

Priprema i primjena TiO₂/CNT fotokatalizatora za pročišćavanje voda i zraka

Radetić, Benjamin

Master's thesis / Diplomski rad

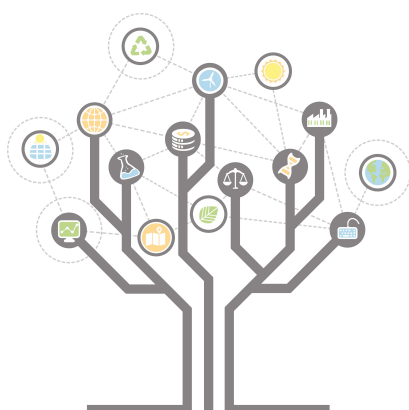
2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:144961>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

BENJAMIN RADETIĆ

**PRIPREMA I PRIMJENA TiO_2/CNT FOTOKATALIZATORA ZA
PROČIŠĆAVANJE VODA I ZRAKA**

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2020.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za _____ u _____ sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, _____

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:

izr. prof. dr. sc. Igor Pehanić

Članovi povjerenstva

- 1) Doc. dr. sc. Ivana Grčić
- 2) izr. prof. dr. sc. Aleksandra Anić Vučinić
- 3) Doc. dr. sc. Jelena Lohorec

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

**PRIPREMA I PRIMJENA TiO_2/CNT FOTOKATALIZATORA ZA
PROČIŠĆAVANJE VODA I ZRAKA**

KANDIDAT:

MENTOR:

BENJAMIN RADETIĆ

doc.dr.sc. IVANA GRČIĆ

Radetić Benjamin

VARAŽDIN, 2020.



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet



ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: BENJAMIN RADETIĆ
Matični broj: 248 - 2018./2019.
Smjer: UPRAVLJANJE OKOLIŠEM

NASLOV DIPLOMSKOG RADA:

PRIPREMA I PRIMJENA TiO_2/CNT FOTOKATALIZATORA
ZA PROČIŠĆAVANJE VODA I ZRAKA

Rad treba sadržati: 1. Uvod
2. Opći dio
3. Vakuumska piroliza
4. Eksperimentalni dio
5. Rezultati i rasprava
6. Zaključak
7. Literatura

Pristupnik je dužan predati mentoru jedan uvezen primjerak diplomskog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade diplomskog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 18.03.2020.

Rok predaje: 07.09.2020.

Mentor:

Doc.dr.sc. Ivana Grčić



Predsjednik Odbora za nastavu:

Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

Priprema i primjena TiO_2/CNT fotokatalizatora za pročišćavanje voda i zraka

(naslov diplomskog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc. dr. sc. Ivane Grčić.**

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 03. 09. 2020.

Benjamin Radetić
(Ime i prezime)

Radetić Benjamin
(Vlastoručni potpis)

IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI DIPLOMSKOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

**Priprema i primjena TiO_2/CNT fotokatalizatora za pročišćavanje voda i
zraka**

(naslov diplomskog rada)

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog diplomskog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti diplomskog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 03. 09. 2020.

Doc.dr.sc. Ivana Grčić
(Mentor)



(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Ime i prezime: Benjamin Radetić

Naslov rada: Priprema i primjena TiO_2/CNT fotokatalizatora za pročišćavanje voda i zraka

Fotokataliza je ekološki prihvatljiva metoda ubrojena u napredne oksidacijske procese za pročišćavanje voda i zraka. Koristeći sunčevu energiju, mikroonečišćivača poput pesticida moguće je vezati na površinu fotokatalizatora. Najrasprostranjeniji fotokatalizator je titan dioksid s raznim primjesama. U ovom radu testirana je priprema ugljikovih nanocjevčica (eng. „Carbon nanotubes“, CNT) vakuumskom pirolizom otpadne plastične boce (PET). Primjese titan dioksida i CNT-a te Pd/C-a (paladij na ugljiku) kao fotokatalizatora aktivnih u UV i vidljivom spektru sunčeva zračenja imobilizirane su na prikladnom nosaču. Provedeni su uspješni eksperimenti fotokatalitičke razgradnje modelnih onečišćivača, pesticida imidakloprida i metilen blue, u hibridnom reaktoru s prirodnim izvorom sunčeva zračenja.

Ključne riječi: fotokataliza, ugljikove nanocjevčice, titan dioksid, vakuumaska piroliza

ABSTRACT

Title: Preparation and application of TiO₂/CNT photocatalysts for water and air purification

Photocatalysis as an effective advanced oxidation process is an ecological method for purification and remediation of contaminated air and water. Based on solar energy, photocatalysis materials adsorb micropollutants like pesticides. Titanium dioxide (TiO₂) and its composites are widely used for photocatalytic reactions. The aim of this paper was to test the synthesis of CNT (Carbon Nanotubes) from plastic waste (PET) by using vacuum pyrolysis. Nanocomposites of TiO₂ and photocatalysts active under UV and visible solar irradiation (CNT and Pd/C) were immobilized on a support. Successful photocatalytic degradation of pesticides imidaclopride and methylene blue were conducted in a hybrid photocatalytic reactor under sunlight irradiation.

Key words: photocatalysis, carbon nanotubes, titanium dioxide, vacuume pyrolysis

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	OPĆI DIO.....	2
2.1	Onečišćenje okoliša.....	2
2.1.1	Mikroonečišćivala u vodama	3
2.1.2	Onečišćenje zraka	5
2.1.3	Modelna onečišćivala – imidaklopid, metilensko modriilo.....	7
2.2	Fotokataliza	9
2.2.1	Heterogena fotokataliza	10
2.2.2	Fotokatalizatori	13
2.2.3	Aktivni fotokatalizatori u području UV-vis zračenja	16
2.2.4	TiO ₂ /CNT fotokatalizator	17
3	VAKUUMSKA PIROLIZA	22
3.1	Sinteza CNT-a.....	22
3.2	Sinteza CNT-a postupkom vakuumske pirolize iz otpada	24
3.3	Sinteza CNT-a postupkom vakuumske pirolize iz PET-a.....	25
3.3.1	Polietilen tereftalat – sirovina za izradu CNT-a	25
4	EKSPERIMENTALNI DIO	27
4.1	Materijali	27
4.2	Priprema fotokatalizatora	27
4.3	Proizvodnja CNT-a vakuumskom pirolizom	28
4.4	Hibridni fotokatalitički reaktor	30
4.5	Metode karakterizacije uzoraka	31
4.5.1	Fourierova transformacija infracrvenog spektra (FTIR)	31
4.5.2	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS).....	32
4.6	Analitičke metode	32
4.6.1	Spektrofotometrija	32
4.6.2	Visoko tekućinska kromatografija (HPLC)	33
5	REZULTATI I RASPRAVA.....	34
5.1	Karakterizacija uzoraka pripremljenih procesom vakuumske pirolize	34

5.2	Karakterizacija pripremljenih fotokatalizatora	37
5.3	Fotokatalitička razgradnja modelnih onečišćivala	39
6	ZAKLJUČAK.....	44
7	LITERATURA	45

1 UVOD

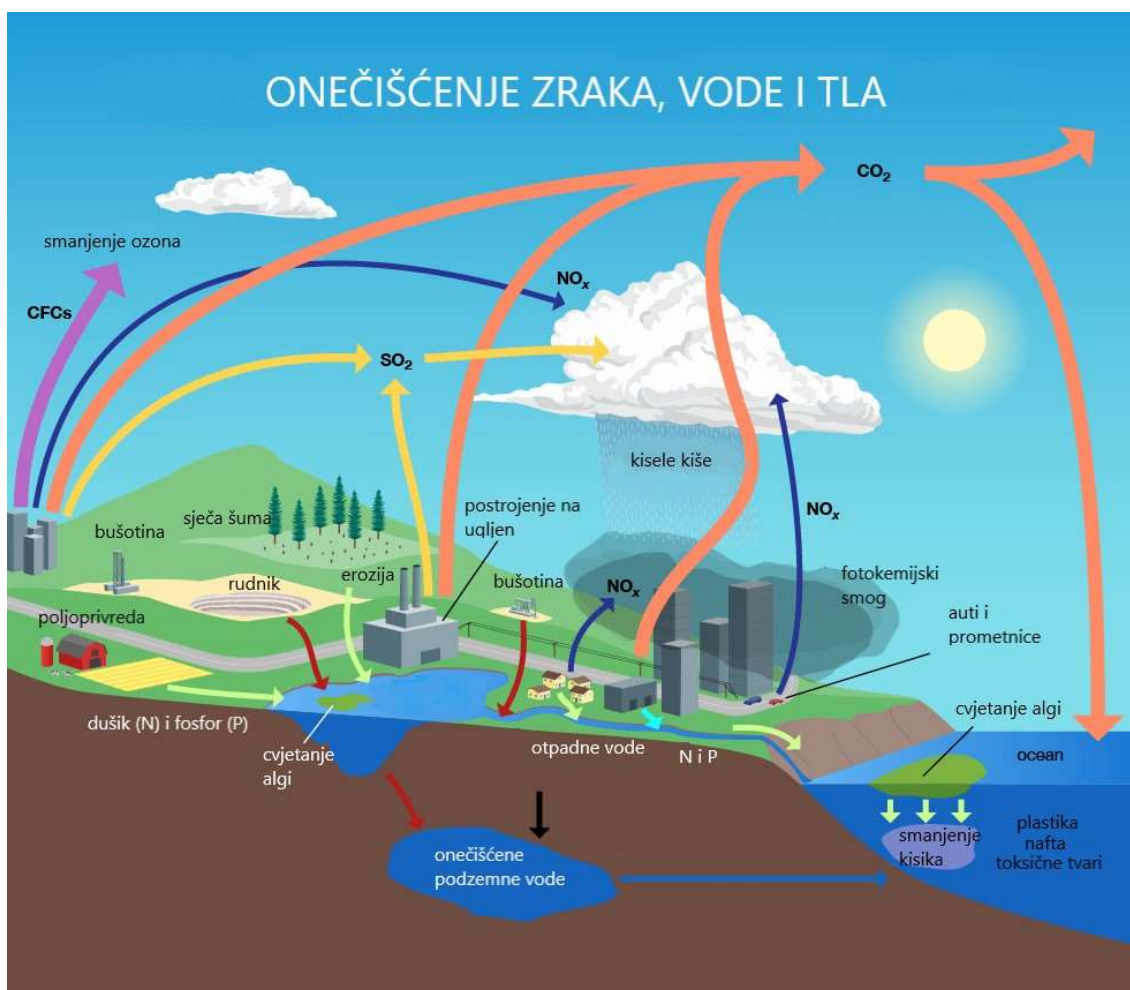
Ubrzano onečišćenje okoliša i industrijalizacija potaknuli su razvitak naprednijih te okolišno prihvatljivijih tehnologija. Uobičajeni kemijski, biološki i fizikalni procesi pročišćavanja otpadnih voda imaju određena ograničenja kao što je potrošnja električne energije te drugih energetske izvora [1]. Napredni oksidacijski procesi (AOP) učinkoviti su kod uklanjanja toksičnih tvari, organskih onečišćivala, pesticida, bojila, farmaceutika te drugih štetnih tvari u vodi i u zraku. To su metode visokog stupnja učinkovitosti bez štetnog utjecaja na okoliš koje ubrzavaju oksidaciju i razgradnju velikog broja organskih i anorganskih tvari koje se ne uklanjaju trenutnim konvencionalnim metodama pročišćavanja voda [2]. Tim procesima nastaju hidroksilni radikali ($\cdot\text{OH}$), vrlo reaktivne čestice koje nastaju uslijed djelovanja energije zračenja, kemijske ili električne energije koje zatim reagiraju s određenim onečišćivalima započinjući oksidacijske reakcije sve dok se u potpunosti ne mineraliziraju do CO_2 , H_2O te mineralnih kiselina u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Nadalje, u usporedbi s ostalim metodama pročišćavanja otpadnih voda, napredni oksidacijski procesi smanjuju nastanak te odlaganje sekundarnog otpadnog materijala [3]. Među najčešće korištenim AOP-ima su Fentonov proces, Fentonu slični procesi, elektroliza, sonoliza (ultrazvuk), ozonoliza te fotokataliza.

Fotokataliza kao jedan od naprednih oksidacijskih procesa je obećavajuća u pogledu razgradnje zaostalih mikroonečišćivala (antibiotici, pesticidi, hormoni, deterdženti, metali) u otpadnim vodama kao i hlapivih organskih spojeva (VOC), dušikovih i sumporovih oksida te ostalih plinova kao što su primjerice CH_4 te NH_3 [4]. Ciljevi ovog rada su (1) testirati proizvodnju CNT iz otpada procesom vakuumske pirolize, (2) karakterizirati dobivene uzorke, (2) kombinirati titan dioksid s komercijalnim fotokatalizatorima aktivnima u vidljivom spektru zračenja te (3) testirati učinkovitost razgradnje modelnih onečišćivala s imobiliziranim fotokatalizatorima.

2 OPĆI DIO

2.1 Onečišćenje okoliša

Onečišćenje okoliša jest izravno ili neizravno unošenje stranih tvari (onečišćivala) u okoliš u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju u koncentracijama koje mogu biti štetne za zdravlje ljudi te drugih živućih organizama. Također, može uzrokovati oštećenje materijalne imovine te smanjenje kvalitete okoliša (zraka, voda, tla, kulturne baštine) u određenom vremenskom razdoblju [5]. Iako onečišćenje okoliša može biti uzrokovano prirodnim događajima poput požara ili erupcije vulkana, pojam se većinom odnosi na događaje izazvane ljudskom aktivnošću (antropogeni izvori). Pojačanim razvojem industrijskih djelatnosti, gradova, poljoprivrede te rudarenja došlo je do otpuštanja velikog broja kemijskih spojeva u okoliš. Većinom su to metali, jednostavni i složeni organski spojevi te plinovi odnosno dušikovi i sumporovi oksidi. Kao tri glavne vrste onečišćenja spominju se onečišćenje zraka, voda i tla (Slika 1). Onečišćenje u okolišu ne moraju nužno uzrokovati tvari, već se može javiti i u obliku energije kao što je toplina, zvuk ili radioaktivnost. Kako bi se utvrdilo je li prisutnost neke tvari onečišćenje uveden je pojam maksimalno dopuštene koncentracije (MDK). MDK je definirana zakonom, a određuje granice dopuštene prisutnosti samog onečišćivala u okolišu. Stoga, ukoliko je prisutnost neke tvari ispod zakonski utvrđene MDK smatra se onečišćenjem [6], [7].



Slika 1 Primjeri onečišćenja zraka, vode i tla. [6]

2.1.1 Mikroonečišćivala u vodama

Pojava mikroonečišćivala u vodama te vodenim ekosustavima posljednjih nekoliko desetljeća postala je rastući problem u znanstvenim zajednicama zbog porasta njihove koncentracije. Mikroonečišćivala su spojevi koji se mogu naći u raznim prirodnim ekosustavima u koncentracijama od nekoliko μgL^{-1} ili ngL^{-1} , a smatraju se potencijalnom prijetnjom za okoliš ili organizme zbog svojih toksičnih i bioakumulativnih svojstava te raznolikosti. Postoji više grupa mikroonečišćivala poput pesticida, farmaceutika (antibiotici, antidepresivi), proizvoda za osobnu njegu, hormona, industrijskih kemikalija te površinski aktivnih tvari (Tablica 1). Mikroonečišćivala dospijevaju u vode putem poljoprivrednih te gradskih voda, otpadnih te industrijskih voda, odlaganjem mulja ili izlivanjima štetnih tvari. Kada se nađu u okolišu, podložna su raznim procesima kao što je promjena agregatnog stanja, biološka te abiotička razgradnja što pridonosi njihovom

uklanjanju i koncentraciji. Sve veća pojava mikroonečišćivala u vodama zahtijeva nove pristupe u obradi otpadnih voda. Konvencionalne metode obrade otpadnih voda ili sama postrojenja nisu dizajnirana za uklanjanje mikroonečišćivala, što omogućuje njihov prolazak kroz procese obrade vode u tlo, a naposljetku i u podzemne vode. Iako se te tvari mogu učinkovito ukloniti, proces uklanjanja se ne kontrolira zato što su koncentracije mikroonečišćivala u efluentu unutar zakonom propisanih maksimalno dozvoljenih koncentracija. Stoga se ubrzano radi na poboljšanju i optimizaciji procesa obrade voda u svrhu sprječavanja otpuštanja potencijalno štetnih mikroonečišćivala. Uklanjanje mikroonečišćivala ovisi o njihovim fizičko-kemijskim svojstvima (polarnosti, topljivosti) i tipu okoliša u kojem se nalaze (podzemne i površinske vode, postrojenja za obradu). Zbog toga se istražuju i provode nove mjere smanjenja ili potpunog uklanjanja mikroonečišćivala iz voda [8], [9].

Tablica 1 Glavni izvori mikroonečišćivala u vodama [8]

Kategorija	Vrste	Glavni izvor
Farmaceutici	Antibiotici, antidepresivi, β -blokatori, analgetici	Komunalne otpadne vode (izlučevine), prehrambena industrija, bolnice
Proizvodi za osobnu njegu	Parfemi, sredstva za dezinfekciju, sredstva za suzbijanje štetnih kukaca	Komunalne otpadne vode (kupanje, brijanje, plivanje)
Hormoni	Estrogeni	Komunalne otpadne vode, prehrambena industrija
Površinski aktivne tvari (surfaktanti)	Neionski surfaktanti	Komunalne otpadne vode (kupanje, pranje rublja i posuđa) i industrijske otpadne vode
Industrijske kemikalije	Deterdženti, omekšivači, sredstva za zaštitu požara	Komunalne otpadne vode
Pesticidi	Insekticidi, herbicidi, fungicidi	Komunalne otpadne vode (vode s prometnica, travnjaka i vrtova), poljoprivreda

Pesticidi su tvari koje se koriste za uništavanje nepoželjnih organizama. To su organske tvari ili smjese tvari koje smanjuju, kontroliraju, uništavaju ili odbijaju određene skupine organizama. Postoji više vrsta pesticida pri čemu je svaki od njih učinkovit protiv

određenog tipa organizma kao primjerice herbicidi za uklanjanje ili sprječavanje rasta biljaka ili korova, fungicidi za kontrolu gljivica te insekticidi za uništenje ili odbijanje insekata [10]. Masovna proizvodnja pesticida kao sintetskih organskih tvari započela je otkrićem diklorodifeniltrikloroetana (DDT-a) u prvoj polovici 20. stoljeća te se nastavila narednih nekoliko desetljeća što je za posljedicu imalo eksponencijalni porast proizvodnje i uporabe pesticida diljem svijeta. Unatoč pozitivnim učincima uporabe pesticida na javno zdravstvo te globalnu ekonomiju, prekomjerna uporaba pesticida je dovela do onečišćenja okoliša na globalnoj razini te štetnog učinka na zdravlje ljudi i ekosustava [9].

Farmaceutici su složene molekule koje se proizvode i koriste zbog svoje specifične biološke aktivnosti. U usporedbi s drugim mikroonečišćivalima, farmaceutici doživljavaju veliki porast uporabe zbog svojih pozitivnih učinaka na zdravlje. Antibiotici i antidepresivi su farmaceutici koji su najčešće detektirani u vodama te se zbog toga smatraju onečišćivalima okoliša. Njihov problem je u tome što se ne razgrade u potpunosti u ljudskom ili životinjskom tijelu te se izlučuju putem urina ili fekalija kao nepromijenjene tvari [9] što pospješuje razvoj rezistentnih bakterija i hormonalnih poremećaja.

Surfaktanti su raznolika skupina molekula koja se najviše koristi u deterdžentima, industriji papira te ostalim sredstvima za pranje i čišćenje te se uz proizvode za osobnu njegu zbog svoje velike rasprostranjenosti nalaze u vodenim ekosustavima [9].

2.1.2 Onečišćenje zraka

Onečišćenje zraka je prisutnost raznih plinova i tvari u atmosferi koji ovisno o razini koncentracije mogu imati štetan utjecaj na okoliš i zdravlje ljudi. Pojam onečišćenja zraka većinom se veže uz antropogene aktivnosti poput industrijskih postrojenja, poljoprivrede ili primjerice cestovnih vozila, no može biti uzrokovano i prirodnim aktivnostima kao što su požari, erupcije vulkana ili seizmičke aktivnosti [11]. Izvori onečišćenja zraka su ona mjesta s kojih se vrše emisije onečišćivala u zrak, a dijele se na pokretne i nepokretne izvore. Pokretnim izvorima smatraju se prijevozna sredstva koja emitiraju onečišćivala u zrak kao što su automobili, zrakoplovi, brodovi, građevinski strojevi dok se nepokretnim

izvorima smatraju industrijska postrojenja, poljoprivredne površine te postrojenja na fosilna goriva [12], [13].

Onečišćivala zraka dijele se u četiri kategorije, a međusobno se razlikuju po kemijskom sastavu, reakcijskim svojstvima, emisijama, sposobnosti transporta te učinku na zdravlje ljudi i životinja [14]:

1. plinovita onečišćivala (SO_2 , NO_x , CO , O_3 , VOC-evi),
2. postojani organski spojevi (dioksini),
3. teški metali (živa, olovo, arsen),
4. čvrste čestice ($\text{PM}_{2.5}$, PM_{10}).

Plinovita onečišćivala pridonose u najvećoj mjeri promjeni sastava atmosfere uglavnom izgaranjem fosilnih goriva radi dobivanja energije ili transporta. Dušikovi oksidi (NO_x) emitiraju se kao dušikov monoksid (NO) koji ubrzano reagira s ozonom ili radikalima u atmosferi stvarajući dušikov dioksid (NO_2). Nadalje, ugljikov monoksid (CO) je produkt nepotpunog izgaranja, a kao glavni izvor navode se prometnice odnosno cestovna prijevozna sredstva, dok je emisija sumporovog dioksida (SO_2) rezultat izgaranja fosilnih goriva koji sadrže sumpor (npr. ugljen) te erupcije vulkana. Postojani organski spojevi tvore toksičnu grupu kemikalija. Zadržavaju se u okolišu dulji vremenski period te nastaju nepotpunim izgaranjem materijala koji sadrže klor (npr. plastika), a čine ih pesticidi kao i dioksini, furani te poliklorirani bifenili (PCB). Čvrste čestice su pojam koji se koristi za tip onečišćivala zraka koji se sastoji od složenih te raznolikih smjesa čestica suspendiranih u zraku. Glavni izvori onečišćenja čvrstim česticama su razna postrojenja, motorna vozila, požari te prirodni vjetrovi s nanosima čestica [14].

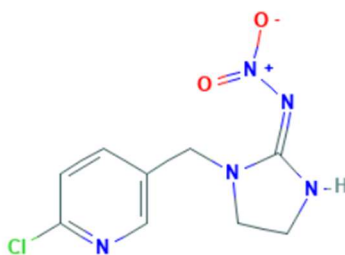
Kvaliteta okoliša od jednake je važnosti svakom živom biću na Zemlji. Svijest o okolišu porasla je u drugoj polovici 20. stoljeća, a samim time i zahtjevi za mjerama zaštite okoliša te rješenjima okolišnih problema. Onečišćenje zraka odnosno loša kvaliteta zraka ima vrlo ozbiljne posljedice na zdravlje ljudi [15]. Na globalnoj razini, loša kvaliteta zraka u zatvorenim prostorima uzrokovala je oko 4,2 milijuna preuranjenih smrti u 2016. godini. Utvrđeno je kako onečišćenje zraka uzrokuje visoku stopu srčanih bolesti, moždanih udara te respiratornih bolesti kao primjerice astma. Također, može uzrokovati kašalj, iritaciju očiju, glavobolje i vrtoglavice uslijed udisanja čvrstih čestica izravno u

pluća. Osim na zdravlje ljudi, onečišćenje zraka ima velike posljedice i na okoliš. Tako primjerice uzrokuje klimatske promjene, kisele kiše, pojavu fotokemijskog smoga te porast stakleničkih plinova koji uništavaju ozonski omotač [11].

2.1.3 Modelna onečišćivala – imidaklopid, metilensko modrilo

U ovom radu za testiranje fotokatalitičke učinkovitosti pripremljenih fotokatalizatora korišteno je modelno onečišćivalo imidaklopid.

Imidaklopid (Slika 2), poznat kao IMI, jest zaštitno sredstvo odnosno insekticid koji se koristi za suzbijanje insekata, termita, buha, zaštitu sjemena i kao zaštita od uboda insekata. Kemijska formula je $C_9H_{10}ClN_5O_2$, dok je njegov puni naziv po IUPAC-ovoj nomenklaturi [1-[(6-kloropiridin-3-yl)metil]imidazolidin-2-iliden]nitramid [16]. Imidaklopid se često može naći u komunalnim otpadnim vodama zbog svoje velike rasprostranjenosti i uporabe u poljoprivredi i kućanstvima. Zbog velike uporabe u poljoprivredi, infiltracijom u tlo onečišćuje površinske vode i vode za piće. IMI također može pridonijeti povećanju pretilosti, raznim hormonalnim poremećajima koji se vežu uz razmnožavanje i razvoj s dugoročnijim posljedicama u odrasloj dobi te može remetiti metaboličku ravnotežu organizma [17].



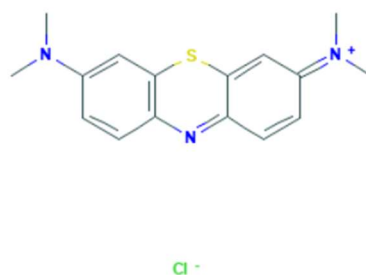
Slika 2 Strukturna formula imidakloprida [16]

Rezultati određenih istraživanja pokazuju kako titan dioksid (TiO_2) pri UV zračenju ima vrlo dobra fotokatalitička svojstva kod uklanjanja IMI-ja u vodama. Početna koncentracija, pH te intezitet zračenja određuju uspješnost razgradnje imidakloprida

heterogenom fotokatalizom s TiO_2 . Najučinkovitije uklanjanje IMI-ja ostvaruje se kada je njegova početna koncentracija 20 mg/L, $\text{pH} = 5$ i intenzitet svjetlosti 17 W/m^2 u vremenskom razdoblju od 3 h. Kod velikih koncentracija imidakloprida, veliki dio se adsorbira na površinu TiO_2 čime se sprječava daljnja reakcija. Za uspješnu razgradnju onečišćivala potrebno je stvaranje hidroksilnih i superoksidnih radikala na površini fotokatalizatora, no pri višim koncentracijama IMI-ja njihova količina nije dovoljna. Stopa razgradnje onečišćujućih tvari smanjuje se s obzirom na koncentracije imidakloprida. Ukoliko dođe do povećanja koncentracije imidakloprida može doći do zasićenja otopine što također smanjuje fotokatalitičku učinkovitost. Elektrostatička interakcija između površine poluvodiča, otapala i molekule, površine i radikala nastalih tijekom fotokatalitičke oksidacije ovisi o pH otopine. U rasponu od 8 do 5, $\text{pH}=5$ rezultira blagim povećanjem učinkovitosti fotorazgradnje imidakloprida odnosno učinkovitost fotorazgradnje IMI-ja u kiselim otopinama veća je za razliku od alkalnih otopina. Isto tako, učinkovitosti fotorazgradnje imidakloprida raste s povećanjem intenziteta UV zračenja [18].

Budući da se bojila koriste kao referentno mjerenje fotokatalitičke učinkovitosti u ovom radu korišteno je bojilo metilensko modriko (nadalje: metilen blue, MB).

Metilen blue (MB) je organska kloridna sol, molekulske formule $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$. Puni naziv prema IUPAC-u je [7-(dimetilamino)fenotiazin-3-iliden]-dimetilazanijski klorid, dok je njegova strukturna formula prikazana na slici (Slika 3). Metilen blue je tamno zeleni kristalni prah blagog mirisa koji se uglavnom koristi u medicini i veterini kao boja za papir, tekstil, u kozmetičkim pripravcima te za liječenje globulinemije [19]. Većinom se koristi u industriji tekstila kao referentno bojilo zbog jake plave boje. Boje koje se nalaze u tekstilima predstavljaju veliki problem za otpadne vode jer prilikom procesa bojenja tekstila bar 10 % dospijeva u kanalizaciju. Bojila se fotokatalizom razgrađuju na netoksične spojeve, vodu i ugljikov dioksid. Kako bi se ispitala fotokatalitička razgradnja titan dioksidom u velikom broju istraživanja korišteno je metilen blue kao referentno onečišćivalo. Fotokatalitičkom razgradnjom MB obično se promatra obezbojenje koje je uzrokovano UV(A) zračenjem u određenom vremenskom intervalu.



Slika 3 Strukturna formula metilen blue [19]

Za razgradnju MB-a preporučuje se reaktor u kojem se otopina može miješati čime se pospješuje stvaranje radikala na površini fotokatalizatora, no takav zahvat većinom nije ekonomski isplativ na velikim uređajima. Ograničavajući faktor razgradnje MB fotokatalizom jest temperatura. MB je osjetljiv na promjenu temperature, a održavanje konstante temperature fotokatalizom sa sunčevim zračenjem u prirodi nije moguće. Temperature iznad 47°C spriječit će fotokatalitičke reakcije odnosno fotokatalizu [20].

2.2 Fotokataliza

Fotokataliza iliti fotokatalitička oksidacija je napredni oksidacijski proces koji se koristi u razgradnji te uklanjanju raznih onečišćivala kako u zraku tako i u vodama. To je proces koji koristi poluvodič kao katalizator, kisik kao oksidirajuće sredstvo te svjetlosno zračenje (UV zrake ili prirodno zračenje) kao energiju koja aktivira katalizator. Proces fotokatalize primjenjuje se kod pročišćavanja zraka i voda odnosno u postrojenjima za obradu otpada te drugim sektorima industrija, a koristi se za uklanjanje VOC-eva, SO_x, NO_x, neugodnih mirisa, ozona te mikroorganizama u vodama [21], [22]. Neke od prednosti fotokatalize su [23]:

- potpuna mineralizacija,
- niska cijena te potrošnja energije,
- rad pri niskim temperaturama i tlaku,
- nema problema s odlaganjem otpada.

Nadalje, fotokataliza se dijeli na dvije vrste s obzirom na fizičko stanje reaktanta [1]:

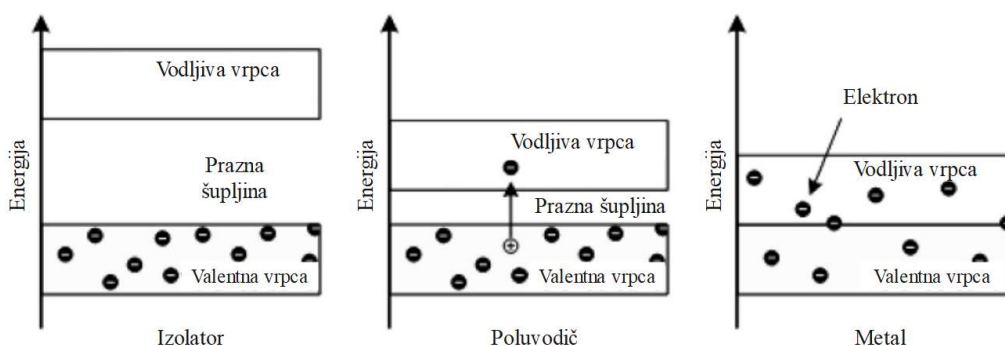
- homogena fotokataliza - kada su poluvodič i reaktant u istom agregatnom stanju (npr. tekućina, krutina ili plin),
- heterogena fotokataliza - kada su poluvodič i reaktant u različitim agregatnim stanjima.

2.2.1 Heterogena fotokataliza

Fotokatalitička reakcija primarno ovisi o valnoj duljini ili svjetlosnoj energiji (fotonima) i katalizatoru. Općenito, poluvodiči se koriste kao katalizatori koji su osjetljivi na svjetlosno zračenje zbog svoje elektronske strukture koja je opisana vodljivom (CB) i valentnom vrpcom (VB) [23].

Razlika energije između valencijske vrpce i vodljive vrpce poznata je kao zabranjena zona ili „prazna šupljina“ (E_g) te je karakteristična za elektronsku strukturu poluvodiča. O širini „šupljine“ ovisi energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu (Tablica 2). Temeljem zabranjene zone, materijali se klasificiraju u tri osnovne kategorije (Slika 4) [1]:

- Metali ili vodiči: $E_g < 1,0$ eV,
- Polumetali: $E_g < 1,5-3,0$ eV,
- Izolatori: $E_g > 5,0$ eV.

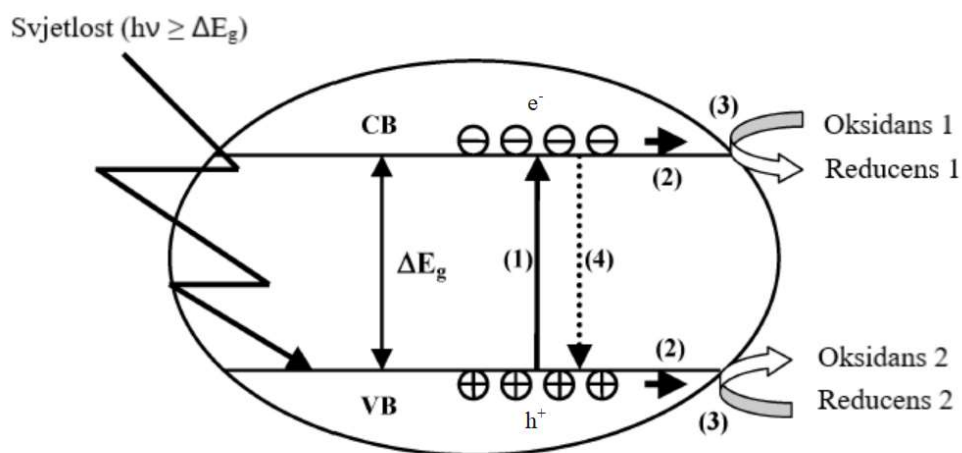


Slika 4 Različiti tip materijala. [1]

Tablica 2 „Prazne šupljine“ određenih poluvodiča [1]

Poluvodič	„Prazna šupljina“ (eV pri 300K)
ZnS (Wurtzite)	3,91
ZnS (Zinc blende)	3,54
SnO ₂	3,60
TiO ₂	3,20
ZnO	3,03
WO ₃	2,60
CdS	2,42
Fe ₂ O ₃	2,20
CdO	2,10

Heterogena fotokataliza je definirana kao katalitički proces tijekom kojeg se javlja jedna ili više reakcija pri čemu se na površini poluvodičkog materijala stvara par elektron-šupljina pod utjecajem energije zračenja. VB se definira kao najveća energija vrpce u kojoj su smješteni elektroni dok je CB najniža energija vrpce bez elektrona. Prema „modelu vrpce“ (Slika 5), elektroni iz valentne vrpce se premještaju u vodljivu vrpcu kada je poluvodič osvijetljen fotonima ($h\nu$) koji imaju energiju veću ili jednaku od energije zabranjene zone stvarajući pritom par elektron-šupljina (1). Nakon prelaska na površinu poluvodiča (2), par elektron-šupljina može potaknuti redoks reakcije s adsorbantima s odgovarajućim redoks potencijalom (3). S termodinamičkog stajališta, šupljina valentne vrpce može oksidirati adsorbirane tvari, ako je njen redoks potencijal pozitivniji od potencijala adsorbirane tvari. Isto tako, elektroni vodljive vrpce mogu reducirati adsorbirane tvari, ako imaju negativniji redoks potencijal od samih tvari. Ukoliko adsorbata nema, može nastupiti rekombinacija (4) s oslobađanjem energije u obliku topline ili svjetlosti [23], [24].



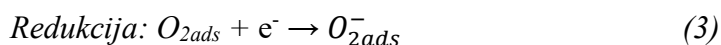
Slika 5 Shematski prikaz „modela vrpce“. (1 – Fotoinducirano stvaranje para elektron-šupljina; 2 – migracija naboja na površinu; 3 – redoks reakcije; 4 – rekombinacija).

[24]

Kada se poluvodič – fotokatalizator kao što je primjerice TiO_2 izloži svjetlosnom zračenju ($h\nu$) te kisiku, on uzrokuje uništenje velikog broja organskih onečišćivala. Aktivacija TiO_2 UV zračenjem može se zapisati kao (1) [25]:



U ovoj reakciji h^+ i e^- su vrlo snažna oksidirajuća te reducirajuća sredstva. Oksidacija i redukcija mogu se zapisati kao (2,3):

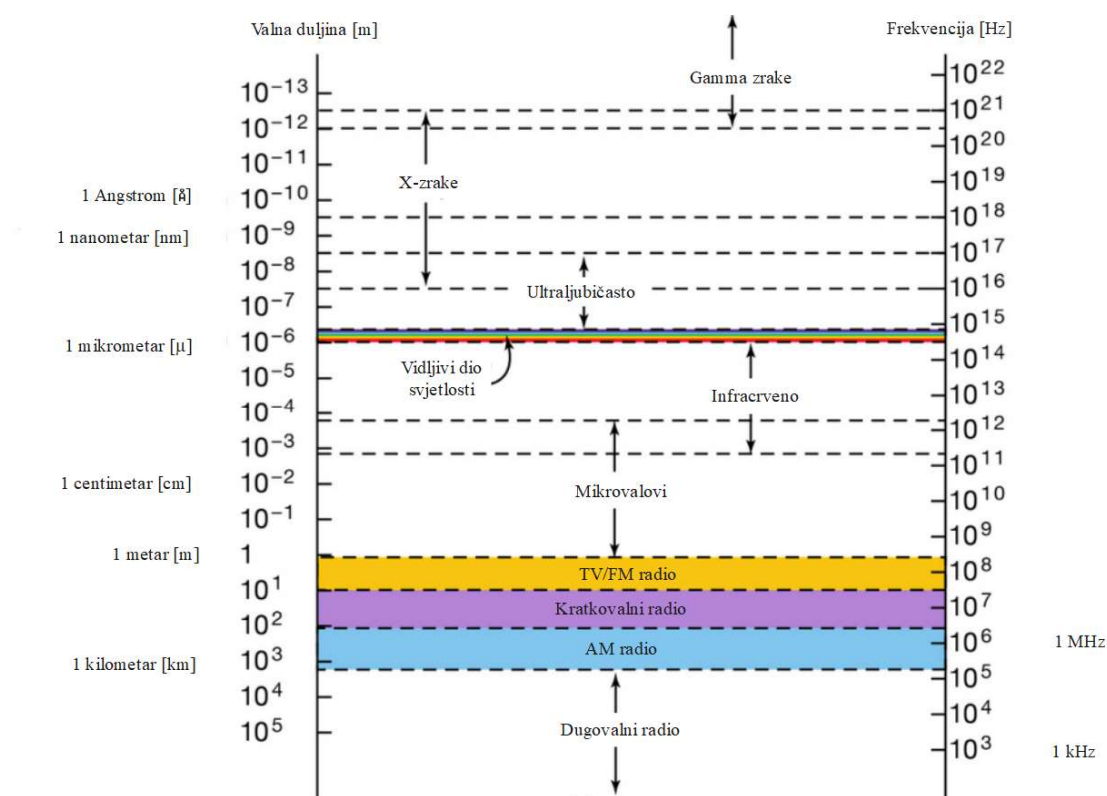


U razgradnji organskih tvari, hidroksilni radikali ($\cdot OH$) nastali oksidacijom adsorbirane vode su primarni oksidanti. Prisutnost kisika može spriječiti rekombinaciju para elektron-šupljina. Kako bi reakcija fotokatalize bila konačna nastaju produkti kao što su CO_2 i H_2O (4) [25]:



2.2.2 Fotokatalizatori

Ultraljubičasto zračenje (UV) je elektromagnetsko zračenje čija se valna duljina kreće od otprilike 400 – 100 nm. Sunce je glavni izvor cijelog spektra UV zračenja, a dijeli se na UV-A, UV-B i UV-C zračenje. UV-C zrake su najopasnije, ali su u potpunosti apsorbirane u atmosferi, dok UV-B zrake velikim dijelom apsorbira atmosferski ozon. Vidljivi dio zračenja (380 – 780 nm) također čini elektromagnetsko zračenje, a definirano je kao zračenje vidljivo ljudskom oku. Elektromagnetska zračenja dolaze u obliku valova raznih valnih duljina i frekvencija te čine elektromagnetski spektar (Slika 6) [26] .



Slika 6 Elektromagnetski spektar. [27]

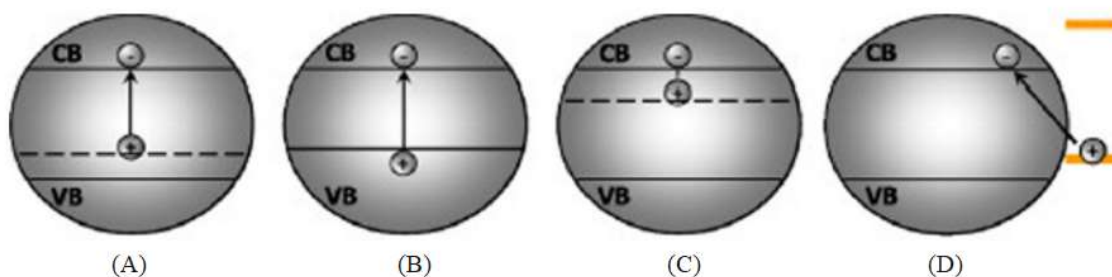
Fotokatalizatori-poluvodiči su u širokoj uporabi zbog svoje sposobnosti korištenja Sunčevog zračenja radi proizvodnje goriva kao što je vodik ili korištenja pri razgradnji onečišćivala. Međutim, učinkovitost fotokatalitičkih reakcija je niska zbog brze rekombinacije para elektron-šupljina te slabe iskorištenosti svjetla odnosno aktivnosti u vidljivom dijelu zračenja. Fotokatalitička reakcija fotokatalizatora uključuje 5 koraka [28]:

1. apsorpcija svjetlosti na poluvodič,
2. stvaranje para elektron-šupljina,
3. premještanje i rekombinacija para,
4. adsorpcija reaktanata,
5. pojava redoks reakcija na površini fotokatalizatora.

Većina fotokatalizatora ima široku šupljinu u pojasu te je aktivna samo u UV području zračenja. Primjerice, poluvodiči s velikom šupljinom i bijelom bojom ne apsorbiraju vidljivi dio spektra. Budući da UV zračenje čini samo 4 % Sunčeve svjetlosti (valne duljine manje od 387 nm) puno se pažnje pridaje istraživanju odnosno modifikaciji fotokatalizatora kako bi bili aktivni i u vidljivom dijelu spektra zračenja. [1].

Modificiranjem se poboljšavaju svojstva poluvodiča, a mogu se ostvariti na 4 osnovna načina (Slika 7) [1]:

- stvaranjem lokaliziranog stanja točno iznad valentne vrpce,
- koristeći poluvodič s manjom „praznom šupljinom“,
- stvaranjem lokaliziranog stanja točno ispod vodljive vrpce,
- modifikacijom površine.



Slika 7 Načini modifikacije poluvodiča (A - lokalizirano stanje iznad valentne vrpce; B - poluvodič s manjom E_g ; C - lokalizirano stanje ispod vodljive vrpce; D - modifikacija površine). [1]

Stoga, neke od tehnika koje se koriste u modifikacijama su „doping“ s metalom ili nemetalom, „codoping“ s raznim kombinacijama donor i akceptor materijala te spajanje fotokatalizatora (nanokompoziti). „Doping“ je modifikacija fotokatalizatora kojom se smanjuje „prazna šupljina“ među valentnom i vodljivom vrpcom dodavanjem nečistoća

u inače čisti poluvodič. Metali poput primjerice Co, Cr, W, Zn te Fe kao i nemetali poput N, P, S, Br te I mogu se „dopirati“ na poluvodič čime se poboljšava odaziv fotokatalizatora u vidljivom dijelu zračenja stvarajući novu razinu energije (tzv. stanje nečistoća) između VB i CB. „Codoping“ uključuje različite kombinacije donora i akceptora, što smanjuje „praznu šupljinu“ podižući rub valentne vrpce te spuštajući rub vodljive vrpce što poboljšava aktivnost u širem spektru Sunčeva zračenja. Nanokompoziti odnosno kombiniranje poluvodiča također je jedna od učinkovitih metoda poboljšanja fotoreaktivnih svojstava poluvodiča u vidljivom dijelu spektra. Poluvodiči odabrani za tvorevinu nanokompozita moraju imati različite „prazne šupljine“. Poluvodič s velikom šupljinom obično se spaja s poluvodičem male šupljine imajući negativniju razinu vodljive vrpce pri čemu se elektroni iz vodljivih vrpce poluvodiča s manjom šupljinom utiskuju u poluvodič s većom šupljinom. Razne su kombinacije spojenih poluvodiča poput $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$, CdS/TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ što rezultira većom fotokatalitičkom aktivnošću nanokompozita [1].

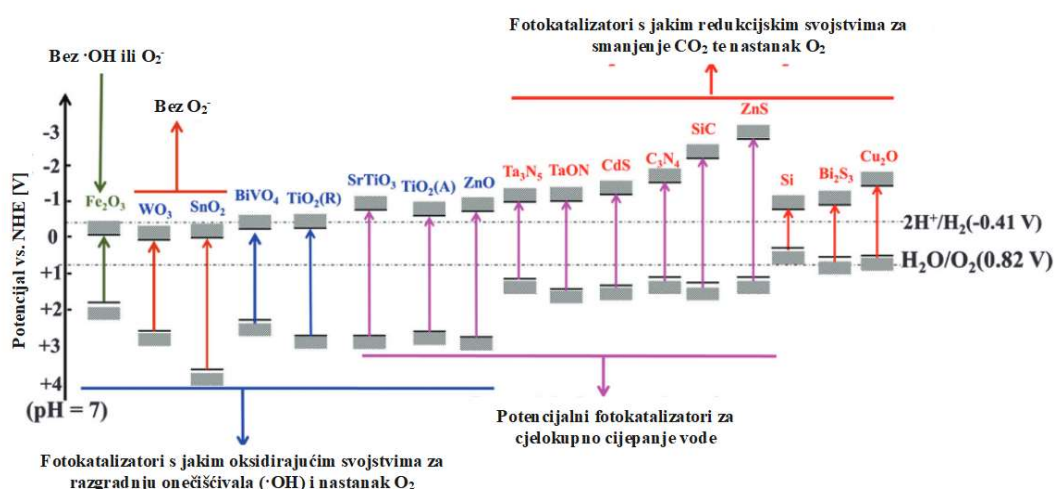
Fotokatalizatori koji su aktivni pod Sunčevom svjetlošću od velike su važnosti kod uklanjanja organskih onečišćivala u okolišu. Najpoželjniji fotokatalizatori su oni koji mogu u potpunosti razgraditi onečišćivala pri niskim koncentracijama. Kao najčešće korišteni fotokatalizator koristi se TiO_2 zbog niske cijene, visoke stabilnosti i učinkovitosti. TiO_2 ima veliku „praznu šupljinu“ stoga apsorbira samo UV zračenje. Kako bi se učinkovito iskoristio vidljivi dio zračenja koji čini 43 % ukupne sunčeve svjetlosti, važno je pronaći fotokatalizator koji je aktivan i učinkovit i unutar vidljivog dijela zračenja. Puno pažnje posvećeno je razvijanju „druge generacije“ TiO_2 te poluvodiča s uskom šupljinom koji mogu apsorbirati vidljivi dio zračenja. Fotokatalizatori aktivni unutar vidljivog dijela zračenja ne moraju nužno biti poluvodiči s uskom šupljinom, već mogu uključivati poluvodiče s velikom šupljinom u kombinaciji s nanočesticama plemenitih metala [29].

Odličan poluvodički-fotokatalizator trebao bi biti [23]:

- fotoaktivan,
- sposoban upiti UV te vidljivi dio zračenja,
- biološki i kemijski inertan,
- fotostabilan,

- jeftin te
- netoksičan.

Poluvodiči, često oksidi kao što su WO_3 , BiVO_4 , Fe_2O_3 i CdS predlažu se kao alternativni fotokatalizatori (Slika 8). Zbog dostupnosti, netoksičnosti, stabilnosti, pobude elektrona pod vidljivim dijelom zračenja te puno manje „šupljine“, željezov (III) oksid smatra se dobrim fotokatalizatorom [30].



Slika 8 Moguća primjena određenih fotokatalizatora [28]

Nadalje, oksidi metala imaju široku primjenu u rješavanju okolišnih problema zbog mogućnosti stvaranja nositelja naboja kada su izloženi svjetlosti. Oksidi metala imaju odgovarajuću elektronsku strukturu, svojstvo apsorpcije svjetlosti te svojstvo transporta naboja. Posljednjih nekoliko desetljeća, prethodno navedeni fotokatalizatori primjenjuju se kod uklanjanja organskih onečišćivala iz otpadnih voda te VOC-eva iz zraka [1].

2.2.3 Aktivni fotokatalizatori u području UV-vis zračenja

Nekoliko spojeva poluvodiča kao što su Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , CdS , SiO_2 i TiO_2 pokazali su dobra fotokatalitička svojstva. Iako je većina studija fokusirana na fotokatalizatore aktivne u vidljivom dijelu zračenja poput $\text{g-C}_3\text{N}_4$ i BiO_3^- najstabilnijim fotokatalizatorima pokazali su se TiO_2 i ZnO zbog velike mehaničke, termalne te kemijske čvrstoće. Međutim, TiO_2 i ZnO su aktivni samo u UV području zračenja zbog velike „šupljine“

među vrpčama. Smatra se kako prethodno navedeni poluvodiči s nižom energijom odnosno manjom šuplinom bi trebali biti učinkovitiji od TiO_2 i ZnO pod vidljivim dijelom zračenja, no nisu jer su podložni foto-koroziji u tekućem mediju zbog redoks reakcija te brze rekombinacije para elektron-šupljina. Modifikacijama kao što je primjerice impregniranje onečišćujuće tvari u strukturu (doping) TiO_2 i ZnO stvara se još jedna energetska razina između CB i VB čime je smanjena šupljina te omogućena apsorpcija svjetlosti unutar vidljivog dijela zračenja. Učinkovitost TiO_2 fotokatalizatora može se poboljšati kombinacijom s ugljikovim nanomaterijalima jer su oni kemijski inertni, stabilni te imaju dobra električna svojstva. Aktivni ugljik, fulereni, CNT i grafen su već široko korišteni u procesu fotokatalize zbog velike specifične površine i visoke mobilnosti nositelja naboja. Ugljik pospješuje razdvajanje parova elektron-šupljina tokom TiO_2 fotokatalize zbog dobre sposobnosti pohrane elektrona. Grafen oksid (GO), kao jedan od značajnijih fotokatalizatora koristi se u kombinaciji s MnO_2 , TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , MoS_2 te SnO_2 zbog dobrih karakteristika (ubrzana migracija elektrona). Fotokatalizatori bazirani na bizmutu (Bi) također su privukli pozornost zbog dobre kemijske stabilnosti pod vidljivim dijelom zračenja. Uzimajući u obzir stabilnost Bi^{3+} , većina studija fokusirana je na spojeve koji sadrže Bi^{3+} poput Bi_2O_3 , BiVO_4 , te $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Uz prethodno navedene fotokatalizatore, metalni sulfidi i srebrovi ortofosfati su se također pokazali učinkovitim pod vidljivim dijelom zračenja [31]–[34].

Fotokatalizatori bazirani na paladiju zbog niske toksičnosti, fotokatalitičke stabilnosti i sigurnosti razmatrani su u brojnim radovima. Primijećena je poboljšana fotokatalitička razgradnja modelnih onečišćivala MB-a, ureje te farmaceutika bezafibrata. Paladij kao plemeniti metal ulazi u interakciju s oksidima na površini fotokatalizatora pri čemu sužava zabranjenu zonu fotokatalizatora poboljšava fotokatalitičku aktivnost u UV i VIS dijelu spektra [35]–[37].

2.2.4 TiO_2/CNT fotokatalizator

Nanokompozitni sustav ugljikove nanocjevčice – titanov dioksid (CNT/TiO_2) ima široku primjenu uključujući mogućnost smanjenja okolišnih onečišćenja. TiO_2 je oduvijek bio jedan od najboljih fotokatalizatora zbog dobrih svojstava te mogućnosti uklanjanja raznih organskih i anorganskih onečišćivala. Dvije se kristalne strukture titanovog dioksida

često koriste, a to su anatas i rutil, pri čemu anatas faza ima znatno veću fotokatalitičku aktivnost od rutilne faze zbog razlike u veličini „prazne šupljine“ i veće gustoće površinskih hidroksila usporavajući rekombinaciju para elektron-šupljina. Ugljikove nanocjevčice (CNT) imaju odlična mehanička svojstva te veliku specifičnu površinu ($>150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Također, omogućuju površinskim kemijskim modifikacijama da kontroliraju tip veza (kemijski povezane ili Van der Waalsove) koje se mogu stvoriti s titanom. Smjesa titana s ugljikovim nanocjevčicama također ima veliku površinu što omogućuje organskim i anorganskim onečišćivačima da se adsorbiraju [38].

Jedan od komercijalno dostupnog oblika TiO_2 najčešće korištenih kod fotokatalitičkih studija jest AEROXIDE TiO_2 P25. To je sustav pomiješanih čestica od približno 75-80 % anatasa i 25-20 % rutila sa specifičnom površinom od otprilike $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. CNT- TiO_2 nanokompozitni sustav je kompleksan te ima dvije različite prednosti. Jedna od njih je veza ugljik-kisik-titan koja proširuje apsorpciju svjetlosti većih valnih duljina poboljšavajući fotokatalitičku aktivnost dok je druga elektronska konfiguracija CNT-a. Kako bi se utvrdila postojanost Ti-O-C veza moguće je koristiti X-ray fotoelektron spektroskopiju (XPS) i Fourierovu transformaciju infracrvenog spektra (FTIR) [38].

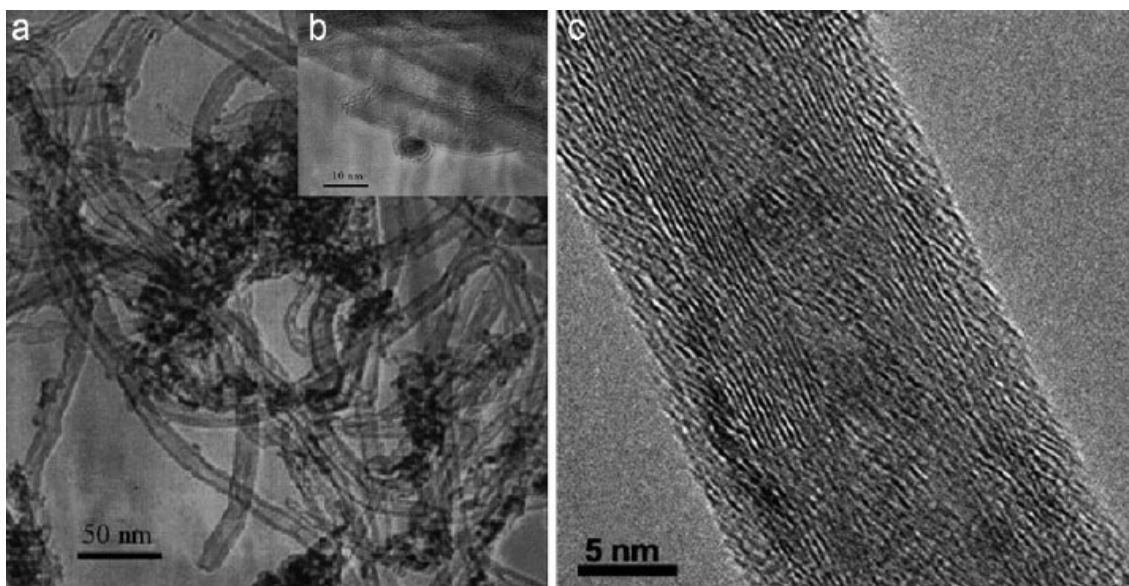
Najčešća metoda procjene aktivnosti nanokompozitnog fotokatalizatora je mjerenje vremenske ovisnosti gubitka koncentracije organske tvari pod UV zračenjem što se može postići s bojiлом ili potencijalnim onečišćivačom kao što je fenol. Moguća je razgradnja toksičnih plinova kao što su NO_x pri čemu se razgradnja odvija po Langmuir-Hinshelwood principu koji predviđa eksponencijalno smanjenje koncentracije kao funkcije vremena. Puno je parametara koji kontroliraju brzinu reakcije te kinetiku poput koncentracije određene organske tvari, površine te količine fotokatalitičkih čestica, UV intenziteta, temperature te kemijske strukture organske tvari. Stoga, najvažniji način prikaza fotokatalitičke aktivnosti su relativne brojke u odnosu na standardne koje mogu biti P25 (Tablica 3). U većini slučajeva uočeno je poboljšanje fotokatalize s porastom postotka CNT-a [38].

Tablica 3 Fotokatalitička svojstva CNT/TiO₂ u usporedbi s čistim TiO₂. [38]

Maseni udio CNT	Referentni materijal; brzina reakcije [min ⁻¹]	TiO ₂ koncentracija [10 ⁻² mg mL ⁻¹]	UV intenzitet (valna duljina) [mW cm ⁻²] na [nm]	Modelno onečišćivalo; koncentracija [mg L ⁻¹]	Faktor poboljšanja nad TiO ₂
0,97	TiO ₂ ; 2,693 × 10 ⁻³	1,43	-	Aceton; 400	1,5
0,75	P25; 0,0351	50,0	0,37 (365)	Procion Yellow HE4R; 100	1,64
0,954	TiO ₂ ; 1,8 × 10 ⁻³	1,43	- (366, 456, 546)	Fenol; 50	1,10
0,50	TiO ₂ ; 0,019	6,00	2,0 (305)	Procion Red MX-5B; 5	1,93
0,85	TiO ₂ ; 0,005	1,70	2,0 (350)	Procion Red MX-5B; 5	10,47
0,9997	TiO ₂ ; 7,3 × 10 ⁻³	2,00	8,6 (350)	Procion Red MX-5B; 5	0,91

2.2.4.1 Priprema

CNT se može pretvoriti u nanokompozit s titanom na nekoliko načina. Kao najčešća metoda koristi se sol-gel metoda. Jedna od najčešćih konfiguracija jest vezanje titanovih nanočestica na površinu CNT-a. To se uglavnom postiže nukleacijom te rastom titana na raspršenim nanocjevčicama u tekućem mediju. Alternativne konfiguracije uključuju potpuno premazivanje CNT-a s TiO₂ te ugradnju CNT-a u TiO₂ matricu (Slika 9).



Slika 9 Dvije različite konfiguracije CNT - TiO₂ nanokompozita. a) Nukleacija čestica na površini CNT-a. b) Prikaz čestica pri velikom povećanju (10nm). c) Potpuno premazivanje kao sloj na površini CNT-a. [38]

Sol-gel premazivanje CNT-a provodi se u tekućem mediju. Stoga je najveći izazov disperzija CNT-a u mediju kao što je alkohol (etanol ili izopropanol) koji prethodno sadrži TiO₂. Najčešći prekursori su razni metalni alkoksidi $(R - O -)_4Ti$. Uobičajene karakteristike prekursora titanovih alkoksida jest njihova reaktivnost s vodom radi dobivanja TiO₂, koji je amorfan pri sobnoj temperaturi s malim primjesama anatasne faze. Najčešći prekursor je titanov izopropoksid zbog svojih poželjnih karakteristika odnosno otapanja u alkoholima te smanjene osjetljivosti na vlagu. Kao alternative spominju se još titanov tetraklorid i titanov oksisulfat (TiOSO₄) koji su se koristili pri sintezi TiO₂ čestica te titanov butoksid zbog još manje osjetljivosti na vlagu no zbog veće viskoznosti može prouzročiti probleme pri otapanju u etanolu kod većih koncentracija što ga čini manje poželjnom opcijom [38].

Prekursori se mogu koristiti u vodi što bi značilo da CNT također treba biti raspršen u vodi. Navedeno predstavlja može predstavljati problem budući da je CNT hidrofoban (formiraju se veliki aglomerati koji se talože pri dnu). Nadalje, hidrotermalnim metodama CNT se premazuje s uglavnom titanovim tetrakloridom i TiOSO₄. Bez obzira na odabrane uvjete, krajnji proizvod je većinom amorfni TiO₂ s primjesama anatasa. Kako bi se premazivanje u potpunosti kristaliziralo, potrebna je toplinska obrada na 300 – 500 °C u

struji zraka kako bi se izbjeglo narušavanje strukture CNT-a te izbjegla faza transformacije anatasa u rutil [38].

2.2.4.2 *Primjena*

CNT/TiO₂ kompozit najčešće se primjenjuje kod obrade raznih bioloških, organskih ili anorganskih štetnih onečišćivala u vodama te zraku ili se može iskoristiti kod pasivne dekontaminacije površina. S obzirom na biološka onečišćivala, bakterijske endospore sadrže tri karakteristična sloja s debljim proteinskim slojem koji okružuju jezgru, što sprječava dekontaminaciju oštrim kemikalijama, termalnom obradom te zračenjem. U tekućinama, ugradnja CNT/TiO₂ fotokatalizatora može biti dodatak ili alternativa raznim dezinfekcijskim tehnikama koje se trenutno koriste. Kloriranje, ozonizacija i UV zračenje neki su od često korištenih oblika dezinfekcije kod obrade voda. Ti sustavi stvaraju jaka oksidirajuća sredstva koja ubrzano eliminiraju mikroorganizme. Međutim, ti sustavi zahtijevaju veliku količinu energije te konstantni „monitoring“. CNT/TiO₂ sustavi mogu predstavljati snažne sustave koji zahtijevaju malo održavanja ili ga uopće ne zahtijevaju. S CNT/TiO₂ vlaknima proizvedenim „elektrospinningom“, TiO₂ čestice vezane su u duge niti CNT-a koje su lako izdvojive. Kod postrojenja za obradu otpadnih voda, sustavi ozonizacije već postoje te koriste UV zračenje kako bi stvorile dezinfekcijski reaktivni ozon iz otopljenog kisika. Ugradnjom CNT/TiO₂ vlakana mogu se iskoristiti već postojeće UV lampe kako bi se što učinkovitije uklonile neželjene kemikalije ili biološka onečišćivala. Nanovlakna CNT/TiO₂ fotokatalizatora proizvedena „elektrospinningom“ mogu se ugraditi u zavjese koje mogu biti iskorištene u sustavima za pročišćavanje zraka. Trenutni visoko učinkoviti filteri su efikasni kod uklanjanja malih onečišćivala u zraku, no uporabom sustava fotokatalitički aktivnih vlakana moguće je potencijalno produžiti životni vijek filtera te spriječiti sekundarnu reaerosolizaciju organskih onečišćivala ili bioloških organizama tijekom zamjene ili održavanja filtera. Sustav UV osvjetljavanja također bi se mogao provoditi radi razgradnje organskih ili bioloških onečišćivala, obnavljajući tako filtere te smanjujući potrebu za njihovom zamjenom. Budući da uporaba CNT-a poboljšava fotokatalitička svojstva TiO₂ u vidljivom dijelu spektra, trenutni sustavi osvjetljavanja mogu biti iskorišteni za razgradnju štetnih mikroba ili anorganskih boja pasivno te kontinuirano [38].

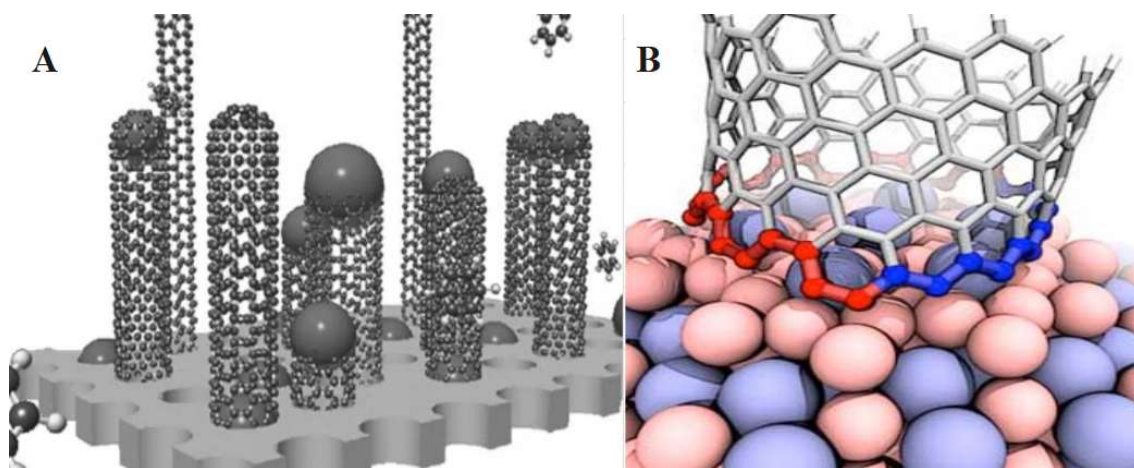
3 VAKUUMSKA PIROLIZA

Vakuumska piroliza je metoda rastavljanja složenih organskih molekula na jednostavnije pri određenom tlaku i temperaturi. Ključni parametri kod procesa vakuumske pirolize su temperatura te vremensko trajanje procesa. Tokom vakuumske pirolize pomoću vakuuma (radi izbjegavanja nepotrebnih kemijskih reakcija), polimeri koji se rastavljaju na monomere uklonjeni su iz reaktora te su prikupljeni kao pirolitičko ulje u kondenzatoru. Dok je unutar reaktora vakuum, nastali plinovi se uklanjaju, a materijal na kojemu se odvija proces pirolize ostaje. U usporedbi s pirolizom pod atmosferskim tlakom, vakuumska piroliza se odvija znatno brže, radi pri niskom tlaku (15 – 20 kPa) te određenoj temperaturi (300 - 800°C). Procesom vakuumske pirolize organski materijal, otpadna plastika, mulj i guma pretvaraju se u vrijedne sirovine poput pirolitičkog ulja i pirolitičkih plinova s visokom ogrjevnom vrijednošću. Prednost vakuumske pirolize je u niskoj temperaturi raspadanja materijala, manjem intenzitetu sekundarnih reakcija te kraćem vremenu zadržavanja para u samom reaktoru [39], [40].

3.1 Sinteza CNT-a

Ugljikove nanocjevčice (CNT) su cilindrične molekule koje se sastoje od zavrnutih listova jednoslojnih ugljikovih atoma (grafena). Mogu biti jednoslojne (SWCNT – „Single-wall Carbon Nanotube“) s promjerom manjim od 1 nm ili višeslojne (MWCNT – „Multi-wall Carbon Nanotube“), odnosno nekoliko koncentričnih međusobno povezanih nanocjevčica s promjerom od 100 nm ili više. Osim odličnih električnih svojstava, CNT imaju dobra termalna te mehanička svojstva što ih čini pogodnim materijalom za izradu elektroničkih uređaja, senzora ili Litij-ion baterija. Drugim riječima, imaju široku primjenu u raznim industrijama zbog visoke čvrstoće, električne i termalne provodljivosti te lakoće u usporedbi s konvencionalnim materijalima. CNT je komercijalno dostupan u obliku praha te se uglavnom koristi kao dodatak sinteticima. Trenutno su poznate tri glavne metode sintetiziranja CNT-a: lasersko cijepanje grafita, lučno izbijanje (Arc Discharge) te kemijsko taloženje para (CVD – Chemical Vapor Deposition). Sve tri metode zahtijevaju uporabu metala kao katalizatora [41].

Lučno izbijanje je metoda koja koristi visoke temperature (iznad 1700°C) za sintezu CNT-a što uzrokuje njihovo proširenje s manjim izmjenama u strukturi u usporedbi s drugim metodama. Sintaza se može odvijati uz ili bez prisustva katalizatora prekursora. CVD proces trenutno je najbolji jer omogućuje stvaranje većih količina CNT-a pri manjem trošku te lakšim uvjetima. U procesu CVD-a, proizvođači mogu kombinirati metalni katalizator s reakcijskim plinom koji sadrži ugljik (vodik ili CO) radi stvaranja CNT-a na katalizatoru unutar visoko-temperaturne peći (Slika 10). CVD proces može biti potpomognut katalizatorom ili plazmom. Ukoliko je potpomognut plazmom, proces zahtijeva manje temperature ($200 - 500^{\circ}\text{C}$) u odnosu na proces s katalizatorom (do 750°C) [41], [42].



Slika 10 Shematski prikaz rasta CNT-a na: (A) - česticama katalizatora tijekom CVD procesa; (B) - Kobalt-Volfram katalizatoru). [41]

Laserska ablacija koristi se za proizvodnju jednoslojnih CNT-a uz obavezno prisustvo metalnih čestica kao katalizatora. Kvarcna cijev koja sadrži blok čistog grafita se zagrije unutar peći pri 1200°C u struji inertnog plina (Ar) te pomoću lasera grafit isparava. O jačini samog lasera ovisi promjer nastalog CNT-a [42].

Ono što CNT čini pogodnim katalizatorom je njegova iznimno visoka specifična površina s mogućnošću adsorpcije kemijskih tvari na njihov sloj zbog čega se uvelike koristi u kemijskim procesima [41].

3.2 Sinteza CNT-a postupkom vakuumske pirolize iz otpada

Velike količine otpada diljem svijeta sastavljene su od polimera plastičnog otpada kao što je polietilen (PE), polipropilen (PP) i polietilen tereftalat (PET). Proizvodnja CNT-a iz plastičnih polimera uporabom raznih katalizatora i termalnih metoda pokazala se zadovoljavajućim dostignućem. Neke od prvih studija koje su se bavile proizvodnjom CNT-a koristile su granularni PE koji je piroliziran. Nastali produkti premazani su preko niklove (Ni) pločice (katalizator) te postavljeni u cijevni kvarcni reaktor s tlakom od 4 atm u struji ugljikovodika i helija (He) kao inertnim plinovima na temperaturi od 420 - 450°C. Dokazano je kako promjena parcijalnog tlaka plina i temperature pri sintezi CNT-a utječe na njihovu strukturu. Nadalje, polietilen niske gustoće (LDPE) se pokazao kao potencijalni izvor ugljika za sintezu CNT-a. U preglednom članku [43], CNT su sintetizirani koristeći LDPE kao izvor ugljika u struji inertnog plina (dušika) te željezovog hidroksida kao katalizatora. Promatranjem nastalih produkata uočena je velika razlika između produkata nastalih pri 600°C (prekriveni nepoželjnim amorfnim ugljikom) i 750°C (sadrži aglomerate šupljeg CNT-a). Chung i Jou [44] su zaključili kako su olefini glavni produkti nastali termokatalitičkom razgradnjom PE i PP-a, dok su aromatski ugljikovodici nastali razgradnjom polistirena (PS) u prisutnosti katalizatora. Stoga, reakcije između olefina i katalizatora mogu uzrokovati rast dugih CNT-a tijekom procesa pirolize PE i PP-a [45].

Sinteza CNT-a nije ostala samo na laboratorijskoj razini istraživanja, već se krenulo u smjeru primjene na pilot razini na što ukazuje i prijava patenata u navedenom području. Neki od evidentiranih patenata su sinteza CNT-a iz PS-a, PP-a, sirove gume te biomase. Primjerice, u patentu [46] je sirova guma prvo zagrijana na temperaturu taljenja između 180°C i 250°C. Dobiveni materijal se zatim daljnje zagrijavao u pirolitičkom reaktoru u struji dušika i konstantni vakuum uz prisustvo nehrđajućeg čelika kao katalizatora na temperaturi od 600 - 700°C. Ista procedura u pirolitičkom reaktoru ponovljena je i za PP i PS koji su prethodno depolimerizirani na 400 - 480°C u vakuumskoj pećnici [46]. Dok je u prethodnom patentu korištena sirova guma, u drugom patentu [47] je korištena otpadna guma za sintezu CNT-a. Čestice sušene otpadne gume mase 5 kg manje od 1 mm postavljene su u pirolitički kvarcni reaktor u struji dušika te pri temperaturi od 600°C. Proces pirolize trajao je 10 minuta i bez prisustva katalizatora. Nadalje u istom patentu

navodi se i primjer sintetiziranja CNT-a od 50 g sušenih borovih grančica pomiješanih s 500 g Fe_3O_4 (katalizator). Proces pirolize odvijao se pri temperaturi od 1000°C u struji argona i trajanje od 2 minute [47].

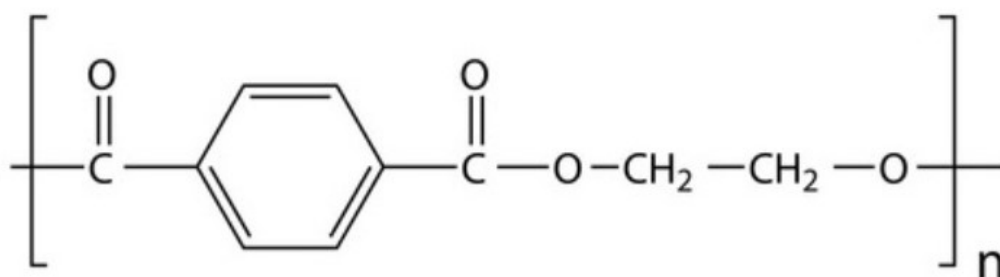
3.3 Sinteza CNT-a postupkom vakuumske pirolize iz PET-a

Sinteza jednoslojnih i višeslojnih CNT-a na industrijskoj razini trenutno se postiže energetske te resursno intenzivnim procesima kao što je CVD ili plamena sinteza. Razni izvori ugljika korišteni su kao sirovina kako bi se zadovoljile potrebe industrije. U oba procesa, sirovine ugljika su bile ugljikov monoksid (CO), CO_2 te ugljikovodici poput metana, etana, propana, etanola, benzena i toluena. Uporabom prikladne opreme te primjenom odgovarajućih radnih uvjeta kao što su omjer goriva/kisika, razrjeđivanje inertnim plinom, ulazna brzina plina te radni tlak omogućena je kontrola procesa stvaranja CNT-a. CVD i plamena sinteza su tehnologije koje troše odnosno koriste skupe ugljikovodike kao i visoko-zapaljive spojeve poput dušika (H_2). Stoga, kako bi industrijska proizvodnja CNT-a postala održiva i sama po sebi sigurna koriste se dostupna alternativna goriva poput otpada. Plastika, u kojoj veći dio čini ugljik, je brzo-rastući otpadni materijal. Razgradnja polietilena visoke (HDPE) i niske gustoće (LDPE) predstavlja 60 % udjela u ukupnom komunalnom te industrijskom plastičnom otpadu naspram monomernog etilena i drugih plinovitih ugljikovodika. Uloženo je puno truda kako bi se polimerni materijali koristili kao sirovina ugljika za sintezu CNT-a. Tako je primjerice, Kiselev et al. [48] koristio plinovite pirolizate PE za sintezu CNT-a; Jiang et al. [49] smjesu otopljenog PP s katalizatorom koju je zatim zagrijan na temperaturi od 830°C radi dobivanja CNT-a. Također, Pol i Thiagarajan [50] su kombinirali udjele HDPE-a ili LDPE-a s kobaltovim acetatom kao katalizatorom te su zagrijali smjesu na 700°C što je uzrokovalo pucanje kemijskih veza u polimeru te rast MWCNT-a na površini čestica katalizatora. Otpadna plastika kao alternativna sirovina ima potencijal za rast CNT-a u procesima sinteze [51].

3.3.1 Polietilen tereftalat – sirovina za izradu CNT-a

Polietilentereftalat (PET) je termoplastični polimer koji pripada grupi poliestera. Kemijska formula PET-a je $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$, dok mu je strukturna formula prikazana na slici

(Slika 11). Poliesterske smole su poznate po dobroj mehaničkoj, termičkoj te kemijskoj otpornosti kao i dimenzionalnoj stabilnosti. PET, kao jedan od najrecikliranih termoplastika, može biti pretvoren u vlakna, tkaninu te u folije za oblogu i proizvodnju automobilskih dijelova. PET je vrlo fleksibilna, bezbojna i polukristalna smola u prirodnom stanju. Ovisno o načinu proizvodnje može biti polukrut ili krut uz dobru stabilnost, otpornost na udar, vlagu, alkohole i otapala [52].



Slika 11 Strukturna formula polietilen tereftalata [52]

Budući da polietilentereftalat dobro podnosi vodu i vlagu, koristi se kao materijal za proizvodnju boca za mineralnu vodu te gazirana pića. Također, zbog velike mehaničke čvrstoće i kemijske inertnosti koristi se pri pakiranju raznih proizvoda. Nadalje, PET ima veliku uporabu u tekstilnoj industriji, automobilske industriji te industriji elektroničkih komponenti zbog čvrstoće, fleksibilnosti te otpornosti na potrošnju. PET je alifatski poliestar dobiven polikondenzacijom monomera dobivenih esterifikacijom tereftalne kiseline i etilen glikola ili trans-esterifikacijom između etilen glikola i dimetil tereftalata. Rezultat procesa je PET u obliku otopljene, viskozne mase koja se lako pretvara u vlakna ili željeni oblik [52].

4 EKSPERIMENTALNI DIO

4.1 Materijali

U ovom radu za pripremu fotokatalizatora aktivnog u UV/VIS spektru zračenja korišteni su sljedeći katalizatori:

- Titan dioksid (TiO_2 AEROXIDE® P25, Evonik, anatas:rutil 75:25, $50\text{-}300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$),
- Paladij na ugljiku (Pd/C, Heraeus, 5 % Pd/C, 50 % H_2O) te
- Ugljikove nanocjevčice (CNT (MW), multi-walled carbon nano tubes – MWCNT, vanjskog promjera 10 – 30 nm, duljina 30 μm , Chengdu Organic Chemicals, PR Kina).

Fotokatalizatori su imobilizirani na prikladnom nosaču. Testiranje fotokatalitičke učinkovitosti fotokatalizatora provedeno je u vodenom mediju s modelnim onečišćivalom imidaklopridom (SIGMA-ALDRICH, analytical standard). Referentno fotokatalitičko mjerenje razgradnje onečišćivala napravljeno je s bojilom, metilenskim modrilom (T.T.T. d.o.o.).

Za proizvodnju CNT-a korištena je otpadna PET prozirna ambalaža volumena 0,5 L.

4.2 Priprema fotokatalizatora

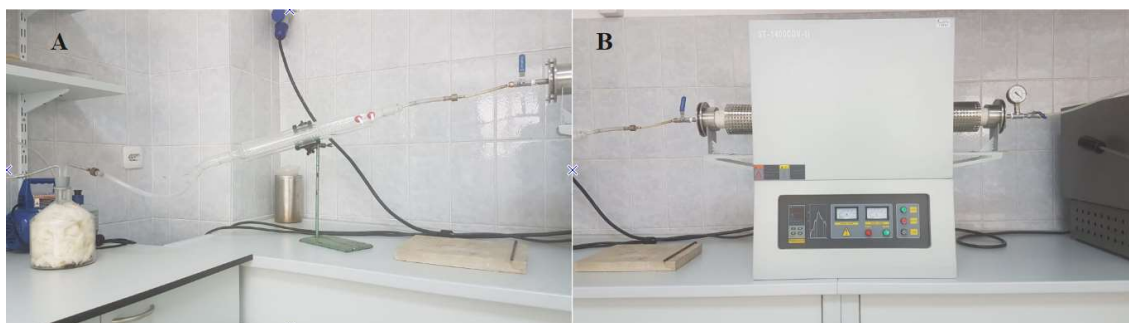
Katalizator TiO_2 pripremljen je sol-gel procedurom [53] kako bi se pospješilo dodavanje katalizatora aktivnih u VIS spektru zračenja i imobilizacija fotokatalizatora na nosač. Deionizirana voda, etanol (p.a., 96 %) i TiO_2 miješali su se 15 minuta uz uporabu octene kiseline (Kemika) radi održavanja 1,5 pH vrijednosti. Nakon miješanja, primijenjen je ultrazvuk u trajanju od 2 min (ultrazvučna sonda, 30 W, frekvencije 20 kHz). Zatim je dodan TEOS (tetraetoksisilan, Aldrich Chemicals) te se otopina nastavila miješati jedan sat na temperaturi od 50°C .

U ovom radu pripremljene su dvije različite sol-gel otopine fotokatalizatora aktivnog u UV/VIS spektru zračenja. Prva sol-gel otopina pripremljena je na način da se u 100 ml sol-gel otopine TiO_2 umiješalo 0,4 g Pd/C ($\text{TiO}_2@\text{Pd/C}$), dok je druga pripremljena na način da se u 100 ml sol-gel otopine TiO_2 umiješalo 0,4 g komercijalnog CNT-a ($\text{TiO}_2@\text{CNT}$).

Pripremljene sol-gel otopine fotokatalizatora $\text{TiO}_2@\text{Pd/C}$ i $\text{TiO}_2@\text{CNT}$ imobilizirani su na nosaču. Postupak imobilizacije fotokatalizatora detaljno je objašnjen u diplomskom radu Marije Tomaš te će isti biti predmet patentne prijave (u postupku objave).

4.3 Proizvodnja CNT-a vakuumskom pirolizom

Za proces vakuumске pirolize korištena je horizontalna vakuumска peć (ST-1400CGV, Zhengzhou Sutong Electric Equipment Co., Ltd., max. temperature 1400°C uz točnost od $\pm 1^\circ\text{C}$) (Slika 12(A)), vakuumска pumpa (VP115), sustav odvodnje plinova (Slika 12(B))(hladilo za ukapljivanje i filter za adsorpciju preostalih plinova) te struja plina (N_2).



Slika 12 Vakuumска peć (B) sa sustavom odvodnje plinova (A).



Slika 13 Odvagnuti uzorci PET-a. (A,B – prije pirolize; C – nakon pirolize).

Metodologija rada uključuje postavljanje prethodno odvaguta tri uzorka (3×1 g) PET-a (Slika 13) u sredinu kvarcne cijevi vakuumske peći. Na lijevoj strani kvarcne cijevi postavlja se sustav za odvodnju plinova i vakuumska pumpa dok se na desnoj strani kvarcne cijevi postavlja sustav za uvođenje struje inertnog plina odnosno dušika. Prije uključivanja pirolitičke peći vakuumskom pumpom postiže se vakuum (otprilike -0,1 MPa) te se nakon toga uvodi struja dušika u sustav. Zatim slijedi programiranje vakuumske peći prema zadanim parametrima (temperatura i vrijeme trajanja programa) (Tablica 4) i uključivanje procesa. Tijekom samog procesa potrebno je pratiti tlak te ga održavati u podtlaku s vakuumom i uvođenjem struje dušika (svakih 20 min kada je u sustavu evidentiran rast tlaka od 0,4 MPa).

Tablica 4 Program rada vakuumske peći.

Broj programa	Oznaka	Input vrijednost
01	C01 [°C]	0
	t01 [min]	30
02	C02 [°C]	600
	t02 [min]	15
03	C03 [°C]	600
	t03 [min]	10
04	C04 [°C]	700

Broj programa	Oznaka	Input vrijednost
05	t04 [min]	15
	C05 [°C]	700
	t05 [min]	10
06	C06 [°C]	800
	t06 [min]	15
07	C07 [°C]	800
	t07 [min]	-121

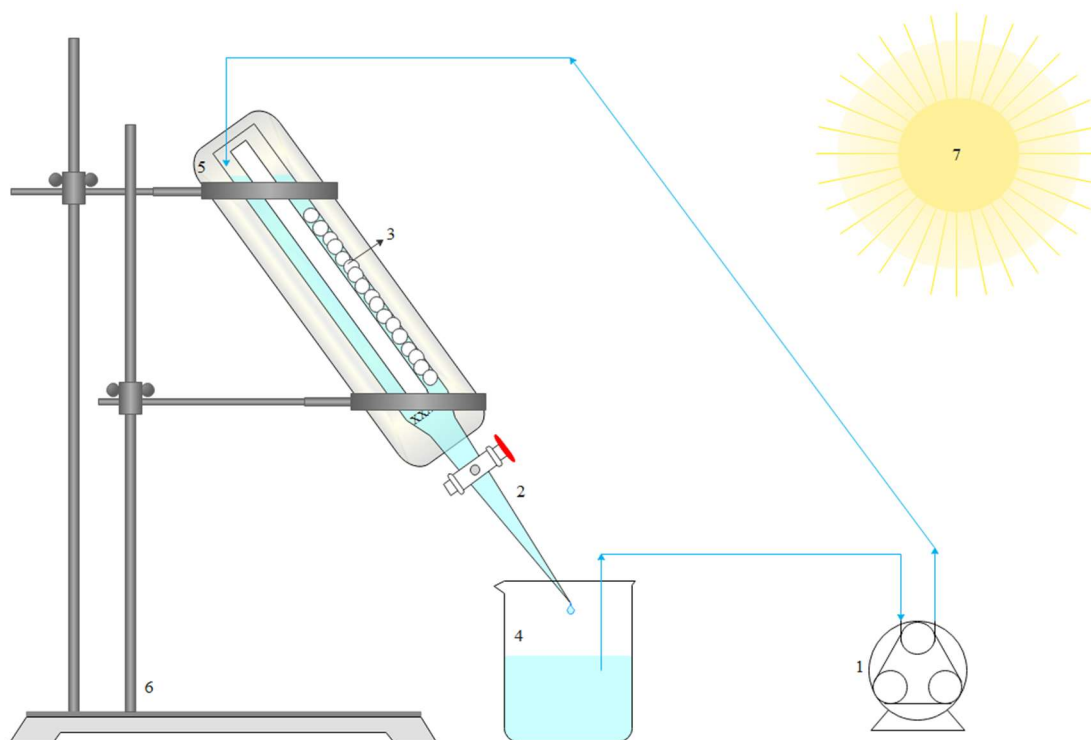
4.4 Hibridni fotokatalitički reaktor

Tijekom lipnja provedeni su eksperimenti fotokatalitičke razgradnje modelnih onečišćivala (IMI, MB) u hibridnom reaktoru (Slika 14) s prirodnim izvorom Sunčevog zračenja. Hibridni reaktor sastojao se od kolone u kojoj je postavljena kvarcna epruveta. Između epruvete i unutrašnje stijenke kolone poslagani su nosači s imobiliziranim fotokatalizatorom. Kroz reaktor uz pomoć peristaltičke pumpe (Peristaltic Pump Liquid Dosing Pump for Aquarium Lab Water Analytical DP-385) jednoliko struji 150 ml pripremljene otopine modelnih onečišćivala. Pripremljeno je 1000 ml modelne otopine imidakloprida koncentracije 10 ppm te 1000 ml modelne otopine MB-a koncentracije 20 ppm-a.

Hibridni reaktor postavljen je u konkavno zrcalo te je postavljen na stalak pod nagibom od 35° u odnosu na horizontalnu površinu i orijentiran prema prirodnom izvoru Sunčeva zračenja.

Mjerenja su provođena u razdoblju od 11:00 do 14:00 h tijekom nekoliko dana. Provedeno je 4 eksperimenta pri čemu je svaki eksperiment trajao 60 minuta te se vršilo 5 uzorkovanja modelne otopine u intervalima od 15 minuta. Provedeni su slijedeći eksperimenti:

- fotokatalitička razgradnja IMI-ja s $\text{TiO}_2@\text{Pd/C}$ fotokatalizatorom,
- fotokatalitička razgradnja MB-a s $\text{TiO}_2@\text{Pd/C}$ fotokatalizatorom,
- fotokatalitička razgradnja IMI-ja s $\text{TiO}_2@\text{CNT}$ fotokatalizatorom,
- fotokatalitička razgradnja MB-a s $\text{TiO}_2@\text{CNT}$ fotokatalizatorom.



Slika 14 Shematski prikaz hibridnog reaktora (1 – peristaltička pumpa; 2 – hibridni reaktor; 3 – imobilizirani fotokatalizator; 4 – laboratorijska čaša za recirkulaciju i uzimanje uzoraka modelnog onečišćivala; 5 – reflektirajuće konkavno zrcalo; 6 – stalak za hibridni reaktor; 7 – prirodni izvor UV-VIS zračenja).

4.5 Metode karakterizacije uzoraka

4.5.1 Fourierova transformacija infracrvenog spektra (FTIR)

FTIR spektar uzoraka snimljen je na FTIR spektrometru opremljenim s prigušenim modulom totalnog odraza (Tensor I, Bruker, Ettlingen, Germany) u rasponu od 4000 – 400 cm^{-1} , s rezolucijom od 1 cm^{-1} .

4.5.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS)

Morfologija i elementarni sastav površine proučavani su koristeći uređaj Tescan Vega 3 Easyprobe koji radi na 10 kV opremljen s energetske disperzivnim rendgenskim analizatorom (EDS Bruker XFlash 4010-M) priključen na prethodno navedeni mikroskop. Spektar je snimljen pri porastu voltaže od 10 kV te na radnoj udaljenosti od 10 mm.

4.6 Analitičke metode

4.6.1 Spektrofotometrija

Za određivanje koncentracije MB korištena je spektrofotometrijska analiza pri $\lambda = 595 \pm 5$ nm, koristeći modularni spektrofotometar Ocean Optics USB2000-UV-VIS (Slika 15) s halogenim izvorom zračenja te kvarcnom kivetom (1×1 cm). Zatim je koncentracija izračunata prema Lambert-Beer jednadžbi gdje je put zračenja bio 1 cm, a koeficijent prigušenja $\varepsilon_{MB} = 2,964 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.



Slika 15 Spektrofotometar Ocean Optics.

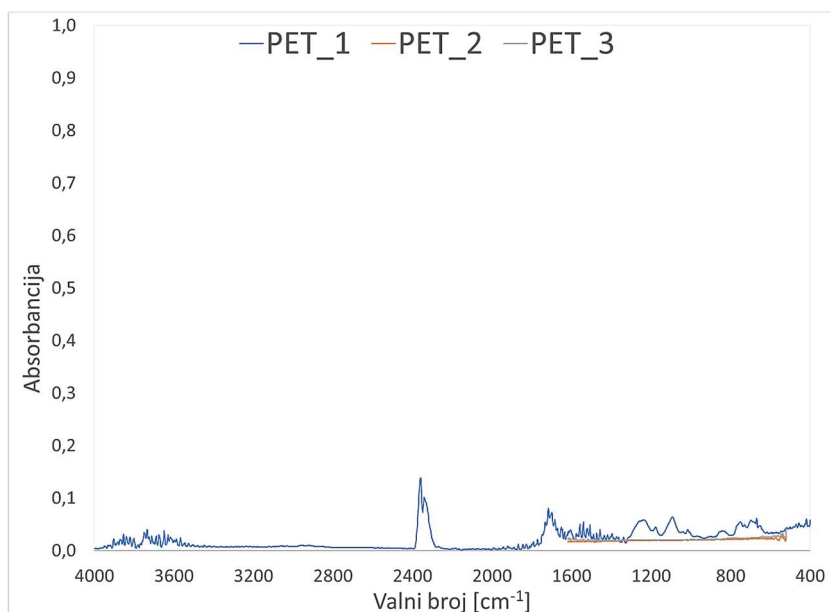
4.6.2 Visoko tekućinska kromatografija (HPLC)

HPLC-UV analiza provedena je koristeći Agilent Technologies 1200 seriju HPLC sustava opremljenu s binarnom pumpom, otplinjačem vakuumске membrane, automatiziranim uzorkivačem te DAD detektorom (detektor s nizom dioda) (Agilent Technologies Inc., Palo Alto, CA, USA). Separacija je provedena na Synergi Fusion-RP 80 Å koloni (150 x 2 mm, čestice veličine 4 µm) (Phenomenex, Torrance, USA). Otapala korištena pri analizama su 0,1 % mravlja kiselina (FA) u vodi (otapalo A) i metanol (otapalo B). Omjer otapala je sljedeći: 0 min 75 % A, 0-3 min 75 % - 50 % A, 3-10 min 50 % - 10 % A, 10-15 min 10 % A, 15-20 min 75 % A pri protoku od 0,5 mL/min te ubrizgavanju uzorka od 5 µL.

5 REZULTATI I RASPRAVA

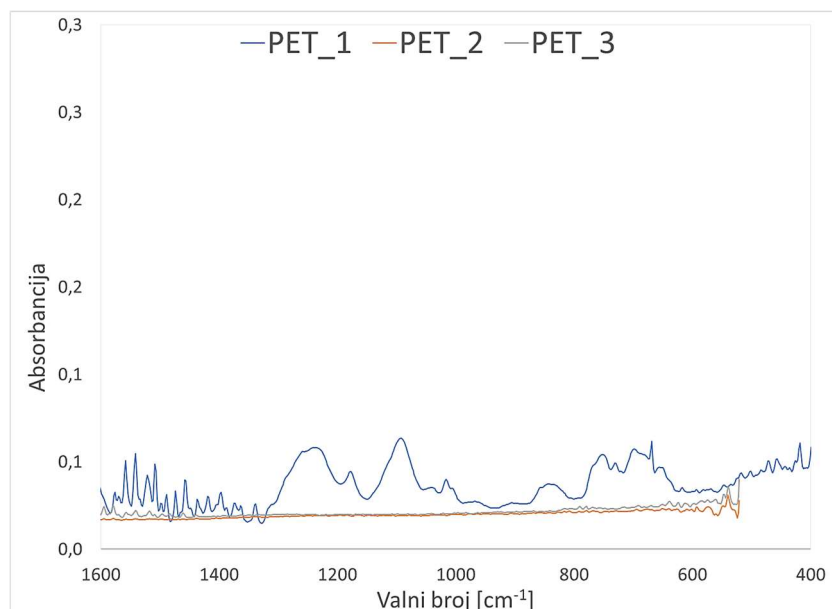
5.1 Karakterizacija uzoraka pripremljenih procesom vakuumske pirolize

U skladu s prvim postavljenim ciljem ovog diplomskog rada, pristupilo se pripremi CNT-a iz otpada (ambalažnog PET-a) procesom vakuumske pirolize. Kako bi se utvrdilo je li se navedenim postupkom i pri definiranim procesnim parametrima dobio očekivani CNT, snimljeni su FTIR spektri, SEM snimci i EDS analiza uzoraka nakon procesa vakuumske pirolize. Budući da je tijekom prvog eksperimenta došlo do poteškoća kvara u sustavu, pirolitički proces nije proveden do kraja. Unatoč tome provedena je karakterizacija uzoraka kako bi se vidjelo može li se zaključiti što o smjeru prema nastajanju CNT-a. Iz navedenog FTIR spektra (Slika 16) jedina valna vrpca koja je prepoznatljiva je pik oko 2400 cm^{-1} što odgovara valnoj vrpici CO_2 . Budući da je PET organska tvar, prisutnost CO_2 ukazuje na kisik u sustavu i potpuno gorenje što je i očekivano s obzirom na kvar u sustavu (ventil dovoda dušika) temeljem kojeg se proces vakuumske pirolize nije mogao održavati u struji inertnog dušika.



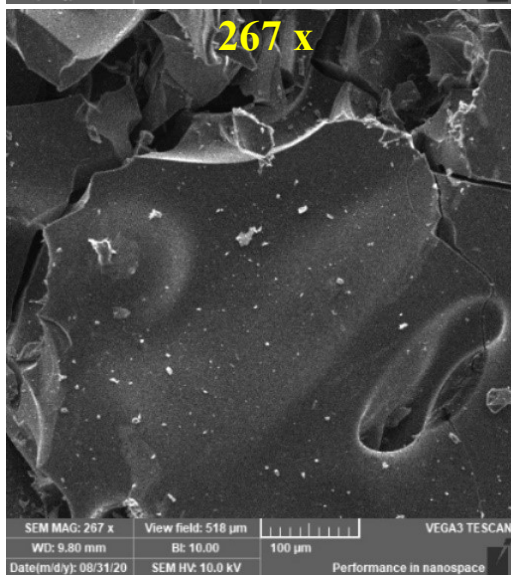
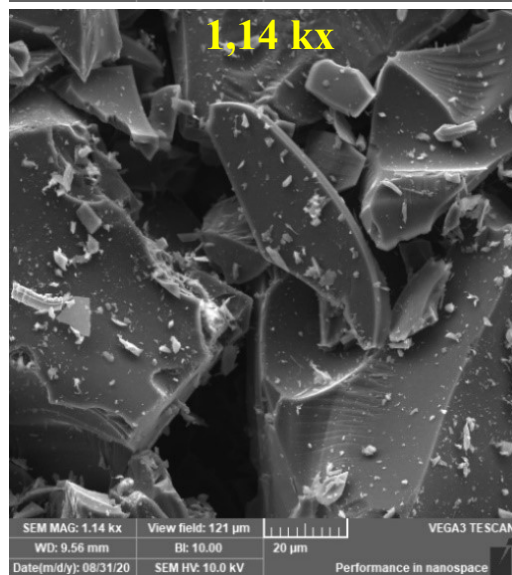
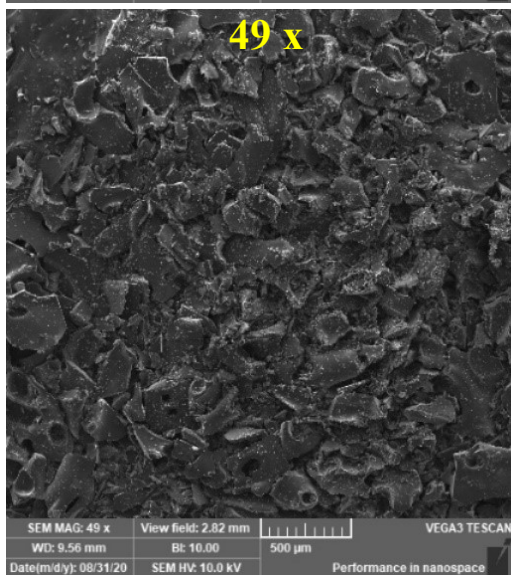
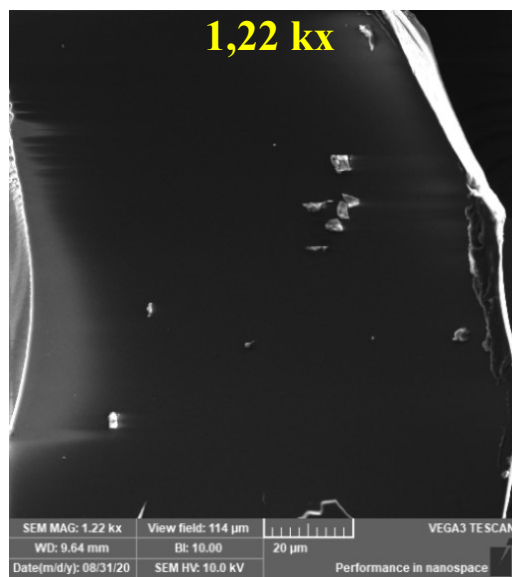
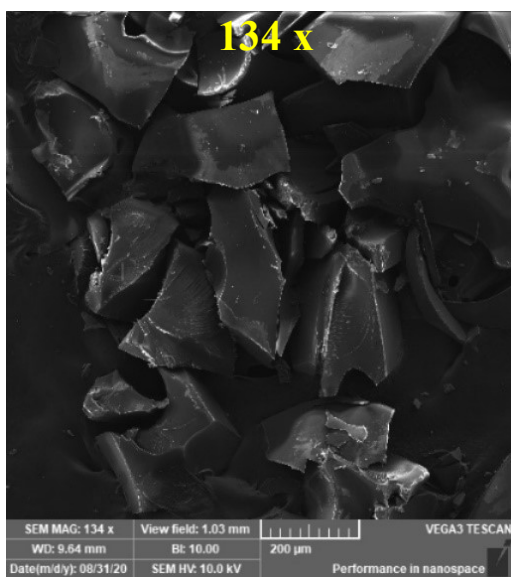
Slika 16 FTIR spektar PET uzoraka nakon djelomične obrade procesom vakuumske pirolize (PET_1) i vakuumske pirolize PET-a (PET_2 i PET_3)

Budući da je valna vrpca CNT-a vidljiva u rasponu od $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ nakon provedbe druga dva eksperimenta snimljeni su FTIR spektri uzoraka i uspoređeni s prvim na slici 17. Slijedom navedenih rezultata zaključuje se kako sinteza CNT-a iz otpadnog ambalažnog PET-a s definiranim parametrima sustava u ovom radu nije bila uspješna.



Slika 17 FTIR spektar u rasponu od $1600 - 500 \text{ cm}^{-1}$ za PET uzorke nakon djelomične obrade procesom vakuumske pirolize (PET_1) i vakuumske pirolize (PET_2 i PET_3)

Procesom vakuumske pirolize, temeljem SEM snimaka (Slika 18) i EDS analize može se zaključiti kako je u sva tri provedena eksperimenta dobiven grafit. Kvalitativni rezultati EDS analize za PET uzorke pokazuju karakteristične pikove, odnosno energijske odzive za ugljik i kisik, s time da je maseni udio ugljika u sva tri uzorka iznad $\sim 90 \%$ (Tablica 5). Veći maseni udio kisika u prvom uzorku (PET_1) rezultat je kvara u sustavu što se očituje i na FTIR spektru (prisustvo CO_2). Najmanji maseni udio kisika detektiran je u trećem uzorku (PET_3) što je rezultat napretka u otklanjanju nastalog kvara sustava.



Slika 18 SEM snimci za PET uzorke nakon djelomične obrade procesom vakuumske pirolize (PET_1) i vakuumske pirolize (PET_2 i PET_3) s odgovarajućim uvećanjima

Tablica 5 Rezultati EDS analize

Uzorak	Maseni udio [%]	
	Ugljik (C)	Kisik (O)
PET 1	94,66	5,34
PET 2	97,69	2,31
PET 3	98,78	1,22

Uspoređujući gubitak mase u prvom eksperimentu (djelomičan) u odnosu na drugi i treći (Tablica 6) te temeljem EDS analize sastava uzoraka (Tablica 5) može se zaključiti kako je moguće provesti kraći eksperiment varirajući ostale parametre sustava poput temperature i predobrade uzorka u cilju sinteze CNT-a postupkom vakuumske pirolize.

Tablica 6 Mase uzoraka prije i nakon vakuumske pirolize.

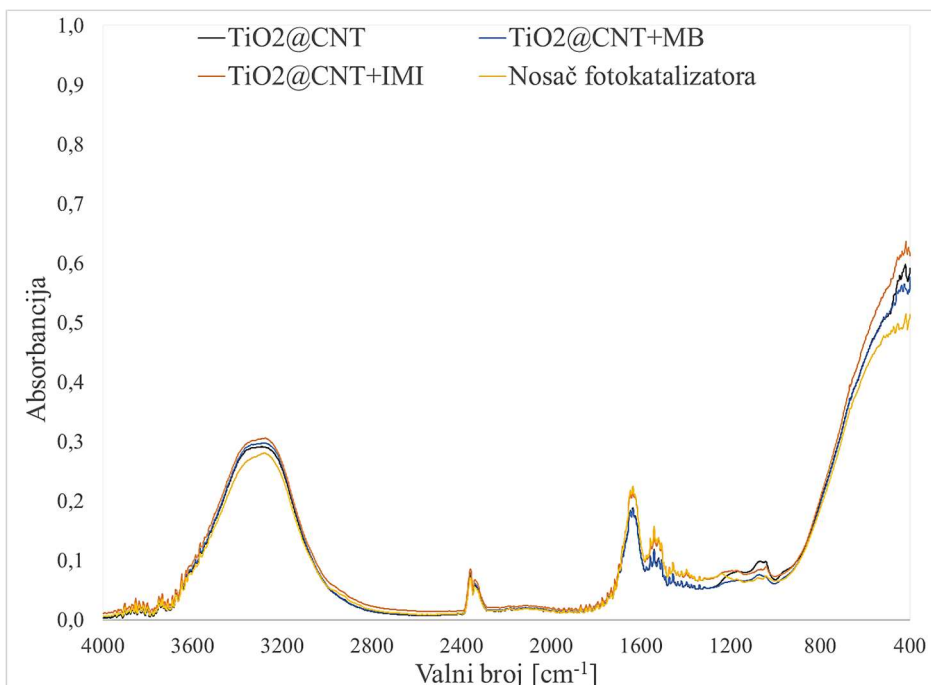
		Broj uzorka		
		1.	2.	3.
Lončić + metal	[g]	14,1378 g	14,2820 g	14,2514 g
Lončić + metal + PET	[g]	15,1372 g	15,2803 g	15,2530 g
Lončić + metal + PET (nakon pirolize)	[g]	14,2918 g	14,4310 g	14,4037 g
Gubitak mase	%	84,54 %	84,93 %	84,93 %

Potrebno je za buduće eksperimente otkloniti poteškoće s pirolitičkom peći i time otkloniti potencijalni utjecaj na rezultate kako bi se moglo raditi na optimizaciji sinteze CNT-a u smjeru smanjenje trajanja procesa i odabira prikladnijeg katalizatora na kojem će se formirati CNT.

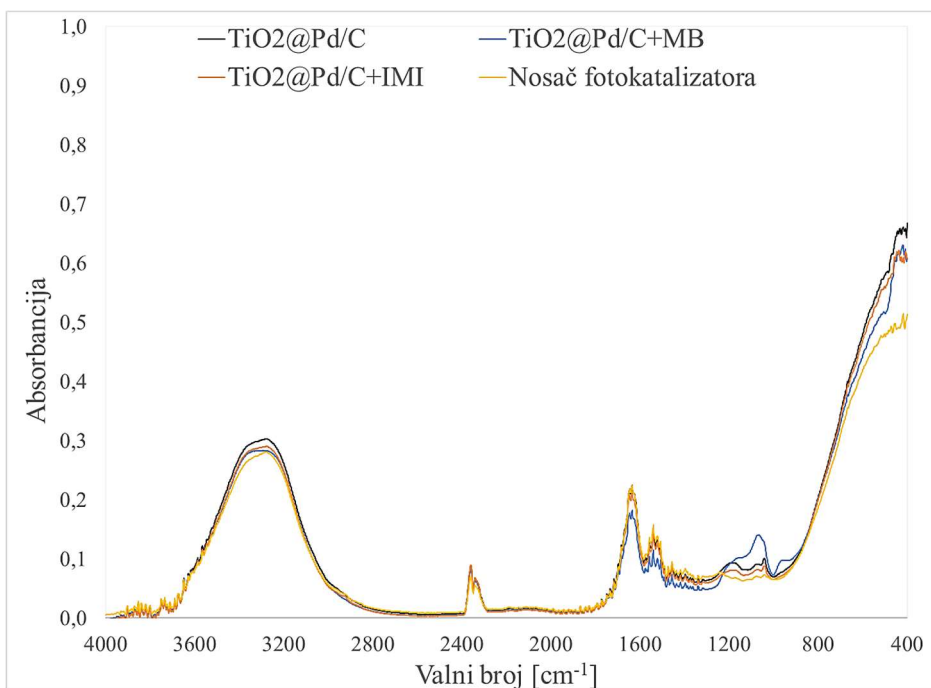
5.2 Karakterizacija pripremljenih fotokatalizatora

Kako bi se utvrdila imobilizacija nanokompozitnih fotokatalizatora $\text{TiO}_2@\text{CNT}$ i $\text{TiO}_2@\text{Pd/C}$ na nosač provedena je FTIR analiza uzoraka. Promatrajući dobiveni FTIR spektar za nosač fotokatalizatora i FTIR spektar imobiliziranog $\text{TiO}_2@\text{CNT}$ fotokatalizatora uočava se podudaranje spektara (Slika 19). Isti FTIR spektar primjećuje se nakon fotokatalize imidakloprida i metilen blue. To ukazuje na to da se fotokatalizator nije kemijski vezao na nosač fotokatalizatora te da nije došlo do uspostavljanja kemijske veze između onečišćivala i nosača fotokatalizatora. Unatoč tome što nije došlo do

kemijskog vezanja, zbog prisutnosti fotokatalizatora u sustavu u obliku suspenzije očekuje se fotokatalitička razgradnja onečišćivala. Isto se može primijetiti i zaključiti i kod rezultata FTIR spektara za $\text{TiO}_2@\text{Pd}/\text{C}$ (Slika 20).



Slika 19 FTIR spektar nosača fotokatalizatora bez i s fotokatalizatorom $\text{TiO}_2@\text{CNT}$ u usporedbi s uzorcima fotokatalizatora $\text{TiO}_2@\text{CNT}$ nakon fotokatalitičke razgradnje imidakloprida ($\text{TiO}_2@\text{CNT}+\text{IMI}$) i metilen blue ($\text{TiO}_2@\text{CNT}+\text{MB}$)



Slika 20 FTIR spektar nosača fotokatalizatora bez i s fotokatalizatorom TiO₂@Pd/C u usporedbi s uzorcima fotokatalizatora TiO₂@Pd/C nakon fotokatalitičke razgradnje imidakloprida (TiO₂@Pd/C +IMI) i metilen blue (TiO₂@Pd/C +MB)

5.3 Fotokatalitička razgradnja modelnih onečišćivala

Primjena CNT uzorka pripremljenog procesom vakuumске pirolize u procesu fotokatalitičke razgradnje modelnih onečišćivala bio je jedan od ciljeva ovog diplomskog rada. Budući da je potrebno daljnje optimiziranje sustava kako bi se postigao cilj pripreme CNT-a, za potrebe rada istražila se fotokatalitička razgradnja imidakloprida i metilen blue s komercijalnim CNT-om pripremljenim kao nanokompozit TiO₂@CNT. Za referentna mjerenja istražila se fotokatalitička razgradnja navedenih onečišćivala s TiO₂ i nanokompozitom TiO₂@Pd/C.

Budući da se o radi o heterogenoj fotokatalizi i protočnom reaktoru, primijenjena je kinetika fotokatalitičke reakcije razgradnje pseudo-prvog reda (5):

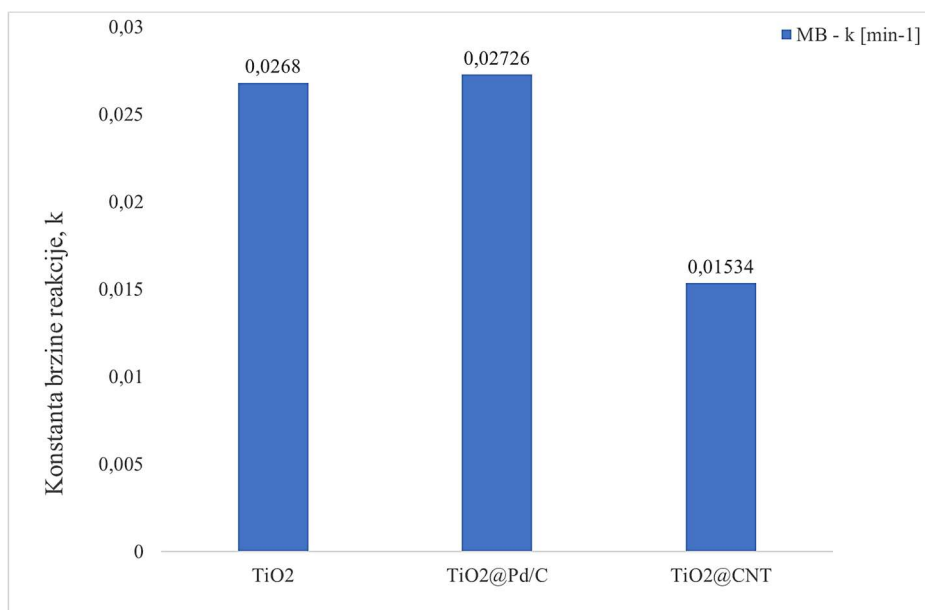
$$C(t) = C(0) \times e^{-kt} \quad (5)$$

te su utvrđene konstante brzine reakcije za imidaklopid i metilen blue (Tablica 7).

Tablica 7 Prikaz konstanti brzine reakcije fotokatalitičke razgradnje imidakloprida i metilen blue određeno prema kinetici pseudo-prvog reda

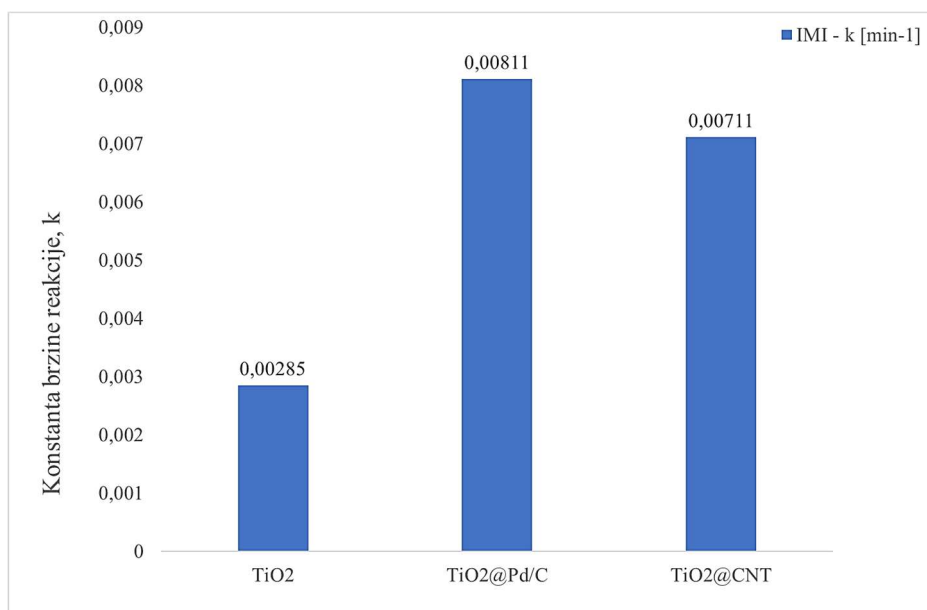
	$k_{MI} [\text{min}^{-1}]$	R^2
TiO ₂	0,00285	0,98
TiO ₂ @Pd/C	0,00811	0,99
TiO ₂ @CNT	0,00711	0,97
	$k_{MB} [\text{min}^{-1}]$	R^2
TiO ₂	0,0268	0,95
TiO ₂ @Pd/C	0,02726	0,95
TiO ₂ @CNT	0,01534	0,81

Navedene konstante grafički su prikazane za imidaklopid na slici 22 i za metilen blue na slici 21.



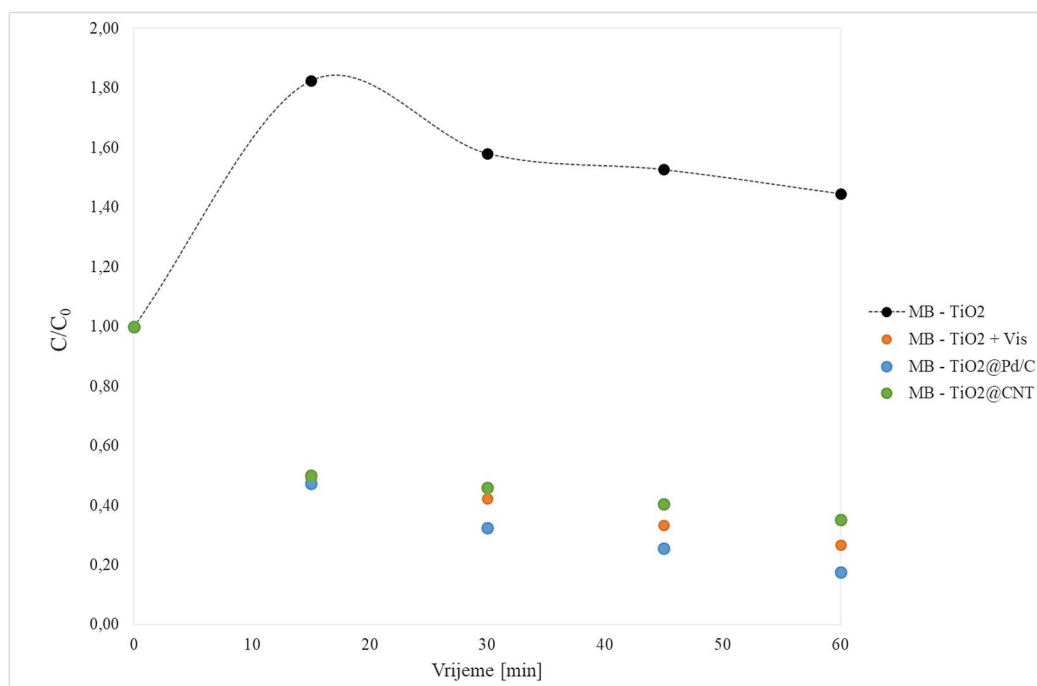
Slika 21 Prikaz konstanti brzine reakcije fotokatalitičke razgradnje metilen blue određeno prema kinetici pseudo-prvog reda

S obzirom na fotokatalizator koji se koristio tijekom fotokatalitičke reakcije, najbrža reakcije je bila s primjenom TiO₂@Pd/C fotokatalizatora i u slučaju razgradnje imidakloprida (Slika 22) i metilen blue (Slika 21). Nadalje, razgradnja imidakloprida puno je sporija reakcija od reakcije razgradnje metilen blue.



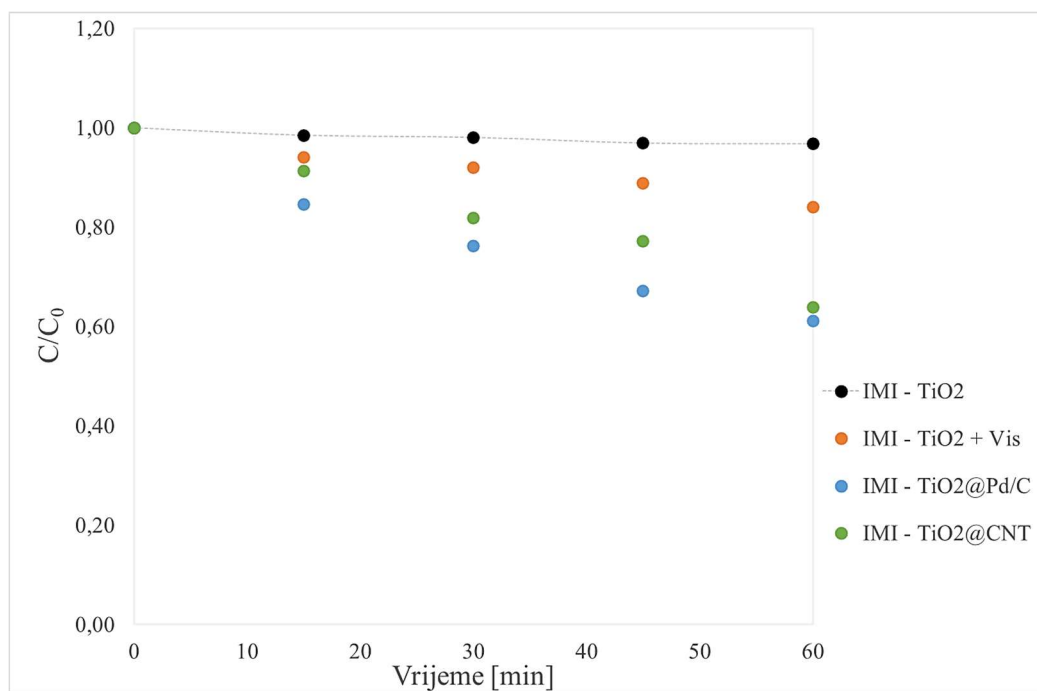
Slika 22 Prikaz konstanti fotokatalitičke razgradnje imidakloprida određeno prema kinetici pseudo-prvog reda

Na slici 23 prikazana je fotokatalitička razgradnja metilen blue s različitim fotokatalizatorima. U odnosu na TiO₂, prilikom primjene nanokompozitnih fotokatalizatora uočava se neznatno veća fotokatalitička razgradnja ($k_{\text{TiO}_2} = 0,0268 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{TiO}_2@\text{PdC}} = 0,0273 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{TiO}_2@\text{CNT}} = 0,0153 \text{ min}^{-1}$). Razlog tomu može biti moguća adsorpcija metilen blue na Pd/C i CNT od početka eksperimenta. Osim toga, budući da su oba nanokompozita aktivna u UV i vidljivom dijelu zračenja očekivano su i bolji rezultati fotokatalitičke razgradnje budući da su eksperimenti provedeni na prirodnom sunčevom zračenju.



Slika 23 Fotokatalitička razgradnja metilen blue na sunčevu zračenju s fotokatalizatorima TiO_2 (narančasta), $\text{TiO}_2\text{@Pd/C}$ (plava), $\text{TiO}_2\text{@CNT}$ (zelena) u odnosu na adsorpciju u mraku na TiO_2 (crtkana linija)

Kad se promatra fotokatalitička razgradnja imidakloprida s fotokatalizatorom TiO_2 (Slika 24) u odnosu na fotokatalitičku razgradnju primjenom nanokompozitnih fotokatalizatora uočava se sporija fotokatalitička razgradnja. U mraku je također neznatna adsorpcija imidakloprida na TiO_2 . Kao što je slučaj i s razgradnjom metilen blue, uočljiva je bolja fotokatalitička razgradnja imidakloprida s nanokompozitnim fotokatalizatorima ($k_{\text{TiO}_2} = 0,0029 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{TiO}_2\text{@Pd/C}} = 0,0081 \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{TiO}_2\text{@CNT}} = 0,0071 \text{ min}^{-1}$). U skladu s određenim konstantama brzine kemijske reakcije fotokatalitičke razgradnje metilen blue i imidakloprida, najbolja fotokatalitička razgradnja ostvarena je primjenom $\text{TiO}_2\text{@Pd/C}$ fotokatalizatora.



Slika 24 Fotokatalitička razgradnja imidakloprida na sunčevu zračenju s fotokatalizatorima TiO_2 (narančasta), $\text{TiO}_2\text{@Pd/C}$ (plava), $\text{TiO}_2\text{@CNT}$ (zelena) u odnosu na adsorpciju u mraku na TiO_2 (crtkana linija)

6 ZAKLJUČAK

Postavljeni ciljevi ovog rada bili su (1) testirati proizvodnju CNT iz otpada procesom vakuumске pirolize, (2) karakterizirati dobivene uzorke, (2) kombinirati titan dioksid s komercijalnim fotokatalizatorima aktivnima u vidljivom spektru zračenja te (3) testirati učinkovitost razgradnje modelnih onečišćivala s imobiliziranim fotokatalizatorima.

Uslijed poteškoća s opremom tijekom provedbe eksperimenata, realizacija proizvodnje CNT-a nije bila uspješna što je potvrđeno i karakterizacijom nastalih uzoraka. Zbog toga se učinkovitost fotokatalitičke razgradnje imidakloprida i metilen blue testirala isključivo s komercijalnim fotokatalizatorima CNT-om i Pd/C-om. Navedeni fotokatalizatori pripremljeni su kao nanokompoziti s TiO_2 ($\text{TiO}_2@\text{CNT}$ i $\text{TiO}_2@\text{Pd/C}$). Rezultati ovog rada ukazuju na potrebu poboljšanja procesa imobilizacije navedenih fotokatalizatora na nosač. Unatoč tome, uspješna fotokatalitička razgradnja imidakloprida i metilen blue je provedena. Određene su konstante brzine reakcije fotokatalitičke razgradnje za $\text{TiO}_2@\text{Pd/C}$ ($k_{\text{IMI}} = 0,00811 \text{ min}^{-1}$; $k_{\text{MB}} = 0,02726 \text{ min}^{-1}$) i $\text{TiO}_2@\text{CNT}$ ($k_{\text{IMI}} = 0,00711 \text{ min}^{-1}$; $k_{\text{MB}} = 0,01534 \text{ min}^{-1}$). Fotokataliza, kao napredni oksidacijski proces, uspješna je kod razgradnje mikroonečišćivala te primjenom korištenih nanokompozita može se uspješno primijeniti za razgradnju istih pod utjecajem sunčevog zračenja što ju čini ekonomski isplativom za širu primjenu u budućnosti.

7 LITERATURA

- [1] Ameta S. C., Ameta R. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment Emerging Green Chemical Technology. 1. izd. Elsevier, SAD. 2018. 428 str.
- [2] Joseph C. G., Li Puma G., Bono A., Krishnaiah D. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. Ultrasonics Sonochemistry. 2009. 16(5), pp. 583–589.
- [3] Peternel I., Ptiček Siročić A., Koprivanac N. Peroksodisulfatne soli kao novo fotooksidacijsko sredstvo za obradu obojenih otpadnih voda. Tekstil. 2012. 61(1–6), pp. 107–115.
- [4] Petrovic M., Radenović J., Barcelo D. Advanced oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment - elimination of pharmaceuticals. The holistic approach to Environment. 2011. 1(2), pp. 63–74.
- [5] Zakon o zaštiti prirode. Narodne novine. 2013. Broj 1658. [07.06.2020.]
- [6] Britannica. Pollution. Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/pollution-environment>. Datum pristupa: 07.06.2020.
- [7] Enciklopedija. Onečišćenje. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=45153>. Datum pristupa: 07.06.2020.
- [8] Y. Luo et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of the Total Environment. 2014. 473–474(Ožujak), pp. 619–641.
- [9] Stasinakis A. S., Gatidou G. Micropollutants and aquatic environment. . 2010. 9, pp. 1–52.

- [10] EPA. Why we use pesticides? Dostupno na: <https://www.epa.gov/safepestcontrol/why-we-use-pesticides>. Datum pristupa: 04.07.2020.
- [11] National Geographic. What is air pollution? Dostupno na: <https://www.nationalgeographic.com/environment/global-warming/pollution/>. Datum pristupa: 04.07.2020.
- [12] Europska agencija za okoliš - EEA. Onečišćenje zraka. Dostupno na: <https://www.eea.europa.eu/hr/themes/air/intro>. Datum pristupa: 04.07.2020.
- [13] Zakon o zaštiti zraka. Narodne novine. 2011. Broj 2601. [04.07.2020.]
- [14] Kampa M., Castanas E. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*. 2008. 151(2), pp. 362–367.
- [15] D. Vallero. *Fundamentals of Air Pollution*. 5. izd. Elsevier, SAD. 2014. 996 str.
- [16] PubChem. Imidaklopid. Dostupno na: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/135541675#section=Crystal-Structures>. Datum pristupa: 30.07.2020.
- [17] Mikolić A., Karačonji Brčić I., Imidaclopid as reproductive toxicant and endocrine disruptor: Investigations in laboratory animals. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*. 2018. 69(2), pp. 103–108.
- [18] Akbari Shorgoli A., Shokri M. Photocatalytic degradation of imidaclopid pesticide in aqueous solution by TiO₂ nanoparticles immobilized on the glass plate. *Chemical Engineering Communications*. 2017. 204(9), pp. 1061–1069.
- [19] PubChem. Metilensko modrilo. Dostupno na: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6099>. Datum pristupa: 30.07.2020.

- [20] Samuel J. J., Yam F. K. Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light by dye sensitized titania. *Materials Research Express*. 2020. 7(1).
- [21] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. 1999. 53(1), pp. 51–59.
- [22] European Directive, Industrial Emissions (Integrated Pollution Prevention and Control). 2010.
- [23] Khan M. M., D Pradhan., Sohn Y. Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis. *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*. 2017. pp. 19–40.
- [24] Demeestere K., Dewulf J., Van Langenhove H. Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2007. 37(6), pp. 489–538.
- [25] Zhao J., Yang X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review. *Building and Environment*. 2003. 38(5), pp. 645–654.
- [26] NASA Science. UV light. Dostupno na: https://science.nasa.gov/ems/10_ultravioletwaves. Datum pristupa: 11.07.2020.
- [27] Britannica. Electromagnetic spectrum. Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/ultraviolet-radiation>. Datum pristupa: 11.07.2020.
- [28] Li X., Yu J., Jaroniec M. Hierarchical photocatalysts. *Chemical Society Reviews*. 2016. 45(9), pp. 2603–2636.

- [29] P. Wang et al. Highly Efficient Visible-Light Plasmonic Photocatalyst Ag @ AgBr. Chemistry – A European Journal. 2009. 15(8), pp. 1821–1824.
- [30] K. G. M. Laurier et al. Iron (III) -Based Metal-Organic Frameworks as Visible Light Photocatalysts. Journal of the American Chemical Society. 2013. 135(39).
- [31] Ani I. J., Akpan U. G., Olutoye M. A., Hameed B. H. Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO₂- and ZnO-based photocatalysts: Recent development. Journal of Cleaner Production. 2018. 205, pp. 930–954.
- [32] Xu M., Yang J., Sun C., Liu L., Cui Y., Liang B. Performance enhancement strategies of Bi-based photocatalysts: A review on recent progress. Chemical Engineering Journal. 2020. 389(Listopad 2019).
- [33] C. Prasad et al. An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications. Journal of Molecular Liquids. 2020. 297.
- [34] Khalid N. R., Majid A., Tahir M. B., Niaz N. A., Khalid S. Carbonaceous-TiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review. Ceramics International. 2017. 43(17).
- [35] Z. Yin et al. Photodegradation mechanism and genetic toxicity of bezafibrate by Pd/g-C₃N₄ catalysts under simulated solar light irradiation: The role of active species. Chemical Engineering Journal. 2020. 379.
- [36] H. il Kim, Kim K., Park S., Kim W., Kim S., Kim J. Titanium dioxide surface modified with both palladium and fluoride as an efficient photocatalyst for the degradation of urea. Separation and Purification Technology. 2019. 209, pp. 580–587.

- [37] Nguyen C. H., Fu C. C., Juang R. S. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. *Journal of Cleaner Production*. 2018. 202, pp. 413–427.
- [38] Woan K., Pyrgiotakis G., Sigmund W. Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO₂ Composites. *Advanced Materials*. 2009. 21(21).
- [39] I. Ficko. Mogućnosti zbrinjavanja ostataka plastične ambalaže nakon obrade vakuumskom pirolizom. Diplomski rad. Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu. 2019.
- [40] S. Matić. Mogućnost obrade odvojeno sakupljene plastične ambalaže vakuumskom pirolizom. Diplomski rad. Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu. 2019.
- [41] Nanowerk. Carbon nanotubes - what they are, how they are made, what they are used for. Dostupno na: https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_22.php. Datum pristupa: 01.08.2020.
- [42] A. Eatemadi et al. Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters*. 2014. 9(1), pp. 1–13.
- [43] Maksimova N. I., Krivoruchko O. P., Chuvilin A. L., Plyasova L. M. Preparation of nanoscale thin-walled carbon tubules from a polyethylene precursor. *Carbon*. 1999. 37(10), pp. 1657–1661.
- [44] Chung Y. H., Jou S. Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene. *Materials Chemistry and Physics*. 2005. 92(1), pp. 256–259.
- [45] Bazargan A., McKay G. A review - Synthesis of carbon nanotubes from plastic wastes. *Chemical Engineering Journal*. 2012. 195–196, pp. 377–391.

- [46] Patent broj: WO2020/036532A1. Process and apparatus for synthesizing multiwall carbon nanotubes from high molecular polymeric wastes. Dostupan na: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/069525598/publication/WO2020036532A1?q=process%20AND%20apparatus%20for%20synthesizing%20multiwall>. Datum pristupa: 04.08.2020.
- [47] Patent broj: CN104787747A. Method for preparing multiwalled carbon nanotube through microwave enhanced fast pyrolysis of biomass and/or carbonaceous organic waste. Dostupan na: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/069525598/publication/WO2020036532A1?q=process%20AND%20apparatus%20for%20synthesizing%20multiwall>. Datum pristupa: 04.08.2020.
- [48] N. A. Kiselev et al. Carbon nanotubes from polyethylene precursors: Structure and structural changes caused by thermal and chemical treatment revealed by HREM. Carbon. 1998. 36(7–8), pp. 1149–1157.
- [49] Jiang Z., Song R., Bi W., Lu J., Tang T. Polypropylene as a carbon source for the synthesis of multi-walled carbon nanotubes via catalytic combustion. Carbon. 2007. 45(2), pp. 449–458.
- [50] Pol V. G., Thiagarajan P. Remediating plastic waste into carbon nanotubes. Journal of Environmental Monitoring. 2010. 12(2), pp. 455–459.
- [51] Zhuo C., Hall B., Richter H., Levendis Y. Synthesis of carbon nanotubes by sequential pyrolysis and combustion of polyethylene. Carbon. 2010. 48(14).
- [52] Omnexus. PET: A Comprehensive Review. Dostupno na: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-terephthalate-pet-plastic>. Datum pristupa: 30.07.2020.

- [53] Grčić I., Papić S., Brnardić I. Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films: Kinetic and Efficiency Study. International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2018. 16(1).

POPIS SLIKA

SLIKA 1 PRIMJERI ONEČIŠĆENJA ZRAKA, VODE I TLA. [6]	3
SLIKA 2 STRUKTURNA FORMULA IMIDAKLOPRIDA [16]	7
SLIKA 3 STRUKTURNA FORMULA METILEN BLUE [19].....	9
SLIKA 4 RAZLIČITI TIP MATERIJALA. [1]	10
SLIKA 5 SHEMATSKI PRIKAZ „MODELA VRPCE“. (1 – FOTOINDUCIRANO STVARANJE PARA ELEKTRON-ŠUPLJINA; 2 – MIGRACIJA NABOJA NA POVRŠINU; 3 – REDOKS REAKCIJE; 4 – REKOMBINACIJA). [24]	12
SLIKA 6 ELEKTROMAGNETSKI SPEKTAR. [27].....	13
SLIKA 7 NAČINI MODIFIKACIJE POLUVODIČA (A - LOKALIZIRANO STANJE IZNAD VALENTNE VRPCE; B - POLUVODIČ S MANJOM E_g ; C - LOKALIZIRANO STANJE ISPOD VODLJIVE VRPCE; D - MODIFIKACIJA POVRŠINE). [1]	14
SLIKA 8 MOGUĆA PRIMJENA ODREĐENIH FOTOKATALIZATORA [28]	16
SLIKA 9 DVIJE RAZLIČITE KONFIGURACIJE CNT - TiO_2 NANOKOMPOZITA. A) NUKLEACIJA ČESTICA NA POVRŠINI CNT-A. B) PRIKAZ ČESTICA PRI VELIKOM POVEĆANJU (10NM). C) POTPUNO PREMAZIVANJE KAO SLOJ NA POVRŠINI CNT-A. [38]	20
SLIKA 10 SHEMATSKI PRIKAZ RASTA CNT-A NA: (A) - ČESTICAMA KATALIZATORA TIJEKOM CVD PROCESA; (B) - KOBALT-VOLFRAM KATALIZATORU). [41]	23
SLIKA 11 STRUKTURNA FORMULA POLIETILEN TEREFTALATA [52]	26
SLIKA 12 VAKUUMSKA PEĆ (B) SA SUSTAVOM ODVODNJE PLINOVA (A).	28
SLIKA 13 ODVAGNUTI UZORCI PET-A. (A,B – PRIJE PIROLIZE; C – NAKON PIROLIZE).	29
SLIKA 14 SHEMATSKI PRIKAZ HIBRIDNOG REAKTORA (1 – PERISTALTIČKA PUMPA; 2 – HIBRIDNI REAKTOR; 3 – IMOBILIZIRANI FOTOKATALIZATOR; 4 – LABORATORIJSKA ČAŠA ZA RECIRKULACIJU I UZIMANJE UZORAKA MODELNOG ONEČIŠĆIVAČA; 5 – REFLEKTIRAJUĆE KONKAVNO ZRCALO; 6 – STALAK ZA HIBRIDNI REAKTOR; 7 – PRIRODNI IZVOR UV-VIS ZRAČENJA). ..	31
SLIKA 15 SPEKTROFOTOMETAR OCEAN OPTICS.....	32
SLIKA 16 FTIR SPEKTAR PET UZORAKA NAKON DJELOMIČNE OBRADJE PROCESOM VAKUUMSKE PIROLIZE (PET_1) I VAKUUMSKE PIROLIZE PET-A (PET_2 I PET_3).....	34
SLIKA 17 FTIR SPEKTAR U RASPONU OD $1600 - 500\text{ cm}^{-1}$ ZA PET UZORKE NAKON DJELOMIČNE OBRADJE PROCESOM VAKUUMSKE PIROLIZE (PET_1) I VAKUUMSKE PIROLIZE (PET_2 I PET_3)	35
SLIKA 18 SEM SNIMCI ZA PET UZORKE NAKON DJELOMIČNE OBRADJE PROCESOM VAKUUMSKE PIROLIZE (PET_1) I VAKUUMSKE PIROLIZE (PET_2 I PET_3) S ODGOVARAJUĆIM UVEĆANJIMA	36
SLIKA 19 FTIR SPEKTAR NOSAČA FOTOKATALIZATORA BEZ I S FOTOKATALIZATOROM $TiO_2@CNT$ U USPOREDBI S UZORCIMA FOTOKATALIZATORA $TiO_2@CNT$ NAKON FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE IMIDAKLOPRIDA ($TiO_2@CNT+IMI$) I METILEN BLUE ($TiO_2@CNT+MB$)	38
SLIKA 20 FTIR SPEKTAR NOSAČA FOTOKATALIZATORA BEZ I S FOTOKATALIZATOROM $TiO_2@Pd/C$ U USPOREDBI S UZORCIMA FOTOKATALIZATORA $TiO_2@Pd/C$ NAKON FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE IMIDAKLOPRIDA ($TiO_2@Pd/C+IMI$) I METILEN BLUE ($TiO_2@Pd/C+MB$)	39

SLIKA 21 PRIKAZ KONSTANTI BRZINE REAKCIJE FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE METILEN BLUE ODREĐENO PREMA KINETICI PSEUDO-PRVOG REDA.....	40
SLIKA 22 PRIKAZ KONSTANTI FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE IMIDAKLOPRIDA ODREĐENO PREMA KINETICI PSEUDO-PRVOG REDA.....	41
SLIKA 23 FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA METILEN BLUE NA SUNČEVU ZRAČENJU S FOTOKATALIZATORIMA TiO_2 (NARANČASTA), $\text{TiO}_2\text{@Pd/C}$ (PLAVA), $\text{TiO}_2\text{@CNT}$ (ZELENA) U ODNOSU NA ADSORPCIJU U MRAKU NA TiO_2 (CRTKANA LINIJA)	42
SLIKA 24 FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA IMIDAKLOPRIDA NA SUNČEVU ZRAČENJU S FOTOKATALIZATORIMA TiO_2 (NARANČASTA), $\text{TiO}_2\text{@Pd/C}$ (PLAVA), $\text{TiO}_2\text{@CNT}$ (ZELENA) U ODNOSU NA ADSORPCIJU U MRAKU NA TiO_2 (CRTKANA LINIJA)	43

POPIS TABLICA

TABLICA 1 GLAVNI IZVORI MIKROONEČIŠĆIVALA U VODAMA [8]	4
TABLICA 2 „PRAZNE ŠUPLJINE“ ODREĐENIH POLUVODIČA [1]	11
TABLICA 3 FOTOKATALITIČKA SVOJSTVA CNT/TiO ₂ U USPOREDBI S ČISTIM TiO ₂ . [38]	19
TABLICA 4 PROGRAM RADA VAKUUMSKE PEĆI.	29
TABLICA 5 REZULTATI EDS ANALIZE	37
TABLICA 6 MASE UZORAKA PRIJE I NAKON VAKUUMSKE PIROLIZE.	37
TABLICA 7 PRIKAZ KONSTANTI BRZINE REAKCIJE FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE IMIDAKLOPRIDA I METILEN BLUE ODREĐENO PREMA KINETICI PSEUDO-PRVOG REDA	39

POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$	– nanokompozit srebrovog fosfata s titan dioksidom
AOP	– od eng. – „ <i>Advanced Oxidation Processes</i> ”; Napredni oksidacijski procesi
Ar	– argon
Bi^{3+}	– bizmut (III) ion
$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	– bizmut (III) karbonat
Bi_2O_3	– bizmutov (III) oksid
BiO_3^-	– anion bizmutovog oksida
BiVO_4	– bizmut vanadat
Br	– brom
CB	– od eng. – “ <i>Conductive Band</i> ”; Vodljiva vrpca
CdS	– kadmijev sulfid
CFC_s	– od eng. – “ <i>Chlorofluorocarbons</i> ”; Klorofluorougljikovodici
CdO	– kadmijev oksid
CdS/TiO_2	– nanokompozit kadmijevog sulfata s titan dioksidom
CH_4	– metan
CNT	– od eng. – “ <i>Carbon Nanotubes</i> ”; Ugljikove nanocjevčice
$\text{CNT}-\text{TiO}_2$	– nanokompozitni sustav ugljikovih nanocjevčica s titan dioksidom
cm^{-1}	– centimetar na minus prvu
Co	– kobalt
CO	– ugljikov monoksid
CO_2	– ugljikov dioksid
Cr	– krom
CVD	– od eng. – “ <i>Chemical Vapor Deposition</i> ”; Kemijsko taloženje para
DAD	– od eng. – “ <i>Diode Array Detector</i> ”; Detektor s nizom dioda
DDT	– od eng. – “ <i>Dichlorodiphenyltrichloroethane</i> ”; Diklorodifeniltrikloroetan
e^-	– elektron
E_g	– od eng. – “ <i>Energy of Band Gap</i> ”; Prazna šupljina/Razlika energija među vrpčama
EDS	– od eng. – „ <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> ”; Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija
eV	– elektronvolt
Fe	– željezo
Fe_2O_3	– željezov (III) oksid
Fe_3O_4	– magnetit
FTIR	– od eng. – “ <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> ”; Fourierova transformacija infracrvenog spektra
$\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$	– grafitni ugljični nitrid
GO	– grafen oksid
h^+	– šupljina pozitivnog naboja

H ₂	– dušik
HDPE	– od eng. – “ <i>High Density Polyethylene</i> ”; Polietilen visoke gustoće
He	– helij
H ₂ O	– voda
H ₂ O ₂	– vodikov peroksid
HPLC	– od eng. – “ <i>High Performance Liquid Chromatography</i> ”; Visoko tekućinska kromatografija
hν	– Zračenje fotonima/Svjetlosno zračenje
I	– jod
IMI	– imidaklopid
IUPAC	– od eng. – “ <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ”
kHz	– kiloherc
kPa	– kilopaskal
LDPE	– od eng. – “ <i>Low Density Polyethylene</i> ”; Polietilen niske gustoće
m ² g ⁻¹	– metar kvadratni po gramu
MDK	– maksimalno dopuštena koncentracija
MB	– od eng. – “ <i>Methylene Blue</i> ”; Metilen blue
MnO ₂	– manganov dioksid
MoS ₂	– molibdenov disulfid
mW	– milivat
MWCNT	– od eng. – “ <i>Multi-wall Carbon Nanotube</i> ”; Višeslojne ugljikove nanocjevčice
N	– dušik
Ni	– nikal
NH ₃	– amonijak
NHE	– od eng. – “ <i>Normal Hydrogen Electrode</i> ”; Standardna vodikova elektroda
nm	– nanometar
NO _x	– dušikovi oksidi
NO	– dušikov monoksid
NO ₂	– dušikov dioksid
O ₃	– ozon
P	– fosfor
PCB	– od eng. – “ <i>Polychlorinated biphenyl</i> ”; Poliklorirani bifenili
Pd/C	– paladij na ugljiku
PE	– polietilen
PET	– od eng. – “ <i>Polyethylene Terephthalate</i> ”; polietilen tereftalat
pH	– koncentracija vodikovih iona
PM	– od eng. – “ <i>Particulate matter</i> ”; Čvrste čestice
PP	– polipropilen
ppm	– od eng. – “ <i>Parts per Million</i> ”; Dijelova na milijun
PS	– polistiren
S	– sumpor

SEM	– od eng. – “ <i>Scanning Electron Microscopy</i> ”; Skenirajuća elektronska mikroskopija
SiO ₂	– silicijev dioksid
SnO ₂	– kositarov dioksid
SO ₂	– sumporov dioksid
SWCNT	– od eng. – “ <i>Single-wall Carbon Nanotube</i> ”; Jednoslojne ugljikove nanocjevčice
TEOS	– od eng. – “ <i>Tetraethoxysilane</i> ”; Tetraetoksisilan
TiO ₂	– titanov dioksid
TiO ₂ @CNT	– nanokompozit titan dioksida s ugljikovim nanocjevčicama
TiO ₂ @Pd/C	– nanokompozit titan dioksida s paladijem i ugljikom
TiOSO ₄	– titanov oksisulfat
UV	– od eng. – “ <i>Ultraviolet</i> ”; Ultraljubičasto zračenje
VB	– od eng. – “ <i>Valence Band</i> ”; Valentna vrpca
VIS	– od eng. – “ <i>Visible</i> ”; Vidljivi dio elektromagnetskog zračenja
VOC	– od eng. – „ <i>Volatile Organic Compounds</i> ”; Hlapivi organski spojevi
Zn	– cink
ZnO	– cinkov oksid
ZnS	– cinkov sulfid
W	– volfram
WO ₃	– volfram (VI) oksid
XPS	– od eng. – “ <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> ”; X-ray fotoelektron spektroskopija
·OH	– od eng. – “ <i>Hydroxyl Radical</i> ”; Hidroksilni radikali
ε _{MB}	– koeficijent prigušenja
μgL ⁻¹	– mikrogram po litri
ngL ⁻¹	– nanogram po litri
mg/L	– miligram po litri