

# Utjecaj grafen oksida na fotokatalitička svojstva titan (IV) oksida

---

Lukšić, Don Vito

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:661297>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-26**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET**

Don Vito Lukšić

**DIPLOMSKI RAD**

Sisak, listopad 2020.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET**

Don Vito Lukšić

**Utjecaj grafen oksida na fotokatalitička svojstva titan (IV) oksida**

**DIPLOMSKI RAD**

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Stručni voditelj: Igor Jajčinović mag. ing. oecoing.

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

Predsjednica: izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić

Član: izv. prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Član: izv. prof. dr. sc. Anita Štrkalj

Sisak, listopad 2020.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

IME: Don Vito

PREZIME: Lukšić

MATIČNI BROJ: \_\_\_\_\_

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

## IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

**Utjecaj grafen oksida na fotokatalitička svojstva titan (IV) oksida**

---

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak,

---

---

(vlastoručni potpis)

---

*Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.*

...

Htio bih se zahvaliti mentoru izv. prof. dr. sc. Ivanu Brnardiću za pomoć prilikom izbora teme i izrade diplomskog rada te na svim motivacijama i korisnim savjetima tijekom studiranja.

Isto tako veliko hvala na svom prenesenom znanju i kontinuiranom ponavljanju važnosti zaštite okoliša i prirode na vrlo jednostavan, opušten i razumljiv način.

Uz to se zahvaljujem stručnom voditelju Igoru Jajčinoviću mag. ing. oecoinj. na strpljenju, savjetima, prenesenom iskustvu, usmjeravanju i objašnjenjima tijekom izvođenja laboratorijskog eksperimenta i pisanja ovoga rada.

Posebno bih se htio zahvaliti mami na svoj pruženoj pomoći, motivacijama, savjetima i tome što je bila tu kada je trebalo slušati sve moje akademske probleme. Bez tebe ovo ne bih bilo moguće.

Veliko hvala i mojoj baki što je uvijek bila uz mene.

Nadalje hvala svim kolegicama, kolegama, profesoricama i profesorima, bez vas ova „avantura“ ne bih bila tako zanimljiva.

...

Ovaj rad posvećujem Rikiju.

...

## Sažetak

Porastom broja stanovništva dolazi do razvoja industrije što uzrokuje veću potrebu za proizvodnjom i uporabom različitih pesticida, farmaceutika i drugih proizvoda, klasificiranih kao mikro onečišćivači koji imaju velik negativan utjecaj na vodeni okoliš. Porast koncentracije mikroonečišćivača u prirodi dovodi do potrebe pronalaska načina u kojem bi iste uklonili ili preveli u bezopasan oblik. Jedna od modernih metoda uklanjanja farmaceutika iz vode dolazi korištenjem naprednih oksidacijskih tehnika, to jest fotokataliza.

U ovome radu pripremljeni su fotokatalizatori nanošenjem titan (IV) oksida s i bez grafen oksida na staklene mrežice sol-gel postupkom te su uspoređena njihova fotokatalitička svojstva. Fotokataliza se provodila u reaktoru s UV lampom te se reakcija pratila kroz degradaciju salicilne kiseline UV/VIS spektrofotometrom. Najbolji rezultati dobiveni su korištenjem čistog titan (IV) oksida bez prisustva grafen oksida. Uspješno nanošenje fotokatalizatora je potvrđeno vizualno i SEM analizom.

***Ključne riječi:*** fotokatalizator, titan (IV) oksid, grafen oksid, sol-gel postupak, mikroonečišćenja

# INFLUENCE OF GRAPHENE OXIDE ON PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF TITAN (IV) OXIDE

## Abstract

The increase in population leads to the development of industry, which causes a greater need for the production and use of various pesticides, pharmaceuticals and other products, classified as micro-pollutants than have negative side effects on water ecosystem. The increase in the concentration of micro-pollutants in nature leads to the need for a way in which they would be removed or converted into a harmless form. One of the modern methods of removing pharmaceuticals from water comes by using advanced oxidation techniques, i.e. photocatalysis.

In this work photocatalysts were prepared by applying titanium (IV) oxide with and without graphene oxide onto glass fibers with sol-gel process and their photocatalytic properties were compared. Photocatalysis was performed in a reactor with a UV lamp and the reaction was monitored through the degradation of salicylic acid by UV / VIS spectrophotometer. The best results were obtained using pure titanium (IV) oxide without the presence of graphene oxide. Successful photocatalyst application was confirmed visually and by SEM analysis.

**Keywords:** photocatalysis, titan (IV) oxide, graphene oxide, sol-gel process, micropollutants

## Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Opći dio .....	3
2.1 Voda.....	3
2.2 Onečišćenje vode .....	4
2.2.1 Organsko onečišćenje vode.....	5
2.3 Farmaceutici .....	5
2.3.1 Farmaceutici u okolišu .....	6
2.4 Napredni oksidacijski procesi.....	8
2.5 Osnove fotokatalize .....	9
2.6 Fotokatalizatori .....	11
2.7 Titan (IV) oksid .....	12
2.7.1 Elektronska svojstva .....	15
2.8 UV zračenje .....	15
2.9 Salicilna kiselina.....	17
2.10 Grafen oksid .....	18
2.10.1 Mehanička svojstva grafen oksida .....	19
2.10.2 Elektronska svojstva grafen oksida.....	19
2.10.3 Toplinska svojstva grafen oksida.....	20
2.10.4 Primjena grafen oksida za pročišćavanje vode .....	20
2.11 Sol-gel postupak .....	20
3. Eksperimentalni dio.....	24
3.1 Materijali i metode.....	24
3.2 Pribor, kemikalije, oprema i instrumenti .....	24
3.3 Provedba eksperimenta.....	26
3.3.1 Priprema otopine hidroksibenzojeve kiseline .....	26
3.3.2 Priprema mrežica i suspenzije fotokatalizatora .....	26
3.3.3 Reaktor i ispitivanje fotokatalitičkih svojstava.....	28
4. Rezultati eksperimenta i rasprava.....	30
4.1. Određivanje mase imobiliziranog sloja na staklenim mrežicama .....	30
4.2. Određivanje strukture skenirajućim elektronskim mikroskopom .....	31
4.3 Praćenje razgradnje farmaceutika UV/VIS adsorpcijskom spektroskopijom .....	40



5. Zaključci.....	42
6. Literatura .....	43
7. Prilozi .....	45
7.1 Popis kratica i simbola.....	45
8. Životopis.....	46

## 1. Uvod

Voda je jedan od glavnih uvjeta za život na Zemlji. To znači da ju trebaju: ljudi, biljke, životinje, pa čak i mikroorganizmi u svrhu normalnog odvijanja i održavanje svih životnih funkcija. U tijelu odrasle osobe, voda čini 60 % tjelesne mase te se nalazi u tijelu i tkivima gdje nije raspoređena jednoliko. Voda je nezamjenjiv resurs jer se koristiti u domaćinstvu za piće, pranje i pripremu hrane, u poljoprivredi za navodnjavanje, dok se u industriji upotrebljava za gotovo sve tehnološke procese poput: pranja, hlađenja, razrjeđivanja, transporta, separacije itd. Danas se sve češće susrećemo s vodama koje kvalitetom nisu pogodne za ljudsku upotrebu. Količine pitke vode nisu, kako se to prije mislilo, neograničene. Upravo je zbog toga imperativ aktivno pridonositi očuvanju vode!

Brzim rastom čovječanstva i napretkom industrije raste i potrošnja čiste vode te se stvaraju sve veće količine otpadne vode koja je onečišćena raznim organskim i anorganskim tvarima. U ta onečišćenja se obično ne podrazumijeva, a trebalo bi, često prisutno toplinsko onečišćenje, uzrokovano ispuštanjem nedovoljno ohlađene industrijske vode direktno u vodotok. Veliki dio korištenih voda, bilo u kućanstvima ili u industriji se nedovoljno, ili uopće ne pročišćava prije ispuštanja u vodotoke. Zbog ispusta onečišćene vode u čistu, prirodnu vodu, dolazi do onečišćenja ukupne vodene mase koje za posljedicu ima smanjenje ukupnog resursa pitke vode [1]. Slivne i kanalizacijske vode također predstavljaju jedan od potencijalnih izvora onečišćenja pitke vode, posebice ako se ne tretiraju prije ispusta. Jedan takav primjer je rijeka Ganges u Indiji u koju se ispuštaju i deponiraju razne vrste otpada što je uzrokovalo ekološku katastrofu.

Republika Hrvatska (RH) ima dovoljno velike količine prirodne vode, iako u pojedinim regijama vlada nestašica - ponegdje se ne koristi racionalno, a sve se više i onečišćuje. Kvaliteta vode ovisi o nekoliko stvari poput: hidrogeološkom porijeklu, biološkoj specifičnosti okoline, količinskim varijacijama, stanju vodovodne mreže, navikama ljudi itd.

Voda se smatra javnim dobrom što znači da ne može biti u ničijem vlasništvu. Europska direktiva navodi da voda nije komercijalan proizvod poput ostalih već je nasljeđe koje se treba čuvati i štititi. Hrvatski zakoni o vodama govore kako se njima upravlja tako da se zadovolje potrebe trenutne generacije bez da se ugrožava mogućnost korištenja istih voda budućim generacijama [2].

Prema UNESCO-vom (*World Water Development Report*) izvješću iz 2003. godine, o količinama pitke vode, Hrvatska raspolaže s 22669 prostornih metara godišnje obnovljive pitke vode po stanovniku i po tom se podatku svrstava kao 42 vodom najbogatijih zemalja svijeta [3].

Terenski gledano Hrvatska je porozna – kraška s toga je pročišćavanje otpadnih voda jedini način očuvanja jednog od naših najvećih resursa.

U Republici Hrvatskoj je 85 % stanovništva spojeno na javni vodoopskrbni sustav. Na žalost, sustavom javne odvodnje pokriva se samo 46 %. U Hrvatskoj se, od 28 % količine otpadne vode od stanovništva koja se pročišćava 43 % pročišćava na prethodnom i 1. stupnju pročišćavanja, 57 % na 2. stupnju, dok je samo 0,5 % stanovništva priključeno na 3. stupanj pročišćavanja, kojim se dodatno uklanjaju fosfor ili dušik [4].

Onečišćenja u vodi mogu biti na mikro ili makro razini, što uvjetuje način primjene različitih metoda pročišćavanja. Mikroskopska onečišćenja predstavljaju najveću opasnost koja proizlazi od njihovih potencijalnih svojstava koja uzrokuju neželjene kemijske reakcije u okolišu koje utječe na zdravlje ljudi, uz to zbog njihove male prirode vrlo ih teško ukloniti

standardnom mehaničkom filtracijom kojom se uklanjaju makro onečišćenja. Najčešće metode pročišćavanja vode temelje se na korištenju aktivnog ugljena, flotacije i ozonizacija.

Postoji i mogućnost razlaganja organskih onečišćivača iz vode korištenjem naprednih oksidacijskih procesa pri kojima se organske tvari, pri standardnom tlaku i temperaturi, oksidiraju pomoću hidroksil radikala. Prethodno naveden postupak ozonizacija spada pod ove metode, ali u njih se još ubrajaju i postupci fotokatalitičke ozonizacije te Fentonovih i Fentonu sličnih procesa [5].

Najčešće primjenjivane izvedbe fotoreaktora koriste fotokatalizatore u obliku suspenzije ili imobiliziranih slojeva u kojima fotokatalizator dolazi u obliku tankog filma. U obliku suspenzije je stabilan te ima jaku oksidacijsku moć i veliku površinu dostupnu za redoks reakcije. Negativna strana suspenzije je potreba naknadnog uklanjanja fino dispergiranih katalizatora iz vode što predstavlja skup i dugotrajan proces koji se može riješiti imobiliziranjem katalizatora na nosače kao što su staklene mrežice. Fotokataliza se provodi uz poluvodiče poput:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$  i  $\text{ZnO}$  – pri tome je  $\text{TiO}_2$  jedan od najčešće korištenih tvari u fotokatalitičkim reakcijama. Fotokatalitički reaktori koji koriste  $\text{TiO}_2$  vrlo su efikasni pri uklanjanju organskih i anorganskih onečišćenja prisutnih u vodi. Krajnji produkti reakcija su  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , a  $\text{TiO}_2$  se odlikuje i jakom oksidacijskom moći, malim stupnjem toksičnosti, visokom fotokatalitičkom aktivnošću, kemijskom i fotokemijskom stabilnošću te se zato koristi u tehnologijama za pročišćavanje otpadnih voda [6].

U ovom radu ispitana je efikasnost uklanjanja farmaceutika pomoću staklenih mrežica prevučeni slojem smjese  $\text{TiO}_2$  i grafen oksida određene koncentracije.

## 2. Opći dio

### 2.1 Voda

Voda je kemijski spoj dva atoma vodika i jednog atoma kisika – kemijske formule  $H_2O$ . Između jednog atoma kisika nalaze se 2 atoma vodika s međusobnim razmakom od  $105^\circ$  – nesimetrična, bipolarna struktura. Molekule vode se međusobno povezuju vodikovim vezama, vodik jedne molekule je privučen na kisik druge molekule. Pri standardnom tlaku i temperaturi ( $p = 101325 \text{ Pa}$  i  $T = 293,15 \text{ K}$ ), voda se nalazi u tekućem agregatnom stanju kao tvar bez boje, okusa i mirisa. Ledište vode nalazi se na  $0^\circ\text{C}$ , a vrelište na  $100^\circ\text{C}$ .

Voda se smatra esencijalnom tvari koja uvjetuje skoro sve aspekte života (kretanje, hranjenje, razmnožavanje, regulaciju temperature, regulaciju tlaka stanica itd.). Najrasprostranjenija je kapljevina koja zauzima preko 75 % Zemljine površine, koja čini velike ekosustave i pritom povezuje sve ekosustave na Zemlji, dok je samo 2,5 % iste vodene mase slatka voda. Voda se u prirodi dijeli na: atmosfersku, površinsku i podzemnu s time da se površinska voda dodatno dijeli na oceansku i kopnenu s dodatnim potpodjelama na; rijeke, slatka i slana jezera, ledenjake i biomasu [1]. U tablici 1. prikazani su udjeli vode na Zemlji.

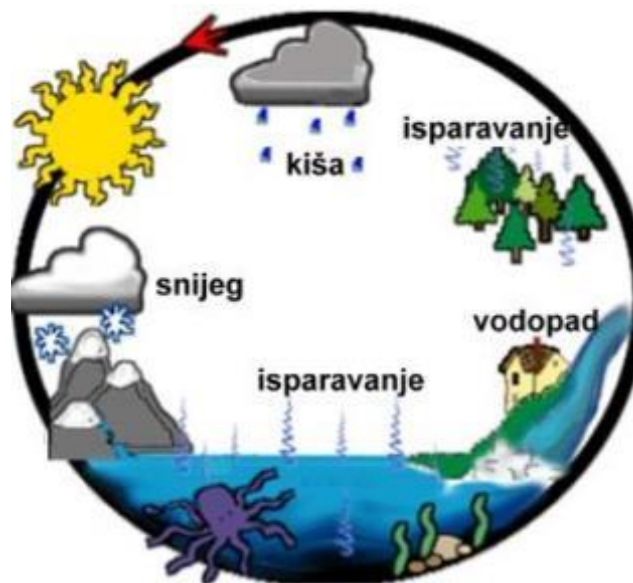
**Tablica 1.** Raspodjela vode na Zemlji [1]

Lokacija	Količina $10^3 \text{ [km}^3\text{]}$
Atmosferska voda	13
Površinske vode	
Oceani	1359400
Kopno	26431,7
Rijeke	1,7
Slatka jezera	125
Slana jezera	105
Biomasa	50
Ledenjaci	26000
Podzemna voda	7150

Kao što je vidljivo iz prethodne tablice, najveća količina vode nalazi se u oceanima ali ta voda je slana i nije pitka. Tehnologije koje se koriste za desalinizaciju su još uvijek skupe ili neisplative. Ledenjaci predstavljaju veliki izvor slatke vode pogodne za piće ali njihova eksploatacija u svrhu dobivanja pitke vode trenutno nije moguća. Iz tih je razloga potrebno zaštititi onu malu količinu čiste kopnene vode koja se može iskorištavati.

Važno je napomenuti kako voda prolazi jednim od najvažnijih ciklusa u prirodi – hidrološki ciklus. Hidrološki ciklus se odvija nizom koraka zbog kojih se voda kontinuirano „kreće“ u biosferi. Ciklus započinje isparavanjem, sublimacijom ili hlapljenjem vode u atmosferu. Isparavanje se odvija zbog utjecaja Sunčeve topline na vodu ili zagrijavanjem toplinom iz Zemljine unutrašnjosti (geotermalni izvori tople vode ili vodene pare – gejziri, geotermalni izvori itd.). Tako uparena voda odlazi u atmosferu u kojoj zbog niskih temperatura, na određenoj visini, kondenzira u sitne kapljice koje se povezuju i rastu tvoreći oblake. Kada su određeni uvjeti postignuti, kapljice vode padaju nazad na zemlju pod utjecajem gravitacije u obliku kiše ili rose, a u slučaju da su temperature dovoljno niske, voda će se smrznuti na putu prema Zemlji i pasti u obliku mraza, snijega ili leda (tuča / grad). Voda se s vremenom vraća u veća vodena tijela iz kojih ponovno isparava u atmosferu te tako ponovno započinje novi krug ciklusa. Hidrološki ciklus je od iznimne važnosti zbog toga što se neprekidno odvija

izmjena i obnavljanje zaliha slatke vode na Zemlji te je samo jedan od prirodnih procesa koji određuju klimatološke uvjete na Zemlji. Na slici 1. prikazana je jednostavna shema kružnog ciklusa vode.



**Slika 1.** Jednostavna shema kružnog ciklusa vode u prirodi [1]

## 2.2 Onečišćenje vode

Mnoge tvari koje su štetne ili opasne za zdravlje ljudi i drugih živih bića mogu doći u vodu na različite načine. Jedan od njih je kretanje vode u atmosferi ili na površini Zemlje pri čemu nakuplja razne čestice, bakterije, kemikalije, otapa minerale i potencijalno teške metale i/ili radioaktivne spojeve. Čestice ili kemijski otpad iz tvornica ponekad se ilegalno odbacuje u rijeke, zakapa pod zemlju ili ispušta u atmosferu bez adekvatnog prethodnog tretiranja. Poljoprivredna primjena velikih količina pesticida predstavlja veliki problem za podzemne vode jer ti pesticidi često sadrže štetne kemikalije i teške metale koji se kroz zemlju ispiru u podzemne vode. Nadalje, istjecanje iz podzemnih ili nadzemnih spremnika za tekućine poput benzina i naftovoda isto izravno utječe na podzemne vode. Sol koja se zimi stavlja na ledene ceste se otapanjem leda ispire i miješa u kanalizaciji što onečišćuje vodotoke, te iako nije toliko opasna po zdravlje ljudi može stvoriti veoma nepovoljne i štetne uvjete za vodene organizme. Neke se onečišćujuće tvari polako vremenom disociraju/raspadaju na manje opasne ili bezopasne tvari. Bez obzira na to što voda ima sposobnost cirkulacije u prirodi te se samopročišćava bez adekvatnog nadzora količina onečišćujućih tvari koji se akumuliraju u zraku ili tlu neprestano raste.

Zbog svoje izuzetne važnosti i široke primjene, potrebna je kontinuirana zaštita voda i razvoj novih, boljih i jeftinijih metoda njezinog pročišćavanja. Onečišćenja vode se mogu podijeliti na: organska, anorganska i mikrobiološka, no fokus ovog rada je na organskim onečišćenjima [1].

## 2.2.1 Organsko onečišćenje vode

Organski spojevi su kemijski spojevi koji se baziraju na ugljiku (C), sadrže ugljične veze u kojima je najmanje jedan atom ugljika kovalentno povezan s nekim drugim atomom poput vodika (H), kisika (O) ili dušika (N). Organske spojeve možemo podijeliti prema zasićenju u 2 kategorije: zasićene (alkani) i nezasićene (alkeni i alkini). Izgledom mogu biti i kružni/prstenasti to jest ciklički (areni). Postoje i posebne kategorije kao što su policiklički aromatski ugljikovodici koji se porastom industrije sve češće i u sve višim koncentracijama pojavljuju u okolišu.

Organska onečišćivala vode potječu iz kućnih otpadnih voda bilo da je riječ o sirovim ili obrađenim vodama, urbanim otpadnim vodama, industrijskim i/ili trgovinskim otpadnim vodama kao iz poljoprivrednog otpada. Otpadne vode najveći su izvor organskih materijala koji se ispuštaju u slatke vode. Pogrešno se pretpostavlja da more ima gotovo neograničen kapacitet za pročišćavanje biorazgradivih tvari. Kada se organski otpad ispušta u rijeku, on se postupno eliminira djelovanjem mikroorganizama na način vrlo sličan onome koji se inače koristi u procesima obrade otpadnih voda. Ovo samočišćenje zahtijeva dovoljne koncentracije kisika potrebnog za raspad složenih organskih molekula u jednostavne organske molekule. Razrjeđivanje, sedimentacija i sunčeva svjetlost također imaju svoju ulogu u procesu. Mikroorganizmi u potocima igraju značajniju ulogu od suspendiranih organizama u pogledu samopročišćavanja. Njihova se važnost povećava kako se povećava kvaliteta otpadnih voda jer su mikroorganizmi već prisutni u struji otpada, dok se suspendirani mikroorganizmi uglavnom opskrbljuju iz ispusta. Organsko onečišćenje utječe na organizme koji žive u rijekama smanjujući raspoloživi kisik u vodi tj. niske koncentracije kisika u vodi uzrokuju odumiranja organizama koji obitavaju u vodi. Povećana zamućenost vode smanjuje prolaznost svjetlosti kroz vodu što negativno utječe na mogućnost fotosintetskim organizmima da obavljaju fotosintezu. Organski otpad se taloži i na dnu rijeka mijenjajući karakteristike supstrata [7].

Među organske spojeve koji onečišćuju okoliš spadaju i farmaceutici koji se u okolišu pojavljuju sve češće i u sve višim koncentracijama. Djelovanje farmaceutika na okoliš nije još uvijek u potpunosti poznato već je u fazi istraživanja. Prema tim istraživanjima njihov utjecaj na okoliš i faunu je vrlo štetan što rezultira potrebom daljnjeg istraživanja i praćenja razina u okolišu.

## 2.3 Farmaceutici

Farmaceutici su po definiciji tvari koje se koriste u dijagnostici, liječenju ili prevenciji bolesti i za obnavljanje, ispravljanje ili izmjenu organskih funkcija. Zapisi koji datiraju iz doba drevne Kine, hinduističke i mediteranske civilizacije govore o farmaceuticima čija su baza bile biljke i minerali. Krajem mračnog srednjeg vijeka u 16. stoljeću medicinska praksa se naglo počela razvijati, a prve farmakopeje (spis lijekova, njihova primjena i sastav - enciklopedija lijekova) se pojavljuju 1546. godine u Njemačkoj, a za profesiju apotekarstva se smatra da je započela 1617. godine osnivanjem Društva apotekara u Londonu. Najraniji moderni lijekovi su bili anestetici poput morfija, kloroforma, kokaina i fenola. Farmaceutici se klasificiraju prema kemijskoj skupini, načinu farmakološkog djelovanja u tijelu i terapijskoj primjeni. Alkaloidi su bili prvi čisti farmaceutski proizvodi dobiveni od prirodnih tvari kao što su: kinin, nikotin, kokain, atropin i morfij. Ostale tvari izolirane i korištene u svrhu liječenja u 19. stoljeću uključuju: strihin, kinin i nikotin. J. Lister prvi je upotrijebio karbolnu kiselinu (fenol –  $C_6H_6O$ ) za sprečavanje infekcija. 1865 godine lijekovi životinjskog

porijekla uključuju žljezdane ekstrakte koji sadrže hormone, poput inzulina u liječenju dijabetesa. Antibiotici, cjepiva, frakcije ljudske krvne plazme i steroidni hormoni važni su lijekovi proizvedeni od prirodnih tvari. Vitamini, koji su se ranije dobivali iz prirodnih izvora, danas se često sintetiziraju u laboratoriju. Prilikom pripreme doza, mnogi farmaceutski proizvodi se melju na različite frakcijske veličine. Mnogo ljekovitih tvari dodaje se vodi, alkoholu ili drugom otapalu, tako da se mogu koristiti i obliku otopine. Nadalje, mogu se pripremiti kao masti i kreme kao polukruti pripravak. Čvrsti lijekovi uključuju tablete, pastile i čepiće. U ovom obliku spojevi su stabilniji, s manje rizika od neželjenih kemijskih reakcija, doziranje je lakše odrediti, a isto tako je skladištenje i pakiranje pojednostavljeno - čvrste forme su učinkovitije za proizvodnju [8].

Istraživanjem prisutnih onečišćenja u okolišu pažnja se pomaknula sa standardnih organskih spojeva (poliklorirani bifenili i policiklički aromatski ugljikovodici) na "nove onečišćivače". Onečišćujuće tvari kojima se prije nije pridonosilo toliki značaj ili nisu bili praćeni, a njihove današnje koncentracije se smatraju onečišćujućim i prijete zdravlju ljudi ili sigurnosti okoliša se nazivaju novim onečišćivačima. Farmaceutici i proizvodi za osobnu higijenu spadaju među nove onečišćivače i obuhvaćaju širok spektar kemijskih spojeva [9].

### 2.3.1 Farmaceutici u okolišu

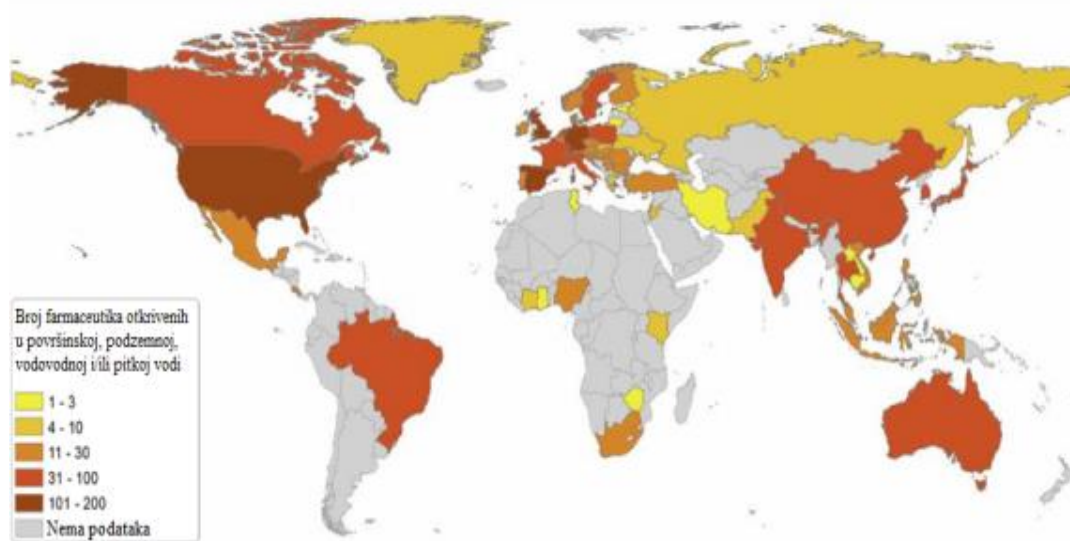
Nakon prolaska kroz tijelo, farmaceutski aktivni sastojci se izlučuju ili u nepromijenjenom aktivnom obliku ili kao metabolizirane tvari. Razni humani lijekovi i njihovi metaboliti iz domaćinstava i bolnica se prikupljaju i miješaju u gradskoj kanalizaciji. Na žalost, nepropisnim odlaganjem (bacanjem u zahodske školjke ili umivaonike) u kanalizacijskim vodama se mogu pronaći i neiskorišteni lijekovi kao i lijekovi kojima je istekao rok trajanja. Postrojenja za obradu kanalizacijskih otpadnih voda najčešće primjenjuju aktivni mulj koji nije u potpunosti sposoban ukloniti farmaceutike iz vode – učinkovitost aktivnog mulja se kreće od 20 do 80 % ovisno o vrsti farmaceutika. Nepročišćeni ostatak farmaceutika, koji se prema kriterijima pročišćivača smatra čistim, se otpušta u mora, rijeke i jezera. Nadalje, za farmaceutička proizvodna postrojenja je dokazano da ispuštaju aktivne sastojke u obližnje potoke. Osim humanih farmaceutika, veterinarski farmaceutici koji se primjenjuju u uzgoju životinja oslobađaju se u tlo na mjestima gdje se stajnjaci koriste kao gnojiva. S vremenom se ostaci tih lijekova nakupljaju u tlu te se ispiru u površinske ili podzemne vode. Reakcije transformacije i razgradnje u okolišu mijenjaju pokretljivost, trajnost i sudbinu farmaceutičkih ostataka. Farmaceutički proizvodi uglavnom su otkriveni u površinskim i otpadnim vodama, ali postoje i u podzemnim vodama, gnoju, tlu i drugim okolišnim matricama [10].

Više od 600 aktivnih farmaceutičkih tvari ili njihovih metabolita kao i produkata transformacije otkriveni su u okolišu. Prema terapijskim skupinama, ovi onečišćivači se dijele na:

- antibiotike,
- analgetike,
- lijekove za snižavanje lipida,
- beta blokatore,
- kontrastni mediji za rendgen i
- sintetičke estrogene [10].

Kampanje za praćenje razina farmaceutika u prirodi se sve više pojavljuju u zemljama u razvoju i nastanku. Zahvaljujući tome, otkriven je globalni razmjer pojave farmaceutika u

okolišu. Na slici 2. prikazana je toplinska karta otkrivenih farmaceutika u svjetskim vodama. Na primjer, diklofenak, nesteroidni upalni lijek, otkriven je u vodenom okruženju u 50 zemalja svijeta. Regionalne razlike u obrascima potrošnje lijekova i njihovih vrsta, pristupu zdravstvenoj skrbi i tretmanu otpadnih voda pomaže objasniti razlike u pojedinim zemljama. U rijekama i jezerima u kojima se nalaze ispusti pronađene koncentracije farmaceutika kreću se od 0,1  $\mu\text{g} / \text{L}$  do 1,0  $\mu\text{g} / \text{L}$ . Međutim, maksimalne koncentracije u gusto naseljenim područjima ili nizvodno od uređaja za pročišćavanje otpadnih voda mogu biti znatno veće. Postoji manjak podataka o farmaceuticima u stajnjacima i tlu, ali su otkriveni ostaci u 28 zemalja – mjesta s intenzivnim uzgojem životinja [10].



**Slika 2.** Broj farmaceutika otkrivenih u površinskoj, podzemnoj, vodovodnoj i/ili pitkoj vodi [10]

Nadalje, farmaceutici su biološki aktivne tvari koje utječu na mehanizme kontrole u živih organizama (reguliranjem metabolizma, utjecajem na hormonsku ravnotežu ili ublažavanjem prijenosa signala između stanica). Kada se pusti u okoliš, njihova bioaktivnost može negativno utjecati na divlje životinje. Negativni učinci farmaceutika počinju se manifestirati u prirodi, a jedan od primjera je izumiranje supova na indijskom potkontinentu uzrokovano hranjenjem leševima goveda koja su prethodno liječena protuupalnim lijekom. Pokus s jezerom koji je uključivao sintetički estrogen korišten u kontracepcijskim tabletama doveo je do feminiziranosti muških jedinki populacije riba [10]. Za procjenu rizika na okoliš, predviđene koncentracije lijekova u okolišu se uspoređuju s predviđenim koncentracijama bez učinka, koje su izvedene iz standardiziranih laboratorijskih eksperimenata s modelima organizama kao što su alge, dafnije, ribe ili biljke. Procjena rizika za okoliš je obavezna praksa u EU prije nego se novi farmaceutik stavi na police.

Alarmantna prijetnja za javno zdravlje je širenje patogenih organizama otpornih na antimikrobne lijekove kao i na antibiotike (*Superbug*). Prisutnost antimikrobnih lijekova u crijevima ljudi i liječenih životinja dovodi do pojave razvoja otpornosti u bakterijama koje se luče s fekalijama i šire kroz otpadne vode, mulj, stajski gnoj ili tlo. Međutim, geni otpornosti mogu se razviti i prirodno ako su antibiotski ostaci prisutni u okolišu. Endokrini lijekovi utječu na hormonalni sustav (kontraceptivi, tretmani protiv raka, lijekovi za štitnjaču i živčane



bolesti) [10]. Hormoni (posebno estrogenski spojevi) su neki od najranijih farmaceutika koji su zabilježeni u kanalizacijskim vodama, a pronađeni su u značajnim koncentracijama. Istraživanja pokazuju da se do 95 % antibiotskih spojeva može neprimijećeno pustiti u kanalizaciju - može biti uzrok ubrzane otpornosti bakterijskih patogena na antibiotike. Visoke koncentracije antibiotika mogu dovesti do promjena u strukturi mikroba i utjecati na prehranbene lance. Bakterije izložene malim dozama antibiotika, razvijaju toleranciju na iste te kada se ljudi zaraze istima, sada otpornim bakterijama, određeni antibiotici više nisu učinkoviti u liječenju. To vodi do zabrinutosti, jer godišnja izvješća sugeriraju na 14 000 smrtnih slučajeva uslijed otpornosti na antibiotike.

Potencijalni rizici izlaganju niskim koncentracijama farmaceutika dijele se na:

- Ekotoksikološke učinke - akutna i kronična toksičnost, genotoksičnost, kancerogenost.
- Farmakološke učinke - interferencija hormona i imunološkog sustava [11].

## 2.4 Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (AOP, eng. *Advance Oxidation Process*) su tehnike za pročišćavanje, procesiranje i proizvodnju pitke vode. Za AOP koriste se različiti reakcijski sustavi s ili bez pomoći energije, koja može biti električna, mehanička ili neka forma zračenja. Na slici 3. prikazana je shema AOP-a i njihovih kombinacija. Ovi procesi koriste novo nastale, visoko reaktivne hidroksidne radikale ( $\cdot\text{OH}$ ) kao sekundarne oksidanse. Hidroksidni radikali nastaju iz manje reaktivnog, primarnog oksidansa kao što su vodik peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ili ozon ( $\text{O}_3$ ) i imaju vrlo visok standardni redukcijski potencijal, pa su u stanju oksidirati veliki broj organskih spojeva u vodi, što dovodi do vrlo niske koncentracije tih spojeva. U tablici 2. navedeni su oksidacijski potencijali nekih oksidacijskih sredstava. Kako bi povećali proizvodnju hidroksilnih radikala koriste se visokoenergetski EM valovi i obično ultraljubičasto zračenje (UV) u fotokemijskim AOP-ima. Fotokemijski reaktori se sastoje od posude u kojoj su jedna ili više UV lampi prisutne kako bi se voda ozračila. Iako su izneseni matematički modeli koji predviđaju rad i troškove energije, rezultati sustavne optimizacije dizajna i rada takvih reaktora na temelju modela nisu dovoljni. Jedna od najvećih prednosti AOP-ova je u tome što pred drugim procesima obrade organskog otpada u vodenim tokovima, ostavlja veoma malo ili ne ostavlja nikakvo sekundarno onečišćenje uzrokovano razlaganjem onečišćivača. Što se tiče obrade vode, AOP postupci se mogu primjenjivati samostalno ili mogu biti dio većeg sustava u kojem se koristi nekoliko metoda obrade [6, 12].

**Tablica 2.** Oksidacijski potencijali nekih sredstava za oksidaciju [13]

Oksidans	Oksidacijski potencijal [ $E^\circ, V$ ]
Fluor	3,03
Hidroksilni radikal	2,80
Atomizirani kisik	2,42
Ozon	2,07
Vodikov peroksid	1,77
Permanganat	1,67
Klorov (IV) oksid	1,53
Klor	1,36

Najčešće korišteni postupci su oksidacija s  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalizirana željeznim solima tj. Fentonov proces, ozonoliza, fotokataliza uz titan (IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ), UV-fotoliza, elektrokemijska

oksidacija, tako zvana "mokra" oksidacija, visokonaponsko električno pražnjenje i radioliza vode [14].

AOP-ima se uspješno provodi razgradnja biološki toksičnih i postojanih organskih onečišćivača - aromatski spojevi, pesticida te hlapivi organski spojevi.

AOP u odnosu na klasične metode obrade imaju prednosti zbog neselektivnosti OH radikala, kao i njihovog vrlo visokog redoks potencijala naspram organskih onečišćivača. Mogu se koristiti samostalno i u kombinacijama – kombinacija AOP-ova ili kombinacija AOP-a i klasičnih procesa obrade. Još jedna od prednosti je mogućnost provođenja AOP-a pri standardnom atmosferskom tlaku temperaturi (101325 Pa i 25 °C). OH radikali mogu nastati pod utjecajem kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja, pa se tako i AOP-i mogu podijeliti na kemijske, fotokemijske i fotokatalitičke, mehaničke i električne procese [6, 13].

Napredni oksidacijski procesi koji su pronašli najčešću primjenu podrazumijevaju razne izvedbe procesa a najpoznatiji napredni oksidacijski procesi su [14]:

- a) Fotoliza - proces koji se provodi u prisutnosti UV zračenja,
- b) Ozonoliza - proces koji se zasniva na primjeni plina ozona,
- c) UV/O<sub>3</sub> kombinacije - procesi koji se zasnivaju na kombinaciji fotolize i ozonolize,
- d) UV/TiO<sub>2</sub> - Fotokatalitički procesi u kojima se koristi TiO<sub>2</sub> kao katalizator,
- e) UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Fotokatalitički procesi koji kao oksidans koriste H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- f) Fentonov proces Fe<sub>(II)</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u kojem je raspad H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kataliziran željezovim ionima,
- g) Fentonu slični procesi (Fe<sub>(III)</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sub>(0)</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i dr.

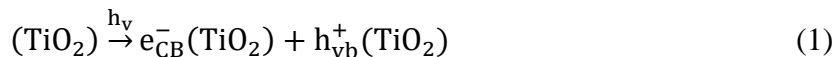
## 2.5 Osnove fotokatalize

Fotokataliza (grč. *phos*: svjetlo + *katalyo*: raspad) je gotovo 100 godina star termin a njezina jednostavna definicija je: promjena brzine kemijske transformacije pod djelovanjem svjetlosti u prisutnosti katalizatora koji apsorbira svjetlost i sudjeluje u kemijskoj reakciji. Iako je moguće pronaći primjere heterogene fotokatalize koja datira iz tog vremena, znamenito otkriće dogodilo se oko 1970-ih kada su Fujishima i Honda vidjeli da se voda može fotoelektrokemijski podijeliti na atome vodika i kisik pomoću poluvodičkog katalizatora. Pod utjecajem energetske krize kasnih 1970-ih godina, dolazi do velikog vala aktivnosti i interesa u području fotokatalize. Obećanje budućnosti bazirane na vodik u kombinaciji s Grätzelovim i suradničkim otkrićem solarne ćelije osjetljive na boje dodatno povećava interes za fotokatalizom. 1996. godine Smalley, Curl i Kroto su dobili Nobelovu nagradu u području kemije radi otkrića fulerena (loptaste alotropske modifikacije ugljika) što je dovelo do realizacije kako bi fotokemijski procesi mogli imati veliku korist od nanomaterijala [15].

Biljke primaju energiju Sunčevog zračenja (svjetlost) i tako stvaraju hranu potrebnu za rast u procesu fotosinteze, no ovaj proces u prirodi nije toliko jednostavan. Tijekom procesa fotosinteze kisik i šećer nastaju oksidiranjem vode i potrošnjom ugljičnog dioksida a to sve omogućuje sunčeva energija. Po analogiji s prirodnom fotosintezom počela se istraživati fotoelektroliza vode koristeći svjetlosnu energiju [16].

Fotoinducirane reakcije, kao što je ona iz prethodnog primjera fotosinteze, pokreću se apsorpcijom fotona dovoljne energije koja je jednaka ili ista energiji zabranjene zone. Apsorbiranje tih fotona uzrokuje porast naboja što pomiče elektrone iz valentne vrpce (VB) poluvodičkog fotokatalizatora u vodljivu vrpce (CB) te dovodi do nastanka šupljine unutar valentne vrpce ( $h^+_{VB}$ ).

Elektronska struktura poluvodiča se sastoji od popunjene valentne vrpce te prazne vodljive vrpce koje su međusobno odvojene energetske područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energetske nivoe – zabranjena zona ( $E_g$ ). Energetske razine potrebne za pobudu elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovise o širini zabranjene zone. Ako poluvodič poput  $\text{TiO}_2$  podvrgnemo djelovanju fotona energije  $h\nu$  koja je ista ili viša od energije zabranjene zone elektron ( $e^-_{\text{CB}}$ ) se pobuđuje i prelazi iz valentne u vodljivu vrpcu i ostavlja iza sebe šupljinu [17, 18].

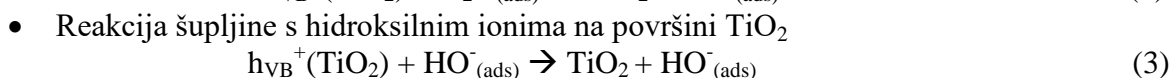
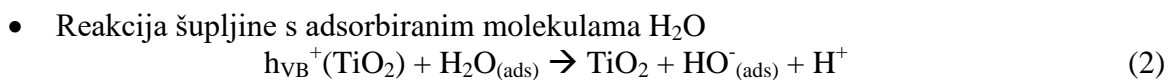


$e^-_{\text{CB}}$  elektroni u vodljivoj vrpici i zaostale šupljine u valentnoj vrpici mogu reagirati s elektron donorima i/ili akceptorima koji su adsorbirani na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili dolazi do rekombinacija s otpuštanjem energije [18].

Nastali parovi  $e^-_{\text{CB}} - h^+_{\text{VB}}$  mogu reagirati na razne načine poput reakcija u prijenosu naboja na vrste apsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako se govori o kemijski inertnom poluvodiču sa stalnim prijenosom naboja na adsorbirane molekule doći će do egzotermnog procesa – heterogeni fotokatalitički proces.

Početak heterogene fotokatalize na poluvodičima je nastanak parova elektron-šupljina u unutrašnjosti poluvodiča. Nastali par nakon pobude mogu reagirati na različite načine – rekombinacija na površini, unutrašnjosti poluvodiča ili oslobođenjem topline. Fotoinducirane šupljine ili elektroni mogu se premjestiti na površinu poluvodiča. Na površini elektron ima mogućnost redukcije elektron akceptora poput  $\text{O}_2$  ili  $\text{H}_2\text{O}$  dok šupljina može primati elektrone donora koji se oksidiraju ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Molekule apsorbirane na površini poluvodiča čine učinkovitiji prijenos elektrona dok brzina i vjerojatnost prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o redoks potencijalu i energijskim granicama valentne i vodljive vrpce adsorbirane molekule. Na slici 3. prikazani su glavni procesi koji se odvijaju u čestici  $\text{TiO}_2$ .

Osnovni načini nastanka hidroksi radikala su:



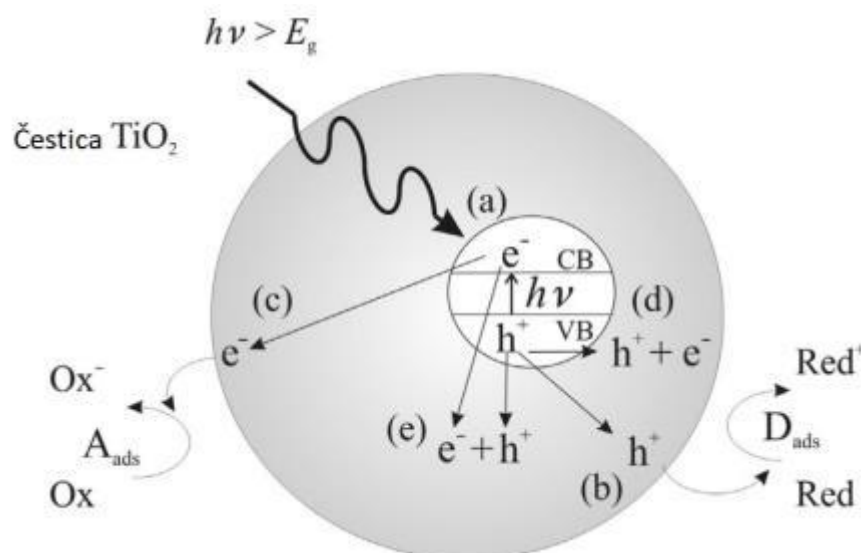
Međumolekularni kisik može djelovati poput elektron-akceptora tijekom prijenosa elektrona, što dodatno pokreće niz reakcija.



Nastali superoksid iz reakcije (4) može biti uključen u:



Fotoliza  $\text{H}_2\text{O}_2$  stvara dodatne hidroksilne radikale koji služe kao primarni oksidans onečišćujućih organskih spojeva. Konačni produkti potpune fotokatalitičke reakcije su  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Heterogena poluvodička kataliza se zasniva, ali nije ograničena na  $\text{TiO}_2$  [18].



**Slika 3.** Shematski prikaz glavnih procesa na  $\text{TiO}_2$  čestici [18]

- (a) nastajanje parova elektron–šupljina,
- (b) oksidacija adsorbirane molekule - D,
- (c) redukcija adsorbirane molekule - A,
- (d) rekombinacija na površini čestice,
- (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice [18].

Fotokatalitičke reakcije se mogu odvijati u 2 mehanizma. Prema prvom mehanizmu, valentne vrpce poluvodičkog katalizatora će direktno reagirati s organskim spojem to jest onečišćujućom tvari. Prema drugom mehanizmu, hlapivi organski spojevi oksidiraju hidroksilne radikale koji su vezani na površinu.

Reakcije fotokatalize koriste se u obradi voda – uklanjanje organskih onečišćenja. Organske tvari iz vode se mineraliziraju u reakciji s  $\text{H}^+$  ili  $\text{OH}^\cdot$  radikalima koji nastaju na površini fotokatalizatora. Najznačajnije razlike između fotokatalizatora i običnih katalizatora su da se običan katalizator aktivira toplinom dok se fotokatalizator aktivira fotonskom energijom određenog intenziteta to jest svjetlošću [17].

## 2.6 Fotokatalizatori

Katalizatori su ključni u čišćenju okoliša te u sprječavanju daljnjih onečišćenja. Razvoj i istraživanje katalitičkih procesa doveo je do povećanja njihove učinkovitosti. U prirodi bi trebali što rjeđe primjenjivati neprirodne kemijske procese, ali ponekad to nije moguće izbjeći pa se primjenjuju katalitički procesi. Postoji široki niz katalizatora koji imaju istu funkciju, čišćenje okoliša, samo se fokusiraju na različite onečišćujuće elemente - tablica 3. Heterogena kataliza definirana je kao kataliza gdje se faza katalizatora razlikuje od faze reaktanta. Fotokataliza je također oblik heterogene katalize, a glavna razlika između njih je dodavanje fotona u reakciju (izvor svjetlosti) [19].

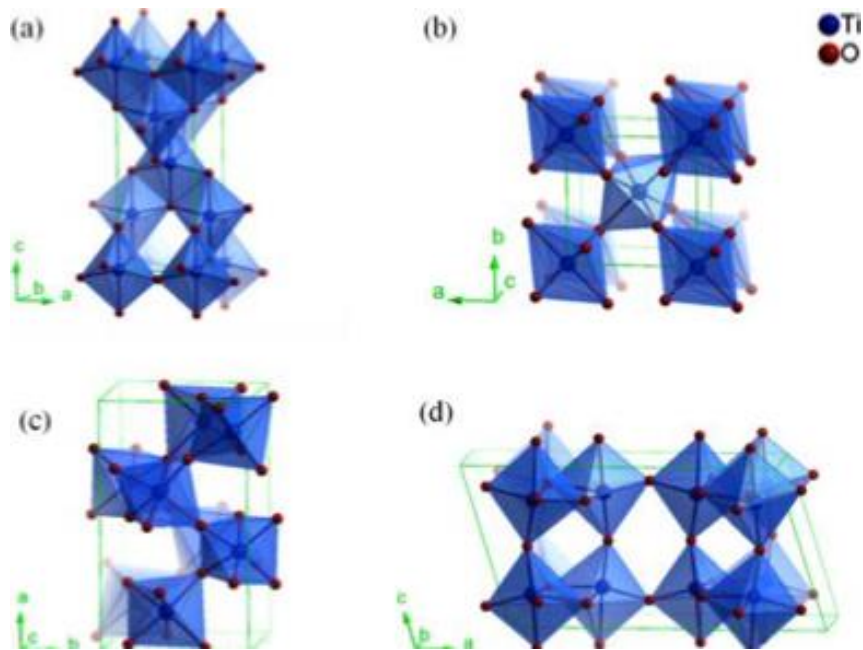
**Tablica 3.** Popis katalitičkih procesa i katalizatora koji se koriste odvijanje procesa [19]

Katalitički proces	Korišteni katalizator/i
Selektivna katalitička redukcija NO <sub>x</sub> plinova koristeći amonijak	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> promoviran WO <sub>3</sub> , zeoliti na bazi Cu
Proces uklanjanja vlažne sumporne kiseline radi odsumporavanja plinova	Vanadijevi oksidi
Uklanjanje automobilske proizvedenih onečišćivača: CO, NO, ugljikovodici	Trosmjerni katalizator (Pt ili Pd i Rh na keramičkom monolitu)
Katalizator dizel oksidacije	Pd, Pt
Postupci hidrotretiranja (uklanjanje S, N, metala i aromatika iz ulja, radi dobivanja ekološki prihvatljivih goriva)	Co-Mo-S
Fotokatalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva (VOC)	TiO <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , SrTiO <sub>3</sub>
Fotokatalitička eliminacija vodenih polutanata	TiO <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , SrTiO <sub>3</sub>

Katalizator se obično sastoji od aktivne faze koja može biti čestica metala ili nanočestica metalnog oksida, a njih često prate promotorske čestice koje su također čestice metala ili metalnog oksida a poduprte su poroznim nosačem. Specifična kemijska reakcija obično se odvija na površini aktivne faze. Molekule reaktanata vežu se na površinu katalizatora i sudjeluju u stvaranju produkta koji se nakon toga odvaja od katalizatora bez promjene oblika katalizatora. Ponašanje nano aktivnih komponenti ovisi o njihovoj veličini, obliku, sastavu i površinskim svojstvima, ali ove aktivne komponente ne djeluju izolirano, jer su suspendirane na nosećem materijalu čija površinska svojstva i struktura pora također igraju ulogu, posebice u interakciji i raspodjeli aktivne faze [19].

## 2.7 Titan (IV) oksid

TiO<sub>2</sub> je višenamjenski materijal sa širokim rasponom primjena poput: fotokatalize ili skladištenja energije. Niska toksičnost i obilje titana (Ti) pogodovali su nastanku njegovih spojeva. Tijekom godina razvijeno je nekoliko pristupa za modificiranje / poboljšanje svojstava TiO<sub>2</sub>. Oni uključuju smanjenje veličine čestica, kontrolu morfologije i dopiranje s heteroatomima radi podešavanja elektroničke strukture i strukturnih karakteristika. Titanov (IV) oksid ima tri prirodna kristalografska oblika: brukit, anatas i rutil. Na slici 4. prikazane su kristalne rešetke polimorfa TiO<sub>2</sub> dok slika 5. prikazuje praškasti TiO<sub>2</sub>. Za anatas je otkriveno da može razgraditi molekule vode na vodik i kisik pod utjecajem UV zračenja. Spajanje fotokatalizatora s ugljičnim materijalima pokazala se kao jedna od mogućnosti kombiniranja fotokatalitičke aktivnosti s adsorptivnošću, a ugljični materijali imaju određenu ulogu u pojačavanju fotokatalitičke efikasnosti [20, 21].



**Slika 4.** Polimorfne strukture  $\text{TiO}_2$ . a) Anatas b) Rutil c) Brukit d)  $\text{TiO}_2(\text{B})$  [22]



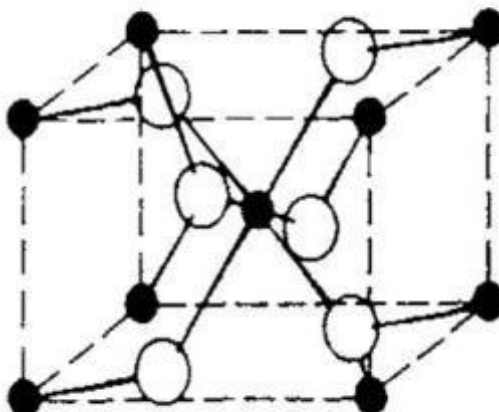
**Slika 5.** Nanočestice  $\text{TiO}_2$  u praškastom obliku [22]

$\text{TiO}_2$  je jedan od najvećih izvora bijelih pigmenata u svijetu. Fizikalna svojstva tipičnih vrsta bijelih pigmenata prikazana su u tablici 4.

**Tablica 4.** Fizikalna svojstva najčešće korištenih bijelih pigmenata [23]

Pigmenti	Gustoća [g/cm <sup>3</sup> ]	Refrakcijski indeks	$a(\text{BET})$ [m <sup>2</sup> /g]	Veličina kristala [μm]
Anatas	3,8	2,55	11	0,15
Rutil	4,2	2,76	6	0,25
ZnO	4,6	2,01	10	0,2
ZnS	4,0	2,37	6	0,25
Bijelo olovo	6,9	2,0	2	1

Iz tablice se može vidjeti da su glavne prednosti pigmenata titana u odnosu na ostale bijele pigmente, njihov visoki indeks loma u vidljivom dijelu spektra i njihova relativno mala gustoća. Dvije druge prednosti su njihova kemijska stabilnost i činjenica da se on može proizvesti u optimalnoj veličini kristala - 0,2 μm. Kao posljedica visokog stupnja raspršivanja svjetlosti i male apsorpcije vidljive svjetlosti, pigmenti TiO<sub>2</sub> su najčišći i najsvjetliji od svih komercijalnih bijelih pigmenata. Rutil je najčešći i stabilni oblik (slika 6.). Kristalna struktura se temelji na blago iskrivljenom šesterokutnom zatvaranju atoma kisika s atomima titana koji zauzimaju polovicu oktaedarskog međuprostora. Anatas i brukit temelje se na kubičnom spajanju atoma kisika, s time da koordinacija titana ostaje oktaedarska [23].

**Slika 6.** Kristalna rešetka rutila [23]

Anatas i rutil su jedini materijali koji se proizvode u velikim količinama. Sitni pigmentni kristalići rutila i anatasa su veoma snažni apsorberi UV svjetlosti koja dovodi do fotokatalitičke reakcije koja razgrađuje organske tvari – osim ako površina TiO<sub>2</sub> nije zasićena što zaustavlja reakciju. Anatas nije pogodan zbog visoke fotoaktivnosti koja ga čini neprikladnim za završne obrade zbog brzo razgrađujućeg zaštitnog filma. Pigmentni rutilni kristalići su obloženi glinicom (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i/ili silicijem (Si) te su tretirani organskim spojevima [23].

### 2.7.1 Elektronska svojstva

Jedinstvena elektronička svojstva poluvodiča karakterizira njegova valentna (VB) i vodljiva vrpca (CB), dok se između njih nalazi zabranjena zona ( $E_g$ ) gdje nema stanja elektrona. Vrpčani razmak predstavlja volumen elektrona, izražen u elektron voltama (eV), između maksimuma VB i minimuma CB. Struktura pojasa, uključujući razmak pojaseva i relativne energetske položaje VB maksimuma i CB minimuma, pretežno određuje optička i elektronička svojstva poluvodiča. Razlike u strukturi elektronskih vrpca rezultiraju različitim pojasevima za različite  $TiO_2$  polimorfe. Anatas i brukit imaju vrpčani razmak od  $\sim 3,2$  eV, a rutil i  $TiO_2$  (B) razmak od  $\sim 3,0$  eV. Stvarni pojas može biti podložan dominantnom površinskom efektu ili defektu. S druge strane, relativni položaji rubova CB i VB kod različitih  $TiO_2$  polimorfa su malo različiti, pa se čak i međusobno razlikuju od istog polimorfa. Uspješno pokretanje redoks reakcije uvelike ovisi o VB i CB rubovima poluvodičkog fotokatalizatora. Minimalni CB mora biti negativniji od potencijala elektrokemijskog reduciranja akceptora da bi se termodinamički omogućila reakcija redukcije [23].

Da bi se postigla visoka učinkovitost reakcija, mogu se koristiti mnoge vrste  $TiO_2$  praha. Zaključeno je da su čestice anatasa koje imaju veliku površinu učinkovite za razgradnju onečišćujućih tvari u zraku i vodi. U reakcijama fotokatalize velika površina je posebno bitna, jer su koncentracije onečišćujućih tvari obično vrlo niske. U području reakcija fotokatalize primjenjuje se  $TiO_2$  prah poznat kao P-25 (Degussa). P-25 je standardni materijal koji ima relativno veliku površinu ( $49 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Prah P-25 mješavina je faza anatasa i rutila i pokazuje visoku aktivnost za mnoge vrste fotokatalitičkih reakcija [24].

### 2.8 UV zračenje

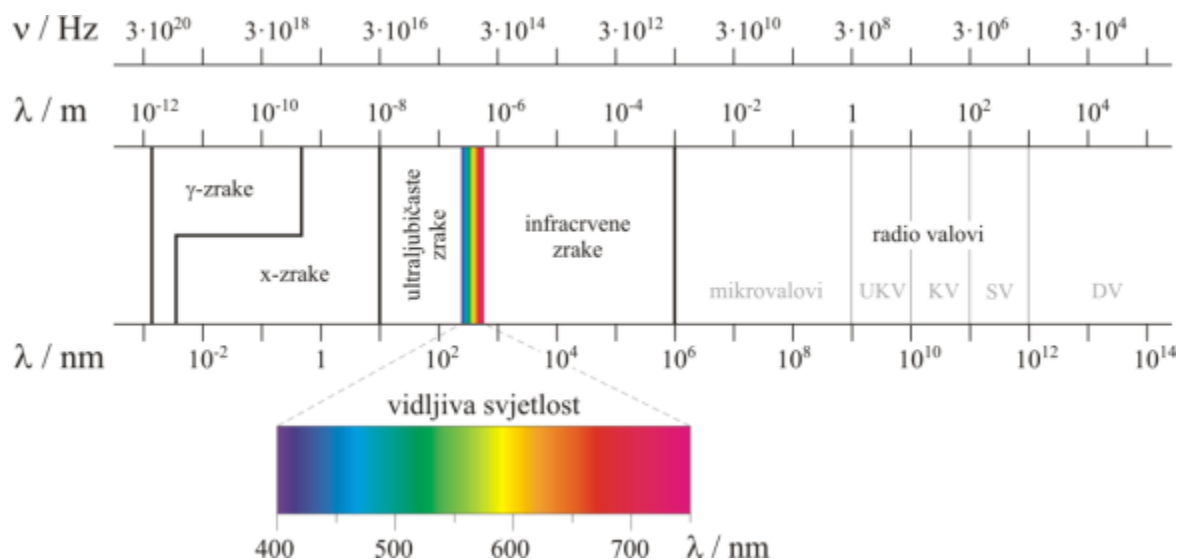
Prema definiciji Svjetske zdravstvene organizacije ultraljubičasto zračenje (UV) je dio je elektromagnetskog (EM) spektra koje emitira Sunce i svi smo mu izloženi. Dok UV-C zrake (valne duljine 100-280 nm) apsorbira atmosferski  $O_3$ , većina zračenja u rasponu UV-A (315-400 nm) i oko 10 % UV-B zraka (280-315 nm) dopijevaju na Zemljinu površinu. I UV-A i UV-B su od velike važnosti za zdravlje ljudi. Kako sunčeva svjetlost prolazi kroz atmosferu, sav UV-C i oko 90% UV-B apsorbiraju se ozonom, vodenom parom, kisikom i ugljičnim dioksidom. UV-A zračenje manje utječe na atmosferu. Stoga se UV zračenje koje doseže Zemljinu površinu najvećim dijelom sastoji od UV-A s malom UV-B komponentom.

Sva zračenja su oblik energije od kojih je većina nevidljiva za ljudsko oko. UV zračenje je samo jedan oblik zračenja i mjeri se korištenjem spektra elektromagnetnog zračenja (slika 7.). EM zračenje je svuda oko nas, samo što možemo percipirati njegove određene dijelove i/ili posljedice. Sva EM zračenja (koja se nazivaju i EM energija) sastoje se od minutnih paketa energije ili 'čestica', nazvanih fotoni, koji putuju valovitim uzorkom i kreću se brzinom svjetlosti. EM spektar podijeljen je u nekoliko kategorija koje se definiraju rasponom brojeva. Ti rasponi opisuju razinu aktivnosti ili energičnost fotona i veličinu valne duljine u svakoj kategoriji. Na desnoj strani spektra radio valovi imaju fotone s vrlo malom energijom, tako da su njihove valne duljine duge to jest brijegovi i dolovi vala nalaze se daleko jedan drugog. Fotoni mikrovalova imaju višu energiju, koju prate infracrveni valovi (IC), UV zrake i X-zrake. Na lijevoj strani spektra, gama zrake imaju fotone s vrlo visokom energijom i kratkom valnom duljinom, u ovom su slučaju brijegovi i dolovi vala puno bliže jedni drugima.

Izloženost UV-B zračenju pomaže koži da proizvede vitamin  $D_3$ , koji u tijelu ima važnu ulogu u kombinaciji s kalcijem (Ca) - zdravlje kostiju i mišića. Količina izloženosti UV-B zračenju



koja je potrebna za postizanje koristi ovisi o nekoliko čimbenika, kao što su: količina vitamina D u prehrani, boji kože, upotrebi krema za sunčanje, odjeće, lokaciji na Zemlji (zemljopisna širina i visina), dobu dana i godine. UV zračenje u obliku lasera, svjetiljki ili njihove kombinacije uz primjenu lijekova za lokalnu upotrebu koji povećavaju osjetljivost na UV, ponekad se koriste za liječenje pacijenata s određenim bolestima koji nisu reagirali na druge metode terapije - poznato kao fototerapija. Sugerirano je kako fototerapija može pomoći u liječenju teških slučajeva nekoliko vrsta bolesti, uključujući: rahitis, psorijazu, ekcem i vitiligo. Danas se koristi i ultraljubičasti indeks (UVI). UVI je ljestvica rejtinga, s brojevima od 1 do 11, koji pokazuju količinu UV zraka koje oštećuju kožu tijekom dana na površini Zemlje [25, 26].



Slika 7. Spektar EM zračenja [27]

Valne duljine elektromagnetskih valova moguće je prikazati spektrom EM zračenja. Spektar EM zračenja se dijeli na nekoliko područja koja se kreću od  $\gamma$ -zračenja - vrlo kratkih valnih duljina i velike energije sve do radiovalova koji imaju valne duljine preko 1000 m [27].

Biološka konstrukcija ljudskog oka dozvoljava preglednost uskog vrlo djela EM spektra u rasponu od 400 do 750 nm. Ovaj dio spektra nalazi se između IC i UV zraka i naziva se vidljivom svjetlošću.

UV svjetlo je EM zračenje u približnom rasponu valnih duljina od 10 do 400 nm. Ima valne duljine koje su kraće od vidljive svjetlosti, ali duže od x-zraka. Zbog ovoga su nevidljive ljudskom oku.

Većina molekula nalazi se u svom najnižem energetskom stanju kada su pri sobnoj temperaturi – osnovno stanje. Molekulu je moguće pobuditi UV zračenjem što uzrokuje njezin prijelaz u više (pobuđeno) energijsko stanje pri čemu nastaju čestice koje imaju nizak oksidacijski potencijal - jednadžba (7). Energijska razlika između pobuđenog stanja i osnovnog stanja ovisi o apsorbiranoj energiji ( $h\nu$ ). Molekula se zadržava u pobuđenom stanju tijekom veoma kratkog vremenskog intervala koji može biti između  $10^{-9}$  do  $10^{-8}$ s prije nego se vrati u osnovno stanje koristeći mehanizme fluorescencije, fosforescencije ili razlaganjem na jednostavnije različite molekule. Mehanizam fotokemijskog procesa može se prikazati jednadžbama:





UV zračenje ima i određena ograničenja, no bez obzira na njih koristi se u gotovo svim AOP-ima, pa čak i u kombinacijama. Neka od tih ograničenja su [14]:

- Potrebno je tretirati vodu otopinu tako da transmisija UV svjetlosti bude što veća jer bilo kakvo zamućenje utječe na količinu hidroksidnih radikala koji se dobivaju iz  $H_2O_2$ ,
- Prevelike količine hidroksilnih radikala mogu dovesti do inhibicije reakcije mineralizacije organskog onečišćenja,
- Vodena otopina koja se obrađuje metodom oksidacije pomoću UV zračenja ne smije sadržavati ione teških metala kao ni uljne komponente,
- Procesni troškovi su veoma skupi zbog cijene UV lampi i električne energije.

## 2.9 Salicilna kiselina

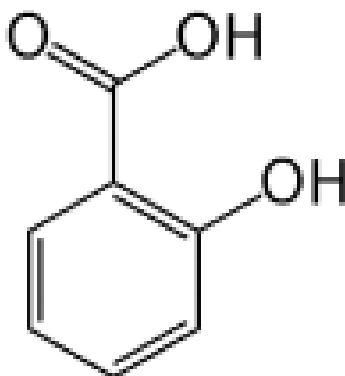
Salicilna kiselina, polazna tvar za sintezu Aspirina®, je jednostavan fenolni spoj koji se sintetizira u širokom rasponu prokariotskih i eukariotskih organizama što uključuje i biljke. Listovi i kora vrbe (*Salix sp.* - bjelogorično drveće i grmlje iz porodice *Salicaceae*) sadrže velike količine salicilne kiseline koja se često koristila kao lijek za ublažavanje boli. U 4. stoljeću prije nove ere lišće vrbe davalo se ženama za smanjenje porodiljinih bolova. 1828. njemački znanstvenik i farmaceut J. A. Büchner pročitao je glukozid salicilnog alkohola, derivat salicilne kiseline poznatiji pod nazivom salicin, iz kore bijele vrbe. 1829. godine francuski farmaceut H. Leroux je poboljšao proces rafinacije i izdvojio salicilnu kiselinu u kristaliničnom obliku. Određene vrste biljaka kao što su riža, svračice, ječam i soja sadrže salicilnu kiselinu u koncentracijama iznad 1  $\mu\text{g/g}$  svježe biljke. 1839. godine talijanski kemičar R. Pirie koji radi u Parizu pretvorio je salicin u kiseli aromatski spoj koji je nazvao salicilnom kiselinom. Po njegovoj teoriji, salicilna kiselina iz biljaka se mogla razdvojiti na saharidnu komponentu (glukozu) i ne saharidnu komponentu (saligenin). 1859. godine H. Kolbe sintetizirao je salicilnu kiselinu gorkog okusa s nuspojavama što joj je ograničavalo dugotrajnu uporabu u svrhe liječenja. 1897. godine F. Hoffmann, radeći u Bayeru, sintetizirao je acetil salicilnu kiselinu, koja je postala poznata kao Aspirin® koji danas nalazi vrlo široku primjenu. 1979. godine otkrivena je uloga salicilne kiseline kao jednog od obrambenih mehanizama u biljkama. Biljke duhana liječile su se s aspirinom što je povećalo otpornost duhana na mozaični virus, nadalje istraživanja su pokazala kako infekcije patogenima povećavaju razinu salicilne kiseline i promiču transkripciju gena koji kodiraju proteine povezane s patogenezom biljke što im dodatno povećava otpornost na bolesti. Kao što se može vidjeti, salicilna kiselina je privukla pozornost mnogih kemičara i farmaceuta tijekom godina te je razvijeno dobro poznavanje kinetike molekule salicilne kiseline.

S kemijskog stajališta salicilna kiselina poznat je pod nazivom monohidroksibenzojeva kiselina, kemijske formule  $C_6H_4(OH)COOH$ . Molekulska struktura salicilne kiseline prikazan je na slici 8. Jedna je od vrsta fenolne i beta hidroksi kiseline. Pripada heterogenoj skupini biljnih fenola – molekula s aromatskim prstenom na kojeg je vezana hidroksilna (OH) skupina ili njezin derivat. Moguće ju je dobivati metabolizmom salicina, a kemijski je slična svojoj analognoj acetilsalicilnoj kiselini. Soli i esteri salicilne kiseline nazivaju se salicilatima.

S fizikalnog stajališta, čista sintetska salicilna kiselina je prozirno-bijel kristaliničan prah čija je temperatura tališta između 157 i 159  $^{\circ}\text{C}$ , umjereno topljiva u vodi, a izrazito topljiva u organskim otapalima. Zasićena otopina salicilne kiseline je kisela s pH vrijednosti 2,4.

Salicilna kiselina pokazuje svojstva fluorescencije kada je pobuđena pri 412nm [28, 29]. Koristi se u farmaceutskim i kozmetičkim proizvodima, služi kao intermedijer u proizvodnji bojila te kao inhibitor vulkanizacije i analitički reagens.

Fotokatalitičkim reakcijama moguće ju je u potpunosti mineralizirati do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , pri čemu se raspada na nekoliko međuprodukata (katehol, fenol, rezorcinol, benzojevu kiselinu, galnu kiselinu, i  $\text{CO}_2$ ). Proizvodnja/upotreba može rezultirati slučajnim i/ili namjernim njenim ispuštima u okoliš.



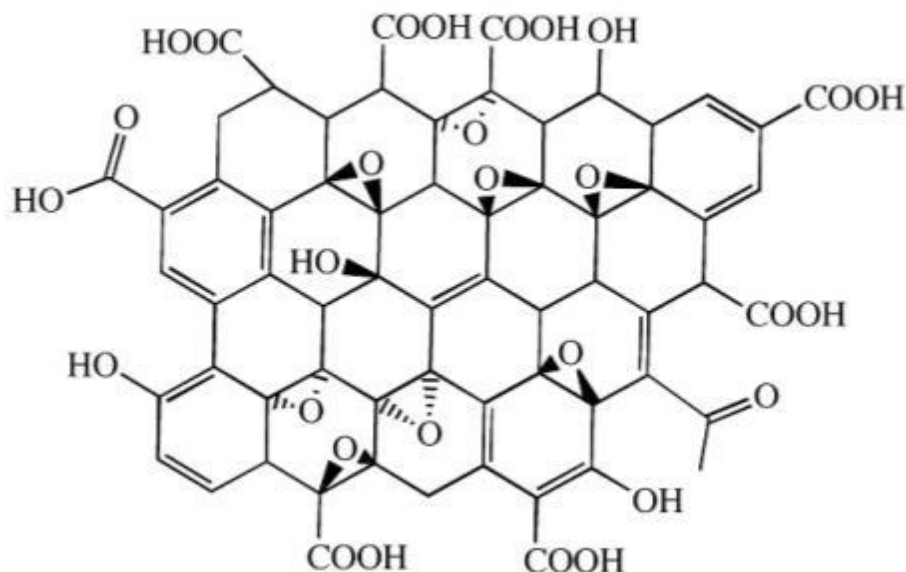
**Slika 8.** Shematski prikaz kemijske strukture salicilne kiseline [29]

## 2.10 Grafen oksid

Grafen je dvodimenzionalan (2D) listić, atomski tanak i izgrađen od  $\text{sp}^2$  atoma ugljika u strukturnom obliku pčelinje saće. Grafen ima mnoga poželjna svojstva poput: visoke mehaničke čvrstoće, električne vodljivosti, sposobnost stvaranje molekularnih barijera itd. Iz tih razloga, cilj je da se grafen ugradi u polimere za dizajn nanokompozita na bazi polimera.

Primjena čistog grafena je problematična zbog njegove teške sinteze, slabe topljivosti i aglomeracije u otopini djelovanjem Van der Waalsovih sila. Željena struktura i svojstva sintetskog grafena ovise o veličini, obliku i funkcionalnim skupinama koje su vezane na površinu materijala.

Kao alternativa grafenu, njemu slični spojevi mogu se sintetizirati iz grafita ili drugih izvora ugljika korištenjem „*top-down*“ metode. Tom metodom, *top-down*, lakše je stvarati visoko oksidirani oblik grafen oksida (GO), s oba oblika ugljika,  $\text{sp}^2$  i  $\text{sp}^3$  koji sadrže obilne kisikove skupine, koje nakon redukcije mogu eliminirati većinu kisikovih skupina i  $\text{sp}^3$  ugljik te stvarati više grafenu sličan materijal s puno boljim svojstvima. Oksidacija grafita u protoniranim otapalima dovodi do nastanka grafitnog oksida, koji se sastoji od više „katova“ (slojeva) GO. GO ima šesterokutnu ugljičnu strukturu isto kao grafen, i sadrži razne funkcionalne skupine na bazi kisika kao što su: hidroksil (OH), alkoksi (COC), karbonilna (CO) i karboksilna (COOH). Na slici 9. prikazana je shema kemijske strukture grafen oksida. Osim što se lako sintetiziraju, ove oksigenirane skupine zaslužne su za brojne prednosti u odnosu na grafen, uključujući veću topljivost i mogućnost površinske funkcionalizacije, što pruža znatno šire mogućnosti upotrebe u nanokompozitnim materijalima. Uz to, GO se može obrađivati raznim metodama u svrhu sinteze reduciranog grafen oksida (rGO) u cilju da se smanji broj kisikovih skupina i da se postignu svojstva bliža onima koje ima čisti grafen. Nedavno se pojavila još jedna klasa derivata grafena - kvantne točkice koje su u osnovi grafenske ploče s bočnom dimenzijom manjom od  $<100$  nm [30].



**Slika 9.** Shematski prikaz strukture GO-a [31]

### 2.10.1 Mehanička svojstva grafena oksida

Monomolekulski sloj grafena ima čvrstoću loma od 42 N/m, Youngov modul od 1 TPa, i vlačnu čvrstoću od 130,5 GPa. Čvrstoća loma je veoma niska i iznosi  $4 \pm 0,6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Monosloj rGO-a koji je proizveden izvornom Hummerovom metodom, a zatim termičkim žarenjem u atmosferi vodika, ima Youngov modul od  $250 \pm 150 \text{ TPa}$ .

Mješavine GO i rGO proizvode se u pokušaju da se postignu prethodno navedena svojstva, a vrijednosti se mijenjaju ovisno o broju površinskih skupina i nedostacima koji zaostaju od oksidacije ili drugih postupaka obrade. Polimerni nanokompoziti imaju veliku korist od upotrebe GO i njegovih derivata kao punila [30].

### 2.10.2 Elektronska svojstva grafena oksida

Grafen je elektroprovodljiv materijal visoke elektronske mobilnosti u iznosu od  $25 \text{ m}^2/\text{Vs}$  i električne vodljivosti od 6500 S/m, sastoji se od 2D slojeva  $\text{sp}^2$  ugljika debljine jednog atoma. Pokazalo se da grafen uvelike poboljšava električnu vodljivost polimera s malim sadržajem punila (npr. 0,1 S/m pri 1 vol.% u polistirenu). U općenitoj izradi GO, proces rezultira poremećajem vezanosti orbitala  $\text{sp}^2$  grafena i dodavanjem površinskih skupina koje inhibiraju njegovu električnu vodljivost, čineći GO električno otpornim ( $1,64 \times 10^4 \Omega\text{m}$ ). Nakon redukcije, električna vodljivost GO može se uvelike poboljšati i može se prilagoditi na nekoliko redova veličine s vodljivosti u rasponu od 0,1 S/m do  $2,98 \times 10^4 \text{ S/m}$ . Nakon redukcije, električna vodljivost GO-a može se uvelike poboljšati a može se i dodatno prilagoditi u više stupnjeva vodljivosti u rasponu od  $\sim 10,1 \text{ S/m}$  do  $2,98 \times 10^4 \text{ S/m}$ . rGO nakon postupka redukcije sadrži ostatke  $\text{sp}^3$  vezanog ugljika s kisikom, što remeti kretanje nosača naboja kroz ostale  $\text{sp}^2$  skupine. Električni transport u rGO-u odvija se prvenstveno skokom, što se razlikuje od mehanički eksfoliranog grafena [30].

### 2.10.3 Toplinska svojstva grafen oksida

Sintetski GO iz grafita ima nisku toplinsku vodljivost od 0,5 do 1 W/mK, što ga čini veoma lošim izborom za većinu primjena koje zahtijevaju dobra toplinska svojstva. Isto tako pokazalo se da grafen ima jednu od najviših unutarnjih toplinskih provodljivosti materijala, s toplinskom vodljivošću od ~ 3000 do 5000 W/mK. Redukcija GO je kritična za ugradnju rGO u polimere kako bi se poboljšala njihova toplinska vodljivost. Proizvodnja rGO filmova žarenjem GO-a pri temperaturama od 1000°C može značajno poboljšati unutarnju toplinsku vodljivost, pokazujući poboljšanje s ~3 na 61 W/mK [30].

### 2.10.4 Primjena grafen oksida za pročišćavanje vode

GO i rGO se primarno koriste u svrhu stvaranja membrana i premaza. GO membrane su naširoko smatrane obećavajućim materijalima za pročišćavanje vode, zbog visoke propusnosti vode i stabilnosti u vodi. U posljednjih nekoliko godina postignut je značajan napredak u razvoju membrana visoke propusnosti uz održavanje visoke stope odbacivanja stranih tvari. Na primjer, listovi GO-a na polietersulfonskim (PES) nosačima s modificiranim polidopaminom s taninskom kiselinom i aminokiselinom teanina kao sredstvom za umrežavanje. Membrane GO-a pokazale su propusnost vode iznad 10000 L/m<sup>2</sup>\*h\*bar sa zadržavanjem boje kao što su rodamin B i metilensko modriilo od ~100%. Membrane GO-a imaju poteškoće s određenim aspektima obrade vode, kao što je desalinizacija. Međuslojni razmak GO-a može nabubriti u suhim i hidratiziranim uvjetima. Promjeri hidratiziranih iona običnih soli manji su od ove hidrirane vrijednosti što vodi do lošeg zadržavanja soli u GO membranama [30].

## 2.11 Sol-gel postupak

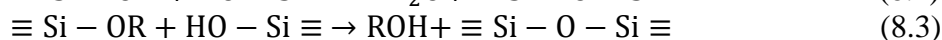
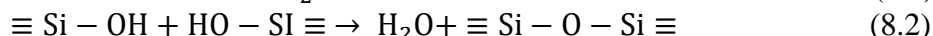
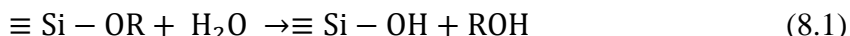
Sol-gel postupak se počeo razvijati oko 1944. godine te se primjenjuje za dobivanje organsko-anorganskih hibridnih materijala. Pogodan je zbog svoje prilagodljivosti i pri niskim temperaturama (<100°C), mogućnosti nastanka anorganske faze čime se izbjegava razgradnja osjetljivih organskih tvari [32]. 1930. godine Kristler je napravio aerogel što možemo smatrati prvim komercijalnim korištenjem sol-gel postupka. Silika gel je dobiven superkritičnim sušenjem metanola nakon izmjene otapala gela iz vodenog stakla. Sredinom 1960-ih, Schroeder je razvio sol-gel premaz na temelju natrijevog staklenog vapna kako bi izmijenio optička svojstva stakla pomoću SiO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> filma. Mazdiyasi je pripremao gustu feroelektričnu keramiku na niskim temperaturama, koristeći prah koji potječe od sol-gela [33]. Kemijske osnove sol-gel postupka počinju se ispitivati nakon provođenja opširnih istraživanja utjecaja ograničene promjene uvjeta pripreme na svojstva materijala.

U užem smislu, sol-gel postupak podrazumijeva reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida što uzrokuje nastanak neprekinute trodimenzionalne metaloksidne mreže. Sinteza sol-gela najčešće koristi komercijalno dostupne alkoksidi silicija, cirkonija, titana i aluminijska. Zbog svoje postojanosti, razumno lakog rukovanja i široke dostupnosti, polazne tvari su silicijevi alkoksidi (alkoksisilani – Si(OR)<sub>4</sub>).

Sol-gel sinteza se odvija u nekoliko koraka: hidroliza veze SiO-R (jednadžba 8.1), kondenzacija alkohola ili vode (jednadžba 8.2 za vodu i jednadžba 8.3 za alkohol).

Početkom reakcije hidrolize, sve 3 reakcije se odvijaju istovremeno sve dok, kroz cijeli volumen otopine, ne nastane gel koji je načinjen od mrežica silicij oksida. Kada se gel formira

materijal se više ne može oblikovati plastičnom deformacijom, kalupljenjem ili prevlačenjem preko izratka zato što postaje krut. Važno je znati stupanj kondenzacije alkoksida i poznavati točku geliranja. Reakcija ne prestaje nakon što gel nastane već dolazi do postupka starenja pri kojem se gel nastavlja granati stvaranjem Si-O-Si veza. Snažne vodikove i kovalentne veze smanjuju termodinamičku težnju za razdvajanjem faza što omogućuje stvaranje hibrida dobrih svojstava. Organski modificirani alkoksisilani ( $R'Si(OR)_3$ ), pri čemu R' stoji za organsku skupinu vezanu postojanom Si-C vezom, najčešće se rabe za proizvodnju hibridnih materijala koji imaju kovalentne veze. Zbog svoje niske polarnosti kovalentna veza (Si-C) otporna je na oksidaciju i na hidrolizu tijekom sol-gel postupka [32].



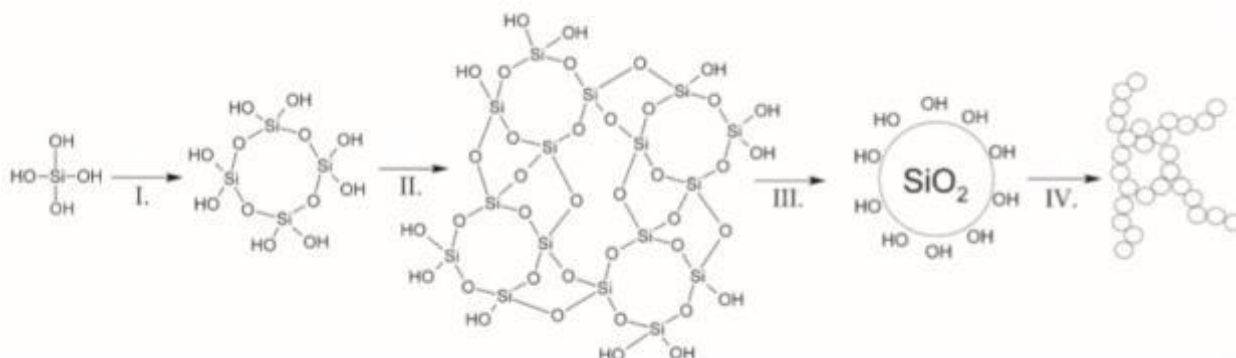
Kao i sve drugo, sol-gel postupak uz sve svoje dobre strane ima i određene nedostatke. Reakcije hidrolize i kondenzacije su veoma složene, građa nastalog materijala je osjetljiva na uvjete pripreme. Zbog prisutnosti međufaznih kovalentnih veza, svojstva hibridnih materijala su pod utjecajem katalizatora, čistoće reaktanata, vrsti alkoksidne skupine, temperature i drugih faktora, a radi reproducibilnosti, sve uvjeti moraju biti isti [32].

Praćenje reakcija hidrolize je postalo puno lakše s razvojem magnetne rezonance te izotopa ugljika i silicija ( $^{13}C$ ,  $^{29}Si$ ), bez obzira na to, praćenje reakcija kondenzacije i hidrolize nije moguće – potpuna kinetička analiza je vrlo složena.

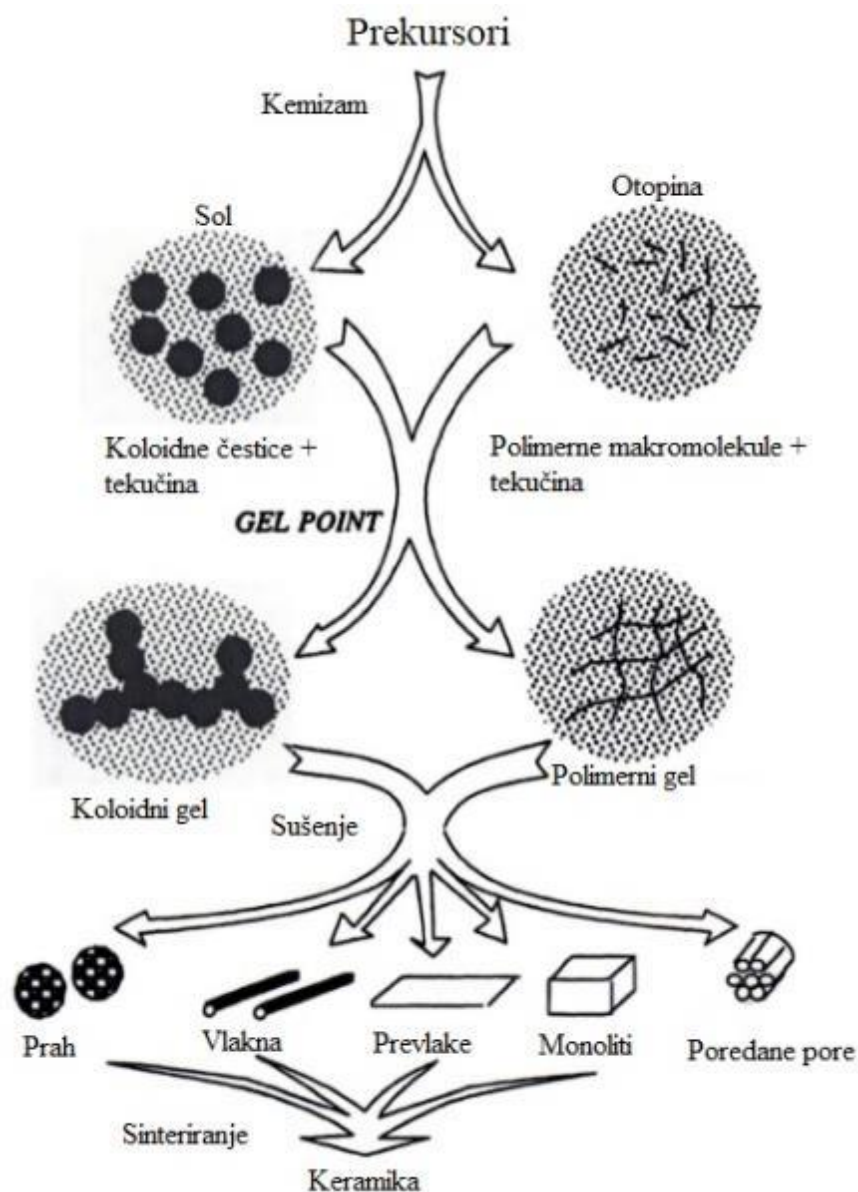
Silanolne skupine su nepostojane i lako kondenziraju posebice kada ih je više vezano na isti atom silicija. Kondenzacije se provodi smanjenjem rubnih veza silanolnih skupina – nastankom velike količine Si-O-Si. Hidroksilni alkoksisilani se kondenziraju u nekoliko stupnjeva:

- I. Kondenzacija monomera: nastanak cikličkih struktura na koje se vežu monomeri koji u II. stupnju tvore trodimenzionalne (3D) čestice,
- II. Tvorba 3D čestica,
- III. Rast 3D čestica,
- IV. 3D čestice se povezuju u lance te nastaje neprekinuta 3D mreža (gel)

Na slici 10. shematski je prikazan tijek prethodno opisane reakcije dok je na slici 11. dan grafikon mogućih produkata sol-gel postupka.



**Slika 10.** shema reakcije kondenzacije hidroliziranih silicijevih alkoksida po prethodno navedenim koracima [32]



**Slika 11.** Pojednostavljen shematski prikaz procesa sol-gel postupaka [34]

Nastanak cikličkih struktura nije slučajna, redovno nastaju pravilni poliedri koji formiraju gel. Do geliranja otopine tetraetil ortosilikata (TEOS) u svim reakcijskim uvjetima dolazi tek onda kada pretvorba silanolnih skupina premaši 80% što ne odgovara Flory teoriji slobodnog grananja [32]. Flory-Hugginsova teorija pretpostavlja da će se molekule polimera i otapala nasumično smjestiti unutar rešetkaste strukture, pri čemu svaka zauzima jedan rešetkasti položaj. Svaka rešetka je postavljena na slobodnom volumenu koji zauzima jedan monomerni segment polimera. Ova teorija pretpostavlja da je slobodni volumen otapala jednak volumenu jedne monomerske jedinice [35].

Reakcija ciklizacije je na početku objašnjena tako da se monomer TEOS-a troši brže od oligomera. Pri tome nastaju šestero/dvanaestero-strane prijelazne strukture koje djeluju kao monomer za nasumično grananje. Čestice čiji se broj smanjuje zbog otapanja manjih čestica i taloženja na krupnijima, služe kao klice za daljnji rast. Čestični rast staje kada je razlika topljivosti među sitnim i krupnim česticama zanemarivo mala.

Reakcije hidrolize mogu se katalizirati kiselinama ili lužinama a mehanizam ovisi o kiselosti – direktan utjecaj na građu gela. U kiselim uvjetima hidroliza alkoksisilana je inicirana brzim protoniranjem koje kao produkt daje lako odvojivi alkohol od silicija– ubrzanje hidrolize. Sljedeći korak je nukleofilni napad molekule  $H_2O$ . S obzirom na to da vodikovi ioni izravno sudjeluju u reakciji, brzina reakcije hidrolize će ovisiti o koncentraciji vodikovih iona. Kada je hidroliza alkoksisilana katalizirana kiselinom, hidroliza je puno brža od kondenzacije. Lužnati uvjeti su povoljniji za reakcije kondenzacije i hidrolize međutim reakcija hidrolize je ovaj put sporija od kondenzacije [32].

Postoje mnoge prednosti u korištenju sol-gel postupaka. Ne samo da materijali imaju bilo koji oksidni sastav, već dopušta i proizvodnju novih hibridnih organsko-anorganskih materijala koji ne postoje u prirodi. Sol-gel postupak također ima mnoge druge značajne prednosti. Vrlo čisti proizvodi dobivaju se jednostavnim pročišćavanjem prekursora destilacijom, kristalizacijom ili elektrolizom. Prvi koraci kemijskog procesa se uvijek odvijaju pri niskim temperaturama. U usporedbi s klasičnom visokotemperaturnom sintezom konvencionalne keramike, niskotemperaturni proces značajno smanjuje kemijske interakcije između materijala i zidova spremnika. Iz tog razloga se sol-gel postupci koriste za proizvodnju keramike u nuklearnoj industriji. Postoje i druge fundamentalno važne prednosti sol-gel postupka poput toga da se kinetike raznih kemijskih reakcija mogu lako kontrolirati primjenom niske temperature i razrijeđenih uvjeta. Nukleacija i rast primarnih koloidnih čestica se također može kontrolirati kako bi se dobile čestice određenog oblika, veličine i raspodjela čestica [34].



### 3. Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio rada sastoji se od nekoliko koraka koji su provedeni u laboratoriju Metalurškog fakulteta u Sisku, dok su određena mjerenja rađena u laboratorijima na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.

#### 3.1 Materijali i metode

Postupak provedbe eksperimenta:

- priprema staklenih mrežica,
- određivanje mase mrežica bez sloja fotokatalizatora,
- priprema suspenzije fotokatalizatora ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  + grafen oksid) i nanošenja iste suspenzije korištenjem sol-gel metode na nosače (mrežice rađene od staklenih vlakana),
- sušenje mrežica u laboratorijskom sušioniku,
- određivanje mase mrežica s nanesenim slojevima fotokatalizatora,
- ispitivanje učinkovitosti uklanjanja farmaceutika iz vode primjenom fotokatalize,
- Skenirajući elektronski mikroskop (SEM), Ultraljubičasto-vidljiv spektrofotometar (UV-VIS)

#### 3.2 Pribor, kemikalije, oprema i instrumenti

Tijekom provođenja eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije i laboratorijski pribor:

- Destilirana voda,
- Titanijev (IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ) (Aeroxide<sup>®</sup> P25, Evonik, Njemačka),
- Grafen oksid (Fakultet za tehnologiju polimerov, Slovenija),
- Etanol ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (Kemika, Hrvatska),
- Octena kiselina ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (Kemika, Hrvatska),
- Tetraetoksisilan to jest TEOS skraćeno (VWR Cemical, SAD),
- Mrežice od staklenih vlakna ( $\rho = 610 \text{ g/m}^2$ ),
- Staklene laboratorijske čaše raznih volumena,
- Indikatorski lakmus papiri,
- Automatska pipeta,
- Vijale sa spojenim čepom,
- Silikonsko ljepilo,
- Kuhinjske škare.

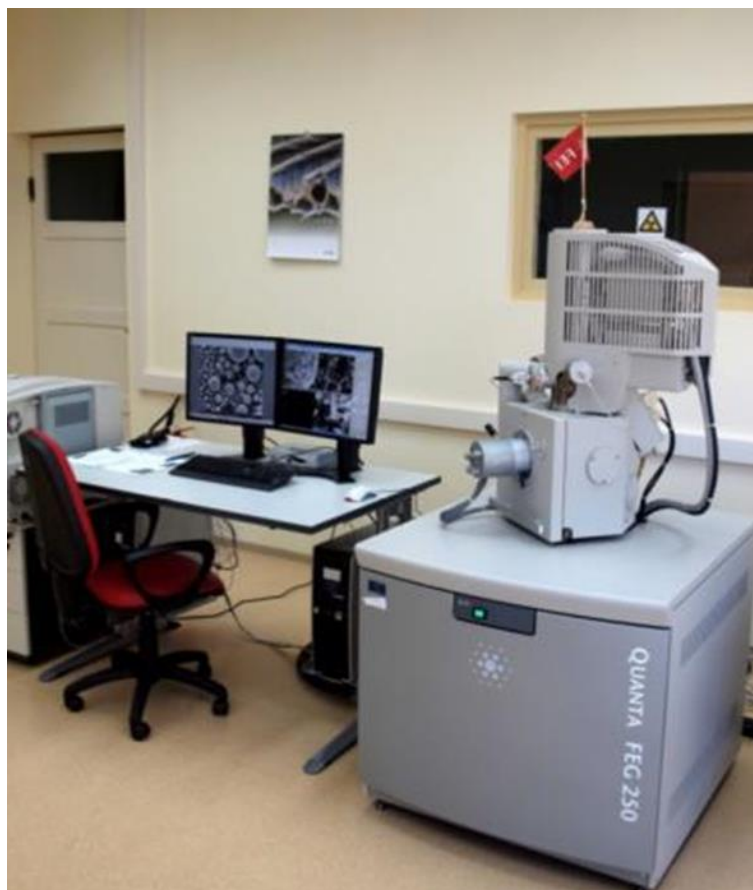
Tijekom provođenja eksperimenta korištena je iduća oprema i uređaji:

- Analitička laboratorijska vaga,
- Ultrazvučna kupelj (snage 120 W, frekvencija 40 kHz),
- Elektromagnetna miješalica s ugrađenim grijanjem,
- Mehanička miješalica,
- Laboratorijski sušionik,
- Peristaltičke pumpe (volumni protok od  $Q_v = 48 \text{ cm}^3/\text{min}$ ),

- UV lampa za gmazove - simulacija Sunca za potrebe fotokatalize snage 26W (UV-B 2%),
- Recirkulacijski fotokatalitički reaktor.

Uređaji korišteni za analizu:

- SEM (slika 12),
- UV-VIS (slika 13),



**Slika 12.** FE-SEM mikroskop u Metris-u



Slika 13. UV/VIS spektrofotometar u laboratoriju na FKIT-u.

### 3.3 Provedba eksperimenta

#### 3.3.1 Priprema otopine hidroksibenzojeve kiseline

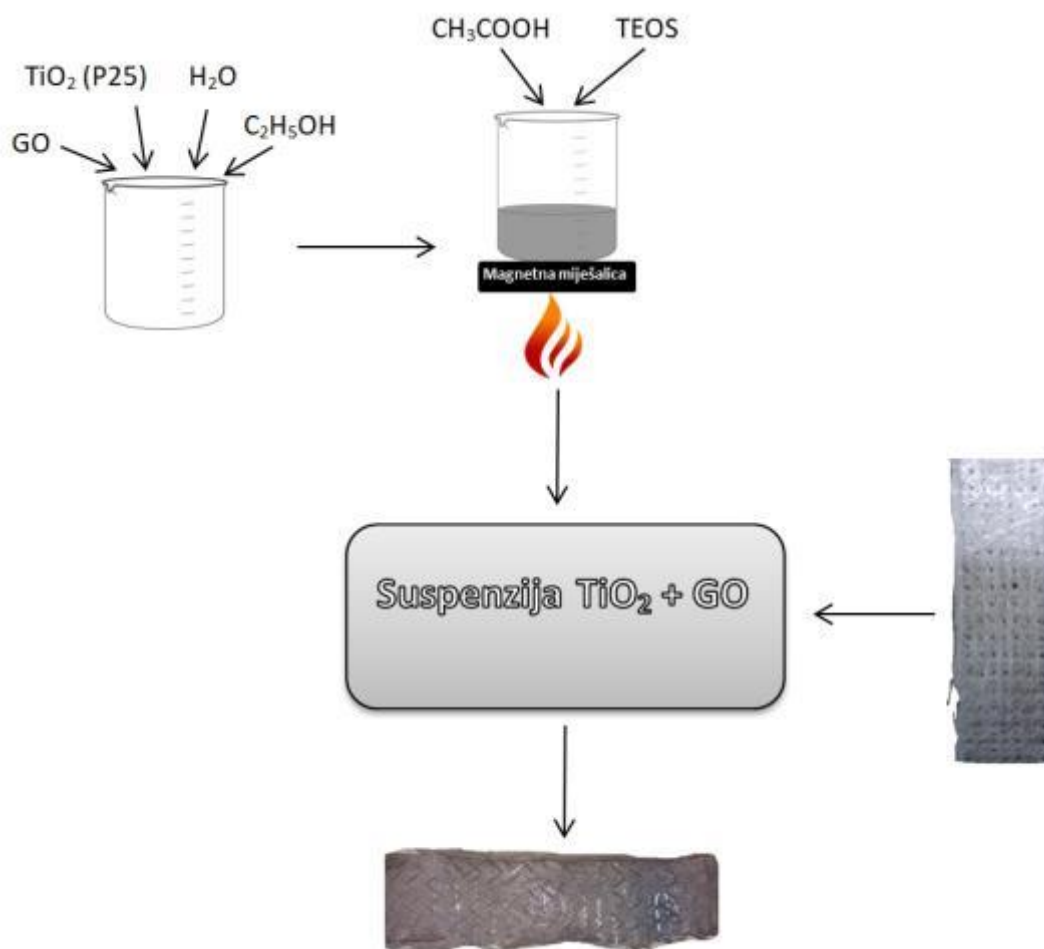
U svrhu lakšeg praćenja efikasnosti uklanjanja farmaceutika iz vode, kao simulacija farmaceutikom onečišćene vode koristila se 0,2 mmol/dm<sup>3</sup> otopina hidroksibenzojeve kiseline - salicilne kiseline.

#### 3.3.2 Priprema mrežica i suspenzije fotokatalizatora

Eksperiment započinje s pripremom mrežica koje služe kao nosači fotokatalizatora. Staklene mrežice pripremaju se grubim rezanjem pomoću kuhinjskih škara na trake iz velikog koluta staklene mreže. Mrežice se sijeku na dimenzije fotokatalitičkog reaktora, cca 4,5 cm x 17,5 cm (š x d). Na rubove izrezanih staklenih mrežica nanesen je sloj sanitarnog silikona kako bi se spriječilo raspadanje mrežica, s obzirom na to da je riječ o tankim isprepletenim vlaknima koja se lako izvlače. Mrežice se ostavljaju na suhom mjestu pri sobnoj temperaturi nekoliko dana kako bi se dozvolilo da se silikon na rubovima mrežica u potpunosti osuši. Pripremljene mrežice označene su spajalicom određene boje radi raspoznavanja. Pripremljene i označene mrežice se zatim važu na analitičkoj vagi.

Analitičkom vagom odvaže se 4 puta po 4g TiO<sub>2</sub> u prahu koji se zatim u prvoj čaši pomiješa s 200 cm<sup>3</sup> destilirane vode i 200 cm<sup>3</sup> etanola, to jest u omjeru 1:1. Nadalje, ponovo na analitičkoj vazi se odvaže 0,2, 0,4 i 0,9 g GO-a koji se redom dodajemo u ostale čaše u kojima se već odvagnulo po 4 g TiO<sub>2</sub> – na taj način imamo jednu čašu s čistim TiO<sub>2</sub>, i tri čaše s TiO<sub>2</sub> + GO u koncentracijama od 5, 10 i 25 mas.% prema TiO<sub>2</sub>. Isto kao i u slučaju s prvom čašom, u preostale se također dodaju etanol i destilirana voda u omjeru 1:1. S obzirom na to da se grafen oksid nalazio u obliku nepravilnih sitnih kuglica koje se zbog svojih mehaničkih svojstava ne mogu usitniti u tarionik, homogenizacija smjese provedena je pomoću ultrazvučne kupelji uz dodatnu pomoć mehaničke miješalice. Kombinirana homogenizacija je trajala oko 20 min, to jest sve dok se golim okom više ne mogu primijetiti plutajući komadići

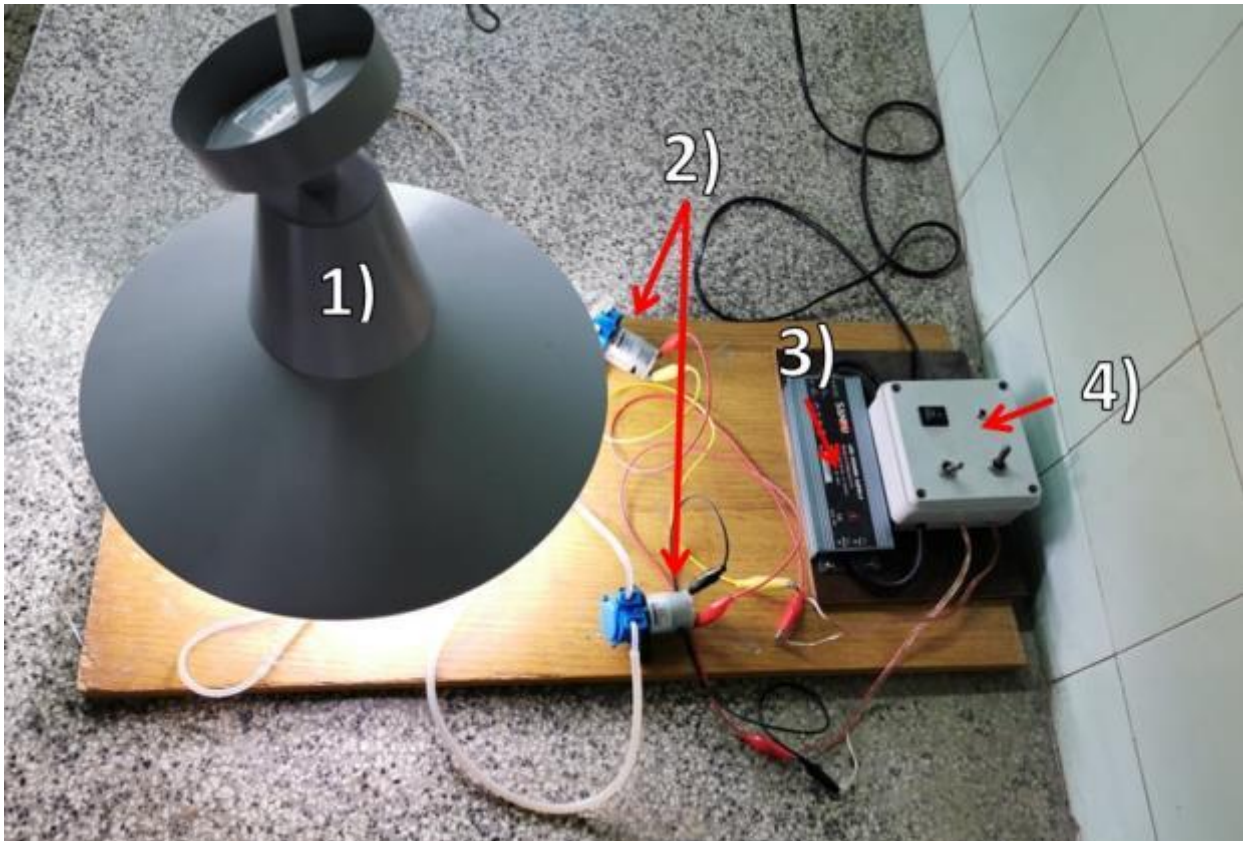
grafen oksida. Nadalje, homogenizirane otopine u čašama se stavljaju na elektromagnetnu miješalicu s ugrađenim grijačem. Otopine je potrebno dovesti do pH vrijednosti 1,5 te se korekcije pH rade dokapavanjem octene kiseline, a provjere su rađene korištenjem lakmus indikator papira. Zatim se u sve čaše dodaje po 10 cm<sup>3</sup> tetraetoksisilana (TEOS-a) koji služi kao vezivo i nastavlja se miješanje 1 h pri 50°C. Za vrijeme zagrijavanja na površinu čaše postavlja se aluminijska folija kako bi se smanjilo isparavanje otopine ili upadanje prašine i/ili drugih neželjenih čestica koje bi potencijalno negativno utjecale na promjenu koncentracije i sastava smjesa. Otopine po završetku hladimo na zraku s time da ih ostavljamo pokrivenima. Kada su otopine spremne i ohlađene, iste se preliju u plastične kadice kako bi se olakšalo uranjanje prethodno pripremljenih i označenih staklenih mrežica. Mrežice se urone u otopinu, prvo s jedne, a zatim s druge strane. Nakon uranjanja mrežice se polože na aluminijsku foliju i stavljaju na sušenje pri temperaturi od 70 °C na vrijeme od 30 min to jest dok nisu suhe na dodir - prema potrebi mrežice se provjeravaju laganim dodiranjem. Suhe mrežice s jednim slojem fotokatalizatora se vade iz laboratorijskog sušionika te se još jednom uranjaju u otopinu fotokatalizatora nakon čega se ponovno stavljaju u sušionik pri istim uvjetima, na isto vrijeme. Postupak uranjanja i sušenja ponovljen je 4 puta kako bi dobili 4 sloja fotokatalizatora na mrežicama. Mrežice sa suhim slojevima fotokatalizatora se ostave na zraku tijekom vremenskog perioda od 7 dana nakon čega se ispiru destiliranom vodom i suše. Takvim, odstajalim mrežicama ponovno važemo kako bi utvrdili masu nanesenog fotokatalizatora. Cijeli postupak pripreme otopina i mrežica prikazan je shematski na slici 14.



**Slika 14.** Shematski prikaz postupka pripreme mrežica sa slojem imobiliziranog fotokatalizatora

### 3.3.3 Reaktor i ispitivanje fotokatalitičkih svojstava

Na slici 15. prikazani su glavni dijelovi fotokatalitičkog reaktora korištenog u ovome eksperimentu. Reaktor se sastoji od posude za ulaganje mrežica, UV lampe, 2 peristaltičke pumpe spojene u seriju kako bi povećali volumni protok jer jedna pumpa nije dovoljno snažna, transformatora struje kako bi mogli napajati pumpe te sklopke kojima palimo ili gasimo pumpe.



**Slika 15.** Glavni dijelovi fotokatalitičkog reaktora. 1) Izvor svjetlosti - UV lampa, 2) peristaltičke pumpe, 3) transformator, 4) sklopka

U posudu fotokatalitičkog reaktora prvo se postavi suha pripremljena mrežica sa slojem fotokatalizatora. Preko mrežice u reaktor se ulije 100 cm<sup>3</sup> otopina salicilne kiseline i uključe se peristaltičke pumpe kako bi dozvolili otopini da procirkulira kroz sustav. Korištenjem automatske pipete s nastavcima za uzorkovanje se uzme uzorak čiste otopine iz posude reaktora. Prvi korak eksperimenta se izvodi u mraku koji postižemo poklapanjem reaktora kartonskom kutijom te otopina cirkulira u mračnom reaktoru 30 minuta a zatim se uzima drugi uzorak. Svrha ovoga je ustanoviti adsorpciju onečišćujuće tvari na površinu fotokatalizatora bez djelovanja svjetlosti. Idući korak je micanje kutije i postavljanje izvora svjetlosti na nekoliko centimetara iznad reaktora kao što je prikazano na slici 16. Za potrebe eksperimenta koristi se UV terarijska lampa za gmazove (UV-B 2% snage 26 W) iz razloga jer emitira svjetlost koja simulira Sunce, što je praktičnije nego izvoditi eksperiment na otvorenom.





**Slika 16.** UV lampa iznad reaktora

Zatim se uzorci „onečišćene“ vode iz reaktora uzimaju svakih 15 min. Po završetku eksperimenta peristaltičke pumpe se gase, a mrežica i otopina se uklanja iz reaktora. Sustav se ispire propuštanjem destilirane vode kroz reaktor. Postupak se ponavlja jednako za svaku mrežicu s drugom koncentracijom GO-a u nanesenom sloju fotokatalizatora.

## 4. Rezultati eksperimenta i rasprava

### 4.1. Određivanje mase imobiliziranog sloja na staklenim mrežicama

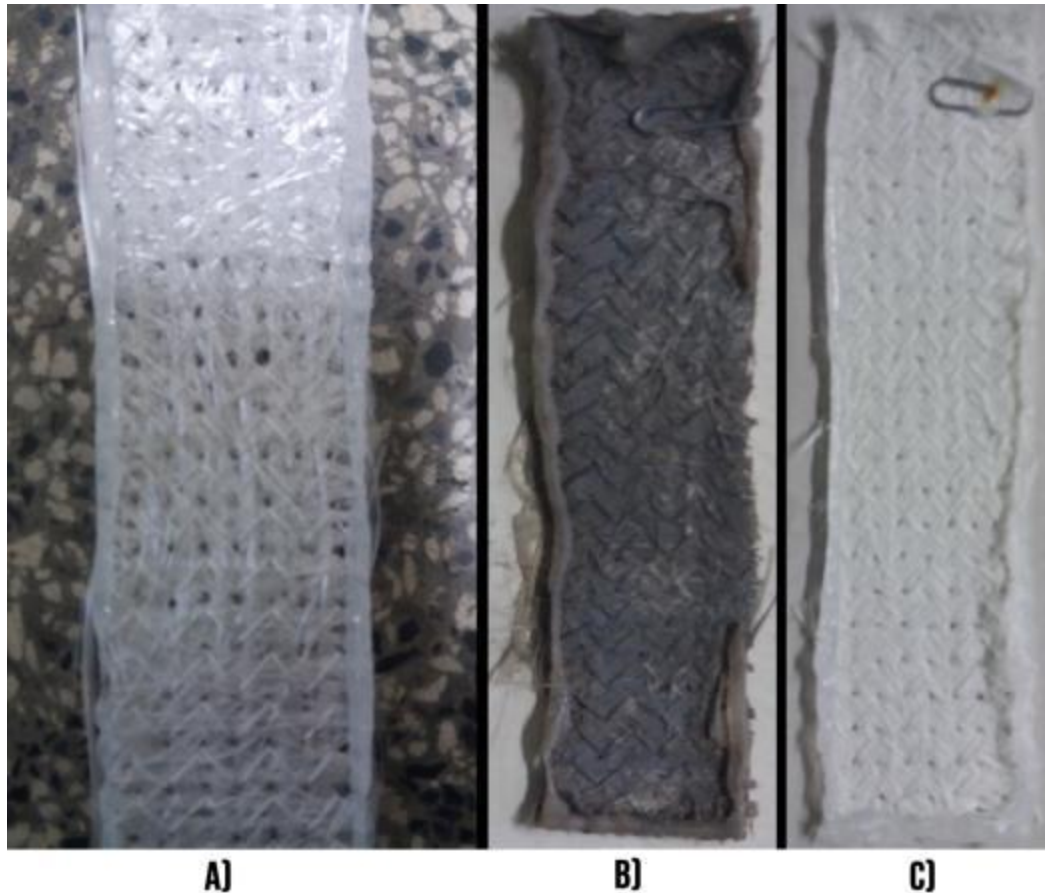
Kao što je u prethodnom tekstu navedeno, mase čistih staklenih mrežica se određuju odmah nakon što se izrežu iz velikog koluta te nakon što se rubovi mrežica silikoniraju kako bi se spriječilo njihovo raspadanje. Mase mrežica se ponovno određuju nakon što su svi slojevi fotokatalizatora nanoseni i suhi te su mrežice isprane i ostavljene na zraku tjedan dana. Na slici 17. prikazane su staklene mrežice prije i nakon nanošenja sloja fotokatalizatora. Masa sloja fotokatalizatora ( $m_f$ ) dobiva se oduzimanjem mase mrežice sa suhim slojem fotokatalizatora ( $m_2$ ) od mase pripremljene suhe mrežice ( $m_1$ ), prema jednadžbi 9, a njihove točne mase su prikazane u tablici 5.

$$m_f = m_2 - m_1 \quad (9)$$

**Tablica 5.** Mase imobiliziranog fotokatalizatora na staklenim mrežicama

Postotak grafen oksida	Oznaka mrežice	$m_1$ (pripremljene suhe mrežice) [g]	$m_2$ (mrežice sa suhim slojevima $\text{TiO}_2 + \text{GO}$ ) [g]	$m_f$ (imobiliziranog sloja na mrežicama) [g]
5 %	Ljubičasta	6,5689	6,7590	0,1901
	Crveno-bijela	8,9410	9,1434	0,2024
	Crveno-žuta	7,1738	7,3176	0,1438
10 %	Srebrna	5,4725	5,7180	0,2455
	Crveno-žuta	5,9118	6,1728	0,2610
	Plavo-bijela	4,9069	5,1951	0,2882
25 %	Plava	7,0299	7,2926	0,2627
	Crvena	5,9308	6,1646	0,2338
	Srebrna	5,5237	5,7747	0,2510
Čisti $\text{TiO}_2$	Oznaka mrežice	$m_1$ (pripremljene suhe mrežice) [g]	$m_2$ (mrežice sa suhim slojevima $\text{TiO}_2$ ) [g]	$m_f$ (imobiliziranog sloja na mrežicama) [g]
	/	4,5922	4,8158	0,2236

Mase imobiliziranog sloja na mrežicama ovise o raznim varijablama, kao što su ljudski faktor, koncentracija otopine fotokatalizatora, disperzija čestica u otopini itd. Prosječna masa sloja fotokatalizatora raste s većim masenim udjelom GO-a.

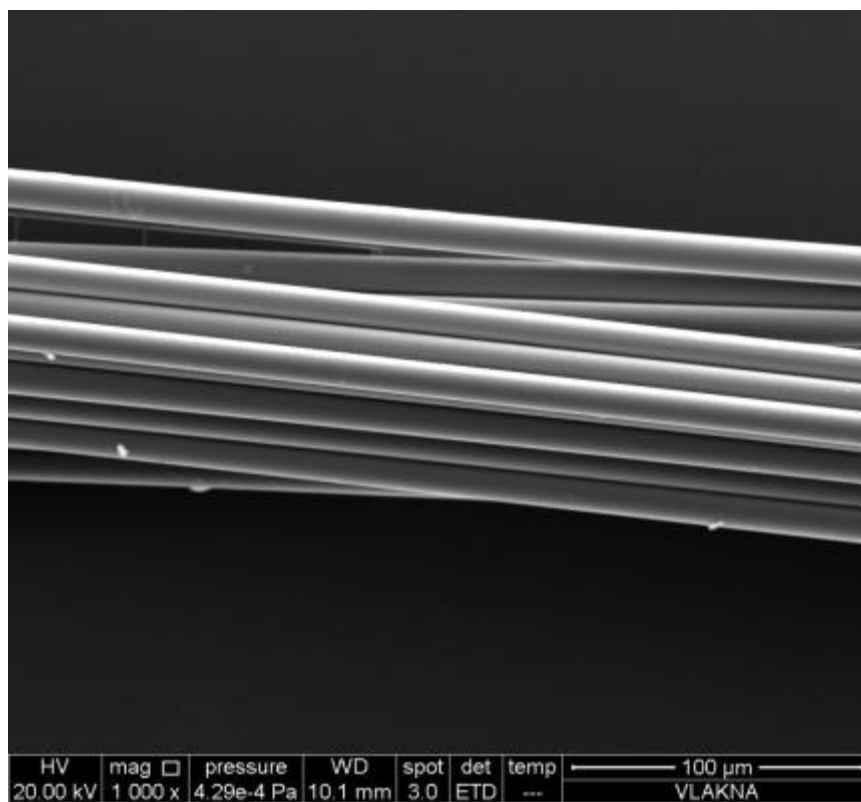


**Slika 17.** a) Čista pripremljena staklena mrežica, b) staklena mrežica sa  $\text{TiO}_2 + \text{GO}$ , c) staklena mrežica sa čistim slojem  $\text{TiO}_2$

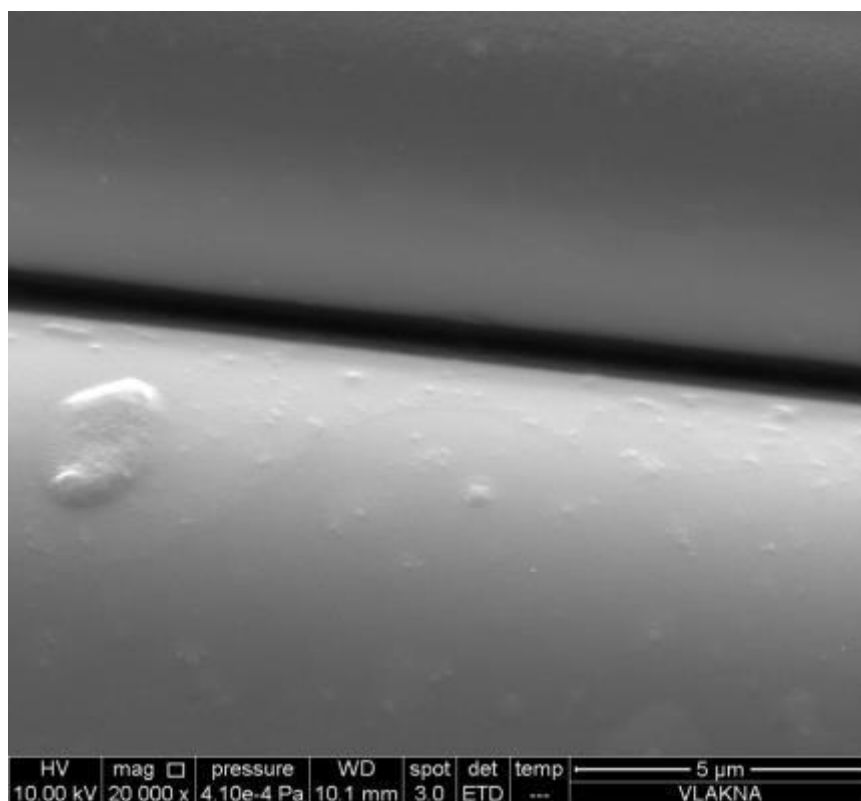
#### 4.2. Određivanje strukture skenirajućim elektronskim mikroskopom

Skenirajući elektronski mikroskop ili SEM (eng. *Scanning Electron Microscope*) vrsta je elektronskog mikroskopa koja se koristi u znanosti u svrhu dobivanja slika koje je moguće uvećati i po nekoliko tisuća puta. Tako dobivamo mogućnost pregledavanja površinske strukture materijala koja nije vidljiva golim okom. U svrhu ovoga rada koristio se pretražni elektronski mikroskop s emisijom polja (FE-SEM, *Field Emission Scanning Electron Microscope*) iz Centra za istraživanje materijala Istarske županije – Metris. Snimane su čiste staklene mrežice s faktorom povećanja od 1000x i 20000x (slika 18 a. i 18 b.). Pri tolikim povećanjima jasno se vide sitne nesavršenosti na inače veoma glatkoj površini vlakana staklenih mrežica.



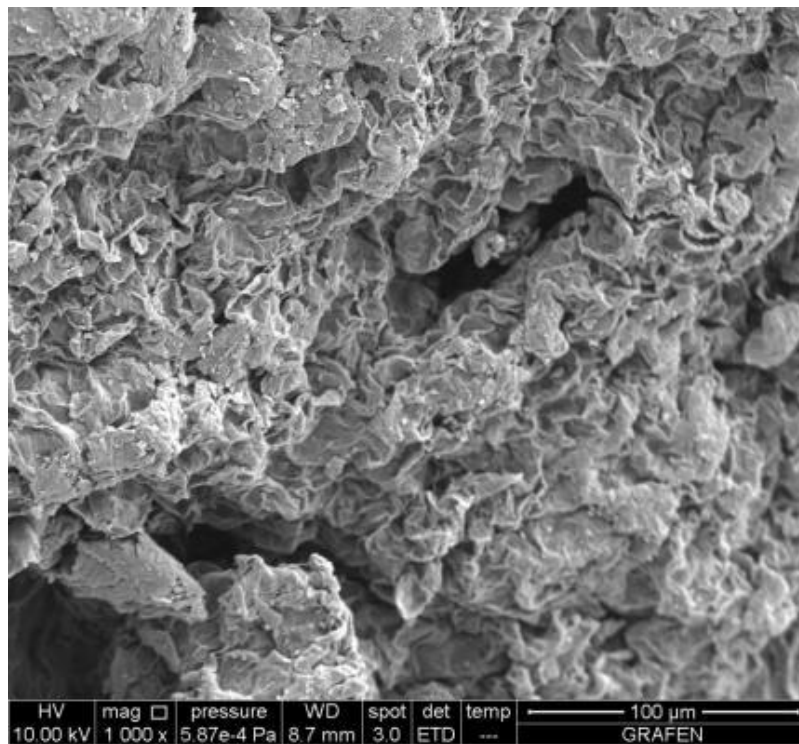


**Slika 18 a.** Vlákna čiste staklene mrežice pod faktorom povećanja od 1000 puta

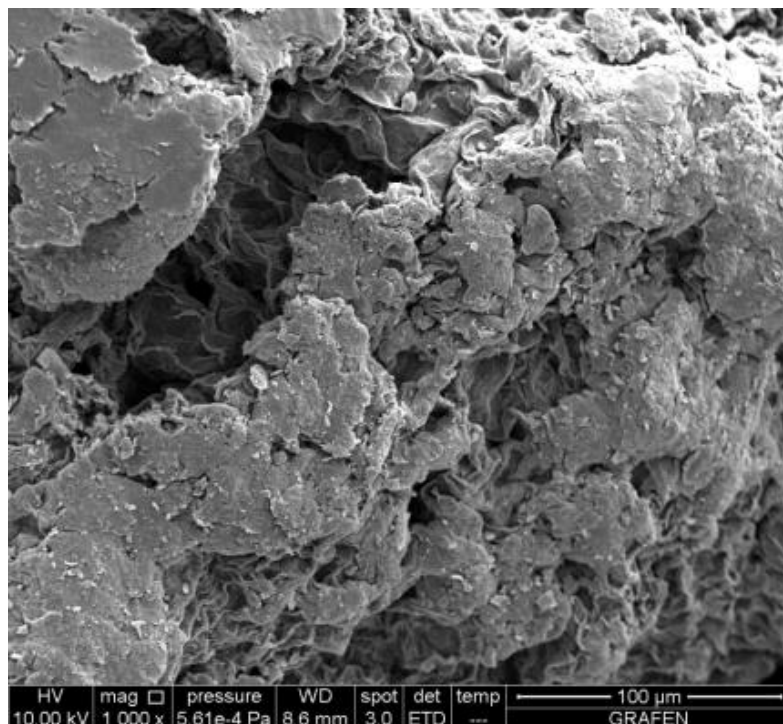


**Slika 18 b.** Sitne nesavršenosti na vlaknima čisti staklene mrežice pod faktorom povećanja od 20000 puta

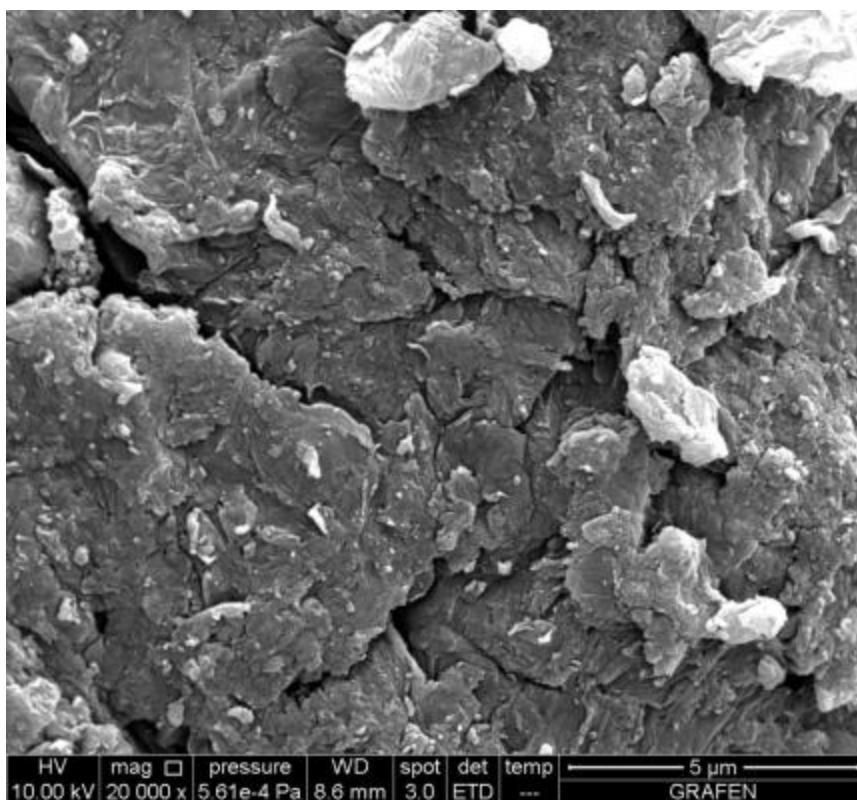
SEM-om je snimljen i grafen oksid koji se koristio u različitim omjerima kao dodatak fotokatalizatoru na mrežicama. Čestice GO-a su promatrane pod faktorima povećanja od 1000x, 20000x, 100000x i 200000x i mogu se vidjeti na slikama 19. a, b, c, d i e.



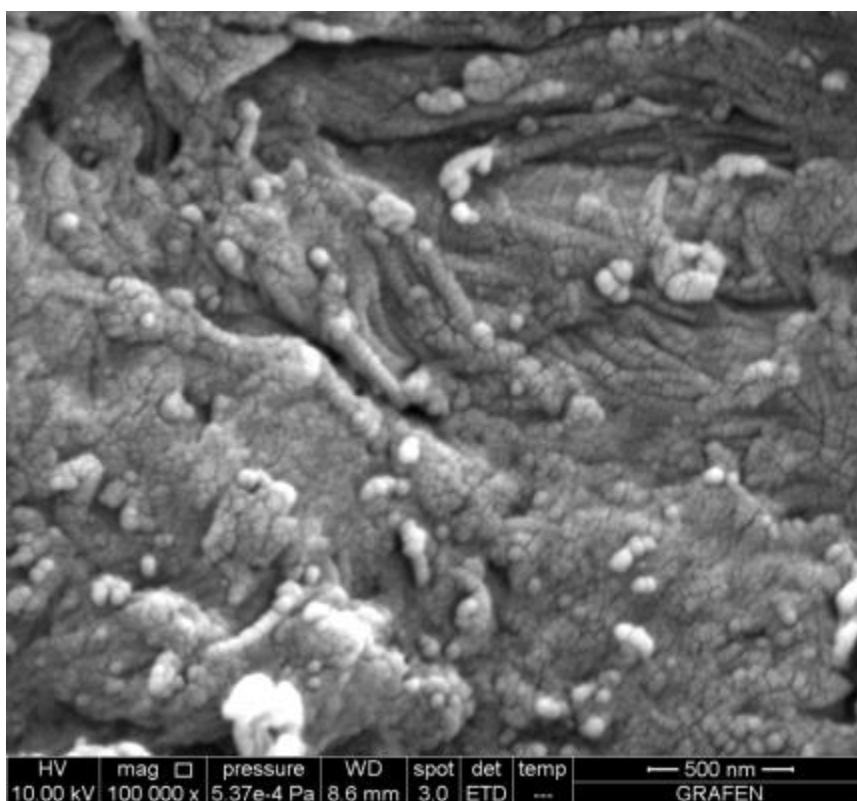
**Slika 19 a.** Grafen oksida pod faktorom povećanja 1000 puta, pozicija 1



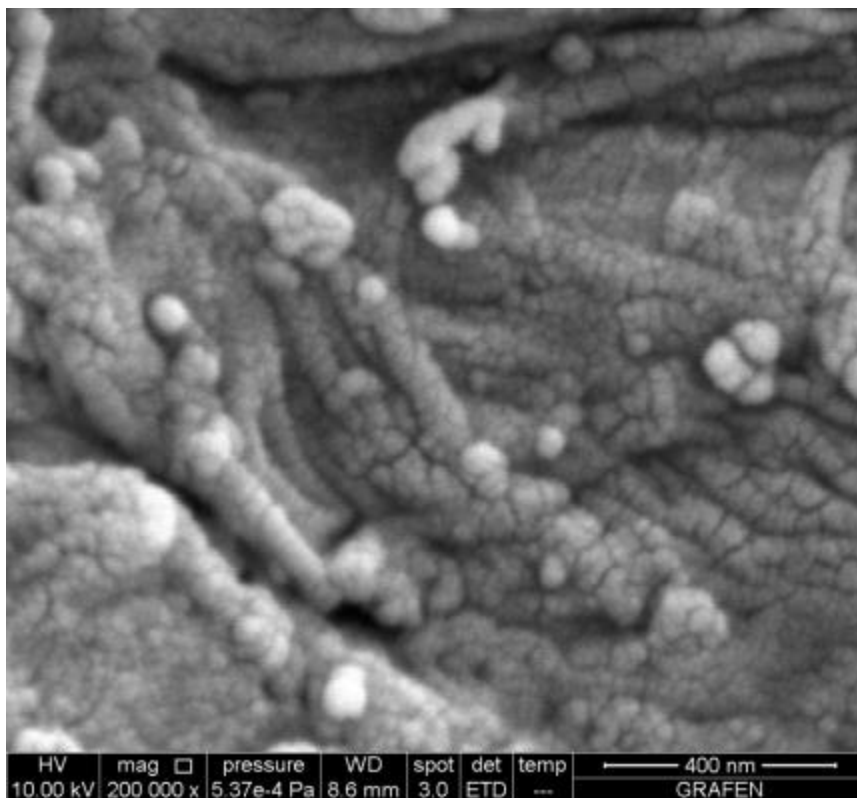
**Slika 19 b.** Grafen oksida pod faktorom povećanja 1000 puta, pozicija 2



Slika 19 c. Grafen oksida pod faktorom povećanja 20000 puta

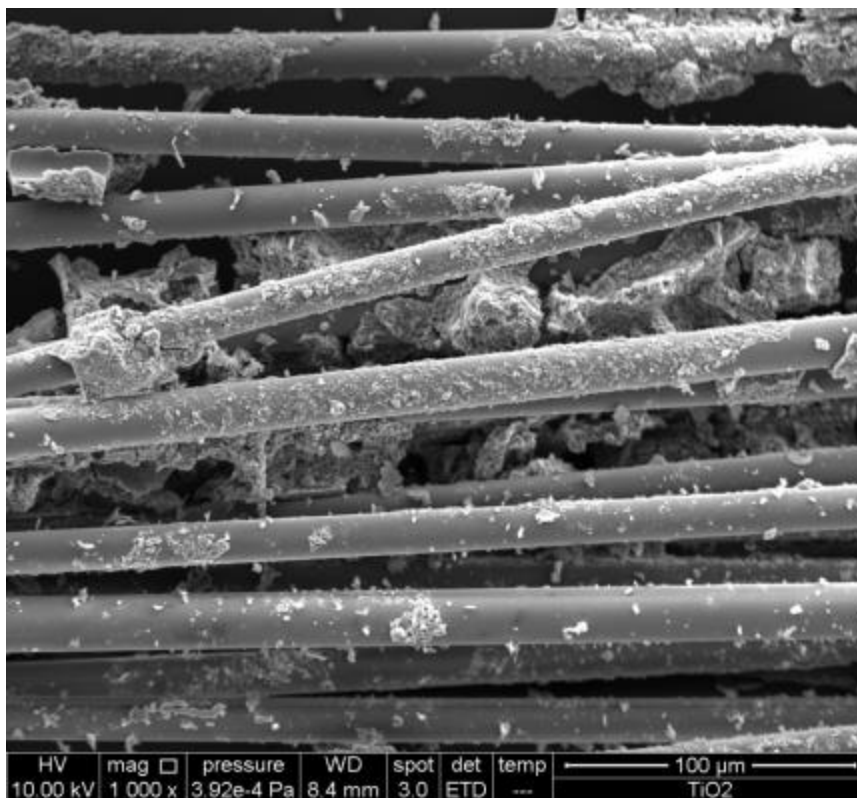


Slika 19 d. Grafen oksida pod faktorom povećanja 100 000 puta

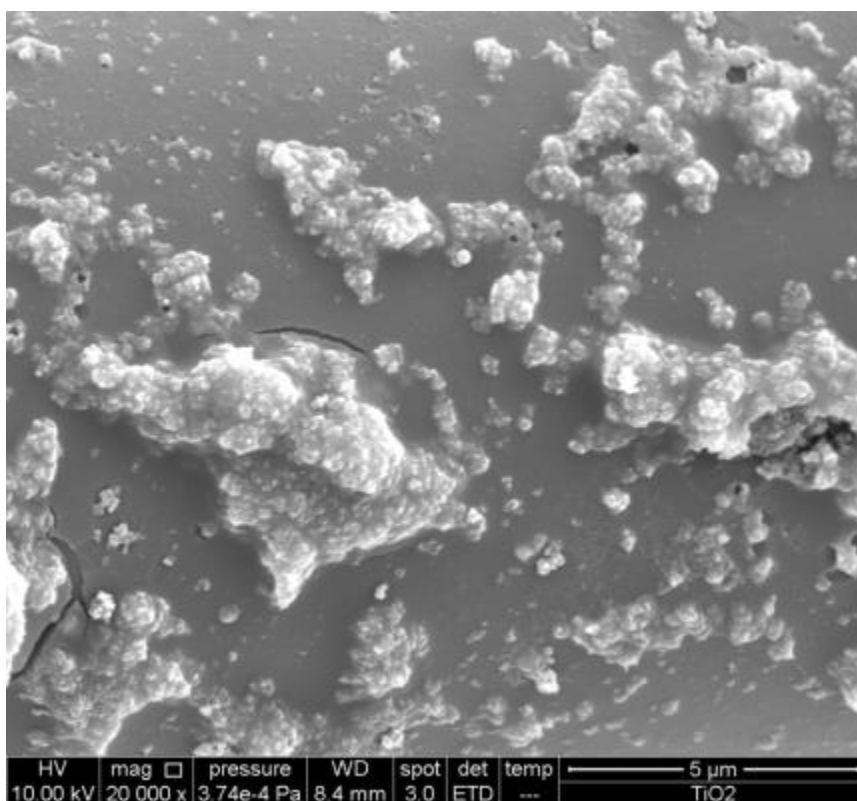


**Slika 19 e.** Grafen oksida pod faktorom povećanja 200000 puta

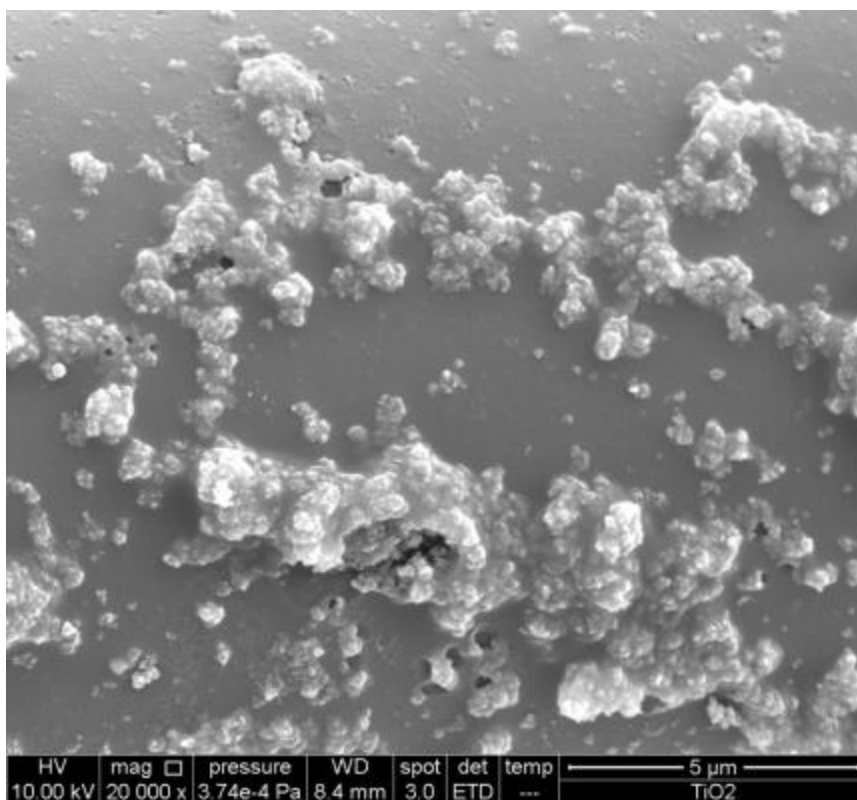
Nadalje, snimane su i staklene mrežice s nanesenim slojem  $\text{TiO}_2$  čije se slike mogu vidjeti u nastavku pod slikama 20. a, b, c, d i e. Priložene slike pružaju jasan pregled kako  $\text{TiO}_2$  prijanja na vlakna staklenih mrežica.



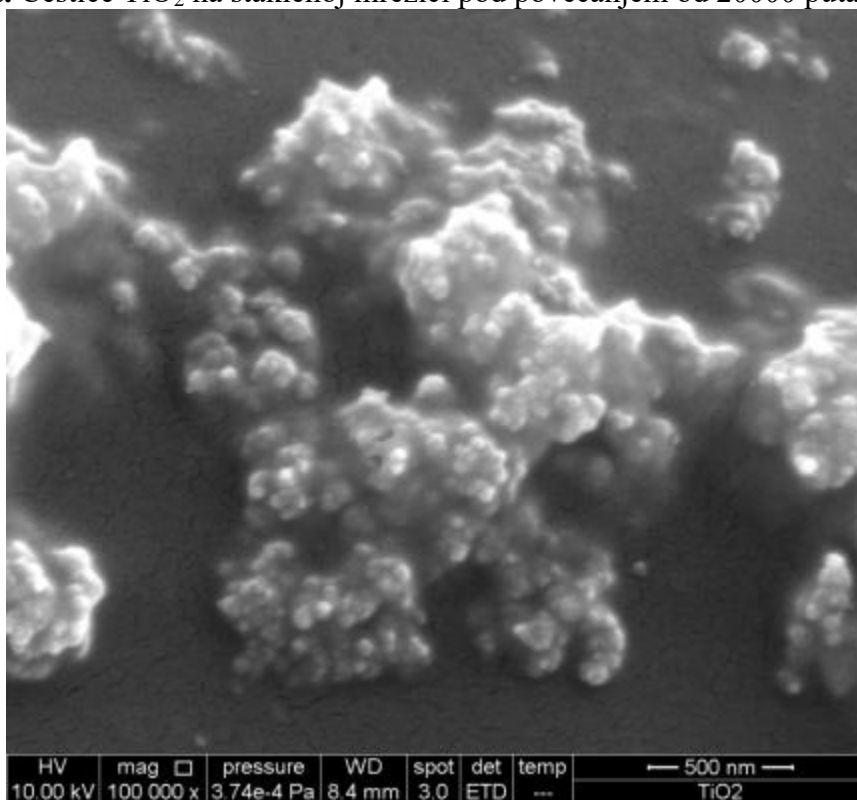
**Slika 20 a.** Staklena mrežica sa slojem TiO<sub>2</sub> pod povećanjem od 1000 puta



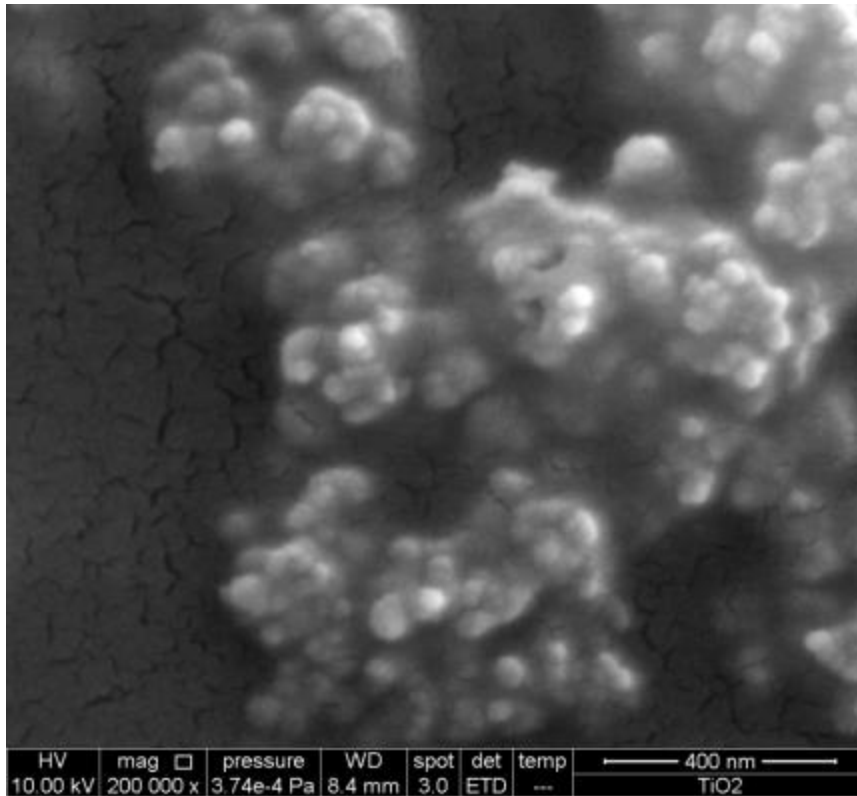
**Slika 20 b.** Čestice TiO<sub>2</sub> na staklenoj mrežici pod povećanjem od 20000 puta, pozicija 1



Slika 20 c. Čestice TiO<sub>2</sub> na staklenoj mrežici pod povećanjem od 20000 puta, pozicija 2

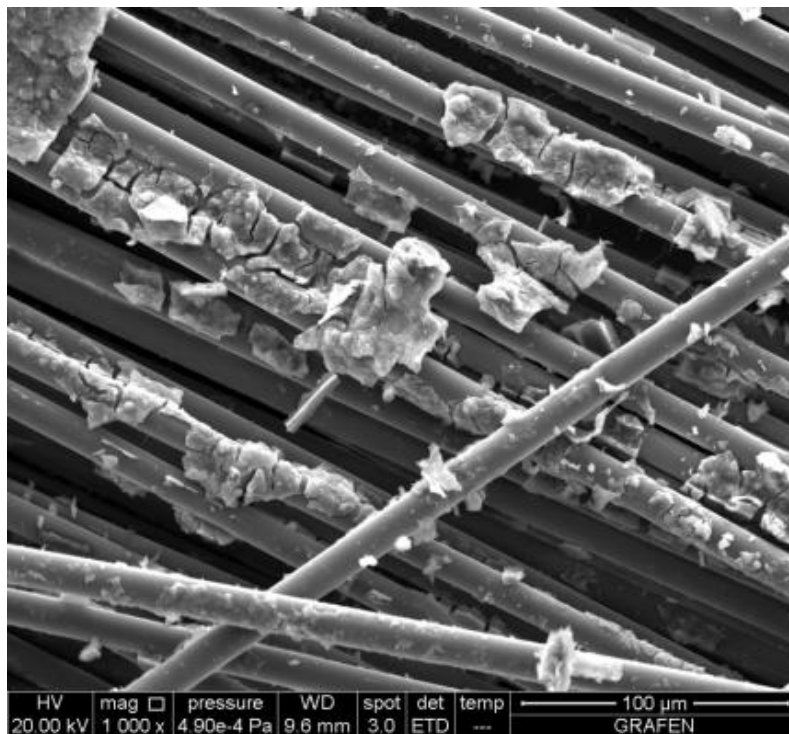


Slika 20 d. Čestice TiO<sub>2</sub> na staklenoj mrežici pod povećanjem od 100000 puta, pozicija 1

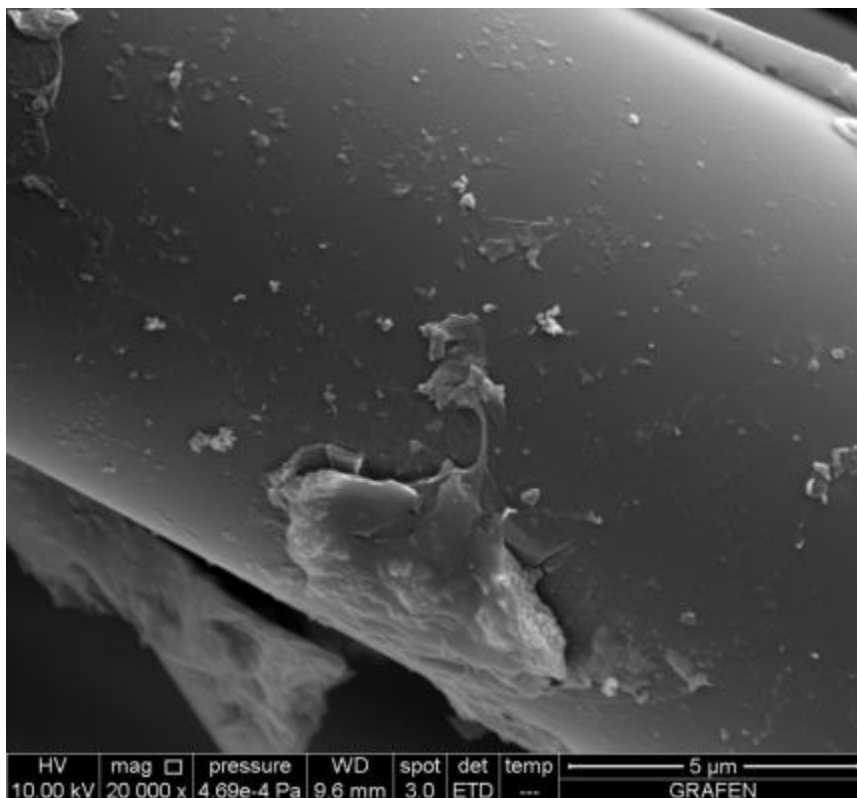


**Slika 20 e.** Čestice  $\text{TiO}_2$  na staklenoj mrežici pod povećanjem od 20000 puta, pozicija 1

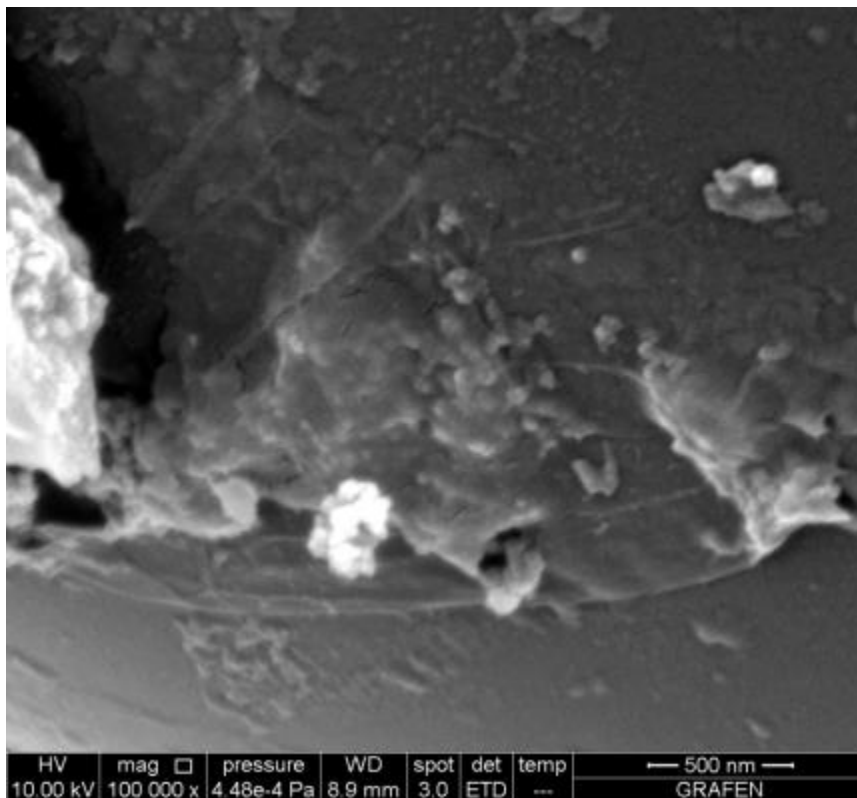
Pod mikroskopom su se promatrale i staklene mrežice na koje je nanesen sloj fotokatalizatora koji sadrži 10% grafen oksida. Isto kao i u prethodnom slučaju slike 21 a, b, c i d prikazuju prijanjanje GO +  $\text{TiO}_2$  na vlakna staklenih mrežica.



**Slika 21 a.** Sloj 10%-tnog grafen oksida i  $\text{TiO}_2$  na vlaknima staklenih mrežica pod povećanjem od 1000 puta

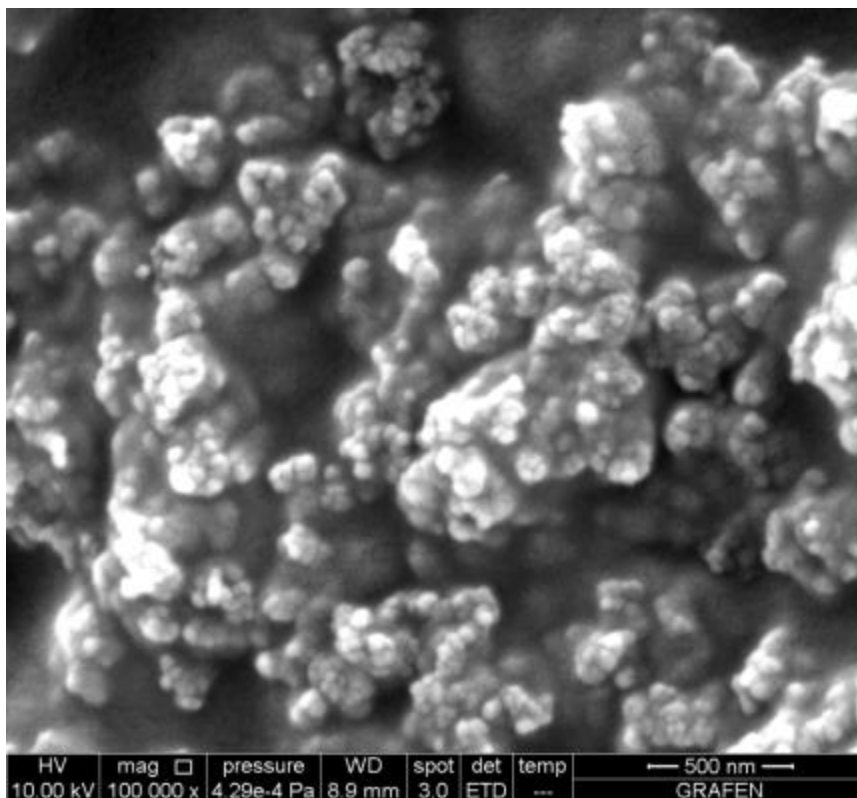


**Slika 21 b.** Sloj 10%-tnog grafen oksida i TiO<sub>2</sub> na vlaknu staklene mrežice pod povećanjem od 20000 puta



**Slika 21 c.** TiO<sub>2</sub> + 10% GO-a na staklenoj mrežici pod povećanjem od 100000 puta, pozicija 1

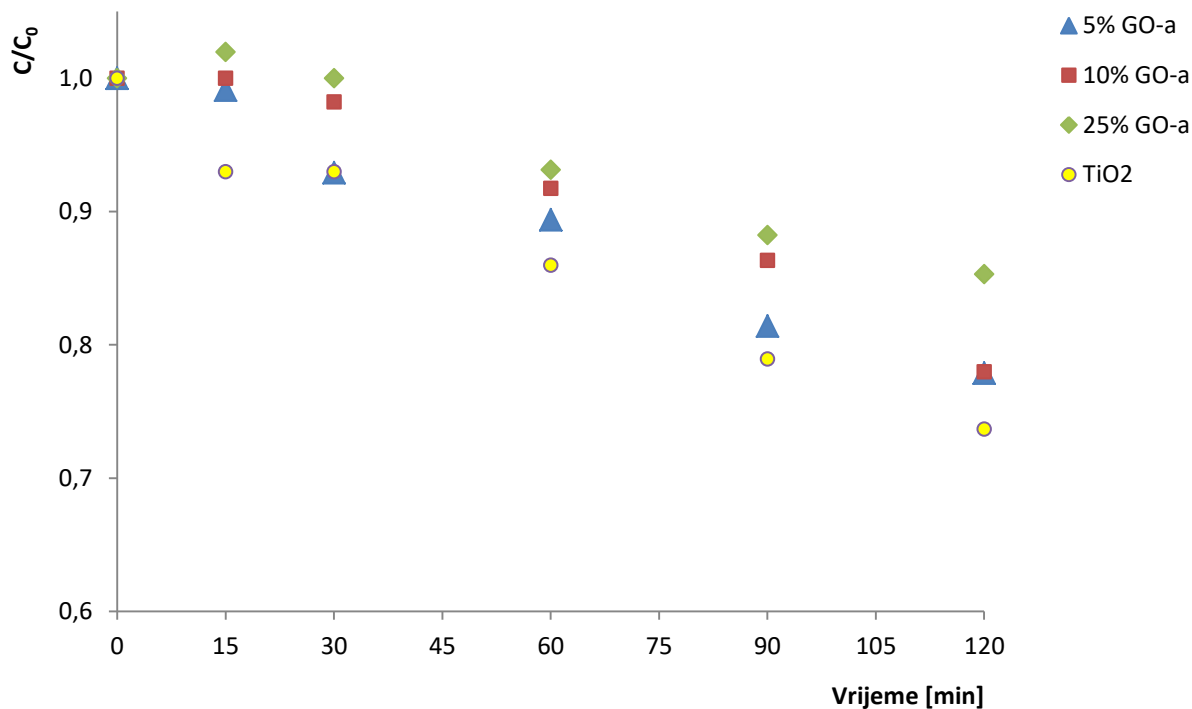




**Slika 21 d.** TiO<sub>2</sub> + 10% GO-a na staklenoj mrežici pod povećanjem od 100000 puta, pozicija 2

#### 4.3 Praćenje razgradnje farmaceutika UV/VIS adsorpcijskom spektroskopijom

Ultraljubičasto vidljiva spektroskopska metoda se temelji na apsorpciji ili refleksiji UV ili vidljive svjetlosti. Svaka molekula adsorbira različite valne duljine zračenja, koristeći ovaj princip moguće je pratiti efikasnost reakcije fotokatalitičke razgradnje salicilne kiseline korištenjem različitih omjera GO-a u smjesi fotokatalizatora. Na slici 22. grafički su prikazani rezultati mjerenja dobiveni korištenjem UV-/VIS spektrofotometrije. Mjerenja su provedena u Zavodu za Analitičku kemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.



**Slika 22.** Grafički prikaz rezultata efikasnosti fotokatalitičke razgradnje salicilne kiseline korištenjem fotokatalizatora s  $\text{TiO}_2$  i varijabilnim udjelima GO-a.

Prema dobivenim rezultatima vidimo kako je veći udio GO-a negativno utjecao na efektivnost fotokatalizatora. Fotokatalizator pripremljen s 25 mas.% GO-a ima najlošija fotokatalitička djelovanja dok je suspenzija s 5 mas.% puno efikasnija. Najbolje rezultati dobili smo korištenjem čistog  $\text{TiO}_2$  bez dodatka GO-a.

## 5. Zaključci

U ovome radu ispitan je utjecaj grafen oksida na fotokatalitička svojstva titan (IV) oksida. Fotokatalitička svojstva čistog  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  uz GO u raznim koncentracijama ispitivana su razgradnjom salicilne kiseline iz vodene otopine koja služi kao simulacija onečišćenja vode u okolišu. Provedena je UV/VIS adsorpcijska spektroskopija radi utvrđivanja stupnja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje salicilne kiseline, a mrežice su snimane SEM-om. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti:

- Snimke SEM-a dokazuju kako se suspenzija fotokatalizatora vezala na površinu vlakana staklenih mrežica što je vidljivo i golim okom.
- Prema snimkama je vidljivo kako dodatak GO-a utječe na izgled nanesenog fotokatalizatora, čisti  $\text{TiO}_2$  ima oblik čestica dok je  $\text{TiO}_2$  s dodatkom GO-a o obliku ljuski.
- Rezultati UV/VIS mjerenja pokazuju kako je efikasnost fotokatalitičke razgradnje salicilne kiseline sve manja s porastom koncentracije GO-a. Najbolji rezultati dobiveni su korištenjem čistog  $\text{TiO}_2$ .
- Pretpostavlja se kako dodatak GO-a smanjuje fotokatalitičku svojstva  $\text{TiO}_2$  zato što zaklanja vezane čestice  $\text{TiO}_2$  te na njih ne pada jednaka količina UV svjetla.
- Preporučuje se daljnji nastavak ovoga istraživanja s modifikacijama uvjeta (tip UV lampe, vrsta nosača suspenzije fotokatalizatora, položaj nosača u reaktoru, izvedba reaktora, metoda pripreve suspenzije fotokatalizatora) kako bi efikasnost fotokatalize bila što veća.

## 6. Literatura

- [1] Štrkalj A., Onečišćenje i zaštita voda, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- [2] Staničić F., Vodni resursi Republike Hrvatske i zakonsko uređenje njihovog korištenja i zaštite, Vodni resursi R. Hrvatske u funkciji proizvodnje hrane, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb, 2018, 2-36
- [3] <https://www.eird.org/isdr-biblio/PDF/Water%20for%20People.pdf> 15.12.2019.
- [4] <https://www.hzjz.hr/sluzba-zdravstvena-ekologija/svjetski-dan-voda/> 5.12.2019.
- [5] Zrnčević S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, Hrvatske vode, 24 (96), 2016, 119-136
- [6] Štrk A., Fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline imobiliziranim  $\text{TiO}_2$ , Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015.
- [7] <https://www.lenntech.com/aquatic/organic-pollution.htm> 19.05.2020.
- [8] <https://www.britannica.com/technology/pharmaceutical> 15.12.2019.
- [9] Periša M., Babić S., Farmaceutici u okolišu, Kemija u industriji, 65(9-10), 2016, 471-482.
- [10] [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/pharmaceuticals\\_in\\_the\\_environment\\_0.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/pharmaceuticals_in_the_environment_0.pdf) 20.12.2019.
- [11] Sayadi M. H., Trivedy, R. K., & Pathak, R. K., Pollution of pharmaceuticals in environment, I Control Pollution, 26(1), 2010, 89-94.
- [12] Coenen T., Logist F., Van de Moortel W., Luyten J., Van Imp, J., Degève J., Geometry optimization of photochemical reactors for advanced oxidation processes, Computer Aided Chemical Engineering (32), 2013, 829-834.
- [13] Borovac M., Imobilizacija  $\text{TiO}_2$  na čvrsti nosač-karakterizacija i fotokatalitička aktivnost, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
- [14] Vujević D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2007.
- [15] Balkus K., Metal Oxide Nanotube, Nanorod, and Quantum Dot Photocatalysis, New and Future Developments in Catalysis: Catalysis by Nanoparticles, 2013, 213-244.
- [16] Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A., Titanium dioxide photocatalysis, Journal of photochemistry and photobiology C, 1(1), 2000, 1-21.
- [17] Novaković K., Ocjena efikasnosti fotokatalitičke razgradnje bojila sa  $\text{pani/TiO}_2$  nanokompozitom, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.
- [18] Jović F., Tomašić V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka. Kem. Ind, 60(7-8), 2011, 387-403.
- [19] Abrams B. L., Vesborg P. C. K., (2013). Catalysts for Environmental Remediation: Examples in Photo-and Heterogeneous Catalysis, New and Future Developments in Catalysis: Catalysis for Remediation and Environmental Concerns, 2013, 63-85.

- [20] Ma M. J., Li W., Dambournet D., Solution-Based Synthesis of Nano-Sized TiO<sub>2</sub> Anatase in Fluorinating Media, *Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds*, 2017, 651-669.
- [21] Inagaki M., Kang F., Toyoda M., & Konno H, *Advanced materials science and engineering of carbon*, 2013.
- [22] <https://www.acsmaterial.com/blog-detail/titanium-dioxide.html> 27.05.2020.
- [23] Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Maurin G., Sing K. S., *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Academic press, 2013.
- [24] Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M, Morphology of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases, *Journal of Catalysis*, 203(1), 200, 82-86.
- [25] [https://www.who.int/uv/uv\\_and\\_health/en/](https://www.who.int/uv/uv_and_health/en/) 10.01.2020.
- [26] <https://www.fda.gov/radiation-emitting-products/tanning/ultraviolet-uv-radiation> 26.05.2020.
- [27] <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektromagnetski+spektar> 19.01.2020.
- [28] Jin J. B., Cai B., Zhou J.-M., *Salicylic acid. Hormone Metabolism and Signaling in Plants*, 2017, 273–289.
- [29] Rajić M., *Salicin i derivati salicina*, Završni rad, Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 2019.
- [30] Smith A. T., LaChance A. M., Zeng S., Liu B., Sun L., *Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites*. *Nano Materials Science*, 1(1), 2019, 31-47.
- [31] <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4275> 24.01.2020
- [32] Macan J., *Sol-gel postupak za pripravu organsko-anorganskih hibridnih materijala*, *Kem. Ind.* 57 (7-8) 2008, 355–361.
- [33] Sakka S., *Sol–Gel Process and Applications*, *Handbook of Advanced Ceramics*, 2013, 883–910.
- [34] Pierre A. C., *Introduction to sol-gel processing*, Springer Nature, 2020.
- [35] Baughman D. R., Liu Y. A., *Development of Expert Networks: A Hybrid System of Expert Systems and Neural Networks*, *Neural Networks in Bioprocessing and Chemical Engineering*, 1995, 365–433.

## 7. Prilozi

### 7.1 Popis kratica i simbola

RH – Republika Hrvatska

$h$  - Plankova konstanta  $6,626070040 \cdot 10^{-34}$  [Js]

$\nu$  - Frekvenc. apsorbcije zračenja

AOP – Napredni oksidacijski procesi (eng. *Advanced oxidation proces*)

UV – Ultraljubičasto

UV-A – Ultraljubičasto A ili dugovalno područje

UV-B – Ultraljubičasto B ili srednjevalno područje

UV-C - Ultraljubičasto C ili kratkovalno područje

UV/VIS - Ultraljubičasto/vidljivo

UVI - Indeks ultraljubičastog zračenja

$\lambda$  - Valna duljina [nm]

IC – Infracrveno

EM – Elektromagnetno

GO – Grafen oksid

rGO – Reducirani grafen oksid

VB – Valentna vrpca šupljine

CB – Vodljiva vrpca elektrona

$e_g$  – Zabranjena zona

$e_{CB}^-$  – Energija zabranjene zone

$h_{VB}^+$  – Šupljine unutar valentne vrpce

(ads) – Adsorbirano

$h\nu$  – Apsorbirana energija

$e^-$  - Elektron

$\rho$  – Gustoća [ $kg/m^3$ ]

$p$  – Tlak [Pa]

$c$  – Koncentracija

$T$  – Temperatura [ $^{\circ}C$ ]

$t$  – Vrijeme [s]

$m$  – Masa [g]

$m_f$  - Masa sloja fotokatalizatora

$m_1$  - Masa pripremljene suhe mrežice

$m_2$  - Masa mrežice sa suhim slojem fotokatalizatora

$Q_v$  – Volumni protok [ $m^3/s$ ]

SEM - Skenirajući elektronski mikroskop (eng. *Scanning Electron Microscope*)

## 8. Životopis

### Don Vito Lukšić

#### OSOBNI PODACI

Adresa: Ferde Hefelea 47, 44000, Sisak  
Država: Hrvatska  
Telefon: (+385) 95/853-1671 (mobilni)  
E-mail: vito.mmss@hotmail.com  
Datum i mjesto rođenja: 7.2.1996. Sisak

#### OBRAZOVANJE

Vrijeme (od-do): 2002. – 2010.  
Institucija: Osnovna škola 22. lipnja  
Franje Lovrića 27, Sisak  
Osnovna škola

Vrijeme (od-do): 2010. – 2014.  
Institucija: Tehnička škola Sisak  
Marijana Cvetkovića 2, Sisak  
Četverogodišnja srednja škola  
Stručna sprema: Ekološki tehničar

Vrijeme (od - do): 2014. – 2018.  
Institucija: Metalurški fakultet Sisak  
Aleja narodnih heroja 3  
Fakultet (Pred diplomski studij)  
Stručna sprema: Sveučilišni prvostupnik inženjer metalurgije smjer industrijska ekologija (univ.bacc.ing.met.)

Vrijeme (od - do): 2018. – Trenutno  
Institucija: Metalurški fakultet Sisak  
Aleja narodnih heroja 3  
Fakultet (Diplomski studij)

#### RADNO ISKUSTVO

Prodavač (Tele2 i BonBon) u Tehno 2000 d.o.o. (Student servis od 2018. do 2020.)

#### DODATNA ZNANJA

Strani jezici: Engleski

Ostale sposobnosti: Rad u laboratoriju, rad na računalu: Dobro poznavanje Microsoft office-a, poznavanje osnova AutoCad-a, poznavanje osnova Autodesk Inventor-a, poznavanje osnova ProCast-a, poznavanje osnova Solidworks-a, poznavanje osnova AVL FIRE-a, poznavanje osnova PRO sim-a, dobro poznavanje DaVinci Resolve softvera za obradu videozapisa.

**OSTALO**

2018. godine, sudjelovao sam na 17-om Međunarodnom savjetovanju ljevača u Opatiji sa znanstvenim radom „Monitoring radionuklida u čeličnom otpadu namijenjenom uporabi u čeličanama i ljevaonicama“.

Koautor znanstvenog rada na Sixth International Scientific Conference, June 5th - World Environment Day-u s tempm: „Proizvodnja čelika kao izvor onečišćenja okoliša radionuklidima“ – Bihać 2018. godine.

Sudjelovao sam na sveučilišnoj smotri 2019/2020 na kojoj sam predstavljao Metalurški fakultet.

Član YouTube-ovog partnerskog programa i vlasnik kanala „Captain Geronimo“  
<https://www.youtube.com/c/CaptainGeronimo>