

# Sinteza i karakterizacija leteći pepeo/TiO<sub>2</sub> fotokatalitičkih nanokompozita

---

**Perlog, Martina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

*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:149:892275>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-02**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Martina Perlog

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA LETEĆI PEPEO/TIO<sub>2</sub>**  
**FOTOKATALITIČKIH NANOKOMPOZITA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr.sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr.sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT

Doc. dr.sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Prof. dr.sc. Mirela Leskovac, FKIT

Zagreb, rujan 2015.

*Zahvaljujem svima koji su mi, svojim savjetima i preporukama, pomogli pri izradi ovog rada, posebno mentorici prof. dr.sc. Zlati Hrnjak-Murgić. Zahvaljujem se i zn. suradnici Vanji Gilji na strpljenju i pomoći.*

*Ovaj rad posvećujem svojim roditeljima. Hvala vam na svojoj potpori što ste mi pružili tijekom mog studija. Zahvaljujem se i svojoj obitelji i prijateljima na ukazanoj podršci.*

## SAŽETAK

U radu je provedena modifikacija letećeg pepela (FA4) klorovodičnom kiselinom, koji je potom korišten kao naosač  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora. Za istraživanje fotokatalitičkog procesa pročišćavanja otpadnih voda s fotokatalizatorom titanijeva oksida ( $\text{TiO}_2$ ) provedeno je istraživanje uvjeta njegove sol-gel sinteze kao i modifikacija njegova sastava. Tijekom sinteze dodane su nanočestice  $\text{TiO}_2$  u udjelu od 1 mas% i 3 mas % te je variran udio letećeg pepela u iznosu od 16 mas% i 20 mas%. Sintetizirano je pet različitih uzoraka fotokatalizatora titanijeva oksida koji su karakterizirani rendgensko difrakcijskom analizom (X-ray), skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) te je provedena njihova fotokatalitička validacija UV/VIS spektrofotometrom.

Iz rezultata fotokatalitičke aktivnosti vidljivo je da najveću fotokatalitičku aktivnost ima čisti sintetizirani uzorak  $\text{TiO}_2$ , a nakon 60 minuta procesa fotorazgradnje reaktiv red bojila (RR45) uzorci FA4/16-TiB i FA4/16-TiB-1 pokazuju jednaku ili neznatno veću fotokatalitičku efikasnost.

### **Ključne riječi:**

sol-gel sinteza, titanijev dioksid( $\text{TiO}_2$ ), fotokataliza, modifikacija letećeg pepela, fotokatalitički nanokompoziti

## ABSTRACT

In this paper modification of flying ash (FA4) with hydrochloric acid was performed, which is then used as carrier of TiO<sub>2</sub> photocatalyst. Further in the research of sol-gel synthesis conditions of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and its modification in composition was carried out in order to study photocatalytic process of wastewater treatment. During the synthesis in some samples TiO<sub>2</sub> nanoparticles are added in a fraction of 1 wt% and 3 wt%, and the fraction of fly ash was varied in the amount of 16 wt% and 20 wt%. Five different samples of the photocatalyst titanium oxide was synthesized, which were characterized by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy (SEM) and their photocatalytic validation was performed with UV/VIS spectrophotometer.

From the results of the photocatalytic activity it is evident that the highest photocatalytic activity has the pure synthesized sample TiO<sub>2</sub>, while after 60 minutes the photodegradation of reactive red dyes (RR45) show the same or slightly higher photocatalytic efficiency for the samples FA4 / 16-TiB and FA4 / 16-TiB-1.

### **Key words:**

sol-gel synthesis, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), photocatalysis, modification of fly ash, photocatalytic nanocomposites

# SADRŽAJ

|  |    |
|--|----|
| 1. UVOD  | 1  |
| 2. OPĆI DIO  | 2  |
| 2.1. NANOMATERIJALI  | 2  |
| 2.1.1. Punila  | 2  |
| 2.1.2. Nanočestice metalnih oksida                                       | 3  |
| 2.1.3. Ugljikove nanocjevčice  | 4  |
| 2.1.4. Silikati  | 5  |
| 2.1.5. Leteći pepeo  | 7  |
| 2.1.6. Polimerni nanokompoziti   | 8  |
| 2.2. FOTOKATALIZA  | 10 |
| 2.2.1. Titanijev dioksid   | 10 |
| 2.2.2. Fotokatalitičko djelovanje TiO <sub>2</sub>                       | 12 |
| 2.3. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA                               | 14 |
| 2.3.1. Rendgenska difrakcijska analiza                                   | 14 |
| 2.3.2. SEM mikroskopija  | 17 |
| 2.3.3. UV/VIS spektrofotometrija   | 20 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO   | 22 |
| 3.1. MATERIJALI  | 22 |
| 3.2. MODIFIKACIJA LETEĆEG PEPELA   | 24 |
| 3.3. SINTEZA TiO <sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA                           | 24 |
| 3.4. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST   | 25 |
| 3.5. METODE KARAKTERIZACIJE  | 27 |
| 3.5.1. Rendgenska difrakcijska analiza                                   | 27 |
| 3.5.2. SEM analiza   | 27 |
| 3.5.3. UV/VIS spektrofotometrija   | 28 |
| 4. REZULTATI I RASPRVA   | 29 |
| 4.1. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA TiO <sub>2</sub>                    | 29 |
| 4.2. MORFOLOGIJA NANOKOMPOZITA   | 32 |
| 4.3. FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA BOJILA                                   | 36 |
| 4.3.1. Adsorpcija azo bojila RR45 na FA/TiO <sub>2</sub> fotokatalizator | 36 |
| 4.3.2. Fotokatalitička razgradnja  | 38 |
| 4.3.3. Desorpcija fotokatalizatora                                       | 41 |
| 5. ZAKLJUČCI   | 42 |
| 6. LITERATURA  | 43 |
| 7. ŽIVOTOPIS   | 45 |

## 1.UVOD

Veliki problem u zaštiti okoliša su vode i vodeni tokovi. Ovim problemom znanost se već dugo bavi, ali konstantno se pokušava novim i poboljšanim metodama podići pročišćavanje voda na novu razinu. Osim pitkih voda pročišćavaju se industrijske otpadne vode, napojne vode za termoelektrane, rashladne vode za industrijska postrojenja, komunalne otpadne vode. Najučinkovitiji postupak pročišćavanja voda je naprednim oksidacijskim procesima, kao na primjer fotokatalizom gdje dolazi do potpune razgradnje onečišćenja (mineralizacije), tj. do nastajanja u potpunosti neopasnih razgradnih produkata. U tu svrhu koriste se fotokatalizatori i jedan takav, vrlo efikasan fotokatalizator za pročišćavanje otpadnih voda je titanijev oksid ( $\text{TiO}_2$ ).

Industrijskim spaljivanjem zaostaje oko 30% pepela kojeg je potrebno zbrinuti. Pepeo može u sebi sadržavati teške i štetne tvari poput žive, kadmija i bora koji ako dođu u kontakt s vodom i uđu u podzemne vode time direktno ugrožavaju okoliš i ljudske živote. Stoga nepravilno rukovanje i odlaganje može izazvati neželjene učinke na okoliš. Kako bi se leteći pepeo mogao reciklirati moraju se iz njega izdvojiti štetne tvari i teški metali[1]. Leteći pepeo je po kemijskom sastavu silikat te se stoga može iskoristiti u razne svrhe. Najčešće se koristi kod građevinskog materijala (cement, beton, keramika, staklo i staklo-keramika). Koristi se i kod geotehničkih aplikacija (cestovnih kolnika, nasipa) te u poljoprivredi za izmjenu i dopunu tla[2]. U kemijske svrhe leteći pepeo se može reciklirati, modifikacijom pepela, koji se dalje može koristiti kao nosač katalizatora. Pepeo je adekvatan kao nosač katalizatora zbog svog kemijskog sastava i porozne strukture. Veća je efikasnost djelovanja nanokatalizatora kad se katalizator adsorbira na površinu nosača čime se smanjuje agregacija katalizatora, čemu je sklon zbog svojih dimenzija.

Stoga je cilj ovog rada bio istražiti uvjete sinteze kompozitnog fotokatalizatora leteći pepeo/titanijev dioksid i ispitati njihovu efikasnost fotokatalitičkog djelovanja razgradnjom azo reaktivog bojila, reaktiv red 45.

## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. NANOMATERIJALI**

Nanomaterijali svojim iznimnim svojstvima plijene veliku pažnju već više dva desetljeća. Konstantno se razvijaju novi nanomaterijali te nanotehnologije. Razlog velike upotrebe ovih materijala je njihova veličina, koja se kreće od 0,1 – 100 nanometara. Svojstva nanočestica mogu se promijeniti kontroliranjem njihove veličine i oblika, a da se pri tome ne mijenja njihov sastav.

Nanotehnologija podrazumijeva razvoj materijala, uređaja i sustava, modificiranjem te kontroliranjem oblika i veličina na nanometarskoj razini te proučavanje novih svojstava i fenomena dobivenih na toj razini. Nanotehnologija dijeli se na tri područja. Prvom području pripadaju nanomaterijali, jednokomponentni ili višekomponentni materijali kojima je minimalno jedna dimenzija komponente u rasponu između 0,1 i 100 nm. Ovdje pripadaju nanočestice, nanovlakna i nanocjevčice, nanokompoziti i nanostrukturirane površine. Drugo područje su nanoalati. Ovdje pripadaju alati i tehnike potrebni za sintezu nanomaterijala, manipuliranje atomima, te strukturama, potrebnim za uređaje za mjerenja i karakterizaciju materijala i uređaja na nanoskali. Treće područje čine nanouređaji. To su uređaji s nanodimenzijama koji karakteriziraju fenomene tipične za nanodimenzije (važne u mikroelektronici, optoelektronici i medicini)[3].

#### **2.1.1. Punila**

Punila poboljšavaju mehanička svojstva kompozitnih materijala (udarnu žilavost, povećanje tvrdoće i čvrstoće, smanjenje rastezljivosti) i smanjuju cijenu sirovine ili proizvoda. Punilima se obično provodi modifikacija površine s ciljem bolje dispergiranosti u matrici te kako bi interakcije na međupovršinama bile optimalne. Postupci modifikacije mikropunila, najčešće se ne mogu primjeniti na nanopunilima. Najčešće se koriste kod prerade plastike i elastomera kao i ostalih materijala kao na primjer u proizvodnji papira gdje punila zauzimaju treće mjesto, a zatim u segmentu boja i lakova[4]. Trend ka upotrebi jako ispunjenih materijala, koji sadrže do 85% punila, može se uočiti kod prerade plastike. Korištenje nanopunila je još jedna zanimljiva mogućnost da se znatno unaprijede svojstva proizvoda i time se dobiju u



potpunosti novi materijali s novim područjem primjene. Najčešće korišteno punilo na globalnom tržištu je kalcijev karbonat (GCC-ground calcium carbonate), nakon čega slijedi taložni kalcijev karbonat (PCC-precipitated calcium carbonate) te čađe. Kao nanopunila najčešće se koriste ugljikove nanocijevčice, nanooksidi, nanosilikati, POSS.[5]

### **2.1.2. Nanočestice metalnih oksida**

Metalni oksidi su vrlo važne tvari i koriste se u mnogim područjima kemije, fizike i inženjerstvu materijala. Različiti metalni oksidi imaju značajno različitu strukturnu geometriju što ima za posljedicu različita svojstva pa onda i primjenu. Tako metalni oksidi mogu biti s obzirom na električna svojstva, vodiči, poluvodiči ili izolatori. Oksidi se koriste u izradi mikroelektroničkih krugova, senzora, piezoelektričnih uređaja, gorive ćelije, premazi za zaštitu površina od korozije, te kao katalizatori. Nanočestice metalnih oksida imaju jedinstvena fizička i kemijska svojstva zbog svoje veličine i visoke gustoće. Veličina čestica se očekuje da će utjecati na tri važne skupine osnovnih svojstava u bilo kojem materijalu[6].

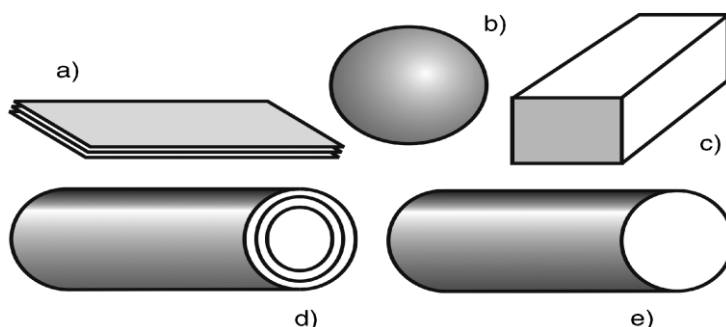
Prva obuhvaća strukturne karakteristike, odnosno simetrije i parametre rešetke. Oksidi u masi su obično stabilni sustavi dobro definirane kristalografske strukture. Sve se veći značaj pridaje njihovoj energiji površine te smanjenju veličine čestica budući da znatno utječu na termodinamičku stabilnost koja opet utječe na strukturu višefaznih sustava. Naime, energija površine je dominantan faktor interakcija na međufazi dvaju materijala i zato utječe na dispergiranje nanočestica metalnih oksida u matrici kompozita, tj. utječe na strukturu kompozita. Kako bi zadržala strukturnu stabilnost, nanočestica mora imati nisku slobodnu energiju površine. Taj strukturni fenomen je otkriven u  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ili  $\text{MoO}_x$  oksida.

Drugi važan učinak veličine čestica se odnosi na električka svojstava oksida. Električna svojstva uvelike ovise o vrsti veze između metala i kisika, da li je veza ionska ili kovalentna.

Treća skupina svojstava su jednostavna klasifikacija veličine. U njihovom rasutom stanju, mnogi oksidi imaju široke zabranjene zone i nisku reaktivnost. Kontroliranjem prosječne veličine čestica oksida može se mijenjati širina zabranjene zone te reaktivnost.

### 2.1.3. Ugljikove nanocjevčice

Ugljikove nanocjevčice (CNTs) su od velikog interesa zbog svojih visokih omjera površine i volumena i svojstva koje se mijenjaju s obzirom na veličinu nanocjevčica. Otkriće ugljikovih nanocjevčica s različitim zanimljivim svojstvima, stimuliralo je potragu za nanostrukturama drugih tvari i kemijskih spojeva. Nekoliko nedavnih istraživanja su pokazala da titanijeve nanocijevi imaju poboljšana svojstva u odnosu na bilo koji drugi oblik titana za primjenu u fotokatalizi, sensorima, fotoelektrolizi, i fotonaponskim sustavima.



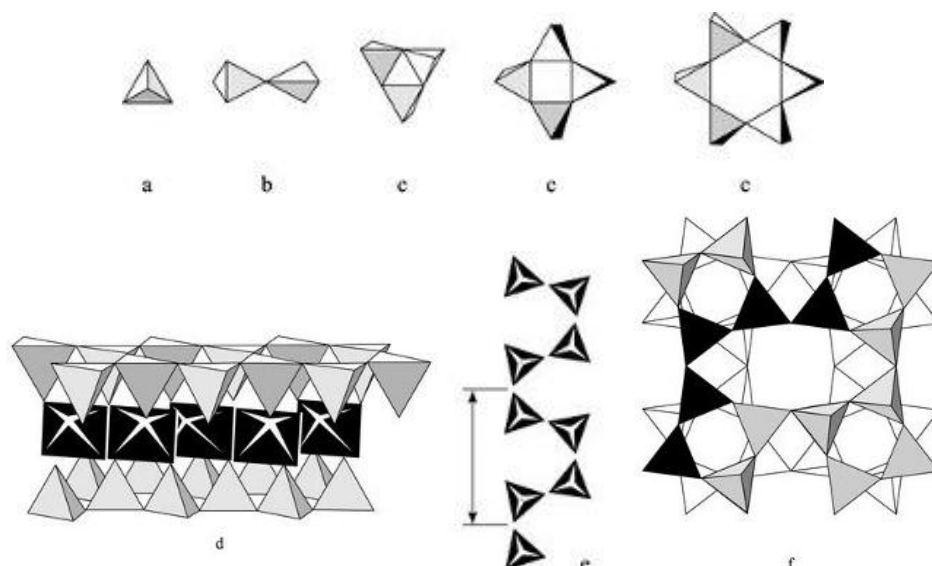
**Slika 2.1.1.** Idealizirana morfologija nanostrukture titana:

- a) pločaste nanocijevčice (nanoplahte), b) sferične nanocijevčice,
- c) vlakna pravokutnog presjeka, d) višezidne cilindrične nanocijevi,
- e) cilindrične nanocijevčice.

Titanijeve nanocjevčice, su proizvedene različitim metodama, uključujući taloženje uz predložak nanoporozne glinice, sol-gel postupak pomoću organo-gelatora kao predložak, nuklerirani rast i hidrotermalnim procesima. Međutim, od ovih postupaka dobivanja nanocijevi, struktura koja pokazuje daleko najbolja svojstva su vrlo uređene nanocijevi dobivene anodnom oksidacijom titana u fluoridnoj otopini, gdje se dimenzije mogu precizno kontrolirati. Dobivaju se jedinstvene titanove nanocijevi različitih veličina pora (22-110 nm), duljine (200-6000 nm) i debljine zida (7-34 nm). Veličina se lako kontrolira kroz kontroliranje elektrokemijskih uvjeta[7]. Nanocjevčice se međusobno razlikuju prema promjeru i kutu kiralnosti. Mogu biti, slika 2.1.1. pločaste ili tzv. nanoplahte, sferične, vlaknaste, višezidne cilindrične i cilindrične. Nanocijevčice su uvijek višeslojne, a broj slojeva može varirati između 2-10. Titanijeve nanocijevi su obično pločaste. Postoje dvije vrste pločastih nanocijevi: jednoslojne pločaste i višeslojne pločaste nanocijevi. Njihove tipične dimenzije su: debljina 10nm, širina i visina 4100nm. [8]

#### 2.1.4. Silikati

Silikati su najveći razred minerala (većina stijena na Zemlji građena je od silikata), koje čine većinom silicij i kisik, s dodacima iona poput aluminija, magnezija, željeza i kalcija. Neki važni minerali iz ove grupe, a koji čine stijene jesu feldspati, kvarc, amfiboli, granati i tinjci. Silikati imaju veliku tehničku i gospodarsku važnost. Silikati su soli i esteri ortosilicijske kiseline ( $H_4SiO_4$ ). Osnovni je građevni element svih silikata  $[SiO_4]^-$  tetraedar, strukturna jedinica koju čini tetraedar od kisikovih atoma, u središtu kojega se nalazi atom silicija. Silikati se mogu javljati kao izolirani tetraedri otočnih silikata, grupni silikati, prstenasti silikati, trostruki slojevi slojevitog silikata, četveročlani jednolančani silikati te kao prostorni silikati (slika 2.1.4.).

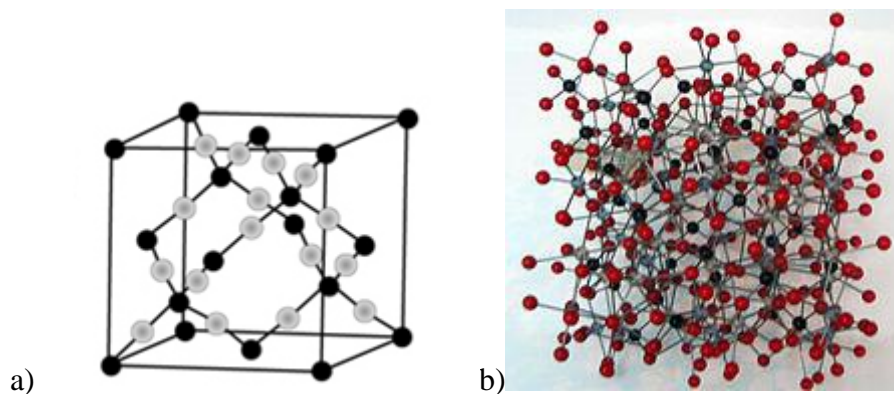


**Slika 2.1.2.** Silikati – a) izolirani tetraedar otočnih silikata; b) grupni silikat; c) prstenasti silikati; d) trostruki sloj slojevitoga silikata; e) četveročlani jednolančani silikat; f) prostorni

Tetraedri se preko zajedničkoga kisikova atoma mogu međusobno povezivati na različite načine, pri čemu stvaraju spojeve iznimne strukturne i kemijske raznovrsnosti. Prema načinu povezivanja  $[SiO_4]^-$  tetraedara silikati se dijele u šest skupina: otočni ili nezosilikati, s izoliranim, nepovezanim tetraedrima (npr. olivin, granati, cirkon, andaluzit, disten, mulit); grupni ili sorosilikati, nastali linearnim povezivanjem konačnoga broja tetraedara preko zajedničkoga kisikova atoma (npr. tortveilit, akermanit); prstenasti ili ciklosilikati, s

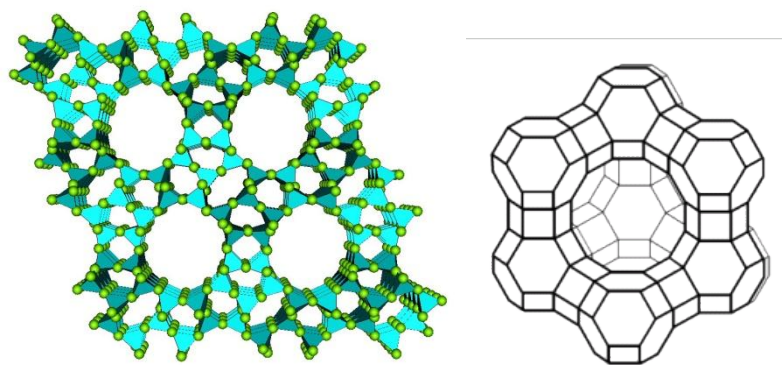
tetraedrima povezanimi u jednostruke ili dvostruke prstene (npr. beril, turmalin); lančani ili inosilikati, nastali povezivanjem tetraedara preko kisikovih atoma u beskonačne lance koji se protežu duž cijeloga kristala i u kojima tetraedri dijele dva kisikova atoma sa susjednim tetraedrima, a lanci mogu biti jednostruki ili višestruki (npr. pirokseni, rodonit, volastonit); slojeviti ili filosilikati, kojima su tetraedri u ravnini povezani u sloj i koji sa susjednim tetraedrima dijele tri kisikova atoma (npr. milovka, pirofilit, tinjci, vermikulit, gline); prostorni ili tektosilikati, kojima su tetraedri međusobno trodimenzijski povezani preko sva četiri kisikova atoma (npr. glinenci, nefelin, zeoliti)[9].

Silikati se u kemijskoj industriji koriste kao mikro i nanopunila, katalizatori te nosači katalizatora. Najčešće se koriste: kvarc (koji je polimorfna modifikacija silicijeva dioksida ( $\text{SiO}_2$ ), koristi se kao kvarcni pijesak i kvarcno staklo, jedan od oblika kvarca prikazan je na slici 2.1.2.); tinjac (grupa silikatnih minerala različitog sastava (*biotit*,  $\text{K}(\text{Fe},\text{Mg})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$ , *muskovit*,  $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$ ); granati (grupa nezosilikata s općenitom formulom  $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$  poput almandina:  $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , piropa:  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , spessartina:  $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , prikaz modela granata na slici 2.1.3).



**Slika 2.1.3.** a) Struktura visoko zagrijanog kvarca, b) Molekularni model granata

Zeoliti su također vrsta silikata, to su čestice dobro definirane mikroporozne kristalne strukture, slika 2.1.4. U rešetci se nalaze atomi silicija, aluminijska i kisika, a u šupljine su ugrađeni kationi, voda ili neke druge molekule. Koriste se kao ionski izmjenjivači, adsorbensi, katalizatori te za separaciju plinova. Adsorbiraju točno određene molekule, koje svojom strukturom popunjavaju šupljine to jest imaju selektivno djelovanje. Posebno oblikovani zeoliti na nanometarskoj razini mogu poboljšati učinkovitost kemijske reakcije koje se odvijaju u porama zeolita[10].



**Slika 2.1.4.** Kristalna struktura zeolita

### 2.1.5. Leteći pepeo

Leteći pepeo je nusprodukt spaljivanja ugljene prašine u energetskim postrojenjima. Tijekom izgaranja, mineralne nečistoće u ugljenu (glina, feldspat, kvarc i škriljevca) su u suspenziji i plutaju iz komore za izgaranje s ispušnim plinovima. Kako se kondenzirani materijal diže, hladi se i skrućuje u sferne staklaste čestice koje se nazivaju leteći pepeo. Pepeo se prikuplja iz ispušnih plinova iz elektrostatskih taložnika ili iz filtera. Fini prah nalikuje na portland cement, ali je kemijski drugačiji[11]. Leteći pepeo je otpadni materijal kojeg je potrebno zbrinuti i to ne samo ako ne sadrži povećanu radioaktivnost. Zbrinjavanje ovog materijala se provodi dodavanjem istog u različite cementne kompozite, te iskorištavanjem u kemijskoj industriji. Uloga letećeg pepela u kompozitnim materijalima je dvojaka i to kemijska jer može sudjelovati u odvijanju reakcija i fizikalna, što je češće, gdje djeluje kao nukleacijsko mjesto, ali i kao punilo[12].

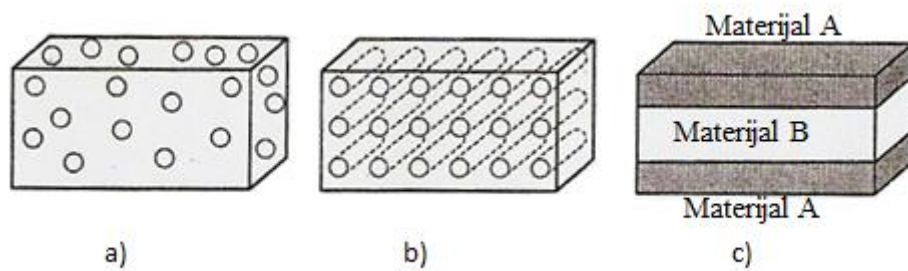
Vrste minerala prisutne u ugljenu, kao i popratne stijene koje se nalaze u njemu odlučujući su faktor koji određuje kemijski sastav kao i kemijski sastav mineralne faze koja je opet sastavni dio letećeg pepela. Najčešći minerali koji se javljaju u ugljenu su gline, minerali, željezovi sulfidi i karbonati. Ove vrste minerala čine i do 95% svih minerala prisutnih u ugljenu. Ostali minerali koji se općenito mogu naći u ugljenu su kvarc i različiti željezovi oksidi i hidroksidi.

### 2.1.6. Polimerni nanokompoziti

Pojam "nanokompoziti" pojavio se 1994., a definirali su ga Lan i Pinnavaia[5]. Polimerni nanokompozitni materijali nastaju dispergiranjem nanočestica u polimernoj matrici te između različitih faza koje tvore tu strukturu postoji nanoudaljenost. Predstavljaju alternativu klasičnim kompozitima koji su više fazni materijali s jasno izraženim granicama faza. Dva ili više materijala različitih kemijskih sastava (metali, keramike, polimeri) i/ili oblika (zrna, vlakna, lamele) formiraju jedinstvenu strukturu s jasno izraženim granicama. Kombiniranjem se postižu kombinacije svojstava (čvrstoća, gustoća, krutost, tvrdoća, toplinska i električna vodljivost). Svojstva kompozita su ovisna o svojstvima samih komponenata, njihovim kemijskim i konstitucijskim sastavima. Tipična nanopunila (ojačala) su slojevita punila (s nanometarskom debljinom slojeva i pločastom strukturom), vlaknasta ojačala i nanočestice. Kao i polimerni kompoziti, polimerni nanokompoziti moraju ispunjavati preduvjet homogene i termički stabilne disperzije punila u polimernoj matrici kako bi imali dobra svojstva. Potrebno je razdvojiti čestice punila, koje se drže zajedno jakim međumolekulskim silama te je potrebno osigurati dovoljno jaka međudjelovanja na graničnoj površini polimer/punilo. Da bi došlo do stvaranja nanokompozita postoje i dodatne zapreke koje treba savladati. Njihova nova svojstva proizlaze iz promjene prirode polimera u blizini punila, a zahvaljujući disperziji punila na nanorazini pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili klasičnim kompozitom. Polimerni nanokompoziti zbog svojih svojstava imaju velik tržišni potencijal[13].

Potražnja za trajno poboljšanje u svojstvima termoplastičnog polimera i termoreaktivnih materijala dovela su do pojave novih tehnologija. Danas je još uvijek razvoj polimernih nanokompozita jedan od najaktivnijih područja razvoja nanomaterijala. Svojstva postignuta nanočesticama su različita i usredotočuje se posebno na jačanje električne vodljivosti i barijernih svojstva temperature, plinova i tekućina, kao i mogućeg poboljšanja podnašanja visokih temperatura, odnosno požara[5].

Osnovni oblici kompozita su kompoziti s česticama, kompoziti s vlaknima te slojeviti kompoziti, prikazani na slici 2.1.5.



**Slika 2.1.5.** Osnovni tipovi kompozita: a) kompoziti s česticama, b) kompoziti s vlaknima, c) slojeviti kompoziti

## 2.2. FOTOKATALIZA

Fotokataliza je proces u kojem se reakcije iniciraju svjetlom u prisutstvu tvari koje se nazivaju fotokatalizatori. Fotokatalizatori su tvari koje apsorbirajući svjetlost postaju aktivne i iniciraju i/ili ubrzavaju reakcije u nekom procesu. Dakle, u ovom procesu svjetlost služi kao izvor energije koji aktivira katalizator. Jedni od najvažniji fotokatalizatora su poluvodiči. Kada svjetlost odgovarajuće energije (valne duljine) dođe u interakciju s katalizatorom, ona izaziva prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Fotokatalizatori se u fotokatalitičkim reakcijama koriste u obliku disperzije ili tankog filma tvorenih od veoma sitnih čestica (nanometarskih ili mikrometarskih veličina).

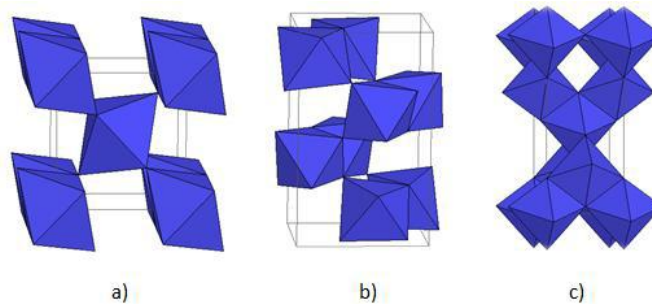
U fotokatalizi svjetlo i katalizator su neophodni za poboljšanje termodinamički preferiranih, ali kinetički sporih fotofizičkih i fotokemijskih transformacija. Fotokatalizator je materijal koji djeluje kao katalizator kad je izložen svjetlu. Uzrokuje oksidativnu razgradnju tvari na površini pa može razgraditi organske tvari i/ili mirise koji se nalaze na površini. Međutim, kako fotokatalizator djeluje samo na površini, ne može razgraditi tvari koje nisu u blizini površine. Djelovanje fotokatalizatora općenito je proporcionalno količini svjetla (UV) i području koje prima svjetlo. Heterogeni fotokatalitički procesi koji koriste nanometarske poluvodičke fotokatalizatore postali su važna tehnologija koja vodi prema potpunoj demineralizaciji brojnih organskih onečišćenja s krajnjim rezultatom formiranja ekološki prihvatljivih produkata. U usporedbi s konvencionalnim oksidacijskim procesima za rješavanje rastućih problema ekološkog onečišćenja, oksidni poluvodički fotokatalizator ima nekoliko očitih prednosti poput potpune mineralizacije onečišćenja, upotrebe UV ili sunčevog svjetla, nema dodatnih kemikalija, moguć je rad na sobnoj temperaturi i ekonomičan je.

### 2.2.1. Titanijev dioksid

Fotokatalitička aktivnost titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) otkrivena je krajem 1970tih i od tad se intenzivno istražuje njegova primjena u raznim fotokatalitičkim procesima.  $\text{TiO}_2$  se javlja u tri različite kristalne modifikacije; rutil, anatas i brukit. Termodinamički je najstabilnija modifikacija rutila (za oko  $1,2\text{--}2,8 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabilniji nego anatas). Na temperaturama od  $700\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  odvija se transformacija rutila u anatas, ovisno o veličini kristala i sadržaju nečistoća. Anatas je stabilniji na nižim temperaturama (javlja se u obliku piramidalne



tetragonske kristalne strukture prikazanoj na slici 2.2.1.) te ima zabranjenu zonu od 3,23 eV, što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom dijelu spektra ( $\lambda = 380$  nm). Rutil (igličast po obliku, također se javlja u tetragonskoj kristalnoj strukturi), ima zabranjenu zonu od 3,02 eV ( $\lambda = 400$  nm). Brukit kristalizira u romboedarskoj strukturi, no on ne posjeduje fotokatalitičku djelotvornost. Rutil je dominantan kada je u pitanju sinteza pri visokim temperaturama, uključujući pojedinačne kristale. Smanjenje gustoće anatasa u usporedbi s rutilom ( $3,89 \text{ gcm}^{-3}$  prema  $4,26 \text{ gcm}^{-3}$ ) dovodi do značajnih razlika u mnogim fizičkim osobinama[14]. Anatas ima prednost kada je u pitanju kemijska stabilnost, dostupnost i aktivnost kao fotokatalizatora koji prisustvuje u procesima oksidacije iako i rutil ima određene prednosti u odnosu na anatas, koji pri valnim duljinama iznad 385nm pokazuje velik pad aktivnosti zbog deaktivacije.



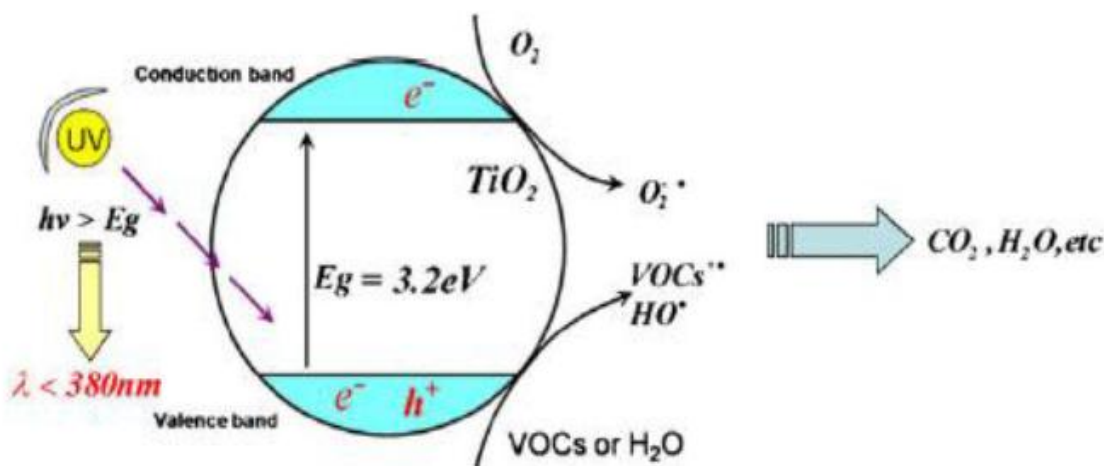
**Slika 2.2.1.** Kristalne modifikacije TiO<sub>2</sub>: a) rutil, b) brukit, c) anatas

Zbog svoje učinkovitosti, niske cijene, netoksičnosti, stabilnosti i dostupnosti, titanijev dioksid ili titanijev (IV) oksid odličan je fotokatalizator. Titanijev (IV) oksid se upotrebljava za fotokatalitičko razlaganje organskih materijala u vodi preko radikalski inicirane lančane reakcije. Uglavnom se koristi u obliku praha koji je raspršen u onečišćenom vodenom mediju koji se dalje tretira zračenjem.

Titanijev (IV) oksid pokazuje stabilnu i neprekidnu fotokatalitičku aktivnost, adekvatan koeficijent apsorpcije, veliku efikasnost, kompatibilnost sa različitim supstratima u reakcijama fotokatalizatora i supstrata, malu vjerojatnost rekombinacije nosioca fotokatalitičke aktivnosti[14].

### 2.2.2. Fotokatalitička aktivnost TiO<sub>2</sub>

Kod fotokatalitičkog procesa prvo dolazi do aktivacije TiO<sub>2</sub> apsorpcijom svjetla koje mora imati energiju jednaku ili veću od energije zabranjene zone za TiO<sub>2</sub> (cca 3,2 eV za anatas). To znači da apsorbira svjetlo valnih duljina ispod 390 nm, što podrazumijeva UV zračenje koje je dio spektra sunčeva svjetla, kako bi došlo do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Pritom u valentnoj vrpici zaostaje pozitivno nabijena šupljina, a u vodljivoj vrpici je negativni naboj zbog viška elektrona i tako se stvara par elektron - šupljina koja daje poluvodička svojstva TiO<sub>2</sub> i sposobnost oksidacije organskih tvari. Naime, većina nastalih parova elektron-šupljina se ili rekombinira u masi otopine ili difundira na površinu TiO<sub>2</sub> gdje dolazi do rekombinacije i oslobađanja topline prema izrazu [15]



Slika 2.2.2. Razgradnja organske tvari u vodi s TiO<sub>2</sub> pod utjecajem UV zračenja[16]

Elektron putuje do površine TiO<sub>2</sub> gdje reagira s adsorbiranim kisikom i nastaju superoksidni ioni (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) koji se dalje raspadaju na hidroksilne ione i radikale. Do površine migriraju i šupljine koje oksidiraju vodu ili površinske hidroksidne ione. Hidroksilni radikali zatim reagiraju s adsorbiranim kisikom te s nečistoćama, odnosno organskim molekulama koje se razgrađuju na ugljikov dioksid i vodu. Mehanizam fotokatalitičkog djelovanja titanijevog dioksida dan je u sljedećim jednadžbama[13,16,26,27].

Formiranje slobodnih elektrona i šupljina:



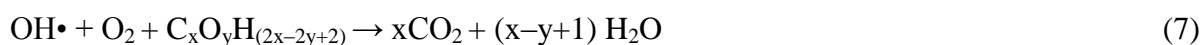
Uklanjanje elektrona iz vodljive vrpce :



Reakcije šupljina:



Oksidacija organskih molekula:



Neproduktivne radikalske reakcije:



Kako UV zračenje predstavlja samo oko 10% sunčeva zračenja bilo bi od iznimnog značenja postići aktivaciju  $\text{TiO}_2$  katalizatora da koristi veći dio sunčeva spektra.

## 2.3. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA

Karakterizacijom materijala dolazimo do informacija o strukturi i svojstvima istraživanog materijala. Najprije dolazimo do informacija o kemijskom sastavu, o strukturi, a zatim iz nje možemo predvidjeti svojstva materijala. Karakterizirati materijal možemo instrumentalnim tehnikama poput spektrometrije (NMR, FTIR, XRD, UV/VIS), toplinskim tehnikama (DSC, TG),elektronskim mikroskopom (SEM, TEM) i dr.

### 2.3.1. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza je vrlo značajna fizikalna metoda određivanja krutih tvari. Omogućuje kvalitativno i kvantitativno analiziranje, ali njena najveća primjena je u određivanju strukture kristala. Otkriće difrakcije rendgenskih zraka, za koje je Max Laue dobio Nobelovu nagradu, pokazalo je da kristal predstavlja periodičnu trodimenzionalnu difrakcijsku rešetku, tj. potvrdilo je ranije pretpostavke o pravilnoj unutrašnjoj građi kristala, kao i činjenicu da su rendgenske zrake elektromagnetski valovi kojima je valna duljina reda veličine periodičnosti u kristalu. Rendgensko zračenje je transverzalno elektromagnetsko zračenje visokih frekvencija i energija, valna duljina rendgenskog zračenja je mala  $10^{-9} - 10^{-11}$  m, što odgovara veličini razmaka među atomima u kristalu. Kristali se ponašaju kao optička rešetka rendgenskom zračenju. Ako zrake vidljive svjetlosti padnu na optičku rešetku dolazi do rasipanja ili difrakcije svjetlosti i tada dolazi do toga da se amplituda upadnog vala interferencijom pojača ili smanji, ovisno o tome dolazi li do preklapanja vrha vala s vrhom ili dolom drugog vala. Kad je fazni pomak jednak polovici valne duljine, dolazi do potpunog poništenja preklapanjem dva vala. Difrakcija rendgenskog zračenja zapravo je posljedica međudjelovanja rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma. Upadno rendgensko zračenje prolaskom kroz tvar izvrgnuto je različitim interakcijama s atomima i s elektronima te tvari. Dio energije se apsorbira, dio se transformira, dio se pretvori u toplinu, a dio izazove fluorescentne bljeskove vidljivog svjetla. Zbog djelovanja na tvar rendgenske zrake su, također, u stanju izbaciti elektrone iz omotača ili će čak elektron biti emitiran iz tvari[17].

Rendgenska zraka predaje dio svoje energije elektronskom omotaču, a atom zatim zrači rendgensko zračenje iste valne duljine (koherentno zračenje) u svim smjerovima. Pri tom dolazi do interferencije kao kod vidljive svjetlosti. Intenzitet raspršenog rendgenskog

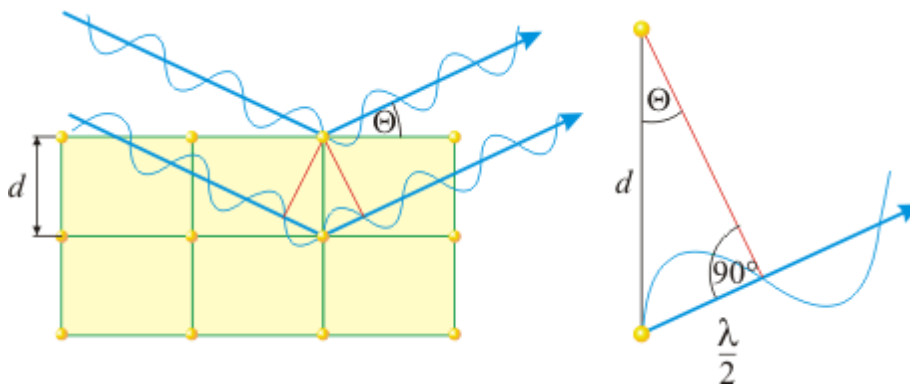
zračenja opada s kutom odklona od primarnog snopa, a amplituda mu je proporcionalna broju elektrona u elektronskom omotaču, tj. atomskom broju.

Rendgenska difrakcijska analiza zasniva se na Braggovoj interpretaciji pojave maksimuma na difraktogramu. Rendgensko zračenje reflektira se od tzv. ekvidistantnih ploha u kristalu, koje su iste energetske razine te koje su međusobno jednako udaljene. Interferencija tako reflektiranih zraka shematski je prikazana na slici 2.3.1. Da bi se došlo do podataka uz pomoć rendgenske analize, koristi se Braggova jednažba:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

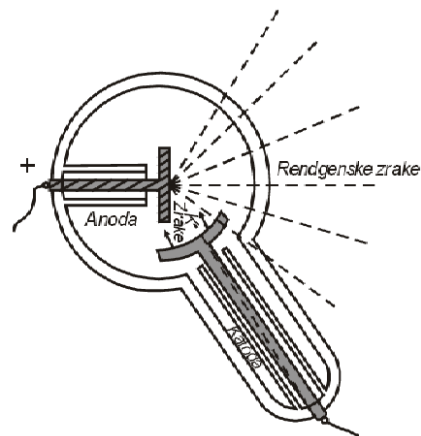
gdje je:  $n$  – cijeli broj,  $\lambda$  – valna duljina,  $d$  – razmak između ravnina atoma,  $\theta$  – Braggov kut.

Mjerenjem difrakcijskog kuta,  $\theta$ , kod kojeg se javlja difrakcijski maksimum i poznavajući valnu duljinu rendgenskog zračenja,  $\lambda$ , može odrediti međuplošni razmak ekvidistantnih ploha,  $d$ . Braggov kut je kut između upadnih rendgenskih zraka i kristalnih ravnina.



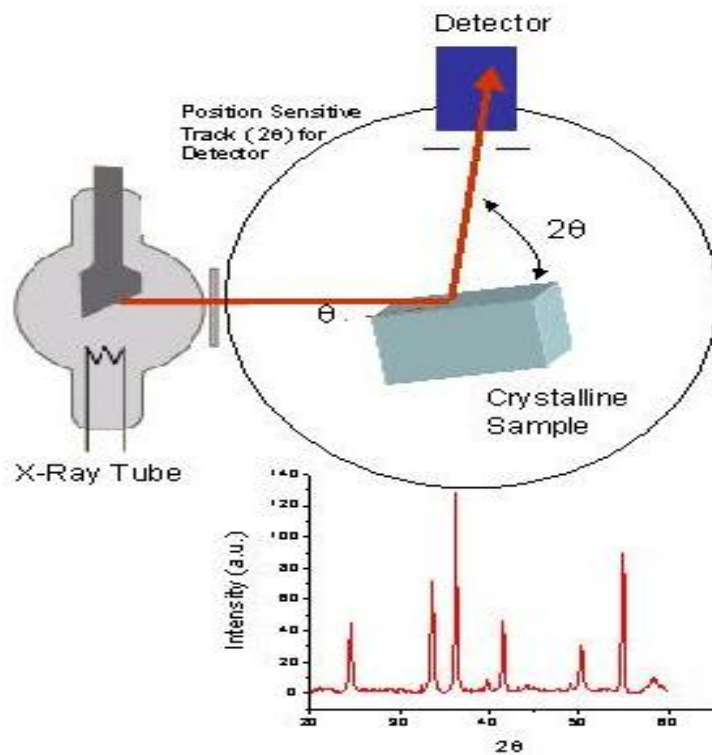
**Slika 2.3.1.** Prikaz difrakcije zraka odnosno Braggovog kuta

Ova metoda se svrstava u nerazorne tehnike. Omogućava određivanje parametara kristalne rešetke iz kojih dobivamo informacije o kristalnoj strukturi te također putem ove metode dolazi se i do kemijske strukture kristalnih i polukristalnih tvari.



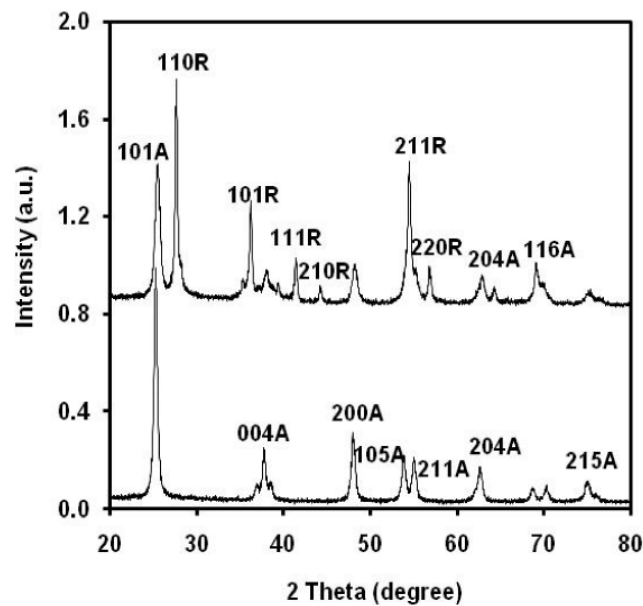
Slika 2.3.2. Rendgenska cijev

Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi prikazanoj na slici 2.3.2. gdje se elektroni s katode ubrzavaju velikom razlikom potencijala (20-60 kV) i udaraju u anodu ili protukatodu. Tokom udara u anodu energija elektrona prelazi u toplinu pa je stoga anodu potrebno stalno hladiti vodom. Brzi elektroni izbijaju elektrone iz atoma anode, koji kada se vrate u ravnotežno stanje oslobađaju višak energije u obliku rendgenskog zračenja[17]. Električni signal se pojačava i šalje na računalo.



Slika 2.3.3. Shema principa rada rendgenskog difraktometra

Kao rezultat XRD analize bilježi se difraktogram, a primjer difraktograma za titanijev dioksid dan je na slici 2.3.4. Difraktogram je grafički prikaz ovisnosti intenziteta zračenja o difrakcijskom kutu, dvije različite tvari ne mogu imati isti difraktogram. Položaji difrakcijskih maksimuma ovise o geometriji kristalne ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj.



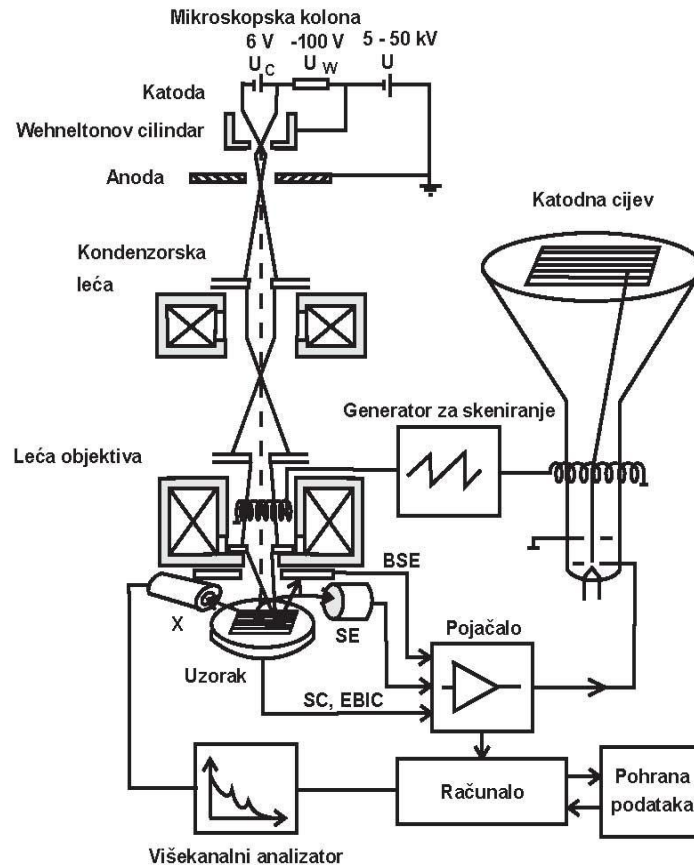
**Slika 2.3.4.** Difraktogrami titanijeva dioksida, dvaju kristalnih struktura, anatas i rutil

### 2.3.2. SEM mikroskopija

Današnji elektronski mikroskopi postižu moć razlučivanja od 0,1 nm (nm - nanometar;  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) i povećanje od čak 1.000.000 puta. Razlikujemo dva osnovna tipa elektronskih mikroskopa - transmisijski elektronski mikroskop (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (SEM). Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. SEM ima izrazitu prednost nad ostalim mikroskopima u području nekoliko osnovnih mjerenja i metoda. Jedna od najuvjerljivijih definitivno je rezolucija – sposobnost da se "vide" veoma mali objekti. Zatim, dubina polja – sposobnost da objekti različite "visine" na uzorkovanoj površini ostanu u fokusu, te mikroanaliza – sposobnost da se analizira sastav uzorka. Svi SEM uređaji sastoje se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona; komore za uzorke, gdje snop elektrona

"pada" na uzorak; detektore koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa; sustava za gledanje koji pretvara signale u vidljivu sliku. Komora elektronskog topa u kojoj se stvara snop elektrona nalazi se navrh kolone. U njoj elektrostatsko polje usmjerava elektrone koji se emitiraju iz vrlo malog dijela površine elektrode, kroz mali otvor na Wehnelt-ovom cilindru. Nakon toga elektronski top ubrzava elektrone niz kolonu prema uzorku s energijama koje se kreću u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća volti. Elektroni se emitiraju iz elektronskog topa kao divergentna zraka. Skup magnetskih leća i otvora unutar kolone rekonvergiraju i fokusiraju snop u umanjenju sliku sjecišta zraka. Blizu samog dna kolone nalazi se set skenirajućih elektromagneta koji na specifičan način reflektiraju zraku prema zadnjoj leći, koja fokusira snop u što manju točku na površini uzorka. Snop elektrona izlazi iz kolone u komoru s uzorcima. U komori se nalazi ploča (stage) koja omogućuje manipulaciju s uzorkom, vrata, odnosno ladica, koja je ujedno i hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzorka, ulazni konektori za umetanje raznih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako predaju energiju, koja se emitira iz uzorka na nekoliko načina. Svako emitiranje znači potencijalni signal za detektore, koji iz njih mogu kreirati odgovarajuću sliku. Različito od svjetlosti u optičkom mikroskopu, elektroni u SEM uređaju nikad ne formiraju stvarnu sliku uzorka. Umjesto toga, SEM konstruira virtualnu sliku iz signala koji su emitirani iz uzorka. Uređaj radi na način da elektronskim snopom skenira liniju po liniju preko kvadratnog predloška na površini uzorka. Oblik predloška skeniranja definira površinu koja će biti prikazana na slici. U svakom trenutku procesa snop elektrona osvjetljava samo jednu točku na predlošku. Kako se snop elektrona pomiče od točke do točke, signali koji se stvaraju variraju snagom, reflektirajući na taj način različitosti u uzorku. Izlazni signal je stoga periodički tok podataka. Moderni uređaji imaju mogućnost digitalne obrade, odnosno pretvaranje analognih signala iz detektora u skup numeričkih vrijednosti, s kojima se naknadno može manipulirati na željeni način.



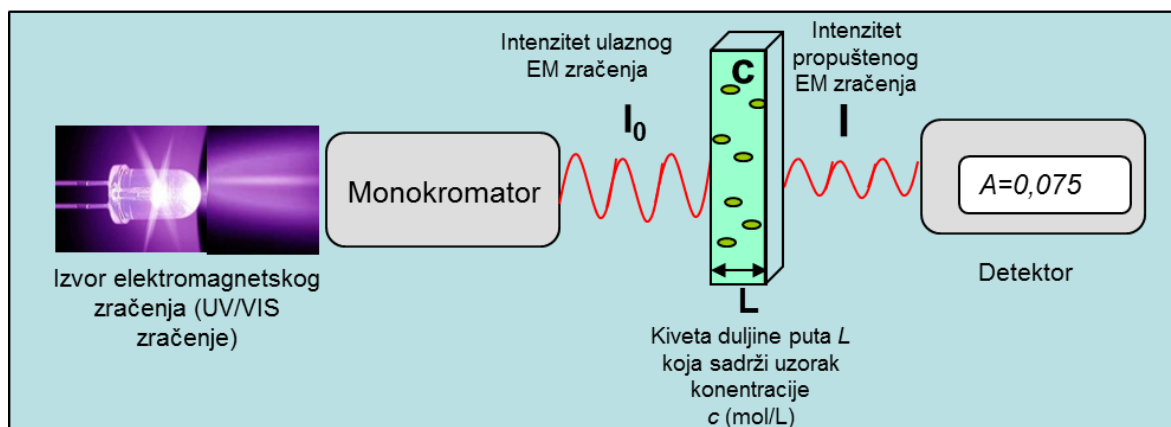


**Slika 2.3.5.** Princip rada SEM-a (BSE - unazad raspršeni elektroni, SE - sekundarni elektroni, SC – struja uzorka, EBIC - struja Inducirana primarnim snopom, X - rendgensko zračenje)

Uobičajeno svi SEM uređaji koriste jednostavan prikaz slike temeljen na katodnoj cijevi (CathodeRay Tube - CRT). CRT se sastoji od vakuumske cijevi koja na jednom kraju posjeduje fosforni premaz koji pobuđen elektronima emitira svjetlost, a na drugom kraju izvor elektrona i skup deflektirajućih elektromagneta. Slično kao u SEM uređaju, formira se snop elektrona i ubrzava se prema fosforu. Skup elektromagneta skeniraju snop prema rasterskom predlošku, a fosforni premaz, pobuđen elektronima pretvara energiju elektrona u vidljivu svjetlost. Intenzitet svjetla ovisi o intenzitetu snopa elektrona u katodnoj cijevi. Usklađivanjem CRT skeniranja i SEM skeniranja te moduliranjem CRT elektronskog snopa sa signalom slike, sustav prikazuje točku na CRT, prikazujući sliku skenirane točke na površini uzorka[18].

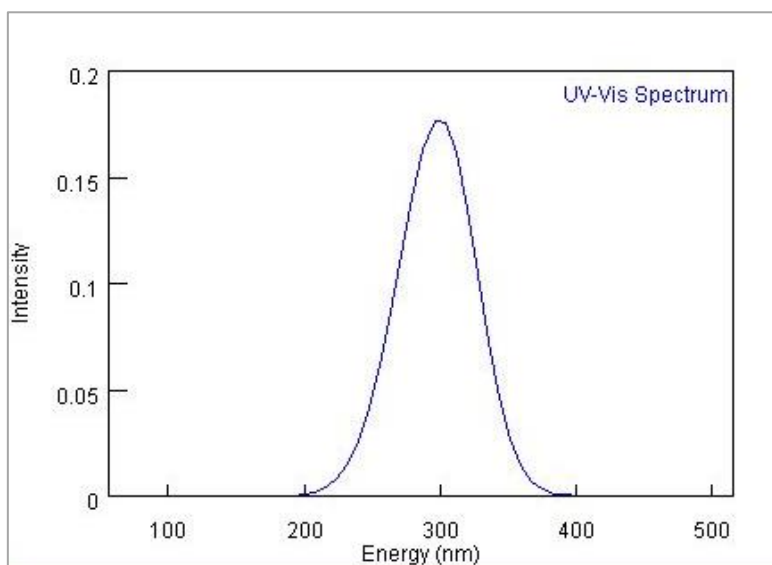
### 2.3.3. UV/VIS spektrofotometrija

Apsorpcija elektromagnetskog zračenja ultraljubičastog (UV) i vidljivog područja (VIS) (200-700 nm) uzrokuje u molekuli prijelaz elektrona u više energijsko stanje. U ove prijelaze gotovo su uvijek uključeni  $\pi$  elektroni konjugiranih dvostrukih veza. Budući da te apsorpcije karakteriziraju same atome i nisu specifične za molekularnu strukturu, korelacija UV i VIS apsorpcijskih spektara i molekularne strukture nije dovoljno pouzdana i mora se kombinirati s IR spektrima te često i ostalim spektroskopskim metodama. Instrument se zove UV/VIS spektrofotometar, on mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor svjetlosti, držač uzorka, monokromator i detektor. Spektrofotometri mogu imati jedan ili dva snopa svjetlosti. Kod instrumenata s jednim snopom intenzitet upadnog svjetla mjeri se nakon što se uzorak izvadi iz držača. Kod instrumenta s dva snopa upadni snop se dijeli na dva prije prolaska kroz uzorak. Jedan služi kao referentni snop, a drugi prolazi kroz uzorak. Najčešće se mjere tekući uzorci, iako se mogu mjeriti i kruti te plinoviti. Uzorak je smješten u prozirnoj posudi (kiveti) koja je najčešće širine 1 cm i načinjena je od kvarca.



Slika 2.3.5. Shema principa rada UV/VIS spektrofotometra

Kao rezultat analize dobije se UV/VIS spektrogram koji ukazuje na područje fotoaktivnosti neke tvari/spoja. Svaki spoj, tj. svaka veza u spoju ima točno određenu energiju, odnosno valnu duljinu, koju će apsorbirati i na taj način moguće je karakterizirati tvari, ali i odrediti područje njihove aktivnosti. Dobar primjer fotokatalitičke aktivnosti je  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator, koji kad se ozrači svjetlom (elektromagnetskim zračenjem) u području valnih duljina od 200 do 380 nm dolazi do apsorpcije UV zračenja i on postaje katalitički aktivan.



**Slika 2.3.6.** UV/VIS spektrogram TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora[19]

Većina polimera ne pokazuju apsorpcijske vrpce u UV i VIS području. Ova metoda se može primijeniti za detekciju, identifikaciju i kvantitativnu analizu ostatnog monomera, dodataka polimeru, nečistoća, produkata pirolitičke razgradnje polimera ili nekih razgradnih struktura polimera, koje su najčešće konjugirani ili aromatski spojevi.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Materijali koji su korišteni prilikom pripreme uzoraka i izvođenja eksperimenata su:

Tetrabutiltitanat ( $C_{16}H_{36}O_4Ti$ ): Acrosorganics, New Jersey,

- molekularna masa: 340,35 g/mol
- sadrži min 99 %

Didecildimetilamonijev klorid ( $C_{22}H_{48}ClN$ ) (Bardac): Lonza Ltd

- molekulska masa: 362,08 g/mol
- gustoća: 0,87 g/cm<sup>3</sup>

Titanov dioksid P25 ( $TiO_2$ ): Degussa GmbH

- molekulska masa: 79,87 g/mol
- veličina čestica: 21 nm

Octena kiselina ( $CH_3COOH$ ): Kemika, Zagreb

- molekularna masa: 60,05 g/mol
- sadrži min 99,8 %
- $\rho = 1,05$  kg/L

Etanol ( $C_2H_5OH$ ) (99 %): GRAM-MOL d.o.o., Zagreb

- molekularna masa: 46,07 g/mol

Demineralizirana voda – pripremljena na Miliporu

Leteći pepeo (FB-0.6): PANalytical, Zagreb

- gustoća = 2,3 g/cm<sup>3</sup>
- specifična površina (BET) = 3,931 m<sup>2</sup>/g
- ukupni volumen pora: 6,312 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g

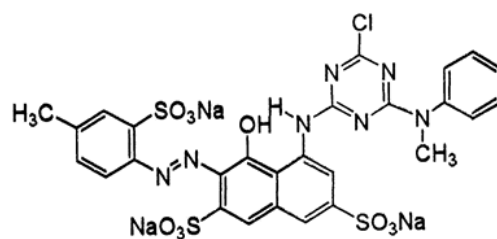
Kemijski sastav:

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| SiO <sub>2</sub>               | 42,20 % |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19,46 % |

|                                |                                  |
|--------------------------------|----------------------------------|
| CaO                            | 22,34 %                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,98 %                           |
| KOH                            | 6,85 %                           |
| MgO                            | 1,35 % (uz manji dio nečistoća ) |

C. I. Reactive Red 45(RR45), azo reaktivno organsko bojilo:Ciba-Geigy, Basel

- Molekulska formula: C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>10</sub>S<sub>3</sub>
- Molekulska masa: 802.10 g/mol
- $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$



Strukturna formula RR45

### 3.2. MODIFIKACIJA LETEĆEG PEPELA

Pripremi se 100 ml 3,5M otopine HCl koja se pomiješa s 10 g letećeg pepela (FA0), suspenzija se ostavi stajati u reaktoru 4 dana uz konstantno miješanje (300 okr/min) na 95 °C u uljnoj kupelji. Zatim se otopina dekantira, a nastali talog ispiri vodom do neutralnog pH=7, dobiveni talog se potom suši u sušioniku 12 sati na 120°C [20]. Ovako modificirani leteći pepeo označen je kao uzorak FA4, ukupni volumen pora:  $1,612 \cdot 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$  i specifična površina (BET)  $12,802 \text{m}^2/\text{g}$  [20].

### 3.3. SINTEZA $\text{TiO}_2$ FOTOKATALIZATORA

#### *Priprema otopine A*

20 ml tetrabutiltitanata se otopi u 20 ml apsolutnog etanola, a u pripremljenu otopinu pomoću lijevka za dokapavanje dodaje se 20 ml 3M octene kiseline, uz stalno miješanje na magnetskoj miješalici (250 okr/min) u trajanju od 15 min na sobnoj temperaturi.

Priprema uzorka čistog titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ), uzorak označen kao TiB.

#### *Priprema otopine A s letećim pepelom/ $\text{TiO}_2$*

20 ml tetrabutiltitanata se otopi u 20 ml apsolutnog etanola, u otopinu se polagano dodaje 0,94 g modificiranog letećeg pepela (FA4) uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici (250 okr/min). Potom se u pripremljenu suspenziju, pomoću lijevka za dokapavanje, dodaje 20 ml 3M octene kiseline te se još 15 minuta nastavi miješati na magnetskoj miješalici (250 okr/min) na sobnoj temperaturi.

Priprema uzorka titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) s udjelom od 20 mas % letećeg pepela (FA4) uzorak označen kao FA4/20-TiB. Postupak pripreve uzoraka; FA4/20-TiB-1, FA4/20-TiB-3, koji sadrže udio nanočestica je isti, osim letećeg pepela u suspenziju su dodane i  $\text{TiO}_2$  nanočestice.

#### *Priprema otopine B*

2,10 ml didecildimetilamonijevog klorida pomiješa se s 20 ml deionizirane vode i 60 ml apsolutnog etanola uz miješanje 15 min na magnetskoj miješalici (250 okr/min). Potom se otopina B dodaje kap po kap, pomoću lijevka za dokapavanje u otopinu A uz konstantno

miješanje. Zatim se otopina miješa još sat vremena i to tako da se 15 min miješa disperzerom pri brzini od 7500 okr/min, nakon pauze od 5 minuta postupak se ponavlja, još 2 puta. Tako pripremljena suspenzija prenese se u Erlenmayerovu tikvicu te se dobro začepi i drži u sušioniku 24 sata na 85 °C. Dobivena otopina se centrifugira i 3 puta ispiru destiliranom vodom i etanolom te se suši u sušioniku 8 sati na 85 °C. Uzorak se potom žari 3 sata na temperaturi od 400 °C.

**Tablica 3.1.** Sastav sintetiziranih uzorka TiO<sub>2</sub> s letećim pepelom (FA4) uz dodatak nanočestica TiO<sub>2</sub>

| Uzorci              | TiO <sub>2</sub> | FA4  | TiO <sub>2</sub> nanočestice |
|---------------------|------------------|------|------------------------------|
| mas %               |                  |      |                              |
| <b>TiB</b>          | 100              | -    | -                            |
| <b>FA4/16-TiB</b>   | 74               | 16   | -                            |
| <b>FA4/20-TiB</b>   | 80               | 20   | -                            |
| <b>FA4/20-TiB-1</b> | 79,2             | 19,8 | 1                            |
| <b>FA4/20-TiB-3</b> | 77,6             | 19,4 | 3                            |

### 3.4. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

Za sve uzorke sintetiziranog FA/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora provedena je validacija njihove fotokatalitičke aktivnosti. U tu svrhu bila je pripremljena onečišćena vodena modelna otopina, a kao onečišćenje koristilo se azo reaktivno organsko bojilo RR45. Koncentracija bojila bila je 30 mg/l, sintetizirani uzorci FA/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora dodani su u koncentraciji od 1 g/l.

#### *Adsorpcija*

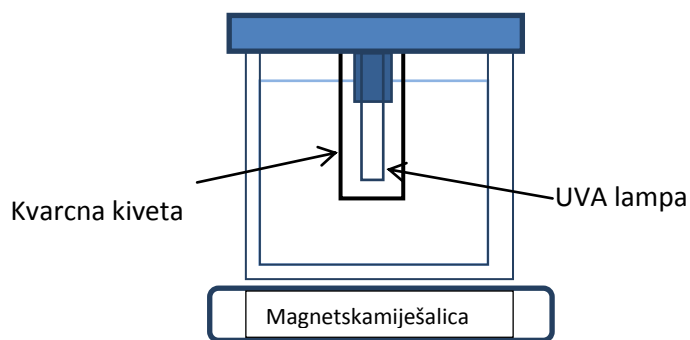
Adsorpcija azo bojila RR45 ispitana je tako da se 75 ml onečišćene vodene otopine doda u čašu od 100 ml, ostavi se stajati u mraku, time se utvrđuje moć adsorpcije bojila na površinu katalizatora. Proces je vođen 45 min, alikvoti uzoraka uzimani su nakon 15 min, 30 min i 45 min te podvrgnuti određivanju apsorbancije na UV/VIS spektrometru budući da se adsorpcija očituje promjenom koncentracije bojila u vodi (pad obojenja otopine).

Izračun obojenja određen je prema izrazu:

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

$A_t$  apsorbancija u vremenu  $t$ ,  $A_0$  početna apsorbancija (prije procesa adsorpcije).

**Fotokatalitička razgradnja** bojila provodi se nakon postupka adsorpcije. Potom se u istu modelnu otopinu u reaktoru (čaša od 100 mL) uroni kvarcna kiveta s UVA lampom. Izvor zračenja je živina UVA lampa, *Pen-Raylamp UVP-Ultra Violet Products, UK* (UVA, 400 nm–315 nm), koja se nalazi u kvarcnoj kiveti, udaljenost lampe od svih rubova reaktora bila je jednaka (2 cm). Za praćenje procesa fotokatalitičke razgradnje, svakih 15 minuta uzimani su alikvoti uzoraka otopine (2,5 ml), a ukupno trajanje reakcije razgradnje bilo je 90 minuta, tj. svakih 15 minuta određena je apsorbancija na UV/VIS spektrofotometru.



**Slika 3.4.1.** Shematski prikaz aparature za fotokatalizu



### 3.5. METODE KARAKTERIZACIJE

#### 3.5.1. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) primijenjena je za karakterizaciju strukture sintetiziranih  $\text{TiO}_2$ /leteći pepeo fotokatalizatora. Analiza je provedena na sobnoj temperaturi na rendgenskom difraktometru, Shimadzu LabX XRD-6000, ( $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5405 \text{ \AA}$ ). XRD spektri su snimljeni u  $2\Theta$  području od  $3$  do  $30^\circ$  uz rezoluciju od  $0,02^\circ$  i brzinu snimanja  $1^\circ/\text{min}$ .



Slika 3.5.1. Rendgenski difraktometar

#### 3.5.2. SEM analiza

Ispitivanje morfologije pripremljenih sintetiziranih  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora provedeno je pretražnim elektronskim mikroskopom *Tescan VEGA 3 SEM*, slika 3.5.2. Uzorci za snimanje nanášeni su na ljepljivu traku koja se nalazi na nosaču uzorka.



**Slika 3.5.2.** Pretražni elektronski mikroskop

### 3.5.3. UV/VIS spektrofotometrija

Azo reaktivno organsko bojilo RR45 koristilo se kao modelno onečišćenje vode te je njegova katalitička razgradnja sintetiziranim FA/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorima praćena UV/VIS spektrofotometrom, Perkin Elmer Lambda EZ 201. Kako RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži –N=N– grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom  $\lambda_{\text{max}}= 542 \text{ nm}$ , razgradnja bojila prati se promjenom koncentracije bojila u vodi promjenom apsorbancije.

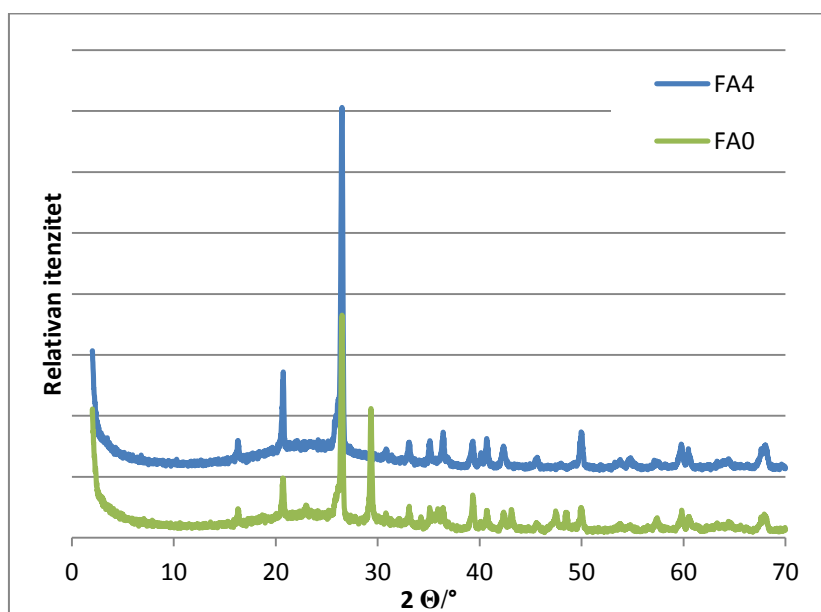


**Slika 3.5.3.** UV/VIS spektrofotometar

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. RENDGENSKA DIFRAKCIJSKA ANALIZA

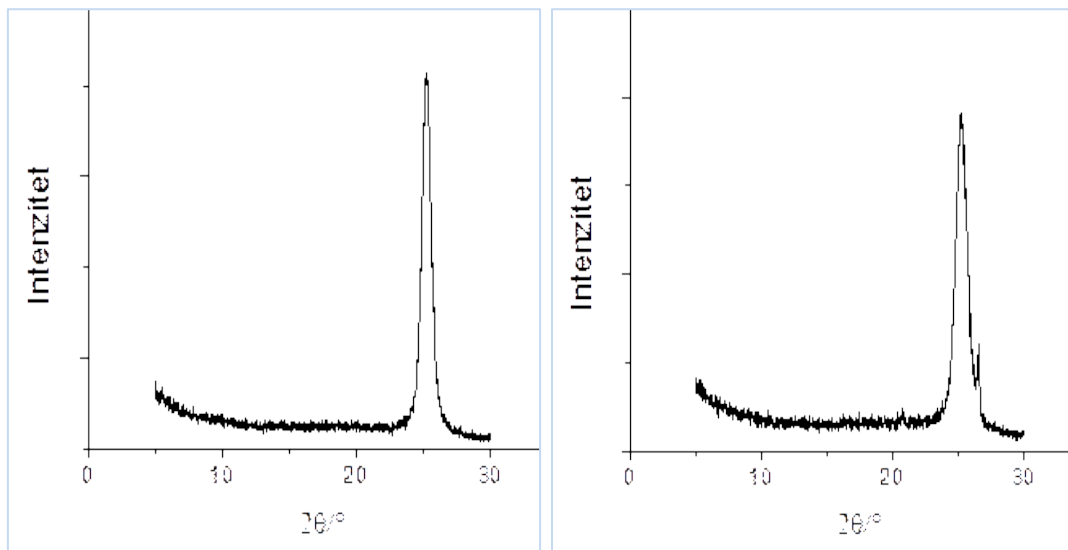
Struktura istraživanih uzorka, letećeg pepela (FA0) kao i struktura modificiranog letećeg pepela (FA4) okarakterizirana je rendgenskom difrakcijskom analizom. Difraktogrami ispitivanih uzoraka prikazani su na slikama 4.1.1.-4.1.4. Kako je leteći pepeo po svom kemijskom sastavu porozni silikat i poznato je da je kao takav pogodan nosač katalizatora, kao na primjer titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) to je provedena njegova modifikacija. Da bi mu se povećao kapacitet nosača katalizatora podvrgnut je postupku tretiranja klorovodičnom kiselinom kod povišene temperature te duljim termičkim tretiranjem. Na taj način moguće je značajno povećati njegovu specifičnu površinu, u ovom radu uzorku FA0 povećana je specifična površina s  $3,9 \text{ g/m}^2$  na  $12,8 \text{ g/m}^2$ . Rendgenskom analizom željelo se utvrditi da li leteći pepeo mijenja svoju strukturu nakon modifikacije.



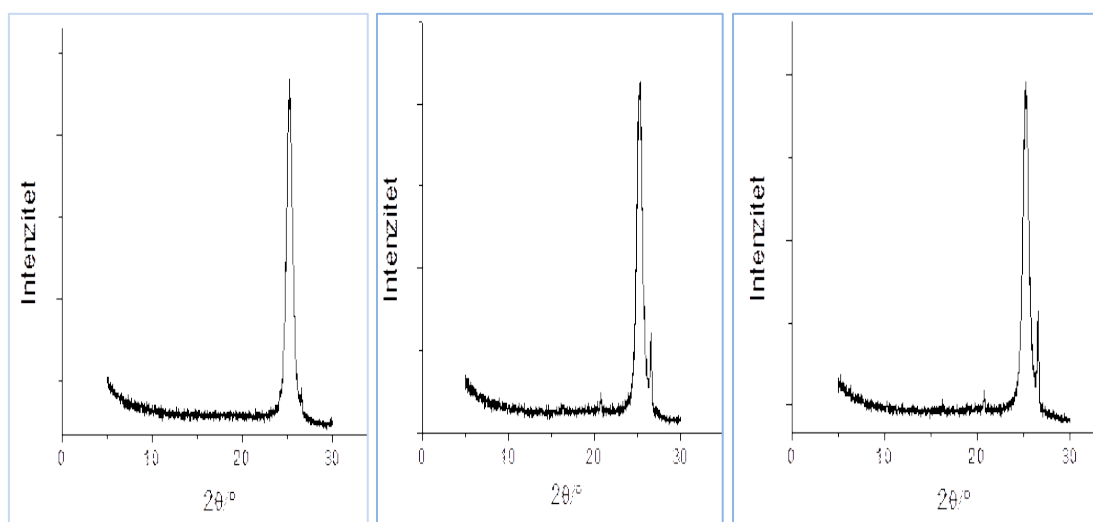
**Slika 4.1.1.** Difraktogrami uzoraka nemodificiranog letećeg pepela (FA0) i modificiranog (FA4)

Na slici 4.1.1. na difrakcijskim slikama oba uzorka vidljiva je prisutnost difrakcijskih linija karakterističnih za kvarc ( $\text{SiO}_2$ ) (ICDD PDF kartica broj 46-1045) pri vrijednostima kuteva  $2\Theta$  od  $20,86^\circ$  (100),  $26,64^\circ$  (101),  $36,54^\circ$  (110),  $39,46^\circ$  (102),  $50,14^\circ$  (112), itd. i prisutnost difrakcijskih linija karakterističnih za mulit ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) (ICDD PDF kartica broj 15-0776) pri vrijednostima kuteva  $2\Theta$  od  $16,43^\circ$  (110),  $25,97^\circ$  (120),  $26,27^\circ$  (210),  $33,23^\circ$  (220),  $35,28^\circ$

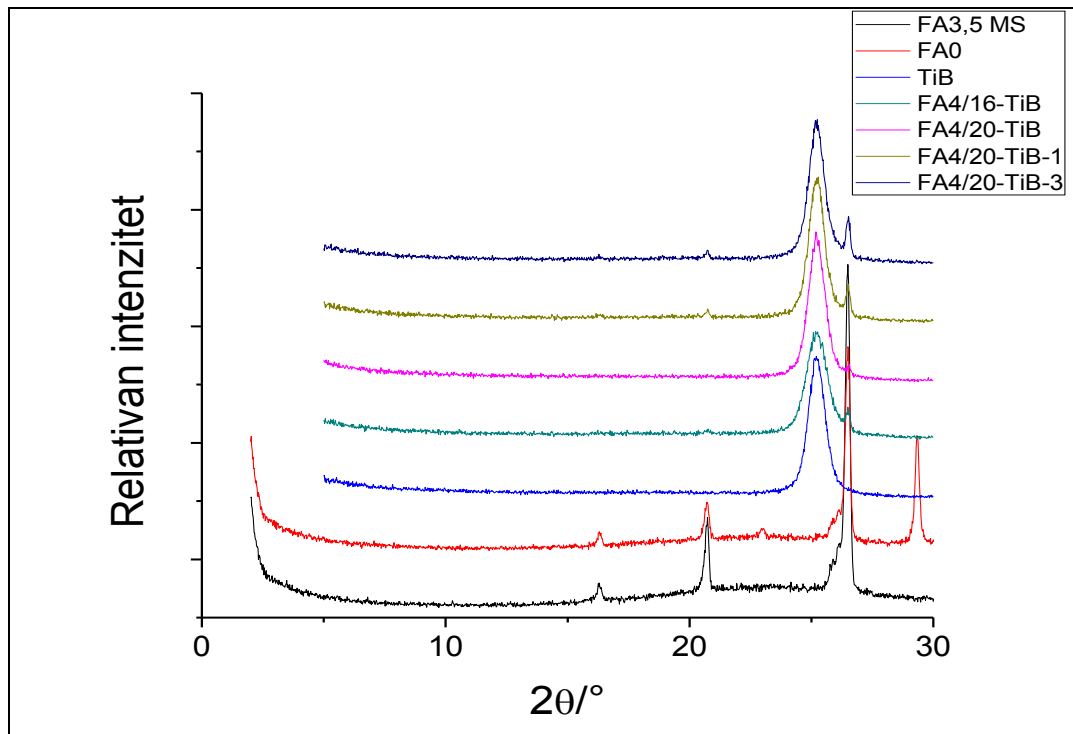
(111),  $39,28^\circ$  (201),  $40,88^\circ$  (121),  $42,59^\circ$  (230), itd. Difrakcijske linije karakteristične za kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) (ICDD PDF kartica broj 05-0586) pri vrijednostima kuteva  $2\Theta$  od  $23,02^\circ$  (012),  $29,41^\circ$  (104),  $35,97^\circ$  (110),  $39,40^\circ$  (113),  $43,15^\circ$  (202),  $47,49^\circ$  (018),  $48,51^\circ$  (116), itd. [17,18,19] prisutne su samo na difrakcijskoj slici uzorka nemodificiranog letećeg pepela (FA0). Dakle, u letećem pepelu prisutni su kvarc, kalcit i mulit i vjerojatno još neke faze u manjoj količini. Nakon modifikacije kvarc i mulit još su uvijek tu dok kalcita više nema.



**Slika 4.1.2.** Difraktogrami uzorka a) čisti sintetizirani  $\text{TiO}_2$ , b) uzorak FA4/16-TiB, in-situ sintetizirani  $\text{TiO}_2$  s 16% modificiranog FA4



**Slika 4.1.3.** Difraktogrami uzorka a) FA4/20-TiB s 20% modificiranog FA4, b) uzorak FA4/20-TiB-1 i c) FA4/20-TiB-3 in-situ sintetizirani  $\text{TiO}_2$  s 20% modificiranog FA4 i 1 %, odnosno 3%  $\text{TiO}_2$  nanočestica

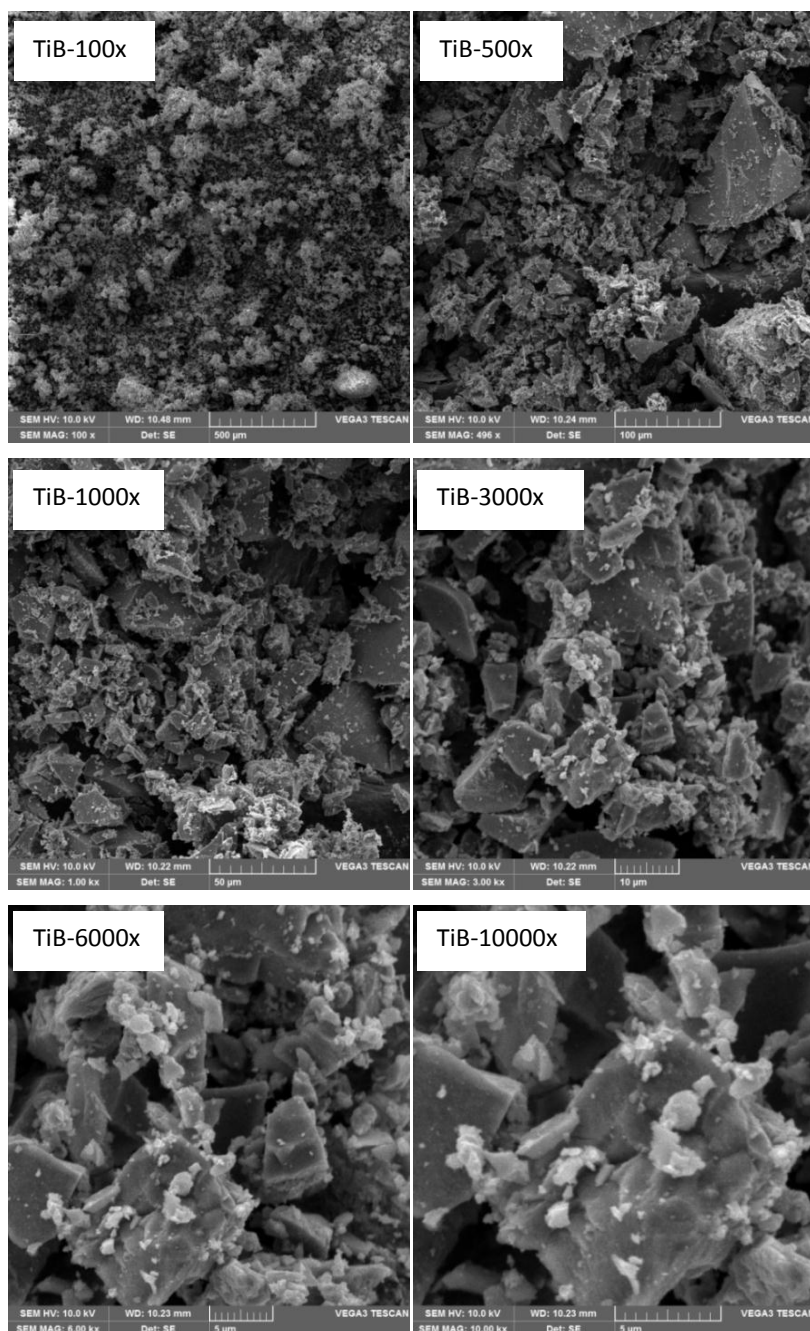


**Slika 4.1.4.** Difraktogrami uzorka: čistog  $\text{TiO}_2$ , modificiranog letećeg pepela (FA4) te mješavine in-situ sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  s različitim udjelima letećeg pepela (16% i 20%) te uz dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2$  (1% i 3%)

Na slici 4.1.2. dan je difraktogram uzorka čistog in-situ sintetiziranog  $\text{TiO}_2$ , s maksimumom na  $2\Theta$  od  $25^\circ$  (101) koji je karakterističan za anatas kristalni oblik  $\text{TiO}_2$ . Za ostale uzorke koji su priređeni kao mješavine in-situ sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  s različitim udjelima modificiranog letećeg pepela (16% i 20%) te uz dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2$  (1% i 3%) vidljiva je pojava maksimuma na  $2\Theta$  od  $20,86^\circ$  (100),  $26,64^\circ$  (101), koji karakteriziraju prisustvo kvarca i mulita kako je to vidljivo na slici 4.1.1. Kako su istraživani uzorci pripremljeni kao fotokatalizatori time se željelo utvrditi da li im se mijenja fotokatalitička aktivnost uslijed promjene strukture ili sastava katalizatora. [21,22,23]

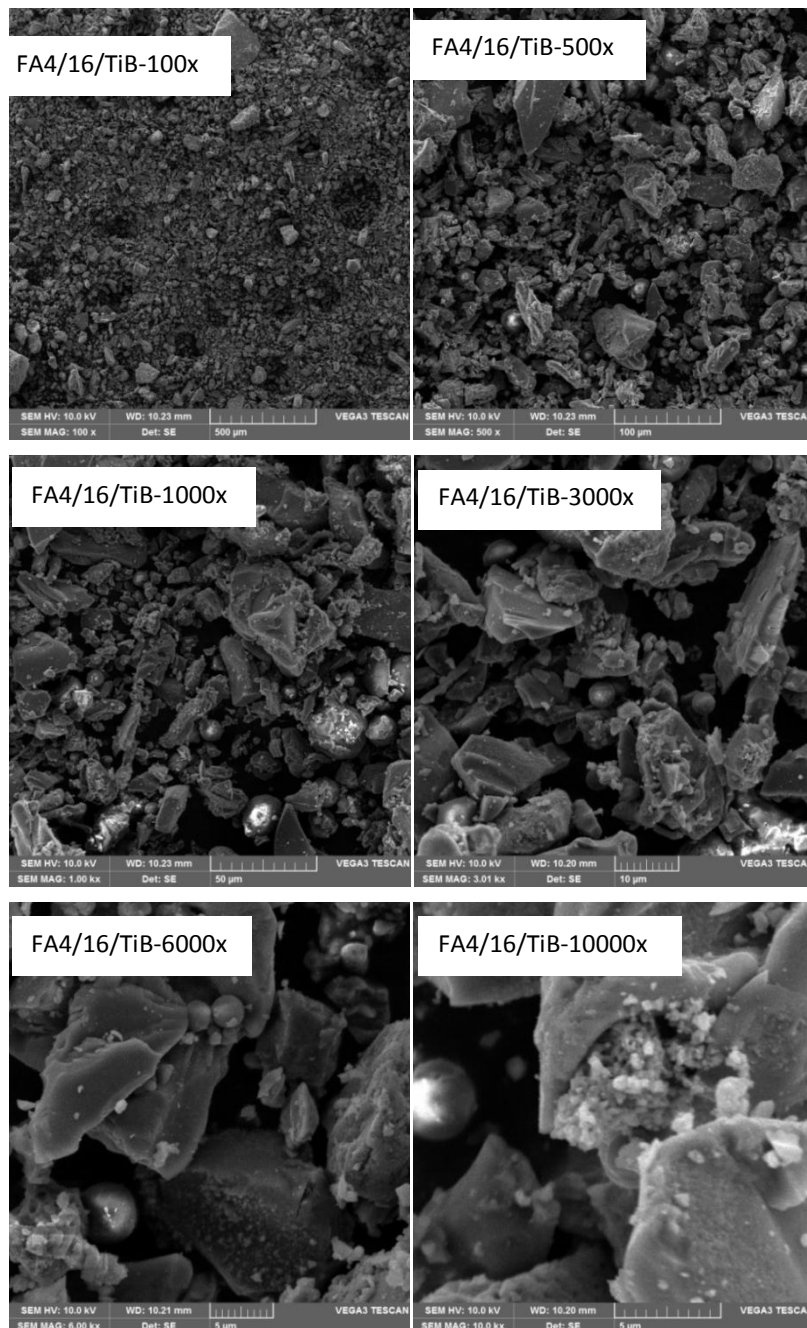
## 4.2. MORFOLOGIJA NANOKOMPOZITA

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je jedna od najpogodnijih metoda kojom se karakterizira i analizira struktura nekog materijala, odnosno njegova morfologija. Zbog toga su istraživani uzorci mješavina in-situ sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  s različitim udjelima modificiranog letećeg pepela (16% i 20%) te dodatkom nanočestica  $\text{TiO}_2$  (1% i 3%) snimljeni, a njihovi mikrografi su dani na slikama 4.2.1. – 4.2.3.



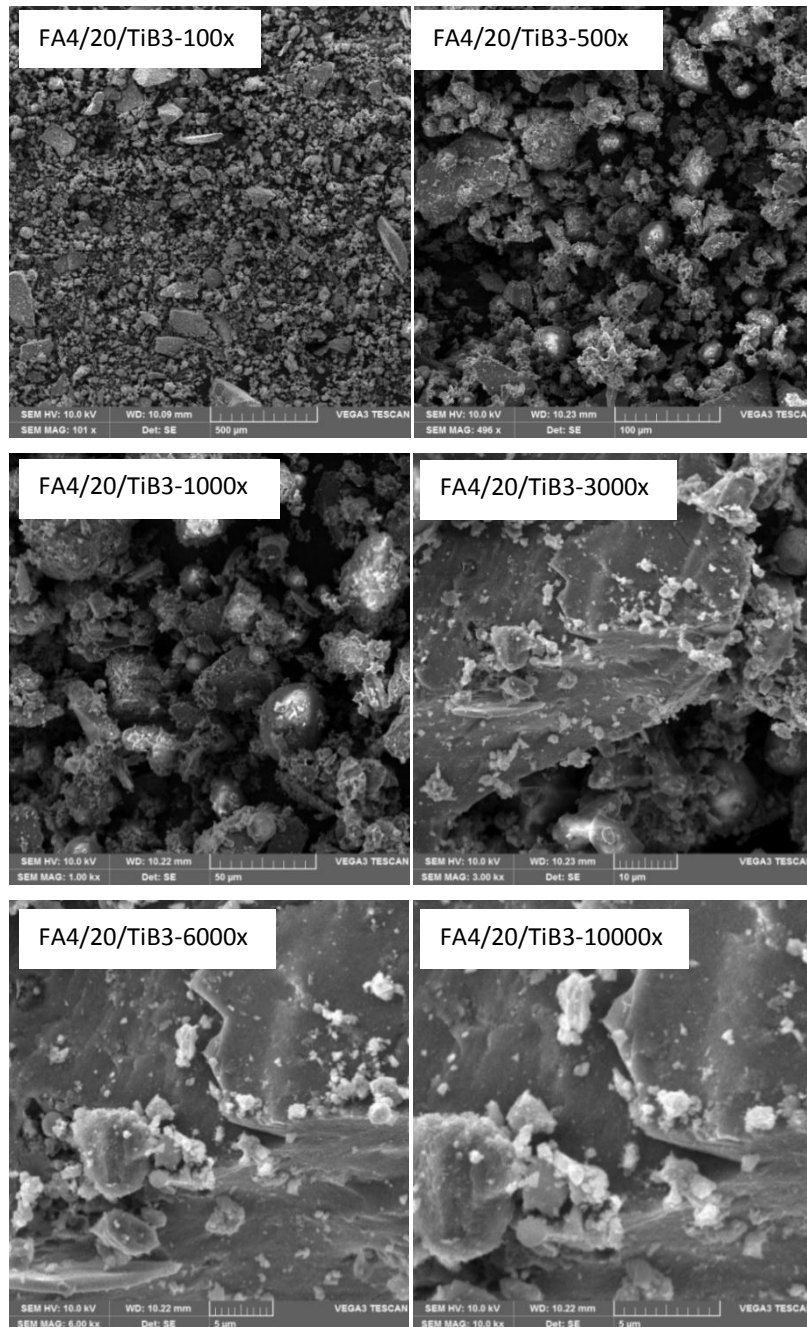
**Slika 4.2.1.** SEM mikrografi uzoraka in-situ sintetiziranog čistog  $\text{TiO}_2$  kod različitih povećana

Na slici 4.2.1. dani su mikrografi čistog TiO<sub>2</sub> kalciniranog pri 400°C gdje se kod malih povećanja (500 μm) može vidjeti homogena, jednolika morfologija koja se znatno mijenja s povećanjem. Tako se kod povećanja od 500 puta mogu vidjeti kristali veličine 100 μm dok kod povećanja od 3000 puta vide se jasno kristalne forme TiO<sub>2</sub> koje odgovaraju anatas i rutil kristalnim modifikacijama, dobro vidljivo kod povećanja od 10 000 puta.



**Slika 4.2.2.** SEM mikrografi uzoraka mješavine in-situ sintetiziranog TiO<sub>2</sub> i letećeg pepela u udjelu od 16 mas % kod različitih povećanja

Na slici 4.2.2. vidljiva je morfologija mješavina in-situ sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  i letećeg pepela u udjelu od 16 mas % gdje se može primijetiti znatno izmijenjena morfologija u odnosu na čisti  $\text{TiO}_2$ . Vidljivo je da i s malim udjelom letećeg pepela morfologija je grublja, nehomogena, gdje su i kod malih povećanja kod 100  $\mu\text{m}$  vidljivi kristalni oblici veličine od 50  $\mu\text{m}$  pa sve do 300  $\mu\text{m}$ . S većim povećanjima vidljivi su različiti kristalnih oblici, različitih veličina što je posljedica prisustva čestica letećeg pepela koji je modificiran s ciljem smanjenja njegovih čestica, ali su one još uvijek velikim dijelom ostale na mikro razini i do 300  $\mu\text{m}$ .



**Slika 4.2.3.** SEM mikrofotografije uzoraka mješavine in-situ sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  i letećeg pepela u udjelu od 20 mas % uz dodatak 3 mas% nanočestica  $\text{TiO}_2$  kod različitih povećanja



Na slici 4.2.3. dani su mikrografi uzoraka mješavina in-situ sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  i letećeg pepela u udjelu od 20 mas % uz dodatak 3 mas % nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Iz rezultata je vidljivo da je morfologija ovih uzoraka homogena i jednolika, naročito je to vidljivo na mikrografu kod povećanja od 1000 puta ( $50 \mu\text{m}$ ) usprkos heterogenosti koja je primijećena na mikrografima kod malih povećanja, npr. kod povećanja od 100 puta. Na mikrografu sa skalom od  $50 \mu\text{m}$  vidljiva je da su gotovo svi kristali veličine cca  $30 \mu\text{m}$  i da kod većih povećanja (10000 puta) vide se samo dijelovi tih istih kristala i da nema drugih manjih kristala kao što je to vidljivo kod čistog  $\text{TiO}_2$  na slici 4.2.1.

### 4.3. FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA BOJILA

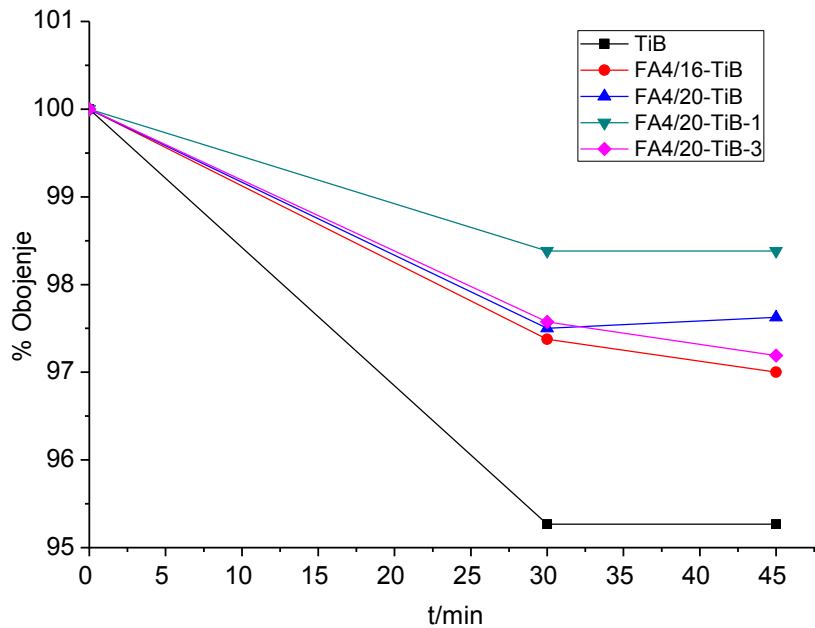
#### 4.3.1. Adsorpcija azo bojila RR45 na FA/TiO<sub>2</sub> fotokatalizator

U ovom radu priređena je modelna otopina azo bojila RR45 (30 mg/l) u odmjerne tikvici od 1000 ml, za svaki eksperiment korišteno je 75 ml otopine, a koncentracija FA/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora bila je 1 g/l. Prije validacije fotokatalitičke aktivnosti ispitivanih sintetiziranih katalizatora (FA/TiO<sub>2</sub>) neophodno je provesti postupak adsorpcije RR45 bojila na fotokatalizator budući da se proces adsorpcije onečišćenja iz vodene otopine, također koristi kao postupak uklanjanja onečišćenja. Dakle, proces adsorpcije onečišćenja zaseban je proces uklanjanja bojila i baziran je u potpunosti na drugom principu uklanjanja onečišćenja od fotokatalitičke razgradnje bojila. Intenzitet adsorpcije bojila na fotokatalizator praćen je tako da se ispitivana otopina s katalizatorom ostavi stajati u mraku kako se fotokatalizator ne bi aktivirao pod utjecajem svjetla. Prije početka procesa adsorpcije i nakon 30 minuta te 45 minuta adsorpcije uzorcima alikvota određena je apsorbancija na UV/VIS spektrofotometru, vrijednosti su dane u tablici 4.3.1. Promjena apsorbancije s vremenom za ispitivane fotokatalizatore je minimalna, a nakon 45 minuta su se vrijednost ustalile te je proces adsorpcije prekinut.

**Tablica 4.3.1.** Vrijednosti apsorbancija tijekom adsorpcije RR45 bojila na FA-TiB fotokatalizatore

| t/min     | TiB                 | FA4/16-TiB | FA4/20-TiB | FA4/20-TiB-1 | FA4/20-TiB-3 |
|-----------|---------------------|------------|------------|--------------|--------------|
|           | <b>Apsorbancije</b> |            |            |              |              |
| <b>0</b>  | 0,803               | 0,800      | 0,800      | 0,803        | 0,783        |
| <b>30</b> | 0,765               | 0,779      | 0,780      | 0,790        | 0,764        |
| <b>45</b> | 0,765               | 0,776      | 0,781      | 0,790        | 0,761        |

Iz vrijednosti promjene apsorbancije koja je posljedica smanjene koncentracije RR45 bojila u vodenoj otopini izračunatje postotak obezbojenja, odnosno postotak preostalog obojenja nakon procesa adsorpcije. Rezultati su prikazani na slici 4.3.1.



**Slika 4.3.1.** Ovisnost stupnja obojenja o vremenu adsorpcije RR45 uz primjenu in-situ sintetiziranih fotokatalizatora (FA/TiO<sub>2</sub>)

Iz dobivenih rezultata je vidljivo da je adsorpcija RR45 bojila na sve fotokatalizatore minimalna, odnosno da je došlo do adsorpcije bojila od 4 % (najviše) za čisti TiO<sub>2</sub> fotokatalizator te do 1.6 % (najmanje) za FA4/20-TiB-1 fotokatalizator. Proces adsorpcije bojila/onečišćenja vezan je za sposobnost katalizatora/adsorbensa da na sebe veže bojilo/onečišćenje, odnosno da se uspostave interakcije adsorbens-bojilo/onečišćenje. Pojava adsorpcije posljedica je djelovanja privlačnih sila između površine adsorbensa i molekula u otopini. Za proces adsorpcije od iznimnog je značaja specifična površina (BET) takvog katalizatora/adsorbensa, površina je veća što su čestice katalizatora/adsorbensa manje. Dodatno se povećava moć adsorpcije kad je katalizator/adsorbens porozne strukture, kao na primjer zeolit budući da njihova poroznost doprinosi povećanju ukupne površine katalizatora, a time i ukupne adsorpcijske moći.[24,25]

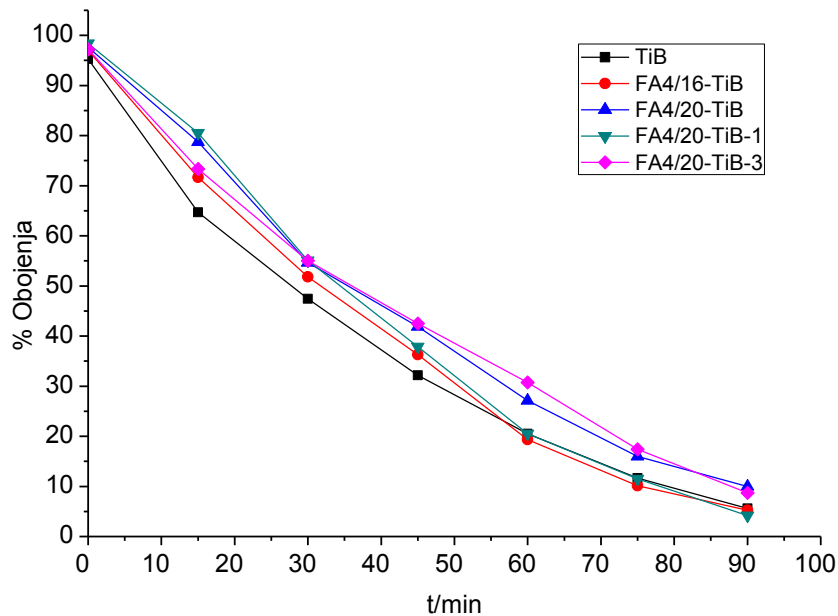
### 4.3.2. Fotokatalitička razgradnja

Nakon provedenog postupka adsorpcije bojila RR45 na fotokatalizatore FA/TiO<sub>2</sub> na istim uzorcima proveden je postupak fotokatalitičke razgradnje bojila/onečišćenja. Cilj je bio validirati fotokatalitičku aktivnost in-situ sintetiziranih TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora s prethodno modificiranim letećim pepelom (FA4) te uz dodatak nanočestica TiO<sub>2</sub> pod djelovanjem UVA zračenja. Tijekom sinteze mijenjan je udio FA4 (16 % i 20 %) te je mijenjan udio nanočestica TiO<sub>2</sub> (1% i 3%). Namjera je bila utvrditi optimalni sastav i strukturu tako sintetiziranih fotokatalizatora na fotorazgradnju RR45 bojila. Efikasnost razgradnje bojila, tj. stupanj njegova uklanjanja iz vodene otopine praćen je mjerenjem apsorbancije, tablica 4.3.2. Budući da RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži –N=N– grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom  $\lambda_{\max} = 542$  nm, razgradnja bojila prati se promjenom koncentracije bojila u vodi promjenom apsorbancije.

Tablica 4.3.2. Vrijednosti apsorbancija tijekom adsorpcije RR45 bojila na FA-TiB fotokatalizatore

| t          | TiB                 | FA4/16-TiB | FA4/20-TiB | FA4/20-TiB-1 | FA4/20-TiB-3 |
|------------|---------------------|------------|------------|--------------|--------------|
| <b>min</b> | <b>Apsorbancija</b> |            |            |              |              |
| 0          | 0,765               | 0,700      | 0,781      | 0,790        | 0,758        |
| 15         | 0,495               | 0,559      | 0,615      | 0,636        | 0,556        |
| 30         | 0,363               | 0,404      | 0,427      | 0,435        | 0,417        |
| 45         | 0,246               | 0,283      | 0,327      | 0,299        | 0,322        |
| 60         | 0,157               | 0,151      | 0,212      | 0,162        | 0,233        |
| 75         | 0,089               | 0,079      | 0,125      | 0,091        | 0,132        |
| 90         | 0,043               | 0,041      | 0,078      | 0,033        | 0,066        |
| razgradnja | 0,051               | 0,062      | 0,011      | 0,045        | 0,088        |

Iz izmjerenih vrijednosti apsorbancija za svaki FA/TiO<sub>2</sub> fotokatalizator izračunat je postotak preostalog obojenja (stupanj obojenja) u vodi, slika 4.3.2. Iz podataka, također je vidljiv postotak obezbojenja, odnosno postotak razgrađenog bojila. Iz vrijednosti stupnja obojenja slika 4.3.2 vidljivo je da je najniži stupanj obojenja primijećen za čisti TiO<sub>2</sub> fotokatalizator prvih 60 minuta dok se u toj točki gotovo preklapaju vrijednosti za TiB, FA4/16-TiB i FA4/20-TiB-1 fotokatalizatore.



**Slika 4.3.2.** Ovisnost stupnja obojenja o vremenu fotokatalitičke razgradnje RR45 uz primjenu in-situ sintetiziranih fotokatalizatora (FA/TiO<sub>2</sub>)

Daljnijim vođenjem procesa razgradnje bojila iz rezultata je vidljivo da su vrijednosti za FA4/16-TiB i FA4/20-TiB-1 fotokatalizatore neznatno niže u odnosu na čisti TiO<sub>2</sub>. Iz vrijednosti stupnja preostalog obojenja u vodi može se, također vidjeti da uzorci fotokatalizatora FA4/20-TiB i FA4/20-TiB-3 imaju neznatno nižu fotokatalitičku aktivnost tijekom cijelog razgradnog procesa.

Sintetiziranim FA/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorima dodatkom letećeg pepela mijenja se udio čistog TiO<sub>2</sub>, ali i veličina čestica in-situ sintetiziranog katalizatora. Vidljivo je da je učinkovitost uklanjanja bojila, tj. njegova razgradnja znatno veća za uzorak s nižim sadržajem letećeg pepela FA4/16-TiB u odnosu na katalizator FA4/20-TiB, slika 4.3.2. No, dodatkom 1 mas % nanočestica TiO<sub>2</sub> tijekom in-situ sinteze učinkovitost fotokatalizatora (FA4/20-TiB) znatno je unaprijeđena i u vremenu razgradnje od 90 min pokazuje najveću efikasnost. Kako se fotokatalitička razgradnja organskog azo bojila RR45 ubraja u napredne oksidacijske procese, a to su procesi obrade otpadnih voda pri kojima uz utrošak energije (kemijske) nastaju reaktivni međuprodukti (radikali) koji neselektivno reagiraju s inače teško razgradljivim organskim tvarima i prevode ih u lakše razgradljive komponente. Najznačajnija visoko reaktivna čestica nastala tim procesima je hidroksil radikal (<sup>•</sup>OH), koji kao neselektivni oksidans sa svojim visokim oksidacijskim potencijalom (2,05 eV) gotovo potpuno razgrađuje organske spojeve u vodu i CO<sub>2</sub>, tj. dolazi do mineralizacije organske tvari. Hidroksil radikal

dobiva se prema poznatom mehanizmu djelovanja TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora u vodi.[23,24] Tako nastali hidroksil radikali razgrađuju organska onečišćenja u vodenom mediju prema jednom od mehanizama danim u sljedećim reakcijama:

- **oduzimanje** vodikovog atoma s organske tvari (RH) pritom nastaje organski slobodni radikal i voda



- elektrofilna **adicija** na dvostruku ili trostruku vezu prisutnu u strukturi organske tvari (R<sub>2</sub>C=CR<sub>2</sub>)



- **prijelazom elektrona** s hidroksil radikala na organsku tvar, nastaju ioni višeg stupnja valencije ili atom ili pak slobodni radikal



- **interakcija** radikala međusobno ima za posljedicu nastajanje vodikovog peroksida koji ima, također veliki oksidacijski potencijal 1,31,eV.



Ovako nastali vodikovov peroksid direktno se oksidira s drugim radikalskim vrstama te međusobnim reakcijama između organskih radikala prema jednadžbi:



Kako kombinacija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV zračenja predstavlja jedan od naprednih oksidacijskih procesa koji se koriste pri uklanjanju organske tvari iz vode to s povećanjem koncentracije vodikovog peroksida raste uspješnost razgradnje bojila.

Različita učinkovitost uklanjanja bojila RR45 s FA/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorima objašnjava se time da je kod nekih uzoraka mehanizam stvaranja hidroksilnih radikala inhibiran, tj. da je smanjena njihova koncentracija. Pretpostavlja se da je niža koncentracija hidroksi radikala posljedica nastajanja različite kristalne strukture TiO<sub>2</sub> u kompozitu tijekom sinteze te različitih omjera u sastavu fotokatalizatora koji uzrokuju agregiranje kristala u veće kristalne oblike.

### 4.3.3. Desorpcija fotokatalizatora

U tablici 4.3.4. dane su vrijednosti desorpcije azoboljila RR45 s FA/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorom, a proces desorpcije proveden je na svim uzorcima nakon fotokatalitičke razgradnje bojila. Naime, na kraju procesa razgradnje željelo se utvrdi da li je adsorbirano RR45 bojilo i dalje zaostalo na fotokatalizatoru ili se razgradilo tijekom fotokatalize.

Tablica 4.3.4. Vrijednosti apsorbancije tijekom postupka desorpcije RR45 bojila s FA-TiBfotokatalizatora

|              | <b>TiB</b>   | <b>FA4/16-TiB</b> | <b>FA4/20-TiB</b> | <b>FA4/20-TiB-1</b> | <b>FA4/20-TiB-3</b> |
|--------------|--------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| <b>t/min</b> | pH=8,79      | pH=8,87           | pH=8,93           | pH=8,74             | pH=8,80             |
|              | Apsorbancija |                   |                   |                     |                     |
| <b>105</b>   | 0,007        | 0,017             | 0,015             | 0,011               | 0,013               |
| <b>120</b>   | 0,008        | 0,019             | 0,024             | 0,011               | 0,015               |
| <b>135</b>   | 0,008        | 0,021             | 0,032             | 0,012               | 0,022               |

Da bi se uspješno proveo postupak desorpcije bojila promijenjena je pH vrijednost vodenog medija budući da je znatno veća topljivost bojila u lužnatom mediju i to kad je pH vrijednost približno 9 što je, također utvrđeno eksperimentalno. Iz vrijednosti apsorbancija u tablici 4.3.4. vidljivo je da su one niske što podrazumijeva niski sadržaj bojila koji je zaostao na istraživanim fotokatalizatorima. Najniži sadržaj bojila je primijećen kod čistog TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora te ga slijedi FA4/20-TiB-1 uzorak.

## 5. ZAKLJUČCI

- Rendgenskom difrakcijskom analizom utvrdilo se da su u letećem pepelu prisutni: kvarc, kalcit i mulit i još neke faze u manjoj količini. Nakon modifikacije letećeg pepela identificiran je samo kvarc i mulit dok kalcit više nije prisutan.
- U kompozitnim uzorcima FA4-TiB utvrđen je maksimumom na  $2\Theta$  od  $25^\circ$  (101) koji je karakterističan za anatas kristalni oblik  $\text{TiO}_2$  te je potvrđeno prisutvo kvarca i mulita iz letećeg pepela.
- Iz SEM mikrografa čistog  $\text{TiO}_2$  vidljivo je da sintezom nastaju tipične kristalne strukture anatasa i rutila, koje se međusobno razlikuju po veličini, vidljiva različita veličina kristala.
- Morfologija kompozita letećeg pepela i in-situ sintetiziranog  $\text{TiO}_2$  (udiopepela od 16 mas %) znatno je izmijenjena u odnosu na čisti  $\text{TiO}_2$ . Vidljivo je da i s malim udjelom letećeg pepela morfologija je grublja, nehomogena.
- Iz rezultata adsorpcije vidljivo je da adsorpcija RR45 bojila na sve fotokatalizatore je minimalna, odnosno da je došlo do najveće adsorpcije bojila od 4 %.
- Rezultati fotokatalitičke razgradnje ukazuju da je učinkovito uklanjanje bojila, tj. njegova razgradnja najveća je za uzorak s nižim sadržajem letećeg pepela, uzorak FA4/16-TiB.
- Rezultati fotokatalitičke razgradnje također ukazuju da je učinkovito uklanjanje bojila postignuto s uzorkom FA4/20-TiB, ali kad sadrži 1 mas % nanočestica  $\text{TiO}_2$ .
- Desorpcijom fotokatalizatora utvrđeno je da su vrijednosti apsorpcije niske, tj. da je niski sadržaj bojila koji je zaostao na fotokatalizatorima. Najniži sadržaj bojila zadržao se kod čistog  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora, a zatim na uzorku FA4/20-TiB-1.



## 6. LITERATURA

1. <https://dl.sciencesocieties.org/publications/jeq/abstracts/9/3/JEQ0090030333>  
(pristup 11.08.2015.)
2. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389402002017>  
(pristup 11.08.2015.)
3. Ivanković M., *Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici*, Polimeri: časopis za plastiku i gumu, **32** (2011) 23-28
4. <http://www.ceresana.com/en/market-studies/additives/fillers/>  
(pristup 20.07.2015.)
5. Marquis Damien M., Guillaume Éric, Chivas-Joly Carine, *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, Paris, 11, InTech, 2011, str. 261-278.
6. Marcos Fernández-García, José A. Rodríguez, *Metal Oxide Nanoparticles*, John Wiley and Sons, Upton, 2007
7. Gopal K. Mor, Oommen K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, Craig A. Grimes: *A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy*, Solar Energy Materials & Solar Cells, **90** (2006) 2011-2075
8. Dmitry V. Bavykin and Frank C. Walsh: *Titanate and Titania Nanotubes, Synthesis, Properties and Applications*, RSC publishing, Southampton, 2010, str.1-14.
9. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=55960>  
(pristup 1.7.2015.)
10. Zaninović H., *Utjecaj UV zračenja na Fenton i Fenton-like procese pri razgradnji sulfanilne kiseline*, diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2005.
11. <http://www.concreteconstruction.net/concrete-construction/what-is-fly-ash.aspx>  
(pristup 23.7.2015)
12. Mandić J., *Primjena letećeg pepela u pripravi geopolimera*, diplomski rad, KTF, Split, 2009
13. Ivanković M., *Polimerni nanokompoziti*, Polimeri: časopis za plastiku i gumu, **28** (2007) 156-167.
14. Jovanović A., *Sinteza katalizatora na bazi nanostrukturnog TiO<sub>2</sub> i fotokatalitička primena za uklanjanje/transformaciju izabranog pesticida*, diplomski rad, PMF; Niš, 2014.

15. Choi H., Al-Abed S.R., Dionysiou D.D., Stathatos E., Lianos P., *TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse*, *Sustainability Science and Engineering*, **2** (2010) 229-254
16. Račić M., *Fotokatalitsko čišćenje zraka s TiO<sub>2</sub> nanodelci na poroznem nosilcu*, diplomski rad, Fakultet znanosti o okolišu, Nova Gorica, 2013
17. Tomljanović M., *Instrumentalne kemijske metode*, U.G. Hijatus, Zenica, 2000, str. 109.
18. Mršić G., Žugaj S., *Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX)*, *Policija i sigurnost*, **16** (2007) 179 – 200.
19. [http://www.chlive.org/jbarski/Sunscreen%20507/507\\_TiO2\\_Page.html](http://www.chlive.org/jbarski/Sunscreen%20507/507_TiO2_Page.html) (pristup 12.8.2015)
20. Sarbak Z., M. Kramer-Wachowiak M., *Porous structure of waste fly ashes and their chemical modifications*, *Powder Technology*, **123** (2002) 53–58.
21. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, *Alkali-activated flyashes, A cement for the future*, *Cement and Concrete Research*, **29** (1999) 1323–1329.
22. Jose M. Amigo, Francisco J. Serrano, Marek A. Kojdecki, Joaquín Bastida, Vicente Esteve, Mar Mercedes Reventos, Francisco Mart, *X-ray diffraction microstructure analysis of mullite, quartz and corundum in porcelain insulators*, *Journal of the European Ceramic Society*, **25** (2005) 1479–1486.
23. Blanton Thomas N., Barnes Craig L., *Quantitative analysis of calcium oxide desiccant conversion to calcium hydroxide using x-ray diffraction*, *Advances in X-ray Analysis*, **48** (2005) 45-51.
24. Tomlinson A. A. G., *Modern Zeolites : Structure and Function in Detergents and Petrochemicals*, TT Publ., Zürich, 1998., str. 23.
25. [www.jmgpt.com/html/zeolitemolecularsievepuri.html](http://www.jmgpt.com/html/zeolitemolecularsievepuri.html) (pristup 27.8.2015)
26. Shu H.-Y., Huang C.-R., Chang M.-C.: *Decolorization of Mono-azo Dyes in Wastewater by Advanced Oxidation Process : A Case Study of Acid Red 1 and Acid Yellow 23*, *Chemosphere*, **29-12** (1994) 2597-2607.
27. Arslan I., Balcioglu A. I., Tuhkanen T.: *Advanced Oxidation Oxidation of Synthetic Dyehouse Effluent by O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV Processes*, *Water Research*, **35/2** (2001) 567-572.

## 7. ŽIVOTOPIS

### **Osobni podaci:**

Ime i prezime: Martina Perlog

Datum i mjesto rođenja: 5.12.1991., Koprivnica

Adresa: Varaždinska cesta 156a, 48000 Koprivnica

### **Obrazovanje:**

- 2011.            upisala preddiplomski studij kemija i inženjerstvo materijala,  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
  
- 2006.-2010.    Srednja škola Koprivnica, smjer: farmaceutski tehničar