Modifikacija letećeg pepela kao nosača polimernih fotokatalitičkih nanokompozita

Tomić, Antonija

Undergraduate thesis / Završni 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:149:953902

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Antonija Tomić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Antonija Tomić

MODIFIKACIJA LETEĆEG PEPELA KAO NOSAČA POLIMERNIH FOTOKATALITIČKIH NANOKOMPOZITA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof.dr.sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Članovi ispitnog povjerenstva:
Prof.dr.sc. Zlata Hrnjak-Murgić, FKIT
Dr.sc.Zvonimir Katančić, FKIT
Izv.prof.dr.sc.Nevenka Vrbos; FKIT

Zagreb, rujan 2015.

Veliko hvala poštovanoj prof. Zlati Hrnjak-Murgić na mentorstvu, strpljenju,neprocjenjivoj pomoći i uloženom trudu pri pisanju završnog rada.

Također se zahvaljujem stručnoj suradnici Vanji Gilji na pomoći i trudu prilikom izvođenja eksperimentalnoga dijela rada.

Hvala dragim roditeljima na velikoj pažnji, podršci i vjeri.

SAŽETAK

Leteći pepeo (FA) modificiran je različitim postupcima: klorovodičnom kiselinom te duljim termičkim tretiranjem kao i sumpornom kiselinom uz prisutnost tetraetilortosilikata (TEOS) i polietilenglikola (PEG).Tako pripremljenim uzorcima modificiranog letećeg pepela dodane su nanočestice čistog titanijeva dioksida (TiO_2) u iznosu od 10 mas% čime je pripremljena druga serija fotokatalizatora (FA-Ti). Različitim modifikacijama dolazi do promjene specifične površine i volumena pora čestica letećeg pepela, stoga su uzorci karakterizirani BET metodom. Zatim im je karakterizran izgled i struktura čestica letećeg pepela pretražnim elektronskim mikroskopijom (SEM). Za sve uzorke provedena je ocjena njihove fotokatalitičke aktivnosti pa je u tu svrhu pripremljena vodena otopina onečišćena bojilom RR45. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje provedena je nakon postupaka adsorpcije bojila na fotokatalizatore tijekom stajanja u mraku 60 minuta. Fotokatalitička aktivnost određena je tako da je modelna otopina izložena UV zračenju i svakih 15 minuta, u vremenskom periodu od 60 minuta, uzimani su alikvoti uzoraka onečišćene vode i određivana im je apsorbancija na UV/VIS spektrofotometru.

Iz rezultata vidljivo je da uzorci čistog modificiranog letećeg pepela nisu povećali fotokatalitičku aktivnost pepela, za razliku od kompozitnih uzoraka, modificiranog letećeg pepela i titanijeva dioksida, gdje je došlo do znatnog unaprijeđenja razgradnje bojila RR45.

Ključne riječi: leteći pepeo, modifikacija, specifična površina, volumen pora, raspodjela veličine čestica, fotokataliza

SUMMARY

Fly ash (FA) has been modified by various methods: by hydrochloric acid with longer thermal treatment and by sulfuric acid in the presence of tetraethylorthosilicate (TEOS) and polyethylene glycol (PEG). In thus prepared samples of modified fly ash nanoparticles of pure titanium dioxide (TiO) in the amount of 10% by weight were added and new series of photocatalysts (FA-Ti) were prepared. Various modifications iniciated change of specific surface area and pore volume of the fly ash particles because of those samples were characterized by BET method. Then, morfology and structure of the fly ash particles were characteried by scanning electron microscopy (SEM). For all samples, validation of their photocatalytic activity had been done, and for this purpose aqueous solution contaminated by dye RR45 was prepared. The efficiency of photocatalytic activites was carried out after the adsorption procedures of dyes on photocatalysts during 60 minutes staing in the dark. The photocatalytic activity is determined in the way that the model solutions was exposed to UV light and every 15 minutes, for a time period of 60 minutes, aliquots samples of contaminated water were taken and their absorbance is determined by UV / VIS spectrophotometer.

From the results it is evident that modified fly ash samples does not improved photocatalytic activity of the ash, in contrast to the composite samples, the modified fly ash and titanium dioxide, which show significant improvement of the photocatalytic decomposition of dyes RR45.

Keywords: fly ash, modification, specific surface area, pore volume, particle size distribution, photocatalysis

SADRŽAJ

1. UVOD……1
2. OPĆI DIO……2
   2.1. NANOMATERIJALI……2
      2.1.1. Polimerni nanokompoziti……3
      2.1.2. Punila……5
      2.1.3. Nanočestice metalnih oksida……9
      2.1.4. Ugljikove nanocjevčice……12
      2.1.5. Gline……14
      2.1.6. Leteći pepeo……17
   2.2. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST……18
   2.3. KARAKTERIZACIJA MIKROSTRUKTURE NANOČESTICA ……22
      2.3.1. SEM analiza ……22
      2.3.2. BET analiza ……24
      2.3.3. UV/VIS spektofotometrija……25
3. EKSPERIMENTALNI DIO……26
   3.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE……26
   3.2. MODIFIKACIJA LETEĆEG PEPELA ……28
   3.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST……30
   3.4. METODE KARAKTERIZACIJE……31
      3.4.1. SEM analiza……31
      3.4.2. BET metoda……31
      3.4.3. UV/VIS spektrofotometrija……32
4. REZULTATI I RASPRVA……33
   4.1. Mikrostruktura letećeg pepela……33
   4.2. Morfologija letećeg pepela……36
   4.3. Fotokatalitička razgradnja bojila……39
      4.3.1. Adsorpcija RR45 bojila na FA fotokatalizator……39
      4.3.2. Fotokatalitička razgradnja……42
5. ZAKLJUČCI ……46
6. LITERATURA……47

ŽIVOTOPIS……49

1.UVOD

Polimerni materijali su organski materijali koji imaju iznimno veliku primjenu u najrazličitijim područjima ljudskih djelatnosti. Primjenjuju se kao plastični i gumeni materijali i koriste se za izradu proizvoda širokog spektra: posude, spremnici, boce, filmovi, folije, tekstilna vlakana, boje i lakovi, dijelovi strojeva, automobilske gume, dovodna i odvodna gumena crijeva i još puno drugih različitih proizvoda. Danas se sve više istražuju polimerni materijali koji mogu zamijeniti neke druge materijale, kao na primjer skupe metale. To podrazumijeva da su čvrsti npr. kao čelik, da su vodljivi, tj. da su vodiči električne struje budući da je osnovno svojstvo polimera da su izolatori. Da bi se postigla neka od navedenih specifičnih svojstva često se polimer pripremaju kao višekomponentni, kompozitni materijali. Najčešće se kombiniraju s anorganskim materijalima kao što su punila, metalni oksidi, ali i ostali materijali kao što su gline, zeoliti, leteći pepeo.

Kako je leteći pepeo otpadni materijal koji nastaje nakon procesa spaljivanja to je njegovo zbrinjavanje važno sa stajališta zaštite okoliša. U procesu zbrinjavanja otpada (opasnog otpada) njegovo spaljivanje (energetski oporavak) jedan je od najprihvatljivijih oblika zbrinjavanja. No, na kraju procesa spaljivanja zaostane relativno veliki udio pepela kojeg je neophodno kvalitetno zbrinuti. Kako je leteći pepeo po svom kemijskom sastavnu silikat to se može primijeniti kao nosač fotokatalizatora te se time može svrstati u proizvod s dodanom vrijednošću. S obzirom da se leteći pepeo danas najčešće zbrinjava kao dodatni materijal u cement i time čini sastavni dio građevnog materijala. Za primjenu letećeg pepela kao nosača fotokatalizatora neophodna je njegova modifikacija koja podrazumijeva povećanje površine što se postiže smanjenjem veličine čestica, kako bi mu se povećao kapacitet nosivosti. Prednost upotrebe nosača fotokatalizatora je u tome što se time povećava efikasnost djelovanja katalizatora zbog većeg udjela, ali i njegovog uklanjanja nakon procesa fotokatalize, npr. nakon procesa pročišćavanja otapanih voda.

Stoga je cilj ovog rada bio istražiti različite postupke modifikacije letećeg pepela, utvrditi promjenu veličine čestica, strukture nakon modifikacije te ispitati fotokatalitičku aktivnost u proces fotokatalize prilikom pročišćavanja otpadne vode onečišćene bojilom RR45.

2.OPĆI DIO

2.1. NANOMATERIJALI

Nanomaterijali su jednokomponentni ili višekomponentni materijali kod kojih je barem jedna dimenzija jedne od komponenata u rasponu između 0,1 i 100 nm.[1] Vrlo su aktivno područje istraživanja u svijetu, prije svega zahvaljujući svojim jedinstvenim svojstvima.Toj skupini pripadaju nanočestice, nanovlakna, nanocjevčice, nanokompoziti i nanostrukturirane površine. Nanomaterijali imaju jedinstvene karakteristike u usporedbi s jednakim materijalom bez nanostupanjskih značajki. Stoga se fizičko-kemijske značajke nanomaterijala mogu znatno razlikovati od značajki materijala većih čestica.Veličina i površina pora je vrlo bitna karakteristika nanomaterijala. Smanjenjem veličine čestica raste omjer između broja atoma na površini i onih u masi (volumenu) pa nanočestice mogu biti mnogo reaktivnije i djelotvornije kao katalizatori ili kao punila u kompozitnim materijalima. Razvoj nanotehnologije se u proteklom stoljeću bazirao na dizajnu novih nano-materijala pa se strategije za njihovu proizvodnju mogu podijeliti u dvije grupe: model “od vrha na dole” i “od dole ka vrhu”. Prema prvoj nastaju izravno iz osnovnih materijala uz pomoć fizičkih metoda, kao što su laserska obrada i mehaničke tehnike, dok druga podrazumijeva upotrebu molekularnih struktura materijala kao početnog, koje će putem različitih kemijskih reakcija, dovesti do formiranja novih nanomaterijala.

Nanomaterijale možemo podijeliti na nekoliko načina. Podjelu na osnovu veličine predložili su Pokropivny i Skorokhod. Dijele se na nultodimenzionalne (0D, sve dimenzije manje od 100 nm), jednodimenzionalne (1D, bar jedna dimenzija veća od 100 nm), dvodimenzionalne (2D) i trodimenzionalne (3D).Na osnovu kemijskog sastava nanometarijale dijelimo na organske i anorganske. U organske spadaju materijali koji sadrže ugljik. Najznačajniji su nanodijamant, fuleren C60, ugljikove nanocjevčice i nanovlakna. Anorganski nanomaterijali su čestice bazirane na metalnim oksidima kao što su cinkov-oksid, titanijev-dioksid,zlato, srebro.

Nanomaterijali se posljednjih godina vrlo brzo razvijaju zbog tehnološke primjenljivosti u širokom području kao što su elektronika, katalizatori, keramika, magnetski mediji za pohranjivanje podataka, strukturne komponente. Nanomaterijali pokazuju jako dobra mehanička i fizička svojstva. Imaju veći toplinski kapacitet, električnu otpornost te veću specifičnu površinu u odnosu na klasične grubo zrnate materijale. Proizvodi koji su izrađeni od nanomaterijala su primjerice baterije, premazi, antibakterijska odjeća,

kozmetika, prehrambeni proizvodi. Nanomaterijali otvaraju tehničke i komercijalne prilike, ali mogu predstavljati rizik za okoliš i izazvati zabrinutost u vezi sa zdravljem i zaštitom ljudi i životinja.

2.1.1. Polimerni nanokompoziti

Polimerni nanokompoziti su materijali čija je matrica polimer, a dispergirana faza je punilo ili ojačavalo nanometarskih dimenzija. Sastoje se od organske komponente koja sadrži anorgansku komponentu i obrnuto. Također se mogu sastojati od dvije ili više organskih faza ili pak od anorganskih faza u nekoj od kombinacija tako da je barem jedna komponenta u nano dimenziji. Za nanokompozite je vrlo važna dispergiranost nanopunila pri čemu je važno da nanočestica punila bude okružena matricom, što često nije jednostavno postići. Što je veličina čestica punila manja povećava se specifična površina nanokompozita i zato se dodaju u nanopkompozit u vrlo malim udjelima. Kod nanokompozita se za isti volumni udio punila postiže puno veći dodir punila i matrice te raste udio međufaze u kompozitnom materijalu. Iz tih razloga nanokompoziti pokazuju bolja svojstva u usporedbi s klasičnim kompozitnim materijalima, tzv. mikrokompozitima.

Polimerni nanokompoziti mogu se pripremati na sljedeća tri načina:

- in situ - gdje je nanočestica prisutna tijekom polimerizacije monomera;
- direktno homogenizacijom - polimera i nanooksida u taljevini ili otopini/ suspenziji;
- ko-precipitacijom - gdje se nanooksid dispergira u prekursoru i otopini i potom ko-precipitira u prisustvu katalizatora.

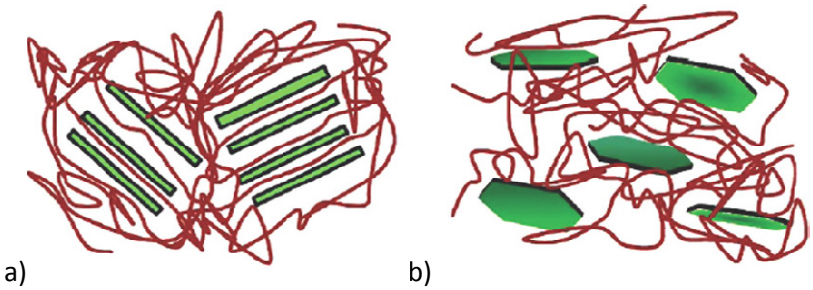
Za tradicionalne polimerne nanokompozite preduvjet dobrih svojstava je homogena i termodinamički stabilna disperzija nanopunila u polimernoj matrici. Da bi se to postiglo, potrebno je razdvojiti čestice nanopunila koje se drže zajedno jakim međučestičnim silama, te osigurati dovoljno jaka međudjelovanja na graničnoj površini polimer-punilo.Da bi se spriječila aglomeracija i potaknulo dobro raspršenje nanopunila unutar matice, najčešće se pribjegava modificiranju njihove površine.[2]

Ukoliko nanočestice nisu modificirane (predtretirane), dolazi do njihova agregiranja i nastaju mikročestice u matrici polimera koje uzrokuju pogoršanje svojstava kompozita u

odnosu na čisti polimer. Samo ako su nanočestce snažno povezane s polimernom matricom, dolazi do znatno unaprijeđenih svojstava.

Polimerne nanokompozite možemo podijeliti u tri skupine ovisno o raznolikosti dimenzija nanopunila u nanometarskom području. Ukoliko su sve tri dimenzije nanometarske veličine, govori se o izodimenzijskim, obično sferičnim nanočesticama. Kada su dvije dimenzije u nanometarskom području, govori se o nanocjevčicama ili nanovlaknima, ukoliko je to samo jedna dimenzija, punilo je u obliku listića debljine oko jednog nanometra.

Općenito, možemo reći da svojstva kompozita ovise o omjeru komponenata, njihovoj kompatibilnosti, raspodjeli veličine čestica punila, disperziji punila u matrici, geometriji punila te o adheziji na međupovršini. Kada se između slojeva nanopunila interkalira jedan ili više polimernih lanaca, prilikom čega se početna uređenost ne mijenja, a povećava se udaljenost između slojeva, nastaju tzv. interkalirajući nanokompoziti. Ukoliko su individualni slojevi nanopunila homogeno dispergirani u polimernoj matrici u potpunosti delaminirani, nastaje tzv.delaminirana struktura.



Slika 2.1Shematski prikaz strukture (nano)kompozita a) interkalirana,b) delaminirana

Homogenu raspodjelu nanopunila u polimernoj matrici vrlo je teško postići, zbog jake tendencije čestica nanopunila aglomeriranju te intekalarna struktura nastaje kada nema privlačnog djelovanja između polimerne matrice i nanopunila, a delaminirana struktura nastaje kada su jaka privlačna djelovanja između polimerne matrice i nanopunila.

2.1.2. Punila

Punila su tvari čija je uloga „punjenje“ materijala polimera kako bi se smanjio udio polimera u proizvodu, a samim time i smanjila cijena gotovog proizvoda.[3]Mogu se podijeliti na punila organskog i anorganskog porijekla. Anorganska punila su anorganske soli i oksidi, čađa, staklo različitih oblika vlakna, čestice, perlice…. Organska punila su najčešće polimerna vlakna, drveno brašno i polimerni otpad. Danas se punila koriste kao dodatak polimerima koji ciljano mijenjaju njihova svojstva. Punila uspostavljaju interakcije ili se kemijski povezuju sa osnovnom komponentom-matricom u koju su dodana. Kemijska i morfološka struktura, veličina čestica, specifična površina te modifikacija površine punila utječu na svojstva polimera. Punila se koriste u obliku vlakana, pravilnih, sferičnih oblika, u obliku perli kao staklene perle te vrlo sitni prah različitih oblika. Punila s pravilnim oblikom čestica učinkovitija su i bolje raspršena u matrici od punila sa nepravilnim oblicima čestica.

Služe za poboljšanje čvrstoće, tvrdoće, vodootpornosti, smanjenje gorivosti, smanjenje permeabilnosti plinova te poboljšanje električne i toplinske vodljivosti materijala.

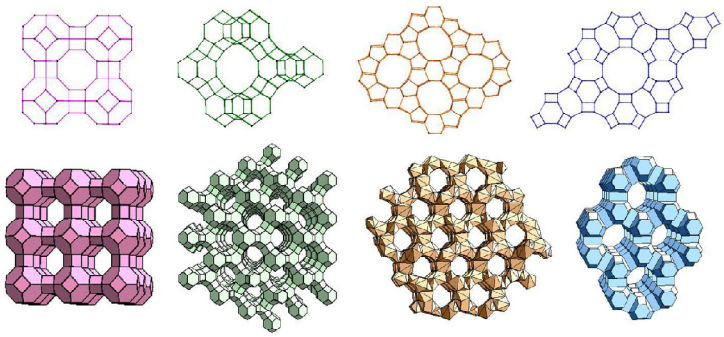
Punila možemo podijeliti na :

- makro punila (10-20 mikrona)
- midi punila (1-10 mikrona)
- mini punila (0,1-1mikrona)
- mikro punila (0,01-0,1 mikrona)
- nano punila (0,005-0,01 mikrona).

Punila u obliku praha se sastoje od aglomerata čestica kristala. Aglomeriranost utječe na svojstva punila i dispergiranost u matrici. Što je aglomeriranost veća svojstvo tečenja prašaka je veće, a dispergiranost punila je manja. Veličina čestica punila ovisi o specifičnoj površini punila i obrnuto je proporcionalna veličini čestica. Punila se modificiraju tako da se plastifikator ili neki drugi spoj kemijskim ili sekundarnim vezama veže na površinu čestica punila. Modifikacijom se povećavaju interakcije između punila i matrice čime se povećava dispergiranost punila.

Zeoliti

Zeoliti predstavljaju grupu minerala mikroporozne strukture sačinjenih od trodimenzionalne mreže $(SiO_4)^{-4}$ i $(AlO_4)^{-5}$ tetraedara, spojenih kisikovim atomima. Zbog neutralizacije negativnog naboja $(AlO_4)^{-5}$ u tetraedru ugrađuju se u strukturnu rešetku hidratizirani alkalijski i zemnoalkalijski kationi ulazeći u šupljine i kanale gdje pokazuju veliku pokretljivost. Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže vodu koja čini 10%-25% njihove mase. Zeolitna voda može se ukloniti grijanjem zeolita na temperaturi od nekoliko stotina stupnjeva celzijusa. Ti prirodni vulkanski materijali nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija i talože se kao vulkanske nakupine i stijene.[4]



Slika 2.2Prikaz mikroporoznih kristalnih struktura različitih oblika zeolita

Zeoliti su vrlo zanimljivi funkcionalni materijali prvenstveno zbog svoje jedinstvene porozne strukture točno određenih dimenzija, koja se može mijenjati ovisno o svojstvima materijala. U pore zeolita mogu difundirati samo molekule koje su manje od pora zeolita, tako da su zeoliti vrlo selektivni katalizatori. Također imaju vrlo dobra kemijska svojstava, kao što su: termička stabilnost, efekt filtriranja molekula, jaka kiselost, elektrovodljivost, veliki kapacitet za ionske izmjenjivače i dr.[5] Klinoptilolit je najrasprostranjeniji prirodni zeolit, a ovisno o geografskom području može sadržavati različite udjele silikata i aluminija. Zeoliti s visokim sadržajem silikata su hidrofobni, a oni s niskim udjelima silikata su hidrofilni, kao nepolarni vežu ugljikovodike. Imaju mnogo slobodnih kationa i afinitet prema polarnim molekulama, stoga zeoliti imaju široku primjenu u različitim područjima. Zeoliti posebno oblikovani na nanometarskom nivou mogu povećati učinkovitost kemijskih reakcija koje se odvijaju u porama zeolita, budući da imaju veliku poroznu strukturu i unutrašnju površinu. Zeoliti se mogu

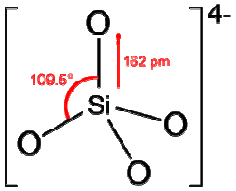
koristiti kao oksidacijski i redukcijski katalizatori, nakon uvođenja metala u njihovu strukturu. Isto tako, mogu se iskoristiti za separaciju organske tvari iz otpadnih voda, kao i uklanjanje iona teških metala nastalih npr. nuklearnom fisijom. Koriste se i u kombinaciji s naprednim oksidacijskim procesima kao nosači fotokatalizatora (TiO_2) u procesima fotokatalize kao adsorbens organskih molekula, čime se povećava učinkovitost reakcija oksidacije visokooksidirajućim medijem.

Silikati

Silkati su najveća skupina minerala. Osnovni građevni element svih silikata je $[SiO_4]^-$ tetraedar, strukturna jedinica koju čini tetraedar od kisikovih atoma u središtu kojeg se nalazi atom silicija. Silicijevi atomi mogu biti dijelom zamijenjeni nekim drugim atomima, najčešće aluminijevim.Tetraedri se preko zajedničkog kisikova atoma mogu međusobno povezivati na različite načine, pri čemu stvaraju spojeve iznimne strukturne i kemijske raznovrsnosti.[6] Prema načinu povezivanja $[SiO_4]^-$tetraedara silikati se dijele u šest skupina:

- otočni ili nezosilikati- sa izoliranim, nepovezanim tetraedrima (npr. olivin, granati, cirkon, andaluzit, disten, mulit),
- grupni ili sorosilikati- nastali linearnim povezivanjem konačnog broja tetraedara preko zajedničkog kisikova atoma (npr. tortveilit, akermanit)
- prstenasti ili ciklosilikati s tetraedrima povezanima u jednostruke ili dvostruke prstene (npr. beril, turmalin),
- lančani ili inosilikati- nastali povezivanjem tetraedara preko kisikovih atoma u beskonačne lance koji se protežu duž cijeloga kristala u kojima tetraedri dijele dva kisikova atoma sa susjednim tetraedrima, a lanci mogu biti jednostruki ili višestruki (npr. pirokseni, rodonit, volastonit),
- slojeviti ili filosilikati-kojima su tetraedri u ravnini povezani u sloj i koji sa susjednim tetraedrima dijele tri kisikova atoma (npr. milovka, pirofilit, tinjci, vermikulit, gline),
- prostorni ili tektosilikati- kojima su tetraedri međusobno trodimenzijski povezani preko sva četiri kisikova atoma (npr. glinenci, nefelin, zeoliti).

U prirodi silikati tvore mnogobrojne minerale (glina, tinjci, glinenici, cirkon, talk, pirokseni, albit).



Slika 2.3 Tetraedarski silikatni anion



Slika 2.4 Prirodni izgled silika, tatinjca , kaolina i kalcijevog karbonata

2.1.3. Nanočestice metalnih oksida

Metalni oksidi su kemijski spojevi kationa jednog ili više metala i kisikovih aniona. Znanost o površinama metalnih oksida je vrlo mlado područje istraživanja. Metalni oksidi se primjenjuju u raznim područjima poput zaštite okoliša, elektrokemiji, biologiji, kemijskim senzorima, magnetizmu te u brojnim drugim poljima. Najvažnija primjena metalnih oksida je u heterogenoj katalizi. Dosta toga nije poznato o mehanizmima katalitičkih reakcija na metalnim oksidima na atomskoj razini, a temeljno znanje o površinskoj kemiji metalnih oksida znatno je manje u odnosu na isto područje o metalima i poluvodičima. Ova temeljna znanja, posebno ovisnost katalitičkih svojstava o metalnim oksidima i njihovim kristalografskim strukturama i površinskom sastavu, potrebna su za razvoj ciljanih katalizatora.

Delokalizirani elektroni koji se nalaze na čistim metalnim katalizatorima omogućuju lako odvijanje redoks reakcija. Oksidi su ionski spojevi sa istaknutim kiselim i baznim područjima, što može uvjetovati njihova površinska i kemijska svojstva. Istovremeno, redoks mehanizmi gube značaj jer su elektronska stanja razdvojena zabranjenom zonom te su elektroni manje dostupni. Metalni i poluvodički oksidi s uskim zabranjenim zonama omogućavaju kombinaciju redoks i kiselo-baznih mehanizama, a izrazito ionski oksidi (sa širokim zabranjenim zonama) pokazuju čista kiselo-bazna katalitička svojstva.

Za pripravu nanokompozita primjenjuju se nanočestice metalnih oksida kao što su titanov dioksid (TiO_2), željezovi oksidi (Fe_2O_3, Fe_3O_4), antimonov oksid (Sb_2O_5) kositrenov oksid (SnO_2), aluminijev oksid (Al_2O_3), cinkov oksid (ZnO), silicijev oksid (SiO_2) i dr. Nanočestice su tijela dimenzije 1-100nm. Nanočestice posjeduju zanimljiva svojstava zbog malih dimenzija i velike specifične povšine. Veća površina daje i veći broj atoma na granici faza odnosno veću reaktivnost i bolja difuzijska svojstva. Odabir nanočestica metealnih oksida ovisi o željenim toplinskim, mehaničkim i električnim svojstvima nanokompozita.

Primjena nanočestica metalnih oksida u kompozitnim materijalima utire put ka novim primjenama. Tako se nanočestice metalnih oksida primjenjuju u novim tonerima i kopirnim uređajima, proizvodnji keramike, kozmetike, baterijama za punjenje, za proizvodnju boja i obojenih polimernih materijala, koriste se i kako bi poboljšali trajnost i pigmentiranost polimernih proizvoda.

SiO_2 (silika)- pojavljuje se u kristalnom i amorfnom obliku. Silika je skupni naziv za različite oblike silicijevog dioksida.

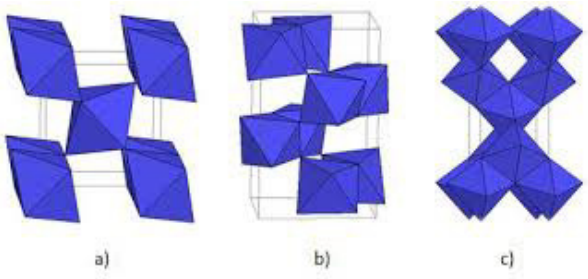
Kvarc- je najpoznatiji oblik silike, nalazimo ju u prirodi i ima vrlo široku primjenu. Upotrebljava se kao punilo u bojama, tintama za printanje, u ljepilima te za gelove i izradu kablova. Kontrolira reologiju tekućih sustava i vodootporan je.

Kristobalit- kristalna je silika koja nastaje iz kvarca ili neke druge kristalne forme te diatomejske zemlje kod nižih temperatura.

Amforna silika- velike količine amforne silike se proizvodi kao fumed silika te se postupkom mokrog procesa koristi za ojačavanje elastomera, smola, te kao punilo u pastama za zube i bojama. Mehanička i termička svojstva silike određuju i njena površinska svojstva.

Željezovi oksidi- široko su rasprostranjeni u prirodi, mogu se naći u tlu, vodama, atmosferi te u živim organizmima. Poznato je ukupno 16 željezovih oksida, oksihidroksida i hidroksida . Željezovi oksidi su dobri električni vodiči. Spojevi željeza pokazuju određena magnetska svojstva,odnosno imaju određeni tip magnetskog uređenja koji može biti paramagnetičan ili feromagnetičan. Morfologija i veličina čestica utječe na navedena svojsta kao i na svojstva bojanja, adsorpcije, otapanja itd. U svjetskoj proizvodnji pigmenata željezovi oksidi zauzimaju drugo mjesto, iza bijelog pigmenta TiO_2 . Koriste se kao bojila za hranu i ljekove, te kao katalizatori.

Titanijev dioksid- je odličan poluvodički fotokatalizator zbog svoje učinkovitosti, male cijene, netoksičnosti, stabilnosti, inertnosti, dobre fotokatalitičke aktivnosti i dostupnosti. Fotokataliza koja se zasniva na uporabi titanijeva dioksida ne dovodi do nastajanja sporednih produkata za razliku od nekih kemijskih procesa oksidacije organskih zagađivala. [16] Nedostatak TiO_2 jest što se ne aktivira vidljivom svjetlošću, već djelovanjem UV svjetla.[15,16] Postoje tri kristalna oblika TiO_2: anatas, rutil i brukit.

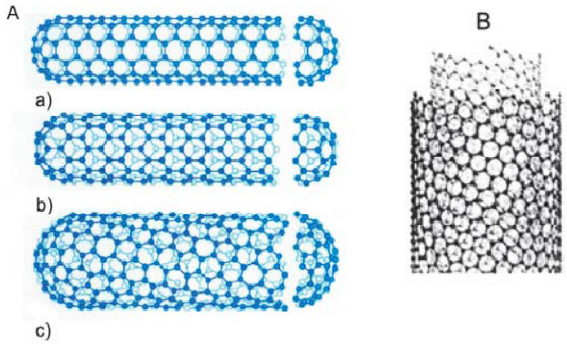


Slika 2.5 Kristalne modifikacije TiO_2 : a) rutil, b) brukit, c) anatas

Anatas kristalni oblik TiO_2 ima veću aktivnost nego ostali oblici (brukit i rutil), najlakše se proizvodi te je time i najprikladniji za fotokatalitičke reakcije. Amorfne čestice TiO_2 ne pokazuju značajnu fotokatalitičku aktivnost uslijed brojnih defekata u unutrašnjosti. Modificiranje morfoloških, kristalografskih i elektronskih svojstava TiO_2 pomoću novih procesa sinteze omogućava razvoj katalizatora sa zadovoljavajućom aktivnošću, koja bi osiguravala uvećanje procesa. Sinteza modificiranog titanij (IV) oksida koji može biti aktiviran vidljivom svjetlošću imat će velik utjecaj na razvoj održivih sustava za pročišćavanje voda koji će se zasnivati na primjeni solarne energije.[18] Ispitivanjem svojstava nanočestica TiO_2 otkrivena su brojna nova fizikalna i kemijska svojstva. 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.

2.1.4. Ugljikove nanocjevčice

Ugljikove nanocjevčice (CNTs) je otkrio 1991. godine industrijski istraživač Sumio Ilijima u japanskoj elektrotehničkoj tvrtki NEC. Ugljikove nanocjevčice možemo zamisliti kao grafenske ravnine smotane u bezšavne cjevčice. Izrađene su od atoma ugljika koji su raspoređeni u šesterokutnu ravnu mrežu koja u čvorovima ima atome. Cijevi mogu imati jednu stijenku (SWCNT) ili više stijenki (MWCNT), mogu biti usukane ili ravne, mogu biti odlični vodiči ili poluvodiči. Cijevi su zatvorene na krajevima polu-fulerenskim strukturama. Promjer ugljikovih nanocjevčica je od nekoliko nanometara do nekoliko desetaka nanometara, a duljina može dosegnuti i centimetar.



Slika 2.6A - shematski prikaz zamotavanja šesterokutnih listova u nanocjevčice različitih morfologija:
a) *fotelja*, b) cik-cak c)kiralna;
B - shematski prikaz višestjenčane nanocijevi

Morfologija nanocjevčica može se opisati jednim od tri načina: fotelja, cik-cak i kiralne nanocjevčice. Tri su glavna postupka dobivanja ugljikovih nanocjevčica:

- postupak sa električnim lukom
- laserska abalacija
- kemijska depozicija iz parne faze (kemijsko naparivanje) (slika 2.6) [7]

Prvi i drugi postupak uključuju isparavanje ugljika i njegovu rekombinaciju u nanocjevčice. Kemijsko naparivanje je višestupanjski proces koji se sastoji od priprave katalizatora iza koje slijedi sinteza nanocjevčice. Katalizator se tipično priređuje deponiranjem prijelaznih metala (Co, Ni, Fe) na supstrat (SiO_2, zeolit, Al_2O_3). U peći sa zagrijanim supstratom kontinuirano se dovodi plin koji sadržava ugljik (CH_4, C_2H_2 C_2H_4, CO). Raspadom plina dobiveni ugljik na supstratu rekombinira se u

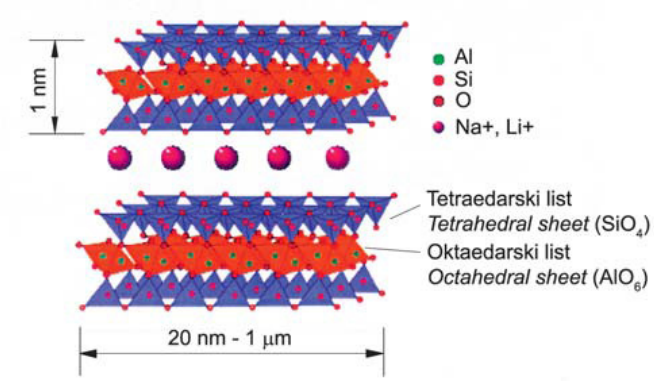
nanocjevčice. Nedavno je razvijen novi postupak i oprema proizvodnje ugljikovih nanocjevčica. Postupak se temelji na toplinskoj plazma-tehnologiji. Polimerni nanokopoziti ojačani ugljikovim nanocjevčicama mogu se također proizvesti postupcima iz otopine, taljevine ili polimerizacijom in situ. Postupak umješavanja u otopinu se sastoji od nekoliko stupnjeva. Prvo se u otapalu raspršuju agregati nanocjevčica, zatim slijedi miješanje sa polimerom te na poslijetku slijedi nastanak kompozita taloženjem ili lijevanjem filma. Priprava iz taljevine je manje zastupljena kod nanokompozita ojačanih nanocjevčicama. Kod polimerizacije in situ nanocjevčice se raspršuju u monomeru nakon čega slijedi polimerizacija.

Nanocjevčice su zanimljivo područje istraživanja ponajprije zbog iznimnih fizičkih i mehaničkih svojstava. One su najčvršći poznati materijali, Youngov modul elastičnosti veći im je od 1 TPa (10^{12}Pa), a struktura i svojstva čine ih idealnima za ojačane kompozitne materijale i nanomehaničke sustave. Djelovanjem velikih sila na nanocjevčice one se prvo savijaju pod velikim kutevima te se vraćaju u početni položaj prestankom djelovanja sile. Nananocjevčice nalaze veliku primjenu u izradi proizvoda sa svojstvom velike elastičnosti. Također, imaju odlična električna svojstva, jednodimenzionalni su vodiči, a pojedinačne se molekule mogu modificirati tako da pokazuju tranzistorska svojstva. Mogu emitirati svjetlost pod utjecajem električnog polja. Očekuje se da će primjena nanocjevčica u stvaranju kompozitnih materijala, elektroničkih i logičkih sklopova i zaslona postati vrlo važna. Prije toga potrebno je riješiti probleme vezane uz masovnu proizvodnju te brzu i učinkovitu selekciju cjevčica željenih svojstava.

2.1.5. Gline

Glina je skup mineralnih tvari raznolikog kemijskog sastava, koje nastaju trošenjem stijena bogatih silicijem, a nalazi se u termalnim izvorima. Gline se nalaze kao primarne tvari uz vulkanske stijene. No, puno češće gline nalazimo kao sekundarne tvari, nastale taloženjem čestica prenesenih vodom. Same čestice gline sastoje se od gradivnih struktura manjih od 2 μm. Gline su aluminijevi sikati koji sadrže različite količine vode u svojim kristalnim strukturama. Svaki mineral gline sastoji se od sloja tetraedara (silicij) i oktaedara (aluminij). Kod oktaedara aluminij može biti zamijenjen drugim ionima, poput magnezija. Gline možemo podijeliti na dvije skupine s obzirom na kristalografsku strukturu. Kod omjera silicij /aluminij u glini 1:1 u glini postoji jedan sloj oktaedara i jedan sloj tetaraedara, a slojevi su međusobno povezani vodikovim vezama. Kod omjera silicij /aluminij 2:1 u glini, glineni sloj oktaedara je smješten između dva sloja tetraedara. U tom slučaju postoje četiri glavna tipa 2:1 glina. Između tih slojeva "smještaju" se minerali i puno molekula vode. Ulazak vode i iona omogućuje činjenica da su slojevi više odvojeni nego kod 1:1 glina zbog djelomičnog električnog odbijanja slojeva, ali i zbog bubrenja gline uslijed ulaska vode između slojeva. Dake, nastaju slojevite mineralne gline, a fini tanki slojevi su nanodimenzija te čestice gline imaju vrlo veliku specifičnu površinu. Što su rubovi čestica tanji to je specifična površina veća. Svojstva površine mineralnih glina i njihova reaktivnost mogu se mijenjati adsorpcijom ili umetanjem malih, polimernih, organskih spojeva. Tako modificirane gline upotrebljavaju se za dobivanje materijala koji imaju određenu praktičnu primjenu.

Najčešće upotrebljavana punila za pripravu polimernih nanokompozita su minerali prirodne gline iz skupine smektita: montmorilonit,hektorit i saponit. Njihovu kristalnu strukturu čine dva lista silicijevih tetraedara (T) između kojih je umetnut list aluminijevih ili magnezijevih oktaedara (O) pa se stoga ubrajaju u 2:1 slojevite silikate ili filosilikate.[8] Struktura 2:1 filosilikata prikazana je na slici 2.7 .



Slika2.7 Struktura 2:1 filosilikata

Dio tetraedarskog kationa Si^{+} kod montmorilonita često je zamjenjen s Al^{3+}, a oktaedarski Al^{3+} s Mg^{2+} ili Fe^{2+} što stvara negativne naboje u TOT sloju (tetraedar-oktaedar-tetraedar). Negativni naboji kompenziraju se kationima (kao što su Ca^{2+}, Na^{+} ili K^{+}) smještenima u prostoru između dva sloja (u tzv. Van der Waalsovoj praznini, međusloju). Čestice Na montmorilonita mogu biti mikrometarskih dimenzija i sastojati se od nekoliko stotina slojeva debljine oko 1 nm koji se drže zajedno elektrostatičkim silama. Razmak između susjednih slojeva je oko 0,3 nm. Smjesa polimera i slojevitog silikata ne mora rezultirati nanokompozitom. Izvorni slojeviti silikati sadrže hidratizirane Na^{+} ili K ione.[9] Kako je njihova površina hidrofilna, oni su mješljivi samo s hidrofilnim polimerima. Da bi slojeviti silikat učinili mješljivim s drugim, tj. organofilnim polimernim matricama, mora se modificirati.

Modifikacija gline

Međuprostor slojeva gline je hidrofilan zbog prisutstva Na^{+} kationa i aluminij silkata u glini. Da bi došlo do penetracije hidrofobnog polimera u međuprostor slojeva gline najprije se mora prevesti u organofilni prostor. To se vrlo dobro postiže izmjenom iona Na^{+} kationa sa kvartarnom amonijevom soli koja sadrži neki ugljikovodik sa najmanje ugljikovih atoma u lancu koji su povezani za dušikov kation u amonijevoj soli. Lanac ugljikovodika se naziva surfaktant jer ima ulogu uspostaviti interakcije sa polimerom iz polimerne matrice i na taj način omogućiti penetraciju polimera u međuprostor slojeva gline i nastanak nanostrukture nanokompozita.[10] Neophodno je

voditi brigu o toplinskoj postojanosti surfaktanta da ne bi došlo do degradiranja prilikom priprave nanokompozita. Kako bi se ojačala orgaofilnost gline dodaju se neki od protu-iona poput amonijevog i fosfornog iona.

2.1.6. Leteći pepeo

Leteći pepeo nastaje kao sporedni proizvod u modernim termoelektranama koje imaju pogon na ugljen, a koji je prethodno samljeven u prah [11]. Dakle, leteći pepeo je produkt izgaranja ugljene prašine, a čini ga fini prah čije su čestce uglavnom sferičnog oblika. Leteći pepeo, kao takav, predstavlja otpadni materijal kojeg je potrebno zbrinuti. Ukoliko u svom sastavu leteći pepeo sadrži teške metale i/ili neke druge otrovne produkte izgaranja (olova, nikla, kadmija, arsena…) tada se takav pepeo tretira i postupa se s njim kao s opasnim otpadom. Stoga, neophodno je prije svake upotrebe i/ili odlaganja odrediti mu kemijski sastav, tj.čistoću.

Vrste minerala prisutne u ugljenu, kao i popratne stijene koje se nalaze u njemu odlučujući su faktor koji određuje kemijski sastav kao i kemijski sastav mineralne faze koja je opet sastavni dio letećeg pepela. Najčešći minerali koji se javljaju u ugljenu su gline, minerali, željezovi sulfidi i karbonati. Ove vrste minerala čine i do 95% svih minerala prisutnih u ugljenu. Ostali minerali koji se općenito mogu naći u ugljenu su kvarc i različiti željezovi oksidi i hidroksidi. Ta mineralna faza može se usporediti s ostalim sirovim materijalima koji se nalaze u zemljinoj kori, kao što su gline i soli. Prilikom izgaranja ugljena čestice se zagrijavaju na temperature veće od 1300°C, što uzrokuje procese pretvorbe, poput uklanjanja vode, dekarbonizacije, oksidacije i sinteriranje. Većina minerala se tali i hlađenjem nastaje stakleni amforni oblik, koji sadrži između 60% i 80% pepela. U glavnoj kristalnoj fazi u tako nastaloj staklenoj matrci, s velikom vjerojatnošću, može se naći mulit koji je nastao kao produkt rekristalizacije aluminijeva silikata, kvarca i željezova oksida. Stoga se mineralna faza po kemijskom sastavu opisuje kao faza čije su tri osnovne komponente: SiO_2 (silika), Al_2O_3 (aluminjev oksid) i Fe_2O_3 (željezov oksid). Iz tog razloga jedan od glavnih zadataka, koji su uključeni u reviziju bivše EN 450 norme od 1995. bio je izraditi propis i tehničke uvjete koji omogućuju širu upotrebu materijala (pepela) koji nastaju tijekom izgaranja. Jedan od široko upotrebljavanih materijala koji sadrži leteći pepeo je beton. Svojstava betona uglavnom ovise o veličini čestica, obliku i raspodjeli čestica letećeg pepela, a svojstva letećeg pepela pak ovise o veličini čestica ugljena.[12]

2.2. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

Fotokataliza je proces razgradnje organskih tvari pod utjecajem katalizatora i pod utjecajem solarnog zračenja tijekom kojeg se odvijaju kombinirane fotokemijske i katalitičke reakcije. Otkrivena je 1960-tih kada je dr. Fujishima iz Japana pronašao da metal titan kad je ozračen svjetlom može razdvojiti molekulu vode na kisik i vodik. Fotokatalizator je tvar koja inicira i ubrzava kemijske reakcije kada je izložen svjetlu.
Prema definiciji, fotokataliza obuhvaća proces ubrzanja fotoinducirane reakcije u prisutnosti katalizatora. Fotoinducirane reakcije postižu se apsorpcijom fotona dovoljne energije (jednake ili više energije od energije zabranjene zone). Apsorpcija fotona dovodi do razdvajanja naboja,pri čemu dolazi do pomaka elektrona (e^-) iz valentne vrpce poluvodičkog fotokatalizatora u vodljivu vrpcu te do nastajanja šupljine (h^+) u valentnoj vrpci[13].Tako nastaju parovi elektron-šupljina. Da bi se omogućilo provođenje fotokatalitičke reakcije, mora doći do nastajanja međupovršine između, najčešće, poluvodičkog katalizatora u čvrstom stanju te kapljevite ili plinovite faze koja sadrži reaktante [14,15]. Reakcije na tako nastaloj međupovršini mogu biti rezultat aktivacije katalizatora primjenom odgovarajućeg izvora zračenja (npr. UV svjetla) što dovodi do aktivacije reaktanata ili mogu biti rezultat neposredne pobude reaktanata. Pri tom dolazi do razgradnje tvari koje se adsorbiraju na površini katalizatora pod utjecajem pobude (zračenja). Oba navedena mehanizma mogu se odigravati istovremeno na međupovršini, a uglavnom se smatra da je prvi od spomenutih mehanizama dominantan pri reakcijama fotokatalitičke oksidacije.[15] Jedan od osnovnih uvjeta uspješnosti fotokatalitičke reakcije je reakcija oksidansa ili reducensa s elektronom ili šupljinom, koja mora biti brža od reakcije rekombinacije. Kao katalizatori u fotokatalitičkom procesu mogu se primijeniti različiti poluvodiči: TiO_2, ZnO, MgO, WO_3, Fe_2O_3, CdS i dr. [16]
Fotokataliza ima vrlo široku primjenu, a najznačajnija područja primjene odnose se na pročišćavanje zraka, otpadnih voda, razgradnju neželjenih organskih i anorganskih spojeva, uklanjanje metala u tragovima (iz voda) te razgradnju prirodnih organskih spojeva (npr. humusnih tvari) [17].

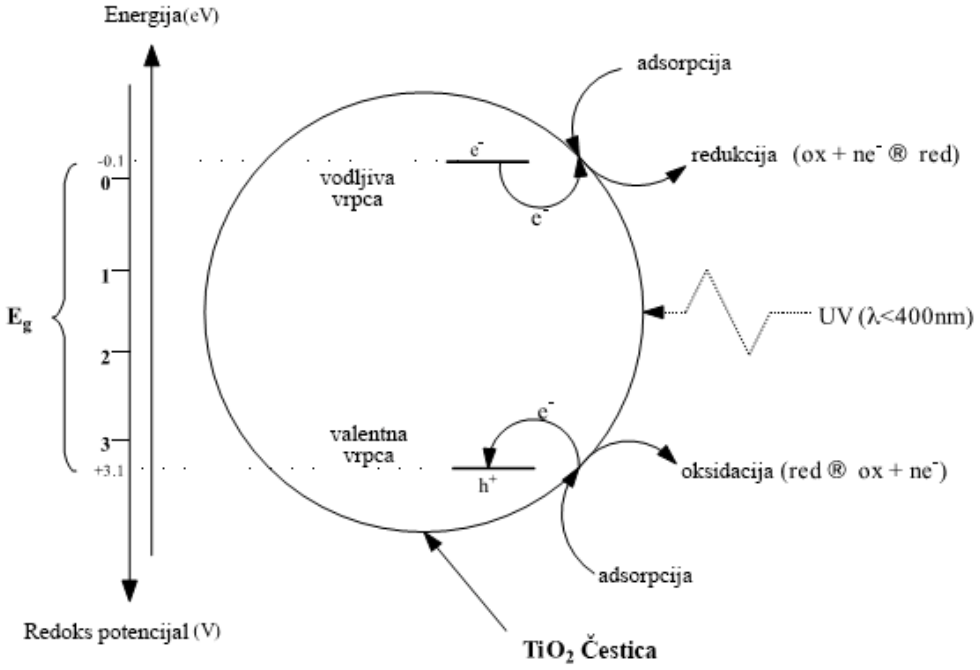
Mehanizam fotokatalitičkog djelovanja titanovog dioksida

Kada se poluvodič izloži svjetlosti nižih valnih duljina koja odgovara energiji jednakoj ili većoj od energije zabranjene zone poluvodiča (cca 3,2 eV za anatas TiO_2), elektron se u valentnoj vrpci pobuđuje i prelazi u vodljivu vrpcu pri čemu nastaje šupljina. Šupljine putuju u suprotnom pravcu od pravca gibanja elektrona [19]. Većina nastalih parova elektron-šupljina se ili rekombinira u masi otopine ili difundira na površinu TiO_2 gdje dolazi do rekombinacije i oslobađanja topline prema izrazu [16].

$$(TiO_2) \xrightarrow{h\nu} e^- (TiO_2) + h^+ (TiO_2) \quad (1)$$

$$e^- + h^+ \rightarrow Toplina \quad (2)$$

Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i zaostale šupljine mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja prema shemi na slici 2.8[20].



Slika2.8 Shema fotokatalize i energije zabranjene zone fotokatalizatora TiO_2

Neki od parova elektron-šupljina mogu difundirati na površinu fotokatalizatora i sudjelovati u redoks reakcijama, unatoč njihovom kratkom vijeku trajanja (reda veličine

nanosekunde) [16,20]. Pobuđeni elektron može difundiratina površinu, gdje dolazi do redukcije elektron akceptora A:

$$A + e^- \rightarrow A^- \quad (3)$$

U međuvremenu, generirana šupljina također može difundirati na površinu fotokatalizatora gdje dolazi do oksidacije elektron donora D:

$$D + h^+ \rightarrow D^+ \quad (4)$$

Na površini poluvodiča elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda). Hidroksilni radikali mogu nastati na dva načina: fotogenerirane šupljine difundiraju na površinu fotokatalizatora i reagiraju ili s molekulom adsorbirane vode prema izrazu (5) ili s hidroksilnim ionom prema izrazu (6) na površini TiO_2. [20]

$$h^+(TiO_2) + H_2O(ads) \rightarrow TiO_2 + HO^\bullet(ads) + H^+ \quad (5)$$

$$h^+(TiO_2) + OH^-(ads) \rightarrow TiO_2 + HO^\bullet(ads) \quad (6)$$

U međuvremenu, elektroni u vodljivoj vrpci sudjeluju u procesu redukcije prema izrazu (7), reagirajući s molekularnim kisikom u otopini pri čemu nastaje superoksidni radikal ($O_2^{\bullet-}$) [20].

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^- \quad (7)$$

Hidroksilni radikal, primarni oksidans u reakcijama fotokatalitičke oksidacije, inicira lančanu reakciju koja dovodi do nastajanja drugih radikala te naknadne oksidacije organskih spojeva. Iako adsorpcija hidroksilnih radikala i organskih spojeva na površini TiO_2 nije nužan uvjet za odvijanje reakcije takvi uvjeti povoljno pogoduju povećanju ukupne reaktivnosti[16,21,22]. Kisik, ukoliko je prisutan u velikoj koncentraciji može spriječiti reakciju rekombinacije parova elektron-šupljina [22]. Drugi radikali i oksidansi koji nastaju tijekom procesa također sudjeluju u redoks reakcijama razgradnje organskih zagađivala u vodi:

$$e^- + Ti^{IV}\text{-}O_2^- + 2H^+ \rightarrow Ti^{IV} + H_2O_2 \quad (8)$$

$$H^+ + Ti^{IV}\text{-}O_2^- \rightarrow Ti^{IV} + HO_2^\bullet \quad (9)$$

$$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet \quad (10)$$

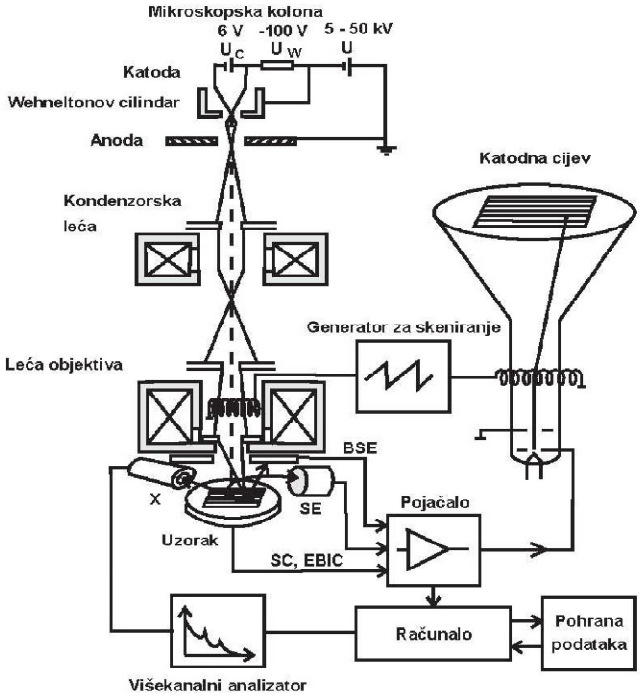
Nakon procesa fotoekscitacije i nastajanja novih oksidirajućih spojeva, dolazi do pojave serijskih reakcija u vodi, koje u konačnici dovode do potpune mineralizacije organskih onečišćivača. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti razgradnje organskih spojeva su ugljik dioksid i voda [15,20].

Iako je prema definiciji fotokataliza jednostavan proces, tijekom njegove provedbe istovremeno se odigravaju dvije reakcije; prva koja uključuje oksidaciju na generiranoj šupljini a druga uključuje redukciju na generiranom elektronu u vodljivoj vrpci. Obje reakcije moraju biti jako dobro usklađene, kako ne bi došlo do promjene samog katalizatora, što je jedan od osnovnih uvjeta za katalitičko djelovanje [14].

2.3. KARAKTERIZACIJA MIKROSTRUKTURE NANOČESTICA

2.3.1. Skenirajući elektronski mikroskop

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je jedna od najćešće korištenih metoda za određivanje strukture (morfologije) i površine materijala. SEM mikroskopi omogućavaju istraživanje mikrostruktura nevidljivih ljudskom oku uvećanjem i do 1 000 000 puta. Princip rada mikroskopa se temelji na skeniranju površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona koji prelazi preko površine uzoraka. U svakoj točki uzorka u interakciji elektrona primarnog snopa i molekula (atoma) uzorka dolazi do stvaranja "signala" koji se detektira. Signal se mjeri posebnim detoktorima. Svaka točka interakcije odgovara posebnoj slici na ekranu. Sliku daju sekundarni elektroni koji su izbačeni sa površine skeniranog uzorka nakon bombardiranja od strane primarnog elektronskog snopa. Sekundarni elektroni dolaze do detektora gdje se stvara električni signal koji se pojačava i pretvara u digitalni oblik**.** Oštrina slike ovisi od jačine signala uzorka (energija sekundarnih elektrona).



Slika2.9 Shematski princp rada SEM-a

Uzorci koji se analiziraju ovom tehnikom moraju biti vodljivi poput metala, ukoliko nisu vodljivi moraju se prethodno prekriti slojem zlata ili nekim drugim metalom raspršivanjem i vakuum uparavanjem. Ukoliko se neprecizno priprave uzorci struktura

površine se neće dobro vidjeti, hlapive tvari će se sa površine uzorka ukloniti ili će se površina degradirati djelovanjem elektronskih zraka visoke energije. Neke od prednosti korištenja SEM-a su rezolucija (sposobnost da se "vide" veoma mali objekti), dubina polja (sposobnost da objekti različite "visine" na površini uzorka ostanu u fokusu) te mikroanaliza (sposobnost da se analizira sastav uzorka) [23].

2.3.2. Brunauer-Emmett-Teller metoda

Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoda omogućuje određivanje specifične površine praškastih uzoraka te ukupnog volumen pora čestica, a temelji se na višeslojnoj adsorpciji inertnog plina (najčešće dušika) na površinu čestica. Ovom metodom mogu se odrediti površine od 1 do 1200 m^2/g. Metoda polazi od pretpostavke da su sve pore cilindričnog oblika. Mjeri se volumen plina, u ovom slučaju dušika, adsorbiranog u porama u ovisnosti o parcijalnom tlaku pri konstantnoj temperaturi. Kako bi se snimila i desorpcijska krivulja ovaj se proces ponavlja, ali obrnutim slijedom pri čemu se dobije adsorpcijsko-desorpcijska izoterma dušika. Ova metoda predstavlja Langmuirovu teoriju adsorpcije primijenjenu na višeslojnu adsorpciju, a kao rezultati se dobivaju izoterme karakterističnog *S* oblika. Primjenom izraza (11) i (12) moguće je odrediti volumen dušika koji je potreban za popunjavanje monosloja i izračunati specifičnu površinu adsorbata.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p}{cV_m p_0} \tag{11}$$

Gdje su: V-volumen, p-tlak, V_m -molarni volumen plina dušika potreban da popuni monosloj, c-konstanta za BET metodu

$$S_g = \frac{V_m N_A}{22400} \alpha_{BET} \tag{12}$$

Gdje su: Sg- specifična površina, S_{BET} –specifična površina dobivena BET metodom,

α_{BET} – površina poprečnog presjeka molekule dušika.

Kako su u stvarnim sustavima pore rijetko idealnog cilindričnog oblika, promjer pora se izražava ekvivalentnim promjerom iz volumena plina(V) i površine pora (A) prema izrazu:

$$d_{ekv} = 4\frac{V}{A} \tag{13}$$

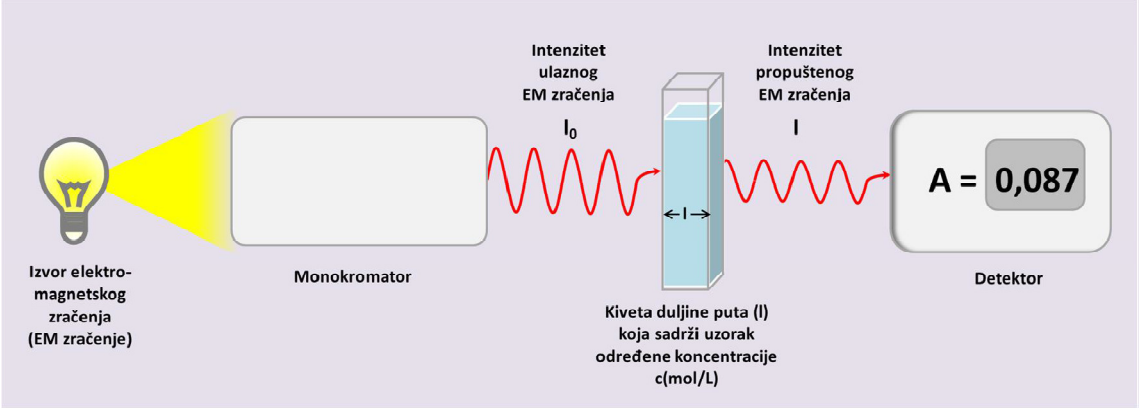
Iz dobivenih vrijednosti o raspodjeli veličina pora može se odrediti udio pojedine veličine pora i njihova srednja veličina te volumen pora što može ukazati na prisutne mehanizme prijenosa vlage kroz katalizator.

2.3.3. UV/VIS spektrofotometarija

UV/VIS spekroskopija je instrumentalna metoda karakterizacije koja kao medij koristi vidljivi ili ultraljubičasti dio spektra elektromagnetskog zračenja. Uz pomoć spektrofotometra se mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla (I_0). Organske komponente apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra sunčeva zračnja, koncentracija analizirane vrste određuje se preko Beer-Lambertovog zakona. [24]

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = ecL \tag{14}$$

A-apsorbancija, I_0-intenzitet propuštenog svjetla, I-intenzitet propuštenog svjetla, e-konstanta (molarna apsortivnost), c-tražena koncentracija, L-promjena valne duljina pri prolasku kroz uzorak.



Slika 2.10 Mjerenje apsorbancije spektrofotometrom

Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor svjetlosti, držač uzoraka, monokromator i detektor. Uzorak se smješta u kivetu načinjenu od kvarca. Instrumenti imaju obično jedan ili dva snopa. U instrumentima sa jednim snopom zračenja intenzitet upadnog zračenja mjeri se kada se uzorak izvadi iz držača, a u instrumentima sa dva snopa zračenja upadni snop se dijeli na dva snopa prije prolaska kroz uzorak. Pri tome jedan služi kao referentni, a drugi snop je mjereni snop. Opisana tehnika se često primjenjuje u karakterizaciji polimera.

3. EKSPERIMENTALNI DIO:

3.1.MATERIJALI I KEMIKAIJE

Kemikalije korištene tijekom priprave uzoraka i izvođenja eksperimenta su:

a) Klorovodična kiselina (HCl) (37%),CarloErba

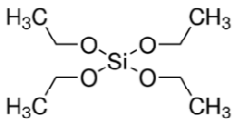
- gustoća: 1,181 kg/L
- molekularna masa: 36,46 g/mol

b) Sulfatna kiselina (H2SO4) (96%), Kemika, Zagreb

- gustoća: 1,84 g/cm^3
- molekularna masa: 98,08 g/mol

c) Tetraetilortosilikat, TEOS (98%), ArcosOrganics

- molekularna masa: 208,33 g/mol



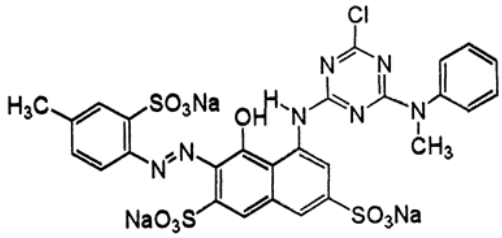
Strukturna formula TEOS

d) Polietilenglikol, PEG, Sigma-AldrichChemie GmbH

- gustoća: 1,127 g/cm^3

e) C. I. Reactive Red 45, (RR45), azo reaktivno organsko bojilo, Ciba-Geigy

- Molekulska formula:$C_{27}H_{19}ClN_7Na_3O_{10}S_3$
- Molekulska masa: 802.10 g/mol
- λ_{max} = 542 nm



Strukturna formula RR45

f) Leteći pepeo: PANalytical (FB-0.6), Zagreb

- gustoća = 2,3 g/cm^3
- specifična površina (BET)= 3,931m^2/g
- ukupni volumen pora: 6,312 10^{-3} cm^3/g

Kemijski sastav:

SiO_2	42,20 %
Al_2O_3	19,46 %
CaO	22,34 %
Fe_2O_3	5,98 %
KOH	6,85 %
MgO	1,35 % (uz manji dio nečistoća)

g) Titanov dioksid P25 (TiO_2),DegussaGmbH

- molekularna masa: 79,87 g/mol
- veličina čestica: 21 nm

3.2. MODIFIKACIJA LETEĆEG PEPELA

3.2.1. Modifikacija letećeg pepela s HCl

Pripremi se 100 ml 3,5M otopine klorovodične kiseline (HCl) koja se pomiješa s 10 g letećeg pepela (FA0), suspenzija se ostavi stajati u reaktoru 2 dana uz konstantno miješanje (300 okr/min) na 95 °C u uljnoj kupelji. Zatim se otopina dekantira, a nastali talog ispire vodom do neutralnog pH=7, dobiveni talog se potom suši 12 sati na 120 °C u sušioniku.[25]. Ovako modificirani leteći pepeo označen je kao uzorak FA3,5-2, a za uzorak označen FA3,5-4 postupak modifikacije je u potpunosti jednak samo je produljeno vrijeme modifikacije s 2 na 4 dana.
Za uzorak FA2-3 provedena je modifikacija FA s HCl, tako da je 10 g letećeg pepela ostavljeno stajati 3 dana u 50 ml 2M HCl kiselini. Otopina se dekantira, a talog ispire deioniziranom vodom do pH 7, a dobiveni talog se suši 12 sati na 120 °C.

3.2.2. Modifikacija letećeg pepela s TEOSom

200 ml 0,1 M sumporne kiseline (H_2SO_4) i 10 grama letećeg pepela se pomiješa, a nastala kisela suspenzija se zagrijava na 40 °C i intenzivno miješa 4 sata. Potom se pH otopine podesi na 3 te se u suspenziju dokapava 2,5 ml tetraetilortosilikata(TEOS). Nastalu otopinu gela u zatvorenoj Erlenmayerovoj tikvici ostaviti u sušioniku na 80 °C 3 dana. Nastali modificirani pepeo se ispere deioniziranom vodom, potom se suši 12 h na 80°C i žari se 4 sata na 550°C. Ovako modificirani leteći pepeo označen je kao uzorak FA/T-3.

3.2.3. Modifikacija letećeg pepela s TEOSom i PEGom

200 ml 0,1 M sumporne kiseline (H_2SO_4) pomiješa se s 10 gram letećeg pepela, nastala kisela suspenzija zagrijava se na 40 °C i intenzivno miješa 4 sata. Potom se zasebno pripremi otopina polietilenglikola (PEG), tako da se 2 grama PEG-a pomiješa s 20 ml vode zagrijane na 40 °C. Otopina PEG-a direktno se dodaje u suspenziju letećeg pepela i sumporne kiseline uz neprekidno miješanje. Dolazi do precipitacije, a miješanje se nastavlja daljnjih 30 min. Zatim se pH otopine podesi na 3 i počinje se dokapavati 2,5 ml TEOSa u suspenziju. Nastalu otopinu gela u zatvorenoj Erlenmayerovoj tikvici ostaviti u sušioniku na 80 °C u trajanju od 3 dana. Nastali modificirani pepeo se ispere

deioniziranom vodom, potom se suši 12 h na 80 °C i žari se 4 sata na 550 °C. Ovako modificirani leteći pepeo označen je kao uzorak FA/T-3P.

3.2.4. Priprava FA–Ti fotokatalizatora

Svim uzorcima modificiranog letećeg pepela (FA) dodane su nanočestice čistog TiO_2 da se provjeri efikasnost modificiranog pepela tijekom fotokatalize. Uzorci su pripremljeni tako daje 75 mg svakog pojedinog modificiranog letećeg pepela (FA) dispergirano u 75 ml vode te je u tu suspenziju dodano 7,5 mg čistog TiO_2 (P25). Suspenzija se sat vremena miješa u mraku, a potom se dekantira i suši 12 sati na 120°C. Dobiveni su uzorci (FA-Ti): FA3,5-2Ti; FA3,5-4Ti; FA2-3Ti; FA/T-3Ti i FA/T-3/PTi.

3.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

Za sve uzorke modificiranog letećeg pepela (FA) provedena je ocjena njihove fotokatalitičke aktivnosti. U tu svrhu bila je pripremljena onečišćena vodena modelna otopina, a kao onečišćenje koristilo se azo reaktivno organsko bojilo RR45, koncentracija bojila bila je 30 mg/l, a modificirani leteći pepeo (FA) kao fotokatalizator dodan je u koncentraciji od 1 g/l.

Adsorpcija

Adsorpcija azo bojila RR45 ispitana je tako da se 75 ml onečišćene vodene otopine doda u čašu od 100 ml sa letećim pepelom, ostavi se stajati u mraku, time se utvrđuje moć adsorpcije bojila na površinu katalizatora. Proces je vođen 60 min, alikvoti uzoraka uzimani su svakih 15 minuta te su podvrgnuti određivanju apsorbancije na UV/VIS spektrometru budući da se adsorpcija očituje promjenom koncentracije bojila u vodi (pad obojenja otopine).

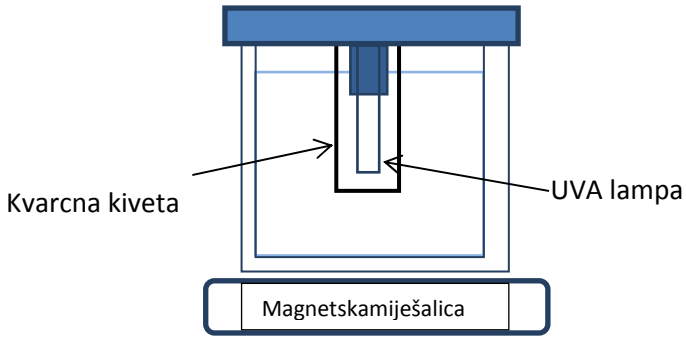
Izračun obojenja određen je prema izrazu:

$$\% \text{ obojenja} = \left[\frac{A_t}{A_0}\right] x\ 100$$

A_t -apsorbancija u vremenu *t*, A_0-početna apsorbancija (prije procesa adsorpcije).

Fotokatalitička razgradnja

Fotokatalitička razgradnja bojila provodi se nakon postupka adsorpcije, kao nastavak procesa. U istu modelnu otopinu koja se nalazi u reaktoru (čaša od 100 ml) uroni se kvarcna kiveta s UVA lampom. Izvor zračenja je živina UVA lampa, *Pen-Raylamp UVP-UltraVioletProducts, UK* (UVA, 400 nm–315 nm), koja se nalazi u kvarcnoj kiveti, udaljenost lampe od svih rubova reaktora je jednaka (2 cm) slika 3.1. Za praćenje procesa fotokatalitičke razgradnje, svakih 15 minuta uzimani su alikvoti uzoraka otopine (2,5 ml) te je određena apsorbancija na UV/VIS spektrofotometru, a ukupno trajanje reakcije razgradnje bilo je 60 minuta.



Slika 3.1 Shematski prikaz aparature za fotokatalizu

3.4. METODE KARAKTERIZACIJE

3.4.1. Pretražna elektronska mikroskopija

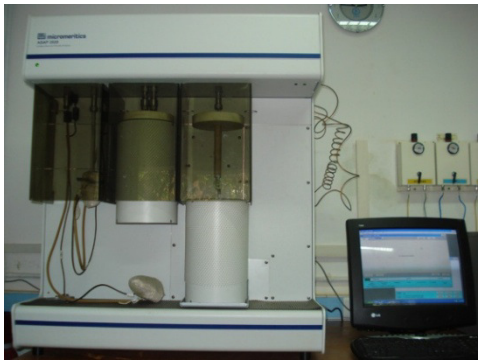
Morfologija uzoraka karakterizirana je pretražnim elektronskim mikroskopm (SEM)*TescanVEGA 3 SEM,* slika 3.2. Uzorci letećeg pepela naneseni su na ljepljivu traku koja se nalazi na nosaču uzorka, zbog specifičnih svojstava uzoraka nije bilo potrebno na uzorke nanositi vodljivi sloj zlata.



Slika 3.2 Pretražni elektronski mikroskop

3.4.2. Brunauer-Emmett-Telleranaliza

BET (Brunauer-Emmett-Teller) analiza omogućuje precizno određivanje specifične površine materijala mjerenjem višeslojne adsorpcije dušika kao funkcije relativnog tlaka pomoću potpuno automatiziranog analizatora *Micromeritics ASAP 2000* (SAD). Ovom tehnikom određuje se vanjska površina i površina pora te se tako određuje ukupna specifična površina u m^2/g što daje informaciju o poroznosti materijala i veličini njegovih čestica.



Slika 3.3Brunauer-Emmett-Telleranalizato

3.4.3. UV/VIS SPEKTROFOTOMETRIJA

Azo reaktivno organsko bojilo RR45 koristilo se kao modelno onečišćenje vode te je njegova katalitička razgradnja s modificiranim letećim pepelom (FA) kao fotokatalizatorom praćena UV/VIS spektrofotometrom, PerkinElmerLambda EZ 201. Kako RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži –N=N– grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom λ_{max}= 542 nm, razgradnja bojila prati se promjenom koncentracije bojila u vodi promjenom apsorbancije.



Slika 3.4 UV/VIS spektrofotometar

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. MIKRO STRUKTURA LETEĆEG PEPELA

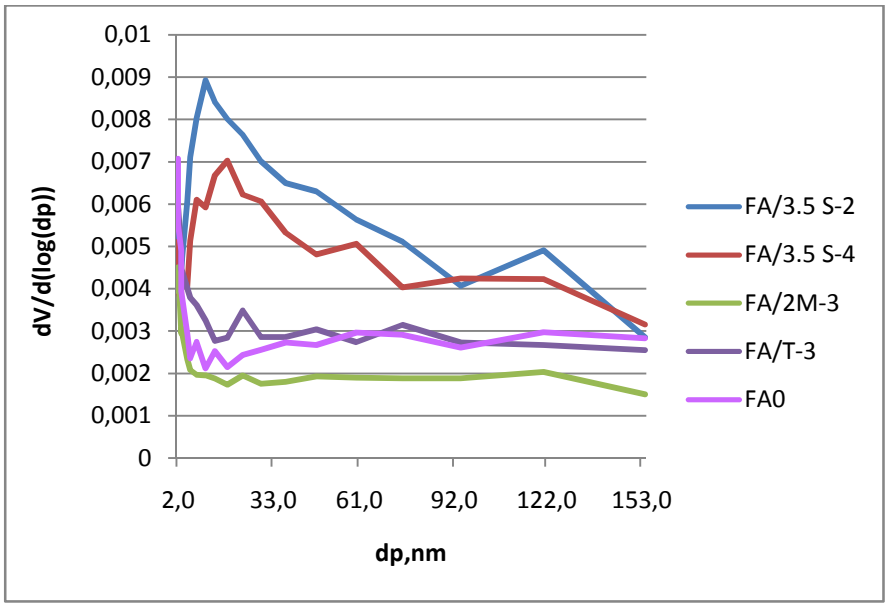
Struktura istraživanih uzoraka, modificiranog letećeg pepela (FA) okarakterizirana je BET analizom, a rezultati su dani u tablici 1. i prikazani su na grafu 1. Leteći pepeo po svom je kemijskom sastavu porozni silikat i poznato je da je kao takav pogodan nosač katalizatora, na primjer titanovog dioksida (TiO_2). Kako bi mu se povećao kapacitet nosača, katalizator je podvrgnut postupku tretiranja i modificiranja na nekoliko različitih načina. Tako je leteći pepeo tretiran klorovodičnom kiselinom pri povišenoj temperaturi, duljim termičkim tretiranjem kao i sumpornom kiselinom uz prisustvo tetraetilortosilikata (TEOS) i polietilenglikola (PEG). Na taj način moguće je značajno povećati specifičnu površinu čestica pepela, kao i ukupni volumen pora. U tablici 1. vidljivo je da različitim tretiranjem FA dolazi do promjene specifične površine i pora čestica letećeg pepela.

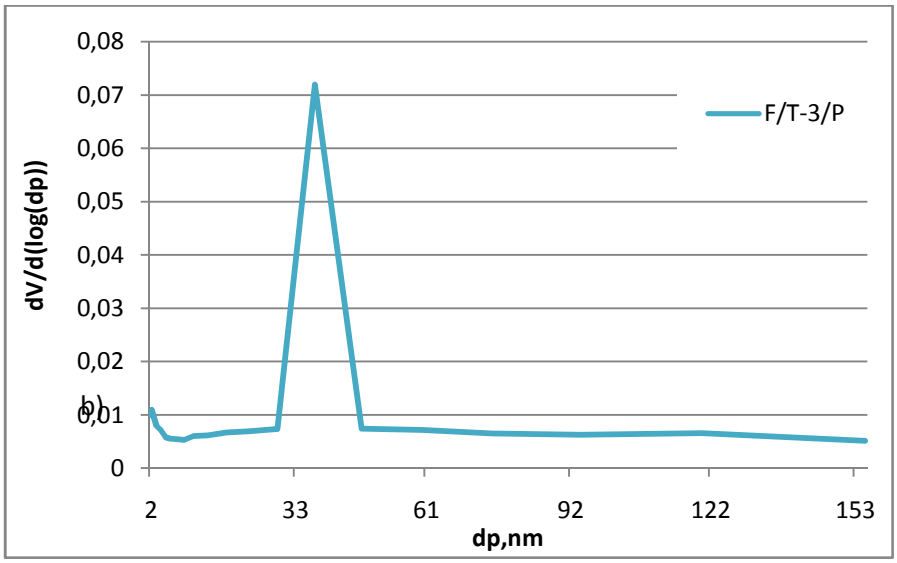
Tablica 1. Vrijednosti specifične površine i ukupnog volumena pora različito modificiranog letećeg pepela

Naziv uzorka	**Specifična površina(BET) m^2/g**	**Ukupni volumen pora cm^3/g**
FA-0	3,9310	$6{,}312 \times 10^{-3}$
FA3,5-2	4,7412	$14{,}819 \times 10^{-3}$
FA3,5-4	3,7481	$10{,}102 \times 10^{-3}$
FA2-3	2,4110	$4{,}422 \times 10^{-3}$
FA/T-3	3,4598	$7{,}015 \times 10^{-3}$
FA/T-3/P	9,8748	$13{,}595 \times 10^{-3}$

Rezultati pokazuju da najveću specifičnu površinu letećeg pepela ima pepeo modificiran polietilenglikolom i tetraetilortosilikatom, uzorak FA/T-3/P (9,8748 m^2/g) dok najnižu vrijednost ima uzorak FA2-3 (2,4110 m^2/g). Specifična površina uzorka FA2-3 niža je i od početne vrijednosti ne modificiranog letećeg pepela (FA-0) što ukazuje da je ovim tretiranjem pepela došlo do agregiranja čestica pa time i do povećanja veličine čestica, tj. do smanjenja specifične površine.

Za uzorak FA/T-3/P može se reći da je došlo do značajnog povećanja specifične površine čestica, ali i do značajnog povećanja volumena pora čestica. Veći volumen pora primijećen je samo za uzorak FA3,5-2 što se može vidjeti na slici 4.1. Također, najveći udio čestica ima veličinu pora od 1 do 32 nm s maksimumom cca 10 nm i manji dio čestica veličine od 91 do 130 nm s maksimumom cca 121 nm za uzorak FA3,5-2. Kod uzorka FA3,5-4 taj udio je manji za isto područje raspodjele te se javlja dio čestica koje imaju veličinu pora s maksimumom na 60 nm.





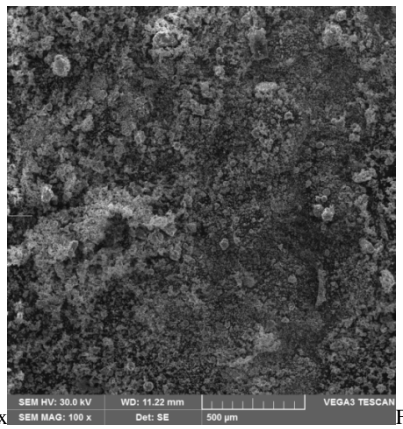
b)

Slika 4.1Raspodjela volumena pora različito modificiranih čestica letećeg pepela

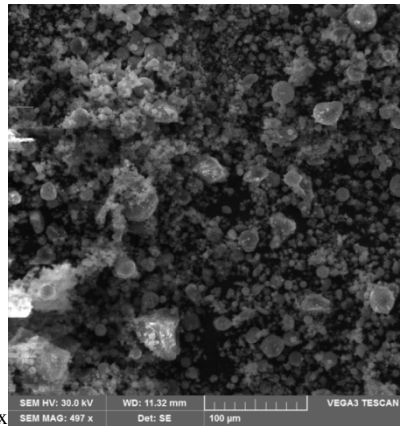
Uzorak FA/T-3 koji ima neznatno izmijenjenu strukturu u odnosu na nulti uzorak pepela pokazuje mali udio čestica s veličinom pora i maksimumom na 25 nm i na 75 nm dok uzorak FA2-3 pokazao je agregiranje čestica pepela. Gotovo da ne pokazuje maksimum u navedenom području raspodjele veličina volumena pora. Uzorak s najuspješnijom modifikacijom FA/T-3/P pokazuje veliki udio čestica istih veličina budući da je vidljiv samo jedan maksimum i to na 40 nm. Općenito vrijedi da veći volumen pora ukazuje na veću ukupnu površinu čestica i time ukazuje na veći kapacitet nosača katalizatora. Rezultati, također pokazuju da produljeno vrijeme modifIkacije ne doprinosi povećanju već smanjenu specifične površine čestica pepela.

4.2. MORFOLOGIJA LETEĆEG PEPELA

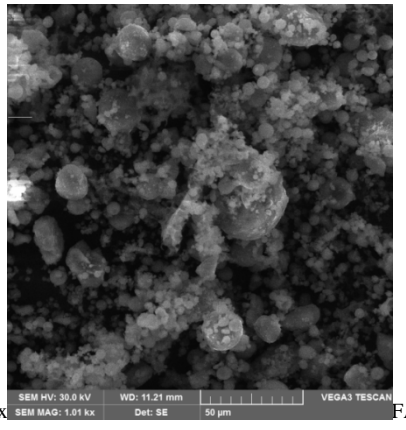
Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je jedna od najpogodnijih metoda kojom se karakterizira i analizira morfologija nekog materijala. Iz toga razloga snimljeni su uzorci letećeg pepela i to uzorak modificiran s TEOS i PEG te ne modificirani pepeo, kod različitih povećanja, a njihovi mikrografi dani su na slikama 4.2 i 4.3. Na slici 4.2 može se vidjeti da su čestice letećeg pepela uglavnom sferičnog oblika različitih veličina, ali veliki udio čine čestice veće od 10 μm. Sferični oblik čestica pepela posljedica je procesa njihova nastajanja, odnosno izgaranja. Kada se praškasti minerali ugljena tope u kotlu, površinska napetost dobivene faze taljevine uzrokuje sferne čestice sa zatvorenom površinom. Pritom se mogu formirati čvrste okrugle čestice, bez pora i šuplje sferne čestice (cenospheres) te ispunjene šuplje sferne čestice (plerospheres) u nekim izoliranim slučajevima.[12]



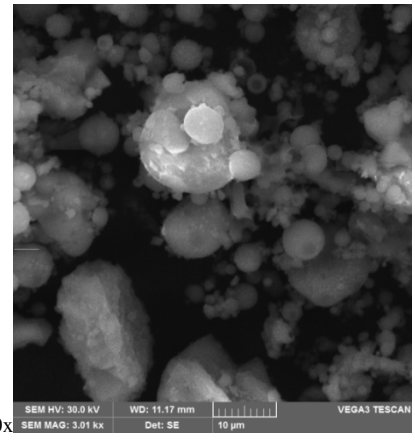
FA0 100x



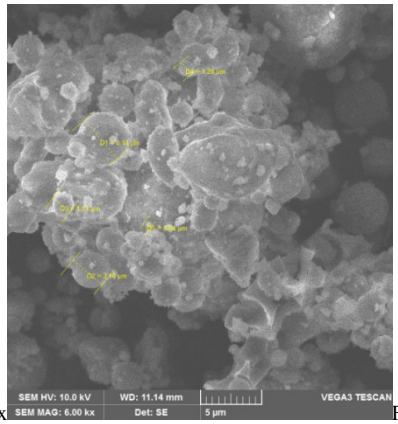
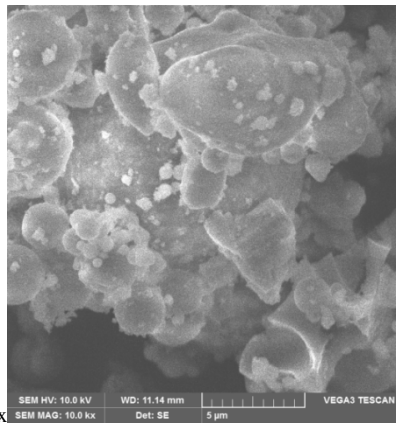
FA0 500x



FA0 1000x



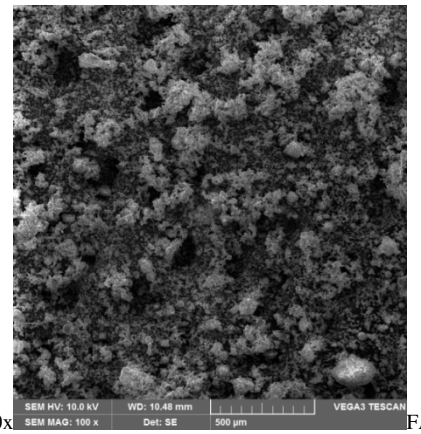
FA0 3000x

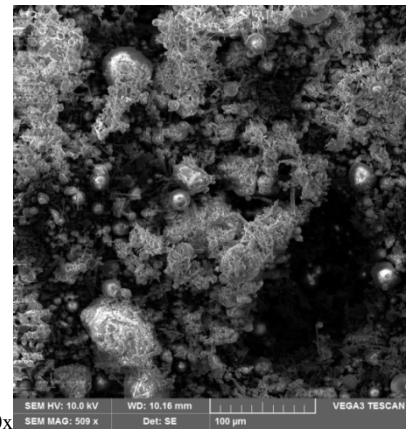
FA0 6000x  FA0 10000x 

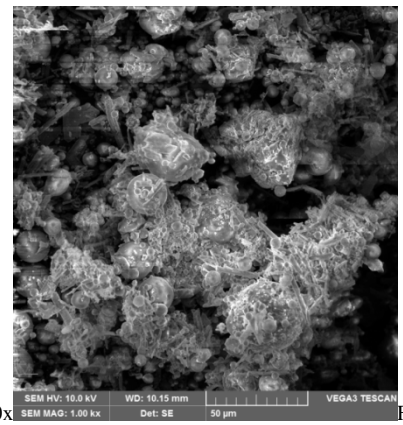
Slika 4.2SEM mikrografi uzoraka letećeg pepela (FA-0) kod različitih povećana

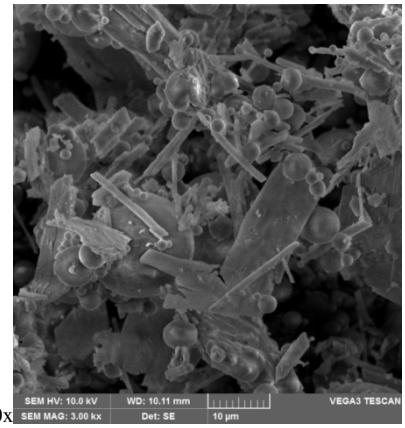
Modifikacijom čestica letećeg pepela djelomično se razaraju cenosfere čime se znatno povećava specifična površina, odnosno volumen pora, a time i kapacitet nosivosti katalizatora. U radu su čestice letećeg pepela modificirane klorovodičnom i sumpornom kiselinom pri povišenoj temperaturi i u različitim vremenskim periodima.

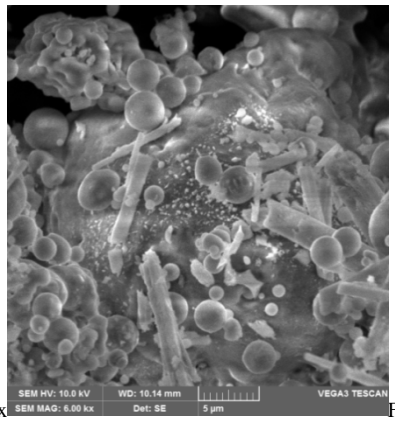
Da bi se povećala specifična površina i ukupni volumen pora letećeg pepela modifikacija se može provesti sintezom tetraetilortosilikata (TEOS), stvaranjem novih čestica (SiO_2) koje se vežu na već prisute SiO_2 čestice u pepelu. Veličina i poroznost površina novonastalih čestica može se povećati tako da se tijekom sinteze dodaje polietilenglikol (PEG). Na slici 4.3 na mikrografima vidljive su novonastale – sintetizirane čestice SiO_2, ali i PEGa, izduženi štapići. Iz rezultata BET analize vidljivo je da ova modifikacija omogućuje znatno povećanje specifične površine i ukupnog volumena pora letećeg pepela.

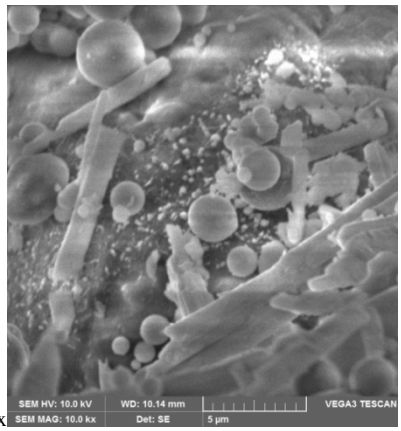
FA/T/P 100x 

FA/T/P 500x 

FA/T/P 1 000x 

FA/T/P 3 000x 

FA/T/P 6 000x 

FA/T/P 10 000x 

Slika 4.3SEM mikrografi letećeg pepela (FA/T3P) modificiran s TEOS i PEGom, kod različitih povećana

4.3. FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA BOJILA

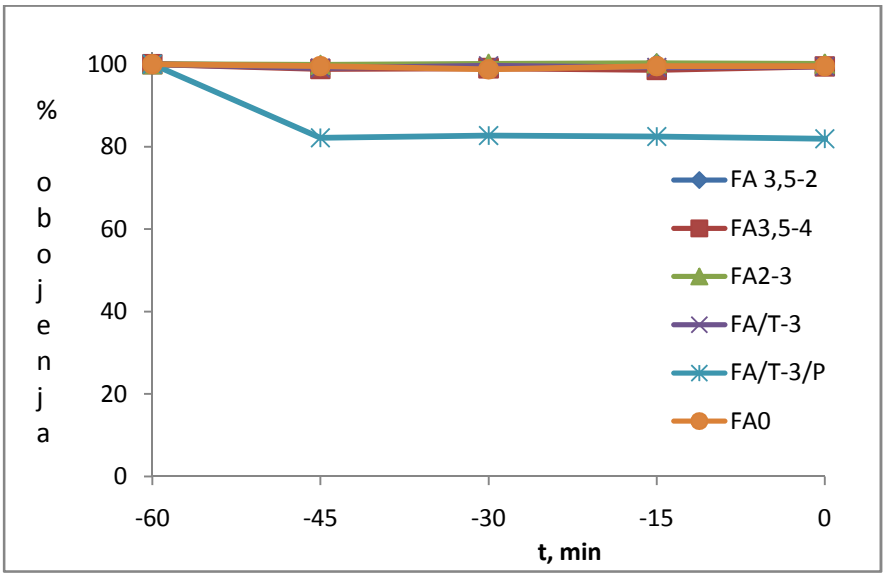
4.3.1. Adsorpcija RR45 bojila na FA fotokatalizatore

U ovom radu priređena je modelna otopina azo bojila RR45 (30 mg/l) u odmjernoj tikvici od 1000 mL, za svaki eksperiment korišteno je 75 ml otopine, a koncentracija modificiranih FA uzoraka te FA-Ti fotokatalizatora bila je 1 g/l. Prije validacije fotokatalitičke aktivnosti ispitivanih katalizatora (FA i FA-Ti) neophodno je provesti postupak adsorpcije RR45 bojila na fotokatalizator budući da se proces adsoprcije onečišćenja iz vodne otopine, također koristi kao postupk uklanjanja onečišćenja. Dakle, proces adsorpcije onečišćenja zaseban je proces uklanjanja bojila i baziran je u potpunosti drugom principu uklanjanja onečišćenja od fotokatalitičke razgradnje bojila. Intenzitet adsorpcije bojila na fotokatalizator praćen je tako da se ispitivana otopina s katalizatorom ostavi stajati u mraku kako se ne bi aktivirao fotokatalizator pod utjecajem svjetla. Prije početka procesa adsorpcije i svakih 15 minuta adsorpcije uzorcima alikvota određena je apsorbancija na UV/VIS spektrofotometru, vrijednosti su dane u tablici 2. i 3. Promjena apsorbancije s vremenom, za ispitivane fotokatalizatore je minimalna, a kad su se vrijednosti ustalile nakon 60 minuta proces adsorpcije je prekinut.

Tablica 2. Vrijednosti apsorbancja tijekom adsorpcije RR45 bojila na modificirane FA fotokatalizatore

Vrijeme,min	**0**	**-15**	**-30**	**-45**	**-60**
Uzorci	**Apsorbancije**				
FA3,5-2	0,795	0,792	0,791	0,796	0,793
FA3,5-4	0,955	0,944	0,946	0,942	0,950
FA2-3	0,783	0,782	0,784	0,785	0,784
FA/T-3	0,783	0,776	0,780	0,777	0,779
FA/T-3/P	0,934	0,767	0,772	0,770	0,765
FA0	0,799	0,799	0,793	0,799	0,803

Iz vrijednosti promjene apsorbancje, koja je posljedica smanjene koncentracije RR45 bojila u vodenoj otopini, izračunat je postak obojenja, odnosno postotak preostalog obojenja nakon procesa adsorpcije. Rezultati su prikazani na slici 4.4.



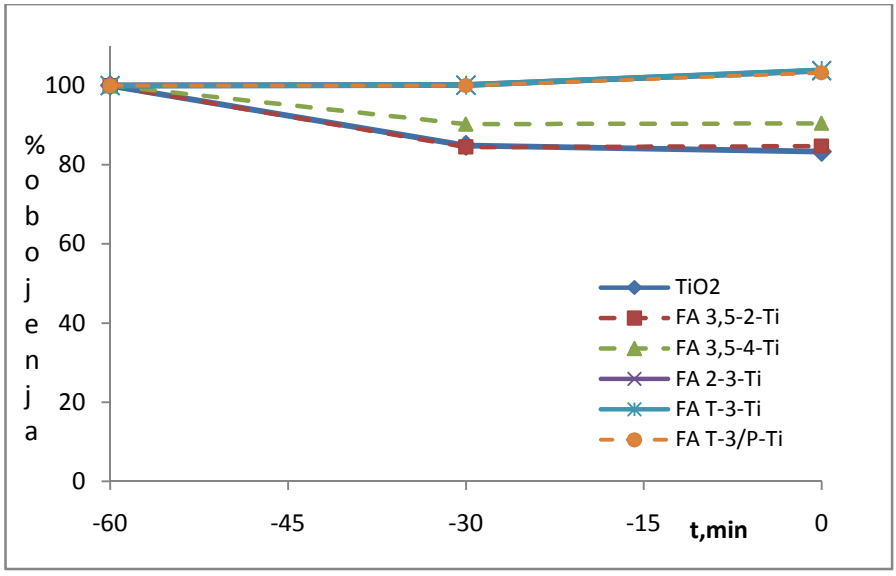
Slika 4.4 Ovisnost stupnja obojenja o vremenu adsorpcije RR45 bojila na modificirane FA fotokatalizatore

Iz tako dobivenih rezultata vidljivo je da je adsorpcija RR45 bojila na sve modificirane FA fotokatalizatore minimalan. Tako je došlo do minimalne adsorpcije bojila na sve FA uzorke osim za FA/T-3/P uzorak gdje je došlo do adsorpcije od 18% bojila u prvih 15 minuta i s daljnjim vremenom proces je konstantan. Proces adsorpcije bojila/onečišćenja vezan je za sposobnost katalizatora/adsorbensa da na sebe veže bojilo/onečišćenje, odnosno da se uspostave interakcije adsorbens-bojilo/onečišćenje. Pojava adsorpcije posljedica je djelovanja privlačnih sila između površine adsorbensa i molekula u otopini. Za proces adsorpcije od iznimnog je značaja specifična površina (BET) katalizatora/adsorbensa, površina je veća što su čestice katalizatora/adsorbensa manje. Dodatno se povećava moć adsorpcije kad je katalizator/adsorbens porozne strukture, kao na primjer zeolit budući da njihova poroznost doprinosi povećanju ukupne površine katalizatora, a time i ukupne adsorpcijske moći [26,27]

U tablici 3. dane su vrijednosti apsorbancija za proces adsorpcije RR45 bojila na uzorke koji su pripremljeni u kombinaciji modificiranog FA s TiO_2 fotokatalizatorom, koji je prisutan u udjelu od 10%. U tablici 3. vidljivo je da je došlo do promjene vrijednosti apsorbancija za uzorke: TiO_2, FA3,5-2Ti i FA3,5-4Ti dok za uzorke: FA2-3Ti, FA/T-3Ti i FA/T-3Ti nije došlo, što ukazuje da nije došlo do adsorpcije bojila.

Tablica 3. Vrijednosti apsorbancija tijekom adsorpcije RR45 bojila na FA-TiO_2 fotokatalizatore

Vrijeme, min	**-60**	**-30**	**0**
Uzorci	**Apsorbancije**		
TiO_2	0,838	0,711	0,698
FA 3,5-2-Ti	0,791	0,789	0,943
FA3,5-4-Ti	0,845	0,843	0,934
FA2-3-Ti	0,969	0,935	0,934
FA T-3-Ti	0,970	0,935	0,934
FA T-3/P-Ti	0,934	0,934	0,964



Slika 4.5 Ovisnost stupnja obojenja o vremenu adsorpcije RR45 bojila na modificirane FA-Ti fotokatalizator

Na slici 4.5 prikazan je stupanj obojenja za iste uzorke gdje je vidljivo da je došlo do uklanja bojila u iznosu od 15% za TiO_2, FA3,5-2Ti, a za uzorak FA3,5-4Ti u iznosu od 10%. Za ostale uzorke nije došlo od obezbojenja, odnosno nakon 60 minuta došlo je do otpuštanja produkata s fotokatalizatora te se ukupno obojenje povećalo za 3%.

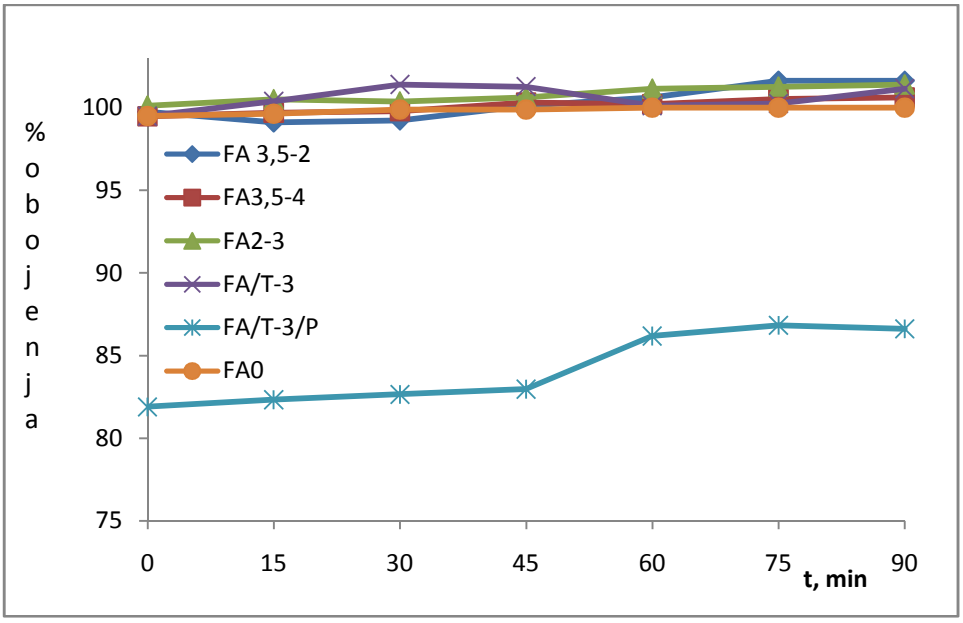
4.3.2.Fotokatalitička razgradnja

Nakon provedenog postupka adsorpcije bojila RR45 na fotokatalizatore, pripremljenih iz modificiranih FA i FA-Ti, na istim uzorcima proveden je postupak fotokatalitičke razgradnje bojila/onečišćenja pod djelovanje UVA zračenja da se ocijeni njihova fotokataltička aktivnost. Efikasnost razgradnje bojila, tj. stupanj njegova uklanjanja iz vodne otopine praćen je mjerenjem apsorbancije, tablica 4. Budući da RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži –N=N– grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom λ_{max}= 542 nm, razgradnja bojila prati se promjenom koncentracije bojila u vodi promjenom apsorbancije. Iz rezultata apsorbancije vidljivo je da se one nisu mijenjale tijekom fotokatalize, tj. da nije došlo do uklanjanja obojenja.

Tablica 4. Vrijednosti apsorbancija tijekom fotokatalitičke razgradnje uz primjenu modificiranih FA fotokatalizatora

Vrijeme,min	**0**	**15**	**30**	**45**	**60**	**75**	**90**
Uzorci	**Apsorbancija**						
FA3,5-2	0,753	0,788	0,789	0,796	0,800	0,808	0,808
FA3,5-4	0,950	0,952	0,953	0,958	0,957	0,960	0,961
FA2-3	0,784	0,787	0,786	0,788	0,792	0,793	0,794
FA/T-3	0,779	0,786	0,794	0,793	0,784	0,785	0,792
FA/T-3/P	0,770	0,769	0,772	0,775	0,805	0,811	0,809
FA0	0,799	0,800	0,802	0,802	0,803	0,803	0,803

Iz izmjerenih vrijednosti apsorbancija za svaki modificirani uzorak FA fotokatalizatora izračunat je postotak preostalog obojenja (stupanj obojenja) u vodi, tablica 4. Iz grafičkog prikaza, također je vidljiv postotak obezbojenja te da nije došlo do razgradnje bojila. Iz vrijednosti stupnja obojenja slika 4.6 vidljivo je da je najniži stupanj obojenja primijećen za FA/T-3/P fotokataliaztor koji je posljedica povećanje adsorpcije bojila na katalizator. Također, može se opaziti da nije došlo do fotokatalitičke razgradnje bojila budući da se vrijednost obojenja, najprije malo, a nakon 45 minuta značajnije povećavaju. Obojenje je poraslo s 82 % na 86 % nakon 60 minuta što ukazuje na otpuštanje bojila s fotokataliztora, odnosno razradnih produkata kromofornih svojstava.



Slika 4.6 Ovisnost stupnja obojenja o vremenu fotokatalitčke razgradnje RR45 uz primjenu modificiranih FA fotokatalizatora

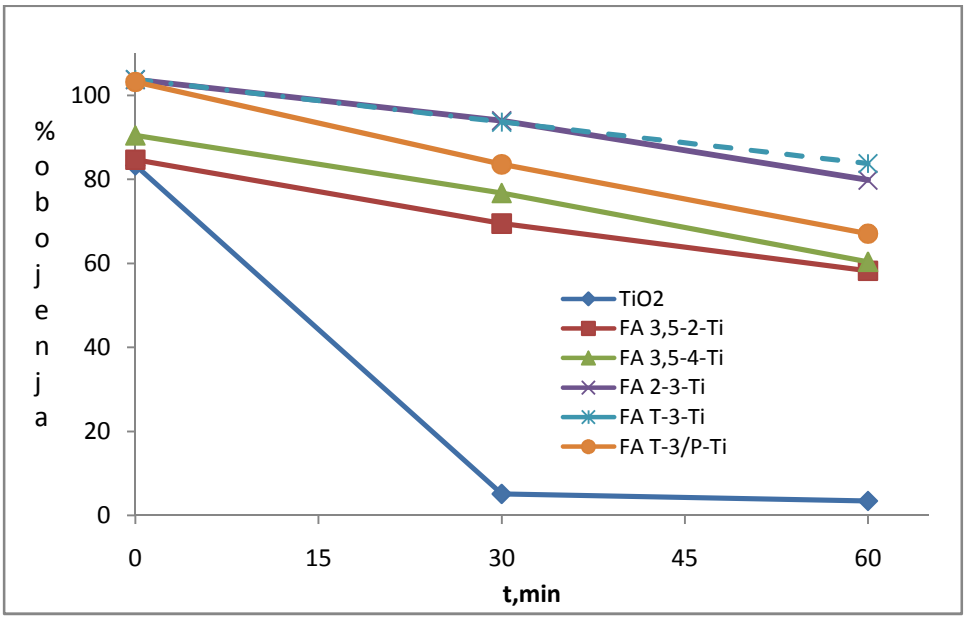
Pripremom uzoraka FA –Ti želio se utvrditi utjecaj modifikacije letećeg pepela u prisutnosti TiO_2 na efikasnost fotokatalitičke razgradnje bojila. Stoga je uzorcima različito modificiranog letećeg pepela dodan TiO_2 u udjelu od 10%. Vrijednosti apsorbancije određene tijekom fotokatalitičke razgradnje dane su u tablici 5. Iz promijene vrijednosti apsorbancije vidljivo je da je došlo do fotokatalitičke razgradnje kod svih ispitivanih uzoraka u 60 minuta. Najveća promjena apsorbancije primijećena je

za fotokatalizator čistog TiO_2 već nakon 30 minuta što je bilo i za očekivati budući da je jedan od najpoznatijih fotokatalizatora.

Tablica 5. Vrijednosti apsorbancija tijekom fotokatalitičke razgradnje uz primjenu modificiranih FA-Ti fotokatalizatora

Vrijeme, min	**0**	**30**	**60**
Uzorci	**Apsorbancije**		
TiO2	0,838	0,043	0,029
FA 3,5-2-Ti	0,791	0,649	0,544
FA3,5-4-Ti	0,845	0,717	0,564
FA2-3-Ti	0,969	0,878	0,746
FA T-3-Ti	0,970	0,875	0,783
FA T-3/P-Ti	0,964	0,781	0,627

Iz izračunatih vrijednosti obojenja, slika 4.7 vidljivo je da je uzorak FA3,5-2-Ti pokazao najveću efikasnost tijekom razgradnje RR45 bojila budući da se obojenje smanjilo s početnih 85 % na 70 % nakon 30 min i na 60 % nakon 60 minuta.



Slika 4.7 Ovisnost stupnja obojenja o vremenu fotokatalitčke razgradnje RR45 uz primjenu modificiranih FA-Ti fotokatalizatora

Uzorak letećeg pepela FA/T-3/P-Ti koji je pokazano najveću specifičnu površinu i ukupni volumen čestica pepela pokazao je također dobru efikasnost tijekom fotokatalitičke razgradnje budući da je obojenost smanjena s početnih 100 % na 83% nakon 30 min i na 67% nakon 60 minuta. Najnižu efikasnost razgradnje pokazuju uzorci modificiranog letećeg pepela; FA2-3-Ti i FA/T-3-Ti su uzorci koji su modifikacijom pokazali smanjenje specifične površine i ukupnog volumena. Dakle, modifikacija je utjecala na agregiranja čestica letećeg pepela, čime je dokazano da modifikacija znatno utječe na efikasnost djelovanja TiO_2 fotokatalizatora.

5. ZAKLJUČCI

- Iz rezultata istraživanja modifikacije letećeg pepela (FA0) različitim postupcima može se zaključiti da je došlo do značajne promjene veličine čestica kao i ukupnog volumena pora, naročito kad je FA0 modificiran sumpornom kiselinom, a tijekom modifikacije je sintetiziran SiO_2 te dodan polietilenglikol (PEG), uzorak FA/T-3/P.
- Iz rezultata specifične površine i ukupnog volumena čestica, također je vidljivo da uvjeti modifiakcije značajno utječu na veličinu čestica i njihov udio u ukupnom uzorku.
- Rezultati morfologije dobiveni SEM mikroskopom ukazuju da je nakon modifikacije letećeg pepela došlo do znatne promjne u izgledu (morfologije) i veličini čestica pepela u odnosu na nemodificirani uzroak FA0.
- Iz rezultata fotokatalitičke razgradnje bojila RR45 s modificiranim pepelom može se zaključiti da nije došlo do povećane fotokatalitičke aktivnosti s modifikacijom. Također, primjećeno je da uzork FA/T-3/P ima povećanu moć adsorpcije bojila RR45 na svoju porvšinu i neznatno povećanu fotokatalitičku razgradnju,obojenje je poraslo s 82 % na 86 %.
- Iz rezultata fotokatalitičke razgradnje kompozitnih fotokatalizatora, leteći pepeo titanijev dioksid (FA-Ti) vidljivo je da je razgradnja bojila RR45 znatno unaprijeđena, a najveće efikasnosti razgradnje pokazao je uzork FA3,5-2-Ti.
- Nadalje, zaključuje se da veličina čestica i ukupni volumen nosača fotokatalizatora TiO_2 znatno utječu na njegovu aktivnost budući da je za uzorak FA3,5-2-Ti primjećena najveća promjena ukupnog volumena.

6.LITERATURA

[1] Ivanković,M.,Nanomaterijali i nanoproizvodi-mogućnosti i rizici,interna skripta,FKIT,Zagreb, 2011., str. 23.

[2] Macan, J.,Polimerni nanokompoziti,Kompozitni materijali,interna skripta,FKIT,2012.,str.59.

[3] Hrnjak-Murgić,Z.,Karakterizacija i identifikacija proizvoda,interna skripta,FKIT,Zagreb,2009.,str.35.

[4] http://www.mineralexpo.hr/zeoliti.html(preuzeto 16.srpanj 2015.)

[5] Rožić, M., Bolanča, Z., Cerjan-Stefanović, Š.,Prirodni zeoliti i mogućnosti njihove primjene *u* kontroli polutanata grafičke *industrije,* Kemijau industriji, ***53***(2004.)449-458.

[6] http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=55960(preuzeto 16.srpanj 2015.)

[7] Thostenson, E. T., Ren, Z. F., Chou, T. W.,Advances in the science and technology ofcarbon nanotubes and their composites: a reviewComposite Science and Technology, ***61***(2001.)1899-1912.

[8] Macan, J.,Polimerni nanokompoziti,Kompozitni materijali,interna skripta, FKIT,Zagreb, 2012.,str.58.

[9] Brindly, S. W., Brown, G.,Crystal structures of clay-minerals and their X-ray identificationActa Cryst. **B37**, (1981) 1481-1482

[10] Hrnjak-Murgić,Z.,Karakterizacija i identifikacija proizvoda,interna skripta,FKIT, Zagreb,2009.,str.34.

[11] Okamura H.,Ouchi M.,Self-compacting Concrete. Journal of Advanced Concrete Tehnology***1***(2003.)5-15.

[12] Lutze, Dietmar vom Berg, Benscheidt,N., W. vom Berg,Feuerborn, H.-J.,Heinz,D., Hohberg,I., Hugot,A., Lutze,D., Mengede,M., Pierkes,R.,Schneider,E., Wiens,U., Handbook on fly ash in concrete- Principles of production and use.,VerlagBauTechnik GmbH,Düsseldorf,(2010. str. 9-17.

[13] Gerven,T.V.,Mul,G.,Moulijn,J.,Stankiewicz,A.,Chemical Engineering and Processing, ***46*** (2007.)81-789.

[14] Fujishima,A.,Zhang,X.,Tryk,D.A.,TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena.Surface Science Reports***63***(2008.)515-582.

[15] Birnie,M.,Riffat,S.,Gillot,M.,Photocatalytic reactors: Design for effective air purification. International Journal of Low Carbon Technologies,***1*** (2006.) 47-58.

[16] Choi,H., Al-Abed,S.R., Dionysiou,DD., Stathatos,E., Lianos,P., TiO_2-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse. Sustainability Science and Engeneering, ***2***(2010.) 229-254.

[17] Nakata,K.,Fujishima,A.,TiO_2 photocatalysis: Design and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology,***13***(2012.)169-189.

[18] Choi,H., Al-Abed,S.R., Dionysiou,DD., Stathatos,E., Lianos,P., TiO_2-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse. Sustainability Science and Engeneering, ***2***(2010.) 220-229.

[19] Filipović,I.,Lipanović,S.,Opća i anorganska kemija I.dio, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.

[20]Tomašić,V.,Jović,F., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za pročišćavanje zraka, Kem. Ind.***60***(2011.)387-403.

[21]Hoffman,M.R.,Martin,S.T.,Choi,W.,Bahnemann,D.W., Enviromental Applications of Semiconductor Photocatalysis.Chem. Rev,***95***(1995.)69-96.

[22] Inamdar,J.,Singh,S.K.,Photocatalytic Detoxification Method for Zero Effluent Discharge in Dairy Industry.International Journal of Chemical and Biological Engineering,***4*** (2008.)160-164.

[23]Mršić,G.,Žugaj,S., Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX). Policija i sigurnost,***3-4***(2007.)179-200.

[24] Hrnjak-Murgić,Z. Karakterizacija i identifikacija proizvoda, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2009, str. 19.

[25] Sarbak, M. Kramer-Wachowiak, Porous structure of waste fly ashe sand the irchemical modification,***123***(2002.)53-58.

[26] Tomlinson,A.A.G.,Structure and Function in Detergents and Petrochemicas, Material science fundations ***3*** (1998.)23-73.

[27] www.jmgpt.com/html/zeolitemolecularsievepuri.html(preuzeto 18.srpanj 2015.)

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci	
Ime i prezime	Antonija Tomić
Adresa	Ivandol 20, 34322 Brestovac, Požega
E-mail	antonija1608@gmail.com
Datum rođenja	16.08.1992.
Obrazovanje	
1999.-2007.	Osnovna škola Dragutina Lermana, Brestovac
2007.-2011.	Opća Gimnazija, Požega
2011.-2015.	Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
Smjer	Preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo
2015.	Izrada završnog rada na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemiju
Dodatno obrazovanje	Stručna praksa na Zavodu za javno zdravstvo(4tjedna)
Strani jezici	
	Engleski jezik
Čitanje	Izvrsno
Pisanje	Izvrsno
Govor	Izvrsno
	Njemački jezik
Čitanje	Osnovno
Pisanje	Osnovno
Govor	Osnovno
Znanja i vještine	
Računalne sposobnosti	Software: Microsoft Office(Word, Powerpoint,Excel,Visio), MATLAB