

Uporaba bazaltnih vlakana kao nosioca fotokatalizatora titan(IV) oksida

Peharec, Lidija

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:538444>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-24**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Lidija Peharec

DIPLOMSKI RAD

Sisak, listopad 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Lidija Peharec

Uporaba bazaltnih vlakana kao nosioca fotokatalizatora titan(IV) oksida

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Stručni voditelj: Igor Jajčinović, mag. ing. oecoing.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Damir Hršak

Prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Prof. dr. sc. Anita Štrkalj

Sisak, listopad 2022.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Lidija
PREZIME: Peharec
MATIČNI BROJ: M-111/20

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Uporaba bazaltnih vlakana kao nosioca fotokatalizatora titan(IV) oksida

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, _____

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Ivanu Brnardiću i stručnom voditelju Igoru Jajčinoviću mag. ing. oecoing na uloženom vremenu, trudu i savjetima prilikom izrade diplomskog rada.

Također veliko hvala roditeljima i mužu na pruženoj podršci i motivaciji.

UPORABA BAZALTNIH VLAKANA KAO NOSIOCA FOTOKATALIZATORA TITAN(IV) OKSIDA

Sažetak

Razvojem analitičkih metoda dolazi se do spoznaje da mikroonečišćujuće tvari uvelike utječu kako na biljni i životinjski svijet tako i na ljude. Za pročišćavanje voda od mikroonečišćujućih tvari u svijetu se koristi aktivni ugljen čija uporaba zahtjeva procese regeneracije radi slabljenja njegovog djelovanja. Posljednjih nekoliko godina intenzivno se radi na pronalaženju novih metoda pročišćavanja vode ali i zraka od ove vrste onečišćenja. Napredne oksidacijske metode pokazuju veliki potencijal, a kao jedna od njih se ističe fotokataliza uz uporabu titan(IV) oksida kao fotokatalizatora. Kako bi se poboljšala fotokatalitička svojstva koriste se različiti kemijski elementi i nosači. U ovom radu bit će ispitan utjecaj bazaltnih i staklenih vlakana kao nosača katalizatora TiO_2 na razgradnju salicilne kiseline.

Ključne riječi: bazaltna vlakna, fotokataliza, TiO_2 , mikroonečišćujuće tvari

CHARACTERIZATION OF IMMOBILIZED TITANIUM (IV) OXIDE PHOTOCATALYST ON BASALT FIBERS

Abstract

The development of analytical methods leads to the realization that micropollutants greatly affect both plant and animal life as well as humans. Activated carbon is used worldwide to purify water from micropollutants, the use of which requires regeneration processes to weaken its effect. In the last few years, intensive work has been done to find new methods of purifying water and air from this type of pollution. Advanced oxidation methods show great potential, and photocatalysis with the use of titanium(IV) oxide as a photocatalyst stands out as one of them. In order to improve the photocatalytic properties, different chemical elements and carriers are used. In this work, the influence of basalt and glass fibers as TiO₂ catalyst carriers on the decomposition of salicylic acid will be examined.

Key words: basalt fibers, TiO₂, photocatalysis, micropollutants

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. VAŽNOST VODE	2
2.2. ONEČIŠĆENJE VODE	3
2.2.1. Farmaceutici	4
2.2.2. Salicilna kiselina.....	6
2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	7
2.3.1. Fotokataliza	9
2.3.2. Mehanizam fotokatalize	10
2.3.3. Fotokatalizatori.....	12
2.3.3.1. Titan(IV) oksid TiO_2	13
2.4. BAZALTNA VLAKNA.....	14
2.5. PRETRAŽNI ELEKTRONSKI MIKROSKOP (SEM)	16
2.6. ULTRALJUBIČASTO-VIDLJIVA SPEKTROMETRIJA (UV-VIS).....	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. MATERIJALI	20
3.2. METODE RADA	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	24
5. ZAKLJUČAK.....	35
6. LITERATURA	36

1. UVOD

Voda je jedna od najbitnijih životnih potreba. Kako ljudska populacija i gospodarstva rastu, tako je i globalna potražnja za vodom sve veća. Voda je neophodna za život jer utječe na život živih bića. Onečišćenje podzemnih i površinskih voda uglavnom je uzrokovano ljudskim aktivnostima te se narušava ravnoteža ekosustava [1].

Prisutnost mikroonečišćivača u površinskim i podzemnim vodama jedan je od najznačajnijih ekoloških izazova u svim zemljama svijeta. Mikroonečišćivači poput farmaceutika, proizvoda za osobnu njegu i pesticida su sveprisutni i pravi je izazov njihovo uklanjanje. Negativno utječu na zdravlje ljudi i okoliš. Dugotrajno i nekontrolirano ispuštanje mikroonečišćivača u okoliš bi moglo dovesti do nepovratnih promjena u okolišu i ekosustavima te izazvati mutacije i ozbiljne poremećaje u živim organizmima [2].

Različite tehnike i procesi, osobito napredni oksidacijski procesi, primjenjuju se za uklanjanje ove vrste onečišćivača. Fotokataliza je jedan od naprednih oksidacijskih procesa, temeljena na poluvodiču (katalizatoru) i smatra se jednim od procesa koji najviše obećava po pitanju uklanjanja organskih onečišćivača u vodi [3].

U ovom radu bit će provedena fotokataliza kojom se ispituje učinkovitost uklanjanja salicilne kiseline iz vode pod utjecajem staklenih i bazaltnih vlakana. Razgradnja salicilne kiseline će se pratiti UV-VIS analizom dok će pripremljene mrežice biti karakterizirane pretražnim elektronskim mikroskopom opremljenim energijsko disperzivnim spektrometrom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. VAŽNOST VODE

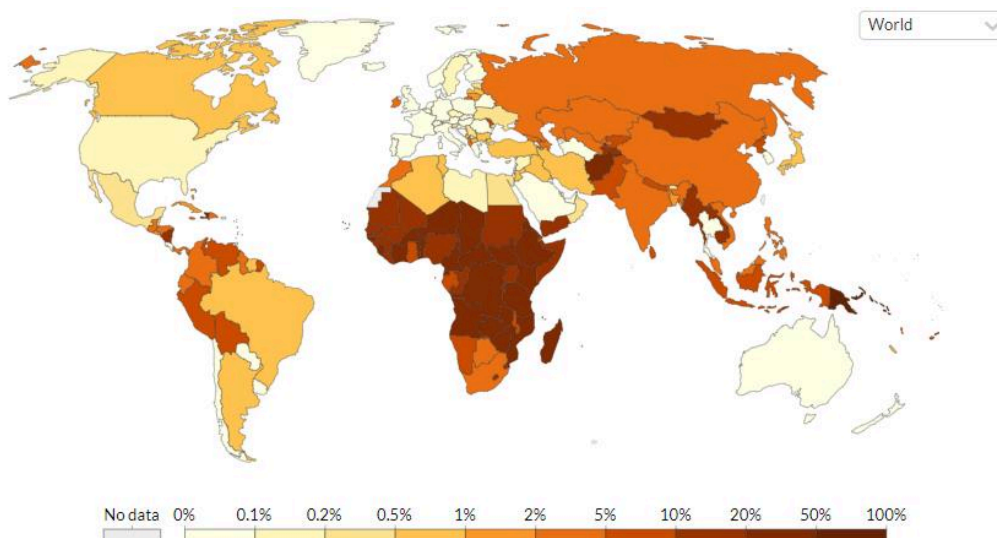
Voda je od velike važnosti za sva živa bića; kod nekih organizama do 90% njihove tjelesne težine dolazi iz vode. Čak 60% tijela odrasle osobe čini voda. Mozak i srce sastoje se od 73% vode, a pluća se sastoje od oko 83%. Koža sadrži 64%, mišići i bubrezi 79% te kosti 31% vode. Svaki dan ljudi moraju konzumirati određenu količinu vode da bi preživjeli. Naravno, to ovisi o dobi i spolu, kao i o tome gdje netko živi. Općenito, muškarac treba oko 3 litre dnevno, dok žena treba vode oko 2 litre dnevno. Sva voda koja je potrebna osobi ne mora potjecati od tekućina za piće, budući da se dio te vode nalazi u hrani koju jedemo [4].

Voda ima niz bitnih funkcija u ljudskom organizmu [4]:

- vitalni nutrijent za život svake stanice,
- regulira unutarnju tjelesnu temperaturu znojenjem i disanjem,
- ugljikohidrati i proteini u tijelu se metaboliziraju i prenose vodom u krvotok,
- pomaže u ispiranju štetnih tvari iz tijela uglavnom kroz urin,
- štiti mozak, leđnu moždinu i fetus,
- stvara slinu,
- podmazuje zglobove.

Jedinstvene kvalitete i svojstva vode ono su što je čini tako važnom i osnovnom za život. Stanice u tijelu pune su vode, a izvrsna sposobnost vode da otopi toliko tvari omogućuje ljudskim stanicama korištenje vrijednih hranjivih tvari u biološkim procesima [4]. Voda je jedna od šest esencijalnih nutrijenata (uz ugljikohidrate, proteine, masti, vitamine i minerale) [5].

Na prikazanoj karti (slika 1) vidi se udio stanovništva bez pristupa izvorima pitke vode. Oni uključuju vodu iz cijevi, bušotine ili cijevne bunare, zaštićene kopane bunare, zaštićene izvore, kišnicu, te pakiranu ili dostavljenu vodu [6].



Slika 1. Udio stanovništva bez pristupa izvoru pitke vode, 2020. [6].

Osim čovjeka, potrebu za vodom imaju biljke i životinje. Biljke filtriraju vodu te ju vraćaju u atmosferu. Temelj su svih prehrambenih lanaca pa se životinje i ljudi uvelike oslanjaju na biljke za svoj opstanak. Životinjama je voda od velike važnosti da bi preživjele. Zbog manjka vode u određenim staništima gdje obitavaju životinje, neke su vrste evoluirale tako da vrlo učinkovito čuvaju vodu (npr. deve) [7].

2.2. ONEČIŠĆENJE VODE

Onečišćenje vode proizlazi iz mnogih izvora koji mogu biti točkasti i linijski (slika 2) [8]. Točkasti izvor je cijev ili kanal, poput onih koji se koriste za ispuštanje iz raznih industrija ili gradskog kanalizacijskog sustava. Linijski izvor je široko neograničeno područje iz kojeg različita onečišćivala ulaze u vodene tokove, poput otjecanja s poljoprivrednog područja [9].



Slika 2. Izvori onečišćenja voda [10].

Postoje i 4 vrste onečišćenja voda, a to su: biološko, fizikalno, kemijsko i radiološko onečišćenje. Biološko onečišćenje čini prisutnost patogenih organizama, bakterija, virusa, parazita i drugih organizama u vodi. Fizikalno onečišćenje karakterizira promjena temperature, pojava mutnoće vode, boje, mirisa i okusa vode. Kemijsko onečišćenje se dijeli na anorgansko i organsko. Do anorganskog onečišćenja dolazi kada se pomiješa voda s otpadnim vodama koje sadrže toksične elemente poput žive, olova, arsena. Organsko onečišćenje čini degradaciju kvalitete vode zbog kontakta vode s organskim spojevima poput nafte, pesticida, boja. Radiološko onečišćenje nastupa kada podzemna voda dođe u kontakt s radioaktivnim elementima ili radioizotopa poput urana [11].

Rijeke i potoci pokazuju određenu sposobnost oporavka od utjecaja određenih onečišćivala, ali jezera, zaljevi i oceani imaju malu otpornost na onečišćivala. Duga je povijest unošenja onečišćivala u vodeni okoliš, pa tako linijski izvori onečišćenja i dalje predstavljaju ozbiljnu prijetnju vodama, kao i kontinuirano ispuštanje otpadnih voda i industrijskih otpadnih voda diljem svijeta. Onečišćenje okoliša može uzrokovati trajne posljedice na širem području [12].

Površinska voda uključuje jezera, rijeke i potoke, vitalni je resurs koji osigurava tri četvrtine vode za poljoprivredu i industriju i jednu trećinu pitke vode za kućanstva. Unatoč svojoj iznimnoj važnosti u održavanju života, površinske vode iznimno su osjetljive na onečišćenje koje proizlazi iz nekontroliranih aktivnosti iz područja poljoprivrede i industrije. Prema izvještaju Ujedinjenih naroda (eng. *The United Nations World Water Development Report 2015, WWAP, 2015.*), 90% otpadnih voda u zemljama u razvoju ispušta se neobrađeno izravno u vodene tokove. Osim toga, industrije odlože otprilike 300 do 400 Mt kontaminiranog otpada u vodene tokove godišnje. Ispuštanja industrijskih i kućanskih otpadnih voda dovela su do povećanja onečišćenja slatkih voda i iscrpljivanje resursa čiste vode. Zahvaljujući lakoj dostupnosti, površinski izvori vode, kao što su rijeke, najčešća su mjesta ispuštanja otpadnih voda, koje mogu sadržavati mikroorganizme, teške metale i mikroonečišćivače. Mikroonečišćivače čine razni lijekovi (farmaceutici), kemikalije iz industrije kao i pesticidi. Nakon što mikroonečišćivači uđu u površinske vode, teško ih je ukloniti. Zbog nekontroliranog ispuštanja industrijskih otpadnih voda u površinske vode, otkriveni su teški metali u ribama iz rijeka, koje predstavljaju potencijalne rizike za zdravlje ljudi. Problemi onečišćenja i loše upravljanje vodom mogu napredovati u još ozbiljnije probleme, kao što su masovne bolesti, zbog nekontroliranog razmnožavanja bakterija, virusa i gljivica u vodi [13].

Hitno je potrebna kontrola kvalitete površinske vode kako bi se poboljšala čistoća okoliša i održala ekološka stabilnost. Kontrola kvalitete površinske vode zahtijeva dva glavna koraka, a to su: sprječavanje onečišćenja vode i mjera opreza. Svijest o održavanju zelenog okoliša važna je za bolju kvalitetu okoliša i ekosustava, na primjer, čist zrak, očuvani prirodni resursi i netoksični okoliš [13].

2.2.1. Farmaceutici

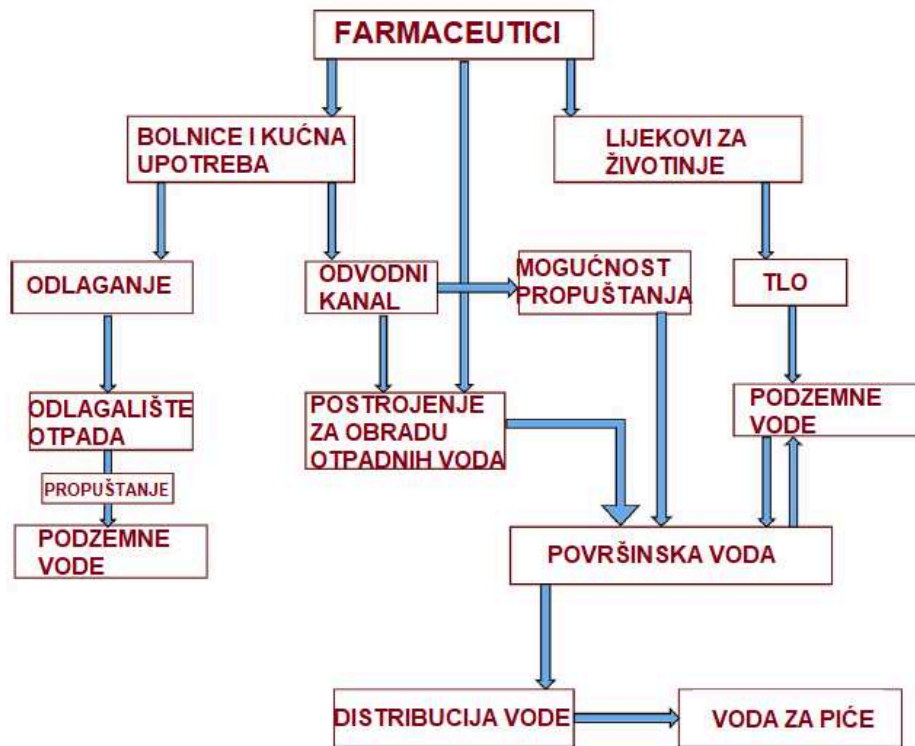
Farmaceutici pripadaju skupini mikroonečišćivača te izazivaju veliku zabrinutost u pogledu njegovog zbrinjavanja [14]. Farmaceutici su kompleksni spojevi koji se proizvode i koriste zbog specifične biološke aktivnosti [15] te su strogo regulirani u pogledu učinkovitosti i sigurnosti pacijenata, dok štetne nuspojave na okoliš još nisu dovoljno istražene [16]. Detektirani su brojni farmaceutici u okolišu, kao i njihove koncentracije, ali se jako malo zna o njegovom utjecaju na okoliš i zdravlje ljudi. Na području Europe koristi se 4000 različitih farmaceutika [14]. A u cijelom svijetu zabilježena je konzumacija oko 30 milijuna tona istih [17]. „Farmaceutski profili“ voda pokazuju da u 1 litri otpadne vode se nalazi više desetaka mikrograma farmaceutika [18]. Koncentracija farmaceutika se sve više mjeri u okolišu tijekom posljednjeg desetljeća, uglavnom u površinskim vodama, ali i u podzemnim vodama, tlu, stajskom gnoju, pa čak i u vodi za piće [19]. S boljim pristupom zdravstvenoj skrbi u zemljama u razvoju i starenjem stanovništva u razvijenim zemljama, očekuje se rast proizvodnje, uporabe i zbrinjavanja lijekova. Kao rezultat tomu, sve veće koncentracije farmaceutika će biti ispušteno u okoliš ako se ne poduzmu odgovarajuće mjere.

Farmaceutici su biološki aktivne tvari koje specifično utječu na kontrolne mehanizme u živim organizmima, npr. regulacija metabolizma, utjecaj na hormonsku ravnotežu ili ublažavanje prijenosa signala između stanica [16]. Mnogi farmaceutici su postojani ili pseudo-postojani, mobilni, toksični i otporni na biorazgradnju te stoga mogu utjecati na kvalitetu vode za piće kao i na zdravlje vodenog ekosustava [17]. Kada se ispusti u okoliš, ova biološka aktivnost može negativno utjecati na divlje životinje i narušiti zdravlje ekosustava [16].

Farmaceutici se dijele na [14]:

- analgetike,
- antibiotike,
- β -blokatore,
- antidepresive.

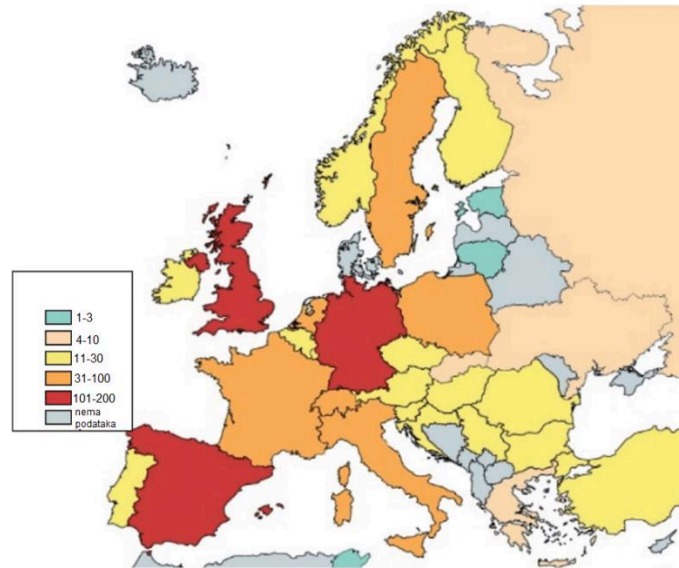
U okoliš dospijevaju iz različitih izvora (slika 3).



Slika 3. Izvori farmaceutika u okoliš [20].

U svijetu se koriste 2 postupka pročišćavanja vode od mikroonečišćivača, a to su adsorpcija na aktivnom ugljenu i ozonacija. Ti postupci su skupi, pa znanstvenici istražuju alternative među kojima su napredni oksidacijski postupci [18]. O njima ćemo nešto više u nastavku rada.

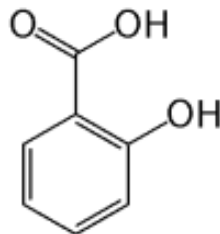
Od 2019. pronađeno je 381 različitih farmaceutika u Europskim površinskim vodama. Iako su provedena mnoga istraživanja za određivanje koncentracija farmaceutika u navedenom području, najveće koncentracije farmaceutika se nalaze u zemljama gdje se monitoring najčešće provodi, poput: Ujedinjenog Kraljevstva, Njemačke, Španjolske (slika 4). Međutim, zemlje s nižom detekcijom farmaceutika mogu imati slične koncentracije, ali nisu dovoljno istražene [21].



Slika 4. Broj farmaceutika pronađenih u vodi iz slavine, površinskoj i podzemnoj vodi te vodi za piće u EU od 2015. [21].

2.2.2. Salicilna kiselina

Salicilna kiselina (2-hidroksibenzojeva ili orto-hidroksibenzojeva kiselina) je vrsta fenolne kiseline i betahidroksi kiseline (slika 5) koja kristalizira u bijele, igličaste kristale (slika 6). Zasićena otopina ima pH koji iznosi 2,4 [22].



Slika 5. Kemijska struktura salicilne kiseline [22].

Slabo je topiva u vodi i uljima, a lako u etanolu i eteru te je bez mirisa i kiselog okusa. Talište salicilne kiseline iznosi 159 °C, a vrelište iznosi 211 °C. Ima antiseptička, keratoplastična, keratolitička i antipiretska svojstva [23].



Slika 6. Kristali salicilne kiseline [24].

Slobodna salicilna kiselina u prirodi se nalazi u biljkama. Njena uloga je regulacija fizioloških procesa kao što su fotosinteza, klijanje, vegetativni rast, respiracija i cvjetanje [25]. Sintetsko dobivanje salicilne kiseline polazi od zagrijavanja natrijevog fenolata s ugljičnim dioksidom pod tlakom, a može se dobiti i mikrobnom oksidacijom nafalena [26].

Salicilna kiselina se koristi u farmaceutskoj industriji za pripremu acetilsalicilne kiseline, u kozmetici za čišćenje kože, liječenje psorijaze, suzbijanje bradavica i drugih kožnih bolesti. Također služi za konzerviranje hrane i kao antiseptik [25].

Ipak, salicilna kiselina je najviše prisutna u farmaceutskim proizvodima, među kojima je najpoznatiji Aspirin [27]. Aspirin je zapravo acetilsalicilna kiselina, acetatni ester, odnosno glavni derivat salicilne kiseline. Poznat je kao najčešće korišteni analgetik koji ublažava bol i snižava visoke tjelesne temperature [28]. Danas je proizvodnja aspirina dostigla 35000 tona godišnje. U Velikoj Britaniji dnevno se konzumira oko 6000 kg, dok u SAD-u dnevna konzumacija iznosi čak 35000 kg [22].

Zbog svih navedenih primjena, koje su svakodnevno prisutne, povećana je vjerojatnost za ispuštanjem salicilne kiseline u okoliš koja može imati negativne posljedice po cijeli ekosustav. Fotokatalizom, odnosno fotokatalitičkom oksidacijom moguće je potpuno ili djelomično mineralizirati salicilnu kiselinu, razgraditi do ugljičnog dioksida i vode. Razgrađuje se na nekoliko međuprodukata poput katehola, rezorcinola, fenola, galne i benzojeve kiseline i ugljičnog dioksida [26].

2.3. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

U posljednja dva desetljeća dokazano je da su napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced oxidation processes* - AOPs) učinkoviti za razgradnju mikroonečišćivača te predstavljaju alternativu konvencionalnim procesima obrade otpadnih voda. Ovi procesi mogu se primijeniti za onečišćene podzemne, površinske vode i industrijske otpadne vode koje sadrže spojeve s niskom biorazgradljivošću što se tiče pročišćavanja i dezinfekcije pitke vode [29]. Osobito su prikladni za uklanjanje specifičnih organskih spojeva poput: halogeniranih ugljikovodika, detergenata, bojila, pesticida, farmaceutika i drugih okolišno opasnih spojeva [30]. AOPs dovode do stvaranja hidroksilnih radikala ($\text{OH}\cdot$) kao primarnog oksidansa (drugi najviši snažan oksidans nakon fluora). Ovi radikali nastaju pomoću oksidacijskog sredstva [29], imaju visok oksidacijski potencijal te mogu brzo oksidirati složene organske spojeve pod uvjetima atmosferskog tlaka i temperature [27]. Osim mikroonečišćivača, postoji cijeli niz tvari koje se mogu oksidirati hidroksilnim radikalima, a to su: kiseline (mravlja, mliječna), alkoholi (glicerol), aldehidi i ketoni (formaldehid), aromati (benzen, toluen), amini (ciklički) i eteri

(tetrahidrofuran). Spojevi koje nije moguće oksidirati hidroksilnim radikalima su: octena i oksalna kiselina, aceton, kloroform i tetrakloretan. Razlog tome je mala molekulska masa [31]. Danas, osim hidroksilnih radikala, koriste se i sulfatni radikali [29].

Proces razgradnje mikroonečišćivača pomoću hidroksilnog radikala se odvija sljedećim redoslijedom [32]:

- stvaranje hidroksilnog radikala,
- interakcija hidroksilnog radikala s onečišćivačima pri čemu počinje razgradnja štetnih spojeva,
- naknadni „napadi“ hidroksilnog radikala do konačne mineralizacije, odnosno raspada organske tvari na CO₂ i H₂O.

Da bi se omogućilo stvaranje hidroksilnih radikala, potrebno je uvesti reaktante (jedan ili više) poput [32]:

- ozona O₃ (oksidans),
- vodikovog peroksida H₂O₂ (oksidans),
- kisika O₂ (oksidans),
- UV zračenja (izvor energije za poticanje stvaranja hidroksilnih radikala),
- poluvodiča koji služe kao katalizatori (TiO₂, ZnO).

U tablici 1 prikazani su oksidacijski potencijali najčešće korištenih oksidacijskih sredstava.

Tablica 1. Oksidacijski potencijali oksidacijskih sredstava [33].

<i>Oksidacijsko sredstvo</i>	<i>Oksidacijski potencijal, V</i>
<i>Fluor, F₂</i>	3,0
<i>Hidroksilni radikal, OH•</i>	2,8
<i>Sulfatni radikal, SO⁴⁻</i>	2,6
<i>Ozon, O₃</i>	2,1
<i>Persulfat, S₂O₈²⁻</i>	2,0
<i>Vodikov peroksid, H₂O₂</i>	1,8

S obzirom na nastajanje hidroksilnih radikala, napredni oksidacijski procesi se dijele na kemijske, fotokemijske, fotokatalitičke, mehaničke i električne [31,34]. U tablici 2 prikazani su najčešći napredni oksidacijski procesi.

- Kemijski procesi – Fentonov proces (oksidacija s vodikovim peroksidom katalizirana željezovim solima, Fe(II)/H₂O₂), Fentonu slični procesi (Fe(III)/H₂O₂, Fe(0)/H₂O₂) te procesi temeljeni na primjeni ozona O₃ (ozonoliza)
- Fotokemijski i fotokatalitički procesi – provode se uz primjenu UV ili Sunčevih zraka (fotoliza) i prisutnost jakih oksidansa (O₃, H₂O₂) ili fotokatalizatora (TiO₂, ZnO)
- Električni procesi - OH• radikali nastaju *in-situ* pod djelovanjem električne energije (visokonaponsko električno pražnjenje)

- Mehanički procesi - OH• radikali nastaju *in-situ* pod djelovanjem mehaničke energije (ultrazvuk)

Tablica 2. Najzastupljeniji napredni oksidacijski procesi [26,31].

Kemijski procesi	Fotokemijski procesi	Fotokatalitički procesi	Mehanički procesi	Električni procesi
O ₃ /H ₂ O ₂	UV	UV/TiO ₂	Ultrazvuk	Visokonaponsko električno pražnjenje (corona, glow)
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂	UV/ZnO		
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	UV/O ₃			
	UV/H ₂ O ₂ /O ₃			
	UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂			

Neki od nedostataka naprednih oksidacijskih procesa su:

- operativni trošak u usporedbi s drugim konvencionalnim fizikalno-kemijskim ili biološkim obradama [35],
- nisu učinkoviti pri obradi otpadnih voda u kojima je koncentracija organskih tvari veća od 100 – 1000 mg C/L [31],
- visoka cijena određenih procesa [36].

Neke od prednosti naprednih oksidacijskih procesa su:

- Za razliku od konvencionalnih, ovi procesi se ubrajaju u skupinu bez otpadnih (engl. zero waste) procesa obrade otpadnih voda, odnosno nema nastajanja sekundarnog otpada [33].
- Hidroksilni radikali su neselektivni u prirodi te mogu reagirati bez ikakvih drugih aditiva sa širokim spektrom onečišćujućih tvari, imaju visoki oksidacijski potencijal [29].
- Mogućnost provođenja procesa pri standardnom atmosferskom tlaku i temperaturi (101325 Pa i 25°C) [37].

2.3.1. Fotokataliza

Riječ fotokataliza proizlazi od grčkog prefiksa foto (photos: svjetlo) i kataliza (katalyo: rastavljanje) [27]. Pojam „fotokataliza“ je uveden 1930. godine te je podrazumijevao pojave vezane uz fotokemiju i katalizu. Međutim, kako je interes za prirodnu fotosintezu i kemijske metode postajao sve veći, interes je doveo do njihova proučavanja u različitim granama kemije [38]. Fotokataliza je proces u kojem se koristi poluvodič kao katalizator, svjetlosno zračenje (UV ili Sunčeve zrake) kao energiju koja aktivira katalizator i kisik kao oksidirajuće sredstvo [15]. Fotokataliza je proces u kojem se onečišćujuće tvari mineraliziraju pod utjecajem zračenja i katalizatora. Fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije koja je potaknuta kontaktom svjetlosne energije i aktivnih tvari odnosno fotokatalizatora [39]. Osim primjene u zaštiti okoliša, fotokataliza se primjenjuje i u ostalim područjima od naprednih kemijskih sinteza do proizvodnje energije i medicine [30].

Fotokataliza se dijeli na dvije vrste, ovisno o fizičkom (agregatnom) stanju reaktanata [15]:

- Homogena fotokataliza – katalizator (poluvodič) i reaktant su u istom agregatnom stanju,
- Heterogena fotokataliza – katalizator (poluvodič) i reaktant su u različitim agregatnim stanjima.

Parametri koji pogoduju fotokatalizi u pročišćavanju vode su [40]:

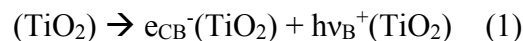
- proces se provodi pri temperaturi okoliša uz atmosferski tlak,
- oksidacija organskih onečišćivača u CO₂,
- kisik potreban za odvijanje reakcije dobiva se iz atmosfere,
- katalizator je jeftin, nije štetan i može se nanesti na više načina,
- pokretačka energija može biti dobivena direktno od Sunca.

Parametri koji utječu na fotokatalitičku razgradnju [34]:

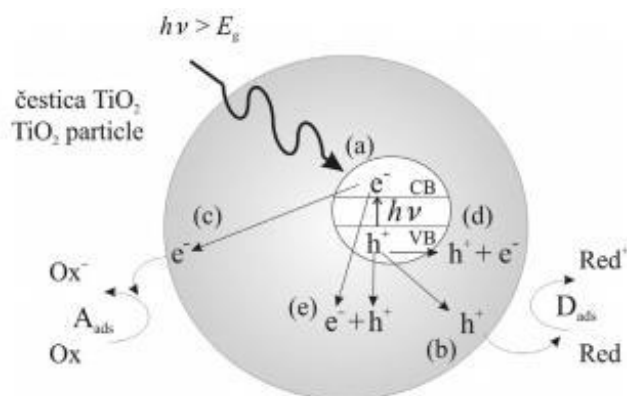
- količina katalizatora – proporcionalna je razgradnji, ali nakon određene količine dolazi do zasićenja pri čemu dolazi do pada efikasnosti,
- veličina i struktura katalizatora – brzina reakcije kod fotokatalizatora ovisi o pokrivenosti tog katalizatora zračenjem,
- pH vrijednost otopine – otopina treba biti kisela da bi katalizator bio djelotvoran, ali prevelika koncentracija može dovesti do smanjenja brzine reakcije,
- koncentracija i vrsta onečišćivala – prevelike koncentracije dovode do zasićenja površine katalizatora, rezultat je smanjenje efikasnosti.

2.3.2. Mehanizam fotokatalize

Elektronska struktura poluvodiča sačinjena je od popunjene valentne vrpce (VB) i prazne vodljive vrpce (CB) koje su međusobno odijeljene energijskim područjem koji se naziva zabranjenom zonom E_g. Energija koja je potrebna da bi se pobudili elektroni iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Neke vrste poluvodičkih materijala imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije. Prilikom izlaganja poluvodičkog materijala TiO₂ djelovanju fotona energije h*ν koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča, elektron e_{CB}⁻ se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu pri čemu nastaje šupljina hv_B⁺:



Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i zaostale šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima koji su adsorbirani na površini poluvodiča ili dolazi do rekombinacije i oslobađa se energija. Na slici 7 je prikaz fotokatalize na TiO₂ katalizatoru.



Slika 7. Fotokatalitički proces na TiO₂ katalizatoru [38]:
 a – nastajanje para elektron-šupljina, b – oksidacija adsorbirane molekule D,
 c – redukcija adsorbirane molekule A, d – rekombinacija na površini čestice,
 e – rekombinacija u unutrašnjosti čestice.

Fotoekscitacijom elektrona (slika 7a), nastaje par $e_{CB}^- - h_{VB}^+$ koji može sudjelovati u prijenosu naboja na adsorbirane molekule na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ukoliko je poluvodič inerten, a prijenos naboja je stalan na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa poznatijeg kao heterogeni fotokatalitički proces. Prvo nastaju parovi elektron-šupljina unutar poluvodiča. Nakon ekscitacije, elektron i šupljina reagiraju na više načina.

Rekombinacija se može odvijati:

- na površini poluvodiča (slika 7d),
- unutar poluvodiča (slika 7e),
- oslobađanjem topline.

Fotoinducirani elektron ili šupljina, mogu se kretati prema površini poluvodiča. Na površini elektron može reducirati elektron-akceptore (slika 7c), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (slika 7b). Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča.

Dva su načina za dobivanje hidroksilnih radikala, a to su:

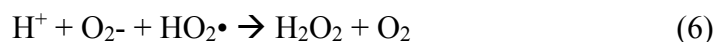
- reakcija šupljine s adsorbiranom molekulom vode,
- reakcija šupljine s hidroksilnim ionom na površini katalizatora TiO₂:



Prilikom prijenosa elektrona, molekularni kisik također može djelovati kao elektron-akceptor:



Nastali superoksidi mogu biti uključeni u sljedeće reakcije:



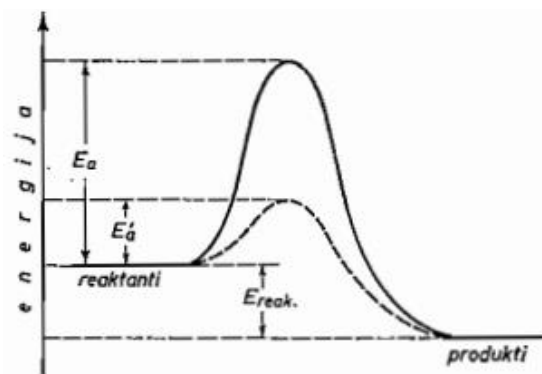
Hidroksilni radikal je primarni oksidans u razgradnji organskih spojeva, a kisik može spriječiti rekombinaciju para elektron-šupljina. Konačni produkti fotokatalitičkog procesa su CO_2 i H_2O [38].

2.3.3. Fotokatalizatori

Katalizatori su tvari koje ubrzavaju kemijsku reakciju. Fotokatalizator djeluje jedino kada je izložen svjetlosti. Također djeluje samo na površini. Djelovanje je proporcionalno količini svjetla i području koje je osvijetljeno [41]. Glavne karakteristike su [40]:

- Katalizator koji djeluje na jednu kemijsku reakciju, nema utjecaja na drugu kemijsku reakciju.
- Katalizator može ubrzati samo one reakcije koje se odvijaju i same od sebe.
- Po završetku kemijske reakcije, katalizator ostaje nepromijenjen.
- Potrebne su male količine katalizatora da bi ubrzali kemijsku reakciju beskonačno dugo.

Uloga katalizatora je sniziti energiju aktiviranja kemijske reakcije koja se znatno ubrzava (slika 8) [40].



Slika 8. Utjecaj katalizatora na energiju aktiviranja
 E_a – energija aktiviranja nekatalizirane reakcije,
 $E_{a'}$ - energija aktiviranja katalizirane reakcije.

Fotokatalitička reakcija fotokatalizatora se odvija u 5 koraka [15]:

1. Apsorpcija svjetlosti na katalizator,
2. Stvaranje para elektron-šupljina,
3. Rekombinacija para,
4. Adsorpcija reaktanata,
5. Pojava redoks reakcija na površini katalizatora.

Idealni fotokatalizator bi trebao biti [39]:

- fotoaktivan,
- fotostabilan,
- kemijski i biološki inertan,
- dostupan,
- sposoban apsorbirati vidljivi dio zračenja,
- otporan na fotokoroziju,
- netoksičan.

Fotokatalitičku djelotvornost određuje: specifična površina, energija zabranjene zone, veličina čestica, životni vijek parova elektron-šupljina [33]. Neki od poluvodiča koji djeluju kao katalizatori su: TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 . Kao najčešće korišteni fotokatalizator je TiO_2 zbog svoje učinkovitosti i stabilnosti [15]. Ekološki je prihvatljiv, biokompatibilan, široko dostupan i financijski prihvatljiv [14]. Fotokatalizator može biti tvar čiji je redoks potencijal veći od redoks potencijala $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ koji iznosi $-2,8 \text{ eV}$ (tablica 3) [40].

Tablica 3. Širina zabranjene zone za određeni poluvodič [40].

<i>Poluvodič</i>	<i>Širina zabranjene zone u vodenom elektrolitu pri pH 1 [eV]</i>
<i>TiO_2</i>	3,2
<i>ZnO</i>	3,2
<i>CdS</i>	2,5
<i>Fe_2O_3</i>	2,2

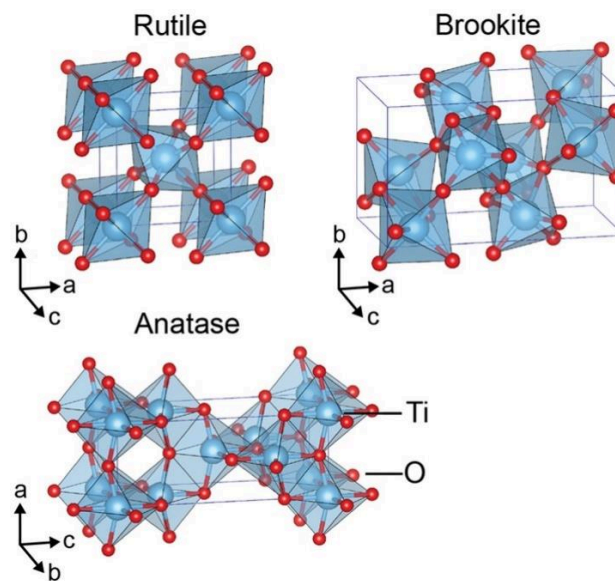
2.3.3.1. Titan(IV) oksid TiO_2

TiO_2 je jedan od najpoznatijih poluvodičkih fotokatalizatora. Njegova primjena je široka, poput pročišćavanja zraka, otpadnih voda, solarne energetske pretvorbe. Fotokatalitički je stabilan, kemijski i biološki inertan, relativno lako se proizvodi i koristi, jak oksidans pri izloženosti UV zračenju. Nije opasan za ljude i okoliš, cjenovno je dostupan [26]. Kao što je ranije navedeno, čisti TiO_2 je fini, bijeli prah koji daje svijetli, bijeli pigment (slika 9). TiO_2 se stoljećima koristi u nizu industrijskih i potrošačkih proizvoda, uključujući boje, premaze, ljepila, papir, plastiku i gumu, tiskarske boje, tkanine i tekstil, kao i keramiku, podne obloge, krovne materijale [42].



Slika 9. Prah TiO_2 [43].

U prirodi se nalazi u obliku 3 kristalne modifikacije: rutil (tetragonalna struktura), anatas (tetragonalna) i brukit (ortorombska) (slika 10).



Slika 10. Kristalne rešetke TiO₂ modifikacija [44].

Rutil i anatas su fotokatalitički aktivni, za razliku od brukita. Anatas ima energiju zabranjene zone od 3,23 eV, a rutil 3,02 eV te je znatno aktivniji od rutila. Anatas je najčešće upotrebljavani oblik TiO₂ u svrhu fotokatalizatora, najviše je fotokatalitički aktivan te je laka proizvodnja [33]. Materijali na bazi TiO₂ su nano- i mikro- čestice koje imaju veliku specifičnu površinu, velik volumen i veličinu pora te se na taj način povećava dostupnost površine i brzina prijenosa tvari [26]. Za fotokatalitičke svrhe, TiO₂ se najčešće koristi u obliku praha koji je suspendiran u vodenom sustavu. Njegovo odvajanje iz suspenzije nakon reakcije se sprječava imobilizacijom u obliku tankog filma na različite nosače [39].

TiO₂ ima veliki potencijal u pročišćavanju otpadnih voda zbog sljedećih parametara [32]:

- koristi Sunčevu svjetlost i prirodni kisik,
- jeftin je katalizator, lako dostupan, netoksičan,
- pretvara nečistoće u CO₂ u potpunosti,
- nanosi se u tankom filmu koji se lako odvaja od tretirane vode.

2.4. BAZALTNA VLAKNA

Fotokatalizator se u procesima fotokatalize može koristiti u suspenziji ili imobiliziran na nosače. TiO₂ u suspenziji se nalazi u obliku praha i teško ga je odvojiti iz suspenzije nakon završetka reakcije. Kada koristimo suspenziju fotokatalizatora potrebna je puno veća količina TiO₂ za razliku od uporabe fotokatalizatora koji je imobiliziran na nosač. Jedna od uloga nosača fotokatalizatora je lakše uklanjanje TiO₂ iz sustava. U ovom radu, bazaltna vlakna u obliku mrežica koristit će se kao nosači fotokatalizatora TiO₂ te će bit ispitan njihov utjecaj na fotokatalizu. Bazaltna vlakna su jeftina i lako dostupna.

Sirovina za dobivanje bazaltnih vlakana je prirodni mineral koji pripada vulkanskim stijinama. Bazalna vlakna su mineralna vlakna koja su 100% anorganska. Uz kontinuirano istraživanje i razvoj tržišta, ima dobre tržišne izgleda u budućnosti. Bazalna vlakna su još jedna vrsta materijala za ojačanje [45]. Bazalna vlakna su „zelena“ i ekološki prihvatljiva visokotehnološka vlakna proizvedena bez onečišćenja okoliša. Novi su materijal koji ima široku primjenu u vojnom i civilnom području, kao što su zrakoplovstvo, arhitektura, kemijska industrija, medicina, elektronika, agrokultura. Poznat je kao novi materijal 21. stoljeća, pod nazivom kamena svila (engl. *vulcano rock silk*), nazivaju ga i zlatnim vlaknima jer je zlatno smeđe boje (slika 11) [46].



Slika 11. Bazalna vlakna [46].

Bazalna vlakna imaju sličan kemijski sastav kao staklena vlakna, ali imaju bolju čvrstoću, a za razliku od većine staklenih vlakana vrlo su otporna na soli, kiseline i lužine što ga čini dobrim kandidatom za izradu betona, mostova i obalnih konstrukcija. U usporedbi s karbonskim i aramidnim vlaknima, ima širi temperaturni raspon, od $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+650\text{ }^{\circ}\text{C}$, veću otpornost na oksidaciju, veću otpornost na zračenje, veću kompresijsku čvrstoću i veću čvrstoću na smicanje [47]. Osim toga, bazalna vlakna su ekološki najprihvatljiviji materijal otporan na visoke temperature kada se radi o proizvodnji i recikliranju [48].

Prednosti bazaltnih vlakana [49]:

- dobra električna izolacija,
- otpornost na udarce,
- otpornost na kiseline,
- otpornost na lužine,
- vatrootpornost,
- mala toplinska ekspanzija.

Primjena bazaltnih vlakana [49]:

- brodogradnja,
- proizvodnja panela,
- bazeni,
- spremnici i cijevi,
- proizvodnja skija i snowboarda,
- armatura vjetrenjača,
- dijelovi za automobile i motocikle.

Svojstva bazaltnih vlakana [46]:

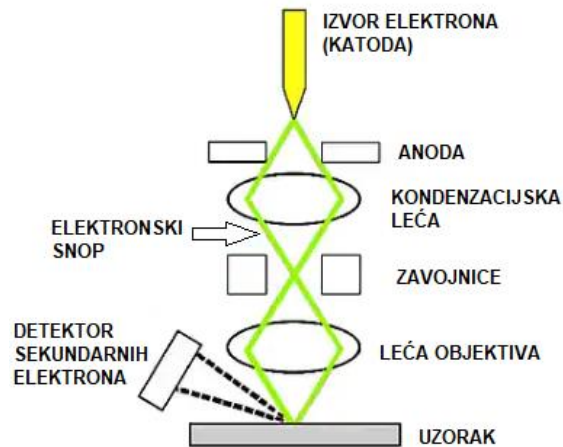
- Visoka otpornost na koroziju i kemijska stabilnost - bazalna vlakna imaju jedinstvenu kemijsku stabilnost u ekstremnim uvjetima, mogu se koristiti u mnogim betonskim konstrukcijama, kao što su mostovi, tuneli, brane, podovi i druge betonske konstrukcije, poput asfaltnog betonskog kolnika, piste za slijetanje zrakoplova, koji su često pod utjecajem visoke vlažnosti, kiselina, lužina i soli.
- Veća električna izolacija za razliku od staklenih vlakana. Mogu se koristiti kao izolacijski materijal, otporan na toplinu u području proizvodnje tiskanih pločica u elektroničkoj industriji.
- Visoka toplinska stabilnost i visoka zvučna i toplinska izolacija - bazalna vlakna su široko rasprostranjena. Koriste se u adijabatskoj izolaciji zbog niske toplinske vodljivosti, velikog radnog raspona i dobre seizmičke izvedbe. Osim toga, bazalna vlakna imaju poroznu strukturu i nepravilan raspored te dobro svojstvo apsorpcije zvuka, tako da se može koristiti kao materijal za zvučnu izolaciju.
- Dobra kompatibilnost s metalom, plastikom, karbonskim vlaknima i drugim materijalima - kompozit od kontinuiranog bazalnog vlakna i razne vrste smola imaju veću snagu vezivanja od staklenih vlakana i karbonska vlakna. Kompoziti izrađeni od kontinuiranih bazaltnih vlakana ekvivalentni su E-staklenim vlaknima.

2.5. PRETRAŽNI ELEKTRONSKI MIKROSKOP (SEM)

Pretražni elektronski mikroskopi (SEM) postali su moćni i svestrani alati za karakterizaciju materijala, poput morfologije, površinske topografije i sastava uzorka.

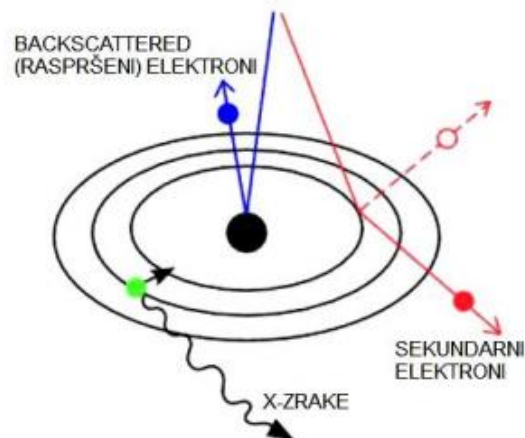
Elektronski mikroskopi koriste elektrone za snimanje. Za razliku od transmisijskih elektronskih mikroskopa (TEM), koji detektiraju elektrone koji prolaze kroz vrlo tanak uzorak, SEM koriste elektrone koji se reflektiraju ili odbijaju od područja koje se nalazi blizu površine uzorka za stvaranje slike. Budući da je valna duljina elektrona mnogo manja od valne duljine svjetlosti, razlučivost SEM-a je bolja od one svjetlosnog mikroskopa [50].

SEM funkcionira tako što elektronski snop skenira uzorak u rasterskom uzorku (slika 12). Izvor elektrona stvara elektrone na vrhu stupca. One se emitiraju kada njihova toplinska energija nadvlada radnu funkciju izvornog materijala. Zatim ih pozitivno nabijena anoda ubrzava i privlači. Cijeli elektronski stupac mora biti pod vakuumom. Kao i sve komponente elektronskog mikroskopa, izvor elektrona zatvoren je unutar posebne komore kako bi se očuvao vakuum i zaštitio od onečišćenja, vibracija i buke. Osim što štiti izvor elektrona od onečišćenja, vakuum također omogućuje korisniku dobivanje slike visoke rezolucije. U nedostatku vakuuma, drugi atomi i molekule mogu biti prisutni u koloni. Njihova interakcija s elektronima uzrokuje otklon elektronske zrake i smanjuje kvalitetu slike [50].



Slika 12. Shema SEM mikroskopa [50].

Snop elektrona postupno „pretražuje” površinu uzorka prilikom čega dolazi do interakcije uzorka i elektrona iz izvora (slika 13) [51].



Slika 13. Vrste signala uslijed interakcije uzorka i elektrona iz izvora [51].

Ukoliko se sudare atomska jezgra i atomi koji grade uzorak, elektron iz elektronskog snopa se može odbiti natrag. Takve elektrone nazivamo elektroni povratnog raspršenja ili BSE (engl. *Back Scatter Electron*) [52].

U trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka događa se izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma iz uzorka. Takve elektrone nazivamo sekundarni elektroni ili SE (engl. *Secondary Electron*) [52].

Prilikom izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma ostaje prazno tzv. vakantno mjesto, koje se popunjava elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Uslijed skoka elektrona emitira se jedan kvant energije ili X-zraka. Ovu vrstu zračenja detektira EDS detektor (engl. *Energy Dispersive Spectrometer*) [52].

Energijsko disperzivni spektrometar (EDS) se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu kemijskih elemenata u uzorku. Energije x-zraka su karakteristične za svaki element u uzorku.

Iz relativnog odnosa broja X-zraka u spektru određuju se relativne količine pojedinih elemenata [53].

U svrhu ovoga rada koristio se pretražni elektronski mikroskop s emisijom polja (FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope) iz Centra za istraživanje materijala Istarske županije - Metris (slika 14).



Slika 14. Pretražni elektronski mikroskop.

2.6. ULTRALJUBIČASTO-VIDLJIVA SPEKTROMETRIJA (UV-VIS)

Ultraljubičasta i vidljiva apsorpcijska spektrometrija je mjerenje slabljenja snopa svjetlosti nakon što prođe kroz uzorak ili nakon refleksije od površinu uzorka (slika 15) [54].



Slika 15. Spektrometar Onda UV-31 SCAN.

UV-VIS je tehnika koja je korištena u mnogim područjima znanosti, od uzgoja bakterija, identifikacije lijekova i provjere čistoće nukleinskih kiselina i kvantifikacije, do kontrole kvalitete u industriji pića i kemijskih istraživanja [55].

UV-VIS spektrometrija je analitička tehnika koja mjeri količinu diskretnih valnih duljina UV ili vidljive svjetlosti koje apsorbira ili propušta uzorak u usporedbi s referentnim ili slijepim uzorkom. Na ovo svojstvo utječe sastav uzorka, potencijalno pružajući informacije o tome što je u uzorku i u kojoj koncentraciji.

Svjetlost ima određenu količinu energije koja je obrnuto proporcionalna njenoj valnoj duljini. Dakle, kraće valne duljine svjetlosti nose više energije, a duže valne duljine nose manje energije. Potrebna je određena količina energije za promicanje elektrona u tvari u više energetske stanje što možemo otkriti kao apsorpciju. Elektroni u različitim sredinama vezivanja u tvari zahtijevaju različitu specifičnu količinu energije za promicanje elektrona u više energetske stanje. Zbog toga dolazi do apsorpcije svjetlosti za različite valne duljine u različitim tvarima. Ljudi mogu vidjeti spektar vidljive svjetlosti, od približno 380 nm, koju vidimo kao ljubičastu, do 780 nm, koju vidimo kao crvenu [55].

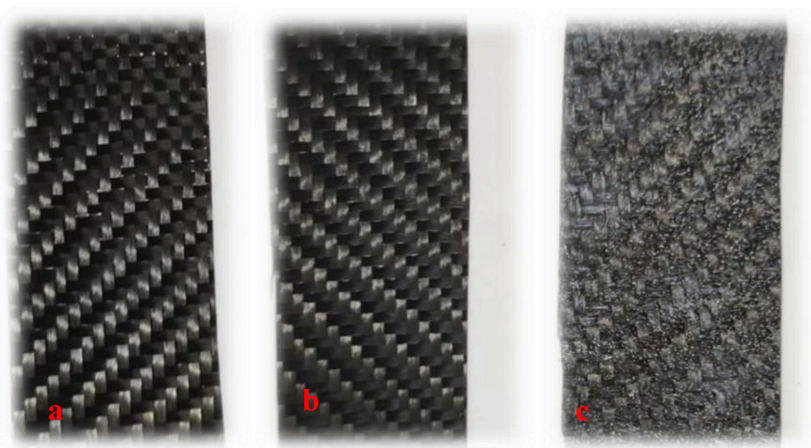
3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu provedena su istraživanja bez prisustva mrežica kao fotokatalizatora (fotoliza) te uz prisutnost pripremljenih bazaltnih i staklenih mrežica s ciljem ispitivanja fotokatalitičkih svojstava. Učinkovitost fotokatalize se ispituje kroz razgradnju salicilne kiseline u vodenoj otopinu pomoću UV-VIS spektrometrije. Pripravljene mrežice su analizirane SEM/EDS analizom.

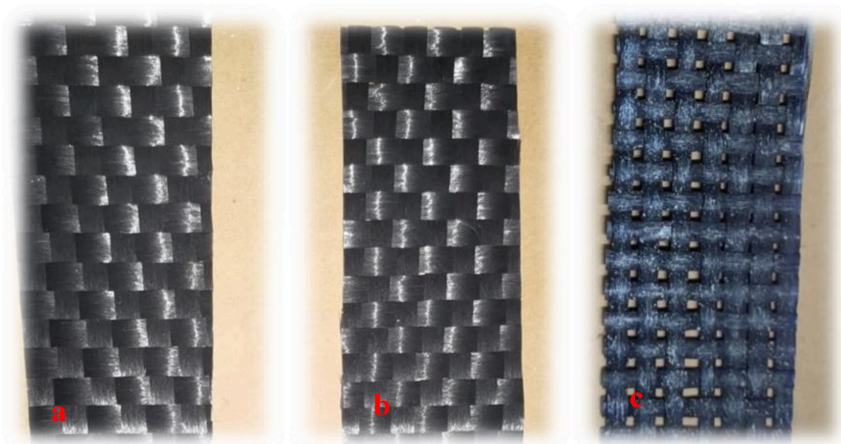
3.1. MATERIJALI

Materijali korišteni za izvođenje eksperimentalnog dijela su:

- bazalt 300 g s disperzijom čađe (eng. *Carbon Black* - CB) bez TiO_2 (slika 16 a),
- bazalt 300 g s CB-disperzija s umiješanim TiO_2 (slika 16 b),
- bazalt 300 g/m^2 , CB-disperzija s posipanim TiO_2 (slika 16 c),
- staklo 900 g s CB-disperzijom (slika 17 a),
- staklo 900 g s CB-disperzija s umiješanim TiO_2 (slika 17 b),
- staklo 900 s CB-disperzija s posipanim TiO_2 (slika 17 c).



Slika 16. Bazaltne mrežice: a) bez TiO_2 ,
b) s umiješanim TiO_2 ,
c) s posipanim TiO_2 .



Slika 17. Staklene mrežice: a) bez TiO_2 ,
b) s umiješanim TiO_2 ,
c) s posipanim TiO_2 .

Korišteni uređaji:

- peristaltičke pumpe protoka $Q_v = 48 \text{ cm}^3/\text{min}$,
- UV lampa snage 26W,
- SEM opremljen detektorom EDS,
- UV-VIS.

Kemikalije i laboratorijski pribor:

- TiO_2 ,
- salicilna kiselina,
- automatska pipeta,
- kiveta.

3.2. METODE RADA

Bazaltne i staklene mrežice dobivene su u suradnji s tvrtkom Keltex d.o.o. koji su pripremili mrežice s TiO_2 .

Mrežica s umiješanim TiO_2 se sastoji od smjese 73.17 g stiren-butadien gume (eng. *SB rubber* - SBR), 17.84 g CB, 4.98 g TiO_2 i 4.01 g disperzanta. Disperzant je komponenta čiji je naziv i sastav zaštićen od strane tvornice. Mrežice se uranjaju u pripremljenu smjesu te se potom suše.

Mrežica s posipanim TiO_2 je smjesa od 73.59 g SBR, 21.56 g CB, 4.85 g disperzanta. Mrežice se uranjaju u smjesu i posipaju s TiO_2 prije nego se osuše.



Slika 18. Reaktor za ispitivanje fotokatalitičkih svojstava.

Složen je reaktor za ispitivanje fotokatalitičkih svojstava (slika 18). Mrežice se izrežu na trakice dimenzija 4,5 x 17,5 cm prema dimenzijama fotokatalitičkog reaktora. Potom se ispituje fotokatalitička aktivnost razgradnjom otopine salicilne kiseline. Na početku se uzima uzorak onečišćene vode sa salicilnom kiselinom da bi se utvrdila početna koncentracija onečišćenja. Pripremljena mrežica stavlja se u posudu reaktora te se dodaje 100 cm³ otopine 0,2 mmol/dm³ salicilne kiseline. Uključuju se peristaltičke pumpe kako bi se omogućio protok otopine kroz reaktor. Prvi uzorak (kao i svi ostali) uzimaju se automatskom pipetom. Reaktor je potrebno poklopiti kutijom koja simulira potpuni mrak, uvjet bez Sunčevog zračenja. Otopina cirkulira tako 30 minuta nakon čega se uzima novi uzorak otopine. Kutija se uklanja i postavlja se simulirani izvor Sunčevog zračenja (slika 19).



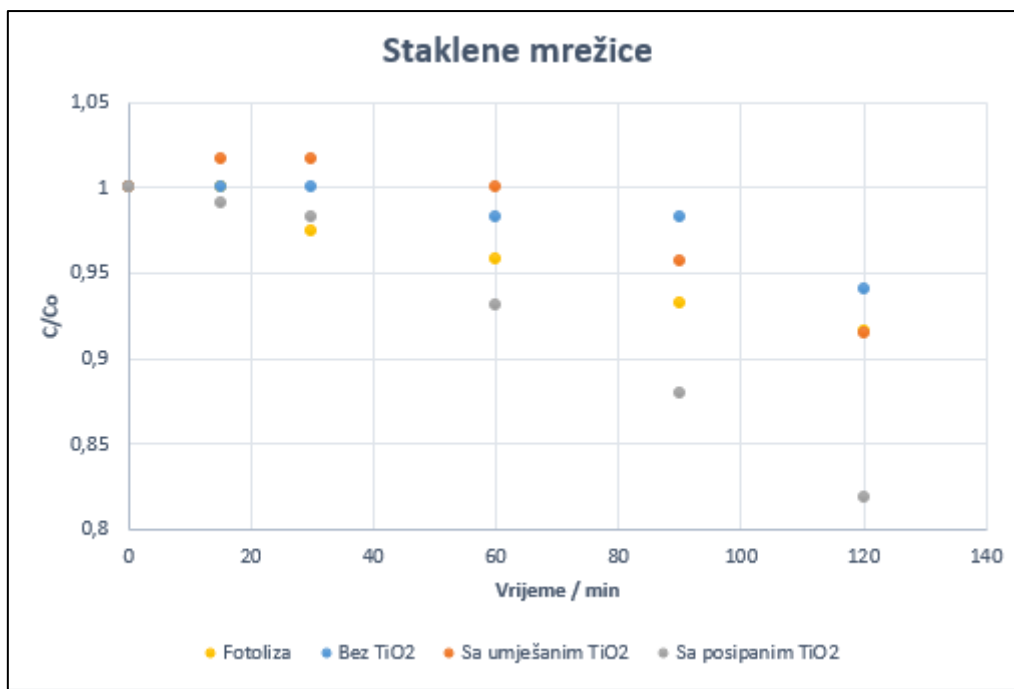
Slika 19. Simulacija Sunčevog zračenja.

Izvor svjetlosti se postavlja direktno nad reaktorom s mrežicom te se uzorci uzimaju svakih 15 min 2 puta, zatim svakih pola sata 3 puta. Nakon uzimanja uzorka, uklanjaju se otopina i mrežica iz reaktora te se ispiru destiliranom vodom. Reaktor je spreman za provedu fotokatalize na sljedećem uzorku mrežice.

Na kraju je proveden eksperiment fotolize koji se provodi u fotoreaktoru bez mrežica samo s otopinom salicilne kiseline pod utjecajem simuliranog Sunčevog zračenja.

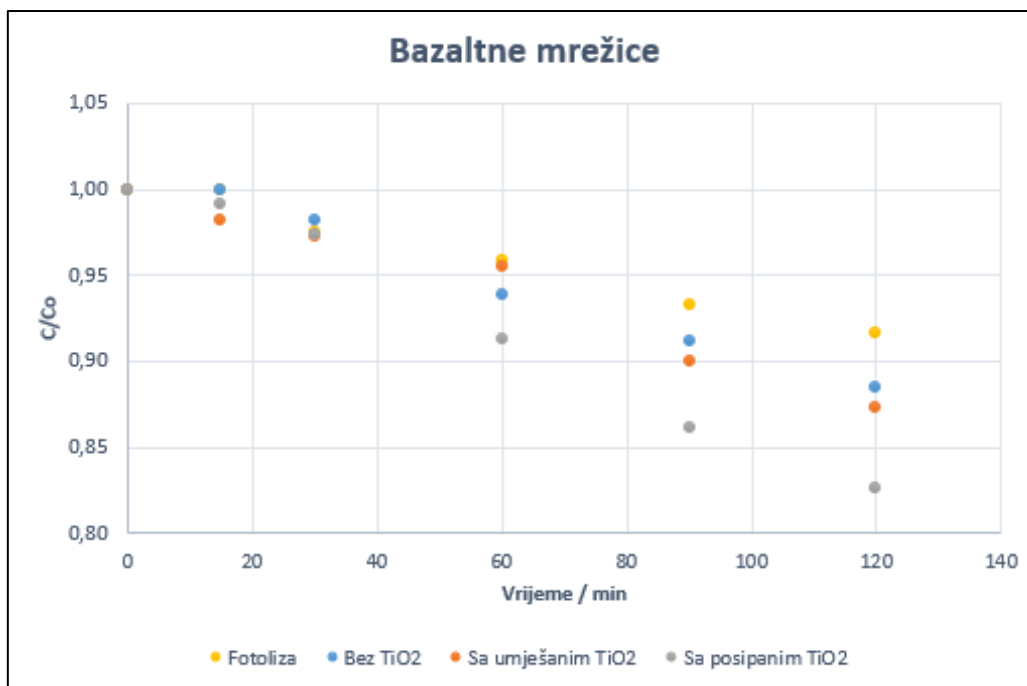
4. REZULTATI I RASPRAVA

Na sljedećim slikama grafički su prikazani rezultati razgradnje salicilne kiseline pomoću fotokatalize koristeći staklene (slika 20) i bazaltne (slika 21) mrežice kao nosače TiO₂.



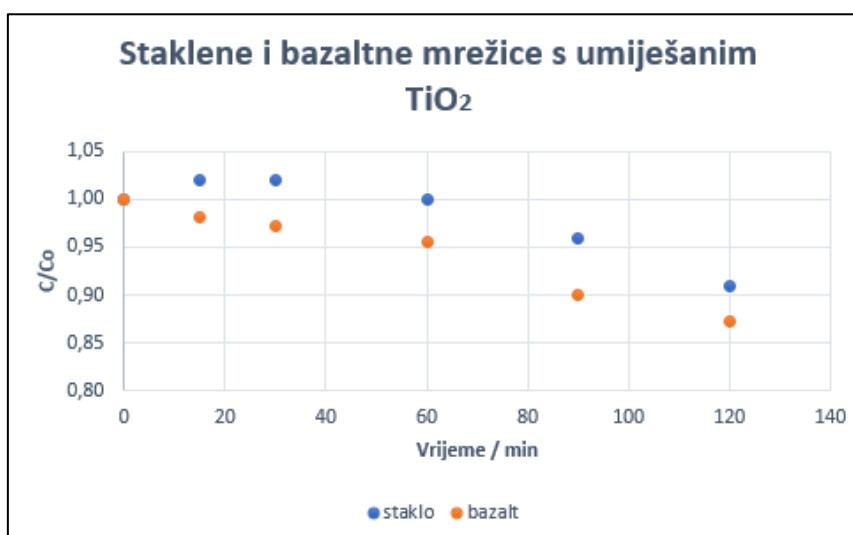
Slika 20. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ na staklenim mrežicama.

Iz rezultata grafičkog prikaza na slici 20 može se vidjeti da primjena fotokatalizatora s posipanim TiO₂ na staklenim mrežicama pokazuje najbolje rezultate razgradnje salicilne kiseline. Nadalje, usporedbom analize fotolize i staklene mrežice s umiješanim ili bez TiO₂ vidljivo je da nije došlo do fotokatalize. Razlog tome je neprisustvo TiO₂ kod fotolize i mrežicama bez TiO₂, dok kod mrežica s umiješanim TiO₂ ostaje zarobljen u sloju koji se vezao na staklenu mrežicu (stiren-butadien gume, CB i disperzanta).



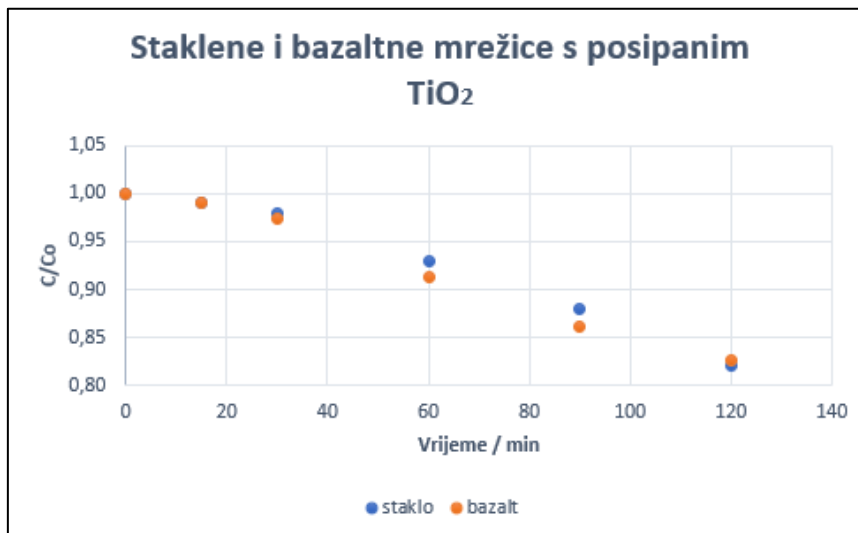
Slika 21. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ na bazaltnim mrežicama.

Iz grafičkog prikaza na slici 21 može se vidjeti da primjena fotokatalizatora s posipanim TiO₂ na bazaltnim mrežicama pokazuje bolje rezultate razgradnje salicilne kiseline. Uporabom bazaltnih mrežica s umiješanim ili bez TiO₂ dolazi do slabe razgradnje. Kod bazaltnih mrežica s umiješanim TiO₂ do slabe razgradnje dolazi zbog toga što TiO₂ ostaje zarobljen u sloju koji se vezao na bazaltnu mrežicu (stiren-butadien gume, CB i disperzanta). Također se može vidjeti da fotoliza ne daje značajne rezultate razgradnje salicilne kiseline.



Slika 22. Usporedba fotokatalitičke aktivnosti na staklenim i bazaltnim mrežicama s umiješanim TiO₂.

Iz grafičkog prikaza na slici 22, vidi se kako je bazaltna mrežica s umiješanim TiO_2 učinkovitija u razgradnji salicilne kiseline za razliku od staklene. Razlog tome je veći postotak titana u sastavu bazaltne mrežice (tablica 5 i 8) što upućuje na veću količinu fotokatalitički aktivnog TiO_2 na površini bazaltnih mrežica.

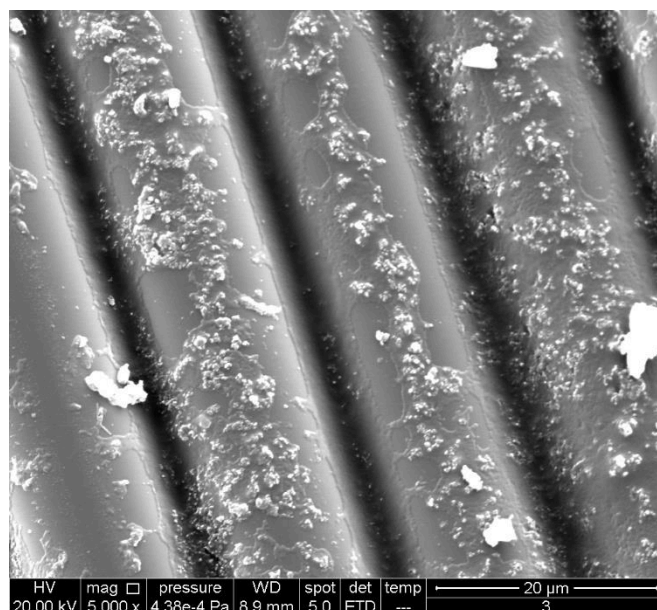


Slika 23. Usporedba fotokatalitičke aktivnosti na staklenim i bazaltnim mrežicama s posipanim TiO_2 .

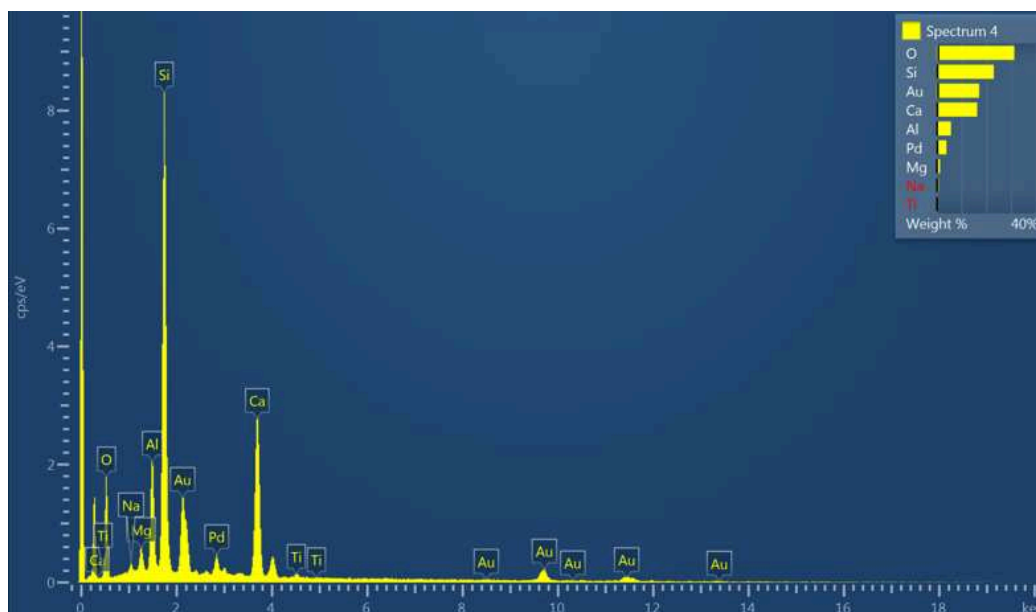
Na slici 23 vidi se da se fotokataliza podjednako odvija na obje mrežice s posipanim TiO_2 , odnosno nema znatnijeg odstupanja.

Za dodatna ispitivanja korišten je pretražni elektronski mikroskop (SEM) s energetski disperzivnim spektrom (EDS) što omogućuje pregledniji uvid u raspored i veličinu čestica TiO_2 na mrežicama odnosno nosačima, a time i vjerodostojniju predodžbu o učinkovitosti fotokatalize. Osim toga, primjenom EDS-a utvrđuje se kemijski sastav staklene i bazaltne mrežice s CB disperzijom i staklene i bazaltne mrežice s imobiliziranim slojem TiO_2 .

Na slici 24 a i b prikazani su SEM i EDS analiza staklenih mrežica s CB disperzijom bez TiO₂.



Slika 24. a) SEM prikaz staklene mrežice s CB disperzijom bez TiO₂.



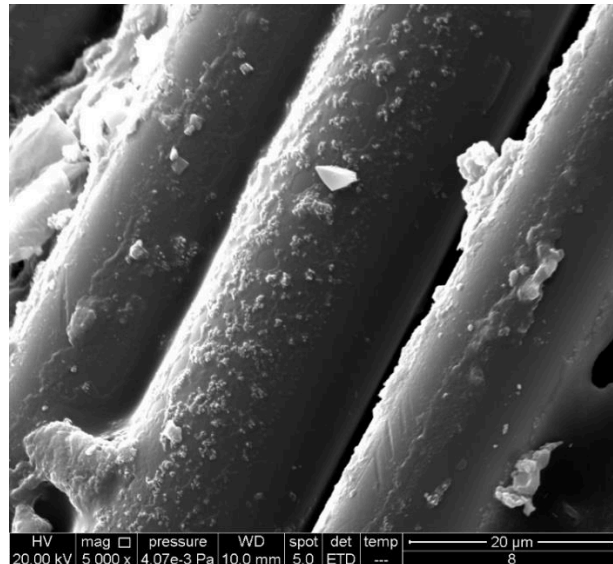
Slika 24. b) EDS prikaz staklene mrežice s CB disperzijom bez TiO₂.

Tablica 4. Kemijski sastav i udio elemenata staklene mrežice s CB disperzijom bez TiO₂.

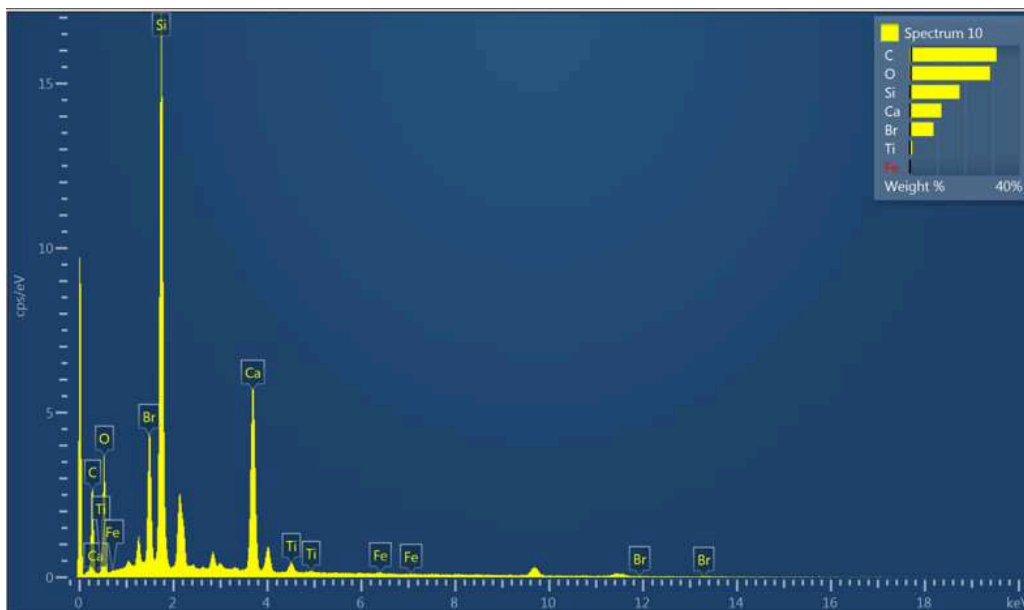
Element	Wt%	Element	Wt%
O	31.34	Ca	16.33
Na	0.66	Ti	0.51
Mg	1.36	Pd	3.91
Al	5.73	Au	17.13
Si	23.04	Total:	100.00

EDS snimak prikazuje kemijski sastav (tablica 4) staklene mrežice s CB disperzijom bez TiO_2 gdje je najzastupljeniji kisik (31.34%), zatim silicij, zlato i kalcij.

Na slici 25 a i b prikazani su SEM i EDS analiza staklenih mrežica s CB disperzijom i umiješanim TiO_2 .



Slika 25. a) SEM prikaz staklene mrežice s CB disperzijom i umiješanim TiO_2 .



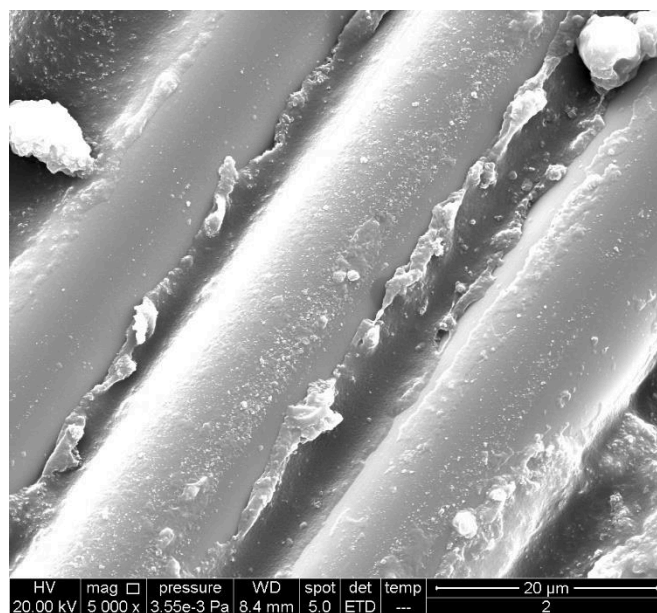
Slika 25. b) EDS prikaz staklene mrežice s CB disperzijom i umiješanim TiO_2 .

Tablica 5. Kemijski sastav i udio elemenata staklene mrežice s CB disperzijom i umiješanim TiO₂.

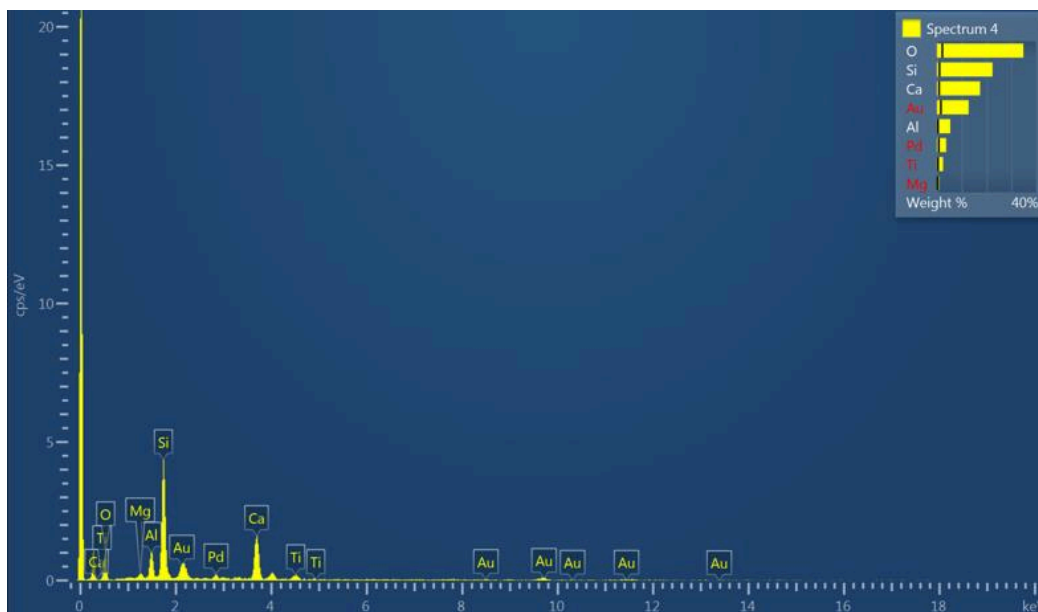
Element	Wt%	Element	Wt%
C	31.52	Fe	0.23
O	29.14	Br	8.63
Si	18.07	Ti	0.90
Ca	11.51	Total:	100.00

EDS snimak prikazuje kemijski sastav (tablica 5) staklene mrežice s CB disperzijom i umiješanim TiO₂ gdje je najzastupljeniji ugljik (31.52%), zatim kisik, silicij, kalcij. Titana ima tek 0.90% što ukazuje kao što smo prije naveli da dio TiO₂ nije dostupan na površini.

Na slici 26 a i b prikazani su SEM i EDS analiza staklenih mrežica s CB disperzijom i posipanim TiO₂.



Slika 26. a) SEM prikaz staklene mrežice s posipanim TiO₂.



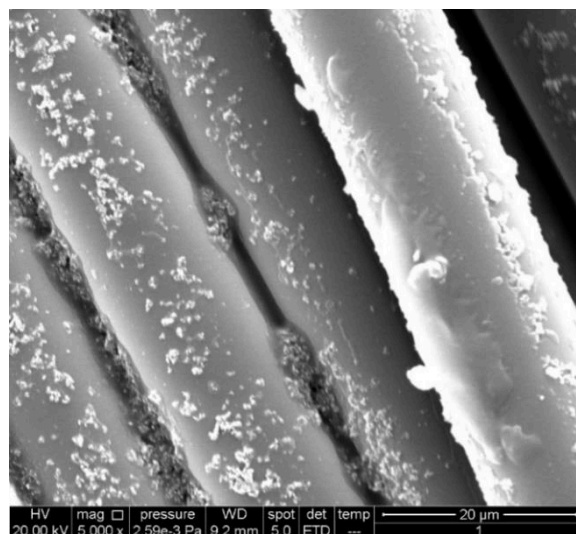
Slika 26. b) EDS prikaz staklene mrežice s posipanim TiO₂.

Tablica 6. Kemijski sastav i udio elemenata staklene mrežice s posipanim TiO₂.

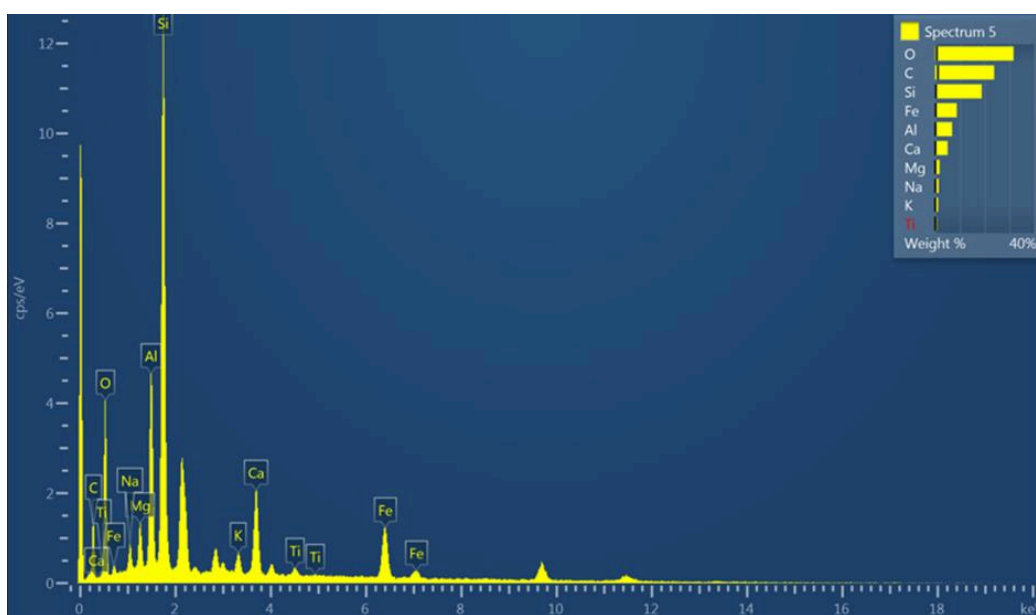
Element	Wt%	Element	Wt%
O	34.84	Ca	17.42
Mg	0.96	Ti	2.48
Al	5.38	Pd	3.71
Si	22.42	Au	12.80
Total:	100.00		

EDS snimak prikazuje kemijski sastav (tablica 6) staklene mrežice s posipanim TiO₂ gdje je najzastupljeniji kisik (34.84%), zatim silicij, kalcij. Titana ima 2.48% što je i u skladu s ispitivanjima fotokatalize. Staklena mrežica s posipanim TiO₂ je najbolja u razgradnji jer sadrži najveći udio titana što je usporedivo s rezultatima dobivenih fotokatalitičkom razgradnjom vidljivih na slici 20.

Na slici 28 a i b prikazani su SEM i EDS analiza bazaltnih mrežica s CB disperzijom bez TiO₂.



Slika 27. a) SEM prikaz bazaltne mrežice bez TiO₂.



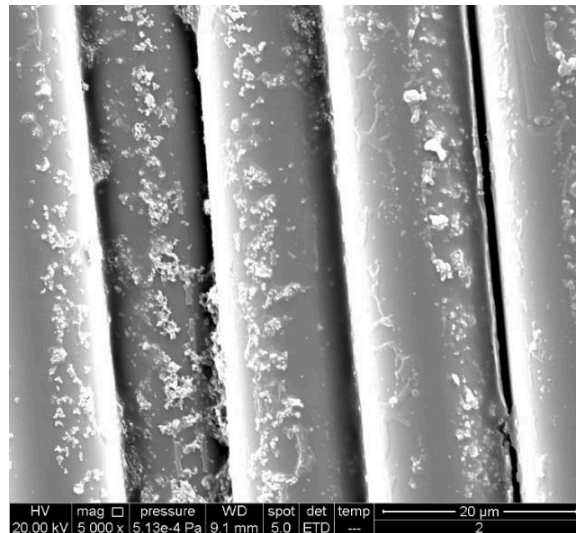
Slika 27. b) EDS prikaz bazaltne mrežice bez TiO₂.

Tablica 7. Kemijski sastav i udio elemenata bazaltne mrežice bez TiO₂.

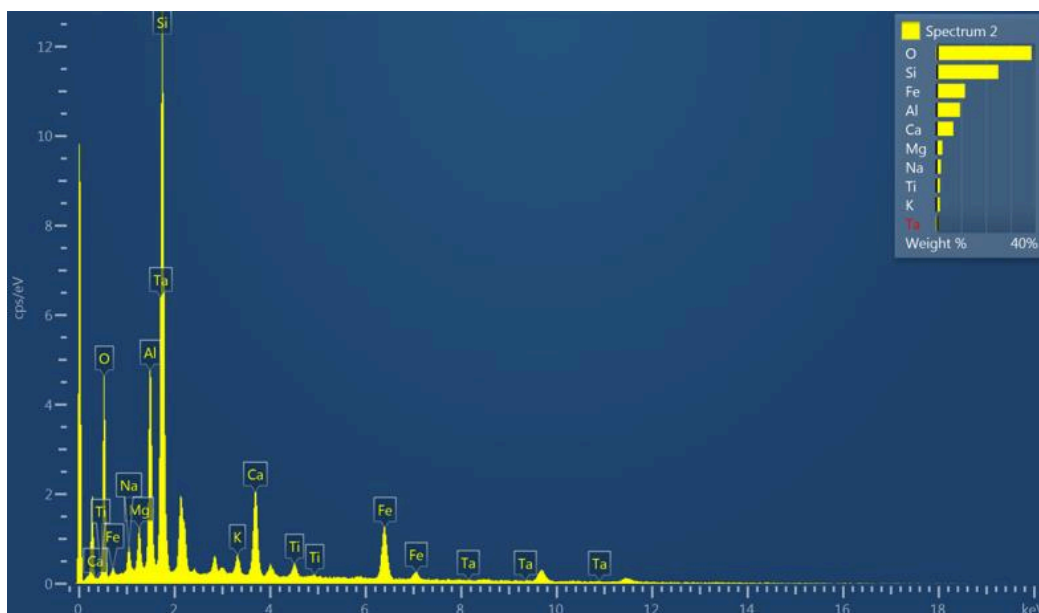
Element	Wt%	Element	Wt%
C	23.84	Al	6.83
O	31.69	Si	18.81
Na	1.40	K	1.17
Mg	1.80	Ca	5.05
Ti	0.66	Fe	8.75
Total:	100.00		

EDS snimak prikazuje kemijski sastav (tablica 7) bazaltne mrežice bez TiO_2 gdje je najzastupljeniji kisik (31.69), zatim slijede ugljik, silicij. Pojava titana se može vezati sa sastavom bazalta koji u svojoj strukturi ima titana.

Na slici 28 a i b prikazani su SEM i EDS analiza bazaltnih mrežica s CB disperzijom i umiješanim TiO_2 .



Slika 28. a) SEM prikaz bazaltne mrežice s umiješanim TiO_2 .



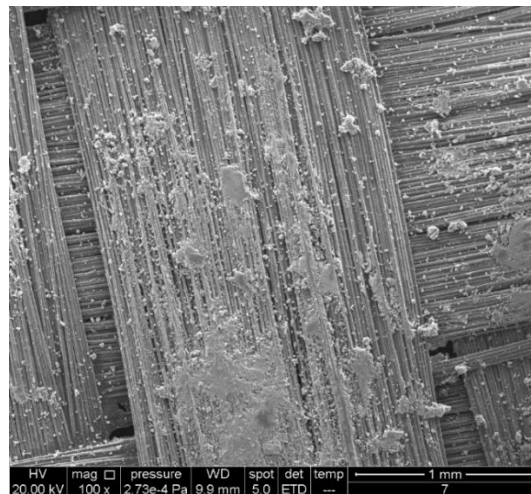
Slika 28. b) EDS prikaz bazaltne mrežice s umiješanim TiO_2 .

Tablica 8. Kemijski sastav i udio elemenata bazaltne mrežice s umiješanim TiO₂.

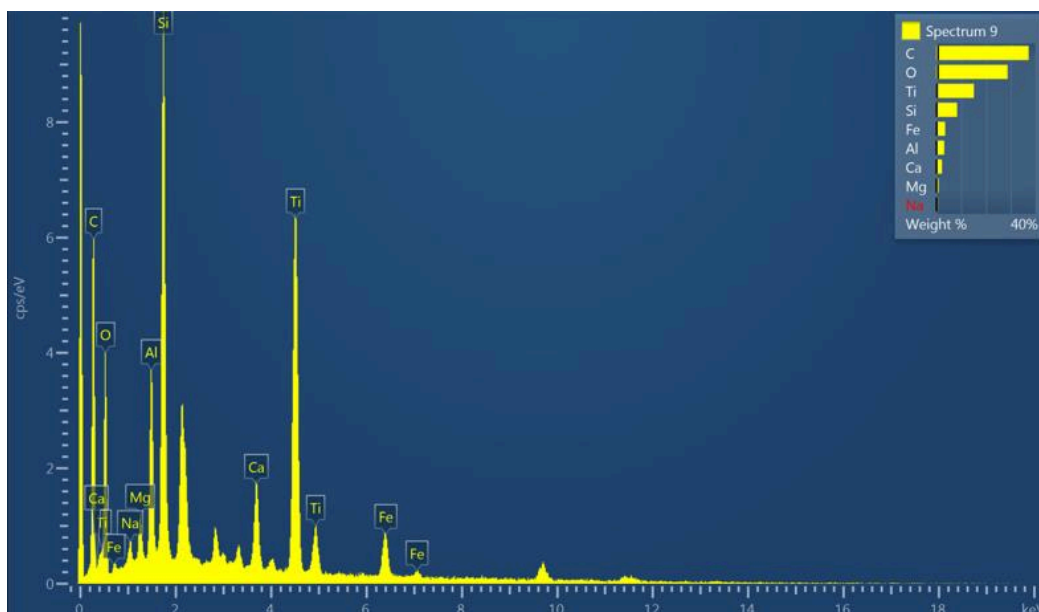
Element	Wt%	Element	Wt%
O	38.42	K	1.46
Na	1.90	Ca	6.90
Mg	2.48	Ti	1.51
Al	9.59	Fe	11.61
Si	25.05	Ta	1.08
Total:	100.00		

EDS snimak prikazuje kemijski sastav (tablica 8) bazaltne mrežice s umiješanim TiO₂ gdje je najzastupljeniji kisik (38.42) potom slijede silicij, željezo, aluminij. Udio titana je 1.51%.

Na slici 29 a i b prikazani su SEM i EDS analiza bazaltnih mrežica s CB disperzijom i posipanim TiO₂.



Slika 29. a) SEM prikaz bazaltne mrežice s posipanim TiO₂.



Slika 29. b) EDS prikaz bazaltne mrežice s posipanim TiO₂.

Tablica 9. Kemijski sastav i udio elemenata bazaltne mrežice s posipanim TiO₂.

Element	Wt%	Element	Wt%
C	37.24	Si	8.36
O	28.78	Ca	2.28
Na	0.55	Ti	15.17
Mg	0.88	Fe	3.55
Al	3.18	Total:	100.00

EDS snimak prikazuje kemijski sastav (tablica 9) bazaltne mrežice s posipanim TiO₂ gdje je najzastupljeniji ugljik (37.24%) potom ga slijedi kisik, titan (15.17%), silicij. Bazaltna mrežica s posipanim TiO₂ je najbolja u razgradnji jer sadrži najveći udio titana što je i u skladu s rezultatima dobivenih fotokatalitičkom razgradnjom vidljivih na slici 21.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitan utjecaj staklenih i bazaltnih vlakana na fotokatalitička svojstva TiO_2 . Korištene su dobivene mrežice od tvrtke Kelteks d.o.o.: bazaltne mrežice s CB-disperzijom bez TiO_2 , s umiješanim TiO_2 i s posipanim TiO_2 te staklene mrežice s CB-disperzijom bez TiO_2 s umiješanim TiO_2 i s posipanim TiO_2 .

Fotokatalitička aktivnost je ispitana u fotoreaktoru u otopini salicilne kiseline kao modalne otopine koja simulira onečišćenje vode. Zadaća bazaltnih i staklenih mrežica s TiO_2 slojem bila je razgradnja salicilne kiseline.

SEM i EDS analizom dokazana je prisutnost čestica TiO_2 , odnosno potvrđena je uspješnost vezanja fotokatalizatora na nosače.

Rezultati UV/VIS mjerenja ukazuju da bolje rezultate razgradnje salicilne kiseline pokazuju mrežice s posipanim TiO_2 što je i u skladu s EDS analizom. Kod mrežica s umiješanim TiO_2 dolazi do slabije razgradnje jer TiO_2 ostaje zarobljen u sloju koji se vezao na mrežicu.

Uspoređujući fotokatalitičke aktivnosti na staklenim i bazaltnim mrežicama s umiješanim i posipanim TiO_2 može se zaključiti da je bazaltna mrežica učinkovitija u razgradnji salicilne kiseline za razliku od staklene. Ukoliko se uzme u obzir i fotoliza, može se zaključiti da bez fotokatalizatora nema ni razgradnje. Zaključno, provođenjem fotokatalize, bazaltne mrežice s posipanim TiO_2 su najbolje u razgradnji salicilne kiseline kao onečišćivača.

6. LITERATURA

- [1] Z. Kilic, The importance of water and conscious use of water, *International Journal of Hydrology*, **4** (2020) 5, 239–241.
- [2] J. Zdarta, T. Jesionowski, M. Pinelo, A. S. Meyer, H. M.N. Iqbal, M. Bilal, L. N. Nguyen, L. D. Nghiem, Free and immobilized biocatalysts for removing micropollutants from water and wastewater: Recent progress and challenges, *Bioresource Technology*, **344** (2022).
- [3] M. K. Kim, K. D. Zoh, Occurrence and removals of micropollutants in water environment, *Environmental Engineering Research* **21** (2016) 4, 319-332.
- [4] <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/water-you-water-and-human-body> (20.6.2022.)
- [5] <https://www.gundersenhealth.org/health-wellness/eat/water-the-key-to-survival/#:~:text=Around%2060%20percent%20of%20our,and%20is%20necessary%20for%20digestion>. (20.6.2022.)
- [6] <https://ourworldindata.org/water-access> (20.6.2022.)
- [7] <https://www.coolaustralia.org/is-there-enough-water-for-plants-and-animal/> (20.6.2022.)
- [8] N. Črnek, Onečišćenje i zaštita voda, Završni rad, Veleučilište u Karlovcu Odjel sigurnosti i zaštite, Karlovac 2018.
- [9] <https://www.britannica.com/science/water-pollution> (20.6.2022.)
- [10] https://www.researchgate.net/figure/Illustration-of-various-origins-of-point-and-nonpoint-source-pollution-Point-sources-can_fig1_345349005 (20.6.2022.)
- [11] D. Koščak, Biomonitoring onečišćenja vode i tla, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, Varaždin 2020.
- [12] R. F. Weiner, R. A. Matthews, *Environmental Engineering* (Fourth Edition), Butterworth-Heiman Burlington, USA, 2003.
- [13] N. H. H. Hairom, C. F. Soon, R. M. S. R. Mohamed, M. Morsin, N. Zainal, N. Nayan, C. Z. Zulkifli, N. H. Harun, A review of nanotechnological applications to detect and control surface water pollution, *Environmental Technology & Innovation* **24** (2021) 1-25.
- [14] A. Tomić, H. Kušić, T. Bolanča i A. Lončarić Božić, Nova mikroonečišćivača u vodenom okolišu, *Hrvatske vode* **29** (2021) 118, 241-254.
- [15] B. Radetić, Priprema i primjena TiO₂/CNT fotokatalizatora za pročišćavanje voda i zraka, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, Varaždin 2020.
- [16] https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/pharmaceuticals_in_the_environment_0.pdf (28.6.2022.)
- [17] W. Xu , R. Zou , B. Jin , G. Zhang , Y. Su, Y. Zhang, The ins and outs of pharmaceutical wastewater treatment by microbial electrochemical technologies, *Sustainable Horizons* **1** (2022).
- [18] I. Jajčinović, M. Borošić, I. Brnardić, I. Grčić, S. Kurajica, Usporedba pripreme fotokatalizatora nanošenjem TiO₂ na nosač različitim metodama, 17th International Foundrymen Conference Hi-tech casting solution and knowledge based engineering, 2018, 135 – 143.
- [19] M.H. Sayadi, R.K. Trivedy, R.K. Pathak, Pollution of pharmaceuticals in environment, *Jr. of Industrial Pollution Control* **26** (1)(2010) 89-94.
- [20] K. Samal, S. Mahapatra, M. H. Ali, Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health, *Energy Nexus* **6** (2022).
- [21] D. O'Flynn, J. Lawler, A. Yusuf, A. Parle-McDermott, D. Harold, T. Mc Cloughlin, L. Holland, F. Regan, B. White, A review of pharmaceutical occurrence and pathways in the

- aquatic environment in the context of a changing climate and the COVID-19 pandemic, *Anal. Methods*, **13** (2021) 575–594.
- [22] M. Rajić, Salicin i derivati salicina, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku Odjel za kemiju, Osijek, 2019.
- [23] P. Hudika, Od šume do aspirina, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb 2018.
- [24] https://www.wikiwand.com/hr/Salicilna_kiselina (2.7.2022.)
- [25] I. Varga, Đ. Božić Luburić, B. Solomun Kolanović, I. Varenina, N. Bilandžić, Salicilna kiselina - lijek s različitim ljekovitim svojstvima, *Veterinarska stanica* **49** (6) (2018), 413-422.
- [26] A. Štrk, Fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline s imobiliziranim TiO₂, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2015.
- [27] T. Čavrak, Utjecaj višestjenih ugljikovih nanocijevi na fotokatalitička svojstva TiO₂, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak 2019.
- [28] J. G. Speight, *Chemical And Process Design Handbook*, Mcgraw-hill, New York, USA, 2002.
- [29] M. Kurian, Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review, *Cleaner Engineering and Technology* **2** (2021).
- [30] I. E. Zelić, V. Gilja, I. Grčić, V. Tomašić, Intenzifikacija fotokatalitičkih procesa za obradu voda i otpadnih voda, *Kemija u industriji*, **70** (5-6) (2021) 275–292.
- [31] Ž. Đuranec, Uklanjanje farmaceutika iz voda UV-A/TiO₂/Fe-ZSM₅ procesom, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2017.
- [32] S. Pršić, Starenje fotokatalizatora na temelju titan (IV) oksida i grafen oksida, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak 2021.
- [33] M. Borovac, Imobilizacija TiO₂ na čvrsti nosač - karakterizacija i fotokatalitička aktivnost, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2016.
- [34] V. Kocijan, Razgradnja mikroonečišćivala u vodi primjenom solarne fotokatalize u tankom sloju, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, Varaždin 2018.
- [35] M. Mohajerani, M. Mehrvar, F. Ein-Mozaffari, An Overview Of The Integration Of Advanced Oxidation Technologies And Other Processes For Water And Wastewater Treatment, *International Journal of Engineering (IJE)* **3** (2) (2009) 120-146.
- [36] M. Kolenko, Solarna fotokataliza i okoliš, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, Varaždin 2019.
- [37] D. V. Lukšić, Utjecaj grafen oksida na fotokatalitička svojstva titan (IV) oksida, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak 2020.
- [38] F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kemija u industriji*, **60** (7-8) (2011) 387–403.
- [39] K. Haviđić, Utjecaj kemijske regeneracije fotokatalizatora na učinkovitost razgradnje diklofenaka u vodi UV-A/TiO₂ procesom, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2015.
- [40] J. Marčec, Pročišćavanje voda i zraka solarnom fotokatalizom u reaktoru s paraboličnim zrcalima, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, Varaždin 2020.
- [41] P. Benjak, Priprema i primjena fotokatalizatora na gumenim podlogama, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, Varaždin 2020.
- [42] <https://www.chemicalsafetyfacts.org/titanium-dioxide/> (16.7.2022.)
- [43] <https://knowledge.ulprospector.com/10363/pc-titanium-dioxide-the-misunderstood-pigment/> (16.7.2022.)
- [44] J. E. S. Haggerty, L. T. Schelhas, D. A. Kitchaev, J. S. Mangum, L. M. Garten, W. Sun, K. H. Stone, J. D. Perkins, M. F. Toney, G. Ceder, D. S. Ginley, B. P. Gorman, J. Tate, High-fraction brookite films from amorphous precursors, *Scientific Reports* **7** (2017).

- [45] <http://basaltfibres.com/page/com-news/basalt-fiber-vs-carbon-fiber.html> (16.7.2022.)
- [46] Z. Li¹, J. Ma¹, H. Ma¹, X. Xu, Properties and Applications of Basalt Fiber and Its Composites, *Earth and Environmental Science* **186** (2018).
- [47] <https://www.princelund.com/basalt-fiber.html> (16.7.2022.)
- [48] <https://www.final-materials.com/gb/297-basalt-fibre> (16.7.2022.)
- [49] <https://kelteks.com/products/kelteks-woven-roving-basalt/> (16.7.2022.)
- [50] <https://www.thermofisher.com/blog/materials/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/> (25.8.2022.)
- [51] L. Levačić, Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2014.
- [52] L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2014.
- [53] I. Šajnović, Sinteza i karakterizacija ZnO nanostruktura, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2016.
- [54] https://www.researchgate.net/publication/337674152_UVVISIBLE_SPECTROMETRY (25.8.2022.)
- [55] <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865#:~:text=UV%2DVis%20spectroscopy%20is%20an,a%20reference%20or%20blank%20sample.> (1.9.2022.)

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Lidija Peharec

Datum i mjesto rođenja: 11. rujna 1996., Sisak

Adresa: Tišina Erdedska 6, 44000 Sisak

Kontakt: 0989875199

E-mail: lidijapinotic@gmail.com

Obrazovanje

2011. - 2015. Tehnička škola Sisak, smjer Ekološki tehničar

2015. - 2018. Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Inženjerstvo okoliša - prekid

2018. - 2020. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

2020. - 2022. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, diplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

Vještine

Strani jezici: Engleski jezik

Vozačka dozvola: B kategorija

Rad na računalu: MS Office (Word, Excel, Power Point)