Starenje fotokatalizatora na temelju titan(IV) oksida i ugljikovih nanocijevi

Marić, Toni

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:932645

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY
SISAK

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Toni Marić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Toni Marić

STARENJE FOTOKATALIZATORA NA TEMELJU TITAN(IV) OKSIDA I UGLJIKOVIH NANOCIJEVI

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: Toni

PREZIME: Marić

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:

Starenje fotokatalizatora na temelju titan(IV) oksida i ugljikovih nanocijevi

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.

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
Aleja narodnih heroja 3; p.p.1; HR - 44103 Sisak
tel.: +385(0)44 533378; 533379; 533380; 533381
faks: +385(0)44 533378
e-mail: dekanat@simet.hr; url: www.simet.unizg.hr

Zahvaljujem se svom mentoru izv. prof. dr. sc. Ivanu Brnardiću na velikoj pomoći i savjetima tijekom izrade diplomskog rada. Također, zahvaljujem se stručnom voditelju Igoru Jajčinoviću mag.ing.oecoing na svim korisnim savjetima i pomoći koji su mi puno doprinijeli pri izradi ovog rada. Hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su uvijek bili uz mene tijekom studiranja.

SAŽETAK

Onečišćenje vode postaje sve veći globalni problem. Jedan od problema predstavljaju mikroonečišćivači koji zahtijevaju posebne uvjete pročišćavanja, a u tu skupinu onečišćivača spadaju farmaceutici. Jedan od učinkovitijih načina njihova uklanjanja su napredni oksidacijski procesi, u koje spada i fotokataliza. Za proces fotokatalize potreban je fotokatalizator koji će prilikom djelovanja UV zračenja stvoriti hidroksilne radikale. Jedan od najkorištenijih fotokatalizatora je TiO_2, koji se radi poboljšavanja svojstava može kombinirati s ugljikovim nanocijevima.

U ovom radu su pripremljene dvije vrste fotokatalizatora, TiO_2 i TiO_2 / MWCNT čije je uspješno vezanje na staklenu mrežicu potvrđeno SEM i EDS analizom. Fotokatalitička svojstva ispitana su prije i nakon starenja fotokatalizatora u vodi i zraku. Iz dobivenih rezultata je utvrđeno da starenjem fotokatalizatora njihova svojstva opadaju te se kao najbolji fotokatalizator u ovome radu pokazao TiO_2.

Ključne riječi: fotokataliza, titan(IV) oksid (TiO_2), MWCNT, starenje.

AGING OF PHOTOCATALYSIS BASED ON TITANIUM(IV) OXIDE AND CARBON NANOTUBES

SUMMARY

Water pollution is becoming an increasing global problem. One of the problems is posed by micro-pollutants that require special purification conditions. This group of contaminants includes pharmaceuticals. One of the most effective ways to remove them are advanced oxidation processes, which include photocatalysis. The process of photocatalysis requires a photocatalyst that will create hydroxyl radicals under the action of UV radiation. One of the most widely used photocatalysts is TiO_2, which can be combined with carbon nanotubes to improve properties.

In this paper, two types of photocatalysts were prepared, TiO_2 and TiO_2 / MWCNT, whose successful binding to the glass mesh was confirmed by SEM and EDX analysis. Photocatalytic properties were investigated before and after aging of photocatalysts in water and air. From the obtained results, it was determined that with the aging of photocatalysts, their properties decrease, and TiO_2 proved to be the best photocatalyst in this work.

Keywords: photocatalysis, titanium(IV) oxide (TiO_2), MWCNT, aging.

Sadržaj

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 2
2.1. Onečišćenje vode 2
2.1.1 Organski onečišćivači 3
2.2. Farmaceutici 4
2.2.1. Salicilna kiselina 5
2.3.Napredni oksidacijski procesi 6
2.3.1. Fentov proces 7
2.3.2. Ozonizacija 8
2.3.3. Oksidacija vodikovim peroksidom 8
2.3.4. UV zračenje 8
2.4. Fotokataliza 9
2.4.1. Heterogena fotokataliza 10
2.4.2. Homogena fotokataliza 12
2.5. Titan(IV) oksid (TiO_2) 12
2.5.1. TiO_2 reakcijski procesi 13
2.5.2. Kristalne strukture TiO_2 14
2.6. Fotokatalitička svojstva TiO_2 16
2.6.1. Titan(IV) oksid Degussa (Evonik) P25 17
2.7. Ugljične nanocijevi (CNT) 17
2.7.1. Višeslojene ugljične nanocijevi MWCNT 18
2.7.2. Kompoziti TiO_2 / CNT 19
2.8. Sol-gel metoda 21
2.8.1. TiO_2 sol-gel metoda 22
3. EKSPERIMENTALNI DIO 24
3.1. Materijali 24
3.2. Metoda pripreme i nanošenja fotokatalizatora 24
3.3. Reaktor za ispitivanje fotokatalitičkih svojstava 24
3.4. Utjecaj starenja na fotokatalizator 26
3.5. Ispitivanje fotokatalitičkih svojstava razgradnjom salicilne kiseline 27
3.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) 27
3.7. Ispitivanje starenje fotokatalizatora 28
4. REZULTATI I RASPRAVA 29

5. ZAKLJUČAK 35
6. LITERATURA 36
7. ŽIVOTOPIS 39

1. UVOD

Onečišćenje vode postao je globalni problem kojem se zbog nedostatka pitke vode posvećuje sve više pažnje [1]. Voda se u velikoj mjeri koristi za kućne, industrijske i poljoprivredne svrhe, a nakon upotrebe obično se u nepročišćenom stanju vraća u rijeke, jezera, mora ili oceane. Ispiranjem nepropisno odloženog otpada, onečišćujuće tvari dospijevaju u podzemne vode te osim površinskog problem postaju i podzemna onečišćenja voda [2].

Kako bi se smanjila onečišćenja voda, otpadne vode prije ispuštanja u okoliš potrebno je pročistiti. Postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda učinkovito uklanjaju anorganska i organska onečišćenja iz otpadnih voda. Problem se javlja kod novih onečišćivala, kojih u prirodi ima u niskim koncentraciji, ali zbog neprestanog unosa njihova koncentracija u prirodi se povećava. Postojeća postrojenja za pročišćavanje nisu učinkovita kod uklanjanja ove vrste onečišćenja iz otpadnih voda. Pod nova onečišćivala spadaju farmaceutici, koji zbog potencijalno negativnog utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje privlače sve više pažnje. Za njihovo uklanjanje učinkovite su se pokazale nove metode obrade otpadnih voda, poput naprednih oksidacijskih procesa AOP (engl. *Advanced Oxidation Process*). AOP su procesi koji prilikom djelovanja energije stvaraju slobodne radikale, prvenstveno hidroksilne (•OH) radikale. Prilikom ovog procesa organska tvar se gotovo potpuno mineralizira te se pretvara u vodu (H_2O) i ugljikov dioksid (CO_2). Heterogena fotokataliza je jedna od AOP-a koja se učinkovito može upotrijebiti za degradaciju farmaceutika. Jedan od korištenih procesa je fotokataliza. U fotokatalizi •OH radikali nastaju apsorpcijom UV zračenja na poluvodičkom katalizatoru. Jedan od najčešće korištenih fotokatalizatora je titan(IV) oksid (TiO_2). Svoju primjenu nalazi zbog stabilnosti tijekom izlaganja UV svjetlu, visoke kemijske i termičke postojanosti, niske toksičnosti te niske cijene [1].

Organska onečišćivala mogu se razgraditi na površini TiO_2 pomoću UV zračenja. Zbog te mogućnosti TiO_2 fotokataliza je našla svoju primjenu u obradi otpadnih voda, prilikom čega površina koja je prekrivena s TiO_2, ostaje čista nakon UV zračenja. TiO_2 se najčešće koristi u obliku suspenzije, ali problem nastaje prilikom uklanjanja TiO_2 iz sustava, što predstavlja dugotrajni proces i visoke troškove da bi se katalizator učinkovito uklonio iz sustava. Smatra se da je imobilizacija TiO_2 na različitim nosačima (SiO_2, nehrđajući čelik, keramika, aktivni ugljen, staklo, zeoliti, aluminij, polimeri) korisnija, jer se TiO_2 lakše uklanja iz sustava te ga je imobiliziranog moguće višekratno koristiti. U ovom radu pripremljene su dvije vrste fotokatalizatora TiO_2 i TiO_2 / MWCNT koji su imobilizirani na mrežicu staklenih vlakana. Ispitana su fotokatalitička svojstva pripremljenih fotokatalizatora te su praćena njihova fotokatalitička svojstva tijekom starenja [3].

2. OPĆI DIO

2.1. Onečišćenje vode

Budući da je voda osnovna tvar za život, pitanje onečišćenja vode je od velike važnosti. Voda je središnja točka života na Zemlji te je jedna od primarnih sastavnica ljudskog tijela (oko 70%). Najmanja promjena u biološkim, fizikalnim ili kemijskim svojstvima vode naziva se onečišćenje vode.

Onečišćenje vode može biti:

- Površinsko
- Podzemno

Izvori onečišćenja površinskih voda mogu se podijeliti na dva izvora:

- Točkasti
- Raspršeni

Onečišćujuće tvari koje se ispuštaju u okoliš kroz za to oblikovane ispuste u postrojenjima, industrijskim pogonima, građevinama, tehnološkim procesima, uređajima, spadaju pod točkaste izvore onečišćenja.
Onečišćenje iz raspršenih izvora rezultat je male količine onečišćenja prikupljenih iz velikog prostora, što se odnosi na difuzno onečišćenje koje dolazi s više mjesta odjednom. Kada onečišćivači prisutni na tlu dospiju pod zemlju, tada je riječ o onečišćenju podzemnih voda.
Iako voda pokriva gotovo ¾ Zemljine površine, za ljudsku upotrebu dostupno je samo 0,002 % vode. Nedostatak pitke vode postalo je prijeko pitanje i zahtijeva hitnu svjetsku pozornost. Procjenjuje se da će se 2025. godine oko 2 milijarde ljudi suočit s nedostatkom pitke vode, a otprilike polovica svjetske populacije živjet će u područjima koja neće imati dovoljne količine pitke vode da bi opskrbila populaciju. Stoga očuvanje vodenih resursa postaje ključno, jer se većina zemalja suočava ili će se u bliskoj budućnosti suočiti s nedostatkom pitke vode.
Na svjetskim razmjerima, onečišćenje okoliša i nedostatak dovoljno čistih izvora energije, privukli su pozornost znanstvenika da razviju ekološki prihvatljiv zeleni kemijski pristup za različite materijale i procese. Otpadne vode prikazane na slici 1 iz različitih industrija privlače pozornost te su od velike važnosti za ekosustav Zemlje. Otpad iz industrijskih procesa sastoji se od organskih onečišćivača, koji su uglavnom otrovni za različite mikroorganizme, vodeni život i ljudska bića. Razne kemikalije poput azo-boja, herbicida i pesticida nalaze se u rijekama i jezerima i smatraju se štetnima, a neke od njih su kemikalije koje remete endokrini sustav.
Prisutnost farmaceutskih proizvoda i proizvoda za osobnu njegu u vodenom okolišu također je štetna. Oni u vodu i tlo dospijevaju preko otpadnih voda iz bolnice, komunalnih kanalizacija, preko ispiranja odlagališta otpada, poljoprivrednih površina te drugih izvora.
Do danas se koristi nekoliko konvencionalnih metoda za pročišćavanje otpadnih voda iz različitih industrija, poput fotodegradacije, adsorpcije, filtracije, koagulacije, biološkog tretmana itd. Međutim, neke od ovih tehnika nisu potpuno učinkovite i/ili izvedive zbog stabilnosti molekula onečišćujućih tvari. Napredni oksidacijski procesi (AOP) razgrađuju takve vrste molekula i smanjuju opterećenje organskih onečišćivača u otpadnim vodama te bi se u budućnosti trebalo posvetiti više pažnje ovoj metodi pročišćavanja otpadnih voda [4].



Slika 1. Ispuštanje industrijskih otpadnih voda u vodotoke [5]

2.1.1 Organski onečišćivači

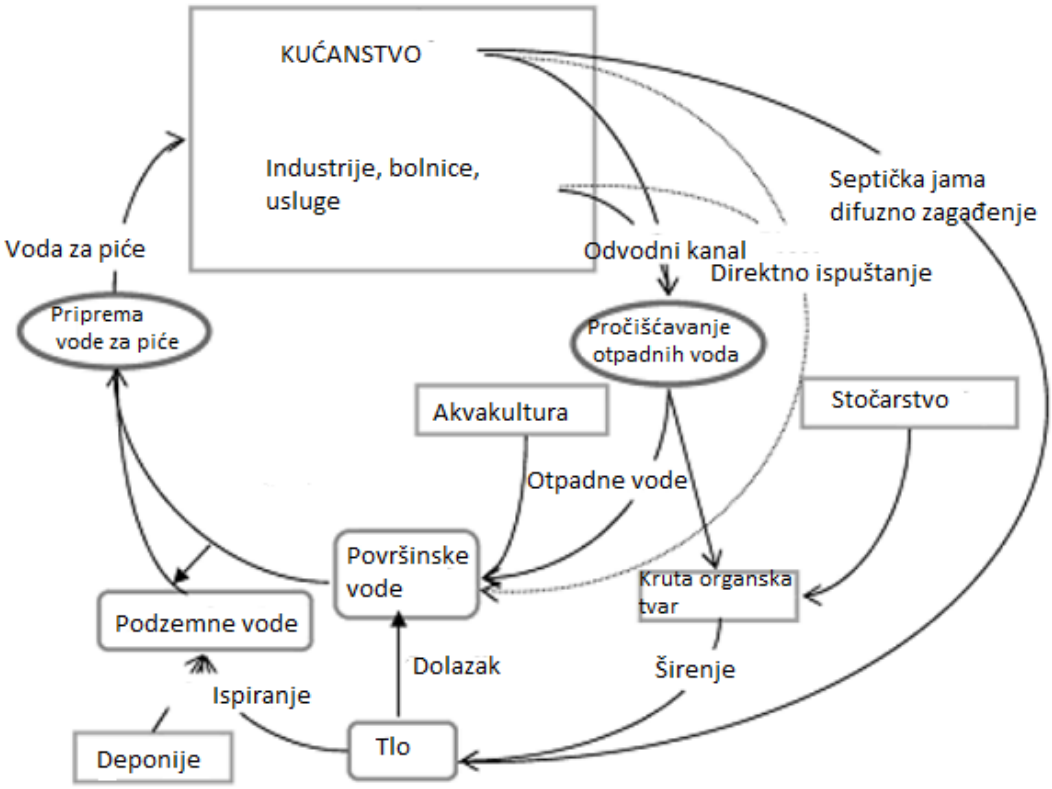
Organsko onečišćenja nastaje kada se velika količina organskih spojeva, koji djeluju kao supstrat za mikroorganizme ispuštaju u vodotoke. Tijekom postupka razgradnje otopljeni kisik u vodi može se potrošiti većom brzinom nego što se može otopiti u vodi što uzrokuje trošenje kisika i ima ozbiljne posljedice za živi vodeni svijet. Organske otpadne vode često sadrže velike količine suspendiranih krutih tvari koje smanjuju ulazak svjetlosti potrebne fotosintetskim organizmima što negativno utječe na prisutno biljnog i životinjskog svijeta u vodi. Organske onečišćujuće tvari sastoje se od bjelančevina, ugljikohidrata, masti i nukleinskih kiselina u mnoštvu kombinacija. Neobrađena kanalizacijska voda je 99,9 % voda, a 0,1 % su krutine, 70 % je organskog podrijetla (65 % bjelančevina, 25 % ugljikohidrata, 10 % masti).

Organske onečišćujuće tvari potječu iz otpadnih voda nastalih u domaćinstvu , industrijskih otpadnih voda i poljoprivrednog otpada. Otpadne vode iz kanalizacija najveći su izvor organskih tvari koji se ispuštaju u rijeke. U Engleskoj i Walesu postoji gotovo 9000 ispuštanja koja ispuštaju pročišćene kanalizacijske otpadne vode u rijeke i kanale i još nekoliko stotina koji ispuštaju nepročišćene kanalizacijske otpadne vode u donje tokove rijeka ili putem dugih ispusta u otvoreno more. Pretpostavlja se, iako je to vjerojatno pogrešno, da more ima gotovo neograničeni kapacitet za pročišćavanje biorazgradivih tvari.

Kada organsko onečišćenje dospije u rijeku, ono se postupno uklanja djelovanjem mikroorganizama u vodi, čija je uloga da pročišćavaju vodu. Ovo samopročišćavanje zahtijeva dovoljne koncentracije kisika i uključuje razgradnju složenih organskih molekula na jednostavne molekule. Povećanim ispuštanjem organskih tvari u vodotoke, smanjuje se količina kisika, što dovodi do nestanka mikroorganizama i u konačnici do onečišćenja vode, zbog nemogućnosti samopročišćavanja [6].

2.2. Farmaceutici

Farmaceutici za ljude i životinje, kao i njihovi srodni metaboliti, nakon upotrebe završavaju u vodenom okolišu. Zbog nedovoljne istraženosti od strane ekologa, farmaceutici pripadaju skupini novih onečišćivača. Malo se zna o učincima i riziku koje predstavljaju za vodene organizme prilikom dugotrajne izloženosti niskim koncentracijama lijekova.
Prilikom istraživanja, krajem 90-te i početkom 2000-te godine u mnogim svjetskim zemljama su nađeni farmaceutici u rijekama i otpadnim vodama. Danas se po procjenama proizvodi oko 100 000 t farmaceutika svake godine.
Svaki se farmaceutik sastoji od aktivne tvari pomiješane s nizom pomoćnih tvari kako bi se omogućilo rukovanje i doziranje s lijekom. Gledano s ekološkog stajališta, aktivne tvari su od posebnog interesa. Većina studija o farmaceuticima u vodenom sustavu odnosi se na njihovu analizu, pojavu i način uklanjanja u otpadnim vodama i uređajima za pročišćavanje otpadnih voda. Kako je većina organskih mikroonečišćivača antropogenog podrijetla, oni se kontinuirano ispuštaju u otpadne vode ili izravno u okoliš. Istraživanja su pokazala da se farmaceutici mogu otkriti u nepročišćenim te u biološki pročišćenim komunalnim otpadnim vodama, površinskim vodama, a vrlo malo i u vodi za piće. Ova otkrića pokrenula su niz istraga o prisutnosti ljudskih i veterinarskih farmaceutika u okolišu, kao i mogućih rizika koje ova prisutnost može predstavljati ljudima i okolišu. Precizna procjena njihovog utjecaja na okoliš je teška jer postoji mnoštvo ulaznih izvora u okoliš bez dostupnih evidentnih kvantativnih podataka o relativnoj raspodjeli farmaceutika iz svih izvora (slika 2).

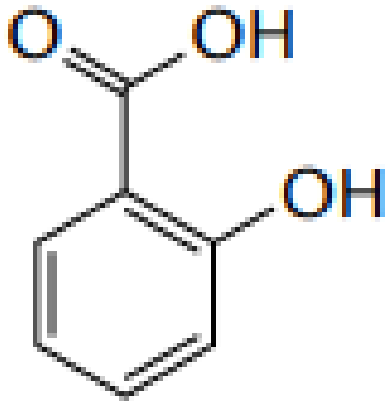


Slika 2. Podrijetlo i tok farmaceutika [7]

Farmaceutici se široko koriste za zdravlje ljudi i životinja. Te su tvari dizajnirane da budu biološki aktivne i da izazivaju vrlo specifične učinke. Farmaceutici i njihovi metaboliti izlučuju se fekalijama i urinom te tako završavaju u vodenom okolišu, bilo ispuštanjem nakon prelaska kroz postrojenje za pročišćavanje otpadnih voda, bilo otjecanjem s površine, ispiranjem kroz tlo ili odvodnjom u površinske vode nakon ispiranja stajskog gnojiva s tla. Tokovi farmaceutika, veterinarskih lijekova i dodataka hrani za životinje u površinske vode složeniji su od dolaska ljudskih lijekova u površinske vode. Nepravilno odlaganje neiskorištenih ili neupotrebljivih lijekova koji se izravno bacaju u zahode ili završavaju na odlagalištu otpada te farmaceutski ostaci izliveni tijekom nezgode u proizvodnje, smatraju se drugom značajnom točkom potencijalne kontaminacije farmaceutika. Najznačajniji put dolaska u prirodu je prilikom prethodno spomenutog pročišćavanja otpadnih voda jer veliki udio lijekova prolazi kroz ljudsko tijelo te završava u otpadnim vodama.
Farmaceutici su potencijalno sveprisutne onečišćujuće tvari jer se mogu naći u bilo kojem okolišu u kojem živi čovjek. Još uvijek postoji malo dokaza da su prisutni u okolišu u dovoljnoj količini da nanose značajnu štetu, iako se očekuje da će njihova uporaba rasti porastom dobi stanovništva. Sve je veća vjerojatnost da će se farmaceutici i njihovi metaboliti naći u vodama u blizini ljudske djelatnosti pa su stoga potrebna daljnja istraživanja vezana za ovu vrstu onečišćenja [7].

2.2.1. Salicilna kiselina

Salicilna kiselina (slika 3.) ili orto-hidroksbenzojeva kiselina ($C_6H_4(OH)COOH$) osnovna je supstanca salicilata i pripada skupini nesteroidnih protuupalnih lijekova. Slobodna salicilna kiselina prirodno se pojavljuje u biljkama u manjim količinama. U biljkama salicilna kiselina ima ulogu tijekom biljne obrane te ima važnu ulogu u regulaciji različitih fizioloških procesa poput klijanja, rasta, fotosinteze, cvjetanja i dr. na koje ima direktan ili indirektan učinak.
U humanoj medicini prvenstvenu primjenu ima za proizvodnju aspirina. Zbog karboksilirane fenolne baze, salicilna kiselina je jaki antiseptik koji se koristi za suzbijanje raznih bolesti [8].



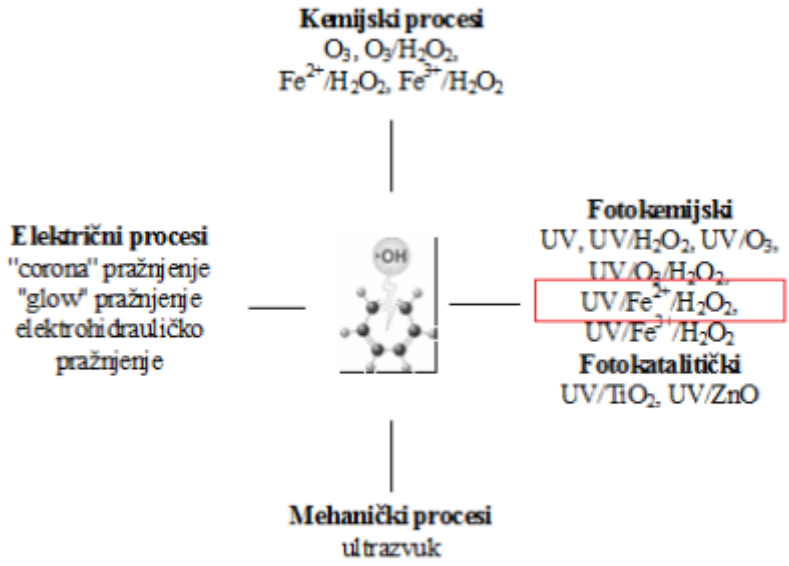
Slika 3. Kemijska struktura salicilne kiseline [8]

Salicilna kiselina bezbojne je boje ili se može pojaviti u obliku bijelih kristala. Sintetski oblik je bijele boje, ali kada je pripravljena pomoću prirodnog metil salicilata može biti lagano

rozog ili žutog obojenja. Osim spomenute farmaceutske industrije, svoju primjenu nalazi i u kozmetičkim proizvodima. Prilikom proizvodnje ili nepravilnim odlaganjem, salicilna kiselina može završiti u okolišu te imati negativne posljedice po okoliš zbog svoje slabe topljivosti. Primjenom fotokatalize moguće je djelomično ili potpuno mineralizirati salicilnu kiselinu. Tijekom postupka razgrađuje se na nekoliko međuprodukata poput katehola, rezorcinola, galne kiseline, beznojeve kiseline sve dok se potpuno ne mineralizira te dobije ugljikov dioksid i voda [9].

2.3.Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (*eng. Advanced Oxidation Processes-AOP-s*) su procesi u kojima nastaju vrlo reaktivni hidroksilni radikali (·OH), različitim reakcijskim sustavima bez utjecaja energije ili uz utjecaj određene energije poput kemijske, električne, mehaničke ili energije zračenja pa se AOP-i mogu podijeliti na kemijske, fotokemijske i fotokatalitičke, mehaničke i električne procese (slika 4). Nastali hidroksilni radikali imaju visok oksidacijski potencijal i u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature mogu brzo oksidirati većinu složenih organskih spojeva. Naprednim oksidacijskim procesima razgrađuju se organski onečišćivači (lijekovi, pesticidi, aromatski spojevi) u manje toksične spojeve. Najveća prednost AOP-a u odnosu na tradicionalne metode obrade otpadnih voda je ta da tijekom procesa ne nastaje sekundarni otpad [10].



Slika 4. Shematski prikaz naprednih oksidacijskih procesa i njegovih kombinacija [9]

Područje primjene AOP-a je široko i obuhvaća:

- Industrijske otpadne vode
- Komunalne otpadne vode
- Podzemne vode
- Hlapljivi organski spojevi
- Površinske vode
- Bazeni
- Dezinfekcija
- Ultračiste vode

Najčešće korišteni AOP-i su Fenton proces, oksidacija ozonom, oksidacija vodikovim peroksidom, UV zračenje [10].

2.3.1. Fentov proces

Fenton proces je najpoznatiji AOP čiji proces čini fentonov reagens koji je oksidativna mješavina vodikovog peroksida i Fe^{2+} soli kao katalizatora. Ovaj proces zbog svoje učinkovitosti pri obradi toksičnih voda koristi se u tekstilnim industrijama, industrijama boje i lakova, pesticida, farmaceutskim industrijama itd. Fentonovom reakcijom željezo (II) katalizira raspad vodikovog peroksida pri čemu nastaju hidroksilni radikali [11]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + OH^- \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+}HO_2\cdot + H^+ \quad (2)$$

$$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow OH^- + Fe^{3+} \quad (3)$$

$$H_2O_2 + HO\cdot \rightarrow HO_2\cdot + H_2O \quad (4)$$

$$Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2 \quad (5)$$

$$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad (6)$$

Hidroksilni radikali reagiraju s prisutnom organskom tvari:

$$HO\cdot + HR \rightarrow H_2O + R\cdot \quad (7)$$

$$ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot \quad (8)$$

$$ROO\cdot + Fe^{2+} \rightarrow ROO^- + Fe^{3+} \quad (9)$$

$$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow RO\cdot + Fe^{3+} + OH^- \quad (10)$$

$$ROOH + Fe^{3+} \rightarrow ROO\cdot + Fe^{2+} + H^+ \quad (11)$$

Koliko je Fenton proces učinkovit može se vidjeti po parametrima: pH, temperatura, vrijeme trajanja, omjer $Fe:H_2O_2$, koncentracija anorganskih aniona, vrsta liganda. Fenton proces je

vrlo efikasan te može degradirati onečišćivalo do spojeva poput CO_2, H_2O i anorganske soli [11].

Mehanizam Fenton procesa može se podijeliti na [11]:

- homogeni Fenton proces u kojem se koristi Fe(II) i Fe(III) soli uz vodikov peroksid u kiselom mediju uz prisustvo ili bez prisustva UV zračenja.
- heterogeni Fenton proces u kojem se koriste razni željezovi oksidi, ili materijali s udjelom željeza u svom sastavu uz vodikov peroksid s ili bez UV zračenja.

2.3.2. Ozonizacija

Ozon (O_3) se otapa u vodi, a zatim se i raspada pri čemu nastaje nekoliko različitih vrsta radikala, među njima i •OH radikali koji reagiraju s organskim spojevima.

$$O_3 + OH^- \rightarrow \bullet O_2^- + \bullet HO_2 \quad (12)$$

$$O_3 + \bullet HO_2 \rightarrow 2O_2 + \bullet OH \quad (13)$$

Ozon djeluje na kontaminante u otpadnim vodama kao jak oksidans koji je popraćen s vrlo visokim oksidacijskim potencijalom koji iznosi 2,07 V u kiselim otopinama na 25 °C te 1,24 V u alkalnim otopinama na istoj temperaturi. Raspadanje ozona u vodi može se ubrzati porastom pH-vrijednosti vode, a samim time povećava se i učinkovitost ozonizacije. Ciklus raspada ozona i nastanak ·OH radikala može se pokrenuti dodavanjem vodikova peroksida (H_2O_2) u proces ozonizacije, a još učinkovitije će biti ako se primjeni i UV zračenje. Dobivanje ·OH radikala može se postići i fotolizom vodene otopine tako da se u sustav ozonizacije doda aktivni ugljen, koji će ubrzati proces nastanka ·OH radikala [12].

2.3.3. Oksidacija vodikovim peroksidom

Vodikov peroksid je jako oksidacijsko sredstvo koje se može koristiti za uklanjanje nižih koncentracija prirodnih organskih tvari u otpadnoj vodi, dok za oksidaciju složenijih spojeva nije toliko učinkovit. Njegova učinkovitost značajnije se povećava u kombinacijama s drugim reagensima ili izvorom UV zračenja. Izloženost vodik peroksida UV zračenjima valnih duljina manjih od 300 nm, dolazi do fotolize vodikovog peroksida i formiranja dva ·OH radikala po apsorbiranom fotonu.

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO \bullet \quad (14)$$

Vodikov peroksid u postupcima obrade voda ima mnoge prednosti u odnosu na ostale kemijske i fotokemijske postupke obrade. Tržišno je dostupan, termički stabilan, raspadanjem ne nastaju štetni produkti već samo voda i kisik, dobro topljiv u vodi, postoji mogućnost skladištenja, ne postoji problem prijenosa masa plinovima, zahtjeva minimalne kapitalne investicije, predstavlja jeftin izvor •OH radikala, te je proces korištenja jednostavan [13].

2.3.4. UV zračenje

UV zračenje koristi se u različitim kemijskim procesima gdje pod djelovanjem ultraljubičastih zraka nastaju slobodni radikali koji su jaki oksidansi te omogućuju visoku razgradnju onečišćavala. UV zračenje na organsku tvar u vodi djeluje na dva načina [10]:

- Izravnom fotolizom
- Neizravnom fotolizom

Ako se molekula (M) pobudi UV zračenjem, ona prelazi u pobuđeno stanje ($M^{\cdot}$) koje je stanje više energije. Razlika između dva stanja (osnovnog i pobuđenog) ovisi o apsorbiranoj energiji hν (*v* je frekvencija absorbiranog zračenja, h je Planckova konstanta). U pobuđenom stanju molekula se zadržava vrlo kratko te se nakon toga vraća u osnovno stanje, ili se razgrađuje dajući različite produkte. Mehanizam fotokemijskog procesa može se prikazati jednadžbama:

$$M + h\,v \overset{k_a}{\rightarrow} M^{\bullet} \qquad (15)$$

$$M^{\bullet} \overset{k_b}{\rightarrow} M \qquad (16)$$

$$M^{\bullet} \overset{k_c}{\rightarrow} \text{Produkti} \qquad (17)$$

Prvobitna namjena UV zračenja bila je za dezinfekciju, a danas se najčešće koristi za dezinfekciju vode u svrhu inaktivacije patogena. Za dezinfekciju i oksidaciju najčešće se upotrebljava UV-C zračenje, koje se najčešće provodi na valnoj duljini od 254 nm koja se postiže niskotlačnom živinom lampom. U tablici 1. prikazane su vrste zračenja te njihova valna duljina i energija [10].

Tablica 1. Vrste zračenja i pripadajuća duljina i energija [10]

Zračenje	Valna duljina, nm	Količina energije, kJ Einstein^{-1}
IC	>780	<155
VIS	780 – 400	155 – 300
UV-A	400 – 315	300 – 377
UV-B	315 – 280	377 – 425
UV-C	280 – 100	425 – 1198
VUV	200 – 100	598 – 1200

2.4. Fotokataliza

Fotokataliza je pojam koji datira gotovo 100 godina te predstavlja granu kemije koja se bavi kemijskim reakcijama koje se odvijaju u prisustvu svjetla i fotokatalizatora. Fotokataliza je proces pri kojem dolazi do promjene brzine reakcije ili njene aktivacije, sve uz prisutnost svjetla koje djeluje kao aktivator fizikalno-kemijskih procesa na površini katalizatora. Kada je katalizator izložen svjetlu, dolazi do aktivacije katalizatora te prijelaza elektrona iz valentne u

vodljivu vrpcu. Nakon prijelaza u vodljivu vrpcu u valentnoj ljusci nastaje šupljina (h^+). U tom procesu dolazi do razdvajanja naboja na čemu se temelji heterogena fotokataliza [14].
Dvije su vrste fotokatalize: homogena i heterogena. Heterogena fotokataliza je proučavanija zbog potencijalnog korištenja u okolišnim i energetskim procesima. Procesi heterogene fotokatalize prilikom korištenja fotokatalizatora i UV-zračenja dovode do gotovo potpune mineralizacije organskih onečišćenja gdje se dobivaju ekološki prihvatljivi produkti, bez da su se upotrijebile dodatne kemikalije. Upotrebom homogenih ili heterogenih katalizatora povećava se efikasnost nekih kemijskih spojeva. Homogena fotokataliza prakticira jednofazni sistem gdje je potrebno pripremiti otopinu sastavljenu od katalizatora i otopine. U homogene procese svrstavaju se reakcije ozona, vodikova peroksida ili fentove reakcije, a odvijanje svojih procesa mogu obavljati uz prisustvo ili bez prisustva UV i vidljivog zračenja. Heterogena fotokataliza za odvijanje svojih procesa mora imati izvor zračenja. Proces heterogene fotokatalize ima dvo ili višefazni sustav, a za poluvodiče koristi ZnO i TiO_2. Fotokatalizator se nanosi na čvrstu podlogu, a odvijanje reakcija dešava se na površni između fotokatalizatora i druge faze koja može biti u plinovitom ili kapljevitom stanju. U procesu heterogene fotokatalize nastaju šupljine koje prilikom djelovanja zračenja određene valne duljine dospijevaju na površinu poluvodiča. Fotokatalitička reakcija dosta ovisi o apsorpciji UV/ViS zračenja na površini katalizatora. Kolika će biti brzina reakcije ovisit će o intenzitetu zračenja, prilikom povećanja intenziteta zračenja, rasti će i brzina reakcije. Na mehanizam reakcije ne utječe vrsta zračenja, što znači da je samo valna duljina zračenja dovoljna za pobudu, tj. da kvantum energije zračenja hv bude veći od širine zabranjene zone Eg. Ako je širina zabranjene zone fotokatalizatora u rasponu od 2,8-3,2 eV, prikladna valna duljina (λ) u UV području je 300 do 390 nm. Kod kemijskih procesa gdje se koristi UV zračenje nastaju slobodni radikali koji oksidiraju onečišćujuće tvari. Pomoću UV zračenja pobude se molekule prilikom čega one prelaze u stanje više energije. U pobuđenom stanju molekule ostaju kraće vrijeme te se nakon toga vraćaju u početno stanje, ili se razgrađuju [15].

2.4.1. Heterogena fotokataliza

Heterogena fotokataliza upotrebljava UV / TiO_2 te je jedan od najčešćih fotokatalitičkih procesa, a temelji se na apsorpciji fotona s energijom većom od 3,2 eV (valna duljina manja od ~ 390 nm), što rezultira pokretanjem pobuđivanja povezanog s razdvajanjem naboja [16].
U naprednim tehnologijama koje se koriste za pročišćavanje voda, heterogena fotokataliza omogućava visoku učinkovitost u modificiranim fizikalno-kemijskim procesima. Danas je prepoznata kao nova tehnologija za pročišćavanje voda. Heterogena fotokataliza koristi se za mineralizaciju mnogih štetnih organskih vrsta, uglavnom kroz napredne oksidacijske procese (AOPs). U poluvodiču se uspostavlja razmak između vodljive vrpce i valentne vrpce. Energija kvantne svjetlosti je potrebna da nastane slobodni $e^-_{CB} - h^+_{VB}$ par koji će uzrokovati daljnje reakcije [17].
Jedna od njih je da može sudjelovati u prijenosu naboja na specije koje su adsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič kemijski neaktivan, a prijenos naboja na adsorbirane molekule je stalan, tada dolazi do egzotermnog procesa kojeg nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom. U heterogenoj fotokatalizi u prvom koraku na poluvodičima nastaju parovi elektron-šupljina unutar poluvodiča. Nakon ekscitacije elektron i šupljina reagiraju na nekoliko načina, a neki od njih su:

- Rekombinacija uz oslobađenje topline

- Rekombinacija unutar poluvodiča (slika 5 (e))
- Rekombinacija na površini poluvodiča (slika 5 (d))

Na površinu poluvodiča mogu migrirati fotoinducirani elektron ili šupljina. Elektron može na površini reducirati elektron-alceptore (kisik ili voda) (slika 5 (c)), dok šupljina prima elektron od oksidirajuće molekule donora (voda) (slika 5 (b)). Ako su molekule adsorbirane na površini poluvodiča, proces prijenosa elektrona će bit učinkovitiji, dok za elektrone i šupljine vjerojatnost i brzina prijenosa naboja ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks-potencijalu adsorbirane molekule. Hidroksilni radikali mogu nastati na dva osnovna načina, a to su reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini TiO_2 [18]:

$$h_{VB}^{+}(TiO_2) + H_2O\,(ads) \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}\,(ads) + H^{+} \qquad (18)$$

$$h_{VB}^{+}(TiO_2) + HO^{-}(ads) \rightarrow TiO_2 + HO^{\bullet}\,(ads) \qquad (19)$$

Kod prijenosa elektrona kao elektron-akceptor može djelovati molekularni kisik:

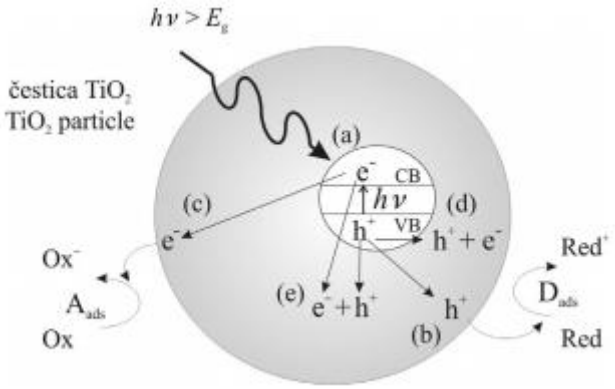
$$e^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{-} \qquad (20)$$

Superoksidi koji nastaju mogu biti uključeni u sljedeće reakcije:

$$O_2^{-} + H^{+} \rightarrow HO_2^{\bullet} \qquad (21)$$

$$H^{+} + O_2^{-} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (22)$$

Dodatni hidroksilni radikali mogu nastati fotolizom vodikova peroksida. Prilikom razgradnje organskih spojeva primarni oksidans je hidroksilni radikal, a kisik u velikoj koncentraciji sprječava rekombinaciju parova elektron-šupljina. Jedna od razvijenih tehnologija za uklanjanje organskih i anorganskih onečišćivača iz vode je TiO_2 fotokataliza, koja razgrađuje organske onečišćivače do konačnih produkata, vode i ugljikovog dioksida. Heterogena poluvodička fotokataliza najčešće upotrebljava TiO_2 kao materijal, međutim u fazi proučavanja su i drugi potencijalni materijali za korištenje [18].



Slika 5. Glavni procesi koji se odvijaju u čestici poluvodiča TiO_2 [18]

(a) nastajanje para elektron–šupljina,

(b) oksidacija adsorbirane molekule D,

(c) redukcija adsorbirane molekule A,

(d) rekombinacija na površini čestice,

(e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice.

2.4.2. Homogena fotokataliza

U homogenoj fotokatalizi, reaktanti i fotokatalizatori su u istoj fazi. Najčešće korišteni homogeni fotokatalizatori uključuju ozon i foto-Fentov sistem (Fe^{+} i Fe^{+} / H_2O_2).). Reaktivna vrsta je •OH koji se koristi za različite svrhe. Mehanizam proizvodnje hidroksilnih radikala pomoću ozona slijedi dva načina [19].

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(1D) \quad (23)$$

$$O(1D) + H_2O \rightarrow \bullet OH + \bullet OH \quad (24)$$

$$O(1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2 \quad (25)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow \bullet OH + \bullet OH \quad (26)$$

Slično tome, Fenton sustav stvara hidroksilne radikale sljedećim mehanizmom:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow HO \bullet + Fe^{3+} + OH^- \quad (27)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO \bullet 2 + H^+ \quad (28)$$

$$Fe^{2+} + HO \bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (29)$$

U postupcima foto-Fentonovog tipa treba uzeti u obzir dodatne izvore OH radikala putem fotolize H_2O_2 i redukcijom Fe^{3+} iona pod UV svjetlom.

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow HO \bullet + HO \bullet \quad (30)$$

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO \bullet + H^+ \quad (31)$$

Na učinkovitost Fenton procesa utječe nekoliko radnih parametara poput koncentracije vodikovog peroksida, pH te intenziteta UV zraka. Glavna prednost ovog postupka je mogućnost korištenja sunčeve svjetlosti sa osjetljivošću na svjetlost do 450 nm, čime se izbjegavaju visoki troškovi UV žarulja i električne energije. Te su reakcije dokazano efikasnije od ostalih fotokataliza, ali nedostaci postupka su potrebne niske pH vrijednosti, jer se željezo taloži pri višim pH vrijednostima, a činjenica je da se željezo mora ukloniti nakon postupka [20].

2.5. Titan(IV) oksid (TiO_2)

Titan je u literaturi najduže istraženi poluvodič, a i najviše obećava za fotokatalitičku razgradnju onečišćujućih tvari. Početni razvoj fotokatalize bio je usredotočen na fotoelektrokemijske i mikro fotoelektrične sustave za odvajanje vode na vodik i kisik, koristeći TiO_2 kao anodu i Pt kao katodu. Anatasna faza TiO_2 je najkorišteniji materijal u fotokatalitičkoj detoksikaciji vode, a postoje i dvije druge kristolografske faze, rutilna i brukitna. Gustoća anatase nešto je manja od gustoće rutila ($5{,}16 \times 10^{14}$ nasuprot $5{,}20 \times 10^{14}$ po cm^2), a širina zabranjene zone je nešto šira (3,2 eV nasuprot 3,0 eV). Ove strukturne razlike

dovode do različitih elektronskih struktura pojaseva, koje se odnose na duljinu veze jedinične ćelije. Na primjer, u fazi anatas, Ti-Ti odstojanja su veća nego u rutilima, dok su Ti-O odstojanja kraća. Iako anatas ima najveću fotoaktivnost, komercijalni proizvod (Degussa P25) sadrži omjer anatas : rutil 80:20 i jedan je od najboljih TiO_2 fotokatalizatora koji koriste UV svjetlo.

Tijekom posljednja dva desetljeća, istraživanja su bila usmjerena na uporabu nanomaterijala. TiO_2 nanočestice (NP) pokazale su se odličnim potencijalom kao katalizatori za sanaciju vode i kao redoks aktivna sredstva zbog svoje veličine i velike površine te njihov oblik ovisi o elektronskim, optičkim i katalitičkim svojstvima. Mogu djelovati i kao katalizatori za oksidaciju i redukciju organskih i anorganskih onečišćenja. Istraživanja su pokazala da se dodatkom TiO_2 (slika 6) onečišćenoj vodi pod UV svjetlom smanjuje količina TOC-a (ukupnog organskog ugljika). Također, primjena TiO_2 nanočestica bila je učinkovita za razgradnju organskih spojeva (npr. PCB, benzena, furana, kloriranih alkana, dioksina itd.) te se pokazala uspješnom kod uklanjanja toksičnih metala ($Pt^{2+,}$ Ag^{+}, Au^{3+}, Rh^{3+} i $Cr^{6+)}$ u vodenim otopinama pod UV svjetlom. Primjena katalizatora na bazi TiO_2 pod UV svjetlom zasad se uglavnom fokusirala na uklanjanje fenolnih vrsta i boja. Većina studija usredotočena je na uklanjanje Cr (VI) i Ag^{+}. Ipak, zbog poteškoće u odvajanju TiO_2 nanočestica od otpadnih voda i radi poboljšanja fotokatalitičke učinkovitosti, proučavani su i drugi oblici nanorazličitih TiO_2, poput nanocijevi, nanosfera, nanovodika i nanoflowersa. Potvrđeno je da ti oblici omogućuju brži prijenos elektrona, manje interkristalnih kontakta i pomicanje pojasa prema 3,1 eV, što pogoduje fotokatalitičkoj učinkovitosti [21].



Slika 6. TiO_2 kao praškasti materijal [22]

2.5.1. TiO_2 reakcijski procesi

Četiri primarna procesa događaju se na površini TiO_2 kada su ozračeni UV svjetlom. Ovi procesi i njihova karakteristična vremena prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Primarni procesi i njihova karakteristična vremena [23]

Primarni proces	**Karakteristična vremena**
Generiranje nosača naboja $\boldsymbol{TiO_2 + hv \rightarrow h^+_{vb} + e^-_{cb}}$	Brzo (fs)
Vezanje nosača naboja $\boldsymbol{h^+_{vb} + Ti^{IV}OH \rightarrow \{> Ti^{IV}OH \cdot\}^+}$ $\boldsymbol{e^-_{cb} + Ti^{IV}OH \leftrightarrow \{> Ti^{III}OH\}}$ $\boldsymbol{e^-_{cb} + Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}}$	Brzo (10 ns) Plitka zamka (100 ps) Duboka zamka (10 ns)
Rekombinacija naboja $\boldsymbol{e^-_{cb} + \{> Ti^{IV}OH \cdot\}^+ \rightarrow > Ti^{IV}OH}$ $\boldsymbol{h^+_{vb} + \{> Ti^{III}OH\} \rightarrow Ti^{IV}OH}$	Sporo (100 ns) Brzo (10 ns)
Međufazni prijenos naboja $\boldsymbol{\{> Ti^{IV}OH \cdot\}^+ + Red \rightarrow > Ti^{IV}OH + Red^+}$ $\boldsymbol{e^-_{tr} + Ox \rightarrow Ti^{IV}OH + Ox^-}$	Sporo (100 ns) Jako sporo (ms)

Važni oksidansi nastali na površini TiO_2 uključuju elektronske šupljine ·OH radikale, $O_2^{\cdot -}$ i $O_2^{\cdot}$. Ovi oksidansu mogu oksidirati različite organske spojeve kroz različite mehanizme. Oksidacija metanola, na primjer, može se oksidirati ·OH radikalima (neizravna oksidacija) [23]:

$$CH_3OH + \cdot OH \rightarrow CH_2OH + H_2O \quad (32)$$

$$\cdot CH_2OH \rightarrow HCHO + H^+ + e^- \quad (33)$$

Oksidacija iz elektronskih rupa daje iste produkte reakcije:

$$CH_3OH + h^+ \rightarrow {}^+CH_3OH \rightarrow \cdot CH_2OH + H_2O \quad (34)$$

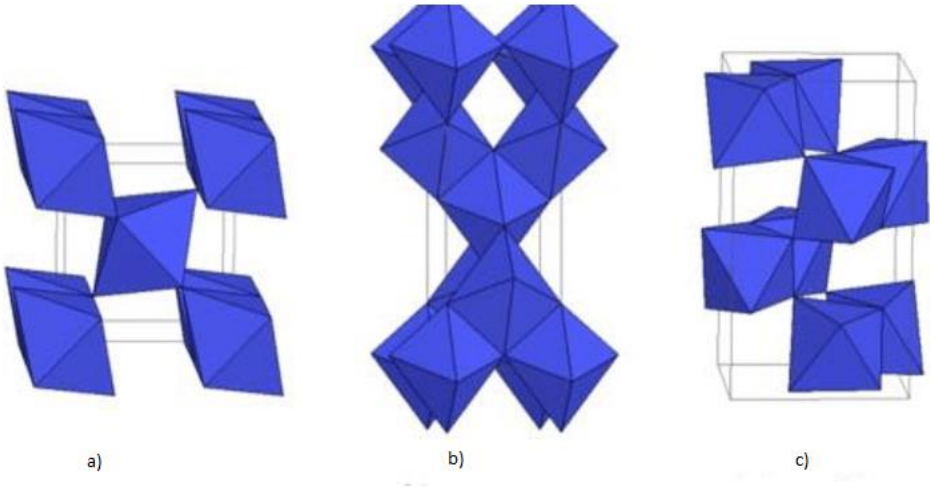
$$\cdot CH_2OH \rightarrow HCHO + H^+ + e^- \quad (35)$$

Vijek trajanja elektronske šupljine je kratak i taj je put učinkovit samo ako su elektroni donori i elektroni akceptori lako dostupni na površini katalizatora. U vodenom okruženju metanol nije dostupan u visokim koncentracijama na površini TiO_2, jer adsorpcijska ravnoteža više ide u prilog vodi. Stoga je vjerojatnije da će izravna oksidacija biti dominantna. Mravlja kiselina s druge strane pokazuje jaku interakciju s TiO_2 i vjerojatnije je da će uslijediti izravnom oksidacijom [23].

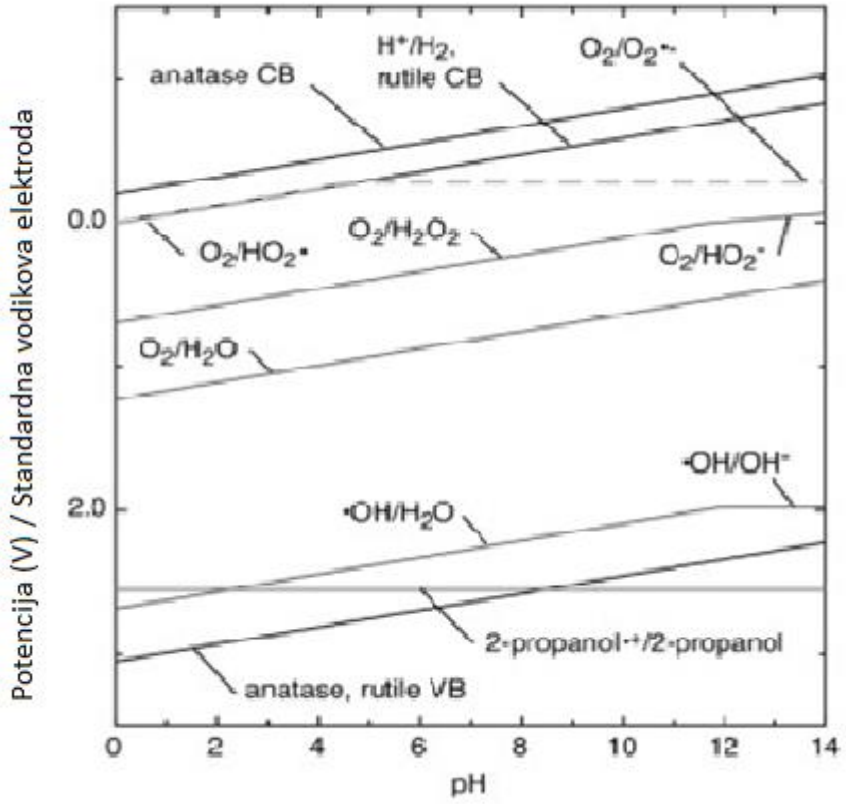
2.5.2. Kristalne strukture TiO_2

TiO_2 kristalne strukture mogu se razlikovati u tri oblika: anatas, rutil i brukit te su prikazani na slici 7. Anatasne i rutilne strukture najčešće su korištene u praktičnom radu jer je brukit rjeđi i teži za pripremu. Anatas je dominantniji pri manjim veličinama čestica (<11 nm), ili nižim temperaturama sinteriranja (<600 °C). Rutil je dominantniji pri većim veličinama čestica (> 35 nm) ili višim temperaturama sinteriranja (> 600 °C). Iako rutil ima nižu zabranjenu zonu (anatas: 3,2 eV, rutil: 3,0 eV), anatas pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost u oksidaciji organskih onečišćujućih tvari. Točan razlog boljeg fotokatalitčkog djelovanja anatase nije

dokumentiran, ali može se naći objašnjenje u energiji anatasnog provođenja (E_{cb}). Slika 8 prikazuje anatas (E_{cb}) koji je 0,2 V negativniji od rutil (E_{cb}), što omogućava povoljnije smanjenje O_2 na O_2^- u širokom pH rasponu [23].



Slika 7. Kristalna struktura TiO_2: a) Rutil, b) Anatas, c) Brukit [23]



Slika 8. TiO_2 energijski pojasevi i odgovarajuće potencijalne razlike redoks reakcija koje se javljaju na površini TiO_2 kao funkcija pH [23]

Pretvaranje iz anatase u rutil može se dogoditi, ali je pri sobnoj temperaturi to vrlo sporo. Na višim temperaturama, stopa pretvorbe je veća i pod utjecajem različitih čimbenika. Rešetke i površinski nedostaci djeluju kao mjesta nukleacije i povećavaju brzinu pretvorbe u rutil. Kako je rutil kompaktnija struktura u usporedbi s anatasom, zauzimajući oko 8 % manje volumena, slobodna mjesta u strukturi također ubrzavaju proces. Kritična veličina jezgre rutilnih čestica mnogo je veća od anatase, ali čestice anatase se mogu sinterirati zajedno da bi postigle ovu veličinu. Nakupljanje čestica anatase može se spriječiti primjenom odgovarajućih tehnika, raspršivanjem po nosaču ili dodavanjem određenih spojeva. Nakon postizanja kritične veličine jezgre započinje vidljiva pretvorba u rutil pri temperaturama od 400 °C [23].

2.6. Fotokatalitička svojstva TiO_2

Titan(IV) oksid (TiO_2) naširoko se koristi kao fotokatalizator, zbog kemijske stabilnosti, relativno niske toksičnost i pristupačne cijene ili jednostavne i zbog toga što je vrlo jak oksidans prilikom izloženosti UV zračenju. Fotoni s energijom većom od 3,2 eV stvaraju visoko reaktivne površinski pobuđene elektrone i rupe koje su odgovorne za naknadnu oksidaciju organskih onečišćivala, stvaranjem hidroksilnih i superoksidnih radikala ili izravnom oksidacijom s fotogeneriranim rupama. Fotokatalitički aktivni TiO_2 praškasti materijali mogu se lako sinterirati sol-gel metodom, pri čemu se materijali s različitim svojstvima mogu dobiti promjenom uvjeta sinteze. Ova tehnika pripreme uključuje uporabu metalnog alkoksida kao prekursora, koji je otopljen u alkoholu. Alkoksid se hidrolizira i tada dolazi do kondenzacije polimernih lanaca. Dobiveni gel se ostavi da se osuši na sobnim ili u određenim uvjetima stvarajući kserogel, odnosno aerogel. Daljnja kalcinacija pomaže eliminiranju preostalog otapala i pri različitim temperaturama kalcinacije mogu se postići različite kristalne faze. Vrlo homogeni materijali dobiven su postupkom sinteze sol-gela, a dodatna prednost je mogućnost uključivanja drugih faza u TiO_2 matricu. Komercijalni TiO_2 koji se najviše koristi u fotokatalitičkim primjenama je TiO_2 P25 (Evonik Degussa Corporation) koji se sastoji od mješavine anatasnih i rutilnih kristalnih faza u omjeru mase 4: 1 plus određene količine amorfnog TiO_2. Fotoefikasnost određenog materijala ne prepisuje se samo sastavu kristalne faze. Tanki slojevi od amorfnog TiO_2 također su se pokazali fotokatalitički aktivnim. Ostale karakteristike poput veličine čestica također su relevantne u katalitičkim svojstvima. Industrijska primjena fotokatalitičkih procesa pokretanih sunčevom energijom ovisi o tome koliko učinkovito fotokatalizatori mogu koristiti sunčevu svjetlost. Glavni izazov na ovom polju je povećanje spektralne osjetljivosti fotokatalizatora na vidljivu svjetlost, što je najveći udio spektra sunčevog zračenja. Zbog karakteristične propusne energije čistog TiO_2 koja iznosi 3,2 eV, elektronski prijelazi potrebni za stvaranje $e^-/\ h^+$ parova mogu se promovirati samo ako je ovaj materijal ozračen UV zrakom visoke energije. UV područje elektromagnetskog spektra pokriva valne duljine od 100 do 400 nm i podijeljeno je u tri pojasa: UV-C (100-280 nm), UV-B (280-315 nm) i UV-A (315-400 nm). UV zračenje je samo mali dio cjelokupne svjetlosti na Zemljinoj površini, koja se uglavnom sastoji od UV-A s malom UV-B komponentom i bez UV-C, jer dok sunčeva svjetlost prolazi kroz atmosferu, cijelo UV-C zračenje i oko 90 % UV-B zračenja apsorbira ozon, vodena para, kisik i ugljični dioksid. Za vidljivo zračenje ne postoji suglasnost oko ograničenja njegovog raspona. Neki znanstveni izvori ograničavaju ga na od 380 do 760 nm, a drugi od 400 do 760 nm. Blizu UV zračenja odnose se valne duljine od 300 do 400 nm. Raspon zračenja bliskog UV-u do vidljivog zračenja (300-760 nm) obično se koristi u fotokatalitičkim studijima za

simulaciju solarne fotokatalize. Zaključno, prirodna zabranjena zona čistog TiO_2 predstavlja nedostatak u fotokatalitičkim primjenama koje se pokreću sunčevim svjetlom. Razvoj katalizatora temeljenih na TiO_2 s ukupno užim pojasevima koji omogućuju upotrebu dužih valnih duljina za pokretanje reakcije, trenutno je u istraživanju s ciljem mogućeg smanjenja operativnih troškova boljim iskorištavanjem sunčeve svjetlosti [24].

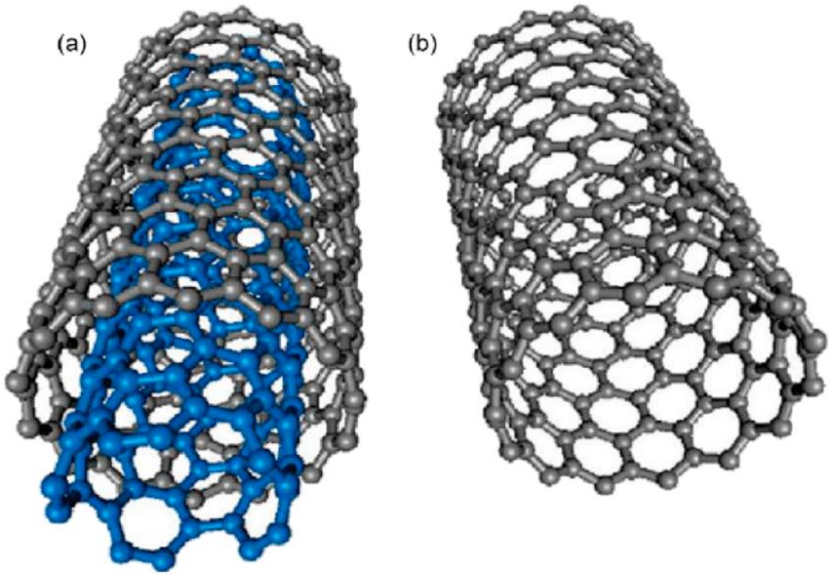
2.6.1. Titan(IV) oksid P25

Degussa (Evonik) P25, aeroksid TiO_2 P25, je sitna čestica čistog titanijevog dioksida (TiO_2) s velikom specifičnom površinom i izraženom agregatnom i aglomeratnom strukturom,a dobiva se plamenom hidrolizom. To je titanijev fotokatalizator koji se široko koristi zbog relativno velike primjene u mnogim fotokatalitičkim reakcijskim sustavima. Nije lako naći fotokatalizator koji će pokazati veće djelovanje od onoga što pokazuje P25, stoga je P25 korišten općenito kao standardni fotokatalizator titana. Od 1990 godine, reakcije TiO_2 P25 zabilježene su u više od 1000 radova. Poznato je da se P25 sastoji od anatasnih i rutilnih kristala, pri čemu je navedeni omjer tipično 70:30 ili 80:20 u korist anatasa, ali točan kristalni sastav se vjerojatno ne zna zbog nedostatka metodologije za određivanje kristalnog sadržaja u uzorcima čestica veličine nanometra [25].
Zbog visoke čistoće, velike specifične površine i jedinstvene kombinacije anatasne i rutilne kristalne strukture, proizvod je pogodan za mnoge katalitičke i fotokatalitičke primjene. Njegova struktura također ga čini prikladnim za primjenu kao učinkovitog UV filtera [26].

2.7. Ugljične nanocijevi (CNT)

Ugljične nanocijevi su strukture koje privlače poseban interes zbog svojih jedinstvenih svojstava, poput visoke mehaničke otpornosti i izuzetne toplinske stabilnosti u uvjetima oksidacijske atmosfere. Idealni CNT-ovi izrađen su od jedne (SWCNT) ili više (MWCNTs) grafenskih ploča s heksagonalnm prikazom sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma (slika 9). Ovisno o načinu namotavanja slojeva grafena, CNT-ovi imaju metalna ili polu-vodljiva svojstva. CNT-i su se široko koristili u općim katalitičkim primjenama, a brojna istraživanja su usmjerena na njihovu upotrebu kao potporni materijal u katalizi, u reakcijama hidrogeniranja, razgradnji ugljikovodika ili razvoju elektrokatalizatora gorivih ćelija. Pregledano je nekoliko drugih primjena koje obuhvaćaju širok raspon potencijalnih produkata, od vodljivih kompozita visoke čvrstoće i elektroda od litij-ionskih baterija do akumuliranja energije te senzora. Na nekoliko svojstava, koji su proučavani za idealne CNT-ove, ovisi se uglavnom o njihovom promjeru i kiralnosti, a također jako utječe prisutnost oštećenja kao što su pentagoni, heptagoni, praznine ili vrsta primjese. Potencijalne primjene za poboljšavanje svojstva ispitane su uvođenjem nedostataka i modifikacijom površine CNT-a. Ovisno o potrebnoj primjeni CNT-a, kemijski spojevi poput alkalnih metala, salenskih komplekasa, amina, mogu se vezati na površinu CNT-a te formirati polianilne kompozite. Formirani polianilni kompoziti sadrže zlatne nanočestice te osjetljivo određuju nitrate i skupine koje sadrže sumpor, radi poboljšavanja katalitičke učinkovitosti CNT-a za oksidaciju organskih onečišćivača.
Unatoč tome, budući da se CNT-ovi smatraju gotovo inertnim supstratima, prethodno se podvrgavaju oksidacijskim tretmanima i ovisno o uvjetima i korištenim oksidansima mogu se dobiti modifikacije površine. Unatoč značajnom napretku u pročišćavanju CNT-a,

kontrolirana funkcionalizacija njihove hidrofobne i kemijski inertne površine ostaje glavni izazov za praktično korištenje CNT-a.
Da bi se postiglo učinkovito međudjelovanje između TiO_2 i CNT-a, potrebna je modifikacija površinske ugljične faze. To se obično postiže kemijskom obradom, često korištenjem dušične kiseline (HNO_3), što rezultira uvođenjem karboksilne i fenolne funkconalne skupine, za koje se vjeruje da sudjeluju u kovalentnom vezanju TiO_2. Oksidacija u tekućoj fazi s HNO_3 najčešći je postupak za pročišćavanje CNT-ova selektivnom uklanjanjem nečistoća amorfnog ugljika, zaostalih metala katalizatora, kao predobrada za dobivanje CNT-a s homogenom površinom [24].



Slika 9. a) MWCNT nanocijevi, b) SWCNT nanocijevi [27]

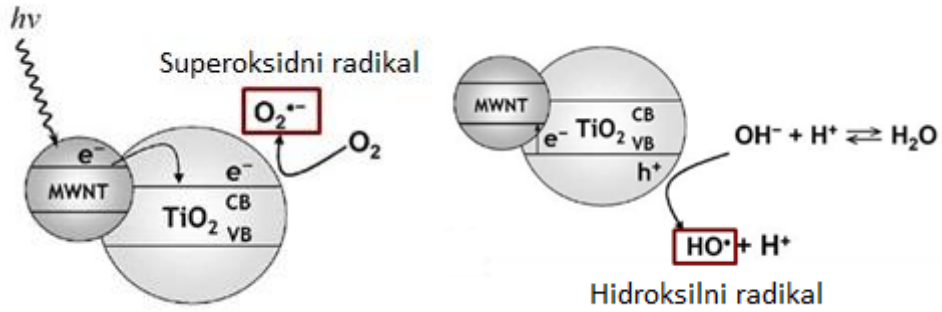
2.7.1. Višeslojene ugljične nanocijevi MWCNT

MWCNT se sastoje od više ugljikovih nanocijevi smještenih jedna u drugoj. Broj nanocijevi koje se nalaze unutar MWCNT-a može varirati od samo 3 do preko 20 nanocijevi. Istodobno promjer unutarnje i vanjske nanocijevi može varirat- od 2 nm za unutarnju cijev do preko 50 nm za vanjski zid. Baš kao i jednoslojne nanocijevi, višeslojne također pokazuju iznimna električna, toplinska i mehanička svojstva. No, zbog povećanog broja slojeva, veća je vjerojatnost pojave oštećenja u usporedbi s jednoslojnim nanocjevima, što može utjecati na njihovu učinkovitost. Vanjski slojevi MWCNT-a mogu se modificirati funkcionalnim skupinama kao što su hidroksidi, karbonske kiseline ili amidi kako bi se poboljšala svojstva. MWCNT se mogu proizvesti u velikim količinama i lakše se pročišćavaju u usporedbi s jednoslojnim i dvoslojnim nanocijevima. To čini njihove proizvodne troškove znatno nižima. Primjena MWCNT-a uglavnom je usmjerena na njihovu upotrebu u kompozitima gdje se mogu koristiti kao aditivi, bilo da poboljšavaju mehanička svojstva materijala, ili poboljšavaju električna svojstva materijala [28].
Kompoziti TiO_2-MWCNT privukli su veliku pozornost zbog izvanrednih električnih, mehaničkih i toplinskih svojstava MWCNT-a te zbog obećavajućih primjena TiO_2-MWCNT kompozita u procesu pročišćavanja vode, radi njihove velike sposobnosti provođenja elektrona i adsorpcije hidrofobnih organskih onečišćivača, koje same TiO_2 nanočestice teško adsorbiraju [29].

Prethodna istraživanja pokazala su da se fotokatalitička aktivnost TiO_2 može poboljšati stvaranjem kompozita s MWCNT. MWCNT su sposobni zadržati elektrone prenesene iz TiO_2 i stabilizirati odvajanje naboja te naposljetku ometati rekombinaciju elektronskih parova. To se može objasniti njihovim djelovanjem kao stimulatora koji pojačava ubrizgavanje foto-pobuđenih elektrona iz TiO_2 i raspada elektrona što dovodi do razdvajanja parova elektron-rupa. Uz to MWCNT djeluje kao dispergirajući sloj kako bi smanjio nakupinu nanočestica TiO_2 [30].

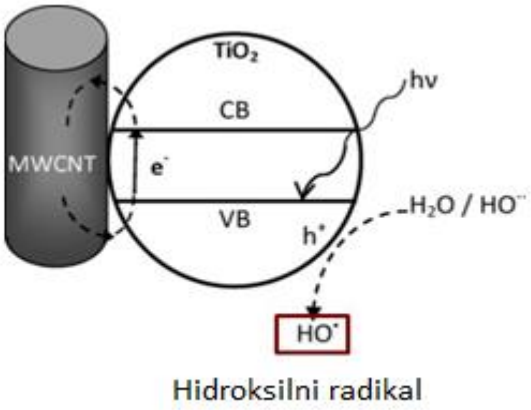
2.7.2. Kompoziti TiO_2 / CNT

Za kompozite koji se temelje na TiO_2 i CNT javlja se pojačan fotokatalitički odgovor pod utjecajem UV i vidljivog svjetla za oksidacijsku razgradnju mnogih različitih organskih onečišćivača. Zahvaljujući svojoj električnoj vodljivosti, CNT-ovi mogu poboljšati e-difuziju, smanjiti e^-/h^+ rekombinaciju i djelovati kao fotosenzibilatori i sredstva za raspršivanje TiO_2 čestica. TiO_2/CNT kombinacija koristi prednosti CNT-a da apsorbiraju vidljivu svjetlost što pokreće reakcijski mehanizam te dovodi do stvaranja reaktivnih vrsta oksidansa. Apsorpcija svjetlosti raste s količinom CNT-a u odgovarajućem kompozitu.
Dva mehanizma za koje se vjeruje da djeluju u osjetljivoj fotoreakciji s TiO_2 / CNT kompozitima djelomično su prikazani na slici 10 i slici 11. Na slikama nisu prikazane sve uključene reakcije, ali ilustriraju stvaranje superoksidnih i hidroksilnih sredstava za oksidaciju [24].



a) b)

Slika 10. CNT-i koji djeluju kao fotosenzibilizatori u kompozitnom katalizatoru [24]:
a) nakon apsorpcije fotona, elektron se ubrizgava u vodljivi pojas (CB) poluvodiča TiO_2;
b) elektron se vraća natrag u CNT te stvara rupu u valentnom pojasu (VB) poluvodiča TiO_2 i smanjuje nastale rupe adsorbiranim OH^-



Slika 11. Pojednostavljeni prikaz interakcije između TiO_2 i CNT i način na koji se HO• mogu formirati nakon generiranja e^- / h^+ para [24]

Mehanizam prikazan na slici 10 i nastavljen u reakcijama 36-40 započinje apsorpcijom vidljive svjetlosti od strane CNT-a, pri čemu se uzbuđeni elektroni prenose u CB od TiO_2. Ako je difuzija parova e^- / h^+ na površini fotokatalizatora učinkovitija od rekombinacije e^- / h^+, a molekularni kisik kojeg u reakcijskom mediju ima jako puno, smanjit će se pobuđenim e^- na površini TiO_2 da nastane superoksidni radikal.
S druge strane, elektroni na VB TiO_2 mogu migrirati na površinu CNT-a stvarajući pozitivne rupe, koje će oksidirat hidroksidne anione u hidroksilne radikale. Organske molekule (OM) tada će se razgraditi napadom radikala. Glavni koraci prikazan su jednadžbama [24]:

$$TiO_2/CNT \xrightarrow{h\nu} TiO_2/CNT\ (e^-_{CB} + h^+_{VB}) \quad (36)$$

$$TiO_2/CNT\ (e^-_{CB} + h^+_{VB}) \rightarrow TiO_2\ (e^-_{CB}) /\ CNT\ (h^+_{VB}) \quad (37)$$

$$TiO_2\ (e^-_{CB}) + (O_2)_{ads} \rightarrow TiO_2 + (O_2^{\cdot -}) \quad (38)$$

$$TiO_2(h^+_{VB}) + (OH^-)_{ads} \rightarrow TiO_2 + (HO^{\cdot})_{ads} \quad (39)$$

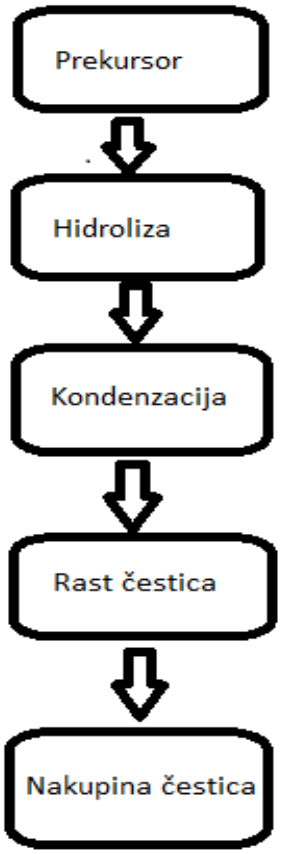
$$(HO^{\cdot})_{ads} + OM \rightarrow intermediates \rightarrow CO_2 + (H_2O)_{ads} \quad (40)$$

S druge strane ako ozračena svjetlost ima dovoljno energije da je TiO_2 apsorbira, električni prijelazi će se pojačati i pobuđeni elektron migrirat će u CB generirajući h^+ u VB. Stvaranje hidroksilnih radikala može se dogoditi ili smanjenjem h^+ putem adsorbirane vode ili OH^- oksidacijom. Na isti način, tako formirana oksidirajuća sredstva pokrenuti će fotorazgradnju organskih onečišćujućih tvari pomoću sekvencijalnih redoks reakcija.
Ovi se kompoziti obično koriste u obliku praha, što je vrlo čest postupak u usporedbi sa sustavima koji implementiraju imobilizirane katalizatore, zbog velike količine katalizatora po volumenu reaktora, minimizirajući ograničenja prijenosa mase. Upotreba katalizatora raspršenog u vodi u industrijskim razmjerima zahtijeva konačno odvajanje katalizatora što dovodi do dodatnih troškova i isključuje mogućnost reakcije u kontinuiranom načinu rada. Kako bi uklonili taj nedostatak, razvijen su tanki slojevi koji djeluju u odgovarajućim foto-reaktorima. U ovom je trenutku od velike važnosti razvoj kompozitnih filmova TiO_2 / CNT s bliskom interakcijom između poluvodiča i ugljikove faze, za postizanje visokih prinosa odvajanja naboja i osiguravanja učinkovite izmjene nosača naboja pri foto-pobuđivanju s

gotovo UV do vidljivog zračenja. Krajnji cilj je razvoj učinkovitih katalizatora za primjenu na solarni pogon u industrijskim razmjerima. Duboko znanje o interfaznoj interakciji TiO_2 / CNT od velikog je značaja i malo je proučeno. U većini slučajeva fotokatalitička učinkovitost procjenjuje se na temelju empirijskih promatranja, a ne na dobro utvrđenim znanstvenim argumentima [24].

2.8. Sol-gel metoda

Sol-gel metoda omogućuje proizvodnju različitih materijala s novim, unaprijed definiranim svojstvima uz relativno niske troškove postupka. Postupak sol-gel sastoji se od kemijske transformacije tekuće otopine prvo u stanje gela, a naknadnom obradom prelazi se u čvrsti oksidni materijal. Prednosti ovog postupka su jednolična nanostruktura i visoka čistoća [31]. Koraci sol-gel metode prikazani su na slici 12.



Slika 12. Koraci sol-gel metode [31]

Sol-gel metoda uključuje nekoliko faza:

- Stvaranje bistre koloidne otopine hidrolizom
- Djelomična kondenzacija molekularnih prekursora
- Kondenzacija čestica otapala u trodimenzionalnu (3D) mrežu koja proizvodi gel-materijal
- Starenje

- Sušenje

Sol je koloidna stabilna suspenzija krutih čestica u kontinuiranom tekućem mediju. Gel je čvrst materijal sličan želeu koji može imati raspon svojstava od mekih i slabih do tvrdih i žilavih. Gelovi su definirani kao bitno razrijeđen umreženi sustav, koji ne pokazuje protok u stabilnom stanju [32].
Početna komponenta (prekursor) u sol-gel metodi za pripravu koloida sastoji se od metala ili metalnog elementa koji je okružen raznim ligandima. Metalni alkoksidi su dobri prekursori koji lako reagiraju s vodom (hidroliza) [33]:

$$\mathrm{M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO - M(OR)_3 + ROH} \qquad (41)$$

Hidroliza se odvija do kraja, a ako je alkoksid djelomično hidroliziran onda može stati. U kondenzacijskom reakciji, zajedno mogu dalje reagirati dvije djelomično hidrolizrane molekule. U kondenzaciji oslobađa se mala molekula alkohola ili vode prema reakciji:

$$\mathrm{(OR)_3M - OH + (OR)_3M - OH \rightarrow (OR)_3M - O - M(OR)_3 + H_2O} \qquad (42)$$

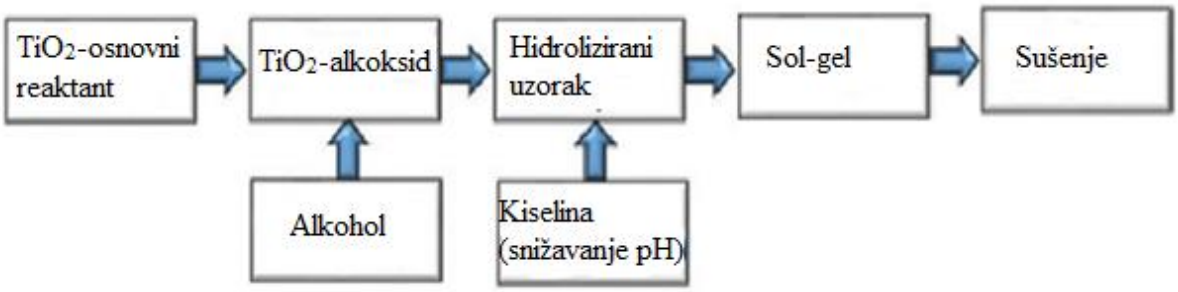
$$\mathrm{(OR)_3M - OH + (OR)_3M - OH \rightarrow (OR)_3M - O - M(OR)_3 + ROH} \qquad (43)$$

Kondenzacija se može nastaviti te pritom mogu nastati veće molekule. To se naziva reakcijom polimerizacije, gdje nastaje polimer, koji je velika molekula sastavljena od stotinjak i više jedinica koje se nazivaju monomeri. Ako monomer prilikom polimerizacije tvori više od dvije veze, molekule koje mogu nastati nemaju ograničenja u veličini. Kada se molekula proteže kroz cijeli sustav tj. dosegne svoju makroskopsku dimenziju, tada se kaže da je tvar gel. Stanje gela se postiže kada se formira zadnja veza koja upotpunjuje makromolekulu. U stanju gela ne prestaje stvaranje veza, gel nastavlja starenje te se grana daljnjim stvaranjem M-O-M veza [33].

2.8.1. TiO_2 sol-gel metoda

Sol-gel metoda je tehnika za poboljšavanje fizikalno-kemijskih i elektrokemijskih svojstava TiO_2 nanokristala. Ova tehnika pruža jednostavan postupak sinteze nanočestica na sobnoj temperaturi pod atmosferskim tlakom te ne zahtijeva složeno postavljanje. TiO_2 sol-gel metoda prikazana je na slici 13. Blagodati dobivene pripremom TiO_2 sol-gel metodom kao što su čistoća, homogenost i fleksibilnost rasta TiO_2, mogu se učinkovito kontrolirati hidrolizom i kondenzacijom titanovog alkosida u vodenom mediju. Talozi dobiveni sol-gel metodom amorfne su prirode, što zahtijeva daljnju toplinsku obradu kako bi se izazvala kristalizacija. Na temelju literature, sol-gel metoda modificirana je upotrebom različitih tehnika poput kalciniranja, ultrazvučne, hidrotermalne ili surfaktantne tehnike, kako bi se dobila bolja svojstva sintetiziranog praha. U normalnoj obradi sol-gel postupkom neophodni su geliranje i kalcinacija. Ako temperatura kalciniranja za kristalizaciju nije dovoljno visoka, neke organske molekule ostat će u gelu, što dovodi do nepotpune kristalizacije titana. Međutim, kalciniranje na visokoj temperaturi uzrokuje visoku brzinu agregacije i / ili faznu transformaciju [34].
Hidrotermalna sinteza omogućuje jednostavan način za pripremu dobro kristalnog i fazno čistog oksida. Metoda sol-gela potpomognuta hidrotermalnom tehnikom povećava broj

hidroksilnih skupina (OH^-) na površini fotokatalizatora i zahtijeva nižu temperaturu kalcinacije. Pripravljeni TiO_2 ovom metodom ima visoku toplinsku stabilnost, dobru kristalnu fazu, male veličine čestica te veliku površinu, što je korisno za poboljšavanje fotokatalitičke aktivnosti. Sol-gel metoda obično se temelji na formiranju anorganskog polimera hidrolizom i kondezacijom metalnog prekursora poput titanovog alkoksida do oksopolimera, koji se pretvaraju u metalni alkoksid u vodenim otopinama ili organskim otapalima. Brojni parametri mogu utjecati na postupak hdrolize, poput omjera vode, alkoksida, pH i otapala. Voda igra značajnu ulogu tijekom postupka hidrolize kako bi se utvrdio reakcijski mehanizam, broj aktivnih mjesta na površini fotokatalizatora te fizikalna svojstva fotokatalizatora tijekom fotokatalitičke reakcije [34].
Brojni parametri mogu utjecati na postupak hidrolize, poput omjera vode i alkoksida, pH i otapala. Voda igra značajnu ulogu tijekom postupka hidrolize kako bi se utvrdio reakcijski mehanizam, broj aktivnih mjesta na površini fotokatalizatora i fizikalna svojstva fotokatalizatora tijekom fotokatalitičke reakcije [34].



Slika 13. TiO_2 sol-gel metoda [34]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U eksperimentalnom dijelu korišteni su sljedeći materijali:
- Titanijev dioksid (TiO_2) (Aeroxide® P25, Evonik, Njemačka)
- Destilirana voda
- Etanol (Kemika, Hrvatska)
- Octena kiselina (Kemika, Hrvatska)
- Tetraetoksisilan (TEOS, VWR Cemical, SAD)
- Ugljične nanocijevi MWCNT (eng. *Multiwalled carbon nanotubes*)
- Staklene mrežice (CM 300/300, ρ= 610 g/m^2)

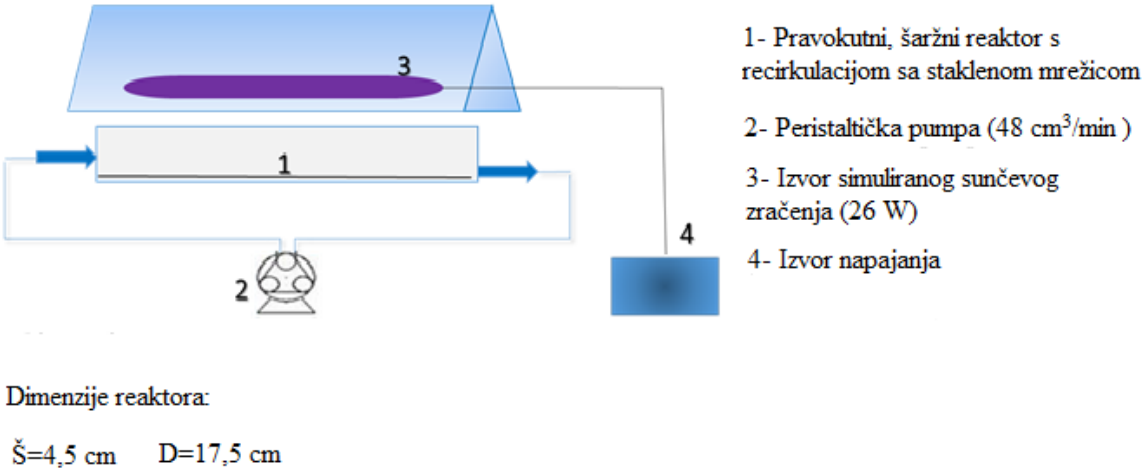
3.2. Metoda pripreme i nanošenja fotokatalizatora

Imobilizirani sloj se dobiva nanošenjem TiO_2 i MWCNT na mrežicu od staklenih vlakana sol-gel metodom. Mrežice su prethodno izrezane na dimenziju reaktora te su izvagane. Pripremljena suspenzija dobila se miješanjem na miješalici TiO_2 i MWCNT u omjeru 10:1 s destiliranom vodom i etanolom. Omjer vode i etanola je 1:1 te se TiO_2 i MWCNT iz suspenzije nanosi na staklenu mrežicu. Istim postupkom pripreme se mrežice i s TiO_2 fotokatalizatorom samo bez dodatka MWCNT. Dodavanjem octene kiseline uz miješanje postavljena je pH vrijednost suspenzije na pH 1,5-2. Kada se postigla ciljana pH vrijednost, nastavilo se miješanje suspenzije u trajanju od 15 minuta. Nakon toga pomoću ultrazvučne kupelji provedena je homogenizacija suspenzije u periodu od 3 minute (snaga 120 W, frenkvencija 40 kHz). Slijedi dodavanje tetraetoksisilana u suspenziju te daljnje miješanje magnetskom miješalicom u vremenskom periodu od 60 minuta i temperaturi od 50 °C. U pripremljenu suspenziju uranjane su staklene mrežice koje su zatim sušene u sušioniku na 70 °C u periodu od 30 minuta. Taj postupak uranjanja i sušenja ponovljen je 4 puta. Pripremljeni uzorci ostavljeni su 7 dana na zraku. Nakon toga isprani su destiliranom vodom, osušeni te zatim izvagani da bi se dobila masa nanesenog sloja TiO_2 i TiO_2 / MWCNT. Čiste staklene mrežice i mrežice s TiO_2 i TiO_2 / MWCNT slojem, snimane su pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM, TESCAN VEGA 5136MM) koji je opremljen detektorom za energijsku disperzivnu rendgensku spektroskopiju (EDS) kako bi se ispitao kemijski sastav. Razgradnjom salicilne kiseline (SA, Kemika, Hrvatska) u pripremljenoj 0,2 mmol/dm^3 modalnoj otopini, ispitana su fotokatalitička svojstva katalizatora. Ispitan je utjecaj starenja fotokatalizatora na zraku i u vodi. Staklene mrežice s imobiliziranim slojem ostavljene su na zraku i potopljene u vodi te su ispitivana fotokatalitička svojstva tijekom vremena od 90 dana.

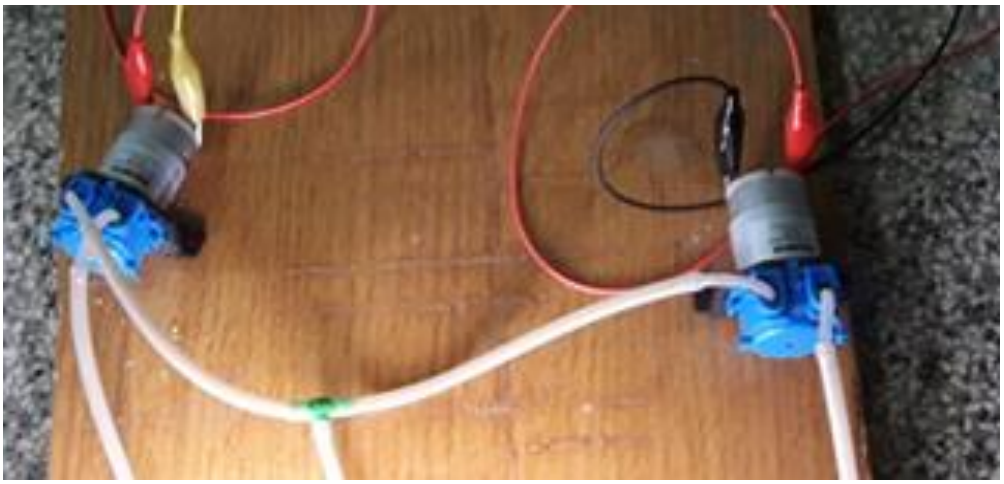
3.3. Reaktor za ispitivanje fotokatalitičkih svojstava

Fotokatalitička svojstva ispitivala su se u šaržnom pilot fotoreaktoru (slike 14 do 16), pravokutne dimenzije (4,5 x 17,5 cm), uz recirkulaciju reakcijske otopine pomoću peristaltičkih pumpi protoka 48 cm^3/min (slika 14). Simulirani izvor sunčeva zračenja (slika

17) (UV-B 2% / 26 W) postavljen je 7 cm iznad površine reakcijske otopine te je natkriven reflektiranom površinom napravljene od aluminij lima, da bi se reaktorski prostor ravnomjerno osvijetlio. Na dno reaktora postavi se staklena mrežica s imobiliziranim fotokatalizatorom te se doda modalna otopina salicilne kiseline 100 ml Prije početka postupka uzima se uzorak salicilne kiseline (2 ml) radi ispitivanja. Nakon toga reaktor se ostavlja u mraku 30 minuta nakon čega se ponovno uzima uzorak. Poslije faze u mraku, uključuje se simulirani izvor sunčeva zračenja te se uzorci uzimaju svakih 15, 30, 60, 90 i 120 minuta.



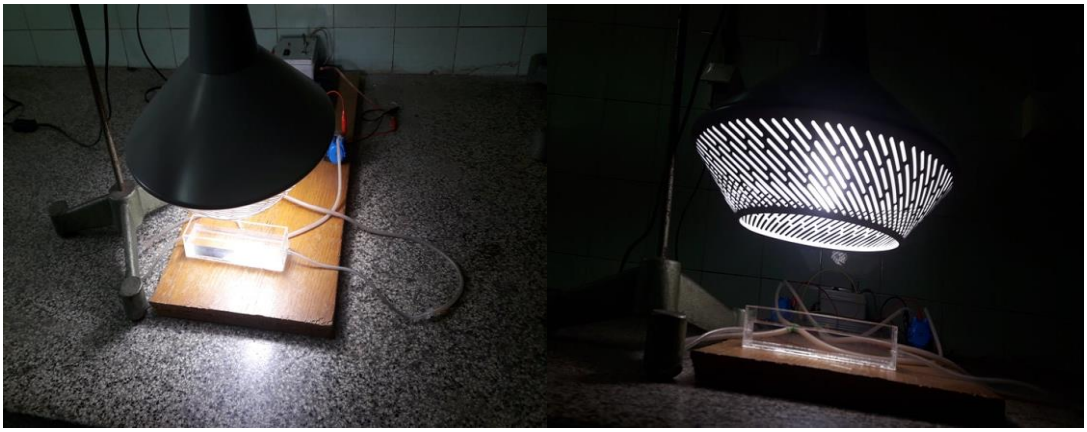
Slika 14. Reaktor za fotokatalizu



Slika 15. Peristaltičke pumpe



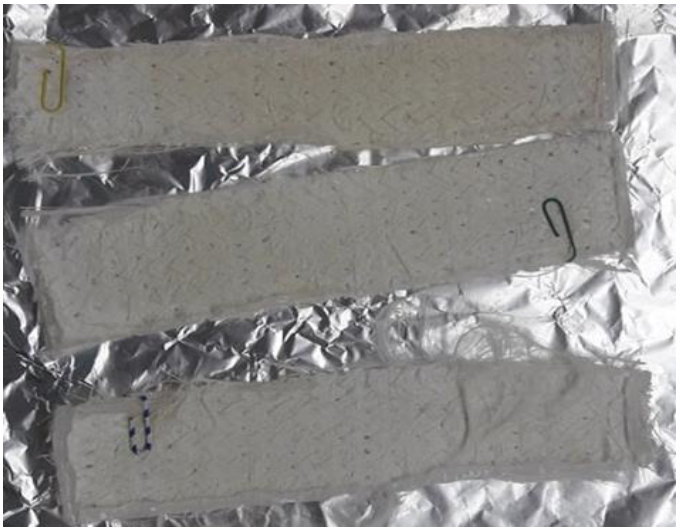
Slika 16. Reaktor za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti



Slika 17. Simulirani izvor sunčeva zračenja

3.4. Utjecaj starenja na fotokatalizator

Na slici 18 prikazane su mrežice s imobiliziranim slojem TiO_2, a na slici 19 prikazane su staklene mrežice nakon nanošenja kompozita TiO_2 s 10 % MWCNT u odnosu na masu TiO_2.



Slika 18. Staklene mrežice s TiO_2 slojem



Slika 19. Staklene mrežice s 10 % ugljikovih nanocijevi

3.5. Ispitivanje fotokatalitičkih svojstava razgradnjom salicilne kiseline

Ispitivanje razgradnje salicilne kiseline radilo se na UV/VIS spektrofotometru Perkin Elmer LAMBDA 35, 200-700 nm (slika 20) uz brzinu snimanja od 480 nm/min.



Slika 20. Prikaz UV / VIS spektrofotometra

3.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (Tescan VEGA) dobiven je uvid u mikrostrukturu čiste staklene mrežice i mrežice na kojoj je imobiliziran TiO_2 i TiO_2 / MWCNT. Čiste staklene mrežice i mrežice s imobiliziranim slojem su naparene Au/Pd slojem te su snimane pod povećanjem od 1000 puta, EDS analiza je rađena pri naponu od

20 kV i udaljenosti od 20 mm (slika 21).



Slika 21. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

3.7. Ispitivanje starenje fotokatalizatora

Pripremljenim fotokatalizatorima TiO_2 i TiO_2 / MWCNT ispitana su početna fotokatalitička svojstva te su ostavljeni na zraku i u vodi (slika 22) kako bi se tijekom vremena mogla pratiti njihova fotokatalitička svojstva.



a)



b)

Slika 22. Simulacija starenja pripremljenih fotokatalizatora; a) starenje u vodi, b) starenje na zraku

4. REZULTATI I RASPRAVA

U dolje prikazanim tablicama prikazane su mase praznih mrežica i mrežica s imobiliziranim slojem fotokatalizatora na početku i na kraju eksperimenta. U tablicama 3 i 4 prikazane su početne mase mrežica i mase s imobiliziranim slojem TiO_2 dok su u tablicama 5 i 6 prikazane mase praznih mrežica i mrežica s fotokatalizatorom TiO_2 / MWCNT.

Tablica 3. Početne mase mrežica i TiO_2 sloja

TiO_2, početak eksperimenta			
Medij	m (čiste mrežice), g	m (mrežice + TiO_2), g	m (sloja), g
Voda	6,8542	7,1283	0,2741
Voda	5,6875	5,9564	0,2689
Voda	5,7528	5,9986	0,2458
Zrak	7,2008	7,4947	0,2939
Zrak	4,5339	4,7438	0,2099
Zrak	5,2807	5,5279	0,2472

Tablica 4. Mase mrežica i TiO_2 sloja nakon starenja

TiO_2, kraj eksperimenta			
Medij	m (čiste mrežice), g	m (mrežice + TiO_2), g	m (sloja), g
Voda	6,8542	6,9911	0,1375
Voda	5,6875	5,9418	0,2543
Voda	5,7528	5,9765	0,2237
Zrak	7,2008	7,4943	0,2935
Zrak	4,5339	4,7435	0,2096
Zrak	5,2807	5,5275	0,2468

Usporedbom masa imobiliziranih slojeva (tablica 3 i 4) vidimo da se masa TiO_2 sloja tijekom starenja u vodi smanjila, a rezultat toga je sitno otpadanje slojeva TiO_2 tijekom izloženosti vodi, na slici 23 vide se sitne čestice TiO_2 koje se zaostale u čaši nakon vađenja mrežica sa fotokatalizatorom. Masa TiO_2 sloja na zraku je neznatno pala, uzrok tomu mogu biti različiti faktori poput pogreške pri vaganju, vlažnosti zraka.



Slika 23. Otpadanje TiO_2 sloja u vodi tijekom starenja

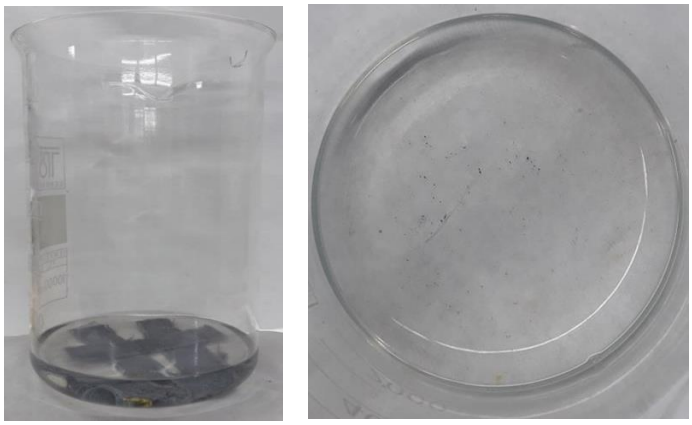
Tablica 5. Početne mase mrežica i TiO_2 / MWCNT sloja

TiO_2 / MWCNT, početak ekperimenta			
Medij	m (čiste mrežice), g	m (mrežice + TiO_2 / MWCNT), g	m (sloja), g
Voda	6,8418	7,2222	0,3804
Voda	6,1079	6,3967	0,2888
Voda	6,1210	6,4158	0,2948
Zrak	6,4051	6,7966	0,3915
Zrak	6,5822	6,8692	0,2870
Zrak	6,6201	6,9319	0,3118

Tablica 6. Mase mrežica i TiO_2 / MWCNT sloja nakon starenja

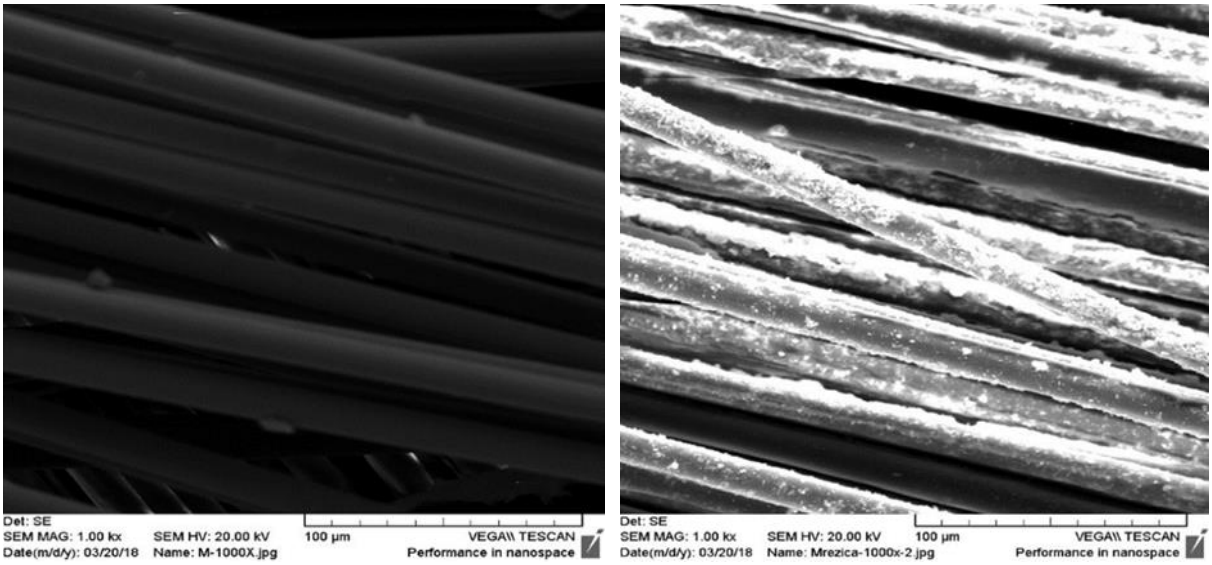
TiO_2 / MWCNT, kraj ekperimenta			
Medij	m (čiste mrežice), g	m (mrežice + TiO_2 / MWCNT), g	m (sloja), g
Voda	6,8418	7,1008	0,2590
Voda	6,1079	6,2964	0,1885
Voda	6,1210	6,3080	0,1870
Zrak	6,4051	6,7959	0,3908
Zrak	6,5822	6,8689	0,2867
Zrak	6,6201	6,9315	0,3114

Kao i u prethodnom slučaju s TiO_2 slojem, masa sloja TiO_2 / MWCNT također se smanjuje zbog gubitka fotokatalizatora u vodi (slika 24), dok su na zraku zabilježeni neznatni gubici.



Slika 24. Otpadanje TiO_2 / MWCNT sloja u vodi tijekom starenja

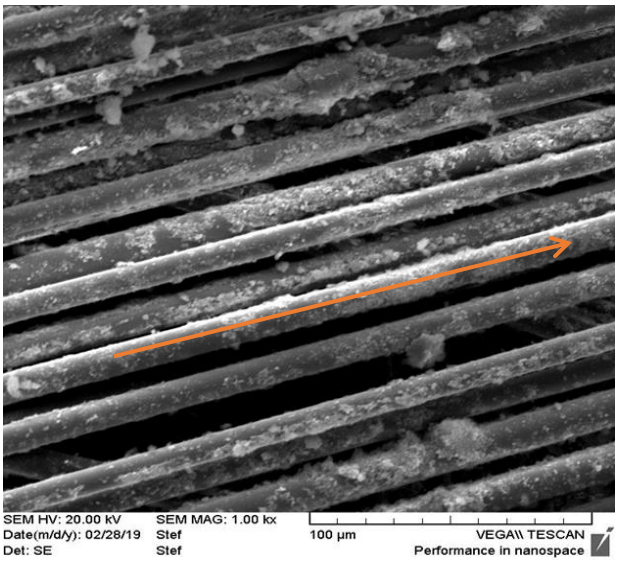
Prema rezultatima skenirajuće elektronske mikroskopije na slici 25 pod a) prikazana je čista staklena mrežica, dok je pod b) prikazana staklena mrežica na koju se vezao TiO_2. Iz SEM rezultata možemo vidjeti da se TiO_2 pravilno vezao na staklenu mrežicu.



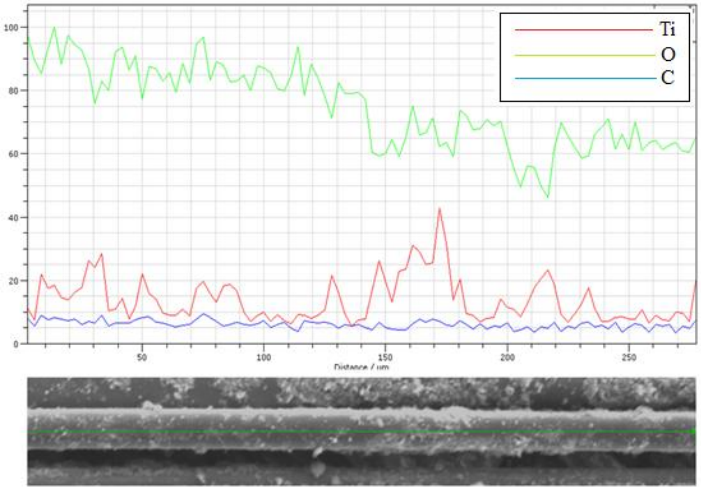
a) b)

Slika 25. a) SEM čiste mrežice, b) SEM TiO_2

Primjenom EDS analize utvrđena je prisutnost TiO_2 / MWCNT. Na slici 26 prikazani su rezultati SEM analize. EDS analiza je provedena na području označenom narančastom strelicom. Iz dobivenih rezultata vidi se prisutnost ugljika, što potvrđuje da je došlo do imobilizacije MWCNT-a na staklenu mrežicu. Na slici 27 prikazani su rezultati EDS analize iz koje možemo očitati prisutnost fotokatalizatora.

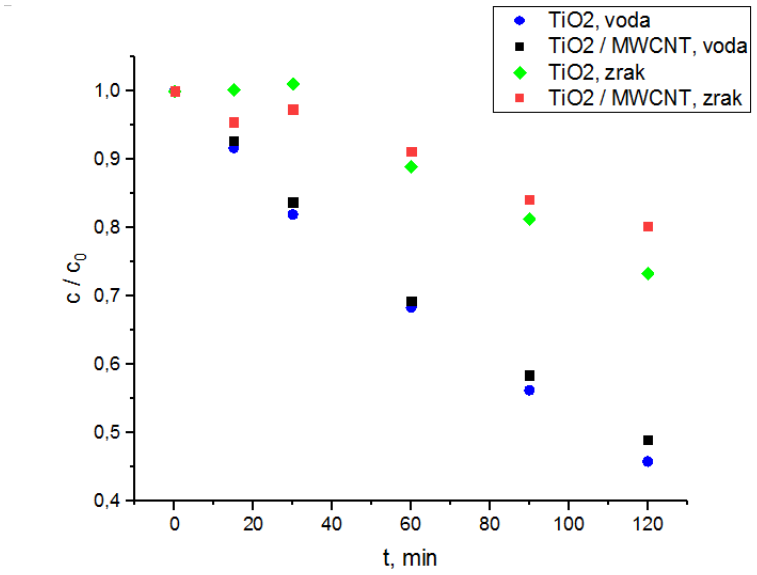


Slika 26. Područje provedene analize na TiO_2/MWCNT mrežici



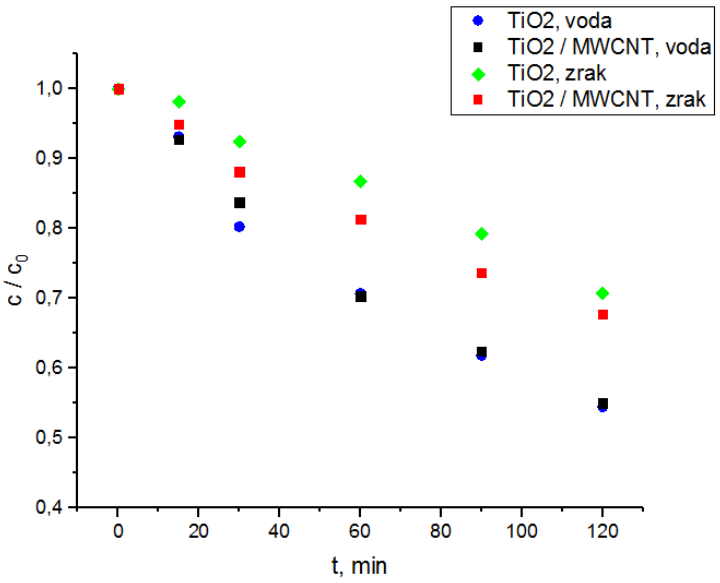
Slika 27. Rezultati EDS analize

Praćena je fotokatalitička aktivnost imobiliziranih fotokatalizatora tijekom vremena. Nakon imobilizacije provedena je fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline u šaržnom reaktoru. Na slici 28. prikazani su rezultati razgradnje salicilne kiseline pomoću pripremljenih fotokatalizatora koji su se pripremili za ispitivanja utjecaja starenja. Na grafu su prikazani rezultati ispitivanja fotokatalize pomoću fotokatalizatora TiO_2 i TiO_2 / MWCNT na zraku i u vodi.



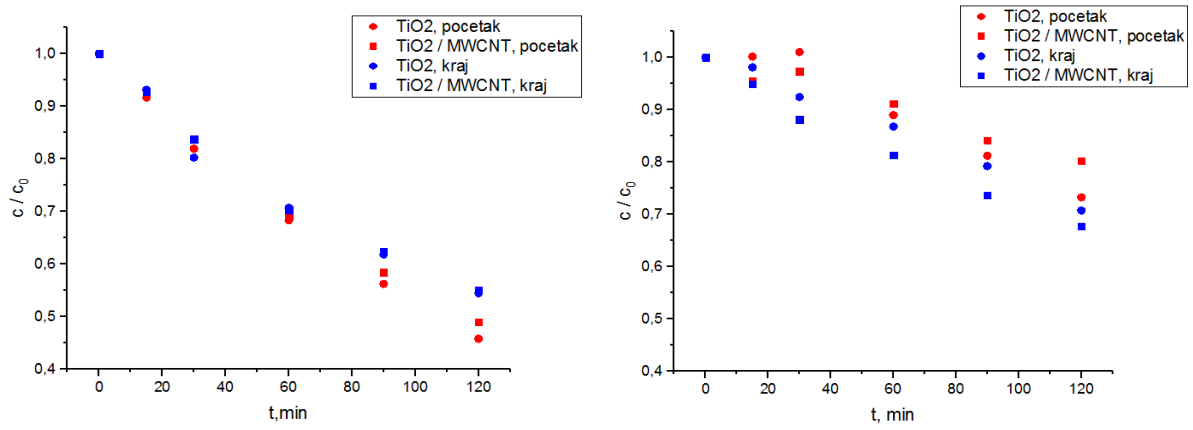
Slika 28. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti imobiliziranih fotokatalizatora, početak eksperimenta

Iz slike 28 vidljivo je da je najbolja razgradnja salicilne kiseline kod uporabe TiO_2 koji je pripremljen za starenje u vodi. Bolja fotokatalitička aktivnost TiO_2 mrežica pripremljenih za starenje u vodi u odnosu na TiO_2 mrežice pripremljene za starenje na zraku uzrokuju razlike u masi imobiliziranih slojeva, što je vidljivo i u tablici 3. Bolja fotokatalitička aktivnost TiO_2 pripremljenog za starenje u vodi od kompozita TiO_2 / MWCNT je moguće jer nije došlo do pravilnog raspršenog vezanja fotokatalizatora po staklenim vlaknima pa je i sama specifična površina manja što negativno utječe na fotokatalitičku aktivnost.
Na slici 29 prikazani su rezultati fotokatalize salicilne kiseline na kraju eksperimenta.



Slika 29. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti imobiliziranih fotokatalizatora, kraj eksperimenta

Na slici 29 vidljivo je da nakon starenja najbolju razgradnju salicilne kiseline ima fotokatalizator TiO_2 koji je stario u vodi. Nakon starenja u vodi, fotokatalizator TiO_2 / MWCNT ima slabija svojstva od TiO_2 fotokatalizatora. Na slici 30 a) prikazana je usporedba fotkatalitičkih svojstva na početku i na kraju eksperimenta kod fotokatalizatora koji su starili u vodi, gdje je vidljivo da je na kraju eksperimenta lošija razgradnja salicilne kiseline kao rezultat otpadanja imobiliziranih slojeva fotkatalizatora. Na slici 30 b) prikazana je usporedba fotokatalitičkih svojstva fotokatalizatora koji su starili na zraku na početku i na kraju eksperimenta. Iz slike je vidljivo da na kraju eksperimenta dolazi do poboljšanja fotokatalitičkih svojstva, a to svojstvo izrazito je vidljivo kod fotokatalizatora TiO_2 / MWCNT, razlog samog poboljšanja potrebno je dodatno istražiti.



a) b)

Slika 30. Usporedba fotokatalitičkih svojstava na početku i kraju eksperimenta; a)starenje u vodi, b) starenje na zrak

5. ZAKLJUČAK

U ovome radu uspješno je provedena imobilizacija TiO_2 i TiO_2 / MWCNT kompozita sol-gel metodom na mrežice od staklenih vlakana. Korištenjem SEM i EDS analize potvrđena je uspješnost vezanja TiO_2 i TiO_2 / MWCNT fotokatalizatora na staklene mrežice.

Ispitana je fotokatalitičku aktivnost imobiliziranih slojeva u pilot fotoreaktoru, gdje se kao reakcijska otopina koristila modalna otopina salicilne kiseline.

Kao najbolji fotokatalizator prije i poslije starenja pokazao se sami TiO_2.

Prilikom starenja u vodi dolazi do otpadanja slojeva fotokatalizatora, a time i do gubitka fotokatalitičke aktivnosti što rezultira slabijom razgradnjom salicilne kiseline.

TiO_2 / MWCNT fotokatalizator pokazao je slabiju fotokatalitičku aktivnost od TiO_2, a uzrok tomu je nepravilno raspršeni imobilizirani sloj koji smanjuje fotokatalitičku aktivnost.

Najbolja svojstva nakon starenja na zraku pokazao je fotokatalizator TiO_2 / MWCNT.

Starenjem fotokatalizatora na zraku nije došlo do otpadanja slojeva, ali su se svojstva nakon starenja poboljšala, što je potrebno dalje istražiti.

6. LITERATURA

[1] Havidić K., Utjecaj kemijske regeneracije na razgradnju diklofenaka UV/TiO_2 procesom, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015.

[2] James A., Water Pollution, Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), 2003, 699-719.

[3] Borovac M., Imobilizacija TiO_2 na čvrsti nosač-karakterizacija i fotokatalitička aktivnost, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.

[4] Ameta C., Ameta R., Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Emerging Green Chemical Technology, 2018, 1-12.

[5]https://www.environmentalsciencesgroup.com/industrial-wastewater-treatment (21.8.2020).

[6] https://www.lenntech.com/aquatic/organic-pollution.htm (24.8.2020).

[7] Sayadi M. H., Trivedy R. K., Pathak R. K., Pollution of pharmaceuticals in environment, Journal of Industrial Pollution Control, 2010, 89-94.

[8] Varga I., Božić Luburić Đ., Solomun Kolanović B., Varenina I., Bilandžić N., Salicilna kiselina - lijek s različitim ljekovitim svojstvima, Veterinarska stanica, 49 (6),2018, 413-422.

[9] Čavrak T., Utjecaj višestjenih ugljikovih nanocijevi na fotokatalitička svojstva TiO_2, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, 2019.

[10] Štrk A., Fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline s imobiliziranim TiO_2, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015.

[11] Sambolek V., Učinkovitost razgradnje 17 ß-estradiola u vodi UVA/FeZSM5 procesom, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2015.

[12] Tušek D., Cetina I., Procesi fizikalne i kemijske obrade voda i njihova primjena u oružanim snagama. Strategos, 3 (1), 2019, 59-97.

[13] Bucić P., Fotokatalitička razgradnja diklofenaka pod UV-A i umjetnim sunčevim zračenjem, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.

[14] Rakshit A., Meenakshi S.S., Solanki S., Suresh B., Ameta C., Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Emerging Green Chemical Technology, 2018, 135-175.

[15] Tašić A., Fotokatalitička razgradnja azo bojila uz poli(3,4-etilendioksitiofen)/ZnO nanokompozitni fotokatalizator, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.

[16] Umar M., Aziz Abdul H.: Photocatalytic degradation of organic pollutants in water, Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment, 8, 2013, 196-197.

[17] Wetchakun K., Wetchakun N., Sakulsermsuk S., An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO_2- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 71, 2018, 19-49.

[18] Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onećišćenog zraka, Kemija u industriji, 60, 2011, 387–403.

[19] Wu, CH., Chang CL., Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems, Journal of Hazardous Materials, 128 (2–3), 2006, 265–272.

[20] Peternel, I. T., Koprivanac N., Bozić A. M., Kusić H. M., Comparative study of UV/TiO_2, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution, Journal of Hazardous Materials. 148 (1–2), 2007, 477–484.

[21] Belver C., Bedia J., Go´mez-Avil es A., Pen˜as-Garzo´n M., Rodriquez J. J, Semiconductor photocatalysis for water purification, Nanoscale Materials in Water Purification, Micro and Nano Technologies, 2019, 581-651.

[22]https://www.alibaba.com/product-detail/ceramic-paints-chemical-properties-of-tio2_60285406351.html (5.9.2020).

[23] Schäffer J., Immobilization of TiO_2: Via different routes for photocatalytic reactions in a PDMS based microreactor, University of Twente, Faculty of Science and Technology Soft Matter, Fluidics and Interfaces, 2012.

[24] Ruivo Neves Marques R., Photocatalytic activity of nanostructured TiO_2/carbon-nanotube composites for near-UV to visible water treatment, Doctoral Program in Chemical and Biological Engineering at the Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal, 2014.

[25] Ohtani B., Prieto-Mahaney O. O., Li D., Abe R., What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 216 (2-3), 2010, 179-182.

[26]https://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?productId=43469 (11.9.2020).

[27] Dehghani H.M. High-performance removal of diazinon pesticide from water using multi-walled carbon nanotubes, Microchemical Journal, 145, 2018.

[28] https://www.ossila.com/products/multi-walled-carbon-nanotubes (15.9.2020).

[29] Shitole D. K., Nainani K.R., Thakur P., Preparation, Characterisation and Photocatalytic Applications of TiO_2-MWCNTS Composite, Defence Science Journal, 63, 2013, 435-441.

[30] Ahmadi M, Motlagh R. H., Jaafarzadeh N., Mostoufi A., Saeedi R., Barzegar G., Jorfi S., Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO_2 nano-composite, Journal of Environmental Management, 186, 2017, 56-63.

[31] Sonawane H. G., Patil P.S., Sonawane H.S., Nanocomposites and Its Application, Application of Nanomaterials, Advances and Key Technologies, Micro and Nano Technologies, 2018, 1-22.

[32] Lončarević D., Čupić Ž., The perspective of using nanocatalysts in the environmental requirements and energy needs of industry, Industrial Application of Nanomaterials, 2019, 91-122.

[33] Kolenić M., Optimiranje uvjeta izvlačenja prozirnih prevlaka iz sola, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.

[34] Bashiri R., Mohamed M. N., Kait F. C., Advancement of Sol-Gel- Prepared TiO_2 Photocatalyst, Recent Applications in Sol-Gel Synthesis, 2016.

7. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci:

Ime i Prezime: Toni Marić
Datum i mjesto rođenja: 29.10.1995., Lübeck, Njemačka
Adresa: Staro Pračno 3. lijevi odvojak 1, 44000 Sisak
Telefon: 091/973/5933
e-mail: toni.maric.st@gmail.com

Obrazovanje:

- 2018. Diplomski studij Metalurgija, usmjerenje Industrijska ekologija, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
- 2014. - 2018. Preddiplomski studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
- 2010. – 2014. Tehnička škola Sisak