

# Karakterizacija nanesenog fotokatalizatora titan(IV) oksida na karbonska vlakna

---

Liščinski, Kristijan

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:115:788288>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Kristijan Liščinski

DIPLOMSKI RAD

Sisak, listopad 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Kristijan Liščinski

**KARAKTERIZACIJA NANESENOG FOTOKATALIZATORA TITAN  
(IV) OKSIDA NA KARBONSKA VLAKNA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Ivan Brnardić

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Predsjednik: prof. dr. sc. Anita Štrkalj

Član: prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Član: prof. dr. sc. Damir Hršak

Zamjenski član:

prof. dr. sc. Zoran Glavaš

Sisak, listopad 2022.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: Kristijan  
PREZIME: Liščinski  
MATIČNI BROJ: M-105/20

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:

**Karakterizacija nanesenog fotokatalizatora titan (IV) oksida na karbonska vlakna**

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.*





KLASA: 602-04/22-04/14  
URBROJ: 2176-78/22-04-142

Sisak, 13. srpnja 2022.

Temeljem točke IX. Naputka o diplomskom radu i diplomskom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 23. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 13. redovitoj sjednici od 13. srpnja 2022. (t. 3), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi

## ODLUKU

### o odobranju teme, imenovanju mentora i stručnog voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada

#### I.

Studentu diplomskog sveučilišnog studija *Metalurgija* **KRISTIJANU LIŠČINSKOM** (0124124444) za mentora diplomskog rada pod naslovom "Karakterizacija nanosenog fotokatalizatora titan(IV) oksida na karbonska vlakna" ("Characterization of applied titanium(IV) oxide photocatalyst on the carbon fibers") imenuje se **prof.dr.sc. Ivan Brnardić**, a za stručnog voditelja **Igor Jajčinović**, mag.ing.oecooing.

#### II.

Studentu iz točke I. ove Odluke imenuje se Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada u sastavu:

1. prof.dr.sc. Anita Štrkalj, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednica,
2. prof.dr.sc. Ivan Brnardić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član,
3. prof.dr.sc. Damir Hršak, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član.

Za zamjenskog člana imenuje se prof.dr.sc. Zoran Glavaš, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet.

#### III.

Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja.

#### IV.

Protiv ove Odluke može se uložiti prigovor Fakultetskom vijeću Metalurškog fakulteta u roku 8 dana od dana primitka iste.

#### Dostavljeno:

- 1 x Kristijan Liščinski
- 5 x mentor, stručni voditelj, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana

  
Dekanica Metalurškog fakulteta  
  
prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac

*Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Ivanu Brnardiću za veliku pomoć i svom prenesenom znanju, na motivaciji, raznim poticajima i korisnim savjetima tijekom ovih godina studiranja, oslanjajući se na važnost zaštite okoliša i prirode.*

*Također zahvaljujem svojem stručnom voditelju mag. oecoinj. Igoru Jajčinoviću na svojoj iskazanoj pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Velika hvala mojim roditeljima, bratu i sestri koji su mi bili podrška, imali vjeru u mene kroz ovih pet godina studiranja na Metalurškom fakultetu.*

*Hvala svim prijateljima, kolegama, kolegicama te ostalim profesorima i profesoricama.*

*Posebna zahvala mojoj dragoj zaručnici koja mi je bila velika potpora od prve godine studija.*

# KARAKTERIZACIJA NANESENOG FOTOKATALIZATORA TITAN (IV) OKSIDA NA KARBONSKA VLAKNA

## Sažetak

Napretkom društva i industrije raste i potrošnja čiste vode te se stvaraju sve veće količine otpadne vode koja je onečišćena raznim organskim i anorganskim tvarima. Mikroonečišćujuće tvari predstavljaju najveću opasnost koja proizlazi od njihovih potencijalnih svojstava da uzrokuju neželjene kemijske reakcije u okolišu koje utječu na zdravlje ljudi. Vrlo ih je teško ili gotovo nemoguće ukloniti standardnim mehaničkim i biološkim procesima. Metode koje bi se mogle upotrebljavati u pročišćavanju otpadnih voda su napredni oksidacijski postupci kao što je fotokataliza. Za proces fotokatalize potrebna je prisutnost fotokatalizatora, a jedan od fotokatalizatora koji se najčešće upotrebljava je  $\text{TiO}_2$ . U ovom radu istraženi su fotokatalizatori koji su pripremljeni nanošenjem  $\text{TiO}_2$  na karbonska vlakna i sol – gel metodom na staklena vlakna te je ispitan utjecaj na fotokatalitička svojstva.

***Ključne riječi:*** fotokataliza, farmaceutici, karbonska vlakna, titan (IV) oksid

# CHARACTERIZATION OF APPLIED TITANIUM (IV) OXIDE PHOTOCATALYST ON THE CARBON FIBERS

## **Abstract**

With the progress of society and industry, the consumption of clean water is also increasing, and increasing amounts of waste water are created that are contaminated with various organic and inorganic substances. Micropollutants represent the greatest danger arising from their potential properties to cause unwanted chemical reactions in the environment that affect human health. They are very difficult or almost impossible to remove by standard mechanical and biological processes. Methods that could be used in wastewater treatment are advanced oxidation processes such as photocatalysis. The photocatalysis process requires the presence of a photocatalyst, and one of the photocatalysts used is  $\text{TiO}_2$ . In this work, photocatalysts prepared by applying  $\text{TiO}_2$  to carbon fibers and by the sol-gel method to glass fibers were investigated, and the influence on the photocatalytic properties was examined.

**Key words:** photocatalysis, pharmaceuticals, carbon fibers, titanium(IV) oxide

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Voda.....	2
2.2. Onečišćenje voda.....	3
2.3. Organski onečišćivači.....	3
2.4. Napredni oksidacijski procesi (NOP).....	9
2.4.1. Fotokataliza .....	11
2.4.1.1. Homogena fotokataliza .....	12
2.4.1.2. Heterogena fotokataliza .....	13
2.4.1.3. Fotokatalizatori.....	14
2.5. Karbonska vlakna.....	15
2.6. Ultraljubičasto zračenje.....	16
2.7. Sol – gel metoda .....	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	19
3.1. Materijali .....	19
3.2. Metode .....	19
3.2.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija .....	19
3.2.2. Ultraljubičasto-vidljiva spektroskopija (UV/VIS) .....	20
3.3. Provođenje eksperimenta .....	21
3.3.1. Postupak pripreme staklenih mrežica .....	21
3.3.2. Postupak pripreme karbonskih mrežica .....	23
3.3.3. Reaktor i ispitivanje fotokatalitičkih svojstava .....	24
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	26
5. ZAKLJUČAK.....	34
6. LITERATURA .....	35
ŽIVOTOPIS.....	38

## 1. UVOD

Voda je prirodni fenomen i nezamjenjiv dio planeta koja zauzima veliku površinu i predstavlja najdragocjeniju tvar na svijetu. Ona pokreće ne samo ljude, već i sve biljke i životinje koje nas okružuju. Jednostavno – voda je život. Ona je izvor živih organizama i razlog postojanja, a tako će ostati i u budućnosti. Koliko je voda bitan dio života, govori činjenica da je više od 70 % planeta prekriveno vodenim ekosustavima, bilo da se radi o rijekama, jezerima, morima ili oceanima. Najveći dio te površine odlazi na mora i oceane, a tek manje od 3 % ide na slatku vodu koja se nalazi u ledenjacima ili teče rijekama, potocima ili se pak nalazi u podzemlju. Voda je, kemijski gledano, spoj vodika i kisika, spojena kovalentnom vezom formule  $H_2O$ . Upravljanje vodnim resursima utječe na gotovo sve aspekte gospodarstva. Voda je također primarni medij kroz koji klimatske promjene utječu na Zemljin ekosustav, a time i na ljude. Nedostatak vode već je kritičan, osobito u većini zemalja u razvoju, a poboljšano upravljanje ključno je za održivo upravljanje tim resursom [1]. Onečišćenje podzemnih voda može nastati fizičkim, kemijskim, biološkim ili radiološkim tvarima. Onečišćivala se mogu unijeti u podzemnu vodu prirodnim aktivnostima, kao što je prirodno ispiranje tla i miješanje s drugim izvorima podzemne vode različitog kemijskog sastava. Također ih uvode planirane ljudske aktivnosti, poput odlaganja otpada, rudarstva i poljoprivrednih operacija. Kemijski visokorizični zagađivači odnose se na kemikalije s visokim ekološkim rizikom za ekosustav. Antropogeni ili prirodni izvori onečišćenja uključuju postojeće organske zagađivače, lijekove, farmaceutike i proizvode za osobnu njegu te kemikalije koje utječu na zdravlje ljudi. Najraširenije ljudske aktivnosti koje uzrokuju onečišćenje podzemnih voda jesu odlaganje otpada, skladištenje i prijevoz komercijalnih materijala, rudarske operacije, poljoprivredne operacije itd. Podzemna voda može biti onečišćena rudarskim operacijama uslijed eksploatacije nafte i plina. Pesticidi, herbicidi i fungicidi koji se koriste za uništavanje neželjenih životinjskih štetnika, biljaka i rasta gljivica također mogu izazvati onečišćenje podzemnih voda. Kada se nanese na zemlju ili odlože na odlagališta, te se kemikalije razgrađuju u okolišu različitim mehanizmima. Međutim, njihovi izvorni spojevi i njihovi nusproizvodi traju dovoljno dugo da negativno utječu na tlo i podzemne vode [2]. Nedavno se napredni postupci obrade i ponovna uporaba otpadnih voda sve više primjenjuju u mnogim zemljama kako bi se riješili problemi ozbiljne nestašice vode i onečišćenja. Napredni postupci uključuju membransku filtraciju, apsorpciju aktivnim ugljenom i naprednu oksidaciju, ali nisu ni ekološki ni ekonomski održive, što ozbiljno ograničava njihovu praktičnu primjenu. Heterogena fotokataliza privukla je veliku pozornost znanstvene zajednice tijekom posljednjih desetljeća. Blagi radni uvjeti i potencijalno korištenje sunčeve svjetlosti kao zelenog izvora energije dvije su glavne prednosti koje taj napredni proces oksidacije čine vrlo atraktivnim istraživačima. Titan (IV) oksid ( $TiO_2$ ) ostaje fotokatalizator koji najviše obećava zbog niske cijene, visoke učinkovitosti, kemijske inertnosti i fotostabilnosti. Organske onečišćujuće tvari uništavaju se u prisutnosti poluvodičkih fotokatalizatora ( $TiO_2$  i  $ZnO$ ), izvora svjetlosti i oksidacijskog sredstva poput kisika ili zraka procesom fotokatalitičke oksidacije [3].

U ovom radu istraženi su fotokatalizatori koji su pripremljeni nanošenjem  $TiO_2$  na karbonska vlakna i sol – gel metodom na staklena vlakna te je ispitan utjecaj na fotokatalitička svojstva.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Voda

Voda je glavni izvor života i predstavlja najdragocjeniju tvar u prirodi, kako za ljude, tako i za cijeli biljni i životinjski svijet. Svoju funkciju izvora života daje na osnovi fizioloških potreba kod živih organizama poput probave hrane, reguliranja tjelesne temperature te izbacivanja štetnih tvari iz organizama. Voda je sastavni dio svakog spektra ljudskog djelovanja te je život bez nje gotovo nezamisliv. Nezamjenjiv je resurs u kućanstvima i poljoprivredi, isto tako i u gotovo svim industrijskim procesima [4].

Kemijska je formula vode  $H_2O$  te predstavlja kemijski spoj od jednog atoma kisika i dva atoma vodika. Pri standardnom tlaku od 101 325 Pa i temperaturi od 293,15 K voda je u tekućem agregatnom stanju. Na temperaturi od 0 °C je ledište vode, a na 100 °C vrelište [5].

Također, voda je bezbojna tekućina bez okusa i mirisa te formira rijeke, jezera, oceane i kišu na Zemlji. Otprilike 75 % Zemlje prekriveno je vodom u obliku različitih ekosustava, kao što su jezera, rijeke, mora, oceani koji su vrlo bitni za biljni i životinjski svijet, dok samo oko 2,5 % vodene mase čini slatka voda. S obzirom na veliku i značajnu ulogu vode na svijetu za ekosustave i žive organizme, bitno je voditi brigu i zaštitu vode te spriječiti moguća onečišćenja koja se mogu naći na putu [5, 6].

Postoje različiti tipovi vode na Zemlji koja je svrstana u tri glavne grupe, ovisno o položaju u prirodi, stupnju i upotrebi, a ta podjela može biti [7]:

- Prema mjestu pojave u prirodi (atmosferske vode, površinske vode i podzemne vode).
  - površinska voda još se može podijeliti na oceansku i kopnenu, u što pripadaju rijeke, slana i slatka jezera, ledenjaci i voda u biomasi
- Prema stupnju čistoće (čista pročišćena voda, otpadna zagađena voda).
- Prema upotrebi (voda za piće i kupanje, voda za tehnološku upotrebu, voda za navodnjavanje).

U tablici 1. prikazana je podjela vode u prirodi te su dane količine.

Tablica 1. Podjela vode u prirodi [6].

LOKACIJA	Količina $10^3$ [ $km^3$ ]
<b>Atmosferske vode</b>	13
<b>Površinske vode</b>	
Oceani	1 359 400
Kopno	26 431,7
Rijeke	1,7
Slatka jezera	125
Slana jezera	105
Biomasa	50
Ledenjaci	26 000
<b>Podzemne vode</b>	7 150

## 2.2. Onečišćenje voda

Postoje različiti oblici onečišćenja vode kao što su otpad na obalama i samom moru, rijekama i oceanima, zatim izlivanje nafte, ispuštanje otpadnih voda u mora i jezera i sl. Zbog toga treba činiti pouzdane i sigurne korake pri samoj zaštiti, poput skupljanja otpada po morima, gdje glavnu ulogu ima sama savjest čovjeka koji ne bi trebao bacati različit otpad u vodni ekosustav, već ga pravilno prikupljati i uporabiti [6].

Ljudske aktivnosti, uključujući industrijalizaciju i poljoprivredne prakse, u velikoj su mjeri pridonijele degradaciji i onečišćenju okoliša, što negativno utječe na vodeni ekosustav. Važnost vode za održavanje života ne može se preneglasiti. Bilo da se radi o korištenju tekuće vode u našim domovima, uzgoju stoke i uzgoju usjeva na poljoprivrednim zemljištima ili povećanom korištenju u industriji. Stoga je važno ne dopustiti da se kontaminacijom ili nepažljivom uporabom rezultira ozbiljnim posljedicama. Voda se smatra zagađenom ako su neke tvari prisutne u tolikoj mjeri da se voda ne može upotrebljavati za određenu namjenu. Onečišćenje vode može se definirati kao prisutnost prekomjerne količine onečišćujućih tvari u vodi na način da više nije prikladna za piće, kupanje, kuhanje ili druge svrhe. Učinci onečišćenja na ljude i vodene zajednice brojni su i raznoliki. Onečišćenje vode uzrokuje približno 14 000 smrtnih slučajeva dnevno, uglavnom zbog onečišćenja pitke vode neobrađenom kanalizacijom u zemljama u razvoju. Bakterije, virusi, paraziti, gnojiva, pesticidi, farmaceutski proizvodi, nitrati, fosfati, plastika pa čak i radioaktivne tvari među glavnim su onečišćivačima [8].

Neke od tvari koje uzrokuju onečišćenje površinskih voda jesu: organske tvari, hranjive tvari (dušik i fosfor) koje uzrokuju eutrofikaciju kultura, kisele tvari ( $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$ ) te teški metali i njihovi spojevi [5]. Na slici 1 prikazana je ilustracija onečišćenja površinskih voda.



Slika 1. Ilustracija onečišćenja površinskih voda [9].

## 2.3. Organski onečišćivači

Organski su onečišćivači sveprisutni u našem okruženju te gotovo posvuda u svijetu. To su toksični molekularni spojevi i mogu uzrokovati razne bolesti kod ljudi kada prelaze dopuštene granice. Industrijski proizvodi, kao što su deterdženti, naftni ugljikovodici, plastika, organska otapala, pesticidi i boje, jedni su od izvora organskih spojeva te se mogu naći u



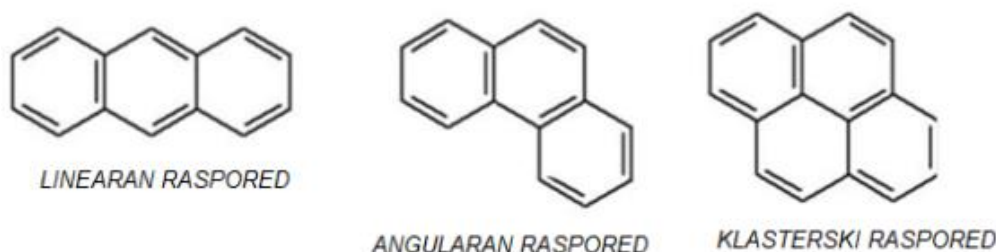
različitim okruženjima. Osim toga, ovi organski onečišćivači predstavljaju prijetnju divljim životinjama i ljudima zbog dugotrajnog štetnog učinka i kemijske složenosti [10].

Ispuštanje otpadnih voda u tlo dovodi do onečišćenje rijeka, jezera i mora organskim onečišćivačima koji utječu na zdravlje ljudi i ekosustav [5].

Ugljikovodici zbog svojih osobina ugljikovih atoma povezani su međusobno jednostrukim i višestrukim vezama koje tvore ravne i razgranate lance i prstene. Ugljikovodike svrstavamo u homogene skupine pri kojima poneki članovi imaju drugačiji broj ugljikovih atoma, ali istu zajedničku opću formulu, istu osnovnu građu te slične kemijske značajke [11]. Organski onečišćivači predstavljaju organske spojeve čiji su glavni sudionici vodik (H) i ugljik (C) koji uključuju alifatske ugljikovodike (zasićeni i nezasićeni) te cikličke ugljikovodike (alicyklički i aromatski ugljikovodici). Ciklički ugljikovodici najbrojniji su među organskim onečišćujućim tvarima koji obuhvaćaju velik broj spojeva, od kojih veći broj spojeva pripada aromatskim ugljikovodicima. Posebnu skupinu organskih spojeva čine i policiklički aromatski ugljikovodici (PAU), poliklorirani bifenili (PCB), kojima pripadaju poliklorirani dioksini i poliklorirani dibenzofurani (PCDD/F), što sveukupno pripada skupini postojanih organskih spojeva (POS) [12]. Postojani organski spojevi (POS) jesu otrovni organski spojevi s vrlo stabilnim kemijskim strukturama koji mogu trajati iznimno dugo i putovati na velike udaljenosti kroz zrak i vodu te nastaju uglavnom iz antropogenih procesa. Spojeve nalazimo u pesticidima, elektroničkim uređajima, bojama, plastici ili nenamjerno kao nusproizvodi tijekom proizvodnje određenih kemikalija i tijekom nepotpunog izgaranja u industrijskim procesima, grijanju, kuhanju, ispušnim plinovima gradskih vozila, spaljivanju otpada itd. Uz navedene organske spojeve tu pripadaju i farmaceutici koji su sve češći u visokim koncentracijama te negativno utječu na okoliš i vodeni ekosustav [10].

### **Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU)**

PAU – policiklički aromatski ugljikovodici skupina su organskih spojeva koji čine dva ili više kondenziranih aromatskih prstena benzena. Raspored prstena benzena prikazan je rezonantnim strukturama, a sami raspored može biti linearan, angularan te klusterski (slika 2) [13].



Slika 2. Raspored prstena benzena PAU [13].

Oni se razlikuju prema kemijskim i fizikalnim svojstvima. Loše izgaranje organskih spojeva te procesi pirolize najčešći su izvori nastajanja. Nastaju kao rezultat nepotpunog izgaranja materijala koji sadrže ugljik, kao što su drvo, ugljen, nafta, plin ili biomasa. Također se stvaraju u ispušnim plinovima automobila i dizela, dimljenoj ili pečenoj hrani, a prisutni su i u kondenzatu cigaretnog dima i duhanskim proizvodima. Prisutni su gotovo u svim sastavnicama okoliša, skloni su prijenosu na velikim udaljenostima te loše utječu na zdravlje ljudi i cjelokupni okoliš. Ubrajaju se u problematične onečišćujuće tvari koje su zbog svoje kemijske stabilnosti i inertnosti naširoko rasprostranjene u okolišu. PAU nalaze se u plinovitom i čvrstom agregatnom stanju. U vodu dospijevaju izravnim ispuštanjem otpadnih voda iz raznih industrijskih postrojenja, kod izlivanja nafte iz transportnih brodova. Mogu dospjeti i indirektnim putem u površinske vode na način taloženja iz zraka i oborina. Onečišćenje podzemnih i površinskih voda PAU izazivaju ozbiljne poremećaje u ekosustavu [13].

Kronična izloženost čak niskim koncentracijama PAU-a uzrokuje dugotrajna oštećenja poput raka, neplodnosti i neurotoksičnosti za ljude i divlje životinje. Poznato je da PAU-i podliježu mehanizmima uklanjanja kao što su oksidativne i fotolitičke reakcije te mokro i suho taloženje. Zračne struje i prevladavajući vjetrovi raspršuju i prenose PAU-e na velike udaljenosti i talože ih na tlo te prenose u rijeke i mora. U vodenom okolišu PAU-e nalazimo u morskim biljkama, ribama i sjedilačkim organizmima poput spužvi i žarnjaka (koralja) [14].

### **Poliklorirani bifenili (PCB)**

Poliklorirani bifenili (PCB) jesu vrsta sintetskih organskih spojeva koji sadrže atome ugljika, vodika i klora. Fizikalna i kemijska svojstva svakog PCB-a određuje broj i raspored atoma klora u pojedinom PCB-u. To su voskovi ili tekuća ulja, bezbojni do blago žute boje, bez okusa i mirisa. Korišteni su u raznim industrijskim i komercijalnim primjenama zbog svojih visokih točaka vrelišta, nezapaljivosti, kemijske inertnosti i izolacijskih svojstava kao što su u proizvodnji toplinskih i električnih vodiča i hidrauličkih oprema, u proizvodnji plastike i proizvoda od guma, kao plastifikatori u bojama, u proizvodnji pigmenata itd. Iznimno su stabilni i prevladavaju u okolišu jako dugo. Primjena im je poznata u korištenju kao tekućine za hlađenje i izolaciju u električnim transformatorima (slika 3), kondenzatorima, regulatorima, elektromagnetima itd. Posljedično, oni ne mogu utjecati samo na pojedinačne organizme, već u konačnici na cijeli ekosustav. Mogu dospjeti u okoliš iz slabo održavanih postrojenja te ilegalnog i neodgovarajućeg odlaganja otpada. Pripadaju skupini postojećih organskih spojeva (POS) koje karakterizira mala topljivost u vodi i mastima. Sadrži više od 400 spojeva kojima je dokazano da imaju kancerogeno djelovanje te u većim koncentracijama utječu na imunitet, živčani sustav, reproduktivne organe i endokrini sustav, ali i na ostale organe. U organizam se unose i kontaminiranom hranom proizvodima poput mlijeka, mesa, ribe i mliječnih proizvoda. U vodi se razgrađuju procesom fotolize. Tijekom ljetnih dana u pitkoj vodi vrijeme poluraspada molekule PCB-a s jednom do četiri molekule klora iznosi 17 do 210 dana, a tijekom zime razgradnja je sporija. PCB kongeneri koji sadrže više molekula klora lakše upijaju Sunčevu svjetlost, pri čemu se mogu mnogo lakše razgrađivati jer Sunce vrši veliku ulogu u uništavanju PCB-a u vodi, zraku i tlu [15, 16, 17].



Slika 3. Označavanje električnog transformatora koji sadrži PCB [18].

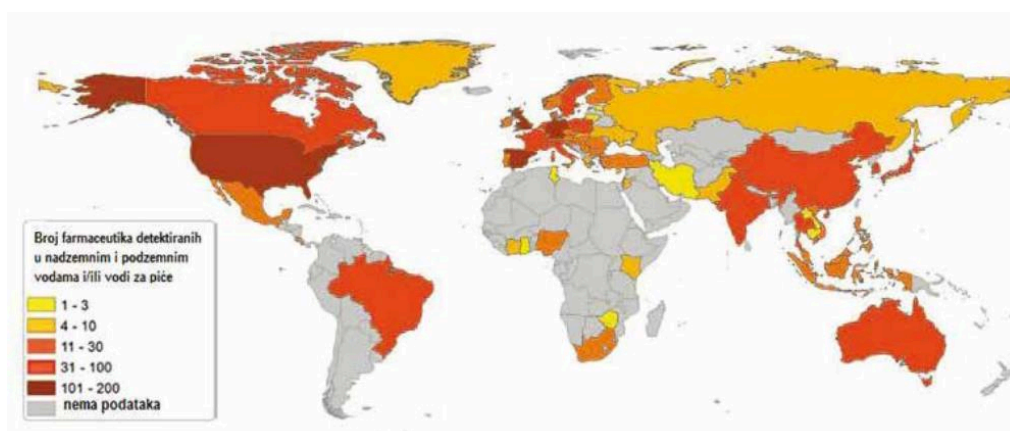
## Farmaceutici

Farmaceutici predstavljaju spojeve/tvari koje se upotrebljavaju za liječenje ili prevencije bolesti ljudi i životinja te za obnavljanje ili izmjenu organskih funkcija (slika 4). Osim za ljude, upotrebljavaju se i u veterinarskoj medicini. Proučavanjem okoliša posljednjih desetljeća, u jednu od najvažnijih skupina onečišćavala pripadaju farmaceutici i sredstva za osobnu higijenu koji se još nazivaju skupinom „novih zagađivala”. Prema istraživanju, utjecaji farmaceutika u okolišu mogu imati dugoročne i negativne posljedice na vodene i kopnene organizme. U okoliš se farmaceutici unose putem izlučevina, neadekvatnim odlaganjem neupotrijebljenih farmaceutika ili onima kojima je istekao rok trajanja. Jedan od primjera jest i upotreba kao dodatka prehrani u akvakulturi, pri čemu se izravno unose u vodu. Biološka razgradnja farmaceutika ovisi o dvjema važnim kategorijama mikroorganizama: gljivicama i bakterijama. Gljivice su važne za razgradnju farmaceutika u tlu, dok su bakterije odgovorne za razgradnju gljivica u podzemnim i površinskim vodama. Hidroliza farmaceutika jedan je od dva važna abiotička procesa fotokatalitičke razgradnje farmaceutika u prirodnim vodama, posebno za one vode u kojima su se pokazali otpornima pri razgradnji mikroorganizama. Farmaceuticima koji su se pokazali otpornima na hidrolizu i biološku razgradnju fotokatalitička razgradnja predstavlja važan abiotički proces njihove razgradnje. Najčešće se javlja u čistim površinskim vodama, dok u rijekama, potocima i jezerima koji su prekriveni muljem ili su pod sjenom drveća ne dolazi do fotokatalitičke razgradnje zbog nedovoljne Sunčeve svjetlosti [19].



Slika 4. Ilustracija raznih farmaceutika [20].

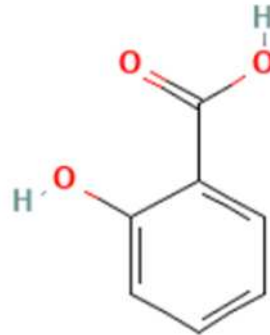
Za humanu medicinu, prema nekim procjenama, upotrebljava se oko 4 000 aktivnih farmaceutskih supstanci. Svaka takva farmaceutska supstanca ima različitu terapijsku primjenu. To su u većini slučajeva organski spojevi molekulske mase od 200 do 500 daltona te pripadaju grupi mikrozagađivala jer su u vodi prisutni u mikrogramskim i nanogramskim koncentracijama. Nakon primjene dio lijeka u našem organizmu prolazi kroz različite metaboličke procese, pri čemu dolazi do nastajanja metabolita. Koncentracija nekog lijeka ili metabolita u pojedinom ekosustavu, nakon što dospije u okoliš, ovisi o njihovim biogeokemijskim reaktivnostima odnosno otpornosti na mikrobiološku i fotokemijsku razgradnju te o afinitetu vezanja na krute čestice. Pri upotrebi stajskog gnojiva farmaceutici se prenose na poljoprivredno zemljište, zatim ispiranjem odlaze u podzemne vode. Farmaceutске industrije jedan su od izvora onečišćenja voda farmaceuticima. Broj farmaceutika i njihovi razgradivi produkti nakon pročišćavanja otpadnih voda pronađeni su u površinskim i podzemnim vodama, ispustima i vodovodnoj vodi te tlu (slika 5) [21].



Slika 5. Broj farmaceutika utvrđen u nadzemnim vodama, podzemnim vodama i vodi za piće [21].

## Salicilna kiselina

Salicilna kiselina (*salicylic acid* – SA) jest analgetički i antipiretički lijek, naziva se još i monohidroksibenzojeva kiselina, molekulske formule (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)COOH). Koristi se i kao lijek za ublažavanje bolova i snižavanje tjelesne temperature [22]. Na slici 6 prikazana je 2D molekulska struktura salicilne kiseline.



Slika 6. 2D molekulska formula salicilne kiseline [23].

Kemijski sastav joj je vrlo sličan acetilsalicilnoj kiselini, tj. aktivnoj glavnoj komponenti aspirina koja je ujedno i primarna tvar za dobivanje aspirina. Salicilnu kiselinu pronalazimo u obliku estera, u većine biljaka najčešće u zimzelenom lišću. Listovi drveta vrbe sadrže veliku količinu salicilne kiseline. Pripada vrsti fenolne i beta hidroksilne kiseline te skupini biljnih fenola. Soli i estere te kiseline nazivaju se salicilatima. Sintetska salicilna kiselina bezbojna je tvar, a može se pojaviti i u obliku bijelog praha (slika 7) te je temperatura tališta između 157 i 159 °C. Topljiva je u organskim otapalima, odnosno bijelih kristala koji su pripremljeni iz prirodnog metil salicilata. Sintetski se dobiva uz zagrijavanje natrijevog fenolata s CO<sub>2</sub> uz povišeni tlak, potom mikrobnom oksidacijom naftalena. Kiselina se koristi u kozmetičkim i farmaceutskim proizvodima, kao intermedijer kod proizvodnje bojila, kao analitički reagens itd. Neadekvatnim odlaganjem proizvoda koji sadrže salicilnu kiselinu mogu štetno utjecati na okoliš, a iako je slabo topljiva u vodenom mediju, izaziva štetne posljedice ekosustavu, posebno za vodeni svijet. Uz primjenu fotokatalize tj. fotokatalitičkih reakcija može se u potpunosti mineralizirati do H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>, pri čemu dolazi do raspada na međuprodukte (fenol, katehol, galna kiselina, CO<sub>2</sub> i benzojeva kiselina) [5, 12, 22].



Slika 7. Bijeli prah salicilne kiseline [22].

#### 2.4. Napredni oksidacijski procesi (NOP)

Razvojem novijih tehnologija pri obradi otpadnih i zagađenih voda raznim kemikalijama došlo je do nastajanja naprednih oksidacijskih procesa. NOP (eng. *Advanced oxidation processes*, AOP) predstavljaju oksidacijske procese koji se provode u vodenom mediju tj. vodi. Za NOP može se reći da se definiraju kao procesi za obradu zagađenih voda uz utrošak energije pri čemu nastaju međuprodukti tj. radikali koji neselektivno reagiraju s organskim spojevima. Definirani su kao procesi oksidacije koji uključuju stvaranje hidroksilnih radikala (OH) u dovoljnoj količini da utječu na pročišćavanje vode, pa se može reći da se NOP temelje na „in-situ” reakcijama stvaranja hidroksid radikala. Hidroksilni radikali neselektivno ulaze u reakcije s onečišćujućim spojevima u vodi pri čemu ih razgrađuju na anorganske spojeve ( $H_2O$  i  $CO_2$ ). Hidroksilni radikali jedni su od najreaktivnijih agensa koji se koriste pri obradi voda uz redoks potencijal od 2,80 eV  $HO\bullet$ . Sudjeluju u kemijskim procesima kojima je glavna uloga stvarati vrlo reaktivne produkte koji intenzivno ulaze u interakciju s kemijskim sadržajem medija u kojem se oni nalaze, pri čemu mijenjaju njegovu strukturu uz pomoć procesa oksidacije. Naprednim oksidacijskim procesima uklanjaju se organske štetne tvari [22, 24]:

- lijekovi za snižavanje lipida,
- analgetici,
- antibiotici,
- beta-blokatori,
- sintetski estrogene,
- rendgenski kontrastni medij.

Glavni cilj industrijske zajednice u razvoju NOP-a te njihove primjene u zaštiti okoliša jesu [25]:



- nove tehnologije, novi procesi i koncepti u pročišćavanju otpadnih voda kako bi im se poboljšala kvaliteta otpadne vode, smanjili operacijski troškovi, uštedila energija i, najvažnije, kako bi se osiguralo očuvanje okoliša,
- „scale-up” procesi i njegova komercijalizacija,
- integriranje NOP-a u industrijske procese,
- mogućnost uklanjanja mnogih novih onečišćavala.

Poslije je koncept NOP-a proširen na oksidativne procese sa sulfatnim radikalima ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) za razliku od uobičajenih oksidansa kao što su klor i ozon koji imaju dvostruku ulogu dekontaminacije i dezinfekcije. NOP-i se primjenjuju ponajprije za uništavanje organskih ili anorganskih onečišćenja u vodi. Temelje se na reakcijama jako reaktivnih radikala s molekulom onečišćavala koje želimo ukloniti. Prvi su napredni oksidacijski procesi koji koriste snažne hidroksilne ili sulfatne radikale kao glavno oksidacijsko sredstvo predloženo 1980-ih za obradu pitke vode. Poslije su NOP-i naširoko primjenjivani za pročišćavanje različitih vrsta otpadnih voda jer jaki oksidansi mogu lako razgraditi organske zagađivače i ukloniti određene anorganske zagađivače u otpadnoj vodi [26].

## Fotoliza

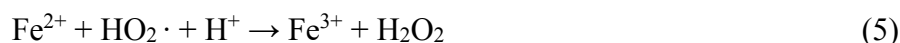
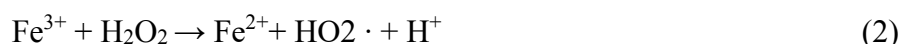
Fotoliza (fotodisocijacija i fotodekompozicija) je kemijska reakcija u kojoj se anorganska ili organska kemikalija razgrađuje fotonima i predstavlja interakciju jednog ili više fotona s jednom ciljnom molekulom, tj. predstavlja kemijski proces uslijed kojeg apsorpcija svjetlosti dopušta razbijanje molekule na manje komponente. Fotoliza je razgradnja kemijske smjese prirodnom ili umjetnom svjetlošću koja se sastoji od izravne i neizravne fotolize. Organski spojevi apsorbiraju UV zrake u procesu izravne fotolize, dok fotosenzibilizatori kao što su kisik i hidroksilni ili peroksidni radikali razgrađuju svjetlost u neizravnoj fotolizi. Ako su organski spojevi osjetljivi na svjetlost, glavna metoda eliminacije bit će optička disperzija. Metoda fotolize uobičajena je u površinskim vodama, koje igraju važnu ulogu u gospodarenju površinskim vodama ili otpadnim vodama kao dodatni korak eliminacije. U vodenim sustavima to ima velik utjecaj na dubinu prodiranja štetnog UV-A i UV-B zračenja, a s druge strane na prodiranje fotosintetskog aktivnog zračenja. Mehanizam fotolize ne događa se ako je površina rijeke ili jezera zaklonjena sjenom drveća ili drugim uzrocima ili ako postoji kontaminant u tlu [27, 28].

Fotoni su određeni svojom vrijednošću energije uz pomoć koje dolazi do pucanja kemijske veze između komponenti kemijskog spoja, pri čemu ta energija fotona dolazi do zračenja Sunca čije su zrake definirane različitim valnim duljinama [22]:

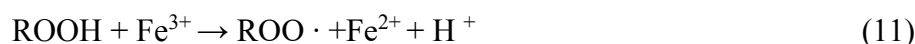
- vidljivo područje zračenja ( $\lambda = 0,4 - 0,76 \mu\text{m}$ ) i
- ultraljubičasto zračenje ( $\lambda = 0,2 - 0,4 \mu\text{m}$ ) i
- infracrveno područje zračenja ( $\lambda = 0,8 - 4,0 \mu\text{m}$ ).

## Fenton proces

Fenton procesi uključuju reakcije peroksida (uglavnom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) s ionima željeza da se formiraju aktivni kisikovi dijelovi koji oksidiraju ciljane spojeve [29]. Fenton proces ubraja se u najpoznatije NOP procese. Čini ga fentonov reagens, što čini oksidativnu mješavinu vodikovog peroksida i Fe<sup>2+</sup> soli koji služi kao katalizator. Taj se proces upotrebljava u tekstilnim industrijama, industrijama lakova i boja, industrijama pesticida, farmaceutskim industrijama itd. Uz fenton reakciju željezo(II) katalizira raspad vodikovog peroksida, potom dolazi do nastajanja hidroksilnih radikala [30].



Dobiveni će radikali djelovati s organskom tvari:



Gledano po parametrima: pH vrijednosti, vrijeme trajanja, temperatura, omjer Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, vrsta liganda, koncentracija anorganskih aniona može se vidjeti koliko je fenton proces djelotvoran [30].

Mehanizam Fentonovog procesa dijeli se na [30]:

- Homogeni proces gdje se koriste soli Fe(II) i Fe(III) uz vodikov peroksid u kiselim tekućinama uz UV zračenje ili bez prisustva UV zračenja.
- Heterogeni proces gdje se koriste mnogi raznorazni materijali uz vodikov peroksid s udjelom željeza u svom sastavu s UV zračenjem ili bez njega.

### 2.4.1. Fotokataliza

Fotokataliza je obećavajuća tehnologija za rješavanje ekoloških problema uzrokovanih organskim zagađivačima koji su postali ozbiljna prijetnja ekosustavima i ljudskom zdravlju. Fotokataliza uključuje reakcije koje se odvijaju korištenjem svjetla i poluvodiča. Supstrat koji apsorbira svjetlost i djeluje kao katalizator za kemijske reakcije poznat je kao fotokatalizator.



Svi fotokatalizatori u osnovi su poluvodiči. Fotokataliza je fenomen u kojem se par elektron – šupljina stvara izlaganjem poluvodičkog materijala svjetlu. Fotokatalitičke reakcije mogu se kategorizirati u dvije vrste na temelju izgleda fizičkog stanja reaktanata [31]:

- Homogena fotokataliza:

Kada su i poluvodič i reaktant u istoj fazi, tj. plin, krutina ili tekućina, takve se fotokatalitičke reakcije nazivaju homogenim fotokatalizama.

- Heterogena fotokataliza:

Kada su i poluvodič i reaktant u različitim fazama, takve fotokatalitičke reakcije klasificiraju se kao heterogene fotokatalize.

Fotokataliza se nedavno pojavila kao alternativa ili komplementarna tehnologija trenutnoj tehnici obrade vode za piće. Fotokatalizatori se mogu koristiti za sprječavanje obraštanja, zamagljivanje, očuvanje i skladištenje energije, dezodoraciju, sterilizaciju, samočišćenje, pročišćavanje zraka, obradu otpadnih voda itd. Fotokataliza koja koristi čestice poluvodiča opširno je istražena i pokazala je velika obećanja za uklanjanje raznih organskih i anorganskih onečišćavala. Među mnogim poluvodičima s fotokatalitičkim svojstvima (npr.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , itd.)  $\text{TiO}_2$  se dosad pokazao kao najperspektivniji i istražen, kako za temeljna istraživanja, tako i za praktične primjene.  $\text{TiO}_2$  je vrlo fotoreaktivan, jeftin, kemijski inertan i stabilan te netoksičan. U heterogenoj fotokatalizi oksidacija i redukcija mogu se odvijati na površini fotopobuđenog poluvodičkog fotokatalizatora [31].

Proces fotokatalize poštuje osnovno načelo NOP-a koji stvara reaktivne radikalne vrste s UV zračenjem kako bi katalizirao razgradnju organskih zagađivača. U tom procesu poluvodički materijal poput  $\text{TiO}_2$  ozračen je UV zrakama, što rezultira pobuđivanjem elektrona iz njegova valentnog pojasa u vodljivi pojas. Taj proces stvara elektronsku rupu u valentnom pojasu, koja dalje reagira s vodom stvarajući hidroksilne radikale. Te reaktivne radikalne vrste razgrađuju složenu strukturu organskih zagađivača u jednostavniji oblik. Glavni je nedostatak tog procesa prisutnost bikarbonata i karbonatnih iona u otpadnoj vodi koji neutraliziraju hidroksilne radikale i time smanjuju učinkovitost procesa [32].

#### **2.4.1.1. Homogena fotokataliza**

U homogenoj fotokatalizi reaktanti i fotokatalizatori postoje u istoj fazi. Najčešće korišteni homogeni fotokatalizatori jesu ozon i foto-Fenton sustavi ( $\text{Fe}^+$  i  $\text{Fe}^+/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Reaktivna vrsta je  $\text{OH} \cdot$  (slobodni radikal) koji se koristi u razne svrhe. Homogena fotokataliza znatno je pridonijela zelenim primjenama, kao što su proizvodnja energije i dekontaminacija okoliša. Trenutačno se istraživači uglavnom usredotočuju na potragu za održivim procesima koji mogu generirati vrijedne kemijske spojeve s visokom selektivnošću i pomoći u potpunoj mineralizaciji opasnih spojeva. Iako homogeni fotokatalizatori pokazuju vrhunske performanse, njihov je oporavak nakon reakcije težak. Proces 3R, tj. oporaba, recikliranje i

ponovna uporaba fotokatalizatora nužan je uvjet kako bi fotokatalitički proces bio ekološki prihvatljiv. Heterogenizacija homogenih fotokatalizatora smatra se učinkovitim metodom ne samo za realizaciju recikliranja homogenih fotokatalizatora, već i za poboljšanje ukupne fotokatalitičke aktivnosti. Homogena fotokatalitička razgradnja vrlo je primjenjiva u uporabi otpadnih voda, pročišćavanju ispušnog zraka i tla, dekontaminacija uzrokovana industrijskim, poljoprivrednim i urbanim aktivnostima. Sunčevo zračenje je besplatan i zelen izvor energije, a fotokatalitičko čišćenje znatno je promovirano kako bi se smanjili štetni učinci otpadnih voda koje proizlaze iz ljudske aktivnosti na ekosustav, čime se smanjuju štete za okoliš [33]. Vrijedna kemijska proizvodnja vrlo je poželjna homogenom fotokatalizom. Nadahnuta fotosintezom, fotokatalitičkim cijepanjem vode i ugljičnim dioksidom smanjene su reprezentativne metode za proizvodnju zahtjevnih kemikalija. S obzirom na obilje  $H_2O$  i  $CO_2$  u prirodi, oni služe kao sirovine koje se na kraju mogu pretvoriti u vodik ( $H_2$ ), kisik ( $O_2$ ) ili nekoliko organskih spojeva kratkog lanca [31].

#### 2.4.1.2. Heterogena fotokataliza

Fotokataliza uključuje povezanost fotokemije i katalize. Ova činjenica ukazuje na to da su svjetlost i katalizator važni za provođenje ili ubrzavanje kemijske transformacije. Fotokataliza uključuje fotosenzibilizaciju definiranu kao proces kroz koji dolazi do fotokemijske promjene u kemijskoj vrsti zbog početne apsorpcije zračenja od strane druge kemijske vrste koja se naziva fotosenzibilizator. Načelo heterogene fotokatalize temelji se na promociji elektrona iz valentnog pojasa u vodljivi pojas kroz osvjjetljavanje poluvodiča fotonima energije jednake ili veće od njegove energije procjepa. Uglavnom u vodi temeljni korak oksidacije jest stvaranje visoko reaktivnih hidroksilnih radikala. Ova tehnologija nudi nekoliko prednosti među kojima su korištenje kisika kao jedinog oksidansa, činjenica da se oksidativne i redukcijske reakcije odvijaju istovremeno, niska cijena i korištenje Sunčeve svjetlosti. Heterogena fotokataliza koristi nekoliko različitih poluvodiča kao što su  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnS$ ,  $WO_3$  i  $SrTiO_3$ .  $TiO_2$  čestice jesu najčešće korišteni fotokatalizatori zbog svoje visoke fotokatalitičke aktivnosti i ekoloških svojstava te je  $TiO_2$  u obliku anataza stabilan, učinkovit, jeftin i netoksičan. UV zračenje  $TiO_2$  inducira pobuđivanje elektrona iz valentnog pojasa u vodljivi pojas, što dovodi do stvaranja visoko oksidativnih rupa na valentnom pojasu i stvaranja radikala, posebno radikalna točka OH radikala. Parametri koji utječu na oksidaciju su koncentracija katalizatora, valna duljina i intenzitet svjetlosti, vodena matrica, pH otopine i dodatak  $H_2O_2$  kao dodatni oksidans za poticanje reakcija [31].

Glavna prednost  $TiO_2$  fotokatalize je optička adsorpcija u bliskom UV području u usporedbi s UV-C-pokrenutim NOP-ima. Fotokataliza  $TiO_2$  rezultirala je učinkovitim razgradnjom različitih skupina lijekova, što je dovelo do sve većeg interesa za njezinu primjenu za uklanjanje lijekova iz voda i otpadnih voda. Fotokatalitičke studije često istražuju učinke radnih parametara kao što su punjenje katalizatora, početna koncentracija supstrata, vrsta  $TiO_2$  fotokatalizatora, pH otopine, valna duljina/intenzitet svjetlosti i vodena matrica na kinetiku razgradnje farmaceutskih proizvoda. Osim tih uobičajenih parametara, ispitivani su i učinci brzine miješanja, temperature i brzine raspršivanja plina [31].

### 2.4.1.3. Fotokatalizatori

Od pojave fotokatalizatora kao održive opcije za kontrolu onečišćenja okoliša, uloženi su napori da se poboljša njihova brzina reakcije ili fotokatalitička aktivnost. Fotokatalizatori su sve više u fokusu posljednjih godina zbog svoje primjene u pročišćavanju okoliša. Proces je poznat kao NOP i prikladan je za oksidaciju širokog spektra organskih spojeva. Pojam fotokatalizator kombinacija je dviju riječi: foton i katalizator, što je tvar koja mijenja brzinu reakcije u svojoj prisutnosti. Stoga su fotokatalizatori materijali koji mijenjaju brzinu kemijske reakcije pri izlaganju svjetlu. Fotokatalizatori su definirani kao materijali koji razgrađuju štetne tvari pod djelovanjem Sunčeve svjetlosti.

Među polimorfima anatazna faza  $\text{TiO}_2$  pokazuje najučinkovitiji fotokatalitički učinak. Postoje razni fotokatalizatori poput  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  i  $\text{Fe-TiO}_2$ . Najpopularniji među njima je  $\text{TiO}_2$  zbog niske cijene, visoke stabilnosti, ekološke prihvatljivosti. To je poluvodič koji se koristi za fotoinducirane redoks reakcije za razgradnju hlapivih organskih spojeva (HOS). Fotokatalitički reaktori imaju visoku učinkovitost u usporedbi s UV fotolizom za razgradnju onečišćujućih tvari u zraku. U tablici 2 prikazan je popis katalitičkih procesa i katalizatora koji se koriste [33].

Tablica 2. Popis katalitičkih procesa i katalizatora koji se koriste u procesima [5].

Katalitički proces	Korišteni katalizatori
Selektivna katalitička redukcija $\text{NO}_x$ plinova koristeći amonijak	$\text{V}_2\text{O}_5$ promoviran $\text{WO}_3$ , zeoliti na bazi Cu
Proces uklanjanja vlažne sumporne kiseline radi odsumporavanja plinova	Vanadijevi oksidi
Uklanjanje automobilskih proizvedenih onečišćivača: CO, NO, ugljikovodici	Trosmjerni katalizator (Pt ili Pd i Rh na keramičkom monolitu
Katalizator dizel oksidacije	Pd, Pt
Postupci hidrotretiranja (uklanjanje S, N, metala i aromatika iz ulja, radi dobivanja ekološki prihvatljivih goriva	Co-Mo-S
Fotokatalitička svojstva oksidacija hlapljivih organskih spojeva (VOC)	$\text{TiO}_2$ , $\text{MoS}_2$ , $\text{SrTiO}_2$
Fotokatalitička eliminacija vodenih polutanata	$\text{TiO}_2$ , $\text{MoS}_2$ , $\text{SrTiO}_2$

Kao što je ranije navedeno,  $\text{TiO}_2$  je fini bijeli prah (slika 8) koji se javlja u prirodi, kemijski je inertan ili nereaktivan, a koristi se za povećanje neprozirnosti, što ga čini korisnim za upotrebu u papiru, keramici, gumi, tekstilu, bojama i kozmetici. Otporan je i na ultraljubičasto zračenje i naširoko se koristi u kremama za sunčanje i pigmentima koji će vjerojatno biti izloženi svjetlu. Visoka svjetlosna učinkovitost, niska apsorpcija svjetla i mala veličina čestica čine ovaj pigment idealnim za postizanje visoke neprozirnosti.  $\text{TiO}_2$  klasificira se na temelju njegova kristalnog rasporeda kao anataz, brulit i rutil. U kristalnom obliku anataza izvrstan je fotokatalizator koji može oksidirati većinu organskih spojeva. Kako se veličina

čestica smanjuje, povećava se učinkovitost fotokatalizatora. Na svojoj površini  $\text{TiO}_2$  transformira energiju ultraljubičastog svjetla u kemijsku energiju te dolazi do reakcije s kisikom i vodom, stvarajući dva slobodna radikala – hidroksil i peroksil [35].



Slika 8. Bijeli prah titan (IV) oksida [36].

## 2.5. Karbonska vlakna

Opsežna istraživanja dovela su do sinteze različitih oblika materijala na bazi ugljika poput grafena, ugljičnih vlakana, fullerena i nanocijevi. Raznovrsna morfologija različitih materijala na bazi ugljika, njegova dostupnost i fleksibilnost modificiranja fizičkih svojstava neki su primarni razlozi za privlačenje veće pozornosti u usporedbi s drugim elementima u modernoj znanosti o materijalima. Karbonska vlakna jedan su od zanimljivih materijala koji sadrže ugljik s izvrsnim mehaničkim svojstvima i krajnjom kemijskom stabilnošću. Općenito, materijali koji sadrže više od 92 % ugljika i tvore oblik vlakana definiraju se kao ugljična/karbonska vlakna. Ta vlakna nude visoko poboljšana mehanička i fizička svojstva koja nisu ograničena na visoku vlačnu čvrstoću, značajnu tlačnu čvrstoću, visok Youngov modul, nisku gustoću, nisku toplinsku širenje, izvrsnu električnu i toplinsku vodljivost. Ugljična vlakna također nude visoku kemijsku otpornost na sve vrste kemikalija, osim u prisutnosti vrućeg zraka/plamena. Ne samo da su karbonska vlakna najmanje četiri puta veća i lakša od čelika, nego imaju i veću čvrstoću od čelika. Ta su vlakna također lakša od drugih legirajućih elemenata (Mn, Zn, Zr itd.) koji se često koriste za ojačanje aluminija ili magnezija. Ova vrsta vlakna sačinjena su od polimera, vrlo jaka i lagana materijala. Zbog toga su ugljična vlakna vrlo popularna u građevini za ojačavanje nosivih konstrukcija te mnogim industrijama poput zrakoplovne, automobilske, vojne i rekreacijske primjene. Slika 9 prikazuje komad tkanine od karbonskih vlakana. Karbonska vlakna kao nosači  $\text{TiO}_2$  mogu se reciklirati u fotokatalitičkoj reakciji te mogu učinkovito poboljšati performanse  $\text{TiO}_2$ . Ispitivanjem se pokazalo da nanočestice  $\text{TiO}_2$  na karbonskim vlaknima generiraju piezorezistivna karbonska vlakna. Zbog svoje visoke fleksibilnosti može se utkati u tkaninu karbonskih vlakana za široku upotrebu za oblaganje fotokatalizatora, koji je kritičan za fotokatalitičku tehnologiju s nanostrukturom.

Karbonska vlakna naširoko su istraživana kao supstrat u polju nanomaterijala. Korištena su u mnogim područjima, uključujući obradu vode, pročišćavanje plinova i elektrokemijske aspekte [37, 38].



Slika 9. Tkanina od karbonskih vlakana [39].

## 2.6. Ultraljubičasto zračenje

Ultraljubičasto (UV) zračenje oblik je elektromagnetskog zračenja koje dolazi od Sunca i umjetnih izvora, npr. solarij, plamenik za zavarivanje itd. Zračenje je emisija (odašiljanje) energije iz bilo kojeg izvora. Postoje mnoge vrste zračenja, u rasponu od vrlo visokoenergetskog (visokofrekventnog) zračenja – poput X-zraka i gama zraka, do vrlo nisko energetskog (niskofrekventnog) zračenja – poput radio valova. UV zrake su u sredini tog spektra te imaju više energije od vidljive svjetlosti, ali ne koliko X-zrake [40].

Postoje i različite vrste UV zraka, ovisno o tome koliko energije imaju:

UV zračenje se dijeli u tri glavne skupine, odnosno četiri valna područja (slika 10) [40]:

- UV-A zrake 315 – 400 nm

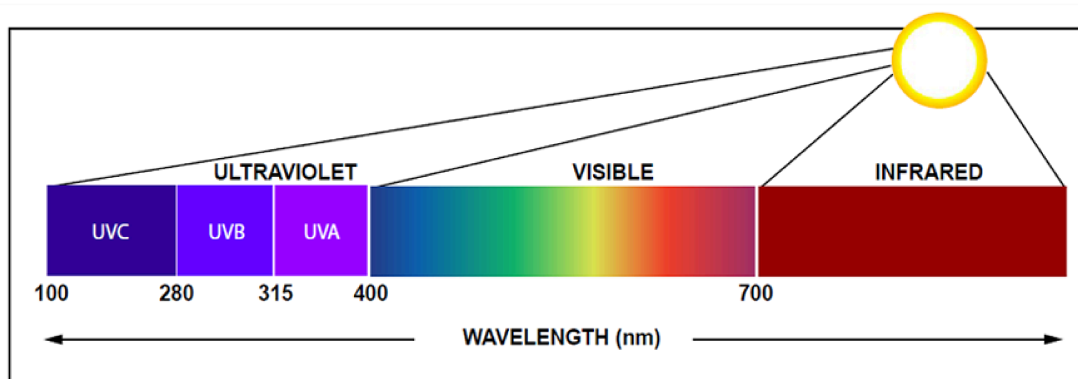
Imaju najmanju energiju među UV zrakama. Ove zrake mogu uzrokovati starenje stanica kože i uzrokovati neka neizravna oštećenja DNK stanica. UV-A zrake uglavnom su povezane s nastajanjem bora, ali se također smatra da igraju ulogu u nekim vrstama raka kože.

- UV-B zrake 280 – 315 nm

Imaju nešto veću energiju od UV-A zraka. One mogu izravno oštetiti DNK u stanicama kože i glavne su zrake koje uzrokuju opekline od Sunca. Također se smatra da uzrokuju većinu karcinoma kože.

- UV-C zrake 200 – 280 nm

Imaju više energije od ostalih vrsta UV zraka, zbog toga reagiraju s ozonom visoko u našoj atmosferi i ne dopiru do tla. Nisu faktor rizika za rak kože, ali UV-C zrake mogu dolaziti i iz nekih umjetnih izvora, kao što su plamenici za elektro-lučno zavarivanje, živine žarulje i UV žarulje za dezinfekciju koje se koriste za uništavanje bakterija i drugih klica (vodi, zraku, hrani ili na raznim površinama) [40, 41].



Slika 10. Spektar zračenja [42].

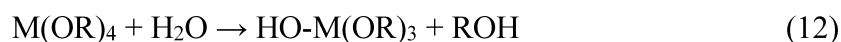
## 2.7. Sol – gel metoda

Sol – gel metoda predstavlja kemijsku metodu za sintezu različitih nanostrukture, posebice nanočestica metalnih oksida. U ovoj metodi molekularni prekursor (obično metalni alkosid) otapa se u vodi ili alkoholu te se pretvara u gel zagrijavanjem i miješanjem hidrolizom. Materijali dobiveni sol – gel metodom koriste se u različitim optičkim, elektroničkim, energetskim, farmaceutskim i separacijskim tehnologijama. Sol – gel jedna je od najkorištenijih metoda koja se koristi uglavnom za proizvodnju tankog filma i katalizatora u prahu [43].

Sol – gel proces pruža novi pristup u pripremi novih materijala. Ovaj proces omogućava bolju kontrolu cjelokupnih reakcija uključenih tijekom sinteze čvrstih tvari [44].

Sol – gel metoda odvija se u pet koraka [45]:

- Hidroliza: dolazi do hidrolize metalnog prekursora u otapalu koje je najčešće voda ili alkohol. Dodatkom kiseline ili baze proces se ubrzava. Metalni alkoksidi dobri su prekursori jer lako reagiraju s vodom:



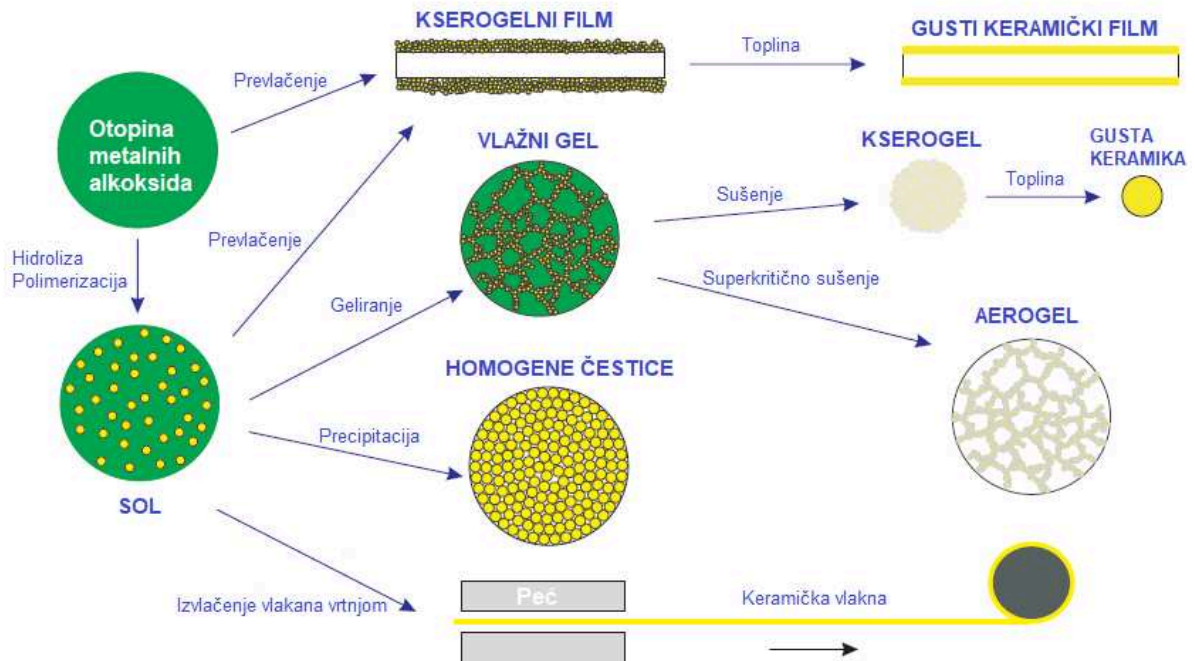
- Kondenzacija: odvija se eliminacija otapala i dolazi do nastajanja polimerne mreže u tekućem stanju. Prilikom kondenzacije oslobodi se mala molekula, voda ili alkohol:





- Starenje i/ili miješanje: provodi se na temperaturi višoj od sobne, što dovodi do promjene svojstva i strukture gela, odnosno smanjuje se poroznost i nakupljanje koloidnih čestica,
- Sušenje: eliminira se preostala voda ili organska otapala. Nekoliko je načina: sušenje smrzanjem, termalno i superkrično sušenje,
- Kalcinacija: eliminacija ostataka otapala, temperatura na kojoj se odvija utječe na svojstva nanomaterijala.

Sol – gel postupak omogućava proizvodnju velikog broja materijala, poput aerogela, kserogela, nanočestica, keramičkih materijala, nanožica, nanocjevi (slika 11) [45].



Slika 11. Postupak sol-gel metode i produkti [45].

Prednosti sol – gel metode [45]:

- jednostavna i jeftina metoda,
- ekološki prihvatljiva,
- niska temperatura izvedbe,
- jednolika debljina prevlake,
- mogućnost prevlačenja velikih površina,
- dobivanje glatke prevlake.

Nedostaci sol – gel metode [46]:

- ograničenost metode na oksidne i polimerne materijale,
- poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu idealne homogenosti,
- velika reaktivnost pojedinih alkoksida.

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Korišteni aparati i uređaji za provođenje eksperimenta

- ultrazvučna kupelj snage 120 W i frekvencije 40 kHz
- laboratorijska analitička vaga
- mehanička miješalica i elektromagnetska miješalica s ugrađenim grijačem
- laboratorijski sušionik
- peristaltičke pumpe protoka  $Q_v = 48 \text{ cm}^3/\text{min}$
- UV lampa - simulacija Sunca za potrebe fotokatalize snage 26 W (UV-B 2%),
- SEM skenirajući elektronski mikroskop opremljen detektorom za energijsku disperzivnu rendgensku spektroskopiju (EDS).
- UV-VIS spektrometrija u ultraljubičastom i vidljivom području

Korištene kemikalije i laboratorijski pribor:

- destilirana voda
- $\text{TiO}_2$  – titan (IV) oksid (Aeroxide® P25, Evonik, Njemačka)
- etanol (Kemika, Hrvatska)
- octena kiselina (Kemika, Hrvatska)
- tetraetoksisilan (TEOS, VWR Cemical, SAD)
- tri mrežice od karbonskih vlakana (proizvođač – Kelteks,  $\rho = 280 \text{ g/m}^2$ ) te dvije staklene mrežice od bijelih vlakana
- staklene laboratorijske čaše
- automatska pipeta
- sanitarni silikon
- škare za izrezivanje mrežica
- recirkulacijski fotokatalitički reaktor

### 3.2. Metode

#### 3.2.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) jedna je od najčešće korištenih instrumentalnih metoda za ispitivanje i analizu karakterizacije mikro i nanočestica. Jedan od razloga zašto je SEM poželjan za analizu veličine čestica jest njegova rezolucija od 10 nm, odnosno 100 Å. Napredne verzije tih instrumenata mogu postići razlučivost od oko 2,5 nm (25 Å). Taj se instrument također može koristiti u kombinaciji s drugim srodnim tehnikama mikroanalize energetski disperzivnih rendgenskih zraka (EDS – spektroskopija energetske disperzije) za određivanje sastava ili orijentacije pojedinačnih kristala ili karakteristika. Skenirajući elektronski mikroskop u ovom je eksperimentu korišten da bi se dobio uvid u



mikrostrukturu karbonskih i staklenih mrežica koja je snimana uvećanjem od 1 000 puta. Na slici 12 prikazan je skenirajući elektronski mikroskop na kojem se provodilo snimanje uzoraka za eksperiment.



Slika 12. Skenirajući elektronski mikroskop.

Energetska disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS) je standardna metoda za identifikaciju i kvantificiranje sastava elemenata u vrlo malom uzorku materijala (čak i nekoliko kubičnih mikrometara). U pravilno opremljenom SEM-u atomi na površini pobuđeni su snopom elektrona, emitirajući specifične valne duljine X-zraka koje su karakteristične za atomsku strukturu elemenata. Detektor disperzije energije (uređaj u čvrstom stanju koji razlikuje energije X-zraka) može analizirati te emisije X-zraka. Taj se postupak naziva energetska disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS) i koristan je za analizu sastava površine uzorka. EDS analiza karbonskih i staklenih mrežica rađena je na udaljenosti od 20 mm.

### 3.2.2. Ultraljubičasto-vidljiva spektroskopija (UV/VIS)

Ultraljubičasto-vidljiva (UV-VIS) spektrometrija (slika 13) ključna je analitička metoda u gotovo svakom laboratoriju na svijetu zbog svoje svestranosti i jednostavnosti. UV i vidljivo zračenje mali su dio elektromagnetskog spektra koji uključuje druge oblike zračenja kao što su radio, infracrveno (IR), kozmičko i X-zračenje. Ultraljubičasto-vidljivi (UV-VIS) spektrofotometri koriste izvor svjetlosti za osvjetljavanje uzorka svjetlom preko UV do vidljivog raspona valne duljine (obično 190 do 900 nm). Instrumenti tada mjere svjetlost koju uzorak apsorbira, prenosi ili reflektira na svakoj valnoj duljini. UV-VIS spektrofotometri često se koriste u laboratorijima za ispitivanje/istraživanje materijala, kemiju/petrokemiju te biotehnologiju/farmaciju. Upotrebom UV-VIS spektrofotometra Perkin Elmer LAMBDA 35, pri valnoj duljini od 200 – 700 nm, u ovom eksperimentu ispitana je razgradnja salicilne kiseline uz brzinu snimanja od 480 mm/min.



Slika 13. Prikaz UV/VIS spektrofotometra.

### 3.3. Provođenje eksperimenta

Postupak provedbe eksperimenta:

- priprema karbonskih i staklenih mrežica,
- priprema suspenzije fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  i nanošenje iste suspenzije koristeći sol – gel metodu na staklene mrežice,
- ispitivanje fotokatalitičkih svojstava pripremljenih fotokatalizatora razgradnjom salicilne kiseline kao modalnog mikroonečišćivala,
- korištenje metode skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) te ultraljubičasto-vidljivim spektrometrom (UV-VIS metoda).

#### 3.3.1. Postupak pripreme staklenih mrežica

Prije samog početka provođenja eksperimenta pripremaju se mrežice od čistih staklenih vlakana tako što se škarama režu trake koje će odgovarati dimenzijama fotokatalitičkog reaktora cca. 4,5 cm x 17,5 cm. Na rubove traka nanosi se silikon kako se staklena vlakna u mrežici ne bi odvajala (slika 14.).



Slika 14. Silikon postavljen na rubove trake staklene mrežice.

Kako bi se silikon u potpunosti osušio slijedi sušenje mrežica u laboratorijskom sušioniku na sobnoj temperaturi nekoliko dana.

Nakon pripreme mrežica slijedi priprema otopine fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$ . Na laboratorijskoj analitičkoj vagi vagnuto je 4 g  $\text{TiO}_2$  u prahu. U laboratorijskoj čaši pomiješan je  $\text{TiO}_2$  s  $200 \text{ cm}^3$  destilirane vode i  $200 \text{ cm}^3$  etanola u omjeru 1:1, potom je dodana octena kiselina kako bi se postigla pH vrijednost od 1,5. Dobivena suspenzija je homogenizirana pomoću zvučne kupelji u periodu od 3 minute (120 W snaga i 40 kHz frekvencija). Nakon toga dodano je  $10 \text{ cm}^3$  tetraetoksisilana u pripremljenu suspenziju te je provedeno miješanje u magnetskoj miješalici u vremenu od 60 minuta pri temperaturi od  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pripremljene otopine ohlađene su i prenesene u odgovarajuće posudice kako bi bilo olakšano uranjanje pripremljenih mrežica. Mrežice su uronjene svake strane. Nakon uranjanja mrežice su izvađene i postavljene na aluminijsku foliju te sušene pri temperaturi od  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  u periodu od 30 minuta. Nakon sušenja mrežica proces uranjanja i sušenja mrežica ponovljen je još 4 puta pri temperaturi od  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  po 30 min. Osušene mrežice ostavljene su na zraku 7 dana, potom ponovno isprane destiliranom vodom i nanovo sušene. Na slici 15 prikazana je staklena mrežica s nanesenim slojem  $\text{TiO}_2$ .



Slika 15. Prikaz staklene mrežice sa nanesenim  $\text{TiO}_2$  slojem.

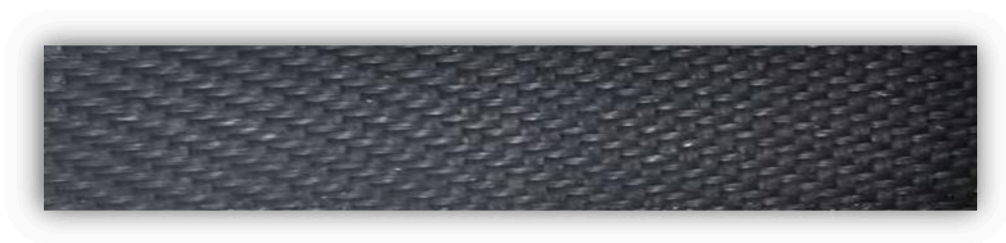
### 3.3.2. Postupak pripreme karbonskih mrežica

Karbonske mrežice za ovaj eksperiment pripravila je tvrtka Kelteks d.o.o. iz Karlovca na sljedeća 2 načina.

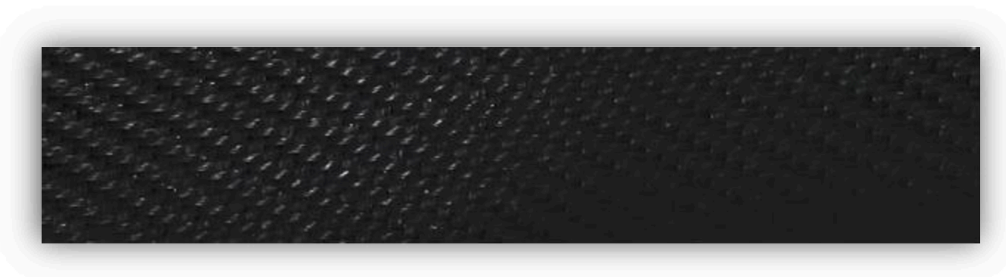
Mrežice s umiješanim  $\text{TiO}_2$  pripremljene su sa smjesom od 73,17 g stiren-butadien gume (eng. *SB rubber*, - SBR), 17,84 g čađe eng. *carbon black* (CB), 4,98 g  $\text{TiO}_2$  i 4,01 g disperzanta. Disperzant je komponenta čiji je naziv i sastav zaštićen od strane tvornice. Potom su mrežice uranjane u pripremljenu smjesu te se osušene.

Mrežice s posipanim  $\text{TiO}_2$  po površini pripremljene su smjesom od 73,59 g SBR, 21,56 g CB, 4,85 g disperzanta. Zatim su mrežice uronjene u smjesu i posipane  $\text{TiO}_2$  prije nego što se osuše.

Na slikama 16, 17 i 18 prikazane su karbonske mrežice korištene u fotokatalizi.



Slika 16. Karbonska mrežica s CB disperzijom bez  $\text{TiO}_2$ .



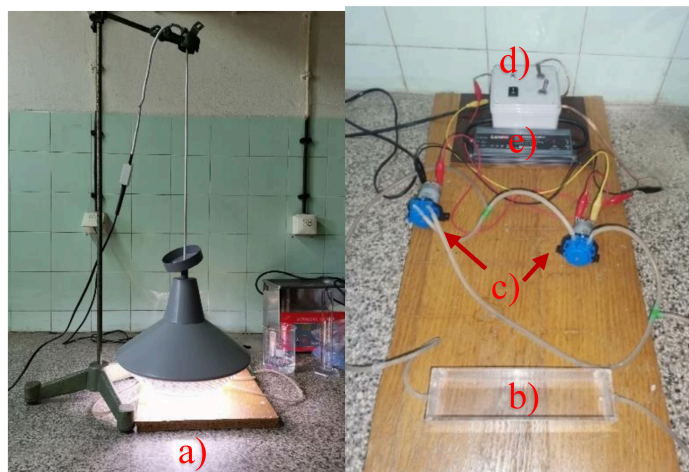
Slika 17. Karbonska mrežica s CB disperzijom i  $\text{TiO}_2$ .



Slika 18. Karbonska mrežica s posipanim  $\text{TiO}_2$ .

### 3.3.3. Reaktor i ispitivanje fotokatalitičkih svojstava

Reaktor za ispitivanje fotokatalitičkih svojstava (slika 19) čine UV lampa i reaktor u koji se ulažu mrežice, transformator struje koji služi za napajanje peristaltičkih pumpi i sklopka koja služi za paljenje i gašenje pumpi. Kako bi se povećao volumni protok, spojene su dvije peristaltičke pumpe u serijski spoj.



Slika 19. Reaktor za ispitivanje fotokatalitičkih svojstava: a) UV lampa, b) posuda za ulaganje mrežica, c) peristaltičke pumpe, d) transformator, e) sklopka.

Prvo je proveden eksperiment bez prisustva fotokatalizatora, odnosno fotoliza na način da je u posudicu reaktora dodano  $100 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ mmol/dm}^3$  otopine salicilne kiseline. Postavljena je lampa koja simulira solarno zračenje 7 cm iznad posude reaktora (slika 21), potom slijedi uzimanje uzoraka svakih 15 minuta po dva puta te uzimanje uzoraka svakih 30 minuta po tri puta. Uzorci su analizirani na UV-VIS spektrofotometru s ciljem dobivanja uvida u razgradnju salicilne kiseline.

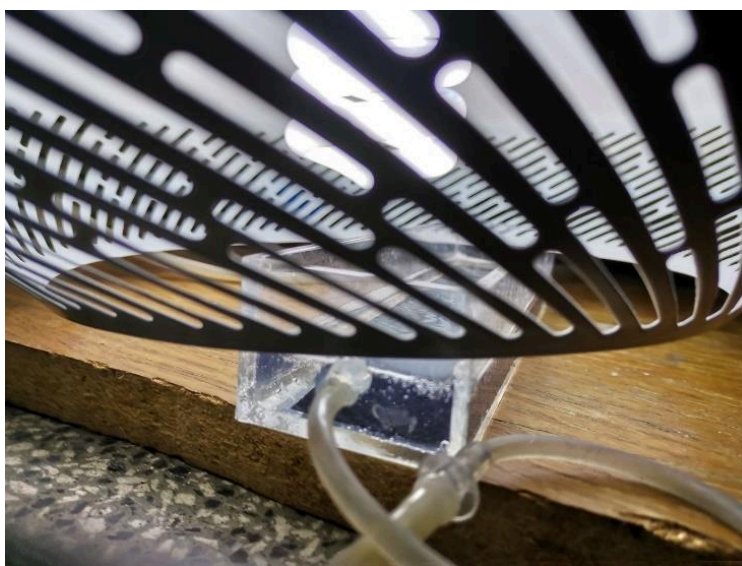
Nakon fotolize slijedi proces fotokatalize na način da su suhe pripremljene mrežice umetnute u posudicu reaktora je ponovno dodano  $100 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ mmol/dm}^3$  otopine salicilne kiseline. Uključe se peristaltičke pumpe za omogućavanje protoka otopine kroz fotoreaktor. Automatskom pipetom uziman je prvi uzorak. Reaktor se pokriva kutijom (slika 20) koja simulira potpuni mrak (uvjet bez Sunčevog zračenja). Otopina cirkulira 30 minuta nakon čega je uzet novi uzorak.





Slika 20. Ispitivanje fotokatalitičkih svojstava bez djelovanja svjetlosti.

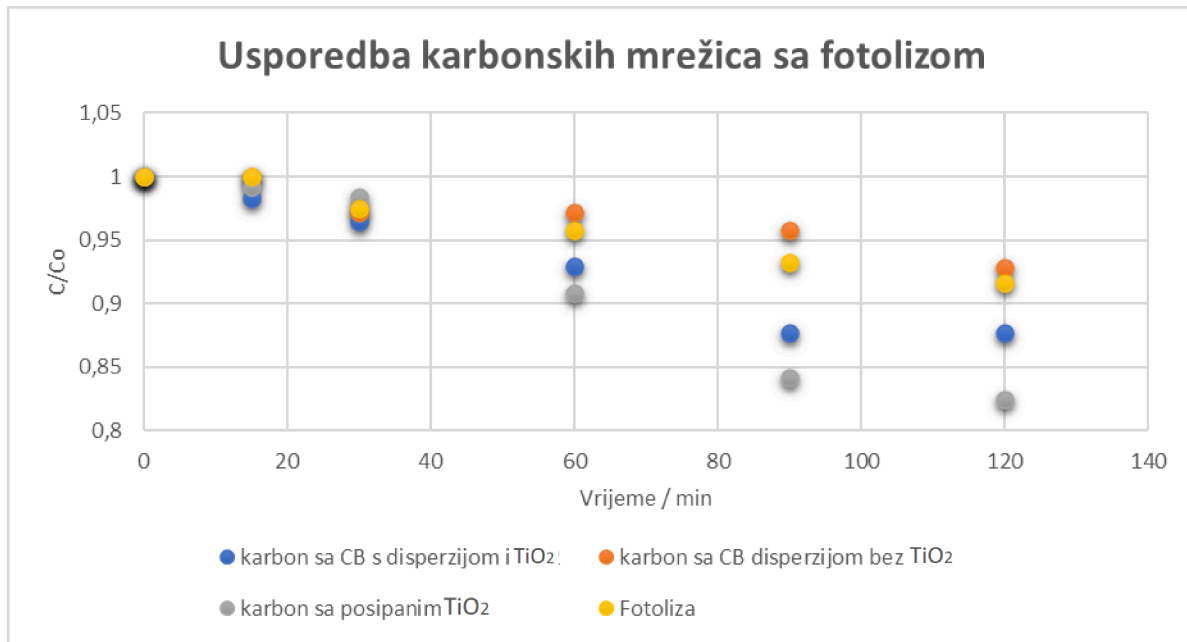
Nakon pola sata automatskom pipetom uzet novi uzorak otopine, nakon čega se otklanja kutija te postavlja izvor svjetla koji simulira Sunčevo zračenje. Kao i u eksperimentu fotolize, lampa je postavljena 7 cm iznad posudice reaktora (slika 21), potom slijedi uzimanje uzoraka svakih 15 minuta po dva puta te uzimanje uzoraka svakih 30 minuta po tri puta. Na kraju uzimanja uzoraka peristaltičke pumpe se isključuju, uklanjaju se mrežice i otopina iz posudice reaktora koja se ispire destiliranom vodom. Nakon što su se uzeli svi uzorci za jednu mrežicu, ponavlja se postupak za drugu pripremljenu mrežicu.



Slika 21. UV lampa iznad reaktora.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

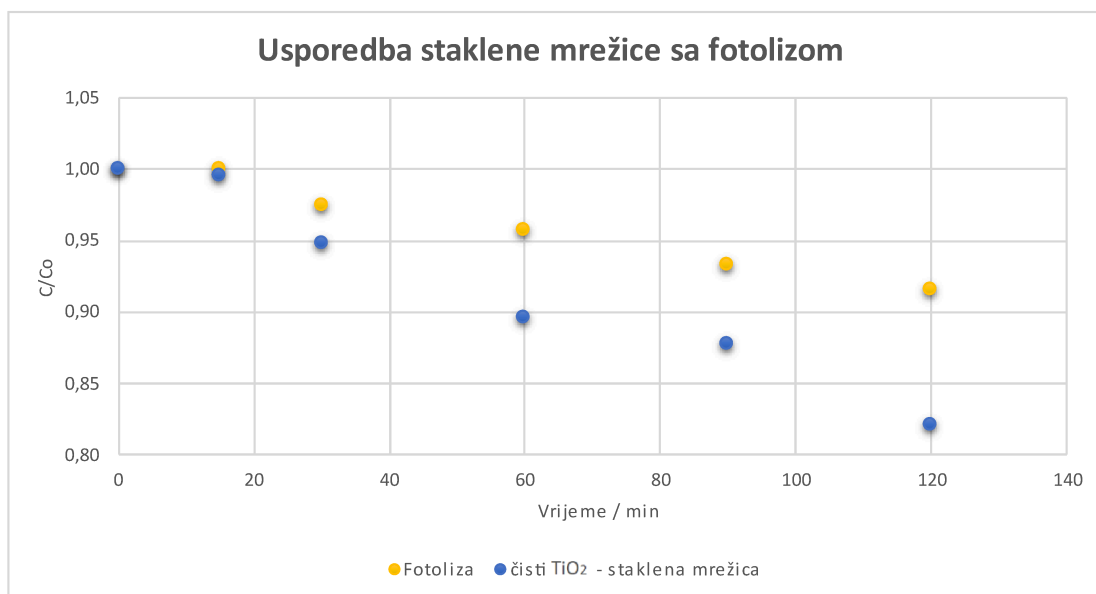
Na slici 22 prikazani su rezultati razgradnje salicilne kiseline dobiveni fotolizom i uz prisustvo karbonskih mrežica.



Slika 22. Usporedba razgradnje otopine salicilne kiseline procesom fotolize i uz karbonske mrežice.

Iz prethodnog dijagrama (slika 22) vidljivo je da primjena karbonske mrežice s posipanim TiO<sub>2</sub> pokazuje najbolje rezultate fotokatalitičke razgradnje otopine salicilne kiseline, dok se kod primjene karbonskih mrežica bez fotokatalizatora TiO<sub>2</sub> pokazala najmanja razgradnja, i usporediva s rezultatima fotolize, što je u ovom slučaju očekivano jer nema prisustva fotokatalizatora. Karbonske mrežice s umiješanim TiO<sub>2</sub> pokazuju slabije rezultate u odnosu na mrežice s posipanim TiO<sub>2</sub> zbog toga što je TiO<sub>2</sub> ostao zarobljen u sloju koji se vezao na karbonsku mrežicu.

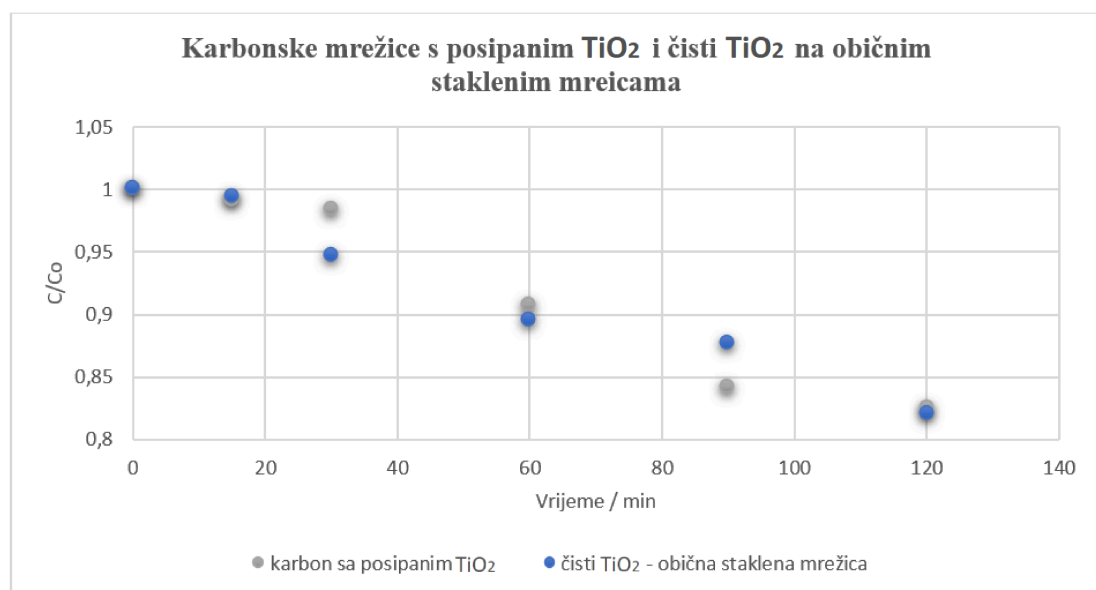
Slika 23 prikazuje usporedbu rezultata razgradnje salicilne kiseline fotolizom i TiO<sub>2</sub> pripremljen sol – gel metodom na staklenim mrežicama.



Slika 23. Usporedba razgradnje salicilne kiseline fotolizom i TiO<sub>2</sub> nanesenim na staklene mrežice.

Iz rezultata je vidljiv utjecaj TiO<sub>2</sub> na fotokatalitičku razgradnju salicilne kiseline kojoj je konverzija  $c/c_0$  nakon 120 minuta dosegla 0,82 u usporedbi s fotolizom gdje bez prisustva fotokatalizatora ta vrijednost iznosi 0,94.

Na sljedećem dijagramu (slika 24) uspoređeni su rezultati razgradnje salicilne kiseline uz prisustvo karbonske mrežice na kojoj je TiO<sub>2</sub> nanesen posipavanjem i staklenim mrežicama gdje se TiO<sub>2</sub> nanosio sol – gel metodom.



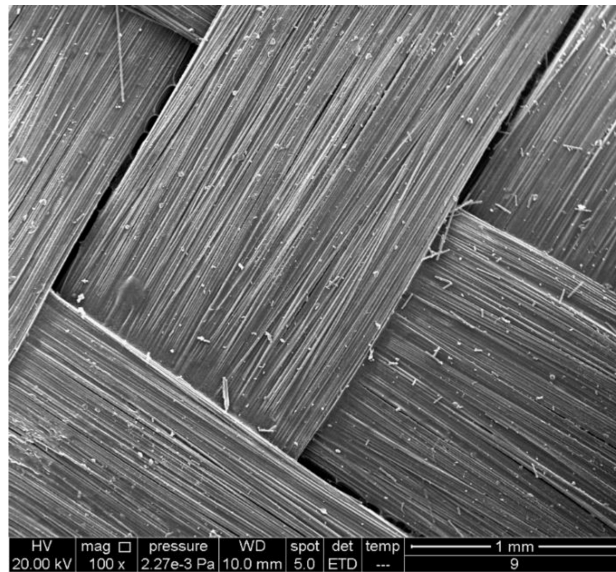
Slika 24. Usporedba karbonskih mrežica s posipanim TiO<sub>2</sub> te TiO<sub>2</sub> staklenim mrežicama.



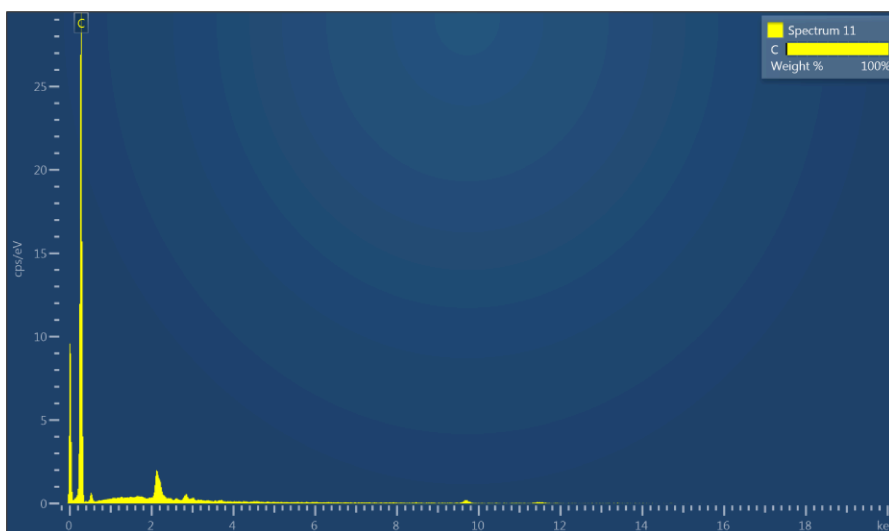
Iz rezultata na slici 24 može se zaključiti da su rezultati fotokatalitičke razgradnje salicilne kiseline između karbonskih mrežica s posipanim  $\text{TiO}_2$  i staklene mrežice s  $\text{TiO}_2$  gotovo jednaki što je i očekivano s obzirom da se  $\text{TiO}_2$  nalazi na površini te dolazi u izravni kontakt sa salicilnom kiselinom.

Nakon provedbe fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje uz nosače karbonskih i staklenih mrežica uslijedila je njihova SEM i EDS analiza.

Na slikama 25 i 26 prikazani su rezultati SEM i EDS analize karbonske mrežice s CB disperzijom bez  $\text{TiO}_2$ , a u tablici 3 kemijski sastav i udio elemenata karbonske mrežice s CB disperzijom bez  $\text{TiO}_2$ .



Slika 25. SEM prikaz karbonske mrežice s CB disperzijom bez  $\text{TiO}_2$ .



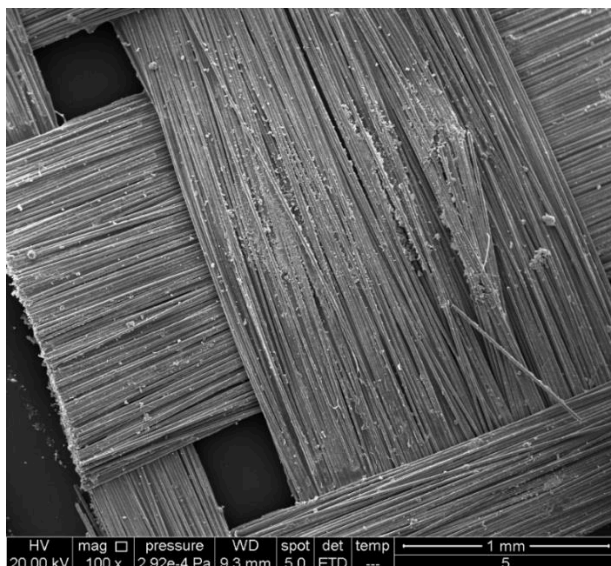
Slika 26. EDS prikaz karbonske mrežice s CB disperzijom bez  $\text{TiO}_2$ .

Tablica 3. Kemijski sastav i udio elemenata karbonske mrežice s CB disperzijom bez TiO<sub>2</sub>.

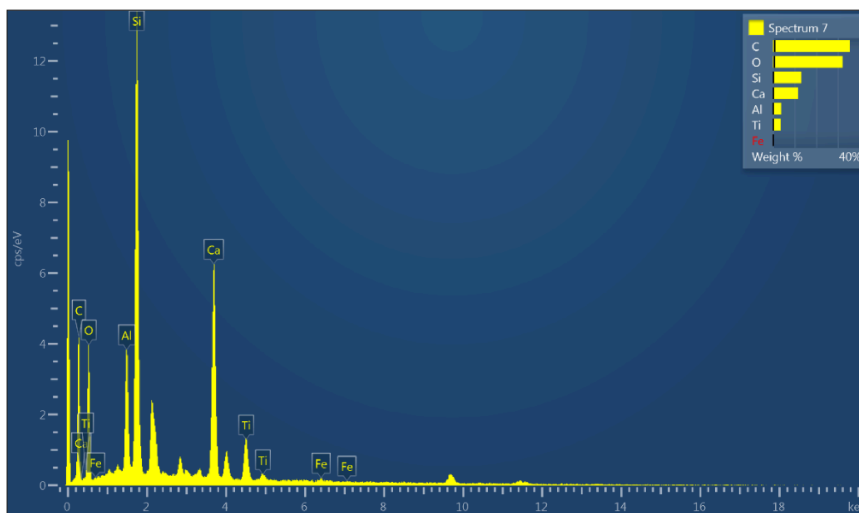
Element	Wt %
C	100.00
Total:	100.00

EDS snimak (slika 26) i tablica 3 prikazuju kemijski sastav karbonske mrežice s CB disperzijom bez TiO<sub>2</sub> gdje je najzastupljeniji ugljik sa 100 %, što je i očekivano s obzirom da se radi o uzorku dobivenim od karbonskih vlakana, SBR-a i čađe.

Na slikama 27 i 28 prikazani su rezultati SEM i EDS analize karbonske mrežice s CB disperzijom i umiješanim TiO<sub>2</sub>, a u tablici 4 kemijski sastav i udio elemenata karbonske mrežice s CB disperzijom i umiješanim TiO<sub>2</sub>.



Slika 27. SEM prikaz karbonske mrežice s CB disperzijom i umiješanim TiO<sub>2</sub>.



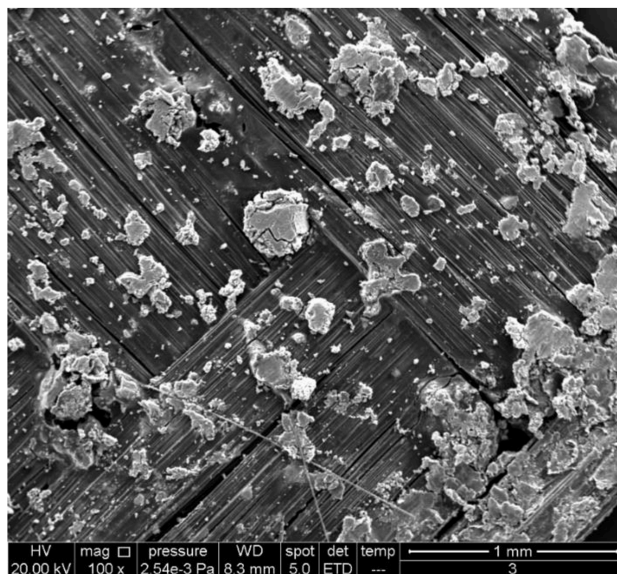
Slika 28. EDS prikaz karbonske mrežice s CB disperzijom i umiješanim TiO<sub>2</sub>.

Tablica 4. Kemijski sastav i udio elemenata karbonske mrežice s CB disperzijom i umiješanim TiO<sub>2</sub>.

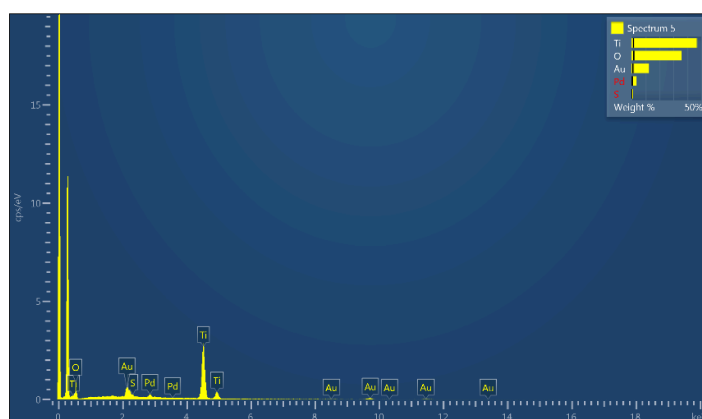
Element	Wt %	Element	Wt %
C	35.60	Ca	11.57
O	32.12	Ti	3,49
Al	3.75	Fe	0,37
Si	13.09	Total	100.00

Slika 28 i tablica 4 prikazuju kemijski sastav karbonske mrežice s CB disperzijom i umiješanim TiO<sub>2</sub> koji čine najviše ugljik od 35,60 %, kisik od 32,12 %, silicij od 13,09 % te kalcij od 11,57 %. Od ostalih elemenata tu je manji udio aluminijskog od 3,75 %, željeza 0,37 % te titana 3,49 %. EDS analiza pokazuje manji udio od umiješanih težinskih 5 % TiO<sub>2</sub> s obzirom da se dio TiO<sub>2</sub> nalazi dublje u uzorku te nije mogao biti detektiran što je i u skladu s rezultatima fotokatalize (slika 22).

Na slikama 29 i 30 prikazani su rezultati SEM i EDS analize karbonske mrežice s posipanim TiO<sub>2</sub>, a u tablici 5 kemijski sastav i udio elemenata karbonske mrežice s CB disperzijom s posipanim TiO<sub>2</sub>.



Slika 29. SEM prikaz karbonske mrežice s posipanim TiO<sub>2</sub>.



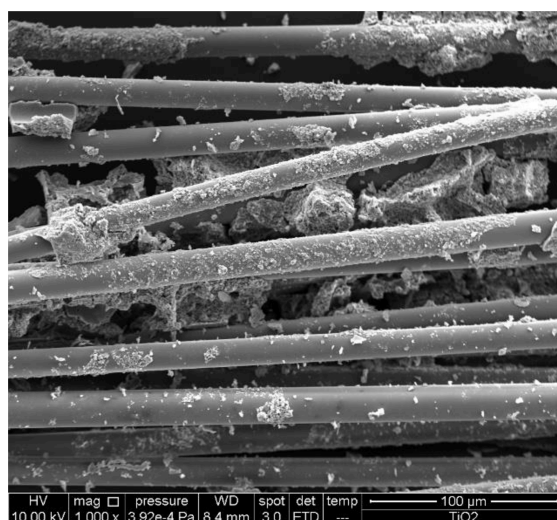
Slika 30. EDS snimak karbonske mrežice s posipanim TiO<sub>2</sub>.

Tablica 5. Kemijski sastav i udio elemenata karbonske mrežice s CB disperzijom s posipanim TiO<sub>2</sub>.

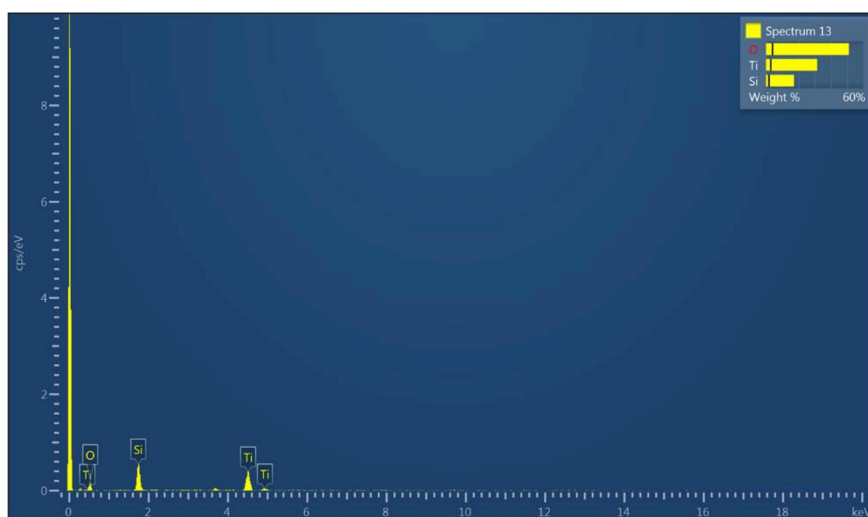
Element	Wt %	Element	Wt %
O	36.02	Pd	3.54
S	0.97	Au	12.48
Ti	46.98	Total	100.00

Rezultati EDS snimke (slika 30) i iz tablice 5 za karbonske mrežice posipane  $\text{TiO}_2$  dobiven je kemijski sastav koji najviše čine kisik od 36,02 %, titan od 46,98 %, što je u skladu s rezultatima dobivenima fotokatalizom. Karbonska mrežica s posipanim  $\text{TiO}_2$  najbolja je u razgradnji otopine salicilne kiseline jer sadrži najveći udio titana.

Na slici 31 i 32 prikazani su rezultati SEM i EDS analize staklene mrežice s nanesenim slojem  $\text{TiO}_2$ , a u tablici 7 kemijski sastav i udio elemenata staklene mrežice s nanesenim slojem  $\text{TiO}_2$ .



Slika 31. SEM prikaz staklene mrežice s  $\text{TiO}_2$  koji je vezan na mrežicu sol – gel metodom.



Slika 32. EDS prikaz staklene mrežice s  $\text{TiO}_2$  koji je vezan na mrežicu sol – gel metodom.

Na slici 31 može se vidjeti prisutnost nanesenog sloja  $\text{TiO}_2$ . Cijela površina staklene mrežice prekrivena je jednoliko raspoređenim česticama, što ukazuje na to da na svakom vlaknu mrežice postoji sloj  $\text{TiO}_2$ . Upravo ta raspodjela utječe na veličinu slobodne površine koja igra važnu ulogu za kvalitetu i učinkovitost fotokatalize.

Tablica 7. Kemijski sastav i udio elemenata staklene mrežice s nanesenim slojem TiO<sub>2</sub>

Element	Wt %
O	51.14
Si	17.30
Ti	31.57
Total:	100.00

Na slici 32 i iz tablice 7 može se vidjeti da je kisik najzastupljeniji. Nakon njega slijedi veći udio titana, što znači da je vezanje TiO<sub>2</sub> na staklene mrežice bilo uspješno.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedeno je ispitivanje fotokatalitičke razgradnje salicilne kiseline uz karbonske mrežice s CB disperzijom bez  $\text{TiO}_2$ , s CB disperzijom i umiješanim  $\text{TiO}_2$  odnosno s posipanim  $\text{TiO}_2$ , te uz staklene mrežice s nanesenim slojem  $\text{TiO}_2$ . Procesi fotolize i fotokatalize provedeni su u fotoreaktoru s modalnom otopinom salicilne kiseline. Sve pripravljene mrežice su karakterizirane SEM/EDS analizom. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti sljedeće:

- SEM/EDS analiza potvrdila je učinkovitost vezanja fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  na karbonskim i staklenim mrežicama.
- Primjena karbonskih mrežica s CB disperzijom i posipanim  $\text{TiO}_2$  daju najbolje rezultate razgradnje otopine salicilne kiseline u odnosu na razgradnju procesom fotolize, dok su rezultati razgradnje karbonskih mrežica s CB disperzijom bez  $\text{TiO}_2$  gotovo jednaki rezultatima fotolize, što znači da mrežice bez  $\text{TiO}_2$  ne pokazuju fotokatalitička svojstva odnosno ne ponašaju se fotoaktivno.
- Primjena karbonskih mrežica s CB disperzijom i posipanim  $\text{TiO}_2$  i staklenih mrežica s  $\text{TiO}_2$  koji je vezan sol – gel metodom na mrežice pokazuju gotovo jednaka fotokatalitička svojstva.
- U konačnici se može zaključiti da bez upotrebe fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  nema ni fotokatalitičke razgradnje, što je u ovom radu dokazano kroz fotolizu gdje je došlo do zanemarive razgradnje salicilne kiseline.

## 6. LITERATURA

- [1] Singh, A., Saha, D., Water Governance: Challenges and Prospects, Springer, Delhi, 2019.
- [2] Liu, D.,H.,F., Liptak, B.,G., Groundwater and surface water pollution, CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [3] Hongqiang, R., Xuxiang, Z., High-Risk Pollutants in Wastewater, Elsevier, Amsterdam, 2019.
- [4] Črnek N., Onečišćenje i zaštita voda, Veleučilište u Karlovcu, Stručni studij sigurnosti i zaštite, Završni rad, Karlovac, 2018.
- [5] Lukšić Don V., Utjecaj grafen oksida na fotokatalitička svojstva titan (IV) oksida, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2020.
- [6] Štrkalj A., Onečišćenje i zaštita voda, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- [7] [https://www.znanje.org/i/i10/10iv01/10iv0111/podjela\\_voda.htm](https://www.znanje.org/i/i10/10iv01/10iv0111/podjela_voda.htm) (11.06.2022.)
- [8] Owa, F.,D., Water Pollution: Source, Effects, Control and Management, Savezna visoka škola, Mediteranski časopis za društvene znanosti, Roma, 2013.
- [9] <https://shophr.meddya.com/content?c=voda%20zaga%C4%91ena&id=34> (11.06.2022.)
- [10] Gupta, V., K., New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering, Elsevier, Galway, 2016.
- [11] Sofilić, T., Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- [12] Borošić, M., Utjecaj mikrovalnog sušenja na imobilizaciju fotokatalizatora na nosač, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2019.
- [13] Koščak, T., Policiklički aromatski ugljikovodici u okolišu, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet, Varaždin, 2019.
- [14] Amarasekera, M., Martino, D., Epigenetic Aberrations in Human Allergic Diseases, Australia, Elsevier, United States of America, 2012.
- [15] Montano, L., Pironti, C., Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Occupational and Exposure Events, Effects on Human Health, MDPI, Salerno, 2022.
- [16] <https://www.bioinstitut.hr/blog/kemija/poliklorirani-bifenili-pcb-97/> (18.07.2022.)
- [17] Vucič, M., PCB (poliklorirani bifenili) i utjecaj na okoliš, Seminarski rad, Sveučilpte u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2012.
- [18] Mrdak, M., Megla, D., Postupanje s uređajima koji sadrže poliklorirane bifenile u elektri Zagreb, CIRED, Umag, 2010.
- [19] Periša, M., Babić, S., Farmaceutici u okolišu, Zavod za analitičku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [20] <https://pharbestusa.com/products/> (24.07.2022.)



- [21] Zrnčević, S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [22] Pršić, S., Starenje fotokatalizatora na temelju titan (IV) oksida i grafen oksida, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2021.
- [23] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/imgsrv.fcgi?cid=338&t=1> (04.08.2022.)
- [24] Serdarević, A., Primjena naprednih oksidacijskih procesa u prečišćavanju otpadnih voda – fenton proces, Univerzitet u Sarajevu, Građevinski fakultet, Sarajevo, 2018.
- [25] Jeličić, M.,L., Ispitivanje kinetike naprednih procesa oksidacije prioriternih onečišćivala, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [26] Deng, Y., Zhao, R., Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, Springer, USA, 2015.
- [27] <https://hr.thpanorama.com/articles/biologa/qu-es-la-fotlisis.html> (10.08.2022.)
- [28] Speight, J.G., Redox Transformations, Reaction Mechanisms in Environmental Engineering, USA, 2018.
- [29] <https://www.igi-global.com/dictionary/fenton-process/79155> (10.08.2022.)
- [30] Marić, T., Starenje fotokatalizatora na temelju titan(IV) oksida i ugljikovih nanocijevi, Dipomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, 2020, Sisak.
- [31] Ameta, C., S., Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology, Academic Press, Nagpur, 2018.
- [32] Das, S., Dash, H., Microbial Biodegradation and Bioremediation: Techniques and Case Studies for Environmental Pollution, Elsevier, New Delhi, 2021.
- [33] Arpan N., Niro S., Nanostructured Materials for Visible Light Photocatalysis, Elsevier, Vellore, 2022.
- [34] <https://www.safecosmetics.org/get-the-facts/chemicals-of-concern/titanium-dioxide-2/> (17.08.2022.)
- [35] Yam, F., K., Albetran, H., M., Nanostructured Titanium Dioxide in Photocatalysis, Jenny Stanford Publishing, Singapore, 2021.
- [36] <https://www.byk-instruments.com/en/raw-material-titanium-dioxide> (20.08.2022.)
- [37] <https://www.innovativecomposite.com/what-is-carbon-fiber/> (20.08.2022.)
- [38] <https://booksc.org/book/62620868/84eb00> (20.08.2022.)
- [39] <https://izgradnja-kuce.info/popravak/sve-o-amplifikaciji-ugljinih-vlakana.html> (20.08.2022.)
- [40] <https://www.cancer.org/healthy/cancer-causes/radiation-exposure/uv-radiation.html> (24.08.2022.)

[41] Blaustein, A., R., Ultraviolet Radiation, Encyclopedia of Biodiversity, Academic Press, USA, 2013.

[42] <https://eyescreen.cordlifetech.com/ultraviolet-radiation-harmful-or-harmless>  
(25.08.2022.)

[43] Akpan, U.G., Hameed, B.H., The advancements in sol–gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts, Applied Catalysis A: General, Elsevier, Malaysia, 2010.

[44] Ward, D., A., Ko, E., I., Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method, American Chemical Society, Pennsylvania, 1995.

[45] Kolenić, M., Optimiranje uvjeta izvlačenja prozirnih prevlaka iz sola, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2016.

[46] Kifler, L., Priprava ZnO nanočestica sol – gel postupkom, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.

# ŽIVOTOPIS

## OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Kristijan Liščinski  
Adresa: Josipa Kozarca 30, 44322 Lipovljani  
Država: Hrvatska  
Mobilni telefon: (+385) 97/743-6401  
E-mail: [kristijanlnsk65@gmail.com](mailto:kristijanlnsk65@gmail.com)  
Datum i mjesto rođenja: 24.12.1997. Sisak

## OBRAZOVANJE:

Vrijeme: 2013 – 2017  
Tehnička škola Kutina  
Ul. Hrvatskih Branitelja 6  
44320 Kutina  
Strukovna kvalifikacija/zanimanje: Tehničar za računalstvo.  
Opis: tijekom školovanja sudjelovao sam na projektu „SOELA“, izradba solarnog auta te rad na projektu „BALLON STELLAR“

Vrijeme: 2017.-2020.  
Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, Aleja narodnih heroja 3  
-preddiplomski studij-  
Stečen akademski naziv: Sveučilišni prvostupnik inženjer metalurgije, smjer „Industrijska ekologija“ (univ.bacc.ing.met)

Vrijeme: 2020.-trenutno  
Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, Aleja narodnih heroja 3,  
-diplomski studij-

## RADNO ISKUSTVO

ALMOS Kutina d.o.o.  
-student servis-  
Vrijeme: 6.2022- 10.2022.  
Opis posla: obrada aluminijskih odljevaka ručnim, automatskim ili poluautomatskim alatom

## DODATNA ZNANJA:

Strani jezici: Engleski jezik

## VOZAČKA DOZVOLA:

B kategorija

## OSTALE SPOSOBNOSTI:

Popravljam i dijagnosticiram neispravne elektroničke uređaje. Osnovno znanje korištenja Arduino projekata. Odlično sam upoznat primjenom Interneta, rada na računalu i MS Office paketa. Posjedujem osnovna znanja programiranja "C" jezika.