Sol-gel sinteza nanokompozita na bazi titanijevog oksida-cerijevog oksida

Briševac, Debora

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:845166

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Debora Briševac

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Student:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković, dipl. ing. Debora Briševac

Zagreb, 2020.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Ovom prilikom željela bih zahvaliti mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na pomoći i savjetima tijekom pisanja rada.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Vilku Mandiću s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, na mjerenjima i objašnjenjima toplinske analize (DSC/TG) i XRD analize. Hvala dr. sc. Suzani Šegota s Instituta „Ruđer Bošković“ na susretljivosti i mjerenjima na mikroskopu atomske sile (AFM).

Debora Briševac

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE
Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa: 602 - 04 / 20 - 6 / 3	
Ur. broj: 15 - 1703 - 20 -	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **DEBORA BRIŠEVAC** Mat. br.: 0035202884

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Sol-gel sinteza nanokompozita na bazi titanijevog oksida-cerijevog oksida**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Sol-gel synthesis of nanocomposites based on titania-ceria**

Opis zadatka:

Sol-gel proces je inovativna i univerzalna tehnologija kojom je moguće proizvesti široki spektar novih nanomaterijala te već postojeće oplemeniti novim svojstvima. Sol-gel nanokompoziti na bazi titanijevog oksida-cerijevog oksida imaju primjenu u naprednim oksidacijskim procesima (AOP, eng. advanced oxidation processes) za fotokatalitičku razgradnju organskih tvari u vodi.

U radu je potrebno:
1. Pripraviti sol (koloidnu otopinu) titanijevog oksida s različitim masenim udjelom cerijevog oksida.
2. Za pripravu sola kao prekursor koristi titanijev izopropoksid i cerijev nitrat, propanol kao otapalo, acetilaceton za peptizaciju uz određenu količinu vode za hidrolizu i dodatak nitratne kiseline kao katalizator.
3. Nakon geliranja sušiti amorfne gelove pri 100 °C, potom toplinski obraditi pri 450 °C.
4. Provesti karakterizaciju sol-gel nanokompozita na bazi titanijevog oksida-cerijevog oksida pogodnim analitičkim tehnikama: rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i toplinskom analizom (termogravimetrijska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija).
5. Ispitati fotokatalitičko djelovanje dobivenih sol-gel nanokompozita na bazi titanijevog oksida-cerijevog oksida za razgradnju farmaceutika ciprofloksacina.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:	Rok predaje rada:	Predviđeni datum obrane:
5. ožujka 2020.	7. svibnja 2020.	11. svibnja do 15. svibnja 2020.

Zadatak zadao:
prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Predsjednica Povjerenstva:
prof. dr. sc. Biserka Runje

SADRŽAJ

SADRŽAJ I
POPIS SLIKA II
POPIS TABLICA IV
POPIS OZNAKA V
POPIS KRATICA VI
SAŽETAK VII
SUMMARY VIII
1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 3
2.1. Sol-gel postupak 3
2.2. Nanomaterijali 6
2.3. Titanijev dioksid 8
2.3.1. TiO_2 kao fotokatalizator 9
2.3.2. Heterogena fotokataliza 9
2.3.3. Dopiranje 10
2.4. Utjecaj farmaceutika na okoliš 12
2.4.1. Ciprofloksacin 14
2.5. Rendgenska difrakcija 15
2.6. Metode toplinske analize 17
2.7. Mikroskopija atomskih sila 22
2.8. Literaturni pregled fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina 25
3. EKSPERIMENTALNI DIO 27
3.1. Priprava solova (koloidne otopine) 30
3.2. Nanošenje i toplinska obrada 31
3.3. Fotokatalitička razgradnja ciprofloksacina 32
4. REZULTATI I RASPRAVA 35
4.1. Rezultati rendgenske difrakcije prahova Ce-TiO_2 35
4.2. Rezultati simultane toplinske analize prahova Ce-TiO_2 37
4.3. Rezultati analize Ce-TiO_2 filmova mikroskopijom atomskih sila 38
4.4. Rezultati utjecaja udaljenosti Ce-TiO_2 filmova od izvora zračenja na fotokatalitičku razgradnju ciprofloksacina 40
5. ZAKLJUČAK 49
LITERATURA 51

POPIS SLIKA

Slika 1. Shema sol-gel postupka [14] 4
Slika 2. Shema postupka izlijevanja [12] 5
Slika 3. Metode dobivanja nanomaterijala [11] 7
Slika 4. Kristalna struktura (A) anatasa, (B) rutila i (C) brukita [19] 8
Slika 5. Shema fotokatalitičkog djelovanja TiO_2 [17] 10
Slika 6. Dijagram izvora i toka farmaceutika kroz okoliš [26] 12
Slika 7. Braggov zakon loma [32] 15
Slika 8. Dijagram parametara i metoda toplinske analize [34] 17
Slika 9. Shematski prikaz uređaja za TGA [38] 19
Slika 10. DSC ćelija koja radi na principu toplinskog toka [40] 20
Slika 11. Shematski prikaz uređaja za DTA analizu [42] 21
Slika 12. Usporedba prostorne razlučivosti metoda za karakterizaciju materijala [43] 22
Slika 13. Shematski prikaz rada AFM-a [44] 24
Slika 14. Dijagram tijeka priprave i ispitivanja sol-gel filmova 29
Slika 15. Homogenizacija sola na magnetnoj miješalici 30
Slika 16. Nanošenje sol-gela na supstrat metodom izlijevanja 31
Slika 17. Shematski prikaz ispitnog sustava [52] 34
Slika 18. Difraktogram praškastih uzoraka: TiO_2, 0,08% Ce-TiO_2, 0,40% Ce-TiO_2 i 0,80% Ce-TiO_2 35
Slika 19. Dijagram parametara i volumena jedinične ćelije TiO_2 te Ce-TiO_2 uzoraka: TiO_2, 0,08% Ce-TiO_2, 0,40% Ce-TiO_2, 0,80% Ce-TiO_2 36
Slika 20. DSC/TG krivulje za uzorke TiO_2 i 0,08% Ce-TiO_2 37
Slika 21. (A) 3-D AFM snimka površine (2 × 2 μm) uzorka TiO_2, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a 38
Slika 22. (A) 3-D AFM snimka površine (2 × 2 μm) uzorka 0,08% Ce-TiO_2, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a 39
Slika 23. (A) 3-D AFM snimka površine (2 × 2 μm) uzorka 0,40% Ce-TiO_2, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a 39
Slika 24. (A) 3-D AFM snimka površine (2 × 2 μm) uzorka 0,80% Ce-TiO_2, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a 39
Slika 25. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 0,08% Ce-TiO_2 filmom, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od (A) 200 mm i (B) 300 mm; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C 41
Slika 26. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 0,40% Ce-TiO_2 filmom, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od (A) 200 mm i (B) 300 mm; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C 42
Slika 27. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 0,80% Ce-TiO_2 filmom, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od (A) 200 mm i (B) 300 mm; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C 42
Slika 28. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) TiO_2 filmom, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od 200 mm; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C 43
Slika 29. UV/VIS spektri fotolitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP), na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od 200 mm; γ_0 (CIP) = 5 mg/ L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C 43

Slika 30. Promjena relativne apsorbancije ciprofloksacina (γ_0 = 5 mg/L) tijekom fotokatalitičke razgradnje pri temperaturi od 25 °C, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od (A) 200 mm i (B) 300 mm 45
Slika 31. Kinetika fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (γ_0 = 5 mg/L) Ce-TiO_2 filmovima pri temperaturi od 25 °C, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od (A) 200 mm i (B) 300 mm 46
Slika 32. Efikasnost uklanjanja ciprofloksacina (γ_0 = 5 mg/L) Ce-TiO_2 filmovima pri temperaturi od 25 °C, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od (A) 200 mm i (B) 300 mm..... 47

POPIS TABLICA

Tablica 1. Opći podaci o ciprofloksacinu [29] 14
Tablica 2. Vrijednosti veličine čestica i parametra hrapavosti nanostrukturiranih sol-gel filmova (srednja vrijednost ± eksperimentalno standardno odstupanje), na presjecima prikazanim na slikama 21-24 40
Tablica 3. Vrijednosti konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda (k'), vremena poluraspada ($t_{1/2}$), koeficijenta determinacije (R^2) fotolitičke razgradnje ciprofloksacina (γ_0 = 5 mg/L), pri temperaturi od 25 °C, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od 200 mm 44
Tablica 4. Vrijednosti konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda (k'), vremena poluraspada ($t_{1/2}$) , koeficijenta determinacije (R^2) razgradnje ciprofloksacina (γ_0 = 5 mg/L) Ce-TiO_2 filmovima, pri temperaturi od 25 °C te na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od 200 i 300 mm 48

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A		Apsorbancija
A/A_0		Relativna vrijednost apsorbancije
A_0		Početna apsorbancija
d	Å	Razmak između ravnina
E_g	eV	Energija energetskog procijepa
f	s^{-1}	Frekvencija zračenja
F	N	Sila
h	eV	Energija zračenja
$h\nu$	eV	Kvant zračenja
I	$Js^{-1}m^{-2}sr^{-1}Hz^{-1}$	Intenzitet zračenja
k	Nm^{-1}	Konstanta elastičnosti
k'	min^{-1}	Konstanta brzine
K_α		Karakteristično zračenje
l	mm	Udaljenost izvora zračenja od uzoraka
m	kg	Masa
mol	mol	Količina tvari
M_r		Relativna molekulska masa
n		Stupanj difrakcije
R^2		Koeficijent determinacije
t	s	Vrijeme
$t_{1/2}$	min	Vrijeme poluraspada
V	$Å^3$	Volumen jedinične ćelije
w	%	Maseni udio
x	m	Pomak nosača
ε	m^2mol^{-1}	Molarni apsorpcijski koeficijent
ϑ	°C	Temperatura
γ	g/L	Koncentracija tvari
λ	nm	Valna duljina
θ	°	Braggov kut

POPIS KRATICA

AFM	mikroskopija atomskih sila (eng. *atomic force microscopy*)
AOP	napredni oksidacijski postupci (eng. *advanced oxidation processes*)
BSE	unazad raspršeni elektron (eng. *backscattered electron*)
CB	vodljiva vrpca (eng. *conductive band*)
CIP	ciprofloksacin (eng. *ciprofloxacin*)
CVD	postupak kemijskog prevlačenja (eng. *chemical vapor deposition*)
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. *differential scanning calorimetry*)
DTA	diferencijalna toplinska analiza (eng. *differential thermal analysis*)
e^-	elektron u vodljivoj vrpci
h^+	šupljina u valentnoj vrpci
PVD	postupak fizikalnog prevlačenja (eng. *physical vapor deposition*)
SE	sekundarni elektron
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. *scanning electron microscopy*)
TEM	transmisijski elektronski mikroskop (eng. *transmission electron microscope*)
TGA	termogravimetrijska analiza (eng. *thermogravimetric analysis*)
TiO_2	titanijev dioksid
TOC	ukupni organski ugljik (eng. *total organic carbon*)
UV	ultraljubičasto zračenje (eng. *ultraviolet*)
VB	valentna vrpca (eng. *valence band*)
VIS	vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja (eng. *visible spectral region*)
XRD	rendgenska difrakcija (eng. *X-ray diffraction*)

SAŽETAK

U radu je opisan postupak priprave Ce-TiO_2 fotokatalizatora sa sljedećim udjelima Ce: 0,08%, 0,40%, 0,80%. Za pripravu solova korišteni su: titanijev izopropoksid te cerijev (III) nitrat heksahidrat kao prekursor, 2-propanol kao otapalo, acetilaceton za kompleksiranje, destilirana voda za hidrolizu te nitratna kiselina kao katalizator. Ce-TiO_2 sol nanesena je na borosilikatna stakalca postupkom izlijevanja, nakon čega je slijedilo sušenje pri 100 °C, 1 h te toplinska obrada pri 450 °C, brzinom zagrijavanja od 3 °C/min, 2 h. Na dobivenim filmovima provedeno je ispitivanje fotokatalitičke razgradnje antibiotika ciprofloksacina (CIP) tijekom 120 min pri zračenju sličnom Sunčevom. Cilj ovog rada je određivanje utjecaja udaljenosti izvora zračenja od fotokatalizatora na fotokatalitičku aktivnost Ce-TiO_2 filmova pri razgradnji antibiotika ciprofloksacina (CIP).

Mikroskopijom atomskih sila (AFM) određena je morfologija površine filmova i parametri hrapavosti. Simultanom toplinskom analizom DSC/TG dobiveni su podaci o gubitku mase pri zagrijavanju uzoraka od sobne temperature do 450 °C, ali i podaci o egzotermnim i endotermnim reakcijama u istom rasponu temperatura. Rendgenskom difrakcijom (XRD) određen je fazni sastav te parametri i volumeni jedinične ćelije uzoraka.

Fotokatalitičkim ispitivanjima utvrđeno je da smanjenjem udaljenosti umjetnog izvora zračenja od fotokatalizatora dolazi do ubrzanja fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina primjenom Ce-TiO_2 filmova. Eksperimentalni rezultati pokazuju da TiO_2 fotokatalizator dopiran s 0,80% Ce pokazuje najveću brzinu razgradnje ciprofloksacina primjenom zračenja sličnog Sunčevom.

Ključne riječi: *Ce-TiO_2, ciprofloksacin, fotokataliza, karakterizacija, zračenje slično Sunčevom*

SUMMARY

The paper describes the sol-gel process of a Ce-doped TiO_2 photocatalyst preparation with the following amount of added Ce: 0.08 wt. %, 0.40 wt. %, 0.80 wt. %. Titanium isopropoxide and cerium (III) nitrate hexahydrate as a precursor, 2-propanol as a solvent, acetylacetone for complexation, distilled water for hydrolysis, and nitric acid as a catalyst were used for the preparation of the sols. The Ce-TiO_2 sol was deposited on borosilicate glass samples using a flow coating method. The samples were dried at 100 °C for 1 hrs and heat-treated at 450 °C for 2 hrs at a heating rate of 3 °C/min. The photocatalytic activity of Ce-TiO_2 films for 120 min under solar radiation was investigated. The aim of this work is the investigation of the influence of the radiation source distance on the photocatalytic activity of the Ce-TiO_2 film for ciprofloxacin (CIP) degradation.

Atomic force microscopy (AFM) was used to determine surface morphology and roughness parameters of the films. The weight loss, as well as exothermic and endothermic reactions during the thermal treatment, were obtained by thermal analysis, including thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (DSC/TG). The phase composition and parameters and volumes of the unit cells were determined by X-ray diffraction (XRD).

Photocatalytic studies showed that by decreasing the distance of the radiation source from the samples, the rate of photocatalytic degradation of ciprofloxacin increases. Experimental results show that 0.80 wt. % Ce-TiO_2 photocatalyst has the highest speed rate of degradation of ciprofloxacin using solar radiation.

Keywords: *Ce-TiO_2, ciprofloxacin, characterization photocatalysis, solar radiation*

1. UVOD

Današnje moderno društvo stvara i ispušta u okoliš brojne toksične otpadne komponente iz mnogih izvora, kao što su kućanstvo i industrija. Trenutno na svijetu ima više od 30 tisuća komercijalno dostupnih sintetičkih kemikalija za koje se ne zna mnogo o njihovom nastanku i djelovanju na okoliš [1]. U posljednjih par desetljeća intenzivno se proučavaju napredni oksidacijski procesi (eng. *AOPs – Advanced Oxidation Processes*), za uklanjanje štetnih komponenti prisutnih u raznim okolišnim medijima. AOP-i se dijele na UV/H_2O_2, ozonizaciju, γ-radiolizu, sonolizu, elektrokemijsku oksidaciju i fotokatalizu [2]. AOP-i se smatraju alternativom konvencionalnim metodama tretiranja vode i zraka jer se temelje na proizvodnji hidroksilnih radikala ($OH^{\bullet}$) koji su snažni oksidirajući agensi za razgradnju organskih zagađivala i pretvaranje u manje štetne supstance [3].

Najveću pozornost kod AOP-a pridobila je heterogena fotokataliza. Proces se najčešće koristi za obradu otpadnih voda [4-6] i onečišćenog zraka, ali studije se bave i njezinim potencijalom za primjenu u medicini i pretvorbi energije [7]. Fotokatalitički procesi, kao što je fotosinteza, poznati su još od prapovijesti, ali sam pojam „fotokataliza“ uveden je tek 1930-ih godina. Fotokataliza je obećavajući i ekološki prihvatljiv proces kod kojega dolazi do pretvorbe sunčeve energije u kemijsku energiju ili kemijskih pretvorbi najčešće uz pomoć nanostrukturiranih metalnih oksida [8]. Pojam fotokatalizator danas se odnosi na tvar koja nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju, sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti [9]. Najčešći fotokatalizatori na kojima se provode istraživanja su titanijev dioksid, cinkov oksid, cerijev dioksid te kositrov oksid, zbog svog potencijala za fotokatalitičku razgradnju organskih zagađivala [8].

Prvi fotokatalitički proces opisali su Fujishima i Honda u svom radu „*Elektrokemijska fotoliza vode na poluvodičkoj elektrodi*“, gdje su koristili TiO_2 kao fotokatalizator. TiO_2 je jedan od najučinkovitijih fotokatalizatora zbog svoje oksidacijske snage, stabilnosti na svjetlu, niske cijene i netoksičnosti [8-10]. TiO_2 posjeduje fotokatalitičko djelovanje samo pri UV zračenju valnih duljina do 400 nm, a kako bi se njegovo fotokatalitičko djelovanje proširilo i na vidljivi spektar te omogućila razgradnja zagađivala i štetnih komponenti u vanjskim uvjetima, potrebno ga je modificirati [2, 8].

TiO_2 je moguće sintetizirati raznim tehnikama, a trenutno najvažnija kemijska tehnika za sintezu je sol-gel proces. Površina TiO_2 može se modificirati depozicijom plemenitih metala, metalnih oksida, hibridima različitih nanomaterijala, površinskim adsorbantima (anorganski anioni, surfaktanti, polimeri), binarnim kompozitima, dopiranjem/kodopiranjem metalima i nemetalima i sl. [2].

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Sol-gel postupak

Sol-gel metoda je široko primjenjivana metoda sinteze homogenih stakala i keramičkih materijala iz tekuće faze. Proces se sastoji od pripreme sola, tj. koloidne suspenzije finih čestica koje su dispergirane u kapljevini [Slika 1]. Koloidna suspenzija sastoji se od čestica veličine 1-1000 nm.

Reakcije pri nastajanju sol-gela dijele se na:

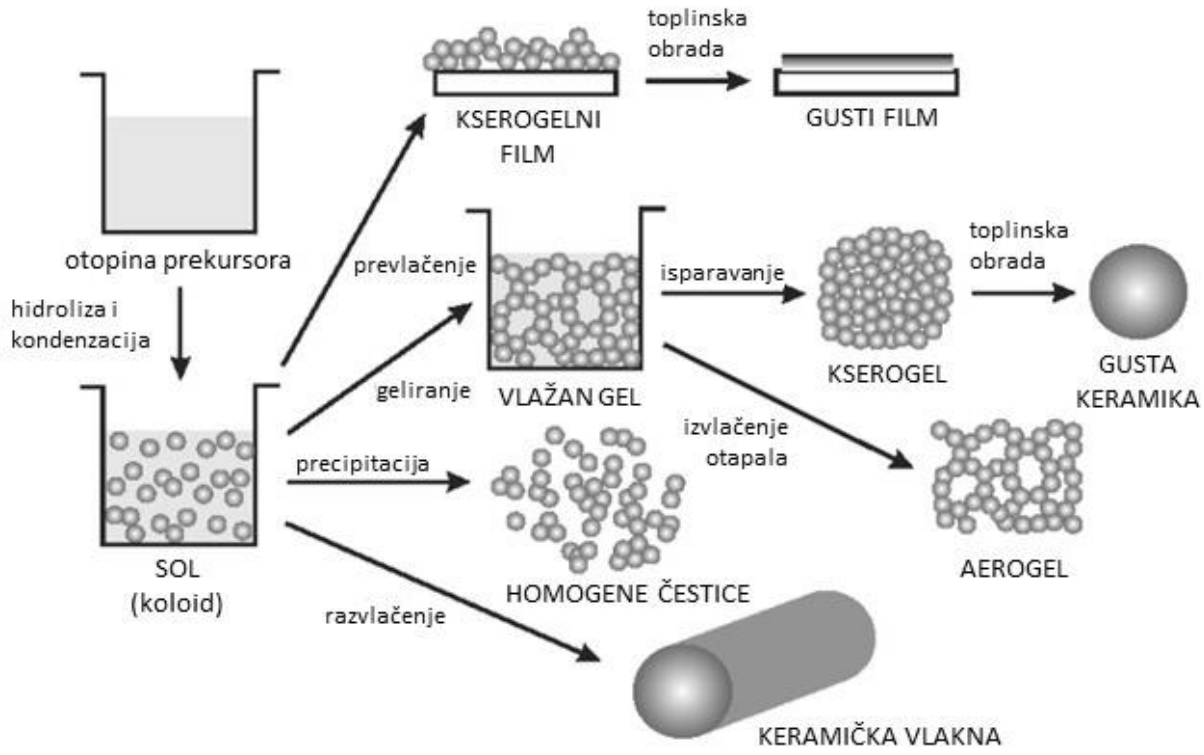
- hidrolizu
- kondenzaciju alkohola te
- kondenzaciju vode.

Prekursori su polazi materijali za sintezu koloida, a najčešće se koriste anorganske metalne soli ili metalni alkoksidi. Prekursori se u postupku otapaju u organskim otapalima (uglavnom alkoholu) te im se dodaje voda kako bi se potakle reakcije. Sol može prijeći u gel, disperziju kapljevitih faza u krutini, reakcijama hidrolize (isparavanjem) te kondenzacijom alkohola. Ostali koraci u procesu su sušenje te toplinska obrada (kalcinacija). Primjenom visoke temperature, iz gela izlaze hlapive komponente (npr. voda i alkohol) te dolazi do stvaranja gustih filmova na supstratima ili naknadnim mljevenjem, prahova.

Sol-gel procesom mogu se proizvesti keramički materijali različitih oblika, od prašaka, filmova i prevlaka, vlakana, mikroporoznih anorganskih membrana, poroznih aerogelova, monolitne keramike i sl.

Prednosti sol-gel postupka su niska cijena i jednostavnost, niže temperature nukleacije i kristalizacije, modeliranje strukture i fizičkih svojstava, ekološka prihvatljivost, veća čistoća proizvoda te mogućnost izrade materijala u raznim oblicima.

Nedostaci postupka su visoka cijena prekursora, primjena samo na oksidnim i polimernim materijalima, velika reaktivnost prekursora te teže postizanje homogenosti kod sinteze više komponenata [11-13].



Slika 1. Shema sol-gel postupka [14]

Nakon priprave sola slijedi postupak nanošenja na površinu supstrata. Sol se može nanijeti na različite vrste supstrata, koji mogu biti neprozirni ili prozirni, npr. staklo, silika gel, metal, keramika, polimeri, vlakna, aktivni ugljik, celuloza i sl. Staklo, a najčešće borosilikatno staklo, koristi se zbog sposobnosti podnošenja visokih temperatura kalcinacije te visoke prozirnosti. Staklo se koristi u raznim oblicima - staklenim plohama, zidovima reaktora, u obliku kuglica, diskova, cijevi i prstenova. Oblik se bira s obzirom na tip reaktora pri fotokatalitičkom procesu. Prednosti imobilizacije primjenom sol-gel postupka na staklo su ekonomska prihvatljivost, jednostavnost, bolja stabilnost sloja, jača adhezija i poboljšana fotokatalitička aktivnost [15].

Negativne strane postupka su naknadni proces kalcinacije, mogućnost neravnomjerne distribucije veličina čestica, utjecaj temperature na supstrat te odljepljivanje slojeva ili pretanki slojevi zbog neadekvatne viskoznosti sola [3].

Pravilnim nanošenjem filma na supstrat, moraju se zadovoljiti sljedeći uvjeti [3]:

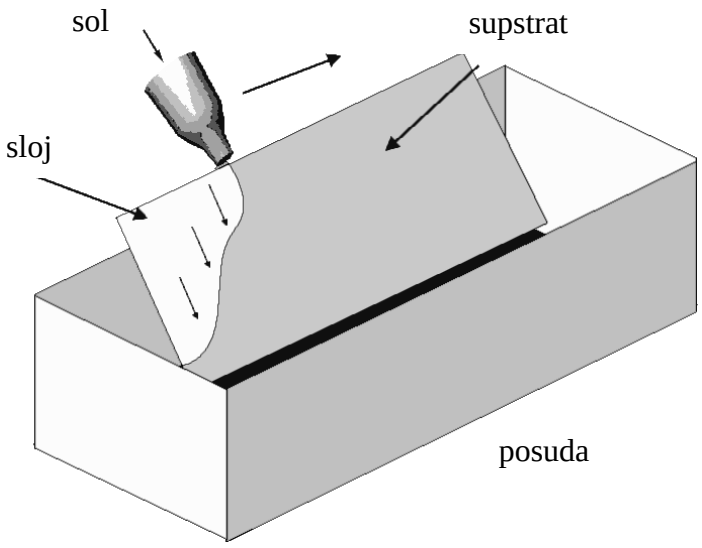
- jaka adhezija između katalizatora i podloge
- ne smije doći do smanjenja katalitičke reaktivnosti pri procesu sjedinjavanja
- postizanje visoke specifične površine
- jak adsorpcijski afinitet prema onečišćivačima.

Postupci prevlačenja sol-gel postupkom dijele se na [13]:

- uranjanje (eng. *dip coating*)
- naštrcavanje (eng. *spray coating*)
- izlijevanje (eng. *flow coating*)
- rotiranje (eng. *spin coating*)
- kapilarno prevlačenje (eng. *capillary coating*)
- valjanje (eng. *roll coating*)
- tiskanje (eng. *printing coating*)
- kemijsko prevlačenje (eng. *chemical coating*).

Metoda izlijevanja

Sol se u ovom postupku izlijeva po površini supstrata koji je pod kutom [Slika 2]. Debljina sloja koju je moguće dobiti ovisi o kutu, viskoznosti prevlake te brzini isparavanja komponenti sola [12, 13].



Slika 2. Shema postupka izlijevanja [12]

2.2. Nanomaterijali

Nanočestice su čvrste čestice veličine 1-100 nm, koje mogu biti monokristalne ili polikristalne te kristalične ili amorfne. Nanomaterijali su statični objekti poput nanočestica koji imaju jednu ili više dimenzija u području nanometarskih veličina, a čija su svojstva (različita od makro objekata od istog materijala) posljedica njihove male veličine. Nanomaterijalima se, također, smatraju i materijali koji su nanostrukturirani. Pojam nanostrukturirani materijal odnosi se na materijale koji se sastoje od elemenata s jednom ili više dimenzija na nanometarskoj skali [11, 16].

Nanostrukturirani materijali pokazuju različita svojstva u odnosu na makro čestice iste tvari.

Neke od najvažnijih razlika su sljedeće:

1) različita elektronska struktura
2) za opis modela koristi se kvantno mehanički model (umjesto klasičnog mehaničkog)
3) znatno veći omjer površine i volumena (učestalije granice zrna, tj. granice faza)
4) gibanje među česticama je nasumično, a na čestice ne djeluju gravitacijske sile već elektromagnetske
5) kemijska struktura nanomaterijala može se razlikovati od makromaterijala.

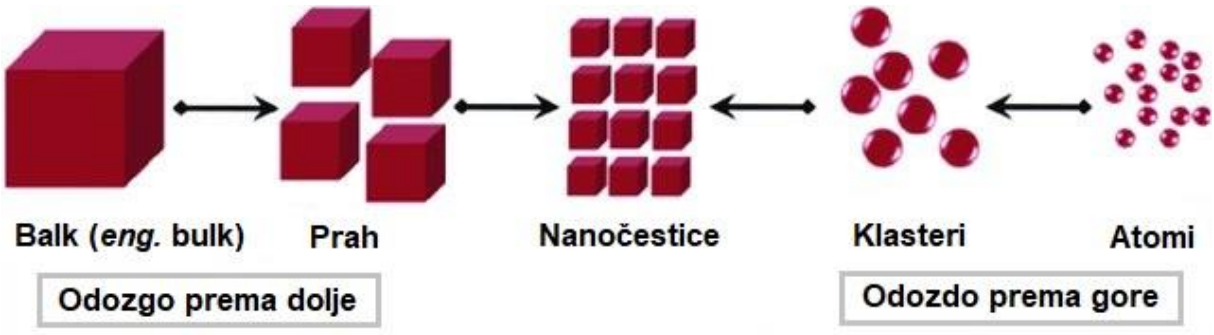
Nanomaterijali se mogu podijeliti na temelju više osnova, npr. veličine, morfologije (oblika i strukture), porijekla te kemijskog sastava.

S obzirom na veličinu i morfologiju dijele se na:

a) nuldimenzijske (0D) – sve dimenzije manje su od 100 nm,
b) jednodimenzijske (1D) – bar jedna dimenzija veća je od 100 nm,
c) dvodimenzijske (2D) – dvije dimenzije nisu nanoveličine, u obliku su ploče (nanofilmovi, nanoslojevi i nanoprevlake),
d) trodimenzijske (3D) – sastoje se od mnoštva nanokristalnih grupacija, a mogu biti u obliku disperzija nanočestica (prahovi), snopova nanožica, nanocijevi te nanoslojeva.

Dva su glavna načina dobivanja nanomaterijala [Slika 3]:

- odozgo prema dolje (engl. *top down*)
- odozdo prema gore (engl. *bottom up*).



Slika 3. Metode dobivanja nanomaterijala [11]

Metode odozgo prema dolje su metode kojima se agregati atoma ili molekula uklanjaju s površine materijala, a čine ih različite litografske metode (npr. fotolitografija, UV litografija, litografija zrakom elektrona, itd.) te fizikalni ili fizikalno-kemijski procesi (npr. visokoenergetsko mljevenje i mehanokemijski procesi).

Metodama odozdo prema gore stvaraju se nanostrukture fizikalnim ili kemijskim interakcijama kojima dolazi do grupiranja atoma ili molekula na uređen način. Ove metode su uglavnom kemijske prirode i u njih se ubrajaju kristalizacija i precipitacija, sol-gel procesi, parcijalna kristalizacija, različite metode depozicije filmova iz kapljevite faze, priprava koloidnih suspenzija, micela, nanoljuski i sl.

TiO_2 se koristi u obliku praha, kristala, tankih filmova, nanocijevi i nanožica. Razna istraživanja utvrdila su da je TiO_2 kao fotokatalizator mnogo učinkovitiji u obliku nanočestica.

Metode koje obuhvaćaju komponente i odozdo prema gore i odozgo prema dole su CVD (eng. *chemical vapour deposition*), PVD (eng. *physical vapour deposition*) te elektrodepozicija [11].

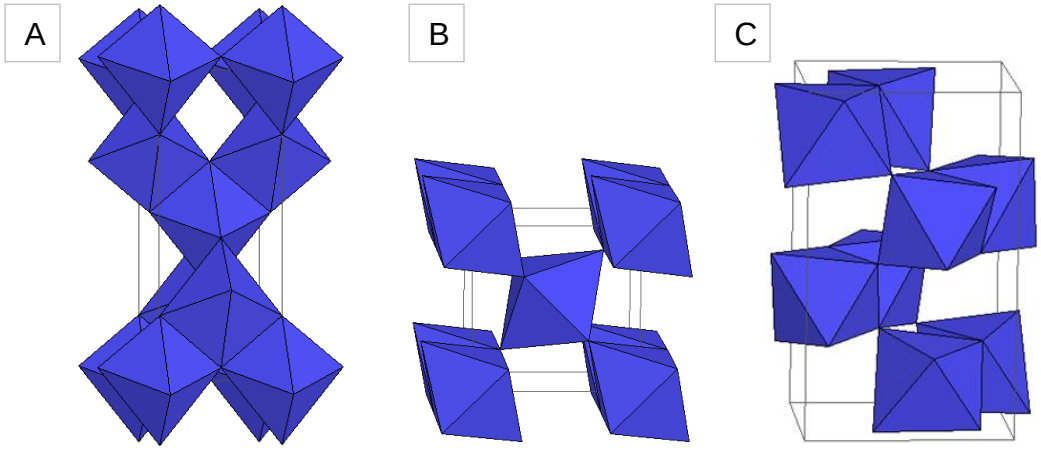
2.3. Titanijev dioksid

Titanijev dioksid, TiO_2, pripada skupini prijelaznih metalnih oksida. U prirodi su poznata četiri polimorfna oblika TiO_2 [Slika 4]: anatas (tetragonalan), brukit (ortorompski), rutil (tetragonalan) te monoklinski TiO_2. Osim navedenih, postoje još dvije faze sintetizirane iz rutilne faze: TiO_2 s PbO_2 strukturom te TiO_2 s holanditnom strukturom [8, 17, 18].

Rutilni TiO_2 ima tetragonalnu strukturu i šest atoma u jediničnoj ćeliji. Ova je faza stabilna pri većini temperatura i tlaku do 60 kbara, kada monoklinski TiO_2 postaje termodinamički povoljnija faza. Pri određenim temperaturama, anatasna i brukitna faza pretvaraju se u rutilnu, koja je stabilnija od anatasa, s česticama većim od 14 nm. Također, rutilna se faza kristalizira mnogo brže od anatasa. Aktivnost rutilne faze kao fotokatalizatora uglavnom je vrlo slaba. Iznos energije energetskog procijepa je 3,02 eV.

Anatas ima tetragonalnu strukturu kao i rutilna faza, ali je stabilniji pri 0 K, iako je energijska razlika ove dvije faze vrlo mala. Struktura anatasa je povoljnija u usporedbi s drugim polimorfnim oblicima zbog svoje velike pokretljivosti elektrona, manje dielektrične konstante i niske gustoće. Smatra se aktivnom fotokatalitičkom komponentom zbog dinamike prijenosa naboja, kemijskih svojstava i aktivacije fotokatalitičke razgradnje organskih komponenti. Iznos energetskog procijepa anatasa je 3,2 eV.

Brukit ima ortorompski kristalni sustav. Jedinična ćelija se sastoji od osam formulskih jedinki TiO_2 i za razliku od anatasa i brukita, ova je kristalna faza najkompleksnija jer ima najveći volumen ćelije i najmanju gustoću. Upravo se zato vrlo rijetko koristi kod eksperimentalnih istraživanja. Energetski procijep brukita iznosi 2,96 eV [8].



Slika 4. Kristalna struktura (A) anatasa, (B) rutila i (C) brukita [19]

2.3.1. TiO_2 kao fotokatalizator

Primarni uvjet koji mora zadovoljiti poluvodički fotokatalizator je redoks potencijal nabijenog para elektron-šupljina. Energetska razina na dnu vodljive vrpce određuje mogućnost redukcije fotoelektrona, dok energetska razina na vrhu vodljive vrpce određuje sposobnost oksidacije. Također, idealni poluvodič mora biti jednostavan za proizvodnju i korištenje, isplativ, stabilan na svjetlosti, neotrovan za ljude i okoliš te posjedovati sposobnost aktivacije pri sunčevoj svjetlosti i moći efektivno realizirati reakciju. Gotovo sve zahtjeve zadovoljava TiO_2.

Već duži niz godina proučava se primjena TiO_2 u pretvorbi solarne energije, pročišćavanju zraka, fotokatalitičkoj razgradnji organskih zagađivala i sl. Iako je TiO_2 prepoznat kao izvrstan fotokatalizator, zbog relativno visoke energije procijepa (u usporedbi s drugim fotokatalizatorima) koja za anatas fazu iznosi 3,2 eV, a za rutilnu 3,02 eV, može se koristiti samo kada je ozračen UV zračenjem $\lambda < 387$ nm, što čini tek 3-5% svog solarnog zračenja koje dolazi na Zemlju. Kako bi se njegova aktivnost proširila i na vidljivi spektar koji čini 42% solarne energije, potrebno ga je modificirati [8, 9].

2.3.2. Heterogena fotokataliza

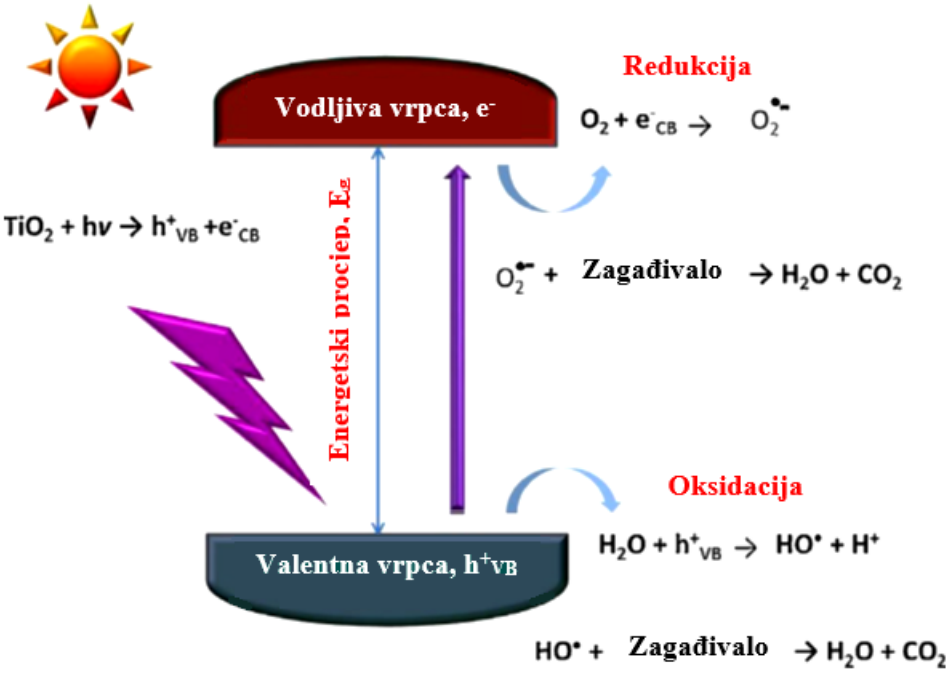
Elektronska struktura poluvodiča sastoji se od popunjene valentne vrpce (VB) i prazne vodljive vrpce (CB) [Slika 5]. Prostor između vrpci naziva se energetski procijep E_g. Fotokatalitički proces započinje izlaganjem poluvodičkog materijala fotonima energije $h\nu$ koja mora biti veća ili jednaka od energije procijepa. Pri tome elektroni e^- iz valentne vrpce prelaze u vodljivu vrpcu te stvaraju šupljine h^+.

Pobuđeni parovi elektron-šupljina mogu reagirati s elektron-donorima i -akceptorima koji se nalaze na površini poluvodiča čime dolazi do rekombinacije i oslobađanja energije [9].

Dakle, stupnjevi heterogene fotokatalize obuhvaćaju [3, 9]:

- prijenos reaktanata do površine fotokatalizatora
- apsorpciju zračenja na površini te stvaranje elektron-šupljina
- fizičku adsorpciju/kemisorpciju reaktanata
- reakcije na površini katalizatora
- desorpciju produkata na površini
- prijenos produkata s površine fotokatalizatora.

Fotokatalitička djelotvornost ovisi o brojnim čimbenicima, npr. masi, tj. koncentraciji fotokatalizatora, intenzitetu svjetlosti, valnoj duljini, pH, temperaturi te veličini čestica fotokatalizatora, aktivnoj površini, koncentraciji supstrata i sl. [18].



Slika 5. Shema fotokatalitičkog djelovanja TiO_2 [17]

2.3.3. Dopiranje

Dopiranje je važan postupak pri istraživanju i modificiranju energetskih procijepa za promjenu svojstava poluvodičkih fotokatalizatora. Glavni cilj dopiranja je smanjenje energetskog procijepa, što rezultira većom apsorpcijom vidljivog svijetla. Dopiranjem se, u većini slučajeva, poboljšava fotokatalitička djelotvornost sustava. Princip se temelji na zamijeni Ti^{4+} iona u strukturi TiO_2 s drugim kationom. Nanomaterijali pokazuju veću toleranciju na distorziju kristalne rešetke od materijala većih dimenzija čestica, zbog svojih „naslijeđenih“ naprezanja u rešetki iz čega slijedi da je modificiranje nanostrukturiranog TiO_2 djelotvornije od modificiranja TiO_2 s većim česticama. Dopirati se može s prijelaznim metalnim kationima, plemenitim materijalima, polumetalima, nemetalima i sl. [20].

Prijelazni metalni ioni mogu stvoriti dodatne energetske razine u energetskim procijepima poluvodiča. Prijelaz elektrona iz jedne od ovih razina do vodljive vrpce zahtijeva manju

energiju fotona nego u slučaju nemodificiranog poluvodiča. TiO_2 se modificira s raznim prijelaznim metalima od kojih su najčešći Fe, Mo, Ce i V [13].

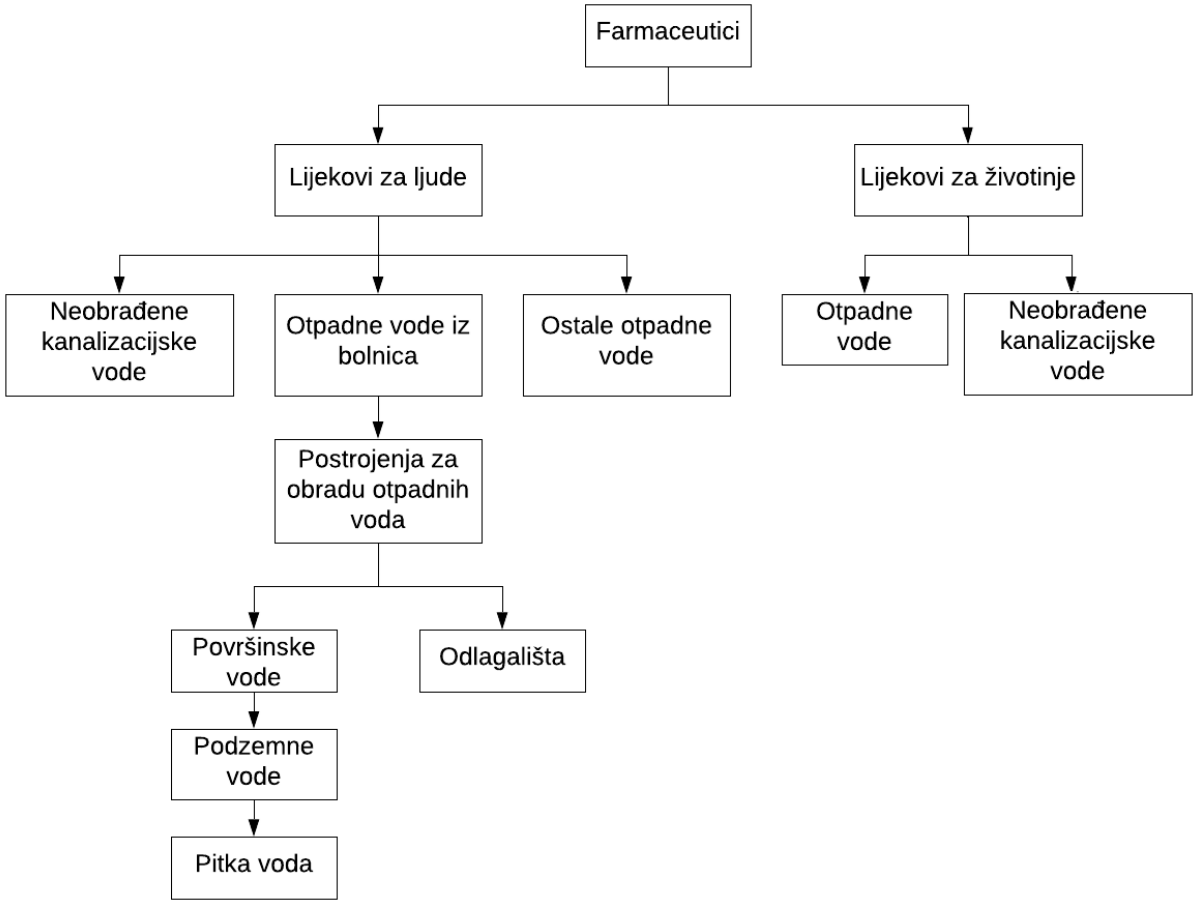
U određenim uvjetima, TiO_2 se dopira i s plemenitim metalima, kao što su Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Rh te Cu. Fotokatalitička aktivnost uvelike ovisi o veličini čestica kojima se dopira TiO_2 te o njihovoj disperziji, udjelu i sastavu. Kada je veličina čestica manja od 2 nm, ovi materijali pokazuju iznimno katalitičko djelovanje. Smatra se da prevelika koncentracija metalnih čestica zapravo smanjuje apsorpciju svjetla i učinkovitost fotokatalitičke aktivnosti [21].

Dopiranje TiO_2 s polumetalima se u najvećem broju slučajeva provodi s natrijevim borohidratom $NaBH_4$ pri temperaturi od 55°C i visokom tlaku. U usporedbi s čistim TiO_2, dopirani primjerci pokazuju veću apsorpciju u vidljivom spektru i veću površinu apsorpcije [22].

Brojna istraživanja posvećena su razvoju TiO_2 koji bi mogao reagirati na vidljivi dio spektra dopirajući ga s raznim anionima kao zamjenom za kisik u TiO_2 kristalnoj rešetki. Kod ovakvih katalizatora, miješanje p ljuske sa 2p ljuskom kisika pomiče energiju valentne vrpce prema gore, smanjujući energetski procijep TiO_2. Anioni su učinkovitiji od kationa u povećanju fotokatalitičke aktivnosti TiO_2. Ovakvo se dopiranje najčešće provodi s C, N, F, P i S [23].

2.4. Utjecaj farmaceutika na okoliš

Farmaceutici su jedni od najzastupljenijih zagađivača okoliša današnjice. Količine u ng/L pa sve do µg/L zastupljene su u površinskim i podzemnim vodama te u tlu. Najčešći izvori ispuštanja farmaceutika ili njihovih komponenti su bolnice, farmaceutska postrojenja, postrojenja za obradu otpadnih voda te farme životinja [24-26]. Na Slici 6 prikazani su najčešći izvori i tok farmaceutika kroz okoliš. Prema istraživanjima, akutna toksičnost antibiotika je u količinama od mg/L, dok se kronična toksičnost javlja pri udjelima od µg/L, primarno kod algi [26].



Slika 6. Dijagram izvora i toka farmaceutika kroz okoliš [26]

Načini zagađenja voda antibioticima mogu biti iz [26]:

a) post-metaboličkih procesa (nerazgrađene komponente lijekova)
b) dijagnostičkih komponenti (tekućine korištene za rendgenska snimanja i sl.)
c) kućanskog otpada (npr. stari i neiskorišteni lijekovi)
d) antropogenih aktivnosti (obrada voda, agrikultura, akvakultura i sl.)

AOP-i su se pokazali kao dobro rješenje za uklanjanje farmaceutika iz voda. Glavni razlog njihove primjene su jako reaktivne hidroksilne skupine koje reagiraju sa zagađivalima s kojima su u doticaju. Mogu se koristiti i sami, ali i u kombinaciji s nekim drugim procesima (biološkim, kemijskim, fizikalnim), kao što su membranski procesi (npr. obrnuta osmoza) te nanofiltracija [27].

Konvencionalni procesi obrade voda nisu dovoljno učinkoviti za razgradnju kompleksnih tvari kao što su farmaceutici, njihovi metaboliti ili produkti transformacije [26, 28].

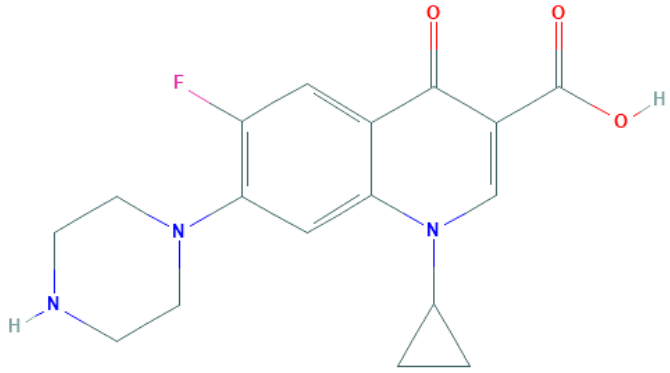
Aktivne se komponente farmaceutika pri fotokatalitičkoj razgradnji mogu potpuno razgraditi ili pretvoriti u niskomolekulne komponente (npr. CO_2 ili H_2O), mogu ostati zarobljene u suspendiranim krutinama, može doći do kemijskog cijepanja molekula ili se mogu pretvoriti u trajne, hidrofilne oblike koji mogu skratiti proces razgradnje [26].

Antibiotici se svrstavaju u jednu od najproblematičnijih skupina farmaceutika koje zagađuju okoliš. Antibiotici su tvari koje u malim količinama sprječavaju rast i razvoj mikroorganizama ili ga ubijaju [28]. Kod antibiotika, najveća briga je stvaranje otpornosti mikroorganizama na tretman. Otpornost može biti nepovratna, a neki mogu ponovno razviti osjetljivost prema djelovanju antibiotika. Otpornost organizama na antibiotike dijeli se na otpornost samo prema antibioticima kojima se tretiraju (specifična otpornost) te otpornost i prema drugim antibioticima (unakrsna otpornost). Antibiotici mogu biti izrazito toksični za mikroorganizme, a vrlo toksični za alge [26, 28].

2.4.1. Ciprofloksacin

Ciprofloksacin (CIP) je vrsta fluorokinolonog antibiotika koja se koristi za liječenje bakterijskih oboljenja kod ljudi i životinja [Tablica 1]. Najčešće se koristi kod lakših do srednje jakih upala mokraćnog sustava i dišnih sustava. CIP se veže i inhibira na bakterijsku girazu DNK, enzim koji je potreban za replikaciju DNK. Djeluje na Gram-pozitivne i Gram-negativne bakterije. U posljednje vrijeme CIP postaje aktualan problem u zagađenju okoliša. Iz tog razloga, nastaje sve veći broj znanstvenih radova u kojima se traži pogodan način uklanjanja CIP-a iz voda i tla. Neki od istraživanih metoda uklanjanja su AOP-i, adsorpcija te biodegradacija [25].

Tablica 1. Opći podaci o ciprofloksacinu [29]

Grupa farmaceutika	Antibiotik
Vrsta	Fluorokinolon
Molekulska formula	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
Strukturna formula	
CAS broj	85721-33-1
Molarna masa	331,34 g/mol
IUPAC naziv	1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-ylquinoline-3-carboxylic acid

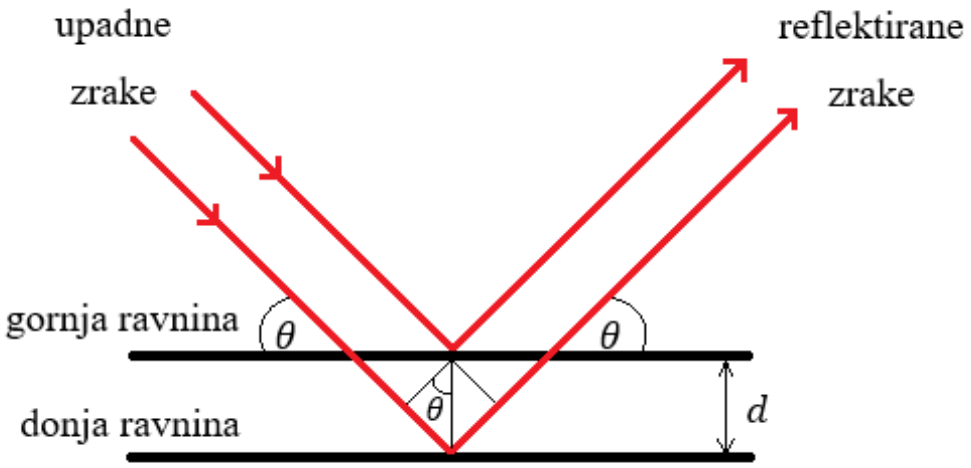
Ciprofloksacin je pronađen u brojnim rijekama država diljem svijeta, uključujući Italiju, Portugal, SAD te Kinu [25, 26]. Pronađene količine kreću se u ng/L, no zabrinjavajući podatak je pronalazak CIP-a u sedimentima, gdje su koncentracije i do nekoliko mg/kg [26].

Problem koji se javlja kod većine antibiotika je nemogućnost potpune metaboličke razgradnje svih komponenti te ciprofloksacin kao jedan od, postaje toksičan za okoliš. Velike količine takvog antibiotika mogu rezultirati u gubitku antibiotskog djelovanja te utjecati na žive organizme u vodama [25, 30].

2.5. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija pripada skupini nerazornih metoda ispitivanja. XRD koristi se za ispitivanje kristalne strukture svih vrsta materijala, od fluida do prahova. Ispitivanjem se dobivaju podaci o fazama te veličini jediničnih ćelija. Ova metoda bolja je od mikroskopskih ispitivanja zbog veće brzine ispitivanja te mogućnosti ispitivanja još manjih čestica.

XRD se temelji na konstruktivnoj interferenciji između monokromatskih rendgenskih zraka te kristalnih uzoraka. Rendgenske zrake stvaraju se pomoću katodne cijevi, potom se filtriraju te stvaraju monokromatsku radijaciju koja se usmjerava ka uzorku. Interferencija koja se javlja prati Braggov zakon loma [Slika 7] [31, 32].



Slika 7. Braggov zakon loma [32]

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \tag{1}$$

Braggov zakon povezuje valnu duljinu (λ) elektromagnetske radijacije s kutom difrakcije (θ) i udaljenosti (d) između ravnina u atomu. Skeniranjem uzorka kroz niz 2θ kutova te

pretvorbom vrhova odziva u razmake između ravnina, određuje se o kojemu se mineralu radi, budući da svaki mineral ima poseban *d*.

Difraktometar je uređaj za ispitivanje XRD, a sastoji se od rendgenske cijevi, detektora rendgenskih zraka te postolja za uzorak. Nakon što se u katodnoj cijevi stvore elektroni zagrijavanjem filamenta, isti se bombardiraju u materijal. Pri tome dolazi do preskakanja elektrona čime se oslobađa određena količina energije.

Pobuđeni elektroni na površini postaju izvor elektromagnetskih zraka koje se emitiraju u različitim smjerovima. Rotacijom uzorka pomoću goniometra u difraktometru, detektorom se mjeri intenzitet difraktiranog zračenja te se dobiveni signali pojačavaju i šalju na računalo. Dobiveni podaci prikazuju se pomoću rendgenskog spektra - difraktograma. Difraktogram je grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja (I) o difrakcijskom kutu (2θ). Komponente koje čine difraktogram su najčešće K_α i K_β zračenje.

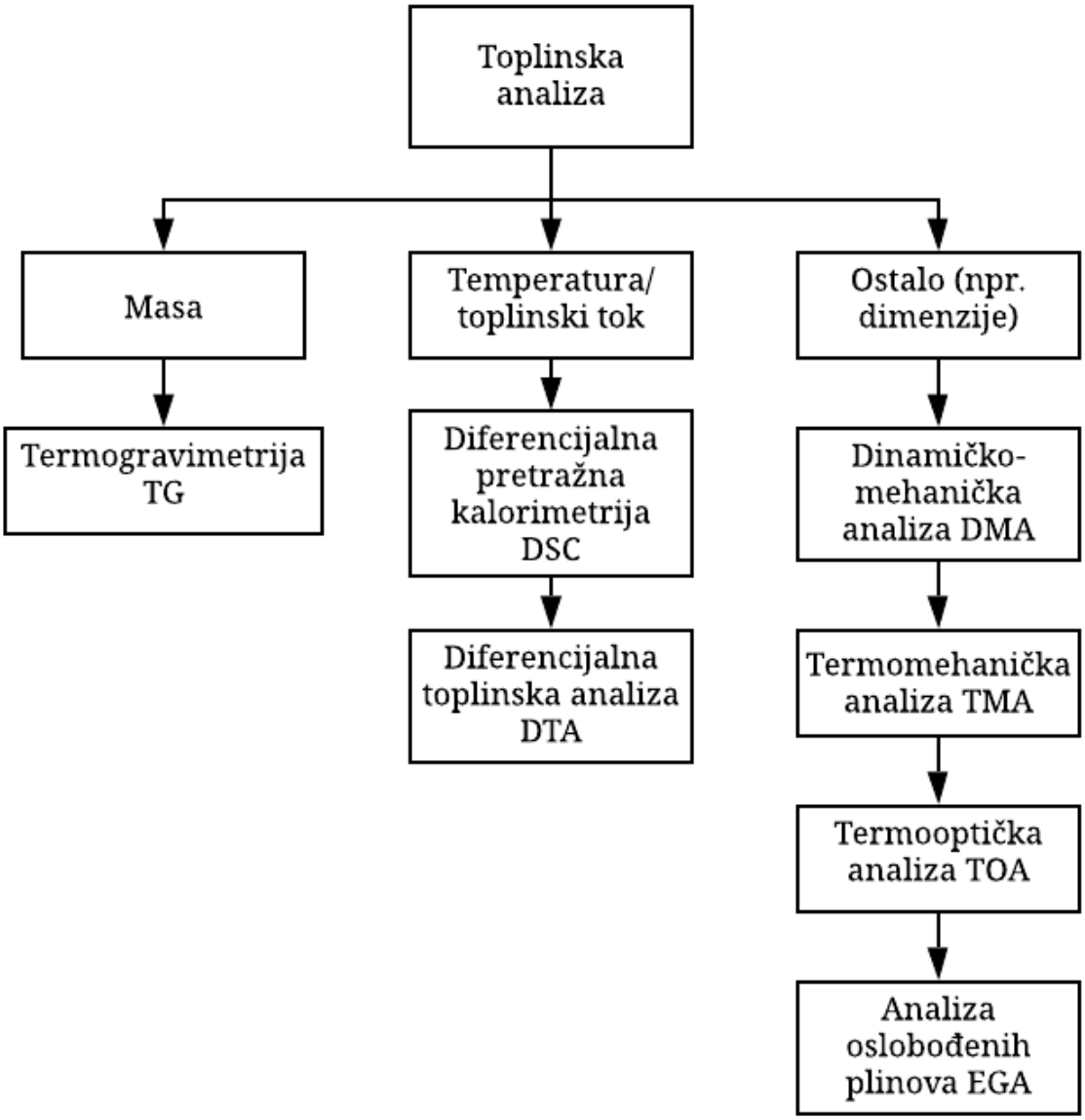
Položaj difrakcijskih linija ovisi o veličini elementarne ćelije, dok intenzitet ovisi o položaju atoma unutar ćelija. Nakon određivanja *d* vrijednosti pomoću Braggove jednadžbe, točnost identifikacije uzorka provjerava se pomoću kartica za difrakcijsku analizu prašaka (eng. *Powder Diffracton File, American Society for Testing & Materials, Joint Comission of Powder Difraction*).

Rendgenska difrakcija ima brojne druge primjene kao što su kvantitativna fazna analiza, strukturna analiza, određivanje parametara elementarne ćelije, mjerenje veličina čestica, otkrivanje defekata u strukturi, utvrđivanje prisutnosti onečišćenja, određivanje faznih dijagrama, itd. [32, 33].

XRD ispitivanja provedena su na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Difraktometar koji se koristi marke je Shimadzu XRD-6000, proizvođača Shimadzu Corporation, Japan. Komponente difraktograma su visokonaponski generator, katodna cijev s CuK_α zračenjem i Ni filtrom, goniometar θ/θ izvedbe visoke preciznosti, grafitni monokromator, scintilacijski detektor zračenja te računalo s programskim paketom za obradu podataka. Uzorci Ce-TiO_2 prahova snimljeni su u području od 20° do 60°2θ s fiksnim koracima od 0,02° te vremenom od 0,6 s, uz ubrzavajući napon od 40 kV pri struji od 30 mA. Osim faznog sastava, određena je i veličina čestica Ce-TiO_2 prahova, parametri i volumne jedinične ćelije.

2.6. Metode toplinske analize

Toplinska analiza skupina je mjernih tehnika koje se koriste za ispitivanje materijala promjenom temperature [Slika 8]. Simultane metode su metode koje koriste više tehnika ispitivanja u kombinaciji, kako bi se smanjilo vrijeme ispitivanja te pojačala snaga toplinske analize [31].



Slika 8. Dijagram parametara i metoda toplinske analize [34]

Najprimjenjivanije metode simultane toplinske analize su [31]:

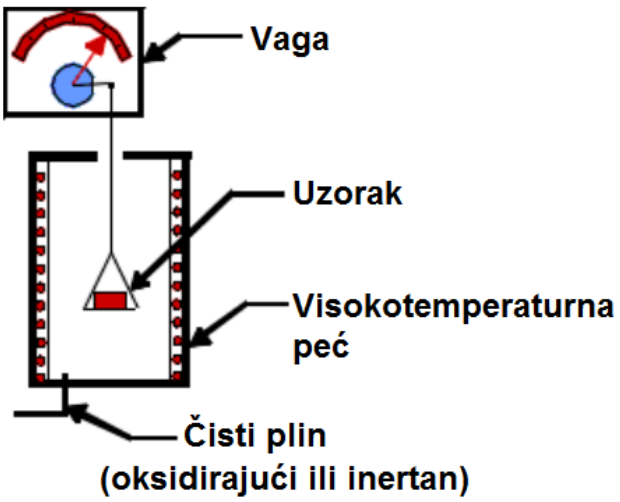
1) Diferencijalna pretražna kalorimetrija/termogravimetrija (DSC/TG) i
2) Diferencijalna toplinska analiza/termogravimetrija (DTA/TG).

Toplinska analiza najčešće se provodi u temperaturnom području od -150 °C do 1600 °C pri čemu mase uzorka, ovisno o tehnici ispitivanja, mogu težiti od 1 mg do nekoliko grama [35]. Promjenom temperature, u materijalima dolazi do fizikalnih i kemijskih promjena. Promjene se događaju uvijek na istim, karakterističnim temperaturama za svaki pojedini materijal. Sustav za toplinsku analizu detektira te promjene pomoću odgovarajućih senzora i pretvara ih u električne signale koji se bilježe i analiziraju. Temperatura uzorka, smještenog u komori za zagrijavanje (ili hlađenje), prati se usporedno s promjenom određenog svojstva uzorka tako da je konačan rezultat pri ispitivanju materijala metodama toplinske analize promjena nekog promatranog svojstva materijala u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Rezultati analize mogu značajno ovisiti o eksperimentalnim uvjetima. Rezultati toplinske analize prikazuju se grafički pomoću termoanalitičkih krivulja [34, 36].

Termogravimetrijska analiza (TGA) mjeri promjenu mase uzorka pri promjeni temperature, koja nastaje zbog fizikalnih procesa ili kemijskih reakcija (npr. isparavanja, razgradnje, oksidacije) pri zagrijavanju uzorka od sobne temperature do 1000 °C [37].

Uređaj za TGA analizu sastoji se od [Slika 9]:

- vage (uzorci od 1 mg do 100 g),
- peći (opseg temperature zagrijavanja od sobne do 1500 °C),
- uređaja za kontrolu i mjerenje temperature (brzine grijanja od 0 do 200 °C/min),
- sistema za kontrolu atmosfere oko uzorka i
- uređaja za automatsko snimanje promjene mase i temperature.



Slika 9. Shematski prikaz uređaja za TGA [38]

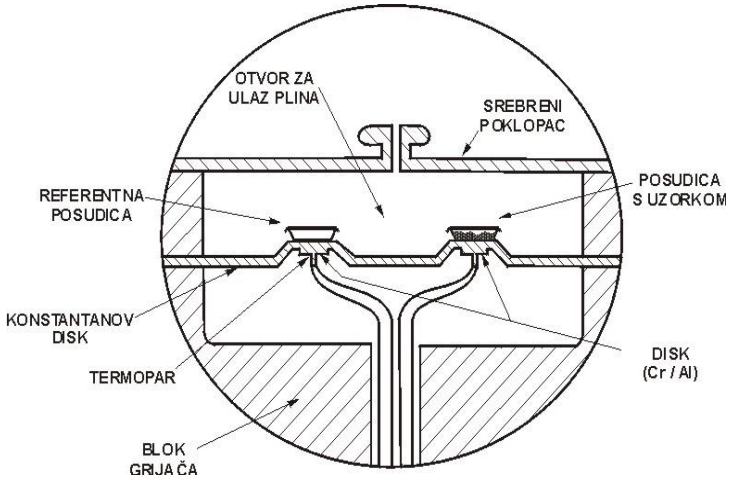
Na TGA mogu utjecati: kemijski sastav, toplinska vodljivost uzorka, granulacija i masa uzorka, entalpija reakcije te topivost plinskih produkata reakcije u ostatku uzorka.

Najčešće primjene termogravimetrijske analize su:

- karakterizacija i identifikacija materijala
- razgradnja, mehanizam razgradnje i kinetika razgradnje
- određivanje organskog udjela u uzorku (otapala)
- određivanje anorganskog udjela u uzorku (pepela)
- sastav uzorka
- udio dodataka (aditiva) i
- oksidacija i kinetika oksidacije.

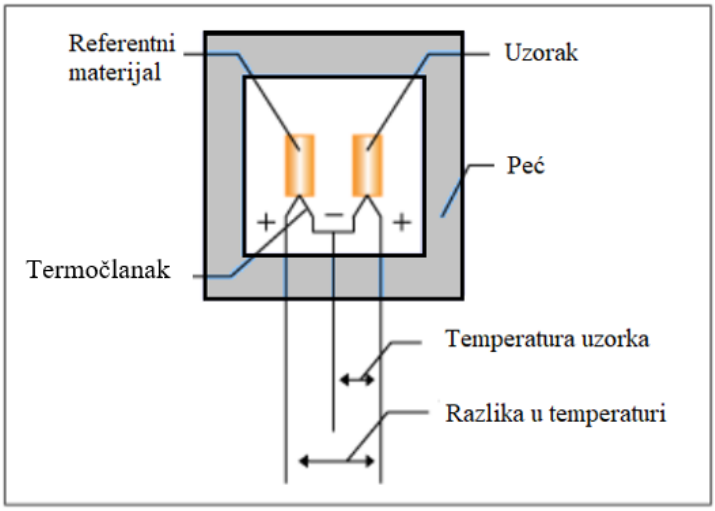
Karakteristična TGA krivulja prikazuje dvije temperature: prvu, pri kojoj još nije došlo do promjene mase uzorka i drugu, pri kojoj je promjena mase uzorka dosegla maksimalnu vrijednost za promatrani proces. Razlika tih dviju krivulja predstavlja ukupni gubitak mase tijekom promatranog toplinskog procesa [37].

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) mjeri razliku toplinskoga toka između uzorka i referentnog materijala, što omogućuje određivanje ne samo temperature na kojoj se neki proces odvija nego i količine oslobođene ili primljene topline (npr. entalpije taljenja, fazne pretvorbe). Prilikom zagrijavanja uzorka dolazi do odvijanja procesa praćenih oslobađanjem ili primanjem topline (egzotermna ili endotermna reakcija), tj. povećanja ili smanjenja temperature uzorka u odnosu na temperaturu referentnog materijala. Tako se DSC tehnikom uz vrijednost temperature na kojoj dolazi do toplinske promjene, dobiva i kvantitativna informacija o toplinskoj promjeni koja je nastala kao rezultat otpuštanja ili primanja topline. Područje rada uređaja za DSC analizu je od -196 °C do 700 °C. Uređaj koji se koristi za ispitivanje naziva se kalorimetar [Slika 10], a sastoji se od male peći, senzora za toplinu, uređaja za hlađenje i termočlanka [31, 39].



Slika 10. DSC ćelija koja radi na principu toplinskog toka [40]

Diferencijalna toplinska analiza (DTA) je tehnika kojom se dobivaju funkcije promjene temperature između uzorka i toplinski inertnog referentnog materijala. Razlika u temperaturi posljedica je različitih procesa – isparavanja, kristalizacije, razgradnje i sl. Za uzorak i referentni materijal kontinuirano se mjere krivulje hlađenja i zagrijavanja u jednakoj okolini ($\Delta T = f\ (T)$). Pri mjerenju, cilj je eliminirati utjecaj toplinske vodljivosti uzorka na temperaturu uzorka. Događaji u dobivenom dijagramu opisuju se kao egzotermni maksimumi ili endotermni minimumi. Uređaj za DTA analizu sastoji se od termočlanka spojenih na voltmetar, držača uzorka, keramičkog ili metalnog bloka, peći, regulatora temperature i mjernog sistema [Slika 11] [31, 41].

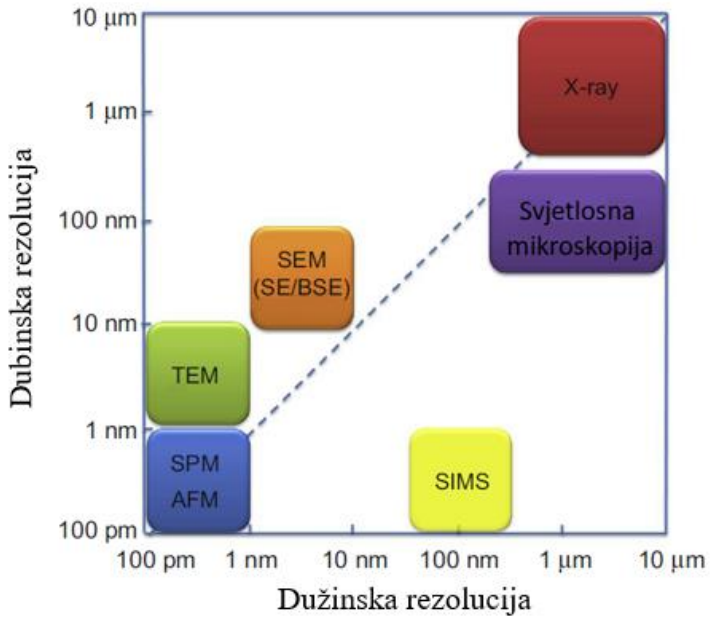


Slika 11. Shematski prikaz uređaja za DTA analizu [42]

Toplinska analiza u struji argona provedena je tehnikama diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TG) na simultanom DSC/TG uređaju Netzsch STA Jupiter 449. Za analizu je korišteno 60 mg uzorka koji je zagrijavan u temperaturnom području 20–1000 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C min^{-1} i brzinu protoka argona 30 cm^3 min^{-1}. Mjerenja su provedena u posudicama od korunda (α-Al_2O_3) dok je kao referenta korištena prazna posudica. Mjerenje je provedeno u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

2.7. Mikroskopija atomskih sila

Naročito u inženjerstvu, medicini, prirodnim i sličnim znanostima, vrlo je važno poznavati svojstva i strukturu materijala na atomskoj razini kako bi se odredila funkcionalnost materijala tijekom radnog vijeka. U inženjerstvu materijala, osim ispitivanja uzoraka pomoću optičkih i elektronskih mikroskopa (npr. SEM-a i TEM-a), potrebno je ispitati materijale i uz pomoć većih povećanja [Slika 12].



Slika 12. Usporedba prostorne razlučivosti metoda za karakterizaciju materijala [43]

Mikroskopija atomskih sila ili skraćeno AFM (eng. *atomic force microscopy*) prilično je nova tehnika koja se koristi za karakterizaciju površina uzoraka na razini submikrona do nanometra. Karakteristika korištenja AFM-a je mogućnost ispitivanja svih vrsta površina, neovisno o njihovoj vodljivosti – polimera, keramike, kompozita, stakla, bioloških uzoraka te u svim vrstama vanjskih uvjeta – zrak, tekućina ili vakuum.

Primjenom AFM-a mogu se dobiti podaci o kemijskim, mehaničkim, električnim i magnetskim svojstvima materijala, npr. trenju, električnim i magnetskim silama, provodljivosti, viskoelastičnosti, površinskom potencijalu, otpornosti i sl. AFM također daje 3D podatke o površinskim defektima kao što su ogrebotine, udubine i korozijska oštećenja.

U usporedbi sa SEM-om i TEM-om, AFM posjeduje priličan broj prednosti:

- ne zahtijeva vakuum
- ne šteti uzorku
- može ispitati veće dimenzije uzoraka
- daje 3D informacije o površini (visini uzoraka)
- općenito je jeftinija metoda ispitivanja te
- ne zahtijeva veliko znanje operatera.

Princip AFM-a temelji se na prelaženju oštrog vrha na nosaču probe po površini uzorka. Vrh je uglavnom napravljen od silicijevog nitrida ili silicija no danas se izrađuju i novi vrhovi od ugljičnih vlakana ili viskera, koji daju puno veću rezoluciju slike.

Između vrha nosača i površine stvaraju se van der Waalsove sile koje pomiču nosač s obzirom na topografiju površine. Pomake detektira laserska zraka koja se odbija o površinu nosača prema detektoru. Pri skeniranju površine, vrh nosača se kontinuirano pomiče naprijed-nazad po površini.

Količina sile koja se stvara između probe i površine ovisi o krutosti nosača i udaljenosti probe i uzorka, a opisuje se Hooke-ovim zakonom:

$$F = k \cdot x \tag{2}$$

Oznake:

- F = sila,
- k = konstanta elastičnosti,
- x = pomak nosača.

Detektor prima podatke o poziciji lasera i visini. Nosač je najčešće dug 100-200 μm te širok 10-40 μm, debljine oko 0,3-2 μm. Da bi se osigurala točnost mjerenja, važno je da nosač posjeduje zadovoljavajuću krutost, npr. kod mjerenja mekših uzoraka, nosač mora biti od mekšeg materijala kako ne bi došlo do oštećenja površine uzorka.

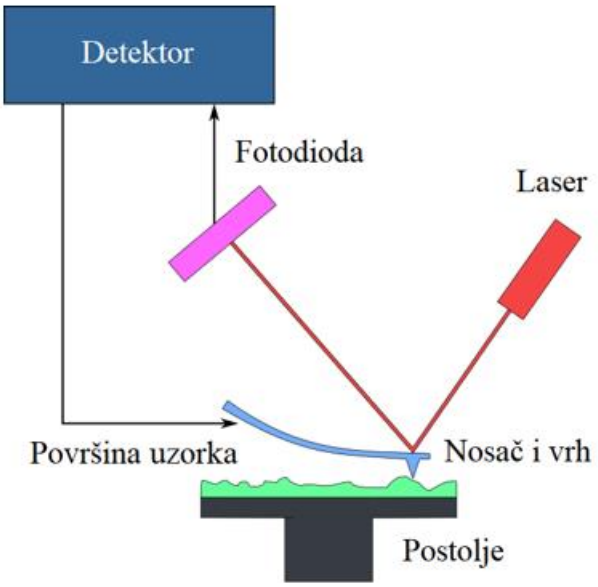
Tri su vrste rada AFM-a:

1) kontaktna metoda (stalan kontakt vrha i površine s udaljavanjem manjim od 0,5 nm)
2) beskontaktna metoda (stalna udaljenost vrha i površine od 0,1-10 nm)
3) oscilirajuća metoda (amplituda frekvencija 20 do 100 nm).

AFM se primjenjuje za karakterizaciju materijala u svrhu određivanja:

- površinske hrapavosti
- tvrdoće i modula elastičnosti, zaostalih naprezanja, žilavosti prijeloma
- površinskih oštećenja (ogrebotine, udubljenja, žljebovi, pitovi, pukotine), itd.

Komponente AFM-a su laserska dioda, detektor, nosač te postolje za uzorak koje se pomiče u x, y i z smjeru [Slika 13] [44].



Slika 13. Shematski prikaz rada AFM-a [44]

Površine sol-gel Ce-TiO_2 filmova snimljene su i analizirane mikroskopijom atomskih sila (AFM). Snimke dobivene mikroskopijom atomskih sila omogućuju trodimenzionalno promatranje površine prevlaka i određivanje parametara hrapavosti površine prevlaka. Analiza površine provedena je pomoću AFM uređaja Nanoscope III, uz kontrolni program (Veeco Instruments, Santa Barbara, California, SAD) u sobnim uvjetima. Analiza mikroskopijom atomskih sila provedena je u Laboratoriju za bioelektrokemiju i oslikavanje površina, na Institutu „Ruđer Bošković“.

2.8. Literaturni pregled fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina

Li i sur. [45] u svom su radu pratili fotokatalitičku razgradnju ciprofloksacina uz korištenje TiO_2. Za sintezu TiO_2 u obliku 3D piramidalne strukture koristili su ekstrakt aloe. Ispitivali su razgradnju ciprofloksacina uz primjenu UV/VIS zračenja. Utvrdili su da 3D piramidalna struktura TiO_2 pokazuje veću fotokatalitičku sposobnost pri razgradnji u usporedbi s drugim strukturama. Dodatkom 5 mg fotokatalizatora u 50 mL otopine ciprofloksacina postigli su 90%-tnu razgradnju ciprofloksacina u vremenu od 60 min.

Sarafraz i sur. [46] u svom radu opisali su dobivanje titanijevog dioksida dopiranog dušikom (b-N-TiO_2). Korištenjem navedenog fotokatalizatora pratili su razgradnju ciprofloksacina koncentracija 0,5-4,5 mg/L pod LED svjetiljkom koja emitira vidljivi spektar zračenja. Rezultati ispitivanja pokazali su smanjenje energetskog procijepa na 2 eV, što je značajno manje od procijepa čistog TiO_2 koji iznosi 3,2 eV. Također, rekombinacija parova elektron-šupljina značajno se smanjila u usporedbi s čistim TiO_2. Optimalna doza b-N-TiO_2 za maksimalnu razgradnju ciprofloksacina pokazala se do 0,4 g/L, pri čemu su veće doze smanjile fotokatalitičku djelotvornost. Nakon 140 min ispitivanja, postigli su 82%-tno uklanjanje TOC-a prilikom fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina.

Gan i sur. [47] ispitali su djelotvornost dopiranja TiO_2 s bakrom za razgradnju ciprofloksacina. Ispitivanje su proveli dodatkom različitih udjela Cu (0,1-50%) u Cu-TiO_2 fotokatalizator. Fotokatalizator su dodali u 40 mL otopine ciprofloksacina koncentracije od 10 do 160 mg/L. Ispitivanje je pokazalo kako je optimalni udio bakra 0,1%, čime se fotokatalitička efikasnost povećava za čak 3 puta u usporedbi s čistim TiO_2. Dodatkom 10% Cu postigli su najveću apsorpciju, koja je 5 puta veća od apsorpcije čistog TiO_2.

Xing i sur. [48] opisali su fotokatalitički proces razgradnje ciprofloksacina uz pomoć cerijevog oksida pod simuliranim solarnim zračenjem. Ispitivanje su proveli s 0,05 g CeO_2 kojeg su dodali u reaktor sa 100 mL otopine ciprofloksacina koncentracije 10 mg/L. Ispitivanjem širine energetskog procijepa CeO_2, utvrdili su da je procijep manji od čistog TiO_2, a iznosio je 2,42 eV. Također, ispitali su utjecaj pH vrijednosti (pH 6-9) te su postigli najbolju fotokatalitičku djelotvornost CeO_2 za razgradnju ciprofloksacina pri pH 9. Čisti CeO_2 pokazao je iznimnu fotokatalitičku djelotvornost te su postigli 90%-tnu razgradnju ciprofloksacina u vremenu od 15 min.

Wen i sur. [49] ispitali su djelotvornost CeO_2-Ag/AgBr kompozita za fotokatalitičku razgradnju ciprofloksacina pod vidljivim spektrom zračenja. Za ispitivanje su koristili 50 mg katalizatora koji su dodali u 50 mL otopine ciprofloksacina koncentracije 10 mg/L. Energetski procijep spoja iznosio je između 2,58 i 2,72 eV. Nakon 120 min ispitivanja, došlo je do 80,29%-tne razgradnje ciprofloksacina, a nakon 160 min postigli su 60,79%-tno uklanjanje organskog ugljika (TOC) za 21,2%-tni Ag/AgBr.

Manasa i sur. [50] u svom radu opisali su dobivanje TiO_2 dopiranog borom i cerijem. Fotokatalizator su sintetizirali uz pomoć EDTA i limunske kiseline u svrhu fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina i norfloksacina uz primjenu vidljivog spektra zračenja. Izmjerili su veličinu energetskog procijepa koja je iznosila 2,5-2,9 eV. Odredili su optimalni udio fotokatalizatora od 1% bora, tj. 1% cerija. Pri tom postotku, postigli su približno 90%-tnu razgradnju ciprofloksacina i norfloksacina.

Iz navedene literature vidljivo je kako su u području fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz pomoć TiO_2 i cerija postignuti značajni rezultati. Međutim, uvijek postoji prostor za nova poboljšanja u području određivanja optimalnog udjela dopanada, nanošenja na supstrate te ubrzavanja procesa razgradnje ciprofloksacina.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

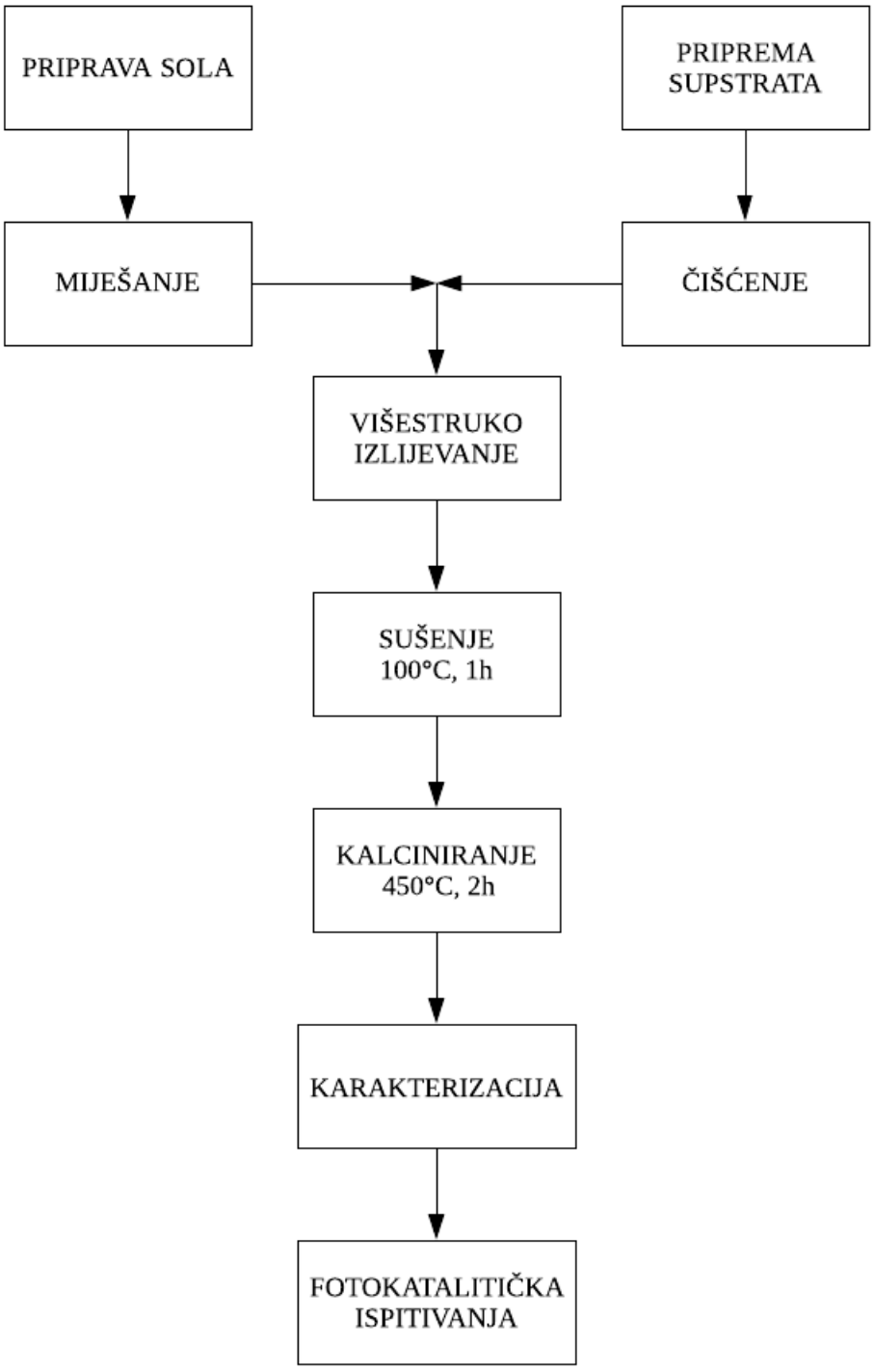
Eksperimentalni dio rada proveden je u Laboratoriju za analizu metala Katedre za materijale i tribologiju te Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo, Katedre za inženjerstvo vode i okoliša Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

Proces ispitivanja sastojao se od narednih koraka:

1) Priprava koloidne otopine, tj. Ce-TiO_2 sola s dodatkom cerija u različitim udjelima
2) Nanošenja sola na borosilikatna stakalca i toplinske obrade filma
3) Toplinske obrade gela za dobivanje nanostrukturiranog praha
4) Karakterizacije nanostrukturiranih Ce-TiO_2 prahova i filmova:
    a. Određivanje faznog sastava i veličine kristalita rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD)
    b. Određivanje egzotermnih i endotermnih reakcija simultanom toplinskom analizom DSC/TG
    c. Analize Ce-TiO_2 filmova mikroskopijom atomskih sila (AFM) u svrhu određivanja morfologije i parametara hrapavosti površina
5) Ispitivanje fotokatalitičke djelotvornosti stakalaca s filmom pri razgradnji antibiotika ciprofloksacina:
    a. Mjerenje fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina pri zračenju sličnom Sunčevom
    b. Mjerenje fotolitičke razgradnje ciprofloksacina pri zračenju sličnom Sunčevom
    c. Određivanje utjecaja različite udaljenosti zračenja od uzorka na brzinu fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina
6) Prikupljanje podataka
7) Obrada podataka i interpretacija rezultata

Tijekom eksperimentalnog rada korišteno je sljedeće:

- Laboratorijski sušionik Instrumentaria ST-05, proizvođač FESTTA
- Autoklav
- Cilindrične posude od borosilikatnog stakla promjera 95 mm, za prihvat maksimalno 250 ml vode
- UV-VIS Spektrofotometar HP 8453, proizvođač HEWLETT PACKARD
- Termostatirajuća kupelj LAUDA RE 415S, proizvođač LAUDA
- Laboratorijska miješalica, IKA MINI MR, proizvođač IKA
- Ultrazvučna kupka, Sonorex RK 100H, proizvođač BANDELIN
- Laboratorijska vaga, Nimbus NBL-254i, proizvođač ADAM
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode 0,055 mS cm-1 TKA GenPure, proizvođač TKA
- SOLAR svjetiljka, OSRAM Ultra-Vitalux 300 W, proizvođač OSRAM
- Odmjerne tikvice 100 ml, A klasa
- Erlenmeyerove tikvice 250 ml
- Pipeta Eppendorf Research 5 ml
- Šprica BD Plastik 20 ml
- Laboratorijski magnetni mješač, obložen politetrafluoretilenom.



Slika 14. Dijagram tijeka priprave i ispitivanja sol-gel filmova

3.1. Priprava solova (koloidne otopine)

Za pripravu TiO_2 sola (koloidne otopine) korištene su sljedeće komponente:

- Titanijev (IV) izopropoksid, TiP ($Ti(C_3H_7O)_4$, M_r = 284,25, čistoće > 98%), kao prekursor
- 2-propanol, IPA ($(CH_3)_2CHOH$, M_r = 60,10, w = 99,5%), kao otapalo
- Acetilaceton, AcAc ($CH_3COCH_2COCH_3$, M_r = 100,12, $w \geq 99\%$), za kompleksiranje
- Nitratna kiselina (HNO_3, M_r = 63,01, w = 70%), kao katalizator.

Molarni omjer navedenih reagensa je: TiP : IPA : AcAc : HNO_3 = 1 : 35 : 0,63 : 0,015.

Za dopiranje sola titanijevog dioksida s cerijem, korištena je otopina cerijevog (III) nitrata heksahidrata, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, M_r = 434,22, čistoće > 99,5%, proizvođača Acros Organics. Navedeni reagensi homogeniziraju se miješanjem na magnetnoj miješalici [Slika 15] pri sobnoj temperaturi tijekom tri sata.

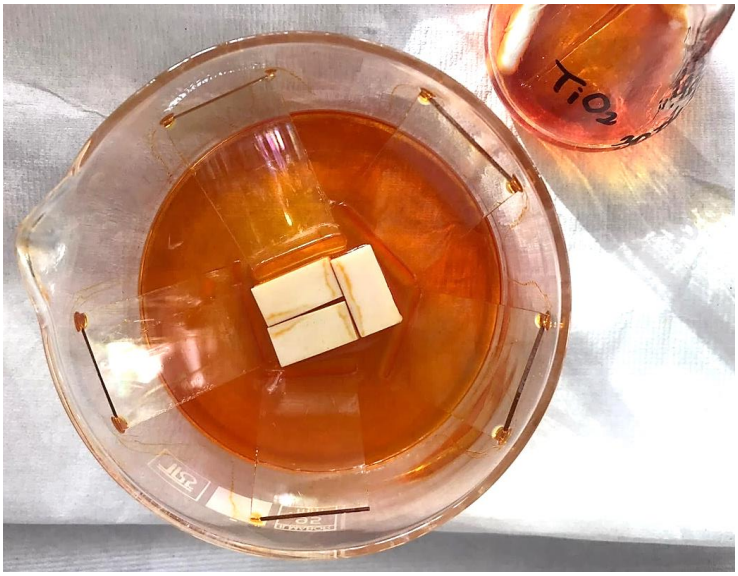


Slika 15. Homogenizacija sola na magnetnoj miješalici

Navedenim postupkom pripravljeni su solovi TiO_2 s dodatkom 0,08%, 0,40%, 0,80% Ce.

3.2. Nanošenje i toplinska obrada

Nakon homogenizacije solova na magnetnog miješalici, slijedi nanošenje na prethodno očišćena borosilikatna stakalca dimenzija 30 × 50 × 2 mm. Kako bi se osigurala kvaliteta površine na koju se nanosi sol, stakalca su prethodno očišćena kombinacijom vode, alkohola i deterđenta. Sol se nanosi na stakalca metodom izlijevanja, koja se sastoji od polaganja stakalaca pod kutom u borosilikatnu čašu nakon čega se stakalca polijevaju solom uz pomoć pipete [Slika 16].



Slika 16. Nanošenje sol-gela na supstrat metodom izlijevanja

Nakon sušenja na zraku (30 min) stakalca se stavljaju u laboratorijski sušionik kako bi se nastali sloj sola osušio pri temperaturi od 100 °C, 1 h. Nakon sušenja, stakalca se premještaju u peć. U peći se sloj gela izotermno zagrijava na temperaturu od 450 °C, 2 h.

Ukupno je pripremljeno pet pločica svake koncentracije. Fotokatalitička razgradnja ispitana je na četiri stakalca, dok se zadnje stakalce koristi za AFM analizu Ce-TiO_2 filmova.

Preostali dio solova, koji nije potrošen za nanošenje filmova, osušen je pri sobnoj temperaturi u trajanju od 24 h kako bi se sol isparavanjem pretvorila u gel. Gel se potom toplinski obrađuje na temperaturi od 100 °C, 1 h.

Dobiveni gel karakteriziran je simultanom toplinskom analizom (DSC/TG). Gel, koji je toplinski obrađen kao i sol-gel Ce-TiO_2 filmovi (450 °C, 2 h), korišten je za XRD analizu.

3.3. Fotokatalitička razgradnja ciprofloksacina

Razgradnja neke tvari otopljene u vodi, u ovom primjeru antibiotika ciprofloksacina, može se pratiti na uređaju spektrofotometru, odnosno na uzorku kroz kojega propuštamo svjetlo određene valne duljine i pratimo njegov izlazni intenzitet te ga uspoređujemo s ulaznim intenzitetom.

Intenzitet apsorpcije elektromagnetskog zračenja nekog uzorka na nekoj valnoj duljini zračenja ovisi o više parametara, prema pretpostavkama Beer-Lambertova zakona [51]:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot [J] \cdot l \tag{3}$$

Oznake:

- I_0 = intenzitet ulaznog svjetla,
- I = intenzitet izlaznog svjetla nakon prolaska kroz uzorak duljine l,
- ε = molarni apsorpcijski koeficijent,
- $[J]$ = molarna koncentracija apsorbirajuće supstance u uzorku,
- l = put kojega svjetlost prelazi kroz uzorak.

Apsorbancija A predstavlja negativan logaritam od transmitancije T [51]:

$$\log T = -A \tag{4}$$

Apsorbancija se određuje uređajem spektrofotometrom. Što je njezin iznos veći, to znači da je otopljena veća količina promatrane tvari u vodi. Smanjenje apsorbancije nekog uzorka znači da je nekim tehnološkim postupkom (u ovom slučaju AOP-om) došlo do smanjenja njegove koncentracije, odnosno do razgradnje otopljene tvari.

Fotooksidacija s TiO_2 kao fotokatalizatorom je sasvim nova tehnika koja se može koristiti za uklanjanje različitih onečišćavala u vodi. U ovom slučaju se istražila učinkovitost uklanjanja ciprofloksacina iz vodene otopine. Uklanjanje se provodilo pomoću nanostrukturiranih filmova na bazi Ce-TiO_2 ozračenih solarnom svjetiljkom Osram Ultra Vitalux 300 W, koja oponaša Sunčevo zračenje. Smanjenje koncentracije ciprofloksacina tijekom fotokatalitičke razgradnje je bilo promatrano pomoću UV-VIS spektrofotometra, Hewlett Packard (Agilent

8453 UV-VIS) i popratnog računalnog paketa za obradu dobivenih podataka, na valnoj duljini 274 nm. Navedena vrijednost valne duljine određena je mjerenjem odziva spoja u cijelom spektru zračenja instrumenta, a korelacija apsorbancije i koncentracije ciprofloksacina određena je snimanjem spektara kalibracijskih otopina ciprofloksacina.

Ispitivanje fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina provedeno je pomoću sljedećih uzoraka:

- TiO_2 – stakalca s TiO_2 filmom
- 0,08% Ce-TiO_2 – stakalca s TiO_2 filmom dopiranim s 0,08% Ce
- 0,40% Ce-TiO_2 – stakalca s TiO_2 filmom dopiranim s 0,40% Ce
- 0,80% Ce-TiO_2 – stakalca s TiO_2 filmom dopiranim s 0,80% Ce

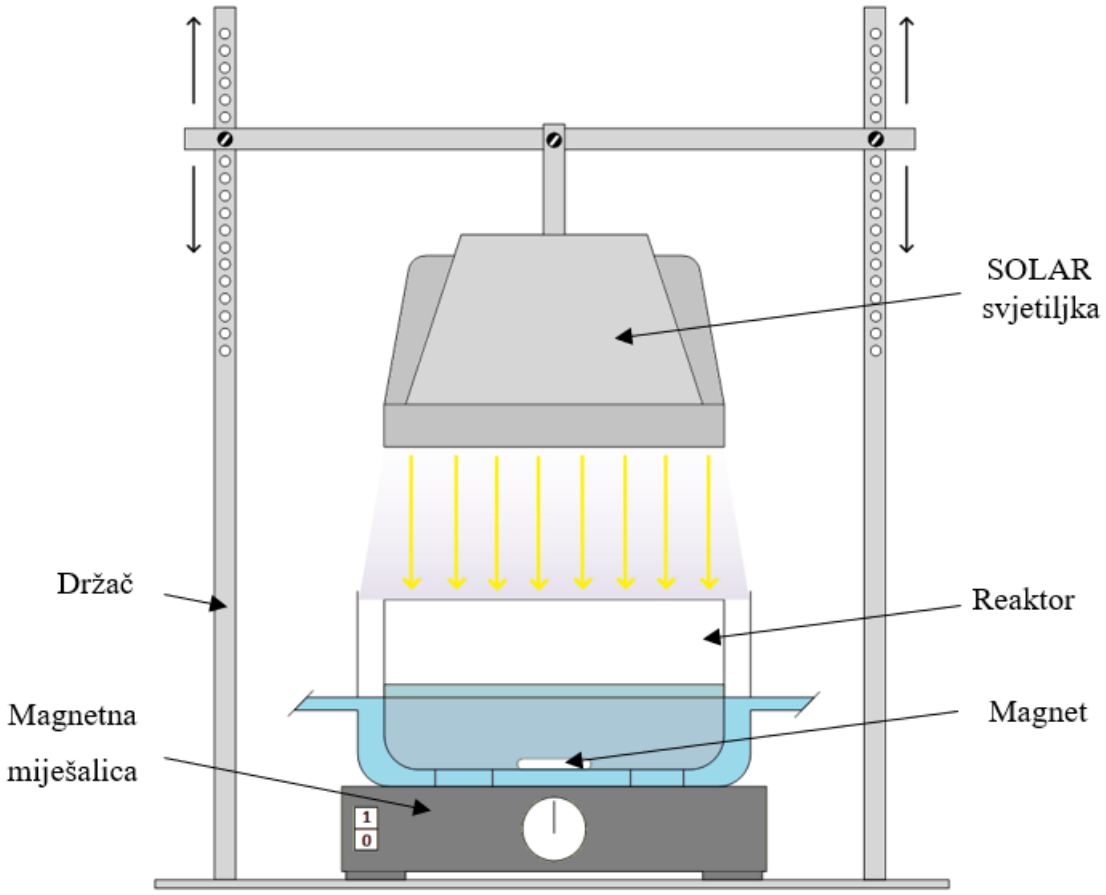
Ispitivanje započinje pripremom otopine ciprofloksacina koncentracije 5 ppm (5 mg ciprofloksacina u 1000 mL destilirane vode).

Stakalca i magnet postavljeni su u cilindrični reaktor od borosilikatnog stakla promjera 95 mm, visine 55 mm te volumena 250 mL, u koju se ulijeva 100 mL otopine ciprofloksacina te se postavlja na standardnu magnetnu miješalicu IKA Mini MR.

Reaktor se prvo prekriva aluminijskom folijom kako bi se simulirali uvjeti u mraku. U mraku se konstantno miješa u trajanju od 15 minuta kako bi se postigla adsorpcijska/desorpcijska ravnoteža te se stavlja pod svjetiljku. Reaktor se pod svjetiljkom nalazi u posudi s rashladnom vodom kako bi se održala konstantna temperatura otopine od 25 °C. Konstantna temperatura vode osigurava se pomoću kupke Lauda ECO RE 415 S. Posuda s rashladnom vodom nalazi se na magnetnoj miješalici kako bi se osiguralo konstantno miješanje otopine [Slika 17].

Ispitivanje se provodilo na dvije udaljenosti reaktora od izvora svjetlosti:

a) 200 mm
b) 300 mm.



Slika 17. Shematski prikaz ispitnog sustava [52]

Ispitivanje pod svjetiljkom trajalo je 120 minuta, uz iznimku pada adsorpcije ispod vrijednosti od 0,1 kada se ispitivanje zaustavlja. Uzorci ciprofloksacina uzimali su se u vremenskim intervalima, pri čemu -15 min označava početak pokusa i početnu adsorpciju (A_0) ciprofloksacina. Uzorci se uzimaju nakon 0, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 minuta i stavljaju u spektrofotometar koji očitava adsorpciju (A) pri valnoj duljini od 274 nm. Mjerenje na 0 minuta predstavlja adsorpciju ciprofloksacina nakon držanja u mraku 15 minuta, a ostala mjerenja su mjerenja pod svjetiljkom.

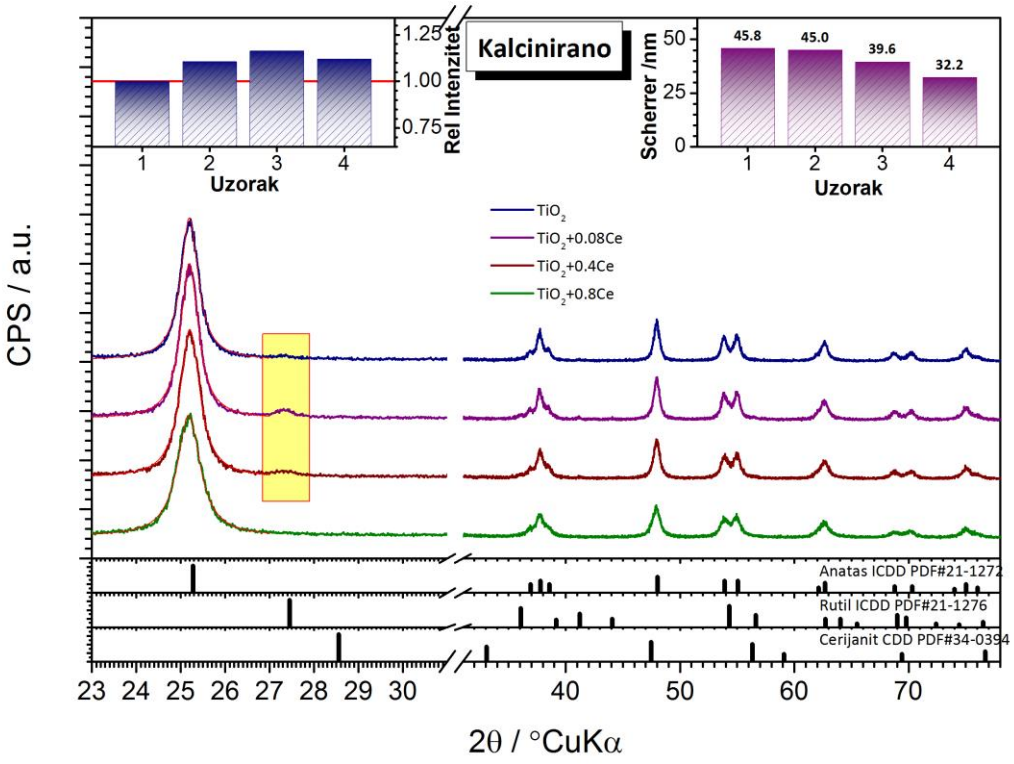
Osim fotokatalitičke razgradnje, ispitana je i fotoliza ciprofloksacina kroz 120 minuta, pod zračenjem sličnim Sunčevom.

Dobiveni podaci obrađeni su u programskom paketu Microsoft Excel te prikazani u poglavlju REZULTATI I RASPRAVA.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati rendgenske difrakcije prahova Ce-TiO_2

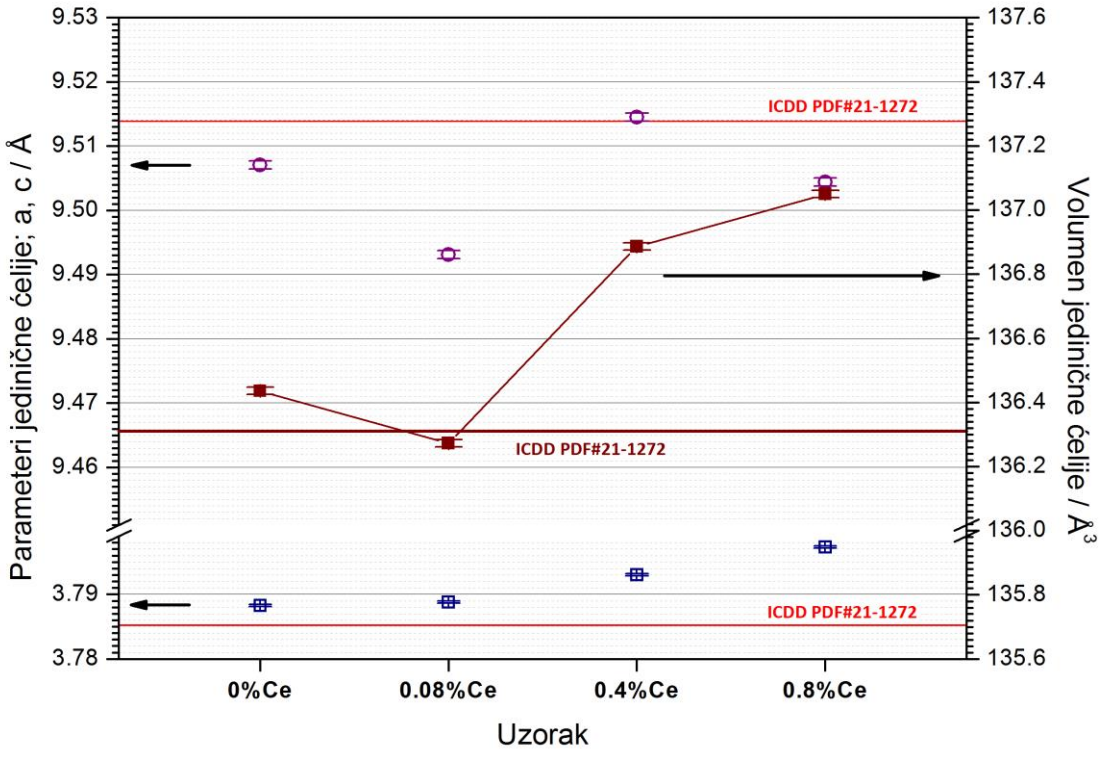
Difrakcijom rendgenskog zračenja istražen je utjecaj različitog masenog udjela cerija na kristalnu strukturu uzoraka titanijevog dioksida. Uzorci su pripravljeni prema postupku opisanome u poglavlju 3.1. te označeni prema uputama iz poglavlja 3.3.



Slika 18. Difraktogram praškastih uzoraka: TiO_2, 0,08% Ce-TiO_2, 0,40% Ce-TiO_2 i 0,80% Ce-TiO_2

Difraktogrami uzoraka [Slika 18] prikazuju kako se dopiranjem TiO_2 s Ce u udjelu manjem od 0,08% javlja struktura rutila i anatasa, ali i kristalizacija anatasa je značajnija. U uzorcima s 0,08% do 0,80% Ce javlja se struktura anatasa, ali ne dolazi do kristalizacije rutila. Veličina kristalita linearno se smanjuje povećanjem udjela Ce.

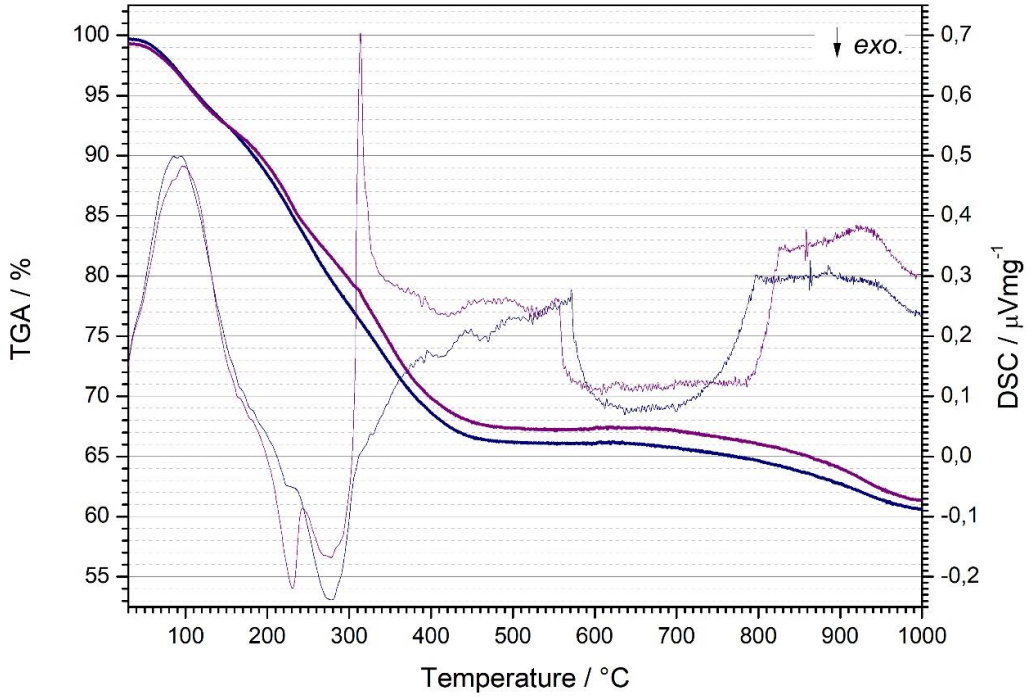
Količina ugrađenog Ce u jediničnoj ćeliji TiO_2 ovisi o razlici ionskog polumjera Ce^{4+} i Ti^{4+} [53]. Iz povećanja vrijednosti parametara i volumena jedinične ćelije može se zaključiti da se male količine cerija (do 0,08%) vrlo lako mogu ugraditi u jediničnu ćeliju anatasa [Slika 19]. Porastom udjela Ce od 0,08% do 0,80%, rastu parametri te volumen jedinične ćelije TiO_2 uslijed ugradnje Ce u jediničnu ćeliju TiO_2. Prema literaturi [53], polumjer iona Ce^{4+} (0,087 nm) je puno veći od polumjera iona Ti^{4+} (0,0605 nm) stoga je za očekivati da se vrlo mala količina Ce^{4+} može ugraditi u rešetku TiO_2 [54]. Takvo ponašanje sustava, u skladu je s kvalitativnom difrakcijskom analizom.



Slika 19. Dijagram parametara i volumena jedinične ćelije TiO_2 te Ce-TiO_2 uzoraka: TiO_2, 0,08% Ce-TiO_2, 0,40% Ce-TiO_2, 0,80% Ce-TiO_2

4.2. Rezultati simultane toplinske analize prahova Ce-TiO_2

Toplinska analiza provedena je u svrhu određivanja gubitka mase uzoraka nanostrukturiranog Ce-TiO_2 praha i praćenja egzotermnih i endotermnih reakcija u ovisnosti o temperaturi. Analiza se provela na dva uzorka, čistom TiO_2 prahu te 0,08% Ce-TiO_2. Usporedba DSC/TG krivulja prikazana je na Slici 20. Promjene su se promatrale u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 1000 °C. Tijekom zagrijavanja oba uzorka, dolazi do povećanja gubitka njihove mase, što je karakteristično kod toplinske razgradnje amorfnih gelova.



Slika 20. DSC/TG krivulje za uzorke TiO_2 i 0,08% Ce-TiO_2

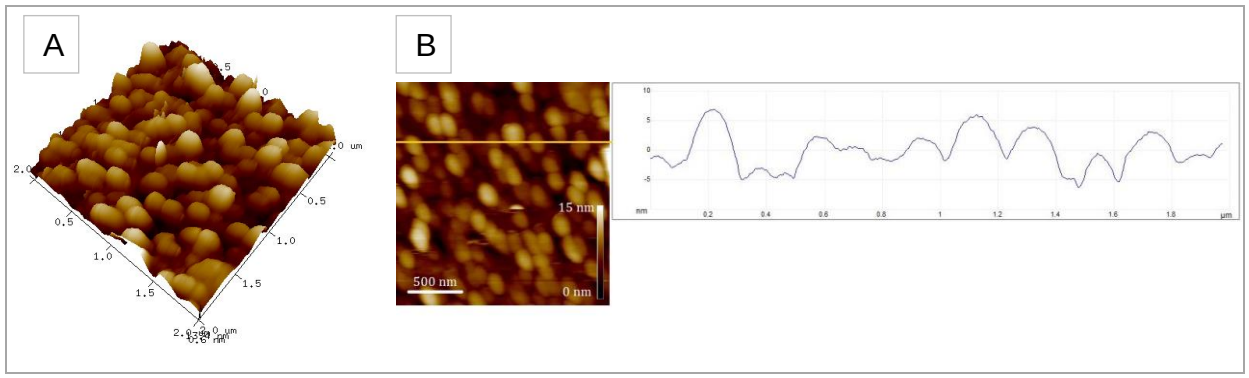
Iz krivulja se mogu uočiti dva gubitka mase za oba uzorka. U području nižih temperatura dolazi do gubitka mase zbog izlaska otapala i kemisorbirane vode, dok u području srednjih temperatura dolazi do razgradnje i izgaranja hidroksilnih skupina (OH^-) i organskih faza prisutnih u uzorcima. Ukupni gubitak mase uzorka TiO_2 malo je veći od gubitka mase uzorka 0,08% Ce-TiO_2.

Pri zagrijavanju uzoraka dolazi do procesa koji su praćeni oslobađanjem (egzotermne reakcije) ili primanjem topline (endotermne reakcije), tj. smanjenja ili povećanja temperature uzoraka u odnosu na referentni materijal, što se bilježi kao minimumi i maksimumi na DSC

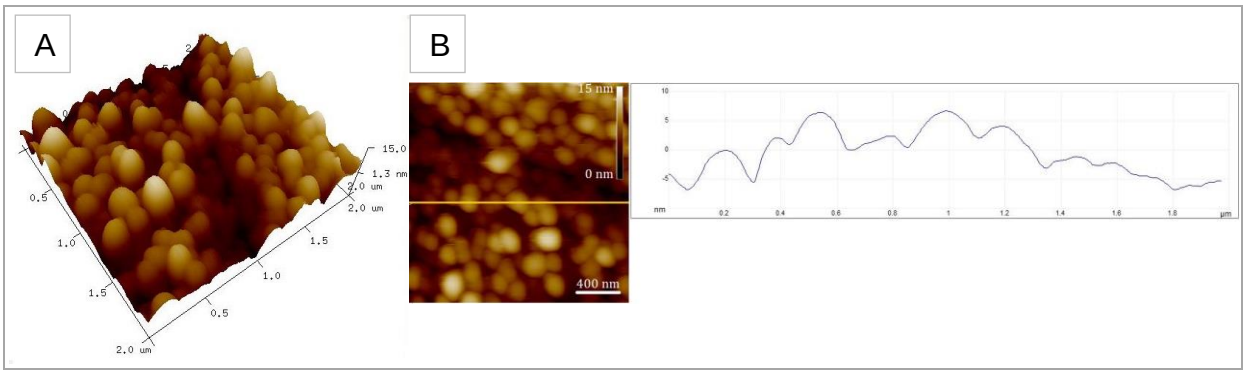
krivuljama. Kod oba uzorka (TiO_2 i 0,08% Ce-TiO_2) uočava se endotermni minimum te egzotermni maksimumi. Endotermni minimum pripisuje se desorpciji i oslobađanju supstanci iz gela kao što su adsorbirana voda i alkohol. Egzotermni maksimumi pripisuju se desorpciji hidroksilnih skupina i ostalih organskih faza te kristalizaciji anatas faze titanijevog dioksida. Kod uzorka 0,08% Ce-TiO_2, vidljiv je kompleksniji tijek toplinske evolucije s izraženijim višestupnjevitim efektima, što je u skladu s kompleksnijim sastavom prekursora. Kod dopiranog uzorka (0,08% Ce-TiO_2) kristalizacija anatasa pomaknuta je prema višim temperaturama.

4.3. Rezultati analize Ce-TiO_2 filmova mikroskopijom atomskih sila

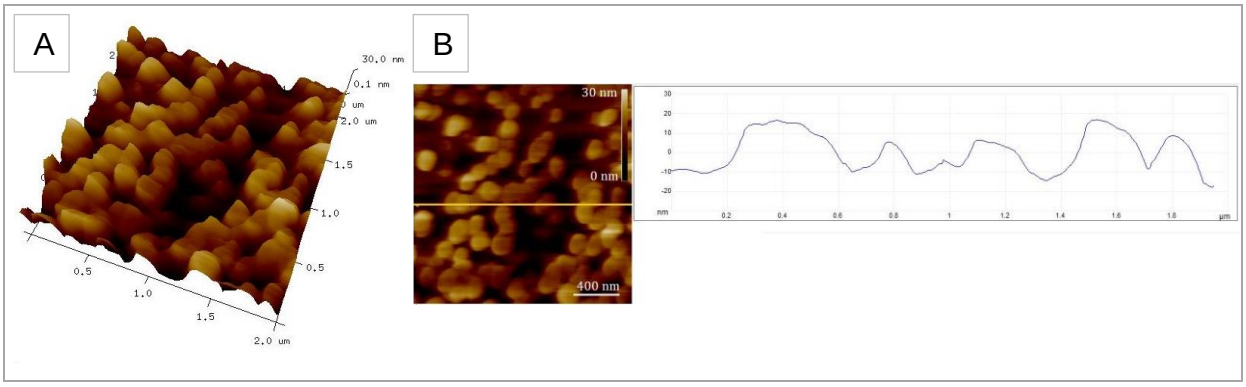
U cilju određivanja topografije i parametara hrapavosti priređenih sol-gel filmova Ce-TiO_2 izvršena je analiza mikroskopijom atomskih sila (AFM). Slike uzoraka snimljene su u kontaktnom načinu rada. Optički mikroskop (Sony high resolution CCD camera, Japan) omogućio je preciznu lokaciju područja interesa i snimanje površina kod manjih povećanja. Dimenzije skeniranih površina sol-gel Ce-TiO_2 filmova iznosile su 2 μm × 2 μm. Na Slikama 21-24 prikazane su 3-D i 2-D snimke površine uzoraka fotokatalizatora: TiO_2, 0,08% Ce-TiO_2, 0,40% Ce-TiO_2 i 0,80% Ce-TiO_2.



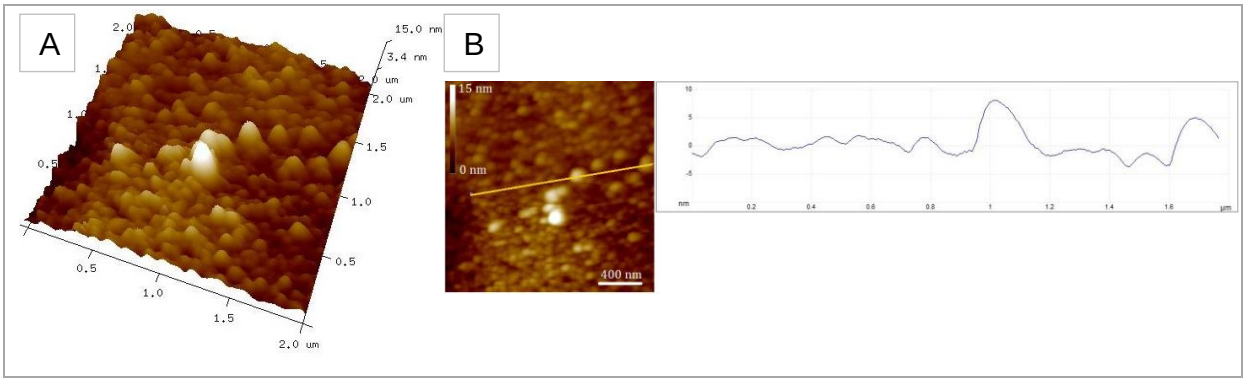
Slika 21. (A) 3-D AFM snimka površine (2 × 2 μm) uzorka TiO_2, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a



Slika 22. (A) 3-D AFM snimka površine (2 × 2 μm) uzorka 0,08% Ce-TiO_2, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a



Slika 23. (A) 3-D AFM snimka površine (2 × 2 μm) uzorka 0,40% Ce-TiO_2, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a



Slika 24. (A) 3-D AFM snimka površine (2 × 2 μm) uzorka 0,80% Ce-TiO_2, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a

Rezultati veličine čestica fotokatalizatora i parametara hrapavosti analizom presjeka snimki na područjima interesa prikazanih na Slikama 21-24, navedeni su u Tablici 2.

Tablica 2. Vrijednosti veličine čestica i parametra hrapavosti nanostrukturiranih sol-gel filmova (srednja vrijednost ± eksperimentalno standardno odstupanje), na presjecima prikazanim na slikama 21-24

Film	Veličina čestica, nm	R_a, nm
TiO_2	4,86 ± 2,40	3,11 ± 0,51
0,08% Ce-TiO_2	6,06 ± 1,65	3,23 ± 0,40
0,40% Ce-TiO_2	10,67 ± 3,16	8,29 ± 0,70
0,80% Ce-TiO_2	2,46 ± 1,12	1,53 ± 0,02

Analizom slika i kvantitativnih podataka topografije površina sol-gel Ce-TiO_2 filmova može se zaključiti da su veličine zrna nanoveličine. Dopiranjem s Ce do 0,40% dolazi do povećanja veličine čestica i hrapavosti površina u usporedbi s TiO_2 filmom bez Ce. Dopiranjem s 0,80% Ce, dolazi do značajnog smanjenja veličine čestica i hrapavosti u usporedbi s TiO_2 filmom bez Ce. Na temelju navedenih podataka može se zaključiti da uzorak 0,40% Ce-TiO_2 ima najveću hrapavost, što znači najveću specifičnu površinu.

4.4. Rezultati utjecaja udaljenosti Ce-TiO_2 filmova od izvora zračenja na fotokatalitičku razgradnju ciprofloksacina

U svrhu određivanja adsorpcije, fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina početne koncentracije 5 mg/L, praćena je promjena udjela dopanta Ce (0,08%, 0,40% te 0,80% Ce) u nanostrukturiranim Ce-TiO_2 filmovima, u ovisnosti o vremenu razgradnje, pri temperaturi 25°C i uz primjenu zračenja sličnog Sunčevom (SOLAR) na udaljenosti od fotokatalizatora od 200 i 300 mm. Dopiranjem TiO_2 s Ce može se postići pomak fotokatalitičke aktivnosti za razgradnju ciprofloksacina iz UV spektra u spektar Sunčevog zračenja [55]. Promjena koncentracije ciprofloksacina praćena je mjerenjem apsorbancije (A) pri valnoj duljini od 274 nm.

Na slikama u ovom poglavlju prikazani su rezultati fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina pod djelovanjem zračenja sličnog Sunčevom na udaljenosti fotokatalizatora od izvora zračenja od 200 i 300 mm. Adsorpcija je bila beznačajna.

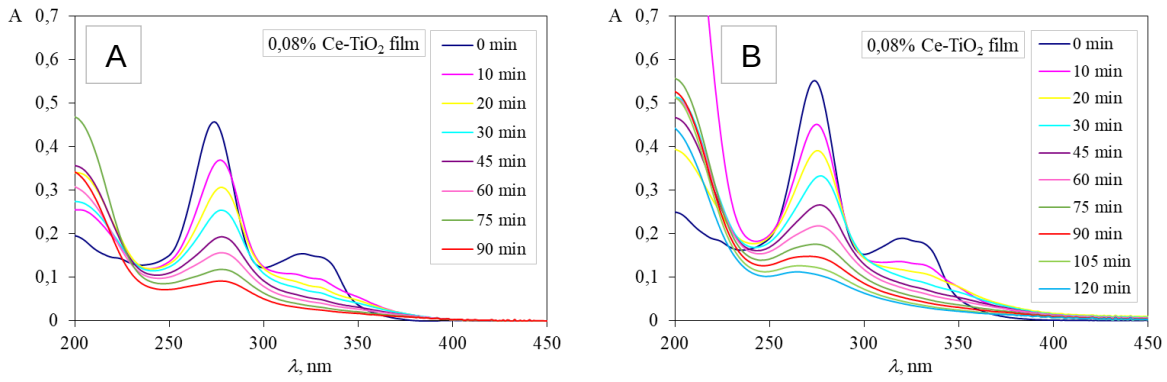
Na početku je izmjerena početna apsorbancija (A_0) priređene vodene otopine ciprofloksacina. Stupanj fotokatalitičke oksidacije ciprofloksacina praćen je uzimanjem uzoraka iz reaktora u sljedećim vremenskim intervalima (t): 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min u svrhu mjerenja apsorbancije (A).

Iz dobivenih podataka izračunate su relativne vrijednosti apsorbancije, tj. omjeri A/A_0 (A: apsorbancija u vremenu t_i, gdje je i: 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min; A_0: početna apsorbancija).

Iz dobivenih podataka snimljeni su spektri za svaki uzorak u ovisnosti o vremenu ispitivanja i različitoj udaljenosti fotokatalizatora od izvora zračenja:

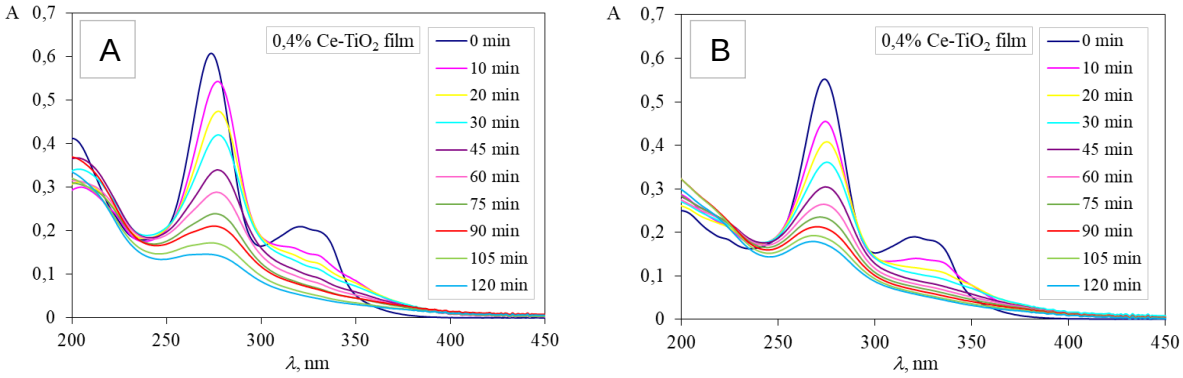
- fotokatalitička razgradnja ciprofloksacina nanostrukturiranim TiO_2 i Ce-TiO_2 filmovima uz primjenu zračenja sličnog Sunčevom na udaljenosti fotokatalizatora od izvora zračenja od 200 i 300 mm
- fotolitička razgradnja ciprofloksacina uz primjenu zračenja sličnog Sunčevom zračenju (bez fotokatalizatora) na udaljenosti od izvora zračenja od 200 i 300 mm.

UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz primjenu 0,08% Ce-TiO_2 filma pri SOLAR zračenju prikazani su na Slici 25 A i B.



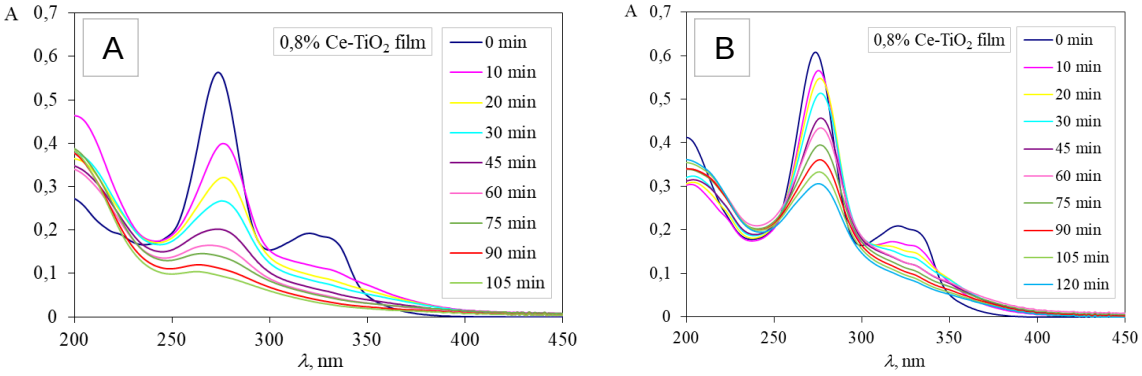
Slika 25. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 0,08% Ce-TiO_2 filmom, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od (A) 200 mm i (B) 300 mm; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C

UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz primjenu 0,40% Ce-TiO_2 filma pri SOLAR zračenju prikazani su na Slici 26 A i B.



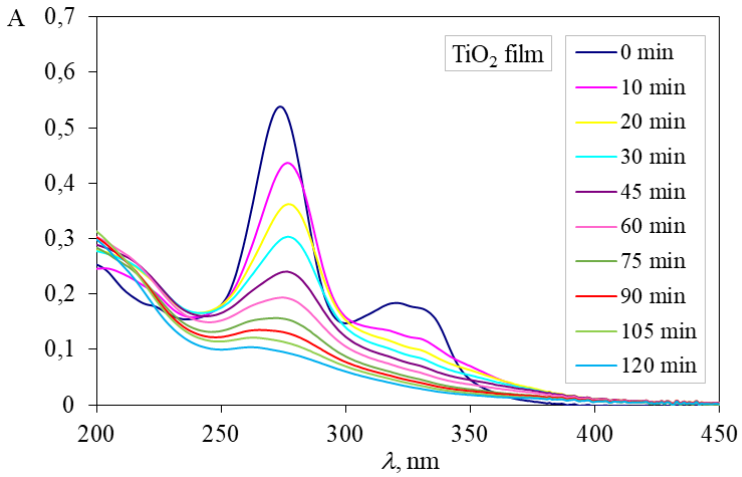
Slika 26. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 0,40% Ce-TiO_2 filmom, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od (A) 200 mm i (B) 300 mm; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, *V* (CIP) = 100 mL, 25 °C

UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz primjenu 0,80% Ce-TiO_2 filma pri SOLAR zračenju prikazani su na Slici 27 A i B.



Slika 27. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 0,80% Ce-TiO_2 filmom, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od (A) 200 mm i (B) 300 mm; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, *V* (CIP) = 100 mL, 25 °C

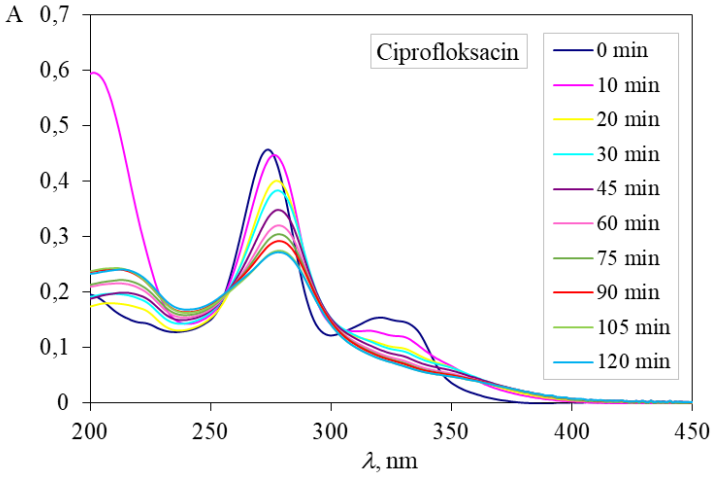
UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz primjenu TiO_2 filma pri SOLAR zračenju, na udaljenosti od 200 mm, prikazani su na Slici 28.



Slika 28. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) TiO_2 filmom, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od 200 mm; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C

Dobiveni rezultati pokazuju da se primjenom SOLAR zračenja odvija fotokataliza uz primjenu svih fotokatalizatora, tj. zabilježen je pad koncentracije ciprofloksacina mjerenjem apsorbancije pri 274 nm.

Rezultat fotolitičke razgradnje otopine ciprofloksacina uz primjenu SOLAR zračenja, na udaljenosti od 200 mm, prikazan je na Slici 29. Tablica 3 prikazuje vrijednosti konstanti brzine (k'), vremena poluraspada ($t_{1/2}$) te koeficijente determinacije (R^2) fotolitičke razgradnje ciprofloksacina bez djelovanja fotokatalizatora uz primjenu SOLAR zračenja.



Slika 29. UV/VIS spektri fotolitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP), na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od 200 mm; γ_0 (CIP) = 5 mg/ L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C

Tablica 3. Vrijednosti konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda (k'), vremena poluraspada ($t_{1/2}$), koeficijenta determinacije (R^2) fotolitičke razgradnje ciprofloksacina (γ_0 = 5 mg/L), pri temperaturi od 25 °C, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od 200 mm

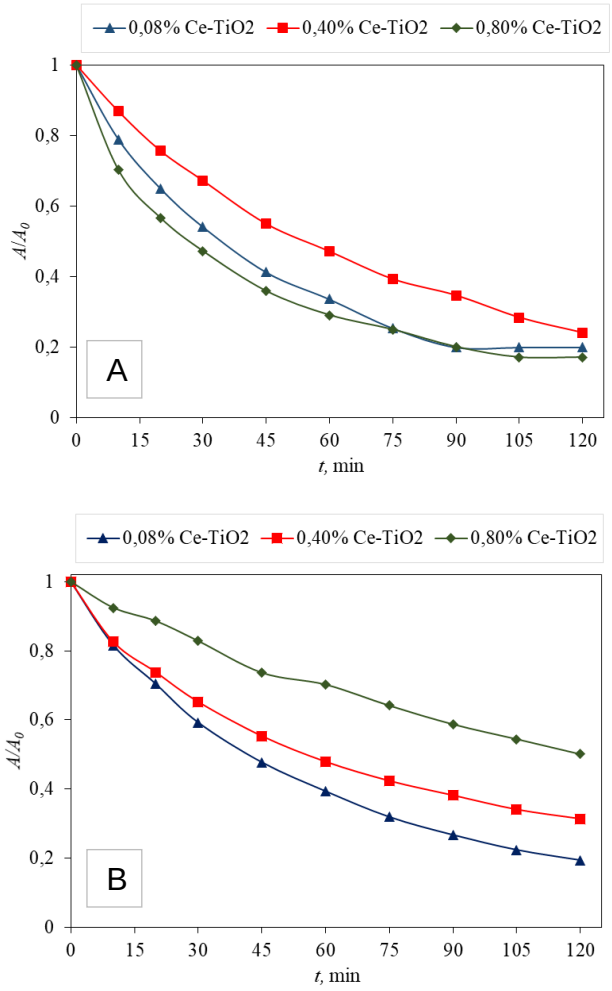
Zračenje	$k' \times 10^{-3}$, min^{-1}	$t_{1/2}$, min	R^2
SOLAR	4,7	147,5	0,9452

Fotolitička razgradnja vodene otopine ciprofloksacina uz primjenu SOLAR zračenja mjerena je na udaljenosti 200 mm površine otopine u reaktoru od tjemena lampe (bez prisustva fotokatalizatora).

Dobiveni rezultati pokazuju da se primjenom SOLAR zračenja događa fotoliza, tj. zabilježen je pad koncentracije ciprofloksacina mjerenjem apsorbancije pri 274 nm.

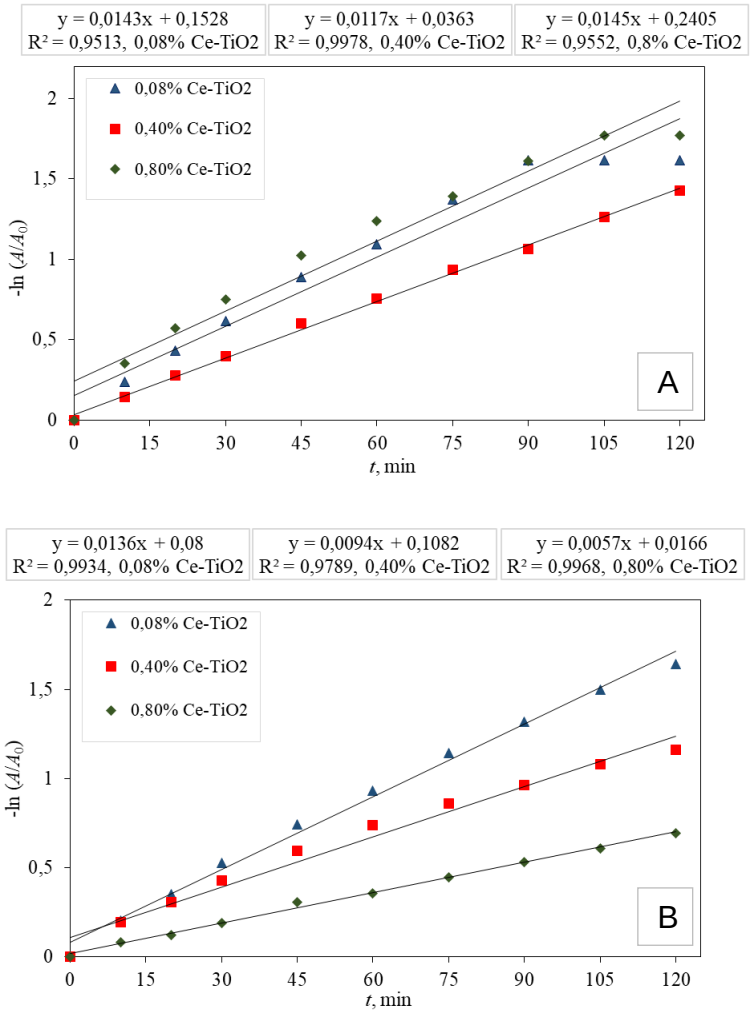
Iz dobivenih podataka (prikazanih na Slikama 25-28) izračunate su relativne vrijednosti apsorbancije, tj. omjeri A/A_0 pri 274 nm, gdje je: A – apsorbancija u vremenu t_i, gdje je i: 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min, dok je A_0: početna apsorbancija.

Na Slici 30 A i B grafički je prikazana ovisnost promjene relativne vrijednosti apsorbancije (A/A_0) ciprofloksacina o vremenu (t, min) za uzorke 0,08% Ce-TiO_2, 0,40% Ce-TiO_2 te 0,80% Ce-TiO_2 uz primjenu SOLAR zračenja pri udaljenosti fotokatalizatora od izvora zračenja od 200 i 300 mm.



Slika 30. Promjena relativne apsorbancije ciprofloksacina (γ_0 = 5 mg/L) tijekom fotokatalitičke razgradnje pri temperaturi od 25 °C, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od (A) 200 mm i (B) 300 mm

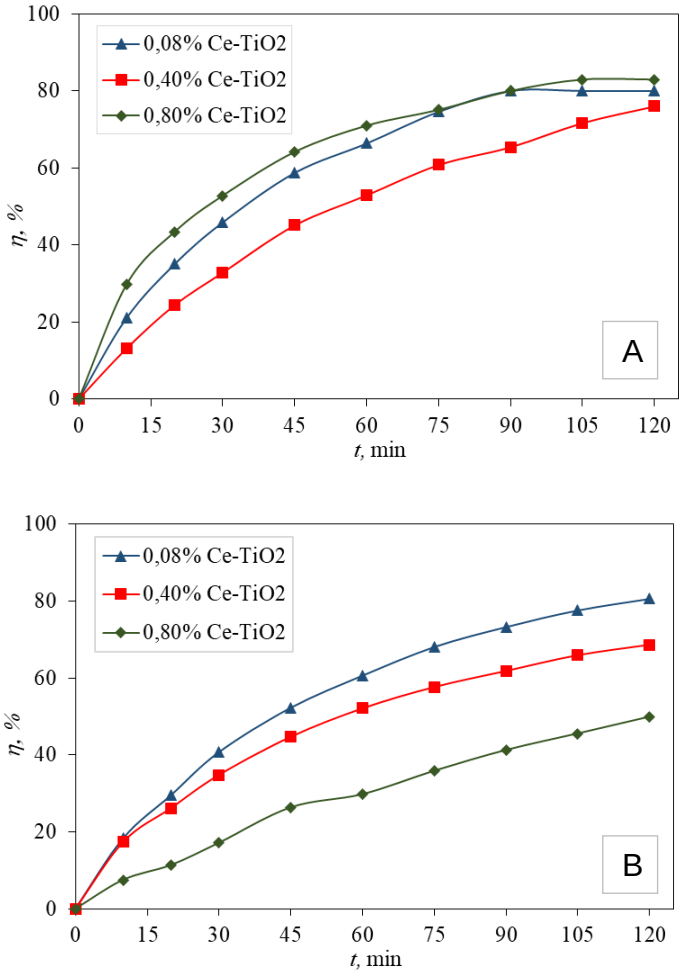
Da bi se odredila kinetika razgradnje ciprofloksacina (vrijednosti konstanti brzine i vremena poluraspada), dobiveni rezultati grafički su prikazani kao ovisnost -ln (A/A_0) o vremenu (t, min). Kinetika fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz različite udaljenosti izvora zračenja prikazana je na Slici 31 A i B.



Slika 31. Kinetika fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (γ_0 = 5 mg/L) Ce-TiO_2 filmovima pri temperaturi od 25 °C, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od (A) 200 mm i (B) 300 mm

Pomoću jednadžbe (4) izračunata je efikasnost uklanjanja ciprofloksacina (γ_0 = 5 mg/L) primjenom Ce-TiO_2 fotokatalizatora pri SOLAR zračenju [Slika 32 A i B] [52].

$$\eta, \% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (4)$$



Slika 32. Efikasnost uklanjanja ciprofloksacina (γ_0 = 5 mg/L) Ce-TiO_2 filmovima pri temperaturi od 25 °C, na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od (A) 200 mm i (B) 300 mm

Slika 32 A i B prikazuje kako promjena udaljenosti izvora zračenja od uzoraka, najviše djeluje na fotokatalizator s 0,80% Ce, kojemu efikasnost nakon 120 min pada s 83% (200 mm) na 50% (300 mm). Efikasnost uklanjanja ciprofloksacina primjenom 0,08% Ce-TiO_2 iznosi 80% nakon 120 min na obje udaljenosti (200 i 300 mm). Kod fotokatalizatora 0,40% Ce-TiO_2 efikasnost uklanjanja ciprofloksacina opada sa 76% (200 mm) na 69% (300 mm) nakon 120 min.

Dobivene vrijednosti konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda (k'), vremena poluraspada ($t_{1/2}$) i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) razgradnje ciprofloksacina Ce-TiO_2 filmovima, uz primjenu SOLAR zračenja na udaljenostima od 200 i 300 mm, prikazane su u Tablici 4.

Tablica 4. Vrijednosti konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda (k'), vremena poluraspada ($t_{1/2}$) , koeficijenta determinacije (R^2) razgradnje ciprofloksacina (γ_0 = 5 mg/L) Ce-TiO_2 filmovima, pri temperaturi od 25 °C te na udaljenosti SOLAR zračenja od fotokatalizatora od 200 i 300 mm

Udaljenost	**200 mm**			**300 mm**		
Film	$k'\times10^{-3}$, min^{-1}	$t_{1/2}$, min	R^2	$k'\times10^{-3}$, min^{-1}	$t_{1/2}$, min	R^2
TiO_2	14,0	49,51	0,9866	-	-	-
0,08% Ce-TiO_2	14,3	48,47	0,9513	13,6	50,97	0,9934
0,40% Ce-TiO_2	11,7	59,24	0,9978	9,4	73,74	0,9789
0,80% Ce-TiO_2	**14,5**	**47,80**	**0,9552**	5,7	121,60	0,9968

Dobiveni rezultati pokazuju kako se dodatkom 0,08% i 0,80% Ce, fotokatalitička razgradnja ciprofloksacina ubrzava u usporedbi s primjenom čistog TiO_2 pri udaljenosti od 200 mm. Pri udaljenosti od 300 mm, brzina razgradnje ciprofloksacina s dodatkom Ce značajno opada za sva tri fotokatalizatora u usporedbi s manjom udaljenošću.

Isto tako, iz vrijednosti konstanti brzine reakcija, može se uočiti da se najbrža razgradnja ciprofloksacina pod djelovanjem zračenja sličnog Sunčevom odvija dopiranjem TiO_2 s 0,80% Ce na udaljenosti od 200 mm.

5. ZAKLJUČAK

U ovom su radu sol-gel postupkom pripravljeni nanostrukturirani keramički filmovi titanijevog dioksida dopiranog različitim udjelima cerija. Filmovi Ce-TiO_2 naneseni su na podloge od borosilikatnog stakla tehnikom izlijevanja. Cilj rada bio je odrediti utjecaj udaljenosti izvora zračenja sličnog Sunčevom od nanostrukturiranih sol-gel Ce-TiO_2 filmova na brzinu fotokatalitičke razgradnje antibiotika ciprofloksacina te odrediti optimalni udio Ce za postizanje maksimalne brzine i efikasnosti razgradnje. S tim ciljem provedena su sljedeća ispitivanja te je zaključeno:

Karakterizacija praškastih uzoraka TiO_2 dopiranih s Ce

- Difrakcijom rendgenskog zračenja (XRD) utvrđeno je da se dopiranjem TiO_2 s 0,08% Ce uz strukturu anatasa javlja i rutil te da se veličina kristalita linearno smanjuje povećanjem udjela Ce. Iz povećanja vrijednosti parametara i volumena jedinične ćelije može se zaključiti da se male količine cerija vrlo lako mogu ugraditi u jediničnu ćeliju TiO_2.

- Analizom uzoraka čistog TiO_2 te 0,08% Ce-TiO_2 metodom toplinske analize DSC/TG u struji zraka i argona kod oba uzorka uočava se endotermni minimum te egzotermni maksimumi. Endotermni minimum pripisuje se desorpciji i oslobađanju supstanci iz gela kao što su adsorbirana voda i alkohol. Egzotermni maksimumi pripisuju se desorpciji hidroksilnih skupina i ostalih organskih faza te kristalizaciji anatas faze titanijevog dioksida.

Karakterizacija nanostrukturnih filmova TiO_2 dopiranih s Ce

- Mikroskopijom atomskih sila (AFM) određena je veličina čestica i parametar hrapavosti površine uzoraka s nanesenim Ce-TiO_2 filmovima. Utvrđeno je da najveću veličinu čestica i hrapavost površine ima uzorak 0,40% Ce-TiO_2.

Fotokatalitička ispitivanja razgradnje ciprofloksacina nanostrukturiranim filmovima Ce-TiO_2

- Ispitivanja su provedena pod djelovanjem simuliranog zračenja sličnog Sunčevom u trajanju od 120 min. Usporedbom spektara i vrijednosti kinetike razgradnje, vremena poluraspada te relativne apsorbancije, zaključeno je kako se za poticanje fotokatalitičkog procesa TiO_2 dopiranog s Ce može koristiti i spektar zračenja sličan Sunčevom zračenju kao djelotvoran pokretač procesa.

- Apsorpcija ciprofloksacina na filmovima TiO_2 i Ce-TiO_2 fotokatalizatora u mraku je beznačajna.

- Pokazano je da povećanjem udaljenosti (s 200 mm na 300 mm) izvora zračenja sličnog Sunčevom od fotokatalizatora dolazi do smanjenja brzine fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina za isti udio Ce.

- Dokazano je da se najveći utjecaj udaljenosti izvora zračenja od fotokatalizatora javlja za 0,80% Ce-TiO_2 kojemu efikasnost uklanjanja ciprofloksacina opada s 83% (200 mm) na 50% (300 mm) nakon 120 min. Efikasnost uklanjanja ciprofloksacina primjenom 0,08% Ce-TiO_2 nakon 120 min iznosi 80% za obje udaljenosti izvora zračenja, dok za 0,40% Ce-TiO_2 efikasnost opada sa 76% (200 mm) na 69% (300 mm).

- Na udaljenosti od 200 mm, fotokatalizatori s 0,08% te 0,80% Ce, postižu veću brzinu razgradnje u usporedbi s čistim TiO_2. Pri udaljenosti od 300 mm, brzina razgradnje ciprofloksacina s dodatkom Ce značajno opada za sva tri fotokatalizatora u usporedbi s manjom udaljenošću.

- Najbrža i najefikasnija razgradnja ciprofloksacina postignuta je nanostrukturiranim TiO_2 filmom dopiranim s 0,80% Ce, na udaljenosti filma od SOLAR izvora zračenja od 200 mm.

LITERATURA

1. Howard PH, Muir DCG. Identifying New Persistent and Bioaccumulative Organics Among Chemicals in Commerce. Environmental Science & Technology. 2010;44(7):2277-85.
2. Park H, Park Y, Kim W, Choi W. Surface modification of TiO_2 photocatalyst for environmental applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2013;15:1-20.
3. Shan AY, Ghazi TIM, Rashid SA. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. Applied Catalysis A: General. 2010;389(1):1-8.
4. Ljubas D, Zrnčić M, Vrbat K, Stipaničev D, Repec S, Ćurković L, i sur. Albendazole Degradation Possibilities by UV-Based Advanced Oxidation Processes. International Journal of Photoenergy. 2018;2018:1-6.
5. Ljubas D, Ćurković L, Marinović V, Bačić I, Tavcar B. Photocatalytic degradation of azo dyes by sol–gel TiO_2 films: effects of polyethylene glycol addition, reaction temperatures and irradiation wavelengths. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2015;116:563.
6. Ćurković L, Ljubas D, Šegota S, Bačić I. Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol–gel TiO_2 films. Journal of Alloys and Compounds. 2014;604:309-16.
7. Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1997;108(1):1-35.
8. Gupta SM, Tripathi M. A review of TiO_2 nanoparticles. Chinese Science Bulletin. 2011;56(16):1639.
9. Jović F, Tomašić V. Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka. Kem Ind. 2011; (60 (7-8)):387-403.
10. Ćurković L, Ljubas D, Juretić H. Photocatalytic decolorization kinetics of diazo dye Congo Red aqueous solution by UV/TiO_2 nanoparticles. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2010;99:201-8.
11. Ćurković L. Nanomaterijali - podloge za predavanja. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2018.

12. Marinović V. Fotokatalitička razgradnja azo bojila sol-gel filmovima titanijevog dioksida [Doktorska disertacija]. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu; 2012.
13. Šercer M. Postupci modificiranja i prevlačenja površina, Priručnik za primjenu. u: Filetin T, Grilec K (ur). Polimeri. 2004. p.111.
14. Niederberger M, Pinna N. Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry, u: Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application, Springer, London. 2009. p 7-18.
15. Šegota S, Ćurković L, Ljubas D, Svetličić V, Houra IF, Tomašić N. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol–gel TiO_2 films. Ceramics International. 2011;37(4):1153-60.
16. Filetin T. Primjena nanomaterijala u tehnici. Bilten razreda za tehničke znanosti HAZU. 2003;VI(1):29-52.
17. Teh CM, Mohamed AR. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. Journal of Alloys and Compounds. 2011;509(5):1648-60.
18. Haider AJ, Jameel ZN, Al-Hussaini IHM. Review on: Titanium Dioxide Applications. Energy Procedia. 2019;157:17-29.
19. Azami MS, Abdul Jalil A, C H, Mamat C, Siang J, Hussain I, et al. A Contemporary Assessment on Composite Titania onto Graphitic Carbon Nitride-Based Catalyst as Photocatalyst. Journal of Energy and Safety Technology (JEST). 2019;2.
20. Szaciłowski K, Macyk W, Drzewiecka-Matuszek A, Brindell M, Stochel G. Bioinorganic Photochemistry: Frontiers and Mechanisms. Chemical Reviews. 2005;105(6):2647-94.
21. Rupa A, Duraiswami D, Sivakumar T. Titania and Noble Metals Deposited Titania Catalysts in the Photodegradation of Tartazine. Catalysis Letters. 2009;132:259-67.
22. Xu J, Ao Y, Chen M, Fu D. Low-temperature preparation of Boron-doped titania by hydrothermal method and its photocatalytic activity. Journal of Alloys and Compounds. 2009;484(1):73-9.
23. Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. Science. 2001;293(5528):269.
24. Nasri A, Hannachi A, Allouche M, Barhoumi B, Saidi I, Dallali M i sur. Chronic ecotoxicity of ciprofloxacin exposure on taxonomic diversity of a meiobenthic

nematode community in microcosm experiments. Journal of King Saud University - Science. 2019.

25. Bai F-Y, Ni S, Tang Y-Z, Pan X-M, Zhao Z. Ciprofloxacin transformation in aqueous environments: Mechanism, kinetics, and toxicity assessment during $OH^{\bullet}$-mediated oxidation. Science of The Total Environment. 2020;699:134190.
26. Santos LHMLM, Araújo AN, Fachini A, Pena A, Delerue-Matos C, Montenegro MCBSM. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. Journal of Hazardous Materials. 2010;175(1):45-95.
27. Čizmić M, Ljubas D, Ćurković L, Škorić I, Babić S. Kinetics and degradation pathways of photolytic and photocatalytic oxidation of the anthelmintic drug praziquantel. Journal of Hazardous Materials. 2017;323:500-12.
28. Antibiotici. Hrvatska Enciklopedija; [pristupljeno 17.03.2020.]. Dostupno na: https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=2973#.
29. Ciprofloxacin, CID=2764: National Center for Biotechnology Information. PubChem Database; [pristupljeno 12.03.2020.]. Dostupno na: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ciprofloxacin.
30. Belden JB, Maul JD, Lydy MJ. Partitioning and photodegradation of ciprofloxacin in aqueous systems in the presence of organic matter. Chemosphere. 2007;66(8):1390-5.
31. Bačić I. Poboljšanje korozijske zaštite nehrđajućeg čelika nanostrukturnim sol-gel ZrO_2 filmovima [Doktorska disertacija]. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu; 2016.
32. Epp J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. u: Hübschen G, Altpeter I, Tschuncky R, Herrmann H-G (ur.). Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods: Woodhead Publishing; 2016. p. 81-124.
33. Dutrow BL, Clark CM. X-ray Powder Diffraction (XRD) [pristupljeno 16.03.2020.]. Available from: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.
34. Feist M. Thermal analysis: basics, applications, and benefit. ChemTexts. 2015;1(1):8.
35. Termička analiza: Hrvatska Enciklopedija; [pristupljeno 16.03.2020.]. Dostupno na: https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=60947.
36. Wunderlich B. Thermal Analysis. u: Buschow KHJ, Cahn RW, Flemings MC, Ilschner B, Kramer EJ, Mahajan S i sur. (ur.). Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Oxford: Elsevier; 2001. p. 9134-41.
37. Wagner M. Thermogravimetric Analysis. Thermal Analysis in Practice: Hanser; 2018. p. 162-86.

38. De Blasio C. Thermogravimetric Analysis (TGA). u: De Blasio C (ur.). Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology. Cham: Springer International Publishing; 2019. p. 91-102.
39. Wagner M. Differential Scanning Calorimetry. Thermal Analysis in Practice: Hanser; 2018. p. 66-143.
40. Mohamed A, Ibraheem H, Mahmoud O, Zayed A. Experimental Determination of Mechanical Properties of Chopped Fiber Composite Materials. International Journal Of Engineering Research and Technology. 2016;5:325-31.
41. Wagner M. Differential Thermal Analysis. Thermal Analysis in Practice: Hanser; 2018. p. 158-61.
42. Principle of Differential Thermal Analysis (DTA) [pristupljeno 16.03.2020.]. Dostupno na: https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dta.html.
43. Gionco C, Paganini M, Agnoli S, Reeder A, Giamello E. Structural and spectroscopic characterization of CeO_2-TiO_2 mixed oxides. Journal of Materials Chemistry A. 2013;1:10918-26.
44. Khan MK, Wang QY, Fitzpatrick ME. Atomic force microscopy (AFM) for materials characterization. u: Hübschen G, Altpeter I, Tschuncky R, Herrmann H-G (ur.). Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods: Woodhead Publishing; 2016. p. 1-16.
45. Li Y, Fu Y, Zhu M. Green synthesis of 3D tripyramid TiO_2 architectures with assistance of aloe extracts for highly efficient photocatalytic degradation of antibiotic ciprofloxacin. Applied Catalysis B: Environmental. 2020;260:118149.
46. Sarafraz M, Sadeghi M, Yazdanbakhsh A, Amini MM, Sadani M, Eslami A. Enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin by black Ti^{3+}/N-TiO_2 under visible LED light irradiation: Kinetic, energy consumption, degradation pathway, and toxicity assessment. Process Safety and Environmental Protection. 2020;137:261-72.
47. Gan Y, Zhang M, Xiong J, Zhu J, Li W, Zhang C i sur. Impact of Cu particles on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous Cu@TiO_2 hybrid towards ciprofloxacin antibiotic removal. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2019;96:229-42.
48. Xing S, Li T, Gao Y, Liu J. Insight into the mechanism for photocatalytic degradation of ciprofloxacin with CeO_2. Optik. 2019;183:266-72.

49. Wen X-J, Niu C-G, Zhang L, Liang C, Guo H, Zeng G-M. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a novel Z-scheme CeO_2–Ag/AgBr photocatalyst: Influencing factors, possible degradation pathways, and mechanism insight. Journal of Catalysis. 2018;358:141-54.
50. Manasa M, Chandewar P, Mahalingam H. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin & norfloxacin and disinfection studies under solar light using boron & cerium doped TiO_2 catalysts synthesized by green EDTA-citrate method. Catalysis Today. 2020.
51. Ljubas D. Tehnološka primjena Sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda [Diplomski rad]. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu; 2000.
52. Zrnčić M, Ljubas D, Rozman M, Asperger D, Ćurković L, Babic S. Photocatalytic Degradation of Azithromycin by Nanostructured TiO_2 Film: Kinetics, Degradation Products, and Toxicity. Materials. 2019;12:873.
53. Ivušić V, Franz M, Španiček Đ, Ćurković L. Materijali I. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2011.
54. Wojcieszak D, Mazur M, Kaczmarek D, Domaradzki J. Influence of doping with Co, Cu, Ce and Fe on structure and photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles. Materials Science-Poland. 2017;35.
55. Kayani ZN, Maria, Riaz S, Naseem S. Magnetic and antibacterial studies of sol-gel dip coated Ce doped TiO_2 thin films: Influence of Ce contents. Ceramics International. 2020;46(1):381-90.