Sinteza i karakterizacija nanokompozita cinkov oksid/lebdeći pepeo

Horvat, Nika

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:149:321167

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nika Horvat

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nika Horvat

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOKOMPOZITA CINKOV OKSID/LEBDEĆI PEPEO

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT
prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, FKIT
prof. dr. sc. Mirela Leskovac, FKIT

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem prvenstveno doc. dr. sc. Ljerki Kratofil Krehuli na mentorstvu i vremenu koje je posvetila izradi ovog završnog rada te mnogobrojnim savjetima.
Hvala mag. ing. oecoing. Vanji Gilji na strpljenju i utrošenom vremenu prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada u laboratoriju.

Veliko hvala mojoj obitelji koja mi je omogućila studij na Fakultetu i pružila bezuvjetnu ljubav i potporu prilikom svih godina studiranja.

Također, hvala svim kolegama i prijateljima koji su mi upotpunili vrijeme tijekom studiranja.

Rad je izrađen u sklopu projekta DePoNPhoto (IP-11-2013-5092) koji je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ), voditelj: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić.

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOKOMPOZITA CINKOV OKSID/LEBDEĆI PEPEO

SAŽETAK

U ovom je radu provedena sinteza i karakterizacija fotokatalizatora cinkovog oksida i kompozita cinkov oksid/lebdeći pepeo. Lebdeći je pepeo služio kao nosač katalizatora. Sinteza katalizatora provedena je na dva načina: sol-gel sintezom i *in situ* sintezom. Sintetizirani katalizator testiran je u fotokatalitičkim procesima za pročišćavanje otpadnih voda. Određeni su optimalni uvjeti pri kojima je fotokataliza bila najučinkovitija, a to su koncentracija katalizatora 1 g/l i pH vrijednost 7. Sintetizirani fotokatalizatori okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) te je provedeno ispitivanje njihove fookatalitičke aktivnosti pri razgradnji azo-bojila Reactive Red 45 (RR45). Rezultati fotokatalitičke razgradnje ukazuju na učinkovito uklanjanje bojila pomoću sintetiziranih fotokatalizatora. Najveću fotokatalitičku učinkovitost pokazuje uzorak ZnO 1.

Ključne riječi:
cinkov oksid, fotokataliza, lebdeći pepeo, nanokompoziti

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZINC OXIDE/FLY ASH NANOCOMPOSITES

SUMMARY

This work studies the synthesis and characterization of zinc oxide and nanocomposite zinc oxide/fly ash. Fly ash was used as a carrier of catalyst. Synthesis of catalyst was carried out by two procedures: sol-gel synthesis and in situ synthesis. Synthesized catalyst was tested in photocatalytic process for wastewater treatment. Optimal conditions in which the photocatalysis is most effective were determined as the concentration of catalyst of 1g/l and pH value 7. Synthesized catalysts were characterized with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction *(*XRD*)* and scanning electron microscopy (SEM). Furthermore, examination of catalysts' photocatalytic activity was studied in a process of azo-dye Reactive Red 45 (RR45) degradation. The results show that all synthesized catalysts efficiently remove RR45 pollutant from water. Catalyst ZnO 1 has the highest photocatalytic activity.

Key words:

fly ash, nanocomposites, photocatalysis, zinc oxide

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO..... Error! Bookmark not defined.

2.1. CINKOV OKSID ..... **Error! Bookmark not defined.**

2.1.1. Postupci pripreme i svojstva 2

2.1.2. Primjena..... 3

2.2. LEBDEĆI PEPEO..... 4

2.3. FOTOKATALIZA..... 5

2.3.1. Oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja otpadnih voda 5

2.4. KARAKTERIZACIJA MATERIJALA 7

2.4.1. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom (FTIR) 7

2.4.2. Rendgenska difrakcijska analiza 8

2.4.3. UV - Vis spektroskopija..... **Error! Bookmark not defined.**

2.4.4. Pretražna elektronska mikroskopska analiza..... 12

3. EKSPERIMENTALNI DIO..... 14

3.1. MATERIJALI..... 14

3.2. SINTEZA UZORAKA 16

3.2.1. Sol - gel sinteza cinkovog oksida 16

3.2.2. *In situ* sinteza cinkovog oksida i kompozita cinkov oksid/lebdeći pepeo..... 16

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE 16

3.3.1. FTIR spektroskopija..... 16

3.3.2. Rendgenska difrakcijska analiza 17

3.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija 18

3.3.4. Ocjena fotokatalitičke aktivnosti..... 18

4. REZULTATI I RASPRAVA..... 21

4.1. FTIR spektroskopija 21

4.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA..... 24

4.3. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA 25

4.4. OCJENA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI..... 25

5. ZAKLJUČCI..... 30

6. POPIS SIMBOLA 31

7. LITERATURA 33

8. ŽIVOTOPIS..... 35

1. UVOD

Zagađenje voda predstavlja veliki problem u svakodnevnom životu. Ono nije prijetnja samo okolišu, već i ljudskim bićima i životinjama, zato je danas veliki naglasak na pročišćavanju voda. U svrhu očuvanja čistoće voda, razvijene su različite metode za pročišćavanje koje nisu skupe, a pokazale su se vrlo efikasnima. Inovativne metode koje mogu poslužiti u tom naumu su napredni oksidacijski procesi, na primjer fotokatalizatori, među koje se svrstava i cinkov oksid (ZnO). Pomoću fotokatalizatora razgrađuje se širok spektar organskih spojeva čime nastaju potpuno neopasni razgradni produkti.[1]

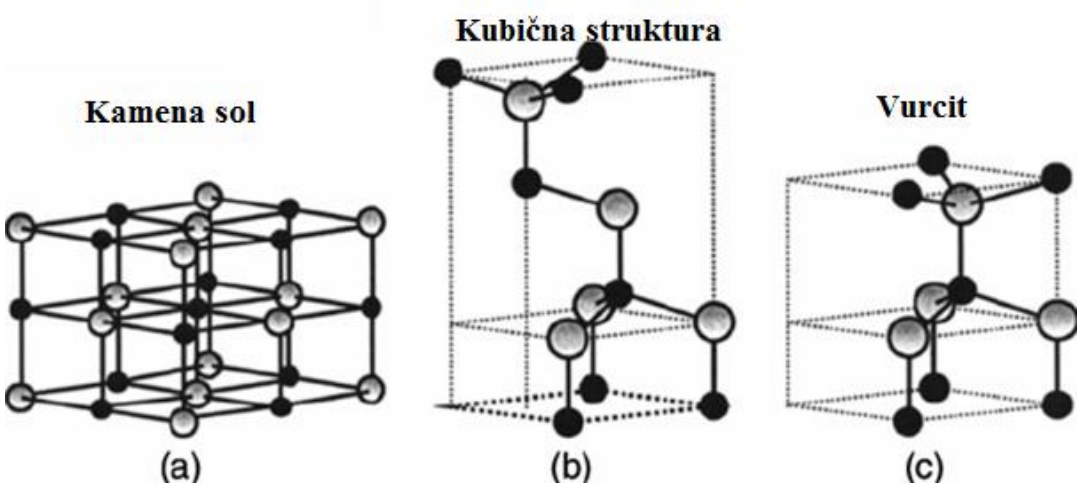
Lebdeći pepeo predstavlja otpadni materijal prilikom industrijskog spaljivanja. Nastaju velike količine tog materijala i on se izdvaja iz ukupno nastalog pepela i dobiva se kao homogeni otpadni materijal. Zbrinjava se kao jedan od sastojaka u cementoj industriji. Lebdeći pepeo može sadržavati i teške metale poput kadmija i žive koji mogu ugrožavati okoliš i ljudska bića ako dođu u kontakt s vodom. On je po svojem kemijskom sastavu silikat i može se iskoristiti u razne svrhe. Ako se modificira, može se koristiti kao nosač katalizatora zbog svoje kemijske strukture i poroznosti i prelazi u visoko kvalitetni krajnji proizvod. Katalizator je zbog svojih dimenzija sklon agregaciji. Adsorpcijom na površinu nosača (pepela) smanjuje se agregacija i povećava se efikasnost nanokompozita.

Ovaj je rad proveden u cilju sintetiziranja nanokompozita lebdeći pepeo/cinkov oksid koji bi mogao poslužiti kao fotokatalizator pri razgradnji azobojila Reactive Red 45 (RR45) u otpadnim vodama.

2. OPĆI DIO

2.1. CINKOV OKSID

Cinkov oksid (ZnO) anorganski je spoj koji se najčešće nalazi u obliku bijelog praha. Netopljiv je u vodi, posjeduje izuzetna mehanička, električna, magnetska, optička i kemijska svojstva. Uslijed velikog naglaska na nanostrukturu cinkovog oksida, dimenzionalnost igra ključnu ulogu u određivanju svojstava. ZnO ima dobro definiranu kristalnu strukturu i može kristalizirati u tri oblika, a to su heksagonska struktura, kubična struktura i rijetko u strukturi kamene soli. Na sobnoj temperaturi termodinamički najstablinija je heksagonska (vurcit) struktura (s dva parametra kristalne rešetke, a i c) zbog čega je i najčešća. Struktura kamene soli se pojavljuje samo pri visokom tlaku, zato je dosta rijetka.



Slika 1. Kristalne strukture cinkovog oksida: (a) kubična struktura kamene soli, (b) kubična struktura, (c) heksagonska struktura (vurcit)

2.1.1. Postupci pripreme i svojstva

Postoje različite metode sinteze cinkovog oksida kao što su precipitacija, termičko taloženje i hidrotermička sinteza. Neke varijable izrazito utječu na kvalitetu konačnog produkta dok neke imaju tek manji utjecaj. Kod pripreme cinkovog oksida, varijabla na koju treba obratiti pozornost veličina je nanočestica kako bi se dobila jednolika veličina i raspodjela čestica. Što se tiče mehaničkih svojstava, ZnO je relativno mekan materijal sa tvrdoćom otprilike 4,5 na Mohsovoj skali. To svojstvo treba uzeti u obzir prilikom korištenja cinkovog oksida u različite svrhe. Ovisno o kristalnoj orijentaciji cinkovog oksida, mijenjaju

se i njegova svojstva. ZnO je poluvodič koji ima dobra električna i optička svojstva te veliku kemijsku, toplinsku i elektrokemijsku stabilnost. Poluvodiči n-tipa, odnosno poluvodiči koji mogu voditi struju pod utjecajem električnog polja, zahvaljujući vodljivosti donorskih elektrona imaju širu energiju zabranjene zone i veću pokretljivost elektrona. Kada govorimo o toplinskim svojstvima cinkovog oksida, važno je uzeti u obzir tri veličine: koeficijent toplinskog širenja, toplinsku provodnost i specifičnu toplinu. Koeficijent toplinskog širenja, koji je definiran kao deformacija rešetke u funkciji temperature, za cinkov oksid iznosi $\alpha = 4.31 \times 10^{-6}\ K^{-1}$ za a-os i $\alpha = 2.49 \times 10^{-6}\ K^{-1}$ za c-os. Toplinska provodnost sposobnost je materijala da prenese toplinu i tipične vrijednosti kreću se u intervalu od 0.6 $Wcm^{-1}\ K^{-1}$ do 1 $Wcm^{-1}\ K^{-1}$. [2] Specifična toplina količina je topline koja se treba dovesti nekoj tvari da bi temperatura tvari porasla za neku jedinicu temperature.[3]

2.1.2. Primjena

Cinkov oksid je materijal koji ne djeluje loše na okoliš i ne šteti živim organizmima. Tako svakodnevno korištenje tog materijala ne predstavlja nikakav rizik za ljudsko zdravlje i loš utjecaj na okoliš. ZnO se koristi za potpunu mineralizaciju zagađivača okoliša. Zbog energije zabranjene zone koja iznosi 3,2 eV, koristi se u fotokatalitičkim procesima. Njegova primjena je veća i zbog relativno niže cijene od ostalih fotokatalizatora. Zbog svojih električnih i optičkih svojstava, cinkov oksid je korišten posebno u elektronskim uređajima visoke snage. Modificirani oblik ZnO koristi se za prozirne vodljive elektrode kod nekoliko tipova optoelektroničkih uređaja.[2] Zbog svoje reaktivnosti, cinkov se oksid koristi i kao prekursor za nastajanje drugih spojeva cinka. Zbog visoke vrijednost indeksa loma, termičke provodnosti i antibakterijskih osobina koristi se kao dodatak raznim materijalima i proizvodima kao što su guma, plastika, cement. Industrija hrane koristi cinkov oksid kao izvor cinka koji je osnovni mikronutrijent i ima važnu ulogu u širenju i razvoju kod ljudi i životinja. Koristi se u dodacima za hranu, žitaricama i hrani za životinje. Također, cinkov oksid pokazuje određenu antibakterijsku aktivnost koja je testirana koristeći čiste nanočestice ili otopine nanočestica.[4]

2.2. LEBDEĆI PEPEO

Lebdeći pepeo otpadni je materijal, nusprodukt koji nastaje prilikom spavljivanja ugljene prašine u termoelektranama. Glina, kvarc i feldspat mineralne su nečistoće koje se nalaze u suspenziji i prilikom izgaranja plutaju iz komore za izgaranje s ispušnim plinovima. Kondenzirani se materijal diže i hlađenjem se skrućuje u sferne staklaste čestice – lebdeći pepeo. Lebdeći pepeo prikuplja se iz ispušnim plinova pomoću elektrostatskih taloženika ili filtara. Budući da nastaju velike količine pepela, potrebno ga je nekako zbrinuti. Jedan od načina je dodavanje istog u cementne kompozite ili u samom procesu proizvodnje. Specifična težina lebdećeg pepela varira ovisno o izvoru, a kreće se u rasponu od 1,7 do 3,0 kg/m³ , iako su najčešće vrijednosti između 2 i 2,8 kg/m³.[5] Nepouzdana metoda, kojom se može odrediti kemijski sastav pepela, bazira se na temelju njegove boje. Svjetlije nijanse sive boje ukazuju na bolju kvalitetu pepela, a ukoliko je boja tamno siva ili crna, prisutne su veće količine nesagorenog ugljika. Smatraju se dobrim vodopropusnim materijalima, a njihova je vlažnost približno jednaka nuli.

Slika 2. Lebdeći pepeo

Lebdeći je pepeo po svom kemijskom sastavu pretežno silikat (sadrži SiO_2, Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3…).[6] Silikati su minerali koji se pretežno sastoje od silicija i kisika s dodatkom iona aluminija, kalcija, željeza i magnezija. Silikati imaju veliku tehničku i gospodarsku važnost. Soli su i esteri ortosilicijske kiseline (H_4SiO_4).[7] Si^{4+} tetraedarski je okružen s četiri atoma kisika tvoreći tako SiO^{4-} tetraedre koji predstavljaju osnovni element strukture silikata. Oni se međusobno mogu povezivati na različite načine preko zajedničkog kisikovog atoma. U kemijskoj industriji koriste se kao katalizatori, nosači katalizatora te mikro i nanopunila. Lebdeći pepeo, koji je silikat, može se koristiti kao nosač katalizatora čime se nakon procesa

fotokatalitičke razgradnje olakšava izdvajanje fotokatalizatora. Modifikacijom pepela povećava se njegova specifična površina čime mu se povećava kapacitet kao nosača ZnO fotokatalizatora.[8]

2.3. FOTOKATALIZA

Fotokataliza je proces u kojem dolazi do razgradnje tvari adsorbiranih na katalizatoru pomoću solarnog zračenja. Fotokatalizatori su tvari koje adsorbiraju svjetlo čime postaju aktivne i iniciraju i/ili ubrazavaju reakcije u nekom procesu. Jedni od najvažnijih fotokatalizatora su poluvodiči. Kada katalizator, u ovom slučaju metalni oksid dođe u interakciju sa svjetlošću određene valne duljine (ultraljubičasto - UV, vidljivo - Vis ili njihova kombinacija), on se akivira i to izaziva prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Fotokatalizatori se u fotokatalitičkim reakcijama koriste u obliku disperzije ili tankog filma načinjenog od veoma sitnih čestica (nanometarskih ili mikrometarskih veličina).[5] Fotokatalizator je materijal koji, kada je izložen svjetlu, djeluje kao katalizator. Fotokatalizator djeluje samo na površini i ne može razgraditi tvari koje se ne nalaze blizu površine. Oksidacijskom razgradnjom može razgraditi organske tvari i neke mirise koji se nalaze na površini. Djelovanje fotokatalizatora proporcionalno je količini svjetla (UV) i području koje prima svjetlo. Nanometarski fotokatalizatori poluvodiči, koji se koriste u fotokatalitičkim procesima, dovode do mineralizacije organskih onečišćenja i kao produkti nastaju ekološki prihvatljivi spojevi. U usporedbi s konvencionalnim oksidacijskim procesima za rješavanje onečišćenja, oksidni poluvodički fotokatalizator ima nekoliko očitih prednosti poput potpune mineralizacije onečišćenja, upotrebe UV ili sunčevog svjetla, nema dodatnih kemikalija, mogući je rad na sobnoj temperaturi što znatno snižava cijenu procesa pročišćavanja voda.[9]

2.3.1. Oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja otpadnih voda

U idealnim fotokatalitičkim procesima, organska onečišćenja mineralizirana su do ugljikovog dioksida (CO_2), vode (H_2O) i mineralnih kiselina u prisutnosti ZnO čestica i reaktivnih oksidirajućih tvari kao što su kisik ili zrak. Kada cinkov oksid adsorbira fotone svjetla koji imaju energiju veću od energije zabranjene zone, dolazi do fotokatalitičke reakcije. Pobuđeni elektroni prelaze iz valentne u vodljivu vrpcu i kao rezultat nastaju parovi elektron-šupljina (pozitivne šupljine h^+ u valentnoj vrpci - VB i elektroni e^- u vodljivoj vrpci - CB) (1).

Mehanizam fotokatalitičkog djelovanja cinkovog oksida dan je sljedećim jednadžbama[2]:

$$ZnO + h\nu \rightarrow ZnO\ (e_{CB}^- + h_{VB}^+) \quad (1)$$

$$e_{CB}^- + h_{VB}^+ \rightarrow heat \quad (2)$$

$$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^- \quad (3)$$

$$h_{VB}^+ + OH^- \rightarrow \bullet OH \quad (4)$$

$$\bullet OH + R\text{-}H \rightarrow R'\bullet + H_2O \quad (5)$$

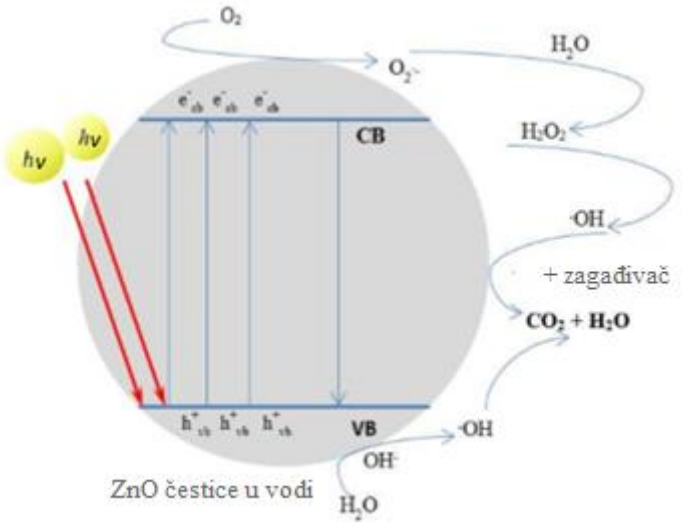
$$h_{VB}^+ + R \rightarrow R^+\bullet \rightarrow Intermedijeri \quad (6)$$

$$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow \bullet O_2^- + H^+ \rightarrow HOO\bullet + \bullet O_2^- \rightarrow HOO\bullet + O^- \quad (7)$$

$$HOO\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (8)$$

$$H_2O_2 + \bullet O_2^- \rightarrow \bullet OH + OH^- + O_2 \quad (9)$$

Pozitivne šupljine iz valentne vrpce i elektroni iz vodljive vrpce rekombinirat će se i raspršiti u obliku topline (jednadžba 2). Nadalje, prisutnost kisika kao skupljača elektrona tijekom oblikovanja superoksidnih radikala ($\bullet O_2^-$) produljit će rekombinaciju šupljina-elektron (jednadžba 3). Reakcijom šupljina s OH^- ionom može doći do stvaranje hidroksilnih radikala (jednadžba 4) koji su vrlo jaki oksidansi što vodi do djelomične ili potpune mineraliziracije organskih tvari (jednadžba 5). Visoki potencijal šupljina u fotokatalitičkom procesu također dopušta oksidaciju organske materije s reaktivnim intermedijerima kako je prikazano u jednadžbi 6. Superoksidni radikali dalje su protonirani da stvore hidroperoksidne radikale (HOO•) i zatim H_2O_2 (7 – 9). HOO• također djeluje kao skupljač vodljivih elektrona čime se odgađa daljnji proces rekombinacije.[2]



Slika 3. Mehanizam fotokatalize[2]

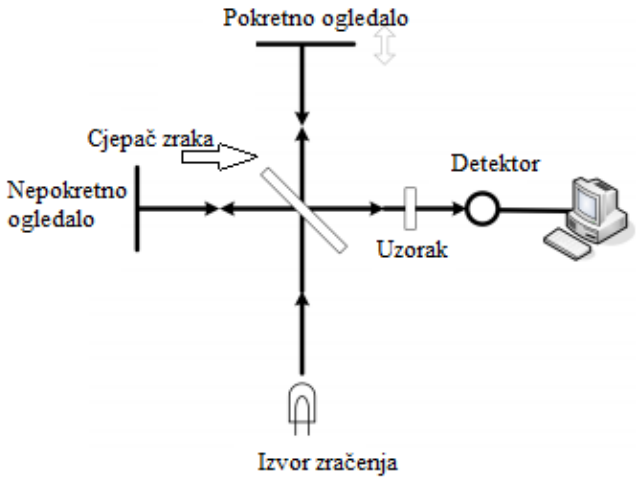
2.4. KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

Karaterizacija materijala podrazumijeva određivanje svojstava materijala utvrđivanjem kemijskog sastava i strukture. Svojstva materijala osnovni su parametri na temelju kojih se određuje područje njihove primjene, tj. upotreba proizvoda. Metode kojima se karakterizira proizvod mogu biti spektroskopske (nuklearna magnetska rezonancija (NMR), infracrvena spektrofotometrija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR), ultraljubičasta spektroskopija (UV)), toplinske (diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA), dinamička mehanička analiza (DMA)), mikroskopske (pretražna elektronska mikroskopija (SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)), kemijske (određivanje topljivosti, propusnosti, gorivosti) i ostale.[10]

2.4.1. Infracrvena spektrometrija s Fourier-ovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektrometrija s Fourier-ovom transformacijom je spektroskopska tehnika koja daje informacije o kemijskom sastavu tvari, strukturi i konformacijama. Pomoću ove tehnike moguća je identifikacija tvari zato što će svaka tvar dati različiti infracrveni spektar. Infracrveno svjetlo odgovara valnim duljinama većim (manja energija) od valnih duljina vidljivog svjetla tj. zračenje valnih duljina većih od 800 nm. Apsorpcija elektromagnetske

energije odgovara energijama vibracija u molekuli. Postavi li se uzorak u infracrveni spektrometar i izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, taj će uzorak apsorbirati svjetlo kad će njegovo upadno zračenje odgovarati energiji vibracija veze u molekuli. Kada molekula apsorbira elektromagnetsko zračenje dolazi do različitih uzbuđenja, odnosno pobuđuju se elektroni i molekula počinje jače vibrirati što se na spektrogramu očituje kao apsorpcijski pik. Tipični infracrveni spektrometri bilježe područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli na različitim valnim duljinama jer su atomi u prostoru različito smješteni. Način vibracije ovisi o vrsti veze i okolini. Različita okolina utječe na vibracije i njihovu energiju što se očituje kao blagi pomak maksimuma. Također je važan i oblik pika koji pomaže pri identifikaciji određenih skupina. Bitno je naglasiti kod IR spektroskopije da će određene skupine atoma iako se nalaze u različitim spojevima uvijek dati karakteristične apsorpcijske vrpce i to uvijek u približno istom području frekvencija.



Slika 4. Shematski prikaz FTIR instrumenta[11]

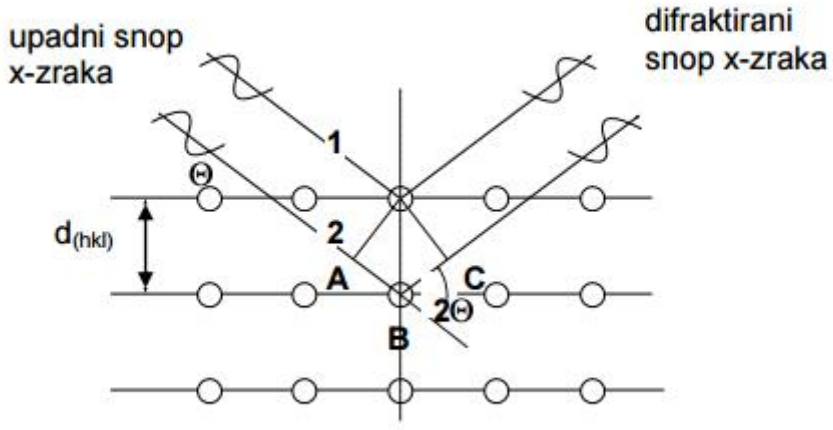
Dobiveni spektar matematički se obradi primjenom Fourierovih transformacija. Budući da cijeli IR spektar prolazi simultano kroz uzorak, brzina je jedna od prednosti FTIR spektroskopije. Također, dobivaju se odlični spektri s malom količinom uzoraka.

2.4.2. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza najznačajnija je fizikalna metoda kojom se određuje struktura krutih tvari. Tom se metodom mogu analizirati razne kristalne tvari, kvalitativno i kvantitativno, ali određivanje strukture kristala igra vodeću ulogu u njenoj primjeni. Kristal predstavlja periodičnu trodimenzionalnu difrakcijsku rešetku, a rendgenske su zrake

elektromagnetski valovi čija je valna duljima reda veličine periodičnosti u kristalu. Rendgensko zračenje transverzalno je elektromagnetsko zračenje visokih frekvencija i energija. Valna duljina rendgenskog zračenja iznosi $10^{-9} - 10^{-11}$ m što odgovara veličini razmaka među atomima u kristalu. Kristali se ponašaju kao optička rešetka pri izloženosti rendgenskom zračenju.[7] Padom zraka vidljive svjetlosti na optičku rešetku dolazi do njihovog raspršivanja ili difrakcije. Amplituda upadnog vala inteferencijom se pojačava ako dolazi do preklapanja vrha jednog vala s vrhom drugog vala ili se smanjuje ako dolazi do preklapanja vrha jednog vala s dolom drugog vala. Potpuno poništenje dva vala rezultat je faznog pomaka koji je jednak polovici valne duljine. Atomi u kristalnoj rešetki raspršuju upadni snop x-zračenja. Postoje određeni geometrijski uvjeti koji trebaju biti zadovoljeni da bi došlo do difrakcije. Te uvjete postavili su znanstvenici, otac i sin Bragg. Ako kristal obasjamo snopom x – zraka (monokromatske prirode i koherentan), atomi u kristalu djeluju kao centri raspršenja koji se mogu promatrati kao nizovi paralelnih ploha koje predstavljaju zrcala koja reflektiraju x – zrake. Dakle, difrakcija rendgenskih zraka posljedica je njihove refleksije i interferencije sa zamišljenih ekvidistantnih ploha kristalne rešetke.[12] Izraz (10) predstavlja Braggovu jednadžbu koja povezuje difrakcijski kut, θ, valnu duljinu upadnog monokromatskog x – zračenja, λ, i međuplošni razmak, d. Mjerenjem difrakcijskog kuta, θ, i poznavanjem valne duljine rendgenskog zračenja može se odrediti međuplošni razmak ekvidistantnih plohi.

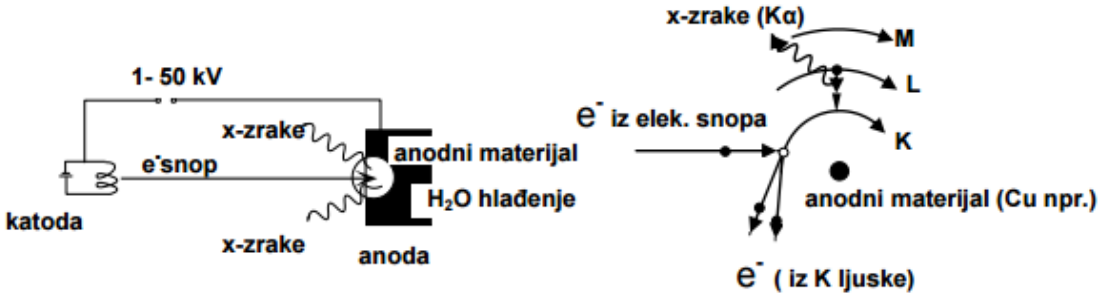
$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (10)$$



Slika 5. Prikaz difrakcije X zraka

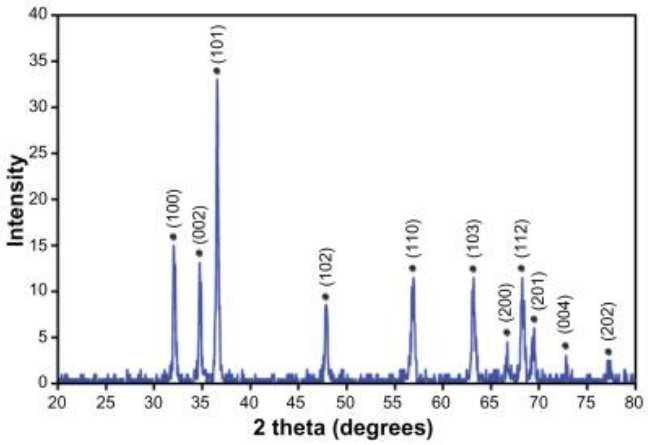
Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi (slika 6.) gdje elektroni oslobođeni iz užarene katode, ubrzani velikom razlikom potencijala, udaraju u anodu ili protukatodu.

Elektroni koji su udarili u anodu dio svoje energije predaju elektronima iz materijala anode čime se oni pobuđuju. Kako se za stvaranje x – zraka koristi elektronski snop, cijev je potrebno vakuumirati da bi se spriječili gubici energije elektrona u snopu. Velik dio kinetičke energije prilikom sudara elektrona s anodom pretvara se u toplinsku energiju zbog čega je potrebno cijev hladiti vodom.



Slika 6. Shema rendgenske cijevi i stvaranja x – zraka[13]

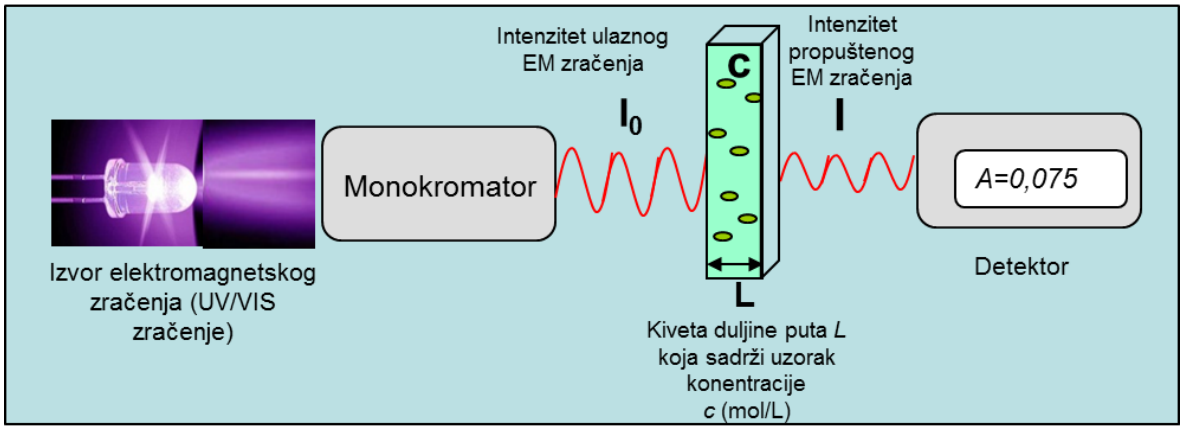
Nakon provedene XRD analize, kao rezultat se bilježi difraktogram. On predstavlja ovisnost intenziteta zračenja o difrakcijskom kutu. Svaki kristalični materijal ima svojstveni difraktogram. Položaji difrakcijskih maksimuma ovise o geometriji kristalne ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj.



Slika 7. Difraktogram cinkovog oksida[14]

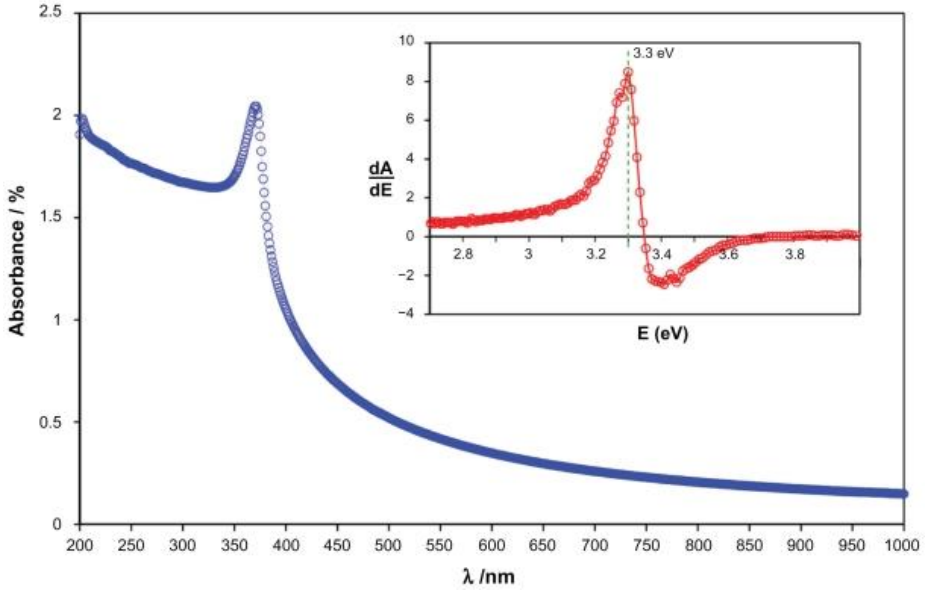
2.4.3. UV – Vis spektroskopija

UV–Vis spektroskopija zaniva se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja vidljivog i ultraljubičastog dijela spektra. Apsropcijom tog zračenja u molekuli dolazi do prijelaza elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje. U te su prijelaze gotovo uvijek uključeni π elektroni konjugiranih dvostrukih veza. UV svjetlost nalazi se u području valnih duljina od 200 do 400 nm dok se vidljivi dio spektra nalazi u području valnih duljina od 400 do 800 nm. Instrument kojim se vrše mjerenja naziva se spektrofotometar i on mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak i uspoređuje ga s intenzitetom upadnog zračenja. Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku proporcionalan je koncentraciji tvari koja se određuje. Spektrofotometar se sastoji od izvora zračenja, držača uzoraka, monokromatora i detektora. Monokromator propušta zračenje, a izveden je tako da se može mijenjati valna duljina tog zračenja. Spektrofotometri mogu biti jednozračni ili dvozračni. Jednozračni ima samo jedan snop svjetlosti i može primiti samo jedan uzorak, a intenzitet se mjeri nakon što se uzorak izvadi iz držača. Dvozračni spektrofotometar ima upadni snop koji se prije prolaska kroz uzorak dijeli na referentni snop i snop koji prolazi kroz uzorak. Uzorci se najčešće analiziraju kao vodene otopine koje se stavljaju u kivete od kvarca koje propušta i vidljivo i blisko ultraljubičasto zračenje, no mogu se analizirati i kruti i plinoviti uzorci.



Slika 8. Shema principa rada UV/Vis spektrofotometra[7]

UV/Vis spektrogram predstavlja rezultat analize koji ukazuje na područje fotoaktivnosti neke tvari. Uzorak će apsorbirati samo zračenje određene frekvencije koje odgovara energiji točno određene veze u spoju dok će ostalo zračenje proći nesmanjenog intenziteta.



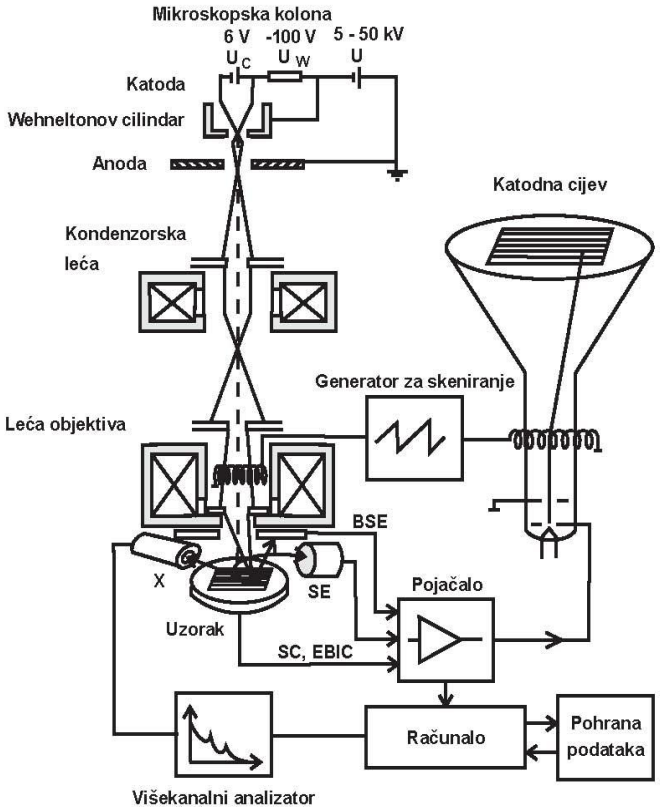
Slika 9. UV/Vis spektrogram cinkovog oksida[15]

Na slici 8. prikazan je spektrogram cinkovog oksida. Na valnoj duljini od od 370 nm dolazi do pojave pika koji je posljedica apsorpcije cinkovog oksida uslijed prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Pik je uzak što ukazuje na to da su čestice vrlo male i raspodjela veličine čestica je uska.

2.4.4. Pretražna elektronska mikroskopska (SEM) analiza

Elektronski mikroskopi nalaze se u dva osvnovna oblika: transmisijski elektronski mikroskop (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (SEM). Prvi SEM mikroskopi napravljeni su između 1937. i 1942. Godine, a osnove rada sastoje se od skeniranja površine vrlo preciznim fokusiranim snopom elektrona. Tipični promjer fokusirajućeg elektronskog snopa promjera je 5 nm i struja snopa oko 10^{-11}.[16] Jedna od najvećih prednosti pretražnog elektronskog mikroskopa je rezolucija zahvaljujući kojoj je moguće vidjeti vrlo male objekte. Slijede ju mogućnost analiziranja sastava uzorka i dubina polja koja omogućuje da uzorci različitih debljina ostanu u fokusu. Svi SEM uređaji sastoje se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona; komore za uzorke, gdje snop elektrona "pada" na uzorak; detektora koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa te sustava za gledanje koji pretvara signale u vidljivu sliku.[7] Na vrhu kolone nalazi se komora koja stvara snop elektrona. Elektroni, koji se emitiraju iz malog dijela površine elektrode, usmjereni su elektrostatskim poljem. Zatim se elektroni ubrazavaju niz kolonu prema uzorku s energijama koje mogu biti od nekoliko stotina do nekoliko tisuća volti.

Iz elektronskog topa elektroni su emitirani kao divergentna zraka. Magnetske leće i otvori rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenu sliku sjecišta zraka. Set skenirajućih magneta, koji se nalaze pri dnu kolone, na specifičan način reflektira zraku prema zadnjoj leći čija je uloga fokusirati snop u što manju točku na površini uzorka. Iz kolone snop ulazi u komoru s uzorcima. Komora se sastoji od ploče koja omogućuje upravljanje uzorkom, ladice koja je hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzoraka i ulaznih konektora za umetanje različitih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako se snop elektrona pomiče po površini koja se analizira, može doći do raspršenja elektrona po uzorku ili stvaranja tzv. sekundarnih elektrona (elektroni koji se emitiraju s površine uzorka). Tako raspršeni i sekundarni elektroni detektiraju se pomoću zasebnog elektroničkog uređaja. Najlakše se detektiraju sekundarni elektroni jer su mnogobrojni i malih energija. Svakom pretraženom dijelu uzorka odgovara jedna točka na ekranu, a što veći broj elektrona uređaj detektira, točka je svjetlija. Kako snop elektrona prelazi preko uzorka, na ekranu se stvara slika predmeta sastavljena od mnoštva točaka.[17]



Slika 10. Princip rada SEM-a (BSE - unazad raspršeni elektroni, SE - sekundarni elektroni, SC – struja uzorka, EBIC - struja Inducirana primarnim snopom, X - rendgensko zračenje)[7]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Materijali koji su korišteni prilikom provođenja eksperimenta su:

- Cinkov oksid
  - Molekulska formula: ZnO
  - Proizvođač: Lach:ner, s.r.o.
  - Molekulska masa: 81,38 g/mol

- Natrijev hidroksid
  - Molekulska formula: NaOH
  - Proizvođač: Kemika, Zagreb
  - Molekulska masa: 40,00 g/mol

- Cinkov klorid
  - Molekulska formula: $ZnCl_2$
  - Proizvođač: Sigma – Aldrich
  - Molekulska masa: 136,30 g/mol

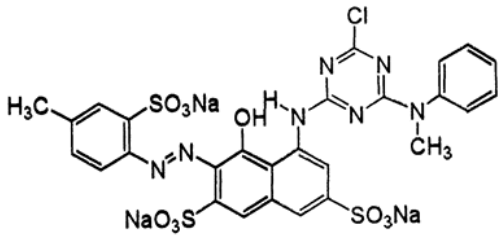
- Cinkov acetat dihidrat
  - Molekulska formula: $Zn(CH_3COO)_2 * 2H_2O$
  - Proizvođač: Kemika, Zagreb
  - Molekulska masa: 219,49 g/mol

- Polivinilpirolidon (PVP)
  - Molekulska formula: $(C_6H_9NO)_n$
  - Proizvođač: Sigma – Aldrich
  - Molekulska masa: 2 500 – 2 500 000 g/mol

- Lebdeći pepeo(FB-0.6): PANalytical, Zagreb
  - gustoća = 2,3 g/cm^3
  - specifična površina (BET)= 3,931m^2/g
  - ukupni volumen pora: 6,312 $10^{-3}$$cm^3$/g
  - Kemijski sastav:

SiO_2	42,20 %
Al_2O_3	19,46 %
CaO	22,34 %
Fe_2O_3	5,98 %
KOH	6,85 %
MgO	1,35 % (uz manji dio nečistoća)

- C. I. Reactive Red 45(RR45), azo reaktivno organsko bojilo
  - Molekulska formula:$C_{27}H_{19}ClN_7Na_3O_{10}S_3$
  - Proizvođač: Ciba-Geigy, Basel, Švicarska
  - Molekulska masa: 802.10 g/mol
  - λ_{max} = 542 nm



Strukturna formula RR45

- demineralizirana voda – pripremljena na uređaju za ultračistu vodu Milli-Q Millipore

3.2. SINTEZA UZORAKA

Cinkov oksid sintetiziran je pomoću dva postupka; sol – gel sintezom i *in situ* sintezom dok je nanokompozit cinkov oksid/lebdeći pepeo sintetiziran *in situ* sintezom. Sintetizirana su dva različita uzorka nanokompozita koji se razlikuju u udjelu letećeg pepela. Prvi uzorak sadrži 16% letećeg pepela, a drugi 20%.

3.2.1. Sol – gel sinteza cinkovog oksida

Pripremljena je otopina prekursora tako da je 1 g $Zn(CH3COO)_2*2H_2O$ i 4 g PVP otopljeno u 50 ml demineralizirane vode. Potom se otopina sušila u sušioniku pri temperaturi od 100 °C dok se volumen otopine nije reducirao na 10 ml (gel). Dobiveni se gel potom sušio na 110 °C dok nije ispario zaostali dio vode. Zatim se dobiveni uzorak žario 24 sata pri temperaturi od 300 °C. Ovaj je uzorak označen kao ZnO 1.

3.2.2. *In situ* sinteza cinkovog oksida i kompozita cinkov oksid/lebdeći pepeo

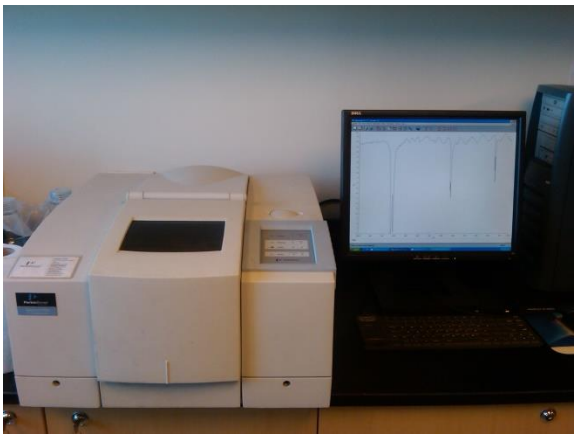
Potrebno je pripremiti 100 ml 0,1 M $ZnCl_2$ i 100 ml 1 M NaOH. Nakon što su otopine pripravljene, pomiješaju se. Otopina se stavlja na magnetsku miješalicu i miješa sat vremena brzinom od 250 min^{-1}. Ovaj je uzorak označen kao ZnO 2.

Za sintezu kompozita cinkov oksid/lebdeći pepeo, tijekom miješanja dodaje se modificirani lebdeći pepeo (0,36 g za 16%-tni udio pepela i 0,45 g za 20%-tni udio). Ovi su uzorci označeni kao ZnO/FA16 i ZnO/FA20.

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. FTIR spektroskopija

Karakterizacija cinkovog oksida i nanokopozita cinkov oksid/lebdeći pepeo provedena je FTIR spektrofotometrom *FTIR Spectrum One, Perkin Elmer*, u području valnih brojeva od 4000 do 450 cm^{-1}. Uzorci su za snimanje pripremljeni u obliku pastila s kalijevim bromidom.



Slika 11. Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometar

3.3.2. Rendgenska difrakcijska analiza

Analiza je provedena na sobnoj temperaturi na rendgenskom difraktometru, *Shimadzu LabX XRD-6000, (λ(CuKα) =1,5405 Å*).[13] Rendgenski su spektri snimljeni u 2Θ području u rasponu od 3° do 30° pri čemu je rezolucija bila 0,02° i brzina snimanja 1°/min.

Slika 12. Rendgenski difraktometar, Shimadzu LabX XRD-6000

3.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Morfologija sintetiziranih uzoraka fotokatalizatora ispitana je pretražnim elektronskim mikroskopom *Tescan VEGA 3 SEM*. Uzorci koji su snimani, naneseni su na ljepljivu traku koja se nalazi na nosaču uzorka. Prije snimanja uzorci su napareni tankim slojem Au/Pd.

Slika 13. Pretražni elektronski mikroskop, *Tescan VEGA 3 SEM*

3.3.4. Ocjena fotokatalitičke aktivnosti

Kod svih sintetiziranih uzoraka fotokatalizatora ZnO i ZnO/FA, ispitana je njihova fotokatalitička aktivnost pomoću modelno onečišćene vodene otopine koja kao onečišćenje koristi reaktivno organsko azo-bojilo Reactive Red 45 (RR45). Koncentracija bojila bila je 30 mg/l. Ispitana je učinkovitost tri koncentracije fotokatalizatora ZnO i ZnO/FA (0,6; 1; 1,6 g/l) i otopina je imala različiti pH. Ispitivanjem optimalnih uvjeta na komercijalnom cinkovom oksidu zaključeno je da su uvjeti pri kojima je fotokataliza najbolja 1 g/l fotokatalizatora i pH vrijednost otopine 7.

Adsorpcija

Da bi se utvrdila moć adsorpcije bojila na površinu katalizatora, 75 ml vodene otopine bojila RR 45, ostavljeno je stajati u mraku pomiješano s 75 mg katalizatora (konc. 1 g/l). Proces je vođen 30 minuta u miješanje dok su se alikvoti uzimali svakih 15 min. Svakom

alikvotu određena je apsorbancija na UV/Vis spektrometru *(Perkin Elmer Lambda EZ 201*) budući da se ona očituje kao promjena koncentracije bojila u vodi.

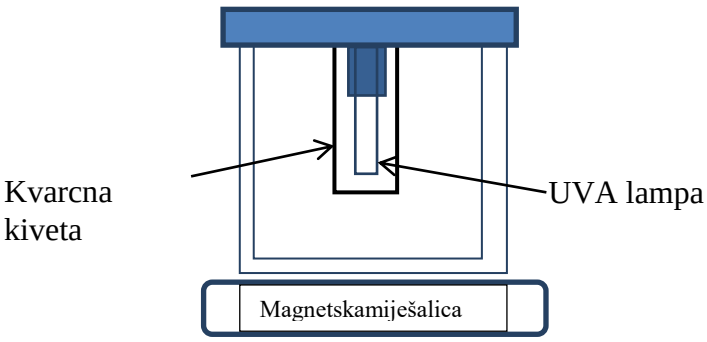
Izračun obojenja određen je prema izrazu:

$$\% \text{ obojenja} = \left[\frac{A_t}{A_0}\right] x\ 100$$

gdje je A_t - apsorbancija u vremenu *t*, A_0 - početna apsorbancija (prije procesa adsorpcije). [7]

Fotokatalitička razgradnja

Nakon procesa adsorpcije potrebno je ispitati učinkovitost pripremljenih fotokatalizatora, pri UV zračenju, na razgradnju bojila u navedenim otopinama. Reaktor u kojem se odvija proces fotokatalize sastoji se od čaše (100 ml) u kojoj se nalazi uzorak i kvarcne kivete u kojoj se nalazi UVA lampa. Izvor zračenja je živina UVA lampa, *Pen-Raylamp UVP-Ultra Violet Products, UK* (UVA, 400 nm–315 nm). Udaljenost lampe od svih rubova reaktora bila je jednaka. Proces fotokatalitičke razgradnje praćen je 90 min pri čemu su uzimani alikvoti (svakih 15 min) kojima je bila određena apsorbancija na UV/Vis spektrometru.



Slika 14. Shematski prikaz aparature za fotokatalizu [7]

Desorpcija

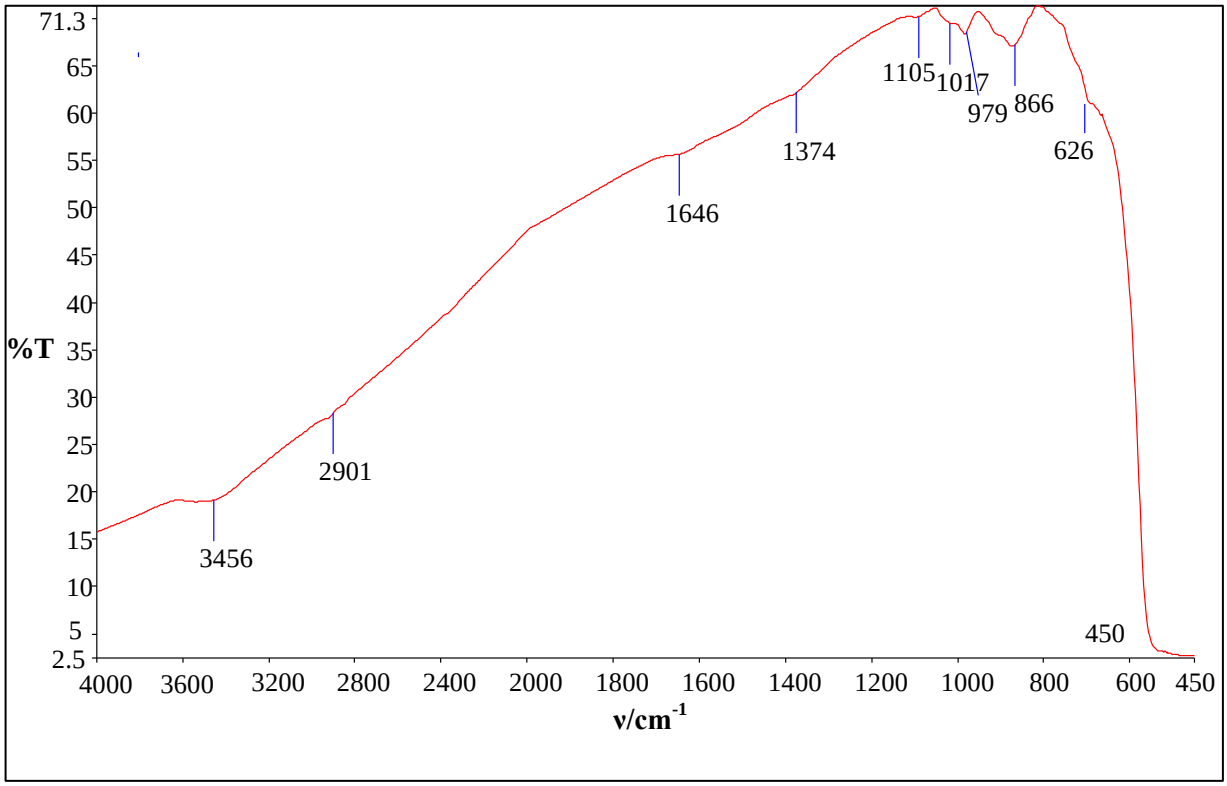
Proces desorpcije proveden je kako bi se vidjelo vraća li se prethodno adsorbirano bojilo RR45 na katalizatoru u otopinu ili se razgradilo prilikom fotokatalize. Obezbojena otopina i katalizator, u kojemu je magnet, stavljaju se na magnetsku miješalicu, postavi se pH i miješa se sat vremena brzinom od 250 min^{-1}. Nakon sat vremena uzima se alikvot i mjeri se

apsorbancija na UV/Vis spektrofotometru. Očekuju se minimalne vrijednosti, odnosno poželjno je da desoprcije nema što bi značilo da je katalizator učinkovit.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. FTIR spektroskopija

FTIR spektroskopija vrlo je učinkovita metoda za određivanje strukture i sastava materijala. FTIR spektar komercijalnog uzorka ZnO prikazan je na slici 15.

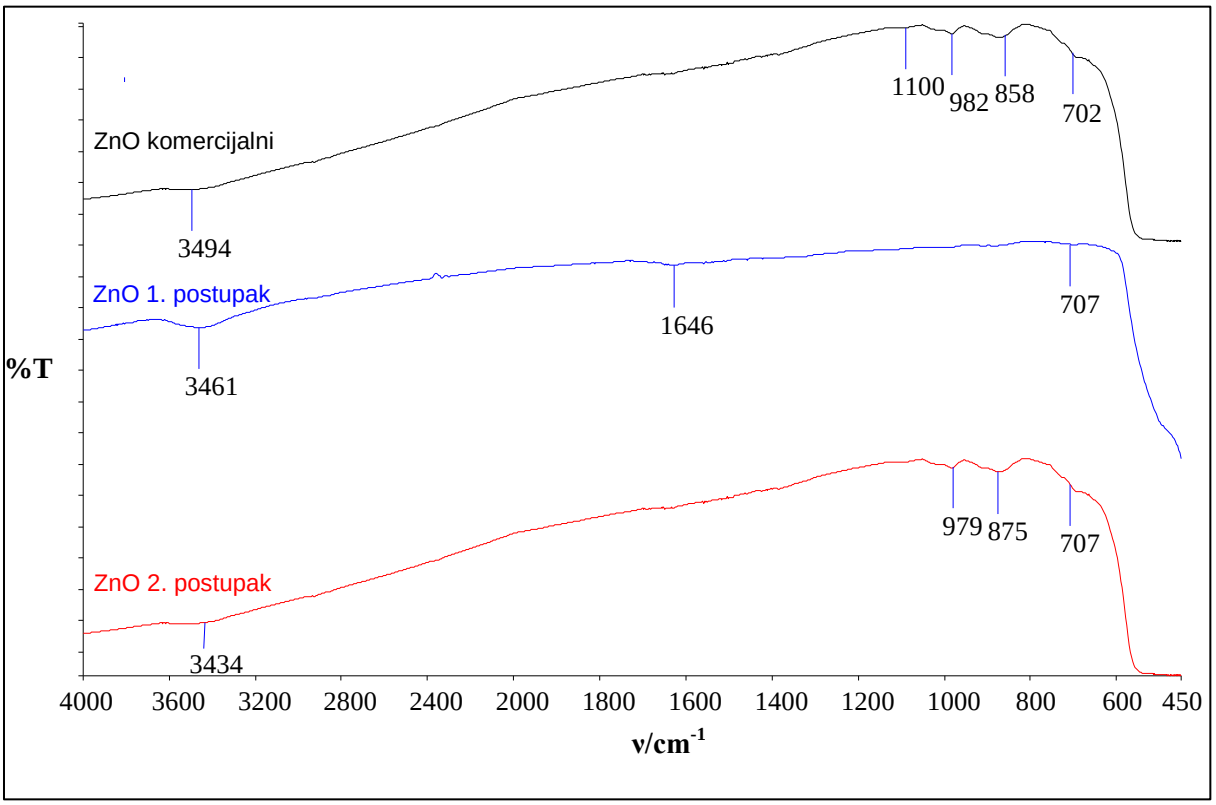


Slika 15. FTIR spektar komercijalnog uzorka ZnO

Karakteristične vibracijske vrpce na spektru na 3456 cm^{-1} i 1105 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanja OH grupa, zbog adsorbirane vode na površini ZnO. Vibracijske vrpce na 1646 i 626 cm^{-1} odgovaraju Zn-O vibracijama istezanja. Općenito, metalni oksidi imaju većinu karakterističnih vibracijskih vrpci u području ispod 1000 cm^{-1} koje odgovaraju međuatomskim interakcijama. Tako se Zn-O vibracije istezanja pojavljuju i na oko 450 cm^{-1} što je također vidljivo na slici. Opažene karakteristične vibracije u skladu su s literaturnim podacima.[18]

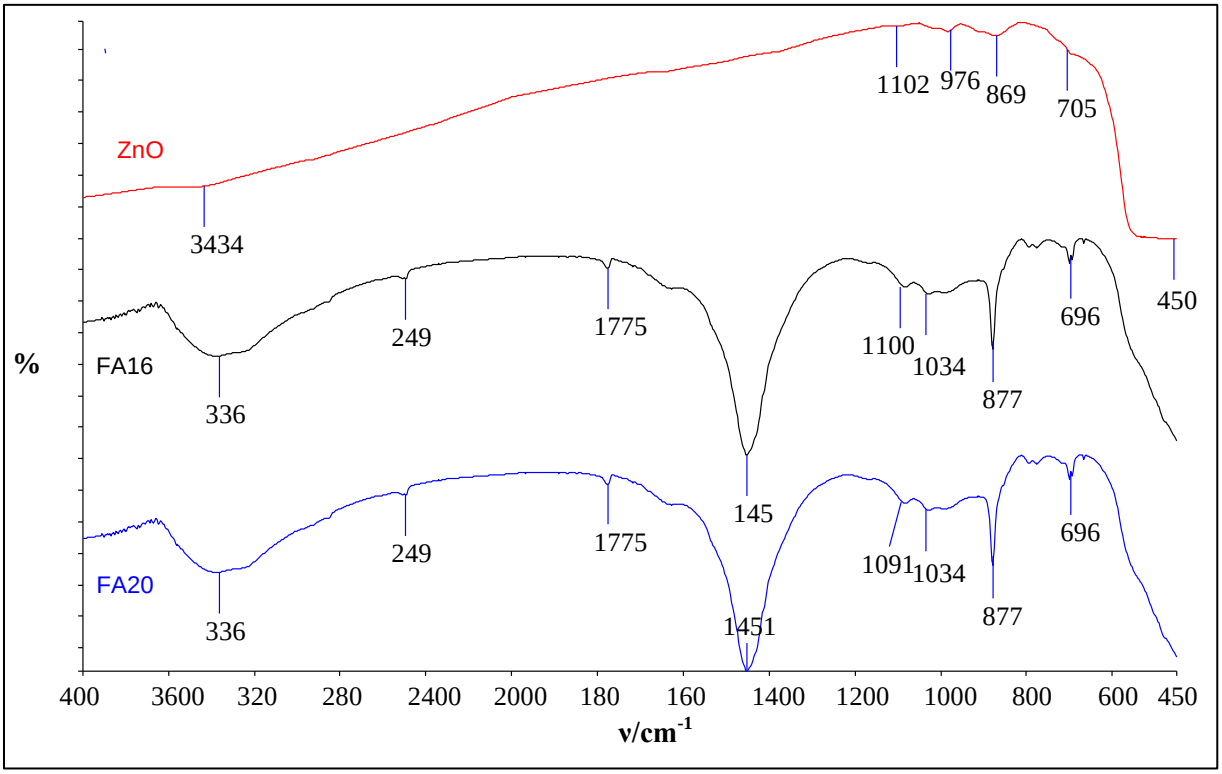
Na slici 16. prikazani su spektri komercijalnog uzorka ZnO te uzoraka ZnO sintetiziranih prema 2 različita postupka.

Vidljivo je da sintetizirani uzorci ZnO imaju karakteristične vibracijske vrpce kao i komercijalni uzorak što potvrđuje nastanak ZnO ovim postupcima.



Slika 16. FTIR spektar komercijalnog uzorka ZnO i sintetiziranih uzoraka po 1. i 2. postupku

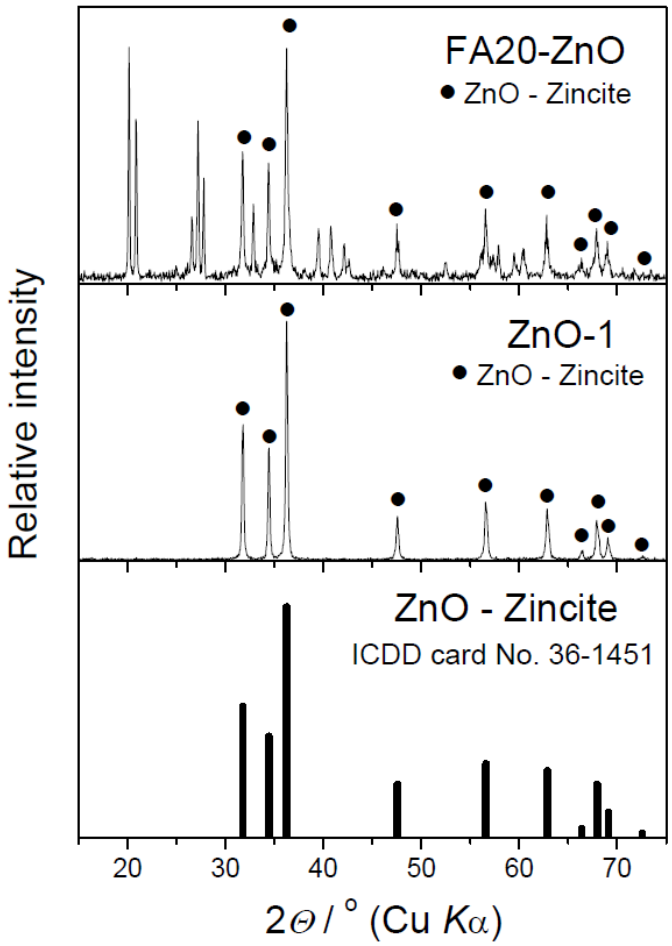
Na slici 17. prikazan je spektar ZnO te spektri kompozita FA/ZnO. Zbog prisutnosti 16 odnosno 20 % lebdećeg pepela u kompozitu, javljaju se dodatne vibracijske vrpce.



Slika 17. FTIR spektri uzoraka ZnO i ZnO sa 16%-tnim i 20%-tnim dodatkom lebdećeg pepela (FA)

4.2. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA

Slika 18. prikazuje rendgenski difraktogram cinkovog oksida. Karakteristični maksimumi javljaju se na 31.82º (100), 34.54º (002), 36.42º (101), 47.46º (102), 56.74º (110), 62.92º (103), 66.06º (200), 68.42º (112), 69.06º (201) i 78.82º (202). Svi navedeni maksimumi odgovaraju cinkovom oksidu, tj. heksagonskoj strukturi vurcita.

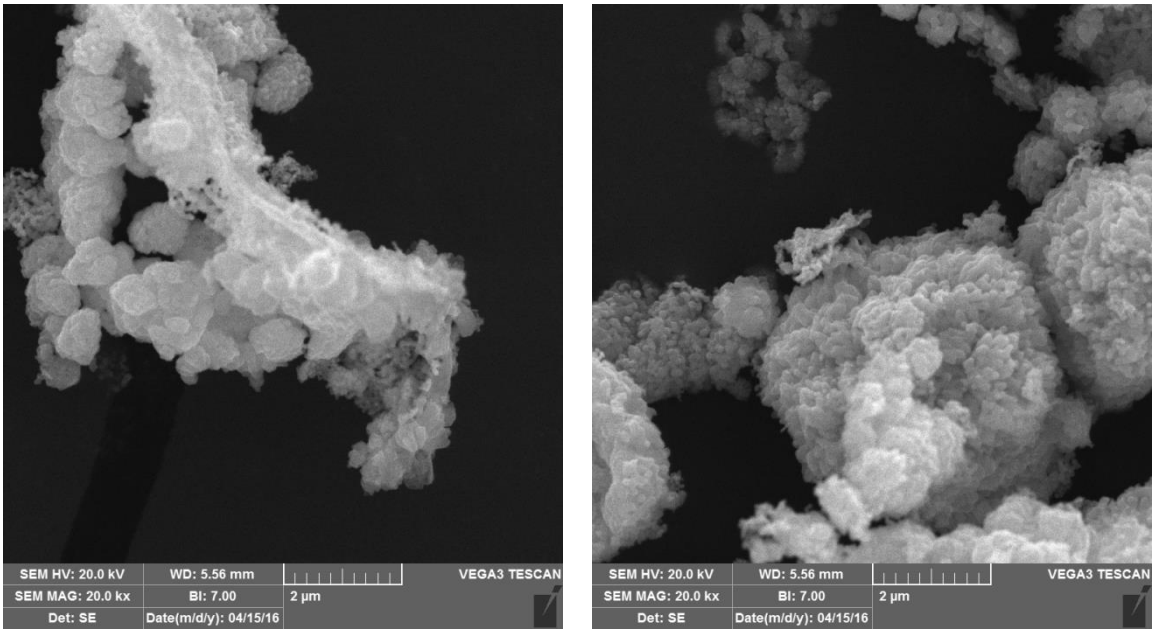


Slika 18. Rendgenski difraktogrami sintetiziranih uzoraka

Rendgenski difraktogram kompozita FA20/ZnO, osim maksimuma karakterističnih za cinkov oksid, pokazuje maksimume i za anorganske spojeve prisutne u lebdećem pepelu, tj. vidljiva je prisutnost difrakcijskih linija za kvarc (SiO_2) mulit ($Al_6Si_2O_{13}$) i još neke faze u manjoj količini.

4.3. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

Mikrografije ispitivanih uzoraka prikazane su na slici 19.



a) b)

Slika 19. Mikrografije sintetiziranih uzoraka: a) ZnO 1 – ZnO sintetiziran po 1. postupku, b) ZnO 2 - ZnO sintetiziran po 2. postupku

Iz mikrografija je jasno vidljiv nastanak sferičnih čestica ZnO. Primjećuje se da uzorak ZnO sintetiziran po drugom postupku ima manju veličinu čestica nego uzorak sintetiziran po prvom postupku. Vidljivo je da je prosječna veličina kristalita manja od 0,2 µm. Nastali kristaliti nakupljaju se u veće nakupine. Prvi postupak sinteze ZnO rezultira nastajanjem puno većih čestica ZnO.

4.4. OCJENA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI

U eksperimentima je korištena modelna otopina bojila RR45. Prilikom svakog ispitivanja uzeto je 75 ml otopine. Prvo je potrebno odrediti optimalne uvjete fotokatalitičke razgradnje odnosno uvjete prilikom kojih je razgradnja bojila najučinkovitija. Za to ispitivanje uzet je komercijalni cinkov oksid na 3 različita pH (7, 11, 13) otopine i 3 različite koncentracije (0,6 g/l, 1 g/l, 1,6 g/l) fotokatalizatora. Prije validacije fotokatalitičke aktivnosti mjeri se adsorpcija bojila RR45 na fotokatalizator jer se i ona koristi kao metoda uklanjanja

onečišćenja iz otopine. Adsoprcija je zaseban proces uklanjanja nečistoća i bazira se na drugačijem principu od fotokatalitičke razgradnje. Intenzitet adsorpcije bojila na fotokatalizator praćen je tako da se otopina bojila sa fotokatalizatorom ostavi da stoji u mraku 75 minuta i uzima se alikvot te otopine svakih 15 minuta. Alikvotu se određuje apsorbancija na UV/Vis spektrofotometru. Nakon 75 minuta apsorbancije su se ustalile te je proces adsorpcije prekinut.

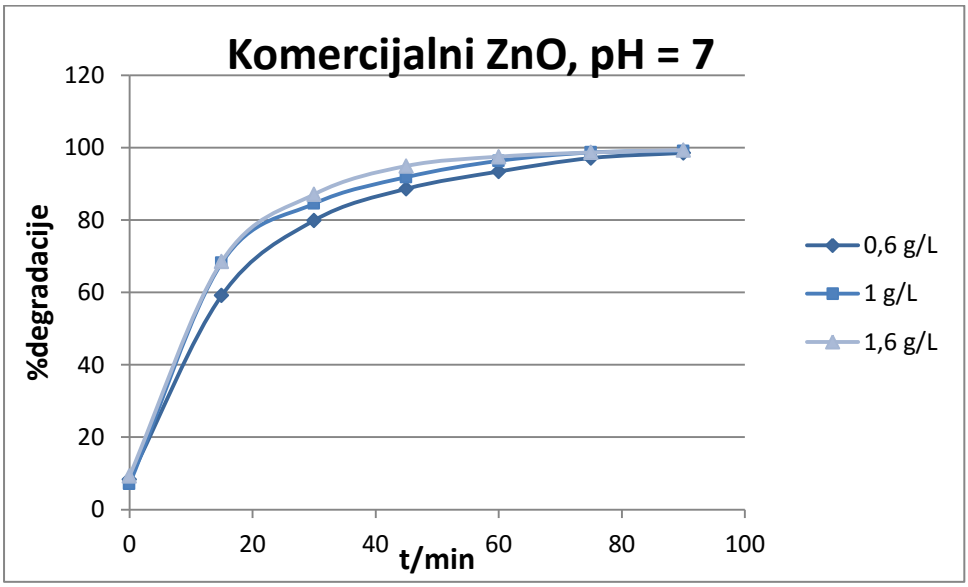
Tablica 1. Vrijednosti apsorbancija prilikom adsorpcije bojila RR45 na komercijalni cinkov oksid

pH = 7			
c, g/l	**0,6**	**1**	**1,6**
t, min	**Apsorbancija**		
0	0,780	0,780	0,780
15	0,635	0,645	0,591
30	0,694	0,676	0,697
45	0,707	0,707	0,693
60	0,711	0,716	0,707
75	0,715	0,725	0,708
pH = 11			
c, g/l	**0,6**	**1**	**1,6**
t, min	**Apsorbancija**		
0	0,780	0,780	0,780
15	0,734	0,722	0,730
30	0,736	0,720	0,742
45	0,726	0,703	0,731
60	0,702	0,698	0,716
75	0,704	0,708	0,721
pH = 13			
c, g/l	**0,6**	**1**	**1,6**
t, min	**Apsorbancija**		
0	0,780	0,780	0,780
15	0,130	0,088	0,169
30	0,160	0,148	0,179
45	0,173	0,172	0,181
60	0,179	0,179	0,182
75	0,178	0,180	0,179

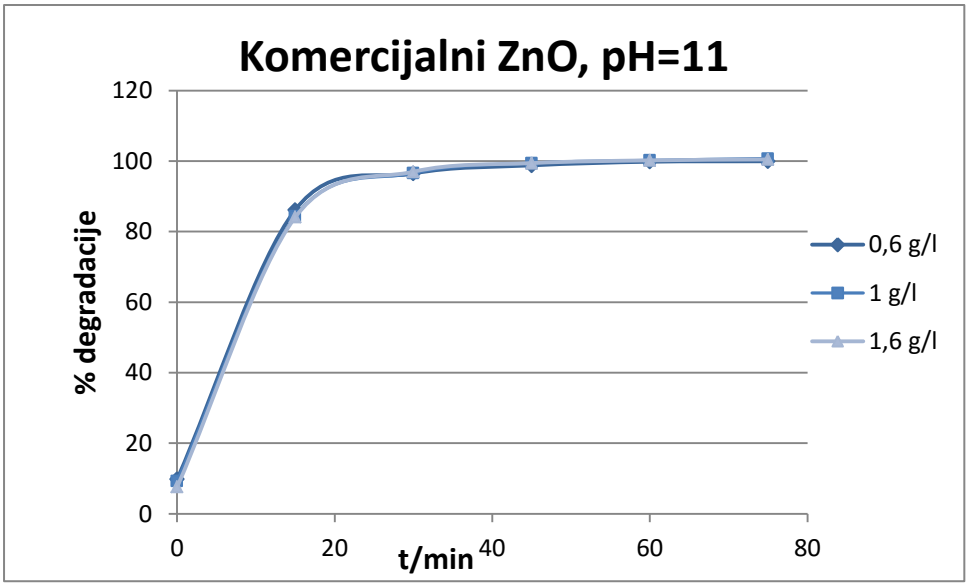
U tablici 1. prikazane su vrijednosti apsorbancije prilikom adsorpcije bojila na fotokatalizator pri različitim uvjetima. Na pH 7 i pH 11 promjena apsorbancije s vremenom je

minimalna, odnosno adsorpcija bojila na katalizator je minimalna. Nasuprot tome, na pH 13 adsorpcija bojila na katalizator je značajna. Adsorpcija bojila/onečišćenja podrazumijeva stvaranje veza između onečišćenja, u ovom slučaju bojila, i katalizatora. Drugim riječima, adsorpcija je sposobnost katalizatora da na sebe veže onečišćenje.

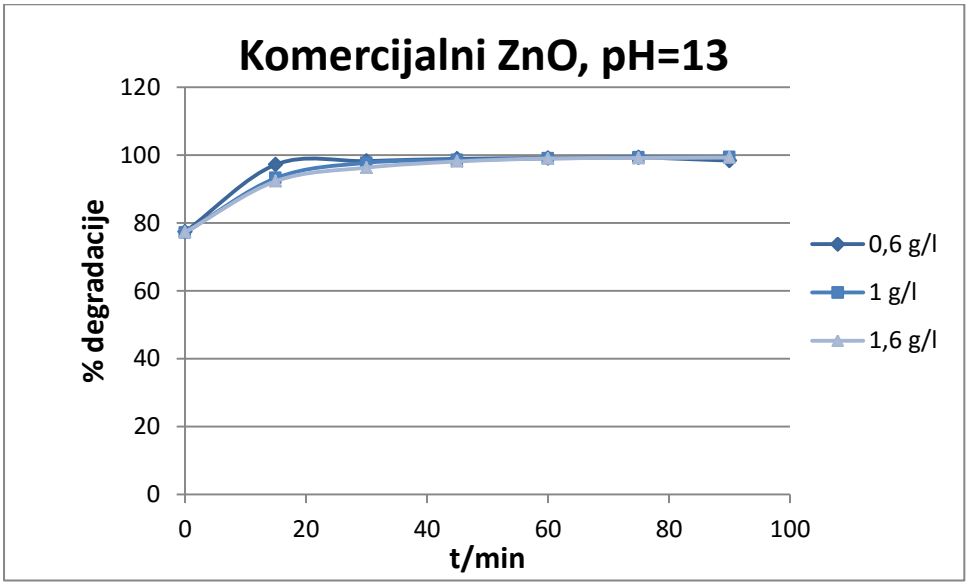
Nakon adsorpcije slijedi validacija fotokatalitičke aktivnosti. Cilj tog ispitivanja bio je odrediti fotokatalitičku aktivnost sintetiziranih katalizatora ZnO i tog katalizatora s dodatkom lebdećeg pepela u 16%-tnom i 20%-tnom udjelu pod djelovanjem UV zračenja u optimalnim uvjetima prethodno određenima. Stupanj razgradnje bojila prati se preko apsorbancije na UV-Vis spektrofotometru, a rezultati fotokatalitičke aktivnosti pripremljenih fotokatalizatora dani su na slikama 20. – 22.



Slika 20. Ovisnost postotka degradacije o vremenu za komercijalni cinkov oksid na pH=7



Slika 21. Ovisnost postotka degradacije o vremenu za komercijalni cinkov oksid na pH=11



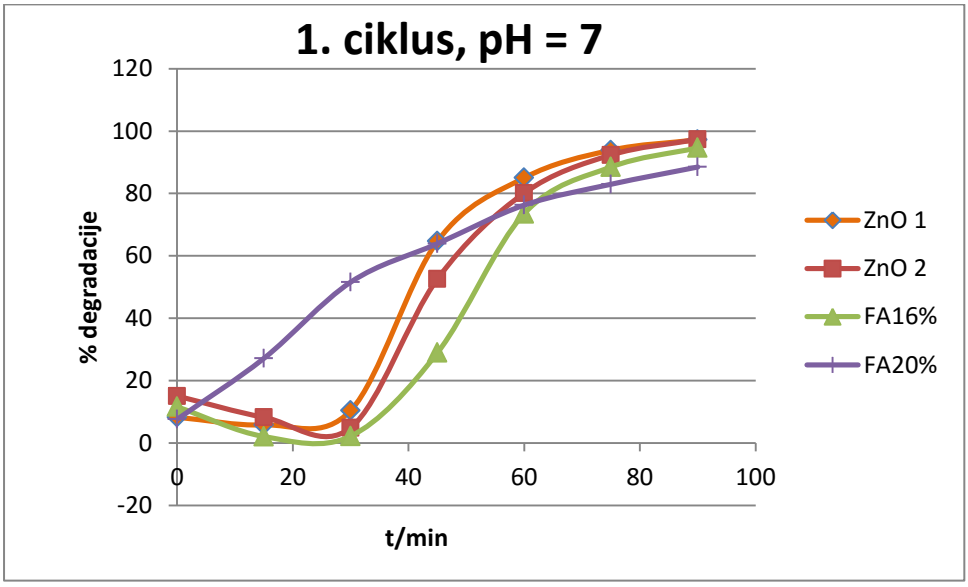
Slika 22. Ovisnost postotka degradacije o vremenu za komercijalni cinkov oksid na pH=13

Na temelju dobivenih podataka vidljivo je da je gotovo cijelo bojilo razgrađeno kada je pH otopine 7, a koncentracija fotokatalizatora 1 g/l. Na pH 11 sve tri otopine ponašaju se gotovo jednako pod djelovanjem UV zračenja i proces fotokatalize je proveden 75 minuta nakon čega je prekinut jer su vrijednosti već dostigle minimum. Na pH 13 katalizator jako adsorbira bojilo pa fotokataliza nije učinkovita. Premda je na pH vrijednosti 11 proces fotokatalize za sve 3 koncentracije učinkovit i približno istog intenziteta, kao optimalan uvjet

odabrana je pH vrijednost 7 jer je neutralni medij ekološki i ekonomski puno prikladniji za provođenje fotokatalize. Kao optimalna koncentracija katalizatora odabrana je koncentracija 1 g/l. Važno je napomenuti da je, pri odabiru optimalnih uvjeta za provođenje nekog procesa, uvijek potrebno ostvariti ekološku i ekonomsku prihvatljivost.

Nakon što su određeni optimalni uvjeti provođenja procesa fotokatalize na komercijalnom uzorku ZnO, proces fotokatalize proveden je na sintetiziranim katalizatorima: ZnO 1, ZnO 2 te ZnO/FA16 i ZnO/FA20.

Praćeno je obezbojenje otopine pomoću apsorbancije iz čega je potom izračunat postotak degradacije. Graf ovisnosti degradacije bojila o vremenu za sva četiri katalizatora dan je na slici 23.



Slika 23. Degradacija bojila RR45 u ovisnosti o vremenu za četiri sintetizirana katalizatora, koncentracija= 1g/l

Rezultati pokazuju da uzorci čistog cinkovog oksida (bez lebdećeg pepela kao dodatka) pokazuju veću učinkovitost uklanjanja bojila. Prvih pola sata ZnO 1, ZnO 2, i ZnO sa 16% lebdećeg pepela ne razgrađuju organsko azo bojilo RR45 ili se događa neznatna razgradnja. Međutim, nakon 30 minuta počinje razgradnja bojila gdje najveću učinkovitost pokazuje cinkov oksid sintetiziran prvim postupkom (ZnO 1). Uzorak ZnO 1 nakon 90 minuta vođenja procesa fotokatalize razgradio je 100% onečišćenja. Katalizator s najvećim udjelom lebdećeg pepela (20%) pokazuje najmanju efikasnost prilikom procesa fotokatalize, odnosno razgradnje bojila, što je i očekivano jer ovaj uzorak sadrži najmanji udio aktivne fotokatalitičke tvari cinkovog oksida.

5. ZAKLJUČCI

- Rendgenska difrakcijska analiza potvrdila je nastanak cinkovog oksida i pokazuje da sintetizirani cinkov oksid ima heksagonsku strukturu vurcita.

- SEM analizom utvrđeno je da cinkov oksid nastao 1. postupkom (uzorak ZnO 1) ima sferične čestice veće od čestica cinkovog oksida nastalog 2. postupkom (uzorak ZnO 2).

- Adsorpcija bojila RR45 na katalizatore minimalna je za uzorke na pH 7 i pH 11.

- Kao optimalni uvjeti fotokatalize za ovaj postupak utvrđeni su pH vrijednost 7 i koncentracija katalizatora 1 g/l.

- Rezultati fotokatalitičke razgradnje ukazuju na učinkovito uklanjanje bojila pomoću sintetiziranih fotokatalizatora. Najveću fotokatalitičku učinkovitost pokazuje uzorak ZnO 1.

6. POPIS SIMBOLA

A	apsorbancija
BSE	unazad raspršeni elektroni
c	koncentracija tvari u uzorku
c_0	koncentracija boje na početku
c_t	koncentracija boje nakon određenog vremena reakcije fotokatalize
CB	vodljiva vrpca
e^-	elektron
EBIC	struja inducirana primarnim snopom
EMZ	elektromagnetsko zračenje
FA	lebdeći pepeo
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
h^+	šupljina
H_2	molekula vodika
H_2O	molekula vode
I	intenzitet propuštenog svjetla
I_0	intenzitet upadnog svjetla
L	duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost
O_2	molekula kisika
RR45	Reactive Red 45
SE	sekundarni elektroni

SEM	scanning electron microscopy (pretražna elektronska mikroskopija)
UV	ultraljubičasto zračenje
UV-A	dugovalno područje ultraljubičastog zračenja
VB	valentna vrpca
Vis	vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja
ZnO	cinkov oksid
X	rendgensko zračenje
XRD	rendgenska difrakcijska analiza
λ	valna duljina

7. LITERATURA

1. http://www.ekologija.com.hr/posljedice-oneciscenja-vode/ (pristup 28. lipnja 2016.)
2. Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., Juan, J. C., Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review, Water Res., **88** (2016) 428-448.
3. Tao, D., Qian, W., Huang, Y., Wei, F., A novel low – temperature method to grow single – crystal ZnO nanorods, J. Cryst. Growth **271** (2004) 353-357.
4. https://www.researchgate.net/figure/257764455_fig3_Fig-3-ZnO-crystal-structures-cubic-rocksalt-a-cubic-zinc-blende-b-and (pristup 29. lipnja 2016.)
5. Tanasijević, Lj., Upotreba elektrofilterskog pepela i šljake proizvedenih iz termoenergetskih postrojenja, Privredna komora Srbije, Beograd, 2011.
6. Ahmaruzzaman, M., A review on the utilization of fly ash, Prog. Energ. Combust., Progress in Energy and Combustion Science, **36 (3)** (2010) 327–363.
7. Perlog, M., Sinteza i karakterizacija leteći pepeo/TiO2 fotokatalitičkih nanokompozita, FKIT, Zagreb, 2015.
8. Demić, D., Tehnologija betona, Državni univerzitet u Novom Pazaru, Novi Pazar, 2013.
9. Stjepanović J., Istraživanje uvjeta kemijske sinteze elektrovodljivog polimera poliprirola, FKIT, Zagreb, 2015.
10. Hrnjak – Murgić, Z., Karakterizacija materijala, I.predavanje, FKIT, Zagreb, 2016.
11. Oo Hlaing, W. M., Ph.D, Infrared spectroscopy of zinc oxide and magnesium nanostructures, Washington State University, Washington, 2007.
12. Lužaić, N., Toplina hidratacije cementnog materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
13. Ivanković, H., Priroda i difrakcija x – zraka, FKIT, Zagreb, 2015.
14. https://www.researchgate.net/figure/215963338_fig3_The-X-ray-diffraction-pattern-of-the-zinc-oxide-nanoparticles-prepared-by-the (pristup 2. srpnja 2016.)

15. https://www.researchgate.net/figure/215963338_fig4_The-UV-vis-absorbance-spectrum-of-zinc-oxide-nanoparticles-from-200-nm-to-1000-nm-Inset (pristup 2. srpnja 2016.)
16. http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-3%20Povrsinske%20metode.pdf (pristup 3. srpnja 2016.)
17. http://e-skola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori132.htm (pristup 3. srpnja 2016.)
18. C. N. R. Rao, Chemical Applications of Infrared spectroscopy, Academic Press, New York and London, 1963.

7. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime:	Nika Horvat
Datum i mjesto rođenja:	1.prosinca 1993., Zagreb
Adresa:	Vinički put 20, 48000 Koprivnica

Obrazovanje:

- 2012. upisala preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

- 2008.-2012. Prirodoslovno – matematička gimnazija Fran Galović, Koprivnica