

Karakterizacija i priprema pH-senzorskih filmova sol-gel metodom za primjenu u mikroreaktorima

Forjan, Elizabeta

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:378394>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Elizabeta Forjan

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, listopad 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Elizabeta Forjan

KARAKTERIZACIJA I PRIPREMA PH-SENZORSKIH FILMOVA
SOL-GEL METODOM ZA PRIMJENU U MIKROREAKTORIMA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

doc. dr. sc. Petar Kassal

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, listopad 2023.

Posebno zahvaljujem prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na izvanrednom mentorstvu, prenesenom znanju i pomoći prilikom izrade ovog rada.

Također, veliko hvala asistentu Marijanu-Peri Markoviću, mag. ing. cheming. koji je uvijek stajao na raspolaganju za sva pitanja i bio najveća pomoć u radu u laboratoriju. Hvala na strpljenju, savjetima i podijeljenom znanju!

Zahvaljujem svim kolegama iz Laboratorija za aditivnu proizvodnju na ugodnom radnom okruženju i posebnoj susretljivosti koju su pokazali pri izradi eksperimentalnog dijela.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima bez čije podrške izrada ovog rada ne bi bila moguća.

Karakterizacija i priprema pH-senzorskih filmova sol-gel metodom za primjenu u mikroreaktorima

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je pripremiti pH-senzorske filmove na bazi indikatora lakmusa imobiliziranog u silanskom filmu na stijenkama kanala mikroreaktora. Za izradu mikroreaktora u ovom radu korištena je tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication* – FFF), a kao materijal filameta korištenog za 3D-ispis upotrijebljen je poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG). Na stijenke kanala 3D-ispisanih mikroreaktora potom je nanesen pH-senzorski film.

Za pripremu pH-senzorskih filmova odabrana je sol-gel metoda zato što omogućava pripravu senzora u obliku tankih filmova. Kao prekursori za sol-gel metodu odabrani su tetraetoksisilan (TEOS) i feniltrimetoksisilan (FTMS), a u silanski film imobiliziran je indikator lakmus. Promjena boje filma na stijenkama kanala mikroreaktora u određenim je slučajevima bila teško uočljiva okom pa je za analizu promjene boje korišten RGB softver za analizu boje. Pripremljeni filmovi karakterizirani su metodom kontaktnog kuta gdje su kao testne kapljevine korišteni voda i dijodometan te je provedena infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR). Analizom RGB vrijednosti zaključeno je kako senzorski film pripremljen dodatkom uparene indikatorske otopine i nano-titanijevog dioksida daje najintenzivniju promjenu boje pa je taj film korišten i na stijenkama kanala mikroreaktora.

pH-senzorski film uspješno je nanesen na stijenke kanala mikroreaktora. Promjenom pH-vrijednosti kapljevine u mikroreaktoru dolazi do promjene boje filmova na stijenkama kanala mikroreaktora unutar jedne minute, a brzina ovisi o pH-vrijednosti otopine. Potvrđeno je da se senzorski filmovi mogu višekratno koristiti.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, mikroreaktor, PETG, sol-gel metoda, pH-senzorski filmovi, lakmus.

Characterization and preparation of pH sensor films by the sol-gel method for application in the microreactors

ABSTRACT

The aim of this work was to prepare and characterise pH sensor films based on litmus indicator immobilized in a silane film in the microreactor channels. The microreactors were made using fused filament fabrication technology (FFF) and polyethylene terephthalate glycol (PETG) filament. The pH-sensor film was then applied inside the channels of the 3D-printed microreactor.

The sol-gel method was chosen for the preparation of the pH sensor films because it enables the preparation of the sensor films in the form of thin films. Tetraethoxysilane (TEOS) and phenyltrimethoxysilane (FTMS) were selected as precursors for the sol-gel method and litmus indicator was immobilized in the silane film. The colour change of the film in the channels of the microreactor was difficult to see with the naked eye in certain cases, so an RGB analysis software was used to analyse the colour change of the sensor films. The prepared films were characterized by the contact angle method, where water and diiodomethane were used as test liquids, and Fourier-transform infrared spectroscopy was performed. The analysis of the RGB values showed that the sensor film prepared with the addition of vaporized indicator solution and nano-titanium dioxide gives the most intense colour change, so this film was used in the channels of the microreactor.

The pH sensor film was successfully applied to the surface of the microreactor channels. Due to the change in the pH of the solution inside the microreactor, the colour of the pH sensor film changes within one minute, and rate of change depends on the pH of the solution. It was confirmed that the pH sensor films can be used multiple times.

Key words: additive manufacturing, microreactor, PETG, sol-gel method, pH-sensor films, litmus.

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD..... | 4 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 5 |
| 2.1. Polimeri..... | 5 |
| 2.1.1. Podjela polimera..... | 5 |
| 2.1.2. Poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG)..... | 7 |
| 2.2. Aditivna proizvodnja..... | 8 |
| 2.2.1. Podjela aditivnih tehnologija..... | 9 |
| 2.2.2. Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)..... | 10 |
| 2.3. Kemijski senzori | 12 |
| 2.3.1. Podjela kemijskih senzora | 13 |
| 2.3.2. Optički kemijski senzori | 14 |
| 2.4. Sol-gel metoda | 16 |
| 2.4.1. Kemizam sol-gel metode | 17 |
| 2.4.2. Imobilizacija indikatora | 21 |
| 2.4.3. Nanošenje filma | 21 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 23 |
| 3.1. Materijali..... | 23 |
| 3.2. FFF pisač | 23 |
| 3.3. Računalni programi..... | 24 |
| 3.4. Priprema senzorskih filmova za pločice i mikroreaktore | 26 |
| 3.4.1. Nanošenje filmova | 28 |
| 3.4.2. Priprema otopina određenih pH-vrijednosti | 29 |
| 3.4.3. Ispitivanje filmova na pločicama | 30 |
| 3.4.4. Ispitivanje filmova u kanalima mikroreaktora | 31 |
| 3.5. Karakterizacija površine filmova..... | 32 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 33 |
| 4.1. Ispitivanje filmova na pločicama..... | 33 |
| 4.2. Ispitivanje filmova na mikroreaktorima | 37 |
| 4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom..... | 57 |
| 4.4. Kontaktni kut..... | 59 |
| 5. ZAKLJUČAK | 61 |
| 6. LITERATURA | 62 |

1. UVOD

Mikroreaktori su posljednjih godina privukli veliku pozornost budući da pokazuju značajan broj prednosti u odnosu na tradicionalne reaktore u mnogim kemijskim i biološkim procesima. Mikroreaktorima se smatraju svi reaktori koji imaju trodimenzionalnu strukturu čije su unutarnje dimenzije manje od 1 milimetra, ali najčešće su između 1 mikrometra i 100 mikrometara. Mogu se podijeliti i prema dimenzijama unutarnjih strukturnih jedinica na: nanoreaktore (od 1 nm do 100 nm), mikroreaktore (od 100 nm do 1 mm) i milireaktore (od 1 mm do 10 mm).¹ Nadalje, mikroreaktori imaju mogućnost rada s malim volumenima reaktanata, veliki omjer površine i volumena te omogućuju bolju kontrolu kinetike reakcija što se pokazalo posebno važnim u organskim sintezama i proizvodnji lijekova.²

Mikroreaktori se najčešće proizvode tehnikama mokrog i suhog jetkanja, preciznom strojnom obradom ili litografskim tehnikama. Tehnologije aditivne proizvodnje, kolokvijalno nazvane 3D-ispisom, često su bile zanemarivane u ovom području zbog nedovoljno velike rezolucije. No, posljednjih su godina tehnologije aditivne proizvodnje poput tehnologije proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication* – FFF) postale široko dostupne te su omogućile brz i jednostavan 3D-ispis prototipova, ali i gotovih proizvoda. Cijeli proces od dizajniranja mikroreaktora u CAD (engl. *computer-aided design*) softveru do korištenja traje nekoliko sati i lako se ispisuju mikroreaktori različitih geometrija.¹

Za uspješnu implementaciju mikroreaktora nužno je praćenje i kontrola ključnih parametara poput pH-vrijednosti koja ima direktan utjecaj na brzinu, produkte i selektivnost reakcija. Posebno je zahtjevno pratiti pH-vrijednosti u mikroreaktorima zbog same veličine reaktora što je posljedično potaknulo razvijanje specijaliziranih senzora koji se lako mogu integrirati u mikroreaktor bez utjecaja na reakciju.³ Jedno od rješenja ponudila je sol-gel metoda koja je omogućila pripremu tankih pH-senzorskih filmova čija se svojstva mogu prilagođavati ovisno o primjeni. Filmovi pripremljeni sol-gel metodom imaju veliku površinu i odličnu adheziju na različite supstrate što ih čini prikladnima za nanošenje na stijenke kanala mikroreaktora.⁴

U ovom su radu cilj je tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom (FFF) 3D-ispisati mikroreaktore koristeći poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG, Devil Design Sp. J., Poljska) u obliku transparentnog filameta. Kao prekursori za sol-gel proces koristit će se tetraetoksisilan (TEOS) i feniltrimetoksisilan (FTMS), a kao indikator koristit će se lakmus.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimeri

Polimeri su makromolekule koje imaju raznoliku primjenu u svakodnevnom životu i u raznim industrijama. Po svojoj definiciji polimeri su dugolančane molekule koje se sastoje od velikog broja ponavljajućih jedinica monomera koji se međusobno povezuju kovalentnim vezama u reakcijama polimerizacije.⁵ Broj ponavljanih jedinica u polimernoj molekuli naziva se stupanj polimerizacije, DP (engl. *degree of polymerization*). Da bi se molekula mogla kvalificirati kao monomer ona mora posjedovati barem dva mjesta za vezanje s drugim monomerima kako bi nastao polimerni lanac. Broj takvih mjesta za vezivanje naziva se funkcionalnost. Bifunkcionalni monomeri tvore linearne makromolekule dok uz barem jedan polifunkcionalni monomer (tri ili više mjesta za vezanje) mogu nastati granate makromolekule ili polimerne mreže koje mogu sadržavati grane i umreženja.⁶

Za razliku od niskomolekulnih organskih ili anorganskih spojeva, makromolekulni sustavi, posebice sintetski polimeri, ne sastoje se od molekula određene, jednake molekulne mase već od molekula različitog broja ponavljanih jedinica. Stoga je disperznost molekulnih masa zapravo posljedica statističke prirode tijekom ukupne reakcije polimerizacije. Određivanje raspodjele molekulnih masa od velike je praktične važnosti jer većina fizičkih, kemijskih i primjenskih svojstava znatno ovisi o njihovim vrijednostima.⁶

2.1.1. Podjela polimera

Polimeri se mogu podijeliti na više načina s obzirom na njihovo porijeklo, vrstu ponavljajućih jedinica, oblik makromolekule, mehanizam polimerizacije, termomehanička svojstva i morfologiju.

a) Prema porijeklu dijele se na:

- prirodne – nastaju biosintezom u prirodi gdje se prikupljaju i potom se prerađuju u polimerni materijal,
- sintetske – nastaju sintezom monomera u procesu polimerizacije i bitno se razlikuju po svojstvima.

b) Prema vrsti ponavljajućih jedinica dijele se na:

- homopolimere – sastoje se od jedne vrste monomera,
- kopolimere – sastoje se od dvije ili više vrsta monomera.

c) Prema obliku makromolekule dijele se na:

- linearne – kontinuirani lanac sastavljen od linearno vezanih ponavljajućih konstitucijskih jedinica bez grananja i umrežavanja,
- razgranate – na glavnom lancu vezani su bočni lanci,
- umrežene – veze između lanaca makromolekula.

d) Prema mehanizmu polimerizacije dijele se na

- adicijske (lančane) – lančasti rast polimernog lanca (radikalna polimerizacija),
- kondenzacijske (stupnjevite) – stupnjeviti rast polimernog lanca uz izdvajanje manjih molekula.

e) Prema termomehaničkim svojstvima dijele se na:

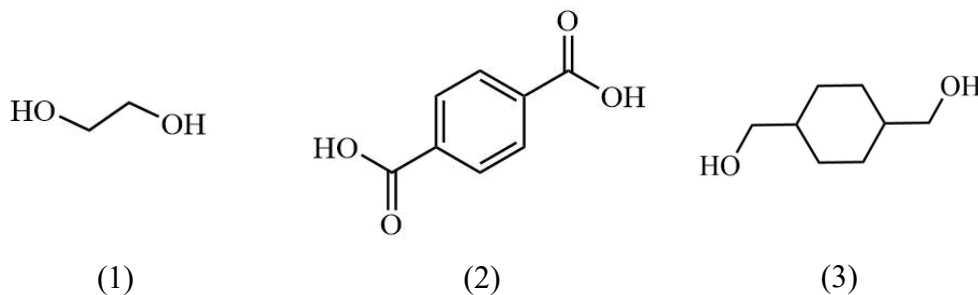
- termoplaste ili plastomere – polimerni materijali koji nastaju adicijskom polimerizacijom, a nakon sinteze prerađuju se taljenjem prilikom kojeg nema promjene svojstava,
- termosete ili duromere – polimerni materijali koji nastaju kondenzacijskom polimerizacijom tijekom prerade (oblikovanja) i na taj način se dobiva konačni proizvod (nakon sinteze ne mogu se ponovno taliti),
- elastomere – polimerni materijali velikih molekulnih masa, amorfne strukture za koje je karakteristična povratna deformacija pri sobnoj temperaturi.

f) Prema morfologiji dijele se na:

- kristalne – imaju djelomično uređeni raspored segmenata polimernog lanca
- amorfne – ne postoji pravilni raspored segmenata polimernog lanca.⁶⁻⁸

2.1.2. Poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG)

Poli(etilen-glikol-*co*-cikloheksan-1,4-dimetanol-tereftalat) ili poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG) amorfni je poliester koji se dobiva reakcijama polikondenzacije etilen-glikola (EG), tereftalne kiseline (TPA) i cikloheksana-1,4-dimetanola u zadanim omjerima (slika 1).⁹

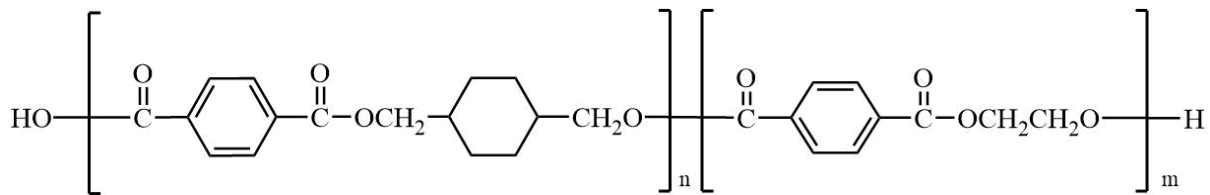


Slika 1. Strukture etilen-glikola (1), tereftalne kiseline (2) i cikloheksana-1,4-dimetanola (3).

Proces polimerizacije provodi se u dva stupnja: u prvom stupnju reagira dimetil-tereftalat (DMT) ili tereftalna kiselina (TPA) sa suviškom etilen-glikola (EG), u reakciji transesterifikacije, odnosno esterifikacije pri čemu nastaje bis(2-hidroksietil)tereftalat (BHET) uz katalizator manganov acetat. U metanolnoj fazi, reakcijska se smjesa zagrijava od 150 °C do 210 °C, a kao sporedni produkt transesterifikacije izdvaja se metanol. Nužno je izdvojiti metanol jer bi u protivnom mogao reagirati s hidroksilnim skupinama rastućih polimernih molekula što bi u konačnici umanjilo molekulnu masu nastalog poliestera. Nadalje, u glikolnoj fazi smjesa se zagrijava do 240 °C u svrhu izdvajanja neizreagiranog etilen-glikola. Na kraju se polimerna taljevina ekstrudira, naglo hladi i prerađuje u granule.¹⁰

Načinom dobivanja PETG je zapravo vrlo sličan dobro poznatom PET-u, no kao posljedica modifikacije glikolom dolazi do promjene strukture iz djelomično kristalne (PET) do amorfne (PETG) (slika 2). U izgledu se ova promjena manifestira tako da su filamenti PETG-a potpuno transparentni, dok su kod PET filamenata prisutna zamućenja. Međutim, najveću važnost za prerađivanje i upotrebu ovih materijala imaju razlike u njihovim toplinskim svojstvima. Budući da PET u svojoj strukturi ima kristalne domene čiju je kristalizaciju teško kontrolirati, PET se vrlo teško ekstrudira. S druge strane, PETG nema kristalne domene i vrlo se lako ekstrudira ili oblikuje injekcijskim prešanjem. Kao posljedica, u svijetu 3D-ispisa, PETG je vrlo brzo zamijenio PET jer nije dolazilo do savijanja strukture (engl. *warping*) kao kod PET-a što je bilo uzrokovano razlikom u gustoći između kristalnih i amorfni domena u

strukturi. Nadalje, PETG se istaknuo zbog bolje adhezije među slojevima kod 3D-ispisa u odnosu na PET. Uz sve navedeno, PET zahtijeva više temperature mlaznice u odnosu na PETG.¹¹



Slika 2. Struktura poli(etilen-tereftalat-*co*-cikloheksan-1,4-dimetanol tereftalata) (PETG-a).¹³

Oba su materijala relativno jeftini materijali, no zbog svoje široke primjene PETG je dostupan u više boja i varijanti, pa su tako transparentni filamentni izrađeni isključivo od PETG-a. Najčešće je PET rezerviran za slučajeve u kojima je nužna krutost i češće se koristi u filamentima od kompozitnih materijala.¹¹ Nedostatak PETG-a jest njegova sklonost da navuče na sebe vlagu i postane lomljiv kad se ne skladišti pravilno. Također, PETG kao i većina proizvoda od polimernih materijala ima potencijalno negativan utjecaj na okoliš ako se na odlaže na propisan način.^{12,13}

2.2. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja (engl. *additive manufacturing*), kolokvijalno nazivana i 3D-ispisom, jest dio proizvodnoga strojarstva koji se bavi izradom predmeta nanošenjem čestica u tankim slojevima, odnosno sloj po sloj.¹⁴ Debljina sloja iznosi između 0,025 mm i 2,5 mm. Aditivna proizvodnja nije nova tehnologija, a prvi 3D-pisač izradio je Charles W. Hull još 1984. godine. Tehnologija 3D-ispisa u to je vrijeme bila vrlo skupa i nije bila prikladna za tržište. Danas je cijena 3D-ispisa manja, no nisu sve tehnologije aditivne proizvodnje jednako zastupljene na tržištu. Prvobitna svrha ovih tehnologija bila je brza izrada prototipova što je omogućilo brži izlazak proizvoda na tržište. Nakon toga, mnoge su se industrije okrenule tehnologijama aditivne proizvodnje za izradu specifičnih predmeta i dijelova koji se koriste u određenim industrijskim granama.¹⁵

Velika je prednost tehnologija aditivne proizvodnje to što se može koristiti širok spektar materijala za izradu predmeta. Današnje tehnologije koriste polimere, keramike, staklo, metale i mnoge druge. Nadalje, tehnologije aditivne proizvodnje skratile su vrijeme razvoja proizvoda,

snizile troškove razvoja i proizvodnje, a istovremenu su povećale fleksibilnost kod izrade. Siemens, na primjer, koristi tehnologiju selektivnog laserskog taljenja (engl. *Selective Laser Melting* – SLM) za popravljavanje dijelova industrijskih plinskih turbina do 10 puta brže nego uobičajenim tehnologijama. Može se zaključiti kako je sljedeća velika prednost tehnologija aditivne proizvodnje upravo u izradi dijelova, naročito specifičnih dijelova koji moraju biti izrađeni s malom tolerancijom na pogreške. Stoga, ne čudi da 20 % ukupne aditivne proizvodnje zapravo čini proizvodnja raznih dijelova za automobilsku i zrakoplovnu industriju. Također, tehnologije aditivne proizvodnje omogućile su jednostavniju izradu prilagođenih implantata (slušni aparati, protetika), a potom i rekonstrukciju kostiju što je uvelike unaprijedilo zdravstvo i medicinu.¹⁵

Kako bi 3D-ispis otišao dalje od izrade prototipova i zauzeo važno mjesto u industriji, potrebno je staviti fokus na to da 3D-pisači postanu brži, lakši za korištenje, pouzdaniji te da dosegnu višu razinu autonomije. Iako je 3D-ispis i dalje brži od uobičajenih tehnologija izrade, još uvijek je potrebno nekoliko sati ili čak dana da bi se izradio predmet. Kao potencijalna rješenja za ovaj nedostatak razmatraju se mogućnosti dodavanja više glava za ispis ili, u slučaju ispisa većih predmeta, uvođenje mlaznica većih promjera. Također, mnogi 3D-pisači imaju ugrađenu opciju automatskog niveliranja podloge za ispis (engl. *auto bed levelling*) što znači da će sami odrediti udaljenost između podloge i mlaznice što je jedan od ključnih parametara kod 3D-ispisa. Ova ih opcija čini autonomnijima, ali i jednostavnijima za korištenje.¹⁵

Izrada modela uvijek započinje u CAD (engl. *computer-aided design*) računalnim programima poput programa Autodesk Fusion 360. Dizajn se sprema u obliku STL datoteke i otvara u rezaču (engl. *licer*) gdje se definiraju putanja i parametri ispisa. Na kraju se datoteka pohranjuje u formatu koji odgovara izabranom 3D-pisaču i izrada može početi. Nakon što je izrađen dizajnirani predmet, mogu biti potrebne obrade površine poput čišćenja, odstranjivanja potpornih struktura i sl.^{14,15}

2.2.1. Podjela aditivnih tehnologija

Aditivna proizvodnja može se podijeliti na postupke:

1. postupke brze proizvodnje prototipova (engl. *Rapid Prototyping* – RP)
2. postupke brze proizvodnje alata i kalupa (engl. *Rapid Tooling* – RT)
3. postupke brze (izravne) proizvodnje (engl. *Rapid Manufacturing* – RM)

S obzirom na korištene materijale, aditivna proizvodnja može se podijeliti na aditivnu proizvodnju za polimere, aditivnu proizvodnju za metale i aditivnu proizvodnju za ostale materijale (npr. keramika, vosak, papir, itd.).

Aditivna proizvodnja za polimere dijeli se na:

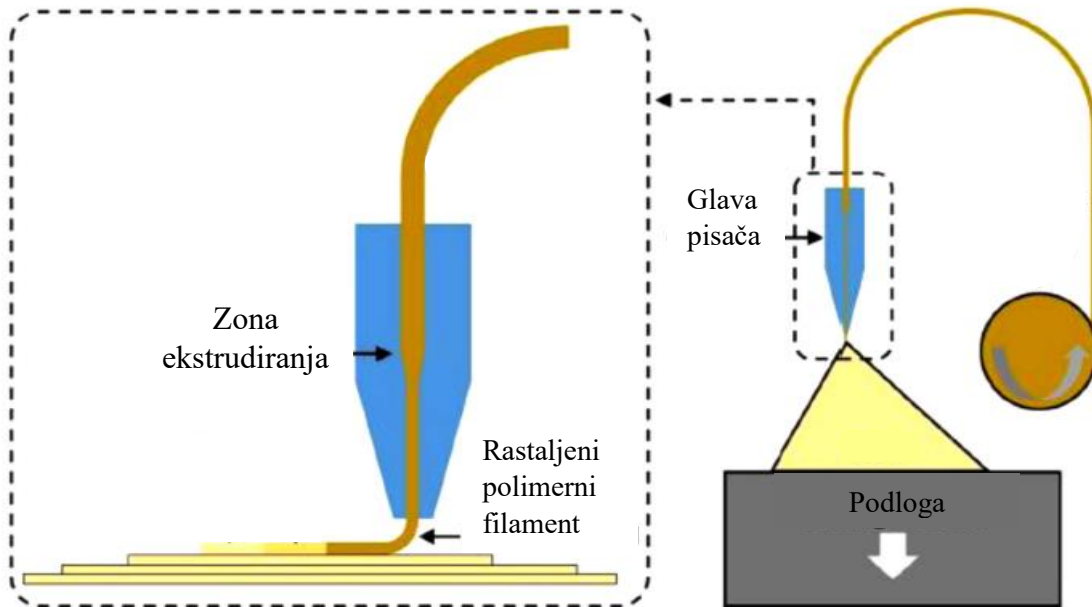
- 1) Metode spajanjem praha
 - Selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective Laser Sintering* – SLS)
 - Raspršivanje veziva (engl. *Multi Jet Fusion* – MJF)
- 2) Metode s ekstruzijom materijala:
 - Proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication* – FFF ili *Fused Deposition Modeling* – FDM)
 - Arburgovo slobodno oblikovanje plastikom (engl. *Arburg Plastic Freeforming* – APF)
- 3) Metode očvršćivanja svjetlom
 - Mlazno izbacivanje materijala (engl. *Material Jetting* – MJ)
 - Stereolitografija (engl. *Stereolithography* – SLA)
 - Digitalna obrada svjetlom (engl. *Digital Light Processing* – DLP)¹⁴

Posljednjih su godina najčešće korištene dvije tehnologije: selektivno lasersko sinteriranje (SLS) i proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF).¹⁵

2.2.2. Proizvodnja rastaljenim filamentom (FFF)

Tehnologija proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication* – FFF) započela je svojevrsnu revoluciju ponudivši jednostavan i relativno jeftin način izrade prototipova. Ova se tehnologija brzo popularizirala zbog izrazite fleksibilnosti u izradi i širokog izbora materijala. Međutim, FFF tehnologija i dalje ima određene nedostatke. Prilikom izrade predmeta ovom tehnologijom često su na konačnom proizvodu još uvijek vidljivi slojevi materijala, a to može uzrokovati probleme kod sitnih geometrija. Posljedično, preciznost ove tehnologije je manja u odnosu na neke druge tehnologije aditivne proizvodnje. Također, potencijalni nedostatak može predstavljati anizotropija konačnog proizvoda budući da će mehanička svojstva proizvoda ovisiti o smjeru i načinu polaganja filamenta.¹⁶

Iako se u većini slučajeva radi s polimernim termoplastičnim filamentima, ova tehnologija počinje uključivati metalne, keramičke i druge filamente.¹⁶ U glavi 3D-pisača nalaze se zupčanici koji uvlače polimerni filament do grijača i dolazi do taljenja filameta. Rastaljeni polimerni filament potom izlazi kroz mlaznicu koja se nalazi nadomak podlozi. Glava pisača miče se u smjeru x i y osi i polaže rastaljeni polimer na podlogu gradeći sloj po sloj zadani predmet.¹⁷



Slika 3. Shematski prikaz FFF tehnologije 3D-ispisa.¹⁷

Budućnost FFF tehnologije leži u pronalaženju načina kako da ova tehnologija prijeđe iz serijske proizvodnje u postrojenje za masovnu proizvodnju što se očekuje u sljedećim godinama. Također, važno je da se tehnologija ne fokusira samo na komercijalne materijale već da se više pažnje pridodaje novim materijalima koji su prikladni za širok spektar upotrebe. Površinski i geometrijski deformiteti trebali bi se smanjiti ili u potpunosti eliminirati uvođenjem tzv. hibridnih sustava. Takvi bi sustavi podrazumijevali dodavanje ultrazvučnih vibracija, lasera, radom u vakuumu ili u električnom polju koji bi unaprijedili rad 3D-pisača (tablica 1).¹⁶

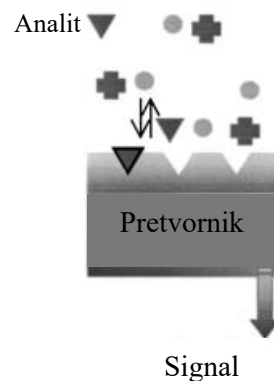
Tablica 1. Dodatak za 3D-pisače i prednosti koje donose.

| Dodatak | Način djelovanja | Rezultat |
|-----------------------|---|---|
| Ultrazvučne vibracije | Vibracije mlaznice 3D-pisača | Vibracije smanjuju površinsku napetost ekstrudiranog polimera i omogućuju smanjenje debljine slojeva s 0,09 mm na 0,07 mm. |
| Laser | Dvije laserske zrake usmjerene na mlaznicu 3D-pisača | Laserske zrake pospješuju zagrijavanje mlaznice čime se povećava brzina ispisa, a ujedno se smanjuje i debljina slojeva. |
| Vakuum | 3D-ispis odvija se u vakuumu | Prijenos toplinske energije je sporiji u vakuumu pa ne dolazi do naglog hlađenja izrađenog predmeta. Također, pokazalo se da je i površinska hrapavost predmeta manja za do 40 %. |
| Električno polje | Primjena električnog polja između mlaznice i podloge za ispis | Dolazi do smanjenja površinske hrapavosti zbog smanjenja debljine slojeva. |

2.3. Kemijski senzori

Kemijski su senzori minijaturizirani uređaji koji kemijsku ili biokemijsku, kvalitativnu ili kvantitativnu informaciju, koja nastaje kao posljedica kemijske interakcije ili procesa, pretvaraju u korisni signal.¹⁸ Izradi prvih senzora prethodilo je slučajno otkriće prilikom ispitivanja svojstava tankih membrana kada je uočeno kako su određene vrste stakla osjetljive na promjenu pH-vrijednosti. Nakon toga, izrađene su prve pH-elektrode sa staklenim membranama što je po prvi put u povijesti omogućilo određivanje koncentracije vodikovih iona u otopinama s velikom selektivnošću i izvanrednom preciznošću. Sljedeći veliki korak u razvoju kemijskih senzora dogodilo se nekoliko desetaka godina kasnije kad su razvijene ion-selektivne elektrode za određivanje kalcijevih, fluoridnih, srebrnih i sulfidnih iona, a minijaturizirani senzori u obliku optičkih vlakana pojavili su se desetak godina nakon njih.¹⁹

Kemijski senzori u osnovi se sastoje od triju glavnih dijelova: receptor, pretvornik i dodatne elektroničke komponente. Najvažniji dio je receptor gdje specifična interakcija određenog analita omogućava njegovo prepoznavanje i kemijska se informacija pretvara u oblik energije koji se može mjeriti pretvornikom. Sljedeći dio koji je ključan za senzore jest pretvornik (slika 4) čiji je zadatak da energiju koja dolazi s receptora pretvori u električni signal proporcionalan koncentraciji analita. Često se treći dio sastoji od još jedne elektroničke komponente kao što je pojačalo, pretvarač impedancije ili analogno-digitalni pretvarač. Uloga ove komponente jest eliminacija što većeg dijela vanjskih utjecaja koji bi mogli utjecati na određivanje analita.¹⁹



Slika 4. Shematski prikaz kemijskog senzora.¹⁸

Budući da kemijski senzori zahtijevaju minimalnu pripremu za rad, omogućuju korisniku relativno jeftino i brzo određivanje analita. Stoga, ne čudi da se upotreba kemijskih senzora višestruko povećala u posljednjem desetljeću i još uvijek se povećava.¹⁹

2.3.1. Podjela kemijskih senzora

Kemijski se senzori mogu podijeliti s obzirom na način rada pretvornika na:

1. Optičke senzore – pretvaraju promjene u optičkim fenomenima, koje su rezultat interakcije analita s receptorom, u električni signal.
2. Elektrokemijske senzore – pretvaraju učinak elektrokemijske interakcije analita i elektrode u korisni signal. Takav učinak može biti iniciran električnim putem ili može rezultirati spontanom interakcijom u uvjetima nulte struje.
3. Električne senzore – daju signal koji nastaje iz promjene električnih svojstava uzrokovanih interakcijom analita i receptorskog dijela.

4. Senzore mase – pretvaraju promjenu mase na posebno modificiranoj površini u promjenu svojstva nosećeg materijala. Promjena mase uzrokovana je nakupljanjem analita.
5. Magnetske senzore – temelje se na promjeni paramagnetskih svojstava plina koji se analizira.
6. Termometrijske senzore – temelje se na mjerenju toplinskih učinaka određene kemijske reakcije ili adsorpcije koja uključuje analit.
7. Ostale senzore – ovdje se npr. ubrajaju senzori koji koriste X-, β - ili Γ - zračenja da bi se odredio kemijski sastav analizirane tvari.²⁰

2.3.2. Optički kemijski senzori

Područje istraživanja optičkih kemijskih senzora znatno se proširilo u posljednjih dvadesetak godina. Mnogi stručnjaci prepoznali su prednosti optičkih senzora u odnosu na druge metode mjerenja. Nedavni je razvoj na tom području potaknut dostupnošću, relativno niskom cijenom i potrebom za minijaturiziranim uređajima koji mogu određivati veliki broj analita. Dok se optički fenomeni koji se koriste u kemijskim sensorima nisu značajno promijenili tijekom posljednjih godina, u mnogim su se slučajevima pretvornici ili platforme na kojima se pretvornici nalaze bitno promijenili, što je rezultiralo sensorima sa znatno poboljšanim performansama. Parametri prema kojima se ocjenjuju performanse senzora jesu osjetljivost, stabilnost, selektivnost i robusnost.²¹

Optički se senzori kao i veliki broj drugih senzora sastoje od triju glavnih dijelova: receptora, pretvornika i druge elektroničke komponente koja olakšava mjerenje. Prema tehnikama koje se koriste za mjerenje, optički se kemijski senzori mogu podijeliti na one koji koriste:

- a) Apsorbanciju – mjeri se u transparentnom mediju, uzrokovana je apsorpcijom samog analita ili analita u reakciji s prikladnim indikatorom.
- b) Reflektivnost – mjeri se u netransparentnom mediju, obično koristeći imobilizirani indikator.
- c) Luminiscenciju – mjeri se intenzitet svjetlosti koju emitira kemijska reakcija u receptorskom sustavu.
- d) Fluorescenciju – mjeri se kao učinak pozitivne emisije uzrokovan zračenjem. Također mjerenje se može temeljiti na selektivnom gašenju fluorescencije.

- e) Indeks refrakcije – mjeri se kao rezultat promjene u sastavu otopine.
- f) Optotermalni učinak – temelji se na mjerenju toplinskog učinka uzrokovanog apsorpcijom svjetla.
- g) Raspršenje svjetlosti – temelji se na efektu uzrokovanim česticama određene veličine u uzorku.²⁰

Kad analit ne pokazuje spektroskopski optički odziv kao što su luminiscencija ili apsorbcija, moguće je pratiti optičkog odziva intermedijarne vrste ili reagensa, čiji je odgovor moduliran na neki način prisutnošću analita. Na primjer, optički pH-senzori temeljili su se na praćenju promjene optičkih apsorpcija pH-indikatora kao što je bromkrezol ljubičasto. Neizravno kolorimetrijsko određivanje pH-vrijednosti koristi organske pH-indikatore čija se apsorbcija mijenja ovisno o pH-vrijednosti medija u kojem se nalaze. No, kad se koristi samo jedan indikator, senzor ima relativno uzak raspon pH-vrijednosti koje se mogu odrediti, pa se senzori mogu pripremiti s nekoliko indikatora koji imaju različite pK_a -vrijednosti kako bi se dobio linearni odziv u širokom rasponu. Navedena tehnika neizravnog očitavanja zahtijeva da reagens bude imobiliziran, bilo u čvrstoj ili u tekućoj fazi što olakšava interakciju s analitom, ali onemogućava izlazak reagensa iz matrice (engl. *leaching*). Posljednjih se godina optičko određivanje temeljilo uglavnom na matricama u čvrstom stanju, a reagens može biti adsorbiran, kovalentno ili ionski vezan te inkapsuliran u čvrstu matricu koja je propusna za analit. Ako imobilizacijska matrica ima mogućnost prevlačenja tekućom fazom, kao što je to slučaj kod sol-gel metode ili polimerne prevlake, moguće je pripremiti širok raspon senzora. U novijim istraživanjima sintetizirane su azo boje za korištenje u pH-senzorima gdje su boje bile kovalentno vezane za polimernu matricu kako bi se povećala stabilnost senzora.²¹

Sol-gel metoda omogućava relativno jednostavnu pripremu matrica za imobilizaciju reagensa. Svestranost metode olakšava modifikaciju fizikalno-kemijskih svojstava materijala kako bi se optimizirala izrada senzora. Također, modifikacijom ključnih parametara sol-gel metode (pH-vrijednost sola, tip prekursora i njegova koncentracija, sadržaj vode i dr.) temperatura geliranja može se prilagoditi za proizvodnju materijala željene poroznosti.²¹

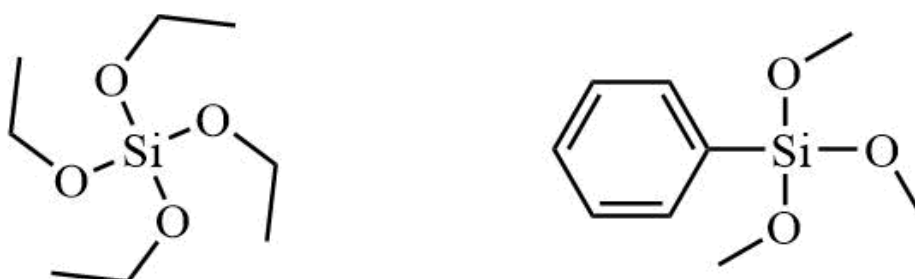
2.4. Sol-gel metoda

Sol-gel metoda ili još poznata kao sol-gel proces postoji već dugi niz godina. Prve silika gelove pripremio je 1845. M. Ebelmen u Francuskoj. Od tada do danas, metoda je doživjela mnoge promjene i postala je izuzetno popularna. Sol-gel metoda donijela je novi pogled na proizvodnju stakla i keramike te je istaknula važnost kemije u navedenim procesima. Također, sol-gel metoda omogućila je vezanje organskih molekula ili polimernih makromolekula na anorganske podloge dajući širok spektar hibridnih materijala.²² Sol-gel metoda u užem smislu obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida pri čemu nastaje neprekinuta trodimenzionalna metaloksidna mreža pri čemu se najčešće koriste komercijalno dostupni alkoksidi silicija, aluminijski, cirkonijski i titanijski. Svojstva navedenih alkoksida ovise o metalu i veličini alkoksidne skupine. Iako je ta pojava bila dugo poznata, razvoj ovog postupka počeo je tek nakon Drugog svjetskog rata.²³

Sol se može definirati kao stabilna suspenzija koloidnih čestica u tekućoj fazi. Kako bi sol bio postojan, čvrste čestice moraju imati veću gustoću od tekućeg medija u kojem se nalaze i moraju biti dovoljno male tako da sile koje su odgovorne za disperziju čestica budu veće od gravitacijske sile. Kada se govori o koloidnim česticama podrazumijevaju se čestice veličine između 2 nm i 0,2 μm . Tijekom sol-gel reakcije sol postepeno prelazi u gel. Gel se može definirati kao trodimenzionalna međusobno povezana čvrsta mreža koja se stabilno širi kroz tekući medij i ograničena je jedino veličinom posude u kojoj se odvija sol-gel metoda. Gel nastaje skrutnjavanjem homogene disperzije koloidnih čestica. Taj se proces naziva geliranjem i sprečava stvaranje nehomogenosti unutar materijala. Točan trenutak u kojem sol priđe u gel naziva se točka geliranja. U točki geliranja dolazi do promjene sustava iz viskozne tekućine u gel koji se ponaša kao krutina impregnirana tekućinom.²²

Sol-gel metoda omogućava sintezu materijala s različitim sastavom oksida, ali i sintezu novih hibridnih organsko-anorganskih materijala koji ne postoje u prirodi. Nadalje, omogućila je pripremu materijala velike čistoće i cijeli proces se odvija na relativno niskim temperaturama. Kinetika reakcije vrlo se lako kontrolira modifikacijom temperature, vrste prekursora, koncentracije otopine ili odabirom različitog otapala.²² Posljednjih godina sol-gel metoda popularizirala se u pripremi pH-senzora jer je omogućila laku inkapsulaciju indikatora u sol-gel matricu koja se potom može nanijeti na pogodni nosač.²¹

Unatoč brojnim prednostima, sol-gel metoda pokazuje u primjeni i brojne nedostatke. Građa nastalog materijala vrlo je osjetljiva na uvjete pripreve, a sama svojstva hibridnih materijala osim o postojanju kovalentnih veza među fazama, ovise i o vrsti katalizatora, koncentraciji te čistoći reaktanata, pa čak i o načinu miješanja smjese. Kako bi pripreva hibridnih materijala bila ponovljiva, ni jedan se od navedenih čimbenika ne smije mijenjati, a predviđanje svojstava iz poznatih uvjeta pripreve bez prethodnih pokusa praktički je nemoguće. Alkoksidi, koji su najčešći prekursori za sol-gel metodu, vrlo su osjetljivi na vlagu pa treba obratiti pažnju na njihovo pravilno skladištenje da ne bi došlo do djelomične hidrolize vlagom iz zraka.²³ U ovom radu kao prekursori za sol-gel metodu odabrani su tetraetoksisilan (TEOS) i feniltrimetoksisilan (FTMS) (slika 5).

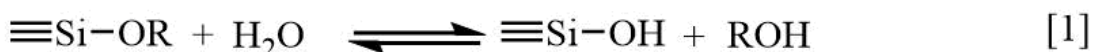


Slika 5. Struktura tetraetoksisilana (TEOS - lijevo) i struktura feniltrimetoksisilana (FTMS - desno).

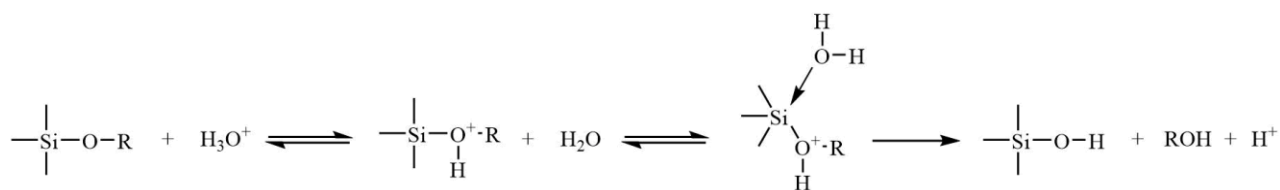
2.4.1. Kemizam sol-gel metode

Iako razvoj magnetske rezonancije ¹³C i ²⁹Si jezgara omogućio potanje praćenje reakcija hidrolize i kondenzacije silicijevih alkoksida, nije ih moguće pratiti na molekularnoj razini od početka do kraja, zato što reakcije, jednom kad hidroliza počne, nije moguće prekinuti čak ni uklanjanjem vode. Stoga, potpuna kinetička analiza tih procesa vrlo je složena i pribjegava se pojednostavljenjima. Kemijske osnove sol-gel metode počele su se istraživati tek nakon opsežnih proučavanja utjecaja ograničene promjene uvjeta pripreve na svojstva materijala.²³

Prvi korak sol-gel metode jest hidroliza Si-OR veze [1] praćena kondenzacijom uz izdvajanje vode [2] ili alkohola [3].



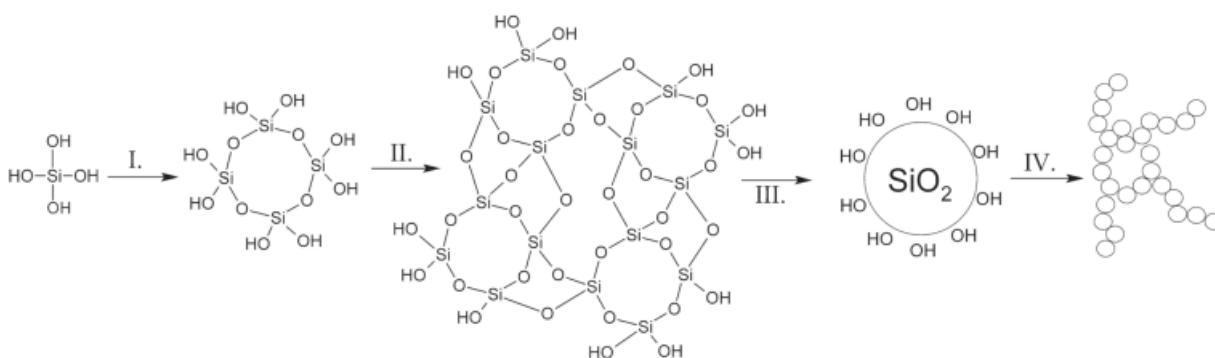
Kako reakcija hidrolize može biti katalizirana kiselinom ili bazom, mehanizam je ovisan o kiselosti sredine, što značajno utječe i na građu gela. U kiselim uvjetima hidroliza alkoxisilana inicirana je brzim protoniranjem alkoksidne skupine, čime nastaje alkohol koji se lako odvaja od silicijeva atoma, što ubrzava hidrolizu. Zatim slijedi nukleofilni napad molekule vode, pri čemu silicijev atom u prijelaznom stanju dijeli pet veza s kisikovim atomima i sam je pozitivno nabijen. Kako vodikovi ioni izravno sudjeluju u reakciji, brzina reakcije ovisi o njihovoj koncentraciji i količini vode (slika 6). Također, hidroliza je brža što je alkoksidna skupina koja se oslobađa manja, jer u protivnom dolazi do steričkih smetnji.



Slika 6. Shematski prikaz hidroliza silicijevog alkoksida u kiselim uvjetima.²³

Bazni uvjeti povoljni su za obje reakcije, no hidroliza je nešto sporija od kondenzacije. Kod kondenzacije dolazi do vezanja deprotoniranog silanola SiO^- , na alkoksidne skupine. Kako se kiselost silanolne skupine povećava supstituiranjem s drugim SiO^- skupinama zbog manje elektronske gustoće na atomu silicija, dolazi do preferirane reakcije alkoksidnih skupina s cikličkim strukturama koje sadržavaju silanolne skupine. Tako do geliranja dolazi dok se još sve alkoksidne skupine nisu hidrolizirale. Promjena reakcijskog medija iz kiselog u bazni ubrzava kondenzaciju, te se cikličke strukture nastale u kiseloj sredini odmah povezuju i sustav brzo gelira.

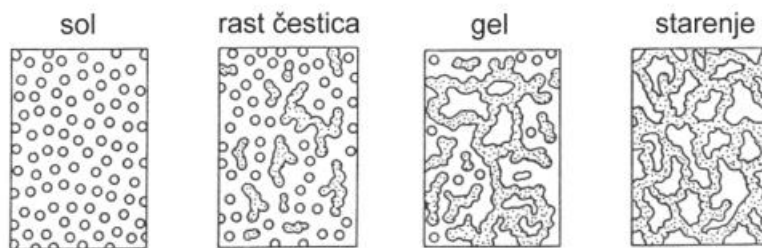
Silanolne skupine po prirodi su nepostojane i rado kondenziraju, naročito kad je više njih vezano na isti silicijev atom. Kondenzacija se odvija tako da nastane najviše Si-O-Si veza, tj. da se što više smanji broj rubnih silanolnih skupina. Kondenzacija hidroliziranih alkoxisilana odvija se u nekoliko stupnjeva (slika 7), što je potvrđeno i magnetskom rezonancijom jezgri. Kondenzacijom monomera u prvom stupnju (slika 7, I.) nastaju cikličke strukture na koje se vežu monomeri tvoreći u drugom stupnju (slika 7, II.) trodimenzionalne čestice. One u trećem stupnju (slika 7, III.) rastu, a u četvrtom (slika 7, IV.) se povezuju u lance čime nastaje neprekinuta trodimenzionalna mreža, tj. gel. Istraživanja kisele hidrolize i kondenzacije TEOS-a pokazala su da nastajanje cikličkih struktura nije slučajno, već da redovito nastaju pravilni poliedri koji daljnjim povezivanjem daju konačni gel.



Slika 7. Shematski prikaz kondenzacije hidroliziranih silicijevih alkoksida.²³

- I. Kondenzacija monomera u cikličke strukture
- II. Nastajanje trodimenzionalnih SiO₂ čestica
- III. Rast SiO₂ čestica
- IV. Povezivanje čestica u trodimenzionalnu neprekinutu mrežu - gel

U konačnici dolazi do starenja gela. Starenje gela uključuje držanje prethodno dobivenog gela određeno vrijeme potpuno uronjenim u tekućinu gdje se reakcije kondenzacije nastavljaju i smanjuje se poroznost gela (slika 8). Također, povećava se čvrstoća gela, a cilj je da se čvrstoća gela poveća toliko koliko je potrebno da se gel odupre pucanju prilikom sušenja.^{24,25}



Slika 8. Shematski prikaz starenja gela.²⁴

Tijekom sušenja, koje slijedi nakon starenja, ključno je uklanjanje tekućine iz gela. Proces sušenja ovisi o veličini pora u gelu. Ako je promjer pora manji od 20 nm može doći do velikih kapilarnih naprezanja koja uzrokuju pucanje gela. Pucanje gela može se spriječiti ako se smanji slobodna površinska energija tekućine dodatkom površinski aktivnih tvari ili eliminacijom vrlo malih pora superkritičnim sušenjem kojim se smanjuje međupovršina između čvrste i tekuće faze. Također, kontroliranjem brzina reakcija hidrolize i kondenzacije mogu se dobiti pore uniformne veličine i na taj način ne će doći do pucanja gela.^{24,25}

Sljedeći korak u pripremi gela jest proces dehidracije, odnosno kemijske stabilizacije. U ovom koraku uklanjaju se silanolne veze iz pora mreže, a rezultat je kemijski stabilna ultra porozna krutina. Inače je ovaj proces vrlo dugotrajan, ali može se ubrzati ako se koriste klorirani silicijevi alkoksidi ili ugljikov tetraklorid koji reagiraju s površinskim -OH skupinama i daju klorovodičnu kiselinu (HCl) koja se desorbira s gela u rasponu temperatura od 400 °C do 800 °C pri čemu gel još ne puca.^{24,25}

U konačnici, može se reći da je sol-gel postupak vrlo prilagodljiv i na prvi pogled jednostavan način pripreme organsko-anorganskih hibridnih materijala. No, kako bi se njime pripravili materijali točno definirane građe i svojstava, potrebno je mnogo pažljivog proučavanja i rada. Reakcije hidrolize i kondenzacije vrlo su složene i nisu do kraja razjašnjene, a njihova kinetika tek se treba definirati. Stoga, teško je usklađivanje reakcija nastanka organske faze i modeliranje ponašanja materijala tijekom reakcije. Postupak je također vrlo osjetljiv na okolišne uvjete, što čini prelaženje iz laboratorijskih u industrijske uvjete još složenijim.²³

2.4.2. Imobilizacija indikatora

Standardni gel ima neuređenu, amorfnu strukturu u kojoj je difuzija analita ograničena slučajnom mikroporoznošću strukture. Sol-gel metodom pripremljeni filmovi, s druge strane, imaju visoku poroznost koja omogućava poboljšanu difuziju i pristup analita.²³ Kao takvi, predstavili su se kao dobar temelj za dizajn prijenosnih senzora za *in situ* mjerenja pH-vrijednosti u vodenim sredinama.²⁶ Čvrsta matrica djeluje kao kruta potpora za imobilizaciju indikatora i može se koristiti za definiranje željene selektivnosti te osjetljivosti optičkog senzora. Matrica i indikator jednako definiraju karakteristike senzora.²⁷

Postoje tri načina na koje se indikator može vezati na matricu: adsorpcija, inkapsulacija i kovalentne veze. Adsorpcija nije vrlo pouzdana jer indikator može lako izaći iz matrice. Kovalentno vezanje je obično složeno i oduzima puno vremena, a potrebno je koristiti odgovarajući materijal s funkcionalnim skupinama pogodnim za vezanje indikatora. Ova je metoda pouzdana jer indikator ne može tako jednostavno izaći. Senzor kod kojeg je indikator kovalentno vezan ima slabiji odziv u odnosu na senzore kod kojih je indikator inkapsuliran u matrici.²⁷ Vrijeme odziva senzora također uvelike ovisi o debljini filma, veličini i obliku pora, polarnosti površine, kemijskoj strukturi indikatora te veličini i naboju analita. Potrebno je dakle prilagoditi navedene parametre da bi se dobilo prihvatljivo vrijeme odziva.²⁸

U oba slučaja, kad se indikator nalazi u matrici može doći do promjene pK_a -vrijednosti indikatora ili do njezinog pomaka, a može se promijeniti i raspon pH-vrijednosti u kojem indikator mijenja boju. Međutim, inkapsulacija je relativno brza i jednostavna metoda za implementaciju indikatora u senzore. Jedan od nedostataka ove tehnike jest mogućnost izlaska indikatora iz strukture (engl. *leaching*), ali ovaj se problem može riješiti korištenjem indikatora u obliku ionskog para što ga čini hidrofobnim i slabo topljivim u vodi.²⁷

2.4.3. Nanošenje filma

Postoje različite metode nanošenja filma i način nanošenja filma na supstrat izrazito je važan. Način nanošenja filma definira debljinu filma, a debljina filma jedna je od karakteristika koja određuje svojstva filma. Između ostalih, ističu se nanošenje rotacijom (engl. *spin coating*), nanošenje kontroliranim uranjanjem (engl. *dip coating*), nanošenje nekontroliranim uranjanjem (engl. *drop coating*) i nanošenje malih kapljica odnosno aerosola (engl. *droplet coating*).

Kad se film nanosi rotacijom, dolazi do depozicije uniformnog filma na ravni supstrat. U ovoj metodi, veća količina materijala za prevlačenje površine stavlja se na sredinu površine i zatim se površina rotira velikom brzinom da se materijal jednoliko rasporedi pod djelovanjem centrifugalne sile. Debljina filma u ovom slučaju ovisi o kutnoj brzini vrtnje, otapalu, viskoznosti i koncentraciji otopine.²⁸

Prilikom nanošenja filma kontroliranim uranjanjem podrazumijeva se da se supstrat u potpunosti uroni u tekuću fazu koja treba formirati film na supstratu. Debljina filma ovisi o brzini izvlačenja, hlapljivosti i viskoznosti otapala. Široko se primjenjuje u industriji, ali i u laboratorijskim uvjetima kod prevlačenja supstrata sol-gel prekursorima.²⁸

Film se može nanositi i raspršivanjem sitnih kapljica po površini supstrata. Raspodjela kapljica po površini ovisi o veličini kapljica, brzini raspršivanja kapljica, površinskoj napetosti i viskoznosti medija koji se raspršuje. Bolja se raspodjela kapljica ostvaruje kad su kapljice manje, kad je uža raspodjela veličina kapljica i kad je velika brzina raspršivanja kapljica.²⁹

Cilj ovog rada jest pripremiti pH-senzorske filmove na stijenkama kanala mikroreaktora u kojem nisu primjenjive ni jedna od triju prethodno navedenih metoda, pa će se u radu koristiti metoda nekontroliranog uranjanja. Odnosno, kad se film nanosi na pločice, brzina izvlačenja nije kontrolirana i višak otopine uklanja se mehanički, a kad se filmovi nanose na stijenke kanala mikroreaktora, koristi se šprica kako bi se film jednoliko rasporedio po stijenkama kanala.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Materijal korišten kod 3D-ispisa:

- PETG (Devil Design Sp. J., Poljska) u obliku filameta promjera 1,75 mm

Kemikalije korištene za dobivanje filmova:

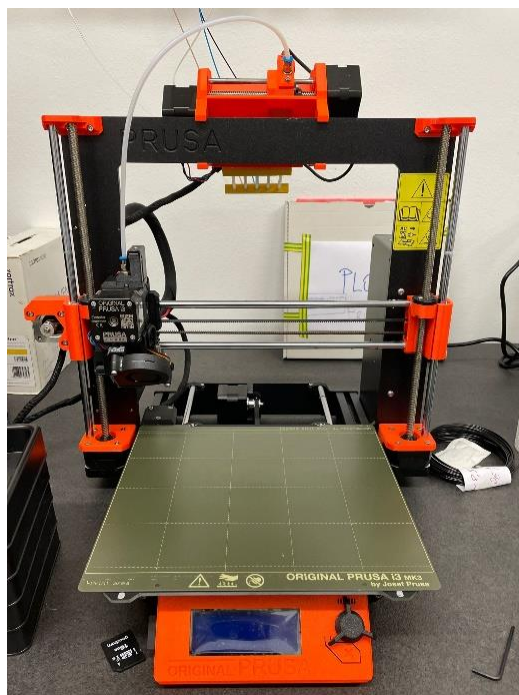
- Etanol 96 %, Gram-Mol
- Tetraetoksisilan (TEOS), 99 %, Sigma Aldrich
- Feniltrimetoksisilan (FTMS), 97 %, Sigma Aldrich
- Klorovodična kiselina, 0,1 M, BDH Prolabo
- Lakmus prah (Acros Organics, Belgija)

Kemikalije korištene za dobivanje pH otopina:

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

3.2. FFF pisac

U ovom radu, za izradu pločica i mikroreaktora, kao tehnologija aditivne proizvodnje korištena je proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication*, FFF). Korišteni materijal u ovom radu jest transparentni poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG) (Devil Design Sp. J., Poljska) u obliku filameta promjera 1,75 mm. Za izradu pločica i mikroreaktora korišten je 3D-pisac Original Prusa i3 MK3S+ (Prusa Research, Češka Republika) (slika 9). Odabrani filament postavlja se u za to predviđeni prostor u 3D-pisaču, a kao podloga za ispis koristi se hrapava podloga (engl. *textured plate*) zbog zahtjeva materijala. Po završetku ispisa, pločice i mikroreaktori skidaju se ručno s podloge te su spremni za daljnje korištenje (slika 10).



Slika 9. 3D-pisač Original Prusa i3 MK3S+ (Prusa Research, Češka Republika).

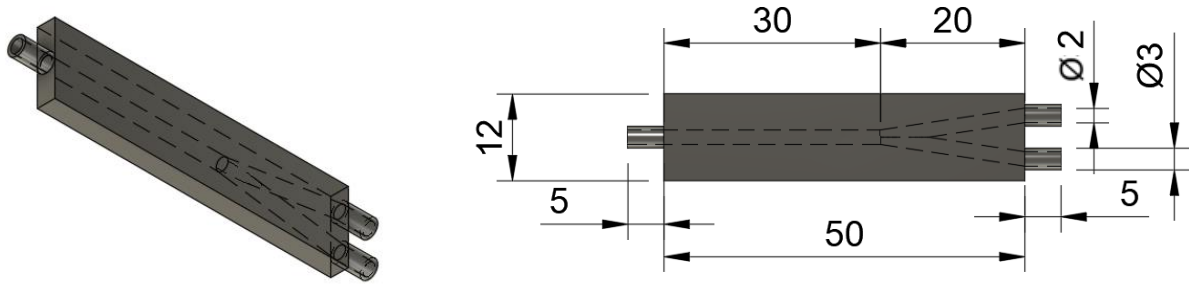


Slika 10. Mikroreaktor nakon izrade FFF tehnologijom ispisa.

3.3. Računalni programi

Fusion 360, Autodesk

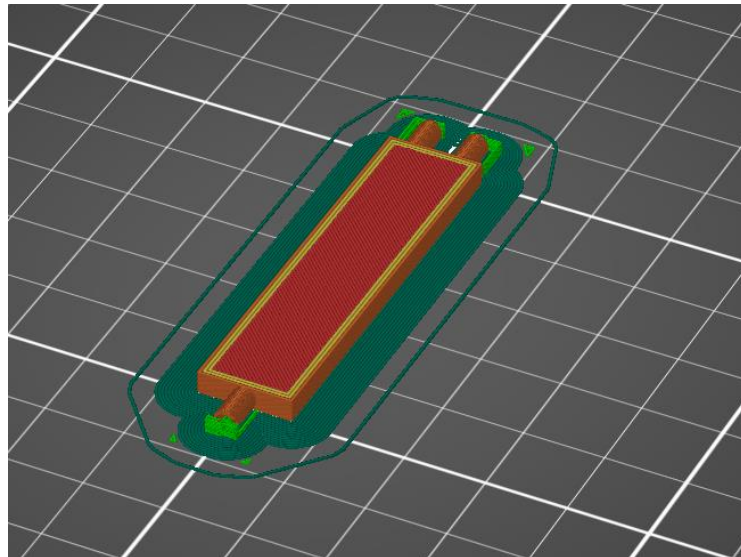
Prije primjene u mikroreaktorima, pH-senzorski filmovi pripremaju se na pločicama dviju vrsta. Za karakterizaciju filmova potrebne su pločice većih dimenzija 10 mm x 60 mm x 1,5 mm, dok su za analizu pH potrebne pločice manjih dimenzija 10 mm x 20 mm x 1,5 mm. Uz navedene pločice, potrebno je bilo pripremiti i mikroreatore zadanih dimenzija i oblika kanala (slika 11). Fusion 360 tvrtke Autodesk korišten je kao CAD (engl. *computer-aided design*) program za dizajn modela pločica i mikroreaktora. Modeli pločica i mikroreaktora nakon dizajniranja u programu spremljeni su u STL formatu datoteke.



Slika 11. Prikaz mikoreaktora dizajniranog u programu Fusion 360 sa zadanim dimenzijama u milimetrima

PrusaSlicer, Prusa Research

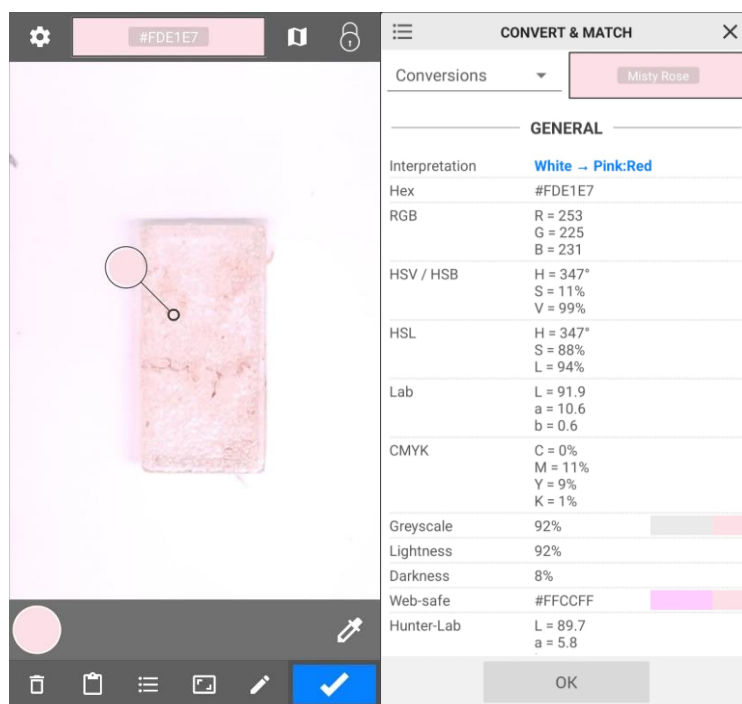
U ovom radu kao rezač (engl. *slicer*) korišten je program PrusaSlicer (Prusa Research, Češka Republika) koji služi za definiranje putanje pisača. U navedenom programu definirana je debljina sloja za pločice od 0,20 mm i 100 %-tna ispuna modela materijalom (engl. *infill*), a sve ostale postavke poput temperature mlaznice (230 °C) te temperature podloge (85 °C) definirane su prethodno prema odabranom materijalu i pisaču. Za mikoreaktore odabrana je debljina sloja 0,05 mm i 100 %-tna ispuna radi veće preciznosti, odnosno rezolucije ispisa. Nadalje, u programu se definira orijentacija predmeta i potrebne potporne strukture (slika 12). Sve definirane postavke spremaju se u G-kod (engl. *G-code*) formatu koji se preko memorijske kartice prenosi do 3D-pisača.



Slika 12. Prikaz mikoreaktora u programu PrusaSlicer nakon definiranja postavki ispisa.

Color Grab, Loomatix

Nakon pH analize pločica i mikroreaktora potrebno je analizirati promjenu boje na pločicama i na stijenkama kanala mikroreaktora za što je korišten program Color Grab tvrtke Loomatix (slika 13). Navedeni program omogućava analizu boje snimanjem fotografija ili analizu prethodno spremljenih fotografija. Rezultati analize prikazuju se kao RGB (engl. *Red, Green, Blue*) vrijednosti.



Slika 13. Prikaz sučelja programa Color Grab pri analizi boje.

3.4. Priprema senzorskih filmova za pločice i mikroreaktore

Prije pripreme senzorskih filmova priprema se indikatorska otopina. U ovom radu kao indikatorska otopina koristila se otopina lakmusa. Za pripremu navedene otopine korišteni su lakmus u prahu (Acros Organics, Belgija) i destilirana voda, a koncentracija pripremljene otopine iznosila je 5 mg/mL. Otopina je stavljena na 1 sat u vodenu kupelj pri temperaturi od 80 °C uz miješanje na magnetskoj miješalici od 200 o/min prema literaturi (slika 14).³⁰ Navedena je otopina filtrirana kroz filter papir (pore promjera 0,45 mm) i uparena na polovicu početnog volumena pomoću rotavapora (RV 8 V, IKA, Njemačka) kako bi se povećala koncentracija lakmusa. Cilj uparivanja otopine lakmusa jest u konačnici dobiti veći intenzitet boje na pločicama i u mikroreaktorima u odnosu na filmove na bazi neuparene indikatorske otopine.



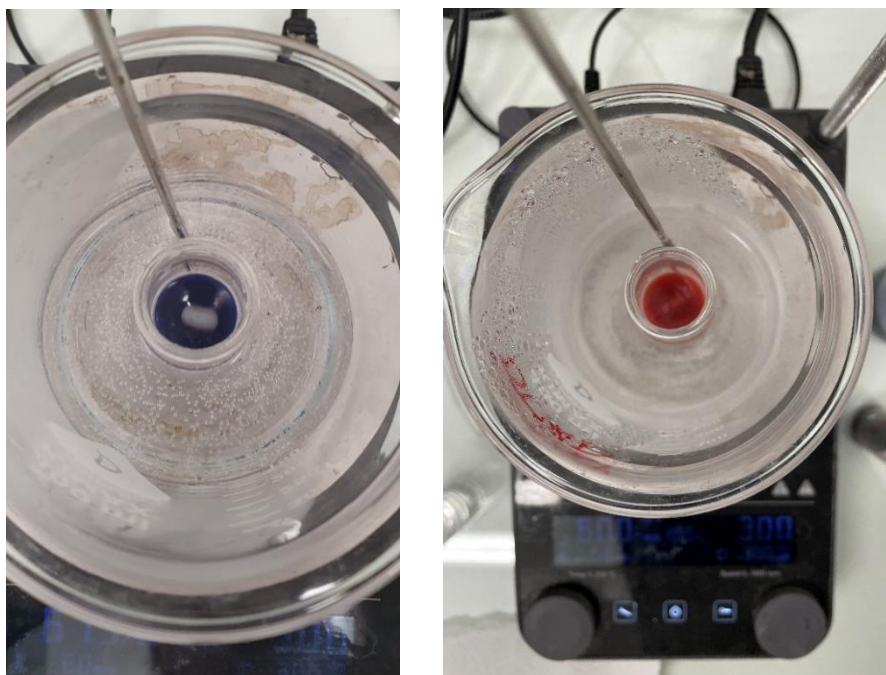
Slika 14. Prikaz pripreme otopine lakmusa.

Senzorski filmovi pripremaju se sol-gel metodom gdje se osim indikatorske otopine lakmusa dodaju tetraetoksisilan (TEOS) ($\geq 99,0$ %, Aldrich, SAD) i feniltrimetoksisilan (FTMS) (97 %, Aldrich, SAD) kao silanski prekursori te etanol (96 % Gram mol, Hrvatska) kao otapalo i klorovodična kiselina (0,1 M; BDH Prolabo, SAD) kao katalizator prema sastavu:

- 2,4 mL otopine lakmusa
- 1,7 mL TEOS
- 0,3 mL FTMS
- 0,3 mL etanol
- 1,6 mL HCl

Smjesa navedenog sastava stavlja se u vodenu kupelj na 60 °C uz miješanje na magnetskoj miješalici brzinom 300 o/min u vremenu od 2 sata kako bi se provela sol-gel sinteza (slika 15). Nakon izrade prvih pH-senzorskih filmova u preliminarnim istraživanjima, cilj je bio povećati intenzitet boje filma. Jedan od načina da se poveća intenzitet boje jest pomoću dodatka nano-titanijevog dioksida ($n\text{-TiO}_2$). Titanijev dioksid najčešće je korišten bijeli pigment u industriji premaza i prevlaka. Široko se koristi zbog svoje sposobnosti da rasprši vidljivu svjetlost čime se postižu bjelina, svjetlost i neprozirnost premaza ili prevlake.³¹ Stoga, u sljedećoj je sintezi, u smjesu gore navedenog sastava dodan $n\text{-TiO}_2$. Količina $n\text{-TiO}_2$ koja je dodana određena je tako što je isprobano nekoliko različitih količina u različitim senzorskim

filmovima i na kraju je dodana ona količina koja je pokazala najveće povećanje intenziteta boje, te je dodano 10 mg n-TiO₂. Uvjeti sol-gel sinteze u kojoj je prisutan n-TiO₂ jednaki su već navedenim uvjetima, no vrijeme sinteze je kraće (1 sat i 30 minuta). Uz navedeni film u prethodnim istraživanjima pripremljeni su filmovi bez indikatora, filmovi s indikatorom (upola manje klorovodične kiseline u indikatorskoj otopini) te filmovi s indikatorom i TiO₂ (indikatorska otopina nije bila uparena).

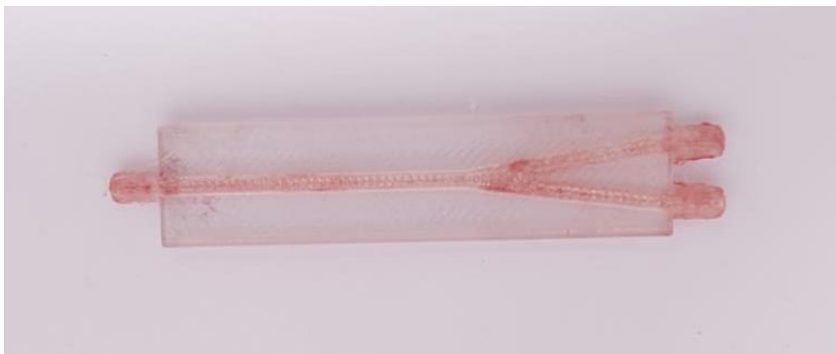


Slika 15. Prikaz sol-gel sinteze senzorskog filma prije (lijevo) i nakon dodavanja klorovodične kiseline (desno).

3.4.1. Nanošenje filmova

Budući da u vremenskom periodu od 2 sata već dolazi do geliranja smjese, neposredno prije toga (nakon 1 sat i 40 min, u slučaju dodatka TiO₂ - 1 h i 30 min), u smjesu se uranjaju pločice i smjesa se nanosi na pločice metodom *drop coatinga*. Pločice se ubace u smjesu i ostave se unutra nekoliko sekundi nakon čega se izvade pincetom i višak smjese ukloni se prislanjanjem ruba pločice na maramicu. Preostali film ostavlja se sušiti na zraku u periodu od 7 dana.

Kod mikroreaktora, za nanošenje filmova, koristi se šprica. U kanale mikroreaktora špricom se ubrizgava smjesa sve dok čitav volumen kanala nije ispunjen smjesom (slika 16). Tako napunjen mikroreaktor potom se ispuhuje kompresorom zraka kako bi se dobio što tanji i homogeniji film. Nakon nanošenja, naneseni filmovi također se suše u periodu od 7 dana.



Slika 16. Prikaz mikroreaktora nakon nanošenja senzorskog filma.

3.4.2. Priprema otopina određenih pH-vrijednosti

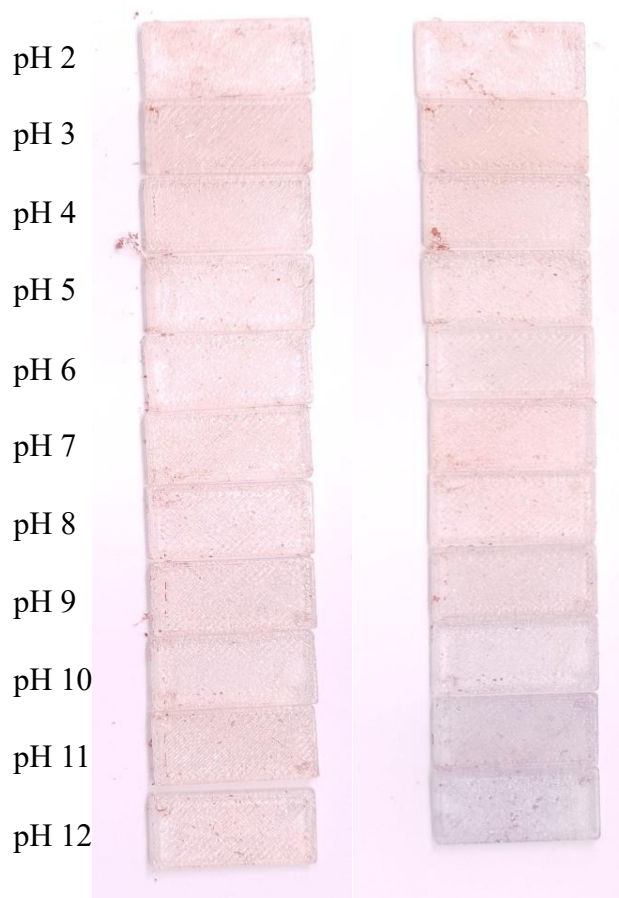
Pripremi se 11 otopina pH-vrijednosti u rasponu od 2 do 12 koristeći 0,1 M otopinu klorovodične kiseline (BDH Prolabo, SAD), 0,1 M otopinu natrijevog hidroksida (Kemika, Hrvatska) i destiliranu vodu. Za praćenje pH otopina prilikom pripreme koristi se pH-elektroda HI11312 (Hanna Instruments, Hrvatska). Mjerenja se provode tako da se otopina stavi ispod pH-elektrode na magnetsku miješalicu kako bi se dodana kiselina ili baza što prije umiješala u otopinu, a potom se pH-elektroda uroni u otopinu (tablica 2).

Tablica 2. Izmjerene pH-vrijednosti otopina

| Otopina | pH |
|---------|------|
| 1. | 2,1 |
| 2. | 3,1 |
| 3. | 4,0 |
| 4. | 5,0 |
| 5. | 6,1 |
| 6. | 7,0 |
| 7. | 8,1 |
| 8. | 9,0 |
| 9. | 10,0 |
| 10. | 11,0 |
| 11. | 12,0 |

3.4.3. Ispitivanje filmova na pločicama

Nakon 7 dana sušenja svaka se pločica uroni u otopinu određenog pH i prati se promjena boje u vremenskom periodu od 1 minuta, 10 minuta i 60 minuta. Promjena boje prati se tako da se prije i nakon navedenih vremenskih perioda pločice fotografiraju mobilnim telefonom Samsung Galaxy S10 (slika 17). Promjena boje filma određena je analizom fotografije pomoću aplikacije Color Grab tvrtke Loomatix.



Slika 17. Prikaz pločica s pH-senzorskim filmom prije uranjanja u pH-otopine (lijevo) i nakon 10 minuta u pH-otopinama (desno).

3.4.4. Ispitivanje filmova u kanalima mikroreaktora

Senzorski filmovi u kanalima mikroreaktora ispituju se također nakon 7 dana koristeći dvije klipne pumpe (The Harvard PHD 4400 Hpsi) koje služe za osiguravanje protoka kiseline i lužine u mikroreaktoru. U prvom su mjerenju puštane kiselina i lužina istovremeno protokom 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ i mikroreaktor je fotografiran prije protjecanja, nakon 1 minute, nakon 5 minuta, a potom su zamijenjene cjevčice na ulazima tako da na ulaz na koji je ulazila kiselina ulazi lužina i obratno. Nakon zamjene, mikroreaktor je ispran vodom i mjerenje je nastavljeno, a fotografiran je 5 sekundi nakon zamjene te 1 minutu i 5 minuta nakon zamjene (slika 18). Analizirana je promjena s više kombinacija pH-vrijednosti otopina kiselina i lužina (pH 2 i pH 12; pH 2 i pH 9; pH 5 i pH 12; pH 5 i pH 9).

Dva tjedna nakon prvog mjerenja, provedena je analiza boje pH-senzorskog filma tijekom oscilirajućeg (cikličkog) toka otopina. U mikroreaktor su ponovno istovremeno puštane kiselina i lužina, ali tako da u svakom ciklusu bude dominantan protok ili kiseline ili lužine. Budući da je iz prethodnog mjerenja zaključeno kako otopine pH 2 i pH 12 daju najviše uočene rezultate, cikličko mjerenje odrađeno je s navedenim otopinama. U prvom je ciklusu protok kiseline 500 $\mu\text{L}/\text{min}$, dok je protok lužine 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, a trajanje ciklusa ograničeno je na 1 minutu. U sljedećem je ciklusu protok kiseline 50 $\mu\text{L}/\text{min}$, a protok lužine 500 $\mu\text{L}/\text{min}$. Ponovljeno je takvih 11 ciklusa. Praćena je promjena boje pH-senzorskih filmova tako da je mikroreaktor fotografiran, a fotografije su analizirane u programu Color Grab, Loomatix.



Slika 18. Prikaz ispitivanja filmova u kanalima mikroreaktora.

3.5. Karakterizacija površine filmova

Pripremljene pločice s pH-senzorskim filmom karakterizirane su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy* – FTIR) uređajem Spectrum One (PerkinElmer, UK). FTIR spektar daje informacije o prisutnim funkcionalnim skupinama na površini pločice u obliku vrpci na karakterističnim valnim brojevima.

Na površinama pločica s pH-senzorskim filmom provedeno je i mjerenje kontaktnog kuta za koje je korišten goniometar OCA 20 (DataPhysics, Njemačka). Analizirane su pločice bez filma, s filmom bez indikatora, s filmom i indikatorom (neuparena indikatorska otopina), s filmom, indikatorom i TiO₂ te s filmom, indikatorom (uparena otopina) i TiO₂. Kao testne kapljevine korišteni su voda i dijodometan.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Ispitivanje filmova na pločicama

Od svih provedenih pH-ispitivanja filmova na pločicama (1 min, 10 min i 60 min), najbolje rezultate pokazale su pločice uronjene 10 min u pH otopine. Pločice koje su bile uronjene u otopine 1 min nisu pokazale dovoljno intenzivnu promjenu boje, dok pločice uronjene u otopinu 60 min nisu pokazale značajnu razliku u odnosu na one koje su bile uronjene 10 min. Na fotografijama u nastavku prikazane su pločice s pH-senzorskim filmom nakon 10 min u otopinama zadanih pH-vrijednosti (od slike 19 do slike 29) .



Slika 19. Pločica nakon 10 minuta u otopini: pH 2,1.



Slika 20. Pločica nakon 10 minuta u otopini: pH 3,1.



Slika 21. Pločica nakon 10 minuta u otopini: pH 4,0.



Slika 22. Pločica nakon 10 minuta u otopini: pH 5,0.



Slika 23. Pločica nakon 10 minuta u otopini: pH 6,1.



Slika 24. Pločica nakon 10 minuta u otopini: pH 7,0.



Slika 25. Pločica nakon 10 minuta u otopini: pH 8,1.



Slika 26. Pločica nakon 10 minuta u otopini: pH 9,0.



Slika 27. Pločica nakon 10 minuta u otopini: pH 10,0.



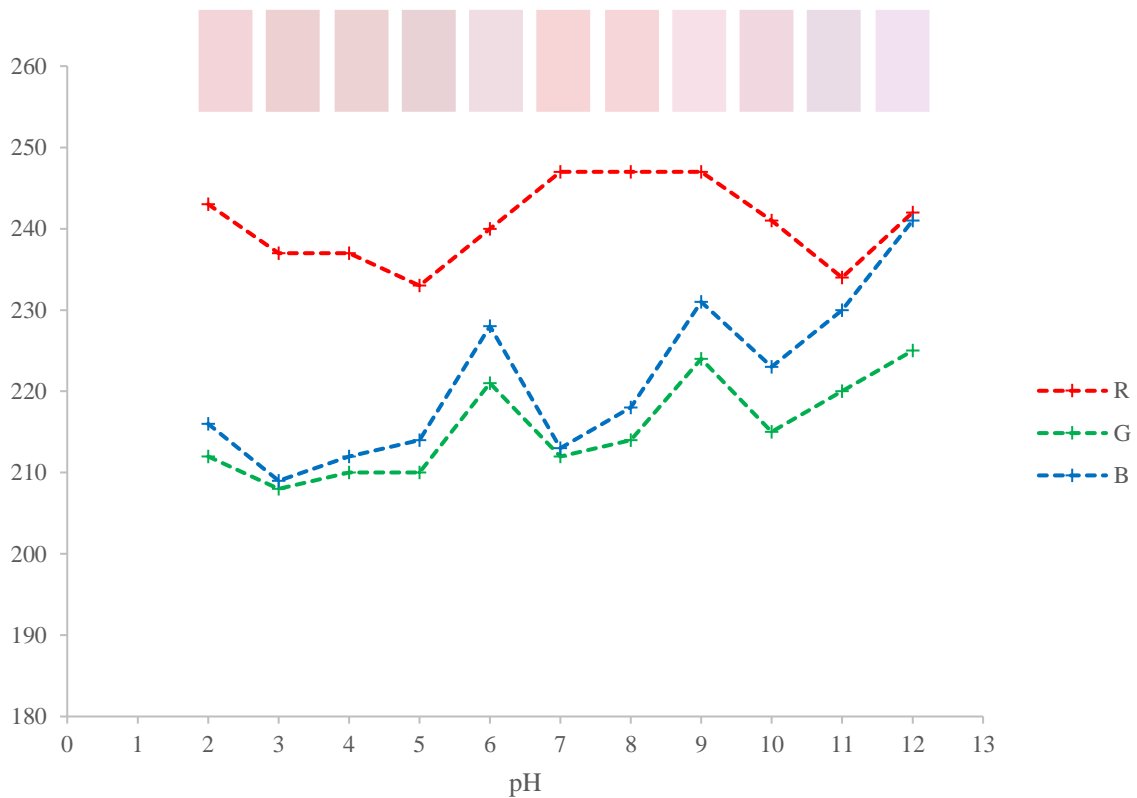
Slika 28. Pločica nakon 10 minuta u otopini: pH 11,0.



Slika 29. Pločica nakon 10 minuta u otopini: pH 12,0.

Tablica 3. Prikaz RGB vrijednosti za pločice koje su bile uronjene u zadane pH otopine.

| pH | R | G | B |
|----|-----|-----|-----|
| 2 | 243 | 212 | 216 |
| 3 | 237 | 208 | 209 |
| 4 | 237 | 210 | 212 |
| 5 | 233 | 210 | 214 |
| 6 | 240 | 221 | 228 |
| 7 | 247 | 212 | 213 |
| 8 | 247 | 214 | 218 |
| 9 | 247 | 224 | 231 |
| 10 | 241 | 215 | 223 |
| 11 | 234 | 220 | 230 |
| 12 | 242 | 225 | 241 |



Slika 30. Grafički prikaz ovisnosti RGB vrijednosti o pH-vrijednosti otopina u kojima su 10 min bile uronjene pločice.

Iz rezultata u tablici 3 i na slici 30, vidljivo je kako dolazi do promjene boje senzorskog filma nakon uranjanja pločica u pH otopine. Na slikama se može vidjeti kako do promjene boje dolazi na cijeloj površini pločica, ali promjena boje nije jednolika. Općenito, može se reći kako su pločice u rasponu pH od 2 do 8 obojene crvenkasto, dok su pločice u rasponu pH od 9 do 12 obojene ljubičasto-plavo. Vidljivo je kako se R vrijednost smanjuje u rasponu pH od 2 do 5, nakon čega se povećava do pH 9. Nakon pH 9, R vrijednost naglo se smanjuje do pH 11 te se potom povećava na pH 12. B i G vrijednosti prate sličan trend pa je vidljivo kako se općenito obje vrijednosti povećavaju do pH 6, a potom se naglo smanje za pH 7. U rasponu pH od 7 do 10 ponovo se može primijetiti porast B i G vrijednosti, nakon čega je vidljivo smanjenje vrijednosti pri pH 10. Od pH 10 do pH 12 B i G vrijednosti se povećavaju.

4.2. Ispitivanje filmova u mikroreaktorima

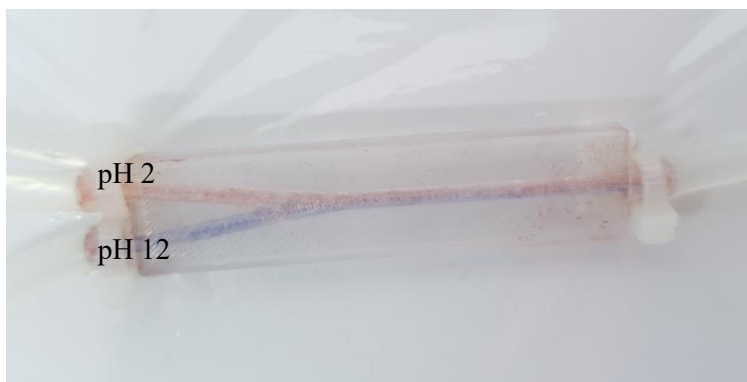
Senzorski film istog sastava nanesen je i na stijenke kanala mikroreaktora. Prvi korak u ispitivanju filmova na mikroreaktorima bio je da se kroz mikroreatore istodobno propuštaju kiseline i baze različitih pH-vrijednosti pritom prateći promjenu boje u obliku RGB vrijednosti. Mikroreaktori su fotografirani nakon 1 min, 5 min, a potom je mikroreaktor ispran destiliranom vodom. Nakon ispiranja, cjevčice na ulazu su zamijenjene tako da kroz ulaz kroz koji je išla kiselina sad ide baza i obratno. U prvom je ciklusu na ulaz 1 ulazila baza, a na ulaz 2 kiselina, a nakon zamjene kiselina je ulazila na ulaz 1, a baza na ulaz 2 (slika 31). Na slici 31 označena su mjesta na kojima su očitavane RGB vrijednosti (točke – slika 31). Mikroreaktor je fotografiran 5 s, 1 min i 5 min nakon zamjene kako bi se pratila promjena boje. Na sljedećim fotografijama prikazani su mikroreaktori sa senzorskim filmom kroz koje su protjecale otopine zadanih pH-vrijednosti (od slike 32 do slike 36).



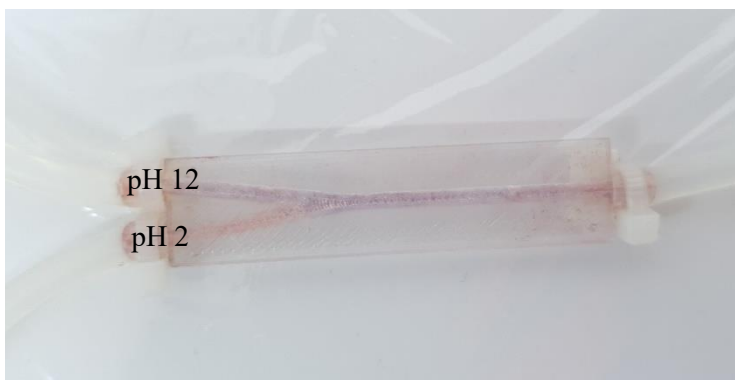
Slika 31. Mikroreaktor prije protjecanja pH otopina.



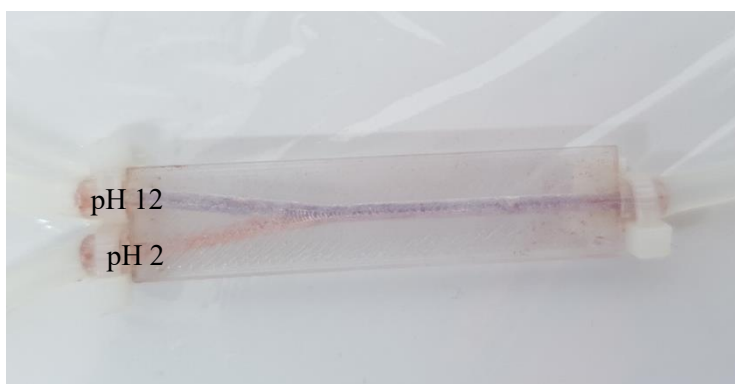
Slika 32. Mikroreaktor nakon 1 min protjecanja otopina (pH 2 i pH 12).



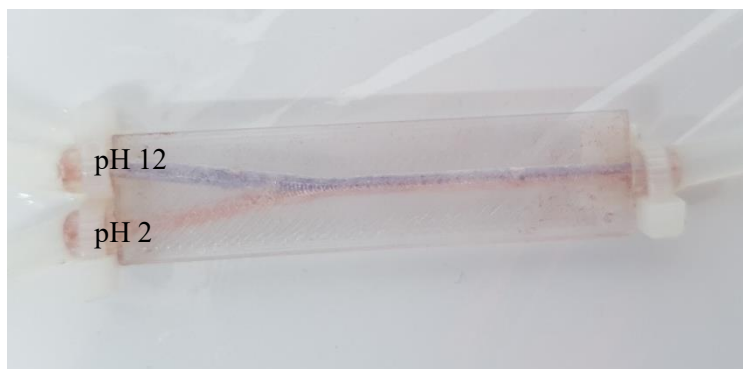
Slika 33. Mikroreaktor nakon 5 min protjecanja otopina (pH 2 i pH 12).



Slika 34. Mikroreaktor nakon 5 s od zamjene cjevčica i protjecanja otopina (pH 2 i pH 12).



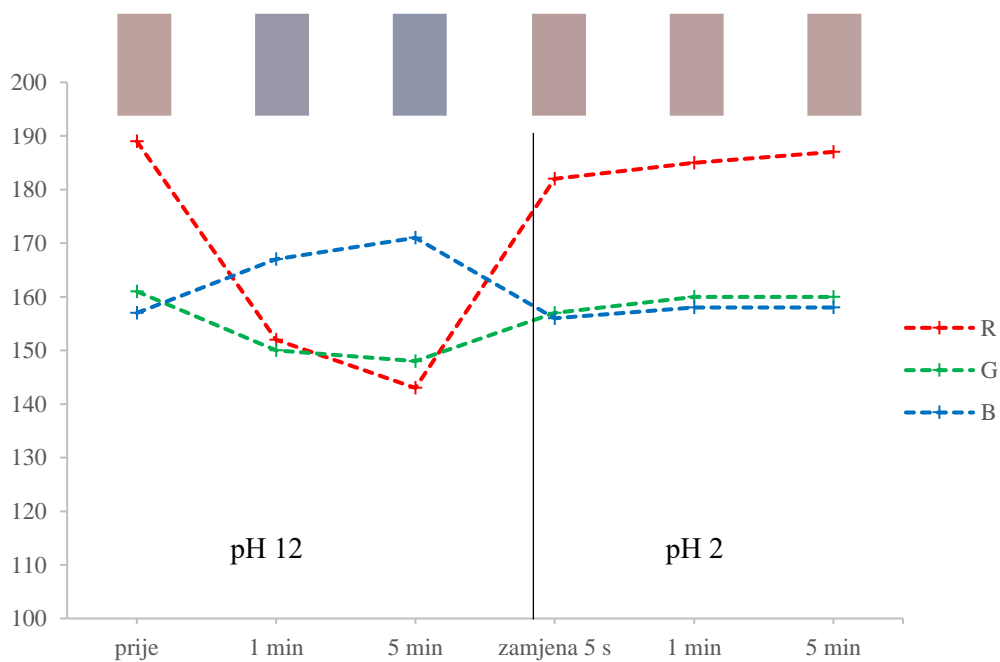
Slika 35. Mikroreaktor nakon 1 min od zamjene cjevčica i protjecanja otopina (pH 2 i pH 12).



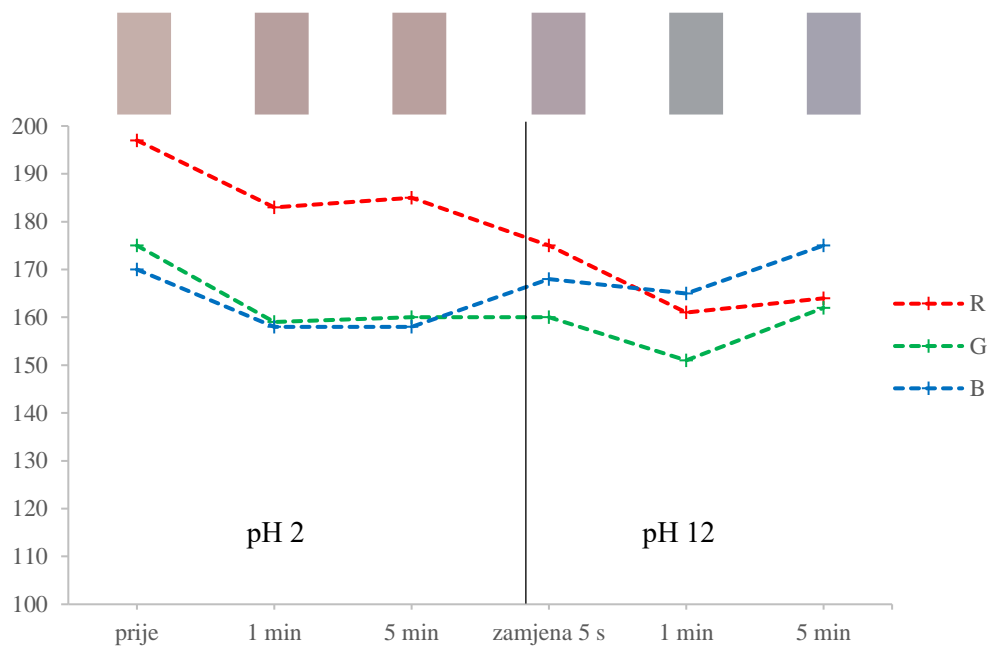
Slika 36. Mikroreaktor nakon 5 min od zamjene cjevčica i protjecanja otopina (pH 2 i pH 12).

Tablica 4. Prikaz RGB vrijednosti za mikroreaktore kroz koje su protjecale otopine pH 2 i pH 12 u zadanom vremenu.

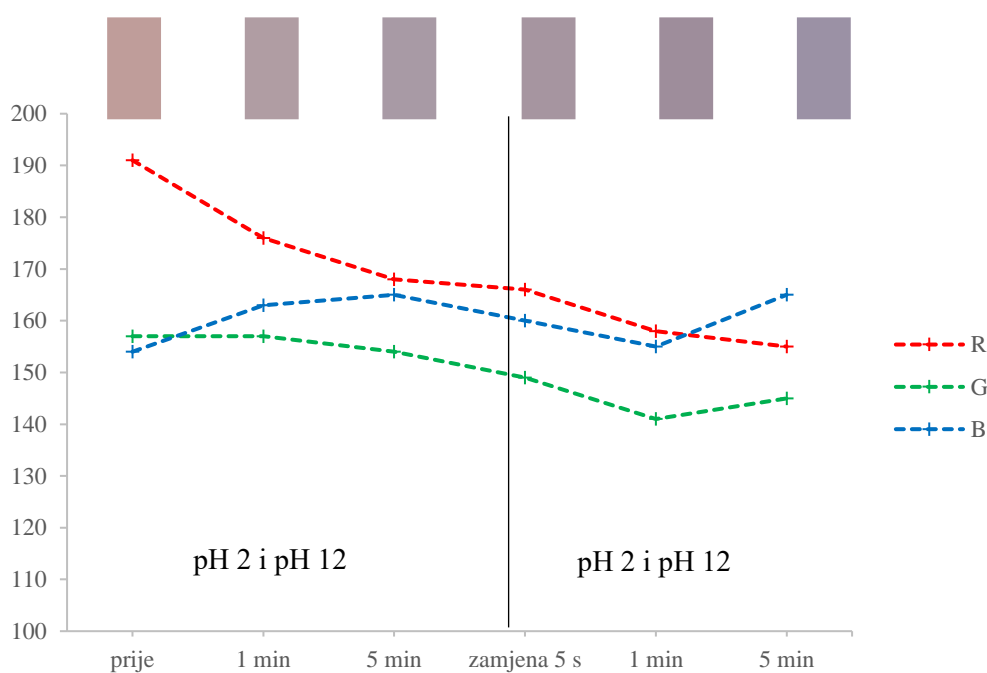
| | Ulaz 1 | | | Ulaz 2 | | | Izlaz | | |
|-------|--------|-----|-----|--------|-----|-----|-------|-----|-----|
| | R | G | B | R | G | B | R | G | B |
| prije | 189 | 161 | 157 | 197 | 175 | 170 | 191 | 157 | 154 |
| 1 min | 152 | 150 | 167 | 183 | 159 | 158 | 176 | 157 | 163 |
| 5 min | 143 | 148 | 171 | 185 | 160 | 158 | 168 | 154 | 165 |
| 5 s | 182 | 157 | 156 | 175 | 160 | 168 | 166 | 149 | 160 |
| 1 min | 185 | 160 | 158 | 161 | 151 | 165 | 158 | 141 | 155 |
| 5 min | 187 | 160 | 158 | 164 | 162 | 175 | 155 | 145 | 165 |



Slika 37. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti na ulazu 1 tijekom protjecanja otopine pH 12 i potom tijekom protjecanja otopine pH 2.



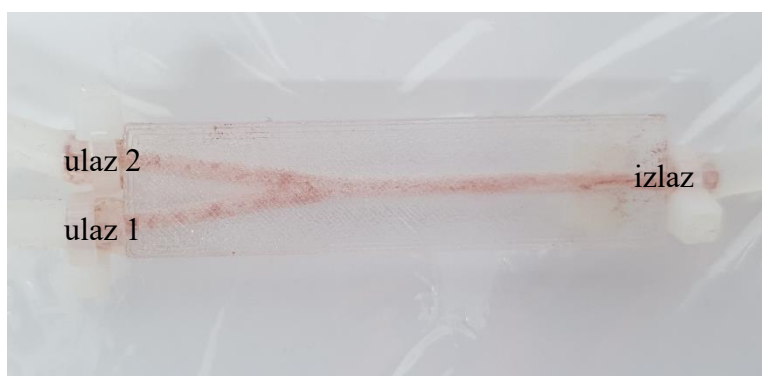
Slika 38. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti na ulazu 2 tijekom protjecanja otopine pH 2 i potom tijekom protjecanja otopine pH 12.



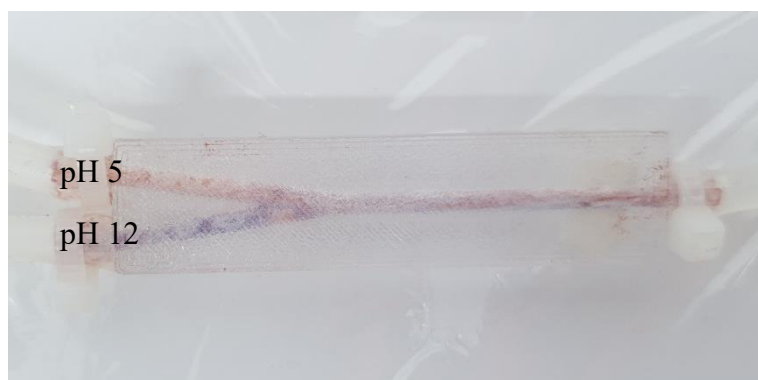
Slika 39. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti na izlazu tijekom istovremenog protjecanja otopine pH 12 i otopine pH 2.

Iz rezultata na slikama od 31 do 36 vidljivo je kako dolazi do okom vidljive promjene boje senzorskog filma na stijenjkama kanala mikroreaktora. Do promjene boje dolazi na cijeloj površini stijenke kanala, ali promjena nije jednolika. Iz slike 37 i tablice 4 može se zaključiti kako do zamjene na ulazu 1 dolazi do smanjenja R vrijednosti i porasta B vrijednosti, dok G vrijednost ne pokazuje izraženi trend. Nakon zamjene cjevčica, dolazi do naglog porasta R

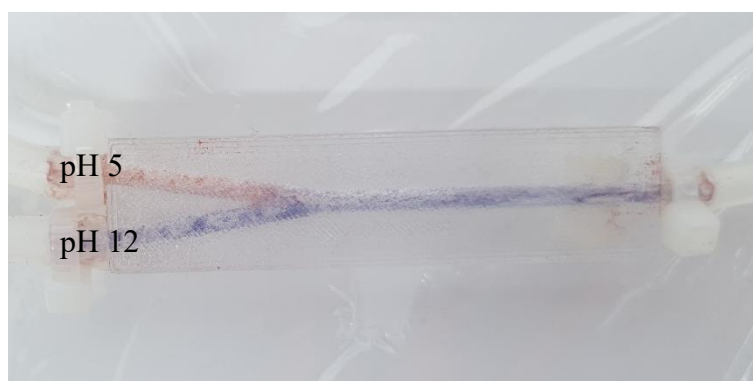
vrijednosti i manje naglog smanjenja B vrijednosti. Na ulazu 2, iz slike 38 i tablice 4, može se vidjeti kako se R vrijednost smanjuje tijekom cijelog ispitivanja, odnosno i prije i nakon zamjene. Također, na ulazu 2, vidljivo je kako se B vrijednost prije zamjene smanjuje, a nakon zamjene cjevčica dolazi do porasta. Na izlazu, što je prikazano na slici 39 i u tablici 4, ponovno je prisutno kontinuirano smanjenje R vrijednosti kroz cijelo ispitivanje. Vidljivo je, također, kako se B vrijednost u početku povećava, pa se nakon zamjene cjevčica smanji i već nakon minutu ponovno se povećava. Nadalje, G vrijednost također se smanjuje tijekom cijelog ispitivanja, no ne jednakim intenzitetom kao i R vrijednost.



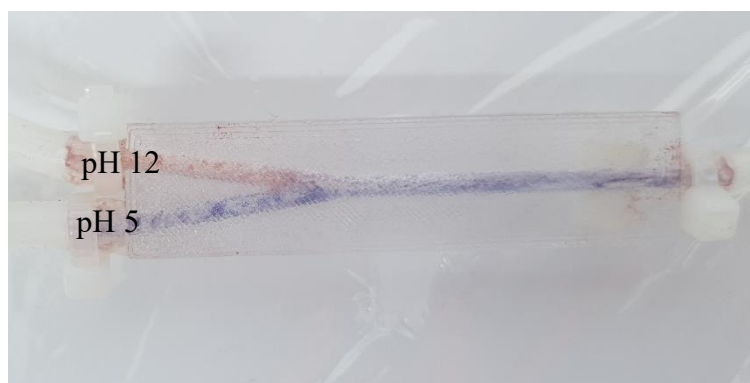
Slika 40. Mikoreaktor prije protjecanja pH otopina.



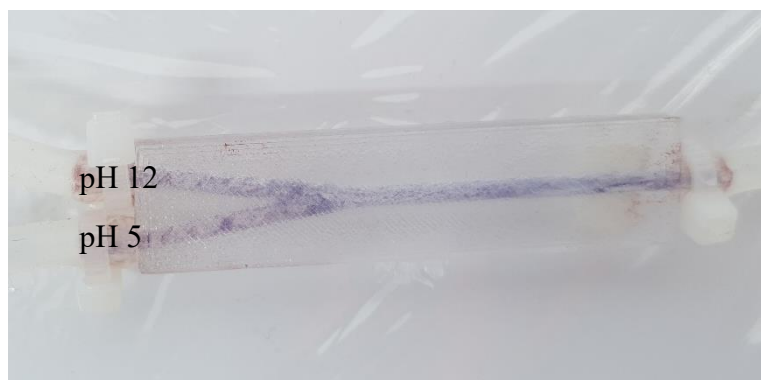
Slika 41. Mikoreaktor nakon 1 min protjecanja otopina (pH 5 i pH 12).



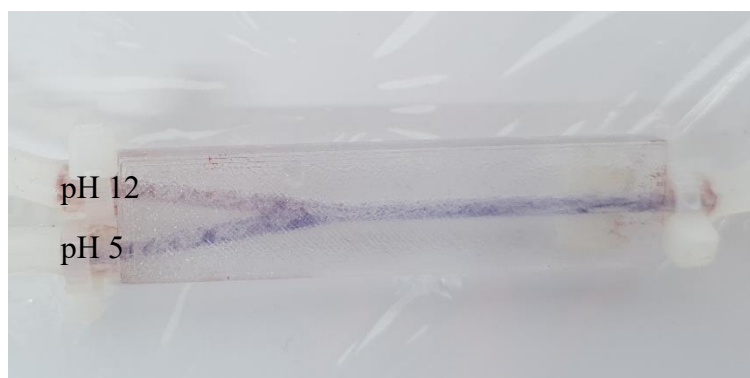
Slika 42. Mikoreaktor nakon 5 min protjecanja otopina (pH 5 i pH 12).



Slika 43. Mikroreaktor nakon 5 s od zamjene cjevčica i protjecanja otopina (pH 5 i pH 12).



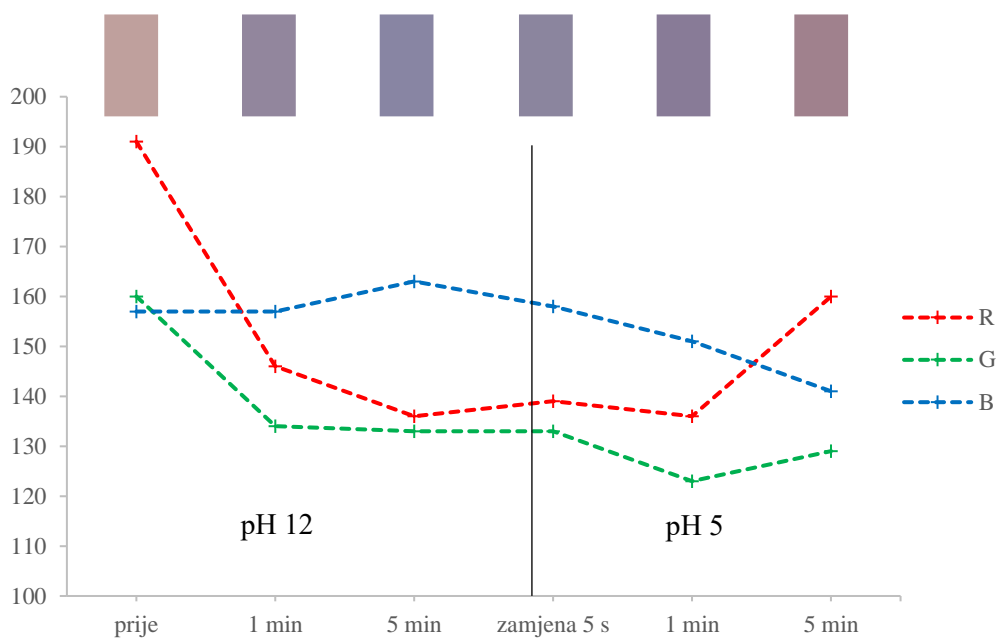
Slika 44. Mikroreaktor nakon 1 min od zamjene cjevčica i protjecanja otopina (pH 5 i pH 12).



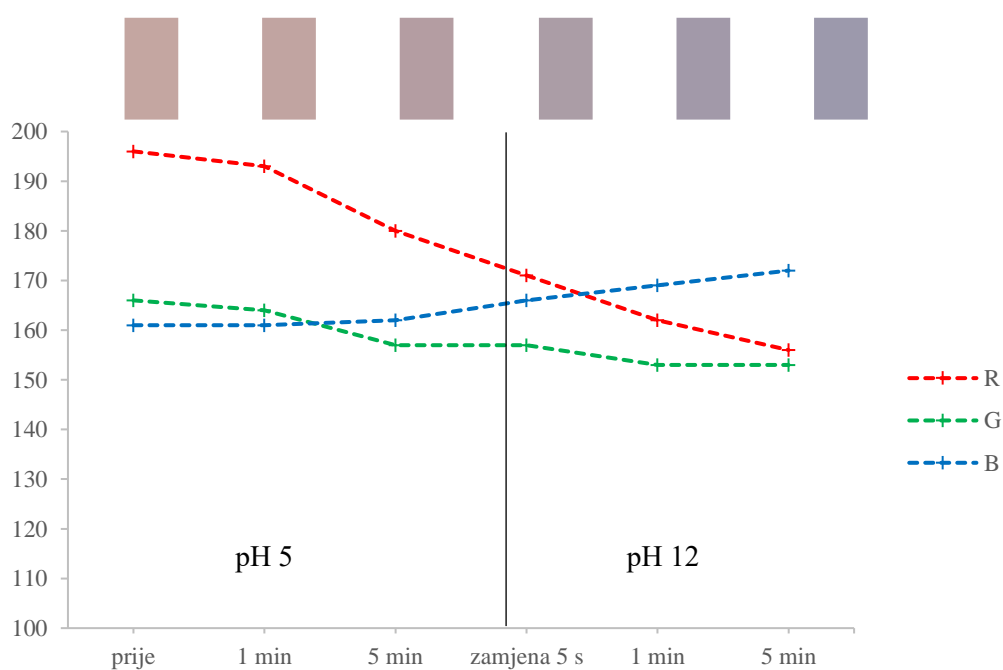
Slika 45. Mikroreaktor nakon 5 min od zamjene cjevčica i protjecanja otopina (pH 5 i pH 12).

Tablica 5. Prikaz RGB vrijednosti za mikroreaktore kroz koje su protjecale otopine pH 5 i pH 12 u zadanom vremenu.

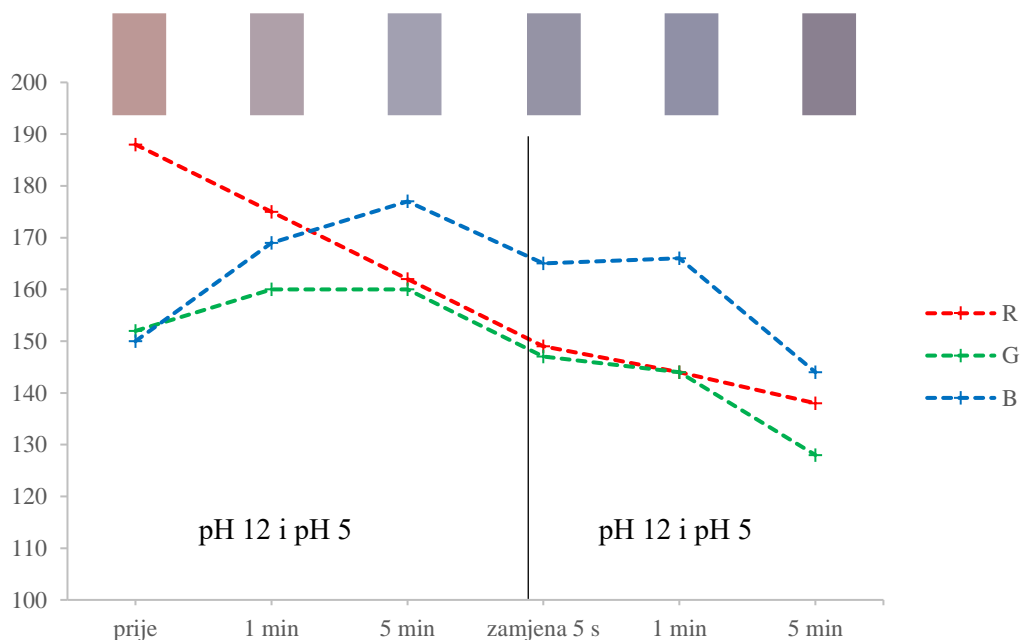
| | Ulaz 1 | | | Ulaz 2 | | | Izlaz | | |
|-------|--------|-----|-----|--------|-----|-----|-------|-----|-----|
| | R | G | B | R | G | B | R | G | B |
| prije | 191 | 160 | 157 | 196 | 166 | 161 | 188 | 152 | 150 |
| 1 min | 146 | 134 | 157 | 193 | 164 | 161 | 175 | 160 | 169 |
| 5 min | 136 | 133 | 163 | 180 | 157 | 162 | 162 | 160 | 177 |
| 5 s | 139 | 133 | 158 | 171 | 157 | 166 | 149 | 147 | 165 |
| 1 min | 136 | 123 | 151 | 162 | 153 | 169 | 144 | 144 | 166 |
| 5 min | 160 | 129 | 141 | 156 | 153 | 172 | 138 | 128 | 144 |



Slika 46. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti na ulazu 1 tijekom protjecanja otopine pH 12 i potom tijekom protjecanja otopine pH 5.



Slika 47. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti na ulazu 2 tijekom protjecanja otopine pH 5 i potom tijekom protjecanja otopine pH 12.



Slika 48. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti na izlazu tijekom istovremenog protjecanja otopine pH 12 i otopine pH 5.

Iz rezultata na slikama od 40 do 45 može se zaključiti kako dolazi do vidljive promjene boje na stijenkama kanala mikroreaktora. Promjena boje prisutna je na cijeloj površini stijenke kanala mikroreaktora, no nije jednolika na svim dijelovima. Tablica 5 i slika 46 pokazuju kako do zamjene cjevčica na ulazu 1 dolazi do smanjenja R vrijednosti, dok se B vrijednost povećava. Nakon zamjene cjevčica dolazi do porasta R vrijednosti i smanjenja B vrijednosti na ulazu 1. Na ulazu 2, kao što je vidljivo u tablici 5 i na slici 47, vidljivo je kako dolazi do kontinuiranog smanjenja R vrijednosti tijekom cijelog ispitivanja i kontinuiranog porasta B vrijednosti. Također, na ulazu 1 i na ulazu 2, G vrijednost ne pokazuje jasan trend promjene. Na izlazu, prema tablici 5 i slici 48, može se zaključiti da se R vrijednost smanjuje tijekom cijelog ispitivanja, dok se B vrijednost povećava do zamjene, a nakon zamjene dolazi do smanjenja iste. U ovom slučaju, G se vrijednost također smanjuje tijekom cijelog ispitivanja.



Slika 49. Mikroreaktor prije protjecanja pH otopina.



Slika 50. Mikroreaktor nakon 1 min protjecanja otopina (pH 2 i pH 9).



Slika 51. Mikroreaktor nakon 5 min protjecanja otopina (pH 2 i pH 9).



Slika 52. Mikroreaktor nakon 5 s od zamjene cjevčica i protjecanja otopina (pH 9 i pH 2).



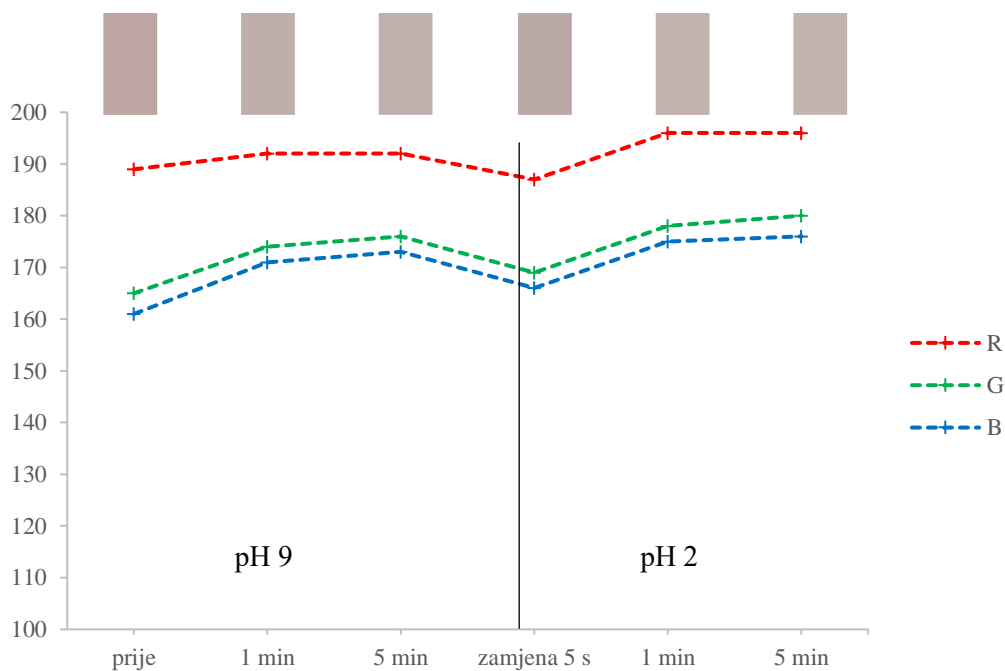
Slika 53. Mikroreaktor nakon 1 min od zamjene cjevčica i protjecanja otopina (pH 9 i pH 2).



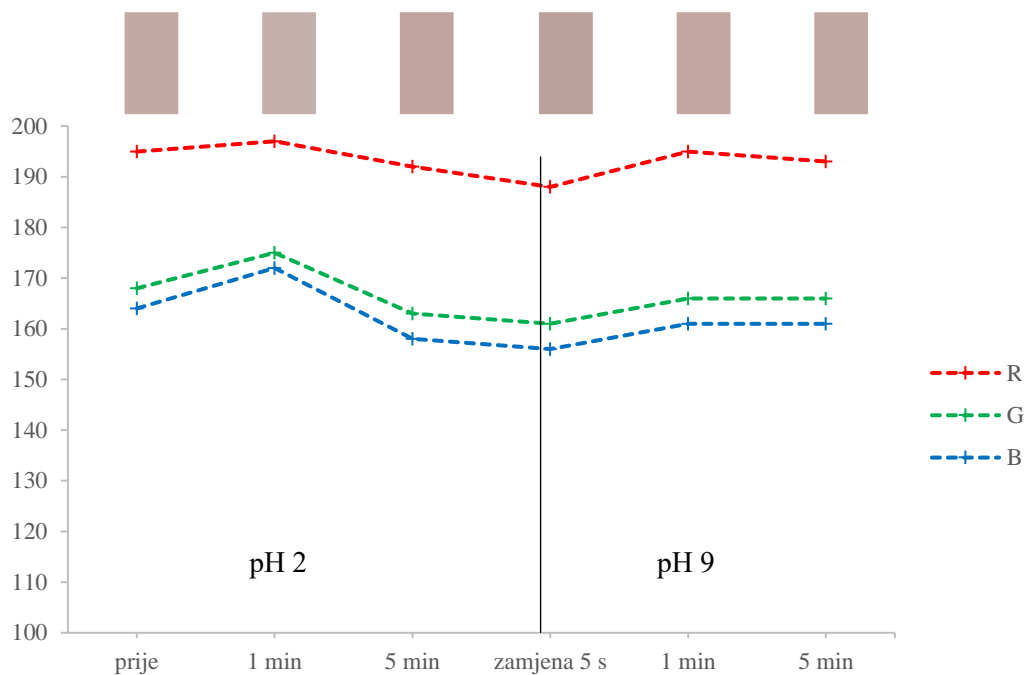
Slika 54. Mikroreaktor nakon 5 min od zamjene cjevčica i protjecanja otopina (pH 9 i pH 2).

Tablica 6. Prikaz RGB vrijednosti za mikroreaktore kroz koje su protjecale otopine pH 2 i pH 9 u zadanom vremenu.

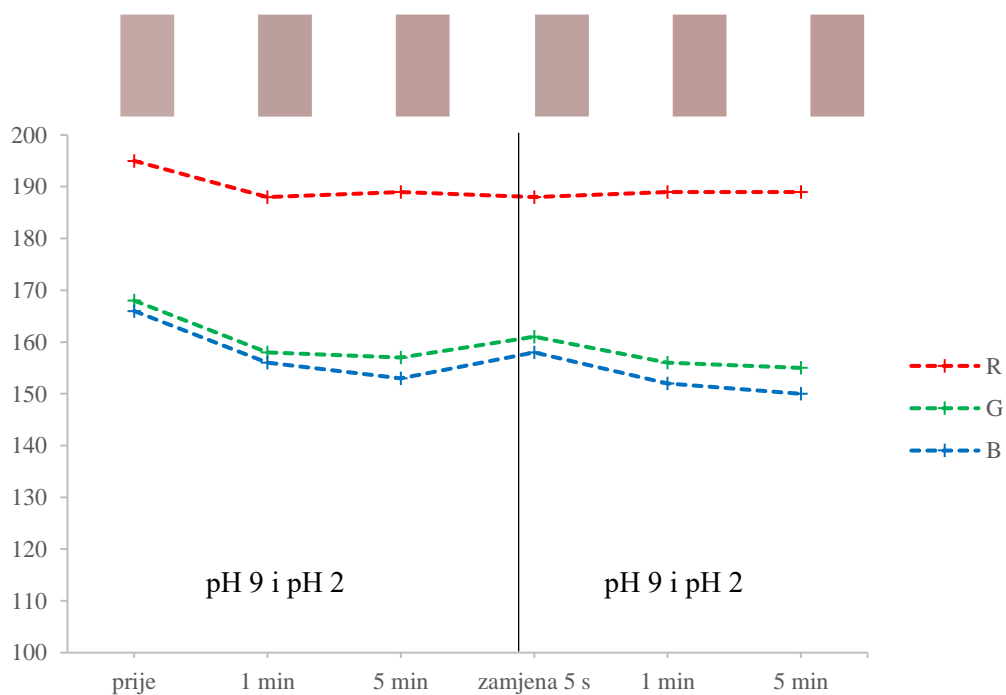
| | Ulaz 1 | | | Ulaz 2 | | | Izlaz | | |
|-------|--------|-----|-----|--------|-----|-----|-------|-----|-----|
| | R | G | B | R | G | B | R | G | B |
| prije | 189 | 165 | 161 | 195 | 168 | 164 | 195 | 168 | 166 |
| 1 min | 192 | 174 | 171 | 197 | 175 | 172 | 188 | 158 | 156 |
| 5 min | 192 | 176 | 173 | 192 | 163 | 158 | 189 | 157 | 153 |
| 5 s | 187 | 169 | 166 | 188 | 161 | 156 | 188 | 161 | 158 |
| 1 min | 196 | 178 | 175 | 195 | 166 | 161 | 189 | 156 | 152 |
| 5 min | 196 | 180 | 176 | 193 | 166 | 161 | 189 | 155 | 150 |



Slika 55. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti na ulazu 1 tijekom protjecanja otopine pH 9 i potom tijekom protjecanja otopine pH 2.



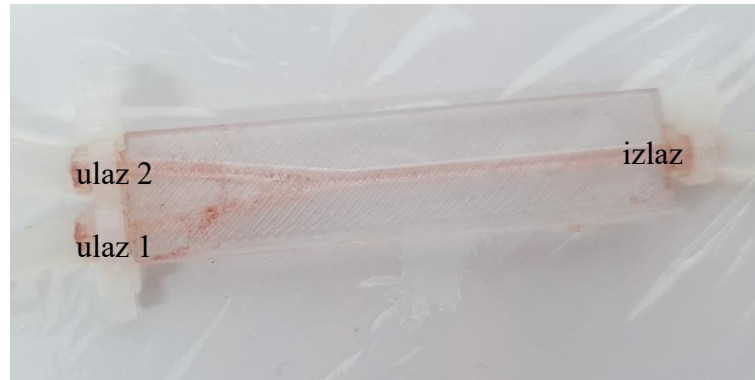
Slika 56. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti na ulazu 2 tijekom protjecanja otopine pH 2 i potom tijekom protjecanja otopine pH 9.



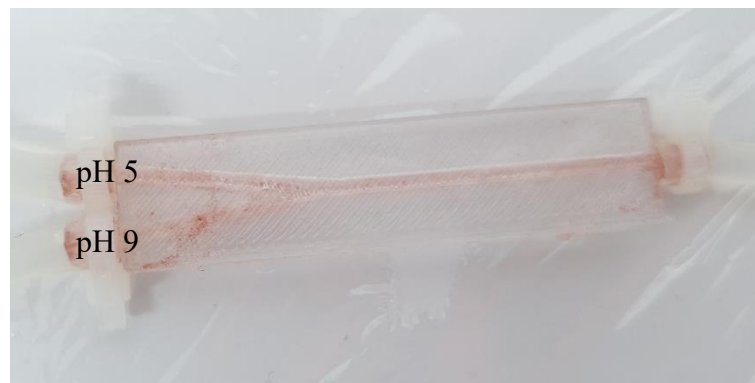
Slika 57. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti na izlazu tijekom istovremenog protjecanja otopine pH 9 i otopine pH 2.

Na slikama od 49 do 54 može se primijetiti kako kod protjecanja otopina pH 2 i pH 9 kroz mikroreaktor ne dolazi do okom vidljive promjene boje senzorskog filma. Iz rezultata u tablici 6 i na slici 55, može se zaključiti kako na ulazu 1, prije zamjene cjevčica ne dolazi do značajne promjene u R vrijednosti, dok se G i B vrijednosti povećavaju. Nakon zamjene

cjevčica dolazi do porasta svih triju vrijednosti. Na slici 56 i u tablici 6 može se vidjeti kako na ulazu 2 do zamjene, nema porasta ili smanjenja R vrijednosti, dok se G i B vrijednost povećavaju. Nakon zamjene, dolazi do porasta R vrijednosti, a G i B vrijednost se ne mijenjaju značajno. Na izlazu, što je vidljivo na slici 57 i u tablici 6, R vrijednost ostaje konstantna tijekom cijelog ispitivanja, a G i B vrijednosti smanjuju se kontinuirano.



Slika 58. Mikroreaktor prije protjecanja pH otopina



Slika 59. Mikroreaktor nakon 1 min protjecanja otopina (pH 5 i pH 9).



Slika 60. Mikroreaktor nakon 5 min protjecanja otopina (pH 5 i pH 9)



Slika 61. Mikroreaktor nakon 5 s od zamjene cjevčica i protjecanja otopina (pH 9 i pH 5).



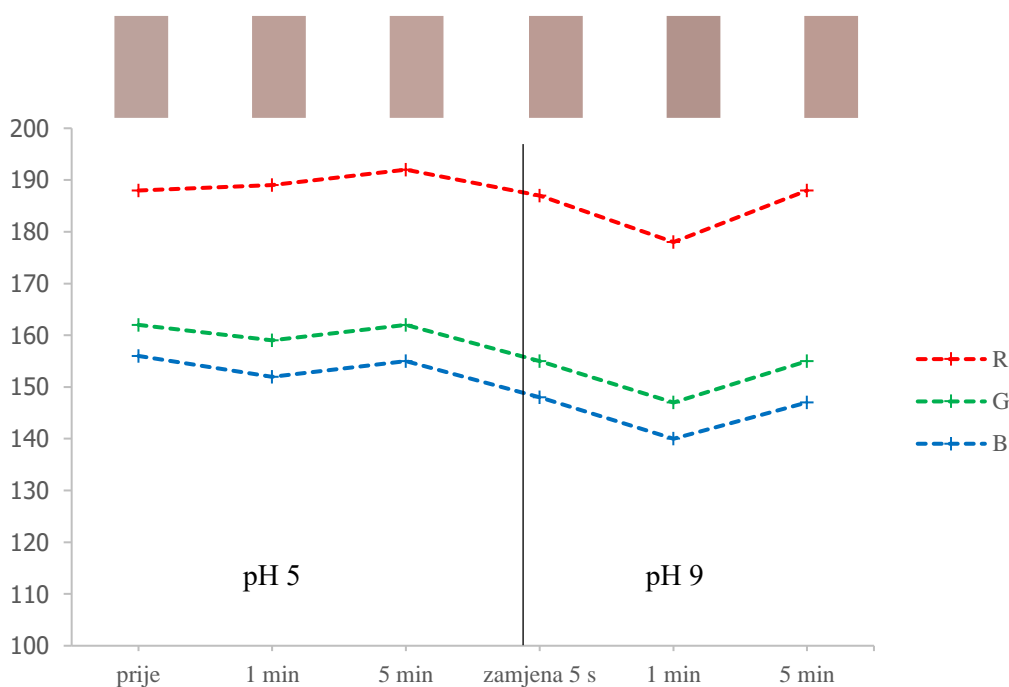
Slika 62. Mikroreaktor nakon 1 min od zamjene cjevčica i protjecanja otopina (pH 9 i pH 5).



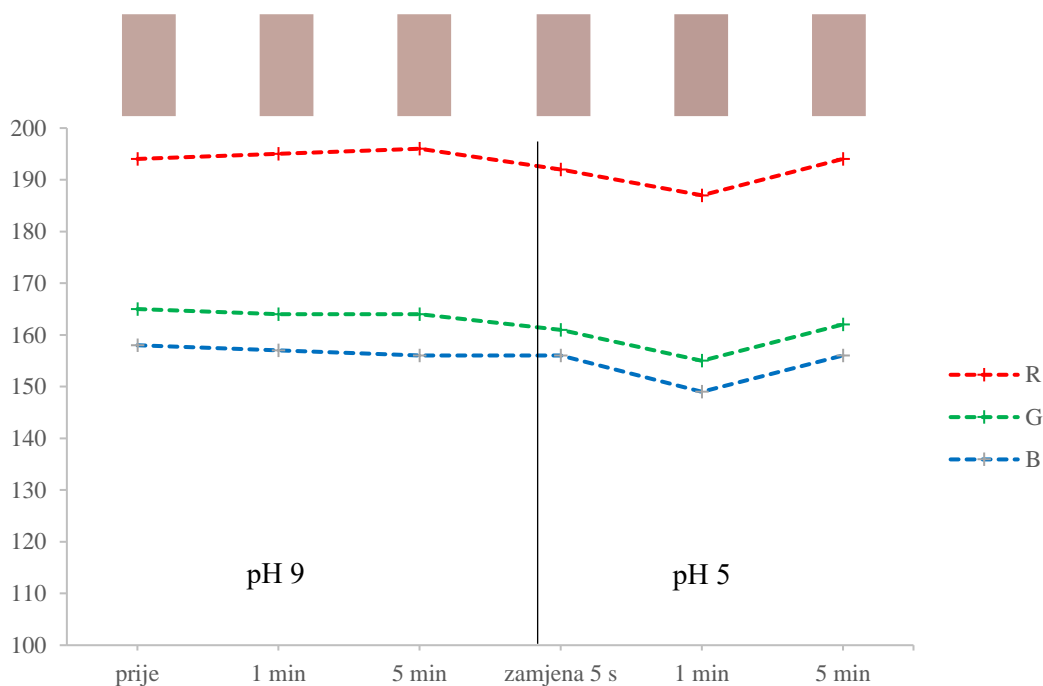
Slika 63. Mikroreaktor nakon 5 min od zamjene cjevčica i protjecanja otopina (pH 9 i pH 5).

Tablica 7. Prikaz RGB vrijednosti za mikroreaktore kroz koje su protjecale otopine pH 5 i pH 9 u zadanom vremenu.

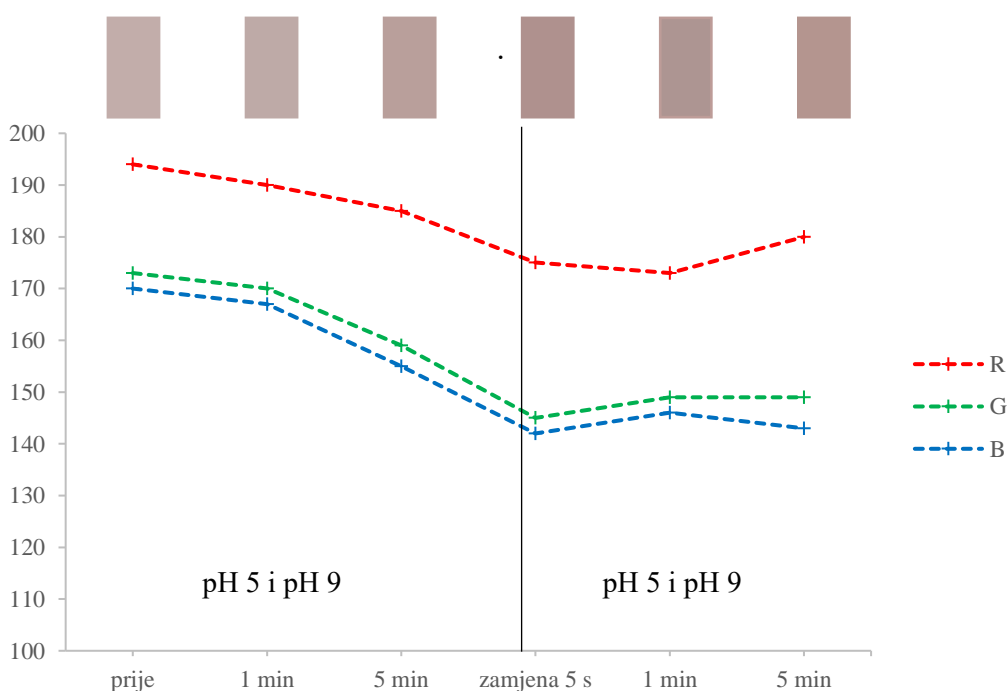
| | Ulaz 1 | | | Ulaz 2 | | | Izlaz | | |
|-------|--------|-----|-----|--------|-----|-----|-------|-----|-----|
| | R | G | B | R | G | B | R | G | B |
| prije | 188 | 162 | 156 | 194 | 165 | 158 | 194 | 173 | 170 |
| 1 min | 189 | 159 | 152 | 195 | 164 | 157 | 190 | 170 | 167 |
| 5 min | 192 | 162 | 155 | 196 | 164 | 156 | 185 | 159 | 155 |
| 5 s | 187 | 155 | 148 | 192 | 161 | 156 | 175 | 145 | 142 |
| 1 min | 178 | 147 | 140 | 187 | 155 | 149 | 173 | 149 | 146 |
| 5 min | 188 | 155 | 147 | 194 | 162 | 156 | 180 | 149 | 143 |



Slika 64. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti na ulazu 1 tijekom protjecanja otopine pH 5 i potom tijekom protjecanja otopine pH 9.



Slika 65. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti na ulazu 2 tijekom protjecanja otopine pH 9 i potom tijekom protjecanja otopine pH 5.



Slika 66. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti na izlazu tijekom istovremenog protjecanja otopine pH 5 i otopine pH 9.

Na slikama od 58 do 63 može se primijetiti kako ne dolazi do okom vidljive promjene boje na stijenkama kanala mikroreaktora. Rezultati u tablici 7 i na slici 64 pokazuju kako dolazi do promjene boje tako što se sve tri vrijednost (R, G i B) smanjuju sve do 1 min nakon zamjene kad dolazi do njihovog porasta na ulazu 1. Za ulaz 2 karakteristični su rezultati u

tablici 7 i na slici 65 iz kojih je vidljivo kako se R, G i B vrijednosti ne mijenjaju značajno. Na izlazu se može zaključiti da kroz cijelo ispitivanje dolazi do smanjena R, G i B vrijednosti uz poneko odstupanje, kao što je prikazano u tablici 7 i na slici 66.

S obzirom na dobivene rezultate, za nastavak istraživanja odabrana je kombinacija otopina pH 2 i pH 12 budući da je promjena boje bila okom vidljiva i intenzivnija od one kod otopina pH 5 i pH 12. U drugom dijelu ispitivanja, uzete su otopine pH 2 i pH 12 te je njihov protok reguliran tako da u svakom ciklusu jedna otopina bude u suvišku. Na ulaz 1 ulazi baza, a na ulaz 2 kiselina. Cijeli je ciklus snimljen, a u nastavku se nalaze slike zaslona videa u vremenima prvog ciklusa promjene (od kiseline do baze; 90 s) kad je video analiziran u aplikaciji Color Grab, Loomatix (od slike 67 do slike 75). Slika zaslona snimljena je svakih 10 s i na slikama se analizira promjena boje.



Slika 67. Mikoreaktor 10 s nakon početka protjecanja otopina (protok kiseline: 500 $\mu\text{L}/\text{min}$; protok baze: 50 $\mu\text{L}/\text{min}$).



Slika 68. Mikoreaktor 20 s nakon početka protjecanja otopina (protok kiseline: 500 $\mu\text{L}/\text{min}$; protok baze: 50 $\mu\text{L}/\text{min}$).



Slika 69. Mikroreaktor 30 s nakon početka protjecanja otopina (protok kiseline: 500 $\mu\text{L}/\text{min}$;
protok baze: 50 $\mu\text{L}/\text{min}$).



Slika 70. Mikroreaktor 40 s nakon početka protjecanja otopina (protok kiseline: 50 $\mu\text{L}/\text{min}$;
protok baze: 500 $\mu\text{L}/\text{min}$).



Slika 71. Mikroreaktor 50 s nakon početka protjecanja otopina (protok kiseline: 50 $\mu\text{L}/\text{min}$;
protok baze: 500 $\mu\text{L}/\text{min}$).



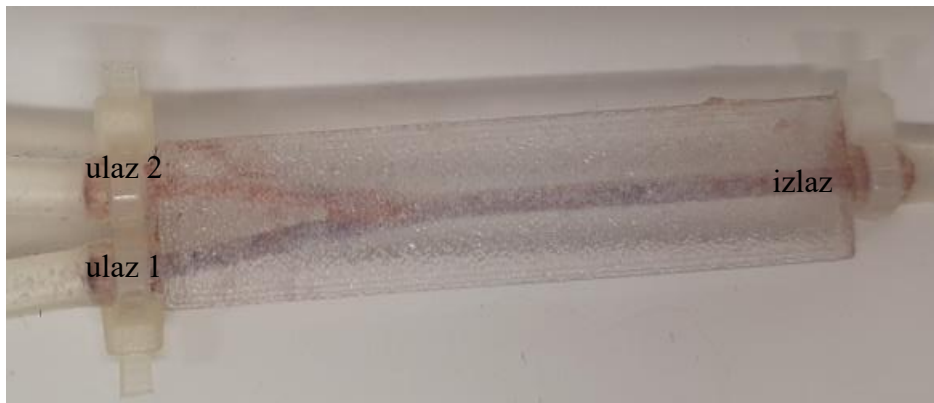
Slika 72. Mikroreaktor 60 s nakon početka protjecanja otopina (protok kiseline: $50 \mu\text{L}/\text{min}$; protok baze: $500 \mu\text{L}/\text{min}$).



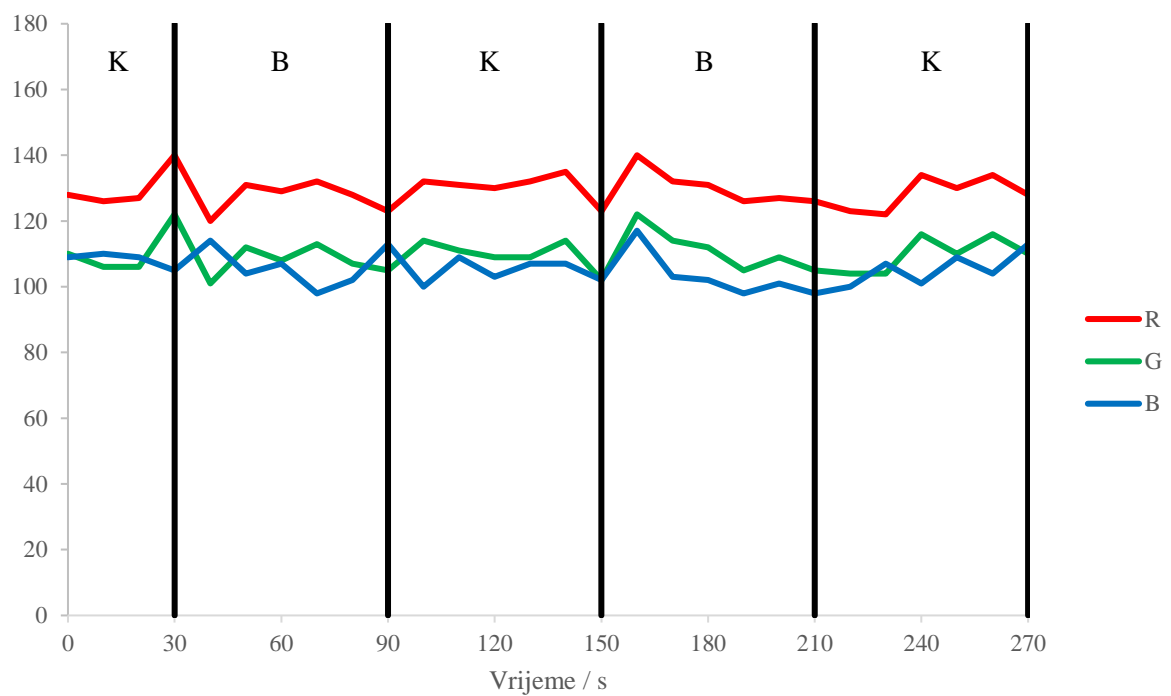
Slika 73. Mikroreaktor 70 s nakon početka protjecanja otopina (protok kiseline: $50 \mu\text{L}/\text{min}$; protok baze: $500 \mu\text{L}/\text{min}$).



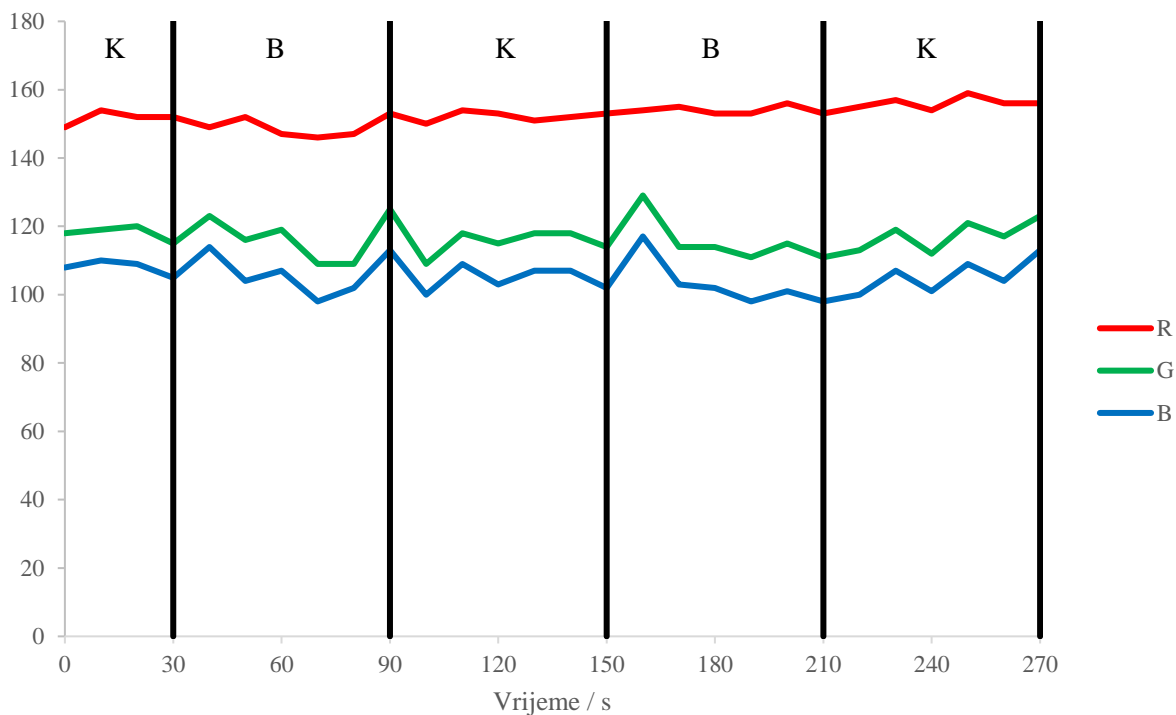
Slika 74. Mikroreaktor 80 s nakon početka protjecanja otopina (protok kiseline: $50 \mu\text{L}/\text{min}$; protok baze: $500 \mu\text{L}/\text{min}$).



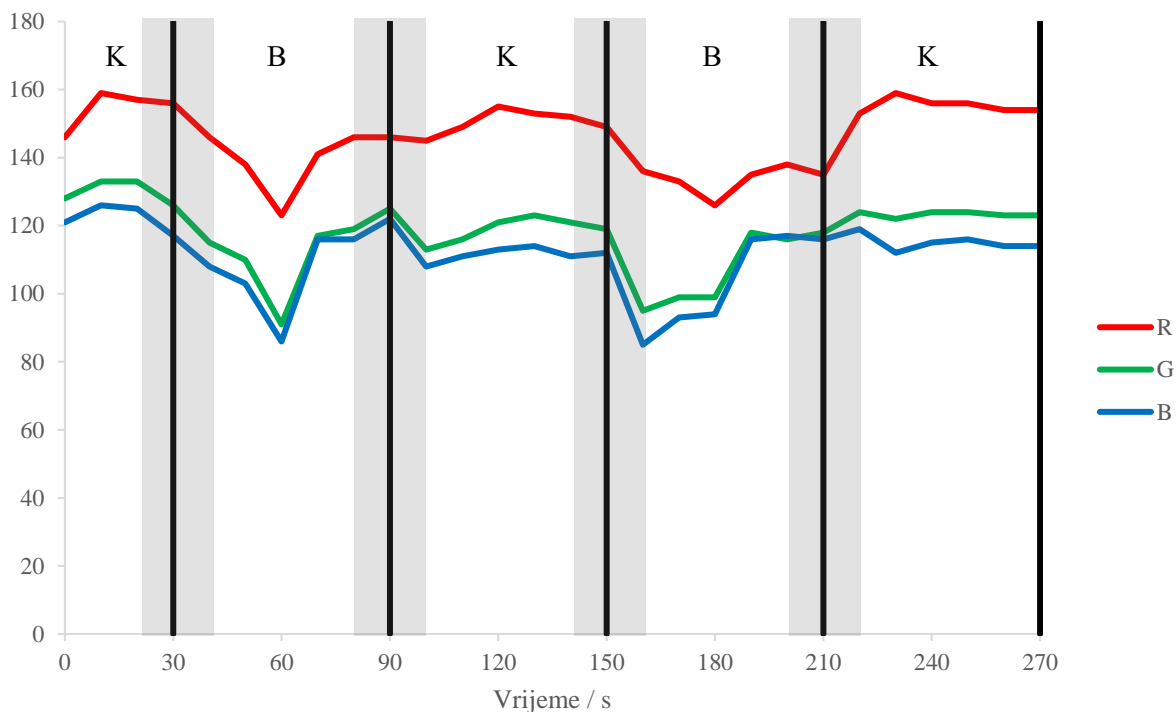
Slika 75. Mikroreaktor 90 s nakon početka protjecanja otopina (protok kiseline: 50 $\mu\text{L}/\text{min}$; protok baze: 500 $\mu\text{L}/\text{min}$).



Slika 76. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti za ulaz 1 s vremenom u ciklusima u kojima se izmjenjuju kiselina i baza (K – kiselina je u suvišku; B – baza je u suvišku).



Slika 77. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti za ulaz 2 s vremenom u ciklusima u kojima se izmjenjuju kiselina i baza (K – kiselina je u suvišku; B – baza je u suvišku).



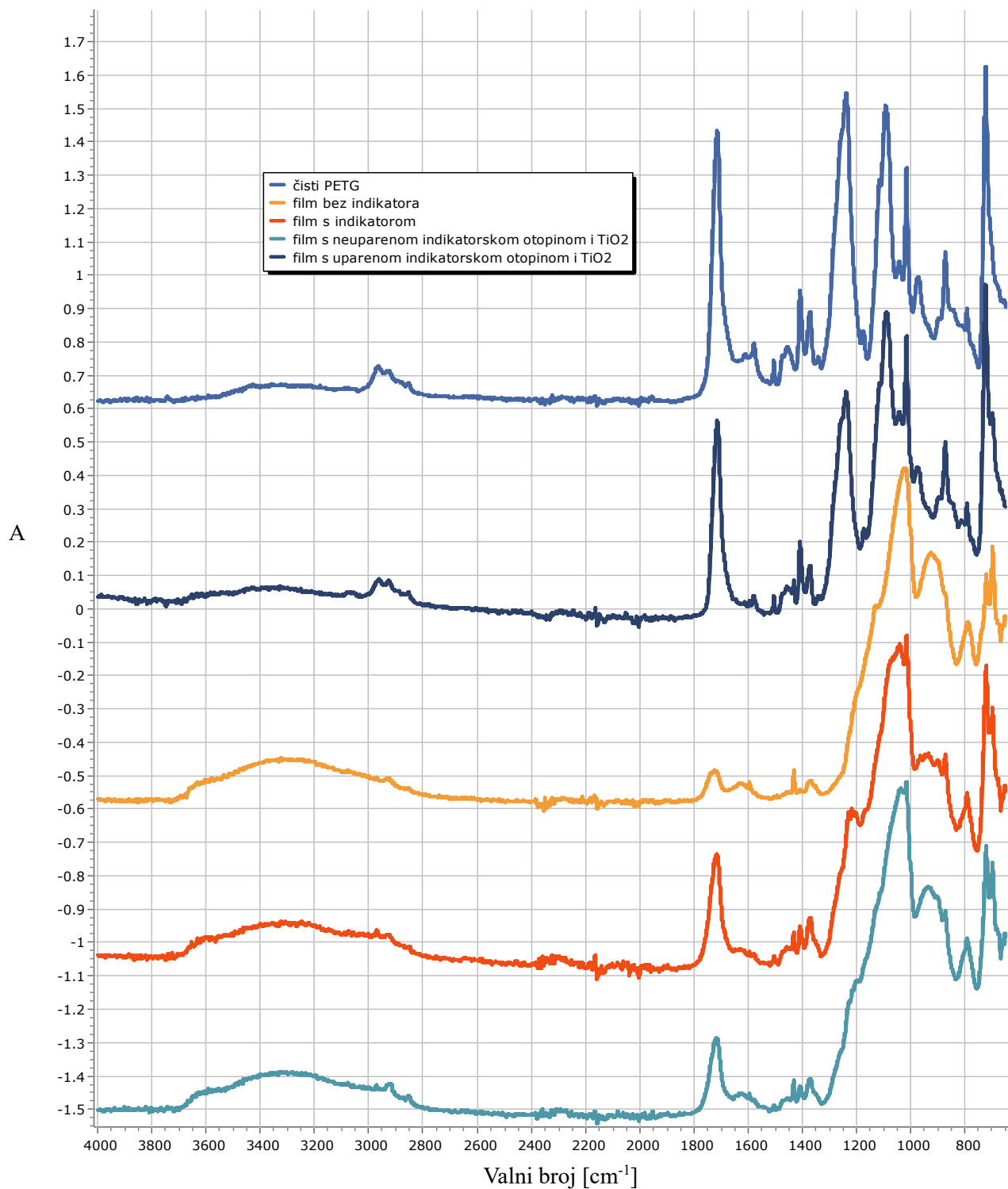
Slika 78. Grafički prikaz promjene RGB vrijednosti za izlaz s vremenom u ciklusima u kojima se izmjenjuju kiselina i baza (K – kiselina je u suvišku; B – baza je u suvišku).

Na slikama od 67 do 75 vidljivo je kako u ciklusu u kojem je kiselina u suvišku izlaz biva crveno obojen, dok je u ciklusu kad je baza u suvišku obojen plavo. Promjena boje na ulazima nije uočljiva budući da kroz ulaze uvijek protječu otopine konstantnih pH-vrijednosti, pa je stoga ulaz 1 obojen plavo tijekom cijelog ispitivanja, a ulaz 2 obojen je crveno tijekom cijelog ispitivanja. Okom vidljive rezultate potvrđuje i slika 76 koja pokazuje da se R, G i B vrijednosti ne mijenjaju značajno tijekom ispitivanja, odnosno da ne dolazi do promjene boje. Na slici 77 može se primijetiti kako je R vrijednost veća za ulaz 2 nego za ulaz 1, a B vrijednost ima slične vrijednosti u oba slučaja. Također, G vrijednost se ne mijenja značajno u oba slučaja.

Iz slike 78 može se zaključiti kako je provedeno cikličko ispitivanje na mikroreaktorima budući da krivulja koja opisuje R, G i B vrijednosti poprima sinusoidalni oblik. U ovom slučaju, kada je kiselina u suvišku, R vrijednost poprima veće vrijednosti, a B vrijednost se smanjuje što je vidljivo i okom budući da je pH-senzorski film na izlazu mikroreaktora u tom slučaju pretežito crvene boje. Kad se protoci promijene i baza je u suvišku, tada se B vrijednost povećava, a R vrijednost se smanjuje budući da je pH-senzorski film na izlazu pretežito plave boje. Na slici 78 može se vidjeti da i unutar pojedinog ciklusa u kojem je dominantna ili kiselina ili baza dolazi do promjene R i B vrijednosti što je posljedica činjenice da videozapis nije zaustavljan prilikom promjene iznosa protoka pa promjena boje kasni za promjenom iznosa protoka. Prilikom promjene iznosa protoka, prvo se gasi jedna klipna pumpa pa druga klipna pumpa. Potom se unose nove vrijednosti protoka u obje pumpe i slijedi paljenje jedne pa druge klipne pumpe. Cijeli proces promjene iznosa protoka zajedno traje dvadesetak sekundi što je prikazano u obliku sivih zona na slici 78.

4.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Provedena je analiza filmova na pločicama koristeći infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR). FTIR spektri filmova na pločicama snimljeni su na spektrofotometru PerkinElmer Spectrum One opremljenom s ATR dodatkom (prigušena totalna refleksija, engl. *Attenuated Total Reflection*) u mjernom području od 4000 cm^{-1} do 600 cm^{-1} . Na sljedećim slikama nalaze se spektri koji su dobiveni analizom, odnosno grafički prikazi ovisnosti apsorbancije o valnom broju.



Slika 79. Razdvojeni spektri ispitnih pločica: bez filma (čisti PETG), s filmom bez indikatora, s filmom s indikatorom i s filmom, indikatorom i TiO₂.

Na spektrima prikazanim na slici 79 može se primijetiti kako je na spektru za čisti PETG, odnosno za pločicu bez filma, vidljiva široka apsorpcijska vrpca između 3500 cm^{-1} i 3200 cm^{-1} koja odgovara -OH hidroksilnoj skupini. Na istom spektru, mogu se vidjeti i vrpce na 2950 cm^{-1} te na 2870 cm^{-1} koje odgovaraju istezanju C – H veze (CH_2). Vrpca na 1701 cm^{-1} odgovara istezanju C = O veze u karbonilnoj skupini, a ostale vrpce između 1600 cm^{-1} i 1450 cm^{-1} karakteristične su za C – C veze u benzenskom prstenu. Sljedeća karakteristična vrpca nalazi se na 1240 cm^{-1} i predstavlja istezanje C – O – C veze. Također, vrpca karakteristična za istezanje C – O veze prisutna je na 1050 cm^{-1} , a uz nju na oko 750 cm^{-1} nalazi se vrpca specifična za savijanje C – H veze.

Na slici 79 nalaze se i spektri za pločice s filmovima bez indikatora, pločice s filmovima s neuparenom indikatorskom otopinom, filmovima s neuparenom indikatorskom otopinom i TiO_2 te pločice s filmovima s uparenom indikatorskom otopinom i TiO_2 . Spektri ovih pločica također sadrže široke vrpce u području između 3500 cm^{-1} i 3200 cm^{-1} koja odgovara -OH hidroksilnoj skupini. Nadalje, između 1100 cm^{-1} i 1200 cm^{-1} nalazi se vrpca karakteristična za Si – O – Si vezu, dok se na približno 1050 cm^{-1} javlja vrpca specifična za istezanje C – O veze. Na spektrima se može uočiti vrpca na oko 950 cm^{-1} koja predstavlja istezanje Si – OH veze. Isto tako, na spektru je vidljiva vrpca na oko 800 cm^{-1} koja označava postojanje istezanja Si – C veze.

4.4. Kontaktni kut

Izmjeren je kontaktni kut na pločicama bez filma (čisti PETG), na pločicama s filmovima bez indikatora, na pločicama s filmovima s neuparenom indikatorskom otopinom, na pločicama s filmovima s neuparenom indikatorskom otopinom i TiO_2 , na pločicama s filmovima s uparenom indikatorskom otopinom i TiO_2 . Testne kapljevine bili su voda i dijodometan. U tablici 8 prikazani su rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta. Iz tablice 8 može se zaključiti kako pločice s filmom općenito imaju veće vrijednosti kontaktnog kuta s dijodometanom u odnosu na pločice bez filma. Najveću vrijednost kontaktnog kuta ima pločica s filmom koji sadrži uparenu otopinu lakmusa i TiO_2 , a najmanju vrijednost kontaktnog kuta ima pločica bez filma. Kontaktni kut vode kvantitativna je metoda za mjerenje močenja krutine vodom gdje veći kontaktni kut označava slabo močenje, odnosno hidrofobnu površinu. Stoga, iz tablice 8 može se zaključiti kako su pločice prevučene filmom hidrofobne. Vrijednosti kontaktnog kuta manje su za sve pločice kad je testna kapljevina dijodometan, a najmanju

vrijednost kontaktnog kuta ima pločica bez filma. Isto tako, u ovom slučaju, najveću vrijednost kontaktnog kuta ima pločica s filmom koji sadrži uparenu otopinu lakmusa i TiO₂.

Tablica 8. Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem kontaktnog kuta i računanjem slobodne površinske energije.

| | $\theta(^{\circ})$ | | OW (mJ m ⁻²) | | | Wu (mJ m ⁻²) | | |
|---|--------------------|------------|--------------------------|------------|------------|--------------------------|------------|------------|
| | Voda | DIM | γ | γ^d | γ^p | γ | γ^d | γ^p |
| PETG | 63,8 ± 0,5 | 23,9 ± 2,9 | 48,5 | 39,8 | 8,7 | 51,7 | 39,3 | 12,5 |
| PETG - bez lakmusa | 80,5 ± 1,1 | 40,0 ± 2,9 | 42,9 | 39,6 | 3,3 | 48,3 | 40,2 | 8,2 |
| PETG - bez TiO ₂ | 84,3 ± 0,6 | 52,1 ± 0,2 | 36,48 | 33,08 | 3,4 | 36,81 | 29,74 | 7,07 |
| PETG - lakmus i TiO ₂ | 80,1 ± 0,4 | 45,5 ± 1,8 | 36,49 | 32,75 | 3,7 | 40,45 | 32,57 | 7,87 |
| PETG - uparena otopina lakmusa i TiO ₂ | 108,7 ± 2,8 | 65,3 ± 8,7 | 25,6 | 25,6 | 0,0 | 28,0 | 27,9 | 0,1 |

Izračunate vrijednosti slobodnih površinskih energija također su prikazane u tablici 8. Za izračun slobodne površinske energije korištena su dva modela: Owens-Wendtov i Wuov (γ – ukupna slobodna površinska energija; γ^d – disperzijska komponenta; γ^p – polarna komponenta). Oba se modela temelje na izmjerenim vrijednostima kontaktnog kuta i površinskih energija testnih kapljevin. Iz tablice 8 moguće je vidjeti kako najveću vrijednost površinske energije ima pločica bez filma za oba modela. Nakon pločice bez filma, druga najveća vrijednost površinske energije određena je za pločicu s filmom bez indikatora, a nakon nje slične vrijednosti slobodne površinske energije imaju pločice s filmom, indikatorom, s i bez TiO₂. Najmanju vrijednost površinske energije za oba modela ima pločica s filmom koji je pripremljen od uparene otopine lakmusa i s TiO₂. Također, navedena pločica ima najmanje vrijednosti disperzijske i polarne komponente slobodne površinske energije, a pločica bez filma ima najveće vrijednosti komponenti.

5. ZAKLJUČAK

Uspješno su izrađene PETG pločice i mikroreaktori promjera kanala 2,00 mm tehnologijom proizvodnje rastaljenim filamentom. Na pločice i na stijenke kanala mikroreaktora nanoseni su različiti filmovi na temelju otopine lakmusa u svrhu pripreve i karakterizacije pH-senzorskih filmova.

FTIR spektroskopija pokazala je na pločicama bez filma prisutnost funkcionalnih skupina karakterističnih za PETG. Na pločicama prevučenima filmom FTIR spektroskopijom određene su i funkcionalne skupine specifične za prekursore korištene u sol-gel sintezi senzorskog filma, ali nisu određene funkcionalne skupine karakteristične za TiO_2 .

Mjerenjem vrijednosti kontaktnog kuta pokazalo se kako pločice prevučene filmom općenito imaju manju slobodnu površinsku energiju u odnosu na pločice bez filma. Najveća je razlika u vrijednostima polarnih komponenti slobodne površinske energije navedenih pločica. Najveću vrijednost slobodne površinske energije ima pločica bez filma, dok najmanju vrijednost ima pločica s filmom koji je pripremljen koristeći uparenu otopinu lakmusa, što potvrđuju oba modela.

Također, na mikroreaktorima se pokazalo kako je promjena boje reverzibilna i kako starenje filma u periodu od 2 tjedna ne utječe značajno na promjenu boje filma. Promjena boje na pločicama karakterizirana je RGB vrijednostima.

Senzorski film pripremljen koristeći uparenu otopinu lakmusa i dodatkom nanotitanijevog dioksida pokazao je promjenu boje u cijelom rasponu pH-vrijednosti, no najintenzivnija promjena bila je u rasponu pH od 9 do 12. Sam lakmus inače je karakteriziran promjenom boje u rasponu pH od 4,5 do 8,3. Mogući uzroci pomaka raspona promjene boje mogu biti imobilizacija indikatora u filmu ili duže vrijeme difuzije iona do molekula indikatora.

6. LITERATURA

1. Vrsaljko, D. et al., Production of microreactor systems by additive manufacturing technology, *Engineering Power : Bulletin of the Croatian Academy of Engineering* 14 (2019.), str. 29. – 32.
2. Elvira, K. S. et al., Production of microreactor systems by additive manufacturing technology, *Nat. Chem.* 5 (2013.), str. 905. – 915.
3. Gruber, P. et al., Real-time pH monitoring of industrially relevant enzymatic reactions in a microfluidic side-entry reactor (μ SER) shows potential for pH, *Biotechnol J.* 12 (2017.), str. 1. – 28.
4. Zhang, J., Zhou, L., Preparation and Optimization of Optical pH Sensor Based on Sol-Gel, *Sensors* 18 (2018.), str. 1. – 13.
5. Young, R. J., Lovell, P.A., *Introduction to polymers (2)*, Chapman and Hall, 1991. str. 1. – 19.
6. Hrnjak Murgić, Z., *Nastavni materijali iz kolegija Fizikalna kemija polimera*, FKIT, Zagreb, 2021.
7. Govorčin Bajsić, E., *Nastavni materijali iz kolegija Struktura i svojstva polimernih materijala*, FKIT, Zagreb, 2020.
8. Kratofil Krehula, Lj., *Nastavni materijali iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi*, FKIT, Zagreb, 2020.
9. Tsai Y., Fan C.-H., Hung C.-Y., Tsai F.-J. Poly(ethylene Terephthalate) Copolymers That Contain 5-Tert-Butylisophthalic Acid and 1-3/1-4-Cyclohexanedimethanol: Synthesis, Characterization, and Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007), str. 279–285.
10. Hrnjak Murgić, Z., *Skripta iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi*, FKIT, Zagreb, 2020.
11. URL:<https://all3dp.com/2/pet-vs-petg-differences-simply-explained/> (pristup: 28. 7. 2023.)
12. URL:<https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-petg#HowisitMade> (pristup: 28.7.2023.)
13. Wang, K. et al., Preparation and Properties of Poly(ethylene glycol-co-cyclohexane-1,4-dimethanol terephthalate)/Polyglycolic Acid (PETG/PGA) Blends, *Polymers*, Basel, 2021.
14. Vrsaljko, D., *Nastavni materijali iz kolegija Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu*, FKIT, Zagreb, 2022.

15. Attaran, M., The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing, Kelley School of Business, Business Horizons 60 (2017.), str. 677. – 688.
16. Singh, S. et al. Current status and future directions of fused filament fabrication, J. Manuf. Process. 55 (2020.), str. 288. – 306.
17. URL: <https://www.3dprintaj.com/fdm-fff-tehnologija-3d-printanja/> (pristup: 29.7.2023.)
18. Stetter, J. R., Penrose, W. R., Yao, S., Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS, J. Electrochem. Soc. 150 (2003.), str. 11. – 16.
19. Cammann, K. et al., Chemical Sensors and Biosensors-Principles and Applications, Angewandte Chemie International Edition in English 30 (1991.), str. 516. – 539.
20. Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F., Chemical Sensors: Definitions and Classification, Pure and Appl. Chem. 63 (1991.), str. 1247. – 1250.
21. McDonagh, C., Burke, C. S., MacCraith, B. D., Optical Chemical Sensors, Chem. Rev. 108 (2008.), str. 400. – 422.
22. Pierre, A. C. , Introduction to Sol-Gel Processing 2 (2020.), Springer Charm, str. 1. – 67.
23. Macan, J., Sol-gel postupak za pripravu hibridnih materijala, Kem. Ind. 57 (7-8) (2008.), str. 355. – 361.
24. Macan, J., Skripta za kolegij Kompozitni materijali, FKIT, Zagreb, 2022.
25. Hench, L.L., West, J.K., The Sol-Gel Process, Advanced Materials Research Center, University of Florida, Gainesville, Florida, 1989.
26. Perez, I. M. , et al., Autonomous reagent-based microfluidic pH sensor platform, Sensors and Actuators B 225 (2016.), str. 369. – 376.
27. Wencel, D., Abel, T., McDonagh, C., Optical Chemical Sensors, Anal. Chem. 86 (2013.), str. 15. – 29.
28. Mbam, S. O., et at., Mater. Res. Express 6 (2019.) , str. 2. – 28.
29. Toivakka, M., Numerical Investigation of Droplet Impact Spreading in Spray Coating Paper, Åbo Akademi University, Advanced Coating Fundamentals Symposium (2003.), str. 1. – 14.
30. Liang, T., Wang, L., Polymers 10 (2018.), str. 1. – 10.
31. Bidwell, J. M., Niedenzu, P. M., Titanium Dioxide for Coatings, The Chemours Company FC (2019.), str. 1. – 10.