

Fotokatalitička razgradnja erikrom crnog T uz CeO₂ katalizator

Volf, Lucija

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:101669>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-06**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Volf

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Lucija Volf

Predala je izrađen diplomski rad dana: 21. rujna 2022.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Dr. sc. Mužina Katarina, asistent, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Dr. sc. Matija Cvetnić, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Dr. sc. Leonard Bauer, poslijedoktorand, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 26. rujna 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Volf

Fotokatalitička razgradnja eriokrom crnog T uz CeO₂ katalizator

Mentor: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Neposredni mentor: dr. sc. Katarina Mužina

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

2. dr. sc. Katarina Mužina

3. dr. sc. Matija Cvetnić

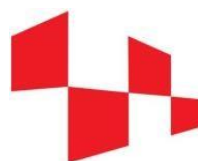
Zagreb, rujan 2022.

Zahvaljujem svome mentoru prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na uloženom trudu, pomoći i razumijevanju tijekom izrade diplomskog rada.

Hvala dr. sc. Katarini Mužini na strpljenju, brojnim savjetima, profesionalnom pristupu te ugodnoj radnoj atmosferi prilikom izrade rada.

Posebno zahvaljujem mojim roditeljima, obitelji i prijateljima na podršci tijekom cijelog školovanja.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, u okviru istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost HRZZ-IP-01-2018-2963 pod mentorstvom voditelja projekta prof. dr. sc. Stanislava Kurajice uz suradnicu na projektu i komentoricu dr. sc. Katarinu Mužinu.



HRZZ
Hrvatska zaklada
za znanost

SAŽETAK

Heterogeni fotokatalitički procesi koji koriste poluvodičke fotokatalizatore na nanoskali postali su ključno tehnološko rješenje za probleme uzorkovane otpadnim vodama. Tekstilne otpadne vode koje su primarni razlog zagađenja prirode azo-bojilima, predstavljaju opasnost za ekosustave jer smanjuju prodiranje dnevne svjetlosti. Eriokrom crno T je azo-boja koja se intenzivno koristi u tekstilnoj industriji za bojanje svile, najlona i vune te se klasificira kao toksičan spoj zbog svoje kancerogene prirode. Posljednjih godina, razvoj nanotehnologije omogućava modifikaciju specifičnih svojstva metalnih oksida. Hidrotermalnom sintezom uspješno su dobivene nanočestice CeO₂ dopirane bakrom (10, 20, 30 % Cu:CeO₂) i manganom (10, 20, 30 % Mn:CeO₂). Dobivene nanočestice karakterizirane su XRD metodom, HRTEM mikrografijama i N₂ adsorpcijsko - desorpcijskim izotermama. XRD veličine kristalita kreću se od 3.3 do 4.3 nm, a specifične površine u rasponu su između 188 i 222 m² g⁻¹. HRTEM mikrografijama potvrđeno je da je većina čestica sastavljena od jednog kristala na nanorazini. UV-Vis spektroskopskim mjerenjima određena su adsorpcijska i fotokatalitička svojstva uzoraka. Ustanovljeno je da dopiranje uzoraka pospešuje rezultate degradacije eriokroma crno T (EBT). Kinetika adsorpcije odgovara procesu pseudo-drugog reda, dok kinetika fotokatalitičke reakcije odgovara procesu pseudo-prvog reda.

Ključne riječi: azo-boje, Eriokrom crno T (EBT), hidrotermalna sinteza, cerijev (IV) oksid, adsorpcija, fotokataliza.

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalytic processes that use semiconductor photocatalysts on the nanoscale have become a key technological solution to problems caused by wastewater. Textile wastewater, which mostly releases azo dyes into nature, dramatically affects the aquatic ecosystem because they reduce the penetration of daylight in waters. Eriochrome black T is an azo dye extensively used in the textile industry for dyeing silk, nylon, and wool and it is classified as a toxic compound due to its carcinogenic nature. In recent years, the development of nanotechnology enables the modification of metal oxides specific properties. Cerium(IV) oxide nanoparticles doped with copper (10, 20, 30 % Cu:CeO₂) and manganese (10, 20, 30 % Mn:CeO₂) were successfully obtained by hydrothermal synthesis and characterized by the XRD method, HRTEM micrographs and N₂ adsorption-desorption isotherms. XRD crystallite sizes range from 3.3 to 4.3 nm, and specific surface areas range from 188 to 222 m² g⁻¹. HRTEM micrographs confirm that most particles are composed of a single nanoscale crystal. The adsorption and photocatalytic properties of the samples were determined by UV-Vis spectroscopic measurements. It was found that sample doping enhances the degradation results of Eriochrome black T (EBT). The kinetics of adsorption corresponds to pseudo-second order process, while the kinetics of the photocatalytic reaction corresponds to pseudo-first order process.

Keywords: azo-dyes, Eriochrome black T (EBT), hydrothermal synthesis, cerium (IV) oxide, adsorption, photocatalysis

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Onečišćenje azo-bojama	2
2.2. Eriokrom crno T.....	3
2.3. Obrada otpadnih voda	4
2.4. Adsorpcija	6
2.5. Fotokataliza.....	8
2.5.1. Fotokemijski zakoni.....	12
2.5.2. Kinetika fotokatalize.....	13
2.5.3. Izvori UV zračenja.....	14
2.5.4. Regeneracija fotokatalizatora.....	15
2.6. CeO ₂ fotokatalizator	16
2.6.1. Karakteristike CeO ₂	17
2.6.2. Nanostrukturirani CeO ₂	18
2.6.3. Dopiranje CeO ₂	19
3. MATERIJALI I METODE	22
3.1. Popis kemikalija.....	22
3.2. Hidrotermalna sinteza	22
3.3. Metode karakterizacije	23
3.3.1. Rendgenska difrakcija (XRD).....	23
3.3.2. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM).....	24
3.3.3. Adsorpcijsko–desorpcijske N ₂ izoterme	25
3.3.4. UV-Vis spektroskopija.....	26

4. REZULTATI	28
4.1. Rendgenska difrakcija (XRD).....	28
4.2. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM).....	29
4.3. Adsorpcijsko-desorpcijske N ₂ izoterme.....	30
4.4. UV-Vis spektroskopija.....	31
5. RASPRAVA	38
5.1. Rendgenska difrakcija (XRD).....	38
5.2. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM).....	39
5.3. Adsorpcijsko-desorpcijske N ₂ izoterme.....	39
5.4. UV-Vis spektroskopija.....	40
6. ZAKLJUČAK	44
7. POPIS SIMBOLA I KRATICA	45
8. LITERATURA	47

1. UVOD

Pročišćavanje voda neophodan je i ključan tehnološki proces za održivi razvoj industrije i svijeta. Sukladno tomu, sve se više istražuju i razvijaju materijali koji koriste elektromagnetsko zračenje (EMZ), kao najčišći izvor energije, za zbrinjavanje otpadnih voda. Organski industrijski zagađivači veliki su ekološki problem zbog dugotrajnog štetnog utjecaja na vodene organizme, ali i ljude. Danas se bojila široko koriste u industriji tekstila, papira, gume, plastike, kože, kozmetici, farmaciji, medicini i prehrambenoj industriji. Od industrijskih bojila na tržištu je u upotrebi oko 70% azo-bojila, organskih spojeva koji sadrže minimalno jednu azo-skupinu (-N=N-) vezanu na aromatsku jezgru.¹ Molekularna struktura onemogućava njihovu biorazgradnju te ih čini kancerogenim, mutagenim i inertnim kada se ispuštaju bez odgovarajućeg tretmana. Istraživanje metoda za pročišćavanje takvih otpadnih voda izazov je za znanost i tehnologiju zaštite okoliša.³ Konvencionalne metode za uklanjanje bojila iz vodenih otopina uključuju taloženje, ionsku izmjenu, filtraciju i elektrokemijsku obradu, koje sve imaju značajne nedostatke kao što su nepotpuno uklanjanje boje, visoki energetske troškovi i dodatni otpadni produkti koji zahtijevaju daljnje zbrinjavanje. To je potaknulo znanstvenike na istraživanje naprednih oksidacijskih procesa u koje pripada i fotokataliza.^{10,13} Fotokatalitička razgradnja organskih bojila je proces u kojem se iskorištava energija UV ili Vis dijela elektromagnetskog spektra za aktivaciju katalizatora kojim se uklanjaju organske nečistoće. Potpuna degradacija bojila uz fotokatalizator rezultira nastajanjem ugljikovog dioksida (CO₂) i vode (H₂O).⁷

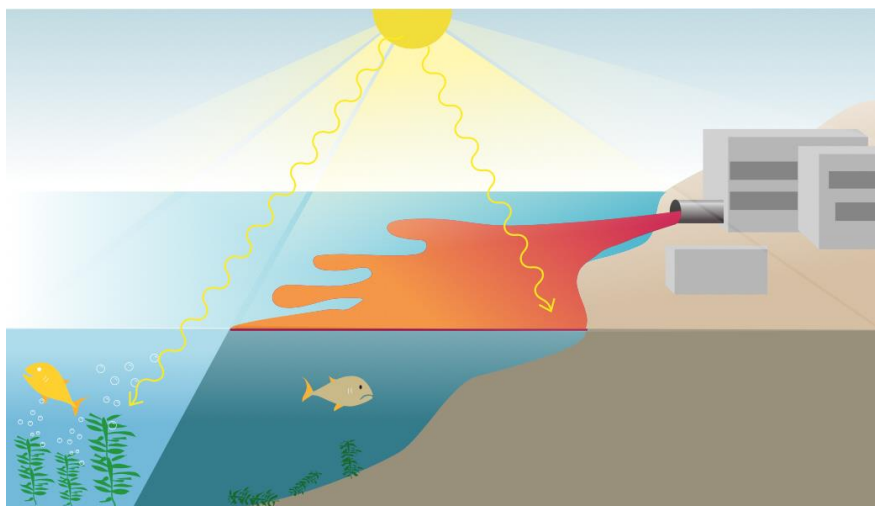
Azo boja eriochrom crno T je topivi crni prah koji se klasificira kao kancerogena tvar i štetan spoj za vodene ekosustave.⁸ Jedan od načina uklanjanja EBT-a je fotodegradacijom uz prisutnost katalizatora kao što su TiO₂, ZnO, SnO₂, V₂O₅, CeO₂ itd. Ovi oksidi se za fotokatalizu najčešće primjenjuju kao nanočestice radi bolje učinkovitosti te se često dopiraju metalima poput Ni, Fe, Cu ili Mn.³⁷ Cerijev oksid, CeO₂, jedan je od najčešće korištenih metalnih oksidnih materijala zbog svoje visoke mehaničke čvrstoće i tvrdoće, visoke toplinske stabilnosti te niske cijene uslijed velike zastupljenosti cerija u Zemljinoj kori. Smanjenjem veličine i dopiranjem postižu se bolja svojstva poput povećanja toplinske stabilnosti i specifične površine, smanjenje energije zabranjene zone, pojave dodatnih kisikovih vakancija te poboljšanja katalitičke aktivnosti cerijevog oksida.⁴⁸

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Onečišćenje azo-bojama

Boje su tvari koje se koriste za proces bojenja, odnosno promjenu boje materijala poput tkanine, papira, kože itd. Boje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra, a sposobnost obojenja tekstilnih vlakana ili drugih materijala imaju zahvaljujući vezanju na njih fizikalnim silama ili uspostavljajući s materijalom kemijsku vezu. Zajedničko kemijsko svojstvo većine organskih molekula koje pokazuju obojenost jest prisutnost dvostrukih veza u molekuli, a boja ovisi o broju i razmještanju dvostrukih veza te kromofora. Azo-boje su najvažnija i sa oko 2 000 strukturno različitih spojeva najraznolikija skupina umjetnih boja, koje čine 70 % industrijske primjene.¹ Karakterizira ih jedna ili više dušikovih veza (-N=N-) između aromatskih prstenova, uz prisutnost aoksokromnih hidroksilnih, sulfonskih ili amino-skupina. Prema broju azo-veza u molekularnoj strukturi dijele se na: monoazo, diazo, triazo, tetraazo i poliazo-boje.² Njihova najraširenija primjena je za bojanje materijala, stoga su razvijene azo-boje koje su postojane tijekom pranja, na kemijsko i mikrobiološko djelovanje, kao i na utjecaj svjetlosti. Zahvaljujući tim svojstvima, teško su biorazgradive i sklone akumulaciji u prirodi.³

Tijekom procesa bojenja, više od 10 % azo-boja ne uspije se vezati na vlakna, stoga se znatne količine tih boja ispuštaju u prirodu i predstavljaju veliki ekološki problem. U otpadnim vodama dramatično utječu na vodeni ekosustav jer onemogućavaju prodiranje dnevne svjetlosti što dovodi do smanjenja fotosintetskih reakcija i negativnog utjecaja na rast morskih biljaka.⁴



Slika 1. Utjecaj otpadnih voda sa azo-bojama na biljni i životinjski svijet u moru⁴

Mnoge azo-boje su kancerogene, mutagene te mogu uzrokovati alergije, dermatitis, iritacije ili rak kože.⁵ Toksičnost tih boja raste sa povećanjem benzenskih prstenova u strukturi, a kancerogenost ovisi o strukturi molekule i mehanizmu razgradnje. Kao produkti razgradnje najčešće nastaju aromatski amini koji također mogu imati kancerogena svojstva ili pridonose mutagenosti tla, podzemnih te površinskih voda. Stoga je vrlo važna potpuna razgradnja i provedba ekotoksikoloških testova jer uklanjanje obojenja ne podrazumijeva uvijek i uklanjanje toksičnosti.⁶

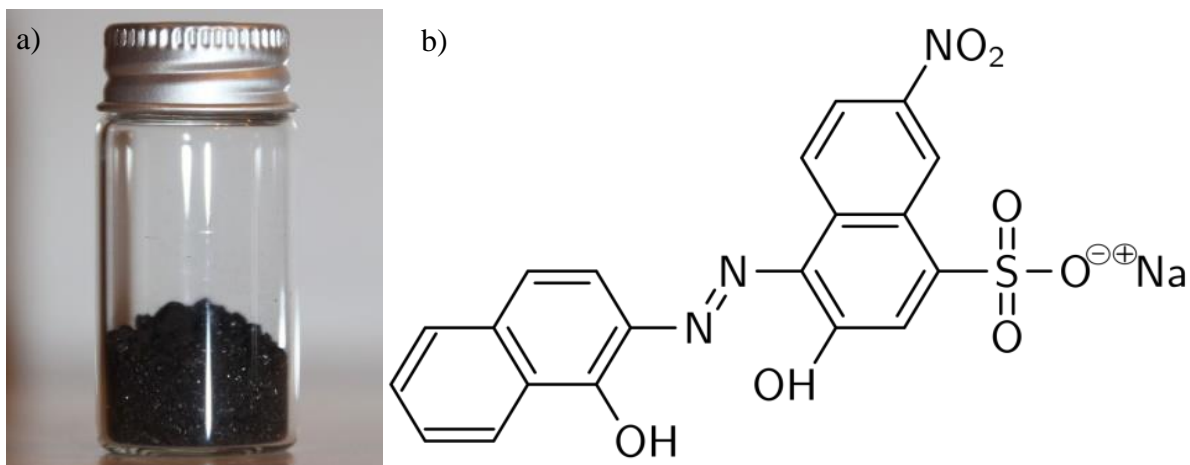
Prilikom proizvodnje i samog korištenja umjetnih boja, otpadna voda se ispušta sa drugim vodama van pogona i same tvornice, a budući da su azo-boje po svojoj prirodi teško biorazgradive njihovo uklanjanje iz otpadnih voda privlači sve veću pozornost istraživača koji djeluju u području zaštite okoliša.¹

2.2. Eriokrom crno T

Azo-boja eriokrom crno T (engl. *Eriochrome black T*) se intenzivno primjenjuje u tekstilnoj industriji za bojanje svile, najlona i vune, te kao indikator u kompleksometrijskim titracijama.⁷ EBT se klasificira kao toksična boja zbog svoje kancerogene prirode jer pucanjem (-C=C-) veza, odnosno heterocikličkih aromatskih prstenova, i (-N=N-) veza dolazi do formiranja međuprodukata kao što su naftakinon, aromatskih skupina makromolekularne strukture i sulfonatnih spojeva.⁸

Ovaj crni prah ima apsorpcijski pik na valnoj duljini 566 nm te je izuzetno topiv u vodi tako da veliki udio EBT-a ulazi u otpadnu vodu tijekom procesa bojenja. EBT se ne razgrađuje lako čak ni pri niskim koncentracijama zbog svoje visoke kemijske stabilnosti, a njegova prisutnost u otpadnim vodama ima negativan efekt jer smanjuje reoksigenaciju organizama i fotosintetski kapacitet biljaka u moru.⁷ Njegova kemijska formula je $C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$, a molarna masa 461.4 g mol⁻¹. Koristi se kao indikator u EDTA titracijama jer u deprotoniranom stanju (pH 8-10) poprima plavu boju, a u kompleksu sa metalnim ionima postiže tamno ljubičasto-crveno obojenje.⁹

EBT ima visoku otpornost na mnoge konvencionalne biološke tretmane i adsorpcijske procese, stoga se posljednjih godina povećava broj studija posvećenih dekolorizaciji / razgradnji otopine EBT-a s ciljem pronalaska odgovarajućeg fotokatalitičkog sustava.



Slika 2. a) Fotografija crnog praha EBT-a i b) shema kemijske strukture EBT-a⁷

2.3. Obrada otpadnih voda

Posljednjih godina razvijene su razne mehaničke, fizikalno-kemijske i biološke konvencionalne metode obrade voda za uklanjanje azo-boja iz otpadnih voda.

Mehanički procesi podrazumijevaju separaciju zagađivača iz medija, odnosno sastojci se uklanjaju bez odvijanja kemijske reakcije. Temelje se na procesima miješanja, sedimentacije, filtracije itd.¹⁰

Ukoliko se nekom fizikalnom procesu dodaje kemijsko sredstvo, uklanjanje boje temelji se na zgrušavanju i koncentriranju nečistoća u talog ili potpunom razaranju njihove molekulske strukture. Fizikalno-kemijskim procesima pripadaju: adsorpcija, flokulacija, koagulacija, precipitacija, membranski procesi, ionska izmjena i kemijska oksidacija. Idealan proces bio bi razgradnja boje do CO_2 , H_2O , NO_3^- i SO_4^{2-} , no većina boja je topljiva i stabilna stoga ti procesi ne uspijevaju ukloniti boju do maksimalne dopuštene koncentracije.¹¹ Dakle, fizikalno-kemijski procesi uklanjanja boja imaju tehnička i ekonomska ograničenja kao što je visoka cijena, nedovoljna učinkovitost i nastanak toksičnih sastojaka razgradnje.¹

Biološki procesi primjenjuju se za uklanjanje otopljenih organskih tvari, ugljika te za smanjenje količine fosfora i dušika. Uporaba mikroorganizama može se odvijati u anaerobnim ili aerobnim uvjetima, a prednosti biološkog načina obrade je niža količina mulja koji nastaje i jednostavnost procesne opreme. Kemijska struktura molekule boje vrlo je važna za učinkovitost ovog procesa stoga je manjak saznanja o odnosu kemijske strukture, količine i selektivnosti mikroorganizama nedostatak procesa biodegradacije.¹¹

Tablica 1. Metode obrade otpadnih voda

MEHANIČKI PROCESI	FIZIKALNO-KEMIJSKI PROCESI	BIOLOŠKI PROCESI
Filtracija Sedimentacija Flotacija Kristalizacija Centrifugiranje	Adsorpcija Elektrokoagulacija Koagulacija Flokulacija Membranski procesi Precipitacija Ionska izmjena Ozonizacija Kemijska oksidacija	Anaeroban proces Aeroban proces

Navedenim konvencionalnim metodama ne uklanjaju se svi zagađivači prisutni u otpadnoj vodi te u svrhu pronalaska pogodnijih metoda obrade, predložene su i ispitane razne napredne tehnologije obrade. Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced oxidation processes*, AOP) pokazali su sposobnost u pročišćavanju otpadnih voda jer koriste materijal koji može povećati brzinu kemijske reakcije apsorbiranjem energije fotona sa određenom valnom duljinom.¹² U ovim se procesima stvaraju snažni oksidansi, hidroksilni radikali, koji su pokretačka sila naprednih procesa oksidacije. Glaze i suradnici su 1987. godine prvi koristili takve procese za stvaranje hidroksilnih radikala u dovoljnoj količini da utječu na pročišćavanje vode. Za dobivanje radikala koriste se razne kombinacije inicijatora, kao što je ozon (O₃), vodikov peroksid (H₂O₂), ultraljubičasto svjetlo (UV) ili katalizator (TiO₂, ZnO, SnO₂, V₂O₅, CeO₂). U AOP se svrstavaju UV/H₂O₂, UV/O₃, Fenton, foto-plazme, ne-termalni procesi, radioliza, sonoliza, fotokataliza i superkritični procesi oksidacije vode. Prednosti AOP-a su: učinkovita degradacija organskih spojeva u vodenoj fazi, nema unošenja novih toksičnih spojeva u sustav obrade, brza kinetika te neselektivnost slobodnih radikala što omogućava napade na gotovo sve vrste organskih spojeva. No, da bi se AOP integrirao u sustav za pročišćavanje otpadnih voda potrebno je otkriti najefikasniju kombinaciju inicijatora te pravilno dizajnirati sustav uz minimalne troškove održavanja.¹³

2.4. Adsorpcija

Adsorpcija je jedna od najčešće korištenih metoda za uklanjanje azo-boja iz otpadnih voda jer se radi o vrlo ekonomičnom i učinkovitom rješenju. Bazira se na sposobnosti neke čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže molekule plina ili otopljene tvari (adsorbata) iz otopina tijekom čega se uspostavlja dinamička ravnoteža otopljene tvari između kapljevine i površine krute tvari. Odvija se u tri koraka: difuzija molekula do površine adsorbensa, migracija molekula u pore adsorbensa i vezivanje molekula za adsorbens te stvaranje monosloja. Pore adsorbensa se prema IUPAC-u dijele na: makropore (>50 nm), mezopore (2-50 nm) i mikropore (<2 nm). Ovisno o vrsti veze i količini oslobođene topline postoje 3 vrste adsorpcije: fizikalna, kemijska i ionska adsorpcija. Kod fizikalne adsorpcije molekule se vežu na površinu adsorbensa Van der Waalsovima silama, a oslobođena toplina je do 20 kJ/mol. Pri kemijskoj adsorpciji molekule adsorbata reagiraju s molekulama adsorbensa dajući kemijski spoj, a razvijena toplina je reda veličine 40 - 400 kJ/mol. U teoriji djelovanja kontaktnih katalizatora, veliku važnost ima kemijska adsorpcija.¹⁴

Za istraživanje adsorpcije potrebno je poznavati adsorpcijski ravnotežni kapacitet i kinetiku. Adsorpcijski ravnotežni kapacitet Q_e (mg g⁻¹) adsorbata na adsorbensu računa se prema jednadžbi (1), gdje je c_0 (mg g⁻¹) početna koncentracija adsorbata u otopini, c_e (mg L⁻¹) ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini, V_m (L) volumen otopine u kojoj se odvija adsorpcija, c_a (mg L⁻¹) koncentracija adsorbensa u otopini, a V_a (L) volumen adsorbensa u otopini.¹⁵

$$Q_e = \frac{(c_0 - c_e) * V_m}{c_a * V_a} \quad (1)$$

Kinetika adsorpcije određuje se proučavanjem adsorpcijskih izoterma koje se dobivaju eksperimentalno praćenjem adsorbirane količine u ovisnosti o vremenu, a zatim se primjenjuju modeli za opisivanje brzine adsorpcije. Razvijeni su mnogi modeli različite složenosti na osnovu kojih se određuje red reakcije i vrijednosti kinetičkih parametara. Kinetički modeli mogu biti adsorpcijski difuzijski modeli koji su bazirani na 3 uzastopna koraka:

1. Difuzija preko tekućeg filma koji okružuje česticu adsorbensa
2. Difuzija u pore i kroz pore (međučestična difuzija)
3. Adsorpcija/desorpcija između adsorbata i aktivnih mjesta

Adsorpcijski difuzijski modeli su model difuzije preko tekućeg filma i modeli međučestične difuzije (homogeni model difuzije krutine, Weber-Morrison model i eksponencijalni model. Adsorpcijski reakcijski modeli ne uzimaju u obzir pojedinačne korake, a tu pripada model pseudo-prvog reda (Lagergrenova jednačba) i pseudo-drugog reda (Ho-McKay jednačba) i Elovich-ev model.¹⁶

Ukoliko se odvija reakcija prvog reda u kojoj reaktant A prelazi u produkte, tada se jednačba kinetike te reakcije može opisati jednačbom (2) gdje je c_A koncentracija reaktanta A, t je vrijeme, a k_1 konstanta brzine reakcije prvog reda.

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (2)$$

Integrira li se jednačba (2) u granicama c_{A0} do c_A , $t = 0$ do t (kada je $t = 0$, koncentracija reaktanta A iznosi c_{A0} , kada je vrijeme t , tada je koncentracija reaktanta A c_A), dobiva se jednačba (3) koja predstavlja kemijsku reakciju prvog reda.

$$\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = k_1 t \quad (3)$$

Kemijska reakcija drugog reda može se opisati jednačbom (4), a integracijom u granicama od c_{A0} do c_A , $t = 0$ do t , dobiva se jednačba (5) koja prikazuje kemijsku reakciju drugog reda.

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2 \quad (4)$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = k_2 t \quad (5)$$

Pojam “pseudo” je povezan s kinetičkim modelima koji opisuju reakcije u kojima je koncentracija jednog reaktanta znatno veća od koncentracije drugog pa koncentracija prvog reaktanta ne utječe na brzinu reakcije. Kod procesa adsorpcije prati se promjena koncentracije adsorbata na adsorbens čija se koncentracija ne mijenja.

Linearna jednačba pseudo-prvog reda dana je jednačbom (6), gdje je Q_e adsorpcijski ravnotežni kapacitet (mg g^{-1}), Q_t adsorpcijski kapacitet u vremenu t (mg g^{-1}), t vrijeme (s), a k_1 konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda (s^{-1}).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (6)$$

Model pseudo-drugog reda se temelji na pretpostavci da brzinu adsorpcijske kinetike određuje brzina procesa adsorpcije i desorpcije. Linearna jednadžba pseudo-drugog reda prikazana je jednadžbom (7), gdje je k_2 konstanta brzine reakcije pseudo-drugog reda (s^{-1}).¹⁵

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} * t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (7)$$

Uspješan adsorbens treba imati visoki afinitet i kapacitet za molekulu boje te zadovoljavajući regeneracijski potencijal. Zajednička karakteristika svih adekvatnih adsorbensa jest velika površina po jedinici mase tvari.¹⁷

Za uklanjanje azo-boja primjenjivani su razni adsorbensi: ugljikove nanocjevčice (engl. *carbon nanotubes*, CNTs), drvo, crveni mulj, troska iz visokih peći, leteći pepeo, rižine ljuske, aktivni ugljen, metalni oksidi, kalcijev fosfat, ljuske oraha itd.¹⁸

Adsorpcija je jednostavna i efikasna metoda za uklanjanje azo-boja iz otpadnih voda zbog prednosti kao što su visoka djelotvornost, velika brzina, prilagodljivost i pristupačnost resursima. Međutim, ova nedestruktivna metoda ne razgrađuje azo-boje na netoksične spojeve, već su štetne molekule prisutne u efluentu nakon regeneracije adsorbensa. Sekundarna obrada efluenta je neizbježna, a dodatan korak razgradnje poskupljuje proces obrade otpadnih voda stoga bi upotreba naprednih oksidacijskih procesa, nakon adsorpcije na katalizatoru, mogla znatno unaprijediti degradaciju azo-boja.¹⁹

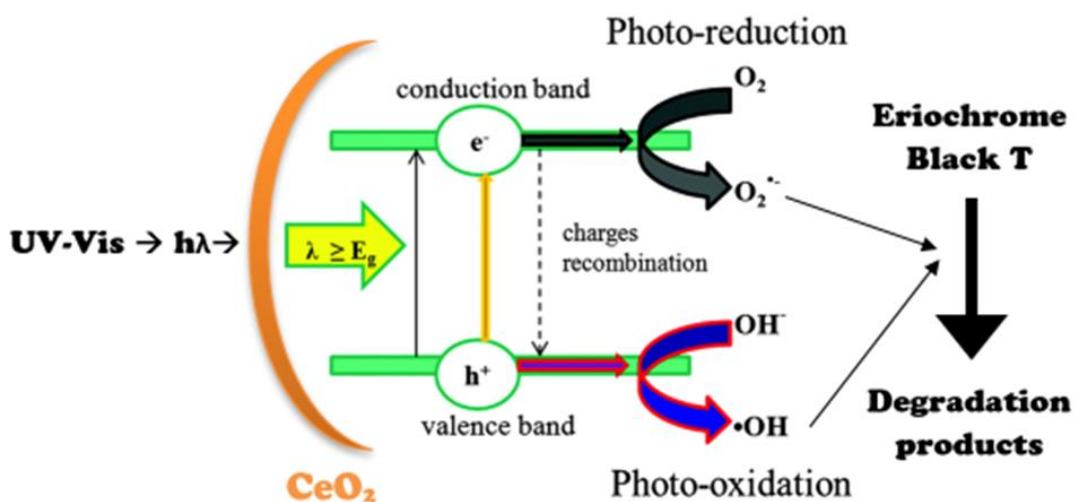
2.5. Fotokataliza

Fotokataliza je atraktivan proces za obradu otpadnih voda jer se radi o čistoj i zelenoj tehnologiji koja se može koristiti za razgradnju štetnih organskih zagađivača. U tipičnoj heterogenoj kontaktnoj fotokatalitičkoj reakciji, reaktanti se moraju adsorbirati na površinu fotokatalizatora kako bi fotokataliza bila učinkovita, no adsorpcija općenito ima veću brzinu pa je fotokataliza korak koji određuje ukupnu brzinu reakcije. Stoga je uravnotežena kombinacija procesa adsorpcije i fotokatalize prilično učinkovit proces za degradaciju azo-boja. Ako tvar istovremeno ima ulogu adsorbensa i fotokatalizatora, adsorbirane molekule boje mogu se izravno razgraditi u male, netoksične molekule tijekom naknadnog fotokatalitičkog procesa, koji bi eliminirao korak desorpcije i sekundarnu obradu efluenta, te posljedično umanjio troškove.

Pojam „fotokataliza“ uveden je 1930. godine, a definira se kao promjena brzine kemijske reakcije pod djelovanjem svjetlosti i uz prisustvo katalizatora koji apsorbira svjetlost. Postoje dvije vrste fotokatalize:

- Homogena fotokataliza – tip fotokatalize u kojoj su fotokatalizator i reaktanti u istoj fazi (npr. vodene otopine)
- Heterogena fotokataliza – tip fotokatalize u kojoj je fotokatalizator u jednoj, a reaktanti u drugoj fazi (npr. kruti katalizator dispergiran u struji zraka ili vode)²⁰

Homogeni procesi su na primjer reakcije ozona, vodikova peroksida ili Fenton reakcije, a mogu se odvijati sa ili bez prisustva UV i vidljivog zračenja. Za razliku od homogene, kod heterogene fotokatalize neophodno je imati izvor zračenja, a reakcije se odvijaju na površini između fotokatalizatora i druge faze koja može biti plinovita ili kapljevita. Proces heterogene fotokatalize može se zbivati u dvofaznim ili višefaznim sustavima, a kao katalizatori koriste se poluvodiči poput ZnO, TiO₂, SnO₂, V₂O₅, CeO₂ itd. Za razliku od metala koji imaju kontinuirane elektronske vrpce, poluvodiči posjeduju zabranjenu zonu (engl. *band gap*, E_g) gdje nema raspoloživih energetske razina za elektrone, a protežu se od popunjene valentne vrpce do nepopunjene vodljive vrpce. Mehanizam fotokatalize započinje kada katalizator apsorbira UV-Vis zračenje energije jednake ili veće od energije zabranjene zone (E_g) što uzrokuje formiranje slobodnih elektrona (e^-) u vodljivoj vrpci (engl. *conduction band*) te šupljina (h^+) u valentnoj vrpci (engl. *valence band*). Zatim se pokreću redoks reakcije na površini katalizatora s adsorbiranim molekulama vode i O₂ prilikom čega dolazi do nastajanja hidroksilnih radikala (\bullet OH) i superoksidnih iona (O₂ \bullet^-).¹⁰



Slika 3. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje azo-boje EBT u prisustvu CeO₂

Mehanizam djelovanja fotokatalizatora CeO₂ prikazan je sljedećim reakcijama:

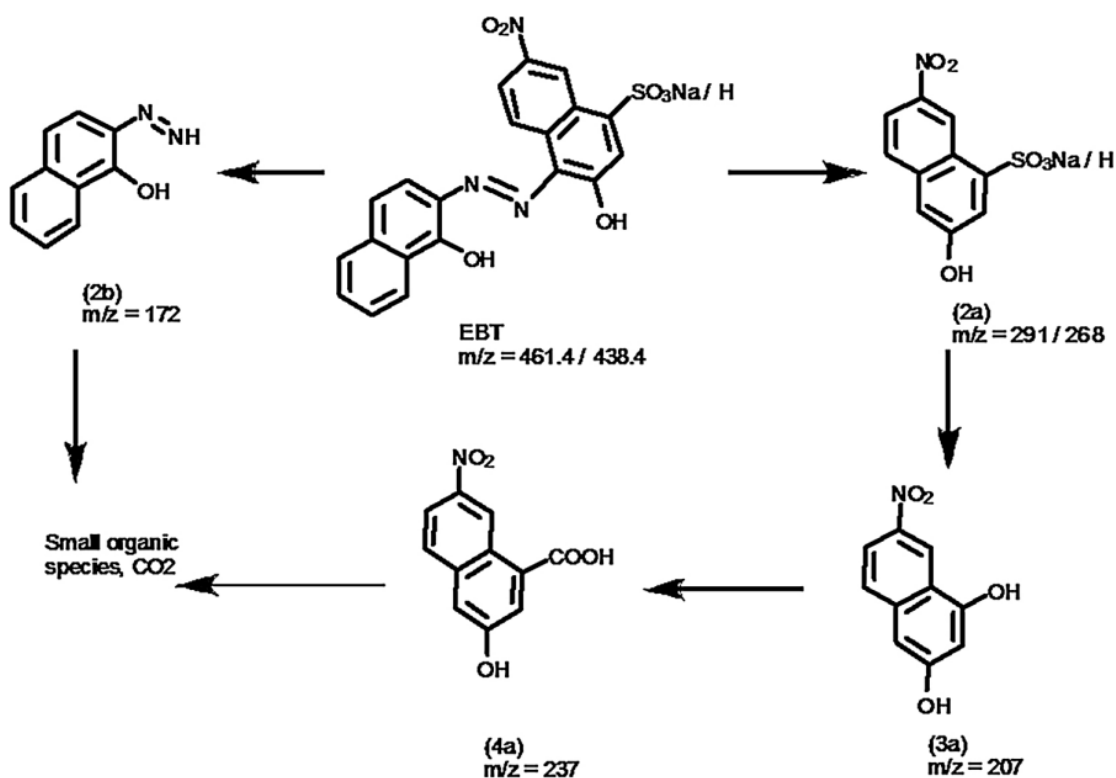
1. CeO₂/EBT + hv → CeO₂/EBT*
2. CeO₂/EBT* → CeO₂(e_{CB}⁻)/EBT⁺ ·
3. EBT⁺ · → produkti degradacije
4. CeO₂(e_{CB}⁻) + O₂ → CeO₂ + O₂⁻ ·
5. H₂O + O₂⁻ · → HOO ·
6. HOO · + H₂O + e_{CB}⁻ → H₂O₂ + OH⁻ → HO · + OH
7. H₂O₂ + O₂⁻ · → HO · + OH⁻ + O₂
8. EBT + HO · / O₂⁻ · → produkti degradacije

Jednadžbama 1-8 prikazan je mehanizam djelovanja fotokatalizatora CeO₂ na boju EBT, koji podrazumijeva kompleksan slijed reakcija tipičnih za heterogene katalitičke sustave. U prvom koraku dolazi do prijenosa reaktanata (azo-boje EBT) iz mase fluida kroz granični sloj na površinu katalizatora, zatim slijedi adsorpcija EBT-a na površinu katalizatora.¹⁰ Apsorpcija svjetlosti na CeO₂/EBT dovodi do ekscitacije molekule EBT-a (Reakcija 1) čime se omogućava prijelaz elektrona u vodljivu vrpcu CeO₂ (Reakcija 2). Zatim se taj elektron prenosi na molekulu O₂ što dovodi do formiranja niza radikala koji mogu razgraditi molekulu EBT-a (Reakcije 4-8). Visok oksidacijski potencijal šupljine također omogućava izravnu oksidaciju boje do degradacijskih produkata (Reakcija 3).⁷ Hidroksilni radikal iznimno je jak i neselektivni oksidans (E⁰ = +3,06 V), a superoksidni radikali protonirani su do hidroperoksil radikala (HOO·) i konačno do vodikovog peroksida (H₂O₂).²¹

Degradacijski produkti ovise o vrsti azo-boje koju je potrebno razgraditi. U idealnom slučaju fotokatalitički put završava potpunom transformacijom do CO₂ i H₂O, no u većini realnih sustava konačni rezultat je formiranje ekološki prihvatljivih produkata. Obezbojenje otopine nastupa cijepanjem (-C=C-) i (-N=N-) veze, odnosno pucanjem heterocikličkih aromatskih prstenova, pri čemu dolazi do pomaka apsorpcije svjetla iz vidljivog područja prema ultraljubičastom ili infracrvenom području. Mishra i sur. predložili su fotokatalitički put razgradnje EBT-a (Slika 4) pomoću nanočestica CeO₂ gdje su analizirali otopinu GC-MS metodom i identificirali međuprodukte na temelju m/z omjera te usporedbom sa prethodnim izvješćima. Na kraju reakcije detektirali su manje organske molekule poput CO₂, fenola i β-naftola.⁷

Prilikom dizajna fotokatalitičkog sustava potrebno je uzeti u obzir sve faktore koji utječu na fotokatalizu:

- katalizator – količina dodanog katalizatora je značajna jer nakon zasićenja dolazi do pada njegove učinkovitosti te je potrebno osigurati što veću ukupnu površinu
- pH otopine –preporučljivo je osigurati optimalan pH jer ako je količina vodikovih iona prevelika neće biti dovoljno hidroksilnih radikala za promicanje potpune razgradnje boje, no EBT je anionska boja koja najbolje apsorbira svjetlost u blago kiselim uvjetima
- temperatura – za učinkovitu razgradnju organskih zagađivača, potrebna je temperatura u rasponu od 20-80°C
- anorganski ioni – mogu se adsorbirati na površinu fotokatalizatora, što smanjuje efikasnost reakcije
- intenzitet svjetla i vrijeme zračenja - pri niskim intenzitetima svjetla (0-20 mW cm⁻²) brzina reakcije se povećavala proporcionalno intenzitetu, pri srednjim intenzitetima svjetla (25 mW cm⁻²) brzina ovisi o kvadratnom korijenu intenziteta svjetlosti, a pri visokim intenzitetima brzina reakcije je neovisna o intenzitetu svjetlosti²²



Slika 4. Fotokatalitički degradacijski put EBT-a⁷

2.5.1. Fotokemijski zakoni

Prvi zakon fotokemije ili Grotthus-Draperov zakon kaže da fotokemijsku promjenu može uzrokovati samo svjetlo koje molekula apsorbira, a to ovisi o energiji fotona i elektronskoj konfiguraciji molekule. Na intenzitet apsorpcije fotona na određenoj valnoj duljini (λ) ukazuje molarni apsorpcijski koeficijent (ε). Apсорpcijski spektar je graf koji opisuje ovisnost ε o valnoj duljini λ , a njega karakteriziraju dva parametra: valna duljina na kojoj je intenzitet apsorpcije najveći λ_{max} te vrijednost ε na toj valnoj duljini. Spektrofotometar je uređaj koji mjeri neapsorbirano ili propušteno zračenje, a količina apsorbiranog zračenja može se izraziti transmitancijom ili apsorbancijom. Transmitancija je omjer intenziteta transmitiranog svjetla I_T i intenziteta upadnog svjetla I_0 prikazano jednadžbom (8), a apsorbancija je logaritamski omjer upadnoga I_0 i propuštenog zračenja I_T predočeno jednadžbom (9).

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (8)$$

$$A = -\log \frac{I_0}{I_T} \quad (9)$$

Iz navedenog slijedi Lambert-Beerov zakon, jednadžba (10) po kojemu količina adsorbiranog zračenja ovisi o koncentraciji apsorbirajuće molekule c (mol dm^{-3}), duljini puta kroz otopinu u kojoj se nalaze apsorbirajuće molekule l (cm) i molarnom apсорpcijskom koeficijentu ε ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).²³

$$A = \varepsilon cl \quad (10)$$

Drugi zakon fotokemije ili Stark-Einsteinov zakon definira da je apсорpcija svjetla kvantizirani proces i da jedna molekula apsorbira jedan foton prilikom čega elektron prelazi iz HOMO u LUMO orbitalu te se nalazi u pobuđenom stanju. Povijesno je Stark-Einsteinov zakon točan, no danas su poznati višefotonski prijelazi uz pomoć snažnih izvora svjetlosti (npr. lasera) koji mogu generirati vrlo visoke koncentracije pobuđenih stanja.²⁵ Sama ideja višefotonskih prijelaza potječe od Maie Göppert-Mayer, američke fizičarke njemačkog podrijetla koja je promatrala raspršenje fotona na elektronima u atomu te uspjela reproducirati eksperimentalno mjerenje širine spektralnih linija kada se prijelazi između diskretnih stanja odvijaju istodobno emisijom ili apсорpcijom dvaju fotona.²⁴ No, takvi fotofizikalni procesi se ne događaju tijekom obrade otpadne vode s izvorima svjetlosti koji se koriste u UV reaktorima.²⁵

2.5.2. Kinetika fotokatalize

Ukupna brzina fotoreakcije uobičajeno se opisuje Langmuir-Hinshelwoodovim mehanizmom, a izmjereni fotokatalitički podaci se karakteriziraju kinetičkim modelima: pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda ili frakcijskog-prvog reda. Za kinetički model pseudo-prvog reda, pretpostavlja se da je brzina promjene koncentracije proporcionalna koncentraciji u nekom određenom trenutku kako je prikazano jednačbom (11) gdje je k_1 konstanta brzine reakcije (s^{-1}).

$$\frac{dc(t)}{dt} = -k_1 c(t) \quad (11)$$

Rješenje diferencijalne jednačbe (11) sa početnim uvjetima $t = 0$ i c_0 , koncentraciji zagađivača neposredno prije fotokatalize, može se zapisati jednačbom (12).

$$c(t) = c_0 e^{-k_1 t} \quad (12)$$

Za kinetički model pseudo-drugog reda, brzina promjene koncentracije proporcionalna je kvadratu koncentracije u nekom određenom trenutku kako je prikazano jednačbom (13) gdje je k_2 također konstanta brzine reakcije ($cm^3 mol^{-1} s^{-1}$). Rješenje diferencijalne jednačbe (13) može se zapisati jednačbom (14).

$$\frac{dc(t)}{dt} = -k_2 c^2(t) \quad (13)$$

$$\frac{1}{c_0} - \frac{1}{c(t)} = k_2 t \quad (14)$$

Za frakcijski kinetički model prvog reda diferencijalna jednačba je slična kinetičkom modelu prvog reda.³¹

Termin pseudo označuje sustav u kojem su svi parametri (fotokatalizator, nusprodukti, temperatura, svjetlo), osim koncentracije jednog reaktanta, zadržavaju, odnosno smatraju konstantnim tijekom mjerenja. Konstante brzine reakcije temeljne su mjere aktivnosti fotokatalizatora, no uobičajeno je uspoređivati vrijeme poluraspada ($t_{1/2}$), odnosno vrijeme koje je potrebno da koncentracija reaktanta (zagađivača) dosegne polovicu početne vrijednosti, a računa se prema jednačbi (15) kada se radi o kinetici prvog reda. Za ostale kinetičke modele vrijeme poluraspada značajno ovisi o početnoj koncentraciji zagađivača.³²

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_1} \quad (15)$$

Langmuir-Hinshelwoodovim mehanizmom objašnjava se brzina nastajanja produkta i stopa konverzije reaktanta r_{L-H} ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) jednačbom (16) gdje je k konstanta brzine, K adsorpcijsko-desorpcijska ravnotežna konstanta i c_e koncentracija reaktanta u ravnoteži odnosno početna koncentracija reaktanta za fotoreakciju. Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam uzima u obzir i adsorpciju (K) i fotoreakciju (k), a preduvjet je da fotokatalitička reakcija slijedi kinetiku prvog reda.³¹

$$r_{L-H} = -\frac{dc}{dt} = k \frac{K c_e}{1+K c_e} \quad (16)$$

2.5.3. Izvori UV zračenja

Ultraljubičasto zračenje (UV) je oblik elektromagnetskog zračenja (EMZ) valnih duljina od 10 do 400 nm te imaju više energije od vidljivog dijela spektra, a manje od rendgenskih zraka.

Sunce je glavni izvor UV zračenja, a različite vrste UV zraka (UVA, UVB i UVC) dopiru do tla u različitim količinama. UVA zrake (315-399 nm) imaju najmanje energije te one mogu uzrokovati starenje stanica kože i neizravno oštećenje DNA stanica, UVB zrake (280-314 nm) imaju više energije i mogu izravno oštetiti DNA u stanicama kože te uzrokuju opekline od sunca, a UVC zrake (279-100 nm) imaju najviše energije, no reagiraju sa ozonom u atmosferi te ne dopiru do tla.²⁶ Oko 10 % ukupnog elektromagnetskog zračenja iz sunca pripada UV spektru. Fotokatalizatori koji imaju energiju zabranjenu zone manju od 3 eV ($\lambda > 400 \text{ nm}$), aktivni su pod vidljivom svjetlošću i nije im potreban UV izvor zračenja.

Sunčeva svjetlost kao prirodni izvor UV zračenja je ekonomski isplativo rješenje, ali ponekad neučinkovito i nedostupno na svim geografskim lokacijama. Stoga se tehnologija umjetnih izvora UV zračenja (UV svjetiljke, laseri, svjetleće diode ili LED) za pročišćavanje otpadnih voda ubrzano razvijala posljednjih 2 desetljeća.²⁷ Umjetni izvori svjetlosti emitiraju monokromatsko ili polikromatsko zračenje valnih duljina određenih vrstom emitiranih atoma, koncentracijom i energijom pobuđenog stanja te vjerojatnošću elektronskih prijelaza. Izvor energije za većinu izvora je električna energija, a pobuđena stanja se uglavnom generiraju putem sudara s visoko energetskeim elektronima, ubrzanih električnim poljem. Kao izvori UV/Vis kontinuiranog zračenja u laboratorijima najčešće se koriste ksenonska svjetiljka i živin luk.

Živa ima relativno visok tlak pare, nisku energiju ionizacije, inertnost prema kvarcu i elektrodom materijalu te rezonantne linije u UV području. Dostupne živine svjetiljke su raznolike, karakterizira ih značajna snaga u rasponu valnih duljina od 200 do 400 nm što ovisi o živinom tlaku para. Niskotlačni živin luk (svjetiljka) radi na sobnoj temperaturi, a tlak Hg pare je 100-1000 Pa. Sudari između visoko energetskih elektrona i atoma su elastični i uzrokuju prijenos energije s ciljem stvaranja pobuđenih stanja atoma Hg*. Relaksacija pobuđenih stanja u osnovno stanje rezultira rezonantnim živinim linijama na 253.7 i 184.9 nm. Srednjotlačne živine svjetiljke su polikromatski izvori svjetlosti koji emitiraju više zraka, među njima i one pri 313.9, 365.4 i 435.8 nm. Ove svjetiljke pogodne su za korištenje, naročito uz upotrebu filtra i monokromatora, a tijekom rada oko svjetiljke cirkulira hladna voda jer temperature dosežu visoke vrijednosti (900 - 1100 K). Tlak Hg pare je 0.1-0.6 MPa, a vrlo velika vjerojatnost sudara uzrokuje značajnu količinu pobuđenih stanja Hg*. Postoje brojni UV sustavi sa niskotlačnim i srednjotlačnim Hg svjetiljkama ugrađenih diljem svijeta za tretiranje mikrobnih patogena i kemijskih zagađivača u vodi.²⁵ Visokotlačna živina svjetiljka radi pri vrlo visokom tlaku, približno 10-40 MPa te emitira intenzivno ultraljubičasto, vidljivo i infracrveno zračenje. I kod ove svjetiljke je potrebno hlađenje vodom budući da svjetiljka radi na vrlo visokoj temperaturi. Ksenonske svjetiljke emitiraju ultraljubičasto, vidljivo i infracrveno zračenje, a imaju značajan intenzitet u području oko 300 nm valne duljine. Xe svjetiljke rade na 2 MPa te im nije potrebno hlađenje.²³

UV laseri proizvode koherentnu, monokromatsku UV svjetlost visokog intenziteta koja u slučaju podesivih lasera može mijenjati raspon svojih valnih duljina. Primjena UV lasera u heterogenoj fotokatalizi je vrlo ograničena zbog visoke cijene lasera, specijalne obuke potrebne za njihovo rukovanje, neprikladnosti pri dizajnu reaktora i upitne sigurnosti prilikom upotrebe.²⁸

2.5.4. Regeneracija fotokatalizatora

Regeneracija fotokatalizatora je proces obnavljanja fotokatalizatora, čiji je cilj učiniti ga pogodnim za višekratnu uporabu nakon što se na njegovoj površini nakupe nusprodukti reakcije. Do akumulacije nusprodukata i produkata reakcije dolazi zbog njihove preferirane adsorpcije na površini katalizatora. Regeneracija vraća katalizatoru puni potencijal, stoga je iz ekonomskih razloga, ali i zbog praktične primjene vrlo bitan aspekt dizajniranja fotokatalizatora. Većina tehnika regeneracije fotokatalizatora usredotočena je na uklanjanje

nusprodukata: anorganskih iona, spojeva ugljika i metala.²⁹ Reaktivacija katalizatora, obnavljanje aktivnosti na početnu vrijednost, podrazumijeva oksidaciju tvari koji blokiraju aktivne centre na površini katalizatora ili regeneraciju OH radikala. Može se postići na različite načine:

- Termička reaktivacija – zagrijavanje katalizatora na temperaturu potrebnu za razgradnju nusprodukata, no pritom je neophodno obratiti pozornost na moguće promjene u kristalnoj strukturi katalizatora, ugljikovi organski spojevi razlažu se na CO₂ i H₂O, a spojevi koji sadrže NH⁺ na NO₂ i H₂O
- Fotokatalitička reaktivacija – djelovanje UV zračenja i zraka na površinu katalizatora
- Ozonska reaktivacija u atmosferi vodene pare
- Ispiranje alkalnim otopinama³⁰

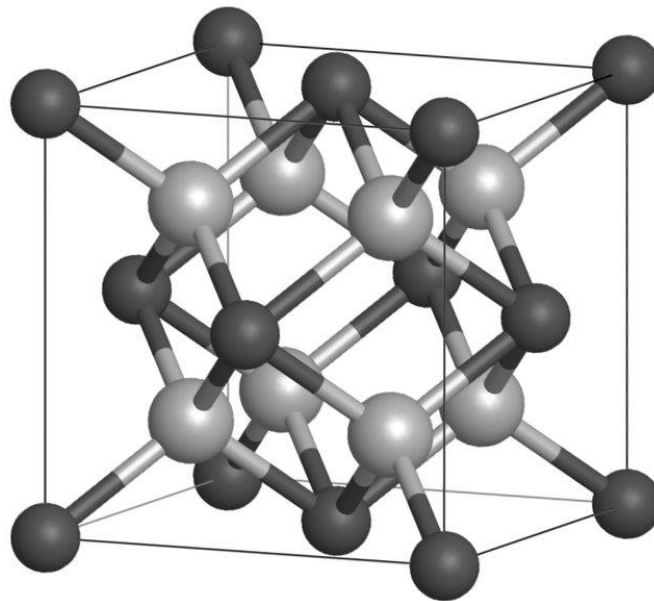
2.6. CeO₂ fotokatalizator

Posljednjih godina, razvoj nanotehnologije čini primjenu anorganskih nanomaterijala sa specifičnim svojstvima sve raširenijom u zaštiti okoliša, posebno u pročišćavanju otpadnih voda. Heterogeni fotokatalitički procesi koji koriste poluvodičke fotokatalizatore s veličinom na nanoskali postali su važna tehnologija koja vodi prema potpunoj mineralizaciji brojnih organskih onečišćenja s konačnim rezultatom formiranja ekološki prihvatljivih produkata.

Cerijev(IV) oksid (CeO₂) je metalni oksidni materijal koji se koristi u različitim područjima poput poliranja, UV apsorpcije, fotokatalize, kao aditiv u keramici, za zaštitu od sunca, u solarnim ćelijama, te u sensorima za razne plinove.³³ Razlozi njegove učestale primjene su visoka mehanička čvrstoća i tvrdoća, visoka toplinska stabilnost, energija zabranjene zone u UV području i niska cijena zbog znatne zastupljenosti cerija u zemljinoj kori. Položaj valentne i vodljive vrpce ograničava primjenu CeO₂ kao fotokatalizatora koji iskorištava sunčevu energiju, iako apsorbira veći dio sunčevog spektra nego TiO₂. Energija zabranjene zone CeO₂ može biti između 2,6 i 3,4 eV ovisno o načinu pripreme, a fotokatalitička aktivnost se može poboljšati različitim tehnikama modifikacije poput promjenama u morfologiji, dopiranjem metalnim kationima ili nemetalima, spajanjem sa drugim poluvodičima te kombinacijom sa ugljičnim nosačima. Ključne karakteristike koje čine CeO₂ materijalom za fotokatalizu su visoki indeks loma, optička transparentnost u vidljivom području, veliki kapacitet skladištenja i dobra vodljivost iona kisika, kemijska reaktivnost te brza Ce⁴⁺/Ce³⁺ redoks reakcija unutar CeO₂ kristalne rešetke.³⁴

2.6.1. Karakteristike CeO₂

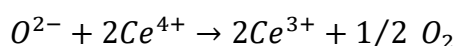
CeO₂ je poluvodički materijal n-tipa kojeg karakterizira relativno visoka vrijednost dielektrične konstante ($\epsilon = 23\text{--}52$) i slaba topljivost u vodi. Iako se elementi rijetkih zemalja najčešće pojavljuju u trovalentnom stanju, cerij postoji i u trovalentnom (+3) i u četverovalentnom (+4) stanju. Oksidacijsko stanje Ce⁴⁺ smatra se stabilnijim od Ce³⁺ jer je elektronska struktura [Xe]4f⁰ povoljnija od [Xe]4f¹.³⁵ CeO₂ posjeduje jednostavnu i stabilnu kubičnu fluoritnu strukturu s prostornom grupom Fm-3m (Slika 5). Svaki kation cerija koordinira osam najbližih iona kisika, a svaki anion kisika koordiniran je pomoću četiri najbliža cerijeva kationa. Ioni cerija tvore plošno centriranu kubičnu rešetku (engl. *face-centered-cubic*, FCC), a ioni kisika kubičnu podrešetku.³⁶



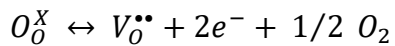
Slika 5. Prikaz kubične fluoritne kristalne strukture CeO₂, atomi Ce su tamno sive, a atomi O svijetlo sive boje³⁶

Cerijev (IV) oksid postoji u dva oblika, posve zasićen kisikom, Ce⁴⁺O₂, i osiromašen kisikom, Ce^{4+_{1-x}Ce³⁺_xO_(2-1/2x)}. Između ova dva oblika odvija se kontinuirana transformacija.³⁵ Budući da se u slučaju Ce^{4+_{1-x}Ce³⁺_xO_(2-1/2x)}, manjak naboja nadoknađuje kisikovim vakancijama u strukturi, to rezultira formacijom defekata.

Prijelaz između dva oksidacijska stanja iz Ce³⁺ u Ce⁴⁺ generira neutralne kisikove vakancije u kristalnoj rešetci cerijeva oksida prema sljedećoj reakciji:



Atomi kisika u FCC su u jednoj ravnini stoga mogu brzo difundirati i formiraju se kisikove vakancije prema sljedećoj reakciji gdje O_O^X označava oksidne ione u rešetki, a V_O^{**} dvostruko nabijenu kisikovu vakanciju:



Broj kisikovih vakancija je proporcionalan koncentraciji Ce^{3+} iona, a smanjenje veličine kristalne čestice CeO_2 rezultira stvaranjem dodatnih kisikovih vakancija što znači da se povećava i koncentracija Ce^{3+} . Kisikove vakancije ne samo da pospješuju aktivnost CeO_2 kao fotokatalizatora, već i vežu molekule zagađivača (npr. EBT) bolje od normalnih oksidnih mjesta te tako dodatno pomažu u degradaciji. Također, tijekom fotokatalize kada se zagađivač oksidira, atomi kisika na površini kristalne rešetke djeluju kao oksidansi i zaostaje kisikova vakancija. Iako veća koncentracija Ce^{3+} znači stvaranje više defekata, veća koncentracija Ce^{4+} rezultira manjom energijom zabranjene zone te se tako može poboljšati fotokataliza pod vidljivim svjetlom.³⁷

2.6.2. Nanostrukturirani CeO_2

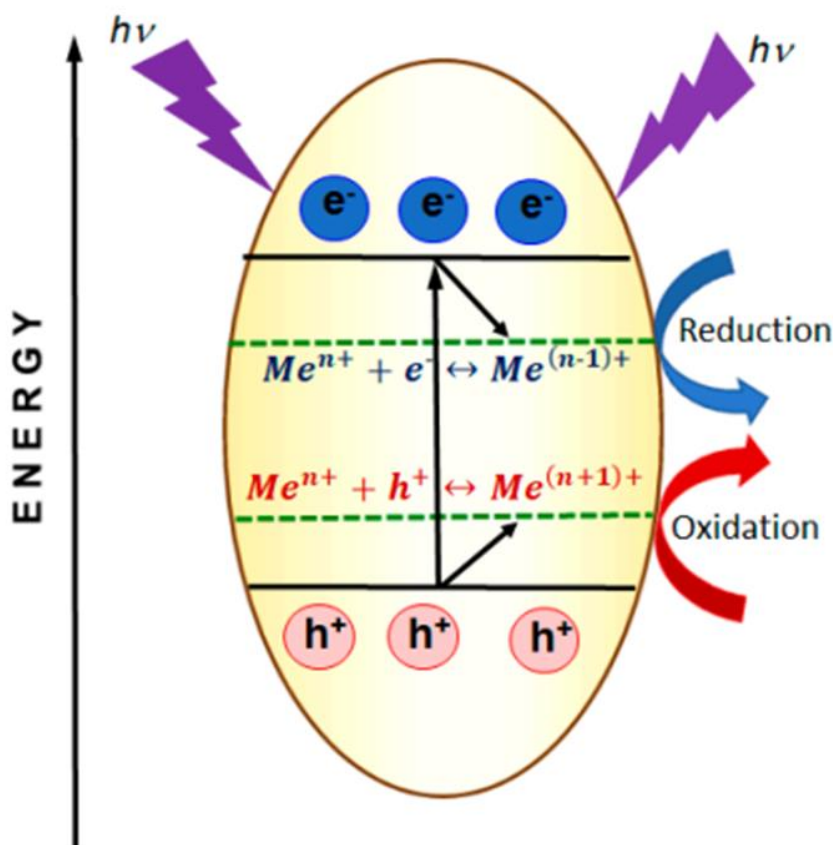
Svojstva CeO_2 se mogu značajno promijeniti kada se veličina čestica smanji na nanorazinu jer nanostrukturirani materijali imaju manju površinsku energiju, veću stabilnost i bolju pokretljivost površinskih kisikovih vakancija. Ovaj proces utječe na svojstva CeO_2 kao što su simetrija kristalne rešetke, parametri ćelije i strukturne karakteristike te naposljetku i fotokatalitičku aktivnost.³⁴ Katalitička aktivnost cerija ne ovisi samo o veličini čestica, već i o morfologiji. Ustanovljeno je da nanočestice imaju najstabilniju orijentaciju kristalnih ravnina (111) zbog minimalizacije površinske energije, nanoštapići (110), a nanokocke (100). Energija formacije kisikovih vakancija sa ravninom (111) je veća nego sa (110) i (100).³⁸

Metoda sinteze CeO_2 također uvelike utječe na fotokatalitičku aktivnost, a nanomaterijali na bazi cerijevog(IV) oksida se mogu proizvesti na različite načine uključujući sol-gel proces, mikroemulzijsku, hidrotermalnu, solvotermalnu ili elektrokemijsku sintezu te sonokemijsku ili mikrovalnu metodu. Hidrotermalna metoda omogućuje pripremu čestica visoke čistoće te željene veličine i morfologije, a ima brojne prednosti kao što su jednostavnost, pristupačnost i ekološka adekvatnost.³⁹ Definira se kao heterogena reakcija s ciljem rasta kristala u vodi pri uvjetima visoke temperature (100-1000 °C) i visokog tlaka ($10^5 - 10^9$ Pa) iz tvari koje su inače

netopljive u vodi pri uobičajenoj temperaturi i tlaku. Voda ili vodena otopina pri povišenoj temperaturi i tlaku izaziva raspad gotovo svih anorganskih tvari nakon čega u otopini dolazi do kristalizacije novih faza. Kinetiku procesa i svojstva dobivenih produkata definiraju različiti parametri poput koncentracije prekursora, pH medija, vrijeme i temperatura sinteze te tlaka u sustavu. Hidrotermalna sinteza se provodi u hermetički zatvorenoj posudi, autoklavu, koji je napravljen od nehrđajućeg čelika, a može podnijeti visoke temperature i tlakove dulje vrijeme. Autoklav bi trebao biti inertan, nepropustan, robustan, izdržljiv te lako sastavljiv i rastavljiv. Produkti mogu biti različite veličine, oblika i disperznosti čestica, a podešavanjem parametara moguće je sintetizirati produkte s poželjnim svojstvima za njihovu daljnju upotrebu kao funkcionalnih materijala.⁴⁰

2.6.3. Dopiranje CeO₂

Dopiranje ili dodatak prijelaznih metala (Fe, Al, Zn, Cd, Cu, Mn, Co, Ni itd.) u CeO₂ fluoritnu kristalnu rešetku može povećati kapacitet skladištenja kisika i modificirati energiju zabranjene zone te tako proširiti apsorpciju svjetla u vidljivo područje. Divalentni i trovalentni dopandi koji su po svom ionskom radijusu najpogodniji za smještanje u fluoritnu kristalnu rešetku na mjesto cerija mogu stvoriti kisikove vakancije koje utječu na pokretljivost kisika i ionsku vodljivost. Dokazano je da nastaje sinergijski učinak između MO_x i CeO₂ koji olakšava razmjenu elektrona između Mⁿ⁺ / Mⁿ⁺¹ i Ce³⁺ / Ce⁴⁺.⁴⁰ Također, dopanti mogu ograničavati rast kristalita te tako povećati toplinsku stabilnost i ukupnu specifičnu površinu.⁴¹ Dopiranje metalima rezultira manjom energijom zabranjene zone i boljom izmjenom elektrona e⁻ i šupljina h⁺ (Slika 6). Također, dopiranje mijenja valnu duljinu svjetlosti koju materijal apsorbira što direktno utječe na promjenu boje CeO₂. Metalni dopanti mogu djelovati kao akceptori elektrona i/ili donori šupljina te tako olakšati rekombinaciju nositelja naboja.³⁴



Slika 6. Shematski dijagram dopiranja CeO₂ metalima koji smanjuju energiju zabranjene zone (E_g) jer olakšavaju rekombinaciju elektrona (e^-) i šupljina (h^+)³⁴

2.6.3.1. Cu:CeO₂

Bakrom dopiran CeO₂ pokazuje povećanu fotokatalitičku aktivnost uslijed zajedničkog djelovanja između ionskih parova Cu⁺ / Cu²⁺ i Ce³⁺ / Ce⁴⁺. Channei i sur.⁴² sintetizirali su čisti CeO₂ i Cu-dopirani CeO₂ (0.5, 1.0 i 2.0 wt.%) kombinacijom metoda homogene precipitacije i impregnacije te fotokatalizom sa vidljivim svjetlosnim zračenjem degradirali su metilensko plavilo. Njihovi rezultati pokazali su da se dopiranjem smanjuje energija zabranjene zone sa ~3,2 eV na 2,8 eV, a najveća fotokatalitička učinkovitost postignuta je sa 1.0% Cu – CeO₂. Također, Qi i sur.⁴³ dopirali su CeO₂ elementima Co, Zr i Cu te ustanovili da dopiranje bakrom četverostruko poboljšava fotokatalitičku djelotvornost. Veliki broj radova ističe efikasnost nanočestica Cu-CeO₂ u ulozi fotokatalizatora, ali i navodi osnovni nedostatak koji se očituje u aglomeraciji tijekom katalitičkih reakcija, što može dovesti do značajnog smanjenja aktivnih mjesta.⁴⁴

2.6.3.2. Mn:CeO₂

Među ostalima, CeO₂ dopiran manganom se posljednjih godina sve više istražuje u fotokatalitičke svrhe s obzirom na superiorna redoks svojstva te značajnu sposobnost skladištenja kisika i veliku specifičnu površinu.⁴⁵ Mn²⁺ se uspješno može ugraditi u CeO₂ kristalnu rešetku zbog kompatibilnosti veličine sa Ce⁴⁺. Zhang i sur.⁴⁶ pokazali su Ramanovom spektroskopijom da uzorak Ce_{0.88}Mn_{0.12}O_y ima više kisikovih vakancija nego čisti CeO₂. Dopiranjem manganom dovodi do smanjenja širine zabranjene zone (E_g) zbog stvaranja Mn 3d – O 2p orbitalne hibridizacije te je tako energija formacije prve kisikove (-0,46 eV) i druge kisikove vakancije (1,4 eV) puno niža od formacije prve kisikove vakancije (2,08 eV) čistog CeO₂.⁴⁷ Kurajica i sur.⁴⁸ su hidrotermalnom metodom sintetizirali uzorke CeO₂ dopiranih sa Mn, Fe, Co, Ni, Cu i Zn te su pokazali da uzorak sa Mn ima najveću specifičnu površinu što bi značajno trebalo doprinijeti degradaciji organskih zagađivača.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Popis kemikalija

Za hidrotermalnu sintezu uzorka čistih i dopiranih nanočestica CeO₂ korištene su komercijalne kemikalije prikazane u Tablici 2.

Tablica 2. Prikaz kemikalija koje su korištene prilikom sinteze nanočestica CeO₂, Cu:CeO₂ (10, 20 i 30%) i Mn:CeO₂ (10, 20 i 30%)

Naziv kemikalije	Kemijska formula	Proizvođač	Čistoća	Molarna masa
Natrijev hidroksid	NaOH	Gram-Mol	p.a.	40.00 g mol ⁻¹
Cerijev (IV) sulfat tetrahidrat	Ce(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Merck	p.a.	404.12 g mol ⁻¹
Bakrov (II) sulfat pentahidrat	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Kemika	p.a.	249.68 g mol ⁻¹
Manganov (II) sulfat monohidrat	MnSO ₄ ·H ₂ O	Kemika	p.a.	169.02 g mol ⁻¹

3.2. Hidrotermalna sinteza

Za početak je pripremljeno 8 mol L⁻¹ vodene otopine NaOH otapanjem 320 g čistog NaOH u 1 L destilirane vode. Otapanje NaOH je vrlo egzotermna reakcija i lužina reagira sa staklom, stoga je otopina pripremana u plastičnoj boci uz postepeno dodavanje destilirane vode i neprestano hlađenje. Obavezno je korištenje laboratorijske kute, zaštitnih naočala i rukavica. Uvjeti hidrotermalne sinteze definirani su ranije pomoću Taguchi eksperimentalnog dizajna čiji je glavni cilj dobivanje produkta s najvećim uspjehom i minimalnim varijacijama.⁴⁹ Sintetizirano je ukupno 7 različitih uzoraka: jedan uzorak čistog CeO₂, 3 uzoraka Cu:CeO₂ (10, 20 i 30% Cu) i 3 uzoraka Mn:CeO₂ (10, 20 i 30% Mn). U teflonske posude odvagane su mase Ce(SO₄)₂·4H₂O i CuSO₄·5H₂O ili MnSO₄·H₂O prema Tablici 3. koja prikazuje potrebnu količinu *n* (mol) prekursora. Zatim je dodano 80 mL otopine NaOH, posude su zatvorene te smještene u autoklave koji su čvrsto zatvoreni pomoću vijka. Tako pripremljene reakcijske smjese postavljene su u sušionik na 120 °C 16 h. Nakon što je proteklo zadano vrijeme sinteze, autoklavi su izvađeni iz peći i pušteni da se ohlade u hladnoj vodenoj kupelji. Od dobivenog produkta preostala otopina NaOH je odvojena dekantiranjem, a talozi su isprani s 40 mL destilirane vode, prebačeni u plastičnu epruvetu za centrifugiranje te 5 minuta ostavljeni u

ultrazvučnoj kupelji. Epruvete s uzorkom stavljene su u centrifugu na 3500 o/min također na 5 minuta. Vodeni dio je zatim dekantiran, a cijeli postupak se ponavlja još 2 puta. Isprani talozi prebačeni su na satno stakalce te ostavljeni u sušioniku na 60 °C 24 h.

Tablica 3. Količine prekursora korištene pri hidrotermalnoj sintezi nanočestica CeO₂, Cu:CeO₂ (10, 20 i 30%) i Mn:CeO₂ (10, 20 i 30%)

Uzorak	n (Ce(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O) mmol	n (CuSO ₄ ·5H ₂ O), mmol	n (MnSO ₄ ·H ₂ O), mmol
CeO ₂	0.8	0	/
10Cu:CeO ₂	0.72	0.08	/
20Cu:CeO ₂	0.64	0.16	/
30Cu:CeO ₂	0.56	0.24	/
10Mn:CeO ₂	0.72	/	0.08
20Mn:CeO ₂	0.64	/	0.16
30Mn:CeO ₂	0.56	/	0.24

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgensko zračenje je vrsta elektromagnetskog zračenja visokih frekvencija i energija, čija valna duljina je reda veličine udaljenosti među atomima kristala pa se uzorci ponašaju kao optička rešetka za rendgensko zračenje. Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi gdje se elektroni s katode ubrzavaju velikom razlikom potencijala (20-60 kV) i udaraju u anodu ili protukatodu te je rendgensko zračenje posljedica međudjelovanja ubrzanih elektrona iz katode i elektronskog omotača atoma od kojeg je izrađena anoda. Odziv rendgenske difrakcije je difraktogram te svaka tvar ima karakterističan difraktogram kao „otisak prsta“, što je temelj kvalitativne rendgenske analize. Rendgenska difrakcija je nedestruktivna metoda za analizu strukture materijala te se koristi za dobivanje informacija o parametrima elementarne ćelije kristala, veličini kristalita, strukturnom naprezanju, prisutnosti nečistoća itd. Veličina kristalita d dobivenih uzoraka može se dobiti iz jednadžbe (17), gdje je λ valna duljina rendgenskog zračenja (za CuK α zračenje iznosi 0.15405 nm), θ je Braggov kut od (220) difrakcijskog pika cerijevog(IV) oksida, k je konstanta koja za sferične kristalite kubične simetrije koja iznosi

0.94, a β je puna širina difrakcijskog maksimuma na polovici njegove visine korigirana za instrumentalno proširenje.⁵⁰ Širina difrakcijskog maksimuma prije korekcije za instrumentalno proširenje određuje se na pola visine difrakcijskog maksimuma i dobiva se računalnim utočnjavanjem na Lorentzovu funkciju.⁴⁰

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (17)$$

Za analizu uzoraka upotrijebljen je uređaj Shimadzu XRD 6000 difraktometar, prikazan na Slici 7, a prilikom mjerenja korištena je bakrena katoda, odnosno $\text{CuK}\alpha$ zračenje ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$), napon cijevi od 40 kV i jakost struje od 30 mA. Podaci su prikupljeni u rasponu kutova 2θ između $5^\circ - 105^\circ$ s korakom 0.02° i vremenom zadržavanja od 0.6 s.



Slika 7. Rendgenski difraktometar Shimadzu XRD 6000⁵¹

3.3.2. Transmisijaska elektronska mikroskopija (TEM)

Elektronski mikroskop koristi snop ubrzanih elektrona kao izvor osvjetljenja, a kako valna duljina elektrona može biti i do 100 000 puta manja od fotona vidljive svjetlosti, elektronski mikroskopi imaju veću razlučivost od svjetlosnih mikroskopa. Upravo zbog toga elektronski mikroskopi predstavljaju važan alat u karakterizaciji bilo kojeg nanomaterijala jer omogućuju izravno promatranje veličine, oblika i strukture uzorka. TEM je vrsta elektronskog mikroskopa koji interakcijom snopa visokoenergetskih elektrona i materije detektira signal transmitiranih elektrona (TE). Elektroni se probijaju kroz vrlo tanki uzorak što omogućuje dobivanje informacija o morfologiji, unutarnjoj strukturi, radijusu itd. Kontrast slike ovisi o debljini uzorka i atomskoj masi atoma u uzorku. TEM uzorak mora biti dovoljno tanak da može

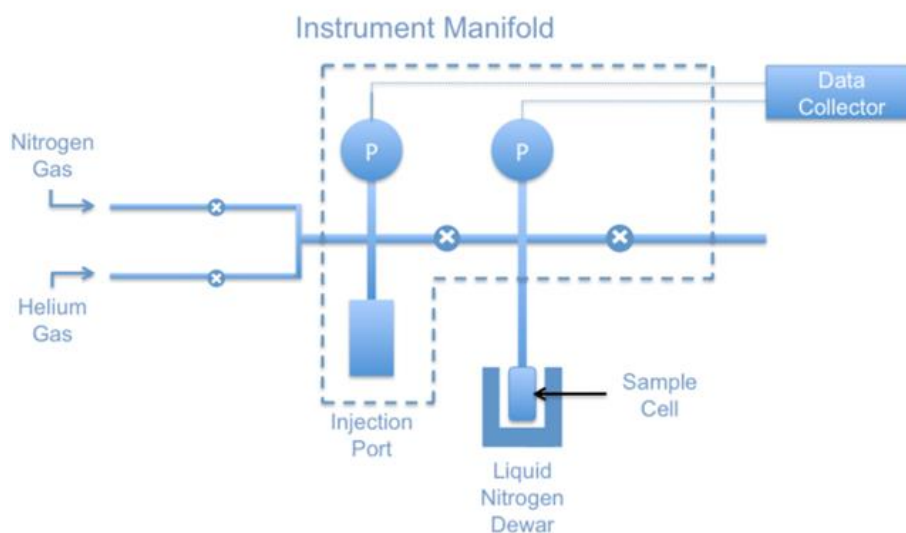
prenijeti dovoljno elektrona za stvaranje slike s minimalnim gubitkom energije. Stoga je priprema uzorka važan aspekt TEM analize koja čini cijeli postupak tehnički zahtjevnijim te podrazumijeva dodatne alate.⁵²

Uzorci CeO₂, Cu:CeO₂ (10, 20 i 30 %) i Mn:CeO₂ (10, 20 i 30 %) analizirani su transmisivskim elektronskim mikroskopom visoke rezolucije (HRTEM), model ARM 200 CF, JEOL. Uzorci su direktno nanoseni na mrežicu od nikla bez prethodnog dispergiranja u tekućem mediju, a zatim su dodatno stavljeni prije same analize u vakuum sušionik s pripadajućim nosačem. Napon pri kojem su uzorci snimljeni iznosio je 80 kV. Prosječna veličina čestica je izračunata primjenom *ImageJ* programa, a analizirano je 10 čestica.

3.3.3. Adsorpcijsko–desorpcijske N₂ izoterme

Iz dušikovitih adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma moguće je dobiti vrijednosti specifične površine (engl. *specific surface area*, SSA) i raspodjele veličina pora nekog praškastog uzorka pri temperaturi tekućeg dušika. Prije analize uzorke je potrebno pripremiti otplinjavanjem, uklanjanjem vlage i ostalih nečistoća, a uzorci koji mogu izdržati veće temperature bez strukturnih promjena mogu se otplinjavati pri višim temperaturama te imaju manje vrijeme otplinjavanja. Uzorak se smješta u staklenu ćeliju, a ona u otvor za analizu (Slika 8). Tekući dušik u Dewarovim posudama se koristi za hlađenje uzorka i održavanje njegove konstantne temperature, kako bi interakcije između molekula plina i površine uzorka bile dovoljno jake da dođe do mjerljivih količina adsorpcije. Plinoviti dušik, adsorbat, ubrizgava se u ćeliju s uzorkom, a prazan volumen u ćeliji se mora kalibrirati prije i poslije svakog mjerenja. Plinoviti helij koristi se kao slijepa proba za kalibraciju jer se on ne adsorbira na uzorak. Nakon formiranja adsorpcijskih slojeva, atmosfera dušika se uklanja i uzorak se zagrijava kako bi se adsorbirani dušik oslobodio i kvantificirao. Prikupljeni podaci prikazuju se u obliku izoterma, koje prikazuju ovisnost količine adsorbiranog dušika (cm³ g⁻¹) kao funkciju relativnog tlaka (p/p_0).⁵³

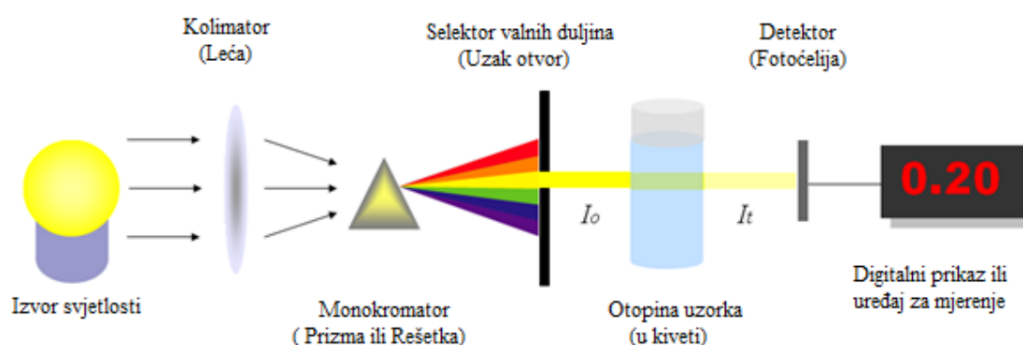
Za analizu uzoraka korišten je uređaj Micromeritics ASAP-2000 na temperaturi od 77 K. Kako bi se uklonile površinske nečistoće uzorci su prethodno otplinjeni na 100 °C i pod vakuumom od 7 mPa. Desorpcijski podaci su korišteni za izračun specifične površine pomoću BET (Brunauer-Emmett-Teller) jednadžbe, dok je Barrett-Joyner-Halenda metoda korištena je za izračun veličine pora. Analiza podataka provedena je pomoću softvera ASiQWin 5.0.



Slika 8. Shematski prikaz BET analizatora bez uključenog koraka otplinjavanja⁵³

3.3.4. UV-Vis spektroskopija

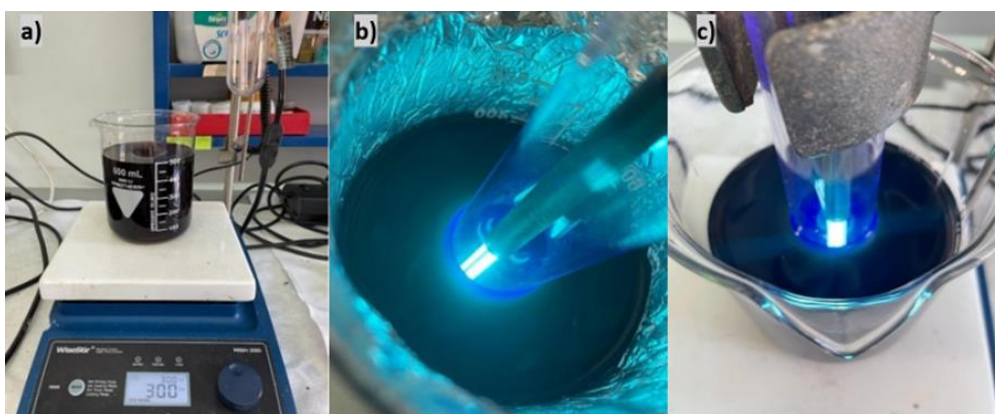
UV-Vis spektroskopija je eksperimentalna metoda određivanja koncentracije neke tvari u uzorku mjerenjem količine svjetla koju je uzorak apsorbirao. Metoda se temelji na Lambert–Beerovom zakonu koji daje funkcijski odnos između eksperimentalno određene fizikalne veličine, apsorbancije (A) i koncentracije (c) koja se može odrediti računski jednadžbom (10) ili grafički, iz baždarnog dijagrama $f(c) = A$. Spektrofotometar je uređaj koji mjeri neapsorbirano ili propušteno zračenje odnosno mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak i uspoređuje ga sa intenzitetom ulaznog svjetla. Spektrofotometar sadrži izvor zračenja koji daje različite valne duljine za uzorke, leću, monokromator ili disperzni element, selektor valnih duljina, spremnik za uzorke ili kivetu, detektor zračenja ili pretvornik te uređaj za očitavanje mjernog signala (Slika 9).⁵⁴



Slika 9. Osnovni dijelovi UV/VIS spektrofotometra⁵²

Istraživanje kinetike adsorpcijske i fotokatalitičke degradacije EBT-a ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$, $461.38 \text{ g mol}^{-1}$) praćeno je na UV-Vis spektrofotometru. Dodano je 0.2 g fotokatalizatora (CeO_2 , 10% $Cu:CeO_2$, 20% $Cu:CeO_2$, 30% $Cu:CeO_2$, 10% $Mn:CeO_2$, 20% $Mn:CeO_2$ ili 30% $Mn:CeO_2$) u 500 mL EBT otopine ($c_0 = 0.1 \text{ mg g}^{-1}$) unutar borosilikatne cilindrične staklene posude promjera 100 mm i visine 120 mm postavljene na magnetsku miješalicu. CeO_2 ima izuzetno nisku topljivost stoga je bitno homogenizirati otopinu miješanjem. Prvih 30 min reakcijska otopina je miješana na 300 rpm u potpunom mraku i praćena je kinetika adsorpcije. Nakon 30 min uključena je UV svjetiljka i fotodegradacija je praćena narednih 250 min. UV izvor za istraživanje kinetike fotodegradacije bila je Pen Ray svjetiljka (UVP Products, SAD) s valnom duljinom zraćenja od 254 nm i intenzitetom emisije od 2 mW cm^{-2} , smještena unutar cijevi od kvarcnog stakla i postavljena aksijalno u središte borosilikatne posude (Slika 10). Da bi se odredilo smanjenje koncentracije EBT-a, alikvoti od 4 ml sakupljani su iz reakcijske smjese u pravilnim vremenskim intervalima te izdvajani u setu od 4 uzoraka radi lakšeg centrifugiranja. Uzorci su centrifugirani na 3000 rpm 3 minute kako bi se odvojile čvrste netopljive čestice fotokatalizatora od EBT otopine. Tekuća faza je zatim analizirana pomoću UV-Vis spektrofotometra Cary 1E, Varian, SAD. Apsorpcijski maksimumi na 530 nm preraćunani su u koncentraciju EBT-a pomoću baždarnog dijagrama (Slika 17) u rasponu koncentracija od 0.02 do 0.1 mg g^{-1} . Kapacitet adsorpcije Q_t u vremenu t izraćunat je pomoću jednadžbe (18); gdje je c_0 početna koncentracija, c_t koncentracija EBT-a nakon vremena t (mg g^{-1}), V (L) je početni volumen otopine EBT-a, a m (g) je masa fotokatalizatora. Fotodegradacija je proućavana korištenjem iste jednadžbe, ali c_0 je tada koncentracija EBT-a nakon 30 min adsorpcije.

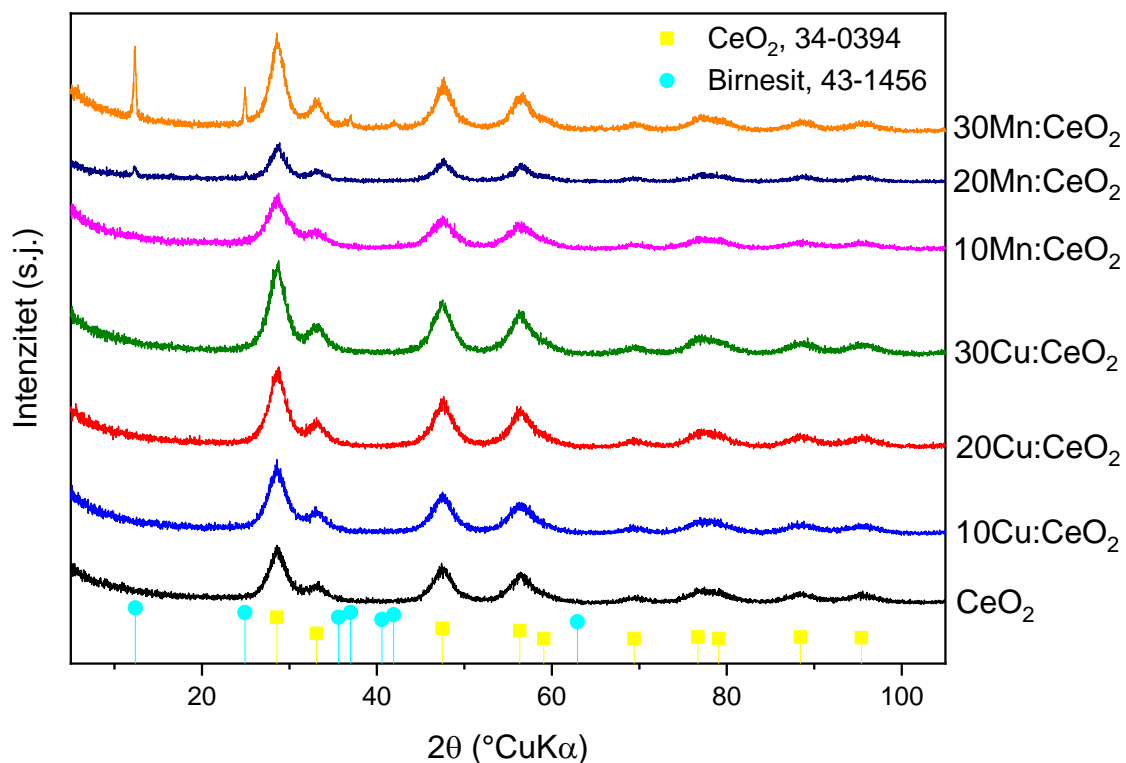
$$Q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (18)$$



Slika 10. Grafički prikazi degradacije EBT-a: a) prije dodatka fotokatalizatora, b) tijekom 250 minuta fotokatalize u mraku i c) nakon provedbe eksperimenta

4. REZULTATI

4.1. Rendgenska difrakcija (XRD)

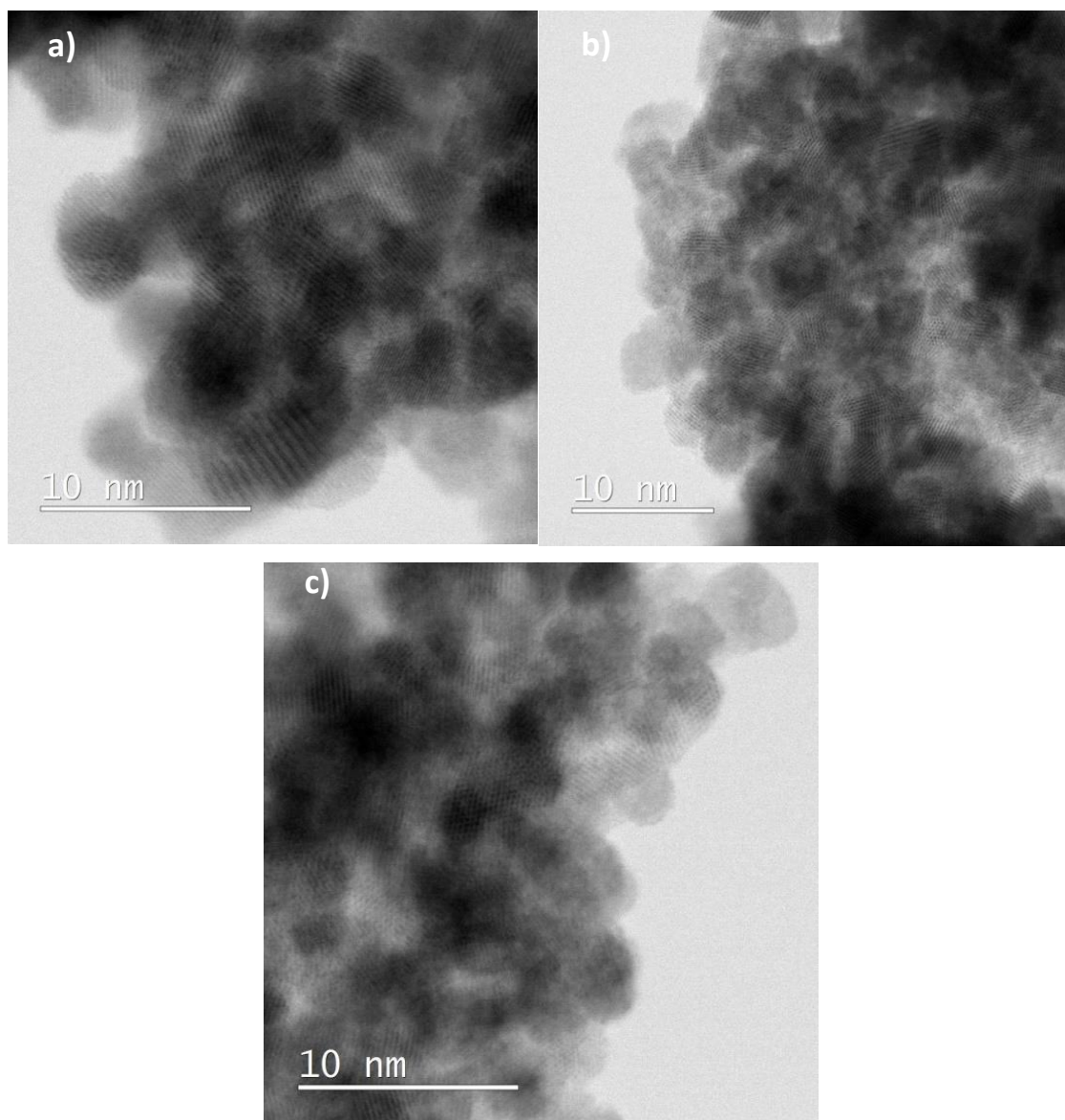


Slika 11. Difraktogrami čistog CeO₂ i uzoraka dopiranih sa manganom i bakrom

Tablica 4. Veličine kristalita d određene Scherrerovom metodom

Uzorak	d (nm)
CeO ₂	$3.7 \pm 0,1$
10Cu:CeO ₂	$3.5 \pm 0,1$
20Cu:CeO ₂	$3.3 \pm 0,1$
30Cu:CeO ₂	$3.3 \pm 0,1$
10Mn:CeO ₂	$4.3 \pm 0,2$
20Mn:CeO ₂	$4.1 \pm 0,2$
30Mn:CeO ₂	$4.1 \pm 0,2$

4.2. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

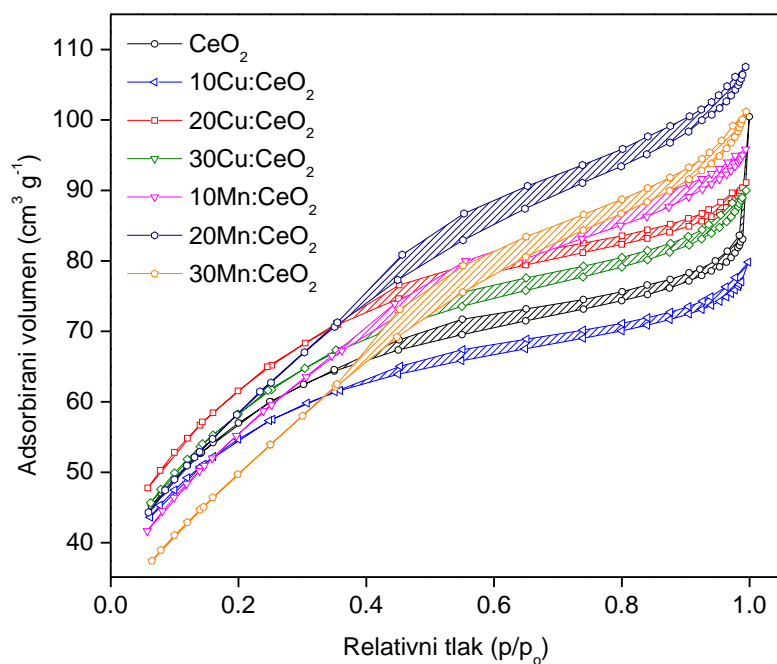


Slika 12. TEM mikrografije uzoraka: a) CeO₂, b) 10Cu:CeO₂, c) 10Mn:CeO₂

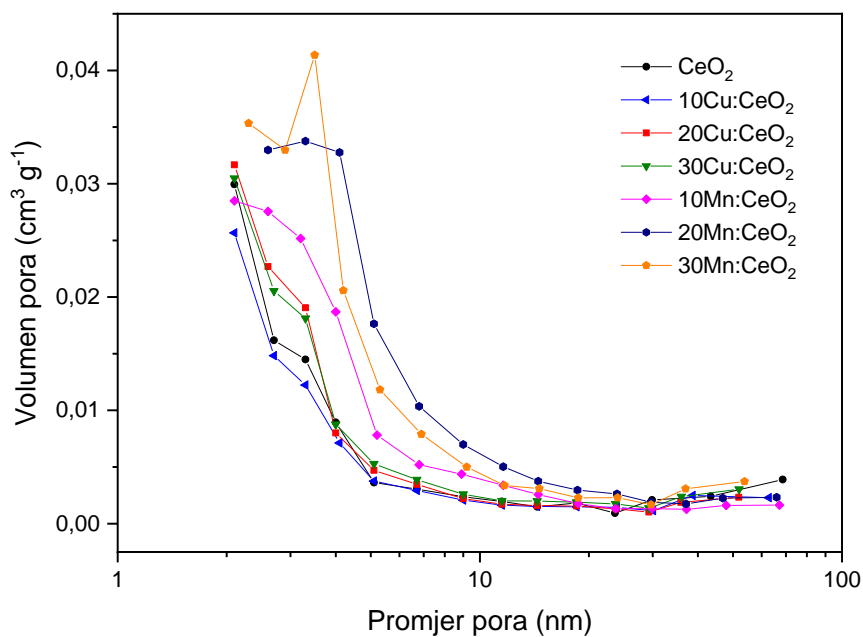
Tablica 5. Prikaz prosječnih veličina čestica d određenih iz TEM mikrografija uzoraka (*ImageJ*) i veličine kristalita d određene Scherrerovom metodom

Uzorak	d_{TEM} (nm)	$d_{Scherrer}$ (nm)
CeO ₂	3.3 ± 0.5	$3.7 \pm 0,1$
10Cu:CeO ₂	3.2 ± 0.3	$3.5 \pm 0,1$
10Mn:CeO ₂	2.9 ± 0.4	$4.3 \pm 0,2$

4.3. Adsorpcijsko-desorpcijske N₂ izoterme



Slika 13. N₂ adsorpcijsko-desorpcijske izoterme za čisti CeO₂ i uzorke CeO₂ dopirane bakrom i manganom

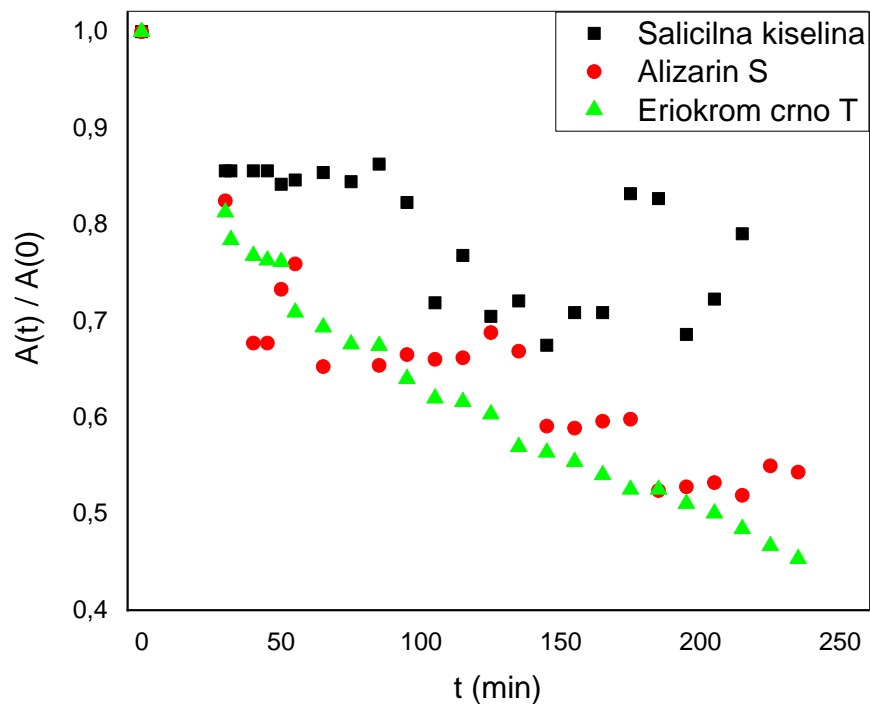


Slika 14. Raspodjela veličina pora za čisti CeO₂ i uzorke CeO₂ dopirane bakrom i manganom

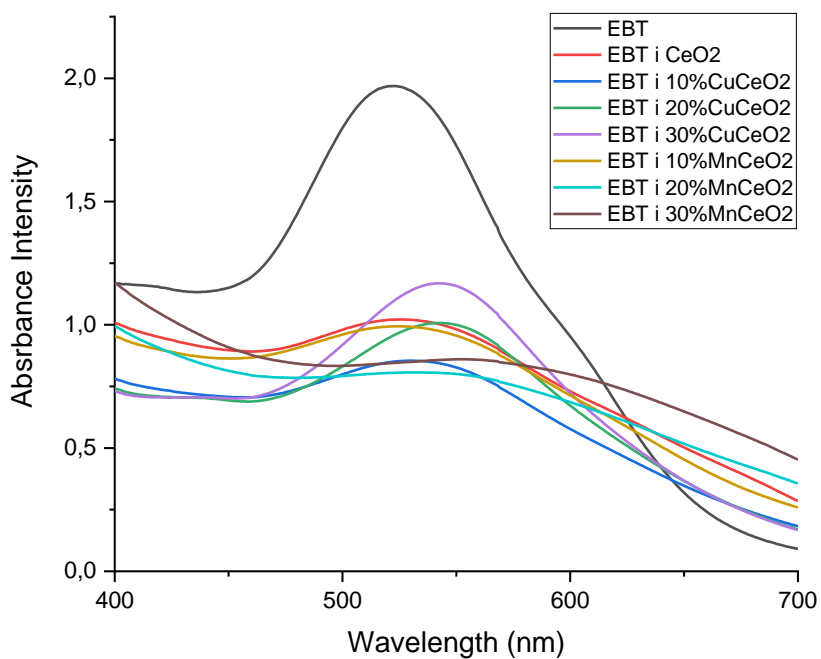
Tablica 6. Vrijednosti specifičnih površina (SSA) određenih adsorpcijsko-desorpcijskim izotermama

Uzorak	SSA (m ² g ⁻¹)
CeO ₂	205
10Cu:CeO ₂	196
20Cu:CeO ₂	222
30Cu:CeO ₂	210
10Mn:CeO ₂	212
20Mn:CeO ₂	201
30Mn:CeO ₂	188

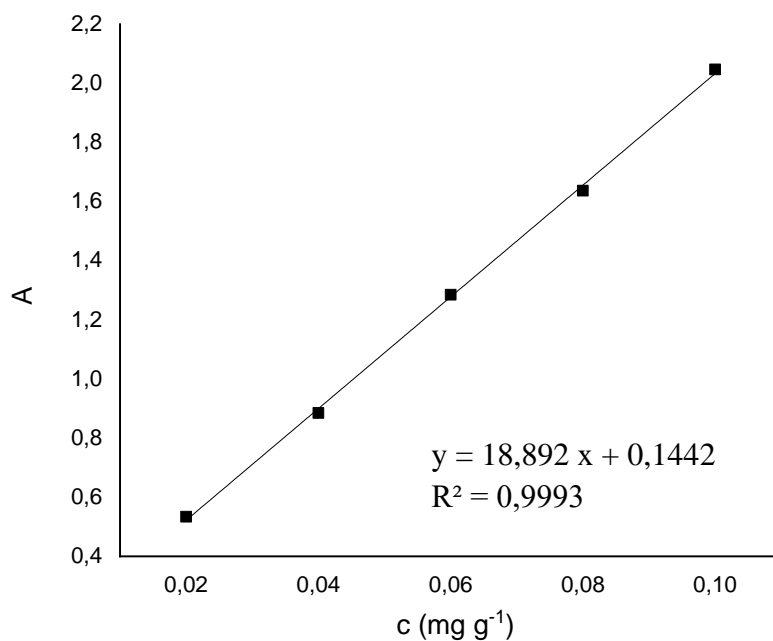
4.4. UV-Vis spektroskopija



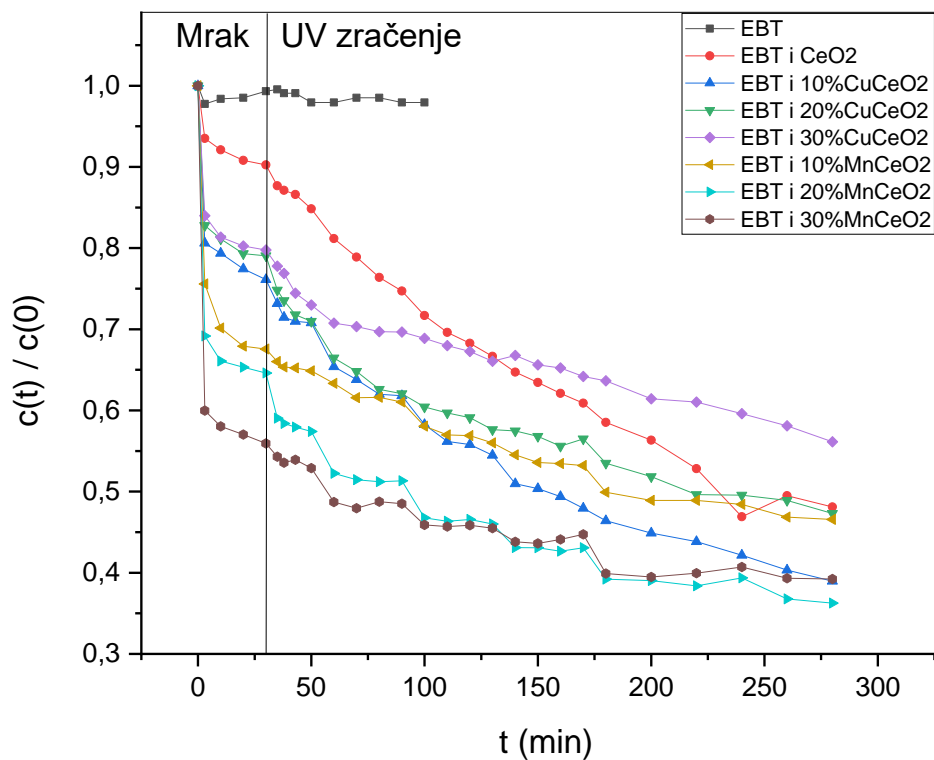
Slika 15. Degradacija raznih organskih zagađivača (salicilna kiselina, alizarin S i eriokrom crno T) sa fotokatalizatorom 10Cu:CeO₂



Slika 16. UV-Vis spektri za čisti EBT i za EBT uz fotokatalizator (svi ispitni uzorci CeO_2) u 250. minuti fotokatalize



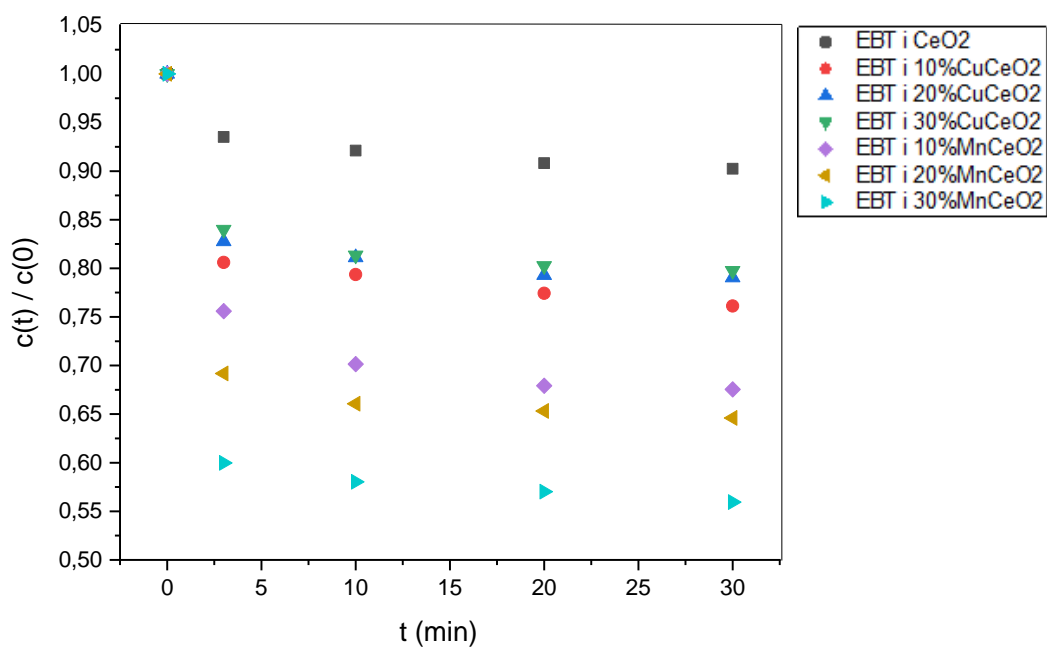
Slika 17. Baždarni dijagram eriokroma crno T u rasponu koncentracija od 0.02 do 0.1 mg g^{-1} sa pripadajućom jednačinom pravca i koeficijentom determinacije



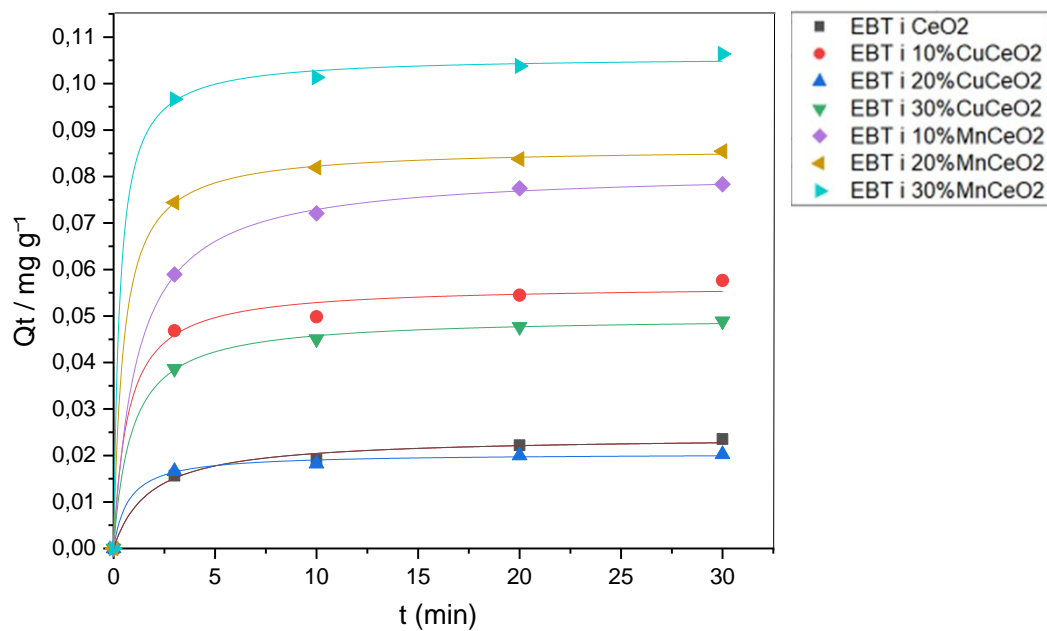
Slika 18. Degradacija EBT-a adsorpcijom i fotokatalizom bez upotrebe fotokatalizatora, sa čistim CeO_2 i dopiranim (Cu i Mn) uzorcima CeO_2 na valnoj duljini od 530 nm

Tablica 7. Smanjenje koncentracije EBT-a $(1 - \frac{c_t}{c_0}) * 100\%$ za sve uzorke fotokatalizatora

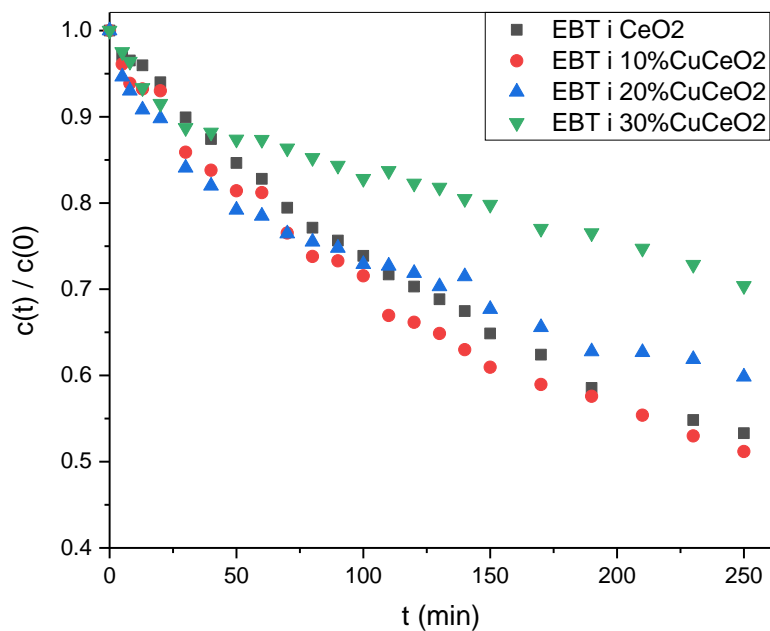
FOTOKATALIZATOR	$(1 - \frac{c_t}{c_0}) * 100 / \%$
CeO_2	51.90
10% Cu: CeO_2	61.05
20% Cu: CeO_2	52.69
30% Cu: CeO_2	43.86
10% Mn: CeO_2	53.43
20% Mn: CeO_2	63.74
30% Mn: CeO_2	60.76



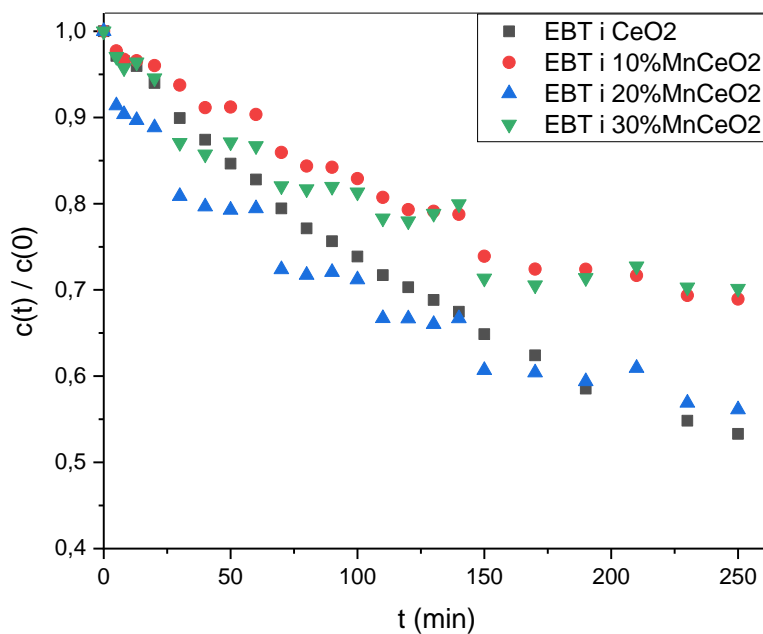
Slika 19. Adsorpcija EBT-a prvih 30 minuta za čisti i dopirani CeO₂



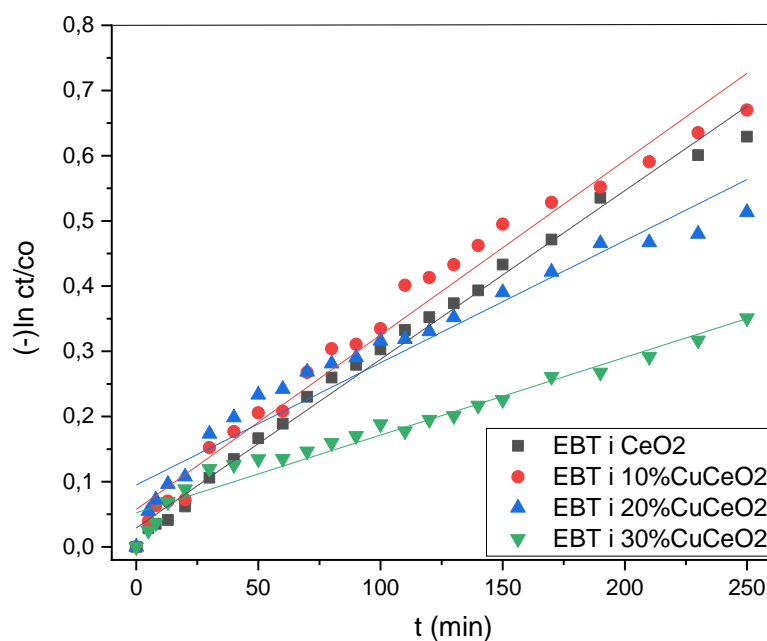
Slika 20. Učinak kontaktnog vremena na adsorpciju EBT-a za čisti i dopirani CeO₂ (eksperimentalne točke) i utočnjavanje na kinetički model pseudo-drugog reda (linije)



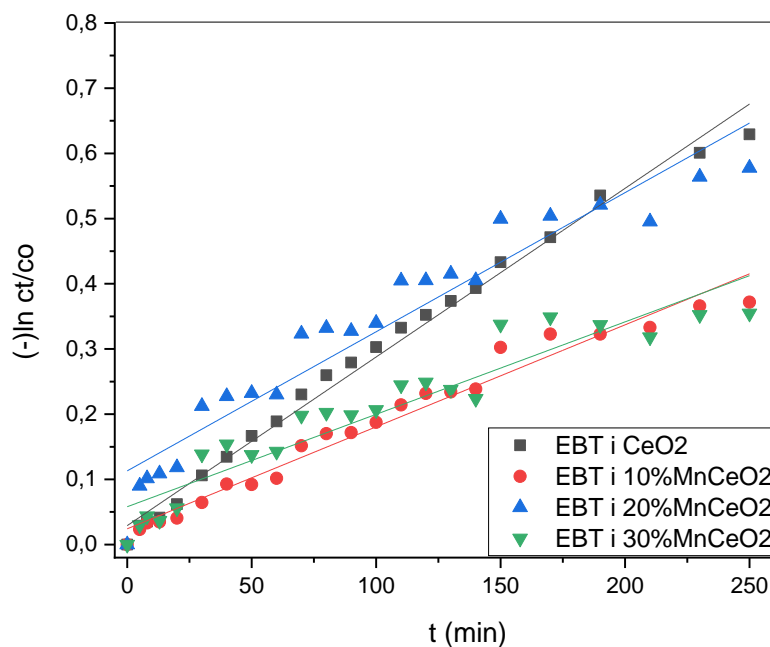
Slika 21. Fotokatalitička aktivnost čistog i Cu dopiranog CeO_2 pod utjecajem UV svjetla



Slika 22. Fotokatalitička aktivnost čistog i Mn dopiranog CeO_2 pod utjecajem UV svjetla



Slika 23. Linearni dijagrami pseudo-prvog reda EBT fotodegradacije za čisti i Cu dopirani CeO₂ pod utjecajem UV svjetla



Slika 24. Linearni dijagrami pseudo-prvog reda EBT fotodegradacije za čisti i Mn dopirani CeO₂ pod utjecajem UV svjetla

Tablica 8. Vrijednosti kinetičkih parametara i koeficijenta determinacije R^2 za kinetički model adsorpcije pseudo-drugog reda i kinetički model fotokatalize pseudo-prvog reda za sve ispitne uzorke

Uzorak	Adsorpcija			Fotokataliza	
	R^2	Q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	k_1 (min ⁻¹)
CeO ₂	0.9920	0.0241	23.27	0.9903	0.0290
10%Cu:CeO ₂	0.9930	0.0566	25.35	0.9766	0.0575
20%Cu:CeO ₂	0.9971	0.0204	67.08	0.9361	0.0950
30%Cu:CeO ₂	0.9995	0.0498	22.61	0.9564	0.0523
10%Mn:CeO ₂	0.9998	0.0813	10.63	0.9737	0.0241
20%Mn:CeO ₂	0.9999	0.0862	24.22	0.9234	0.1130
30%Mn:CeO ₂	0.9994	0.1059	31.51	0.8971	0.0580

5. RASPRAVA

5.1. Rendgenska difrakcija (XRD)

Na Slici 11. su prikazani difraktogrami čistog CeO_2 te CeO_2 dopiranog bakrom i manganom. Difraktogrami analiziranih uzoraka s bakrom (10, 20 i 30 % Cu) pokazuju samo CeO_2 difrakcijske pikove koji odgovaraju ICDD kartici 34-394. Odsutnost sekundarnih faza ukazuje na to da ne dolazi do formiranja CuO , već se sav bakar ugradio u rešetku CeO_2 . Kod uzoraka dopiranih s manganom (10, 20 i 30 % Mn) javljaju se dodatni difrakcijski maksimumi koji se pripisuju birnesitu, $\text{Na}_{0,55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (ICDD kartica 43- 1456). Pojava ove faze posljedica je konkurentnog procesa kristalizacije tijekom hidrotermalne sinteze, a udio birnesita povećava se porastom udjela mangana.⁵⁵ Detekcija birnesita ne znači da se Mn ne ugrađuje u kristalnu rešetku CeO_2 , na ugradnju ukazuje određeni pomak kutova pri kojima se pojavljuju CeO_2 difrakcijski pikovi s povećanjem koncentracije Mn prekursora pri hidrotermalnoj sintezi. Dokaz ugradnje dopanata u kristalnu rešetku je i boja uzoraka koja se mijenja prema tamnijim nijansama smeđe (Slika 25). Široki difrakcijski maksimumi svih uzoraka ukazuju na stvaranje nanokristalnog cerijevog(IV) oksida. Veličina kristalita d (nm) izračunata je Scherrerovom metodom (Jednadžba 17) iz difrakcijskog maksimuma koji odgovara ravnini (220). Širina difrakcijskog maksimuma određuje se na pola visine difrakcijskog maksimuma (220) računalnim utočnjavanjem na Lorentzovu funkciju. Iz rezultata prikazanih u Tablici 4 može se zaključiti da povećanjem udjela dopanata u uzorcima CeO_2 dolazi do smanjenja veličine kristalita jer dolazi do smanjenja brzine difuzije što usporava rast kristalita.⁵⁵ Dopiranjem s bakrom postižu se manje veličine kristalita d u odnosu na čisti i cerijevi(IV) oksid dopiran manganom.



Slika 25. Promjena boje $\text{Cu}:\text{CeO}_2$ uzoraka; a) nanočestice CeO_2 , b) nanočestice 10 % $\text{Cu}:\text{CeO}_2$, c) nanočestice 20 % $\text{Cu}:\text{CeO}_2$ i d) nanočestice 30 % $\text{Cu}:\text{CeO}_2$

5.2. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

Na Slici 12 prikazane su TEM mikrografije čistog CeO_2 , 10 % $\text{Cu}:\text{CeO}_2$ i 10 % $\text{Mn}:\text{CeO}_2$. Uočavaju se aglomerati nanočestica, što je i očekivano jer nanočestice teže smanjenju površinske energije. Sve čestice su sferične morfologije, no ne toliko uniformnih veličina. Usporedbom veličina kristalita dobivenih Scherrerovom metodom i veličina čestica određenih iz TEM mikrografija, primjećuje se odstupanje. Vrijednosti dobivene ovim dvjema metodama ne moraju biti jednake jer čestice koje se raspoznaju pomoću TEM-a mogu biti sastavljene od više kristalita, dok se Scherrerovom metodom određuje veličina samo jednog kristalita. U slučaju kada se čestice sastoje od samo jednog kristalita, također se ne može očekivati potpuno podudaranje ovih vrijednosti. Veličina kristalita dobivena Scherrerovom metodom je volumi prosjek debljine kristalita u smjeru okomitom na refleksijsku ravninu, dok je veličina čestica određena TEM-om brojčana aritmetička sredina promjera čestica izmjerena paralelno s tom ravninom.⁵⁶ Na TEM mikrografijama mogu se uočiti ekvidistantne ravnine koje se protežu duž cijelog zrna te su u istoj čestici paralelne, a u različitim česticama različito orijentirane, iz čega se može zaključiti da se čestice sastoje od jednog kristalita što olakšava analizu programom *ImageJ* i olakšava mjerenje. Veličina čestica određena iz TEM mikrografija i veličina kristalita određena Scherrerovom metodom potvrđuju da su sintetizirane čestice na nanoskali između ~3 i 4 nm. Odstupanja su posljedica već navedenih razlika, no vrijednosti možemo smatrati bliskima, stoga se zaključuje da veličina kristalita određena rendgenskom difrakcijom odgovara veličini čestica određenih TEM mikrografijom.

5.3. Adsorpcijsko-desorpcijske N_2 izoterme

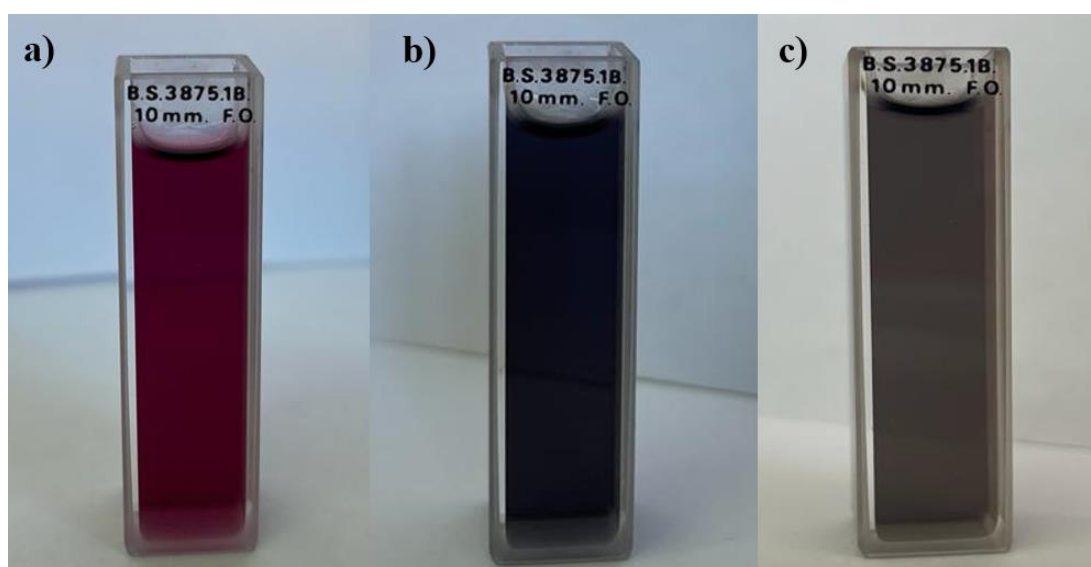
Na Slici 13 prikazane su N_2 adsorpcijsko-desorpcijske izoterme za čisti CeO_2 i uzorke CeO_2 dopirane bakrom i manganom. Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji, svi uzorci pokazuju izoterme tipa IV, dok je petlja histereze za uzorke s bakrom tipa H3, a za uzorke s manganom tipa H2. Izoterma H3 petlje histereze ukazuje na materijale čije čestice formiraju agregate⁵⁷, a tip H2 petlje histereze karakterističan je primjer za strukture nastale grupiranjem nanočestica.⁵⁸ Slika 14 prikazuje raspodjelu veličina pora proučavanih uzoraka. Primjećuje se da dopiranje bakrom uglavnom ne mijenja homogenu i usku raspodjelu malih (~ 2 nm) mezopora cerijevog (IV) oksida, no dopiranje manganom povećava volumen pora i pomiče srednji promjer pora prema većim mezoporama (2.5 – 4 nm). Specifične površine (SSA) za sve ispitne uzorke, dane u Tablici 6, su vrlo visoke vrijednosti u rasponu između 188 i 222 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Najveća vrijednost

SSA za uzorke s bakrom postiže se s uzorkom 20%Cu:CeO₂ (222 m² g⁻¹), dok je najveća SSA za uzorke s manganom dobivena za uzorak 10%Mn:CeO₂ (212 m² g⁻¹). Daljnjim povećanjem udjela mangana SSA se smanjuje jer se povećava i udio birnesita koji ima značajno veće veličine čestica. Zaključuje se da ulazak Mn u kristalnu rešetku CeO₂ povoljno utječe na specifičnu površinu, no do graničnog udjela Mn od 10% sa minimalnom količinom birnesita. Velike vrijednosti specifičnih površina u skladu su sa veličinom kristalita (XRD) i čestica (TEM) na nanorazini. Iako dopiranje nema drastičan utjecaj na specifičnu površinu, iznimne vrijednosti SSA direktno utječu na veći broj aktivnih adsorpcijskih mjesta za reaktante tijekom fotokatalitičke reakcije.

5.4. UV-Vis spektroskopija

Za istraživanje kinetike adsorpcije i fotokatalize fotokatalizatora čistog i dopiranog cerijevog(IV) oksida provedena su UV-Vis spektroskopska mjerenja. Prvotno su ispitivani razni organski zagađivači (salicilna kiselina, alizarin S, eriokrom crno T) 30 minuta u mraku i otprilike 200 minuta pod UV svjetiljkom ($\lambda=254$ nm) pomoću fotokatalizatora 10%Cu:CeO₂ (Slika 15). Ustanovljeno je da eriokrom crno T (EBT) ima najbolje konstantno smanjenje apsorpcijskog pika na valnoj duljini od 530 nm (Slika 16). Ostali organski zagađivači nisu pokazali trend i zadovoljili smanjenjem koncentracije uz pomoć korištenog fotokatalizatora. Razlog tome može biti nedovoljno homogenizirana otopina zbog male topljivosti salicilne kiseline i slabija adsorpcija alizarina S, koji prema prethodnim studijima⁷ pokazuje lošije rezultate fotokatalize sa CeO₂. Stoga je istražena fotokatalitička aktivnost svih uzoraka cerijevog(IV) oksida (CeO₂, 10, 20 i 20 % Cu:CeO₂ te 10, 20 i 30 % Mn:CeO₂) s azo-bojom EBT. Prethodno je izrađen baždarni dijagram EBT-a (Slika 17) u rasponu koncentracija od 0.02 do 0.1 mg g⁻¹ ($R^2 = 0.9993$) kako bi se odredila točna koncentracija EBT-a u svakom trenutku $c(t)$ tijekom provođenja eksperimenta. Slika 18 prikazuje apsorpciju $c(t)/c(0)$ EBT-a tijekom 30 minuta u mraku te degradaciju tijekom narednih 250 minuta fotokatalize pod UV svjetiljkom. Pred kraj adsorpcije koncentracija se približava konstantnoj vrijednosti, a zatim neposredno nakon uključenja UV svjetiljke ona znatno pada, što upućuje na početak fotokatalize zbog stvaranja reaktivnih vrsta koje razgrađuju molekulu EBT-a. Eriokrom crno T je stabilna azo-boja, stoga bez dodanog fotokatalizatora koncentracija njene otopine ostaje nepromijenjena u mraku i pod UV svjetlom. Iz Tablice 7 i Slike 16 koja prikazuje promjenu apsorpcijskog pika za sve ispitne uzorke, uočava se da je maksimalna degradacija EBT-a postignuta s uzorkom

20%Mn:CeO₂ od 63.74 %. Najbolja degradacija EBT-a od 61.05 % za uzorke s bakrom ostvarena je s 10%Cu:CeO₂, a daljnjim dopiranjem smanjuje se učinkovitost. Za sve dopirane uzorke osim 30%Cu:CeO₂ zabilježena je uspješnija degradacija u odnosu na nedopirani CeO₂. Mishra i sur.⁷ su pomoću nedopiranog CeO₂ postigli degradaciju EBT-a od 100 %, no sa većom količinom fotokatalizatora (0.6 g L⁻¹) u odnosu na korištenu količinu fotokatalizatora u ovome radu (0.4 g L⁻¹) za istu početnu koncentraciju EBT-a (0.1 mg g⁻¹). Zaključuje se da je za postizanje najučinkovitije adsorpcije / fotokatalitičke aktivnosti CeO₂ potrebno pronaći optimalnu razinu dopiranja, no ne prelaziti granicu od 20 % za Cu:CeO₂ i 30 % za Mn:CeO₂. Na Slici 26 vidljiva je promjena intenzivno ljubičaste boje EBT otopine (a) u tamno sivu dodatkom nanočestica (b) do svijetlo sive nakon fotokatalize (c).



Slika 26. Prikaz promjene intenziteta i boje: a) otopine EBT-a, b) otopine EBT-a i nanočestica 30% Mn:CeO₂ u 30. minuti i c) otopine EBT-a i nanočestica 30% Mn:CeO₂ u 280. minuti

Adsorpcija molekula EBT na aktivna mjesta fotokatalizatora se odvija prvih 30 minuta u mraku i uspostavlja se ravnoteža kako je vidljivo na Slici 19. Učinak kontaktnog vremena na adsorpciju EBT-a za čisti i dopirani CeO₂ prikazan je na Slici 20, a iz vrijednosti koeficijenta determinacije R^2 (Tablica 8) ustanovljeno je da se adsorpcija odvija u skladu s kinetičkim modelom pseudo-drugog reda prema jednadžbi 19, gdje je Q_t količina EBT-a adsorbirana u vremenu t (mg g⁻¹), Q_e količina EBT-a adsorbirana u ravnoteži, a k_2 kinetička konstanta pseudo-drugog reda (g mg⁻¹ min⁻¹). Koeficijenti determinacije R^2 su vrlo visoki što ukazuje na dobru usklađenost s navedenim modelom pa se pretpostavlja da kemisorpcija ima značajnu ulogu u procesu adsorpcije. Kemisorpcija, odnosno izmjena elektrona između adsorbensa i adsorbata,

je najvjerojatniji mehanizam adsorpcije budući da CeO₂ ima sposobnost lake i brze Ce⁴⁺ / Ce³⁺ redoks reakcije te tendenciju stvaranja kisikovih vakancija.⁵⁹

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \quad (19)$$

Iz Slike 20 vidljivo je da u prvih 5 minuta Q_t ubrzano raste nakon čega teži svojoj ravnotežnoj vrijednosti Q_e . Uočava se da u slučaju uzoraka dopiranih s manganom, Q_e proporcionalno raste sa stupnjem dopiranja te tako najveću vrijednost od 0.1059 mg g⁻¹ ostvaruje 30%Mn:CeO₂. Zaključuje se da adsorpcija EBT na katalizator raste u nizu CeO₂ < Cu:CeO₂ < Mn:CeO₂.

Na Slici 21 prikazana je zasebno fotokatalitička aktivnost uzoraka s bakrom, a na Slici 22 uzoraka s manganom. Za Cu:CeO₂ i čisti CeO₂ uočava se linearan pad koncentracije EBT-a te se uočava da se najbolji rezultati degradacije postižu sa 10%Cu:CeO₂. Za Mn:CeO₂ se uočava stepeničasto-linearani pad koncentracije, a uz razina dopiranja katalizatora od 20% ostvaruju se najbolji rezultati fotokatalize, iako su oni usporedivi sa rezultatima čistog CeO₂. Usporede li se rezultati fotokatalize sa vrijednostima specifičnih površina, najbolja fotokatalitička aktivnost ostvaruje se u prisutnosti katalizatora sa SSA ~ 200 m² g⁻¹ što ukazuje da SSA nije presudan čimbenik učinkovitosti katalizatora Raspon SSA je između 188 i 222 m² g⁻¹, a uzorci koji su pokazali učinkovitu fotokatalizu imali su SSA između 196 m² g⁻¹ (10%Cu:CeO₂) – 201 m² g⁻¹ (20%Mn:CuCeO₂) – 205 m² g⁻¹ (CeO₂). Linearni dijagrami pseudo-prvog modela fotodegradacije prikazani su za uzorke sa bakrom na Slici 23 i za uzorke sa manganom na Slici 24. Model je predstavljen jednadžbom 20, gdje je c_t (mg g⁻¹) koncentracija EBT-a nakon vremena fotodegradacije t , c_0 (mg g⁻¹) je početna koncentracija EBT-a nakon 30 minuta miješanja u mraku, a k_1 (s⁻¹) je kinetička konstantna prvog reda.⁶⁰

$$-\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = k_1 t \quad (20)$$

U Tablici 8 dane su vrijednosti kinetičkih konstanti k_1 i koeficijenta determinacije R^2 za sve ispitne uzorke. Uočava se da je najbolje slaganje linearnog modela i eksperimentalnih rezultata za čisti CeO₂, zatim za uzorke dopirane bakrom pa naposljetku najlošija korelacija za uzorke s manganom.

Uzorci s manganom imaju drastičan pad koncentracije EBT-a neposredno nakon dodatka fotokatalizatora zbog brzog zauzimanja većine aktivnih mjesta mezopora (2.5 – 4 nm) tijekom perioda adsorpcije. Uzorci s bakrom imaju umjereni pad koncentracije zbog otežane difuzije velikih molekula EBT-a (promjer molekule ~1,5 nm) u male mezopore (~ 2 nm).⁶¹ Vezivanje

(kemisorpcija) molekule EBT-a na površinu fotokatalizatora preduvjet je za fotokatalitičku razgradnju jer omogućuje njihovu međufaznu interakciju. Naknadno smanjenje koncentracije EBT-a u reakcijskoj otopini, što se prati UV-Vis spektroskopskim mjerenjima, moguće je uz oslobodjenje aktivnih mjesta razgradnjom na manje organske spojeve (CO₂, H₂O, fenol itd.) te vezanjem nove EBT molekule iz otopine.⁶² Adsorpcija i fotokataliza su sinergijski procesi koji ovise jedan o drugome. Pretpostavlja se da su s nedopiranim CeO₂ fotokatalizatorom njihove kinetike uravnotežene te zato dobivamo linearan izgled grafa sa najboljim koeficijentom determinacije $R^2 = 0.9903$ (Tablica 8, Slika 23 i 24). Dopiranje s bakrom pospješuje i adsorpcijsku i fotokatalitičku učinkovitost uslijed smanjenja veličine kristalita te brže rekombinacije e⁻ i h⁺ zbog manje energije zabranjene zone (E_g)⁴², stoga su kinetike dvaju procesa izgledno uravnotežene i postignuto je približno linearno slaganje modela pseudo-prvog reda sa eksperimentalnim točkama (Tablica 8, Slika 23). Dopiranje sa manganom znatno više pospješuje adsorpcijska svojstva CeO₂ nego fotokatalitička pa se ne postiže toliko uspješna linearna korelacija modela pseudo-prvog reda i eksperimentalnih točaka (Tablica 8, Slika 24).

6. ZAKLJUČAK

Organski industrijski zagađivači, u koje pripada i anionska azo-boja eriokrom crno T (EBT), predstavljaju veliki ekološki problem jer vrše negativan utjecaj na biljni i životinjski svijet vodenih ekosustava. Konvencionalne metode uklanjanja ovakvih zagađivala imaju brojne nedostatke poput nepotpune degradacije, visokih energetske troškova i nastanka dodatnih otpadnih produkata koji zahtijevaju daljnje zbrinjavanje. Fotokataliza pripada naprednim oksidacijskim procesima (AOPs), a za učinkovitu heterogenu kontaktnu fotokatalizu neophodna je adsorpcija organske molekule (poput EBT) na površinu fotokatalizatora kako bi se omogućila njihova međufazna interakcija. Efikasnost adsorpcije ovisi o ukupnoj specifičnoj površini, aglomeraciji čestica, veličini pora i čestica, pH, difuziji, desorpciji itd. Na kinetiku fotoreakcije utječu redoks svojstva, kapacitet skladištenja kisika, stabilnost fotokatalizatora, energija zabranjene zone E_g i brzina generacije reaktivnih vrsta (radikala) koji oksidiraju velike organske molekule na manje specije (CO_2 i H_2O). Hidrotermalno sintetizirane nanočestice čistog i dopiranog cerijevog(IV) oksida karakterizirane su metodama XRD, TEM i N_2 adsorpcijsko-desorpcijskim izotermama te je utvrđeno da nanočestice imaju velike specifične površine SSA ($188 - 222 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i male veličine kristalita d_{Scherrer} ($3.3 - 4.3 \text{ nm}$) koji ujedno čine i česticu d_{TEM} ($\sim 3 \text{ nm}$). Fotokatalitička aktivnost ispitana je UV-Vis spektroskopskim mjerenjima. Bakrom dopirani uzorci ($\text{Cu}:\text{CeO}_2$) iako imaju manju veličinu kristalita i veće specifične površine od uzoraka dopiranih manganom ($\text{Mn}:\text{CeO}_2$), no ne pokazuju bolja adsorpcijska svojstva zbog veće tendencije aglomeracije i manje veličine mezopora u kojima je otežana difuzija velikih molekula EBT-a. S druge strane, $\text{Cu}:\text{CeO}_2$ uzorci upućuju na veću brzinu fotokatalitičke reakcije jer se sav Cu ugrađuje u fluoritnu kristalnu rešetku CeO_2 , za razliku od $\text{Mn}:\text{CeO}_2$ uzoraka u kojima dolazi do konkurentnog procesa kristalizacije birnesita ($\text{Na}_{0.55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$). Adsorpcija se za sve ispitne uzorke odvija modelom pseudo-drugog reda, utočnjavanje na ovaj model daje visoki koeficijent determinacije R^2 . Najbolja korelacija za kinetiku fotokatalize ostvaruje se sa modelom pseudo-prvog reda, kako je opisano u mnogim radovima^{7,60,63,64} koji istražuju degradaciju strukturno sličnih boja (metilensko plavilo, alizarin S, metil violet 10B, metil oranž), no poželjno bi bilo razviti model u kojem su uračunati svi parametri koji utječu na adsorpcijsko-fotokatalitičku sinergiju. Korištenjem dopiranih uzoraka je uglavnom ostvarena bolja fotodegradacija, ali u budućim studijama potrebno je istražiti uži optimalan raspon dopiranja bakrom i manganom koji ostvaruje najbolju djelotvornost uzimajući u obzir i kinetiku adsorpcije i fotokatalize.

7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

EMZ - elektromagnetsko zračenje (engl. *Electromagnetic radiation*)

UV – ultraljubičasti dio elektromagnetskog spektra (engl. *Ultraviolet*)

VIS – vidljivi dio elektromagnetskog spektra (engl. *Visible*)

EBT – eriokrom crno T (engl. *Eriochrome black T*)

EDTA – etilendiamintetraoctena kiselina (engl. *Ethylenediaminetetraacetic acid*)

AOPs – napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced oxidation processes*)

IUPAC – Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

CNTs – ugljikove nanocjevčice (engl. *Carbon nanotubes*)

E_g – energija zabranjene zone (engl. *Band gap energy*)

CB – vodljiva vrpca (engl. *Conduction Band*)

VB – valentna vrpca (engl. *Valence Band*)

h^+ – šupljina (engl. *hollow*)

e^- – elektron (engl. *electron*)

λ – valna duljina, nm

ν – frekvencija zračenja, Hz

•OH – hidroksilni radikal

•O₂⁻ – superoksidni ion

GC-MS – plinska kromatografija sa spektrometrijom masa (engl. *Gas chromatograph-mass spectrometer*)

ε – molarni apsorpcijski koeficijent, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

LED – svjetleća dioda (engl. *Light emitting diode*)

FCC – plošno centrirana kubična rešetka (engl. *Face-centered-cubic*)

Cu:CeO₂ – bakrom dopiran cerijev (IV) oksid

Mn:CeO₂ – manganom dopiran cerijev (IV) oksid

θ – Braggov kut

XRD – rendgenska difrakcija (engl. *X-ray diffraction*)

TEM – transmisijska elektronska mikroskopija (engl. *Transmission electron microscopy*)

HRTEM - transmisijska elektronska mikroskopija visoke rezolucije (engl. *High resolution transmission electron microscopy*)

SSA – specifična površina (engl. *Specific surface area*), $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

ICDD – Međunarodni centar za difrakcijske podatke (engl. *International Centre for Diffraction Data*)

8. LITERATURA

- [1] I. Gudelj, J. Hrenović, T. Landeka Dragičević, F. Delaš, V. Šoljan, H. Gudelj, *Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju*, Arh Hig Rada Toksikol, Zagreb, 62:91-101, 2011.
- [2] K. Hunger, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Cambridge, 2003.
- [3] Y. Anjaneyulu, N. S. Chary, D. S. Suman Raj, *Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies*, Rev Environ Sci Biotechnol, 4:245-273, 2005.
- [4] F.M.D. Chequer, G.A. Rodrigues de Oliveira, E.R.A. Ferraz, J.C. Cardoso, M.V.B. Zanoni, D. Palma de Oliveira, *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*, IntechOpen, London, UK, 2012.
- [5] A. Mohamed, Aly-Eldeen, A.M. Abeer, El-Sayed, M.S.A. Dalia Salem, M. Gehan, E. Zokm, *The uptake of Eriochrome Black T dye from aqueous solutions utilizing waste activated sludge: Adsorption process optimization using factorial design*, Egipat J Aquat Res, 44(3):179-186, 2018.
- [6] A. Pandey, P. Singh, L. Iyengar, *Bacterial decolorization and degradation of azo dyes*. Int Biodeterior Biodegrad, 59:73-84, 2007.
- [7] S. Mishra, S. Soren, A.K. Debnath, D.K. Aswal, N. Das, P. Parhi, *Rapid microwave – Hydrothermal synthesis of CeO₂ nanoparticles for simultaneous adsorption/photodegradation of organic dyes under visible light*, Optics, 169:125-136, 2018.
- [8] J. Ali J, E.M. Bakhsh, N. Hussain, M. Bilal, K. Akhtar, T.M. Fagieh, E.Y. Danish, A.M. Asiri, X. Su, S.B. Khan, *A new biosource for synthesis of activated carbon and its potential use for removal of methylene blue and eriochrome black T from aqueous solutions*, Ind Crops Prod, 179(114676), 2022.
- [9] M.D. Yilmaz, H.A. Oktem, *Eriochrome black T–Eu³⁺ complex as a ratiometric colorimetric and fluorescent probe for the detection of dipicolinic acid, a biomarker of bacterial spores*, Anal Chem, 90(6):4221-4225, 2018.

- [10] D. Piškori, *Priprema i ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora aktivnih pod Sunčevim zračenjem*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2020.
- [11] C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, *The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review*. *Dyes Pigm*, 58(3):179-196, 2003.
- [12] M. I. Stefan, *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment - Fundamentals and Applications*, *J Phys Chem Lett*, 3(15):2112-2113, 2012.
- [13]<https://genesiswatertech.com/blog-post/pros-and-cons-of-the-advanced-oxidation-process/> (pristup 20.7.2022.)
- [14] <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/adsorpcija.pdf> (pristup 22.7.2022.)
- [15] A. Diklić, *Kinetika adsorpcije galne kiseline na β -glukanu*, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Diplomski rad, 2020.
- [16]<http://www.ptfos.unios.hr/bio-polifenol/wp-content/uploads/2018/02/adsorpcija-memento3-1.pdf> (pristup 23.7.2022.)
- [17] K. S. N. V. Prasad, V. Sridevi, B. Sudhakar, R. Srikanth, K. Dayana, *Review On Adsorption-Desorption Studies on Dye Sequestration*, *Int J Curr Adv Res*, 8(10):20164-20168, 2019.
- [18] A. Khalid, M. Zubair, Ihsanullah, *A Comparative Study on the Adsorption of Eriochrome Black T Dye from Aqueous Solution on Graphene and Acid-Modified Graphene*, *Arab J Sci Eng*, 43(5):2167–2179, 2017.
- [19] Y. Wang, N. Bi, H. Zhang, W. Tian, T. Zhang, P. Wu, W. Jiang, *Visible-light-driven photocatalysis-assisted adsorption of azo dyes using Ag₂O*, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 585(124105), 2020.
- [20] A. Tašić, *Fotokatalitička razgradnja azo-bojila uz poli(3,4- etilendioksitiofen)/ZnO nanokompozitni fotokatalizator*, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2016.

- [21] D. Mitrović, *Fotokatalitička razgradnja bojila Reactive Red 45 upotrebom nanokompozita cinkov oksid/lebdeći pepeo*, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2016.
- [22] A. Kumar, G. Pandey, *A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials*, *Material Sci & Eng Int J*, 1(3):106-114, 2017.
- [23] I. Odak, I. Škorić, *Organska fotokemija - principi i primjena*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2017.
- [24] M. Stojić, *Metode računanja višefotonskih procesa*, *Technical Journal* 7(4):329-336, 2013.
- [25] M. I. Stefan, *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment - fundamentals and applications*, IWA Publishing Alliance House, London, 9-11. 2017.
- [26] <https://www.cancer.org/healthy/cancer-causes/radiation-exposure/uv-radiation.html>
(pristup 29.7.2020.)
- [27] O. Tokode, R. Prabhu, L.A. Lawton, P.K.J. Robertson, *UV LED Sources for Heterogeneous Photocatalysis*, *The Handbook of Environmental Chemistry*, 33:159–179, 2014.
- [28] M. Gondal, A. Hameed, Z. Yamani, A. Suwaiyan, *Production of hydrogen and oxygen by water splitting using laser induced photo-catalysis over FeO*. *Appl Catal A Gen*, 268:159–167, 2004.
- [29] N. Miranda–García, S. Suárez, M. Ignacio Maldonado, S. Malato, B. Sánchez, *Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water*, *Catal Today*, 230:27–34, 2014.
- [30] V. Ramamurthy, K. S. Schanze, *Molecular and Supramolecular Photochemistry – Semiconductor Photochemistry and Photophysics*, CRC Press, Florida, 10:264. 2003.
- [31] C. L. Wang, *Fractional Kinetics of Photocatalytic Degradation*, *J. Adv Dielectr* 8(5), 2018.
- [32] G. Rytwo, A. L. Zelkind, *Evaluation of Kinetic Pseudo-Order in the Photocatalytic Degradation of Ofloxacin*, *Catal*, 12(24), 2022.

- [33] K. Hamidian, A. Najafidoust, A. Miri, M. Sarani, *Photocatalytic performance on degradation of Acid Orange 7 dye using biosynthesized un-doped and Co doped CeO₂ nanoparticles*, Mater Res Bull , 138(111206), 2021.
- [34] E. Kusmierk, *A CeO₂ Semiconductor as a Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Material for the Remediation of Pollutants in Industrial Wastewater: A Review*. Catal, 10(12):1435, 2020.
- [35] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, B. I. Lundqvist, *Electronic, bonding and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles*, Phys Rev B, 64(11), 2001.
- [36] Y. Jiraskova, J. Bursik, P. Janos, J. Lunacek, A. Chrobak, O. Zivotsky, *Effect of Iron Impurities on Magnetic Properties of Nanosized CeO₂ and Ce-Based Compounds*, Metals, 9(2): 222, 2018.
- [37] A. Younis, D. Chu, S. Li, *Cerium oxide nanostructures and their applications. Chapter 3. In Functionalized Nanomaterials*; IntechOpen, London, UK, 53–68. 2016.
- [38] L. Liu, Y. Cao, W. Sun, Z. Yao, B. Liu, F. Gao, L. Dong, *Morphology and nanosize effects of ceria from different precursors on the activity for NO reduction*, Catal Today, 175:48–54, 2011.
- [39] S. Kurajica, K. Mužina, G. Dražić, G. Matijašić, M. Duplančić, V. Mandić, M. Župančić, I. K. Munda, *A comparative study of hydrothermally derived Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn doped ceria nanocatalysts*, Mater Chem Phys , 244(122689), 2020.
- [40] M. Guliš, *Hidrotermalna sinteza dopiranog nanokristaličnog CeO₂*, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2017.
- [41] K. Mužina, S. Kurajica, G. Dražić, P. Guggenberger, G. Matijašić, *True doping levels in hydrothermally derived copper-doped ceria*, J Nanopart Res, 23(149), 2021.
- [42] D. Channei, P. Jannoey, A. Nakaruk, S. Phanichphant, *Photocatalytic Activity of Cu-Doped Cerium Dioxide Nanoparticles*. Key Eng Mater, 751:801–806, 2017.
- [43] Y. Qi, J. Ye, S. Zhang, Q. Tian, N. Xu, P. Tian, G. Ning, *Controllable synthesis of transition metal ion-doped CeO₂ micro/nanostructures for improving photocatalytic performance*, J Legure Compd , 782:780–788, 2018.

- [44] D. Zhang, Y. Qian, L. Shi, H. Mai, R. Gao, J. Zhang, W. Yu, W. Cao, *Cu-doped CeO₂ spheres: Synthesis, characterization, and catalytic activity*, Catal Commun, 26:164–168, 2012.
- [45] Y. Zhang, F. Yang, R. Gao, W. L. Dai, *Manganese-Doped CeO₂ Nanocubes as Highly Efficient Catalysts for Styrene Epoxidation with TBHP*, Appl Surf Sci, 471:767-775, 2019.
- [46] M. Zhang, D. Jiang, H. Jiang, *Enhanced Oxygen Storage Capacity of Ce_{0.88}Mn_{0.12}O_y Compared to CeO₂: An Experimental and Theoretical Investigation*. Mater Res Bull 47: 4006–4012, 2012.
- [47] W. Cen, Y. Liu, Z. Wu, H. Wang, X. Weng, *A Theoretic Insight into the Catalytic Activity Promotion of CeO₂ Surfaces by Mn Doping*. Phys Chem, 14:5769–5777, 2012.
- [48] S. Kurajica, K. Mužina, G. Dražić, G. Matijašić, M. Duplančić, V. Mandić, I. K. Munda, *A comparative study of hydrothermally derived Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn doped ceria nanocatalysts*, Mater Chem Phys, 244(122689), 2020.
- [49] S. Kurajica, I. Minga, M. Guliš, V. Mandić, I. Simčić, *High surface area ceria nanoparticles via hydrothermal synthesis experimental design*, J Nanomater, 1–8, 2016.
- [50] J. Macan, Interna skripta: *Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2006.
- [51] <https://www.antteknik.com/en/products/?p=xrd-61007000-x-ray-diffractometer> (pristup 22.8.2022.)
- [52] R. E. Medjo, *Characterization of Carbon Nanotubes*, Intechopen, London, UK, 2013.
- [53] Pavan M.V. Raja, Andrew R. Barron, *BET Surface Area Analysis of Nanoparticles*, Rice University, Odjel za kemiju, Sveučilište u Houstonu, Texas, 2021.
- [54] P. Bajt, *Lambert - Beerov zakon*, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek, 2018.
- [55] S. Kurajica, I. K. Munda, G. Dražić, V. Mandić, K. Mužina, L. Bauer, G. Matijašić, *Manganese-doped, hydrothermally-derived ceria: the occurrence of birnessite and the distribution of manganese*, Ceram Int, 46(18): 29451-29458, 2020.

- [56] M. Mihaljević, *Priprava i termička stabilnost Ce1-xMnxO2 nanokatalizatora za zaštitu okoliša u autoindustriji*, Znanstveni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2020.
- [57] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl Chem, 87:1051-1069, 2015.
- [58] C. Wang, F. Yu, M. Zhu, C. Tang, L. Dong, B. Dai, *Synthesis of both powdered and preformed MnOx–CeO2–Al2O3 catalysts by self-propagating high-temperature synthesis for the selective catalytic reduction of NOx with NH3*, ACS Omega 3:5692–5703, 2018.
- [59] Y.S. Ho, G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*, Process Biochem, 34:451–465, 1999.
- [60] P. Sun, Y. Wei, C. Wang, X. Zhang, *Vacuum heat treated titanate nanotubes for visible-light photocatalysis*, New J Chem, 39 (2):1281-1286, 2015.
- [61] K. He, C. Zhao, G. Zhao, G. Han, *Effects of pore size on the photocatalytic activity of mesoporousTiO2 prepared by a sol–gel process*, J Sol-Gel Sci Technol, 75:557–563, 2015.
- [62] T.O. Ajiboye, O.A. Oyewo, D.C. Onwudiwe, *Adsorption and photocatalytic removal of Rhodamine B from wastewater using carbon-based materials*. Flat Chem, 29(100277), 2021.
- [63] P.K. Sharma, O.P. Pandley, *Effect of processing parameters on structural and optical properties of CeO2 nanoparticles for the removal of crystal violet dye*, J Sol-Gel Sci Technol, 99:75–91, 2021,
- [64] M.S. Lassoued, A. Lassoued, S.A.A. Gadri, *Synthesis and characterization of Co-doped nano-TiO2 through co-precipitation method for photocatalytic activity*, J Mater Sci: J Electron Mater, 29(11):8914–8922, 2018.