

Imobilizacija TiO₂ na čvrsti nosač - karakterizacija i fotokatalitička aktivnost

Borovac, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:017959>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marija Borovac

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marija Borovac

**IMOBILIZACIJA TiO_2 NA ČVRSTI
NOSAČ-KARAKTERIZACIJA I FOTOKATALITIČKA
AKTIVNOST**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Sanja Papić

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

Izv. prof. doc. dr. sc. Ivan Brnardić

dr. sc. Ivana Grčić

Zagreb, srpanj 2016.

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

...

Željela bih se zahvaliti svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Papić na stručnom vodstvu, korisnim savjetima, velikoj potpori i pomoći, strpljivosti i susretljivosti tijekom izrade ovoga rada. Hvala joj, kao i svim mojim profesorima što su me naučili da je neuspjeh u rješavanju bilo kojeg zadatka samo rezultat nedovoljnog broja pokušaja te da su hrabrost, odvažnost i odlučnost temelji onog najvažnijeg na svijetu: napretka.

Zahvaljujem se Izv. prof. dr. sc. Ivanu Brnardiću na stručnom usmjeravanju i pristupu prilikom izvođenja eksperimentalnih ispitivanja te pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se i dr. sc. Ivani Grčić na stručnom znanju, potpori i pomoći te susretljivosti tijekom izrade ovog rada.

...

Na kraju veliko hvala mojoj obitelji i kolegici iz klupe bez čije podrške cijelo ovo iskustvo ne bi bilo točno ovakovo; izvrsno i moje.

...

SAŽETAK

U ovom radu istraživana je fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline (SA) s TiO_2 fotokatalizatorom suspendiranim i imobiliziranim na odabrane čvrste nosače. Sol gel sintezom pripravljena je TiO_2 suspenzija koja je nanescena na mrežice od staklenih vlakana i na dvije vrste pamučnog materijala. Fotokatalitički eksperimenti provedeni su na četvrtastom, šaržnom reaktoru s recirkulacijom s dva različita volumena reakcijske otopine. Kao izvor svjetlosnog zračenja korištene su dvije UV-A lampe različitog inteziteta zračenja. Uspješnost nanošenja fotokatalizatora na pamuk i staklena vlakna potvrđena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Koncentracija SA tijekom fotokatalitičkog procesa određena je tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC). Ustanovljena je podjednaka fotokatalitička aktivnost imobiliziranog TiO_2 u 3 provedena ciklusa. Maksimalno postignuta razgradnja SA je 94% sa suspendiranim TiO_2 , 72,3% s TiO_2 /pamuk i 68,4% s TiO_2 /staklene mrežice kod danih reakcijskih uvjeta.

Ključne riječi: TiO_2 fotokataliza, imobilizacija TiO_2 , salicilna kiselina, sol-gel metoda, TiO_2 /pamuk, TiO_2 /staklena mrežica

SUMMARY

The aim of this study was to investigate photocatalytic degradation of salicylic acid with photocatalyst TiO_2 which was suspended and immobilized using selected solid carriers. Sol-gel synthesis was used to prepare the TiO_2 suspension applied on the fiberglass meshes and two kinds of cotton material. Photocatalytic experiments were conducted in square batch reactor with recirculation in two different volumes of reaction solution. Two UV-A lamps of different radiation intensity were used as a source of light radiation. Scanning Electron Microscopy (SEM) confirmed the success of applying photocatalyst on the cotton and fiberglass meshes. Concentration of salicylic acid during the photocatalytic process was determined by using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Almost equal photocatalytic activity of immobilized TiO_2 was established in three conducted cycles. Maximum achieved degradation of salicylic acid is 94% with suspended TiO_2 , 72,3% with TiO_2 /cotton and 68,4% with TiO_2 /fiberglass meshes with given reaction conditions.

Key words: *TiO_2 photocatalysis, immobilization of TiO_2 , salicylic acid, sol-gel method, TiO_2 /cotton, TiO_2 /fiberglass meshes*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1.NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	2
2.2. UV ZRAČENJE	3
2.3. OSNOVE PROCESA POLUVODIČKE FOTOKATALIZE	5
2.3.1. Poluvodički fotokatalizatori.....	7
2.3.2. Titan dioksid - TiO_2	9
2.4. PRIMJENA POLUVODIČKE FOTOKATALIZE U OBRADI OTPADNIH VODA. 10	
2.5. FOTOKATALIZA SA SUSPENDIRANIM I IMOBILIZIRANIM TiO_2	12
2.6. SOL-GEL POSTUPAK.....	12
Slika 4. Shematski prikaz nastajanja gela ³¹	13
2.7. IMOBILIZACIJA TiO_2 NANOČESTICA NA STAKLENE KUGLICE ²⁷	14
2.8. IMOBILIZACIJA TiO_2 NA PAMUČNI MATERIJAL ³²	15
2.9. SALICILNA KISELINA.....	16
2.10. ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA.....	17
2.10.1. Transmisijski elektronski mikroskop - TEM	17
2.10.2. Pretražni elektronski mikroskop – SEM	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
3.1. KEMIJE	20
3.2. INSTRUMENTI.....	21
3.2. PRIPRAVA OTOPINE SALICILNE KISELINE.....	21
3.3. SOL-GEL POSTUPAK I IMOBILIZACIJA TiO_2 NA ČVRSTE NOSAČE	22
3.4. KARAKTERIZACIJA TiO_2 FILMOVA NA ČVRSTIM NOSAČIMA	22
3.5. ODREĐIVANJE MASE IMOBILIZIRANOG TiO_2	23
3.6. FOTOREAKTOR.....	25
3.7. POSTUPAK FOTOKATALITIČKIH EKSPERIMENTATA	25
3.7.1. Fotokataliza s imobiliziranim TiO_2	25
3.7.2. Fotokataliza sa suspendiranim TiO_2	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. Mikroskopska analiza površine staklene mrežice	27

4.2. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti imobiliziranog TiO ₂	30
4.3. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti sa suspendiranim TiO ₂	35
5. ZAKLJUČCI.....	39
6. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA.....	40
7. LITERATURA.....	43
ŽIVOTOPIS	46

1. UVOD

Veliki problem u zaštiti okoliša su vode i vodeni tokovi. Ovim problemom znanost se već dugo bavi, ali konstantno se pokušava novim i poboljšanim metodama podići pročišćavanje voda na novu razinu. Osim pitkih voda pročišćavaju se industrijske otpadne vode, napojne vode za termoelektrane, rashladne vode za industrijska postrojenja, komunalne otpadne vode. Najučinkovitiji postupak pročišćavanja voda je naprednim oksidacijskim procesima, kao naprimjer fotokatalizom gdje dolazi do potpune razgradnje onečišćenja (mineralizacije), tj. do nastajanja u potpunosti neopasnih razgradnih produkata. U tu svrhu koriste se fotokatalizatori. Vrlo efikasan fotokatalizator za pročišćavanje otpadnih voda je titan dioksid (TiO_2).¹ Titan dioksid je najčešće korišteni fotokatalizator zbog njegove niske cijene, kemijske i termičke stabilnosti, niske toksičnosti te relativno visoke katalitičke aktivnosti.²

UV/ TiO_2 proces je napredni oksidacijski proces u kojem u vodenom mediju zračenjem fotokatalizatora titanovog dioksida nastaju hidroksilni radikali, $\cdot\text{OH}$.³ Hidroksilni radikali kao neselektivni oksidans sa svojim oksidacijskim potencijalom gotovo potpuno pretvaraju organsku tvar u vodu i CO_2 , to jest uzrokuju njenu mineralizaciju.⁴

Poznato je da se na površini TiO_2 može razgraditi organska onečišćivala pomoću UV zračenja. Zahvaljujući ovoj činjenici, TiO_2 fotokataliza je u novije vrijeme našla primjenu u obradi otpadnih voda pri čemu površina prekrivena TiO_2 ostaje čista nakon UV ozračivanja.⁵ Iako se TiO_2 najčešće koristi u suspendiranom obliku imobilizacija katalizatora smatra se korisnijom u procesima fotokatalitičke razgradnje onečišćivala u vodi i to ponajviše zbog lakšeg uklanjanja TiO_2 iz sustava i mogućnosti višekratnog korištenja imobiliziranog katalizatora.⁶

U ovom radu ispitana je fotokatalitička aktivnost TiO_2 imobiliziranog na pamuk i staklene mrežice za razgradnju salicilne kiseline u vodenoj otopini. Sol-gel metodom pripravljena je TiO_2 suspenzija u koju su uranjani nosači fotokatalizatora koji su analizirani mikroskopskim metodama prije i nakon fotokatalitičkih reakcija.

2. OPĆI DIO

2.1. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Istraživanja na području kemijske obrade otpadnih voda dovela su do razvoja brojnih procesa objedinjenih pod pojmom napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes* – AOPs). Najveća prednost AOP-a pred ostalim procesima obrade, biološkim, fizikalnim i klasičnim kemijskim, je u tome što su to razgradni procesi koji dovode do mineralizacije organskih onečišćivala u otpadnim vodama uz malo ili gotovo nikakvo nastajanje sekundarnog otpada. AOP-ima nastaju kemijske vrste kratkog vremena poluraspada koje imaju vrlo visoku oksidacijsku moć. To su prvenstveno hidroksilni radikali, $\text{HO}\cdot$, koji su glavna oksidacijska kemijska vrsta u ovim procesima.^{7,8}

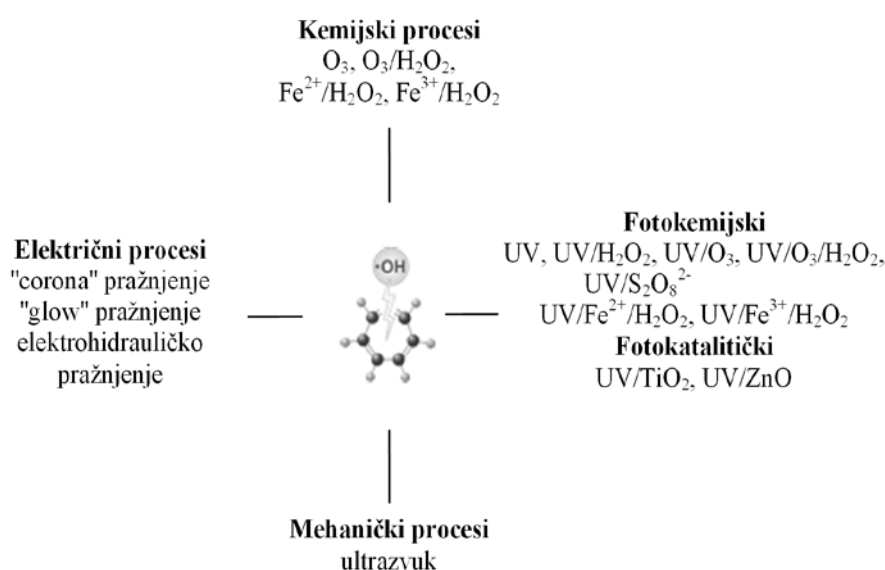
Tablica 1. Oksidacijski potencijali nekih oksidacijskih sredstava

OKSIDANS	REDOKS POTENCIJAL, E° , V
Fluor	3.03
Hidroksilni radikal	2.80
Atomarni kisik	2.42
Ozon	2.07
Vodikov peroksid	1.77
Permanganat	1.67
Klorov (IV) oksid	1.53
Klor	1.36

Najveća prednost AOP-a u odnosu na klasične metode obrade je neselektivnost OH radikala naspram organskih onečišćivala, kao i njihov vrlo visok redoks potencijal (Tablica 1). U praktičnoj primjeni AOP-i pokazuju vrlo visoku fleksibilnost, jer se mogu koristiti ili zasebno ili u međusobnoj kombinaciji ili pak u kombinaciji s nekim od klasičnih procesa obrade. Sljedeća prednost je mogućnost vođenja ovih procesa pri atmosferskom tlaku i na sobnoj temperaturi. Obzirom na ukupno organsko opterećenje – (engl. *Total Organic Content*, TOC), AOP-i se mogu koristiti za obradu otpadnih voda u kojima TOC iznosi $100\text{--}1000 \text{ mgC L}^{-1}$,⁹ dok su s obzirom na KPK (kemijska potrošnja kisika – engl. *Chemical Oxygen Demand*, COD) prikladni za obradu otpadnih voda s KPK vrijednošću $< 5 \text{ g L}^{-1}$.¹⁰

Općenito, OH radikali mogu nastati pod utjecajem kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja, pa se tako i AOP-i mogu podijeliti na kemijske, fotokemijske i fotokatalitičke, mehaničke i električne procese.^{11,12}

Fotokemijski i fotokatalitički procesi uključuju nastajanje OH radikala primjenom UV zračenja uz prisutnost ili oksidansa (ozona i/ili vodikovog peroksida) ili katalizatora (titan dioksid, cinkov oksid, itd). OH radikali mogu nastati i uslijed mehaničke energije (ultrazvuk), kao i uslijed upotrebe električne energije (visokonaponsko električno pražnjenje u kapljevitom mediju koje uključuje razne vrste pražnjenja: "corona", "glow", itd).^{7,8,12}



Slika 1. Shematski prikaz naprednih oksidacijskih procesa i njegovih kombinacija

2.2. UV ZRAČENJE

UV zračenje čini jednu od osnovnih naprednih oksidacijskih tehnologija kod koje se hidroksilni radikali, nastali djelovanjem ultraljubičastog zračenja i dodatnih oksidanasa i/ili katalizatora, koriste za razgradnju organskih onečišćivala. UV zračenje se gotovo uvijek koristi u kombinaciji sa nizom drugih AOP-a. Sve je veće zanimanje za tzv. UV-procese, odnosno procese koji se zasnivaju na UV zračenju bez ili sa dodatkom oksidanata ili katalizatora, kao učinkovite metode za obradu otpadnih voda sa različitim sadržajem onečišćivala.

Kada se promatra njegovo djelovanje na ljudsko zdravlje i okolinu, ultraljubičasto zračenje se obično dijeli na:¹³

- UV-A ($400 > \lambda > 315 \text{ nm}$)
- UV-B ($315 > \lambda > 280 \text{ nm}$)
- UV-C ($\lambda < 280 \text{ nm}$)

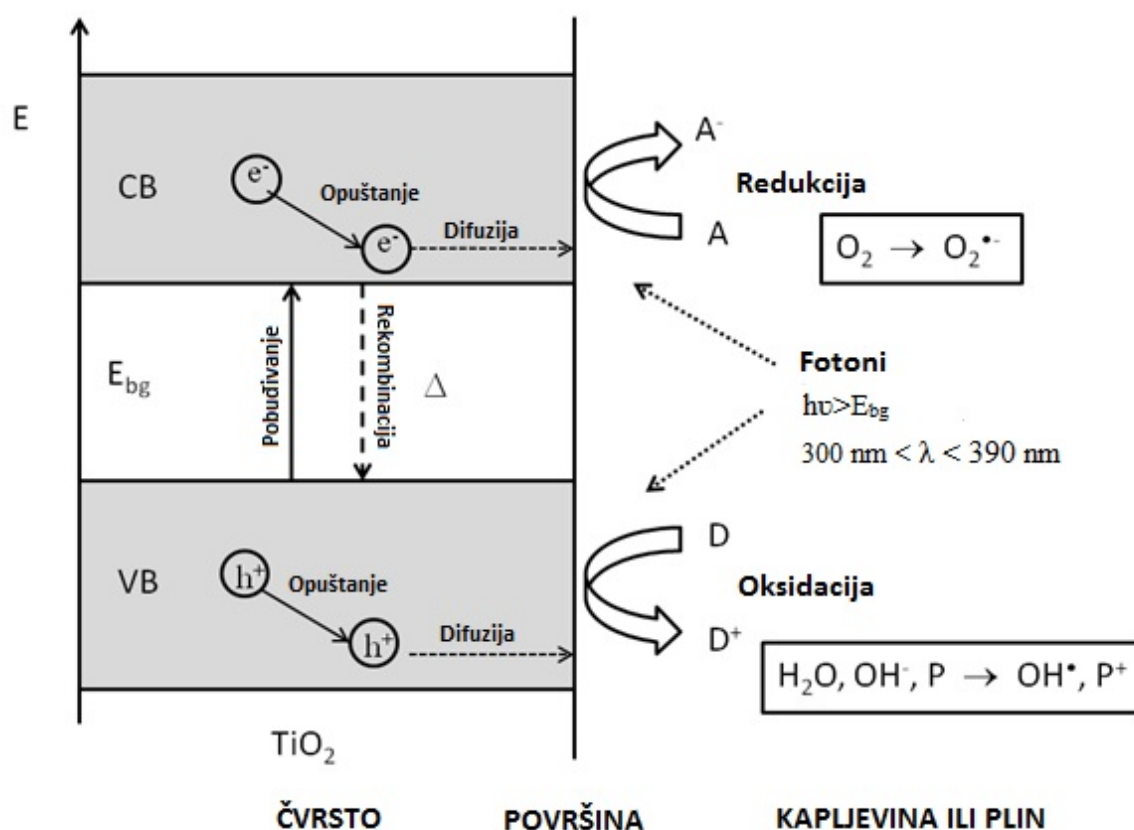
UV zračenje sadrži energiju od $300 \text{ kJ Einstein}^{-1}$ (UV-A zračenje; 1 Einstein=1 mol fotona) pa sve do $1200 \text{ kJ Einstein}^{-1}$ (vakuum UV).

U spektru Sunčeva zračenja na ultraljubičasto zračenje otpada samo 10% energije. UV-C zrake ne prodiru do površine Zemlje, pa tako niti do naše kože, jer se apsorbiraju u ozonskom sloju atmosfere. UV-A i UV-B zrake prodiru kroz vanjski sloj kože i izazivaju oštećenja: opekline, rak kože, alergiju i sl.¹³

2.3. OSNOVE PROCESA POLUVODIČKE FOTOKATALIZE

U poluvodičkoj fotokatalizi tvar koja apsorbira svjetlost je poluvodički materijal. Elektronska struktura većine poluvodičkih materijala se sastoji od najviše zauzete vrpce pune elektrona nazvane valentna vrpca (VB) i najniže nezauzete vrpce nazvane vodljiva vrpca (CB). Ove dvije vrpce odvojene su područjem koje je bez energetske nivoa, a razlika u energiji između dviju vrpca naziva se energija zabranjene zone, E_{bg} .

Osnovni mehanizam poluvodičke fotokatalize prikazan je na slici 2.



Slika 2. Osnovni mehanizam poluvodičke fotokatalize

E = energija elektrona

Δ = toplina

E_{bg} = energija zabranjene zone

D = elektron donori

CB = vodljiva vrpca

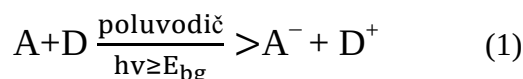
A = elektron akceptori

VB = valentna vrpca

Kada se poluvodički materijal osvijetli svjetlom energije veće ili jednake energiji njegove zabranjene zone E_g dolazi do pobuđivanja elektrona iz valentne (VB) u vodljivu vrpcu (CB) što rezultira formiranjem parova elektron-šupljina, h^+e^- , pozitivnih šupljina (h^+) u VB i elektrona (e^-) u CB. Nakon toga moguća su slijedeća dva puta pobuđenih elektrona i šupljina:

1. Rekombinacija foto-generiranih parova elektron-šupljina praćena oslobađanjem topline (Δ).
2. Foto-generirani elektroni i šupljine mogu stvoriti svoje izdvojene puteve do površine poluvodičkog materijala, gdje imaju mogućnost reagiranja s adsorbiranim vrstama na površini, elektroni s elektron akceptorima (A) i šupljine s elektron donorima (D).

Rekombinacija, bilo na površini ili unutar poluvodičkog materijala, je uobičajeno ponašanje foto-generiranih parova elektron-šupljina. Dakle, učinkovitost većine procesa, koji uključuju fotosenzibilizirane poluvodiče je niska; obično $<1\%$. Ovo je, naime, točno u slučaju amorfnih poluvodičkih materijala, budući da je rekombinacija elektron-šupljine promicana nedostacima. U fotokatalizi rekombinacija je kontraproduktivna i potrebno ju je inhibirati, pa se primjenjuju poluvodiči koji se sastoje od mikrostaličnih ili nanokristaličnih čestica u obliku tankog filma ili u obliku disperzije praha. Za fotokatalizu je potreban drugi put tj. reakcije elektrona i šupljina s adsorbiranim vrstama na površini poluvodičkog fotokatalizatora. Kada foto-generirani elektroni uđu u odgovarajuću reakciju, željena redoks reakcija odvija se na površini poluvodiča, a alternativna rekombinacija elektrona i šupljina je potisnuta i izbjegnuta. Prema tome, ako postoji elektron donor D, adsorbiran na površini poluvodičkih čestica, tada fotogenerirane šupljine mogu s njim reagirati (direktno ili indirektno) kako bi stvorile oksidirani produkt D^+ . Slično, ako postoji elektron akceptor A prisutan na površini, tada fotogenerirani CB elektroni mogu s njim reagirati (direktno ili indirektno) generirajući reducirani produkt, A^- . U takvoj situaciji, cjelokupna reakcija može biti sumirana kako slijedi:



U reakciji (1) poluvodič djeluje kao fotosenzibilizator, ali se češće navodi kao fotokatalizator; to znači da nakon apsorpcije svjetla veće ili jednake energije od energije zabranjene zone, može promicati termodinamički moguće reakcije bez bilo kakvih promjena na sebi.

U primjeni poluvodičke fotokatalize za pročišćavanje voda, elektron akceptor A je uvijek otopljeni kisik, a elektron donor je onečišćivalo, P, voda i OH^- . Opisani mehanizam može se prikazati jednadžbama (1)-(8):



U procesu poluvodičke fotokatalize primjenjenom za obradu otpadnih voda, organska onečišćivača (P) su mineralizirana direktno šupljinama (h^+) ili hidroksilnim radikalima ($\text{OH}^\bullet$) na površini fotokatalizatora što je prikazano jednažbama (9) i (10).^{8,14}



2.3.1. Poluvodički fotokatalizatori

Idealni poluvodički fotokatalizator za pročišćavanje voda, trebao bi biti kemijski i biološki inertan, fotokatalitički aktivan, jednostavno proizveden, dostupan i da se aktivira Sunčevim svjetlom.

Fotokatalitička djelotvornost poluvodičkog materijala određena je veličinom čestica, energijom zabranjene zone, specifičnom površinom, životnim vijekom parova elektron-šupljina, stabilnošću i drugim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Velik broj poluvodičkih oksida pokazuje dobru fotokatalitičku aktivnost. Među njima najviše obećava TiO_2 s nano

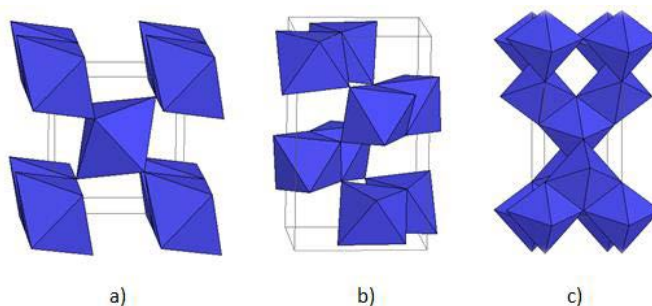
veličinom čestica zbog njegovih nekoliko prednosti kao što su visoka fotoosjetljivost, kemijska stabilnost, netoksičnost, ekološka prihvatljivost i niska cijena.¹⁵⁻¹⁶ Ipak postoje i neki nedostaci koji se javljaju tijekom primjene TiO_2 u praksi. Energija zabranjene zone, E_g , iznosi 3,2 eV za anatas i 3,0 eV za rutil. Ovoj energiji fotona odgovaraju valne duljine svjetla $\lambda < 380 \text{ nm}$ što znači da TiO_2 apsorbira zračenje valnih duljina ispod vidljivog dijela spektra. Prema tome, u obradi otpadnih voda TiO_2 fotokatalizom može se koristiti samo UV svjetlo. Djelotvornost je znatno smanjena pod Sunčevim zračenjem koje se sastoji od 43 % vidljivog i samo 5 % UV svjetla. Pored toga visoka je brzina kombinacije nosioca naboja; fotogenerirani parovi elektron-šupljina lako se rekombiniraju u femtosekundi što smanjuje fotokatalitičku djelotvornost.¹⁷ Da bi se prevladala ova ograničenja TiO_2 provedena su mnoga istraživanja s ciljem povećanja životnog vijeka nosioca naboja i proširenja apsorpcijskog područja TiO_2 na vidljivo područje. Ova istraživanja uključuju dodatak različitih dopanata TiO_2 nano česticama ili TiO_2 nanokompozitima kao što su metali ili metani ioni (Fe, Mn, Cu, Zn, Zr, Sb, Sb, Ce), nemetali (B, C, N, P, S)¹⁸⁻¹⁹ plemeniti metali (Ag, Pt, Pd)²⁰⁻²¹ i fotosenzibilizacija TiO_2 s organskim bojilima, najčešće ftalocijaninskim.²²

TiO_2 se javlja u tri kristalna oblika, anatas, rutil i brukit. Najčešće upotrebljavani oblik u poluvodičkoj katalizi je anatas, jer je najviše fotokatalitički aktivan i najlakši za proizvesti. Budući da je pokazao široki raspon atraktivnih značajki kao poluvodički fotokatalizator, gotovo bez iznimaka, TiO_2 u obliku anatasa, najčešći je poluvodič upotrebljavan u komercijalnim fotokatalitičkim sustavima za pročišćavanje voda.

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. Primjenjiv je u širokom rasponu koncentracija nečistoća, osigurava potpunu mineralizaciju gotovo svih organskih zagađivala te omogućava uklanjanje toksičnih spojeva i štetnih metala. Koristi se za dezinfekciju i detoksikaciju vode za piće. Iznimno je kemijski postojan. Nadalje, fotokataliza koja se zasniva na uporabi titan dioksida ne dovodi do nastajanja sporednih produkata za razliku od nekih kemijskih procesa oksidacije organskih zagađivala.²³

2.3.2. Titan dioksid - TiO_2

Titan dioksid javlja se u tri različite kristalne modifikacije; rutil, anatas i brukit koje su prikazane na slici 3.²⁴ Termodinamički je najstabilnija modifikacija rutila (za oko 1,2–2,8 kcal mol⁻¹ stabilniji nego anatas). Na temperaturama od 700–1000 °C odvija se transformacija rutila u anatas, ovisno o veličini kristala i sadržaju nečistoća. Anatas je stabilniji na nižim temperaturama te ima zabranjenu zonu od 3,23 eV, što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom dijelu spektra ($\lambda < 380$ nm). Rutil ima zabranjenu zonu od 3,02 eV ($\lambda = 400$ nm). Brukit kristalizira u romboedarskoj strukturi, no on ne posjeduje fotokatalitičku djelotvornost. Rutil je dominantan kada je u pitanju sinteza pri visokim temperaturama, uključujući pojedinačne kristale. Anatas ima prednost kada je u pitanju kemijska stabilnost, dostupnost i aktivnost kao fotokatalizator koji prisustvuje u procesima oksidacije iako i rutil ima određene prednosti u odnosu na anatas, koji pri valnim duljinama iznad 385 nm pokazuje velik pad aktivnosti zbog deaktivacije.²⁵



Slika 3. Kristalne modifikacije TiO_2 : a) rutil, b) brukit, c) anatas

Istraživanja su pokazala kako je najčešće korišteni fotokatalizator, odnosno metalni oksid, u zaštiti okoliša upravo TiO_2 zbog svojih prednosti koje posjeduje u odnosu na druge materijale, kao što je velika fotokatalitička aktivnost, biološka i kemijska inertnost, stabilnost i otpornost na koroziju, dostupnost, prihvatljiva cijena i niska toksičnost.²⁶ 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 m²/g. Smanjenje veličina čestica do nanometarske skale rezultira povoljnim svojstvom smanjenja vanjske površine čestice, ali i rezultira aglomeracijom zbog jakih međučestičnih sila.²⁷

2.4. PRIMJENA POLUVODIČKE FOTOKATALIZE U OBRADI OTPADNIH VODA

Otpadne vode su sve potencijalno onečišćene tehnološke, kućanske, oborinske i druge vode. Nastaju uporabom vode iz brojnih vodoopskrbnih sustava za određene namjene, pri čemu dolazi do promjena njenih prvotnih značajki: fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških. Voda uzeta za opskrbu stanovništva, izgradnjom vodoopskrbnog sustava, nakon uporabe kanalizacijskim sustavom odvodi se na pročišćavanje i vraća u prirodni okoliš.

U otpadne vode svrstavaju se:

- **kućanske otpadne vode**- otpadne vode nastale uporabom sanitarnih trošila vode u kućanstvu, hotelima, uredima, kinima i u objektima industrijskih pogona koji također imaju izgrađene sanitarne čvorove za radnike
- **industrijske otpadne vode**-nastale su upotrebom vode u procesu rada i proizvodnje, u industrijskim i drugim proizvodnim pogonima te rashladne vode onečišćene temperaturom
- **oborinske otpadne vode**- nastale od oborina koje se više ili manje onečišćuju u doticaju s nižim slojevima atmosfere, površinama tla, krovovima i slično.

Ove tri grupe otpadnih voda uobičajeni su sastav komunalnih otpadnih voda, a njima se mogu priključiti i otpadne vode od pranja javnih prometnih površina i eventualno procjedne vode s odlagališta neopasnog otpada.²⁸

Uporaba klasičnih kemijskih metoda za obradu otpadnih voda je ograničena kako zbog ekonomskih čimbenika, tako i zbog prisutnosti mnogih toksičnih tvari koje nastaju procesima oksidacije i redukcije.⁷ Zbog toga se danas uveliko istražuje primjena naprednih oksidacijskih procesa (AOP-a), kao alternative klasičnim kemijskim procesima.

Istraživanje poluvodičke fotokatalize uglavnom je usmjereno na uklanjanje organskih onečišćenja iz vode, jer se mnogi organski spojevi mogu brzo i potpuno mineralizirati otopljenim kisikom, fotosenzibiliziranim s TiO_2 .

Tablica 2. Neki primjeri TiO₂ senzibilizirane fotomineralizacije organskih spojeva

GRUPA SPOJEVA	PRIMJERI
Alkani	Metan, izo-butan, pentan, heptan, cikloheksan
Haloalkani	Mono-, di-, tri- i tetraklormetan, tribrometan i 1,1,1-trifluor-2,2,2-trikloreten
Alifatski alkoholi	Metanol, etanol, izo-propil alkohol
Alifatske karboksilne kiseline	Mravlja kiselina, octena kiselina, propionska i oksalna kiselina
Alkeni	Propen, cikloheksen
Haloalkeni	Perkloreten, dikloreten, i 1,1,2-trikloreten
Aromatski spojevi	Benzen i naftalen
Haloaromatski spojevi	Klorbenzen, 1,2-diklorbenzen i brombenzen
Nitrohaloaromatski spojevi	Diklornitrobenzen
Fenoli	Fenol, hidrokinon, katehol, 4-metil katehol, rezorcinol, <i>o</i> -, <i>m</i> - i <i>p</i> -kresol
Halofenoli	2-,3- i 4-klorfenol, pentaklorfenol, 4-fluorfenol i 3,4-difluorfenol
Aromatske karboksilne kiseline	Benzojeva kiselina, 4-aminbenzojeva kiselina, salicilna kiselina, <i>m</i> - i <i>p</i> -hidroksibenzojeva kiselina i klorhidroksibenzojeva kiselina
Polimeri	Polietilen i polivinilklorid
Tenzidi	Polietilen glikol, trimetil fosfat i tetrabutil amonijev fosfat
Herbicidi	Atrazin, simazin, prometron, bentazon
Pesticidi	DDT, paration, lindan
Bojila	Metilenska plava, Rodamin B, Metil oranž, Fluorescein, Reactive Black 5

U tablici 2. naveden je veliki broj grupa spojeva, kao i primjeri iz svake grupe, za koje je pokazano da mogu biti potpuno mineralizirani primjenom poluvodičke TiO₂ fotokatalize. Čini se da poluvodička fotokataliza može pronaći svoju komercijalnu primjenu u proizvodnji vode za piće kao korak poslije kloriranja. Jedna od atraktivnih značajki poluvodičke fotokatalize je njena učinkovitost za razgradnju velikog broja onečišćivala, uključujući i ona koja se ne mogu lako razgraditi drugim procesima obrade vode, uključujući kloriranje. Poluvodička fotokataliza idealna je za obradu postojećih, opasnih, toksičnih i/ili nebiološki razgradivih onečišćivala. Osim uklanjanja organskih onečišćivala, poluvodička fotokataliza koristi se za senzibilizaciju fotokonverzije toksičnih anorganskih spojeva u bezopasne ili manje toksične. Poluvodička fotokataliza je također u mogućnosti razgraditi biološki materijal poput bakterija, virusa i plijesni.⁸

2.5. FOTOKATALIZA SA SUSPENDIRANIM I IMOBILIZIRANIM TiO_2

TiO_2 se u procesima fotokatalize može koristiti u suspenziji ili imobiliziran na čvrste nosače.²⁹ Kao fotokatalizator TiO_2 se najčešće koristi u obliku praha, koji je dispergirani u vodenoj otopini kao koloidna suspenzija. Korištenje TiO_2 u obliku praha zahtjeva njegovo odvajanje iz suspenzije nakon završetka reakcije, što predstavlja dugotrajan i skup proces. Da bi se riješio problem separacije posljednjih desetljeća sve se više koristi TiO_2 imobiliziran na različite nosače u formi tankog filma ili membrane.⁵

Katalizator se nanosi na čvrstu podlogu u obliku tankog filma. Nakon završetka procesa, katalizator na čvrstoj podlozi se jednostavno izvadi iz otopine te u pročišćenoj otopini nema zaostalih čestica TiO_2 .

Ideja o imobilizaciji fotokatalizatora na inertni nosač privukla je pažnju zbog mogućnosti smanjenja troškova u separacijskim procesima. Osim toga, količina fotokatalizatora korištena u imobiliziranom stanju značajno je manja u odnosu na fotokatalizator korišten u suspenziji.

Imobilizacija TiO_2 postignuta je na različitim nosačima kao što su staklo, silikagel, metal, keramika, polimeri, tanki filmovi, aktivni ugljen i drugi.³⁰

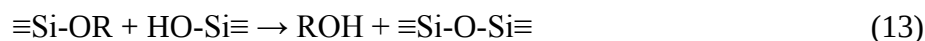
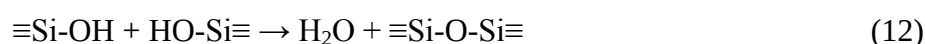
Za industrijsku primjenu, od fotokatalizatora se očekuje da se može reciklirati i upotrijebiti za više ciklusa. Kao posljedica toga, potrebne su jake interakcije između podloge i TiO_2 nanočestica kako bi se izbjegao gubitak TiO_2 nanočestica tijekom dugotrajnog procesa recikliranja. Smatra se kako je 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.²⁷

2.6. SOL-GEL POSTUPAK

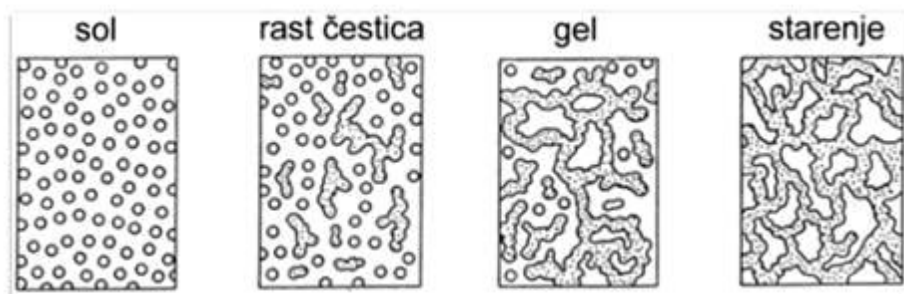
Sol-gel tehnologija uključuje nastajanje anorganskih mreža iz koloidne otopine koju nazivamo sol, preko geliranja sola do formiranja mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Sol je koloidna suspenzija krutih čestica u tekućoj fazi, a gel krutina čije su pore ispunjene kapljevitom fazom koja nastaje kada se koloidne čestice povežu u umreženu strukturu. Definira se još i kao dvokomponentni sustav polukrutih svojstava.³¹

Zbog svoje stabilnosti, relativne jednostavnosti rukovanja i veće dostupnosti (poznati su već više od stoljeća i pol) silicijski alkoksidi najčešće su upotrebljavane polazne tvari za sol-gel postupak. Ovaj pregled sol-gel postupka ograničiti će se na silicijski alkoksid, Si(OR)_4 , gdje je R alifatski lanac, obično $-\text{CH}_3$ (tetrametoksisilan, TMOS) ili $-\text{C}_2\text{H}_5$ (tetraetoksisilan, TEOS).

Hidrolizom i kondenzacijom silicijskih alkoksida nastaje trodimenzijska silicijsko-oksidsna mreža. Prvi korak sol-gel sinteze je hidroliza SiO-R veze (11), praćena kondenzacijom uz izdvajanje vode (12) ili alkohola (13):³⁵



Jednom kad reakcija hidrolize započne, sve tri reakcije teku usporedo do konačnog nastanka gela, tj. kontinuirane silicij-oksidsne 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.²⁷

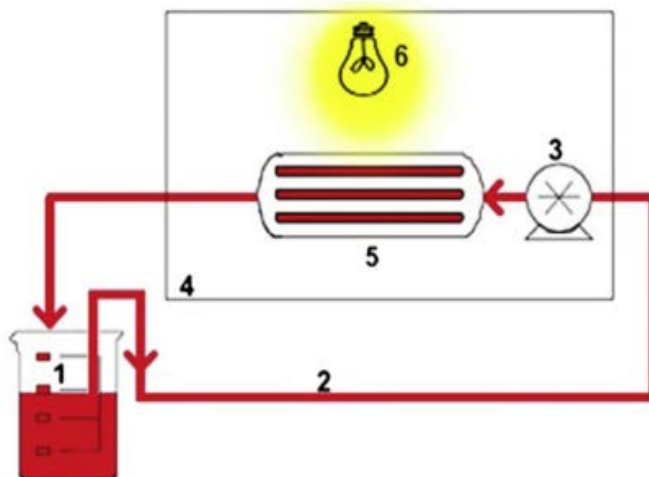


Slika 4. Shematski prikaz nastajanja gela³¹

Prednosti sol-gel postupka su što je to prilično jednostavan i jeftin postupak koji ne zahtijeva sofisticiranu opremu, ekološki je prihvatljiv i štedi energiju što ga čini „zelenom“ tehnologijom, poboljšava svojstva i prerađljivost konvencionalnih materijala, omogućava krojenje različitih fizikalnih svojstava (veličina čestica, debljina sloja), te je njime moguće dobiti različite proizvode kao što su vlakna, tanki filmovi, membrane, nano prahovi i keramički materijali.³¹

2.7. IMOBILIZACIJA TiO_2 NANOČESTICA NA STAKLENE KUGLICE²⁷

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 5).



Slika 5. Laboratorijski fotoreaktor sa fiksnim slojem: (1) čaša, (2) gumeni 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 $\text{Tu}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$. 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 pripremljeni 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.

2.8. IMOBILIZACIJA TiO_2 NA PAMUČNI MATERIJAL³²

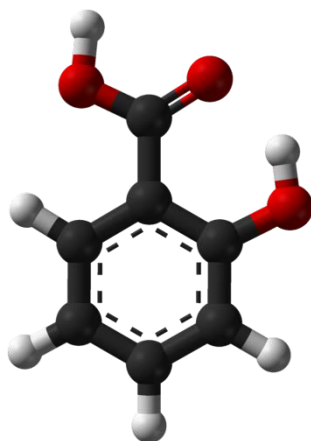
U literaturi⁽³²⁾ je prezentirana imobilizacija TiO_2 fotokatalizatora na pamučni materijal. Fotokatalizator TiO_2 imobiliziran je na pamučni materijal sol-gel metodom pri niskoj temperaturi (oko 100°C) koristeći tetrabutil titanat $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ kao prekursor. Fotokatalitički eksperimenti razgradnje metilenskog plavog bojila (MB) su provedeni u šaržnom reaktoru pravokutne geometrije s UV lampom (365 nm, 300 W). Prva TiO_2 koloidna otopina je pripremljena tako da se tetrabutil titanatu dodao bezvodni etanol i trietil amin kao stabilizator uz snažno miješanje 2-3min. u struji argona kako bi se osiguralo inertno okruženje. Druga koloidna otopina pripremljena je miješanjem klorovodične kiseline sa vodom i bezvodnim etanolom na magnetskoj mješalici (200 o/min). Dvije otopine su se nakon toga pomiješale zajedno i miješale u struji argona 30 min. Pamučni materijal dimenzija 4×12 cm uronjen je u pripremljenu otopinu na 30 min. nakon čega je stavljen u kipuću vodu na 30 min. Postupak nanošenja TiO_2 proveden je odmah nakoh predobrade pamučnog materijala. Višak imobiliziranog fotokatalizatora ispran je deioniziranom vodom.

Radi usporedbe s imobiliziranim TiO_2 na pamučni materijal ispitana je i fotokatalitička aktivnost TiO_2 u suspenziji. Primjećeno je da se fotokatalitička aktivnost TiO_2 u suspenziji s vremenom jako malo smanjila. S imobiliziranim TiO_2 na pamučni materijal uz UV zračenje u trajanju od 120 min. postiže se razgradnja metilenskog modrila od 95.35%. Ispitana je i fotokatalitička aktivnost imobiliziranog TiO_2 nakon 4 ciklusa i primjećeno je da je ona ostala iznad 90% u odnosu na početnu aktivnost, a razgradnja metilenskog modrila nakon 120 min. iznosila je 88.78%

2.9. SALICILNA KISELINA

U ovom radu praćena je razgradnja salicilne kiseline kao modelnog aromatskog onečišćivala u vodi.

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 3. 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 6. Kemijska struktura salicilne kiseline

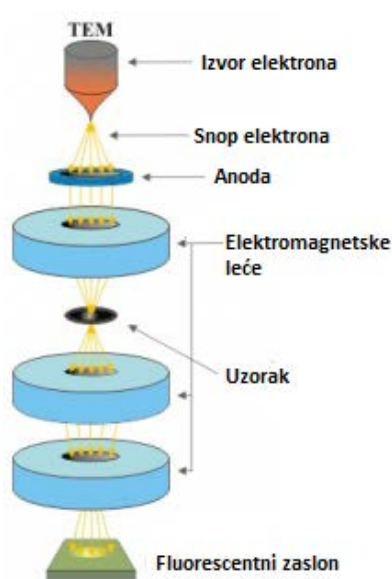
Salicilna kiselina najviše je prisutna kao analitički reagens. Proizvodnja salicilne kiseline i njezina upotreba može rezultirati njenim ispuštanjem u okoliš. Salicilnu kiselinu moguće je fotokatalitičkom oksidacijom potpuno ili djelomično mineralizirati (razgraditi do CO_2 i H_2O). Prilikom razgradnje salicilna kiselina se raspada na nekoliko međuprodukata, katehol, rezorcinol, galnu kiselinu, fenol, benzojevu kiselinu te CO_2 .²⁷

2.10. ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

Elektronski mikroskop je uređaj kojim se, pomoću uskog snopa elektrona, dobiva uvid u mikrostrukturu promatranog uzorka, uz vrlo veliko povećanje. Kod svih metoda elektronske mikroskopije za promatranje uzoraka koristi se snop elektrona. Glavna prednost svih elektronskih mikroskopa je njihova velika rezolucija, koja nam omogućava korištenje izuzetno velikih povećanja bez značajnijeg gubitka oštrote slike. Neki elektronski mikroskopi postižu povećanja i više od 1.000.000 puta. Postoje dvije osnovne vrste elektronskih mikroskopa, transmisijski i skenirajući elektronski mikroskop.³³

2.10.1. Transmisijski elektronski mikroskop - TEM

Transmisijski elektronski mikroskop (Slika 7) se koristi za promatranje uzoraka koji su za elektrone propusni, pa zato debljina uzoraka rijetko može biti veća od 1 μm . Po građi je sličan optičkom mikroskopu, ali radi u uvjetima visokog vakuuma.



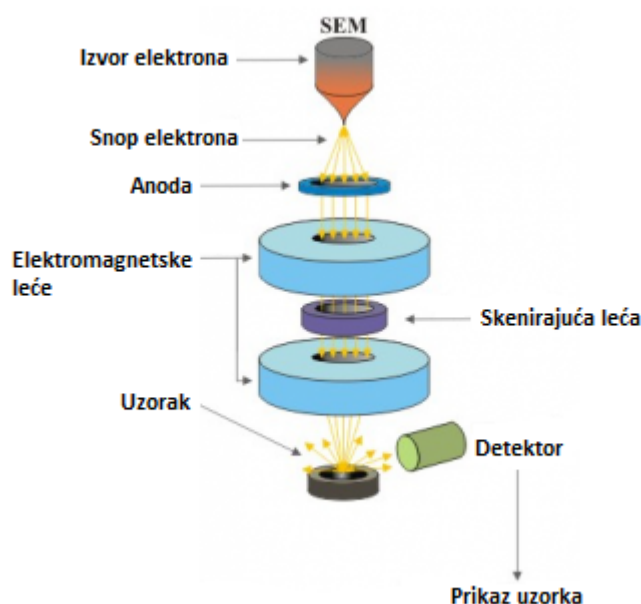
Slika 7. Transmisijski elektronski mikroskop

Kao izvor elektronskog snopa služi elektronski top. Njega čini katoda, obično volframska nit, koja zagrijavanjem emitira elektrone, Wehneltov cilindar za fokusiranje elektronskog snopa te anoda s velikom razlikom potencijala prema katodi. Zbog te se razlike elektroni snažno ubrzavaju i njihov se snop prvom elektronskom lećom, koja ima ulogu kondenzora, usmjerava

na uzorak. Prolaskom kroz uzorak elektroni se u susretu s atomima raspršuju razmjerno debljini i gustoći područja na koje nailaze. Preostali, neraspršeni elektroni čine elektronsku sliku uzorka, koja se povećava sustavom elektronskih leća (leća objektiva, međuleća, projektorska leća). Konačna slika nastaje na fluorescentnom zaslonu, a njezini tamni dijelovi odgovaraju debljim i gušćim područjima uzorka. Transmisijski elektronski mikroskop svojim velikim korisnim povećanjem i sposobnošću razlučivanja znatno nadmašuje mogućnosti optičkog mikroskopa, jer je valna duljina elektronskog zračenja mnogo manja od valne duljine svjetlosti. Današnja se granica razlučivanja najsnažnijih transmisijskih elektronskih mikroskopa približava iznosu od 0,1 nm uz povećanje slike od 1,5 mil. puta, a to je dovoljno za istraživanje molekularne strukture, pa i za raspoznavanje atoma u kristalima.³³

2.10.2. Pretražni elektronski mikroskop – SEM

Pretražni elektronski mikroskop – SEM (engl. Scanning Electron Microscope) (Slika 8) ima izrazitu prednost nad ostalim mikroskopima u području nekoliko osnovnih mjerenja i metoda. Jedna od najuvjerljivijih definitivno je rezolucija – sposobnost da se "vide" veoma mali objekti. Zatim, dubina polja – sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovnoj površini ostanu u fokusu, te mikroanaliza – sposobnost da se analizira sastav uzorka.



Slika 8. Pretražni elektronski mikroskop

Svi SEM uređaji sastoje se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona; komore za uzorke, gdje snop elektrona "pada" na uzorak; detektore koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa; sustava za gledanje koji pretvara signale u vidljivu sliku. Komora elektronskog topa u kojoj se stvara snop elektrona nalazi se na vrhu kolone. U njoj elektrostatsko polje usmjerava elektrone koji se emitiraju iz vrlo malog dijela površine elektrode, kroz mali otvor na Wehnelt-ovom cilindru. Nakon toga elektronski top ubrzava elektrone niz kolonu prema uzorku s energijama koje se kreću u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća volti. Ima nekoliko vrsta elektronskih topova – wolfram, LaB6 (lantan heksaborid) i emisija kroz polje. Obje koriste različite materijale za elektrode i fizičke principe, ali zajedničko ime je stvaranje usmjerene zrake elektrona koja je stabilna, dovoljno snažna pri najmanjoj mogućoj površini. Elektroni se emitiraju iz elektronskog topa kao divergentna zraka. Skup magnetskih leća i otvora unutar kolone rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenu sliku sjecišta zraka. Blizu samog dna kolone nalazi se set skenirajućih elektromagneta koji na specifičan način deflektiraju zraku prema zadnjoj leći, koja fokusira snop u što manju točku na površini uzorka. Snop elektrona izlazi iz kolone u komoru s uzorcima. U komori se nalazi ploča (stage) koja omogućuje manipulaciju s uzorkom, vrata, odnosno ladica, koja je ujedno i hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzorka, ulazni konektori za umetanje raznih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako predaju energiju, koja se emitira iz uzorka na nekoliko načina. Svako emitiranje znači i potencijalni signal za detektore, koji iz njih mogu kreirati odgovarajuću sliku.³⁴

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada:

- priprava TiO_2 suspenzije sol-gel metodom i njeno nanošenje na mrežice od staklenih vlakana i pamučni materijal
- mikroskopska analiza površine staklenih mrežica i pamučnog materijala 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

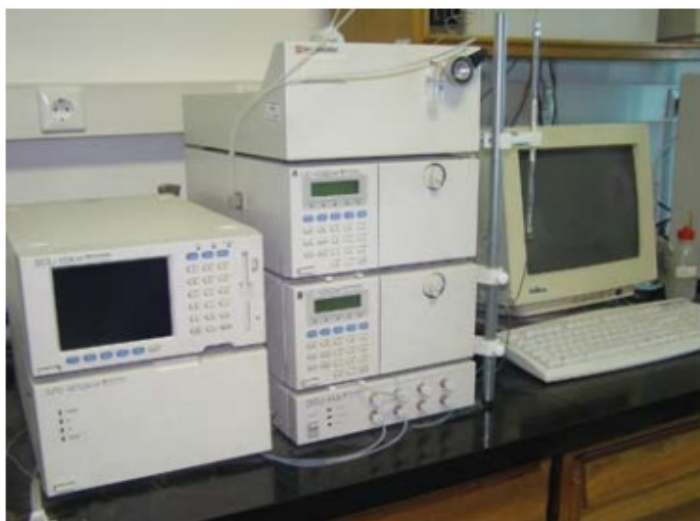
3.1. KEMIJE

Za provedbu eksperimenata korištene su slijedeće kemikalije:

- Titanov dioksid (TiO_2 P25 Degussa), Evonik, Njemačka
- Salicilna ili 2-hidroksibenzojeva kiselina ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$), 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
- NaOH, 10M, Kemika, Hrvatska

3.2. INSTRUMENTI

- HPLC , Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti, Shimadzu (Slika 9) sa:
 - UV–DAD, SPD–M10AVP detektorom, Shimadzu
 - 5 μ m, 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 9. HPLC

- SEM, Elektronsko pretražni mikroskop Tescan Vega TS 5136 MM , Bruker
- ultrazvučni homogenizator, Bandelin Sonopuls TT13
- magnetska mješalica IKA Werke-COMBIMAG RCT
- peristaltička pumpa
- radiometer

3.2. 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. U pripremljenoj otopini izmjeren je pH=4.

3.3. SOL-GEL POSTUPAK I IMOBILIZACIJA TiO_2 NA ČVRSTE NOSAČE

U smjesu vode, etanola i TiO_2 dokopavana je octena kiselina uz miješanje do približne vrijednosti $\text{pH}=1,5$. 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.

Kao čvrsti nosači TiO_2 fotokatalizatora korištene su mrežice od staklenih vlakana (M) i pamučni materijal. Korištena su dva pamučna materijala različite gustoće: 240 g/cm² (P1) i 177 g/cm² (P2). Staklene mrežice i pamuk izrezani su u obliku pravokutnika dimenzija 2,5 x 17 cm što odgovara dimenzijama dna fotoreaktora. Rubovi staklenih mrežica obrađeni su silikonskim akrilom da se spriječi razdvajanje vlakana. Staklene mrežice su prije nanošenja filma pripremane na način da su 5 min ostavljene stajati u 10 M otopini NaOH te su nakon toga isprane demineraliziranom vodom.

U priređenu TiO_2 suspenziju uranjane su izrezane staklene mrežice i pamučni materijali te su 15 minuta sušeni u sušioniku na 70 °C. Postupak uranjanja i sušenja ponavljan je 5 puta za staklene mrežice, a 3 puta za pamuk. Da bi se ispitala postojanost imobiliziranog TiO_2 filma izvagane staklene mrežice i pamuk stavljeni su na dno fotoreaktora (u mraku) kroz koji je cirkulirala voda 24 h. Nakon toga materijali su osušeni na sobnoj temperaturi i ponovno izvagani.

3.4. KARAKTERIZACIJA TiO_2 FILMOVA NA ČVRSTIM NOSAČIMA

Mrežice od staklenih vlakana i pamučni materijali, prije i nakon nanesenog TiO_2 filma te nakon fotokatalize, snimljeni su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Analizaje provedena na FEG SEM Quanta 250 tvrtke FEI.

3.5. ODREĐIVANJE MASE IMOBILIZIRANOG TiO_2

Čvrsti nosači, staklene mrežice i pamuk, vagani su prije i nakon imobilizacije TiO_2 . Izračunato je (navedeno dolje) da je udio mase TiO_2 u imobiliziranom filmu 77,6 %.

Izračun mase TiO_2 u imobiliziranom filmu:

$$m(\text{TEOS}) = 1 \text{ g}$$

$$M(\text{TEOS}) = 208,33 \text{ g/mol}$$

$$\underline{M(\text{SiO}_2) = 60,08 \text{ g/mol}}$$

$$M(\text{TEOS})/M(\text{SiO}_2) = 0,2884$$

$$m(\text{SiO}_2) = 0,2884 * 1 \text{ g} = 0,2884 \text{ g}$$

$$m(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g}$$

$$m(\text{uk}) = 1 \text{ g} + 0,2884 \text{ g} = 1,2884 \text{ g}$$

$$W(\text{TiO}_2) = 100 * 1 \text{ g} / 1,2884 \text{ g} = 77,6\%$$

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

Mase TiO_2 imobilizirane na staklene mrežice i pamuk dane su u tablici 2.

Tablica 2. Mase TiO_2 u imobiliziranom filmu

ČVRSTI NOSAČ	ODVAGA PRIJE NANOŠENJA FILMA, g	ODVAGA NAKON NANOŠENJA FILMA, g	MASA IMOBILIZIRANOG FILMA, g	MASA TiO_2 U IMOBILIZIRANOM FILMU, g
$\text{TiO}_2/\text{M}/\text{L}_2/\text{V}_2$	6.3182	6.3900	0.0718	0.0557
M				0.0557 _{srednja vrijednost}
P1				0.1269 _{srednja vrijednost}
$\text{TiO}_2/\text{P1}/\text{L}_1/\text{V}_1$	1.5551	1.7181	0.1630	0.1265
$\text{TiO}_2/\text{P1}/\text{L}_1/\text{V}_2$	2.0048	2.1722	0.1674	0.1299
$\text{TiO}_2/\text{P1}/\text{L}_2/\text{V}_2$	1.9162	2.0764	0.1602	0.1243
P2				0.0807 _{srednja vrijednost}
$\text{TiO}_2/\text{P2}/\text{L}_1/\text{V}_1$	1.1335	1.2563	0.1228	0.0953
$\text{TiO}_2/\text{P2}/\text{L}_1/\text{V}_2$	1.3219	1.4193	0.0974	0.0756
$\text{TiO}_2/\text{P2}/\text{L}_2/\text{V}_2$	1.4765	1.5680	0.0915	0.0710
$\text{TiO}_2/\text{L}_1/\text{V}_2$				0,01
$\text{TiO}_2/\text{L}_2/\text{V}_2$				0,01

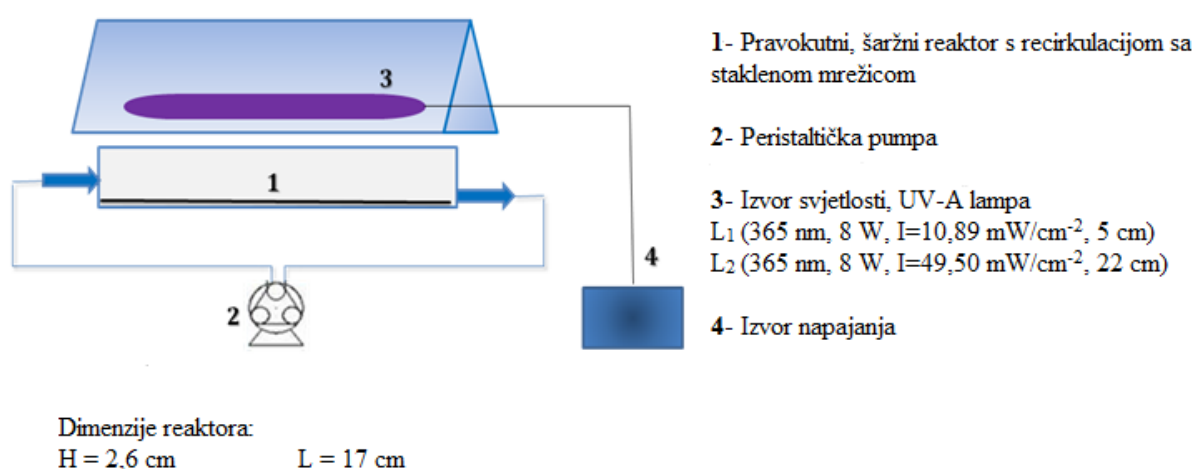
M=staklena mrežica, P1=pamuk 240 g/cm² i P2=pamuk 177 g/cm²

V₁=200 ml, V₂=100 ml

L₁-slabija lampa, L₂-jača lampa

3.6. FOTOREAKTOR

Eksperimenti su provedeni u šaržnom reaktoru pravokutnog oblika s recirkulacijom. Kao izvor UV zračenja korištene su dvije UV-A lampe, L_1 (365 nm, 8 W, $10,89 \text{ mW/cm}^2$, 5 cm) i L_2 (365 nm, 8 W, $I=49,50 \text{ mW/cm}^2$, 22 cm) postavljene otprilike 2 cm iznad reaktora. Recirkulacija je postignuta uz pomoć pumpe, protok je bio 30 ml/min. UV-A lampe bile su natkrivene sjenilom od Al-lima tako da su ravnomjerno osvjetljavale cijeli reaktorski prostor. Mrežica sa staklenim vlaknima i pamuk s imobiliziranim fotokatalizatorom postavljeni su na dno reaktora.



Slika 13. Shema fotoreaktorskog sustava

3.7. POSTUPAK FOTOKATALITIČKIH EKSPERIMENATA

3.7.1. Fotokataliza s imobiliziranim TiO_2

Na dno reaktora postavljen je nosač s imobiliziranim fotokatalizatorom, zatim se doda 100 ml ili 200 ml otopine 0.2 mM salicilne kiseline. Otopina salicilne kiseline se nakon toga ostavi da 30 min. recirkulira u mraku kako bi se postigla adsorpcijska ravnoteža. Uključenjem izvora svjetlosti pokrenuta je reakcija fotokatalitičke razgradnje salicilne kiseline. Reakcija je trajala 180 min. U eksperimentima pH otopine nije podešavan. Eksperiment s imobiliziranim TiO_2 na čvrste nosače provedeni su u 3 ciklusa. Reakcijska otopina salicilne kiseline analizirana je prije adsorpcije, nakon adsorpcije u mraku te periodički nakon uključenja izvora svjetlosti odnosno tijekom provođenja fotokatalize. Uzimani su uzorci od 1 ml reakcijske otopine u kojima je određivana koncentracija SA korištenjem HPLC metode.

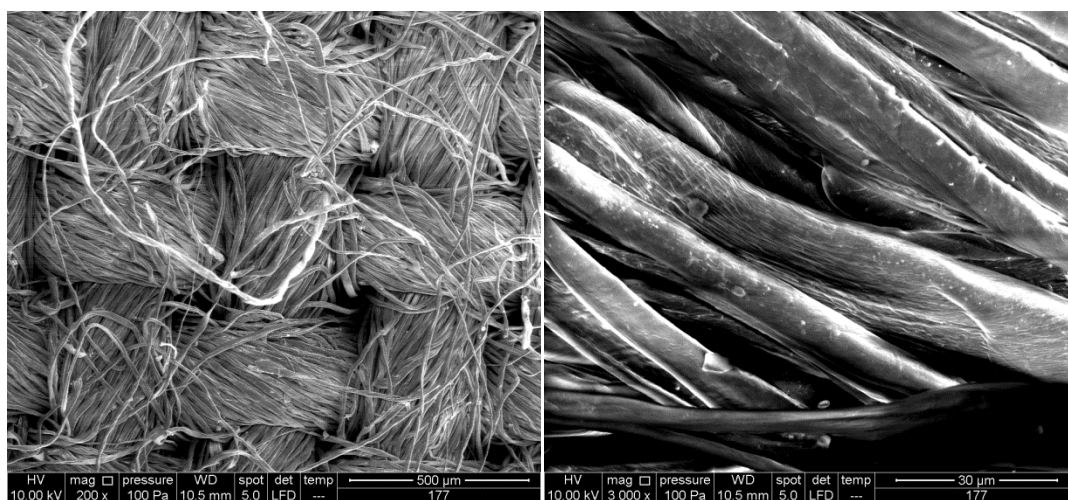
3.7.2. Fotokataliza sa suspendiranim TiO_2

U fotoreaktor 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 180 min. Uzorci su periodički uzimani preko filtera i analizirani korištenjem HPLC metode.

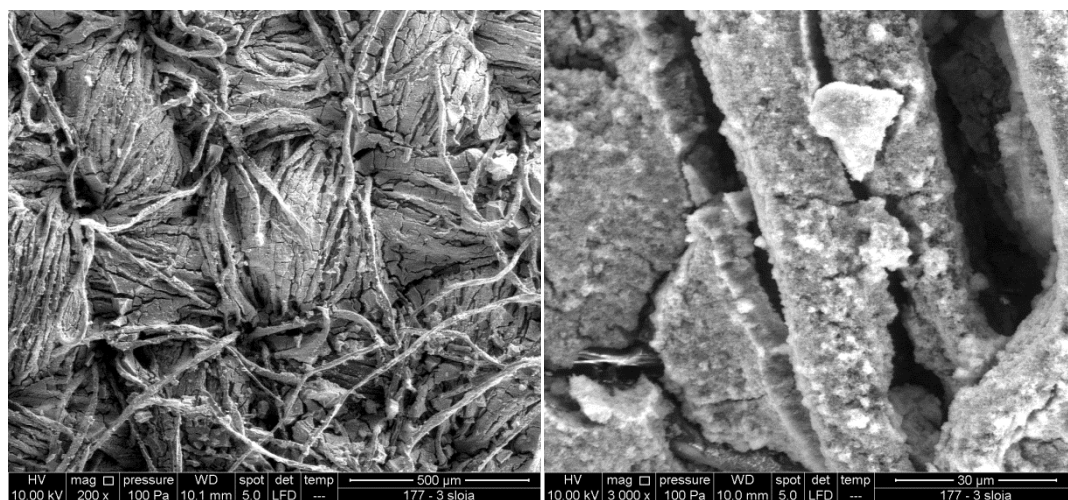
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Mikroskopska analiza površine staklene mrežice

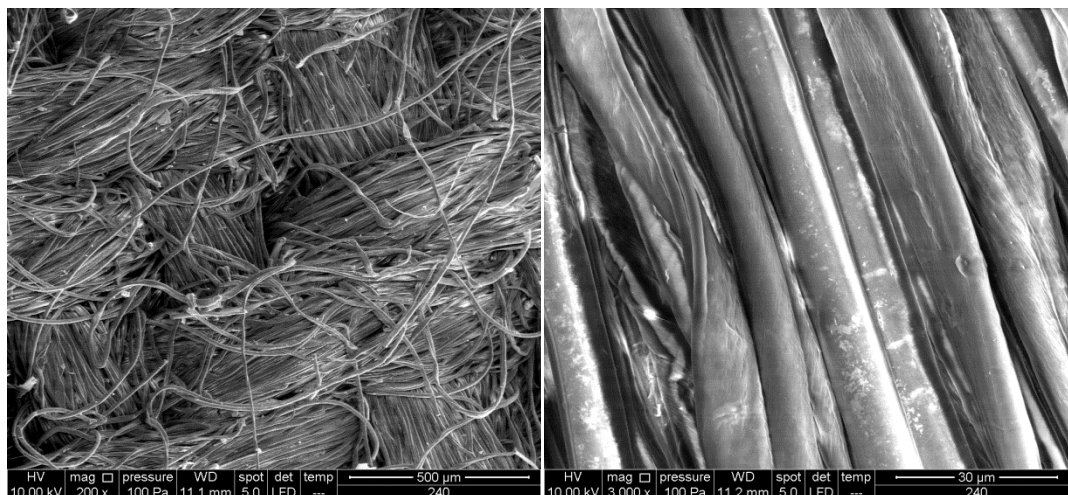
Kako bi se dokazala prisutnost TiO_2 fotokatalizatora nanešenog na površinu pamučnih vlakna i staklenih mrežica snimljene su slike pretražnim elektronskim mikroskopom, SEM. Analiziran je pamučni materijal različitih gustoća prije (Slika 14 i 16) te nakon nanošenja TiO_2 (Slika 15 i 17).



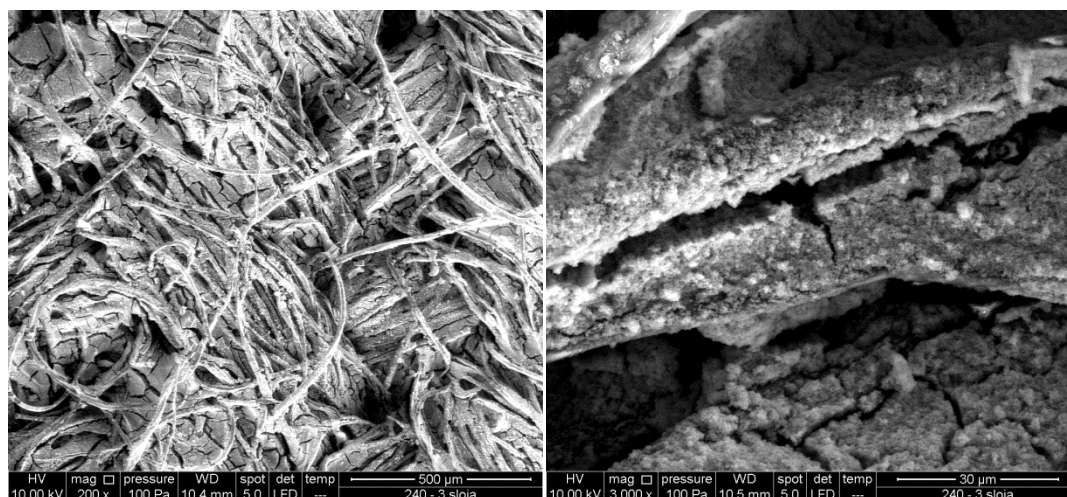
Slika 14. SEM snimka pamuka ($\rho=177\text{g/m}^2$) bez TiO_2 uvećana 200 i 3000 x



Slika 15. SEM snimka pamuka ($\rho=177\text{g/m}^2$) s TiO_2 uvećana 200 i 3000x

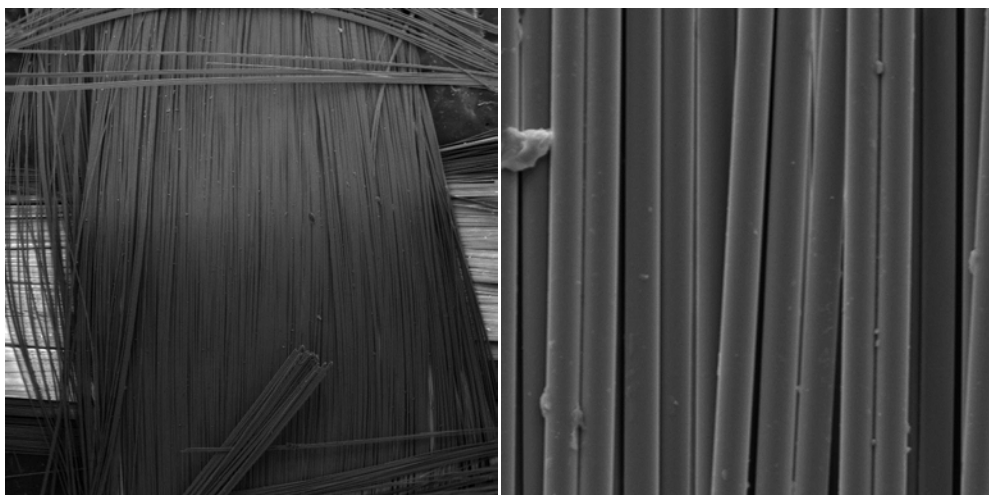


Slika 16. SEM snimka pamuka ($\rho=240 \text{ g/m}^2$) bez TiO_2 uvećana 200 i 3000 x

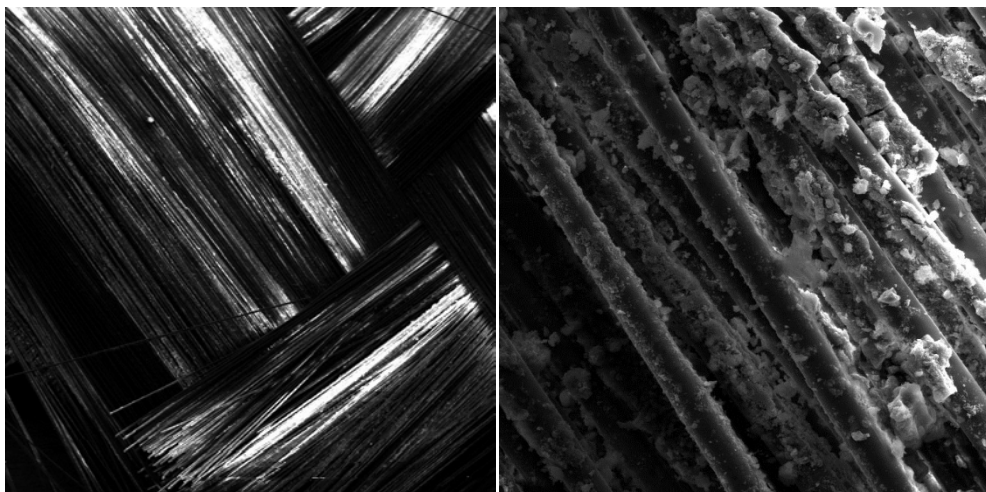


Slika 17. SEM snimka pamuka ($\rho=240 \text{ g/m}^2$) s TiO_2 uvećana 200 i 3000 x

Usporedbom slika pamuka prije i poslije nanošenja može se uočiti da je došlo do uspješne imobilizacije TiO_2 na pamuk. Do istog zaključka može se doći i za staklenu mrežicu ako usporedimo slike staklene mrežice prije (Slika 18) i poslije nanošenja TiO_2 (Slika 19).



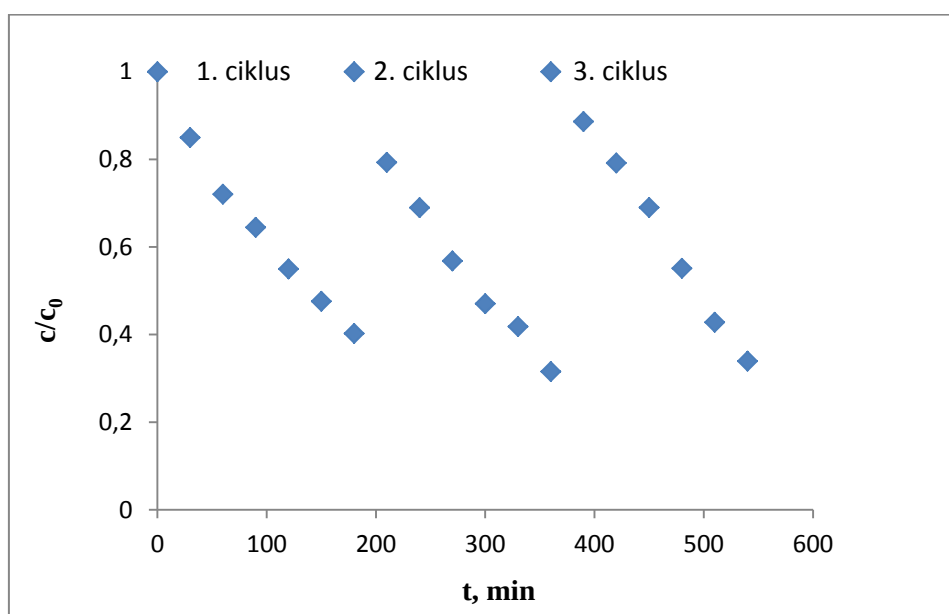
Slika 18. SEM snimka staklene mrežice bez TiO_2 uvećana 50 i 1000 x



Slika 19. SEM snimka staklene mrežice s TiO_2 uvećana 50 i 1000 x

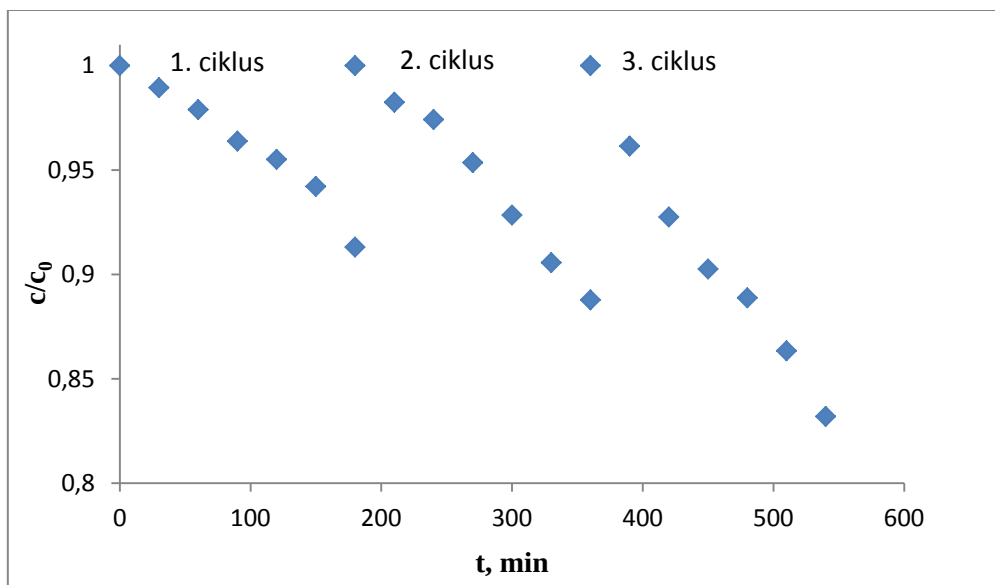
4.2. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti imobiliziranog TiO₂

Fotokatalitički eksperimenti s imobiliziranim fotokatalizatorom TiO₂/pamuk i TiO₂/staklene mrežice provedeni su u 3 ciklusa od 180 min. Nakon prvog ciklusa tj. nakon 180 min zračenja otopine SA, pamuk i staklene mrežice s filmom TiO₂ oprane su s destiliranom vodom da bi se očistili od adsorbirane SA na površini. Reaktor je potom napunjen novom otopinom SA. Prije svakog ciklusa otopina je 30 min recirkulirala u mraku. Važna karakteristika TiO₂ filmova je njihova postojanost (bez mehaničkih oštećenja) i višekratna upotreba.

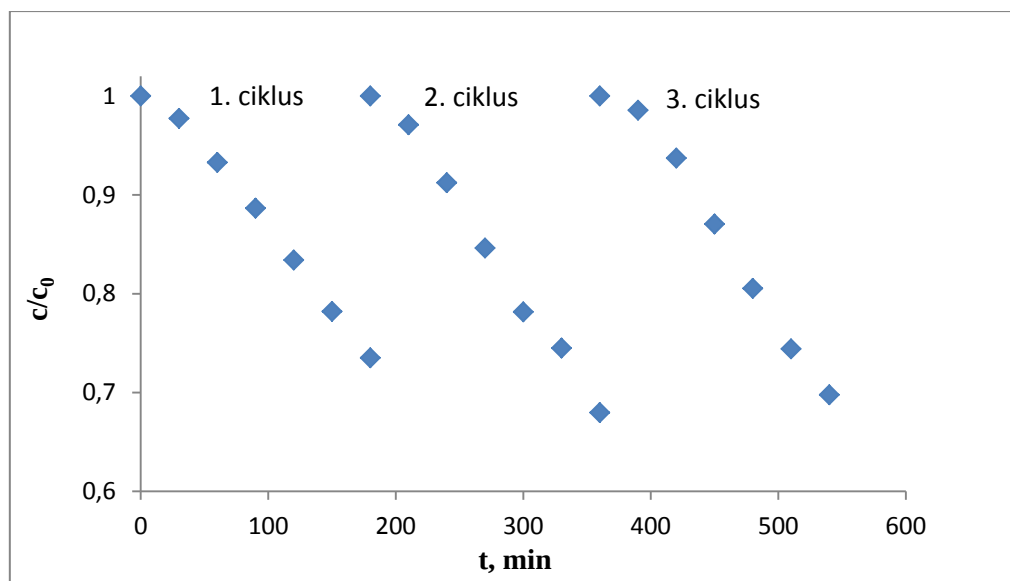


Slika 20. Fotokatalitička razgradnja SA u vodi u TiO₂/M/L₂/V₂ procesu

Na slici 20 prikazana je fotokatalitička razgradnja SA kroz 3 ciklusa na staklenoj mrežici. 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. Razgradnja SA je otprilike 68% u volumenu od 100 ml.

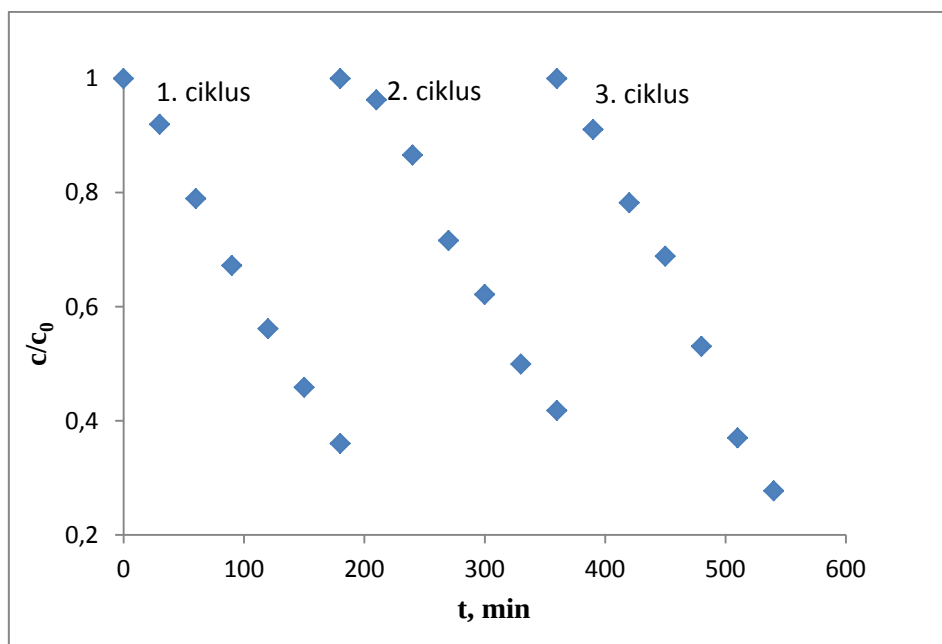


Slika 21. Fotokatalitička razgradnja SA u vodi u $\text{TiO}_2/\text{P1}/\text{L}_1/\text{V}_1$ procesu



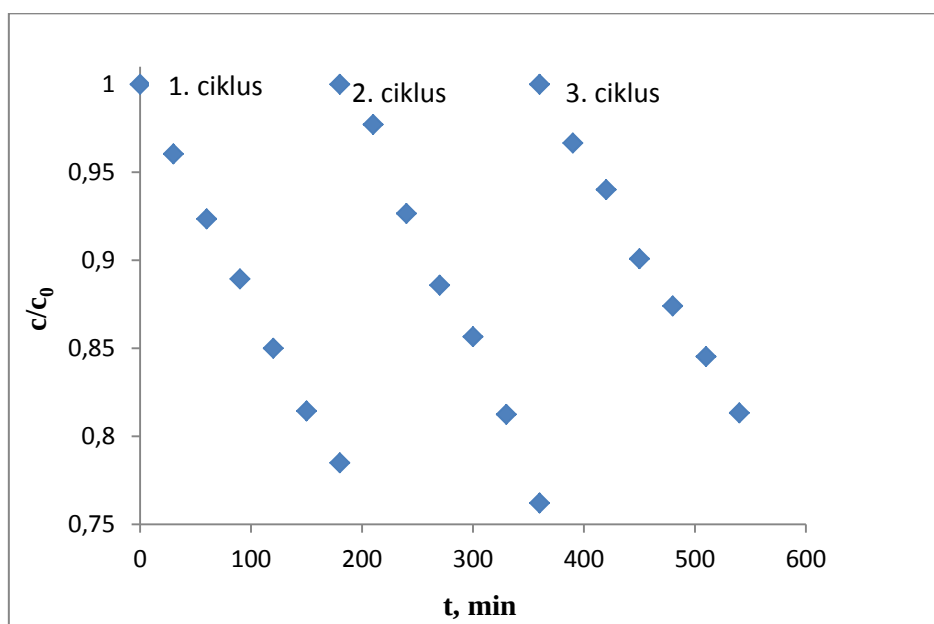
Slika 22. Fotokatalitička razgradnja SA u vodi u $\text{TiO}_2/\text{P1}/\text{L}_1/\text{V}_2$ procesu

Na slikama 21 i 22 prikazana je fotokatalitička razgradnja SA kroz 3 ciklusa na gušćem pamuku. Vidljivo je da se razgradnja SA nakon svakog ciklusa ne smanjuje, nego se povećava zbog nusprodukta razgradnje SA 2,5 – dihidroksibenzojeve kiseline. Nusprodukti SA kataliziraju daljnju razgradnju SA budući da su promotori OH radikalskih reakcija. Razgradnja SA je otprilike 17% u volumenu od 200 ml i oko 30% u volumenu od 100 ml.

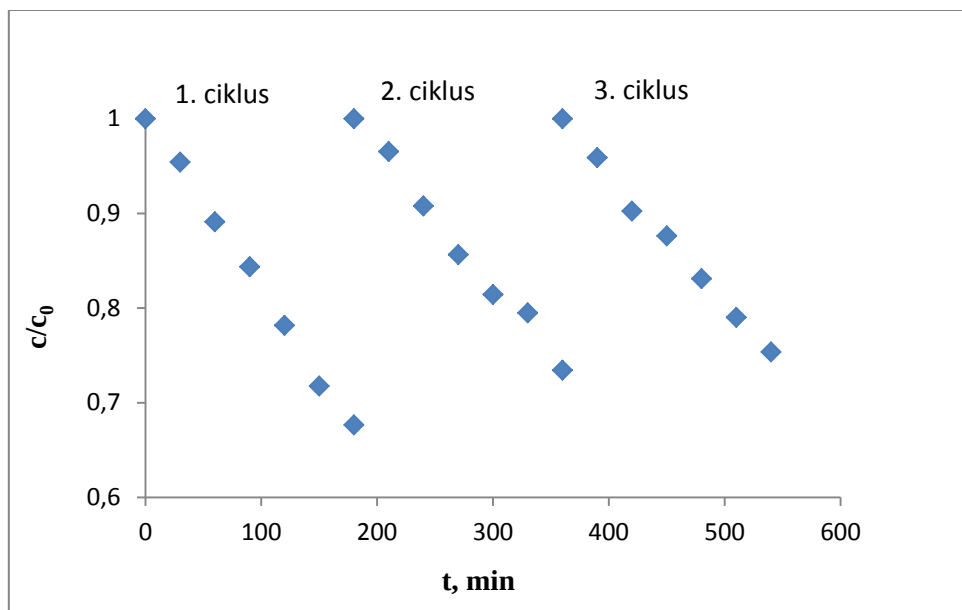


Slika 23. Fotokatalitička razgradnja SA u vodi u TiO₂/P1/L₂/V₂ procesu

Na slici 23 prikazana je fotokatalitička razgradnja SA kroz 3 ciklusa na gušćem pamuku. Vidljivo je da je došlo do većeg postotka razgradnje nego u prethodnim procesima zbog većeg inteziteta UV-A zračenja. Razgradnja SA u volumenu od 100 ml otprilike je 73%.

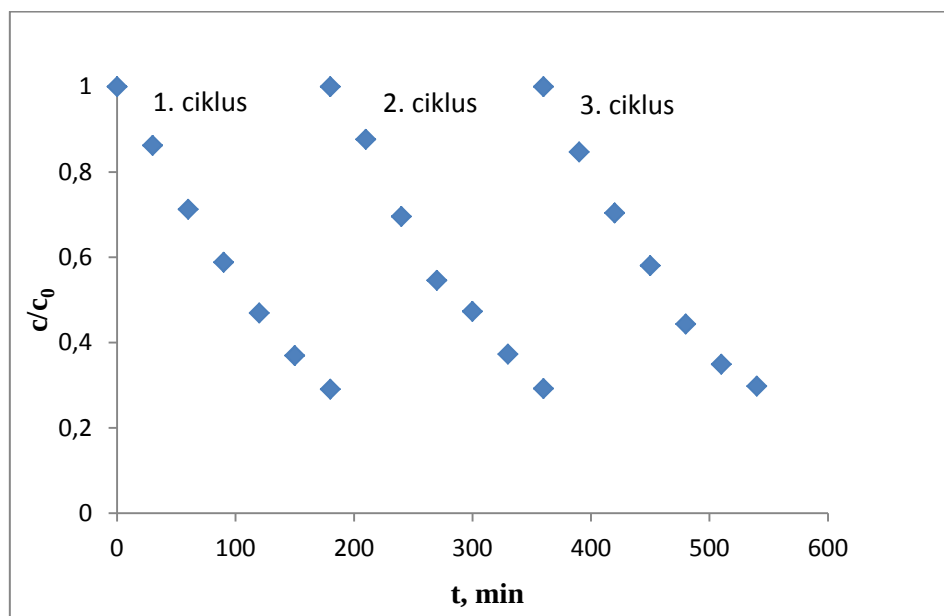


Slika 24. Fotokatalitička razgradnja SA u vodi u TiO₂/P2/L₁/V₁ procesu



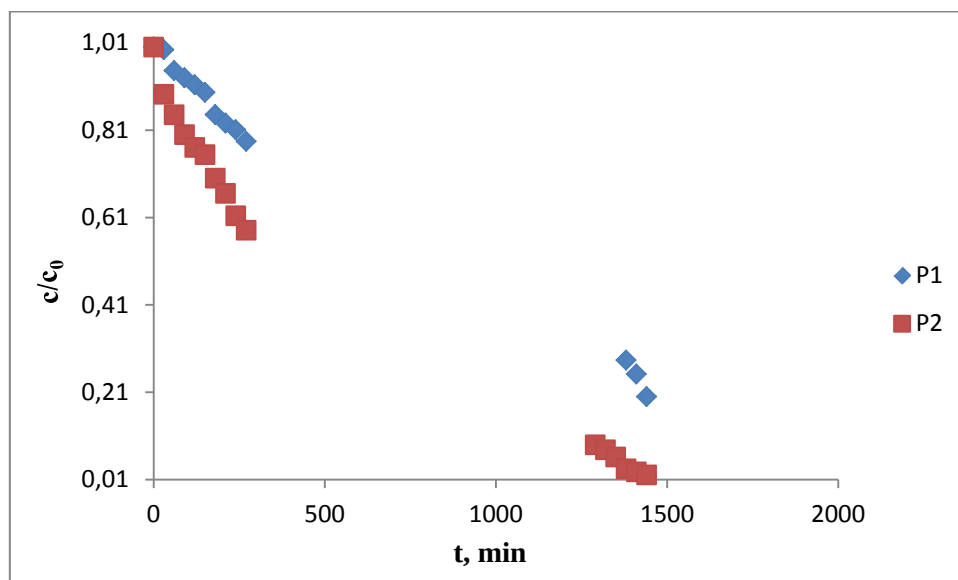
Slika 25. Fotokatalitička razgradnja SA u vodi u $\text{TiO}_2/\text{P2}/\text{L}_1/\text{V}_2$ procesu

Na slikama 24 i 25 je prikazana fotokatalitička razgradnja SA kroz 3 ciklusa na rijedem pamuku. Vidljivo je da je kroz sva tri ciklusa postignuta veća fotokatalitička razgradnja SA nego na gušćem pamuku. Razgradnja SA je otprilike 24% u volumenu od 200 ml i oko 30% u volumenu od 100 ml.



Slika 26. Fotokatalitička razgradnja SA u vodi u $\text{TiO}_2/\text{P2}/\text{L}_2/\text{V}_2$ procesu

Na slici 26 prikazana je fotokatalitička razgradnja SA kroz 3 ciklusa na rijeđem pamuku s većim intezitetom UV-A zračenja. 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. Razgradnja SA je otprilike 71% u volumenu od 100 ml

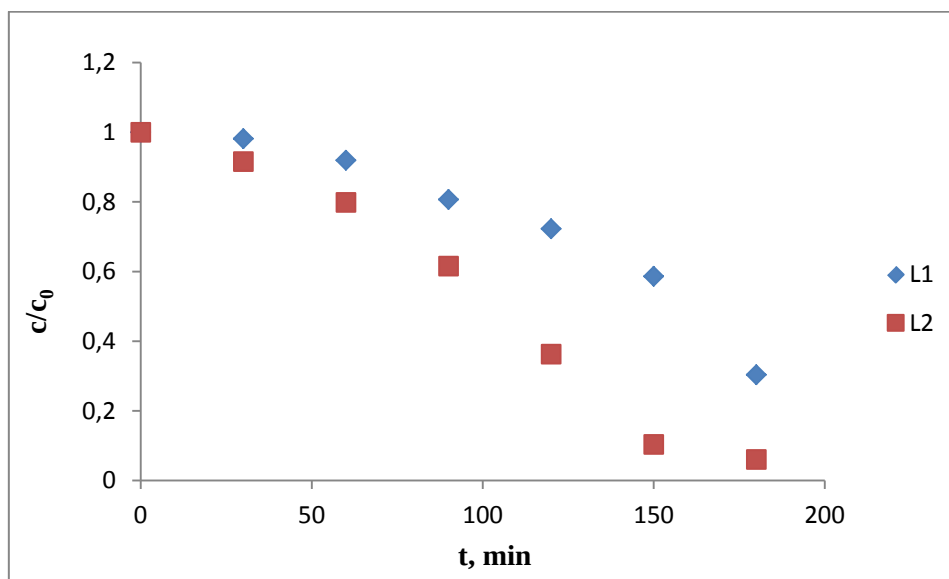


Slika 27. Fotokatalitička razgradnja SA u vodi u procesima $\text{TiO}_2/\text{P1}/\text{L}_1/\text{V}_2$ i $\text{TiO}_2/\text{P2}/\text{L}_1/\text{V}_2$ tijekom 24h

Na slici 27 prikazana je fotokatalitička razgradnja SA u vodi 24h na gušćem i rijeđem pamuku. Vidljivo je da je veća fotokatalitička razgradnja SA nakon 24h na rijeđem pamuku. Razgradnja SA na gušćem pamuku je otprilike 80% a na rijeđem pamuku 98%.

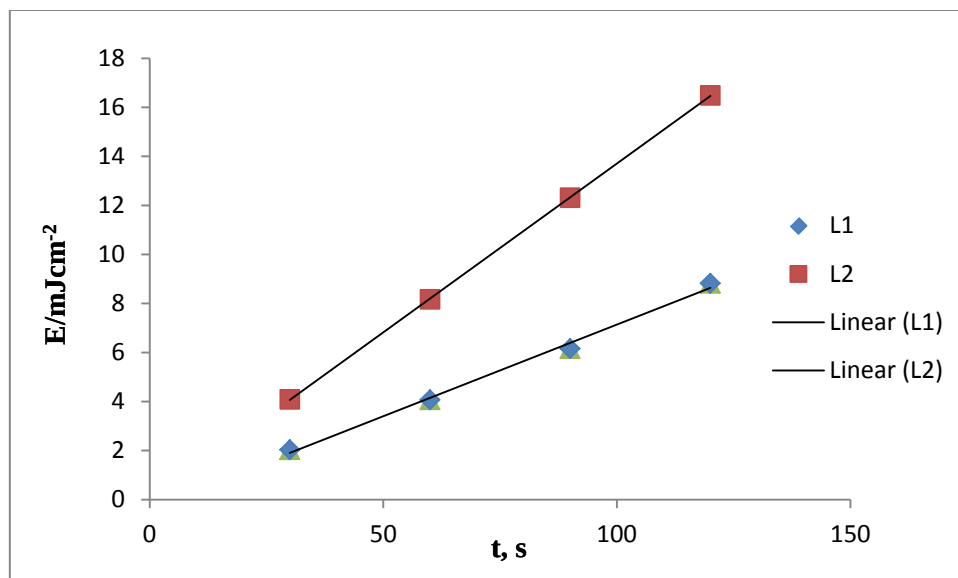
4.3. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti sa suspendiranim TiO_2

Na slici 28 prikazana je fotokatalitička razgradnja SA u 100 ml otopine sa suspendiranim TiO_2 (0,1 g/100 ml) uz UV-A zračenje L_1 (365nm, 8W, 10,89 mW/cm⁻², 5cm) i L_2 (365 nm, 8W, 49,50 mW/cm⁻², 22 cm).



Slika 28. Fotokatalitička razgradnja SA u vodi sa suspendiranim TiO_2 u $\text{TiO}_2/L_1/V_2$ i $\text{TiO}_2/L_2/V_2$ procesima

Vidljivo je da je veći postotak fotokatalitičke razgradnje SA u procesu $\text{TiO}_2/L_2/V_2$ zbog većeg intenziteta zračenja L_2 .



Slika 29. Dovedena energija zračenja UV-A lampi (L_1 , L_2) tijekom fotokatalitičkih reakcija

Na slici 29 prikazane su vrijednosti izračunate energije zračenja, korištenih UV-A lampi, u određenom vremenu fotokatalitičkih reakcija.

U tablici 3 je prikazana djelotvornost razgradnje SA u svim provedenim fotokatalitičkim procesima s imobiliziranim TiO_2 (TiO_2 /pamuk, TiO_2 /staklena mrežica) i suspendiranim TiO_2 .

Tablica 3. Djelotvornost razgradnje SA u fotokatalitičkim procesima s imobiliziranim TiO_2 (TiO_2 /pamuk, TiO_2 /staklena mrežica) i suspendiranim TiO_2

PROCES	Razgradnja SA, %			
	1. ciklus/3h	2. ciklus/3h	3. ciklus/3h	4. ciklus/24h
$\text{TiO}_2/\text{M}/\text{L}_2/\text{V}_2$	59,7	68,4	66	
$\text{TiO}_2/\text{P1}/\text{L}_1/\text{V}_1$	8,7	11,3	16,8	
$\text{TiO}_2/\text{P1}/\text{L}_1/\text{V}_2$	26,5	32,3	30,4	79,9
$\text{TiO}_2/\text{P1}/\text{L}_2/\text{V}_2$	63,9	58,0	72,2	
$\text{TiO}_2/\text{P2}/\text{L}_1/\text{V}_1$	21,5	23,8	18,7	
$\text{TiO}_2/\text{P2}/\text{L}_1/\text{V}_2$	32,4	26,5	26,6	97,9
$\text{TiO}_2/\text{P2}/\text{L}_2/\text{V}_2$	70,9	70,8	70,2	
$\text{TiO}_2/\text{L}_1/\text{V}_2$	69,4			
$\text{TiO}_2/\text{L}_2/\text{V}_2$	96,9			

M=staklena mrežica, P1=pamuk 240 g/cm² i P2=pamuk 177 g/cm²

V₁=200 ml, V₂=100 ml

L₁-slabija lampa, L₂-jača lampa

U Tablici 3 prikazana je djelotvornost svih primjenjenih fotokatalitičkih procesa dana kao postotak razgradnje SA. Procesi s imobiliziranim TiO_2 fotokatalizatorom razlikuju se u tipu čvrstog nosača (gušći i rijedi pamuk i mrežica od staklenih vlakana), intenzitetu korištenog izvora zračenja i volumenu reakcijske otopine SA u korištenom pravokutnom šaržnom reaktoru s recirkulacijom. Fotokatalitički eksperimenti provedeni su u 3 uzastopna ciklusa od 3 h. U dva eksperimenta proveden je 4. ciklus u trajanju od 24 h. Svi su eksperimenti

provedeni bez podešavanja pH vrijednosti. Izmjereni pH otopine SA bio je 4. Vidljivo je da je u sva 3 ciklusa u svim procesima podjednaka razgradnja SA iz čega se zaključuje da se imobilizirani TiO_2 može koristiti u više ciklusa. To dokazuje i djelotvornost od 97,9% razgradnje SA u 4. ciklusu koji je trajao 24 h. Iz toga proizlazi da imobilizirani TiO_2 zadržava dobru fotokatalitičku aktivnost i nakon 33 h. Također, produljenjem vremena trajanja jednog ciklusa povećava se i postotak razgradnje SA, odnosno djelotvornost procesa. S imobiliziranim TiO_2 na pamučnom materijalu i staklenoj mrežici su podjednako dobri rezultati, a to se odnosi na rijedji pamuk. Postotak razgradnje SA kreće se od 8,7-72,2% u 3 ciklusa, što ovisi o procesu, odnosno o vrsti nosača, intenzitetu zračenja i volumenu reakcijske otopine. Za usporedbu prikazana je i djelotvornost razgradnje sa suspendiranim TiO_2 , koja je visoka (96,9%) s lampom većeg intenziteta zračenja i manjim volumenom reakcijske otopine SA. Prilikom usporedbe rezultata sa suspendiranim i imobiliziranim fotokatalizatorom mora se uzeti u obzir da je masa TiO_2 u suspenziji bila 0,01g/100ml, a prosječna na pamučnom materijalu 0,1269g(P_1), 0,0807g(P_2) i staklenoj mrežici 0,0557g što je dano u Tablici 2.

5. ZAKLJUČCI

U ovom radu ispitana je fotokatalitička aktivnost TiO_2 imobiliziranog na pamučna vlakna i 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 mikroskopska analiza površine pamuka i staklenih mrežica s imobiliziranim TiO_2 . Na osnovi dobivenih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti sljedeće:

- SEM analizom dokazana je prisutnost TiO_2 fotokatalizatora nanešenog na površinu pamučnih vlakna i staklenih mrežica
- U nekim procesima razgradnja SA nakon svakog ciklusa se ne smanjuje, nego se povećava zbog nusprodukta razgradnje SA 2,5 – dihidroksibenzojeve kiseline. Nusprodukti SA kataliziraju daljnju razgradnju SA budući da su promotori OH radikalskih reakcija.
- Ustanovljena je podjednaka fotokatalitička aktivnost imobiliziranog TiO_2 u 3 provedena ciklusa.
- Maksimalno postignuta razgradnja SA je 94% sa suspendiranim TiO_2 , 72,3% s TiO_2 /pamuk i 68,4% s TiO_2 /staklene mrežice kod danih reakcijskih uvjeta.
- Ustanovljeno je da na djelotvornost fotokatalitičke razgradnje SA s imobiliziranim TiO_2 utječe intenzitet zračenja, volumen reakcijske otopine u danoj konfiguraciji reaktorskog sustava i karakteristike imobiliziranog sloja ovisne o vrsti čvrstog nosača.

6. POPIS SIMBOLA I SKRAĆENICA

Popis simbola:

c	koncentracija, mmol/l
e	elektron
e^-_{CB}	elektron u vodljivoj vrpici
h	šupljina
h^+e	elektron-šupljina
E_g	energija zabranjene zone, eV
E_k	kinetička energija, $(\text{kg m}^2)/\text{s}^2$ ili J
H	visina reaktora, cm
I	intezitet zračenja, mW/cm^{-2}
L	duljina reaktora, cm
m	masa, kg
t	vrijeme, s
U	razlika potencijala, J/C
λ	valna duljina, nm

Popis skraćenica:

A	elektron akceptor
AOP	napredni oksidacijski procesi
CB	vodljiva vrpca
D	elektron donor
HPLC	tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti
KPK	<i>kemijska potrošnja kisika</i>
L ₁	UV-A lampa (365 nm, 8 W, 10,89 mW/cm ⁻² , 5cm)
L ₂	UV-Alampa (365 nm, 8W, 49,50 mW/cm ⁻² , 22 cm)
M	mrežice od staklenih vlakana
MB	metilensko plavo bojilo
MO	<i>metil oranž</i>
P ₁	pamuk, 240 g/cm ²
P ₂	pamuk, 177 g/cm ²
R	<i>alifatski lanac</i>
SA	salicilna kiselina
SEM	pretražni elektronski mikroskop
TBOT	<i>tetrabutil orto titanat</i>
TEM	transmisijski elektronski mikroskop
TEOS	<i>tetraetoksisilan</i>
TOC	ukupni organski ugljik

UV	ultraljubičasto zračenje
VB	valentna vrpca
VIS	vidljivi spektar
XRD	difrakcija rentgenskih zraka

7. LITERATURA

- [1] M. Prelog, Sinteza i karakterizacija leteći pepeo/ TiO₂ fotokatalitičkih nanokompozita, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- [2] H.D. Traidia, M.L. Vera, A.E. Ares, M.I. Litter, Porous titanium dioxide coatings obtained by anodic oxidation for photocatalytic applications, *Procedia Materials Science* 9 (2015): 619 – 626
- [3] D. Mukherjee, S. Barghi, A.K. Ray, Preparation and Characterization of the TiO₂ Immobilized Polymeric Photocatalyst for Degradation of Aspirin under UV and Solar Light, *Processes* 2 (2014): 12-23
- [4] Gogate P.R., Pandit A.B., *Adv. Environ. Res*, 2003.
- [5] J.M. Dostanić, Proučavanje fotodegradacije arilazo piridonskih boja, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u beogradu (2012)
- [6] S. Souzanchi, F. Vahabzadeh, S. Fazel, S.N. Hosseini, Performance of an Annular Sieve-Plate Column photoreactor using immobilized TiO₂ on stainless steel support for phenol degradation, *Chem.Eng. J.* 223 (2013) 268–276
- [7] Xu, Y., Langford, C.H., Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity, *J. Photoch. Photobio. A: Chemistry* 133 (2000): 67–71
- [8] S. Parsons, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA Publishing, London, 2004.
- [9] R. M. Mohamed, E. S. Baeissa, Preparation and characterisation of Pd-hydroxyapatite nanoparticles for the photocatalytic degradation of cyanide under visible light, *Appl. Catal. A-Gen.* 464-465 (2013) 218-224.
- [10] R. Andreozzi, V. Vaprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal Today*, 53 (1999) 51-59.
- [11] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M. A. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Appl. Catal. B-Environ.* 47 (2004) 219-256.
- [12] D. R. Grymonpre, W. C. Finney, R. J. Clark, B. R. Locke, Hybrid gas-liquid electrical discharge reactors for organic compound degradation, *Ind. Eng. Chem.* 43 (2004) 1975-1989.

- [13] F. J. Beltran, Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies, u: M. A. Tarr, (ur.) Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications, Marcel Dekker, Inc. New York, (2003) 1-75.
- [14] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *J. Photoch. Photobio. C* 13 (2012) 169-189.
- [15] E. S. Aazam, Visible light photocatalytic degradation of thiophene using Ag-TiO₂/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6705-6711.
- [16] C. Suwanchawalit, S. Wongnawa, P. Sriprang, P. Meanha, Enhancement of the photocatalytic performance of Ag-modified TiO₂ photocatalyst under visible light, *Ceram. Int.* 38 (2012) 5201-5207.
- [17] J. F. Guo, B. Ma, A. Yin, K. Fan, W. L. Dai, Highly stable and efficient Ag/AgCl/TiO₂ photocatalyst: Preparation, characterization, and application in the treatment of aqueous hazardous pollutants, *J. Hazard. Mater.* 211-212 (2012) 77-82.
- [18] R. R. Bhosale, S. R. Pujari, G. G. Muley, S. H. Patil, K. R. Patil, M. F. Shaikh, A. B. Gambhire, Solar photocatalytic degradation of methylene blue using doped TiO₂ nanoparticles, *Sol. Energy* 103 (2014) 473-479.
- [19] C. McManamon, P. Delaney, M. A. Morris, Photocatalytic properties of metal and non-metal doped novel sub 10 nm titanium dioxide nanoparticles on methyl orange, *J. Colloid Interf. Sci.* 411 (2013) 169-172.
- [20] S. Ghasemi, A. Esfandiari, S. Rahman Setayesh, A. Habibi-Yangjeh, M. R. Gholami, Synthesis and characterization of TiO₂-graphene nanocomposites modified with noble metals as a photocatalyst for degradation of pollutants, *Appl. Catal. A-Gen.* 462-463 (2013) 82-90.
- [21] M. B. Suwarnkar, R. S. Dhabbe, A. N. Kadam, K. M. Garadkar, Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method, *Ceram. Int.* 40 (2014) 5489-5496.
- [22] E. Vargas, R. Vargas, O. Nunez, A TiO₂ surface modified with copper (II) phthalocyanine-tetrakisulfonic acid tetrasodium salt as a catalyst during photoinduced dichlorvos mineralization by visible solar light, *Appl. Catal. B-Environ.* 156-157 (2014) 8-14.
- [23] H. Choi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou, E. Stathatos, P. Lianos, TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, *Sustainability Science and Engineering*, 2 (2010) 229-254
- [24] N. Mak, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu (2010)

- [25] Jovanović A., Sinteza katalizatora na bazi nanostrukturnog TiO_2 i fotokatalitička primena za uklanjanje/transformaciju izabranog pesticida; PMF; Niš; 2014.
- [26] Lončarić-Božić, A., Napredne oksidacijske tehnologije, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2014.
- [27] A.Štrk, Fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline imobiliziranim TiO_2 , diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2015)
- [28] M.Perušina, Značajke i obrada industrijskih otpadnih voda, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2010)
- [29] H. Khalilian, M. Behpour, V. Atouf, S.N. Hosseini, 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, *Sol.Energy* 112 (2015) 239–245
- [30] I. Ivanova, J. Schneider, H. Gutzmann, J.O. Kliemann, F.Gärtner, T. Klassen, D. Bahnemann, C.B. Mendive, Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO_2 coated metal substrates, *Catal Today* 209 (2013) 84–90
- [31] A. Vugrinčić, L. Levačić, Nanostrukturirani sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmovi: priprava, karakterizacija i povećanje otpornosti na koroziju nehrđajućeg čelika, rektorova nagrada, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu (2013)
- [32] S. Zhong-liang, L. Chang-sui, W. Hai-bo, P. Yong-e, Y. Shu-hua, Preparation of TiO_2 nanoparticles coated cotton fibers at low temperature and their photocatalytic activity, *The Chinese Journal of Process Engineering*, Vol. 10(4) (2010), 809-814
- [33] L. Šimeg, Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu (2014)
- [34] G. Mršić, S. Žugaj: Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), Polic. sigur. (Zagreb), godina 16. (2007), broj 3-4, str. 179-200
- [35] J. Macan, Organsko-anorganski hibridi dobiveni sol-gel procesom: kinetika očvršćivanja i svojstva, magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (2002)

ŽIVOTOPIS

Marija Borovac rođena je u Zagrebu 3. svibnja 1990. godine. Završila je Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga u Zagrebu. Preddiplomski studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu upisala je 2008. godine. Diplomski rad izradila je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju pod stručnim vodstvom prof. dr. sc. Sanje Papić.