

Utjecaj mikrovalnog sušenja na imobilizaciju fotokatalizatora na nosač

Borošić, Matija

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:718375>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Matija Borošić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Matija Borošić

UTJECAJ MIKROVALNOG SUŠENJA NA IMOBILIZACIJU
FOTOKATALIZATORA NA NOSAČ

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: Izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić

Stručni voditelj: Igor Jajčinović, mag.ing.oec.ing.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv.prof.dr.sc. Anita Štrkalj - predsjednica

Izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić - član

Izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić - član

Prof.dr.sc. Ankica Rađenović – zamjenski član

Sisak, rujan 2019.

Želim se zahvaliti voditelju izv.prof.dr.sc. Ivanu Brnardiću na motivaciji i poticajima na rad te naglašavanju važnosti očuvanja okoliša i težnje prema uspostavi održivog razvoja.

Jedno veliko hvala Igoru Jajčinoivću mag.ing.oecoing. na uloženom vremenu u stručno vodstvo, korisne savjete i mentorstvo te u provođenju vrlo zanimljivog eksperimenta kojeg mi je na jednostavan i shvatljiv način predstavio.

A roditeljima i sestri bih zahvalio na vječnoj potopori i podršci kroz moje cjelokupno obrazovanje.

SAŽETAK

Jedan od prioriteta zaštite okoliša je zaštita voda i vodenih tokova. Ovim problemom znanost se već dugo bavi, ali konstantno se pokušava inovativnim i poboljšanim metodama podići pročišćavanje voda na novu razinu. Pojava mikroonečišćujućih tvari u pročišćenim otpadnim vodama te vodama za piće pobudila je interes kod znanstvenika u pronalasku rješenja za njihovo uklanjanje. Primjer takvog procesa je fotokataliza kod koje dolazi do potpune razgradnje mikroonečišćivala odnosno nastajanja neopasnih razgradnih produkata. U tu svrhu koriste se fotokatalizatori kao što je titanijev dioksid (TiO_2).

U radu je kao nosač za imobilizaciju TiO_2 korištena staklena mrežica. Imobilizacija TiO_2 na staklenu mrežicu je provedena sol-gel metodom uz dva različita načina sušenja; klasičnim i mikrovalnim sušenjem na različitim snagama. Provedena je karakterizacija dobivenih fotokatalizatora pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), energijsko disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS) i rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD). Dobiveni rezultati SEM/EDS analize ukazuju da je došlo do vezanja čestica koje su prilikom sušenja mikrovalovima većih dimenzija te da pripadaju TiO_2 . Iz XRD rezultata se može zaključiti da prisutnost amorfne faze silana smanjuje relativni udio anatasa i rutila te utječe na smanjenje specifične površine. Najbolji rezultati fotokatalitičke razgradnje salicilne kiseline dobiveni su korištenjem mrežice pripravljene klasičnim sušenjem što je i u korelaciji s navedenim rezultatima.

Ključne riječi: mikroonečišćenja, titan dioksid, fotokataliza, sol-gel.

ABSTRACT

One of the priorities of environmental protection is the protection of water and water flows. With this problem, science has long been involved, but it is constantly trying to innovate and improve methods to raise water cleaning to a new level. The emergence of micro-pollutants in cleaned wastewaters and drinking water inspired the interest of scientists in finding solutions of their removal. An example of such a process is photocatalysis, which results in complete decomposition of micro-pollutants or the formation of non-hazardous degradation products. Photocatalysts such as titanium dioxide (TiO_2) are used for this purpose.

In this work a glass mesh was used as an immobilizer for TiO_2 . The immobilization of TiO_2 on the glass mesh was carried out by the sol-gel method with two different drying methods; classic and microwave drying with different powers. Characterization of photocatalysts was obtained by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray diffraction analysis (XRD). The results of the SEM / EDS analysis indicate that particles with big dimensions have been attached to glass mesh which is dried with microwaves and it belong to TiO_2 . From the XRD results it can be concluded that the presence of the amorphous silane phase reduces the relative proportion of anatase and rutile and affects the reduction of the specific surface. The best results of photocatalytic degradation of salicylic acid were obtained using a mesh prepared using classical drying, which is also correlated with results.

Key words: micropollutants, titanium dioxide, photocatalysis, sol-gel.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. ONEČIŠĆENJE VODA	2
2.2. ORGANSKA ONEČIŠĆAVALA	2
2.2.1. <i>Aromatski ugljikovodici</i>	2
2.2.2. <i>Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU)</i>	3
2.2.3. Poliklorirani bifelini (PCB)	3
2.3. FARMACEUTICI	4
2.3.1. <i>Salicilna kiselina</i>	5
2.4. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	5
2.5. HETEROGENA FOTOKATALIZA	7
2.6. PROCESNE OSNOVE FOTOKATALITIČKE REAKCIJE	7
2.7. FOTOKATALIZATORI	9
2.7.1. <i>Titanov dioksid (TiO₂)</i>	10
2.8. UV ZRAČENJE	11
2.9. SOL-GEL METODA	12
2.10. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA FOTOKATALIZOM S TiO ₂	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. APARATURA I KEMIKALIJE	14
3.2. PROVOĐENJE EKSPERIMENTA	15
4. REZULTATI I RASPRAVA	17
4.1. ODREĐIVANJE MASE STAKLENIH MREŽICA S IMOBILIZIRANIM TiO ₂	17
4.2. ELEKTRONSKI PRETRAŽNI MIKROSKOP (SEM) i ELEKTRONSKI DISPERZIVNI SPEKTROMETAR (EDS)	17
4.3. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA	21
4.4. UV/VIS SPEKTROFOTOMETAR	22
5. ZAKLJUČAK	24
6. LITERATURA	25
7. ŽIVOTOPIS	27

1.UVOD

Brzina razvoja industrijske proizvodnje i sve češća upotreba vode iz vodenih tokova uzrokuje onečišćenje voda koje se dijele na pitke, industrijske otpadne, rashladne i napojne voda. Najčešće onečišćene vode koje uzrokuju onečišćenost drugih voda su industrijske vode koje u ciklusu proizvodnje prolaze kroz razne procese u kojima se onečisti raznim onečišćujućim tvarima koja kao takva ili obično nedovoljno pročišćena biva ispuštena u vodene tokove i tako zagađuje sve ostale vode. Također, nije kriva samo dinamika i intenzitet industrijske proizvodnje, već i neodgovorno gospodarnje otpadom od strane čovjeka iz svakodnevnog života. Onečišćenje vode uzrokuje negativne posljedice na okoliš i živa bića u njemu. [1]

Onečišćenja u vodi mogu biti makroskopske ili mikroskopske prirode, pa se prema tome i primjenjuju različite metode pročišćavanja. Od svih onečišćenja danas se najviše pažnje posvećuje oku nevidljivim opasnim tvarima kao što su organska mikroonečišćenja koja se zbog svoje veličine teško uklanjaju, a predstavljaju najveću opasnost za floru i faunu zbog kemijskog sastava koje mogu prouzročiti neželjene kemijske reakcije. Današnja industrija pročišćavanja voda koristi dva postupka pročišćavanja voda od mikroonečišćujućih tvari, a to su adsorpcija na aktivni ugljen i ozonacija. Zbog visokih financijskih izdataka navedenih metoda potrebno je primijeniti, ako je moguće neka druga, jeftinija i učinkovita rješenja, a jedno od njih je napredni oksidacijski postupak, točnije fotokataliza gdje dolazi do potpune razgradnje prisutnih onečišćivala. Za pokretanje fotokatalitičke reakcije potreban je fotokatalizator kao posrednik koji ubrzava reakciju razgradnje organskih onečišćujućih tvari i poboljšava njenu kvalitetu. Fotokatalizatori su poluvodički materijali poput TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP i ZnS među kojima se titanov dioksid (TiO_2) najčešće koristi zbog prednosti koje ima u odnosu na ostale fotokatalizatore. [2] Ovaj rad objašnjava teoriju fotokatalize, osnove fotokatalitičkih reakcija, analizira utjecaj mikrovalnog sušenja u metodama imobilizacije titanovog dioksida na inertni nosač (staklene mrežice) te prikazuje zaključke eksperimenta razgradnje salicilne kiseline primjenom fotokatalitičke reakcije s imobiliziranim titanovim dioksidom (TiO_2). Cilj ovog rada je usporediti dva različita načina pripreme fotokatalizatora imobilizacijom TiO_2 na nosač sol-gel metodom uporabom klasičnog ili mikrovalnog sušenja različitim snagama mikrovalova. Nakon pripreme fotokatalizatori su vagani, karakterizirani te su ispitana njihova fotokatalitička svojstva.

2. OPĆI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODA

Onečišćenje voda obuhvaća prisutnost stranih tvari u većoj mjeri od uobičajene ili dozvoljene koncentracije tih tvari ili povećan sadržaj standardnih tvari izvan dopuštene granice što vodu čini neupotrebljivom ponajprije za konzumaciju kod živih bića ili za njezinu upotrebu u industriji. Zbog povećane industrijske aktivnosti u koju spada metalurška, naftna, petrokemijska, farmaceutska, tekstilna i ostala industrija, svjedoci smo sve većeg onečišćenja okoliša, a posebno vode raznim emisijama štetnih organski i anorganskih tvari te teških metala koji su sadržani unutar proizvoda ili proizvodnog otpada koji ljudskom aktivnošću završi u kopnenim, a na kraju i podzemnim vodama. Organske i anorganske tvari te teški metali obuhvaćaju enorman broj spojeva koji na različite načine prkose čistoći i zdravlju okoliša i živih bića koja su u njemu nastanjene, a da bi čovjek koji je odgovoran za uklanjanje prisutnih onečišćavala mogao pravovaljano reagirati i pristupiti njihovom uklanjanju mora poznavati njihov sastav i prirodu djelovanja s okolinom, odnosno njihove kemijske karakteristike. [3]

2.2. ORGANSKA ONEČIŠĆAVALA

Organska onečišćavala predstavljaju organski spojevi čiji su primarni sudionici ugljik (C) i vodik (H) i oni uključuju *alifatske ugljikovodike* (veza ugljik-vodik je u obliku lanca) a se dijele na *zasićene* (alkini ili parafini) i *nezasićene* (alkeni ili olefini i alkini ili acetileni) te *cikličke ugljikovodike* (veza ugljik-vodik je u obliku prstena) koji se dijele na *alicykličke* i *aromatske* ugljikovodike. Ciklički ugljikovodici su najbrojniji među onečišćujućim organskim tvarima i obuhvaćaju veliki broj spojeva od kojih većina spada među aromatske ugljikovodike. Posebnu skupinu organskih spojeva još čine policiklički aromatski ugljikovodici (PAU), poliklorirani bifelini (PCB) među koje spadaju poliklorirani dioksini i poliklorirani dibenzofurani (PCDD/F), a sveukupno čine skupinu postojećih organskih spojeva (POS), te u zadnje vrijeme najviše pažnje dobivaju farmaceutici zbog sve veće prisutnosti, ali i nepoznavanja njihovog djelovanja na okoliš. [3]

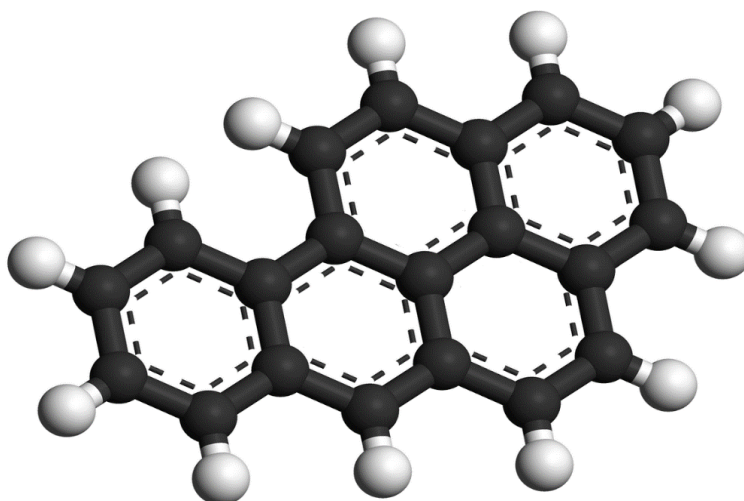
2.2.1. Aromatski ugljikovodici

Aromatski ugljikovodici mogu biti *benzenoidi* čiji je glavni sastav benzen (benzen i njegovi homolozi, antracen, naftalen itd.), *nebenzenoidni* (npr. ferocen i azuren) ili *heterociklički* (pirifin i tiofen). Navedeni ugljikovodici i njegovi spojevi se upotrebljavaju kao organska otapala, među kojima je najpoznatiji benzen zbog svoje topljivosti, najveće hlapljivosti i toksičnosti. Benzen je također sastavni dio sirove nafte te se pojavljuje u velikim količinama kao proizvod petrokemijske industrije. Izlaganje benzenu i njegova prisutnost u vodi može u određenim količinama izazvati rak, tj. leukemiju te utječe na rad srca, jetre, bubrega i uzrokuje jake glavobolje i mučnine. Još jedni od poznatih aromatskih ugljikovodika koje industrija koristi su toulen i ksilen. Toulen se producira u proizvodnji benzina i izgaranju koksa te se još koristi u industriji boje, ljepila i kozmetičkih proizvoda. Unošenjem toulena i nekih njegovih spojeva u organizam može izazvati mučninu, povraćanje i nesvjesticu te

djeluje na središnji živčani sustav. Ksilen također ima slične zdravstvene posljedice kao benzen i toluen, ali je manjeg intenziteta. [4]

2.2.2. Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU)

Za razliku od aromatskih ugljikovodika, policiklički aromatski ugljikovodici se sastoje od dva ili više kondenziranih aromatskih prstenova. Nastaju pirolizom ili nepotpunim izgaranjem organskih tvari u raznim industrijskim procesima (proizvodnja sirove nafte, ugljena, prirodnog plina te benzina) ili se emitiraju u prirodnom procesu karbonizacije nakon čega dospijeva u sve sastavnice okoliša uključujući i vodu. Predstavnik policikličkih aromatskih ugljikovodika je benzo [a] piren (BaP) (slika 1.) koji se ujedno i koristi kao dokaz postojanosti PAU-a u okolišu. Prema znanstvenim istraživanjima izlaganjem ili unošenjem tih spojeva može dovesti do raka kože ili pluća. [3]



Slika 1. Molekulska struktura benzo [a] pirena (BaP) [5]

2.2.3. Poliklorirani bifelini (PCB)

Poliklorirani bifelini spadaju pod postojeće organske spojeve (POS) i uglavnom su netopljivi u vodi. Poliklorirane bifeline čine poliklorirani dibenzo-p-dioksini (PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (PCDF) i organoklorovi i organofosforni pesticidi. Poliklorirani dibenzofurani i dibenzodioksini (PCDD/F) su sastavni dijelovi mnogih proizvoda koji se koriste za proizvodnju mineralnih gnojiva i raznih pesticida te se emitiraju u zrak posljedicom djelovanja nekih industrija (tekstilna, metalurška, farmaceutska) i energetske postrojenja za obradu i spaljivanje otpada. Te spojeve opisuje visoka kemijska postojanost i otpornost na toplinsku razgradivost, a istraživanjem je zaključeno da su toksični pri niskim koncentracijama. Organoklorovi i organofosforni pesticidi su zbog pristupačnosti, učinkovitosti i niske cijene često korištene tvari za suzbijanje raznih nametnika na biljke zbog čega su stalno zastupljeni u svim sastavnicama okoliša, a kasnije i u organizmima ljudi i životinja. Spojevi organoklorovih i organofosfornih pesticida su lipofilne prirode i veoma su stabilni zbog čega olako dospijevaju u hranidbeni lanac. Dobro su topivi u masti, pa se stoga nakupljaju u masnom tkivu, žumanjku jaja i jetri životinja kao i u ulju biljaka čime

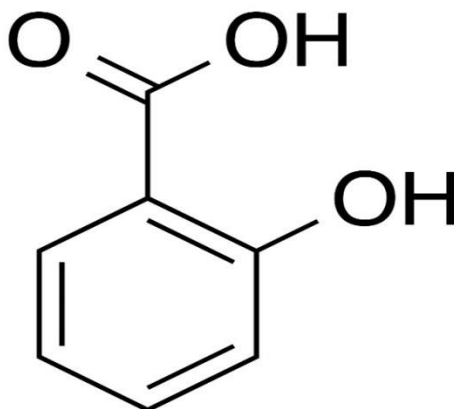
predstavljaju veliku opasnost za zdravlje svih živih bića. U kontaktu s nekim od spojeva organoklorovih spojeva (npr. metoksiklor, klorbenzilat) mogu se pojaviti simptomi poput mučnine, umora, letargije, vrtoglavice, povraćanja i tremor, dok pri dužem izlaganju ili unošenju tih spojeva dolazi do pojave kroničnih znakova kao gubitak na težini, anemija, slabost mišića itd. Organofosforni pesticidi uključuju mnogobrojne spojeve na bazi fosfora, tj. derivate fosfate, fosfonske ili fosfinske kiseline kod kojih atomi fosfora koji su spojeni s atomom kisika, mogu biti zamijenjeni atomima sumpora ili dušika. Koriste se kao herbicidi i insekticidi, a neki se čak rabe i kao lijekovi ili kao nervni bojni otrovi. U slučaju da ti spojevi dospiju u organizam ljudi ili životinja može napraviti velike zdravstvene štete opasne po život. Ovisno o vremenu i koncentraciji kojoj se izlažemo moguća je pojava gastro intestinalnih grčeva, povišenje krvnog tlaka, slabost u mišićima, tremor te paraliza, a ti spojevi također još djeluju na centralni živčani sustav pa prouzrokuje mentalne poremećaje povezane s emocionalnom (ne)stabilnošću, letargijom, mentalnom konfuzijom i gubitkom pamćenja. S obzirom da se ti spojevi uglavnom unose preko kože, neizbježna je pojava osipa ili kontaktnog dermatitisa, a nerijetki su i astmatični napadaji ili anafilaktički šok. [3]

2.3. FARMACEUTICI

Kako je očuvanje i pročišćavanje okoliša sve zastupljenije zadnjih nekoliko desetljeća, istraživanjem i analizom okoliša uočena je sve češća pojava kemijskih spojeva koji se rabe u proizvodnji farmaceutika i sredstava za osobnu higijenu. Danas se kao nikad prije pridaje sve veća pozornost tim spojevima jer su kroz godine često ignorirani što je rezultiralo slabim poznavanjem ponašanja tih spojeva u okolišu i njihov utjecaj na živa bića, pa su svrstani pod kategoriju „nova zagađivala“, ne zato što su se tek pojavili okolišu, nego zato što su strana današnjim ekolozima i jer za njih ne postoji zakonska regulativa o dozvoljenoj koncentraciji ispuštanja u okoliš. Pod kategorijom „nova zagađivala“ se ubrajaju farmaceutici (lijekovi za humanu i veterinarsku medicinu), sredstva za osobnu higijenu i sredstva koja se koriste u kućanstvu za održavanje čistoće sanitarije, vodovodnog sustava (umivaonici, sudoperi, wc školjke, kade, tuš kabine itd.). Farmaceutici su spojevi koji se koriste u svrhu sprječavanja povećanja simptoma nekih bolesti, ublažavanje bolova, održavanje nekih bolesti ili simptoma na ustaljenoj razini. Korištenje farmaceutika je sve češće i zastupljenije zbog naglog razvoja farmaceutske industrije paralelno s porastom stanovništva i bolesti koje je potrebno suzbiti farmaceutskim sredstvima. Razni farmaceutici posljedicom korištenja završavaju u okolišu uglavnom kao posljedica neodgovornog bacanja neiskorištenih lijekova koji se nakupljaju u sedimentu i vodi gdje se podvrgavaju abiotičkim procesima (npr. hidroliza i fotoliza) ili biotičkim procesima (biološka razgradnja bakterijama i gljivicama). Kroz reakcije sa sastavnicama okoliša ti farmaceutski spojevi se mijenjaju i razlažu na nove spojeve koji mogu biti više ili manje stabilni i više ili manje toksični s obzirom na početni spoj. Na prostoru Europske unije se koristi oko 3000 različitih farmaceutika koji se prema namjeni i kemijskom sastavu svrstavaju u različite kategorije. Većinom su to organski spojevi čija je molekulska masa manja od 500 g/mol i polovično su ili nikako topljivi u vodi. Proizvedeni su tako su u njima određeni agresivni kemijski spojevi sadržani u niskim koncentracijama, ali s visokom učinkovitošću suzbijanja bakterija i/ili virusa, odnosno biološki su aktivni zbog čega podliježu i raznim kemijskim reakcijama s okolišem ako tamo dospiju uzrokujući štetne posljedice za živi svijet. Kako postoji veliki broj raznih farmaceutika za posebne namjene, najčešće se koriste oni lijekovi za ublažavanje bolova, grčeva i mučnina te za smanjenje tjelesne temperature i za njih sa sigurnošću možemo reći da su dio svakog kućanstva, pa stoga možemo pretpostaviti da su spojevi tih tableta najprisutniji u okolišu za razliku od ostalih farmaceutika. Jedan od glavnih sastojaka tih farmaceutika je salicilna kiselina. [6]

2.3.1. Salicilna kiselina

Salicilna kiselina (SA) ili još orto-hidroksibenzojeva kiselina ($C_6H_4(OH)COOH$) (slika 2.) je analgetički i antipiretički lijek, odnosno lijek koji ublažava bolove i snižava tjelesnu temperaturu. [7]



Slika 2. Molekulska struktura salicilne kiseline [8]

Kemijski sastav salicilne kiseline sličan je aktivnoj glavnoj komponenti aspirina (acetilsalicilna kiselina), te je ujedno i primarna sirovina za dobivanje acetilsalicilne kiseline. Salicilna kiselina se pojavljuje u obliku estera u velikom broju biljaka, najviše u zimzelenom lišću. Sintetski se dobiva zagrijavanjem natrijevog fenolata sa ugljičnim dioksidom pod povišenim tlakom te mikrobnom oksidacijom naftalena. Salicilna kiselina je bezbojna ili se pojavljuje u obliku bijelih kristala i slabo je topljiva u vodi. Sintetski oblik je bijele boje, no pripravljen iz prirodnog metil salicilata može biti lagano rozog ili žutog obojenja. Salicilna kiselina se koristi dakle u farmaceutskim i kozmetičkim proizvodima, a najpoznatija je po tome što se koristi za proizvodnju aspirina, a također se koristi i kao intermedijer u proizvodnji bojila, inhibitor vulkanizacije i kao analitički reagens. Tijekom proizvodnje ili nepravilnim odlaganjem proizvoda koji sadrže salicilnu kiselinu može završiti u okolišu, a pošto je slabo topljiva u vodi može izazvati štetne posljedice za vodeni svijet. Zbog toga, fotokataliza je veliki potencijal za uklanjanje salicilne kiseline koja se primjenom fotokatalize razgrađuje na nekoliko međuprodukata (katehol, rezorcinol, galnu kiselinu, fenol te benzojevu kiselinu) sve do ugljikovog dioksida i vode, odnosno moguće ju je potpuno mineralizirati. [7]

2.4. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski procese (*eng. Advanced oxidation processes, AOP's*) su u širem smislu, skup postupaka kemijske obrade koji su osmišljeni i dizajnirani za uklanjanje organskih (a ponekad i anorganskih) materijala u oborinskim i otpadnim vodama oksidacijom koja se događa posljedicom stvaranja hidroksilnih radikala ($OH^\bullet$). U stvarnim primjenama pročišćavanja otpadnih voda ovaj pojam se specifičnije odnosi na podskup takvih kemijskih procesa koji koriste ozon (O_3), vodikov peroksid (H_2O_2) i / ili UV svjetlo te ione nekih metala i u te procese spadaju iduće metode [9, 10] :

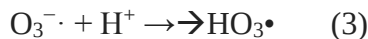
- a) procese koji se provode u prisutnosti UV zračenja (fotoliza),
- b) procese koji se temelje na primjeni ozona (O_3 - ozonoliza):



-reakcija između ozona (O_3) i hidroksid iona dovodi do stvaranja hidroksil iona i elementarnog kisika



-druga molekula ozona (O_3) reagira s prethodno nastalim hidroksil ionom (HO_2^-) i stvara ozonid (O_3^-)

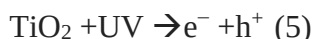


-nastali ozonid (O_3^-) ulazi u reakciju s vodikom i stvara radikal ($HO_3\cdot$) koji u idućoj reakciji dovodi do stvaranja hidroksid radikala ($OH\cdot$)



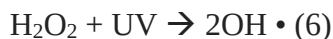
c) procesi koji se temelje na kombinaciji fotolize i ozonolize (UV- O_3),

d) fotokataliza s titanovim dioksidom kao katalizatorom (TiO_2),



-pobuđivanjem elektronske strukture fotokatalizatora nastaju slobodni pobuđeni elektroni i šupljine

e) fotokataliza s vodikovim peroksidom kao katalizatorom (H_2O_2),

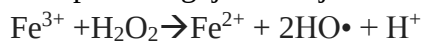


-razbijanjem veza između kisika dovodi do formacije dva hidroksidna radikala

f) Fentonov proces $Fe(II)/H_2O_2$ u kojima je raspad H_2O_2 ubrzan, tj. kataliziran željezovim ionima (Fe^{2+})



g) Procese analogne Fentonovom procesu gdje se umjesto $Fe(II)$ koristi $Fe(III)$ ili $Fe(0)$



Takvi procesi se još nazivaju i „in situ“ kemijska oksidacija. Napredne oksidacijske procese čine „in situ“ proizvodnja visoko oksidativnih hidroksilnih radikala ($OH\cdot$). Nastali hidroksilni radikali su najjači oksidansi koji se mogu primijeniti u vodi i mogu praktički razgraditi veliki broj spojeva prisutnih u vodi. Nastali hidroksilni radikali reagiraju neselektivno kada se jednom formiraju, a onečišćujuće štetne tvari će se brzo i učinkovito razložiti, odnosno pretvoriti u male i jednostavne anorganske molekule poput ugljikovog dioksida (CO_2) i vode (H_2O). Pod utjecajem kemijske, mehaničke, električne ili energije zračenja nastaju vrlo reaktivni hidroksilni radikali čijim djelovanjem dolazi do mineralizacije organske tvari uz minimalno ili gotovo bez nastajanja sekundarnog otpada što ih svrstava u grupu niskootpadnih i bezotpadnih tehnologija. Precizne, unaprijed programirane doze, sekvence i kombinacije tih reagensa primjenjuju se kako bi se dobio maksimalni $OH\cdot$ prinos. Radi lakšeg učenja, napredni oksidacijski procesi sačinjeni su od tri koraka [9, 10]:

- nastajanje hidroksidnih radikala ($OH\cdot$),
- početni napadi hidroksilnih radikala na ciljne molekule njihovo razlaganje na fragmente, tj. manje opasne spojeve i
- naknadne napade hidroksilnih radikala do konačne mineralizacija, tj. pretvorbe nastalih fragmenata u ugljikov dioksid i vodu.

Općenito, kada se primjenjuju u ispravno podešenim uvjetima, napredni oksidacijski procesi mogu smanjiti koncentraciju onečišćivala s otprilike 100000 mg/m^3 na manje od $0,005 \text{ mg/m}^3$ i time dovesti do značajnog smanjenja organskih mikroonečišavala. Napredni oksidacijski procesi se obično koriste za pročišćavanje vode koje imaju u sebi biološki toksične i/ili nerazgradive tvari kao što su aromati, pesticidi, sastojci nafte i hlapljivi organski spojevi u

otpadnim vodama i s obzirom na ostale metode pročišćavanja, napredni oksidacijski procesi imaju određene prednosti [9, 10]:

- Potpuno razgrađuju onečišćujuće tvari na ugljikov dioksid (CO_2) i vodu (H_2O) bez stvaranja sekundarnog otpada,
- Hidroksilni radikali ($\text{OH}\cdot$) razgrađuju gotovo sve onečišćujuće tvari bez iznimaka te na neselektivan način reagiraju na štetne tvari koje voda sadrži,
- Također može reagirati s teškim metalima tvoreći spojeve u obliku istaloženog $\text{M}(\text{OH})_x$.

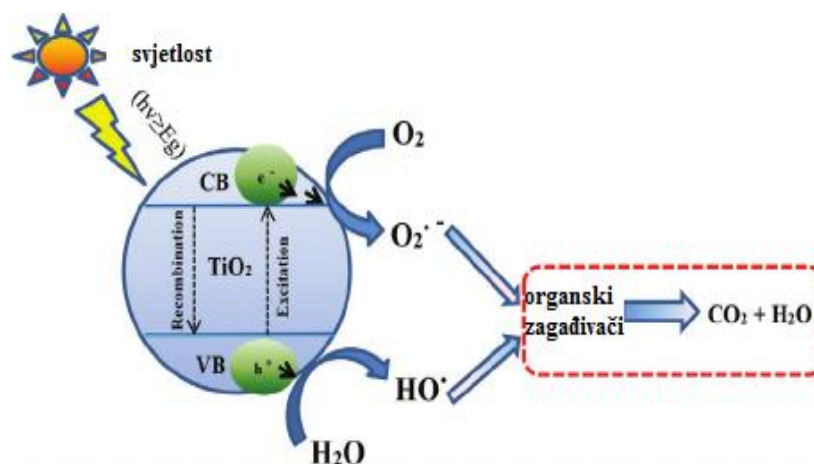
Osim toga, napredni oksidacijski procesi se mogu koristiti za tretiranje sekundarno pročišćenih otpadnih voda i u tom slučaju se u obradi otpadnih voda ti procesi ubrajaju pod tercijarni tretman obrade voda. Onečišćavala se u velikoj mjeri pretvaraju u stabilne anorganske spojeve kao što su voda, ugljikov dioksid i soli i taj proces se naziva mineralizacija. Cilj pročišćavanja otpadnih voda naprednim oksidacijskim postupcima je smanjenje kemijskih onečišćivala i toksičnosti do te mjere da se očišćena otpadna voda može ponovno iskoristiti u nekom industrijskom procesu ili podvrgnuti nekoj drugoj vrsti tretiranja vode (mehanička, fizikalna ili biološka) ili pak ispustiti natrag u vodotok. Napredni oksidacijski procesi još uvijek nisu doživjeli komercijalni uspjeh isključivo zbog visokih troškova izrade reaktora i nabave opreme. Ipak, visoka oksidacijska sposobnost i učinkovitost ih čine popularnom tehnikom u tercijarnom tretmanu u kojem se eliminiraju većina organskih i anorganskih zagađivača. [9,10]

2.5. HETEROGENA FOTOKATALIZA

Heterogena fotokataliza je kemijska reakcija koja spada pod napredne oksidacijske procese i da bi ona bila moguća potrebna su tri faktora: izvor svjetlosti određene energije, fotokatalizator i mediji u kojem se odvija ta reakcija. Izvor svjetlosti mogu biti različite UV lampe koje se razlikuju po frekvenciji, a fotokatalizator je tvar koja pri apsorpciji kvanta svjetlosti prelazi u pobuđeno stanje kojim sudjeluje u kemijskim reakcijama pretvorbe reaktanta reakcije. Reaktanti reakcije su onečišćujuće čestice medija u kojem se događa fotokatalitička reakcija te fotokatalizator. Fotokatalizatori su poluvodički materijali poput TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP i ZnS čiju karakteristiku fotokatalitičke aktivnosti opisuje veličina čestica, energija zabranjene zone, aktivna površina i vrijeme roka trajanja parova elektron-šupljina, stabilnost fotokatalizatora na nosaču i mediju u kojem je on smješten te ostale fizikalno-kemijske karakteristike. Od navedenih fotokatalizatora najpopularniji i najpogodniji je titanov dioksid. [11]

2.6. PROCESNE OSNOVE FOTOKATALITIČKE REAKCIJE

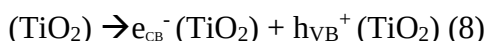
Proces heterogene fotokatalitičke (slika 3) određena je prema elektronskoj strukturi poluvodičkog materijala, tj. fotokatalizatora. Elektronska struktura poluvodiča, tj. fotokatalizatora sačinjena je od popunjene valentne vrpce (VB) i prazne vodljive vrpce (CB) i one su udaljene jedna od druge energetskim područjem. [11]



Slika 3. Heterogene fotokatalize [12]

Energetsko područje se još naziva i zabranjenom zonom (E_g) i ono predstavlja barijeru koja dijeli vrpce jednu od druge. Zabranjena zona se može preći jedino u slučaju da se sustavu dovede točno određena potrebna količina energije koja omogućava prijelaz elektrona iz popunjene valentne vrpce (VB) u praznu vodljivu vrpcu (CB). Pri sobnoj temperaturi i danjem svjetlu se vrlo mali, nedovoljan broj elektrona prebacuje iz popunjene valentne (VB) u praznu vodljivu (CB) da bi fotokataliza bila učinkovita i pouzdana za komercijalnu upotrebu. Energija koju je potrebno uvesti u sustav za pokretanje fotokatalitičke reakcije ovisi o širini i zabranjene zone (E_g), pa tako naprimjer neki oksidni i sulfidni fotokatalizatori prijelaznih metala imaju širinu zabranjene zone od 4 eV dok je recimo titanovom dioksidu u anatasnom obliku širina zabranjene zone 3,2 eV. Količina energije zabranjene zone jednaka je potrebnoj energiji koja se dovodi sustavu za pobuđivanje elektrona atoma fotokatalizatora. [11]

Apsorpcijom neke količine fotona energije ($h \times \nu$), elektroni iz popunjene valentne vrpce (VB) prelaze u praznu vodljivu vrpcu (CB) čime nastaje šupljina h_{VB}^+ prema sljedećoj jednadžbi:



Nastali pobuđeni elektroni e_{CB}^- koji se sada nalaze u vodljivoj vrpci (CB) i šupljine h_{VB}^+ nastale u popunjenoj valentnoj vrpci (VB) mogu reagirati s onečišćujućim česticama koje mogu biti elektron-donori ili elektron-akceptori koji su adsorbirani na površini fotokatalizatora na različite načine:

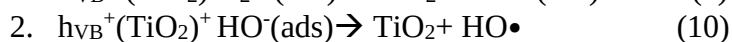
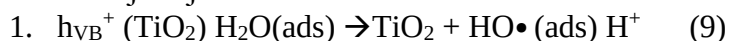
- Može doći do rekombinacije na površini poluvodiča, unutar poluvodiča ili do nje dolazi zbog oslobađanja topline.
- Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča gdje na površini elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda). [11]

Očito je da se heterogena fotokataliza bazira na difuziji elektrona koja je učinkovitija ako su čestice onečišćavala adsorbirane na površini fotokatalizatora te još ovisi o redoks-potencijalu adsorbirane molekule i o energetske granicama valentne popunjene (VB) i prazne vodljive (CB) vrpce. [11]

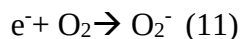
Produkti reakcije pobuđenih elektrona i šupljine s prisutnim česticama u vodi su najvažniji akteri u pročišćavanju onečišćenih voda. Produkti tih reakcija su hidroksilni radikali kao molekule visokih oksidacijskih potencijala i one nastaju u dva slučaja:

1. Reakcijom šupljine ($h\nu_{VB}^+$) s adsorbiranom molekulom vode (H_2O)
2. Reakcijom šupljine ($h\nu_{VB}^+$) s hidroksilnim ionom (OH^-) na površini TiO_2 .

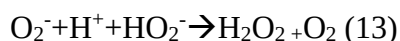
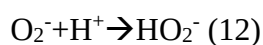
Reakcije prikazuju iduće kemijske jednadžbe:



Kako je već i utvrđeno, molekularni kisik (elektron-akceptor) se može reducirati preuzimanjem elektrona na površini poluvodiča prema sljedećoj jednadžbi:



pri čemu nastaje superoksidni anion (O_2^-) koji sudjeluje u sljedećim reakcijama stvaranja hidroperoksil radikala i vodikovog peroksida [10]:



Fotokatalizom nastalog vodikovog peroksida (H_2O_2) nastaju dodatni hidroksilni radikali ($OH^\bullet$) koji kao neselektivni oksidansi svojim oksidacijskim potencijalom gotovo potpuno pretvaraju organsku tvar u vodu i CO_2 , to jest uzrokuju mineralizaciju organske tvari. Također uz produkciju hidroksilnih radikala nastaje i kisik koji pri visokim koncentracijama smanjuju intenzitet rekombinacije para elektron-šupljina.[11]

Mehanizam reakcije heterogene fotokatalize još uvijek nije u potpunosti utvrđen i ne postoji konkretan odgovor na to pitanje. Znanstvena istraživanja su nam dala uvid u dva moguća mehanizma prema kojima je moguća heterogena fotokataliza. Prema jednom od pretpostavljenih mehanizama, šupljine valentne vrpce poluvodičkog katalizatora izravno reagiraju s organskim spojevima, a prema drugom mehanizmu hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksilni radikali vezani na površini fotokatalizatora. Najprihvatljiviji mehanizam u krugu znanstvenika je onaj koji tvrdi da se heterogena fotokataliza događa na površini fotokatalizatora i taj mehanizam se naziva „*Langmuir-Hinshelwoodov mehanistički model*“, a prema drugim tumačenjima pretpostavlja se da hidroksilni radikali difundiraju u masu fluida, gdje reagiraju sa spojevima koji se razgrađuju („*Eley-Ridealovovi mehanistički modeli*“). [11]

2.7. FOTOKATALIZATORI

Fotokatalizator je poluvodički materijal koji prilikom apsorpcije UV svjetlosti prelazi u pobuđeno stanje koje omogućava reakciju između materijala fotokatalizatora i tvari koje ga okružuju. Drugim riječima, fotokatalizatori su definirani kao poluvodički materijali koji razgrađuju štetne tvari pod utjecajem svjetlosti koje sadrži zrake čija je valna duljina jednaka UV dijelu spektra. Poluvodički fotokatalizatori koji se mogu koristiti su TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS i ZnS , no uglavnom se TiO_2 u anatasnom obliku koristi kao fotokatalizator. Među polimorfima titanovog dioksida (TiO_2), anatasna faza pokazuje najučinkovitiji fotokatalitički učinak. [13]

2.7.1. Titanov dioksid (TiO_2)

Titanov dioksid je spoj titana i kisika (TiO_2) i u prirodi se nalazi u tri različite kristalne modifikacije, tj. pojavljuje se u obliku tri različita minerala [14]:

- Rutil (tetragonska kristalna modifikacija)
- Brukit (romboedarska kristalna modifikacija)
- Anastas (tetragonska kristalna modifikacija) .

TiO_2 je kemijski inertan i ne otrovan, svjetlosno je stabilan i pri utjecaju određene valne duljine svjetla razgrađuje organsku tvar na jednostavne i bezopasne spojeve (CO_2 i H_2O) dok teške metale i štetne anorganske anione u njihove manje štetne ili bezopasne verzije, odnosno TiO_2 ima visoku i učinkovitu fotokatalitičku aktivnost. Zbog bezopasnih svojstava, ekonomske isplativosti i fotokatalitičke aktivnosti ima široku upotrebu u industriji farmaceutika, bojila (TiO_2 je najkvalitetniji bijeli pigment u bojama), proizvodnji krema za sunčanje, oblaganju elektroda rutilnom oblogom te u tzv. zelenoj industriji u kojoj se proizvode ekološki prihvatljivi proizvodi poput samočišćućih tkanina, politura (sredstvo za poliranje) za automobile premaze za stakla koji sprječavaju zadržavanje nečistoća. Zelena tehnologija koja koristi TiO_2 za stvaranje svojih proizvoda, razvila je premaze koji bi se nanosili na ceste i na taj način razgrađivali prisutan dušikov oksid (NO) na vodu i ugljikov dioksid. No danas, pored svakojake iskoristivosti TiO_2 , najviše pažnje je posvećeno iskoristivosti fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 u pročišćavanju zraka i vode. TiO_2 spada pod poluvodičke fotokatalizatore, pojavljuje se u obliku bijelog praha odnosno u obliku nano- ili mikro- strukturiranih čestica (slika 4.) i u trenutnoj metodi pročišćavanja otpadnih voda koristi se u suspendiranom (raspršenom) obliku. [14]



Slika 4. Titanov dioksid (TiO_2) [15]

Metoda pročišćavanja otpadnih voda suspenzijom TiO_2 ima svoje prednosti zbog visoke slobodne površine, tj. površine koja je raspoloživa za sudjelovanje u reakcijama mineralizacije (razgradnje organskih tvari na jednostavne spojeve poput ugljikovog dioksida i vode), ali isto tako ima i manu u tome što se nakon mineralizacije taloži u vodi što predstavlja problem uklanjanja TiO_2 nakon uporabe. Uklanjanje istaloženog TiO_2 zahtjeva dodatne financijske troškove i stvara se sekundarno onečišćenje što u konačnici rezultira neisplativošću. Radi izbjegavanja komplikacija koje nastaju kod suspenzije, u svrhu izvedivosti fotokatalize, fotokatalizator se nastoji nanesti, odnosno imobilizirati na neki

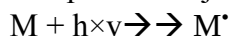
„nosač“ tako da ostane pričvršćen za njega tijekom fotokatalize i da se pri tome ne raspršuje po vodi u kojoj se nalazi čime izbjegavamo njegovo taloženje i nastajanje sekundarnog otpada što naravno ovisi i o metodi nanošenja fotokatalizatora na nosač i kvaliteti njegovog prijanjanja. Osim što izbjegavamo nastajanje sekundarnog otpada, imobilizacija omogućava uštedu količine fotokatalizatora jer se imobilizacijom troši manja količina fotokatalizatora nego njegovom suspenzijom. Nosači koji se koriste za imobilizaciju su: SiO₂, aktivni ugljen, staklo, zeoliti, aluminij, razni polimeri, a nanose se tzv. sol-gel metodom koja je prepoznata kao vrlo jednostavna, a učinkovita metoda koja omogućava uspješno i čvrsto vezanje fotokatalizatora na nosač. Što se tiče fotokatalitičke reaktivnosti, od gore navedenih kristalnih modifikacija anatas je fotokatalitički najaktivniji, zatim rutil, a brukit nema fotokatalitičku sposobnost. Vrijednost energije zabranjene zone (E_g) za anatasni oblik titanovog dioksida iznosi 3,23 eV čime bi prijelaz elektrona iz popunjene valentne vrpce (CB) u praznu vodljivu vrpcu (VB) bio izazvan apsorpcijom elektromagnetskog zračenja u UV dijelu spektra (300 < λ < 390 nm), a vrijednost zabranjene zone (E_g) za rutilnu modifikaciju je 3,02 eV što odgovara UV dijelu spektra (300 < λ < 411 nm). Bez obzira na znatno veću fotokatalitičku aktivnost anatasnog oblika, rutilni oblik ima određene prednosti u odnosu na anatasni. Anatasni oblik titanovog dioksida apsorpcijom UV zračenja valnih duljina iznad 385 nm gubi intenzitet fotokatalitičke aktivnosti dok rutilni oblik ne podliježe takvim promjenama aktivnosti, pa se stoga koristi kombinacija tih dviju kristalnih modifikacija titanovog dioksida (anatas i rutil) u određenim omjerima. [14]

2.8. UV ZRAČENJE

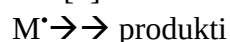
Ozračivanje vode UV zrakama poznato je već duže vremena i koristi se za dezinfekciju vode u industrijama za obradu pitkih voda. Spada pod čistu tehnologiju jer jedino čime se voda tretira su UV zrake koje nemaju kemijsku strukturu, tj. ne sastoji se od kemijskih spojeva koje mogu kemijski djelovati na vodu već su sačinjene samo od elektromagnetskih valova. Dezinfekcija vode UV zrakama je vrlo učinkovit postupak jer proces traje svega par sekundi zbog razarajućeg djelovanja UV zraka na mikroorganizme. UV zračenje djeluje na dva načina, prvi je izravan, a drugi neizravan (uključuje stvaranje OH• radikala koji su zaslužni za oksidaciju organskih i anorganskih tvari). [1]

Djelovanje UV zraka se može vrlo jednostavno opisati i sačinjava iduće korake:

- a) UV zraka prolazi kroz molekulu „M“ i dovodi je u pobuđeno stanje jer energija UV zraka odgovara energiji aktivacije molekule „M“ koju pogađa (razlika između osnovnog i pobuđenog stanja ovisi o apsorbiranoj energiji svjetlosti (h×v).

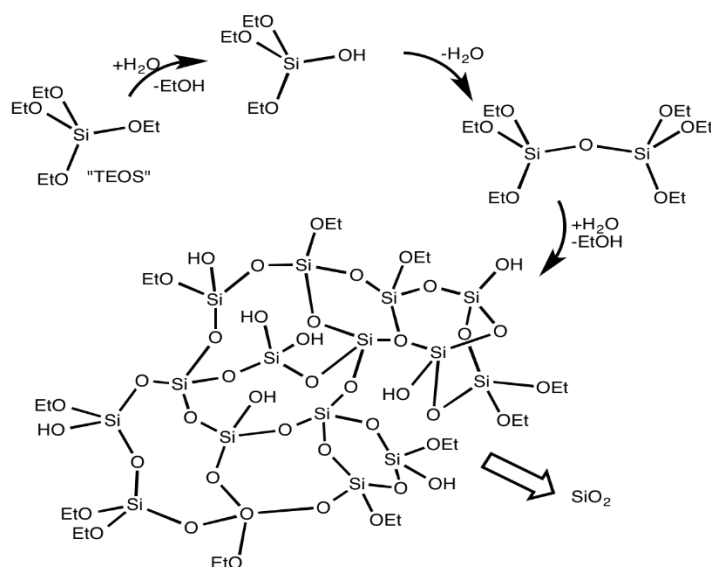


- b) molekula „M“ se vraća u osnovno stanje fosforoscencijom ili fluoroscencijom producirajući jednostavnije produkte. [3]



2.9. SOL-GEL METODA

Sol-gel postupak se koristi u svrhu izrade organsko-anorganskih hibridnih materijala čime se postiže njihovo međufazno miješanje na molekularnoj razini. Tako pripremljeni materijal daje jedinstveni spoj kombiniranih svojstava polaznih materijala. Također, sol-gel postupak je prikladan zbog prilagodljivosti i mogućnosti nastajanja anorganske faze pri niskim temperaturama ispod 100 °C čime se izbjegava razgradnja osjetljivijih organskih sastojaka. Općenito, proces sol-gel postupka sastoji se hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida što rezultira nastajanjem trodimenzionalne metaloksidne neprekinute mreže (slika 5). [16]



Slika 5. Strukturni prikaz metaloksidne mreže [17]

Kao polazna tvar u sol-gel sintezi koriste se komercijalno dostupni metalni alkoksidi na bazi silicija, aluminijska, cirkonija i titanija, čija kemijska reaktivnost ovisi o metalu i veličini alkoksidne skupine. Najčešće korišteni i najzastupljeniji su silicijevi alkoksidi, zbog svoje praktičnosti, pristupačnosti i učinkovitosti s obzirom na kemijsku aktivnost, pa će stoga radi definiranja kemijskih reakcija, ali i u eksperimentalnom dijelu pažnja biti usmjerena na silicijev alkoksid ($\text{Si}(\text{OR})_4$), gdje je R- alifatski lanac, koji može biti $\text{R} = -\text{CH}_3$ (tetrametoksisilan (TMOS)) ili $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$ (tetraetoksisilan (TEOS)). Točnije TEOS je polazna tvar u sol-gel postupku koja će se koristiti nadalje za opisivanje sol-gel postupka. U procesu sol-gel postupka prvi korak je hidroliza SiO-R veze, a zatim slijedi kondenzacija uz oslobađanje vode i/ili alkohola. Sol-gel sintezu prikazuje slika 6. [16]

Korak 1. HIDROLIZA



Korak 2. KONDENZACIJA

a) kondenzacija vode



b) kondenzacija alkohola



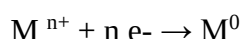
R= alifatski lanac, u ovom slučaju je to TEOS, tj. -CH₂CH₃

Slika 6. Sol-gel sinteza [18]

Kad sol-gel proces započne, sve tri reakcije se usporedno odvijaju do nastanka gela. Nastankom gela reakcije se ne prekidaju nego se gel nastavlja stvarati daljnjim nastajanjem Si–O–Si veza, što se naziva starenjem gela. Vrsta kemijske veze koje postižu reaktanti (TEOS i TiO₂) određuje kvalitetu nastalog hibridnog materijala, odnosno gela. Nastajanje kovalentnih ili vodikovih veza utječe na smanjivanje mogućnosti razdvajanja reaktanta, tj. potiče njihovo čvršće vezanje što rezultira kvalitetnim gelom. Stvaranje kovalentnih veza omogućuju organski modificirani alkoksilani, R-Si(OR)₃ u kojoj je skupina R (alifatska veza) vezana Si-C vezom. Zbog svojstva niske polarnosti kovalenta Si-C veza je otporna na hidrolizu i na oksidaciju. Usprkos prednostima, sol-gel postupak ima i svoje nedostatke. Zbog kompleksnosti reakcija hidrolize i kondenzacije, građa nastalog hibridnog materijala je osjetljiva na uvjete i način pripreme. Na svojstva nastalog gela, tj. hibridnog materijala utječe vrsta fotokatalizatora, te koncentracije i čistoće reaktanata (TEOS i TiO₂ u prahu), vrste metalnog alkoksida, otapala i temperatura sušenja. [16]

2.10. PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA FOTOKATALIZOM S TiO₂

Hidroksilni radikali koji nastaju pod djelovanjem UV zračenja na površinu fotokatalizatora (TiO₂) imaju dovoljno visoku oksidacijsku moć kojom razgrađuju mnoge organske spojeve, ali i anorganske anione poput nitrata, sulfita i cijanida. Oksidacijom anorganskih aniona nastaju manje toksični ili netoksični spojevi, dok se elementi poput dušika, sumpora i fosfora potpuno razgrađuju do njihovog konačnog oksidacijskog stanja. Također, fotokataliza titanovim dioksidom (TiO₂) prevodi toksične teške metale u manje toksične ili netoksične oblike, tako da reducira ione tih teških metala pomoću elektrona iz prazne vodljive vrpce (VB):



Razgradnja organskih spojeva se temelji na napadu hidroksilnih radikala (OH•) na dvostruke C-C veze (hidroliza). Razgradnja aromatskih ugljikovodika (dearomatizacija) kao naprimjer benzena, toluena i fenola je relativno brz postupak čak i uz prisutnost Cl, NO₂ i OCH₃ na aromatskom prstenu i ta veza lako puca, ali daljnja mineralizacija do ugljikovog dioksida

(CO₂) je spor proces zbog nastajanja stabilnih intermedijera koje je teže razgraditi (npr. acetatni ion (CH₃CO₂⁻). Fotokataliza titanovim dioksidom (TiO₂) je učinkovita i kod razgradnje pesticida, farmaceutika (salicilne kiseline) i uništavaju patogene mikroorganizme. TiO₂ se može unositi u vodu u suspenziji, dakle u obliku praha i time se postiže velika slobodna površina za reakciju s prisutnim organskim tvarima u vodu, a i TiO₂ je sam po sebi kemijski inertan i ima visoku oksidacijsku moć, ali se isto tako stvara sekundarni otpad, tj. TiO₂ se taloži u vodi čime se povećavaju troškovi njegova uklanjanja. Taj se problem rješava imobilizacijom fotokatalizatora TiO₂ na nosače kao što su SiO₂, nehrđajući čelik, keramika, aktivni ugljen, staklo, zeoliti, aluminijski i neki polimeri. Kvaliteta imobiliziranog fotokatalizatora ovisi o načinu i brzini sušenja, a njegova količina, sastav i stanje imobiliziranog fotokatalizatora se ispituje pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) i rendgenskom difrakcijskom analizom (EDS) te rendgenskom difrakcijskom analizom dok se razgradnja onečišćavala prati UV-VIS spektrofotometrom. [19]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Faze cjelokupnog eksperimentalnog rada sastoje se od:

- pripreme TiO₂ suspenzije i njeno nanošenje sol-gel metodom na mrežice od staklenih vlakana,
- sušenja pojedinih mrežica u laboratorijskom sušioniku (70 °C, klasično sušenje) te pomoću mikrovalova različitih snaga (180 W, 360 W, 540 W i 900 W),
- određivanje mase imobiliziranog sloja TiO₂
- snimanja pripremljenih mrežica pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) te određivanje kemijskog sastava detektorom za energijsku disperzivnu rendgensku spektroskopiju (EDS)
- ispitivanja utjecaja različitih metoda sušenja na kristalnu strukturu TiO₂ rendgenskom difrakcijskom analizom,
- ispitivanje fotokatalitičkih svojstava pripremljenih fotokatalizatora razgradnjom salicilne kiseline kao modalnog mikroonečišćivala
- ispitivanja učinkovitosti razgradnje otopine različito pripremljenim staklenim mrežicama s imobiliziranim fotokatalizatorima pomoću UV-VIS spektrofotometra

3.1. APARATURA I KEMIJE

Tijekom izvođenja eksperimenta korištene su dolje navedene kemikalije i oprema.

KORIŠTENE KEMIJE:

- Mrežice od staklenih vlakna ($\rho = 610 \text{ g/m}^2$)
- TiO₂ (Aeroxide® P25, Evonik, Njemačka)
- Destilirana voda
- Etanol (Kemika, Hrvatska)
- Tetraetoksisilan (TEOS, VWR Cematic, SAD)
- Octena kiselina (Kemika, Hrvatska)

UREĐAJI I APARATI ZA PRIPREMU POTREBNIH OTOPINA:

- Ultrazvučna kupelj snage 120 W, frekvencija 40 kHz.
- Laboratorijski sušionik
- Mikrovalna pećnica s regulacijom snage (snaga do 900 W).
- Peristaltička pumpa (protok od 48 cm³/min).
- UV lampa, simulacija sunčevog zračenja (UV-B 2%/13 W).

UREĐAJI ZA ANALIZU PROVEDENOG EKSPERIMENTA:

- Pretražni elektronski mikroskop (SEM, TESCAN VEGA 5136MM) opremljen detektorom za energijsku disperzivnu rendgensku spektroskopiju (EDS).
- Rendgenski difraktometar (Shimadzu XRD 6000 difraktometar).
- UV-VIS spektrofotometar (Perkin Elmer LAMBDA 35, 200-700 nm uz brzinu snimanja od 480 nm/min).

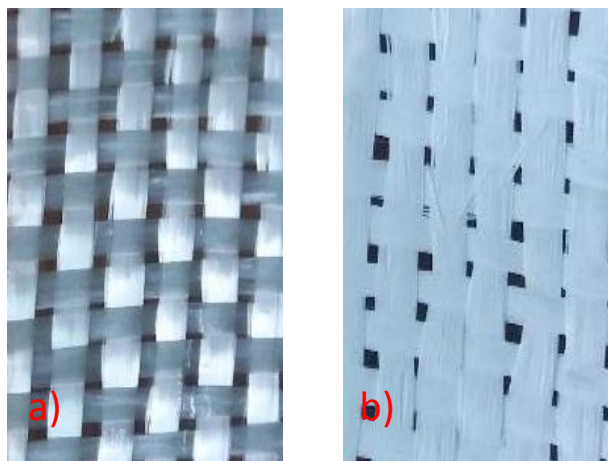
3.2. PROVOĐENJE EKSPERIMENTA

Prvi korak u izvođenju eksperimenta je imobilizacija fotokatalizatora TiO₂ na staklene mrežice koji obuhvaća pripremu otopine fotokatalizatora, njegovo nanošenje sol-gel metodom i u konačnici sušenje različitim metodama nakon čega slijedi provođenje fotokatalitičke reakcije TiO₂ s otopinom salicilne kiseline kao modalnog onečišćenja u fotoreaktoru.

Priprema otopine TiO₂ se sastoji od:

1. Izrezivanje mrežica prema dimenzijama pilot reaktora u kojem se provode fotokatalitička ispitivanja (4,5 cm x 17,5 cm).
2. Priprema otopine fotokatalizatora TiO₂ tako da se u posudu doda TiO₂ u prahu, etanol i voda u omjeru 1:1 te određena količina octene kiseline s kojom se postiže pH vrijednosti 1,5.
3. Otopina iz 2.faze pripreme se miješa 15 min u magnetnoj miješalici nakon čega se provodi homogenizacija u ultrazvučnoj kupelji na 3 min s frekvencijom od 40 kHz.
4. Poslije provedene homogenizacije dodaje se TEOS, a miješanje se nastavlja u trajanju od 60 min na 50 °C nakon čega se otopina hladi na zraku.
5. U ohlađenu otopinu se uranjaju staklene mrežice (4 puta se ponavlja postupak uranjanja i sušenja).
6. Svaka od pripremljenih mrežica se suši posebnom metodom; u sušioniku se suši na 70 °C u trajanju od 30 minuta, a pomoću mikrovalova vrijeme sušenja ovisi o jačini mikrovalova od 1 minute za najmanju snagu mikrovalova do 40 sekundi za najjaču snagu mikrovalova.
7. Pripremljeni fotokatalizatori ostave se na zraku 7 dana nakon čeg se isperu destiliranom vodom, suše i nakon toga se određuje masa imobiliziranog sloja

Staklenu mrežicu prije i poslije nanošenja sloja TiO₂ prikazuju slika 7.



Slika 7. a) čista staklena mrežica, b) Staklena mrežica s imobiliziranim slojem TiO_2

Eksperimenti fotokatalitičke reakcije: pripremljenim staklenim mrežicama s imobiliziranim slojem TiO_2 ispituje se fotokatalitička aktivnost razgradnjom otopine salicilne kiseline. Prije početka fotokatalize uzima se uzorak vode onečišćene sa salicilnom kiselinom kako bi se utvrdila početna koncentracija onečišćenja. Zatim se postavlja fotoreaktor skupa sa UV lampom kao simulatorom sunčevog svjetla i peristaltičkom pumpom koja služi za protok salicilne kiseline kroz fotoreaktor prema slici 8.



Slika 8. Fotoreaktor, UV lampa i peristaltička pumpa

U fotoreaktor se postavlja prethodno pripremljena staklena mrežica te se ulijeva otopina salicilne kiseline kako bi se započeo eksperiment. Prvi eksperiment se izvodi u mraku u određenom vremenskom periodu nakon kojeg se prati apsorpcija onečišćavala na površinu fotokatalizatora. Poslije eksperimentiranja u mraku slijedi ispitivanje fotokatalitičkih reakcija pod utjecajem UV svjetla koje predstavlja simulaciju sunčevog zračenja čiji se uzorci salicilne kiseline također uzimaju u određenim vremenskim periodima za ispitivanje UV/VIS spektrofotometrom radi utvrđivanja brzine i učinkovitosti razgradnje salicilne kiseline.

Eksperiment se provodi sa svim staklenim mrežicama sušenim različitim metodama, odnosno na različitim snagama mikrovalova.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. ODREĐIVANJE MASE STAKLENIH MREŽICA S IMOBILIZIRANIM TiO_2

Staklene mrežice se važu prije imobilizacije TiO_2 nakon čega slijedi imobilizacija TiO_2 na staklene mrežice zatim njihovo, prema već opisanoj metodi, sušenje pomoću mikrovalova različitih snaga (180 W, 360 W, 540 W i 900 W) i u laboratorijskom sušioniku (klasičnim sušenjem). Kad su imobilizirani slojevi TiO_2 na staklenim mrežicama suhi slijedi njihovo vaganje. Rezultate izmjerenih masa staklenih mrežica te izračun imobiliziranog sloja prikazuje tablica 1.

Tablica 1. Mase imobiliziranog sloja nakon 5 različitih načina sušenja

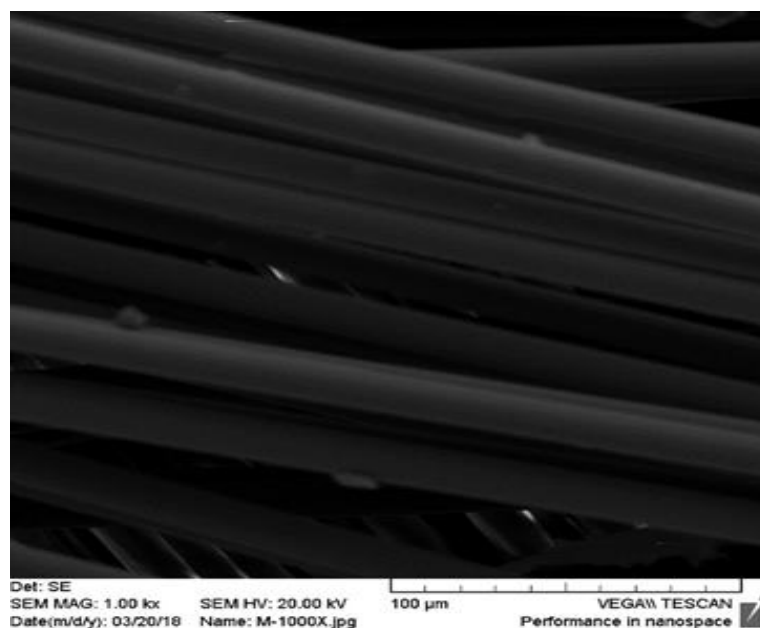
-	m (staklene mrežice), g	m (staklena mrežica + TiO_2), g	m (nanesenog sloja), g	m _{stehiometrijski} (TiO_2 na mrežici), g
m_K	7,5953	7,9781	0,3828	0,2647
m_{180W}	5,6549	5,8798	0,2249	0,1552
m_{360W}	6,9202	7,1364	0,2162	0,1495
m_{540W}	5,7420	5,9929	0,2509	0,1734
m_{900W}	9,5807	10,2179	0,5398	0,3733

Mase su mjerene u svrhu mjerenja analize učinkovitosti prijanjanja fotokatalizatora na staklene mrežice. Prema iskazu tablice možemo zaključiti da je mikrovalnim sušenjem na snazi od 900 W masa imobiliziranog sloja skoro duplo veća od bilo kojeg drugog načina sušenja koji se primjenjivao osim od klasične metode sušenja, no ne valja odmah zaključivati o fotokatalitičkoj učinkovitosti na osnovu mase imobiliziranog sloja što će se vidjeti u idućim analizama.

4.2. ELEKTRONSKI PRETRAŽNI MIKROSKOP (SEM) i ELEKTRONSKI DISPERZIVNI SPEKTROMETAR (EDS)

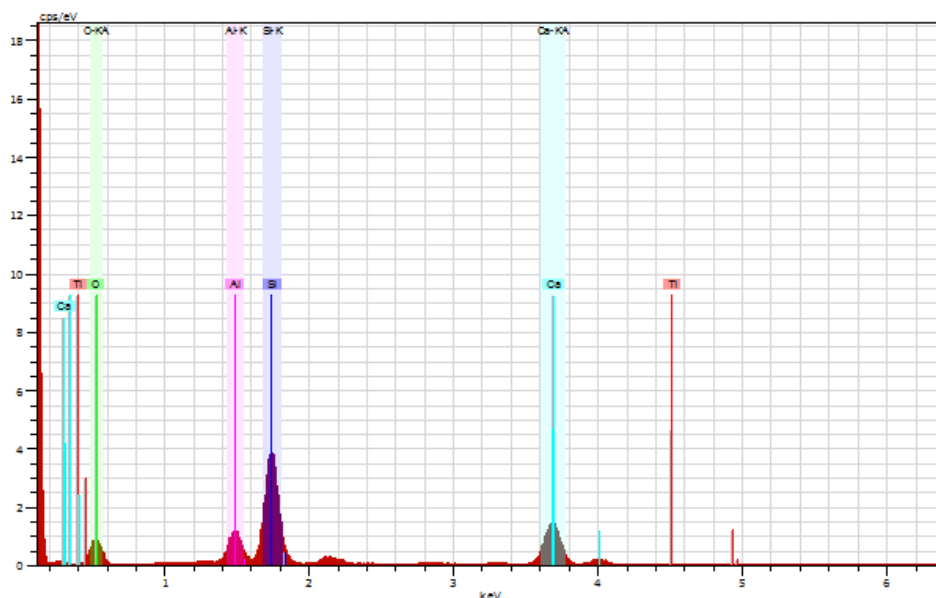
Elektronski pretražni mikroskop ili Searching electronic microscope (SEM) služi za dobivanje 1000 puta uvećane slike čistih staklenih mrežica i staklenih mrežica s imobiliziranim slojem TiO_2 što omogućuje pregledniji uvid u raspored i veličinu osušenih čestica TiO_2 , a time i vjerodostojniju predodžbu o tome hoće li fotokataliza biti učinkovita. Elektronski mikroskop (SEM) ujedno je opremljen i energetskim disperzivnim spektrometrom

(EDS) kojim se utvrđuje kemijski sastav čiste staklene mrežice i staklene mrežice s imobiliziranim slojem. Slika 8. prikazuje SEM snimku čiste mrežice.



Slika 8. SEM snimak čiste mrežice

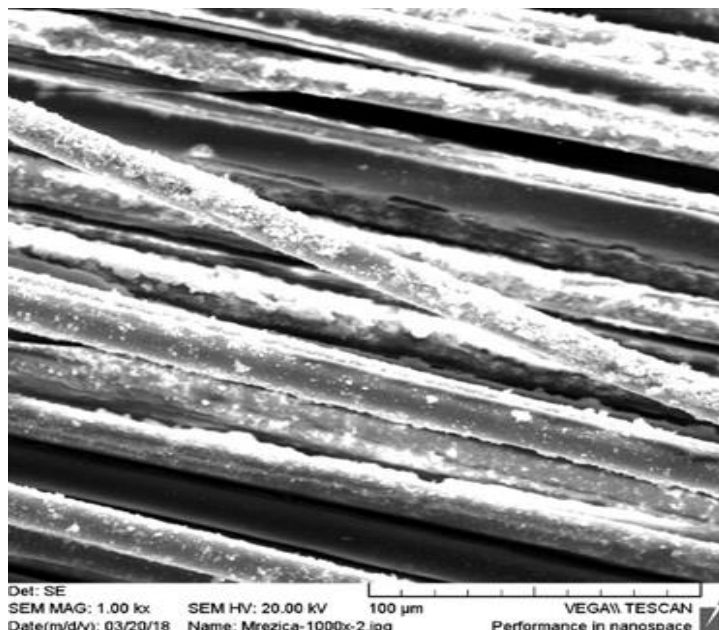
Čistu mrežicu je snimana samo radi usporedbe s mrežicama na koje je nanesen sloj TiO_2 koja je također ispitana i EDS-om radi utvrđivanja kemijskog sastava mrežice čiji rezultat prikazuje slika 9.



Slika 9. EDS snimak čiste mrežice

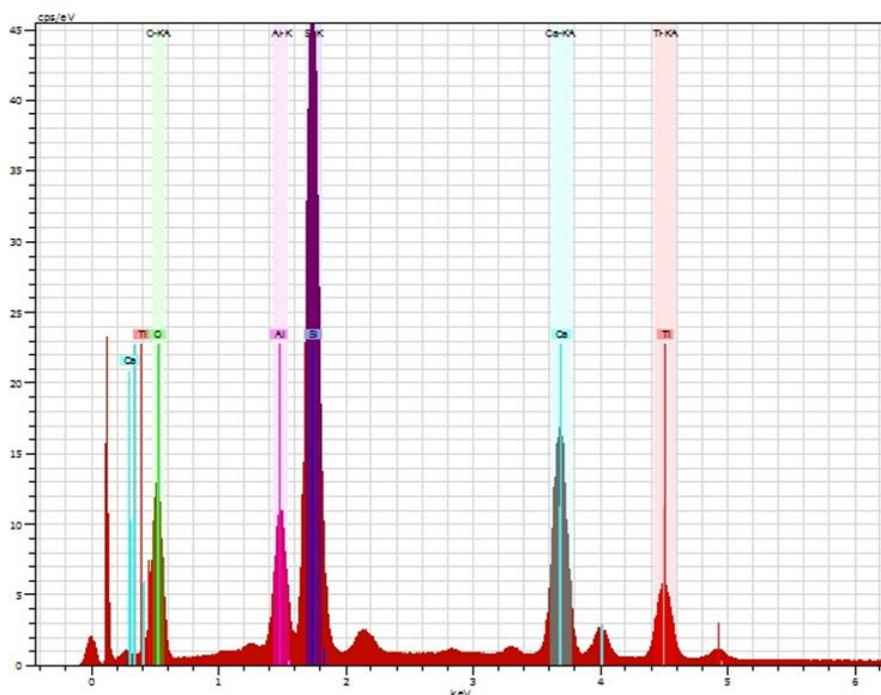
EDS snimak prikazuje kemijski sastav staklene mrežice koju čine siliciji, aluminiji i kalciji kao sastavni dijelovi koji sačinjavaju proizvedenu staklenu mrežicu.

Nakon ispitivanja čiste mrežice SEM i EDS analizom slijedi ista vrsta analize, ali ovaj puta s mrežicom koja na sebi ima imobilizirani sloj TiO_2 . Rezultate SEM/EDS analize prikazuju slike 10. i 11.



Slika 10. SEM snimak imobiliziranog sloja TiO_2 sušenog klasičnim sušenjem

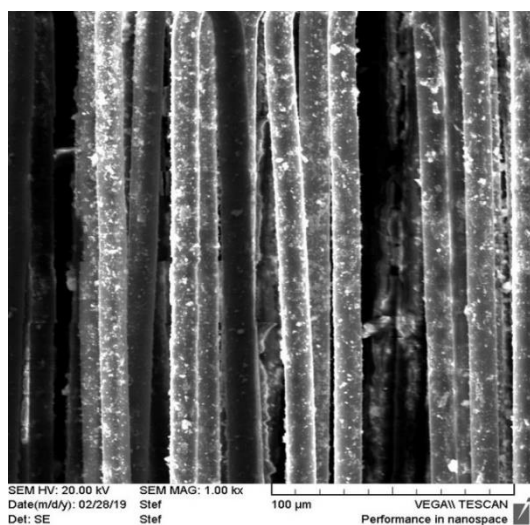
Na slici 10. vidi se prisutnost imobiliziranog sloja (bijele čestice) kroz cijelu površinu staklene mrežice, tj. na svakom vlaknu staklene mrežice postoji sloj TiO_2 . Također, čestice TiO_2 sa slike su različitih veličina, ali uglavnom su sitne i fino rasprostranjenje kroz površinu staklenih vlakana što može utjecati na veličinu slobodne površine koja je zaslužna za učinkovitost i kvalitetu fotokatalize. Slobodna površina, a s time i učinkovitost i kvaliteta fotokatalize staklenim mrežicama sušenima klasičnom metodom biti će razjašnjena u idućim analizama, ali najprije se treba upoznati sa stanjem sloja čestica fotokatalizatora koji su sušenim pomoću mikrovalova na različitim snagama.



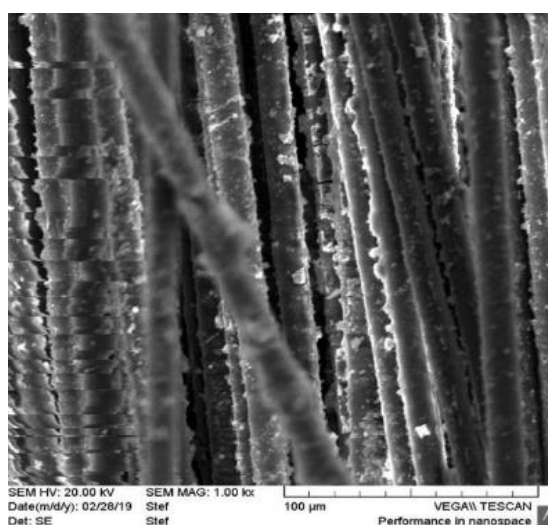
Slika 11. Rezultati EDS analize staklene mrežice s imobiliziranim slojem

Slika 11. služi kao garancija uspješne imobilizacije jer dokazuje prisutnost TiO_2 . EDS analize su provedene na svim mrežicama i dobivaju se gotovo isti rezultati s malim odstupanjima u koncentraciji prisutnih kemijskih elemenata zbog nemogućnosti ravnomjernog nanošenja fotokatalizatora na svim mrežicama, ali kemijski sastav je isti za svaku EDS analizu staklenih mrežica. Iz EDS snimke imobiliziranog sloja se može uočiti isto kao i s EDS snimke čiste staklene mrežice prisutnost silicija, aluminijsa i kalcija, ali što je najvažnije vidi se prisutnost titana kao pokazatelja uspješnosti provedene imobilizacije.

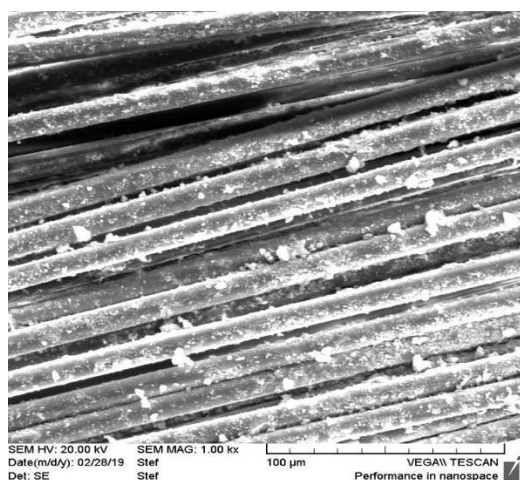
Nakon SEM analize čiste mrežice i one sušene klasičnom metodom slijedi analiza onih mrežica koje su sušene pomoću mikrovalova na različitim snagama i prikazuje ih slika 12.



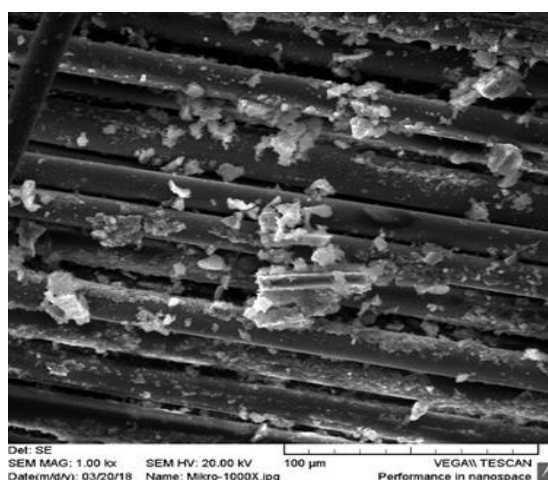
a)



b)



c)



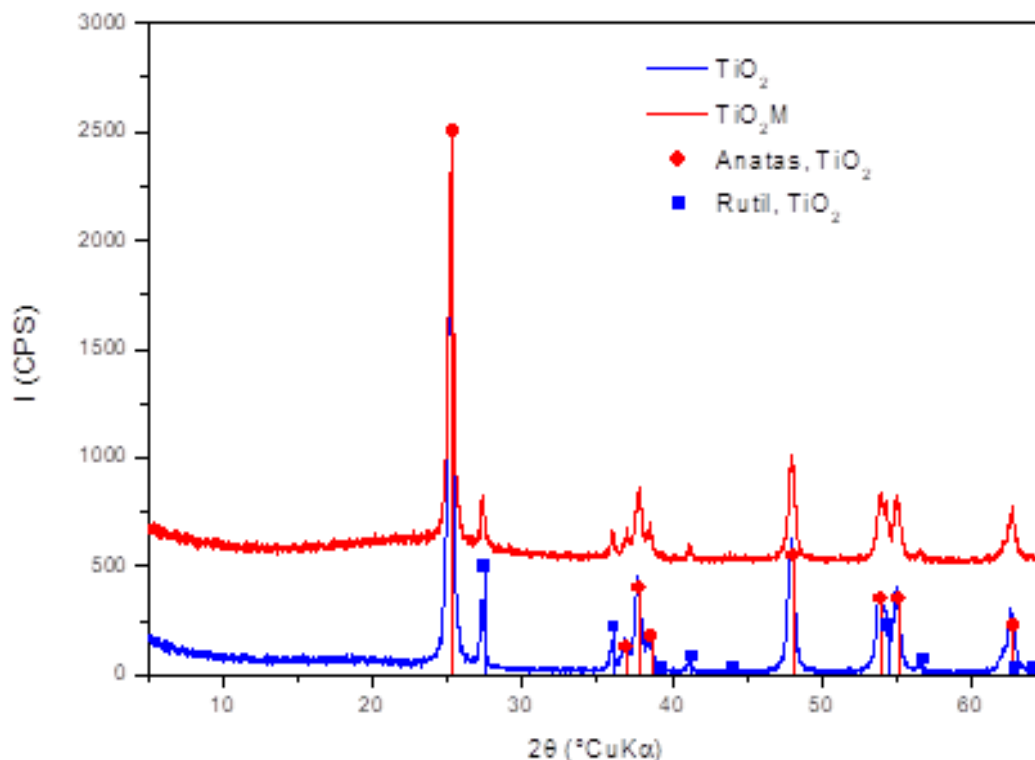
d)

Slika 12. SEM snimka mrežica s imobiliziranim slojem sušene pomoću mikrovalova različite snage **a)**180 W; **b)**360 W; **c)** 540W i **d)** 900 W

SEM snimci također potvrđuju uspješnost imobilizacije, ali može se primijetiti blagi porast veličine osušenih čestica TiO_2 s povećanjem snage mikrovalova. S povećanjem snage mikrovalova nastaju veće čestice tzv. aglomerati čime se smanjuje slobodna površina zaslužna za kontakt TiO_2 s onečišćujućim tvarima koje voda sadrži. Takvo ponašanje čestica TiO_2 pod djelovanjem toplinske energije određene snage može bitno utjecati na fotokatalitičku učinkovitost pripremljenih staklenih mrežica. Slika a), b) i c) pokazuju slične rezultate formiranih čestica TiO_2 , ali svejedno je primjetna razlika u veličini čestica što je zapravo zanemarivo unatoč intenzivnoj razlici u veličini čestica sa slike 15. d) koja prikazuje nakupine aglomerata čestica TiO_2 nastalih sušenjem na 900 W snage mikrovalova koji su prouzročili drastično smanjenje slobodne površine ostavljajući veliki dio površine „praznim“ gdje je prisutna jedino staklena mrežica koja nema fotokatalitičku učinkovitost.

4.3. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA

Kako su teorijskom dijelu završnog rada navedene tri različite modifikacije TiO_2 , dakle anatasa, rutilna i brukitna modifikacija, među njima najveću fotokatalitičku moć ima anatasna modifikacija. Kristalne modifikacije i njihov udio bilo kojeg spoja, pa tako i TiO_2 se mogu mijenjati pod različitim fizikalnim i kemijskim promjenama zbog čega je neophodno provesti analize s rendgenskim difraktometrom jer mrežice s TiO_2 su izlagane visokim temperaturama prilikom sušenja. Rezultat rendgenske difrakcijske analize prikazuje slika 13.

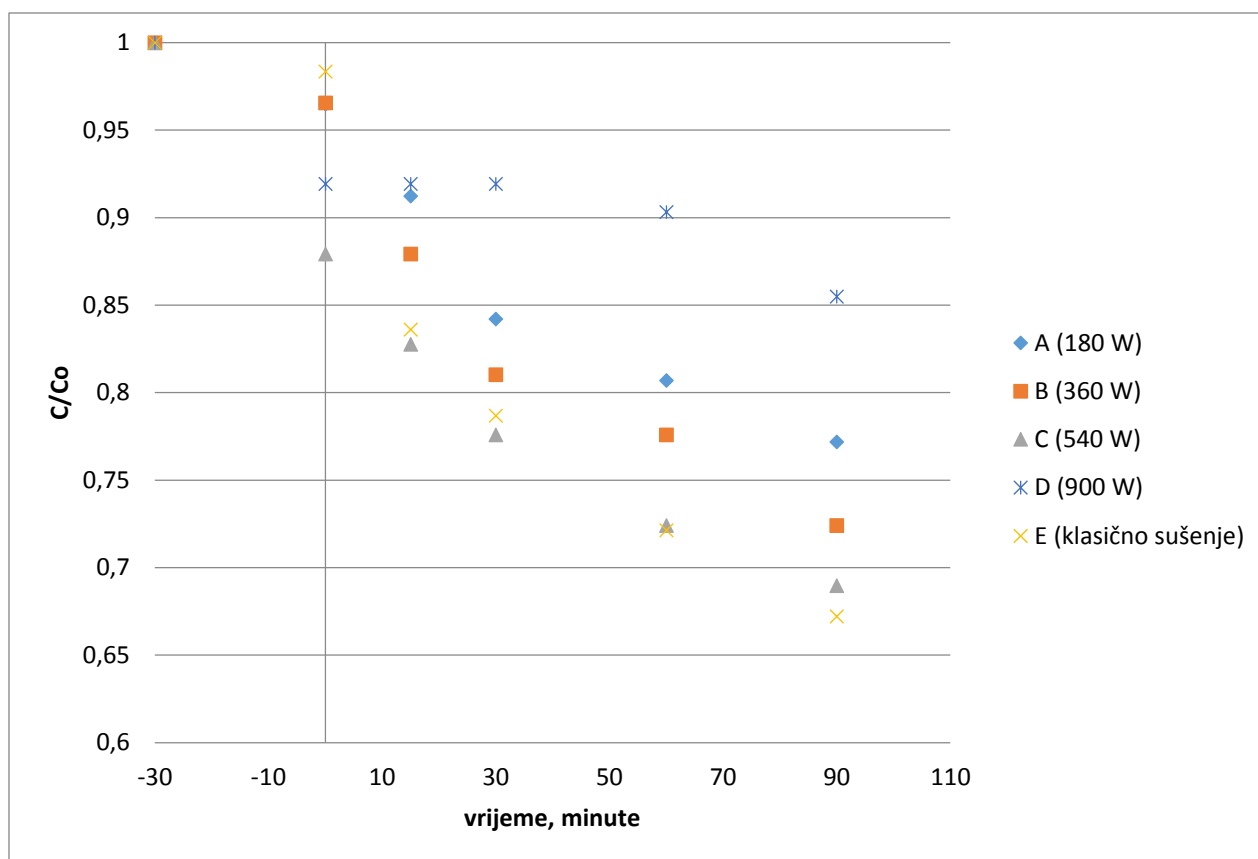


Slika 13. Rezultat rendgenske difrakcijske analize

Crvene linije prikazuju TiO_2 nakon sušenja mikrovalovima na 900 W, a plava TiO_2 prije sušenja. Stanje kristalnih modifikacija anatasa i rutila se nije znatno promijenila, ali ipak se može uočiti porast bazne linije TiO_2 sušenog mikrovalovima što ukazuje na smanjenje anatasnog i rutilnog udjela koje je nastalo posljedicom primjene visokih temperatura prilikom sušenja isto kao i primjenom TEOS-a u sol- gel metodi. Amorfna faza je „neuređena faza“ bez kristalne strukture čime nestaju anatas i rutil. Formiranje amorfne strukture TiO_2 negativno utječe na fotokatalitička svojstva materijala, ali ne i u ovom slučaju jer promjena kristalne strukture je zanemariva. S obzirom da se fotokatalitička svojstva imobiliziranog sloja neznatno pogoršavaju nakon sušenja mikrovalovima na 900 W zaključuje se da se pri manjim snagama mikrovalova neće primijetiti nikakve promjene udjela anatasa i rutila, a pogotovo kod staklenih mrežica sušenih klasičnom metodom.

4.4. UV/VIS SPEKTROFOTOMETAR

Reakcija fotokatalitičke razgradnje salicilne kiseline pratila se UV-VIS spektrofotometrom čime se dobio uvid u učinkovitost fotokatalitičke razgradnje, odnosno količinu razgrađene salicilne kiseline u periodu u kojem je trajala reakcija. Rezultati su predstavljeni u obliku grafa koji se nalazi na slici 14.



Slika 14. Rezultati UV/VIS spektrofotometra razgradnje salicilne kiseline

Klasično sušenje u laboratorijskom sušioniku pokazalo se kao najbolja metoda pripreme staklenih mrežica s imobiliziranim slojem u smislu njegove fotokatalitičke učinkovitosti za razliku od metoda sušenja mikrovalovima, dok se sušenje mikrovalovima od 900 W pokazalo nedostatno i gotovo beznačajno jer je stupanj razgradnje salicilne kiseline veoma nizak. Dobiveni rezultati su usko povezani i upućuju na SEM rezultate gdje se primjećuju fino raspoređene i sitne čestice kroz cijelu površinu staklenih mrežica koje doprinose povećanju tzv. slobodne površine koja sudjeluje u fotokatalitičkim reakcijama oksidacije. S druge strane, SEM snimka staklene mrežice sušene mikrovalovima od 900 W je pokazala kako se brzim sušenjem stvaraju aglomerati TiO_2 na manjoj površini čime se smanjuje slobodna površina što povlači za sobom smanjenu fotokatalitičku učinkovitost zbog spriječenog cjelokupnog kontakta onečišćene vode i TiO_2 . Od preostalih snaga mikrovalova najbolje rezultate pokazuju mikrovalovi od 540 W čije je sušenje pridonijelo uštedi na vremenu pripremanja imobiliziranog fotokatalizatora, relativno visokom stupnju razgradnje te najbržoj razgradnji salicilne kiseline u prvih 30 minuta. Također se može uočiti da je u početku fotokatalitičkih reakcija staklene mrežice sušene na 540 W prednjačila s obzirom na mrežicu iz sušionika, no ipak je nakon 90 minuta ukupna razgradnja manja nego pri uporabi klasičnog načina sušenja.

5. ZAKLJUČAK

Iz dobivenih rezultata svih analiza zaključuje se kako su se staklene mrežice s imobiliziranim slojem TiO_2 sušene u laboratorijskom sušioniku pokazale kao najučinkovitiji razgrađivači salicilne kiseline u određenom vremenu trajanja fotokatalitičkih reakcija od bilo koje mrežice sušene mikrovalovima. Navedene konstatacije su u skladu sa SEM snimkama koje su pokazale kako su sitne čestice rasprostranjenje cijelom površinom staklenih vlakana što čini veliku slobodnu površinu kojom TiO_2 reagira s prisutnim onečišćivačima. Mana sušenja u laboratorijskom sušioniku je dugo vrijeme trajanja (30 min) sušenja sloja fotokatalizatora na mrežici. Od staklenih mrežica s imobiliziranim slojem sušenih pomoću mikrovalova najbolje rezultate je pokazala mrežica sušena na 540 W snage mikrovalova čije su čestice također bile vrlo sitne i fino rasprostranjene kroz površinu staklenih mrežica uz jedva primjetne aglomerate. Fotokatalitička učinkovitost joj je bila jako blizu učinkovitosti mrežice iz laboratorijskog sušionika i takva priprema imobilizacije prednjači u pogledu trajanja sušenja fotokatalizatora zbog čega zapravo i može zamijeniti pripremu laboratorijskim sušionikom. Kao nedjelotvorna priprema i neučinkovita fotokataliza se pokazala staklena mrežica s imobiliziranim slojem sušena na 900 W snage mikrovalova. Određena masa joj je bila najveća u usporedbi s ostalim mrežicama, a formirane osušene čestice su stvorile nakupine aglomerata i malu slobodnu površinu što joj je uvelike narušilo fotokatalitičku sposobnost razgradnje salicilne kiseline te je staklena mrežica kao takva zanemariva u pogledu praktičke primjene. Fotokataliza s TiO_2 pokazala se obećavajuća po pitanju djelotvornosti i učinkovitosti pročišćavanja otpadnih voda onečišćenih salicilnom kiselinom kao sastavnim djelom nekih, ali često korištenih farmaceutika kao naprimjer Aspirina. Imobilizacijom je riješen problem primjene suspenzije i time nastajanja sekundarnog otpada, odnosno istaloženog TiO_2 čije uklanjanje zahtjeva dodatne troškove što znači i da je ekonomija fotokatalize s TiO_2 razriješena. No ipak cijela metoda nije upotpunjena i nije spremna za upotrebu u industriji pročišćavanja voda jer nisu ispitivana sva učestala organska i anorganska onečišćavala, a i oblik reaktora još nije spreman za pogon što nam daje još veću motivaciju za nastavak razvoja ove tehnologije.

6. LITERATURA

- [1] Štrkalj A., Onečišćenje i zaštita voda, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- [2] Yu C., Zhou W., Li G., Jin R., Some Strategies in Designing Highly Efficient Photocatalysts for Degradation of Organic Pollutants in Water, Green Technologies for the Enviroment, 8 (2014) 139-160.
- [3] Sofilić T., Ekotoksikologija, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- [4] Poplašen D., Aromatski ugljikovodici - izloženost i utjecaj na zdravlje;SIGURNOST 57 (1) 65 - 67 (2015).
- [5] https://www.google.com/search?biw=1366&bih=657&tbm=isch&sa=1&ei=L4UrXcfRI-qjmwWrpq2YCQ&q=benzo+a+pyrene&oq=benzo+%5Ba%5D+&gs_l=img.3.0.0i19l7j0i30i19l3.2794.5603..6954...0.0..0.192.1183.2j8.....0....1..gws-wiz-img.....0j0i30.QJSnKYMrlWE#imgdii=N6CRq4OSZIXAFM:&imgsrc=a_qXivg5YRNkWM: 14.7.2019.
- [6] Periša M., Babić S., Farmaceutici u okolišu; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za analitičku kemiju, Zagreb, 2016.
- [7] Yanik F., Aytürk Ö.,Çetinbaş A.,Vardar A.; Marmara University, Science and Arts Faculty, Biology Department, Göztepe Campus, 34722 İstanbul, Turkey, 2018.
- [8]https://www.google.com/search?biw=1366&bih=608&tbm=isch&sa=1&ei=f2AsXZjWLqiymwW0zLugAg&q=salicylic+acid+structure&oq=salicyl&gs_l=img.3.1.0j0i30l9.16243.24119..26145...0.0..0.170.776.4j3.....0....1..gws-wiz-img.....0i67.CodENhPk3vc#imgsrc=f7ChH3o-bNPJQM: 15.7.2019.
- [9] Vujević D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, FKIT, Zagreb, 2007.
- [10] Perez Estrada L.A., Malato S., Aguera A., Fernandez-Alba A.R., Catalysis Today 129 (2007) 207-214.
- [11] Jović F., Tomašić V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, Kemija u Industriji, 60 (2011) 387–403
- [12]https://www.google.com/search?q=photocatalysis+reaction+example&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKewj4iuySivniAhWrtIsKHQmRA8cQ_AUIECgB&biw=1707&bih=760&dpr=0.8#imgdii=fx3bTOFGJcth3M:&imgsrc=kLJsLJXuOzlTSM: 8.7.2019.
- [13] Pađan, J., Izvedba reaktora za pročišćavanje vode poluvodičkom fotokatalizom, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, rujan 2014.
- [14] https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide 15.7.2019.

[15]https://www.google.com/search?q=titan+dioksid&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjB7cal_bbjAhVBy6QKHbQiAQ8Q_AUIECgB&biw=1366&bih=608#imgsrc=E7m4AcbhdiQafM:
15.7.2019.

[16] Macan J., Sol-gel postupak za pripravu hibridnih materijala, Sveučilište u Zagrebu ,Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; Kemija u industriji :Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, Vol. 57 No. 7-8, 2008.

[17]https://www.google.com/search?q=sol+gel+method&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiB3tKL1sbjAhVFL1AKHe11AIEQ_AUIESgB&biw=1366&bih=657#imgsrc=9qSx-Vj3BXsb0M:16.7.2019.

[18]https://www.google.com/search?biw=1366&bih=657&tbm=isch&sa=1&ei=dLQ0XcD9IobCwQLvy7GIAw&q=sol+gel+reactions&oq=sol+gel+reactions&gs_l=img.3...43988.45423.45581...0.0..0.148.970.3j6.....0....1..gws-wiz-img.....0i19.w741YPkSWq8&ved=0ahUKEwjAh5-018bjAhUGYVAKHe9lDDEQ4dUDCAY&uact=5#imgsrc=7PkKlJPNTqM6AM:16.7.2019.

[19] Ivić, I., Galović, J., Heterogena fotokatalitička razgradnja terbutilazina u otpadnim vodama, FKIT, Zagreb, 2013.

7. ŽIVOTOPIS

OSOBNİ PODACI:

Ime i prezime: Matija Borošić

Datum i mjesto rođenja: 9. Siječnja 1998., Sisak

Adresa: Ulica grada Dubrovnika 48, 44000 Sisak

Telefon: 091/600/7552

E-mail: matija.borosic@gmail.com

OBRAZOVANJE:

Osnovna škola: Osnovna škola „Braća Ribar“, Sisak

Srednja škola: Srednja „Strukovna škola Sisak“, smjer građevinski tehničar, Sisak

Sveučilište: Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studiji Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

VJEŠTINE:

Rad na računalu

Strani jezik: Engleski

Vozački ispit- B kategorija