

Senzorski filmovi na osnovi lakmusa za primjenu u mikroreaktorima

Geršak, Inga

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:149:195522>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Inga Geršak

***SENZORSKI FILMOVI NA OSNOVI LAKMUSA ZA PRIMJENU U
MIKROREAKTORIMA***
DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:
prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko
prof. dr. sc. Jelena Macan
doc. dr. sc. Petar Kassal

Zagreb, veljača 2023.

Logično je započeti zahvalu s onim ljudima koji su uz mene od početka. Hvala mama, što mi pružaš sigurnost na svakom koraku, što me umiruješ kad postane teško. Hvala što si uvijek bila moj glas razuma i što ti nikad nije bilo teško napraviti nešto da bi meni bilo lakše.

Hvala tata, znam da bi ti ovo sve jako puno značilo. Tvoja mala djevojčica na kraju nije više tako mala.

Hvala ti Z, što shvaćaš svaki moj kaos, što uvijek znaš što treba reći i što me uvijek tjeraš da budem bolja. Hvala ti što si baš ti moja osoba jer ne bih ovo mogla ni s kim drugim.

Hvala mentoru i asistentima na strpljenju i uloženom vremenu zadnje dvije godine.

Hvala svim mojim ljudima s faksa. Mikići, mislim da ne bih zdrava izašla ni s prve godine da vas nije bilo. FSB RT, hvala za svaki neuspjeli pokušaj zatvaranja vakuum vreće, za svaki ručak ispred garaže i svako vlakno karbona koje i dalje vjerojatno imam u rukama. Tigrice, hvala za nezaboravne godine na terenu i van terena, hvala što ste me natjerale da narančasta boja zauvijek ima posebno mjesto u mom srcu, odmah pored pelina...

ZA KOGA?

ZA FKIT.

*Diplomski rad izrađen je u Zavodu za termodinamiku, strojarstvo i energetiku Fakulteta
kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.*

SAŽETAK

Senzorski filmovi na osnovi lakmusa za primjenu u mikroreaktorima

Cilj ovog rada bio je proizvesti senzorske filmove s lakmusom kao indikatorom i ispitati njihovo ponašanje. Korištenjem aditivne tehnologije ispisane su pločice i mikroreaktori različitih geometrija kanala od poli(vinil-butirala), termoplastičnog polimera povoljnih optičkih svojstava.

pH-senzorski filmovi dobiveni su sol-gel metodom imobiliziranjem lakmus indikatora u silanskoj matrici. Korišteni prekursori za filmove bili su silicijevi alkoksidi tetraetoksisilan (TEOS) i feniltrimetoksisilan (FTMS). Metoda nanošenja filmova na površinu pločica i na stijenke kanala mikroreaktora bila je „*drop coating*“ metoda. Pločice i reaktori su zatim stavljeni na sušenje, te su na ovaj način dobiveni su optički kemijski senzori.

Ispitivanja filma na pločicama pokazala su da senzorski film mijenja boju ovisno o pH medija u kojem se nalazi te je stabilan unutar vremena ispitivanja, dakle film se može nanositi na površinu kanala mikroreaktora.

Promjena boje filma na stijenkama kanala mikroreaktora u otopinama različite pH-vrijednosti bilježi se kao vrijednost crvene, zelene i plave boje (engl. *RGB – Red Green Blue*). Za sve ispitivane reaktore uočava se porast vrijednosti za plavu boju s porastom pH-vrijednosti otopine. Boja se mijenja od crvene prema ljubičastoj s najvećom promjenom između pH 6 i 9, a promjena je reverzibilna. Dakle, ovakvi filmovi se mogu koristiti kao pH senzori u vodenim otopinama kiselina i lužina.

Ključne riječi: poli(vinil-butiral), lakmus, mikroreaktori, sol-gel metoda, optički kemijski senzori

ABSTRACT

Litmus-based sensor films for use in microreactors

The aim of this work was to produce sensor films using litmus as an indicator and to study their behavior. Using additive technology, plates and microreactors with different channel geometries were 3D printed from poly(vinylbutyral), a thermoplastic polymer with good optical properties.

pH sensor films were made using the sol-gel method. The silicon alkoxides tetraethoxysilane (TEOS) and phenyltrimethoxysilane (FTMS) were used as precursors for the films. A litmus indicator was immobilized in the silane matrix. The films were applied to the surface of the plates and the channel of the microreactors using the "drop coating" method, and the reactors were then dried. Optical chemical sensors were fabricated in this manner.

Tests of the film on the plates showed that the sensor film changes color depending on the pH of the solution and is stable within the test time, making the film suitable for use in microreactors.

The color change of films on the wall of the microreactor tube in solutions with different pH values is recorded as red, green and blue color (RGB). For all reactors tested, an increase in the value for the blue color is observed with an increase in the pH of the solution. The color changes from red to purple, with the greatest change occurring between pH 6 and 9, and the change is reversible. Thus, these silane films can be used as pH sensors in aqueous solutions of acids and bases.

Keywords: poly(vinylbutyral), litmus, microreactor, sol-gel method, optical chemical sensors

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Aditivna proizvodnja	3
2.1.1. Podjela aditivnih tehnologija	3
2.1.2. Proizvodnja rastaljenim filamentom	7
2.2. Polimeri	9
2.2.1. Nomenklatura polimera	9
2.2.2. Podjela polimera	9
2.3. Poli(vinil-butiral)	10
2.4. Kemijski senzori	12
2.4.1. Optički kemijski senzori	13
2.5. Lakmus	15
2.6. Sol-gel postupak	16
2.6.1. Reakcijski mehanizam sol-gel postupka	18
2.6.2. Dozrijevanje gela i sušenje	20
2.6.3. Integriranje senzora u matricu filma	20
2.6.4. Nanošenje filma	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	23
3.1. Materijali	23
3.2. Dizajn i ispis testnih pločica i mikroreaktora	23
3.3. Izrada i nanošenje silanskih senzorskih filmova	28
3.4. Ispitivanje materijala na pločicama	31
3.4.1. Bubrenje	31
3.4.2. Kontaktni kut	32
3.4.3. FTIR-ATR	34
3.5. Ispitivanje senzorskih svojstava filmova	34

3.5.1.	Priprema otopina kiseline i lužine:	34
3.5.2.	Ispitivanje senzorskog filma na pločicama.....	35
3.5.3.	Mjerenje promjene boje na mikroreaktorima	36
4.	REZULTATI I RASPRAVA	39
4.1.	Bubrenje.....	39
4.2.	FTIR-ATR	45
4.3.	Kontaktni kut	46
4.4.	Ispitivanje pločica.....	47
4.5.	Ispitivanje reaktora	48
5.	ZAKLJUČAK	55
6.	LITERATURA	56

1. UVOD

Pojam „senzor“ počeo se učestalo koristiti početkom 1970-ih. Zbog napretka u području mikroelektronike, uređaji su počeli dobivati sve veću autonomnost što je dovelo do potrebe za razvojem senzora koji bi im omogućili raspoznavanje i prilagođavanje okolišu u kojem rade [1].

Kemijski senzori, a posebno pH senzori imaju široku primjenu, kako u laboratoriju tako i u industriji. Gotovo u svim prirodnim procesima koji uključuju vodu potrebno je praćenje pH-vrijednosti. Kontrola i regulacija pH-vrijednosti krvi, održavanje optimalnih uvjeta kiselosti tla u poljoprivredi, kontrola pH-vrijednosti raznih farmaceutskih i higijenskih proizvoda samo su neki od primjera korištenja pH senzora [2].

Razvoj pH senzora u obliku tankih filmova omogućuje stvaranje funkcionalnih materijala npr. integracija senzora u tekstilne materijale, primjena u prehrambenoj industriji za kontrolu hrane ili kao „pametna“ ambalaža. Da bi se prilagodili različitim primjenama i proizveli senzore potrebnih svojstava potrebno je odabrati pogodne osjetilne elemente (pH indikatore) i procese za sjedinjavanje sa supstratima [3].

Kako bi se proizveli pH senzorski filmovi potrebna je imobilizacija indikatora u film koja se može provesti inkapsulacijom ili kovalentnim vezanjem indikatora za organski modificirane silanske prekursora. Dobivanje filma iz silanskih prekursora odvija se sol-gel metodom. Sol-gel metoda je proces nastanka neprekinute metaloksidne mreže (trodimenzionalne strukture), a uključuje dvije glavne reakcije, hidrolizu prekursora i polikondenzaciju hidroliziranih produkata. Korištenjem sol-gel metode može se relativno brzo i jednostavno dobiti senzorski film uz blage uvjete proizvodnje te dobru kontrolu sastava i poroznosti filma [3-5].

Za ispitivanje filma potrebno ga je nanijeti na odgovarajući nosač. Mikroreaktori su umanjeni uređaji za provođenje kemijskih reakcija koji su barem djelomično proizvedeni metodama mikrotehnologije, s tipičnim dimenzijama kanala od 1 μm do 1 mm, a ovisno o literaturi, podrazumijevaju i nano- (kanali manji od 1 μm) i milireaktore (kanali veći od 1 mm). Koriste se u laboratorijima zbog toga što imaju veći omjer površine i volumena što osigurava veću homogenost temperature kroz kanale, učinkovito miješanje reaktanata unutar kanala i omogućavaju korištenje male količine reaktanata [6, 7].

Aditivna proizvodnja (3D-ispis) omogućava brzu i jeftinu izradu predmeta od širokog spektra materijala, a temelji se na nanošenju čestica materijala sloj po sloj na podlogu 3D-pisača.

Korištenjem proizvodnje rastaljenim filamentom, tehnologije aditivne proizvodnje, moguće je ispisati mikroreatore pogodne za ispitivanje svojstava tankih senzorskih filmova [8].

Cilj rada je utvrditi mogućnost nanošenja pH senzorskog filma na bazi lakmusa na mikroreatore od PVB-a te ispitati ponašanje senzorskog filma u vodenim otopinama kiseline i lužine.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja dio je proizvodnog strojarstva i bavi se izradom predmeta nanošenjem čestica u tankim slojevima jedan na drugi. Započinje konstruiranjem 3D-modela u CAD (engl. *Computer Aided Design*) programu koji se zatim prebacuje na 3D-pisač. Prednost aditivne proizvodnje je što se brzo, jednostavno i jeftino mogu izraditi predmeti kompleksnih geometrija i funkcija, a korišteni materijal može se nalaziti u obliku krutine, kapljevine, praha ili paste. Također, može se koristiti širok izbor materijala poput polimernih materijala, metala, keramike, pijeska, voska te papira, ali i bioloških materijala npr. čokolade. Aditivnu proizvodnju karakterizira i točnost i kvaliteta izrade, a budući da je relativno nova tehnologija također je u stalnom razvoju [8-10].

2.1.1. Podjela aditivnih tehnologija

Aditivna proizvodnja može se podijeliti na:

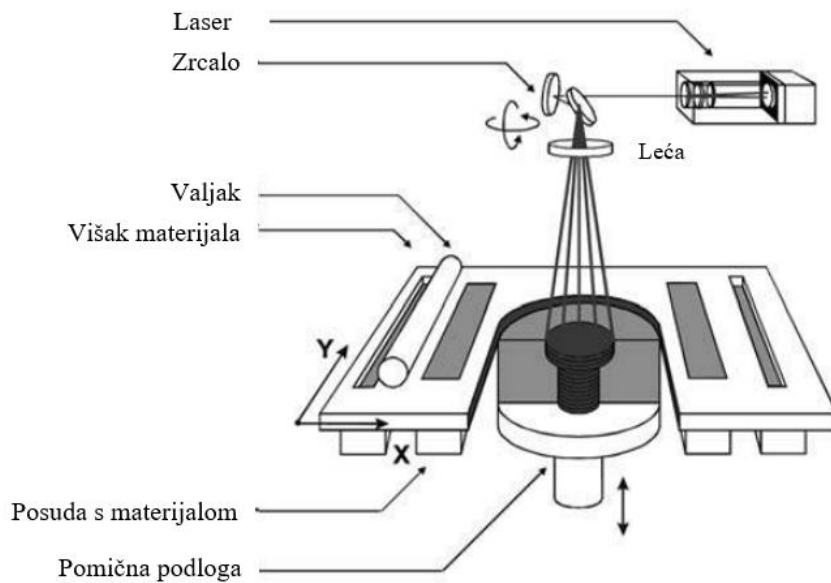
- postupke brze izrade prototipova (engl. *Rapid Prototyping* – RP)
- postupke brze izrade kalupa i alata (engl. *Rapid Tooling* – RT)
- postupke brze proizvodnje (engl. *Rapid Manufacturing* – RM) [8, 11]

Također se može podijeliti s obzirom na korištenu vrstu materijala na aditivnu proizvodnju za:

- polimere
- metale
- ostale materijale

S obzirom na korištenu tehnologiju izrade aditivna proizvodnja za polimere dijeli se na:

- metode temeljene na spajanju praha:
 - a) Selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective laser sintering*, SLS), (Slika 1.)



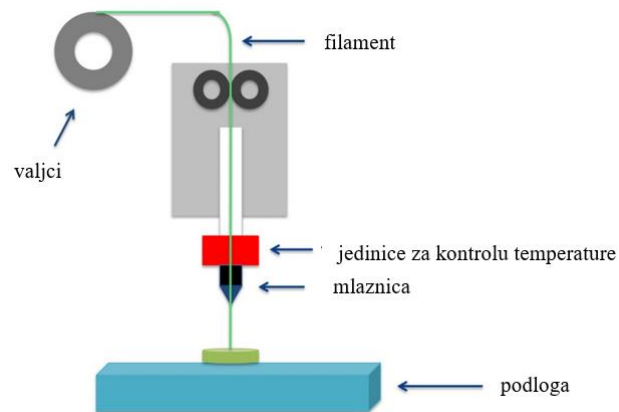
Slika 1. Selektivno lasersko sinteriranje [12]

b) Raspršivanje veziva (engl. *Multi jet fusion*, MJF), (Slika 2.)



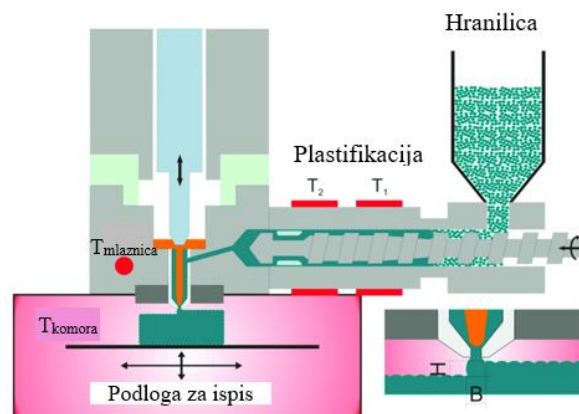
Slika 2. Raspršivanje veziva [13]

- metode sa ekstruzijom materijala:
 - a) Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused filament fabrication* FFF, *Fused deposition modeling*, FDM), (Slika 3.)



Slika 3. *Proizvodnja rastaljenim filamentom [14]*

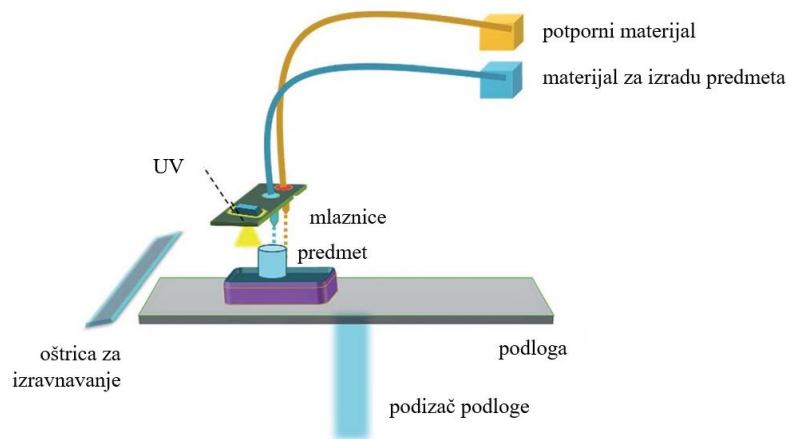
- b) Arburgovo slobodno oblikovanje plastikom (engl. *Arburg plastic freeforming, APF*), (Slika 4.)



Slika 4. *Arburgovo slobodno oblikovanje plastikom [15]*

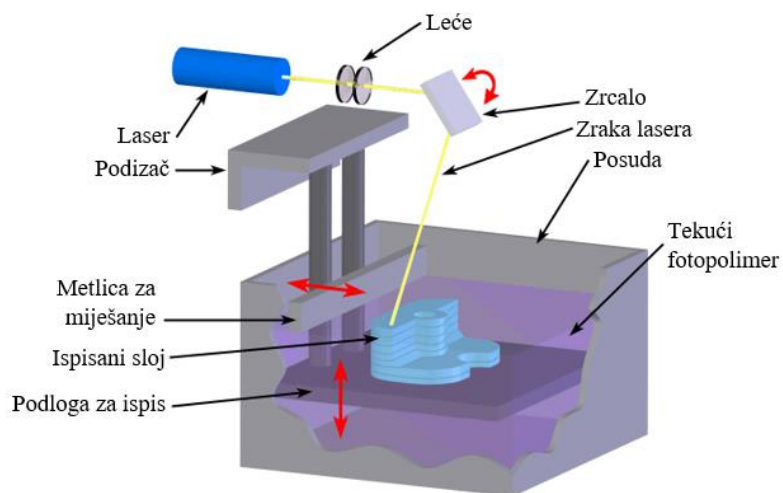
- metode očvršćivanja svjetlom:

- a) Raspršivanje materijala (engl. *Material jetting, MJ*), (Slika 5.)



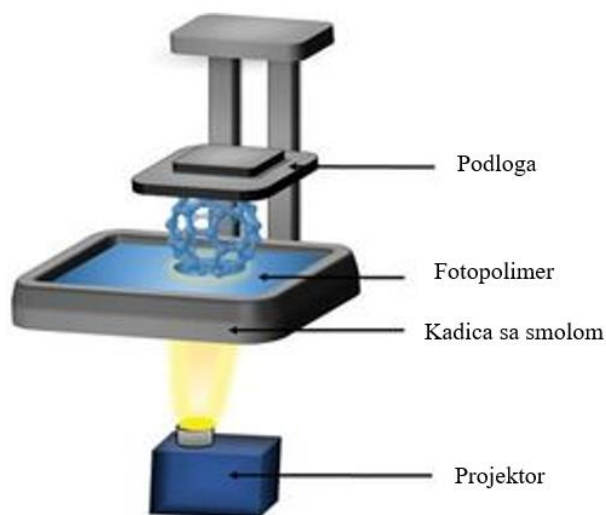
Slika 5. Raspršivanje materijala [16]

b) Stereolitografija (engl. *Stereolithography*, SLA), (Slika 6.)



Slika 6. Stereolitografija [17]

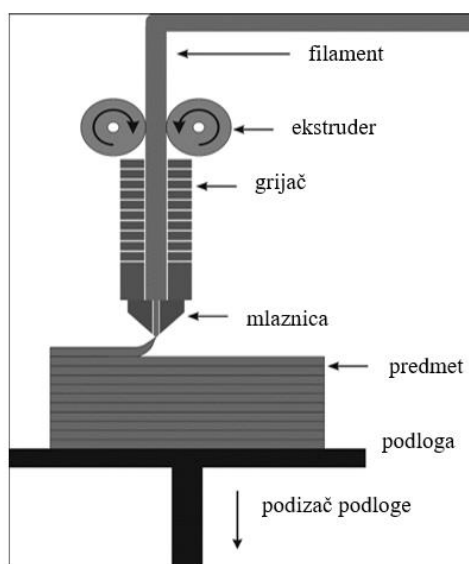
c) Obrada digitalnim svjetlom (engl. *Digital light processing*, DLP), (Slika 7.)



Slika 7. Obrada digitalnim svjetlom [18]

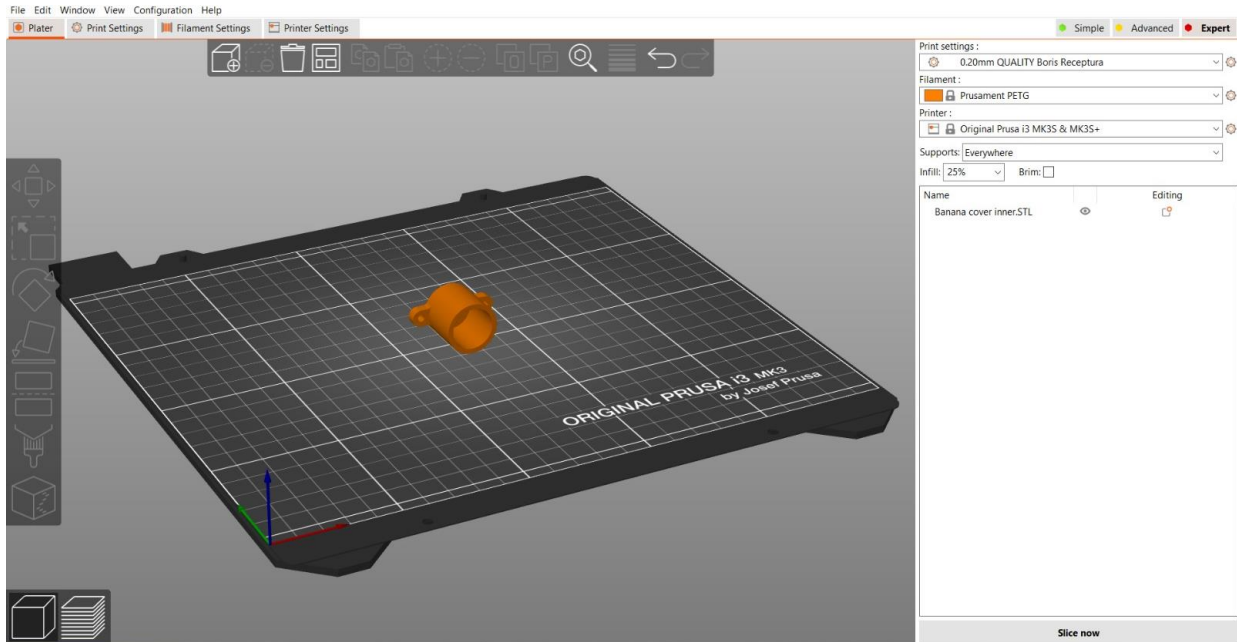
2.1.2. Produkcija rastaljenim filamentom

Kod ispisa tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF) glavni dijelovi 3D-pisača su pomična ploča na koju se ispisuje zadani objekt i ekstruder (glava pisača) te materijal koji se ispisuje u obliku filameta (Slika 8.). Produkcija rastaljenim filamentom se temelji na omekšavanju (taljenju) korištenog polimera koji u obliku niti prolazi kroz mlaznicu smještenu na glavi 3D-pisača do grijane podloge na koju se ispisuje [11, 19, 20].



Slika 8. Produkcija rastaljenim filamentom [21]

Nakon dovršenog 3D-modela on se u obliku *.stl* datoteke ubacuje u program za rezanje modela tzv. rezač (engl. *slicer*) (Slika 9.). Rezač se koristi za definiranje uvjeta ispisa nakon čega program dijeli (engl. *slicing*) 3D-model u tanke horizontalne presjeke koji predstavljaju jedan sloj predmeta koji će biti ispisan [22].



Slika 9. Program za rezanje modela PrusaSlicer

Neki od uvjeta koji se definiraju su:

- temperatura mlaznice i temperatura podloge
- debljina sloja ispisa – koja je kod ove tehnologije rezolucija ispisa
- ispunja – popunjenost prostora unutar predmeta
- potporna struktura (engl. *support structure*) – određeni oblik može zahtijevati i potpurnu strukturu koja služi za održavanje oblika i skida se po završetku ispisa [11, 22]

Nakon dijeljenja modela u slojeve koji se ispisuju, iz programa za rezanje modela stvara se *.gcode* datoteka koja se ubacuje u 3D-pisač. Kad mlaznica i podloga dosegnu željene temperature započinje ispis. Mlaznica se pomiče iznad podloge definiranom putanjom i ispušta rastaljeni polimer na podlogu u željenom obliku. Nakon izrađenog jednog sloja mlaznica se podiže za definirani iznos i na prethodni sloj nanosi novi sloj polimera. Izrađeni slojevi hlade se i skrućuju te tako nastaje 3D-predmet [22].

2.2. Polimeri

Polimeri su kemijski spojevi velikih molekulskih masa u rasponu od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna grama po molu. Naziv polimer grčkog je podrijetla, potječe od riječi *poli* (grč.) mnogo i *meros* (grč.) dio. Polimeri se sastoje od velikog broja ponavljajućih jedinica, mera [23, 24].

2.2.1. Nomenklatura polimera

Nomenklatura polimera može se definirati prema nazivima monomera, prema ponavljanim konstrukcijskim jedinicama i njihovom strukturama. Polimeri se imenuju na osnovi podrijetla ako se može utvrditi monomer iz kojeg je nastao uz dodatak prefiksa poli-, npr. iz monomera stirena nastaje polistiren. Isto tako se dozvoljava i upotreba trivijalnih i komercijalnih imena npr. poli(tetrafluoroeten), PTFE, je poznatiji pod komercijalnim nazivom Teflon [25].

2.2.2. Podjela polimera

Polimeri se dijele na različite načine, neke od podjela su prema podrijetlu, prema obliku makromolekule, prema vrsti ponavljajućih jedinica, prema uređenosti makromolekulske strukture, prema mehanizmu polimerizacije, prema termomehaničkom ponašanju [26].

Polimeri se prema podrijetlu mogu podijeliti na:

- prirodne – od kojih su izgrađeni živi organizmi (npr. DNA, bjelančevine itd.)
- sintetske – polazne sirovine dobivaju se iz nafte, zemnog plina ili ugljena [26].

Prema obliku makromolekule dijele se na:

- ravnolančane – ponavljajuće jedinice vezane su u ravan lanac, simetrični su i krajnje skupine nemaju značajan utjecaj na svojstva polimera zbog velikog broja ponavljajućih jedinica
- razgranate – bočni lanci vezani su na ravni polimer, a njihova veličina, sastav i raspored ovise o polimeru
- umrežene – između bočnih skupina polimernih lanaca stvaraju se poprečne kovalentne veze
- trodimenzionalne – nastaju dodatnim povezivanjem ravnolančanih makromolekula kovalentnim vezama [26]

Prema uređenosti makromolekulske strukture:

- amorfni – s nepravilnim rasporedom molekula
- kristalasti – s djelomično kristalno uređenim područjima [26]

Prema vrsti ponavljajućih jedinica dijele se na:

- homopolimere – sastoje se od samo jedne vrste ponavljajućih jedinica, mera
- kopolimere – sastoje se od minimalno dvije vrste ponavljajućih jedinica (alternirajući, graft, blok kopolimeri itd.) [26]

Prema mehanizmu polimerizacije dijele se na:

- adicijske – nastali adicijskom reakcijom
- kondenzacijske – nastali kondenzacijskom reakcijom [26]

Prema termomehaničkom ponašanju:

- plastomeri – grijanjem omekšavaju, hlađenjem ponovno otvrdnjavaju
- duromeri – pri zagrijavanju ne omekšavaju značajno
- elastomeri – pri sobnoj temperaturi deformiraju se elastično [26]

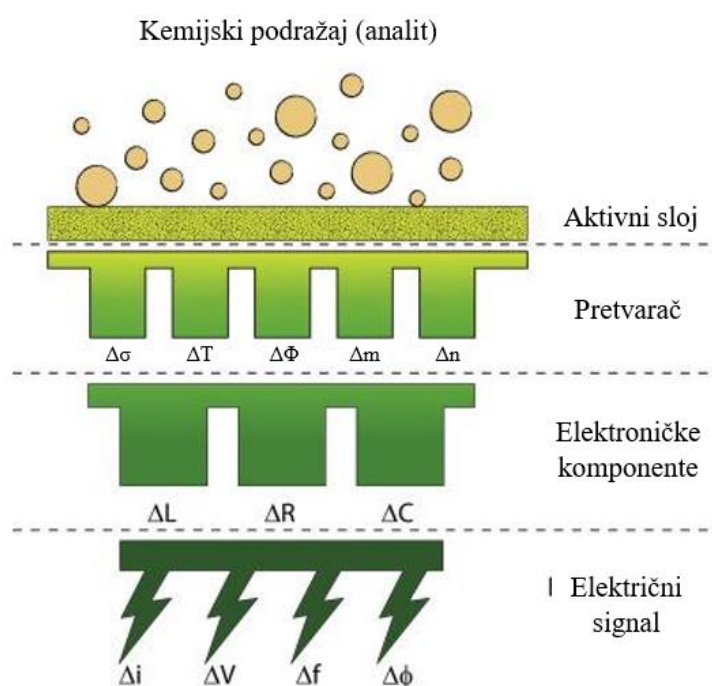
2.3. Poli(vinil-butiral)

Poli(vinil-butiral) (PVB) polimer je kemijske formule $[C_8H_{14}O_2]_n$. Termoplastičan je, bezbojan i topiv u velikom broju organskih otapala. Budući da je proziran ima dobra optička svojstva te zato nalazi mnoge primjene u industriji [27].

PVB je u 30-im i 40-im godinama 20. stoljeća zamijenio celulozni nitrat u zaštitnim staklima koja se dobivaju laminacijom stakla s međuslojem polimera (Slika 10.). Takva stakla često se koriste u automobilskoj industriji te je to danas najveća primjena PVB-a [28].

2.4. Kemijski senzori

Kemijski senzori su uređaji koji pretvaraju kemijsku informaciju u analitički koristan signal. Kemijske informacije mogu potjecati iz kemijske reakcije analita ili iz fizikalnih svojstava istraživanog sustava. Sastoji se od aktivnog sloja koji je u kontaktu s analitom i pretvarača (engl. *transducer*) koji promjenu kemijskog svojstva pretvara u signal koji elektroničke komponente mogu prevesti u električni signal (Slika 13.) [31 - 33].



Slika 13. Dijelovi kemijskog senzora [31]

Napredak tehnologije, mikroelektronike i računala omogućio je dizajn senzora koji mogu biti bazirani na većini kemijskih, fizikalnih i bioloških principa. Postoji više podjela kemijskih senzora, neke od njih navedene su niže [34].

Prema principu rada pretvarača:

- optički – temelji se na promjenama optičkih pojava koje proizlaze iz interakcije između analita i aktivnog sloja (npr. apsorpcija, refleksija, luminiscencija...)
- elektrokemijski – koristi elektrokemijski učinak između analita i istaknutih elektroda (npr. voltometrija, potenciometrija...)

- električki – temelje se na mjerenjima gdje nema elektrokemijske reakcije, a do signala dolazi zbog promjene u električnim svojstvima zbog interakcija analita
- uređaji osjetljivi na masu – promjena mase uzrokovana je akumulacijom analita (npr. piezoelektrični)
- magnetski – temelji se na magnetskim svojstvima u adsorpciji analita
- toplinski – koristi toplinski učinak koji nastaje specifičnom kemijskom reakcijom ili procesom adsorpcije
- ostala svojstva – temelji se na promjeni fizikalnih svojstava poput radijacije [34]

Receptorni dio kemijskih senzora može se temeljiti na različitim principima:

- fizikalnom - gdje se ne odvija kemijska reakcija (apsorbancija, indeks loma, vodljivost, temperatura, promjena mase)
- kemijskom - u kojoj kemijska reakcija uz sudjelovanje analita dovodi do analitičkog signala
- biokemijskom - u kojem je biokemijski proces izvor analitičkog signala [34]

2.4.1. Optički kemijski senzori

Optički senzori predstavljaju skupinu kemijskih senzora u kojima se elektromagnetsko (EM) zračenje koristi za generiranje analitičkog signala u transdukcijskom elementu (pretvarač) (Slika 14.). Interakcija ovog zračenja s uzorkom procjenjuje se na temelju promjene određenog optičkog parametra i povezana je s koncentracijom analita. Obično se optički kemijski senzor sastoji od faze kemijskog prepoznavanja (osjetni element ili receptor) spojene s pretvaračem. Receptor identificira parametar, npr. koncentraciju danog spoja, pH, itd., i daje optički signal proporcionalan veličini ovog parametra. Funkciju receptora u mnogim slučajevima ispunjava tanak sloj koji ima sposobnost reagirati s molekulama analita, selektivno katalizirati reakciju ili sudjelovati u kemijskoj ravnoteži zajedno s analitom. Pretvarač prevodi optički signal koji proizvodi receptor u mjerljivi signal koji je prikladan za obradu pojačavanjem, filtriranjem, snimanjem, itd. [34].

Optički senzori mogu se temeljiti na različitim optičkim principima (apsorbancija, refleksija, luminiscencija, fluorescencija), pokrivajući različita područja spektra (ultraljubičasto – UV, vidljivo – VIS, infracrveno – IR) i omogućujući mjerenje ne samo intenziteta svjetlosti, već i

drugih povezanih svojstava, kao što su indeks loma, raspršenje, difrakcija i polarizacija [34, 35].

Optički senzori dijele se na izravne optičke senzore i senzore posredovane reagensima. Kod izravnih optičkih senzora se prate intrinzička optička svojstva u analitu, primjerice senzori plina mjere apsorbanciju u infracrvenom dijelu spektra koristeći infracrvenu spektroskopiju s Fouriereovom transformacijom (FTIR, engl. *Fourier transform infrared spectroscopy*). Neke vrste ovakvih senzora su:

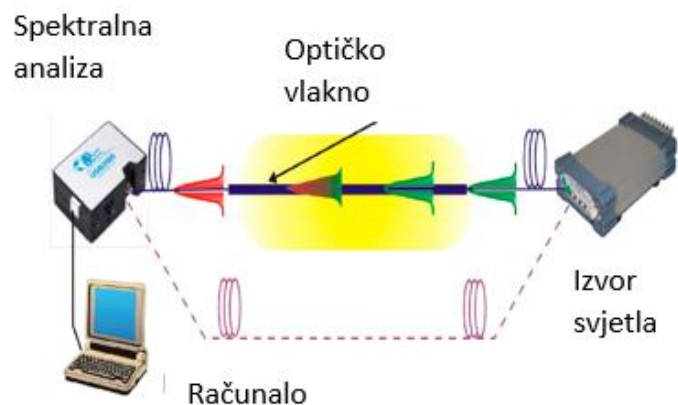
- senzori temeljeni na apsorbanciji – IR, UV
- senzori s mjerenjem izravne fluorescencije – za analizu ulja, u medicini kao neinvazivna tehnika detekcija rane pojave raka
- senzori temeljeni na Raman i SERS (engl. *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) spektroskopiji – mjeri razinu vibracijske energije molekula [35].

Senzori posredovani reagensima vrsta su optičkih senzora i koriste se kad analit ne može dati određeni optički spektar. Tada se mjeri optički odziv posredničkog reagensa koji je na neki način uzrokovan postojanjem analita ili njegovom promjenom [35].

Reagensi koji se koriste su:

- reagensi za kolorimetrijska očitavanja – npr. organski pH-indikatori čija se apsorbancija svijetla mijenja ovisno o promjeni pH medija u kojem se nalazi (fenolftalein, krezol crvena, lakmus, timol plava, razne azo-boje...)
- reagensi za luminiscencijska očitavanja – luminiscencija je osjetljivija od apsorbancije pa se ovakvi senzori često koriste umjesto apsorbancijskih, npr. fluorescein, 8-hidroksipiren-1,3,6-trisulfonska kiselina (HPTS), rutenij itd. [35]

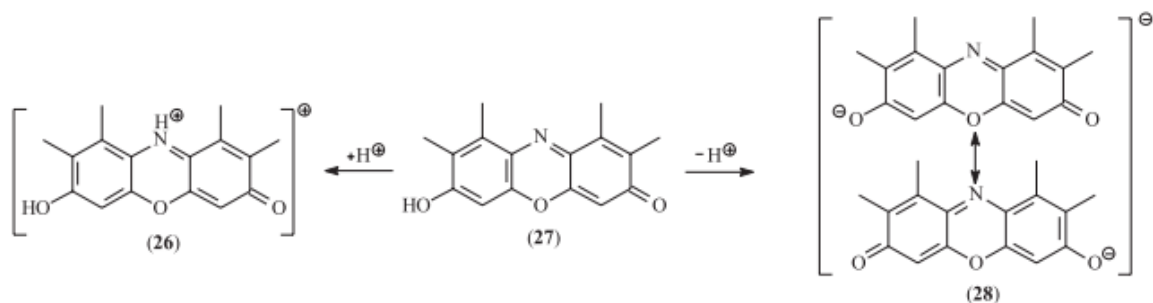
Kod većine senzora posredovanih reagensima, reagensi su imobilizirani u čvrstoj matrici. Matrica obavija reagens na način da analit može doprijeti do njega bez da se ispire (engl. *leaching*). Dva najčešća načina imobilizacije su imobilizacija sol-gel postupkom i imobilizacija u polimernom materijalu [35].



Slika 14. Primjer rada optičkog senzora [36]

2.5. Lakmus

Lakmus (engl. *litmus*) je mješavina obojenih organskih tvari dobivenih iz nekoliko vrsta lišajeva – *Lecanora tertarea*, *Rocella tinctorum*. Koristi se kao pH indikator u obliku lakmus papira ili vodene otopine. Promjena boje lakmusa događa se zbog hidrolize spoja 7-hidroksifenoksazona koji u kiselom mediju postaje crvene boje (protonirani oblik), u lužnatom plave (deprotonirani oblik), a u neutralnom je ljubičast (Slika 15., Slika 16.) [37, 38].

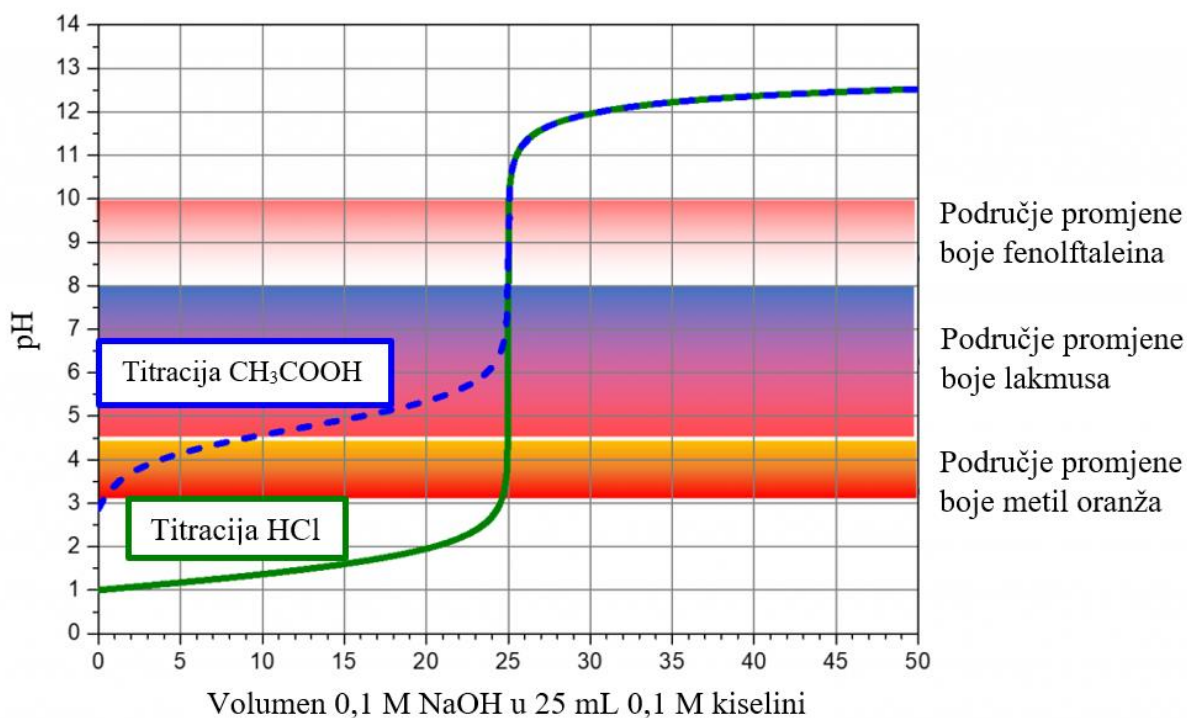


Slika 15. Promjena boja 7-hidroksifenoksazona – (26)-protonirani (kiselina), crvena boja, (27)-neutralni, ljubičasta boja, (28)-deprotonirani (lužina), plava boja [38]

Raspon pH-vrijednosti u kojima se događa promjena je dana u Tablica 1.

Tablica 1. pH-vrijednosti promjene boje lakmusa [38]

pH	do 4,5	4,5-8,3	iznad 8,3
boja	crvena	ljubičasta	plava



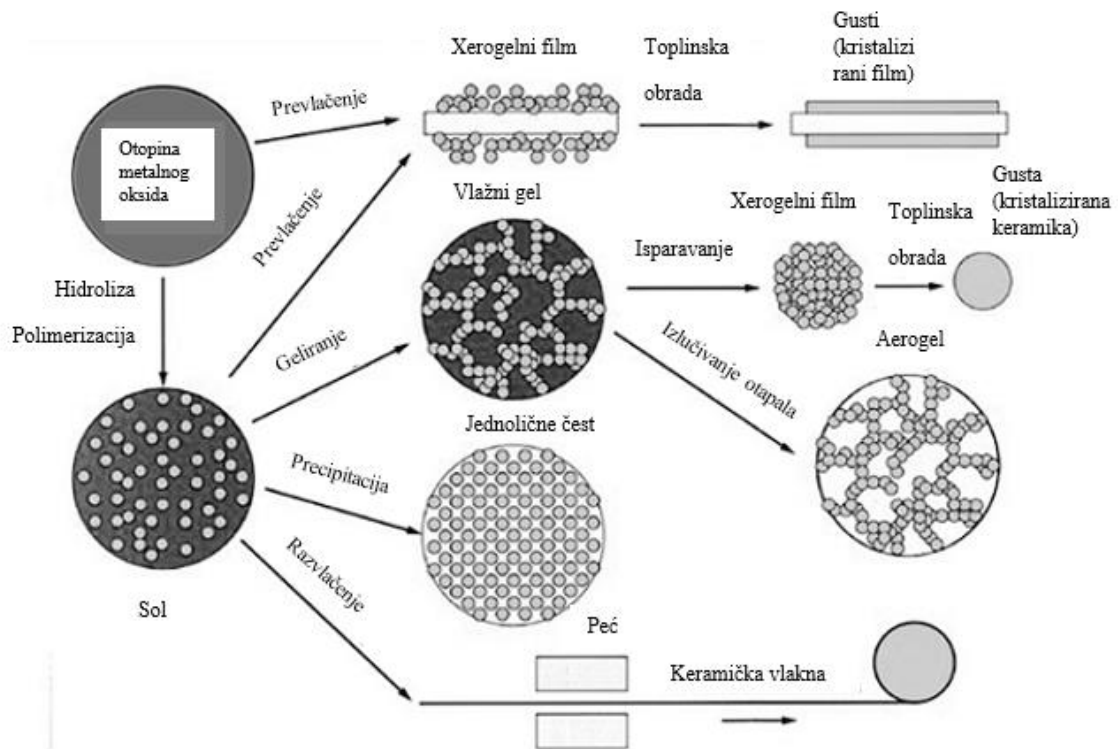
Slika 16. Usporedba promjene boje za fenolftalein, lakmus i metil oranž [39]

2.6. Sol-gel postupak

Sol-gel postupak odnosi se na proces nastanka neprekinute metaloksidne mreže (trodimenzionalne strukture) (Slika 17.). Sol je koloidni sustav u kojem su čvrste čestice (promjera od 1 nm do 1 μ m) jednoliko suspendirane u tekućini, dok je gel koloidna suspenzija tekućine u krutini [4, 40].

Prekursori mogu biti anorganske metalne soli (kloridi, nitrati...) ili metalni alkoksidi – organometalni spojevi koji na središnjem metalnom atomu imaju neku organsku skupinu kao ligand, npr. alkoksidi silicija, aluminijski, cirkonijski i titanijski. Za reakciju silicijevih alkoksida potreban je katalizator dok za prijelazne metale (Ti, Al i Zr) nije jer su njihovi alkoksidi puno

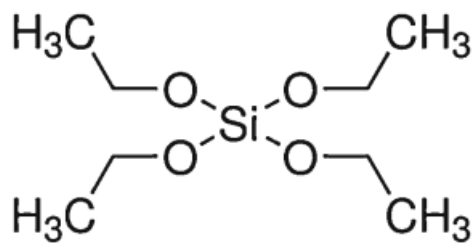
reaktivniji. Silicijevi alkoksidi se koriste zato što su postojani, dostupni i jednostavni za rukovanje [4, 40].



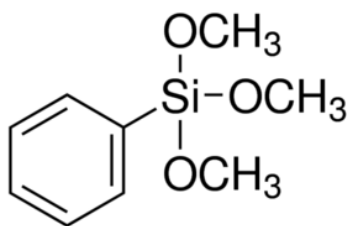
Slika 17. Shema dobivanja različitih materijala sol-gel sintezom [41]

Ovisno o alkoksi skupini vezanoj za silicijev atom mijenja se i brzina hidrolize, općenito reaktivnost raste što su manje skupine zbog manje steričkih smetnji [40].

U ovome radu kao polazni materijali, odnosno prekursori koristili su se silicijevi alkoksidi (alkoksisilani) tetraetoksisilan (TEOS) i feniltrimetoksisilan (FTMS). Struktura prekursora TEOS-a i FTMS-a prikazana je na Slika 18. i Slika 19.



Slika 18. Strukturna formula tetraetoksisilana (TEOS) [3]



Slika 19. Strukturna formula feniltrimetoksisilana (FTMS) [3]

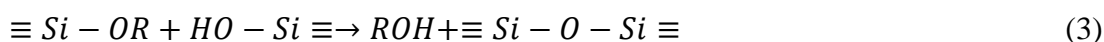
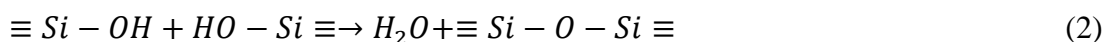
Prednosti sol-gel postupka su blagi uvjeti za provedbu te mogućnost dobivanja hibridnih materijala jedinstvenih svojstava. Nedostatak sol-gel postupka je u složenosti reakcija hidrolize i kondenzacije te predviđanja točke geliranja. Zbog osjetljivosti na okolišne uvjete također je teško ovakav proces prebaciti iz laboratorija u industriju [42].

2.6.1. Reakcijski mehanizam sol-gel postupka

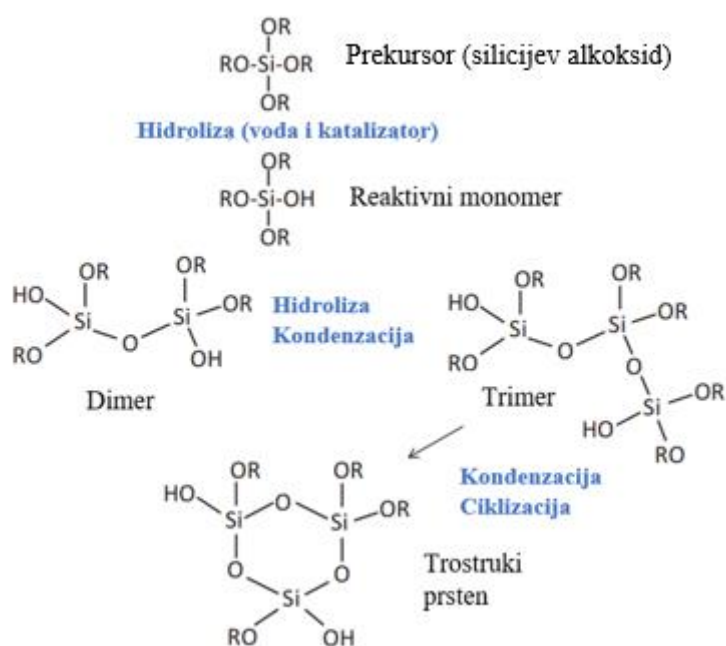
Hidroliza je prva reakcija sol-gel procesa i opisana je donjom kemijskom jednačbom:



Hidrolizom najprije nastaju mono silanoli, a napretkom hidrolize sve se više -OH (hidroksilnih) skupina veže na jedan atom silicija. Ovisno o udjelu vode i katalizatora ovom reakcijom može doći do potpune hidrolize ili do reakcije kondenzacije. U reakciji kondenzacije dvije djelomično hidrolizirane molekule se spajaju uz izbacivanje molekule vode ili alkohola iz strukture. Stupanj napretka hidrolize utjecat će na brzinu procesa kondenzacije kao i na relativnu brzinu dviju reakcija kondenzacije, vodenu (jednačba 2) i alkoholnu (jednačba 3) [4, 40, 43].

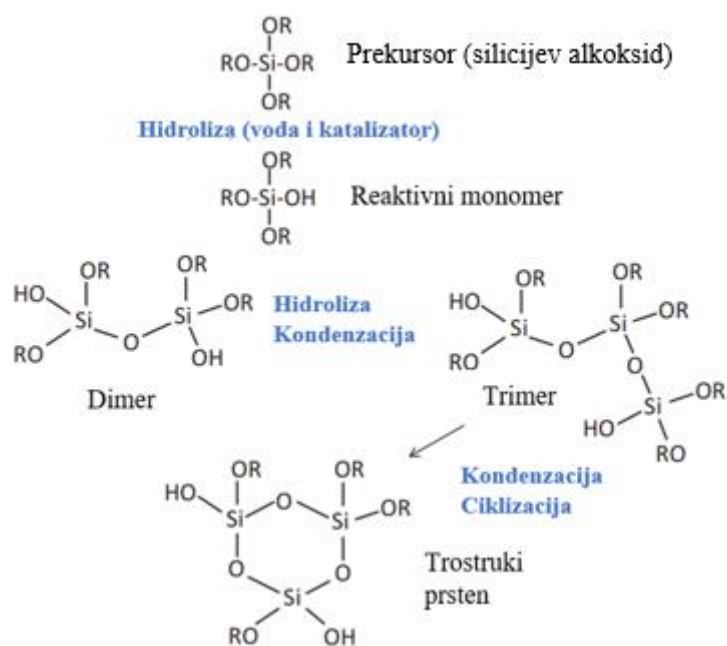


Kondenzacija započinje povezivanjem monomera u cikličke strukture, dok se na cikličke strukture dalje vežu monomeri



tvoreći sferične čestice (

Slika 20.) [4, 40, 43].



Slika 20. Stvaranje cikličkih struktura [40]

Procesom kondenzacije stvara se gel. Reakcija kondenzacije nastavlja se i prema formiranju većih molekula (polimerizacija). Rast čestica prestaje u trenutku kad razlika u veličini čestica postane zanemariva. Na kraju se čestice povezuju u kontinuiranu trodimenzionalnu mrežu. Kad

se hidroliza počne odvijati, sve tri reakcije (hidroliza, vodena i alkoholna kondenzacija) teku usporedno do nastanka gela, neprekinute silicij-oksidge mreže [40, 42].

2.6.2. Dozrijevanje gela i sušenje

Dozrijevanje gela odgovara vremenu koje je potrebno za postizanje forme gela u kojoj je on spreman za upotrebu. Tijekom dozrijevanja gela događaju se fizikalno kemijski procesi i nakon što je završilo geliranje. Krajnja svojstva kao i struktura gela ovisit će o uvjetima pri kojima se odvijala reakcija. Nanošenjem gela na površinu kao rezultat dobije se film, koji je potrebno sušiti. Pod pojmom sušenje podrazumijeva se uklanjanje otapala iz strukture filma njegovim isparavanjem. Uklanjanjem otapala film postaje tanji. Potrebno je osigurati sporo sušenje kako ne bi došlo do oštećenja filma kao posljedice naglog sušenja [42 - 44].

2.6.3. Integriranje senzora u matricu filma

Kemijski senzor dobiven je integracijom senzorskih tvari (npr. pH indikatori) u matricu. Tako dobiveni senzor mora biti stabilan i trajan. Senzor bi također trebao dati reprezentativan signal u što kraćem vremenu [3, 44].

Moguća su tri načina integracije: kovalentnim vezivanjem, dopiranjem i impregnacijom [45, 46].

Integracija senzorskih tvari u matricu može se provesti kovalentnim vezivanjem pri čemu se molekule indikatora vežu direktno u matricu kovalentnom vezom. Takvi indikatori moraju sadržavati funkcionalnu skupinu koja je u mogućnosti vezati se za matricu. Molekule indikatora na taj način ostaju trajno vezane što daje stabilnost i dugotrajnost senzora [47].

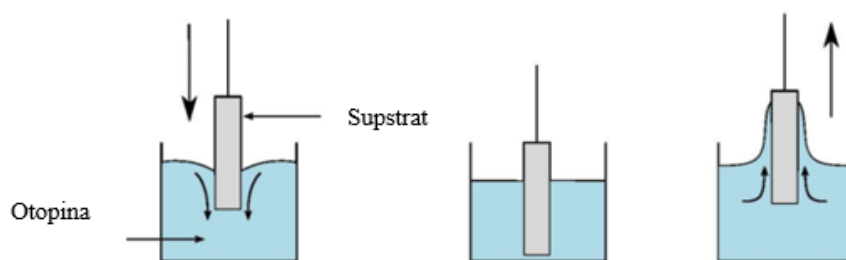
Drugi način integracije senzora u matricu filma je dopiranjem molekule indikatora, koje ostaju zarobljene unutar matrice tijekom polimerizacije. Indikator se u tom slučaju dodaje na početku sol-gel postupka. Prednost ovakve metode je stabilnost i kratko vrijeme odziva [47].

Treći način integracije senzora je impregnacija, pri kojoj se molekule indikatora integriraju adsorpcijom, zatim kemisorpcijom ili elektrostatskim vezama. U otopinu zasićenu indikatorom uranja se predmet, ali ovakav način integracije indikatora nije pogodan zbog narušene stabilnosti. Prednost ovakvog postupka je niska cijena [47].

2.6.4. Nanošenje filma

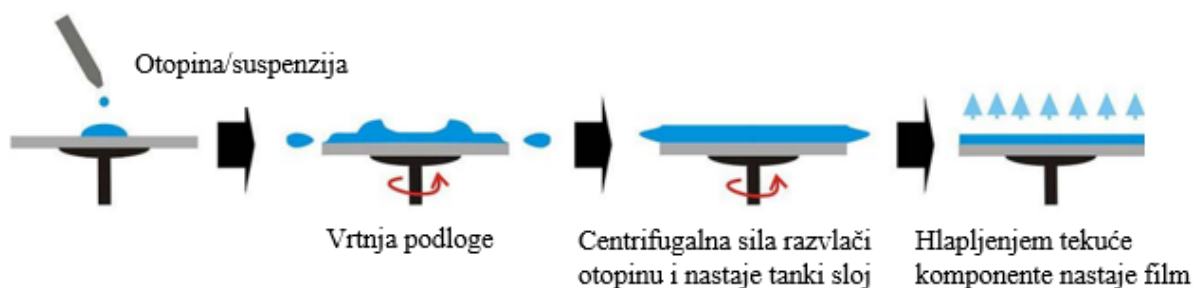
Postoje razni postupci za nanošenje filma na nosač. Neki od postupaka su: nanošenje rotacijom (engl. *spin coating*), nanošenje kontroliranim uranjanjem (engl. *dip coating*) i nanošenje nekontroliranim uranjanjem (engl. *drop coating*) [48].

Nanošenje kontroliranim uranjanjem (Slika 21.) jednostavna je i reproducibilna metoda nanošenja filmova. Često je korištena u industriji. Metoda je kojom se supstrat uranja i vadi iz otopine kontroliranom brzinom. Ovom metodom dobiva se homogeni film na površini supstrata. Ovom se metodom može kontrolirati debljina filma kontrolirajući vrijeme uranjanja, broj ciklusa i brzinu izvlačenja supstrata iz otopine [49, 50].



Slika 21. Prikaz metode nanošenja kontroliranim uranjanjem [51]

Kod nanošenja rotacijom (Slika 22.) nosač se pričvrsti na rotirajuću bazu, fluid se zatim nanosi na sredinu nosača. Kako se nosač rotira tako se fluid giba prema rubovima nosača zbog djelovanja centrifugalne sile, a sušenjem na površini nastaje tanki film [52].



Slika 22. Nanošenje rotacijom [53]

Nanošenje nekontroliranim uranjanjem je metoda nanošenja tijekom koje se nosač uroni u fluid te se nakon nekoliko sekundi izvadi van, dok se višak fluida mehanički ukloni. Brzina nanošenja

tijekom ove tehnike nije kontrolirana. Ovakva metoda je najjednostavnija za uporabu zbog toga što ne zahtijeva procesnu opremu.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Materijal korišten za 3D-ispis pločica:

- Prusament PVB

Kemikalije korištene za izradu filmova:

- Tetraetoksisilan (TEOS), 99 %, Sigma Aldrich
- Feniltrimetoksisilan (FTMS), 97 %, Sigma Aldrich
- Klorovodična kiselina, 0,1 M, BDH Prolabo
- Lakmus, Acros Organics

Kemikalije korištene za ispitivanje bubrenja:

- Etanol 96 %, Gram-Mol
- Aceton P.A., Gram-Mol
- Metanol
- Izopropanol
- Kloroform P.A., Kemika
- Destilirana voda
- Suncokretovo ulje

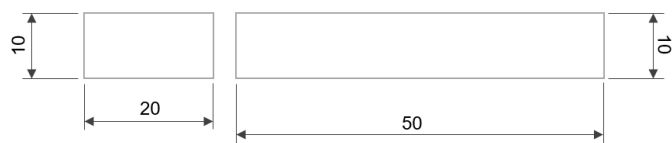
Kemikalije korištene za izradu pH otopina:

- Klorovodična kiselina, 0,1 M, BDH Prolabo
- Natrijev hidroksid, 0,1 M, Kemika

3.2. Dizajn i ispis testnih pločica i mikroreaktora

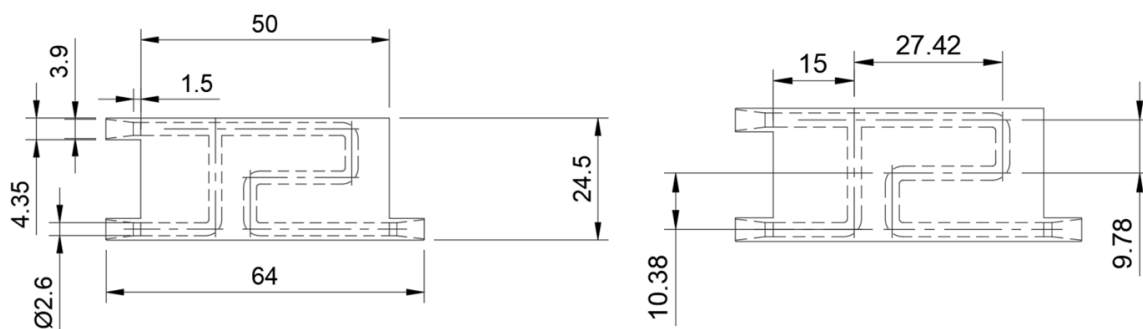
Program korišten za dizajn mikroreaktora i pločica je CAD program Fusion 360, tvrtke Autodesk.

Pločice PVB-a izrađene su kako bi se na njima mogla provesti ispitivanja materijala. Dimenzije pločica bile su 10 mm x 20 mm x 1,5 mm i 10 mm x 50 mm x 1,5 mm (Slika 23.).

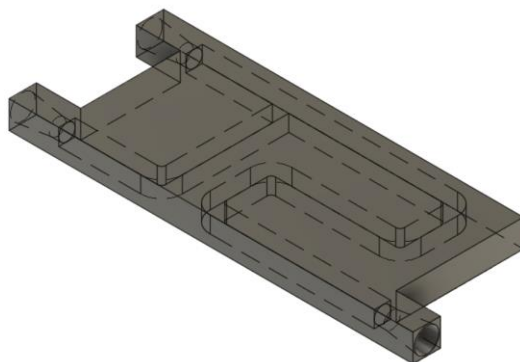


Slika 23. Dimenzije pločica

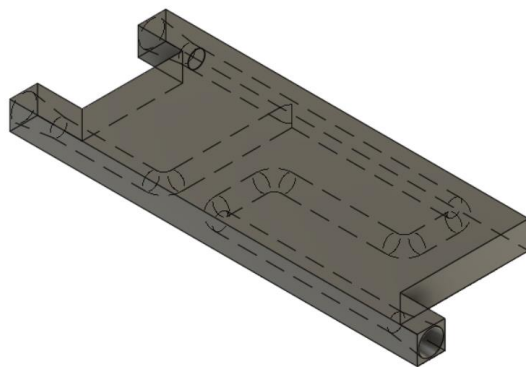
Izrađene su dvije vrste mikroreaktora, tip 1 prikazan je na Slika 24. – Slika 27., tip 2 prikazan je na Slika 28. – Slika 31. Svaki tip izrađen je u verziji s kvadratnim, okruglim i trokutastim presjekom kanala. Dimenzija 2,6 mm je za kružni presjek kanala bila promjer, za kvadratni duljina stranice kvadrata, a za trokutasti visina jednakostraničnog trokuta.



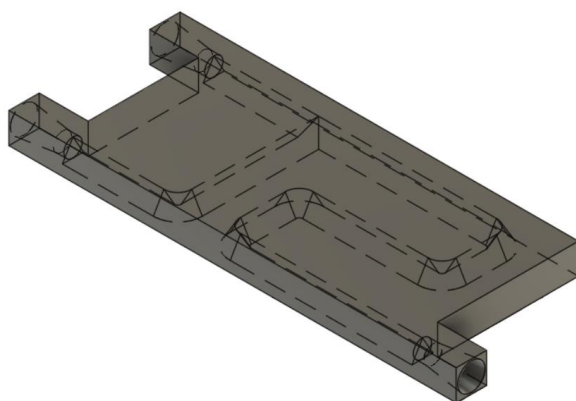
Slika 24. Dimenzije mikroreaktora tipa 1



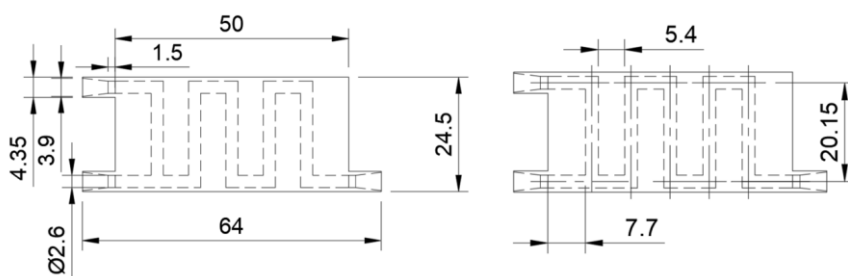
Slika 25. Mikroreaktor kvadratni tip 1



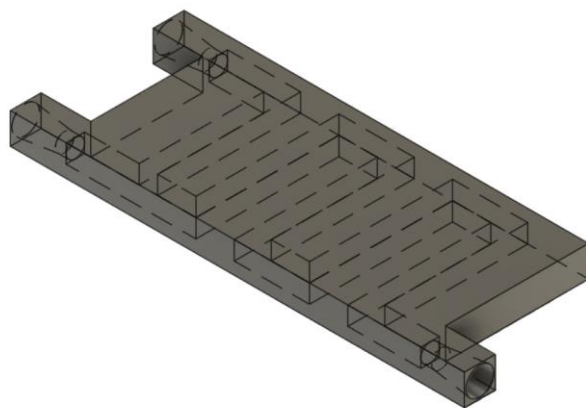
Slika 26. Mikroreaktor okrugli tip 1



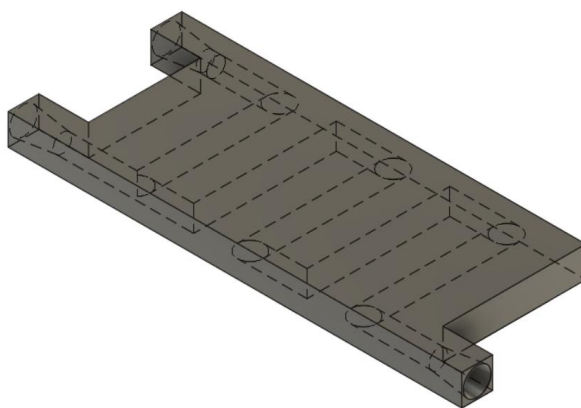
Slika 27. Mikroreaktor trokutasti tip 1



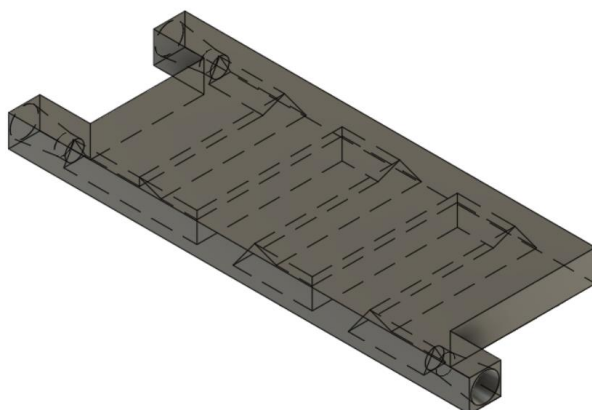
Slika 28. Dimenzije mikroreaktora tipa 2



Slika 29. Mikroreaktor kvadratni tip 2



Slika 30. Mikroreaktor okrugli tip 2



Slika 31. Mikroreaktor trokutasti tip 2

Modeli iz CAD programa prebačeni su u program za rezanje modela *PrusaSlicer* u kojem je model pripremljen za ispis; određen je materijal, temperatura mlaznice i podloge, debljina sloja i ostali uvjeti ispisa.

Uvjeti ispisa reaktora i pločica prikazani su u tablici:

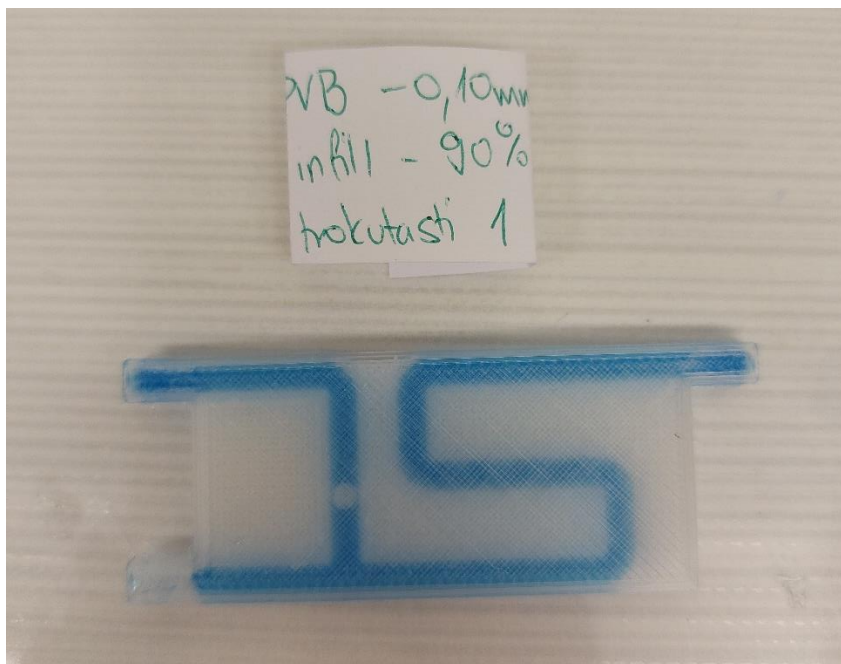
Tablica 2. Uvjeti ispisa PVB-a

	debljina sloja	temperatura mlaznice	temperatura podloge	ispuna
reaktori	0,10 mm	215 °C	70 °C	90 %
pločice	0,10 mm	215 °C	70 °C	100 %

Gotovi 3D-modeli ispisani su na 3D-pisaču Prusa i3 MK3S+ tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom i po završetku skinuti s podloge. Prilikom ispisa bitno je održavati temperaturu u prostoriji jer velika promjena u temperaturi (vjetar, blizina radijatora, često otvaranje vrata...) može dovesti do prenoglog hlađenja filameta na jednom mjestu što dovodi do pogrešaka u ispisu (Slika 32.). Za bolje uočavanje kvalitete ispisa i eventualnih pogrešaka, kanali mikroreaktora ispunjeni su bojom (Slika 33.).



Slika 32. Pogreška u ispisu reaktora



Slika 33. Ispisani reaktor s bojom unutar kanala za bolju vidljivost

3.3. Izrada i nanošenje silanskih senzorskih filmova

Senzorski filmovi pripremljeni su sol-gel metodom gdje su TEOS i FTMS korišteni kao prekursori, otopina lakmusa kao indikator, a HCl kao katalizator reakcije.

Prilikom ispitivanja senzorskih filmova napravljeno je nekoliko iteracija sastava polazne otopine za senzorski film kako bi se optimirao sastav, vrijeme pripreme i način nanošenja.

Tablica 3. Polazni sastav otopine za senzorske filmove

Etanol	2,4 mL
TEOS	1,7 mL
FTMS	0,3 mL
HCl	0,8 mL

Prilikom nanošenja ovog filma (Tablica 3.) na pločice uočeno je značajno otapanje pločica zbog etanola kao otapala, što je kasnije potvrđeno i testom bubrenja, a uočeno je bubrenje i otapanje PVB-a u etanolu. Etanol je zamijenjen destiliranom vodom prilikom pripreme otopine za senzorske filmove.

Tablica 4. Sastav otopine za film bez indikatora

Destilirana voda	2,4 mL
TEOS	1,7 mL
FTMS	0,3 mL
HCl	0,8 mL

Navedena otopina (Tablica 4.) koristila se za ispitivanje filmova na pločicama (bubrenje, FTIR).

Tablica 5. Sastav otopine za senzorske filmove

	SASTAV 1	SASTAV 2	SASTAV 3
Otopina lakmusa	250 mg u 100 mL vode – 2,4 mL	250 mg u 100 mL vode – 4,8 mL	375 mg u 50 mL vode – 2,4 mL
TEOS	1,7	1,7	1,7
FTMS	0,3	0,3	0,3
HCl	0,8	0,8	0,8

U čašu se dodaju svi sastojci za film s lakmus indikatorom (Tablica 5.), te nakon dodatka klorovodične kiseline dolazi do promjene boje iz indigo plave u crveno-narančastu. Bočica sa dvofaznom smjesom za film se postavi na magnetsku miješalicu pri 60 °C i na 300 okretaja u minuti. Predviđeno trajanje provedbe reakcije je između 2 i 4 sata.



Slika 34. Otopina lakmusa prije (lijevo) i nakon (desno) dodavanja kiseline

Kod smjese s indikatorom sastava 1, nakon 2 h i 15 min otopina je bila dovoljno viskozna za nanošenje na pločice, ali nakon nanošenja boja filma nije bila dovoljno intenzivna.

Iduća iteracija, sastav 2, sadržavala je dvostruku količinu lakmus otopine istog sastava kao u sastavu 1. U pripremi ove otopine nakon 3 h na miješalici pojavljuje se puno crvenih mrvica (Slika 35.), kasnije se otopina ponovno homogenizira, ali niti nakon 4,5 h ne postaje dovoljno viskozna za nanošenje na pločice.



Slika 35. Pojava crvenih komadića u otopini

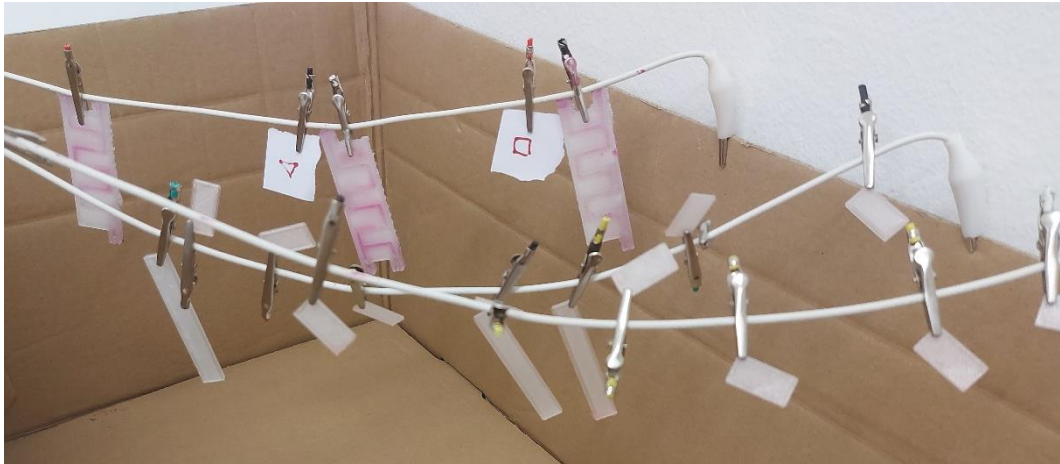
Za treću verziju otopine, sastava 3, pripremljena je nova otopina lakmusa s tri puta većom koncentracijom lakmusa. Ova otopina je isto kao i prethodna postala heterogena (crvene mrvice u otopini) i nakon više od četiri sata također nije došlo do povećanja viskoznosti.

Odlučeno je pripremati početnu otopinu lakmusa (sastav 1), ali nanositi film u dva sloja sa sušenjem pločica i reaktora između nanošenja slojeva.

Dobivanje otopine za senzorski film temelji se na sol-gel procesu, zato je bitno pratiti promjenu viskoznosti otopine i film nanijeti na pločice i reaktore prije nego potpuno prijeđe u fazu gela.

Za nanošenje filmova na pločice koristila se „*drop coating*“ (metoda nekontroliranog uranjanja pločica u otopinu) nakon čega se višak otopine mehanički uklonio. Za nanošenje filma u reaktore koristila se šprica kojom se otopina uštrcala u kanale reaktora, a zatim se blagim upuhivanjem zraka pomoću kompresora izbacio višak otopine kroz drugi kraj reaktora.

Nakon nanošenja filma, pločice i reaktori su ostavljeni da se suše sedam dana na sobnoj temperaturi (Slika 36.) i tek su nakon toga ispitivani.



Slika 36. Sušenje pločica i reaktora

3.4. Ispitivanje materijala na pločicama

Ispisane pločice PVB-a korištene su u ispitivanju bubrenja, kontaktnog kuta te analizirane na FTIR-ATR-u (engl. *Attenuated Total Reflectance*, prigušena totalna refleksija, ATR).

3.4.1. Bubrenje

Cilj bubrenja bio je vidjeti štiti li silanski film PVB pločicu od bubrenja. Iz tog razloga ispitane su pločice bez filma i pločice s filmom. Bubrenje je provedeno na način da su se pločice stavile u različita otapala, a masa im se mjerila prije uranjanja i nakon 15, 30, 45, 60, 120 minuta i 24 sata.

Korištena otapala bila su aceton, izopropanol, metanol, kloroform, ulje i voda. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi.

Stupanj bubrenja uzoraka izračunat je prema formuli:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (4)$$

Gdje je:

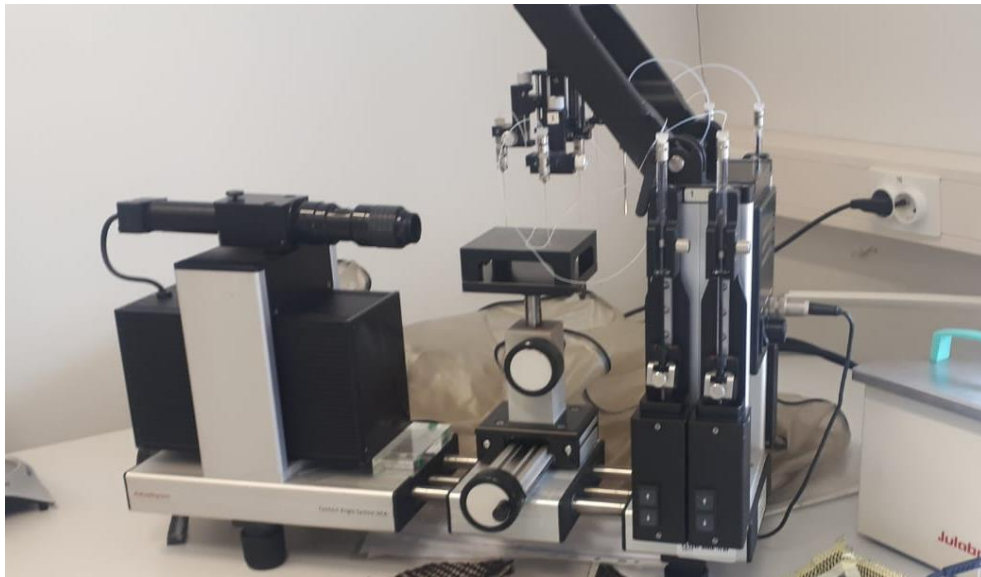
α – stupanj bubrenja, [%]

m_0 – početna masa uzorka, [g]

m_t – masa uzorka u vremenu t , [g]

3.4.2. Kontaktni kut

Kontaktni kut mjeren je na goniometru DataPhysics OCA 20 (Slika 37.). Korištene su testne kapljevine voda, dijudometan i formamid.



Slika 37. Goniometar DataPhysics OCA 20

Kontaktnim kutem utvrđuje se hidrofilnost odnosno hidrofobnost uzorka. Ovdje su se uspoređivale PVB pločice bez filma, pločice s filmom bez indikatora i pločice s indikatorskim filmom.

Ispitivanje je provedeno na način da se uzorak postavi na pomičnu ploču goniometra, upali se svjetlo i kamera te kad je sve pripremljeno ispušta se kap otopine na uzorak. Iz dobivene slike kapi računalo iscrtava krivulju te računa kontaktni kut kapljevine na uzorak. Mjerenje se ponavlja 3-5 puta da bi se minimizirale greške u očitavanju. Iz kontaktnog kuta i poznatih vrijednosti slobodne površinske energije korištenih kapljevina računa se polarna i disperzna komponenta slobodne površinske energije materijala. Rezultati su dobiveni korištenjem Owens Wendtovog modela:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} \quad (5)$$

i Wuovog modela:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_l^d \gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} - \frac{4\gamma_l^p \gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p} \quad (6)$$

Gdje su:

γ_{sl} – slobodna međupovršinska energija krutina-kapljevina, [mJ m⁻²]

γ_l – slobodna površinska energija kapljevine, [mJ m⁻²]

γ_s – slobodna površinska energija krutine, [mJ m⁻²]

γ_l^p – polarna komponenta slobodne površinske energije kapljevine, [mJ m⁻²]

γ_l^d – disperzna komponenta slobodne površinske energije kapljevine, [mJ m⁻²]

γ_s^p – polarna komponenta slobodne površinske energije krutine, [mJ m⁻²]

γ_s^d – disperzna komponenta slobodne površinske energije krutine, [mJ m⁻²]

uz Young-Dupréovu jednadžbu:

$$W_A = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (7)$$

Gdje su:

W_A – rad adhezije, [mJ m⁻²]

γ_{lv} – slobodna međupovršinska energija kapljevina-para, [mJ m⁻²]

θ – kontaktni kut, [°]

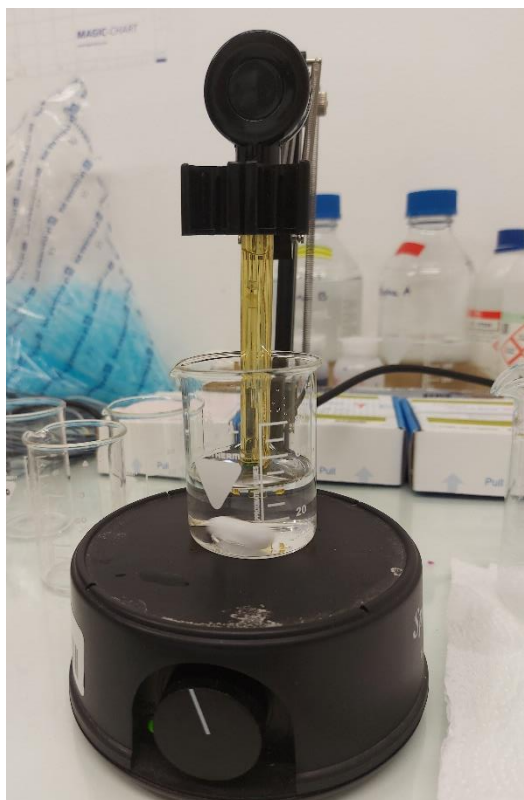
3.4.3. FTIR-ATR

FTIR-ATR-om ispitivao se površinski sastav pločica na uređaju PerkinElmer Spectrum One. Rezultat ispitivanja je apsorpcijski spektar uzorka. On se sastoji od dijela koji ukazuje na funkcionalne skupine u materijalu (iznad 1500 cm^{-1}) i dijela "otiska prsta" koji je specifičan za ispitivani materijal (ispod 1500 cm^{-1}). Uspoređene su pločice bez filma i pločice sa silanskim filmom. Na temelju pojave novih vrpci funkcionalnih skupina TEOS-a i FTMS-a, uz one karakteristične za PVB, može se odrediti je li se senzorski film primio na pločicu.

3.5. Ispitivanje senzorskih svojstava filmova

3.5.1. Priprema otopina kiseline i lužine:

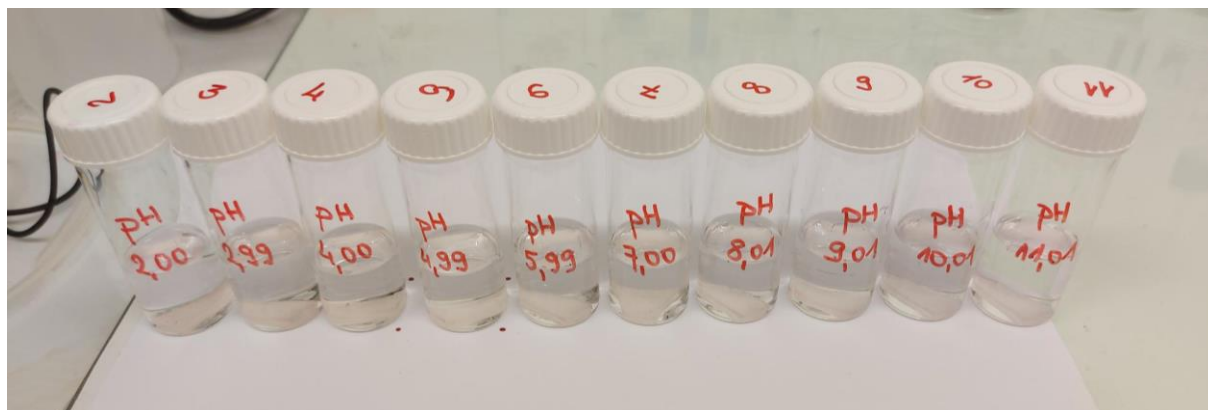
Za pripremu otopina koristile su se 0,1 M klorovodična kiselina i 0,1 M natrijeva lužina koje su se miješale ovisno o potrebnoj pH-vrijednosti. Otopine su pripremane na način da se postigne razlika pH-vrijednosti od 1 između otopina, a raspon je bio od pH 2 do pH 11. Odstupanje od točnih vrijednosti iznosilo je $\pm 0,02$ pH jedinice. U tablicama su dane vrijednosti pH za sve otopine i za svaki reaktor. Za pripremu otopina koristio se uređaj za mjerenje pH-vrijednosti Schott instruments Lab 860 (Slika 38.) i aplikacija za praćenje pH-vrijednosti Hanna Lab.



Slika 38. Priprema otopina kiseline i lužine

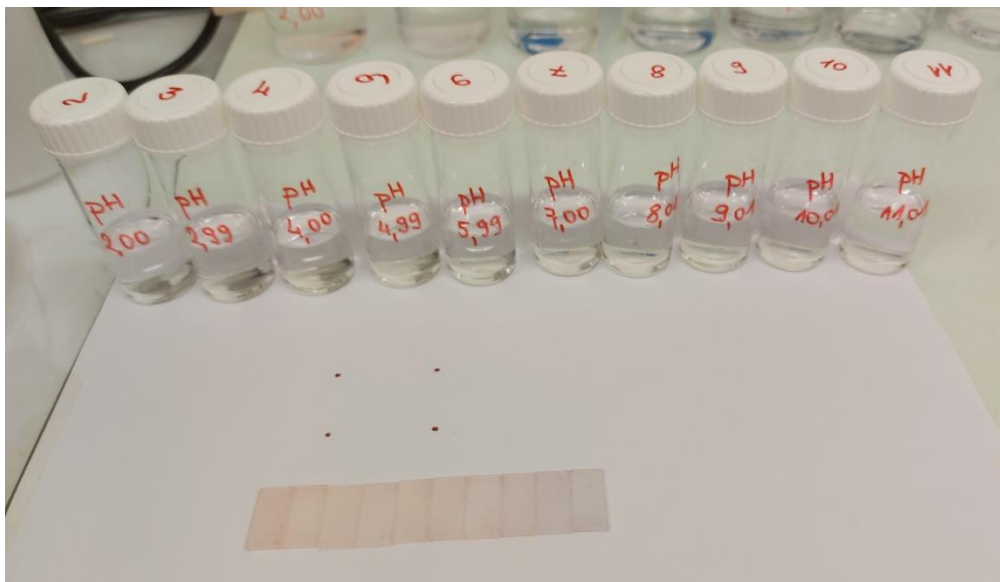
3.5.2. Ispitivanje senzorskog filma na pločicama

Senzorski filmovi prvo su se nanosili na pločice PVB-a i zatim se uranjale u otopine različite pH-vrijednosti (Slika 39.) te su se fotografirali nakon 1 min, 5 min i 10 min da bi se mogla uočiti promjena boje u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine u koju su uronjeni te vremena provedenog u otopini.



Slika 39. Otopine za testiranje pH senzorskih svojstava filmova

Pločica se fotografirala s istim postavkama kamere prije i poslije uranjanja u otopine. Ovaj test koristi se kao preliminarno ispitivanje da se utvrdi dolazi li do ikakve promjene u boji filma (Slika 40., Slika 41.). Ako je promjena boje uočena može se nastaviti s nanošenjem filma na reaktore i mjerenja na reaktorima.



Slika 40. Pločice i otopine nakon ispitivanja

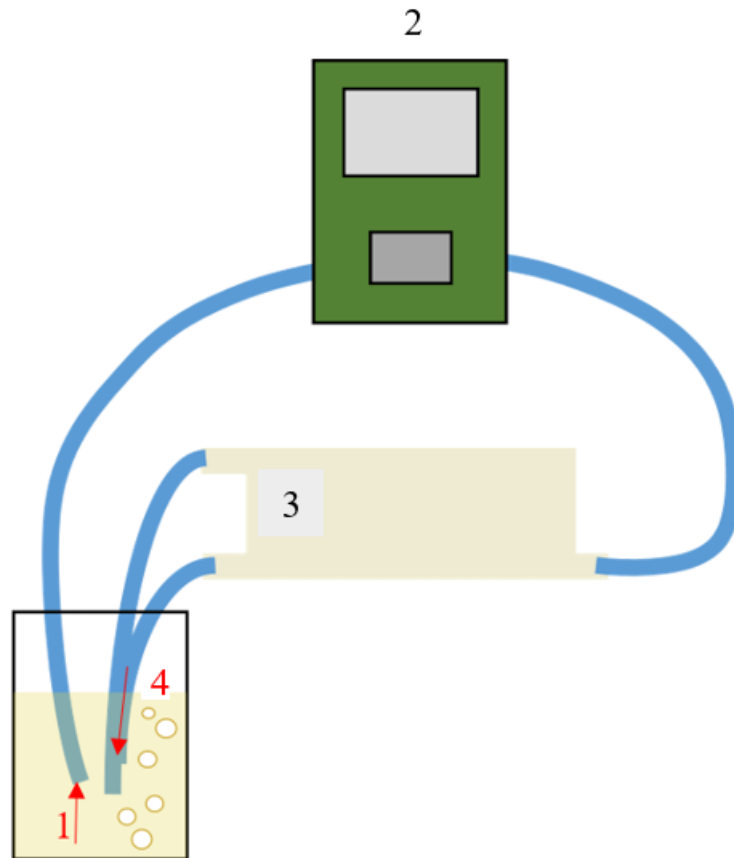


Slika 41. Pločice nakon ispitivanja (10 minuta)

3.5.3. Mjerenje promjene boje na mikroreaktorima

Nakon ispitivanja na pločicama, film se nanosio na reaktore. Oni su se također ispitivali u otopinama različite pH-vrijednosti na način da su se na reaktor spojile tri silikonske cijevi (Slika 42.). Sve tri su jednim krajem bile uronjene u otopinu. Najduža cijev učvršćena je na pumpu te je kroz nju ulazila otopina u reaktor, dok su druge dvije cijevi na suprotnim krajevima reaktora služile za izlazak otopine iz reaktora. Inicijalno su se silikonske cijevi trebale spojiti na reaktore pomoću konektora, ali zbog nesavršenosti reaktora kod dijela oko konektora zbog 3D-ispisa to

nije bilo moguće. Završetci kanala reaktora nisu bili u potpunosti ispisani zbog premale debljine stijenke pa je prilikom umetanja konektora i spajanja na peristaltičku pumpu otopina curila izvan reaktora. Silikonske cijevi su na kraju postavljene bez konektora preko završetaka kanala reaktora i učvršćene su plastičnim vezicama i parafilmom (Slika 43.).



Slika 42. Shema spajanja reaktora - 1- dovodna silikonska cijev, 2- peristaltička pumpa, 3- reaktor, 4-odvodne silikonske cijevi



Slika 43. Aparatura za ispitivanje promjene boje kanala mikroreaktora

Unutarnji promjer silikonske cijevi koje su postavljene na reaktore je 2,3 mm, a protok je bio 250 mL/min. Otopine kiseline i lužina prolazile su kroz reaktor 10 minuta, a između promjena otopina koje su se ispitivale, kroz reaktor se propušta destilirana voda koja je prolazila kroz reaktore 5 minuta radi ispiranja kiseline ili lužine. Prije i nakon propuštanja svake otopine kiseline ili lužine reaktor se fotografirao sa stalnim postavkama kamere, a fotografije su obrađene programom Color Grab tvrtke Loomatix. Kao rezultat dobiju se RGB (engl. *red, green, blue*) vrijednosti za boje unutar kanala reaktora, RGB je model boja u kojemu se aditivno miješaju primarne boje crvena, zelena i plava [54].

Mjerenjem promjene boje stijenke kanala reaktora na ovaj način, pomoću obrade fotografije, moguće su pogreške zbog pomicanja reaktora između fotografiranja. Time je teško označiti svaki puta isto mjesto na reaktoru da bi se mogla pratiti promjena boje. Također, bilo kakve promjene u okolini koje uzrokuju promjenu svjetlosti na fotografiji mogu utjecati na rezultate.

4. REZULTATI I RASPRAVA

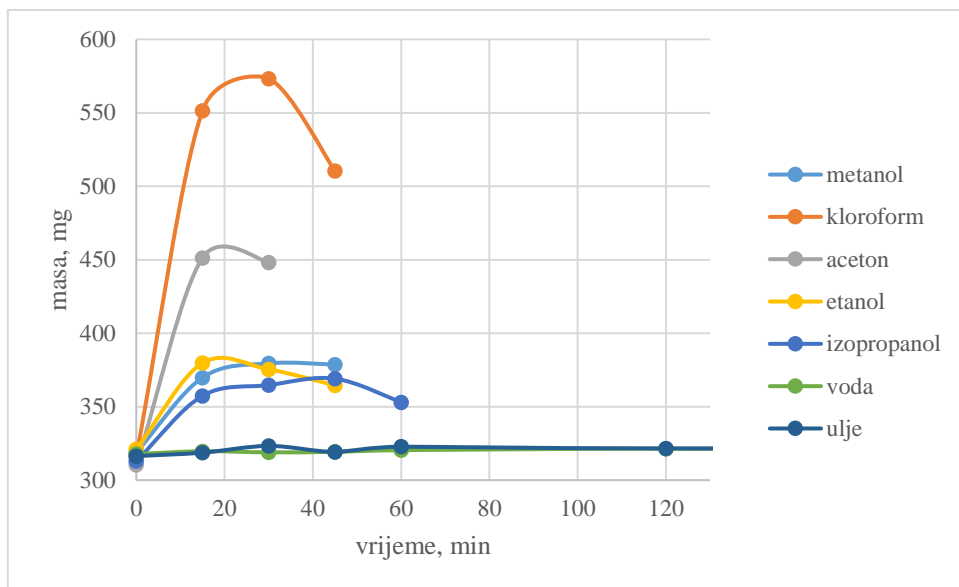
4.1. Bubrenje

Pločice bez filma:

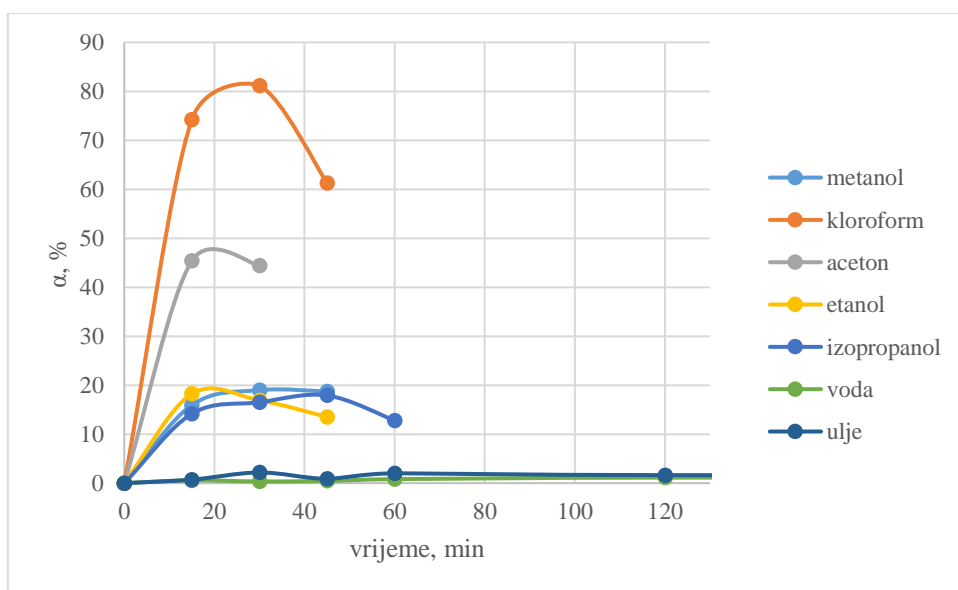
Tablica 6. Masa i stupanj bubrenja u vremenu za pločice bez filma

vrijeme, t/min	masa, m/mg						
	metanol	kloroform	acetone	etanol	izopropanol	voda	ulje
0	318,9	316,5	310,4	321,1	313,0	317,8	316,4
15	369,8	551,5	451,3	379,7	357,4	319,7	318,7
30	379,5	573,3	448,2	375,4	364,7	318,9	323,3
45	378,6	510,5		364,5	369,1	319,3	319,2
60					353,0	320,4	322,8
120						321,4	321,6
1440						322,9	318,3

vrijeme, t/min	stupanj bubrenja, α /%						
	metanol	kloroform	acetone	etanol	izopropanol	voda	ulje
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	16,0	74,3	45,4	18,3	14,2	0,6	0,7
30	19,0	81,1	44,4	16,9	16,5	0,4	2,2
45	18,7	61,3		13,5	17,9	0,5	0,9
60					12,8	0,8	2,0
120						1,1	1,6
1440						1,6	0,6



Slika 44. Ovisnost mase pločice o vremenu za pločice bez filma



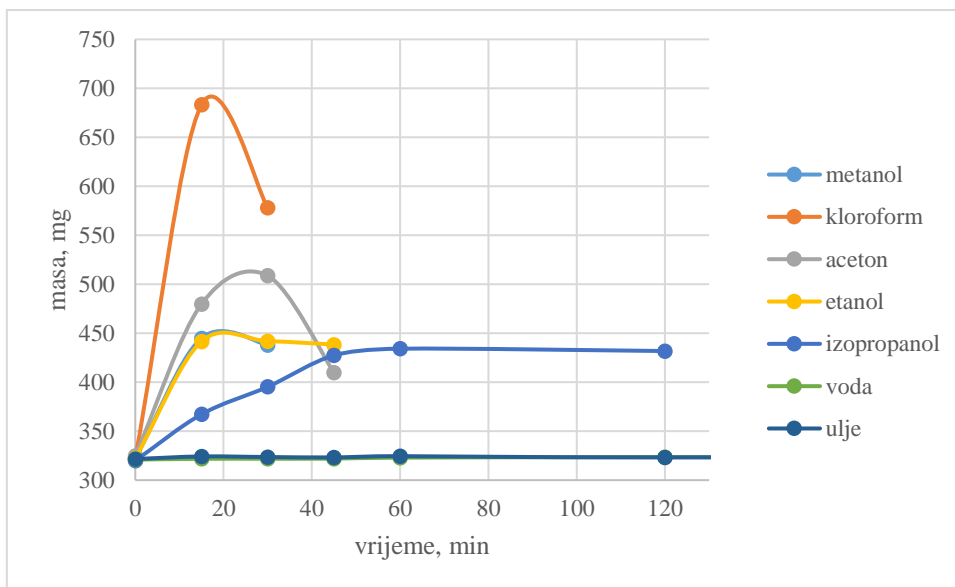
Slika 45. Ovisnost stupnja bubrenja o vremenu za pločice bez filma

Pločice s filmom:

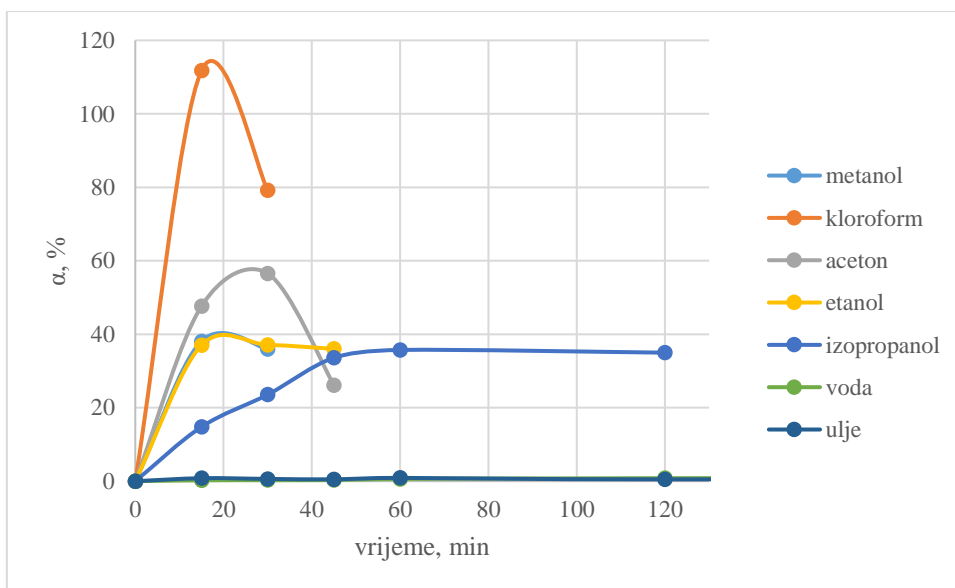
Tablica 7. Masa i stupanj bubrenja u vremenu za pločice s filmom

vrijeme, t/min	masa, m/mg						
	metanol	kloroform	acetone	etanol	izopropanol	voda	ulje
0	322,2	322,6	324,9	322,3	319,9	321,0	321,6
15	444,9	683,2	479,7	441,6	367,2	321,8	324,2
30	438,0	578,0	508,7	441,9	395,3	321,9	323,6
45			409,8	438,4	427,4	322,0	323,2
60					434,2	323,0	324,5
120					431,8	323,6	323,2
1440						327,8	323,2

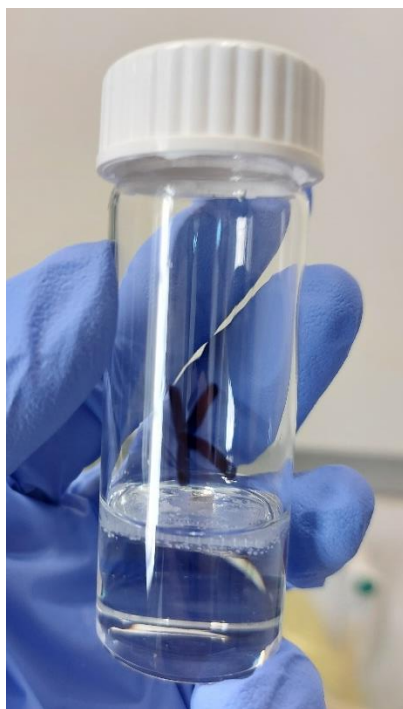
vrijeme, t/min	stupanj bubrenja, α /%						
	metanol	kloroform	acetone	etanol	izopropanol	voda	ulje
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	38,1	111,8	47,7	37,0	14,8	0,3	0,8
30	35,9	79,2	56,6	37,1	23,6	0,3	0,6
45			26,1	36,0	33,6	0,3	0,5
60					35,7	0,6	0,9
120					35,0	0,8	0,5
1440						2,1	0,5



Slika 46. Ovisnost mase pločice o vremenu za pločice s filmom



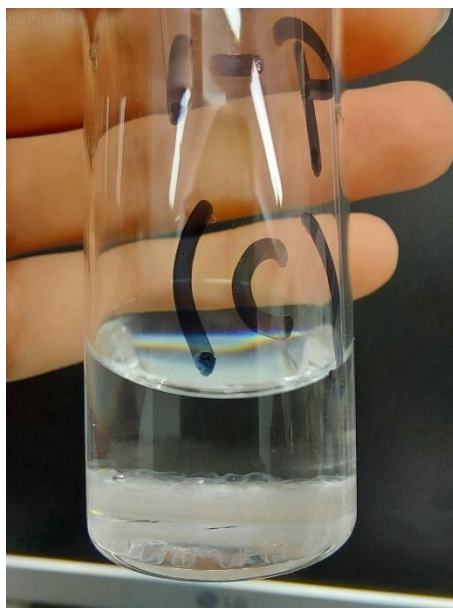
Slika 47. Ovisnost stupnja bubrenja o vremenu za pločice s filmom



Slika 48. Pločica PVB-a u kloroformu



Slika 49. Pločica PVB-a nakon 10 minuta u acetonu



Slika 50. Odvajanje filma od pločice u izopropanolu

Pločice plutaju na površini kloroforma dok tonu u ostalim otapalima (Slika 48.). Već nakon nekoliko minuta pločice se lijepe za stijenke bočice zbog bubrenja i otapanja PVB-a u ispitivanim alkoholima, acetonu i kloroformu. Prilikom sušenja prije vaganja već nakon 10 minuta komadi otopljene pločice ostaju na papiru kojim se suši (Slika 49.). Kod ispitivanja pločica s filmom vidljivo je odvajanje filma od pločice u svim otapalima osim vode i ulja (Slika 50). Također, nakon kratkog vremena boravka u alkoholima, acetonu i kloroformu pločice postaju ljepljive, isto kao i pločice bez silanskog filma.

Rezultati bubrenja (Tablica 6., Slika 44., Slika 45.) pokazuju da PVB bez filma najviše bubri u kloroformu ($\alpha = 81,1 \%$) i acetonu ($\alpha = 45,4 \%$), nešto manje u metanolu ($\alpha = 19,0 \%$), etanolu ($\alpha = 16,9\%$) i izopropanolu ($\alpha = 17,9 \%$), a gotovo ne bubri u vodi ($\alpha = 1,6 \%$) i ulju ($\alpha = 1,6 \%$). Pločice sa filmom pokazuju još veći stupanj bubrenja u svim otapalima osim ulja (Tablica 7., Slika 46., Slika 47.):

$$\alpha_{\text{film}} (\text{kloroform}) = 79,2 \%$$

$$\alpha_{\text{film}} (\text{aceton}) = 56,6 \%$$

$$\alpha_{\text{film}} (\text{metanol}) = 38,1 \%$$

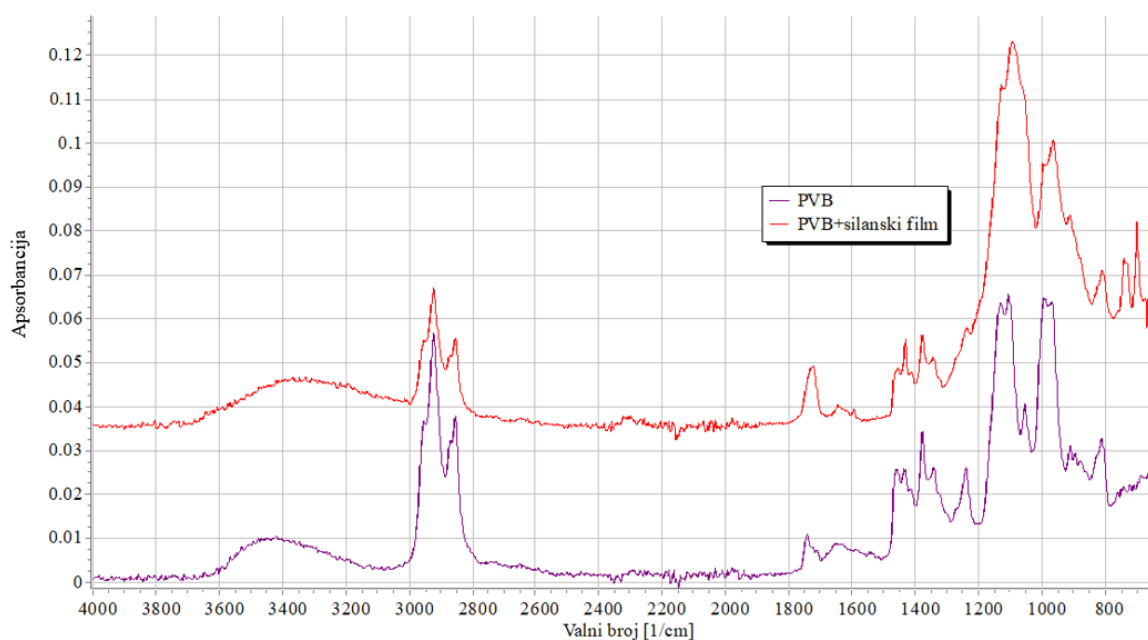
$$\alpha_{\text{film}} (\text{etanol}) = 37,1 \%$$

$$\alpha_{\text{film}} (\text{izopropanol}) = 35,7 \%$$

$$\alpha_{\text{film}} (\text{ulje}) = 2,1 \%$$

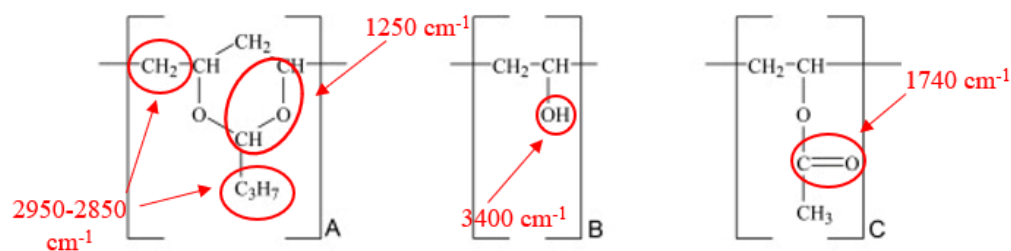
$$\alpha_{\text{film}} (\text{voda}) = 0,5 \%$$

4.2. FTIR-ATR



Slika 51. Ovisnost apsorbancije o valnom broju za uzorke PVB-a bez filma i PVB-a sa silanskim filmom

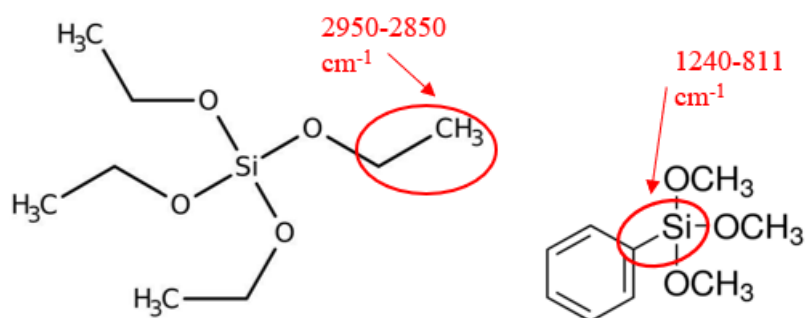
Prema spektru za PVB (Slika 51.) vidljiva je široka apsorpcijska vrpca u području oko 3400 cm^{-1} koja odgovara hidroksilnoj skupini ($-\text{OH}$). Apсорpcijski maksimumi na 2950 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} karakteriziraju istezanje alifatskih C – H veza (CH_3 , CH_2 , CH). Vrpca na 1740 cm^{-1} odgovara istezanju C = O veze. Apсорpcijski maksimum na oko 1250 cm^{-1} predstavlja istezanje C – O – C veze. Na 1100 cm^{-1} javlja se istezanje C – O veze (Slika 52.) [55].



Slika 52. Struktura PVB-a i pripadajući FTIR maksimumi [27]

Kod PVB-a sa silanskim filmom (Slika 51.) apсорpcijski maksimumi na 2950 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} karakteriziraju istezanje C – H veze (u CH_2). Vrpce na 1240 cm^{-1} i 811 cm^{-1} odgovaraju istezanju Si – C veze. Si – O – Si veza nalazi se na rasteznom području između 1040 cm^{-1} do

1200 cm^{-1} . Apsorpcijski maksimum na otprilike 950 cm^{-1} predstavlja vibraciju istežanja Si-OH veze (Slika 53.) [55].



Slika 53. Struktura TEOS-a i FTMS-a i pripadajući FTIR maksimumi [3]

4.3. Kontaktni kut

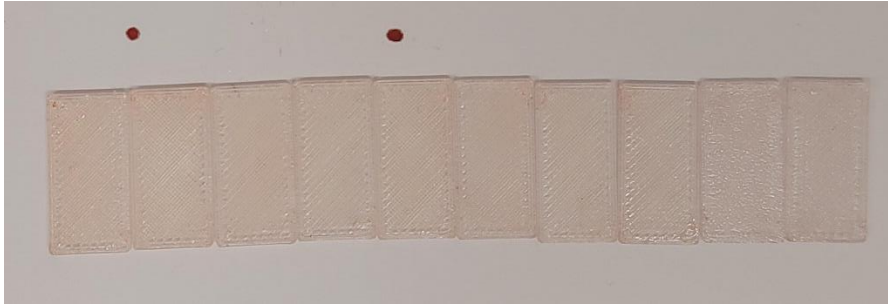
Tablica 8. Vrijednosti kontaktnog kuta i slobodne površinske energije

	$\theta / ^\circ$			OW / mJ m^{-2}			Wu / mJ m^{-2}		
	voda	formamid	dijodometan	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p
PVB bez filma	83,1±1,2	/	38,4±3,9	42,8	40,4	2,4	47,9	40,9	7,0
PVB bez indikatora	84,8±1,4	/	37,7±4,0	42,7	40,8	1,9	47,5	41,2	6,3
PVB s indikatorskim filmom	79,8±0,7	41,9±1,1	/	42,4	38,6	3,8	47,9	39,3	8,7

Prema Tablica 8. kontaktni kut (θ) vode kao polarnog otapala iznosi oko 80° na sva tri ispitana uzorka. Također, iznosi disperznih komponenti slobodne površinske energije za sva tri uzorka i po Owens-Wendtovom i po Wuovom modelu znatno su veći od polarnih tako da možemo zaključiti da su površine uzorka čistog PVB-a te PVB-a s filmovima blago polarne. Polarnost

se neznatno mijenja kod uzoraka, s time da je PVB s filmom bez indikatora najnepolarniji, dakle nema jasnog trenda porasta/pada polarnosti.

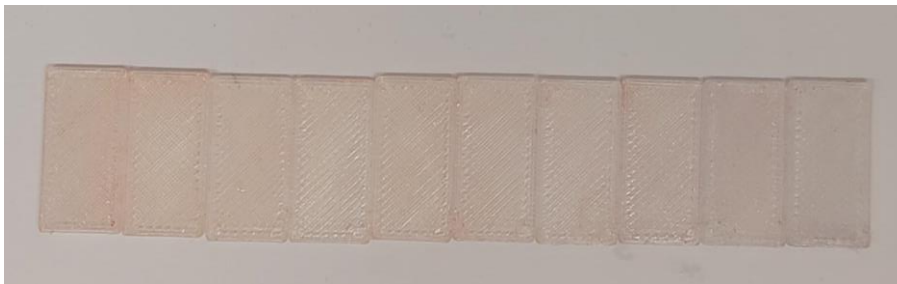
4.4. Ispitivanje pločica



Slika 54. Pločice nakon boravka u otopinama 1 min



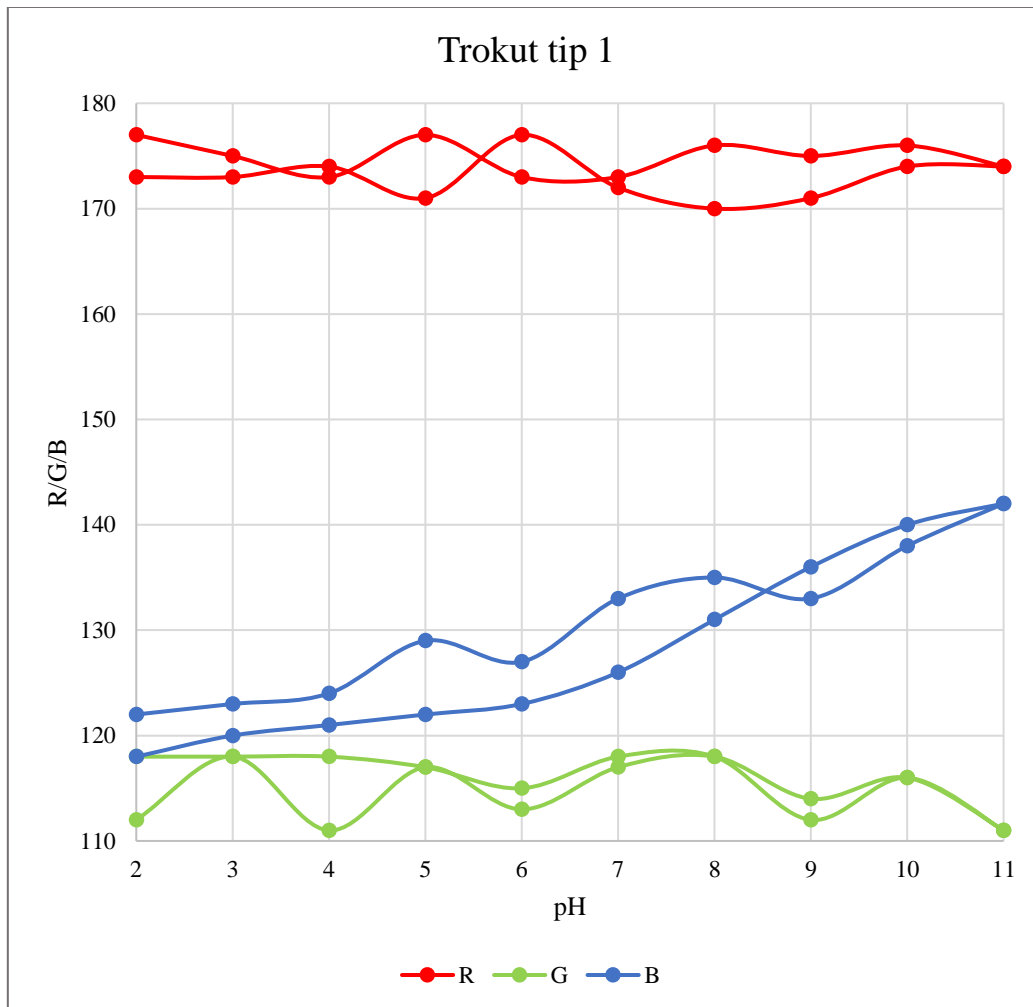
Slika 55. Pločice nakon boravka u otopinama 5 min



Slika 56. Pločice nakon boravka u otopinama 10 min

Na slikama pločica (Slika 54. – Slika 56.) vidi se razlika u promjeni boje od kiselog (lijevo) do lužnatog (desno) medija. Također, primjećuje se intenzivnija ljubičasta/plava boja na pločicama u lužnatom mediju, a najuočljivije na pločicama iz pH 10 i 11. Što su pločice duže bile u otopinama to su razlike u boji filmova postale izraženije. Nije se uočilo ispiranje indikatora iz senzorskog filma s pločica tijekom provođenja eksperimenta.

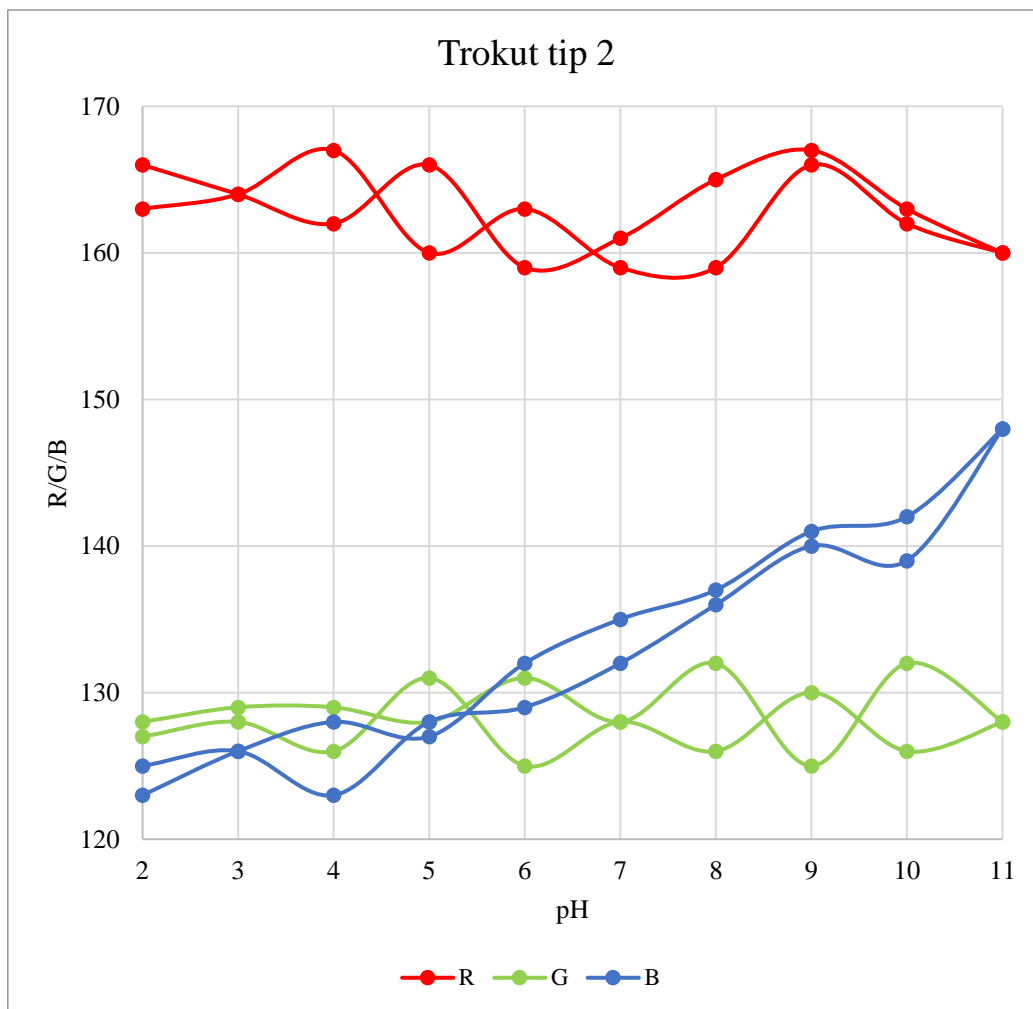
4.5. Ispitivanje reaktora



Slika 57. RGB vrijednosti za mikroreaktor tipa 1 s trokutastim presjekom kanala

Tablica 9. Promjena vrijednosti za plavu boju pri promjeni pH za mikroreaktor trokut tip 1

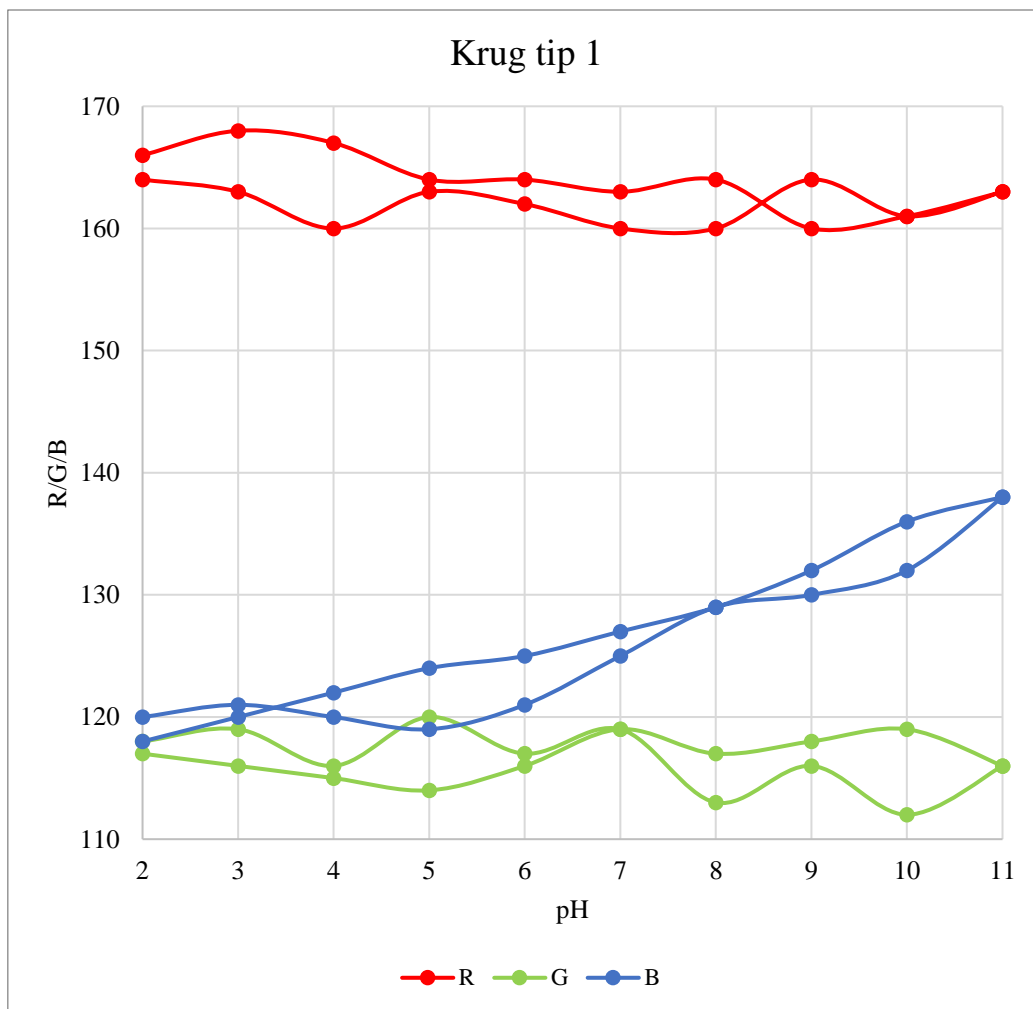
Promjena pH	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11
ΔB porast pH	2	1	1	1	3	5	5	4	2
	5				17				2
ΔB pad pH	1	1	5	-2	6	2	-2	5	4
	5				11				4



Slika 58. RGB vrijednosti za mikoreaktor tipa 2 s trokutastim presjekom kanala

Tablica 10. Promjena vrijednosti za plavu boju pri promjeni pH za mikoreaktor trokut tip 2

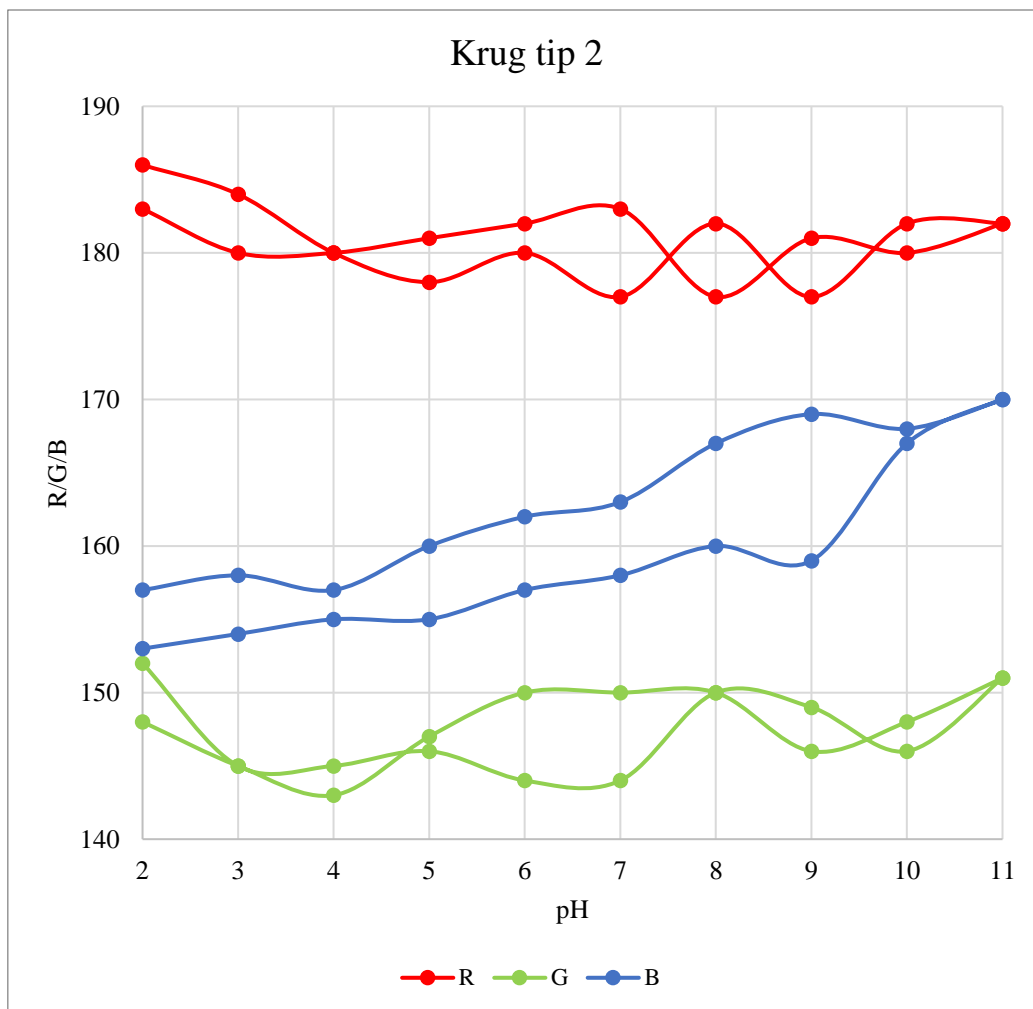
Promjena pH	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11
ΔB porast pH	1	-3	5	1	3	4	4	-1	9
	4				10				9
ΔB pad pH	3	2	-1	5	3	2	4	1	6
	9				10				6



Slika 59. RGB vrijednosti za mikroreaktor tipa 1 s okruglim presjekom kanala

Tablica 11. Promjena vrijednosti za plavu boju pri promjeni pH za mikroreaktor krug tip 1

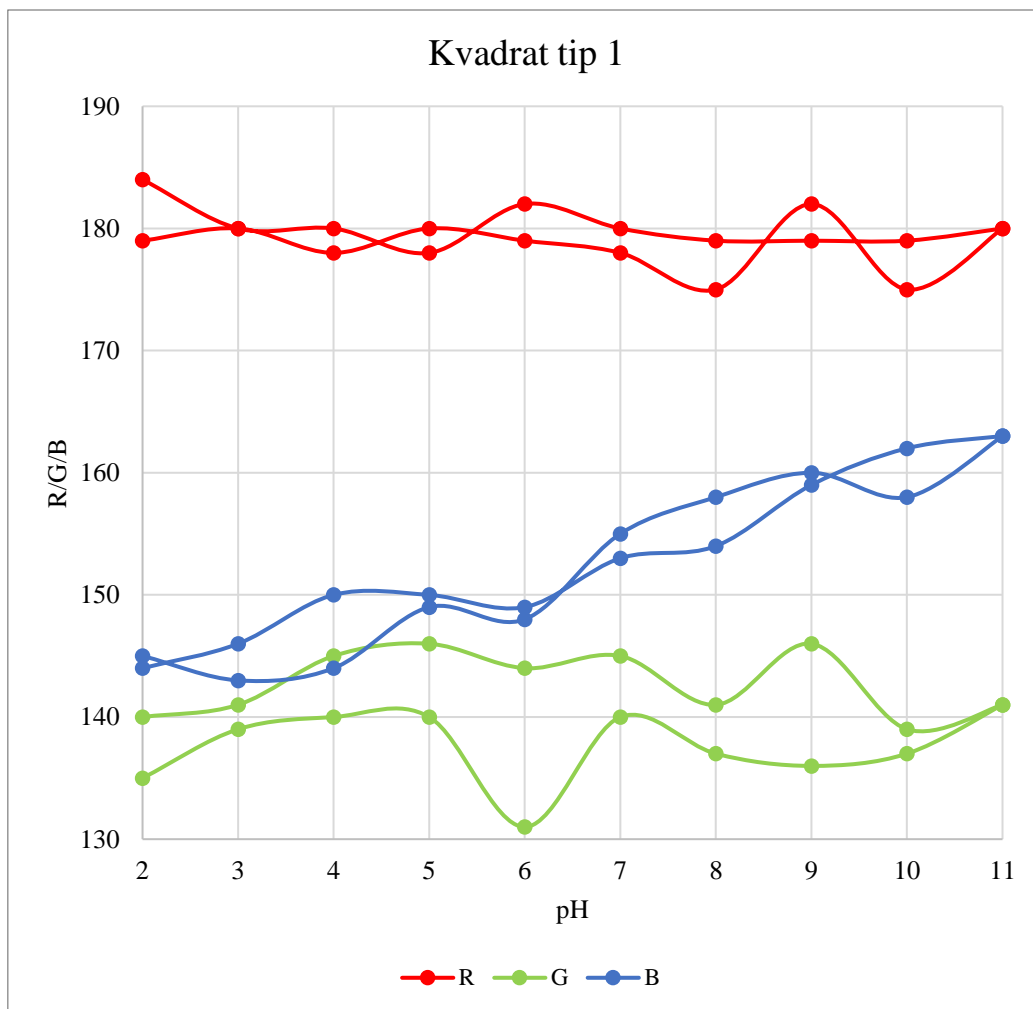
Promjena pH	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11
ΔB porast pH	1	-1	-1	2	4	4	1	2	6
	1				11				6
ΔB pad pH	2	2	2	1	2	2	3	4	2
	7				10				2



Slika 60. RGB vrijednosti za mikroreaktor tipa 2 s okruglim presjekom kanala

Tablica 12. Promjena vrijednosti za plavu boju pri promjeni pH za mikroreaktor krug tip 2

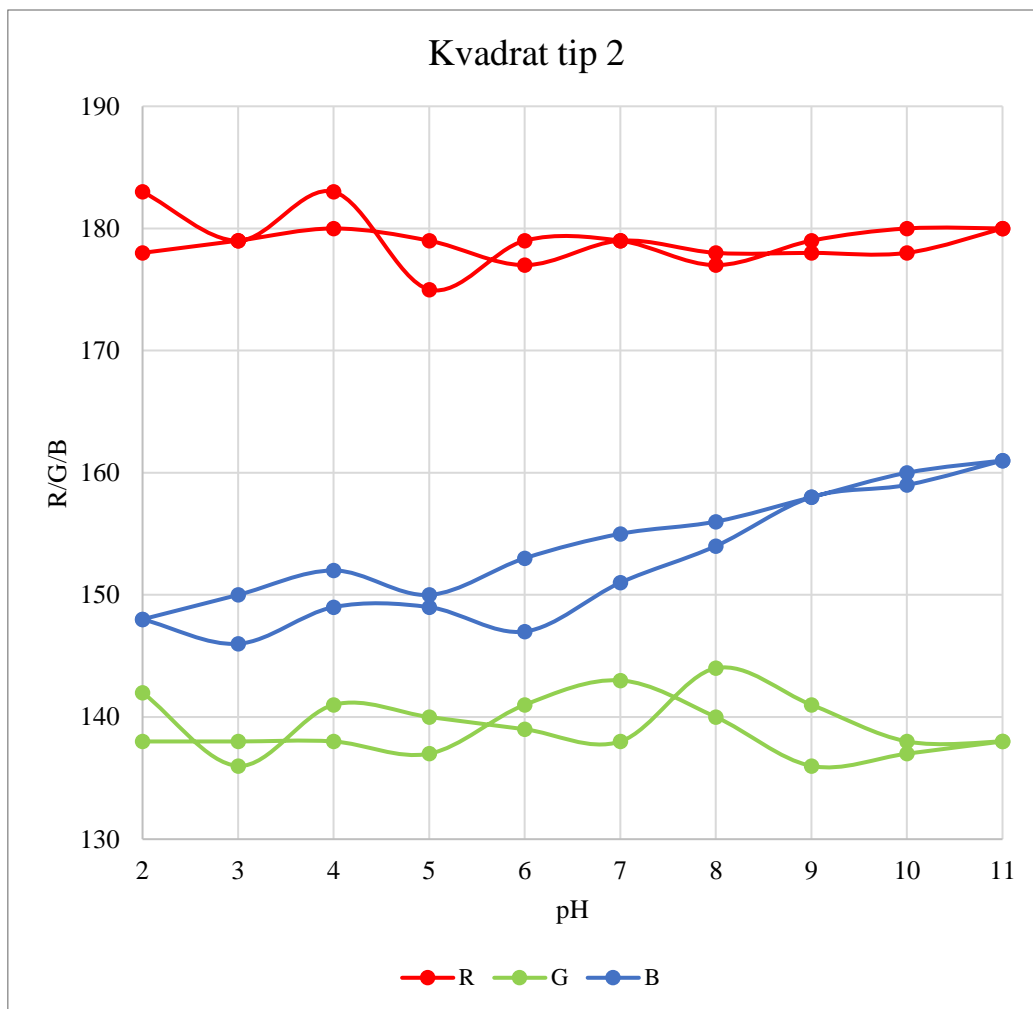
Promjena pH	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11
ΔB porast pH	1	-1	3	2	1	4	2	-1	2
	5				6				2
ΔB pad pH	1	1	0	2	1	2	-1	8	3
	4				10				3



Slika 61. RGB vrijednosti za mikoreaktor tipa 1 s kvadratnim presjekom kanala

Tablica 13. Promjena vrijednosti za plavu boju pri promjeni pH za mikoreaktor kvadrat tip 1

Promjena pH	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11
ΔB porast pH	2	4	0	-1	4	1	5	3	1
	5				13				1
ΔB pad pH	-2	1	5	-1	7	3	2	-2	5
	3				10				5



Slika 62. RGB vrijednosti za mikroreaktor tipa 2 s kvadratnim presjekom kanala

Tablica 14. Promjena vrijednosti za plavu boju pri promjeni pH za mikroreaktor kvadrat tip 2

Promjena pH	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11
ΔB porast pH	-2	3	0	-2	4	3	4	1	2
	-1				13				2
ΔB pad pH	2	2	-2	3	2	1	2	2	1
	5				7				1

Rezultati za obrađene boje unutar reaktora prikazani su kao vrijednosti crvene (R), zelene (G) i plave (B) boje na grafovima (Slika 57.-Slika 62.). Iz grafova se može uočiti trend porasta vrijednosti za plavu boju s porastom pH otopina što odgovara stvarnoj promjeni boje iz crvene u kiselom u ljubičastu u lužnatom mediju. Najveća promjena plave boje uočena je između pH

6 i pH 10 (Tablica 9.-Tablica 14.). Zbog ovakvog rasta vrijednosti, krivulja plave boje ima S-oblik.

Područje promjene boje crvena-ljubičasta je prošireno i pomaknuto prema lužnatom području u odnosu na teorijsku vrijednost (Tablica 1). Zbog imobilizacije indikatora u silanski film otežan je dolazak otopine do indikatora te njegova promjena boje. Do promjene boje filma u potpuno plavu boju nije došlo jer smo bili u mogućnosti ispitivati reaktore samo u određenom području pH-vrijednosti, samo do pH 11, a za promjenu u plavu boju potreban je još viši pH.

Razlika u promjeni boje nije uočena ovisno o obliku presjeka ili rasporedu kanala.

5. ZAKLJUČAK

Budući da se poli(vinil-butiral) otapa u acetonu, kloroformu, metanolu, etanolu i izopropanolu ovaj materijal nije pogodan za korištenje u takvim medijima. PVB sa nanesenim silanskim filmom se također otapao u istim otapalima, čak u većem intenzitetu što znači da nanošenjem filma ne možemo zaštititi materijal od otapanja. Ni PVB uzorci bez filma ni s filmom nisu bubrili u vodi i ulju.

Kod rezultata dobivenih mjerenjem kontaktnog kuta uočeno je da su uzorci PVB bez filma, PVB s filmom bez indikatora i PVB s indikatorskim filmom blago polarni, ali nije uočen jasan trend porasta ili pada polarosti.

FTIR-ATR analizom utvrđena je prisutnost funkcionalnih skupina PVB-a i korištenog silanskog filma što potvrđuje dobro nanošenje filma na ispitivane uzorke.

Pri ispitivanju PVB pločica sa senzorskim filmom u vodenim otopinama HCl i NaOH uočena je postupna promjena boje pločica iz crvene prema ljubičastoj s porastom pH-vrijednosti, a promjena se mogla uočiti već nakon što su pločice bile 1 minutu u ispitivanim otopinama. Što su duže pločice bile u otopinama to su razlike u boji filmova na pločicama postajale izraženije, odnosno jasnije se uočavala promjena boje s promjenom pH-vrijednosti. Senzorski film na pločicama nije se oštetiо tijekom provođenja eksperimenta niti se uočilo ispiranje indikatora iz filma.

Iz rezultata dobivenih ispitivanjem mikroreaktora u otopinama različite pH-vrijednosti možemo uočiti jasnu promjenu boje unutar kanala reaktora. Na grafičkim prikazima RGB vrijednosti dobivenih boja za sve presjeke reaktora uočava se porast vrijednosti za plavu boju s porastom pH-vrijednosti ispitivane otopine. Boja lakmus indikatora u senzorskom filmu se mijenjala iz crvene u ljubičastu s najvećom uočenom promjenom boje u području pH između 6 i 10. Zbog integracije indikatora u matricu otežano je prodiranje iona iz otopine do indikatora te zato dolazi do odstupanja od teorijskih vrijednosti za promjenu boje čistog lakmus indikatora. Budući da se boja vraća u prvobitno stanje može se zaključiti da je ovaj proces reverzibilan. Nije uočena značajna razlika u promjeni boje ovisno o obliku presjeka ili rasporedu kanala unutar reaktora.

6. LITERATURA

- 1 Gründler, P., *Chemical Sensors An Introduction for Scientists and Engineers*, Springer, Berlin, 2007., str. 1-13
- 2 Maurya, D. K., Sardarinejad, A., Alameh, K., Recent Developments in R.F. Magnetron Sputtered Thin Films for pH Sensing Applications—An Overview, *Coatings*, **4** (2014), 756-771
- 3 Kassal, P., Šurina, R., Vrsaljko, D., Steinberg, I. M., Hybrid sol–gel thin films doped with a pH indicator: effect of organic modification on optical pH response and film surface hydrophilicity, *J Sol-Gel Sci Technol*, **6** (2014) 586–595
- 4 Macan, J., Sol-gel postupak za pripravu organsko-anorganskih hibridnih materijala, *Kem. Ind.*, **57** (2008) 355-361
- 5 Yilmaz, E., Soylak, M. Functionalized nanomaterials for sample preparation methods, *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*, Elsevier (2020) 375–413.
- 6 Schwalbe, T., Autze, V., Wille, G., Chemical Synthesis in Microreactors, *Chimia*, **56** (2002) 636–646
- 7 Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H., Microreactors, *Journal of Fluorine Chemistry*, **105** (2000) 117-128
- 8 Vrsaljko, D., Nastavni materijali iz kolegija Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- 9 <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=69979> (pristup 14. listopada 2022.)
- 10 Milićević, A., Gretić, M., Matijašić, G., 3D-tiskani oralni dozirni oblici punjeni disperzijom ulja i djelatne tvari, *Kem. Ind.*, **68** (2019) 389-396
- 11 Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping and Direct Digital Manufacturing*, 2nd Edition, Springer, New York, 2015., str. 1-16
- 12 Telenko, C., Seepersad, C., Assessing Energy Requirements and Material Flows of Selective Laser Sintering of Nylon Parts, *International Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, Texas, 2010., str. 292
- 13 Xu, Z., Yang, Y., The process and performance comparison of polyamide 12 manufactured by multi jet fusion and selective laser sintering, *Journal of Manufacturing Processes*, **47** (2019) 419-426
- 14 Konta, A. A., Garcia, M., Serrano, D. R., Personalised 3D Printed Medicines: Which Techniques and Polymers Are More Successful?, *Bioengineering*, **4** (2017) 1-16

- 15 Hentschel, L., Kynast, F., Petersmann, S., Holzer, C., Processing Conditions of a Medical Grade Poly(Methyl Methacrylate) with the Arburg Plastic Freeforming Additive Manufacturing Process, *Polymers*, **12** (2020), 1-15
- 16 Sireesha, M., Lee, J., Sandeep, A., Veluru, J., A review on additive manufacturing and its way into the oil and gas industry, *RSC Adv.*, **8** (2018) 22460-22468
- 17 Coon, C., Pretzel, B., Lomax, T., Strlič, M., Preserving rapid prototypes: A review, *Heritage Science*, **4** (2016) čl. br. 40
- 18 Al-Hariri, L. A., Carbon Nanotubes and Graphene as Additives in 3D Printing u Carbon Nanotubes: Current Progress of their Polymer Composites, *InTech*, Rijeka, 2016., str. 227-230
- 19 <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/13552540210441166/ful.l/pdf?title=anisotropic-material-properties-of-fused-deposition-modeling-abs> (pristup 18. listopada 2022.)
- 20 Dey, A., Eagle, I. N. R., Yodo, N., A Review on Filament Materials for Fused Filament Fabrication, *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, **5** (2021), <https://doi.org/10.3390/jmmp5030069>
- 21 Olivera, S., Muralidhara, H. B., Venkatesh, K., Evaluation Of Surface Integrity And Strength Characteristics Of Electroplated Abs Plastics Developed Using FDM Process, *The 17th Asian Pacific Corrosion Control Conference*, 2016., str. 27-30
- 22 Grimm, T., *User's Guide to Rapid Prototyping*, Society of Manufacturing Engineers, 2004., str. 3-38
- 23 Krehula, Lj., *Nastavni materijali iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2019.
- 24 Hrnjak-Murgić, Zj., Ptiček, A., *Interna skripta iz kolegija Karakterizacije materijala*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
- 25 Hiorns R. C. et al., *Kratki vodič kroz nomenklaturu (imenovanje) polimera (IUPAC-ovo tehničko izvješće)*, Prevela: Vida Jarm, HDKI – Kemija u industriji, **65** (2016) 155-160
- 26 Janović, Z., *Polimerizacije i polimeri*, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
- 27 McKeen, L. W., *Polyolefins, Polyvinyls, and Acrylics, Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, Elsevier, Oxford, 2017., str. 181-193
- 28 Carrot, C., Bendaoud, A., Pillon, C., *Polyvinyl Butyral u Olabisi*, O., Adewale, K., *Handbook of thermoplastics*, 2nd edition, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2016., str. 90-110

- 29 <https://www.thewindscreen.co.uk/help-advice/windscreen-delamination-the-problem-with-many-layers/> (pristup: 4. studenog 2022.)
- 30 Zhou, Z. M., David, D. J., MacKnight, W. J., Karasz, F.E., Synthesis, Characterization and Miscibility of Polyvinyl Butyrals of Varying Vinyl Alcohol Contents, *Turkish Journal of Chemistry* **21** (1997) 229-238
- 31 Mandoj, F., Nardis, S., Di Natale, C., Paolesse, R., Porphyrinoid Thin Films for Chemical Sensing, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry* (2018) 422-443, <https://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11677-4>
- 32 Wang, W., *Progresses in Chemical Sensor*, InTech, Rijeka, 2016., str. 5-30
- 33 Kaya, H. K., Çağlayan, T., Kuralaya, F., Functionalized nanomaterial-based electrochemical sensors for point-of-care devices u Hussain, C. M., Manjunatha, J. G., *Functionalized Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors - Principles, Fabrication Methods, and Applications*, Woodhead Publishing, 2022., str. 309-335
- 34 Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F., Chemical sensors Definitions and Classification, *Pure & Appl. Chem.*, **63** (1991) 1247-1250
- 35 McDonagh, C., Burke, C. S., MacCraith, B. D., Optical Chemical Sensors, *Chemical Reviews*, **108** (2008) 400-422
- 36 Pospíšilova, M., Kuncová, G., Trögl, J., Fiber-Optic Chemical Sensors and Fiber-Optic Bio-Sensors, *Sensors* **15** (2015), 25208-25259
- 37 <https://www.britannica.com/science/litmus> (pristup 1. prosinca 2022.)
- 38 Beecken, H., et al., Orcein and Litmus, *Biotechnic & Histochemistry*, **78** (2003), 289-302
- 39 <https://wisc.pb.unizin.org/chem109fall2021ver02/chapter/acid-base-indicators/> (pristup: 18. prosinca 2022.)
- 40 Innocenzi, P., *The Sol-to-Gel Transition*, 2nd Edition, Springer International Publishing, Sassari, 2019., str. 7-31
- 41 Chaudhury, N. K., Gupta, R., Gulia, S., Sol-gel Technology for Sensor Applications, *Defence Science Journal*, **53** (2007), 241-253
- 42 Kurajica, S., *Kristalizacija faza u sustavima dobivenim sol-gel postupkom*, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 1998.
- 43 Hench, L. L., West, J. K., The Sol-Gel Process, *Chemical Reviews*, **90** (1990) 33-72
- 44 Lev, O. et al. Organically Modified Sol-Gel Sensors, *Analytical Chemistry*, **67** (1995) 22A-30A

- 45 Zaggout, F. R., Encapsulation of Bromocresol Green pH Indicator into a Sol-Gel Matrix, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **26** (2005) 757-761
- 46 Kriltz, A. et al., Covalent immobilization of a fluorescent pH-sensitive naphthalimide dye in sol-gel films, *J Sol-Gel Sci Technol*, **63** (2012) 23–29
- 47 Lobnik, A., Oehme, I., Murković, I., Wolfbeis, O. S., pH optical sensors based on sol-gels: Chemical doping versus covalent immobilization, *Analytica Chimica Acta*, **367** (1998) 159-165
- 48 Dunatov, M., Metode sinteze tankih filmova metaloorganskih mreža, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
- 49 Butt, M. A., Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration, *Coatings*, **12** (2022) 1115
- 50 Elias, M. et al., A Highly Efficient and Stable Photocatalyst; N-Doped ZnO/CNT Composite Thin Film Synthesized via Simple Sol-Gel Drop Coating Method, *Molecules*, **26** (2021) 1470
- 51 Van Stam, J., Van Fraeyenhoven, P., Andersén, M., Moons, E., Comparing Morphology in Dip-Coated and Spin-Coated Polyfluorene:Fullerene Films, *SPIE Organic Photonics + Electronics*, San Diego, SAD, 2016.
- 52 Sahu, N., Parija, B., Panigrahi, S., Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, *Indian J Phys*, **83** (2009) 493-502
- 53 Dimitrov, O. et al., Surface and morphological features of ZrO₂ sol-gel coatings obtained by polymer modified solution, *Mater Proc*, **2** (2020) 6
- 54 <http://struna.ihjj.hr/naziv/model-boja-rgb/4808/> (pristup: 12. siječnja 2023.)
- 55 Lenza, R. F. S., Vasconcelos, W. L., Structural evolution of silica sols modified with formamide, *Materials Research*, **4** (2001) 175-179