Fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline s imobiliziranim TiO2

Štrk, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:268543

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana Štrk

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, listopad 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ana Štrk

FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA SALICILNE KISELINE S IMOBILIZIRANIM TiO_2

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof.dr.sc. Sanja Papić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Sanja Papić

doc. dr. sc. Ivan Brnardić

dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, listopad 2015.

Diplomski rad je izrađen na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu.

...

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Papić na stručnom vodstvu, korisnim savjetima, velikoj potpori i pomoći, a ponajviše strpljivosti i susretljivosti tijekom izrade ovoga rada. Hvala na motivaciji i prenesenom znanju tijekom čitavog diplomskog studija. Velika hvala na prijateljskom odnosu i suradnji općenito.

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Ivanu Brnardiću na susretljivosti i stručnom vodstvu prilikom izvođenja eksperimentalnih ispitivanja te pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se i kolegama sa Kemijskog Instituta u Ljubljani na pomoći i prenesenom znanju tijekom vremena provedenog s njima.

...

Na kraju veliko hvala mojim kolegama sa fakulteta bez kojih ovo studiranje ne bi bilo tako uzbudljivo i zanimljivo.

...

SAŽETAK

Fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline s imobiliziranim TiO_2

U ovom radu proučavana je fotokatalitička aktivnost titan dioksida, TiO_2, za razgradnju salicilne kiseline kao modelnog aromatskog onečišćivala u vodi. Korišten je fotokatalizator TiO_2 suspendiran u otopini salicilne kiseline i imobiliziran na mrežice od staklenih vlakana. Sol-gel sintezom pripravljena je TiO_2 suspenzija korištena za nanošenje TiO_2 na staklene mrežice. Fotokatalitički eksperimenti provedeni su u šaržnom anularnom reaktoru s magnetskim miješanjem u kojem je proveden eksperiment sa suspendiranim fotokatalizatorom i u četvrtastom, šaržnom reaktoru s recirkulacijom u kojem su provedeni eksperimenti s imobiliziranim fotokatalizatorom u dva različita volumena otopine salicilne kiseline. Kao izvor svjetlosnog zračenja korištena je lampa koja imitira UV-A zračenje. Uspješnost nanošenja fotokatalizatora na staklene mrežice potvrđena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM/EDS analiza), dok je stupanj razgradnje salicilne kiseline određen mjerenjem koncentracije SA primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC). Postignuta je razgradnja salicilne kiseline u 100 ml otopine koncentracije 0,2 mM od 9,2 % za 60 min i 19,6 % za 180 min s imobiliziranim TiO_2 (0,03 g) te od 36 % sa suspendiranim TiO_2 (0,10 g) za 60 min. Ustanovljena je podjednaka aktivnost imobiliziranog TiO_2 u provedena tri fotokatalitička ciklusa.

Ključne riječi: *fotokataliza, imobilizacija TiO_2, salicilna kiselina, sol-gel, ultraljubičasto zračenje*

SUMMARY

Photocatalytic degradation of salicylic acid with immobilized TiO_2

The aim of this study was to investigate photocatalytic activity of titanium dioxide, TiO_2, for the degradation of the salicylic acid as a model aromatic pollutant in water. Photocatalyst TiO_2 was used suspended in a solution of salicylic acid and immobilized on fiberglass meshes. The TiO_2 suspension was prepaired by a sol-gel synthesis and used for applying TiO_2 to a fiberglass meshes. Photocatalytic experiments were conducted in batch annular reactor with magnetic stirring (experiment with suspended photocatalyst), and in rectangular, batch reactor with the recirculation (experiments with immobilized photocatalyst) in two different solution volume of salicylic acid. Lamp that emmiting the UV-A solar radiation was used as a source of radiation. Scanning Electron Microscopy (SEM / EDS analysis) confirmed the success of applying photocatalyst on the fiberglass meshes, and degree of degradation of the salicylic acid was determined by measuring the concentration of SA using High Performance Liquid Chromatography, HPLC. Degradation of the salicylic acid in 100 ml of solution concentration of 0,2 mM achieved 9,2 % for 60 min, and 19,6 % for 180 min with immobilized TiO_2 (0,03 g), and 36 % with suspended TiO_2 (0,10 g) for 60 min. It was established that activity of immobilized TiO_2 was equal in conducted three photocatalytic cycles.

Key words: *photocatalysis, immobilization of TiO_2, salicylic acid, sol-gel, ultraviolet radiation*

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 3

2.1. Napredni oksidacijski procesi 3

2.2. Teorijske osnove fotokatalize 4

2.3. Heterogena fotokataliza 6

2.4. Fotokatalitičko pročišćavanje pitkih i otpadnih voda 8

2.5. UV zračenje 9

2.6. Salicilna kiselina 10

2.7. Titan dioksid (TiO_2) 11

2.8. Fotokataliza sa suspendiranim i imobiliziranim TiO_2 12

2.9. Primjeri imobilizacije TiO_2 na različite čvrste nosače 13

2.10. Sol-gel postupak 21

2.11. Elektronska mikroskopija 22

2.11.1. Transmisijski elektronski mikroskop 23

2.11.2. Pretražni elektronski mikroskop 24

3. EKSPERIMENTALNI DIO 25

3.1. Kemikalije 25

3.2. Instrumenti 25

3.3. Priprava otopine salicilne kiseline 27

3.4. Imobilizacija TiO_2 na mrežice od staklenih vlakana 28

3.5. Fotoreaktori 30

3.6. Postupak fotokatalitičkih eksperimenata 31

3.6.1. Fotokataliza s imobiliziranim TiO_2 31

3.6.2. Fotokataliza sa suspendiranim TiO_2 31

4. REZULTATI I RASPRAVA 32

4.1. Spektrofotometrijska analiza staklene mrežice 32

4.2. Mikroskopska analiza površine staklene mrežice 33

4.3. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti imobiliziranog TiO_2 39
4.4. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti sa suspendiranim TiO_2 42

5. ZAKLJUČCI 44

6. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA 45

7. LITERATURA 48

8. ŽIVOTOPIS 50

1. UVOD

Heterogena fotokataliza i fotokataliza općenito privukla je veliki interes posljednih godina u zaštiti okoliša, uglavnom za obradu otpadnih voda i onečišćenog zraka, kao metoda tzv. samočišćenja površina (engl. self-cleaning of surfaces), kao i s obzirom na potencijalnu primjenu u medicini te u pretvorbi energije. Zbog brzog industrijskog razvitka važnost razgradnje i mineralizacije organskih onečiščavala u otpadnim vodama i zraku počela je eksponencijalno rasti.[1]

Iznimno važno područje primjene fotokatalize je uklanjanje onečišćujućih tvari iz vode. Prema dosadašnjim saznanjima postoje velike mogućnosti poboljšanja svojstava postojećih fotokatalizatora, što je moguće postići na različite načine: primjenom različitih metoda pripreme (npr. solvotermička, sol-gel i mikroemulzijska metoda, elektrokemijska sinteza i druge metode), optimiranjem parametara pripreme, modificiranjem sastava i površine fotokatalizatora dodatnim postupcima, predobradom fotokatalizatora (npr. postupcima sulfatiranja, redukcije vodikom te halogeniranjem), aktivacijom površine fotokatalizatora kemisorpcijom ili fizisorpcijom boja i metalnih kompleksa i sl.[2]

U znanstvenoj literaturi opisuju se različite izvedbe fotokatalizatora i fotoreaktora s obzirom na smještaj fotokatalizatora u reaktoru, prolaz reakcijske smjese kroz reaktor te smještaj izvora zračenja unutar ili izvan reaktora, a izbor odgovarajuće konfiguracije zavisi o reakcijskom sustavu na koji se primjenjuje. U praksi se najčešće primjenjuju dvije izvedbe fotoreaktora: fotoreaktor u kojem katalizator dolazi u obliku suspenzije i reaktor s imobiliziranim slojem fotokatalizatora u kojem fotokatalizator dolazu u obliku tankog filma. Fotokataliza se može odvijati pomoću poluvodiča kao što su TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, CdS i ZnS. Usprkos mnogim pokušajima pronalaženja „idealnog“ fotokatalizatora, titanijev dioksid (TiO_2) u anataznom obliku još uvijek je visoko na listi fotokatalizatora koji se najčešće primjenjuju u fotokatalizi.[3]

Prema dosadašnjim istraživanjima TiO_2 fotokatalizator pokazao se vrlo učinkovitim katalitičkim materijalom za razgradnju različitih organskih i anorganskih spojeva prisutnih u okolišu. Krajnji produkti fotokatalitičke razgradnje su CO_2 i H_2O. Upravo zbog toga i zbog jake oksidacijske moći, visokog stupnja mineralizacije i male toksičnosti, visoke

fotokatalitičke aktivnosti i kemijske i fotokemijske stabilnosti koristi se u tehnologijama za pročišćavanje otpadnih voda.[4,5]

TiO_2 fotokatalizator može se koristiti u vodenoj suspenziji ili imobiliziran na čvrste nosače. U obliku suspenzije dobiva veću važnost u području AOP-a (engl. Advanced Oxidation Process) za razgradnju toksičnih spojeva jer je kemijski inertan, stabilan, ima jaku oksidacijsku moć i veliku površinu dostupnu za redoks reakcije. Glavno tehničko ograničenje ove suspenzije je u osnovi naknadno uklanjanje katalizatora iz mulja što je dugotrajno i visoki su troškovi za učinkovito odvajanje.[1,6] Taj se problem može riješiti imobiliziranjem katalizatora na učinkovite nosače kao što su SiO_2, nehrđajući čelik, keramika, aktivni ugljen, staklo, zeoliti, aluminij, polimeri, itd. Provedena su mnoga istraživanja imobilizacije TiO_2 na različite inertne nosače. Ali dugotrajnost, cijena i recikliranje imobiliziranog sustava nisu uspješno riješeni.[7]

U ovom radu ispitana je fotokatalitička aktivnost TiO_2 imobiliziranog na staklene mrežice za razgradnju salicilne kiseline u vodenoj otopini. Sol-gel metodom pripravljena je TiO_2 suspenzija u koju su uranjane staklene mrežice koje su nakon obrade analizirane spektroskopskim i mikroskopskim metodama. Fotokatalitički eksperimenti, u tri uzastopna ciklusa, provedeni su u četvrtastom, šaržnom reaktoru s recirkulacijom. Imobilizirani TiO_2 bio je smješten na dnu fotoreaktora. Za usporedbu su provedeni i eksperimenti s TiO_2 u suspenziji u šaržnom anularnom fotoreaktoru s magnetskim miješanjejm. U oba reaktora korištena je UV-A lampa (365 nm, 8 W). U suspenziji je korišten komercijalni TiO_2 P25.

2. OPĆI DIO

2.1. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (engl. **A**dvanced **O**xidation **P**rocesses - AOPs) su procesi u kojima u različitim reakcijskim sustavima bez ili uz utjecaj energije (električne, mehaničke ili energije zračenja) dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala (·OH) koji imaju visok oksidacijski potencijal i mogu brzo oksidirati većinu složenih organskih spojeva u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Sve strožiji zakonski propisi nameću potrebu daljnjeg razvoja djelotvornih tehnologija i obrade rada, a sve veća pozornost posvećuje se naprednim oksidacijskim procesima. Ovim procesima uspješno se provodi razgradnja biološki toksičnih te različitih postojanih organskih onečišćivala, kao što su aromatski spojevi, pesticidi te hlapivi organski spojevi. Napredni oksidacijski procesi predstavljaju alternativu tradicionalnim metodama obrade otpadnih voda. Raznovrsnost naprednih oksidacijskih procesa je dodatno naglašena činjenicom da je stvaranje ·OH radikala omogućeno različitim mehanizmima, proširujući mogućnosti upotrebe same tehnologije. Najveća prednost AOP-a pred ostalim procesima obrade je u tome što nema ili gotovo nema nastajanja sekundarnog otpada prilikom razgradnje organskih onečišćivala u otpadnim vodama.[8] Ovisno o značajkama otpadne vode, mogu se primjenjivati samostalno ili kao dio integralnog procesa obrade voda. Napredni oksidacijski procesi koji se najčešće primjenjuju uključuju različite izvedbe procesa s obzirom na način njihovog provođenja:

a) procese koji se provode u prisutnosti UV zračenja (fotoliza),
b) procese koji se zasnivaju na primjeni ozona, O_3 (ozonoliza),
c) procese koji se zasnivaju na kombinaciji fotolize i ozonolize (UV/O_3),
d) fotokatalitičke procese s TiO_2 kao katalizatorom (UV/TiO_2),
e) fotokatalitičke procese s H_2O_2 kao oksidansom ($UV/TiO_2/H_2O_2$),
f) Fentonov proces $Fe(II)/H_2O_2$ u kojima je raspad H_2O_2 kataliziran željezovim ionima,
g) Fentonu slične procese ($Fe(III)/H_2O_2$, $Fe(0)/H_2O_2$) i dr.[9]

U tablici 1. prikazani su najčešći napredni oksidacijski procesi.

Tablica 1. Najzastupljeniji napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi				
Kemijski	**Fotokemijski**	**Fotokatalitički**	**Električni**	**Mehanički**
O_3, O_3/H_2O_2, Fe^{2+}/H_2O_2, Fe^{3+}/H_2O_2	UV/ H_2O_2, UV/O_3, UV/O_3, H_2O_2, UV/Fe^{2+}/H_2O_2, UV/Fe^{3+}/H_2O_2	UV/TiO_2, UV/ZnO	visokonaponsko električno pražnjenje (corona, glow)	UZV

2.2. Teorijske osnove fotokatalize [2]

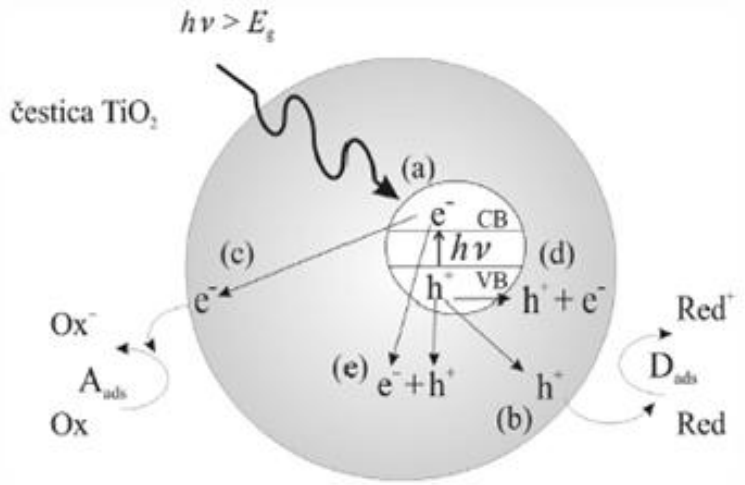
Pojam *fotokataliza* poznat je već dugi niz godina. Uveden je oko 1930. godine. U početku je ovaj pojam podrazumijevao ukupnost pojava vezanih uz fotokemiju i katalizu, a privlačio je pažnju samo usko specijaliziranih znanstvenika. Međutim, s vremenom je interes za prirodnu fotosintezu i kemijske metode postajao sve veći, što je olakšalo razumijevanje pojmova fotokemije i katalize te konačno dovelo do njihova proučavanja u različitim područjima kemije. Danas pojam fotokatalizator označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Fotokatalizator se regenerira nakon svakog ciklusa. Prema tome, fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori. Fotoreakcija ili kataliza fotokemijske reakcije označava povećanje učinkovitosti fotokemijskih reakcija zbog neposredne ekscitacije (pobude) fotokemijski aktivnih reaktanata (koji se lako adsorbiraju) reakcijom tih reaktanata s tvarima koje djeluju kao katalizatori (promotori) kemijskih pretvorbi spomenutih reaktanata.

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te su dvije vrpce odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe, a naziva se zabranjena zona, Eg. Pri sobnoj je temperaturi malo elektrona termički pobuđeno iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za

pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Određeni poluvodički materijali, npr. poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadni je E_g pri sobnoj temperaturi manji od 4 eV. Kada se poluvodički materijal, npr. TiO_2, izloži djelovanju fotona energije $h \cdot \upsilon$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča (npr. cca 3,2 eV za anatazni oblik TiO_2), elektron (e^-) se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, (h^+) :

$$(TiO_2) \xrightarrow{h\upsilon} e^-_{CB}\,(TiO_2) + h^+_{VB}\,(TiO_2) \qquad (1)$$

Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci (e^-_{CB}) i zaostale šupljine u valentnoj vrpci (h^+_{VB}) mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija uz oslobađanje energije. Na slici 1 dan je shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na TiO_2 katalizatoru.



Slika 1. Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2: (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

2.3. Heterogena fotokataliza[2]

Kada dođe do fotoekscitacije elektrona (slika 1a), nastali par $e^-_{CB} - h^+_{VB}$ može reagirati na razliličite načine. Može sudjelovati u prijenosu naboja na specije adsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič inertan, tj. kemijski neaktivan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa koji nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom. Prvi korak u heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima je nastajanje parova elektron–šupljina unutar poluvodiča. Elektron i šupljina mogu nakon ekscitacije reagirati na nekoliko načina: (1) rekombinacija uz oslobađanje topline, (2) nakon difuzije do površine poluvodiča fotogenerirani elektroni reagiraju s elektronakceptorima i (3) fotogenerirane šupljine reagiraju s elektrondonorima adsorbiranim na površini poluvodiča. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča. Na površini elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda) (slika 1c), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda) (slika 1b). Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. Vjerojatnost i brzina prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule. Dva su osnovna načina na koja mogu nastati hidroksilni radikali: reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini TiO_2:

$$h^+_{VB}\,(TiO_2) + H_2O\,(ads) \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}\,(ads) + H^+ \qquad (2)$$

$$h^+_{VB}\,(TiO_2) + HO^-\,(ads) \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}\,(ads) \qquad (3)$$

Molekularni kisik također može djelovati kao elektron-akceptor prilikom prijenosa elektrona:

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^- \qquad (4)$$

Nastali superoksidi mogu biti uključeni u sljedeće reakcije:

$$O_2^- + H^+ \rightarrow HO^{\bullet}_2 \qquad (5)$$

$$H^+ + O_2^- + HO^\bullet_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (6)$$

Fotolizom vodikova peroksida mogu nastati dodatni hidroksilni radikali. U razgradnji organskih spojeva hidroksilni je radikal primarni oksidans, a kisik u velikoj koncentraciji može spriječiti rekombinaciju parova elektron–šupljina. Razvijeni su brojni koncepti za uklanjanje toksičnih organskih i anorganskih onečiščivala iz vode i otpadne vode. Jedna od razvijenih i obećavajućih tehnologija je TiO_2 fotokataliza koja razgrađuje organske spojeve (onečišćavala) i konačni produkti su CO_2 i H_2O. Heterogena poluvodička fotokataliza uglavnom se zasniva na TiO_2, ali postoje i drugi poluvodički materijali koji se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori. U literaturi se navode dva osnovna mehanizma fotokatalitičkih reakcija. Prema jednom od pretpostavljenih mehanizama, šupljine valentne vrpce poluvodičkog katalizatora izravno reagiraju s organskim spojevima, a prema drugom mehanizmu organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površinu katalizatora. Na temelju provedenih istraživanja do fotokatalitičke oksidacije dolazi na površini poluvodiča (Langmuir-Hinshelwoodovi mehanistički modeli), a prema drugim tumačenjima pretpostavlja se da hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida, gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju (Eley-Ridealovovi mehanistički modeli). Heterogena fotokataliza pokazala se kao vrlo uspješna metoda u procesima razgradnje organskih onečišćivala u vodi i zraku.[2]

Najčešće testirani spojevi za razgradnju putem fotokatalize su fenoli, klorfenoli, pesticidi, herbicidi, benzeni, alkoholi, karboksilne kiseline, bojila, farmaceutici, humusne kiseline, organske kiseline i drugi. Fotokatalitički se mogu razgraditi na bezopasne produkte kao što su ugljikov dioksid, voda i jednostavne mineralne kiseline. Pritom je razgradnja spomenutih spojeva rezultat neselektivnog napada hidroksilnih radikala koji su vrlo jak oksidans. Provedena su mnoga istraživanja vezana uz praktičnu primjenu TiO_2 u sustavu za pročišćavanje vode. Jedan od nedostataka u korištenju TiO_2 kao fotokatalizatora je njegova spora sedimentacija nakon fotokatalitičkog procesa. Stoga su mnogi istraživači pokušali riješiti problem separacije TiO_2. Istraživana je imobilizacija TiO_2 čestica na neke nosače, kao što su SiO_2, aktivni ugljen, staklo, zeoliti, aluminij, polimeri, itd.[10,11]

Fotokataliza ima vrlo široku primjenu, a najznačajnija područja primjene odnose se na pročišćavanje zraka, obradu otpadnih voda, razgradnju neželjenih organskih i anorganskih

spojeva, uklanjanje metala u tragovima (iz voda) te razgradnju prirodnih organskih spojeva (npr. humusnih tvari). Velike su i mogućnosti primjene fotokatalize u obradi otpadnih voda. U otpadnim vodama mogu se nalaziti različiti teško razgradljivi postojani organski spojevi, teški metali te ulja. Uklanjanje metalnih iona, kao što su Ag(I), Cr(VI), Hg(II), Pt(II), koji predstavljaju izuzetno veliku opasnost za zdravlje ljudi, provodi se reakcijama redukcije pomoću generiranih elektrona u vodljivoj vrpci fotokatalizatora te se na taj način metalni ioni prevode u manje toksične ili netoksične tvari.[4]

2.4. Fotokatalitičko pročišćavanje pitkih i otpadnih voda[12]

Zbog neselektivnog napada hidroksilnih radikala koji nastaju u TiO_2 fotokatalitičkom procesu, može se razgraditi velik broj organskih spojeva i oksidirati razne anorganske anione. Široki spektar aniona (kao što su nitrati, sulfati, sulfiti ili cijanidi) može se vrlo lako oksidirati do bezopasnih ili manje toksičnih oblika. Elementi kao što su dušik, sumpor i fosfor (N, S, i P) podliježu oksidaciji sve do njihovog maksimalnog oksidacijskog stanja. Metali pronađeni u industrijskim, podzemnim i površinskim vodama predstavljaju ozbiljan problem. Njihova toksičnost ovisi o valentnom stanju. Poznato je da TiO_2 fotokataliza prevodi toksične metale u njihove manje toksične ili netoksične oblike. Ukoliko su metalni ioni prisutni u otpadnoj vodi, bit će reducirani elektronima generiranim u vodljivoj vrpci:

$$M^{n+} + n\, e^- \rightarrow M^0 \qquad (7)$$

Razgradnja organskih spojeva zasniva se na radikalskom mehanizmu napada na dvostruke C-C veze. Dearomatizacija spojeva, kao što su toluen, benzen i fenol, vrlo je brz postupak, čak i u prisutnosti Cl, NO_2 i OCH_3 na aromatskom prstenu. Alifatska veza na aromatskom prstenu lako puca, ali daljnja mineralizacija do CO_2 je vrlo spor proces, jer dolazi do nastajanja vrlo stabilnih intermedijera, kao što su acetatni ioni. Zbog velike stabilnosti triazinskog prstena mineralizacija herbicida ide do netoksične cijanurilne kiseline kao konačnog produkta.

Nadalje, TiO_2 fotokataliza ima snažan dezinfekcijski učinak na mikroorganizme. Zbog povećane uporabe antibiotika i otpornijih sojeva mikroorganizama uočena je potreba za razvojem alternativnih dezinfekcijskih sustava. Hidroksidni radikali uništavaju patogene mikroorganizme. TiO_2 fotokataliza inicijalno potiče reakcije peroksidacije nezasićenih fosfolipidnih komponenata lipidne membrane i time izaziva velike poremećaje u ćeliji, što

štetno utječe na osnovne funkcije te dovodi do smrti mikroorganizma. Također, dokazana je visoka sposobnost razgradnje i detoksikacije bioloških toksina, posebice cijanobakterijskih toksina u izvorima pitke vode pomoću TiO_2 katalizatora.

2.5. UV zračenje

UV zračenje primjenjuje se u različitim kemijskim procesima u kojima pod djelovanjem ultraljubičastih zraka nastaju slobodni radikali, koji predstavljaju jake oksidanse i omogućavaju visok stupanj razgradnje onečišćavala. UV zračenje može djelovati na organsku tvar prisutnu u vodi na dva različita načina: izravnom ili neizravnom fotolizom (npr. oksidacijom slobodnim radikalima). Ako se molekula (M) pobudi UV zračenjem, ona prelazi u stanje više energije, tj. pobuđeno stanje ($M^{\bullet}$). Razlika između energije osnovnog i pobuđenog stanja ovisi o absorbiranoj energiji hν (ν je frekvencija absorbiranog zračenja, h je Planckova konstanta). Molekula se u pobuđenom stanju zadržava vrlo kratko (10^{-9} – 10^{-8} s), nakon čega se vraća u osnovno stanje jednim od mogućih mehanizama (fluorescencija, fosforescencija) ili se razgrađuje dajući različite produkte. Jednostavan mehanizam fotokemijskog procesa može se opisati na sljedeći način: [9]

$$M + h\nu \xrightarrow{k_a} M^{\bullet} \quad (8)$$

$$M^{\bullet} \xrightarrow{k_b} M \quad (9)$$

$$M^{\bullet} \xrightarrow{k_c} \text{Produkti} \quad (10)$$

Ovaj tip zračenja prvobitno je primijenjen za dezinfekciju, budući da su Downes i Bount 1877. godine otkrili germicidno djelovanje sunčeva zračenja. Danas se UV zračenje najčešće upotrebljava za dezinfekciju vode, u svrhu inaktivacije patogena. Za dezinfekcijske i oksidacijske svrhe uglavnom se primjenjuje UV-C zračenje. Uglavnom se zračenje provodi pri valnoj duljini od 254 nm koju je moguće postići niskotlačnom živinom lampom (razvio ju

je Hewitt 1901. godine). Kasnija istraživanja upućivala su na činjenicu da zračenje vidljivom, infracrvenom i ultraljubičastom svjetlosti ima karakteristike istog elektromagnetskog zračenja, ali se razlikuju po svojoj frekvenciji, a kasnije je ustanovljeno i po pripadajućoj energiji. Tako UV zračenje sadrži energiju od 300 kJ Einstein^{-1} (UV-A zračenje 1 Einstein=1 mol fotona) pa sve do 1200 kJ Einstein^{-1} (vakuum UV). U tablici 2. prikazane su valne duljine i energije različitih tipova zračenja.[8]

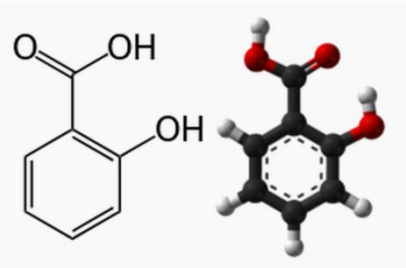
Tablica 2. Vrste zračenja i pripadajuća energija

Zračenje	Valna duljina, nm	Količina energije, kJ Einstein^{-1}
IC	>780	<155
VIS	780 – 400	155 – 300
UV-A	400 – 315	300 – 377
UV-B	315 – 280	377 – 425
UV-C	280 – 100	425 – 1198
VUV	200 – 100	598 – 1200

Zbog brojnih ograničenja danas se UV zračenje uglavnom primjenjuje u kombinaciji s drugim izvedbama naprednih oksidacijskih procesa.[9]

2.6. Salicilna kiselina

Salicilna kiselina (SA) ili orto-hidroksibenzojeva kiselina ($C_6H_4(OH)COOH$) je analgetički i antipiretički lijek. Riječ salicilna kiselina dolazi od latinske riječi "salix" što znači vrba. Kemijska struktura salicilne kiseline prikazana je na slici 2. Salicilna kiselina je kemijski slična aktivnoj komponenti aspirina (acetilsalicilna kiselina), te je primarna sirovina za dobivanje acetilsalicilne kiseline. Salicilna kiselina je pronađena u obliku estera u velikom broju biljaka, značajnije u zimzelenom lišću. Sintetski je dobivena zagrijavanjem natrijevog fenolata sa ugljičnim dioksidom pod tlakom te mikrobnom oksidacijom naftalena. Salicilna kiselina je bezbojna ili u obliku bijelih kristala te je slabo topljiva u vodi. Sintetski oblik je bijele boje, no pripravljen iz prirodnog metil salicilata može biti lagano rozog ili žutog obojenja.



Slika 2. Kemijska struktura salicilne kiseline

Salicilna kiselina najviše je prisutna u farmaceutskim i kozmetičkim proizvodima, a koristi se i za proizvodnju aspirina, kao intermedijer u proizvodnji bojila, kao inhibitor vulkanizacije i kao analitički reagens. Proizvodnja salicilne kiseline i njezina upotreba može rezultirati njenim ispuštanjem u okoliš. Salicilnu kiselinu moguće je fotokatalitičkom oksidacijom potpuno ili djelomično mineralizirati (razgraditi do CO_2 i H_2O). Prilikom razgradnje salicilna kiselina se raspada na nekoliko međuprodukata, katehol, rezorcinol, galnu kiselinu, fenol, benzojevu kiselinu te CO_2.[8]

2.7. Titan dioksid (TiO_2)

Titan dioksid (slika 3) je dobro poznat kao poluvodički fotokatalizator i primjenjuje se za pročišćavanje zraka, solarne energetske pretvorbe i pročišćavanje otpadnih voda, zbog svoje visoke fotokatalitičke aktivnosti, niske cijene, netoksičnosti i izvrsne svjetlosne stabilnosti. Titan dioksid je kemijski i biološki inertan, fotokatalitički stabilan materijal koji se relativno lako proizvodi i koristi. Učinkovito ubrzava reakcije, nije opasan po ljude ni okoliš, a cijenom je pristupačan.[13] U konvencionalnom postupku obrade otpadnih voda, koriste se TiO_2 nanočestice u suspenziji, zbog velike slobodne površine iz čega proizlazi visoka fotokatalitička aktivnost. Ipak, da bi se filtracijom uklonio i reciklirao praškasti TiO_2 suspendiran u vodi povećavaju se troškovi i nastaje sekundarno onečišćenje, što je glavni ograničavajući faktor za praktičnu primjenu.[7] U prirodi se TiO_2 nalazi u tri različite alotropske modifikacije: rutil, anatas i brukit. Posljednji nije fotokatalitički aktivan. Anatazni oblik ima energiju zabranjene zone od 3,23 eV što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u UV dijelu spektra ($300 < \lambda < 390$ nm), a rutilni od 3,02 eV ($300 < \lambda < 411$ nm). Anatazni oblik je znatno aktivniji, dok rutilni oblik ima određene prednosti u odnosu na anatazni kao npr. činjenica da kod anataznog oblika pri valnim duljinama iznad 385 nm dolazi do deaktivacije odnosno pada aktivnosti. Najčešće korišteni materijali na bazi TiO_2 su nano- i

mikro- strukturirane čestice, koje imaju veliku specifičnu površinu, veliki volumen i veličinu pora. Time je povećana dostupnost površine kao i brzina prijenosa tvari kod adsorpcije organskih tvari. Komercijalni TiO_2 fotokatalizator koji se najčešće koristi je Evonik Aeroxide® P25 koji je smjesa anataznog i rutilnog kristalnog oblika TiO_2. Promjer čestica mu je 25 nm te ima specifičnu površinu od 50 m^2/g. Smanjenje veličina čestica do nanometarske skale rezultira povoljnim svojstvom smanjenja vanjske površine čestice, ali i rezultira aglomeracijom zbog jakih međučestičnih sila.[8,14]

Slika 3. Titan (IV) oksid

Zbog široke zabranjene zone TiO_2 fotokatalizator (anatazni i rutilni oblik) uglavnom apsorbira fotone UV-zračenja. Kako sunčeva svjetlost sadrži samo malu količinu UV zračenja, posljednjih godina se nastoji promijeniti prag apsorpcije TiO_2 (uglavnom anataza) iz UV područja prema vidljivom dijelu spektra. Ovi napori uključuju različite postupke, kao što su: dopiranje TiO_2 spojevima metala, uparivanje TiO_2 s bliskim poluvodičima, dopiranje TiO_2 kationima i anionima i dr. TiO_2 dopiran sa srebrom je novi fotokatalizator koji je još u razvoju. Njegova prednost je bolja fotokatalitička aktivnost pri zračenju u vidljivom području.[8]

2.8. Fotokataliza sa suspendiranim i imobiliziranim TiO_2

U novije vrijeme proveden je veliki broj istraživanja naprednih oksidacijskih procesa (engl. Advanced Oxidation Process - AOP) među kojima i heterogene fotokatalize za razgradnju toksičnih spojeva. Mehanizam AOP-a karakterizira stvaranje vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala ($^{\bullet}OH$) koji neselektivno mogu oksidirati velik broj nerazgradnih organskih spojeva. TiO_2 fotokatalizator može se koristiti u suspenziji ili imobiliziran na čvrste

nosače. U obliku suspenzije dobiva veću važnost u području AOP za razgradnju toksičnih spojeva jer je kemijski inertan, stabilan, ima jaku oksidacijsku moć i veliku površinu dostupnu za redoks reakcije. Glavno tehničko ograničenje ove suspenzije je u osnovi naknadno uklanjanje katalizatora iz mulja što je dugotrajno te visoki troškovi za učinkovito odvajanje.[1,6] Taj se problem može riješiti imobiliziranjem katalizatora na učinkovite nosače kao što su SiO_2, nehrđajući čelik, keramika, aktivni ugljen, staklo, zeoliti, aluminij, polimeri, itd. Provedena su mnoga istraživanja imobilizacije TiO_2 na različite inertne nosače. Ali dugotrajnost, cijena i recikliranje imobiliziranog sustava nisu uspješno riješeni. Također, inertnost nosača je jedan od glavnih problema, koji nije naglašen.[6,10]

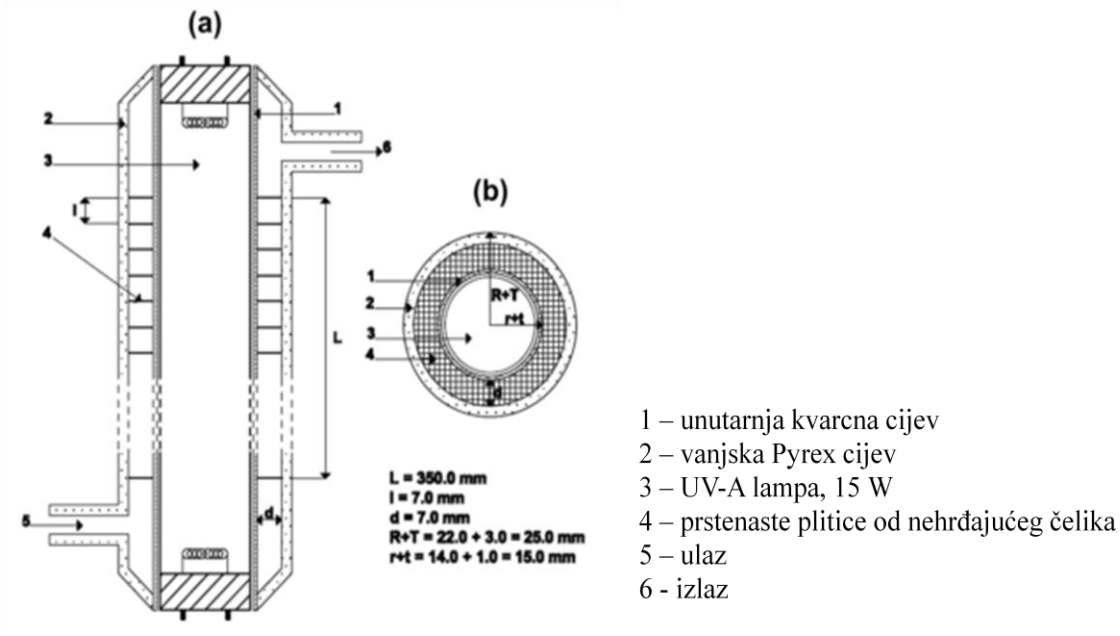
Za industrijsku primjenu, od fotokatalizatora se očekuje da se može reciklirati i upotrijebiti za više ciklusa. Kao posljedica toga, potrebne su jake interakcije između podloge i TiO_2 nanočestica kako bi se izbjegao gubitak TiO_2 nanočestica tijekom dugotrajnog procesa recikliranja. Smatra se kako je kemijska veza najbolji način da se nanočestice TiO_2 vežu na supstrat. Stoga, kako učinkovito imobilizirati TiO_2 nanočestice putem kemijske veze i zadržati visoku fotokatalitičku aktivnost u uporabi za više ciklusa postalo je predmet mnogih istraživanja.[7]

2.9. Primjeri imobilizacije TiO_2 na različite čvrste nosače

a) *Imobilizacija TiO_2 na nehrđajući čelik* [15]

Pedeset prstenova-plitica od nehrđajućeg čelika korištene su kao nosači za titan dioksid (TiO_2) i smještene su horizontalno u prstenast prostor duž kolone fotoreaktora (slika 4).

Glavni dio reaktora čine dvije koncentrične kolone od kvarcnog i Pyrex stakla postavljene kao unutarnje i vanjske cijevi, dok je UV-A lampa (15W) postavljena unutar prostora kolone od kvarca. Karakterizacija nanešenog TiO_2 temeljena je na najčešćim analitičkim metodama: rentgenska difrakcija, XRD, pretražna elektronska mikroskopija, SEM i Brunauer-Emmett-Teller, BET. Korištena je otopina početne koncentracije fenola od 0.5, 1.0 i 1.5 mM u ukupnom volumenu od 600 ml, sa šaržnom recirkulacijom pomoću peristaltičke pumpe. Testna otopina cirkulirala je između fotoreaktora sa 300 ml kapaciteta i spremnika s plaštom. Protok recirkulacije bio je 50 i 100 ml/min. Aeracija u spremniku otopine izvedena je pomoću zračne pumpe (2 l/min). Kontrolirana je temperatura sustava (15, 25 i 35 °C) koristeći termostatiranu vodu šaržnom cirkulacijom kroz plašt.



Slika 4. Shema fotoreaktora; (a) okomit i (b) horizontalan presjek

Postignuta je razgradnja fenola u osmosatnom reakcijskom vremenu od 91 % za inicijalnu koncentraciju fenola od 0.5 mM.

TiO_2 suspenzija pripremljena je dodatkom praha TiO_2 u čisti etanol koji je bio bazni medij suspenzije, te je nakon toga dodana razrijeđena nitratna kiselina da osigura potrebnu kiselost (pH 3,5) kako bi se prah TiO_2 pravilno dispergirao. Zatim je otopina miješana 15 min pod ultrazvukom da bi se razdvojile flokule nanočestica TiO_2. Pripremljeni i oprani sitasti prstenovi od nehrđajučeg čelika urone se u pripravljenu suspenziju TiO_2 i suše, tj. potrebno je propuhati zrakom jednu po jednu da se dobiju jedinstveni premazi. Onda se prevučene pločice čelika žare i kalciniraju na 350 °C 30 min. Temperatura se povećava i zatim smanjuje po 10 °C/min kako bi se izbjegao temperaturni šok koji može uzrokovati slabu adhezivnost i pucanje. Kada se katalizator ohladio, opran je deioniziranom vodom da se uklone čestice TiO_2 koje se nisu primile za nosač i onda se suše u peći još 2 h.

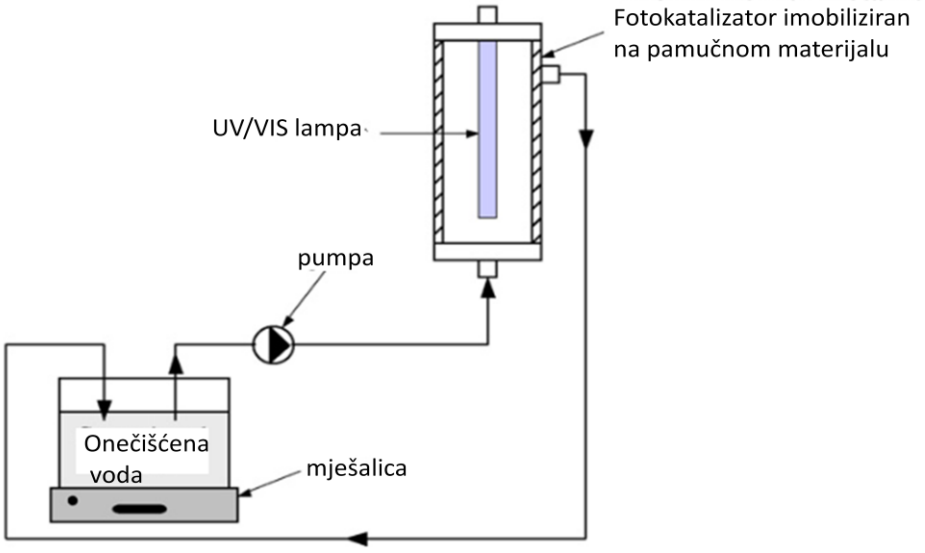
Proučavana je kinetika degradacije fenola i analiza podataka je pokazala podudaranje sa Langmuir-Hinshelwood-ovim modelom. Rezultati temperaturne ovisnosti reakcije pokazali su pojavu dvostupnjevite reakcije sa nižom energijom aktivacije druge reakcije. U temperaturnom rasponu od 15 do 25 °C fenol se razgrađuje u međuprodukte brže nego u rasponu od 25-35 °C. Masa nanesenog TiO_2 određena je vaganjem prstenova prije i nakon imobilizacije. Rezultati mjerenja vaganjem ukupne mase TiO_2 na nehrđajućem čeliku prije i nakon fotokatalitičke degradacije pokazali su neznatnu promjenu mase u experimentu (1.105 i

1.050 g). Opaženo je da je potpuno nestao fenol tijekom 6 sati, a KPK vrijednost smanjena na manje od 5% u odnosu na početnu vrijednost.

SEM slike pokazale su kako je na ovaj način imobilizacije raspored nanesenih TiO_2 nanočestica na površinu nosača jednolik. Rezultati BET analize pokazali su zadovoljavajuću specifičnu površinu za pripremu katalizatora. Tako je zaključeno da je postupak imobilizacije TiO_2 na sitastim pliticama od nehrđajućeg čelika prikladan.

b) *Imobilizacija TiO_2 i Fe-C-TiO_2 fotokatalizatora na pamučni materijal* [10]

Fotokatalizatori TiO_2 i Fe-C-TiO_2 su imobilizirani na pamučni materijal, i koristili se u protočnom fotokatalitičkom reaktoru za razgradnju fenola. Pamuk je upotrebljen kao nosač za fotokatalizator, jer se lako može skinuti i zamijeniti u reaktoru, što olakšava izvedbu fotokatalitičkog procesa. Suspenzija TiO_2 pripravljena je u vodenoj otopini natrijevog silikata (Na_2SiO_3). Fotokatalizator Fe-C-TiO_2 je pripremljen modifikacijom TiO_2 s FeC_2O_4 mehaničkim miješanjem u omjeru mase 10:1, te zagrijavanjem u argonu na 500 °C tijekom 1 h. Zatim su ove homogene smjese prenesene pomoću četke na pamučni materijal veličine 19 cm x 24 cm koji je sušen preko noći. lmobilizirani fotokatalizator umetnut je unutar reaktora (slika 5). Višak imobiliziranog fotokatalizatora ispran je vodom kroz reaktor prije fotokatalize, tako da je samo tanki sloj fotokatalizatora ostao na pamučnom materijalu.



Slika 5. Shema protočnog fotoreaktora sa imobiliziranim fotokatalizatorom na pamučnom materijalu

Uočeno je da je Fe-C-TiO_2 fotokatalizator bolje učvršćen na pamučni materijal od TiO_2. Imobilizirani fotokatalizator korišten je za razgradnju fenola u nekoliko ciklusa, sa i bez dodatka H_2O_2.

Može se usporediti djelotvornost razgradnje fenola u oba ciklusa, TiO_2 i Fe-C-TiO_2, oko 50-60% fenola se razgradi nakon 5 sati UV/VIS zračenjem. Brzo smanjenje koncentracije fenola na početku može biti uzrokovano adsorpcijom fenola na površini fotokatalizatora, međutim konačni iznos razgradnje fenola nakon 5 sati UV/VIS zračenjem je isti u oba ciklusa. Uočena je bolja razgradnja fenola na Fe-C-TiO_2 fotokatalizatoru, gdje se preko 90% fenola razgradi nakon 5 sati sa stupnjem mineralizacije od 50%. Korištenjem imobiliziranog TiO_2 fotokatalizatora fenol je razgrađen 70-80% nakon 5 sati, međutim mineralizacijski stupanj je bio vrlo nizak, oko 20%.

Korišten je cilindrični reaktor s duljinom od oko 29,5 cm i promjera 6,8 cm. Živina UV/VIS lampa se nalazi unutar reaktora, u centru. Lampa emitira UV/VIS svjetlo u rasponu od 250-800 nm, s maksimumom na 254, 436 i 546 nm. Fotokatalizator je pričvršćen na stijenke reaktora. Otopina fenola recirkulira između spremnika i fotoreaktora pomoću peristaltičke pumpe; ulazi na dnu i izlazi na vrhu reaktora.. Brzina cirkulacije je 13,32 l/h za 1,3 l otopine fenola koncentracije 0,03 g/l. Volumen otopine unutar reaktora približno je 1 l. Svaki put nakon učvršćivanja imobiliziranog pamučnog materijala, reaktor se ispere s vodom da se ukloni suvišak fotokatalizatora.

c) *Imobilizacija TiO_2 na cementne kuglice* [6]

Istraživanje predstavlja zapažanja o uporabi cementnih kuglica za imobilizaciju TiO_2 za razgradnju herbicida izoproturona (IPU). Imobiliziran sustav je bio učinkovit za degradaciju i mineralizaciju herbicida za trideset kontinuiranih ciklusa bez gubitka njegove trajnosti. Cementne kuglice s prosječnim promjerom od 1,0 do 2,5 cm obložene su sa TiO_2 s disperzijom kuglica u suspenziji TiO_2 dok nije postignuta uniformnost premaza. Kuglice se suše u sušioniku na 110 °C dok višak vode ne ispari, te se dalje kalciniraju pri 400 ° C u peći tokom 2 sata. Ciklus se ponavlja dva puta za dobivanje ujednačenog i stabilnog sloja katalizatora. Kuglice se isperu vodom nakon svakog ciklusa da se uklone slabo vezane čestice katalizatora.

Fotokatalitički eksperimenti provedeni su u šaržnom reaktoru napravljenom od borosilikatnog stakla 16 cm promjera i 5,2 cm visine s kapacitetom 1200 ml. Ovaj stakleni reaktor stavljen je

u drvenu komoru dimenzija 1,37 x 0,9 x 1,0 m u kojoj su UV lampe (36 W, 365 nm) pričvršćene na unutarnjoj strani krova drvenog reaktora. Proučavan je utjecaj broja premaza TiO_2 na cementrne kuglice. Ustanovljeno je da je degradacija 65 % ako je zrno prevučeno jednom. Ako se broj premaza katalizatora poveća do 2 ili 4 puta, degradacija herbicida stabilizira se nakon drugog prevlačenja pa je takva sve do 4 prevlačenja (degradacija je blizu 90 % u svim slučajevima nakon 5 sati reakcije). Iznad određene debljine katalizatora, daljnje povećanje broja oblaganja katalizatora čestice su slabo vezane i podložne su odvajanju sa imobilizirane površine. Optimalni uvijeti za degradaciju herbicida IPU postignuti su kada je cementno zrno promjera 1,5 cm obloženo dva puta sa titan dioksidom i kalcinirano pri 400 °C.

d) *Imobilizacija TiO_2 nanočestica na polimernu podlogu* [7]

TiO_2 nanočestice imobilizirane su na polivinil alkohol (PVA) metodom lijevanja otopine u kombinaciji s metodom termičke obrade. Bojilo metil oranž (MO) je korišteno kao onečišćujuća tvar za ocjenu i usporedbu fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 suspenzije i PVA / TiO_2 hibridnih filmova.

PVA / TiO_2 hibridni filmovi su pripravljeni u sljedeća dva koraka: lijevanjem otopine i termičkom obradom.

- Lijevanje otopine - TiO_2 nanočestice najprije se dispergiraju u deioniziranoj vodi pod ultrazvukom kroz 2 sata. Doda se PVA u TiO_2 suspenziju, nakon čega slijedi miješanje na 95 °C tijekom 1 sata. Zatim se PVA / TiO_2 / H_2O smjesa neprekidno miješa na 60 °C tijekom 3 sata. Nakon toga, tikvica sa smjesom odstoji kako bi se uklonili mjehurići zraka, te se otopina ohladi na sobnu temperaturu. Nastala viskozna otopina bez mjehurića je lijevana na čistu staklenu ploču da bi se dobio 1 cm debeli sloj. Otapalo ispari preko noći na sobnoj temperaturi. Pripravljeni su filmovi sa različitim težinskim omjerom TiO_2 / PVA.
- Termička obrada - regenerirani hibridni filmovi koji su izrezani u kvadrate dimenzija 20 mm × 20 mm termički su obrađeni pod vakuumom na različitim temperaturama i vremenima.

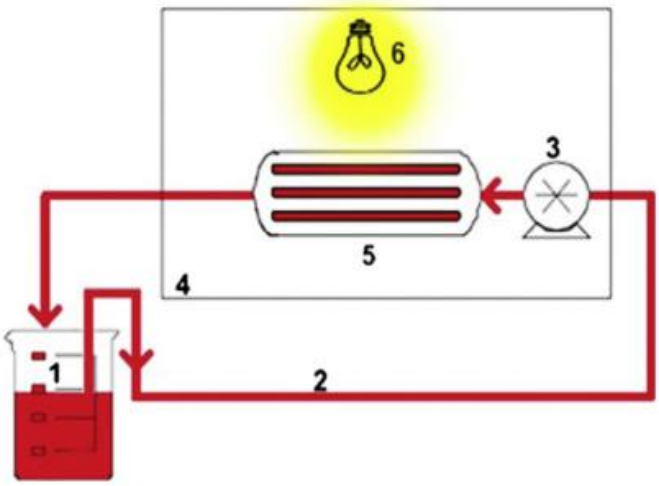
Morfologija hibridnih filmova promatrana je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Kemijska struktura uzoraka i interakcije između PVA i TiO_2 potvrđene su koristeći infracrvenu spektroskopiju Furierovim transformacijama (FTIR i ATR). Kristalna struktura

uzorka snimana je na diferencijalnom pretražnom kalorimetru (DSC). Preostala količina TiO_2 nanočestica u PVA / TiO_2 hibridnim filmovima nakon ponovljene fotokatalize ocijenjene su pomoću toplinske gravimetrijske analize (TGA) u atmosferi zraka. Fotokatalitička aktivnost uzorka filmova je procijenjena iz djelotvornosti razgradnje MO u vodenoj otopini s početnom koncentracijom od 15 mg/l.

Pripremljeni PVA / TiO_2 hibridni filmovi pokazuju visoku fotokatalitičku aktivnost i nakon više ciklusa fotokatalitičke razgradnje MO u vodenoj otopini. Rezultati su pokazali kako hibridni filmovi s 10 wt% TiO_2 obrađeni na temperaturi od 140 ° C u vremenu od 2 sata imaju najveću fotokatalitičku aktivnost. To se može pripisati Ti-O-C kemijskoj vezi između TiO_2 i PVA matrice koja je čvrsto vezala TiO_2 nanočestice za hibridni film. Ova metoda je prikladna za pripravu materijala s visokom fotokatalitičkom aktivnosti koji se može koristiti u više ciklusa što je vrlo važno za korištenje u industrijskoj obradi otpadnih voda.

e) *Imobilizacija TiO_2 nanočestica na staklene kuglice* [16]

U ovom istraživanju TiO_2 fotokatalizator (čisti i dopiran S i N) imobiliziran je na staklene kuglice, a njegova aktivnost procijenjena je na temelju djelotvornosti razgradnje organskog spoja. Fotoreaktor se sastoji od 3 cilindrične staklene cijevi, koja je ispunjena staklenim kuglicama (promjera 0,5 mm) na kojima je imobiliziran TiO_2 (slika 6).



Slika 6. Laboratorijski fotoreaktor sa fiksnim slojem: (1) čaša, (2) gumene cijevi, (3) peristaltička pumpa, (4) solarni prostor, (5) fotoreaktor s ogledalom, (6) lampa

TiO_2 suspenzija je dobivena hidrolizom tetrabutil orto titanata (TBOT) u kiselim uvjetima. U ovom postupku pomiješano je 2,5 mL TBOT, 10 ml etanola i 2,5 ml acetilacetona (acac). Acac koji djeluje kao sredstvo za tvorbu kelata u otopini, dodaje se da spriječi taloženje TBOT-a. Miješanjem magnetskom miješalicom 30 min dobije se bistra žuta otopina. Doda se 2 ml deionizirane vode u suspenziju i uzorak se miješa još 10 minuta. Dodavanjem koncentrirane HCl otopine osigura se kiselost, pH oko 1,8. Izvor dušika i sumpora je Tu(CH_4N_2S). Nakon miješanja tijekom 2 sata dobije se homogena otopina. Ovako pripremljena suspenzija služi za imobilizaciju TiO_2 na staklene kuglice. Za usporedbu aktivnosti, čisti TiO_2 i TiO_2 dopiran sumporom i dušikom pripravljeni su istim postupcima.

Prije oblaganja, kuglice se očiste deterdžentom i razrijeđenom klorovodičnom kiselinom, zatim se isperu sa deioniziranom vodom i osuše na 105 °C tijekom 2 sata. „Dip coating" tehnika koristi se za imobilizaciju TiO_2 na staklene kuglice. Nakon toga, suše se na 60 °C u sušioniku tijekom 4 h, a zatim kalciniraju pri 500 °C 1 sat.

200 ml otopine MO (koncentracije 7 mg/l) protječe fotoreaktorom s protokom od 1,2 ml/s. Imobilizirani TiO_2 fotokatalizator ponovno je korišten nekoliko puta s novom matičnom otopinom. Fiksni sloj fotoreaktora je ozračen UV/VIS lampom (400 W) koja imitira sunčevu svjetlost. Razmak između uzorka i izvora zračenja je 12 cm. Svi eksperimenti su provedeni tri puta. Veličina kristala i kristalna struktura pripremljenih filmova određena je na difraktometru (XRD), dok je površinska morfologija TiO_2 filmova određena pretražnom elektronskom spektroskopijom (SEM).

Ustanovljeno je da je metil oranž (MO) bolje razgrađen u uvjetima sunčevog zračenja s dopiranim S-N-TiO_2 fotokatalizatorom. Stupanj degradacije je iznosio 96 % nakon 3 sata.

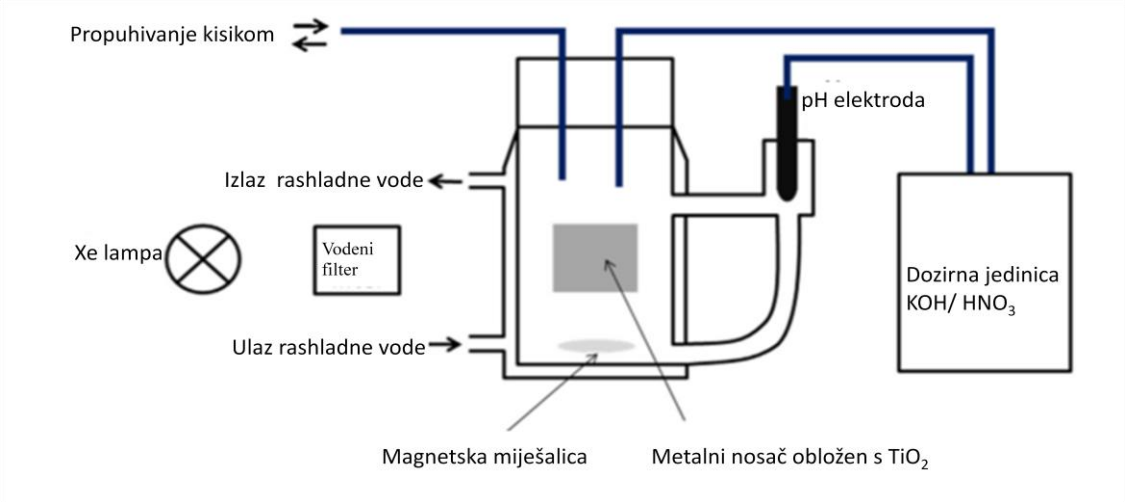
f) *TiO_2 imobiliziran na metalne podloge* [1]

Istražena je fotokatalitička aktivnost TiO_2 imobiliziranog na tri različite metalne podloge (nehrđajući čelik, bakar i titan) za razgradnju dikloroctene (DCA) i oksalne kiseline (OA). TiO_2 je imobiliziran na metalne podloge postupkom hladnog raspršivanja. Fotokatalitička aktivnost TiO_2 filomova na metalnim podlogama uspoređena je s aktivnošću TiO_2 u suspenziji. Pri tome je korišten komercijalni TiO_2 P25.

Hladno raspršivanje je relativno novi toplinski proces raspršivanja, koji omogućuje nanošenje premaza bez značajnog zagrijavanja sirovine praha. Stoga je moguće izbjeći fazu

transformacije iz anatasa u rutil hladnim raspršivanjem i tako sačuvati fotokatalitičku aktivnost anatasne faze. Taj proces omogućuje upotrebu metalnih podloga sa relativno malom masom, primjerice aluminija.

Ispitivanje fotokatalitičke razgradnje dikloroctene (DCA) i oksalne kiseline (OA) provedeno je u staklenom reaktoru, obavijenom rashladnim plaštem i uz stalno snažno miješanje. Korištena je Xe lampa (450 W). Između reaktora i lampe postavljen je filter da spriječi pregrijavanje otopine u reaktoru (slika 7).



Slika 7. Shema fotoreaktora s TiO_2 imobiliziranim na metalne nosače

Procesni parametri za hladno raspršivanje TiO_2 premaza je temperatura plina od 800 °C i tlak plina od 4 MPa. Podloge stoje na udaljenosti od 60 mm. Metalna podloga se temeljito ispere s deioniziranom vodom, osuši u struji zraka i ozrači se UV-A lampom 72 sata na horizontalnoj podlozi u atmosferskim uvjetima. Količina istaloženog TiO_2 na svakoj metalnoj podlozi je oko 20 g/m^2. Prednost TiO_2 filmova na metalnim podlogama su znatno manje količine TiO_2 prisutne u sustavu (20 g/m^2) u odnosu na koncentraciju TiO_2 od 2,5 g/l u suspenziji za fotokatalitičku razgradnju iste koncentracije OA.

Utvrđeno je da je OA učinkovitije fotokatalitički razgrađena (oko 70 %) od DCA (oko 25%). Učinkovitost TiO_2 čestica imobiliziranih na tri različita metalna nosača uspoređena je s onima za TiO_2 u vodenoj suspenziji. S gledišta iskorištenog fotokatalizatora, metalne podloge obložene s TiO_2 znatno su učinkovitije za razgradnju OA nego TiO_2 suspenzija (Evonik P25) koji sadrži puno više nanočestica fotokatalizatora. Nađeno je da su podloge od nehrđajućeg čelika i titana bolji materijali za fotokatalitičku primjenu u okolišu.

2.10. Sol-gel postupak[17]

Sol-gel postupak sastoji se od hidrolize i kondenzacije alkoksi derivata metala, pri čemu nastaje neprekinuta trodimenzijska (3D) metaloksidna mreža. Prva sol-gel sinteza silicijskog oksida opisana je već 1844., a glavni razvoj ovog postupka počinje nakon drugog svjetskog rata.

Silicijski alkoksidi, $Si(OR)_4$, gdje je R alifatski lanac, obično $–CH_3$ (tetrametoksisilan, TMOS) ili $–C_2H_5$ (tetraetoksisilan, TEOS) su zbog svoje stabilnosti, relativne jednostavnosti rukovanja i veće dostupnosti (poznati su već više od stoljeća i pol) najčešće upotrebljavane polazne tvari za sol-gel postupak.

Prvi korak sol-gel sinteze je hidroliza SiO–R veze (11), praćena kondenzacijom uz izdvajanje vode (12) ili alkohola (13):

$$\equiv Si–OR + H_2O \Leftrightarrow \equiv Si–OH + ROH \quad (71)$$

$$\equiv Si–OH + HO–Si\equiv \rightarrow H_2O + \equiv Si–O–Si\equiv \quad (12)$$

$$\equiv Si–OR + HO–Si\equiv \rightarrow ROH + \equiv Si–O–Si\equiv \quad (13)$$

Jednom kad reakcija hidrolize započne, sve tri reakcije teku usporedo do konačnog nastanka gela, tj. kontinuirane silicij-oksidne mreže kroz cijeli volumen otopine. Nastankom gela ne prekida se sol-gel proces, jer gel nastavlja stariti i granati se daljnjim stvaranjem Si–O–Si veza.

Istraživanje na hibridnim materijalima s polimernom matricom počelo je 1985. radom Wilkesove grupe na modifikaciji djelomice anorganskog polimera poli(dimetil-siloksana) (PDMS), $(–Si(CH_3)_2O–)_n$, jer se pretpostavilo da će sličnost građe njegovog glavnog Si–O–Si lanca onoj SiO_2 gela olakšati povezivanje dviju faza. Time se postiglo usporedno punjenje i „vulkanizacija“, tj. umreživanje tog elastomera, uz znatno poboljšanje mehaničkih svojstava. Otad se istraživanje proširilo na praktički sve vrste polimera, od elastomera preko plastomera

do duromera, s cijelom lepezom anorganskih modifikatora. Zahvaljujući brojnim mogućnostima kombiniranja organskih i anorganskih polaznih tvari i reakcija, mogu se pripraviti materijali najrazličitijih struktura, što je vrlo privlačno područje istraživanja. No u praksi je teško naći put do korisnog primjenskog materijala, a trošak potreban za ostvarenje poželjnih svojstava često priječi ostvarenje zanimljivih potencijala.

2.11. Elektronska mikroskopija[17]

Cilj je svake mikroskopije dobiti povećane slike predmeta sa što većom razlučivosti, koja se definira kao razmak između detalja koji se još mogu razlikovati, tj. razlučiti. Povećanje slike tako nije jedini čimbenik u mikroskopiji, jer ako visoko povećanje nije praćeno izrazitom razlučivošću, slike će biti bezvrijedne.

H. Busch je 1920-ih otkrio da osnosimetrično nehomogeno magnetsko polje može djelovati kao leća za elektronsko zračenje, analogno staklenoj leći za svjetlost. To se otkriće poklopilo s de Broglieovim opisom valne prirode tvari (1924), kojom je definirana valna duljina elektrona:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{14}$$

gdje je λ valna duljina elektrona, m njegova masa, v brzina, a h Planckova konstanta. Prema tome, valna duljina elektrona vrlo je mala i obratno proporcionalna njegovoj brzini. Elektroni se ubrzavaju prolaženjem kroz električno polje razlike potencijala U i tako postižu kinetičku energiju, E_k:

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 = Ue \tag{15}$$

gdje je e naboj elektrona, pa se valna duljina elektrona može povezati s tzv. naponom ubrzanja sljedećim izrazom:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mUe}} \tag{16}$$

Primjenom elektrona mjesto svjetlosti razlučivost mikroskopa se tako poboljšala do razine desetine nanometra, drugim riječima do razine atoma. Teorijski bi razlučivost mogla biti i 100 puta bolja, no zbog većih optičkih pogrešaka elektromagnetskih leća mora se rabiti manja

apertura čime se dobiva slabija razlučivost. Optičke pogreške zajedničke su optičkim i elektromagnetskim lećama, ali se ne mogu kompenzirati na isti način u oba slučaja.

Prema tome stvaraju li sliku elektroni koji prolaze kroz uzorak ili pak oni koji se odbijaju od njegove površine, razlikuju se transmisijski i pretražni elektronski mikroskopi (TEM i SEM).

2.11.1. *Transmisijski elektronski mikroskop*

Razvojem elektronske mikroskopije postignuta je masovna proizvodnja elektronskih mikroskopa 1950-ih, otkada se radi na povećanju razlučivosti i radnih napona. TEM daje sliku unutarnje građe materijala, ali kako se radi na vrlo tankim uzorcima ne može se dobiti dubinska slika. Primjena elektronske mikroskopije u proučavanju materijala napokon je omogućila izravno promatranje pojava koje su dotad bile samo teorijski opisane ili neizravno dokazivane: defekata rešetke, uklopaka druge faze, granica zrna i sl.

Klasični TEM omogućuje povećanja od oko 200 000 puta. Razlučivost koja se može postići ovisi o kontrastu, a viša je kad se razlučuju dvije usporedne linije nego dvije točke, što omogućuje izravno promatranje ekvidistantnih ploha kristalnih rešetaka. Kontrast se pak ne dobiva većinom apsorpcijom kako je slučaj u svjetlosnoj mikroskopiji, već zbog raspršenja elektrona na atomima uzorka. Kako atomi više atomske mase jače raspršuju elektrone, manje njih prolazi kroz otvor zaslona, pa su ta područja slike tamnija. Tako se uporabom užih objektnih zaslona postiže bolji kontrast, ali istodobno cijela slika postaje tamnija, jer se propušta manje ukupne „svjetlosti“. Isti utjecaj na kontrast i ukupno osvjetljenje slike ima i smanjivanje napona ubrzanja pri radu. Kontrast na slici uzrokuje i različita debljina uzorka, jer se elektroni znatnije raspršuju ako moraju prolaziti kroz deblji sloj.

Elektroni se gibaju na kristaličnim uzorcima na isti način kao rendgensko zračenje, što omogućuje difrakcijsku analizu na potpuno istim postavkama. Kako su kutovi difrakcije zbog male valne duljine elektrona vrlo mali, dovoljno je zakrenuti uzorak za nekoliko stupnjeva. Ta pojava omogućuje i snimanje uzoraka u tamnom polju, kada se na difrakcijskoj slici odabere i centrira difrakcijski maksimum koji odgovara određenoj orijentaciji kristala. Tada se na slici kao svijetli vide samo kristali koji su te orijentacije, tj. na kojima nastaje pozitivna interferencija upadnog elektronskog snopa.

Priprava je uzoraka za TEM ključna, jer da bi elektroni mogli proći kroz njega uzorak ne smije biti deblji od 200 nm, što je vjerojatno najsloženiji dio postupka u elektronskoj mikroskopiji.

2.11.2. *Pretražni elektronski mikroskop*

Već kasnih 1920-ih počelo se razmišljati o korištenju međudjelovanja elektronskog snopa s površinom uzorka da bi se dobile slike površine visoke razlučivosti. Prvi SEM konstruirao je M. von Ardenne već 1938., no razvoj je bio spor i prvi komercijalni mikroskopi pojavili su se tek na početku 1960-ih. Razvojem SEM-a poboljšana je razlučivost, no vjerojatno nikad neće biti bolja od 1 nm. Zbog toga se danas nastoji razviti specijalizirane tipove SEM-a, npr. nevakuumirani (engl. *enviromental*) SEM koji zahvaljujući diferencijalnom vakuumiranju omogućuje promatranje osjetljivih uzoraka, kao što su biološki ili oni koje sadržavaju vodu, pri atmosferskom tlaku.

SEM rabi fokusirani snop elektrona visoke energije koji sustavno prelazi preko površine uzorka. Pritom međudjelovanjem s uzorkom nastaju sekundarni elektroni nižih energija koji se detektiraju i prikazuju na ekranu koji radi poput televizora. Iscrtavanje slike na katodnoj cijevi ekrana sinkronizirano je s prelaženjem snopa preko uzorka, pa povećanje ovisi o površini uzorka koja se skenira. Elektroni s dijela uzorka koji je okrenut od detektora djelomično su zaklonjeni samim uzorkom, tako da je ta površina tamnija od one okrenute detektoru. Kako su sekundarni elektroni nižih energija, materijal lako resorbira sve osim onih koji dolaze s površine, pa SEM daje izvrsnu sliku površine, ali isključivo nje. Obratno od TEM-a, kod SEM-a atomi veće atomske mase daju više sekundarnih elektrona pa time i svjetliju sliku. Kontrast dodatno pojačava izraženija emisija elektrona s vrhova i rubova uzorka te s kosih površina koje daju razmjerno više elektrona. Osim vrlo dobre razlučivosti, prednost je SEM-a velika dubina polja pri svim povećanjima, koja je zahvaljujući malom aperturnom kutu nekoliko puta veća nego u optičkoj mikroskopiji.

Za stvaranje slike u SEM-u također se mogu rabiti elastično odbijeni elektroni (engl. *backscattered electrons*), koji izgube samo manji dio svoje izvorne energije međudjelovanjem s uzorkom. Takvi elektroni mogu „pobjeći“ i iz većih dubina uzorka i detektiraju se ako su usmjereni prema detektoru, pa time daju kontrast koji ovisi o atomskoj masi i obliku uzorka. Da se istodobno ne bi registrirali i sekundarni elektroni, s detektora se uklanja pozitivni naboj koji ih privlači.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada obuhvaća:

- pripravu TiO_2 suspenzije sol-gel metodom i njeno nanošenje na mrežice od staklenih vlakana,
- spektrofotometrijsku i mikroskopsku analizu površine staklenih mrežica s imobiliziranim TiO_2,
- određivanje fotokatalitičke aktivnosti suspendiranog i imobiliziranog TiO_2 u šaržnom reaktoru s izvorom UV-A zračenja. Fotokatalitička aktivnost ocijenjena je temeljem razgradnje salicilne kiseline u vodenoj otopini.

3.1. Kemikalije

Za provedbu fotokatalitičkih eksperimenata korištene su slijedeće kemikalije:

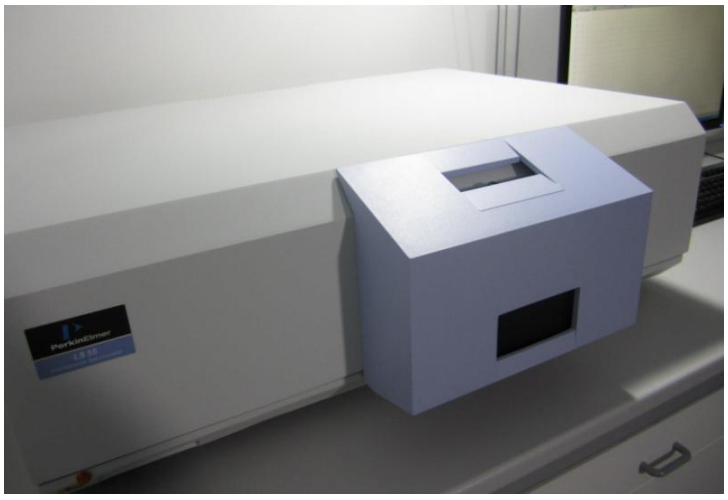
- Titanov dioksid (TiO_2 P25 Degussa), Evonik, Njemačka
- Salicilna ili 2-hidroksibenzojeva kiselina ($C_6H_4(OH)COOH$), Kemika, Hrvatska
- Octena kiselina (CH_3COOH), Kemika, Hrvatska
- Tetraetoksisilan (TEOS), Aldrich Chemicals, Njemačka
- Etanol p.a., 96%, Gram-mol, Hrvatska
- Klorovodična kiselina p.a., 37%, Kemika, Hrvatska

3.2. Instrumenti

- UV/VIS spektrofotometar Lambda 35, Perkin Elmer (Slika 8).

Slika 8. UV/VIS spektrofotometar

- Fluorescentni spektrofotometar, Perkin Elmer LS 55 (Slika 9)



Slika 9. Fluorescentni spektrofotometar

- HPLC , Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti, Shimadzu (Slika 10) sa:

  - UV–DAD, SPD–M10A_{VP} detektorom, Shimadzu
  - 5 µm, 25,0 cm x 4,6 mm C18 kolonom, Supelco Discovery
  - mobilna faza: binarni sustav (A) metanol i (B) pufer - metanol (H_3PO_4 : metanol = 1,5 : 50 (v/v) u 1L vode)

Slika 10. HPLC

- TOC-V_{CPN}, Analizator sadržaja ukupnog organskog ugljika, Shimadzu (Slika 11).

Slika 11. Instrument za mjerenje ukupnog organskog ugljika
(Total Organic Carbon Analyzer)

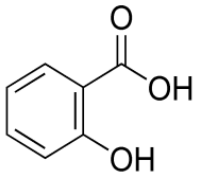
- SEM / EDS , Elektronsko pretražni mikroskop / energijsko disperzivni spektrometar, Tescan Vega TS 5136 MM , Bruker
- ultrazvučni homogenizator, Bandelin Sonopuls TT13
- magnetska mješalica IKA Werke-COMBIMAG RCT
- vaga
- peristaltička pumpa
- sušionik

3.3. Priprava otopine salicilne kiseline

U fotokatalitičkim eksperimentima praćena je razgradnja odabranog modelnog onečišćavala - salicilne kiseline (SA) ili 2 – hidroksibenzojeve kiseline. U tu svrhu pripravljena je otopina SA u destiliranoj vodi koncentracije 0,2 mM.

Karakteristike pripremljene otopine SA dane su u tablici 3.

Tablica 3. Karakteristike otopine salicilne kiseline (SA)

Kemijska struktura	c, mM	pH	λ_{max}, nm	TOC, mg/L
	0,2	4	300	18,5

3.4. Imobilizacija TiO_2 na mrežice od staklenih vlakana

Staklene mrežice izrezane su u pravokutnike dimenzija 2,5 x 17 cm što odgovara dimenzijama reaktora. Rubovi mrežica obrađeni su silikonskim akrilom da se spriječi razdvajanje vlakana.

Suspenzija TiO_2 pripravljena je prema slijedećem postupku:

Smjesi voda, etanol i TiO_2 dokapavana je HCl do pH 1,5 uz miješanje. Nakon podešavanja pH miješanje je nastavljeno 15 min nakon čega je provedena homogenizacija ultrazvukom 2 min (sonda snage 30 W, frekvencija 20 kHz). Nakon toga dodan je tetraetoksisilan (TEOS) i nastavljeno miješanje 1 h pri 50 °C.

U priređenu suspenziju uranjane su mrežice i sušene u sušioniku na 70 °C 15 min. Postupak uranjanja i sušenja ponavljan je 5 puta. Da bi se ispitala postojanost imobiliziranog TiO_2, staklene mrežice su stavljane 3 dana pod protočnu vodu, nakon čega su osušene na sobnoj temperaturi.

Čiste mrežice i mrežice s TiO_2 dobivene opisanim postupkom snimljene su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) uz EDS analizu. SEM je opremljen detektorom za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (EDS) za određivanje kemijskog sastava. Prethodno su mrežice učvršćene na nosač pomoću dvostrane samoljepljive vodljive ugljikove trake naparene slojem zlata-platine. Prisutnost i postojanost TiO_2 čestica na mrežicama je potvrđena EDS analizom. SEM/EDS analiza provedena je na Metalurškom Fakultetu u Sisku.

Staklene mrežice s TiO_2 prije i nakon fotokatalize snimljene su UV/VIS spektrofotometrom i fluorescentnim spektrofotometrom. Spektrofotometrijska istraživanja provedena su na Kemijskom institutu u Ljubljani.

Staklene mrežice vagane su prije i nakon imobilizacije TiO_2. Izračunato je (navedeno dolje) da je udio mase TiO_2 u imobiliziranom sloju 77,6 %.

Izračun mase TiO_2 u imobiliziranom sloju:

m(TEOS) = 1 g

M(TEOS) = 208,33 g/mol

$\underline{M(SiO_2) = 60,08\ g/mol}$

$M(TEOS)/M(SiO_2) = 0,2884$

$m(SiO_2) = 0,2884 * 1g = 0,2884\ g$

$m(TiO_2) = 1\ g$

m(uk) = 1 g + 0,2884 g = 1,2884 g

$W(TiO_2) = 100 * 1\ g/1,2884\ g = 77,6\%$

Nanesena masa TiO_2 = razlika mase mrežice prije i poslije nanošenja pomnožena s 0,776

Mase TiO_2 imobilizirane na staklene mrežice dane su u tablici 4.

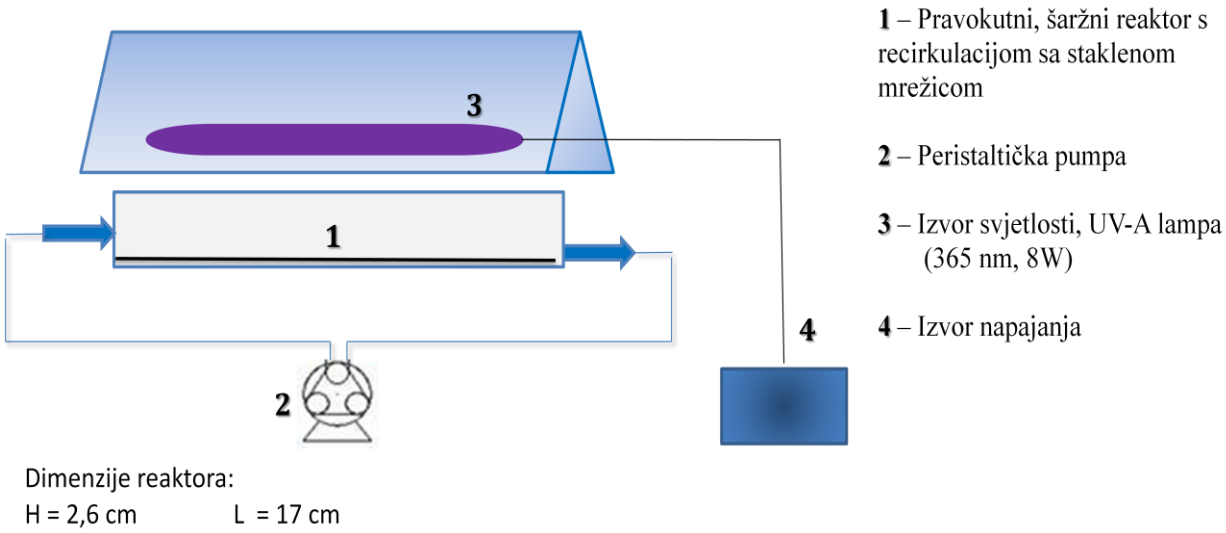
Tablica 4. Mase TiO_2 imobilizirane na staklene mrežice

Odvaga čiste mrežice, g	**Odvaga mrežice nakon imobilizacije, g**	**Masa nanešenog sloja, g**	**Masa imobiliziranog TiO_2, g**
7,4596	7,4963	0,0367	0,0285
7,3723	7,4115	0,0392	0,0304

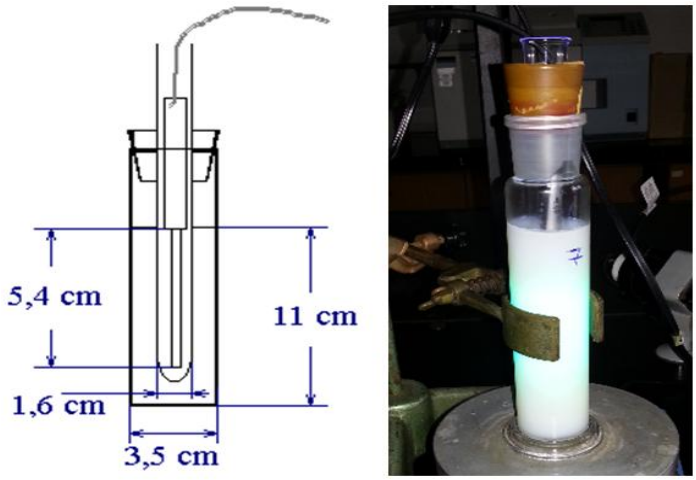
3.5. Fotoreaktori

Eksperimenti s TiO_2 fotokatalizatorom imobiliziranim na staklene mrežice provedeni su u šaržnom fotoreaktoru pravokutne geometrije s recirkulacijom. Izvor svjetlosnog zračenja (UV-A, 365 nm, 8 W) postavljen je otprilike 2 cm iznad reaktora. Reakcijska otopina salicilne kiseline recirkulirala je pomoću pumpe s protokom 30 ml/min. UV-A lampa duljine 10 cm natkrivena sjenilom od Al-lima ravnomjerno je osvjetljavala cijeli reaktorski prostor. Mrežica s imobiliziranim fotokatalizatorom postavljena je na dno reaktora.

Postavljanje eksperimenta prikazano je na slici 12.



Slika 12. Shema fotoreaktorskog sustava



Slika 13. Šaržni anularni reaktor

Eksperimenti s TiO_2 fotokatalizatorom u suspenziji provedeni su u šaržnom anularnom reaktoru (slika 13). Izvor svjetlosnog zračenja (UV-A, 365 nm, 8 W) postavljen je u kvarcnu kivetu u središte reaktora. Reakcijska otopina salicilne kiseline miješana je magnetskim miješalom.

3.6. Postupak fotokatalitičkih eksperimenata

3.6.1. Fotokataliza s imobiliziranim TiO_2

Na dno reaktora (slika 12) postavi se mrežica s TiO_2, doda se 200 ili 100 ml otopine 0,2 mM salicilne kiseline te se ostavi da 30 min recirkulira u mraku kako bi se uspostavila apsorpcijska ravnoteža. Nakon uzimanja 2 ml otopine SA uključen je izvor svjetlosti i reakcija nastavljena još 180 min. Uzorci su uzimani periodično svakih 30 min i analizirani HPLC i TOC. U eksperimentima pH otopine nije podešavan.

Proveden je i eksperiment bez fotokatalizatora da se ustanovi djelotvornost same fotolize. Eksperimenti s imobiliziranim TiO_2 na staklene mrežice provedeni su sa 100 ml i sa 200 ml otopine salicilne kiseline. S oba volumena imobilizirani fotokatalizator korišten je u 3 ciklusa.

U grafičkom prikazu c_0 označava početnu koncentraciju SA nakon adsorpcije kada je uključena UV-A lampa.

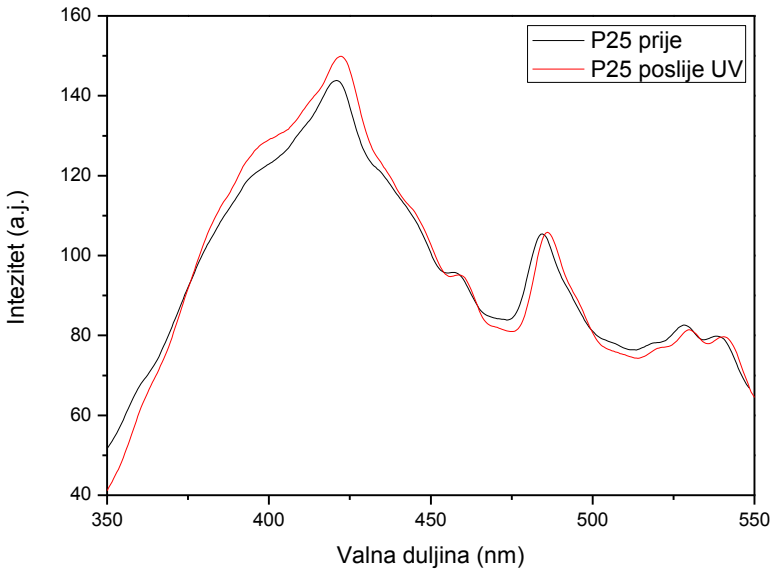
3.6.2. Fotokataliza sa suspendiranim TiO_2

U fotoreaktor (slika 13) je uliveno 100 ml otopine 0,2 mM salicilne kiseline i dodano 0,1 g TiO_2. Suspenzija je miješana 30 minuta u mraku da se uspostavi apsorpcijska ravnoteža. Nakon uzimanja uzorka uključen je izvor svjetlosti i reakcija nastavljena 60 min. Uzorci su uzimani svakih 10 min preko filtera i analizirani HPLC i TOC.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Spektrofotometrijska analiza staklene mrežice

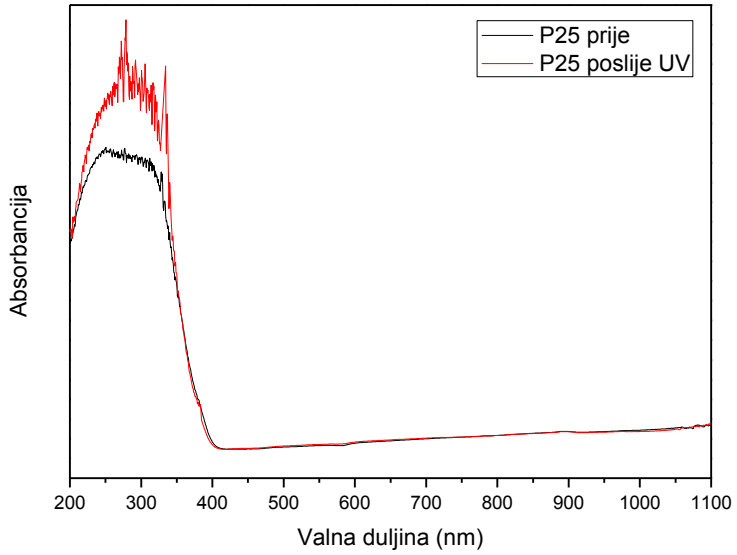
Fotoluminiscencija (PL) i UV/VIS spektroskopija korištene su za snimanje sloja imobiliziranog TiO_2 na mrežici od staklenih vlakana. U svrhu uočavanja promjena na imobiliziranom sloju fotokatalizatora snimljeni su PL i UV/VIS spektri prije i poslije fotokatalitičkih reakcija (Slike 14 i 15). Eksperimenti fotokatalitičke razgradnje salicilne kiseline u vodi uz UV-A zračenje provođeni su 3 sata.



Slika 14. Fotoluminiscencijski spektri (PL) imobiliziranog sloja TiO_2 na mrežici prije i poslije fotokatalize

PL spektri prije i poslije fotokatalize (slika 14) pokazuju maksimume na 420 nm i 480 nm s razlikom da je njihov intenzitet neznatno povećan nakon fotokatalize.

U UV/VIS spektru (slika 15) apsorpcijski maksimum je u području 220 – 350 nm s nešto većom vrijednosti absorbancije poslije fotokatalize.



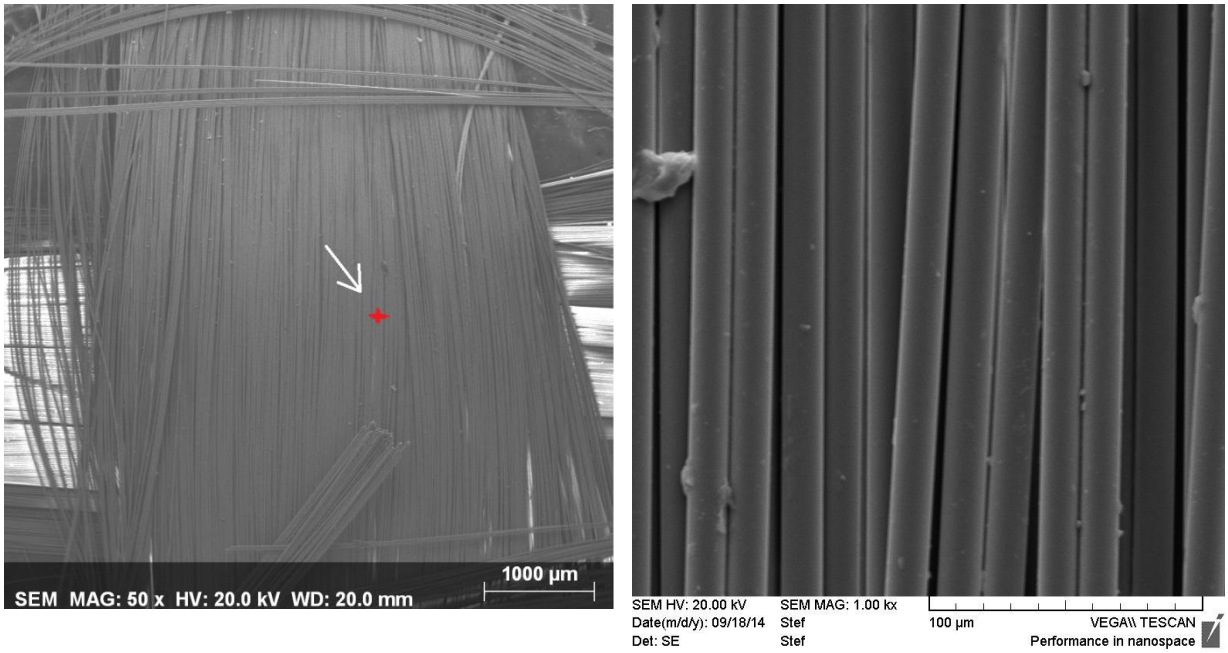
Slika 15. UV/VIS spektri imobiliziranog sloja TiO_2 na mrežici prije i poslije fotokatalize

Snimljeni PL i UV/VIS spektri pokazuju da nema značajnih promjena na imobiliziranom sloju fotokatalizatora poslije fotokatalize iz čega se može zaključiti da se može koristiti još u jednom ili više fotokatalitičkih ciklusa. Neznatne promjene na spektrima najvjerojatnije su zbog apsorpcije (SA i razgradnih produkata) na površinu fotokatalitičkog sloja.

4.2. Mikroskopska analiza površine staklene mrežice

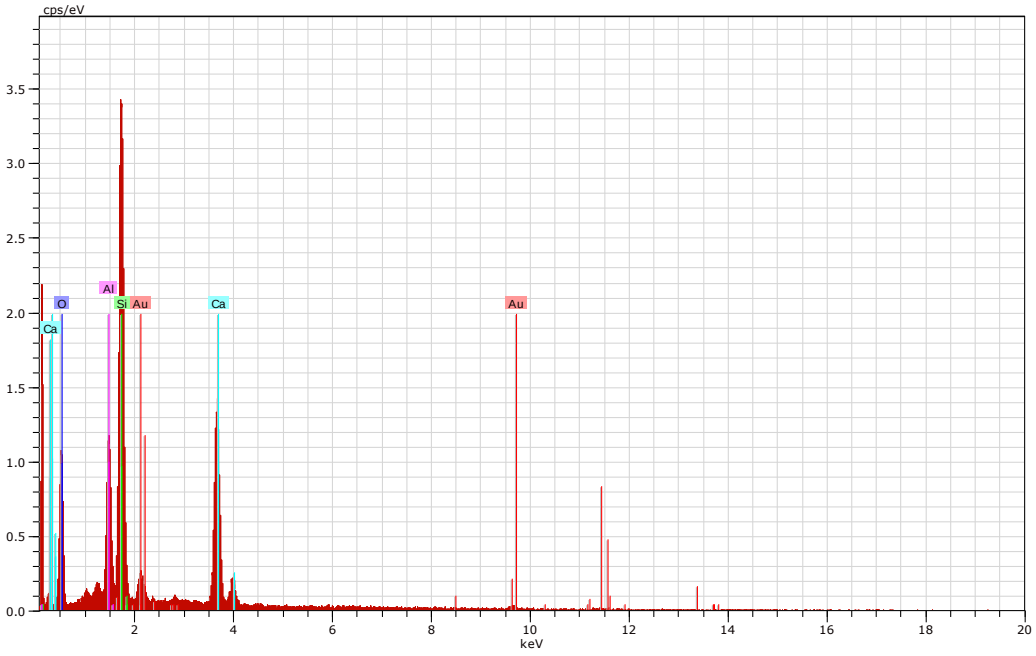
Da bi se dokazala prisutnost nanešenog TiO_2 fotokatalizatora, snimljene su slike površine staklene mrežice pretražnim elektronskim mikroskopom, SEM, a prisutnost TiO_2 čestica na mrežicama je utvrđena primjenom energijsko disperzivne spektrometrije, EDS.

Rezultati SEM i EDS analize bez nanešenog TiO_2 prikazane su na slikama 16 i 17, dok su rezultati analiza sa imobiliziranim slojem TiO_2 prikazane na slikama 18, 19 i 20.



Slika 16. SEM snimka staklene mrežice bez TiO_2 uvećana 50 i 1000 x

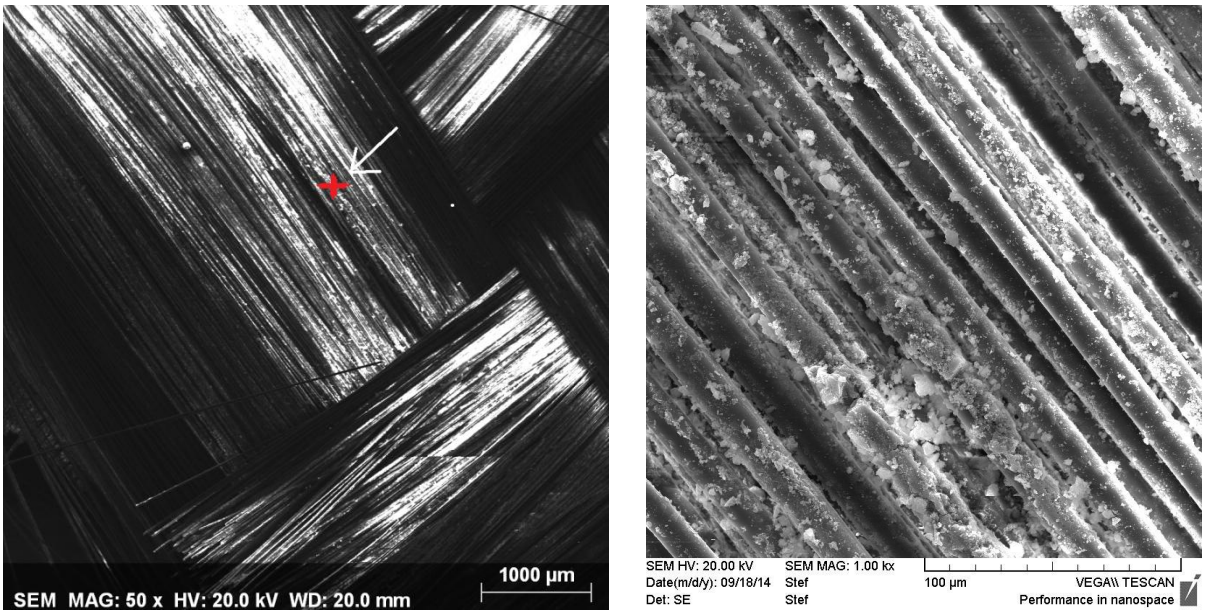
Rezultati EDS analize čistog materijala (slika 17 i tablica 5) ukazuju na prisutnost silicija, aluminija, kalcija i zlata na mrežici bez fotokatalizatora. Prisutnost zlata je zbog naparivanja uzoraka mrežica slojem zlata prije SEM/EDS analize.



Slika 17. Rezultati EDS analize staklene mrežice bez TiO_2

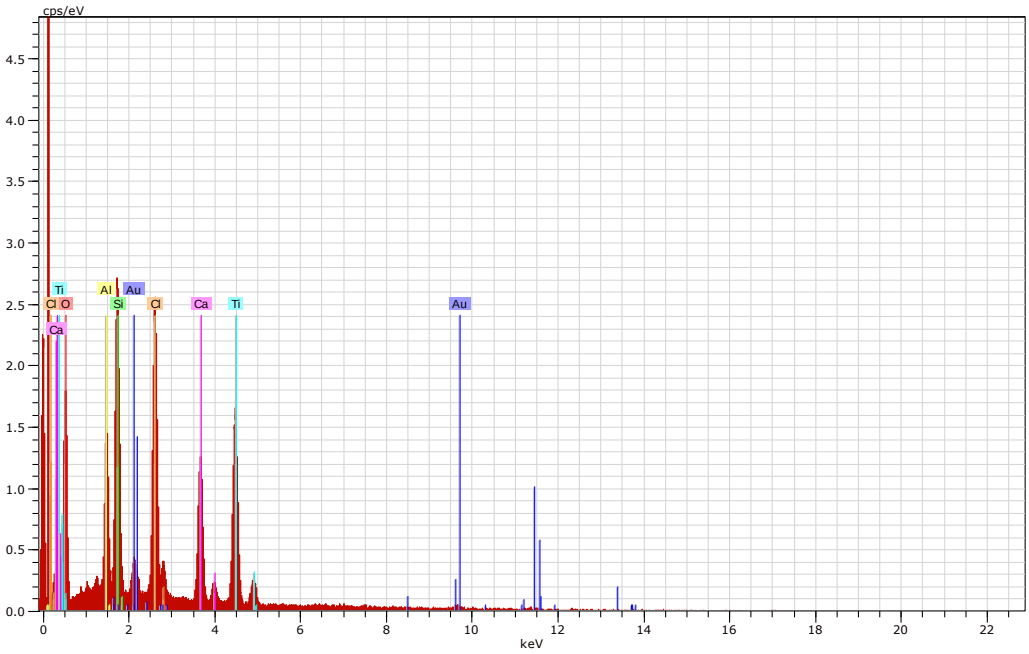
Tablica 5. Rezultati EDS analize staklene mrežice bez TiO_2 u točki sa slike 16

Elementi	Mas.%
O	38,45
Si	20,59
Ca	20,13
Al	7,60
Au	13,23



Slika 18. SEM snimka staklene mrežice s TiO_2 uvećana 50 i 1000 x

Rezultati EDS analize materijala sa fotokatalizatorom (slika 19 i tablica 6) ukazuju na prisutnost silicija, aluminija, kalcija, zlata i titana u pripremljenom sloju fotokatalizatora. Time je dokazana prisutnost titana iz TiO_2 katalizatora na površini staklene mrežice.

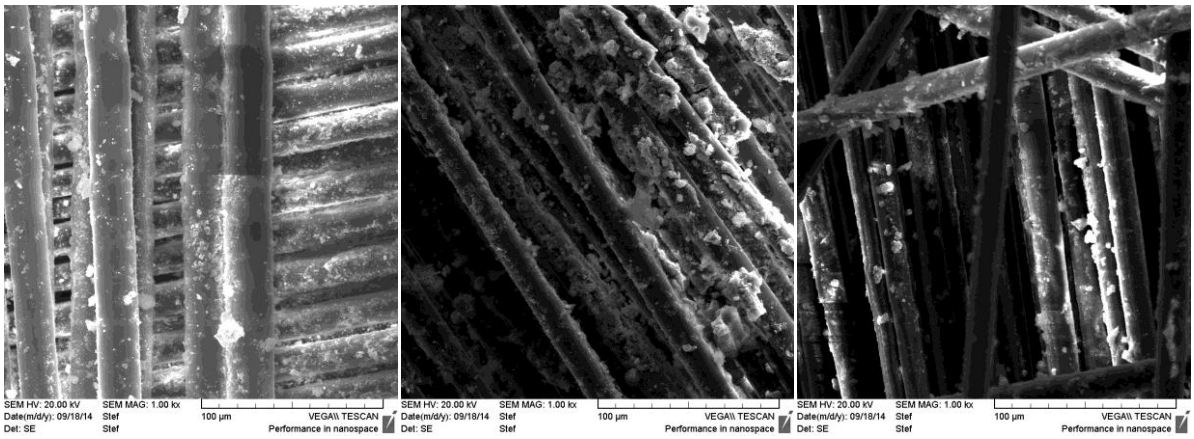


Slika 19. Rezultati EDS analize staklene mrežice s TiO_2

Tablica 6. Rezultati EDS analize staklene mrežice s TiO_2 u točki sa slike 18

Elementi	Mas.%
O	35,39
Ti	14,60
Cl	24,28
Si	7,38
Al	4,87
Ca	13,47
Au	35,39

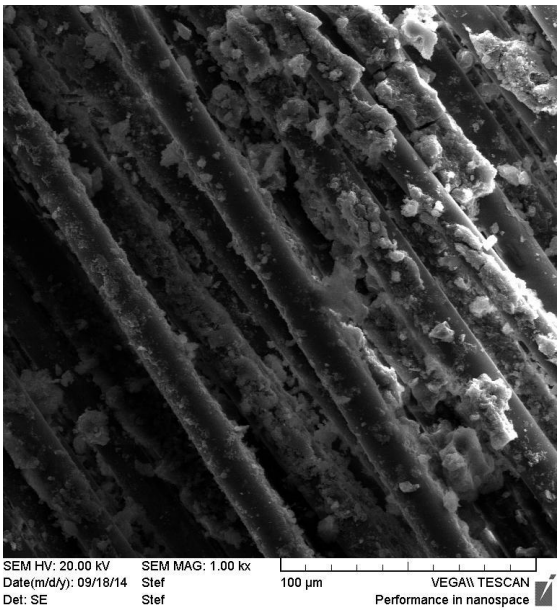
Na slici 20 uspoređene su SEM slike staklenih mrežica s nanešenim slojem TiO_2 fotokatalizatora pri uvećanju od 1000 puta.



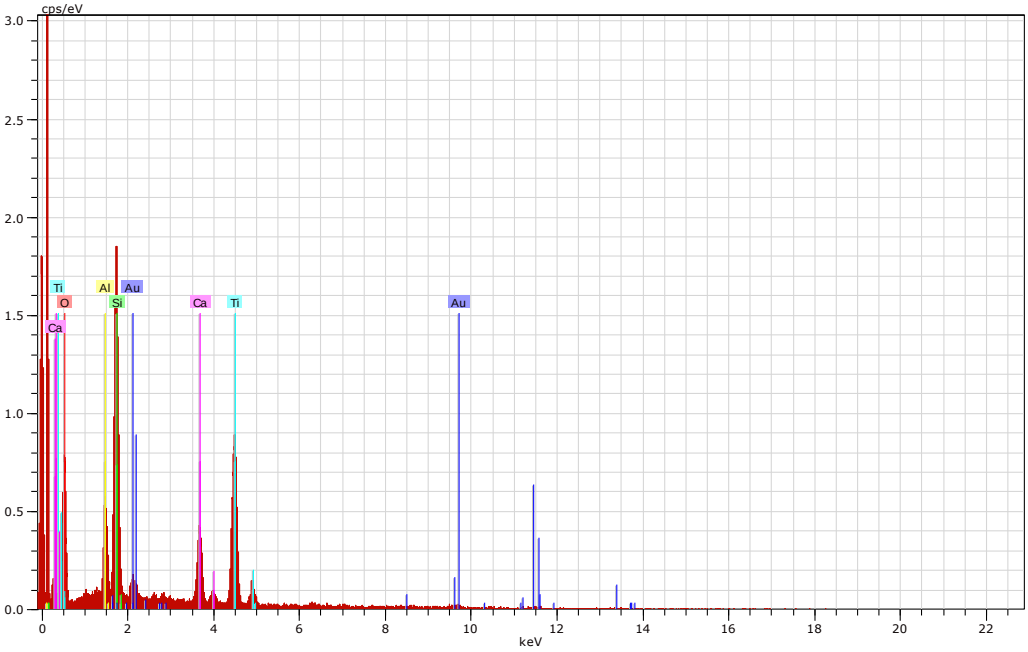
Slika 20. SEM slike staklenih mrežica s TiO_2 uvećane 1000 x

Na slici 20 vidljivo je prekrivanje staklenih vlakana, bez zaostalog naprezanja, što ukazuje na dobru adheziju TiO_2 fotokatalizatora na staklenu mrežicu. Pri uvećanju od 1000 puta primjećuju se veće nakupine – aglomerati TiO_2 na vlaknima. EDS analiza (slika 19 i tablica 6) ukazuje na prisutnost silicija, kalcija i aluminija zbog njihove prisutnosti u strukturi staklene mrežice (zbog velike količine tih elemenata u staklenoj mrežici i male debljine katalitičkog sloja) kao i prisutnost klora zaostalog od kloridne kiseline korištene za zakiseljavanja suspenzije TiO_2. Udio titana ukazuje na uspješno nanošenje titanovog dioksida kao dijela katalitičkog sloja i jedine fotokatalitički aktivne komponente.

U cilju korištenja mrežica kao nosača katalizatora te mogućnosti njegove upotrebe u protočnim fotokatalitičkim reaktorima potrebno je utvrditi prisutnost nanešenog katalizatora na mrežici prilikom njegove duže upotrebe. Da bi se dobio uvid u prisutnost nanešenog sloja TiO_2 na mrežici iste su držane 3 dana u posudi uz protok vode iz vodovoda (oponašanje protočnog reakora), osušene na sobnoj temperaturi te snimljene i SEM/EDS analizirane, slika 21, 22 i tablica 7.



Slika 21. SEM snimke mrežice s TiO_2 nakon 3 dana ispiranja vodenim mlazom uvećane 1000 x



Slika 22. Rezultati EDS analize uzorka prikazanog na slici 8.

Tablica 7. Rezultati EDS analize uzorka prikazanog na slici 21 (normalizirani na mas.%)

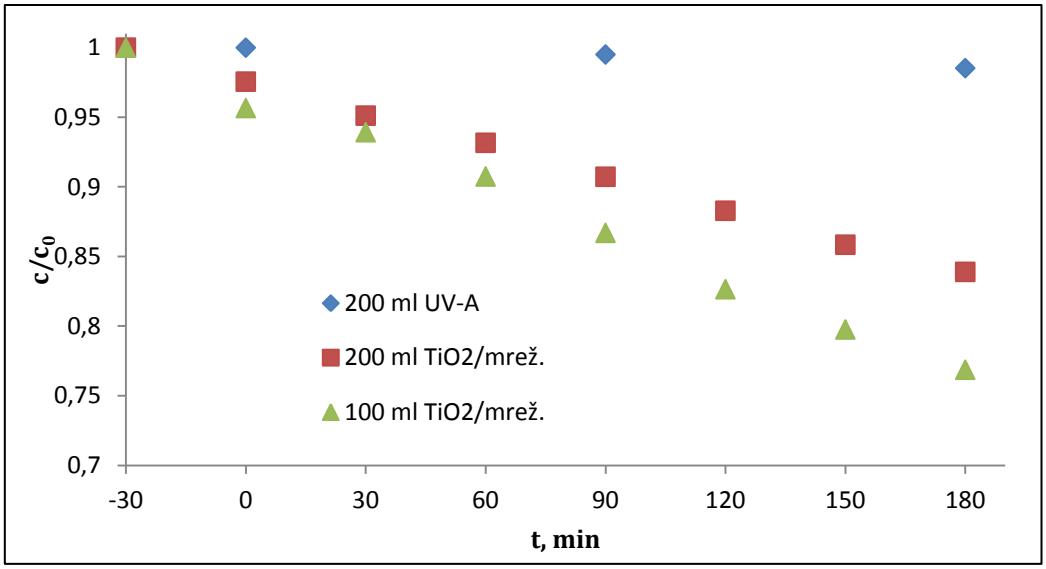
Elementi	Mas.%
O	35,39
Ti	24,28
Si	14,60
Al	4,87
Ca	7,38
Au	13,47

Iz prikazanih rezultata SEM/EDS analize možemo utvrditi prisutnost čestica TiO_2 nakon provođenja postupka oponašanja protočnog reaktora. Na SEM slici se vide čestice na vlaknima staklene mrežice koje pripadaju TiO_2 (slika 21) što je vidljivo i iz rezultata EDS analize (slika 22 i tablica 7).

Dokazana je postojanost TiO_2 fotokatalizatora, na mrežici nakon stajanja 3 dana u posudi uz protok vode iz vodovoda. To znači da se TiO_2 fotokatalizator, nanešen na nosač staklenu mrežicu, na prethodno opisani način može koristiti u protočnom fotokatalitičkom reaktoru kroz duži period, odnosno dok se ne smanji njegova fotokatalitička aktivnost.

4.3. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti imobiliziranog TiO_2

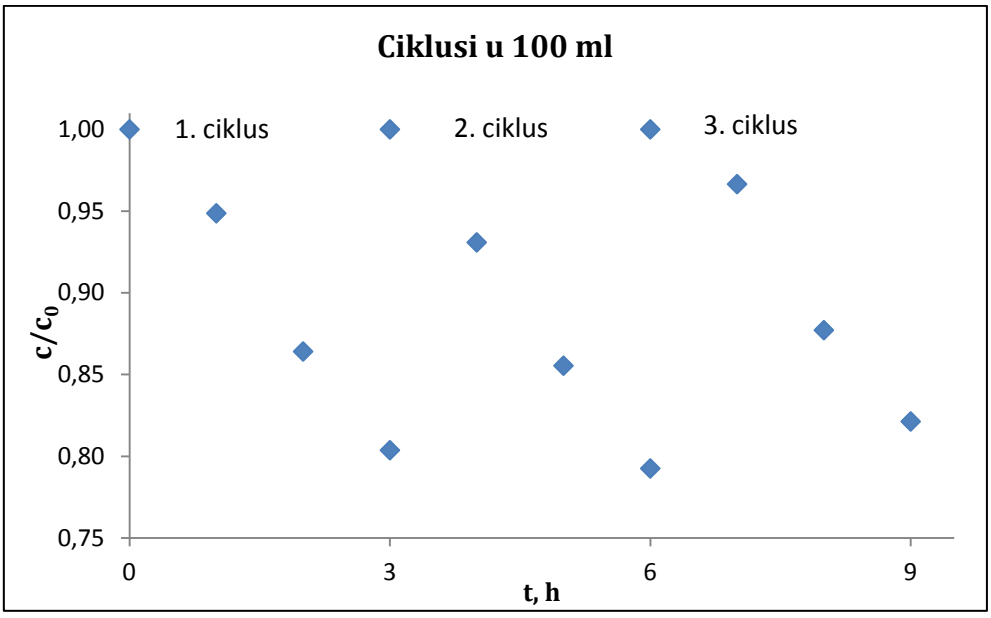
Na slici 23 prikazani su rezultati razgradnje SA u različitim vremenima i volumenima reakcijske otopine tijekom UV-A zračenja na TiO_2 imobiliziranom na mrežice od staklenih vlakana. Također je prikazana i fotolitička razgradnja (bez fotokatalizatora samo uz UV-A zračenje) i vidljivo je da se SA samo neznatno razgradi fotolizom. Podaci pokazuju da se salicilna kiselina fotokatalitički razgradi više u manjem volumenu otopine u istom vremenskom periodu. To je i očekivano, budući da je u tom slučaju, obzirom na geometriju fotoreaktora kraći put svjetlosti do fotokatalizatora.



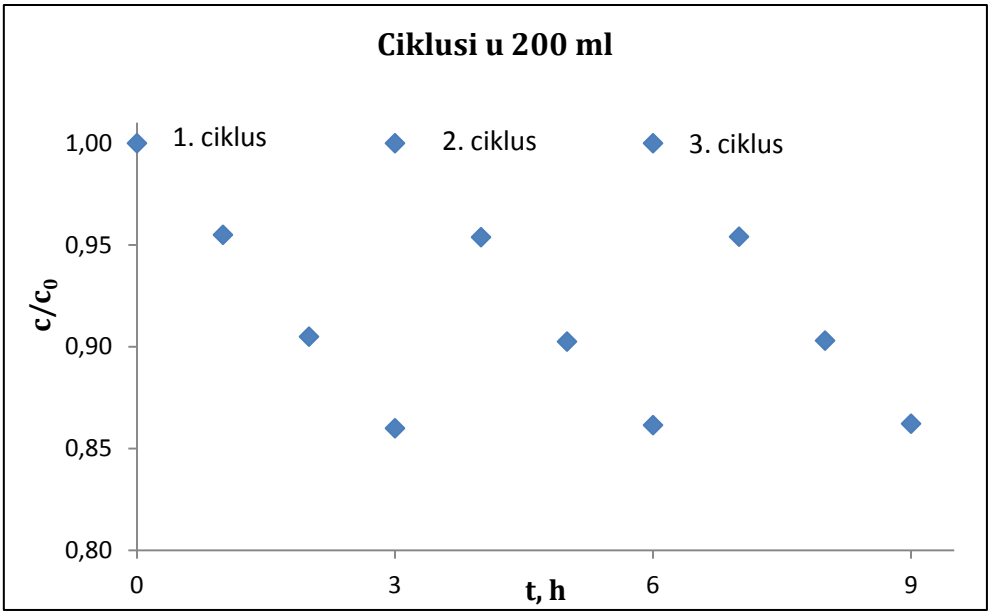
Slika 23. Razgradnja SA u 200 i 100 ml otopine s imobiliziranim TiO_2 uz UV-A zračenje

Važna i poželjna karakteristika imobiliziranih slojeva fotokatalizatora je njihova višekratna (ponovna) upotreba odnosno korištenje kroz više fotokatalitičkih ciklusa.

U ovom radu provedena su tri uzastopna fotokatalitička ciklusa razgradnje SA na TiO_2 imobiliziranom na staklenim mrežicama. Svaki ciklus trajao je 3 sata, a nakon svakog mrežice s TiO_2 su oprane destiliranom vodom da bi se očistile od adsorbirane SA na površini, postavljene u reaktor koji je onda napunjen svježom otopinom SA.



Slika 24. Fotokatalitička razgradnja SA u 100 ml otopine s imobiliziranim TiO_2 uz UV-A zračenje kroz 3 ciklusa



Slika 25. Fotokatalitička razgradnja SA u 200 ml otopine s imobiliziranim TiO_2 uz UV-A zračenje kroz 3 ciklusa

Na slikama 24 i 25 prikazana je fotokatalitička razgradnja SA kroz 3 ciklusa. Vidljivo je da se razgradnja SA nakon svakog ciklusa ne smanjuje, nego ostaje približno ista, što ukazuje da se imobilizirani fotokatalizator može koristiti u više od 3 ciklusa.

U tablici 8 prikazana je djelotvornost razgradnje SA s imobiliziranim TiO_2 uz UV-A zračenje nakon svakog od 3 uzastopna fotokatalitička ciklusa provedena sa 100 i 200 ml otopine SA. Razgradnja SA je oko 20 % u volumenu od 100 ml i oko 14 % u volumenu od 200 ml.

Tablica 8. Postotak razgradnje SA s imobiliziranim TiO_2 uz UV-A zračenje nakon svakog od 3 uzastopna fotokatalitička ciklusa

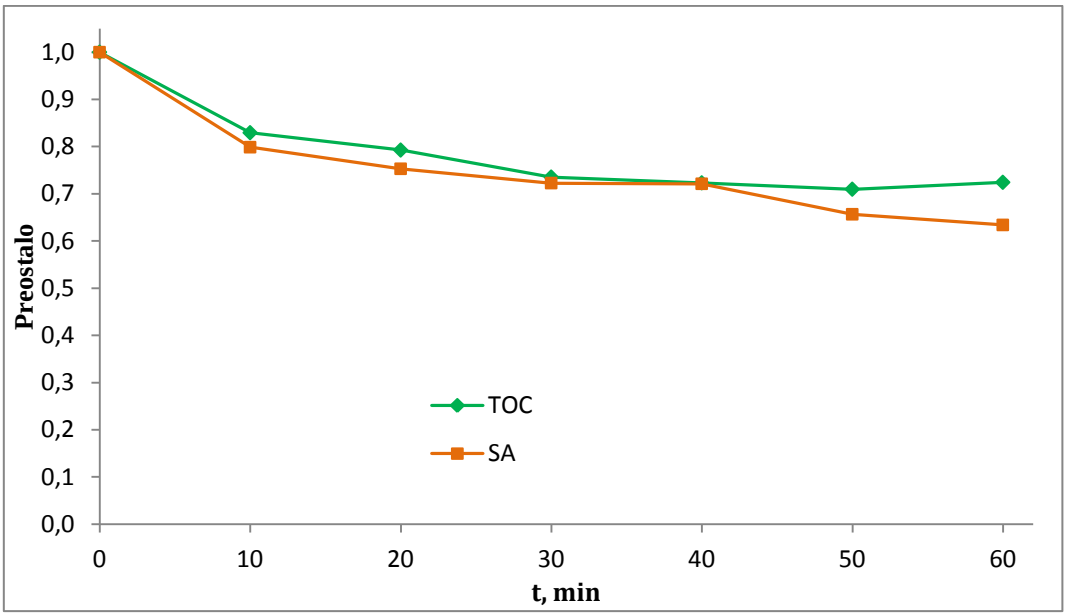
Volumen Otopine SA, ml	**Razgradnja SA, %**		
	1. ciklus	**2. ciklus**	**3. ciklus**
100	19,6	20,8	17,9
200	14,0	13,8	13,8

Djelotvornost razgradnje je zadovoljavajuća ako se uzme u obzir da je mala masa TiO_2 imobilizirana na mrežice što je vidljivo iz tablice 4. Prema tome, bilo bi potrebno nastaviti ovo istraživanje u smislu modificiranja postupka priprave TiO_2 suspenzije i postupka njenog nanošenja na mrežicu, u svrhu imobilizacije veće mase TiO_2.

4.4. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti sa suspendiranim TiO_2

Na slici 26 prikazana je fotokatalitička razgradnja SA u 100 ml otopine sa suspendiranim TiO_2 (0,1 g/100 ml) uz UV-A zračenje. Prikazano je uklanjanje ukupnog organskog ugljika, TOC-a (mineralizacija) i smanjenje koncentracije salicilne kiseline (SA) tijekom 60 min fotokatalize.

Vidljivo je da je najveća brzina mineralizacije i uklanjanja SA u prvih 10 min procesa. Nakon 60 min u reakcijskoj otopini preostalo je 64 % SA i 70 % TOC-a.



Slika 26. Fotokatalitička razgradnja SA u 100 ml otopine sa suspendiranim TiO_2 (0,1g/100ml) uz UV-A zračenje

U tablici 9 pokazana je usporedba djelotvornosti razgradnje SA s TiO_2 u suspenziji i s imobiliziranim na staklenu mrežicu.

Ako se uzme u obzir masa suspendiranog i imobiliziranog fotokatalizatora onda su djelotvornosti podjednake što je zadovoljavajući rezultat. No, bilo bi dobro poboljšati postupke priprave TiO_2 suspenzije i metodu nanošenja na staklene mrežice u cilju imobilizacije veće mase TiO_2.

Tablica 9. Usporedba djelotvornosti razgradnje SA s TiO_2 u suspenziji i s imobiliziranim na staklenu mrežicu

Postotak razgradnje SA u 100 ml otopine (vrijeme reakcije)	
Imobilizirani **0,028g TiO_2**	**Suspendirani** **0,1g TiO_2**
9,2 % (60min)	36 % (60min)
19,6 % (180min)	___

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu ispitana je fotokatalitička aktivnost TiO_2 imobiliziranog na mrežice od staklenih vlakana za razgradnju salicilne kiseline u vodenoj otopini uz UV-A zračenje. Radi usporedbe, provedeni su i eksperimenti s TiO_2 u suspenziji. Provedena je spektrofotometrijska i mikroskopska analiza površine staklenih mrežica s imobiliziranim TiO_2. Na osnovi dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- Snimljeni PL i UV/VIS spektri pokazuju da nema značajnih promjena na imobiliziranom sloju fotokatalizatora poslije fotokatalize iz čega se može zaključiti da se može koristiti još u jednom ili više fotokatalitičkih ciklusa.

- EDS analiza staklene mrežice sa TiO_2 ukazuje na prisutnost silicija, kalcija i aluminija zbog njihove prisutnosti u strukturi staklene mrežice. Udio titana ukazuje na uspješno nanošenje titanovog dioksida kao dijela katalitičkog sloja.

- SEM/EDS analizom dokazana je postojanost i stabilnost TiO_2 fotokatalizatora na mrežici nakon stajanja 3 dana u posudi uz protok vode iz vodovoda.

- Ustanovljena je podjednaka aktivnost imobiliziranog TiO_2 u provedena tri fotokatalitička ciklusa razgradnje salicilne kiseline.

- Postignuta je razgradnja salicilne kiseline od 9,2 % za 60 min i 19,6 % za 180 min s imobiliziranim TiO_2 (0,03 g) te od 36 % sa suspendiranim TiO_2 (0,10 g) za 60 min.

- Djelotvornost razgradnje salicilne kiseline je zadovoljavajuća ako se uzme u obzir da je mala masa TiO_2 imobilizirana na mrežice.

- Bilo bi potrebno nastaviti ovo istraživanje u smislu modificiranja postupka priprave TiO_2 suspenzije i postupka njenog nanošenja na mrežicu, u svrhu imobilizacije veće mase TiO_2.

6. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA

Popis simbola:

c	koncentracija, mmol/l
e	naboj elektrona, 1.602×10^{-19} C
e^-_{CB}	elektron u vodljivoj vrpci
E_g	energija zabranjene zone, eV
E_k	kinetička energija, (kg m^2)/s^2 ili J
h	Planckova konstanta, $6,626\times10^{-34}$ J s
H	visina reaktora, cm
h^+_{VB}	šupljina u valentnoj vrpci
k	konstanta brzine reakcije, min^{-1}
L	duljina reaktora, cm
m	masa, kg
M	molekula u osnovnom stanju
$M^{\bullet}$	molekula u pobuđenom stanju
t	vrijeme, s
U	razlika potencijala, J/C
v	brzina, m/s
υ	frekvencija, Hz
λ	valna duljina, nm

Popis skraćenica:

Acac	acetilaceton
AOP	napredni oksidacijski procesi
ATR	prigušena totalna refleksija
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CB	vodljiva vrpca
DCA	dikloroctena kiselina
DSC	diferencijalni pretražni kalorimetar
EDS	energijski disperzivni spektrometar
FTIR	infracrvena spektroskopija s Furierovim transformacijama
HPLC	tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti
IC	infracrveni spektar
IPU	izoproturon
KPK	kemijska potrošnja kisika
MO	metil oranž
OA	oksalna kiselina
PDMS	poli(dimetil-siloksan)
PL	fotoluminiscencija
PVA	polivinil alkohol
R	alifatski lanac
SA	salicilna kiselina
SEM	pretražni elektronski mikroskop
TBOT	tetrabutil orto titanat

TEM	transmisijski elektronski mikroskop
TEOS	tetraetoksisilan
TGA	toplinska gravimetrijska analiza
TOC	ukupni organski ugljik
UV	ultraljubičasto zračenje
UZV	ultrazvuk
VB	valentna vrpca
VIS	vidljivi spektar
VUV	vakuum ultraljubičasto zračenje
XRD	difrakcija rentgenskih zraka

7. LITERATURA

1. Ivanova, I., Schneider, J., Gutzmann, H., Kliemann, J.O., Gartner, F., Klassen, T., Bahnemann, D., Mendive, C. B., Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO_2 coated metal substrates, *Catalysis Today*, **209** (2013) 84-90
2. Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onećišćenog zraka, *Kemija u Industriji*, **60** (2011) 387–403
3. Li Puma, G., Brucato, A., Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models, *Catalysis Today*, **122** (2007) 78–90
4. Xin, W., Zhu, D., Liu, G., Hua, Y., Zhou, W., Synthesis and Characterization of Mn-C-Codoped TiO_2 Nanoparticles and Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye under Sunlight Irradiation, *Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Photoenergy*, Volume 2012, Article ID 767905, 2012.
5. Yu, C., Zhou, W., Li, G., Jin, R., Some Strategies in Designing Highly Efficient Photocatalysts for Degradation of Organic Pollutants in Water, *Green Technologies for the Enviroment*, **8** (2014) 139-160
6. Verma, A., Prakash, N.T., Toor, A.P., An efficient TiO_2 coated immobilized system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies, *Chemosphere*, **109** (2014) 7-13
7. Lei, P., Wang, F., Gao, X., Ding, Y., Zhang, S., Zhao, J., Liu, S., Yang, M., Immobilization of TiO_2 nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, **227-228** (2012) 185-194
8. Pađan, J., Izvedba reaktora za pročišćavanje vode poluvodičkom fotokatalizom, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, rujan 2014.
9. Vujević, D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2007.
10. Tryba, B., Immobilization of TiO_2 and Fe–C–TiO_2 photocatalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water, *Journal of Hazardous Materials*, **151** (2008) 623-627

11. Fujishima, A., Rao, T.N., Tyrk, D.A., Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1** (2000) 1-21
12. Ivić, I., Galović, J., Heterogena fotokatalitička razgradnja terbutilazina u otpadnim vodama, FKIT, Zagreb, 2013.
13. H. Choi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou, E. Stathatos, P. Lianos, TiO_2-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, *Sustainability Science and Engeneering*, **2** (2010) 229-254
14. Nakata, K., Fujishima, A., TiO_2 photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13** (2012) 169-189
15. Souzanchi, S., Vahabzadeh, F., Fazel, S., Hosseini, S. N., Performance of an Annular Sieve-Plate Column photoreactor using immobilized TiO_2 on stainless steel support for phenol degradation, *Chemical Engineering Journal*, **223** (2013) 268-276
16. Khalilian, H., Behpour, M., Atouf, V., Hosseini, S.N., Immobilization of S, N-codoped TiO_2 nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation, *Solar Energy*, **112** (2015) 239-245
17. Brnardić, I., Organsko-anorganski hibridi na temelju poli(metil-metakrilata) i organski modificiranog Si-alkoksida: priprava i svojstva, Doktoska disertacija, FKIT, Zagreb, 2009.

8. ŽIVOTOPIS

Ana Štrk, r. Zelenika rođena je 15. listopada 1989. godine u Zagrebu. Osnovnu školu završila je u OŠ Lučko 2003.g. nakon koje je upisala srednju šklolu Zdravstveno učilište u Zagrebu, smjer farmaceutski tehničar. Nakon završene srednje škole, 2008. godine upisuje se na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Kemijsko inženjerstvo. Stručnu praksu odradila je u Poljoprivrednom obrtu „Prominka“ u Kninu. Za vrijeme preddiplomskog studija bila je demonstrator na vježbama na Zavodu za fizikalnu kemiju (ak.god. 2010./2011.). Sudjeluje s posterskim i usmenim izlaganjima na Susretu mladih kemijskih inženjera u Zagrebu 2014. godine, Tehnologijadi u Crikvenici 2014. godine te Znanstveno-stručnom skupu o industrijskoj kristalizaciji u Plivi 2015. godine. Diplomski rad izradila je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju pod stručnim vodstvom prof. dr. sc. Sanje Papić.