

# Ispitivanje efikasnosti miješanja u mikroreaktorima korištenjem integriranih pH-senzorskih filmova

---

Nosić, Anđela

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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:149:296661>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-20**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anđela Nosić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

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

Kandidatkinja           Anđela Nosić          

Predala je izrađen diplomski rad dana:           10. rujna 2024.          

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Dr. sc. Ivan Karlo Cingesar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Izv. prof. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Diplomski ispit održat će se dana:           13. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE I INŽENJERSTVA MATERIJALA

Andela Nosić

ISPITIVANJE EFIKASNOSTI MIJEŠANJA U MIKROREAKTORIMA KORIŠTENJEM  
INTEGRIRANIH pH-SENZORSKIH FILMOVA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

dr. sc. Ivan Karlo Cingesar

izv. prof. dr. sc. Petar Kassal

Zagreb, rujan 2024.

*Prvenstveno zahvaljujem prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na izvanrednom mentorstvu, ne samo tijekom izrade diplomskog rada već i tijekom izrade završnog rada. Također, zahvaljujem na prenesenom znanju i brojnim savjetima i prilikama tijekom školovanja.*

*Također, zahvaljujem asistentu Marijanu-Peri Markoviću, mag. ing. cheming. koji je bio velika pomoć pri izradi ovoga rada. Hvala na strpljenju i savjetima!*

*Hvala i svim kolegama iz Laboratorija za aditivnu proizvodnju na savjetima, susretljivosti i ugodnom radnom okruženju.*

*Veliko hvala mojoj obitelji, osobito mami, tati, bratu i tetki Jeci, na neizmjerljivoj podršci. Bez vas ne bih bila tu gdje jesam!*

*Hvala kolegama, prijateljima i cimerici na brojnim uspomjenama stvorenima tijekom proteklih godina školovanja.*

# Ispitivanje efikasnosti miješanja u mikroreaktorima korištenjem integriranih pH-senzorskih filmova

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je pripremiti pH-senzorski film na osnovi lakmusa i metil crvenog sol-gel postupkom uz tetraetoksisilan (TEOS) i feniltrimetoskisilan (FTMS) kao prekursore. Zatim primijeniti pripremljene filmove u mikroreaktorima sa i bez statičkih miješalica 3D-ispisanih stereolitografijom (engl. *Stereolithography*, SLA) od High Temp smole i digitalnom obradom svjetla (engl. *Digital Light Processing*, DLP) od Anycubic Basic smole s ciljem ispitivanja efikasnosti miješanja.

Pripremljeni pH-senzorski filmovi karakterizirani su mjerenjem kontaktnog kuta na goniometru uz vodu i dijodometan kao testne kapljevine. Efikasnost miješanja pratila se promjenom boje pH-senzorskog filma analizom fotografija mikroreaktora tijekom istraživanja u programu *Color Picker AR* i određivanjem vrijednosti  $h$  (engl. *hue*). Ispitivanje efikasnosti miješanja provedeno je na način da su se u kanalima mikroreaktora u kontakt dovodile otopine pH-vrijednosti 2 i 11, 2 i 7 te 7 i 11 pri jednakom protoku. Najuočljivija promjena boje pH-senzorskog filma i posljedično najbolje praćenje efikasnosti miješanja postignuto je korištenjem otopina pH 2 i 11. Efikasnost miješanja se s navedenom kombinacijom otopina pratila tijekom 20 ciklusa u trajanju od 2 min prilikom čega je u svakom ciklusu jedna od otopina bila u suvišku.

pH-senzorski film na osnovi lakmusa i metil crvenog nije pokazivao promjenu boje u otopinama različitih pH-vrijednosti pa je za ispitivanje efikasnosti miješanja korišten film na osnovi lakmusa i titanijevog dioksida,  $TiO_2$ . Promjena boje pH-senzorskog filma odvijala se nakon jedne minute, a film je pokazivao promjenu boje tijekom cijelog istraživanja čime se potvrdila mogućnost njegove višestruke upotrebe. Ispitivanjem efikasnosti miješanja zaključeno je da u mikroreaktorima sa statičkim miješalicama dolazi do poboljšanja miješanja otopina.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, mikroreaktori, statičke miješalice, sol-gel postupak, pH-senzorski film, lakmus, metil crveno

# **Investigation of mixing efficiency inside microreactors using integrated pH-sensing films**

## **ABSTRACT**

The aim of this research was to prepare pH-sensor film based on litmus and methyl red by sol-gel method with tetraethoxysilane (TEOS) and phenyltrimethoxysilane (PTMS) as precursors and to apply prepared pH-sensor film in microreactors without and with two types of static mixers for investigation of mixing efficiency. Microreactors made of High Temp resin were 3D printed by stereolithography (SLA) and microreactors made of Anycubic Basic resin were 3D printed by digital light processing (DLP).

Prepared pH-sensor films were characterized by measuring contact angle using water and diiodomethane as test liquids. Mixing efficiency was observed through color change of pH-sensor films and determining hue value in program Color Picker AR. The research was carried out in a way that solutions of pH values of 2 and 11, 2 and 7 and 7 and 11 were mixed inside channels of microreactors at an equal flow rate. The most notable color change of pH-sensor film and consequently the best monitoring of mixing efficiency was achieved using solutions of pH 2 and 11. Mixing efficiency was observed with that combination of solutions during 20 cycles lasting 2 minutes. In every cycle, one of the solutions was in excess.

pH-sensor film based on litmus and methyl red did not show color change in solutions of different pH values so it was not used in mixing efficiency tests. Instead, pH-sensor film based on litmus and titanium dioxide, TiO<sub>2</sub> was used. pH-sensor film changed color after 1 minute and the film showed color change during entire duration of research. This showed that the film can be used multiple times. By observing mixing efficiency, it was concluded that there is an improvement in mixing in microreactors with static mixers.

Key words: additive manufacturing, microreactors, static mixers, sol-gel method, pH-sensor films, litmus, methyl red

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	3
<b>2.1. Polimeri</b> .....	3
<b>2.1.1. Podjela polimera</b> .....	3
<b>2.1.2. Poliakrilati</b> .....	4
<b>2.1.3. Epoksidne smole</b> .....	5
<b>2.2. Aditivna proizvodnja</b> .....	6
<b>2.2.1. Podjela aditivnih tehnologija</b> .....	7
<b>2.2.2. Stereolitografija</b> .....	8
<b>2.2.3. Digitalna obrada svjetlom</b> .....	9
<b>2.3. Kemijski senzori</b> .....	10
<b>2.3.1. Optički kemijski senzori</b> .....	12
<b>2.4. Sol-gel postupak</b> .....	13
<b>2.4.1. Mehanizam sol-gel postupka</b> .....	14
<b>2.4.2. Integriranje indikatora</b> .....	16
<b>2.4.3. Nanošenje filma</b> .....	17
<b>2.5. Mikroreaktori</b> .....	17
<b>2.5.1. Statičke mješalice</b> .....	18
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	20
<b>3.1. Materijali</b> .....	20
<b>3.2. Dizajn i 3D-ispis ispitnih pločica i mikroreaktora</b> .....	20
<b>3.3. Priprema pH-senzorskih filmova</b> .....	27
<b>3.3.1. pH-senzorski film na osnovi lakmusa i metil crvenog</b> .....	28
<b>3.3.2. pH-senzorski film na osnovi lakmusa</b> .....	29
<b>3.5. Ispitivanje filmova na ispitnim pločicama</b> .....	31
<b>3.6. Mjerenje kontaktnog kuta</b> .....	34



3.8. Ispitivanje efikasnosti mješanja u mikroreaktorima .....	36
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	37
4.1. Rezultati 3D-ispisa.....	37
4.2. Ispitivanje filmova na ispitnim pločicama .....	38
4.3. Ispitivanje efikasnosti miješanja.....	44
4.4. Kontaktni kut .....	111
5. ZAKLJUČAK .....	113
6. POPIS SIMBOLA.....	115
7. LITERATURA.....	116

## 1. UVOD

Mikroreaktori predstavljaju reakcijske sustave čije su unutarnje dimenzije u rasponu od milimetarskih do nanometarskih. Prednosti mikroreaktorskih u odnosu na makroreaktorske sustave su mali prostor koji takvi sustavi zauzimaju, male količine reaktanata koji se koriste, kraće vrijeme odziva što znači i više prikupljenih informacija u kraćem vremenskom razdoblju. Također, smanjenje dijelova omogućuje i povezivanje malih funkcionalnih dijelova, čija je uloga povećanje učinka sustava, kao što su statičke miješalice [1].

Posljednjih godina aditivna tehnologija postaje sve više primjenjivana u izradi mikroreaktora. Glavni razlog što se ovakve tehnologije nisu ranije počele koristiti u svrhe izrade mikroreaktora je što je rezolucija ispisa bila ograničavajući faktor. Čitav proizvodni proces, od dizajna do ispisa, iznosi nekoliko sati. Primjeri takvih tehnologija su stereolitografija (engl. *Stereolithography*, SLA) i digitalna obrada svjetlom (engl. *Digital Light Processing*, DLP). Navedenim tehnologijama postiže se dobra transparentnost (korištenjem odgovarajućih materijala) te su rezolucija i brzina ispisa povoljne što čini ove tehnologije dobrim izborom za ispis mikroreaktora kao i funkcionalnih dijelova u njima [2, 3].

Zbog višestrukih prednosti sve više šaržnih procesa nastoji se prevesti u kontinuirane. Na dosta kontinuiranih procesa utječe kvaliteta miješanja što je razlog sve češćeg integriranja statičkih miješalica. Statičke miješalice su nepokretni dijelovi koji se integriraju u kanale ili pak kanali različite geometrije koji utječu na tok fluida na način da se povećava prijenos tvari i topline. Glavna prednost statičkih miješalica je nedostatak pokretnih dijelova što prije svega olakšava održavanje ovakvih miješalica. Također, važna prednost je i kratko vrijeme miješanja koje se može dobro definirati [2, 4, 5].

Da bi se miješanje kvantificiralo, moguće je koristiti pH-senzorske filmove praćenjem njihove promjene boje. Oni su, kao i ostali optički senzori, nedestruktivni, mogu se nanijeti na kanale mikroreaktora malih promjera i djeluju *in-situ*. Jedan od popularnih načina pripreme pH-senzorskih filmova je sol-gel metoda. Razlog istraživanju i primjenjivanju ove metode leži u dobivanju tankih filmova, mogućnosti kontrole poroznosti te dobivanju homogenog filma. Također, uvjeti provedbe sol-gel metode su blagi [6, 7].

Cilj ovog rada je ispitati efikasnost miješanja u mikroreaktorima sa i bez statičkih miješalica, 3D-ispisanima SLA i DLP tehnologijama aditivne proizvodnje od High Temp i

Ancubic Basic smole, korištenjem pH-senzorskih filmova na osnovi lakmusa i metil crvenog pripremljenih sol-gel metodom.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Polimeri

Polimeri su makromolekule, a sastoje se od velikog broja ponavljajućih jedinica. Naziv polimer je složenica grčkih riječi *poli* i *meros* koje u prijevodu znače mnogo i dio. Ponavljajuće jedinice nazivaju se monomerima, a proces njihova spajanja naziva se procesom polimerizacije. Procesom polimerizacije dobiju se molekule čije molekulske mase mogu dosegnuti vrijednosti u stotinama, tisućama pa čak i milijunima [8, 9].

#### 2.1.1. Podjela polimera

Polimeri se mogu podijeliti s obzirom na podrijetlo, vrstu ponavljajućih jedinica, oblik makromolekule, mehanizam polimerizacije, termomehanička svojstva, kristalnost [9, 10].

Prema podrijetlu, polimeri se dijele na prirodne i sintetske. Prirodni polimeri su oni koji nastaju u živim organizmima dok su sintetski oni koji su dobiveni polimerizacijom iz sirovina kao što su nafta ili zemni plin [11, 12].

Prema vrsti ponavljajućih jedinica, polimeri se dijele na homopolimere i kopolimere. Homopolimere karakterizira samo jedna vrsta ponavljajućih jedinica dok kopolimere karakterizira više od jedne vrste ponavljajuće jedinice, monomera [11, 12].

Prema obliku makromolekule polimeri se dijele na linearne, razgranate i umrežene. Kod linearnih polimera, monomeri se vežu u obliku ravnog lanca. Kod razgranatih se vežu u obliku bočnih lanaca povezanih na glavni lanac, a kod umreženih na način da stvaraju poprečne mreže između lanaca [11, 12].

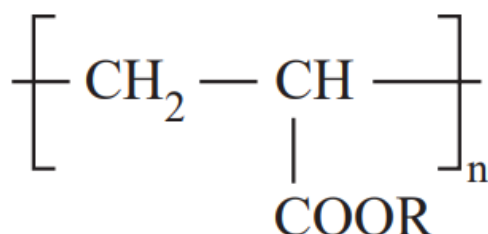
Prema mehanizmu polimerizacije polimeri se dijele na kondenzacijske i aditivne. Kondenzacijski polimeri nastaju procesom kondenzacijske polimerizacije, odnosno reakcijom funkcionalnih skupina monomera uz izdvajanje malih molekula kao što su voda ili amonijak. Adicijski polimeri nastaju reakcijom adicijske polimerizacije, odnosno lančanom reakcijom u kojoj dolazi do adicije monomera pri čemu se stvara polimer [11, 12].

Prema termomehaničkim svojstvima polimeri se dijele na plastomere, duromere i elastomere. Obilježja plastomera su da se zagrijavanjem omekšavaju, a hlađenjem se vraćaju u početni oblik. Također, mogu podnijeti više ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Ovi polimeri većinom imaju linearnu ili razgranatu strukturu. Duromeri su umreženi polimeri koji nastaju kondenzacijskom polimerizacijom. Konačni proizvod je netaljiv i netopljiv. Elastomere karakterizira mogućnost elastične deformacije pri sobnoj temperaturi [11, 12].

Prema kristalnosti, polimeri mogu biti kristalni ili amorfni. Kristalne polimere karakterizira trodimenzionalna uređenost na veće udaljenosti dok amorfne karakterizira uređenost ponavljajućih jedinica na male udaljenosti [11, 12].

### 2.1.2. Poliakrilati

Poliakrilati su polimeri koji nastaju polimerizacijom estera, amida i nitrila akrilne kiseline (slika 1). Staklišta poliakrilata su većinom ispod sobne temperature što znači da su polakrilati uglavnom mekani. Ovu vrstu polimera karakterizira mala tvrdoća, postojanost na djelovanje svjetlosti, kisika, kiselina i lužina [12, 13].



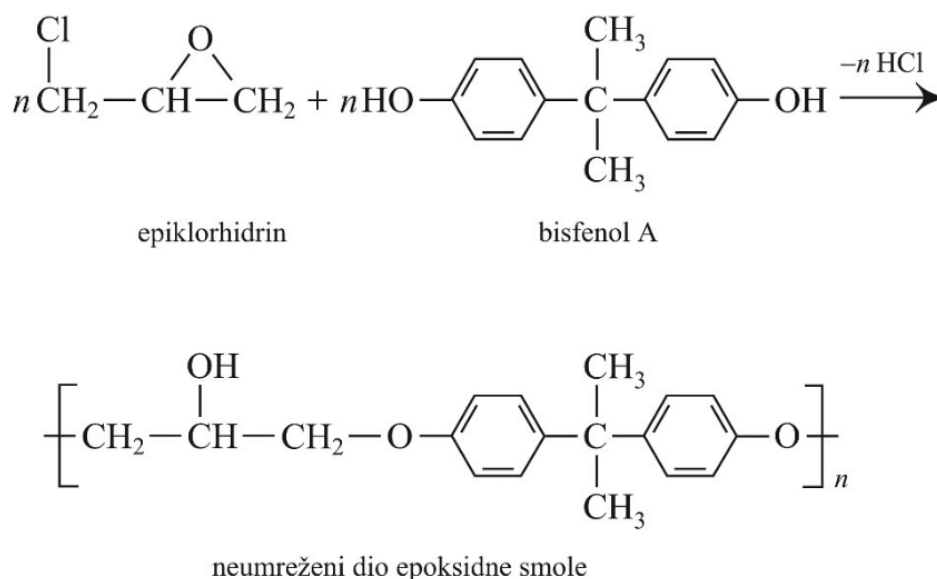
Slika 1. Struktura poliakrilata [12]

Poliakrilati nastali od estera (poli(etil-akrilati) i poli(butil-akrilati)) se najviše koriste kao zaštitni lakovi, premazi i ljepila u drvenoj, papirnoj, tekstilnoj i kožnoj industriji. Poliakrilati nastali od amida (poliakrilamid) se najviše koriste za kontrolu viskoznosti otopina u papirnoj i tekstilnoj industriji. Poliakrilati na osnovi nitrila akrilne kiseline (poliakrilonitril) se najčešće koriste za izradu tekstilnih proizvoda, većinom u kombinaciji s prirodnim vlaknima [13].

Učestala je i kopolimerizacija kojom se optimiraju konačna svojstva poliakrilata za određenu primjenu. Primjerice kopolimeri etil-akrilata i metil-akrilata će imati povoljniju tvrdoću i čvrstoću [12].

### 2.1.3. Epoksidne smole

Epoksidne smole su polimeri koji sadržavaju barem dvije epoksidne skupine. Povezivanjem lančastih molekula ovakvih polimera nastaju polimerni materijali pod nazivom epoksidni polimeri. Epoksidne smole nastaju kondenzacijskom polimerizacijom u dva koraka. Prvi korak obuhvaća većinom reakciju epiklorhidrina i 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropana poznatog kao bisfenol A. Reakcija je bazno katalizirana i njome nastaju viskozne tekućine ili plastične krutine. Drugi korak obuhvaća umreživanje uz korištenje spojeva koji sadrže vodik. To su uglavnom poliamini, poliamidi, fenoli, alkoholi i masne kiseline (slika 2) [12, 14].



Slika 2. Reakcije nastajanja epoksidne smole [14]

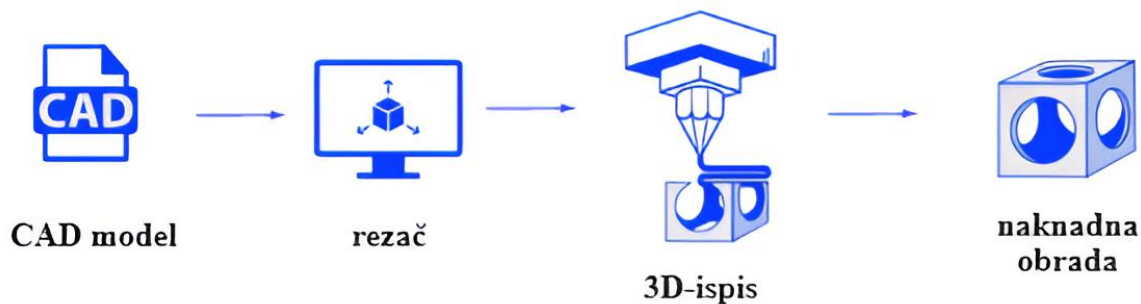
Epoksidne smole imaju odličnu kemijsku i korozivsku otpornost te su dobri električni izolatori. Netopljive su u vodi i organskim otapalima. Mogu se očvršćivati u širokom rasponu temperatura bez da dolazi do značajnog skupljanja materijala. Također, karakterizira ih

fleksibilnost te visoka vlačna, tlačna i savojna čvrstoća. Sva ova svojstva utjecala su na raznovrsnu primjenu epoksidnih smola. Koriste se kao antikorozijska zaštita i za prevlačenje metala, kao unutrašnja zaštita limene ambalaže, za zaštitu raznih spremnika i cijevi u kemijskoj industriji. Isto tako, koriste se i kao laminati i kompoziti [12, 14].

## 2.2. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja (engl. *Additive Manufacturing* - AM), poznata i kao 3D-ispis, predstavlja sve tehnologije proizvodnje trodimenzionalnog predmeta iz CAD (engl. *Computer - Aided Design*) modela slaganjem materijala sloj po sloj. Budući da u stvarnosti svaki sloj ima svoju debljinu, izrađeni predmet će uvijek biti samo približno jednak CAD modelu iako vrijedi da što je sloj materijala tanji to su i predmet i model sličniji [15].

Aditivna proizvodnja ne obuhvaća samo dva spomenuta koraka: CAD model i ispis, već niz koraka (slika 3). Prvi korak je izrada CAD modela u nekom od programa za trodimenzionalno modeliranje. U sljedećem koraku CAD model se sprema u obliku STL datoteke. STL datoteka opisuje geometriju površine i ne daje informacije o boji, teksturi ili nekom drugom svojstvu. U sljedećem koraku STL datoteka se učitava u rezač (engl. *licer*), program u kojem se određuju parametri ispisa. U rezaču se određuje materijal, prilagođava veličina predmeta, određuje debljina slojeva ispisa, ispuna, postavljaju i optimiraju potporne strukture te svi ostali parametri koji utječu na 3D-ispis. Kada su svi parametri određeni, model se sprema u oblik datoteke koji odgovara korištenom pisaču i učitava se na pisač. Sljedeći korak je 3D-ispis u kojem se nadgleda izrada i pazi se da ne dođe do nestanka materijala ili mogućih pogrešaka tijekom ispisa. 3D-ispisani predmet se potom uklanja s podloge za ispis. Također, uklanjaju se potporne strukture, ako su korištene, i predmet se ispire ovisno o tome koji je materijal za ispis korišten. U posljednjem koraku predmet se priprema za korištenje, što može uključivati bojenje, poliranje i slično [15, 16].



Slika 3. Koraci u 3D-ispisu [17]

Prednosti aditivne proizvodnje leži u brzini, ne samog ispisa, već čitavog proizvodnog procesa. Proizvodni proces ima manje koraka. Skraćenje vremena proizvodnje smanjuje i same troškove proizvodnje. Smanjena je količina otpadnog materijala. Također, jednostavna je izrada potrebnih dijelova i predmeta bez potrebe za dodatnim alatima za obradu. Danas je i raspon materijala za ispis širok. Koriste se metali, polimeri, keramika, kompoziti, a i biološki materijali [15, 18].

### 2.2.1. Podjela aditivnih tehnologija

Kada su u pitanju polimerni materijali, aditivne tehnologije se dijele u tri skupine: metode spajanja (fuzije) praha, metode ekstruzije materijala i metode očvršćivanja svjetlom [16].

Metode spajanja (fuzije) praha čine:

- višezlazna fuzija (engl. *Multi Jet Fusion* - MJ)
- selektivno lasersko sinteriranje (engl. *Selective Laser Sintering* - SLS) [16].

Metode ekstruzije materijala čine:

- proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Filament Fabrication* - FFF)
- Arburgovo slobodno oblikovanje plastikom (engl. *Arburg Plastic Freeforming*) [16].

Metode očvršćivanja svjetlom čine:



- mlazno izbacivanje materijala (engl. *Material Jetting* - MJ)
- stereolitografija (engl. *Stereolithography* - SLA)
- digitalna obrada svjetlom (engl. *Digital Light Processing* - DLP). [16]

Budući da se za ispis može koristiti više vrsta materijala, postoje metode aditivne proizvodnje koje odgovaraju korištenom materijalu. [16]

Kada su u pitanju metali, aditivne tehnologije dijele se na:

- selektivno lasersko taljenje (engl. *Selective Laser Melting* - SLM)
- taljenje snopom elektrona (engl. *Electron Beam Melting* - EBM)
- laserska proizvodnja gotovog proizvoda (engl. *Laser Engineering Net Shape* - LENS)
- aditivna proizvodnja lučnim zavarivanjem (engl. *Wire and Arc Additive Manufacturing* - WAAM)
- proizvodnja rastaljenim filamentom (engl. *Fused Deposition Modeling* - FDM)
- mlazno izbacivanje veziva (engl. *Binder Jetting* - BJ)
- mlazno izbacivanje nano čestica (engl. *Nano Particle Jetting* - NPJ). [16]

Kada su u pitanju ostali materijali mogu se koristiti sljedeći postupci:

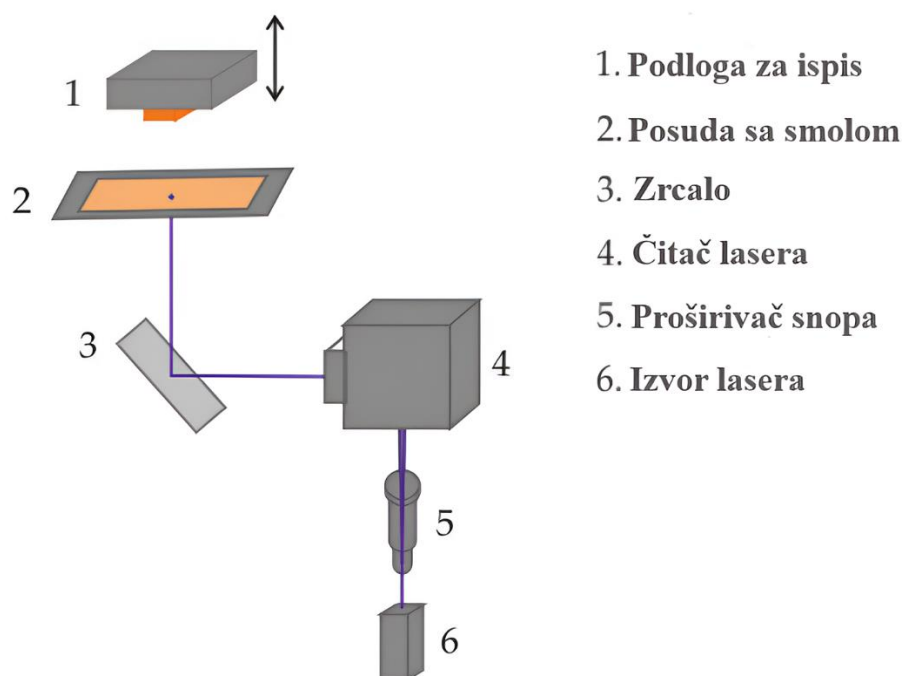
- izrada uz kontinuirano ojačavajuće vlakno (eng. *Continuous Filament Fabrication* - CFF)
- modeliranje ekstrudiranjem paste (engl. *Paste Extrusion Modeling* - PEM)
- mlazno izbacivanje veziva (engl. *Binder Jetting* - BJ)
- kapanje na zahtjev (engl. *Drop on Demand* - DOD)
- proizvodnja laminiranih objekata (engl. *Selective Deposition Lamination/Laminated Object Manufacturing* - SDL/LOM). [16]

### **2.2.2. Stereolitografija**

Stereolitografija (engl. *Stereolithography* - SLA) je jedna od tehnologija 3D-ispisa koja za izradu predmeta sloj po sloj koristi fotopolimerne materijale koji očvršćuju djelovanjem najčešće ultraljubičastog svjetla. Razvoj stereolitografije započinje 1970-ih godina i prolazi kroz razvoj četiri tehnologije [16, 19].

Kao izvor ultraljubičaste svjetlosti, ali i dijela vidljive svjetlosti, koristi se vrlo često laser. Laser obasjava fotopolimerni materijal u tekućem stanju uslijed čega dolazi do procesa očvršćivanja fotopolimernog materijala, odnosno egzotermnog procesa koji obuhvaća reakcije polimerizacije i umreživanja. Tekuća fotopolimerna smola je smjesa fotoinicijatora, monomera i oligomera. Monomeri i oligomeri su najčešće epoksidni, akrilatni ili vinilni. Smola se nalazi u posudi, a predmet se izrađuje na podlozi koja se pomiče u smjeru Z osi. Laser se pokreće u smjeru X i Y osi pomoću dva galvanometra (slika 4) [16, 19, 20].

Prednosti stereolitografije su u visokoj kvaliteti ispisa, visokoj razlučivosti i velikoj točnosti, dok su nedostaci uglavnom u zahtijevanju potpornih struktura, dodatnom umreživanju nekih materijala, sporosti ispisa zbog korištenja lasera [21].



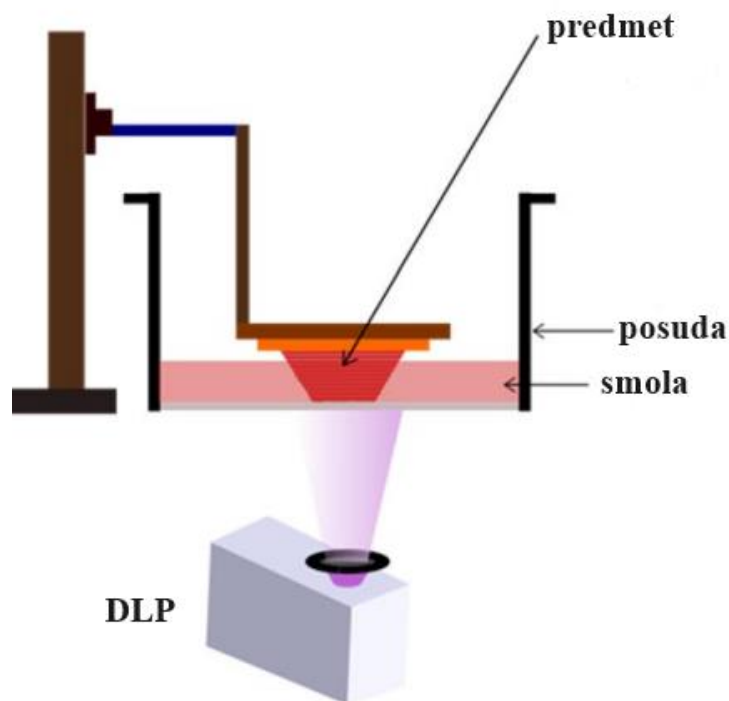
Slika 4. Shematski prikaz stereolitografije [20]

### 2.2.3. Digitalna obrada svjetlom

Digitalna obrada svjetlom (engl. *Digital Light Processing* - DLP) jedna je od metoda očvršćivanja svjetlom, dakle, slično stereolitografiji, dolazi do očvršćivanja fotopolimerne smole uslijed djelovanja ultraljubičastog svjetla ili svjetla vidljivog dijela spektra. Fotopolimerna smola, u tekućem obliku, nalazi se u posudi. Smola, kao i kod stereolitografije,

sadrži monomere, oligomere i fotoinicijatore. Podloga za ispis kreće se u smjeru Z osi. Spušta se u posudu sa smolom na onu dubinu koja će odgovarati visini jednog sloja. Sloj zatim biva obasjan ultraljubičastom ili vidljivom svjetlošću iz DLP izvora odnosno projektora. Ovaj način rada naziva se radom od dna prema vrhu. Postoji i suprotan način rada, od vrha prema dnu (slika 5) [16, 22].

Prednosti DLP metode su u velikoj brzini ispisa uz očuvanje dobre preciznosti. Za ispis se koristi veliki raspon različitih materijala. Glavni nedostatak je ograničenje veličine predmeta veličinom projektora odnosno DLP izvora [22].

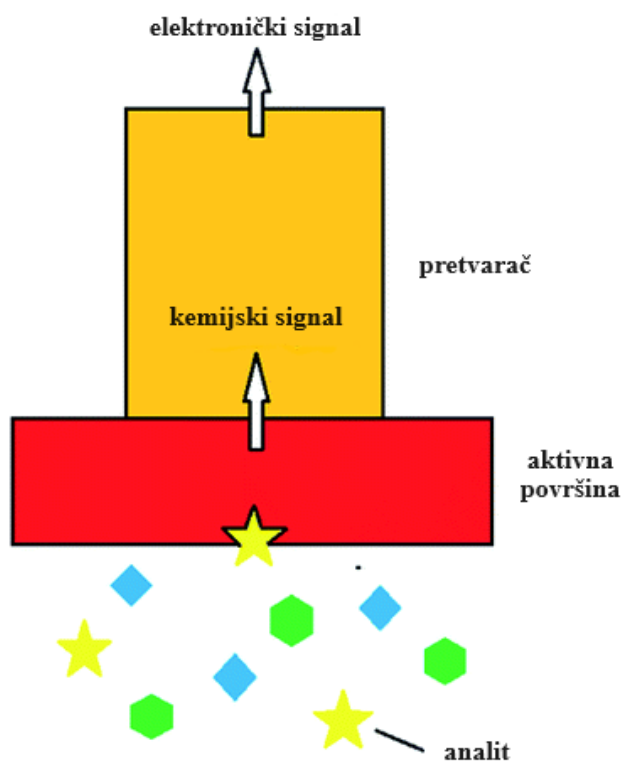


Slika 5. Shematski prikaz DLP aditivne tehnologije [22]

### 2.3. Kemijski senzori

Kemijski senzori su svi senzori koji preko kemijske reakcije određuju i kvantificiraju analit. Glavne komponente kemijskih senzora su aktivna površina, pretvornik i elektroničke komponente (slika 6). Aktivna površina sadrži komponentu za detekciju što može biti

polimerni sloj ili pak biomolekula, u tom slučaju riječ je o biosenzorima. Tijekom kontakta aktivne površine i analita dolazi do kemijske promjene odnosno stvara se kemijski signal koji detektira pretvarač i pretvara je u elektronički signal. Signal dalje odlazi u odgovarajuće elektroničke komponente koje ga pojačavaju i obrađuju [23, 24].



Slika 6. Shematski prikaz rada kemijskog senzora [24]

Najčešća podjela kemijskih senzora je ona na:

- elektrokemijske odnosno senzore koji se temelje na elektrokemijskim interakcijama, a najčešće su to potenciometrija, voltometrija, amperometrija i konduktometrija,
- toplinske senzore koji kao izvor analitičke informacije koriste toplinu razvijenu tijekom kemijske reakcije,
- električne koji informaciju dobivaju iz promjene električnog svojstva uslijed interakcije s analitom,
- magnetske senzore koji informaciju dobivaju iz promjene paramagnetskih svojstava analiziranog plina,

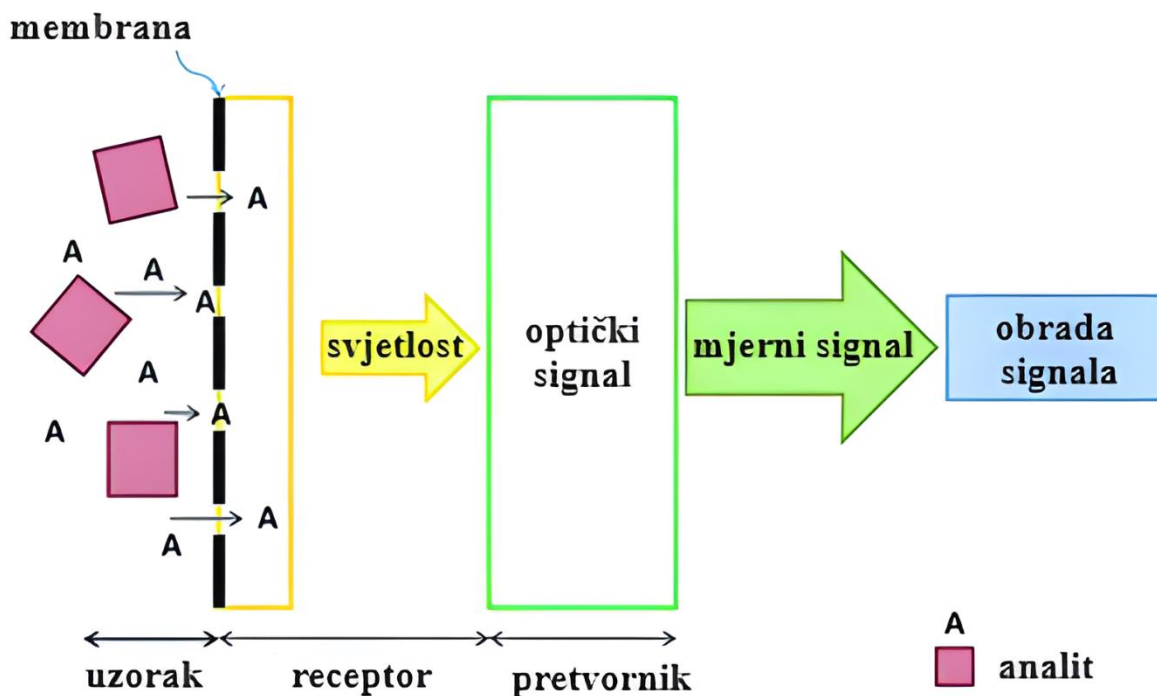
- optičke odnosno one čiji se način rada temelji na interakciji svjetla i tvari, a najčešće vrste interakcija su refleksija, transmisija, refrakcija, apsorpcija, raspršivanje,
- senzore osjetljive na masu odnosno senzore koji informaciju dobivaju iz promjene mase koja prati kemijske reakcije. Spomenuti senzori pretvaraju promjenu mase specifično modificirane površine u promjenu svojstva nosača [25, 26, 27].

Osim spomenutih vrsta kemijskih senzora, postoje oni koji se temelje na drugim fizikalnim svojstvima kao na primjer senzori koji informaciju o kemijskom sastavu temelje na rendgenskom, beta ili gama zračenju [27].

### 2.3.1. Optički kemijski senzori

Budući da do interakcija između elektromagnetskog zračenja i tvari dolazi u širokom rasponu frekvencija i to na specifičan način, proučavanje interakcija dovelo je do razvoja senzora na osnovi navedenih interakcija (slika 7). Interakcija između zračenja i tvari se promatra kroz promjenu nekog optičkog parametra koji je povezan s koncentracijom tvari. Optički senzori se mogu koristiti za određivanje parametara, kemijskih i fizikalnih, na osnovi mjerenja razlike u optičkim svojstvima. Postoje dva načina rada optičkih senzora. Jedan od načina je da se za dobivanje informacije koristi intrinzično optičko svojstvo analita, a drugi način je da se koristi indikator i to onda kada sam analit nema mjerljiva optička svojstva. Pomoću indikatora se mjeri pH na optički način tako da se indikator imobilizira u nosaču te se prate promjene uslijed apsorpcije ili fluorescencije indikatora u otopinama različitih pH-vrijednosti [25, 26].

Optički senzori, općenito, imaju nekoliko prednosti pred ostalim vrstama senzora. To su selektivnost, osjetljivost, otpornost na elektromagnetske utjecaje, niska cijena, nedestruktivnost, mogućnost umanjavanja senzora i postavljanje više njih na isti nosač s ciljem izvedbe više analiza u isto vrijeme. Naravno, imaju i svoje nedostatke, a to su prije svega utjecaj svjetlosti okoline u kojoj se vrši mjerenje te dugotrajna stabilnost što je posljedica izlaska indikatora iz nosača (engl. *leaching*) [28].



Slika 7. Shematski prikaz rada optičkog kemijskog senzora [29]

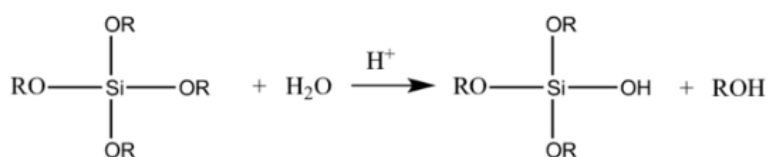
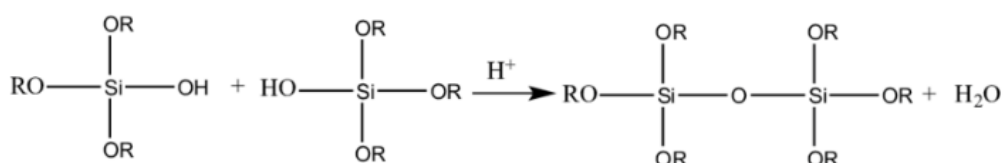
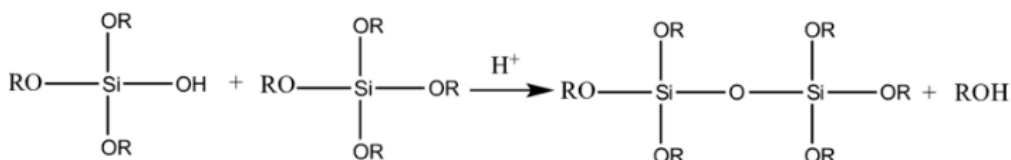
#### 2.4. Sol-gel postupak

Sol-gel postupak se općenito odnosi na reakcije anorganskih prekursora pri niskoj temperaturi prilikom kojih dolazi do prelaska iz tekućeg sola u čvrstu gel fazu. Kao prekursori se najčešće koriste metalni alkoksidi, rjeđe metalne soli, zbog velikog afiniteta prema reakciji s vodom. Od metalnih alkoksida najčešće se biraju silicijevi alkoksidi. Osim njih koriste se još i titanati, borati, aluminati. Vrlo često se i spomenuti prekursori kombiniraju. Reakcije koje se odvijaju su hidroliza metalnog alkoksida praćena kondenzacijom. Riječ je zapravo o tri reakcije: hidroliza, kondenzacija uz izdvajanje vode i kondenzacija uz izdvajanje alkohola. Hidroliza i kondenzacija odvijaju se istovremeno. Porastom broja siloksanskih veza, molekule počinju agregirati u sol. Kada se čestice sola međusobno povežu nastaje gel. Gel je trodimenzionalna mreža u kojoj su zarobljene molekule otapala. Otapalo isparava tijekom sušenja gela i mreža se skuplja. Iako naizgled postupak izgleda jednostavno, ovisi o velikom broju čimbenika. Tako na sol-gel postupak utječu omjer vode i prekursora, vrsta otapala, vrsta katalizatora te njegova koncentracija, pH, temperatura, vrijeme, uvjeti starenja i sušenja. Kontroliranjem ovih čimbenika moguće je utjecati na konačnu strukturu trodimenzionalne mreže [30].

Materijali dobiveni sol-gel postupkom pokazuju brojne prednosti. Velike prednosti leže u kompatibilnosti ovakvih materijala s organskim i anorganskim reagensima, kemijskoj, fotokemijskoj i toplinskoj stabilnosti u odnosu na organske polimere, mogućnosti kontrole veličine čestica i njihove raspodjele te površine, mogućnosti primjene u obliku tankih filmova i povećanju stabilnosti imobiliziranih molekula te sprječavanju već spomenutog *leachinga*. Usljed brojnih prednosti sol-gel postupka i materijala koji se dobiju na ovaj način, sol-gel postupak ima brojne primjene. Primjerice koristi se za dobivanje različitih vrsta senzora [30].

#### **2.4.1. Mehanizam sol-gel postupka**

Prvi korak sol-gel postupka je hidroliza SiO–R veze, nakon čega slijedi kondenzacija uz izdvajanje vode ili alkohola (slika 8). Nakon što reakcija hidrolize jednom započne, sve tri spomenute reakcije se odvijaju istovremeno do nastanka gela. Stvaranjem gela reakcije ne prestaju, već se nastavljaju stvarati Si–O–Si veze i mreža gela se nastavlja granati. Taj dio postupka naziva se starenje gela. Građa mreže gela ovisi, kako o uvjetima izvedbe postupka, tako i o omjeru brzina reakcija hidrolize i kondenzacije [31].

**KORAK 1: hidroliza****KORAK 2a: kondenzacija uz izdvajanje vode****KORAK 2b: kondenzacija uz izdvajanje alkohola**

Slika 8. Reakcije koje se odvijaju tijekom sol-gel postupka [32]

Hidroliza može biti kiselo ili bazno katalizirana što znači da mehanizam reakcije ovisi o pH sredine u kojoj se reakcije odvijaju. U kiselim uvjetima hidroliza alkoksasilana započinje protoniranjem alkoksidne skupine. Pri tome nastaje alkohol koji se lako odvaja od silicijeva atoma i time ubrzava reakciju hidrolize. Nakon toga slijedi nukleofilni napad molekule vode i silicijev atom u prijelaznom stanju dijeli pet veza s kisikovim atomima te je pozitivno nabijen. Vodikovi ioni izravno sudjeluju u reakciji i kao takvi utječu na brzinu reakcije kao i količina vode. Kad je riječ o brzini, kiselo katalizirana hidroliza alkoksida je puno brža od kondenzacije. U prvoj fazi hidrolize reagiraju svi monomeri pri čemu nastaju cikličke strukture koje se kondenziraju i stvaraju otvorenu i slabo razgranatu strukturu. Kondenzacija je otežana jer kisela sredina pogoduje nastajanju protoniranih silanolnih skupina, većinom u monomerima ili slabo razgranatim oligomerima, koji mogu kondenzirati samo s neutralnim. To dovodi do produljenja lanaca, a ne grananja i utječe na povećanje rahlosti gela. Sustav gelira dosta sporije nego kad je reakcija bazno katalizirana i gelira tek nakon potpune konverzije alkoksidnih skupina. S druge strane, bazni uvjeti odgovaraju objema reakcijama, ali je hidroliza malo sporija nego kondenzacija. Tijekom reakcije kondenzacije dolazi do povezivanja  $\text{SiO}^-$  na alkoksidne skupine. Kiselost silanolne skupine se povećava supstitucijom sa  $\text{SiO}^-$  skupinama i dolazi do



povezivanja alkoksidnih skupina s cikličkim strukturama koje imaju silanolne skupine što utječe na to da do geliranja dolazi prije nego što sve alkoksidne skupine hidroliziraju. Dakle, do geliranja dolazi brže kad se postupak izvodi u baznom mediju nego u kiselom mediju [31].

Sljedeći korak u postupku je starenje gela tijekom kojeg reakcije kondenzacije nastavljaju i gelu raste viskoznost i smanjuje se poroznost. Starenje se provodi onoliko dugo koliko je potrebno da gel postigne dovoljnu viskoznost i čvrstoću bez da dođe do njegovog pucanja tijekom sušenja. Tijekom sušenja, kapljevina se uklanja iz pora gela. Isto tako i proces starenja treba nadgledati kako ne bi došlo do pucanja gela [33].

#### 2.4.2. Integriranje indikatora

Filmovi dobiveni sol-gel metodom su vrlo važni u zarobljavanju raznih molekula kao što su organske, anorganske molekule te biomolekule [34].

Optički senzori za praćenje pH medija većinom rade na način da se indikator imobilizira u čvrsti nosač i u obliku tankog filma nanese na odgovarajuću površinu. Načini imobilizacije indikatorskih molekula u sol-gel strukturu su impregnacija, kovalentno vezanje i dopiranje [35].

Impregnacija predstavlja fizikalnu ili kemijsku adsorpciju molekula indikatora [35].

Kovalentno vezanje ima prednost pred ostalima jer do *leachinga* indikatora zarobljenih na ovaj način gotovo nikad ne dolazi. Na taj način se postiže dugotrajna stabilnost filmova optičkih senzora. Iako kovalentne veze omogućuju dugotrajnu stabilnost i sprječavaju *leaching*, isto tako smanjuju odziv indikatora te su manje promjene i signala [35].

Dopiranje se odnosi na ugradnju indikatora tijekom sol-gel reakcije odnosno na samom početku postupka. Kod impregnacije na ovaj način može doći do *leachinga* što ponekad može škoditi ako se senzorski film treba koristiti kontinuirano. Međutim, glavne prednosti dopiranja su u kratkom vremenu odziva indikatora i stabilnosti [35].

### 2.4.3. Nanošenje filma

Najčešći način pripreme i nanošenja filmova dobivenih sol-gel metodom su metoda kontroliranog uranjanja (engl. *dip coating*), nanošenje rotacijom (engl. *spin coating*) te metoda raspršivanjem (engl. *spraying method*) [36].

Metodom kontroliranog uranjanja film se nanosi na ravnu plohu kontroliranim izranjanjem plohe iz sola. Metoda je jednostavna, ne zahtijeva složenu opremu te joj je cijena niska. Glavna prednost je ipak u mogućnosti kontrole mikrostrukture nanesenog filma [36].

Nanošenje rotacijom se odnosi na brzo nanošenje filma na ravnu površinu na način da se kapljeviti film nanese na ravnu ploču koja se zatim zarotira. Uslijed rotacije dolazi do širenja filma po čitavoj površini nosača. Na ovaj način postiže se dosta homogeno nanošenje filma na površinu [36].

Nanošenje raspršivanjem je vrlo pogodna metoda za nanošenje filma na površine koje nisu ravne. Također, na ovaj način se može postići dobra kontrola debljine filma [36].

### 2.5. Mikroreaktori

Mikroreaktori su mali reakcijski sustavi koji su, barem djelomično, izrađeni metodama mikrotehnologije i preciznog inženjerstva. Dimenzije mikroreaktora kreću se u rasponu od nanometarskih do milimetarskih. Sukladno tome postoje odgovarajući nazivi: nanoreaktori, mikroreaktori, milireaktori. Međutim, naziv mikroreaktor obuhvaća sve navedene vrste malih reakcijskih sustava [1].

Mali reakcijski sustavi imaju nekoliko prednosti u odnosu na klasičnu laboratorijsku opremu. Prvenstveno zauzimaju manje prostora, zahtijevaju manje materijala, manji je utrošak energije i kraće je vrijeme odziva. Uz to, zbog smanjenih dimenzija, moguće je povezati više funkcionalnih komponenata što uvelike povećava učinkovitost sustava. Smanjenje dimenzija reakcijskog sustava utječe i na povećanje intenziteta prijenosa tvari i topline. Također, smanjuje se volumen korištenih reaktanata i volumen se kreće u mikrolitarskim dimenzijama. Mikroreaktori se mogu koristiti, ne samo kao šaržni reaktori, već i kao kontinuirani. Ta

činjenica kao i smanjeni volumen reaktanata utječu na to da je proces sigurniji i povećava se selektivnost uslijed smanjenja vremena zadržavanja u mikroreaktorima [1].

Sve navedene prednosti ukazuju na to da se korištenjem mikroreaktora mogu postići raniji početak proizvodnje uz niže troškove, lakši *scale-up* sustava, manji troškovi prijenosa, materijala i energije te sama fleksibilnost sustava. Glavne primjene mikroreaktora su ipak tamo gdje je potrebno šaržni sustav zamijeniti kontinuiranim, gdje je potrebno proces intenzivirati, povećati mu sigurnost te mijenjati svojstva produkta, na primjer uslijed korištenja mikromiješalice koje pojačavaju homogeniziranje reakcijske smjese [1].

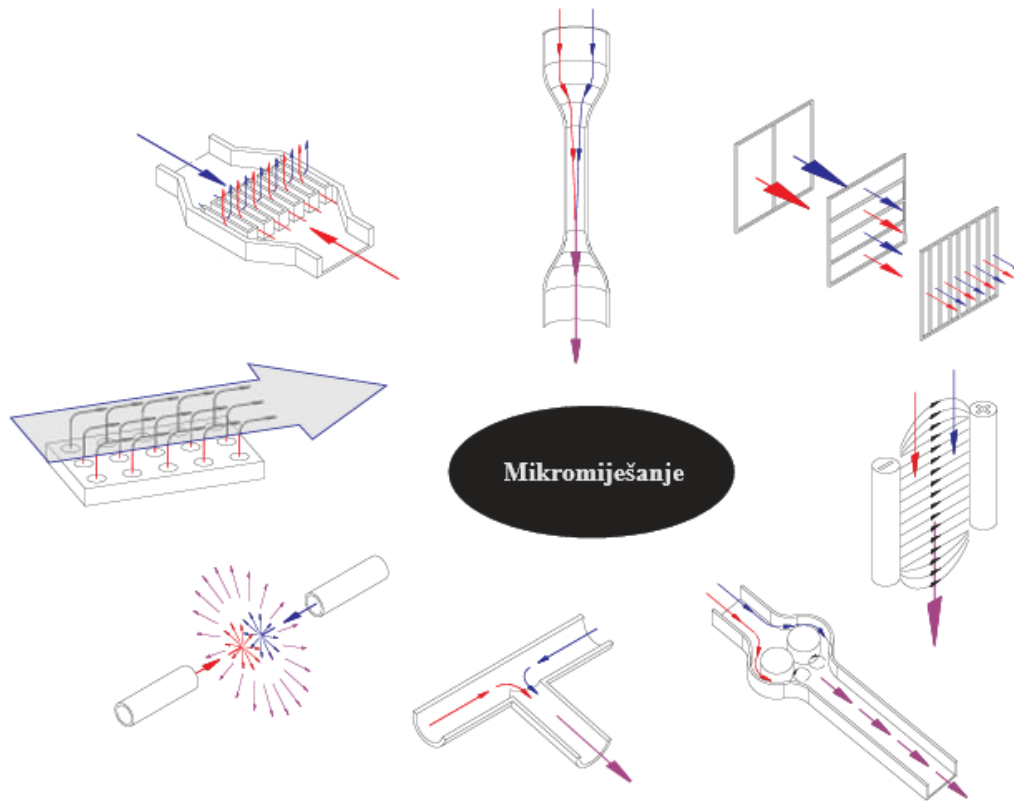
Najčešći načini izrade mikroreaktora su mokrim i suhim jetkanjem, preciznom strojnom obradom, laserskim tretmanom te raznim litografskim tehnikama. Najčešće se pak više tehnika kombinira. Prilikom odabira načina izrade mikroreaktora treba se paziti na troškove izrade, trajanje izrade, preciznost, izbor materijala i pouzdanost. Danas se mikroreaktori izrađuju raznim aditivnim tehnologijama što uvelike skraćuje čitav proizvodni proces [1, 2].

### 2.5.1. Statičke miješalice

Miješanje je fizikalni proces čiji je krajnji cilj homogenost reakcijske smjese. Miješanje je središnji problem u procesnom inženjerstvu i u brojnim industrijama jer izravno utječe na selektivnost i učinkovitost procesa. Na proces miješanja u mikroreaktorima može se utjecati uvođenjem statičkih miješalice. Cilj statičkih miješalice, kao i samog procesa miješanja, je povećanje učinkovitosti samog procesa. Dvije glavne izvedbe statičkih miješalice su u obliku kanala specifične geometrije ili pak u obliku posebnih komponenti različitog oblika koje se naknadno dodaju u kanale mikroreaktora. Nepokretni dijelovi kao što su lopatice ili valovite pločice mijenjaju tok fluida. Posebne komponente s rupama koje se dodaju u kanale, kanal ili pak helikoidni elementi i kose pločice utječu na lokalna ubrzanja fluida. Tok fluida se razdvaja na slojeve koji se, nakon prolaska elementa statičke miješalice, ponovno spajaju. Neki specifični načini rada statičkih miješalice prikazani su na slici 9 [1, 37].

Prednosti korištenja statičkih miješalice su sigurnost procesa tijekom korištenja, dobra kontrola reakcije, visoka selektivnost, smanjenje utroška energije, niži troškovi samog procesa. Korištenje CAD programa (engl. *Computer-Aided Design*) omogućuje dizajniranje velikog

broja različitih složenih izvedbi statičkih miješalica. Naravno postoje i nedostaci statičkih miješalica, a glavni nedostatak je otežano održavanje [37].



Slika 9. Različite izvedbe mikromiješanja [1]

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. Materijali**

Materijal korišten kod 3D-ispisa:

- High Temp, Formlabs (smola na osnovi akrilata)
- Anycubic Basic (Clear), Anycubic (smola na osnovi akrilata i epoksida).

Kemikalije korištene za pripremu pH-senzorskih filmova:

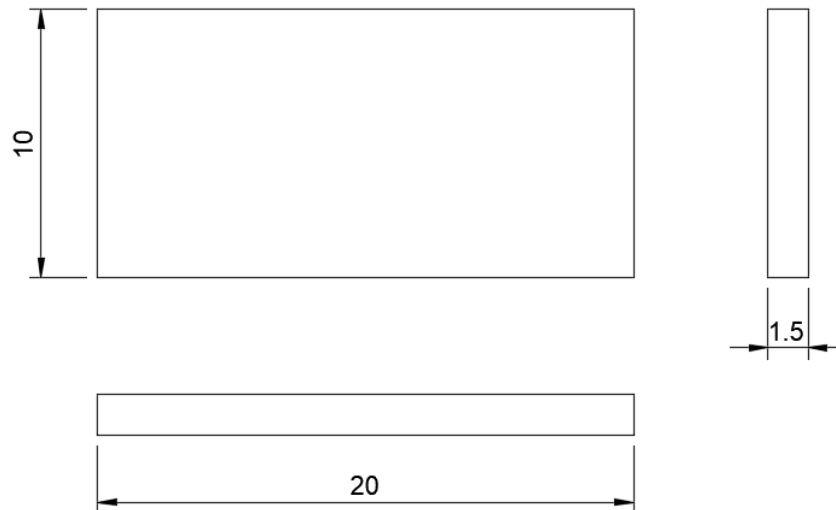
- tetraetoksisilan (98 %), Alpha Aesar
- feniltrimetoksisilan (97 %), Sigma Aldrich
- etanol, 97 %, GRAM-MOL
- klorovodična kiselina, 0,1 M, BDH Prolabo
- metil crveno ( $\geq 95$  %), Sigma Aldrich
- lakmus, 98 %, Acros Organics
- titanijev dioksid pod trgovačkim nazivom AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P25, Evonik industries.

Kemikalije korištene za pripremu otopina različitih pH-vrijednosti:

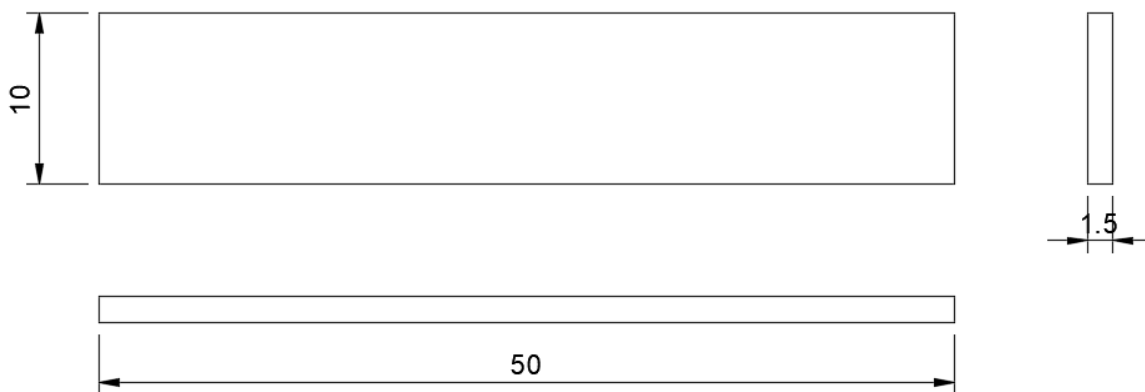
- klorovodična kiselina, 0,1 M, BDH Prolabo
- natrijev hidroksid, 0,1 M, Kemika.

#### **3.2. Dizajn i 3D-ispis ispitnih pločica i mikroreaktora**

U programu Autodesk Fusion 360 dizajnirane su ispitne pločice i mikroreaktori. Za ispitivanje ponašanja filmova u otopinama različitih pH-vrijednosti dizajnirane su pločice dimenzija 20 mm × 10 mm × 1,5 mm (slika 10). Za mjerenje kontaktnog kuta i FTIR analizu dizajnirane su pločice dimenzija 50 mm × 10 mm × 1,5 mm (slika 11).

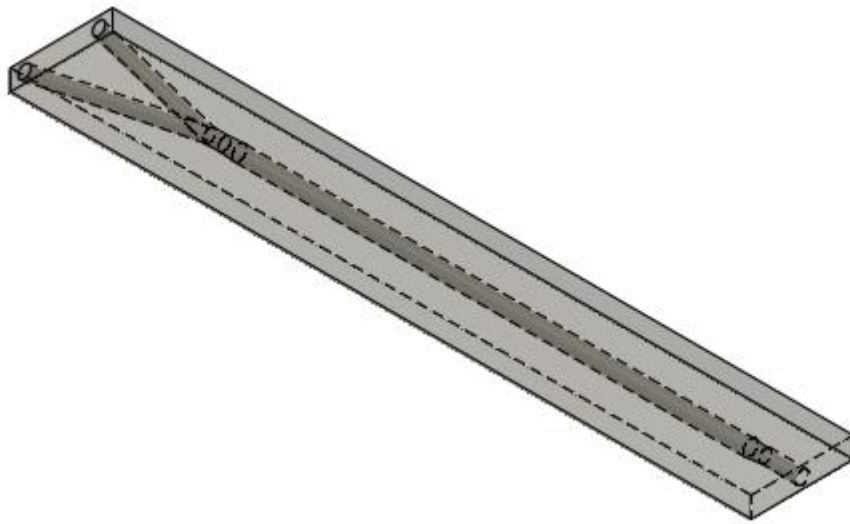


Slika 10. Skica ispitnih pločica s dimenzijama u milimetrima

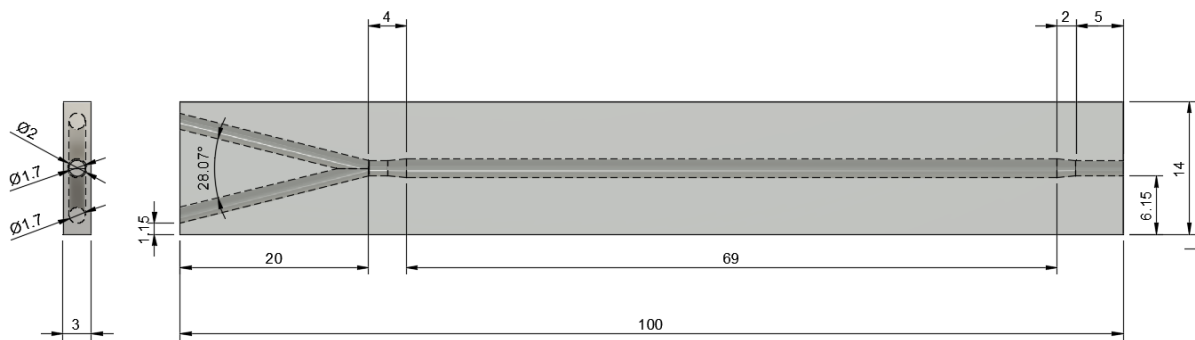


Slika 11. Skica pločica za mjerenje kontaktnog kuta i FTIR analizu s dimenzijama u milimetrima

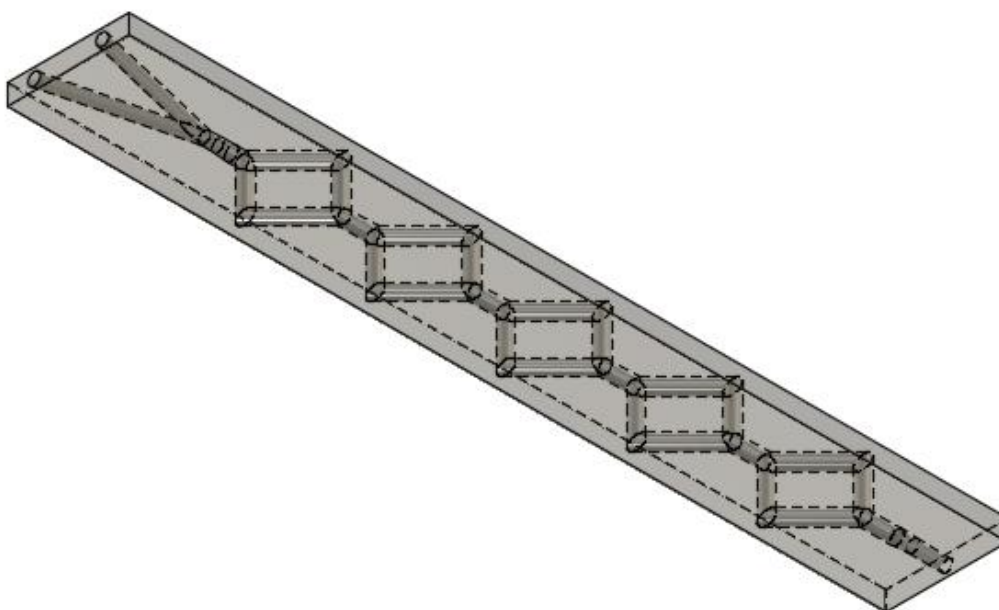
U istom programu dizajnirane su tri vrste mikroreaktora: jedan cijevni mikroreaktor koji će služiti kao referentni, te dva mikroreaktora s različitim vrstama statičkih miješalica (slike 12-17). Promjeri kanala iznosili su 2,00 mm, a promjer ulaza i izlaza 1,75 mm. Promjer ulaza i izlaza postavljen je na način da odgovara promjeru teflonskih cjevčica koje služe za dovod kapljevine u mikroreaktor. Nakon dizajniranja, svi modeli spremljeni su u STL formatu datoteke.



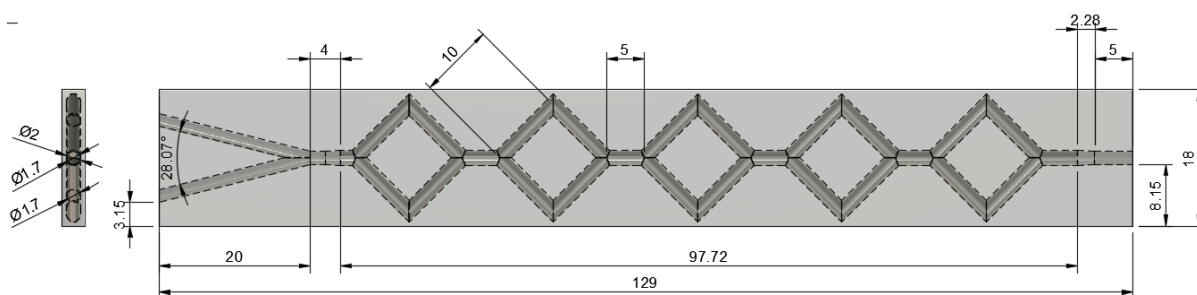
Slika 12. Dizajn cijevnog mikroreaktora



Slika 13. Skica cijevnog mikroreaktora s dimenzijama u milimetrima

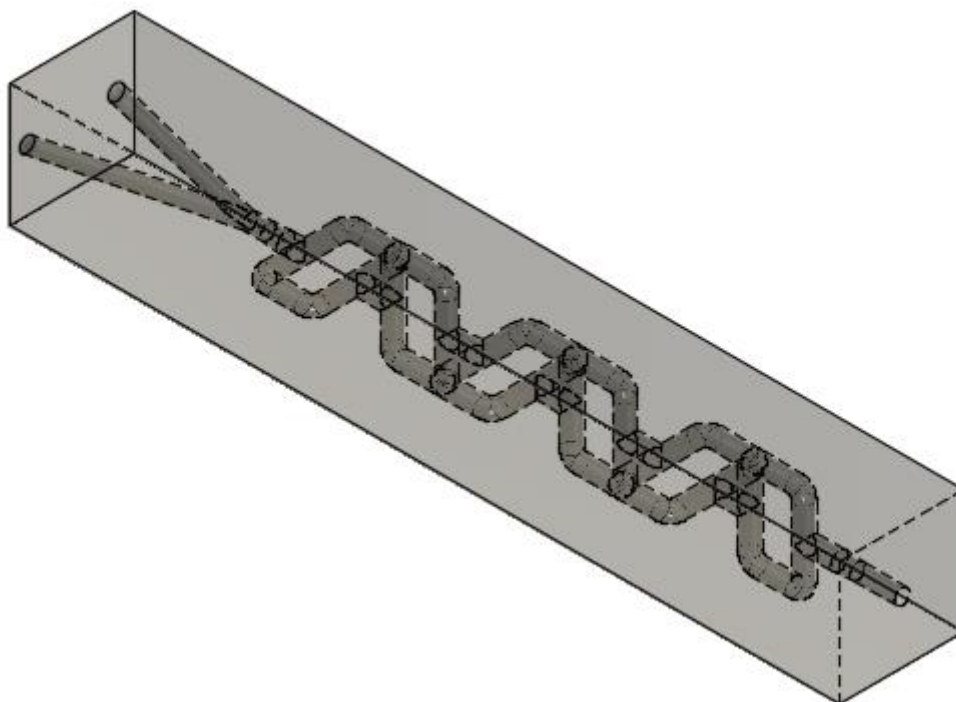


Slika 14. Dizajn mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1

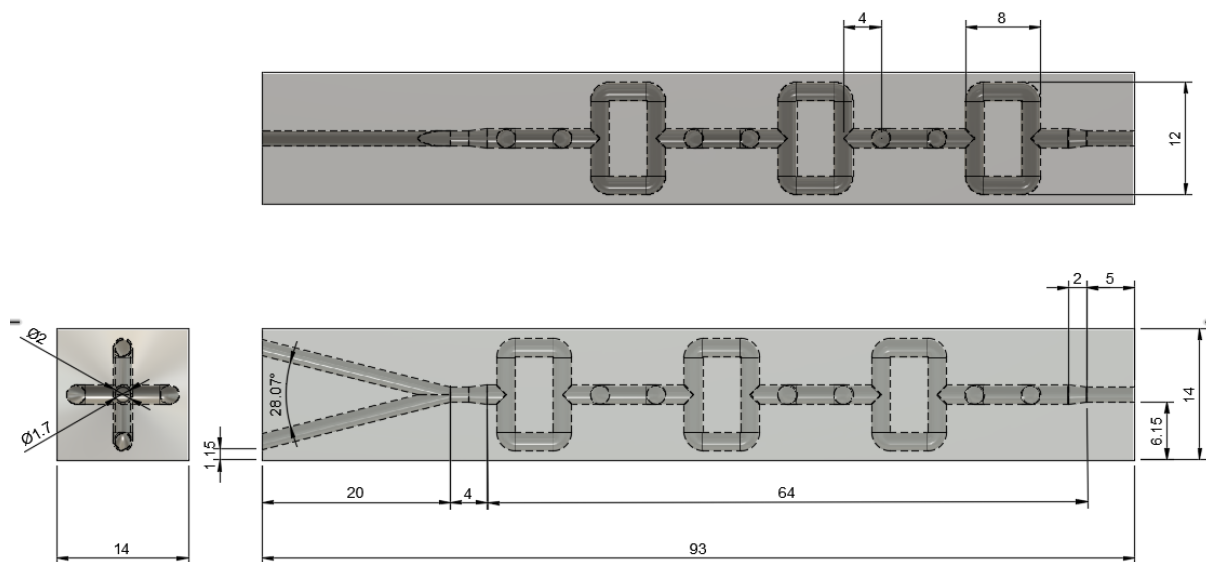


Slika 15. Skica mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 s dimenzijama u milimetrima





Slika 16. Dizajn mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2



Slika 17. Skica mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2 s dimenzijama u milimetrima

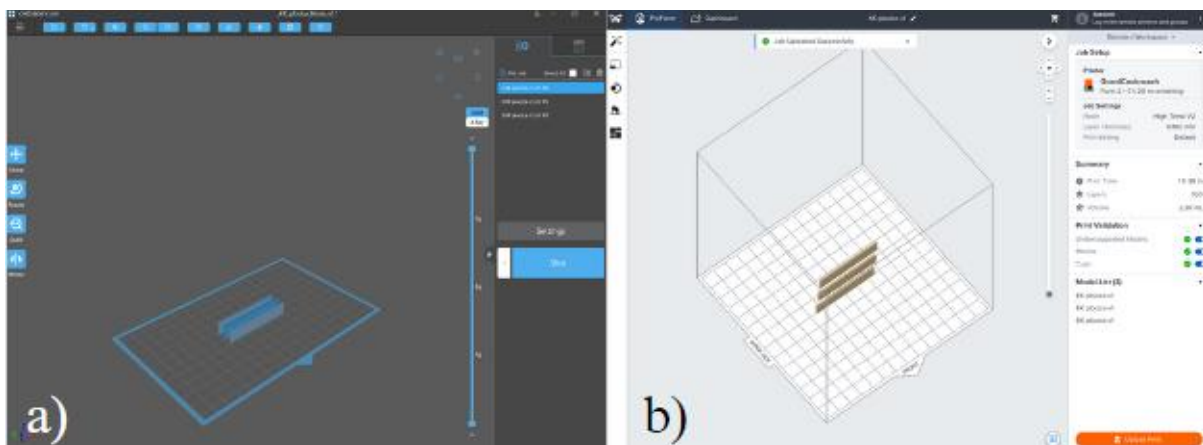
Pripremljene STL datoteke s dizajniranim pločicama i mikroreaktorima učitane su u rezače (engl. *slicer*) Preform tvrtke Formlabs i Chitubox. Preform je rezač koji odgovara

3D-pisaču Form 2 tvrtke Formlabs, a Chitubox odgovara pisaču Anycubic Photon M3. U rezačima su određeni parametri ispisa.

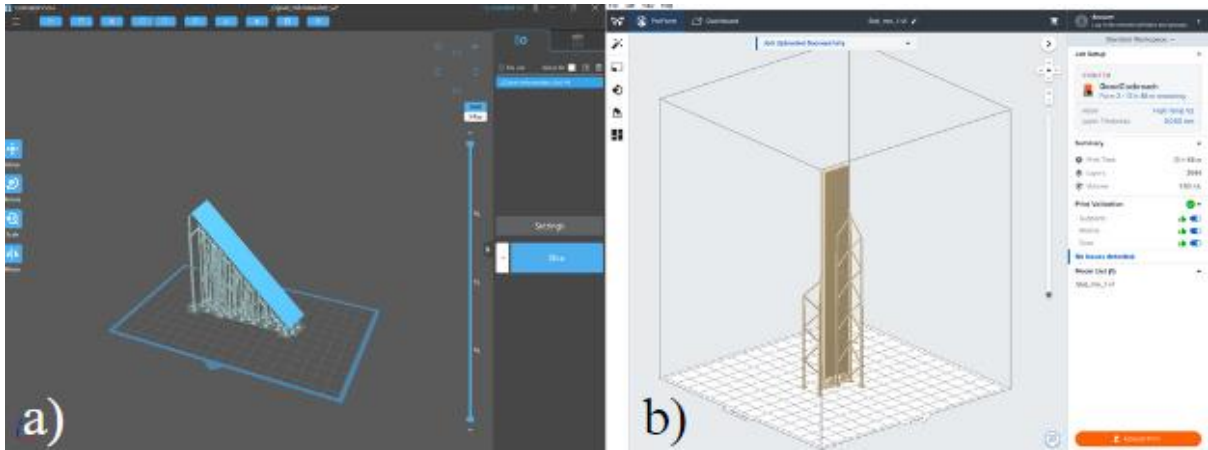
Kod pripreme ispitnih pločica za ispis u Preform rezaču, debljina sloja postavljena je na 0,100 mm odnosno na najveću debljinu tj. najmanju rezoluciju kako bi ispis pločica bio što kraći. Pločice su postavljene da se ispišu bez potpornih struktura, a bile su orijentirane pod  $90^\circ$  u odnosu na podlogu. Na isti način su pripremljene pločice i u rezaču Chitubox.

Kod pripreme mikroreaktora za ispis, u rezaču Preform debljina sloja postavljena je na 0,050 mm što je srednja debljina sloja. Na taj način postiže se dovoljno dobra rezolucija uz razumno trajanje ispisa. Mikroreaktori su orijentirani pod nagibom od  $45^\circ$  po X i Y osi te  $0^\circ$  po Z osi. Na taj način se smanjuje zaostala količina smole u kanalima mikroreaktora koja bi bila odgovorna za loš ispis ili začepljenje kanala. Mikroreaktor sa statičkim miješalicama tip 1 je orijentiran pod nagibom od  $90^\circ$  po Z osi jer je čak i kod prethodne orijentacije dolazilo do začepjenja kanala mikroreaktora. Modeli su ispisani uz primjenu potpornih struktura (uz isključene unutarnje potporne strukture) čija je gustoća bila 1,45, a veličina dodirnih točaka 0,60 mm. Na isti način, modeli mikroreaktora su orijentirani i za ispis u rezaču Chitubox. U ovom rezaču gustoća potpornih struktura bila je 80,00 %, kut  $90^\circ$ , *cross width* 2,00 mm i *cross start height* 3,00 mm te su unutarnje potporne strukture bile također isključene.

Primjeri pripreme pločica i mikroreaktora za ispis prikazani su na slikama 18 i 19 .

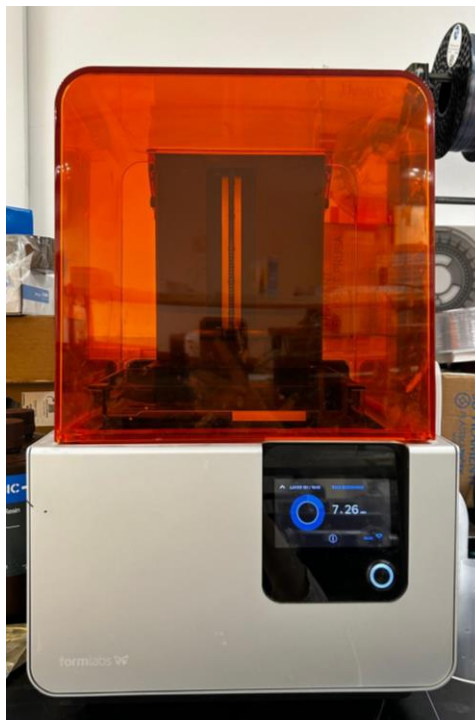


Slika 18. Ispitne pločice u rezačima a) Chitubox i b) Preform



*Slika 19. Mikroreaktori u rezačima a) Chitobox i b) Preform*

Rezač Preform je povezan sa SLA 3D-pisačem Form 2 tvrtke Formlabs i pripremljeni modeli su izravno učitani na pisač (slika 20).



*Slika 20. 3D-pisač Form 2 tvrtke Formlabs*

Pripremljeni model u rezaču Chitoboxu se pomoću USB-a učitava na DLP 3D-pisač Anycubic Photon M3 (slika 21).



*Slika 21.* 3D-pisač Anycubic Photon M3

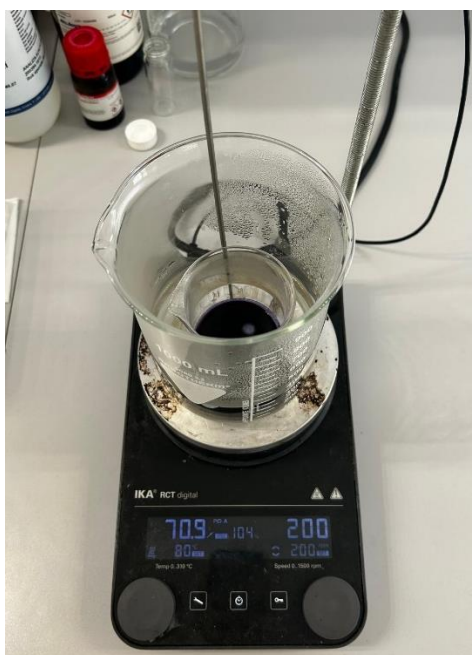
Za ispis pločica i mikroreaktora na 3D-pisaču Form 2 korištena je smola High Temp V2, a na 3D-pisaču Anycubic Photon M3 korištena je smola Anycubic Basic. High Temp smola, koju čine akrilatni monomeri, oligomeri i fotoinicijator, se u početku nalazi u tekućem stanju i očvršćuje pod djelovanjem svjetlosti valne duljine 405 nm u 3D-pisačima. Anycubic Basic smola očvršćuje pri istim uvjetima, a čine je epoksidni i akrilatni monomeri i fotoinicijator.

Nakon ispisa, pločice i mikroreaktori su uklonjeni s podloge i uklonjene su im potporne strukture. Zatim su isprani izopropanolom kako bi se uklonio višak smole. Izopropanolom su isprani i kanali mikroreaktora, nakon čega su propuhani kompresorom.

### **3.3. Priprema pH-senzorskih filmova**

pH-senzorski filmovi pripremljeni su sol-gel postupkom. Kao prekursori korišteni su tetraetoksisilan (TEOS) i feniltrimetoksisilan (FTMS), kao otapalo korišten je etanol, a kao katalizator reakcije korištena je klorovodična kiselina. Pripremljena su dva pH-senzorska filma na osnovi različitih indikatora.

Prije same pripreme pH-senzorskih filmova pripravljena je otopina lakmusa. Koncentracija pripravljene otopine lakmusa iznosila je 5 mg/ml. Na magnetskoj miješalici, u vodenoj kupelji, pripremala se otopina lakmusa otapanjem 250 mg lakmusa u prahu u 50 ml destilirane vode. Priprema je trajala 1 sat uz stalno miješanje od 200 o/min i pri temperaturi od 80 °C (slika 22). Uvjeti pripreme korišteni su iz literature [38]. Nakon pripreme otopina je filtrirana i potom uparena na polovicu početnog volumena pri istim uvjetima kao kod same pripreme otopine.



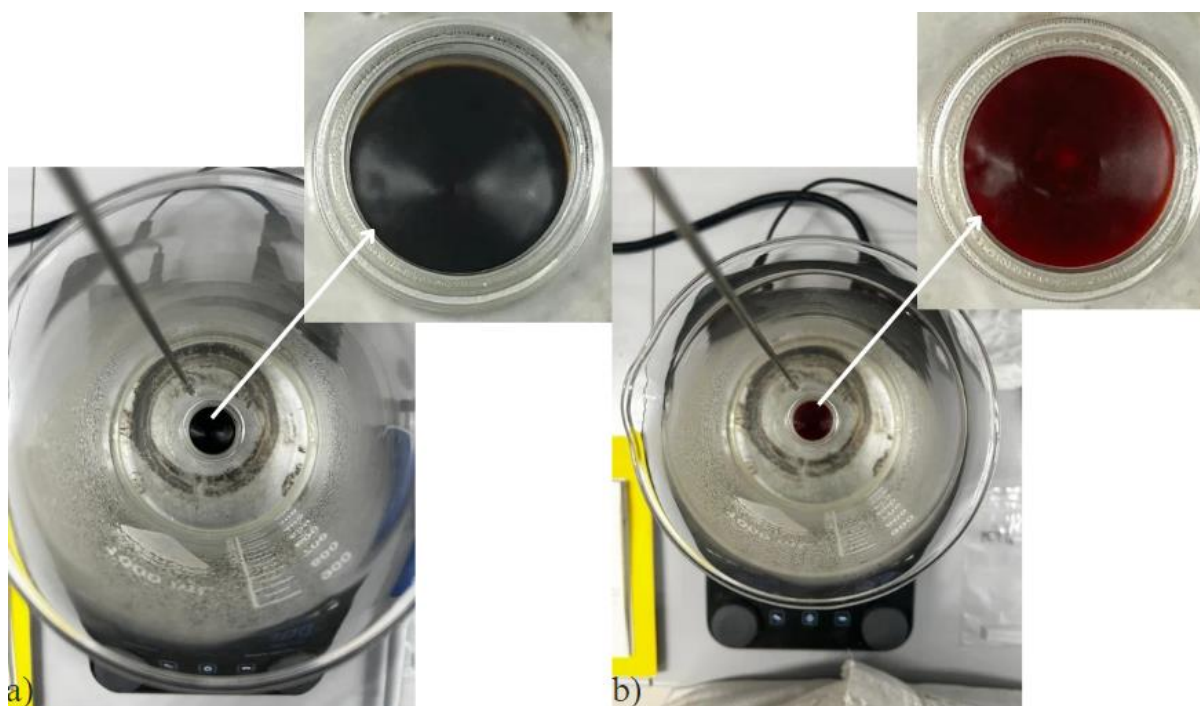
Slika 22. Priprema otopine lakmusa

### 3.3.1. pH-senzorski film na osnovi lakmusa i metil crvenog

Prva verzija filma pripravljena je kombinacijom dva indikatora, a to su lakmus i metil crveno. U staklenu bocu dodana je zadana količina prekursora, otapala i indikatora. Boca je stavljena u vodenu kupelj na magnetskoj miješalici nakon čega je dodana zadana količina katalizatora (tablica 1). Uvjeti pripreme bili su temperatura od 60 °C i miješanje od 300 o/min. Otopina se homogenizirala nakon 15 minuta, a odgovarajuća viskoznost filma postignuta je nakon 35 minuta pripreme (slika 23).

Tablica 1. Količine sastavnica pH-senzorskog filma na osnovi lakmusa i metil crvenog

Sastavnica	Količina
TEOS	1,7 ml
FTMS	0,3 ml
Etanol	2,4 ml
HCl	1,6 ml
Lakmus otopina	2,4 ml
Metil crveno	7 mg



Slika 23. Priprema pH-senzorskog filma na osnovi lakmusa i metil crvenog a) prije dodatka katalizatora i b) nakon dodatka katalizatora

### 3.3.2. pH-senzorski film na osnovi lakmusa

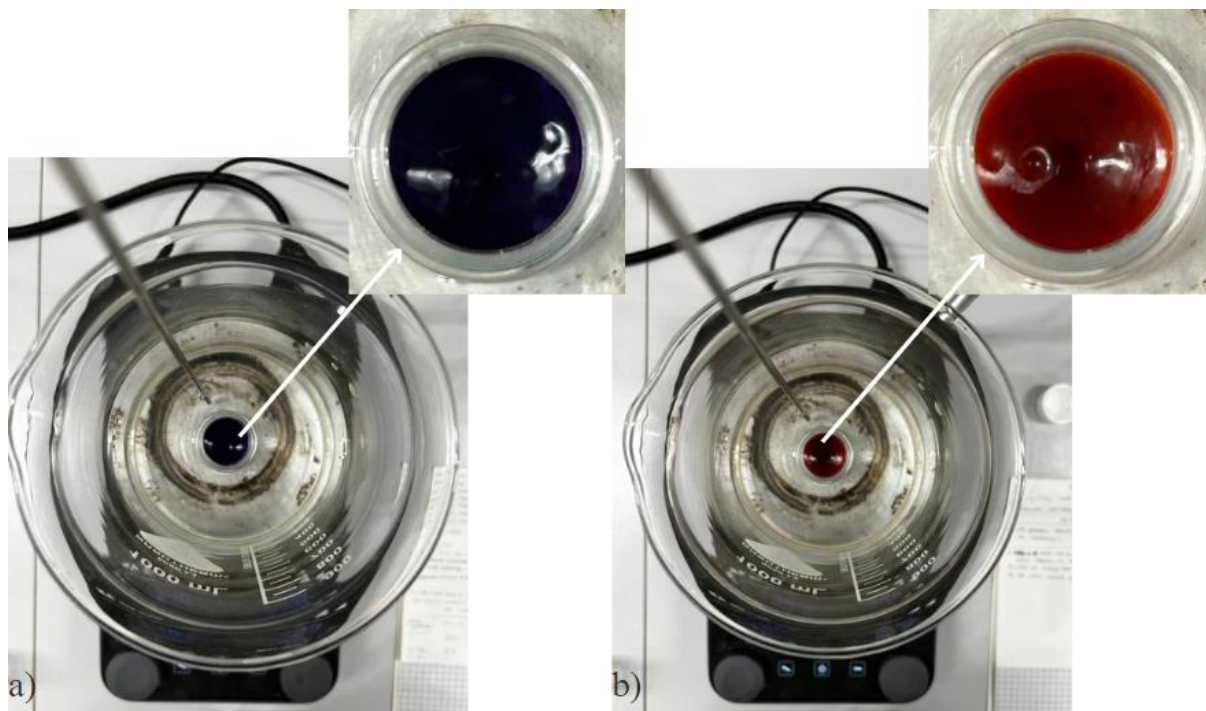
Druga verzija filma bila je na osnovi lakmusa i  $\text{TiO}_2$ . U staklenu bocu dodana je zadana količina prekursora, otapala, indikatora i  $\text{TiO}_2$  za povećanje intenziteta obojenja, te je boca stavljena u vodenu kupelj na magnetskoj mješalici uz mješanje od 300 o/min i temperaturu od



60 °C. Nakon toga dodana je zadana količina katalizatora (tablica 2). Priprema je provođena 1 sat i 30 minuta (slika 24).

Tablica 2. Količina sastavnica pH-senzorskog filma na osnovi lakmusa

Sastavnica	Količina
TEOS	1,7 ml
FTMS	0,3 ml
Etanol	0,3 ml
HCl	2,4 ml
Lakmus otopina	1,6 ml
TiO <sub>2</sub>	10 mg



Slika 24. Priprema pH-senzorskog filma na osnovi lakmusa a) prije dodatka katalizatora i b) nakon dodatka katalizatora

### **3.4. Nanošenje filmova**

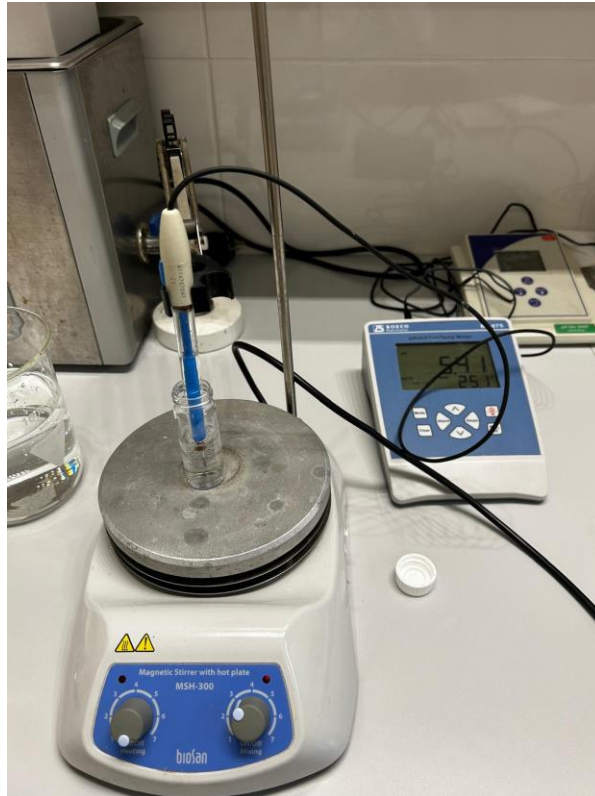
Filmovi su na ispitne pločice nanoseni metodom *drop coatinga*. Pločice su uronjene u staklene boce s filmom po 10 s. Potom su izvađene pincetom i višak filmova uklonjen je papirom. Pločice s filmom su stavljene na sušenje 7 dana pri sobnoj temperaturi.

U kanale mikroreaktora film je nanesen špricom. Film se ubrizgao špricom u kanale mikroreaktora dok sav volumen kanala nije bio ispunjen te je ostavljen u kanalima 10 s i nakon toga ispušten. Kanali mikroreaktora su potom ispuhani zrakom pomoću šprice kako bi sloj filma bio što tanji i što ujednačenije debljine. Film je također ostavljen da se suši 7 dana pri sobnoj temperaturi.

### **3.5. Ispitivanje filmova na ispitnim pločicama**

Za ispitivanje funkcionalnosti i pH radnog područja filma na osnovi lakmusa i metil crvenog pripremljeno je 10 otopina pH-vrijednosti od 2 do 11. Otopine su pripremljene razrjeđivanjem 0,1 M otopine klorovodične kiseline i 0,1 M otopine natrijevog hidroksida destiliranom vodom. pH-vrijednosti otopina određivane su pH-metrom pH/mV/Ion/Temp Meter BT-675 tvrtke Boeco (slika 25) i prikazane su u tablici 3.





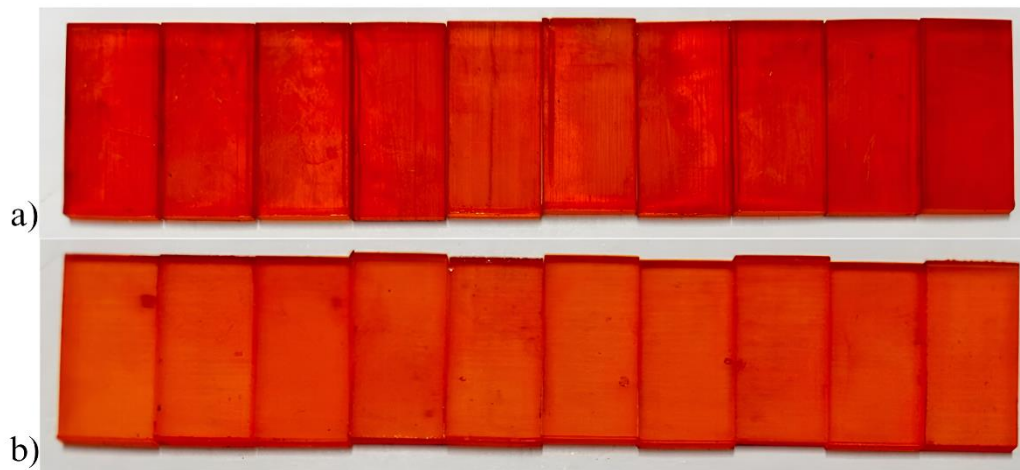
Slika 25. Priprema otopina različitih vrijednosti pH

Tablica 3. pH-vrijednosti otopina za ispitivanje filma na ispitnim pločicama

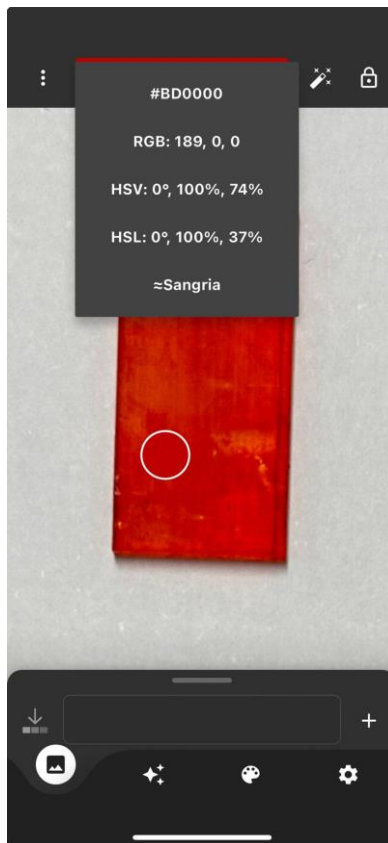
Otopina	pH
1.	2,1
2.	3,0
3.	4,0
4.	5,0
5.	6,1
6.	7,1
7.	8,0
8.	9,1
9.	10,1
10.	11,0

Nakon sušenja filmova, pločice su uronjene u otopine različitih pH-vrijednosti i pratila se promjena boje nakon 10 s, 1 min, 5 min i 10 min (slika 26). Sve pločice su u navedenim

vremenima uslikane i fotografije su obrađene u programu Color Picker AR u svrhu utvrđivanja h (engl. *hue*) vrijednosti boje filma. Također, h-vrijednosti se mogu izračunati iz očitanih RGB (engl. *red, green, blue*) vrijednosti [39]. Sučelje programa vidljivo je na slici 27.



Slika 26. Pločice od a) Anycubic Basic smole i b) High Temp smole s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog prije uranjanja u otopine različitih pH-vrijednosti

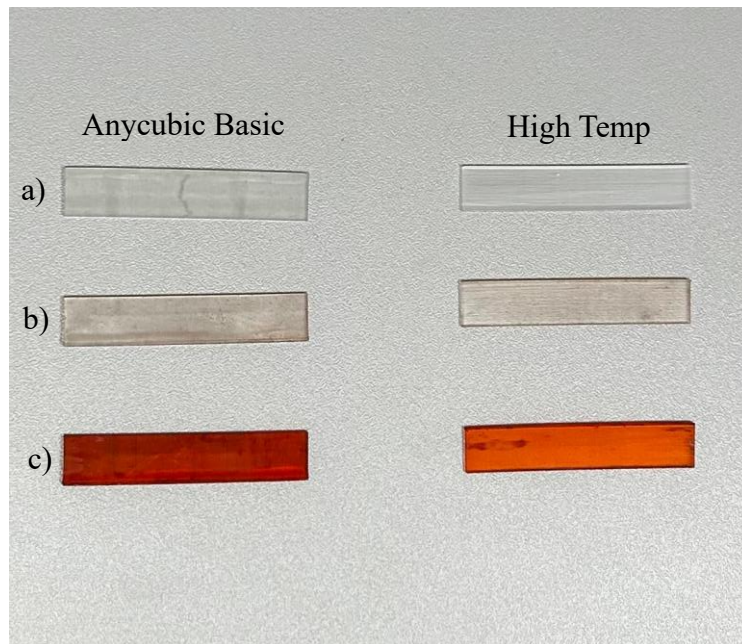


Slika 27. Sučelje programa Color Picker AR

Funkcionalnost i pH radno područje filmova na osnovi lakmusa i  $\text{TiO}_2$  određena je na isti način, ali na pločicama od poli(etilen-tereftalata) u sklopu prethodnih istraživanja [40].

### 3.6. Mjerenje kontaktnog kuta

Na ispitne pločice dimenzija  $50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$  na prethodno opisani način su nanoseni ispitivani filmovi (slika 28). Na površini filmova mjeren je kontaktni kut na goniometru OCA 20 DataPhysics (slika 29). Kontaktni kut mjeren je na filmovima na osnovi lakmusa i metil crvenog te na osnovi lakmusa (uz dodani  $\text{TiO}_2$ ) na pločicama od High Temp i Anycubic Basic smole. Također je mjeren kontaktni kut na pločicama od High Temp i Anycubic Basic smole bez filmova. Te su pločice služile kao referentne. Kao testne kapljevine korištene su voda i dijodometan.



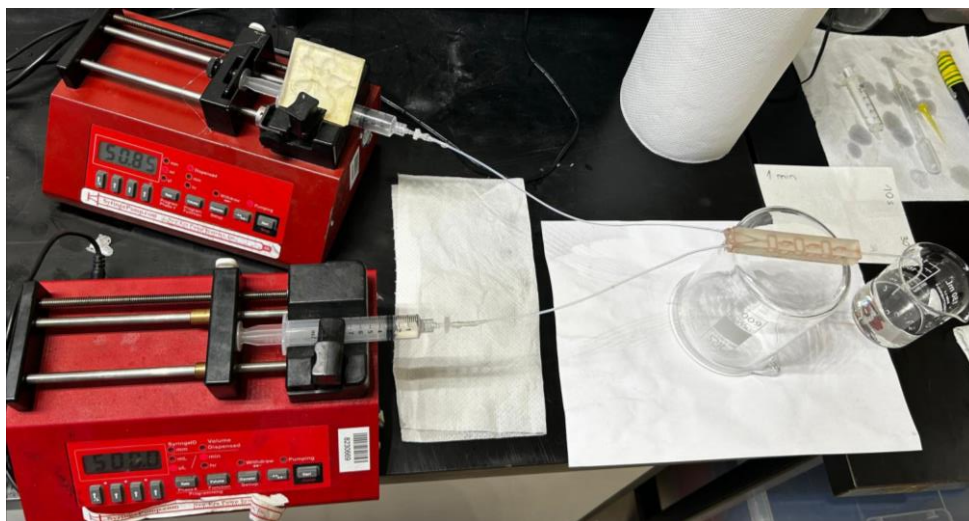
*Slika 28.* Uzorci za mjerenje kontaktnog kuta a) bez filma, b) s filmom na osnovi lakmusa i c) s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog



*Slika 29.* Mjerenje kontaktnog kuta na goniometru OCA 20 DataPhysics

### 3.8. Ispitivanje efikasnosti miješanja u mikroreaktorima

Filmovi u kanalima mikroreaktora i efikasnost miješanja su ispitani propuštanjem otopina različitih pH-vrijednosti pomoću pumpi Aladdin AL-1000 (slika 30).



*Slika 30.* Ispitivanje filmova i efikasnosti miješanja u mikroreaktorima

U prvom dijelu ispitivanja kroz kanale mikroreaktora su istovremeno propuštane otopine sljedećih kombinacija pH: 2 i 7, 7 i 11, 2 i 11 uz protok  $500 \mu\text{l}/\text{min}$ . Prilikom promjene pH otopina potrebno je kanale mikroreaktora isprati destiliranom vodom kako bi se uklonila zaostala kiselina i lužina u kanalima mikroreaktora. Mikroreaktori su fotografirani nakon 10 s, 30 s, 1 min i 5 min. Promjena boje filmova praćena je obradom fotografija u programu Color Picker AR.

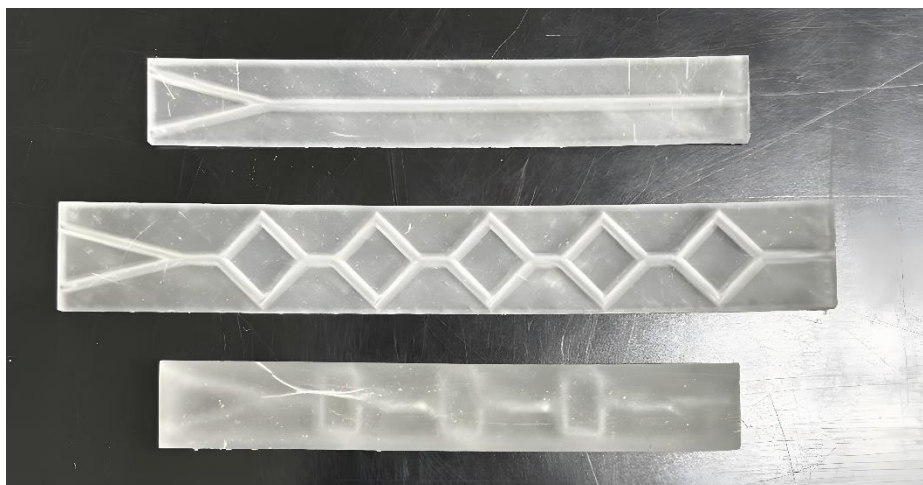
U drugom dijelu ispitivanja provedeno je ispitivanje filmova i efikasnosti miješanja uz ciklički tok pH otopina. Korištena je kombinacija otopina pH 2 i pH 11 zbog najizraženije razlike u boji pa su rezultati na taj način bili najviše uočljivi. Otopine su istovremeno propuštane pomoću pumpi kroz mikroreaktore, ali je protok jedne od otopina uvijek bio dominantniji. Korišteni protoci su  $50 \mu\text{l}/\text{min}$  i  $500 \mu\text{l}/\text{min}$ . U jednom ciklusu protok kiseline bio je  $50 \mu\text{l}/\text{min}$ , a protok lužine  $500 \mu\text{l}/\text{min}$  dok je u sljedećem ciklusu bilo obrnuto. Provedeno je 20 ciklusa koji su trajali po 2 minute. Mikroreaktori su snimani tijekom čitavog ispitivanja i promjena boje filmova praćena je obradom fotografija u programu Color Picker AR.



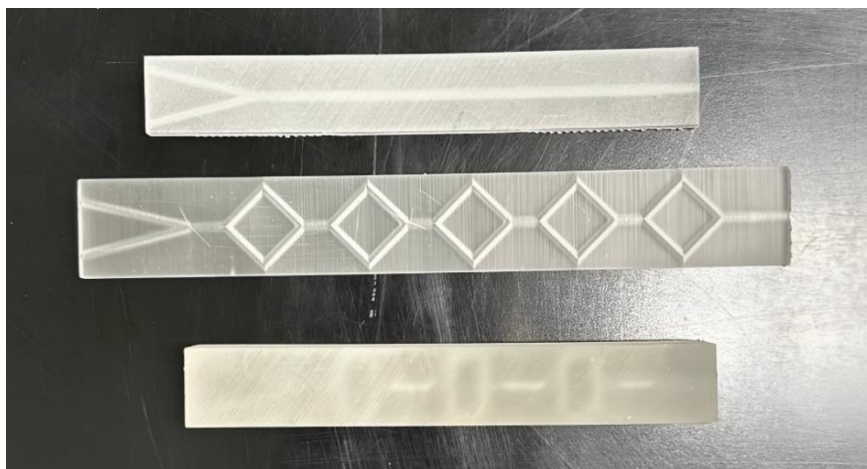
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati 3D-ispisa

Na slikama 31 i 32 prikazani su 3D-ispisani cijevni mikroreaktor i mikroreaktori sa statičkim miješalicama od Anycubic Basic i High Temp smole. Mikroreaktori od Anycubic Basic smole ispisani su digitalnom obradom svjetla, a od High Temp smole stereolitografijom. Kanali mikroreaktora su bili prohodni, bez začepljenja. Dobra transparentnost postignuta je kod cijevnih mikroreaktora i mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1.



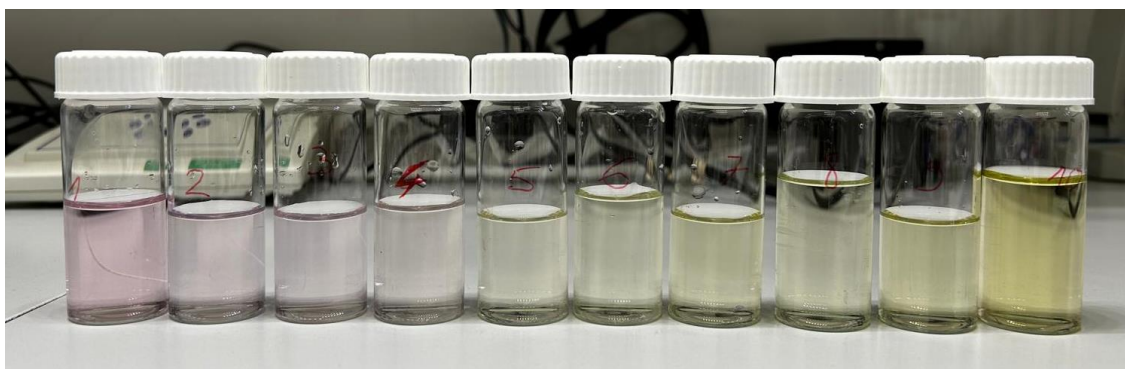
*Slika 31.* 3D-ispisani mikroreaktori od Anycubic Basic smole



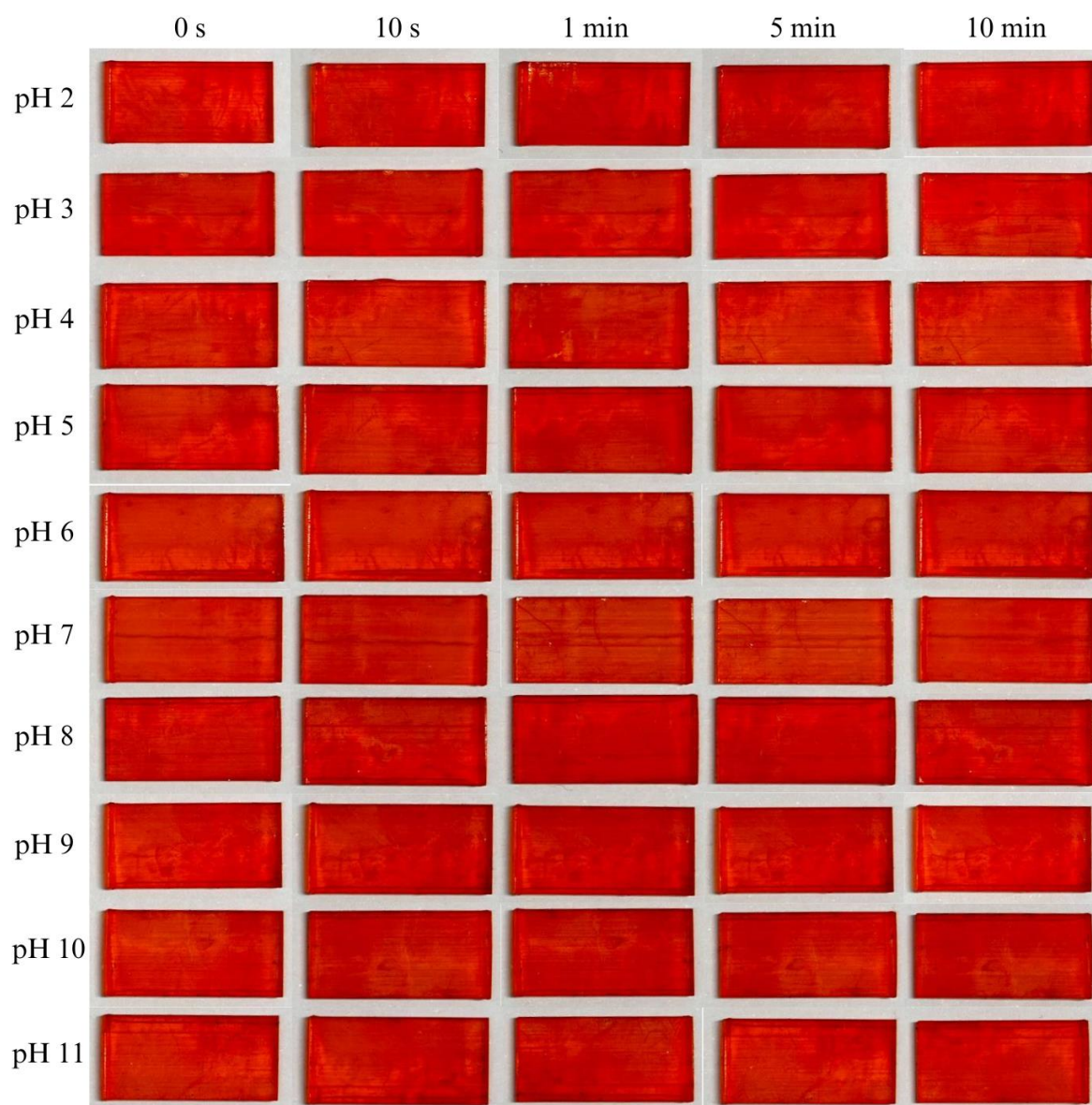
*Slika 32.* 3D-ispisani mikroreaktori od High Temp smole

#### 4.2. Ispitivanje filmova na ispitnim pločicama

Filmovi na osnovu lakmusa i metil crvenog dobro prijanjaju uz površinu pločice od Anycubic Basic smole. Film je vizualno homogeno raspodijeljen na površini pločice. Tijekom ispitivanja filmova u otopinama različitih pH-vrijednosti došlo je do *leachinga* indikatora u otopine odnosno do izlaska indikatora iz matice u otopinu (slika 33). Tijekom, sveukupno 10 minuta, ispitivanja filmova u otopinama različitih pH-vrijednosti nije došlo do značajne promjene boje što se može vidjeti na slikama od 34 i 35.



Slika 33. Obojenje otopina zbog *leachinga* indikatora iz matice

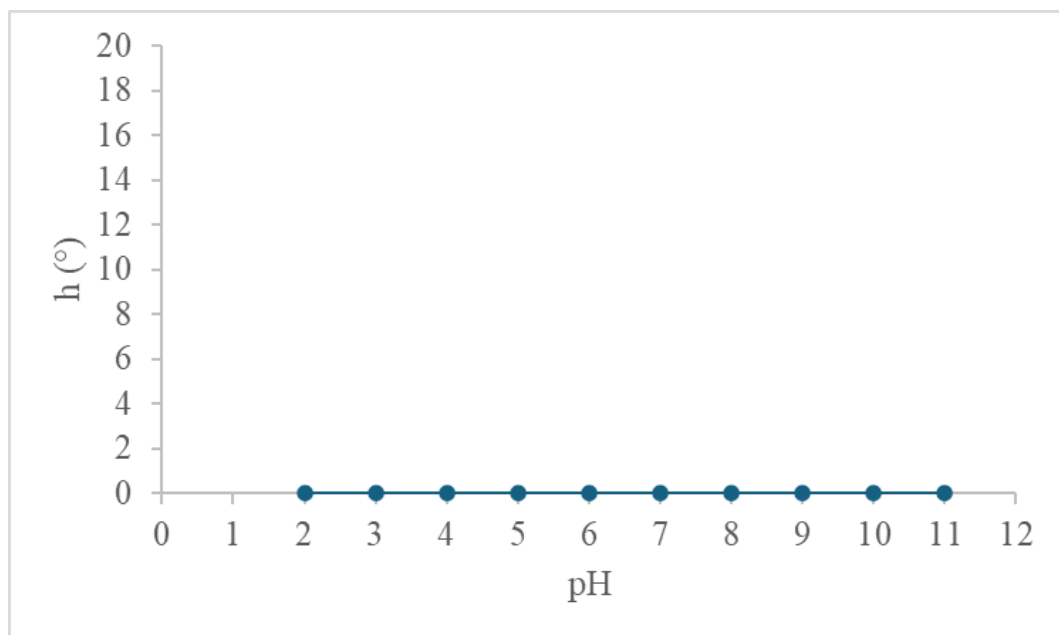


*Slika 34.* Anycubic Basic pločice s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog uronjene u otopine različitih pH-vrijednosti 0 s, 10 s, 1 min, 5 min i 10 min



Tablica 4. h-vrijednosti Anycubic Basic pločica s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog koje su bile uronjene u otopine različitih pH-vrijednosti 10 minuta

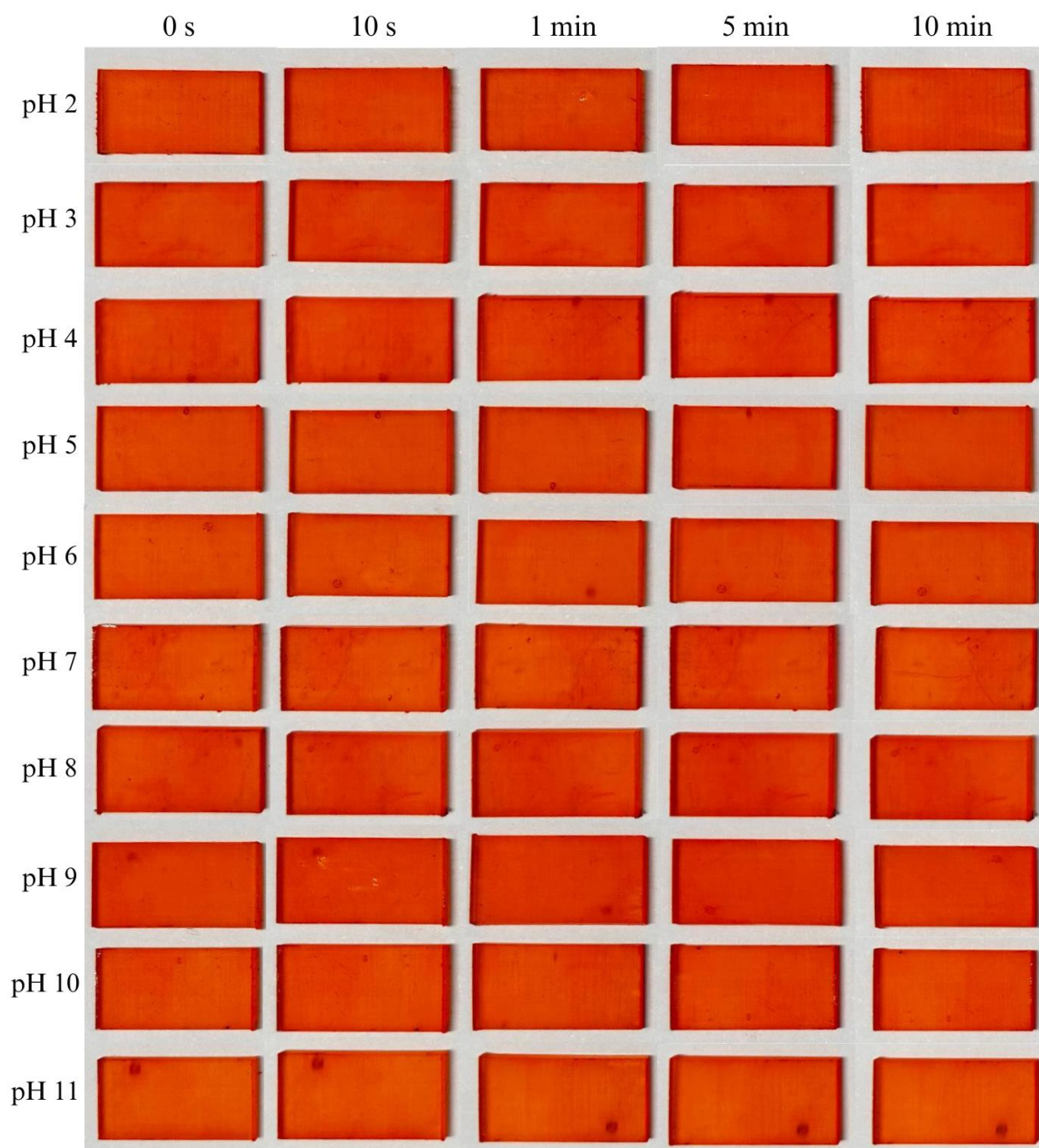
pH	h (°)
2,1	0
3,0	0
4,0	0
5,0	0
6,1	0
7,1	0
8,0	0
9,1	0
10,1	0
11,0	0



Slika 35. Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o pH-vrijednostima otopina u koje su bile uronjene Anycubic Basic pločice s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog 10 minuta

Iz rezultata prikazanih u tablici 4 i na slici 35 može se zaključiti da ne dolazi do promjene boje filma u otopinama različitih pH-vrijednosti nakon 10 minuta istraživanja. h-vrijednosti su jednake pri svim pH-vrijednostima i iznose 0°.

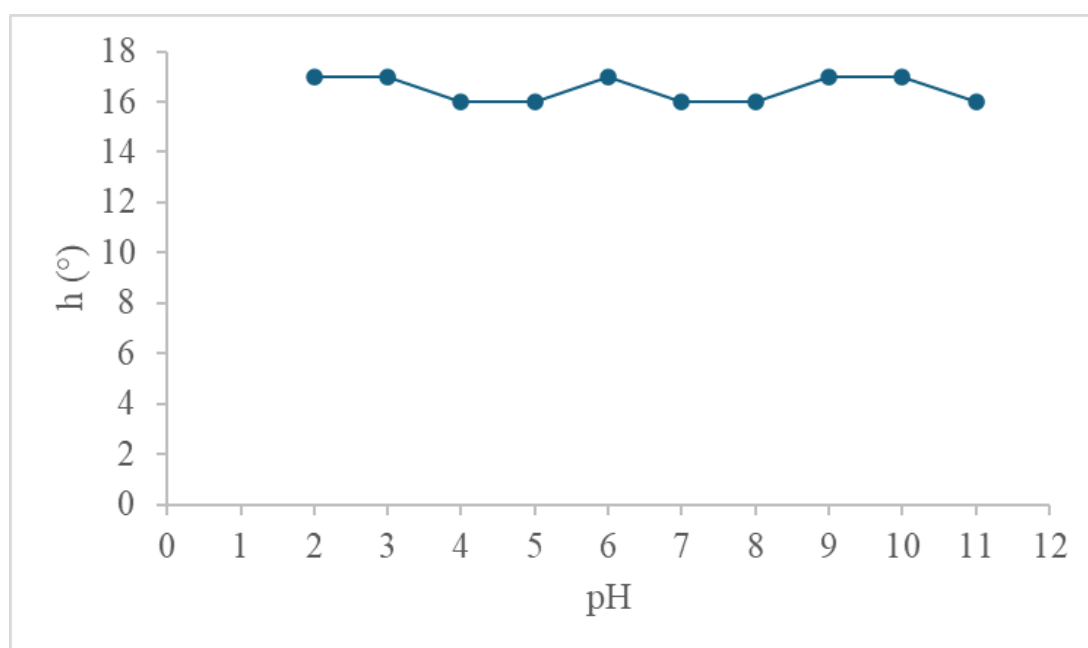
Film na osnovi lakmusa i metil crvenog dobro prijanja uz pločice od smole High Temp. Film je vizualno jednoliko raspodijeljen. Boja filma je vidljiva na slici 36. Tijekom ispitivanja pločica s filmom u otopinama različitih pH-vrijednosti došlo je do *leachinga* indikatora u otopine (slika 33). Tijekom ukupno 10 minuta ispitivanja filmova u otopinama različitih pH-vrijednosti nije došlo do značajne promjene boje što se može vidjeti na grafičkom prikazu vidljivom na slici 37.



*Slika 36.* High Temp pločice s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog uronjene u otopine različitih pH-vrijednosti 0 s, 10 s, 1 min, 5 min i 10 min

Tablica 5. h-vrijednosti High Temp pločica s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog koje su bile uronjene u otopine različitih pH-vrijednosti 10 minuta

pH	h (°)
2,1	17
3,0	17
4,0	16
5,00	16
6,1	17
7,1	16
8,0	16
9,1	17
10,1	17
11,0	16



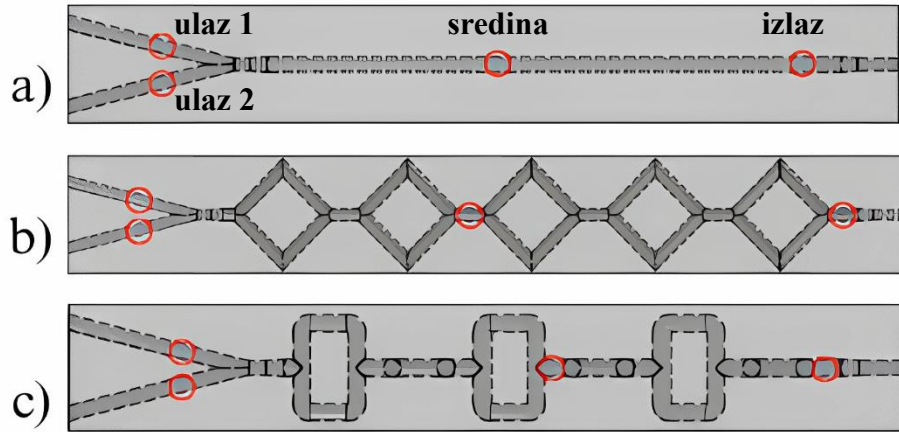
Slika 37. Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o pH-vrijednostima otopina u koje su bile uronjene High Temp pločice s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog 10 minuta

Iz rezultata prikazanih u tablici 5 i na slici 37 vidljivo je da dolazi do promjene boje, ali nije vidljiv trend promjene boje filma u otopinama različitih pH-vrijednosti nakon 10 minuta. h-vrijednosti osciliraju i kreću se od 16° do 17°.

Film na osnovi lakmusa i metil crvenog, ni na pločicama od High Temp smole ni na pločicama od Anycubic Basic smole, ne pokazuje jasnu promjenu boje kojom bi se mogla pratiti pH-vrijednost medija i posljedično efikasnost miješanja tih medija. Moguće objašnjenje leži u slaboj poroznosti filma što utječe na to da otopina ne prodire do indikatora. Iz tog razloga, pomoću ovog filma, nije se pratila efikasnost miješanja u mikroreaktorima. Za to ispitivanje koristio se film na osnovi lakmusa i TiO<sub>2</sub> koji je u preliminarnim istraživanjima pokazao promjenu boje iz crvene u plavo-ljubičastu prelaskom iz kiselog u lužnati medij [40].

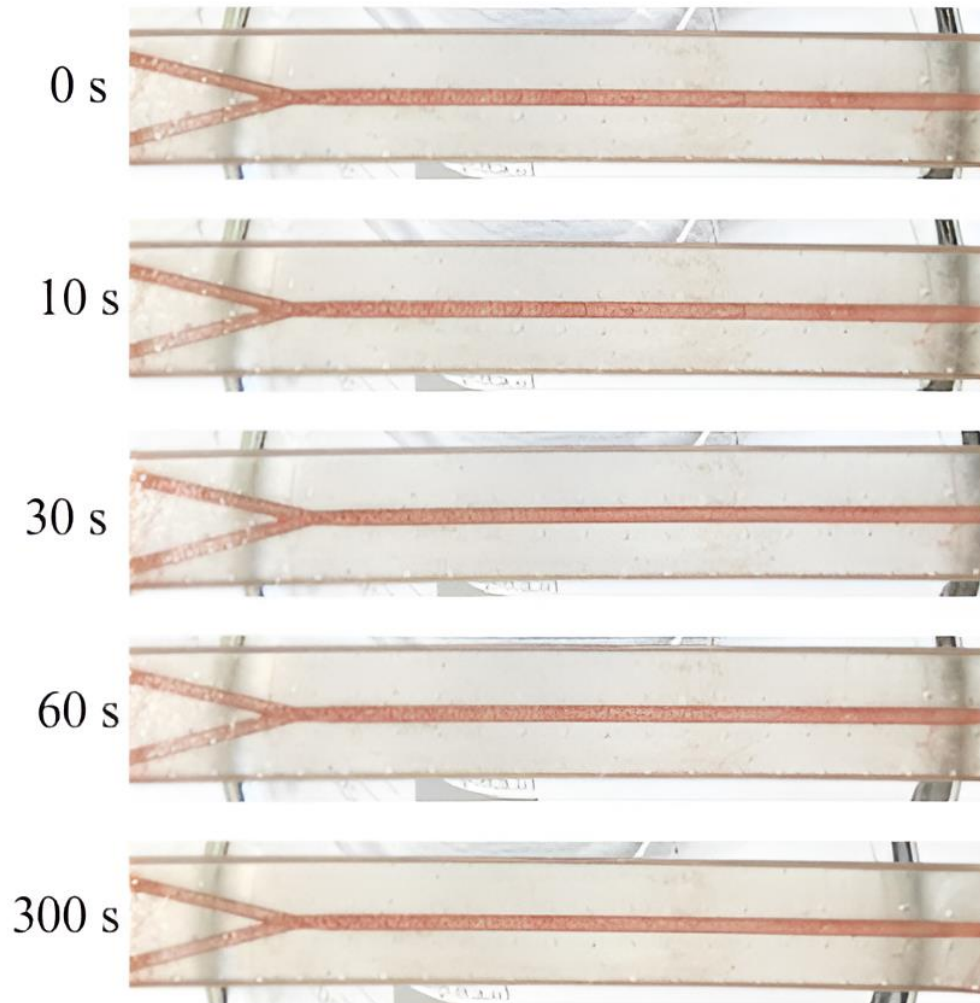
### **4.3. Ispitivanje efikasnosti miješanja**

U prvom dijelu istraživanja efikasnosti miješanja mikroreaktora, mikroreaktori su ispitani miješanjem otopina različitih pH-vrijednosti pri konstantnom protoku od 500 µl/min. Miješane su otopine pH-vrijednosti 2 i 7, 7 i 11 te 2 i 11 kako bi se uočilo koja kombinacija otopina je najbolja za korištenje pri cikličkim ispitivanjima efikasnosti miješanja. Mikroreaktori su fotografirani na početku te nakon 10 s, 30 s, 1 minute i 5 minuta (10 s, 30 s, 60 s i 300 s) nakon početka protjecanja kiselina i baza, a promjena boje analizirana je u programu Color Picker AR. Promjena boje pratila se na 4 mjesta unutar kanala mikroreaktora: na ulazima, u sredini mikroreaktora i na izlazu iz mikroreaktora (slika 38). Cilj je bio vidjeti kakva je boja filma na ulazima, kakva je boja filma na sredini kada su otopine već dovedene u kontakt te postoji li razlika u boji filma na izlazu iz reaktora u odnosu na sredinu reaktora.



Slika 38. Prikaz mjesta na kojima je analizirana promjena boje u kanalima: a) cijevnog mikroreaktora, b) mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 i c) mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2

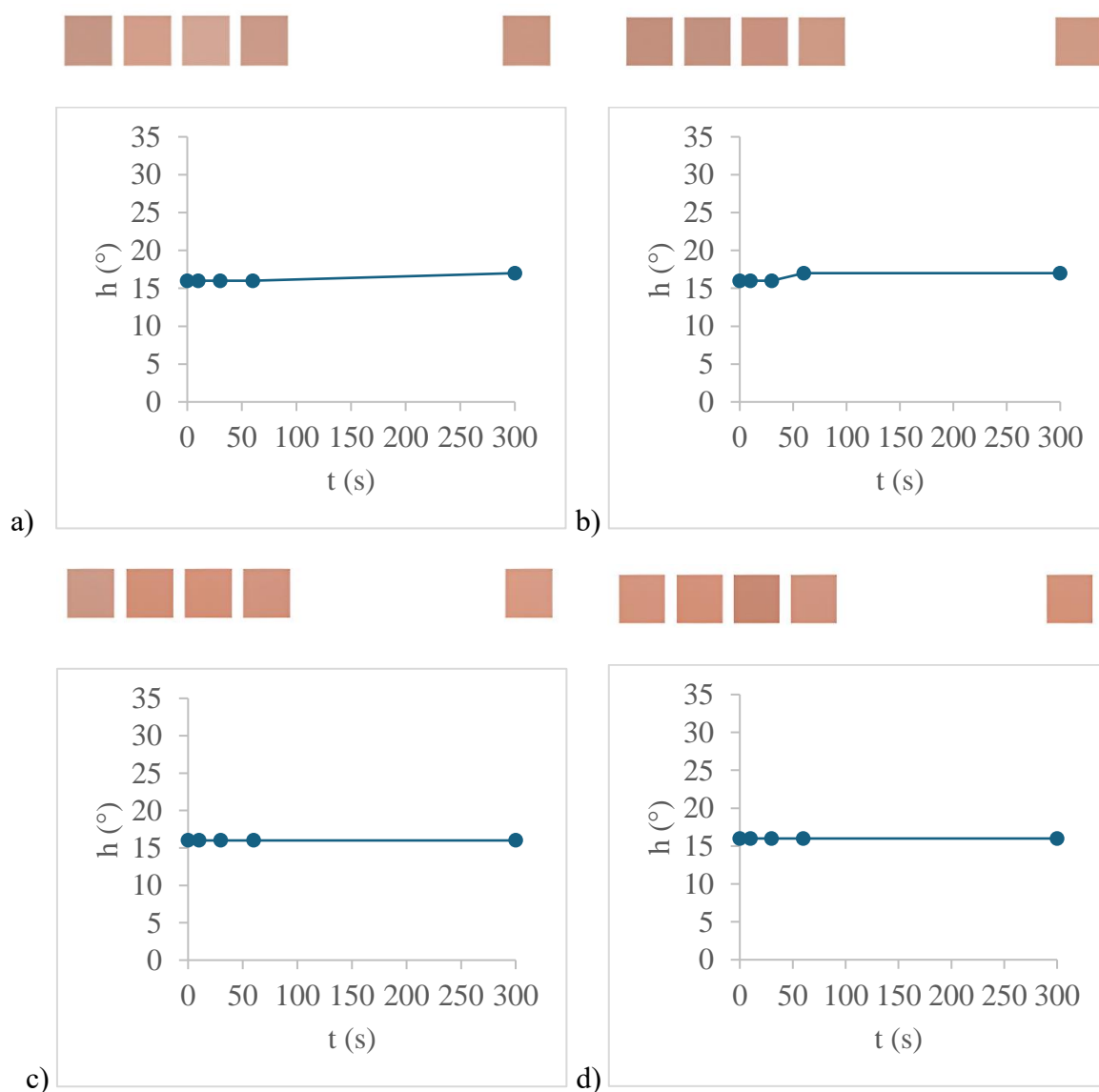
Prva ispitivana kombinacija otopina bila je kombinacija otopina pH-vrijednosti 2 i 7. Otopina pH-vrijednosti 7 je dovođena u mikroreaktor na ulaz 1, a pH-vrijednosti 2 na ulaz 2 kao što je prikazano na slici 38.



*Slika 39.* Fotografije cijevnog mikroreaktora od Anycubic Basic smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 7

Tablica 6. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala cijevnog mikroreaktora od Anycubic Basic smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 2 i 7

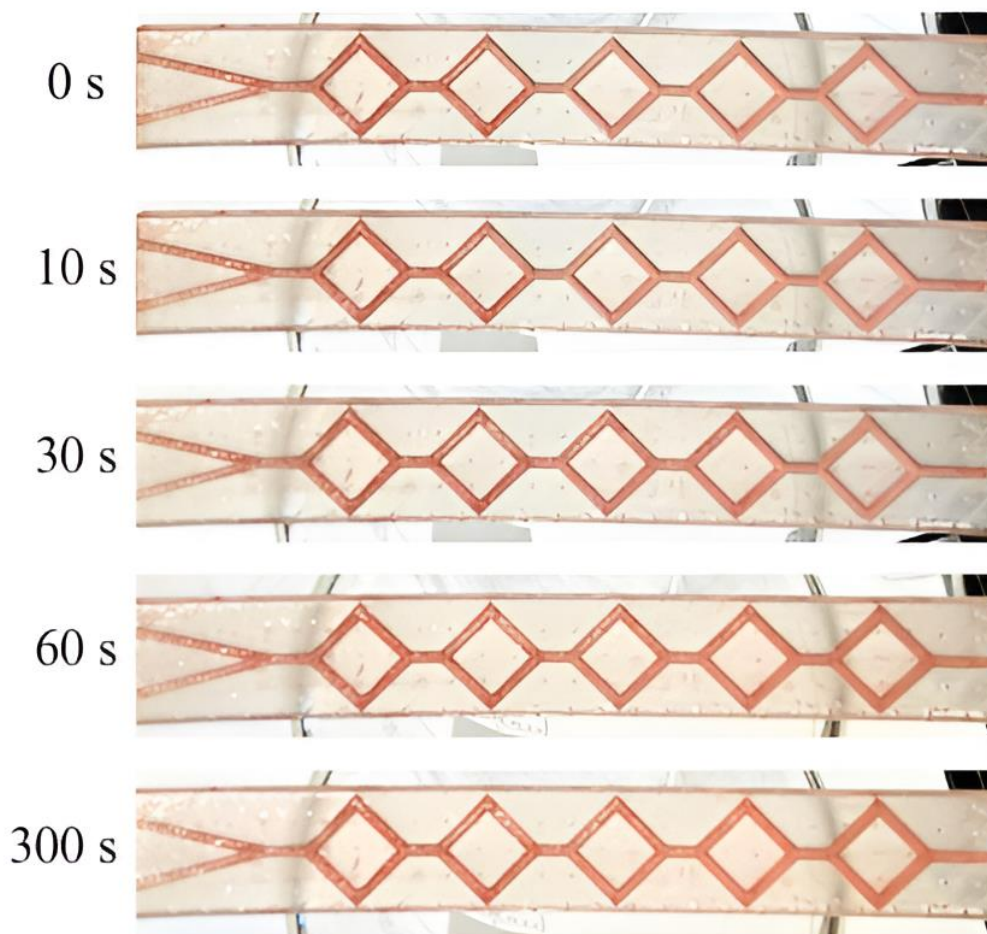
	ulaz 1	ulaz 2	sredina	izlaz
t / s	h (°)	h (°)	h (°)	h (°)
0	16	16	16	16
10	16	16	16	16
30	16	16	16	16
60	16	17	16	16
300	17	17	16	16



Slika 40. h-vrijednosti u cijevnom mikroreaktoru od Anycubic Basic smole: a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora



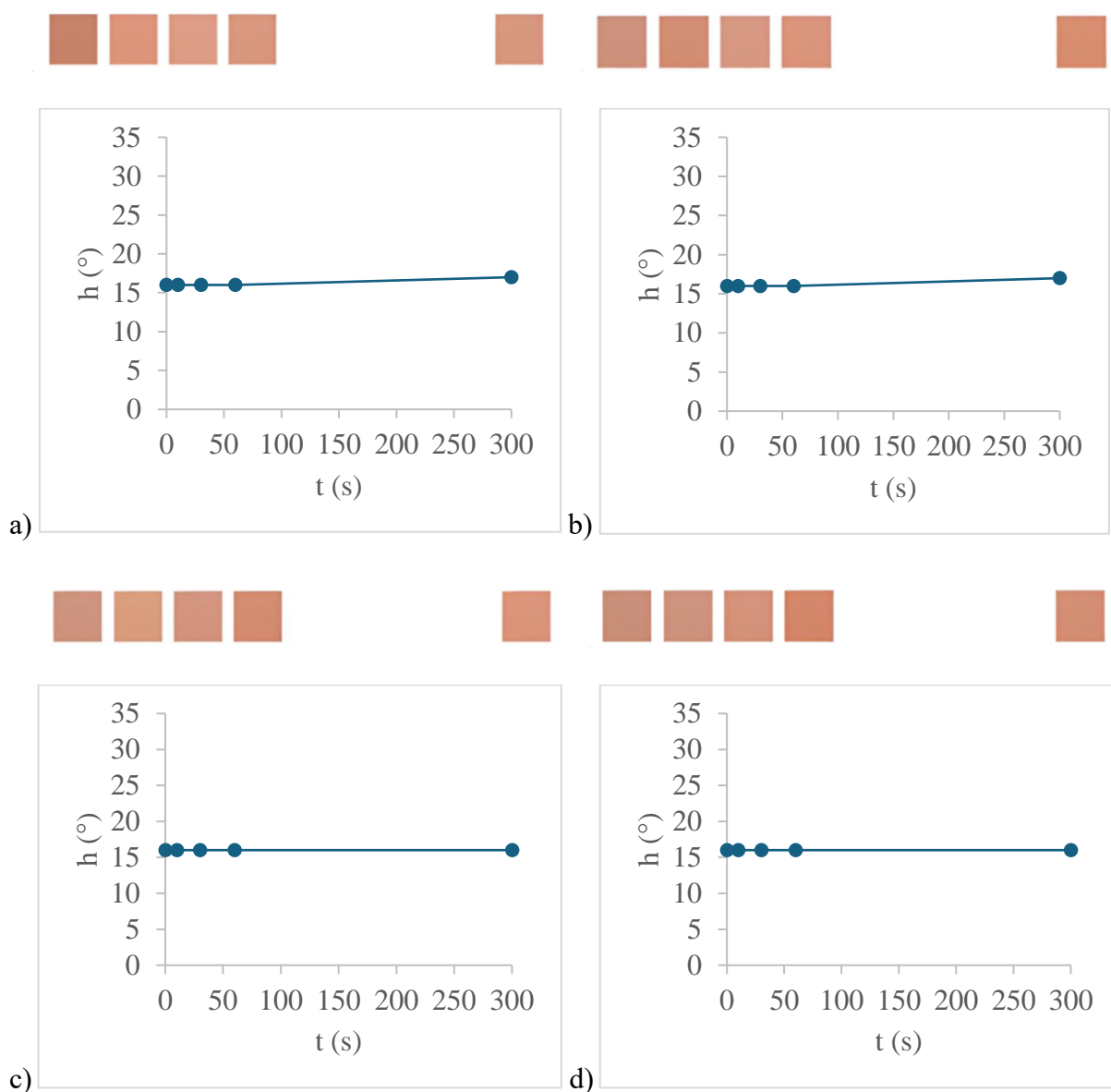
Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 39 može se vidjeti da ne dolazi do okom vidljive promjene boje pH-senzorskog filma tijekom miješanja otopina pH 2 i 7. Boja filma je crvena tijekom cijelog ispitivanja. Budući da nema značajne razlike u boji filma pri protjecanju otopina ne može se zaključiti miješaju li se navedene otopine. Iz rezultata prikazanih u tablici 6 i na slici 40 može se primjetiti da na ulazu 1, h-vrijednost ima jednak iznos do 60 s nakon čega blago raste do kraja ispitivanja. Na ulazu 2, h-vrijednost ima jednak iznos do 30 s nakon čega raste do 60 s i postignutu vrijednost ima do kraja ispitivanja. Na sredini i na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost je jednaka tijekom cijelog ispitivanja.



*Slika 41.* Fotografije mikroreaktora sa statičkim miješalicama tipa 1 od Anycubic Basic smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 7

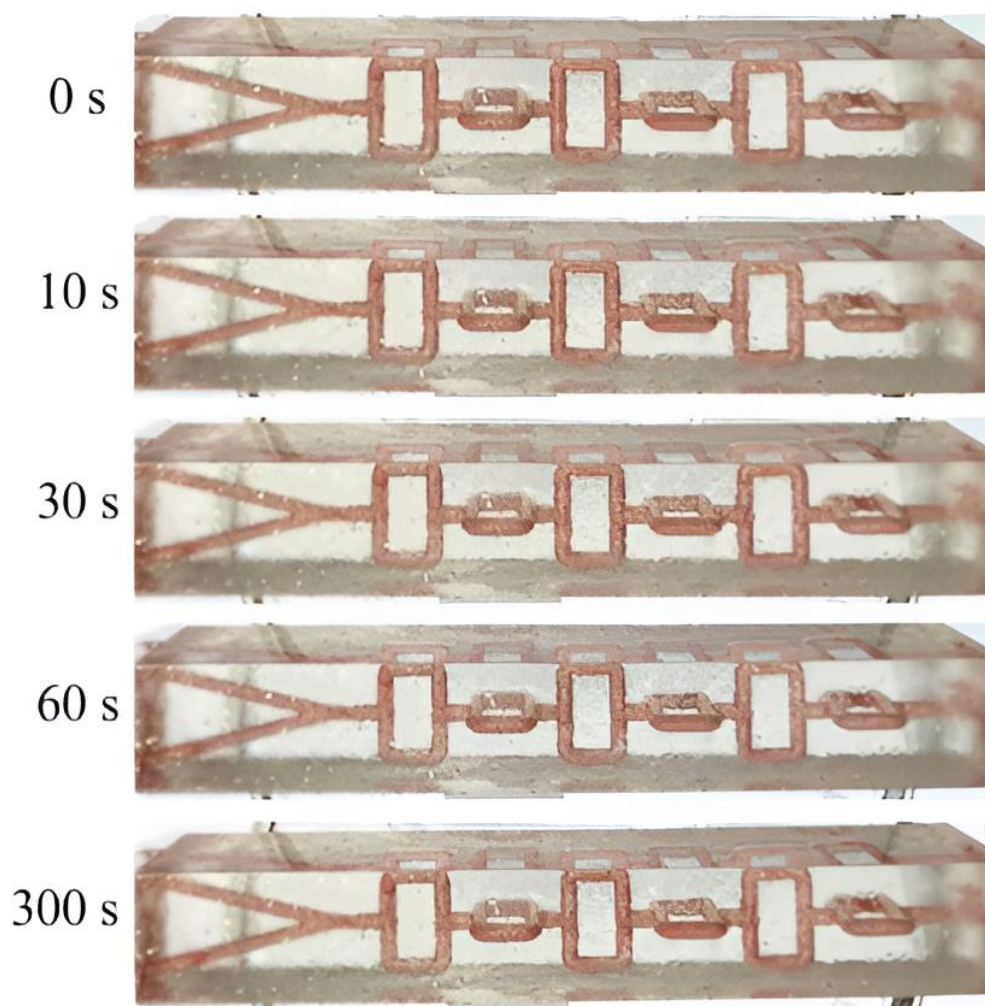
Tablica 7. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 2 i 7

	ulaz 1	ulaz 2	sredina	izlaz
t / s	h (°)	h (°)	h (°)	h (°)
0	16	16	16	16
10	16	16	16	16
30	16	16	16	16
60	16	16	16	16
300	17	17	16	16



Slika 42. h-vrijednosti u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole: a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora

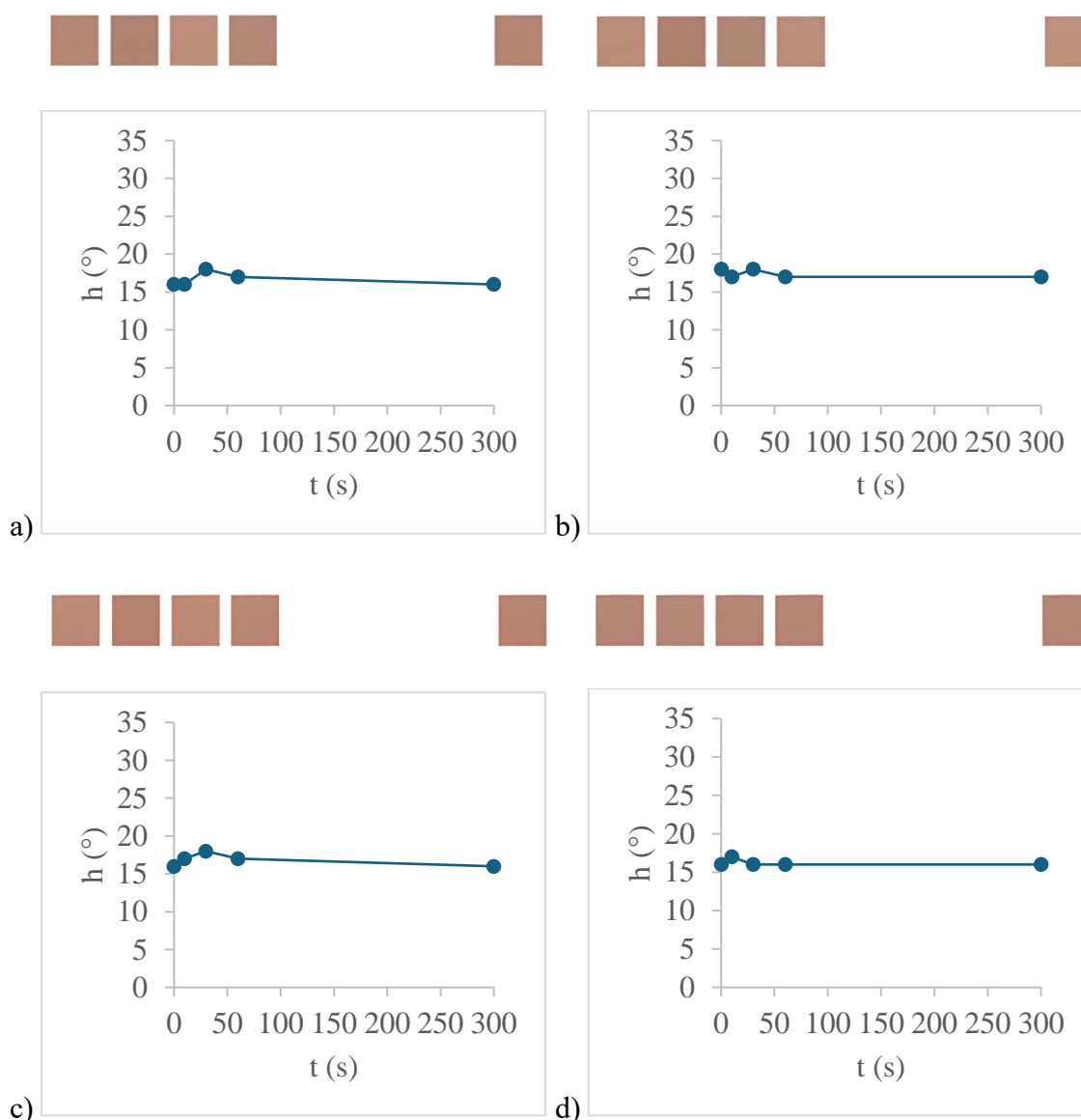
Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 41 može se vidjeti da ne dolazi do okom vidljive promjene boje pH-senzorskog filma tijekom miješanja otopina pH 2 i 7. Razlika u boji filma prilikom protjecanja otopina nije vidljiva. Posljedično, ne primijeti se moguće poboljšanje miješanja otopina uslijed primjene statičkih miješalica. Film je crvene boje tijekom cijelog ispitivanja. Iz rezultata prikazanih u tablici 7 i na slici 42 može se primijetiti da na ulazu 1, h-vrijednost ostaje ista do 60 s nakon čega blago raste. Isti slučaj vidljiv je i kod boje filma na ulazu 2. Na sredini i na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost se ne mijenja tijekom trajanja ispitivanja.



*Slika 43.* Fotografije mikroreaktora sa statičkim miješalicama tipa 2 od Anycubic Basic smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 7

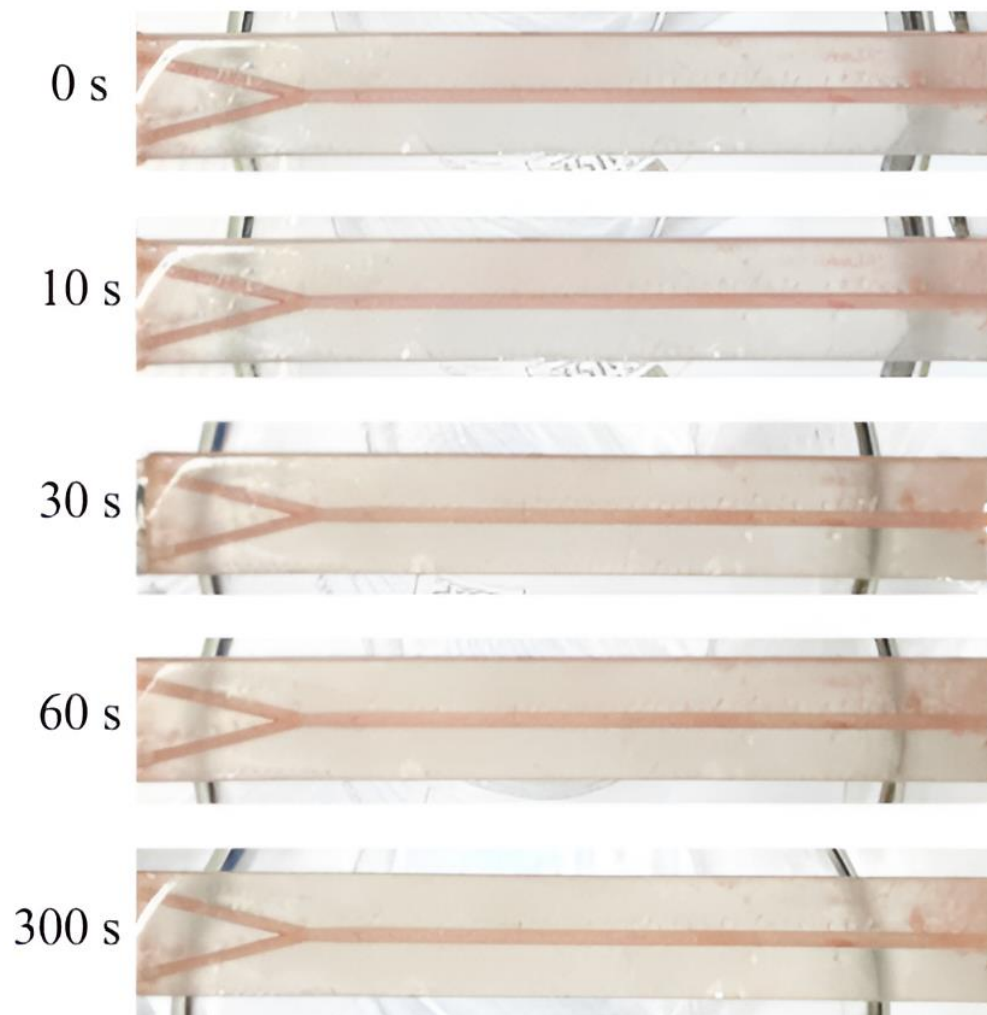
Tablica 8. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2 od Anycubic Basic smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 2 i 7

	<b>ulaz 1</b>	<b>ulaz 2</b>	<b>sredina</b>	<b>izlaz</b>
<b>t / s</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>
<b>0</b>	16	18	16	16
<b>10</b>	16	17	17	17
<b>30</b>	18	18	18	16
<b>60</b>	17	17	17	16
<b>300</b>	16	17	16	16



Slika 44. h-vrijednosti u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 2 od Anycubic Basic smole: a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora

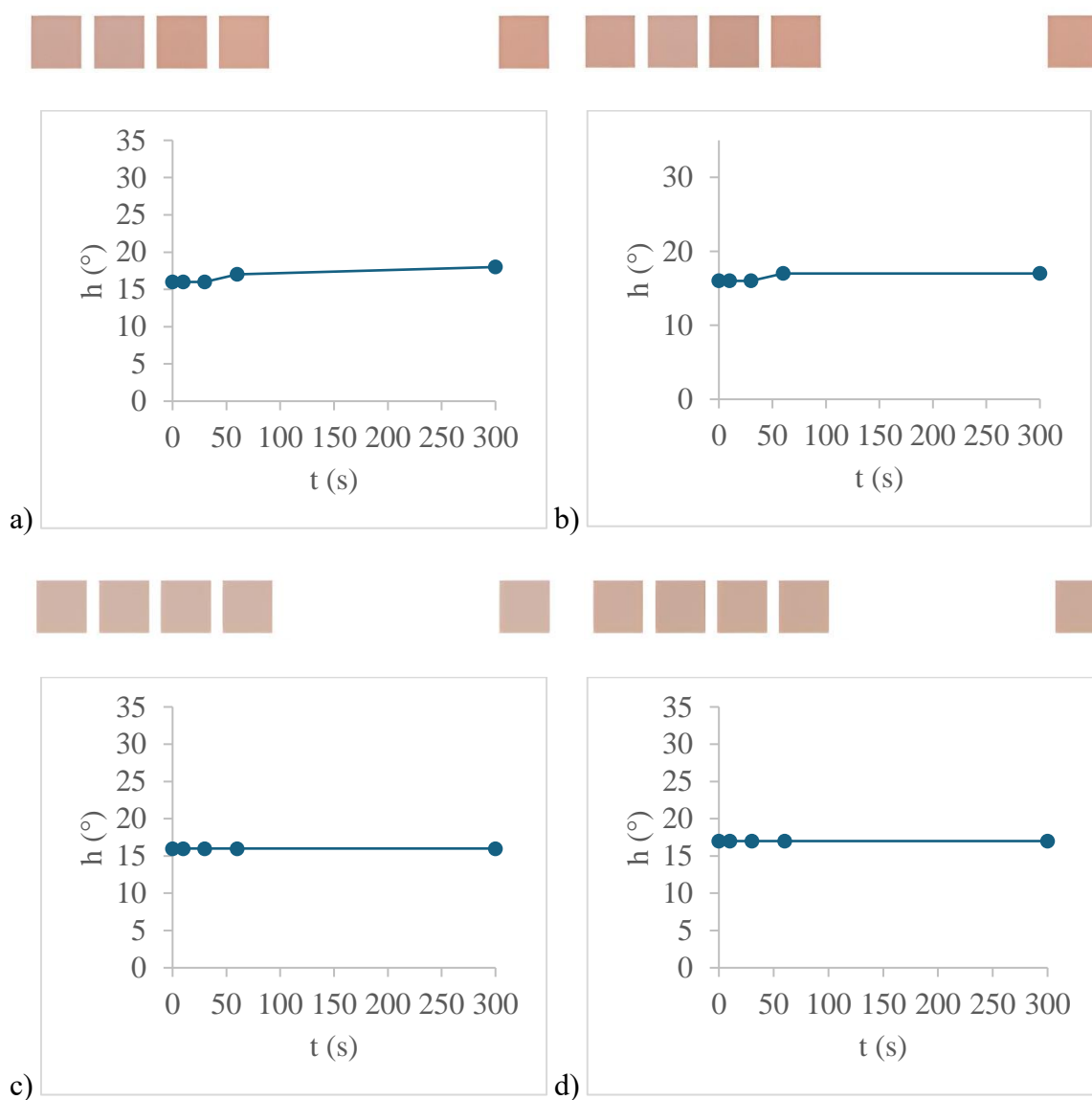
Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 43 može se vidjeti da ne dolazi do okom vidljive promjene boje pH-senzorskog filma. Osim toga, zbog debljine mikroreaktora uslijed izvedbe statičkih miješalica, boja pH-senzorskog filma nije jasno vidljiva. Posljedica svega toga je da se nije mogla pratiti ni efikasnost miješanja otopina. Iz rezultata prikazanih u tablici 8 i na slici 44 može se primijetiti da na ulazu 1, h-vrijednost ima isti iznos do 10 s ispitivanja nakon čega raste do 30 s. h-vrijednost nakon toga pada do kraja ispitivanja. Na ulazu 2, h-vrijednost pada do 10 s, zatim raste do 30 s nakon čega pada do 60 s i ima jednak iznos do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost raste do 30 s ispitivanja nakon čega pada do kraja ispitivanja. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost raste do 10 s nakon čega pada do 30 s i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja.



Slika 45. Fotografije cijevnog mikroreaktora od High Temp smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 7

Tablica 9. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala cijevnog mikroreaktora od High Temp smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 2 i 7

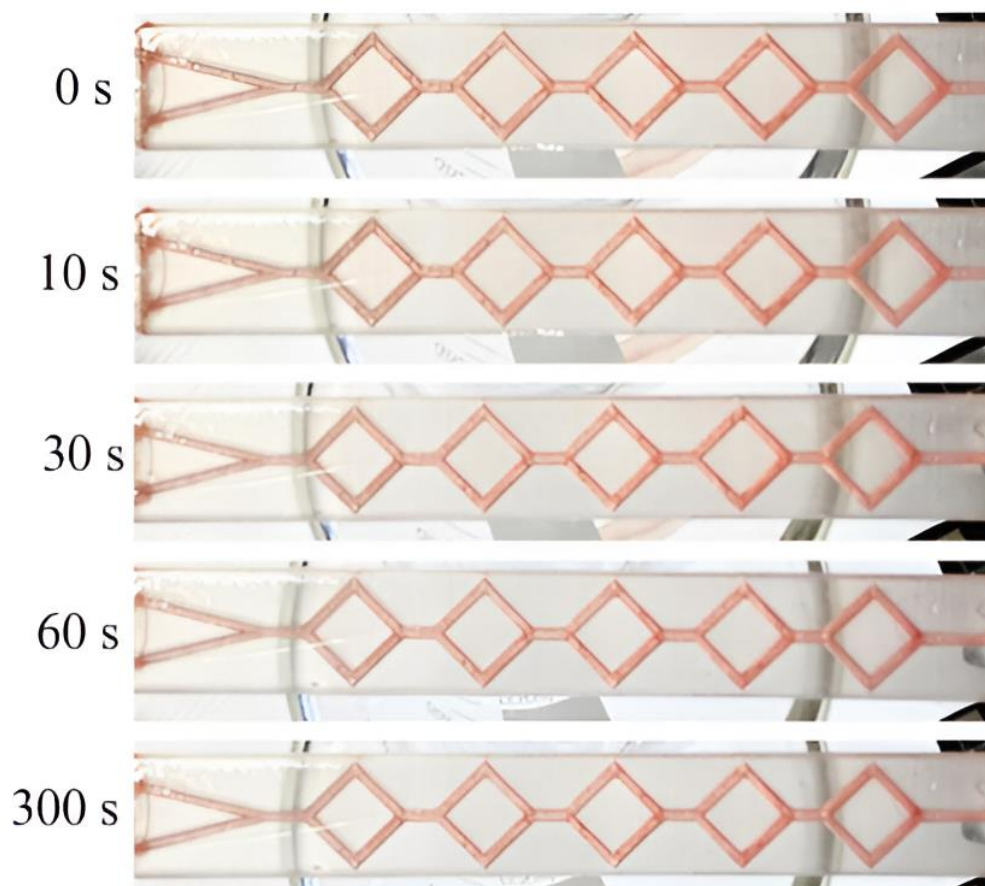
	ulaz 1	ulaz 2	sredina	izlaz
t / s	h (°)	h (°)	h (°)	h (°)
0	16	16	16	17
10	16	16	16	17
30	16	16	16	17
60	17	17	16	17
300	18	17	16	17



Slika 46. h-vrijednosti u cijevnom mikroreaktoru od High Temp smole: a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora



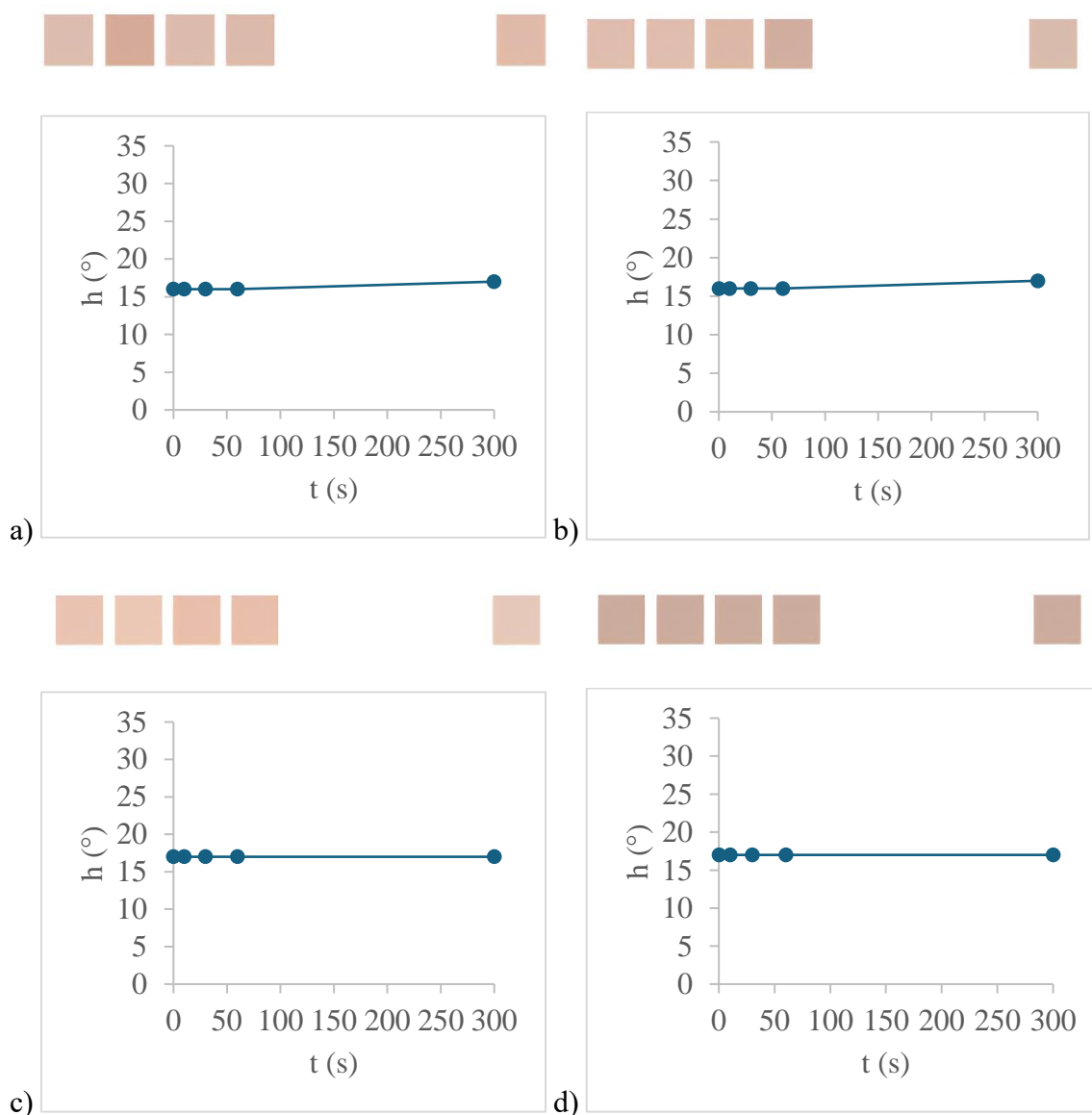
Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 45 može se primijetiti da ne dolazi do okom vidljive promjene boje pH-senzorskog filma tijekom miješanja otopina pH 2 i 7. Boja filma je crvena tijekom cijelog ispitivanja. Ne postoji vidljiva razlika u boji filma prilikom protjecanja otopina što onemogućuje praćenje miješanja otopina. Iz rezultata prikazanih u tablici 9 i na slici 46 može se primijetiti da na ulazu 1, h-vrijednost ima jednak iznos do 30 s nakon čega raste do kraja ispitivanja. Na ulazu 2, h-vrijednost ima jednak iznos do 30 s nakon čega raste do 60 s i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja. h-vrijednosti imaju jednake iznose tijekom cijelog ispitivanja na sredini i na izlazu iz mikroreaktora.



*Slika 47.* Fotografije mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 7

Tablica 10. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 2 i 7

	ulaz 1	ulaz 2	sredina	izlaz
t / s	h (°)	h (°)	h (°)	h (°)
0	16	16	17	17
10	16	16	17	17
30	16	16	17	17
60	16	16	17	17
300	17	17	17	17

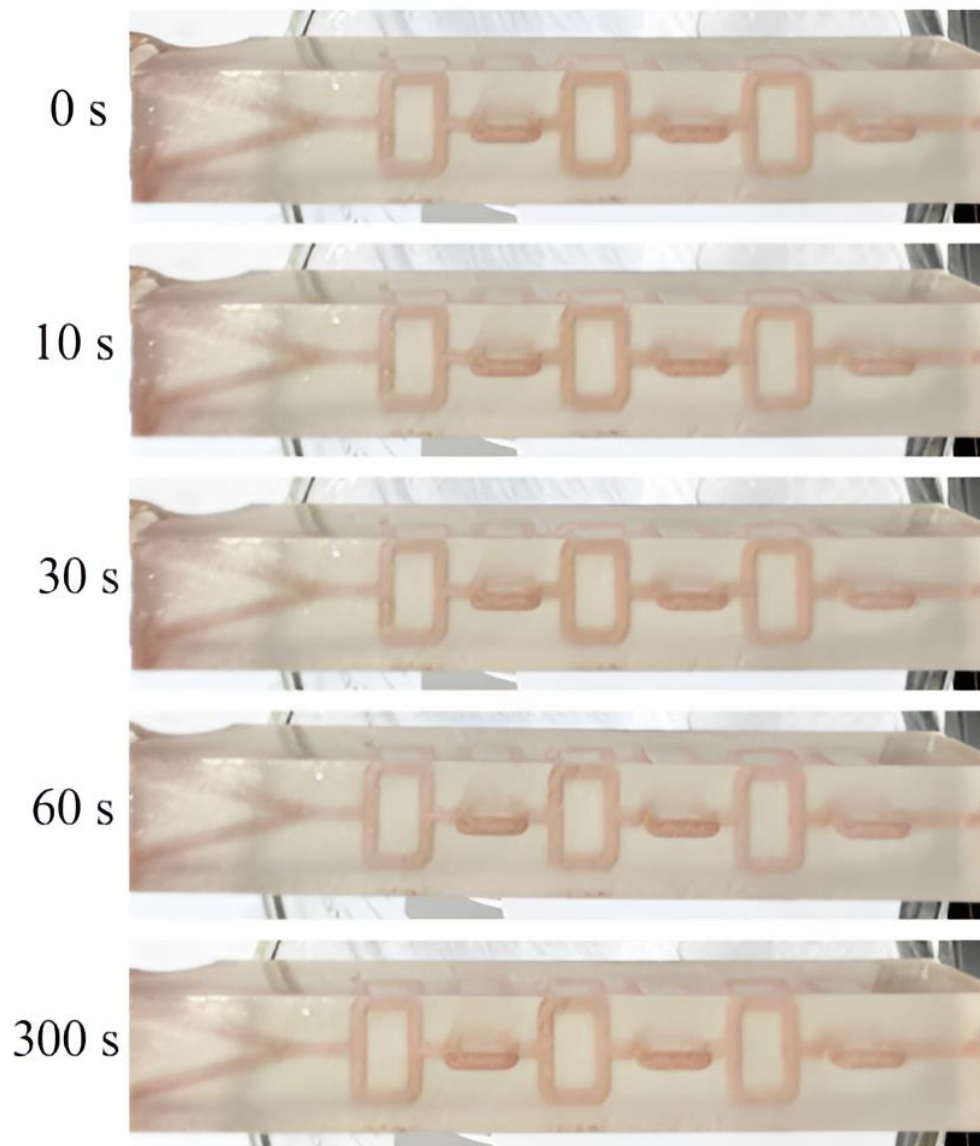


Slika 48. h-vrijednosti u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole:

a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora



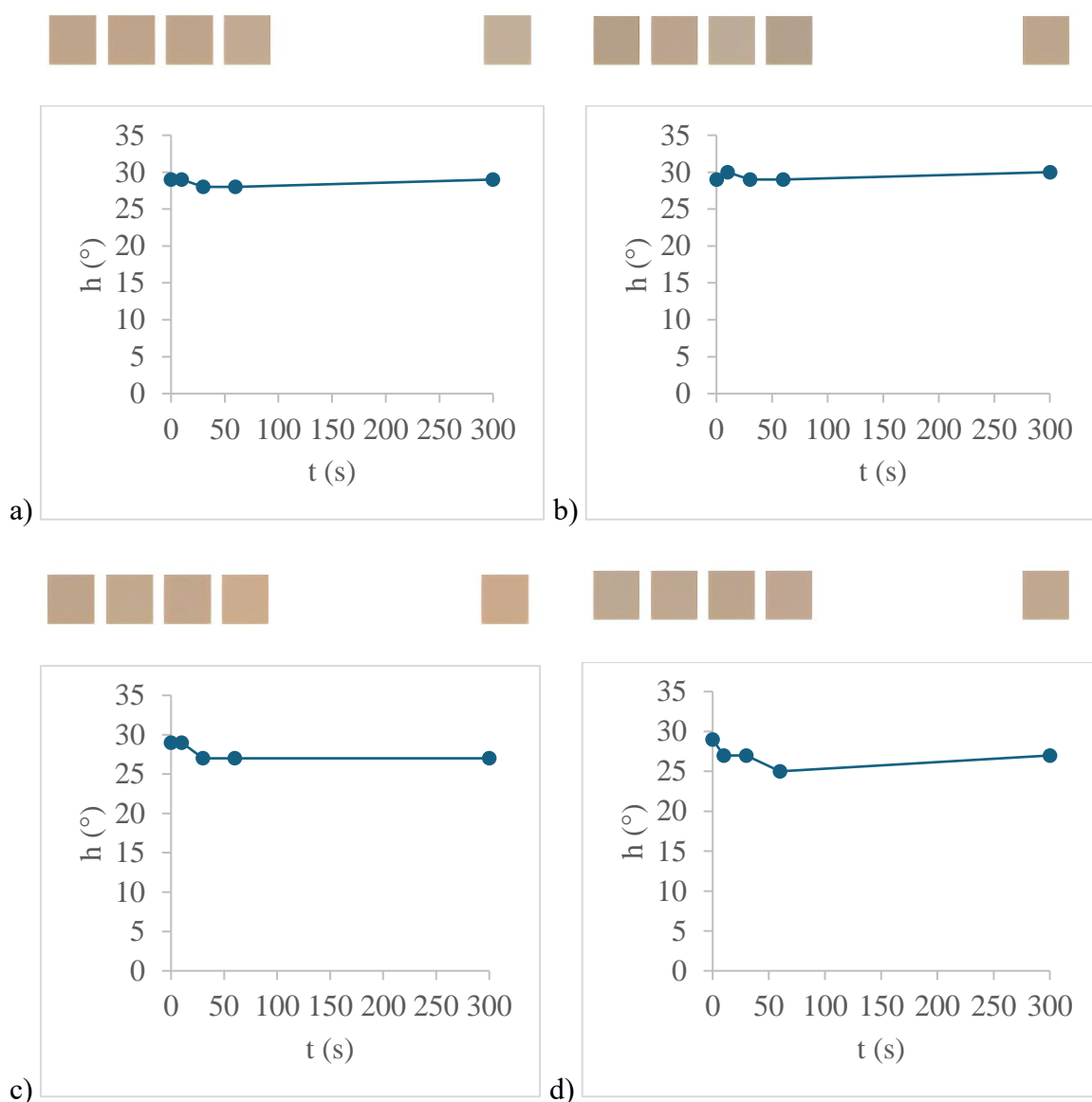
Iz fotografija mikoreaktora prikazanih na slici 47 može se primijetiti da ne dolazi do okom vidljive promjene boje pH-senzorskog filma tijekom miješanja otopina pH 2 i 7. Boja filma je crvena tijekom cijelog ispitivanja. Ne primijeti se vidljiva razlika u boji filma tijekom protjecanja otopina što onemogućuje praćenje mogućeg poboljšanja efikasnosti miješanja uslijed korištenja statičkih miješalica. Iz rezultata prikazanih u tablici 10 i na slici 48 može se primijetiti da na ulazu 1, h-vrijednost ima isti iznos do 60 s nakon čega raste do kraja ispitivanja. Na ulazu 2, h-vrijednost se ponaša jednako kao na ulazu 1. Na sredini mikoreaktora i na izlazu iz mikoreaktora, h-vrijednost ima jednak iznos tijekom cijelog ispitivanja.



*Slika 49.* Fotografije mikoreaktora sa statičkim miješalicama tip 2 od High Temp smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 7

Tablica 11. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2 od High Temp smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 2 i 7

	ulaz 1	ulaz 2	sredina	izlaz
t / s	h (°)	h (°)	h (°)	h (°)
0	29	29	29	29
10	29	30	29	27
30	29	29	27	27
60	28	29	27	25
300	29	30	27	27

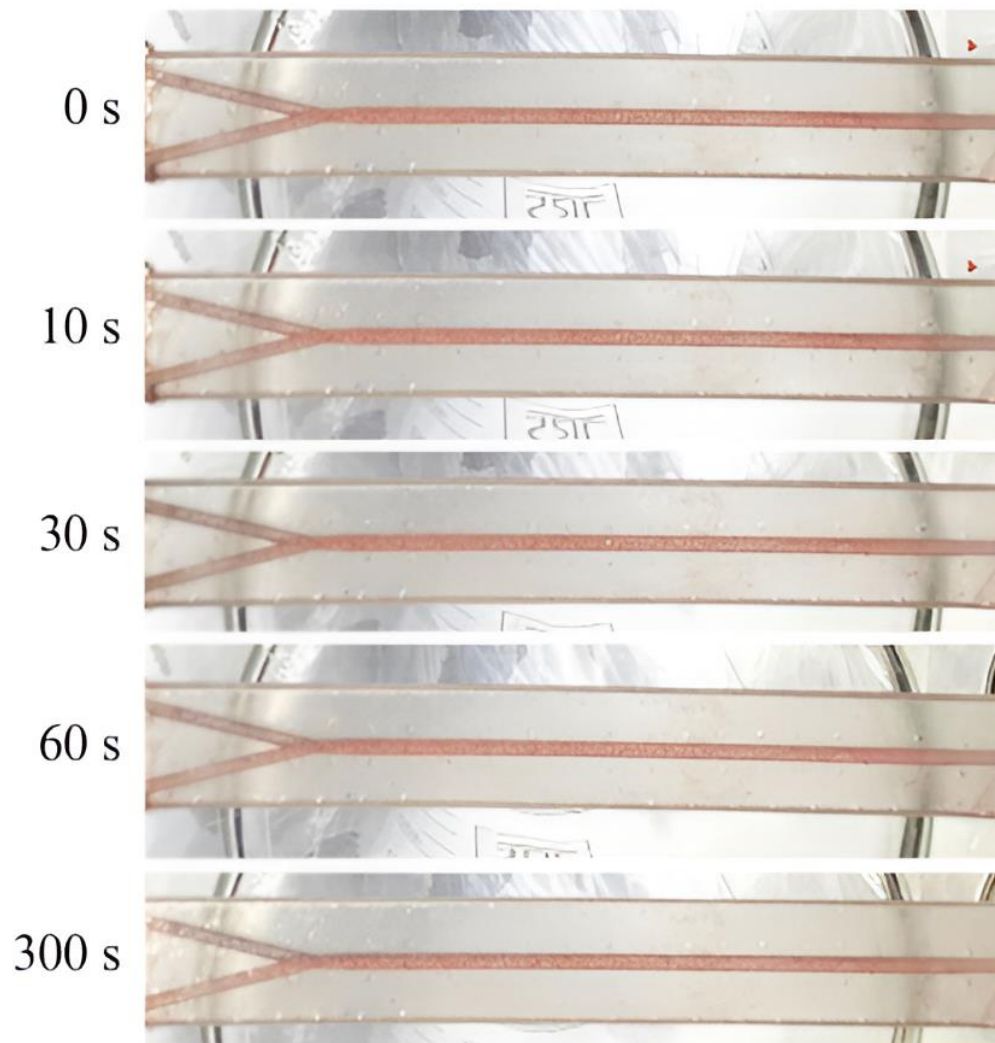


Slika 50. h-vrijednosti u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 2 od High Temp smole:

a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora

Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 49 može se vidjeti da ne dolazi do okom vidljive promjene boje pH-senzorskog filma. Zbog debljine mikroreaktora uslijed same izvedbe statičkih miješalica, boja pH-senzorskog filma nije jasno vidljiva. Iz tih razloga nemoguće je komentirati moguću promjenu efikasnosti miješanja uslijed korištenja statičkih miješalica. Iz rezultata vidljivih u tablici 11 i na slici 50 može se primijetiti da na ulazu 1, h-vrijednost ima jednak iznos do 30 s nakon čega pada do 60 s i raste do 300 s. Na ulazu 2, h-vrijednost raste do 10 s nakon čega pada do 30 s i postignuti iznos ima do 60 s. Nakon 60 s, h-vrijednost raste do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega pada do 30 s i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost pada do 10 s i postignuti iznos ima do 30 s. Nakon 30 s, h-vrijednost pada do 60 s nakon čega raste do 300 s.

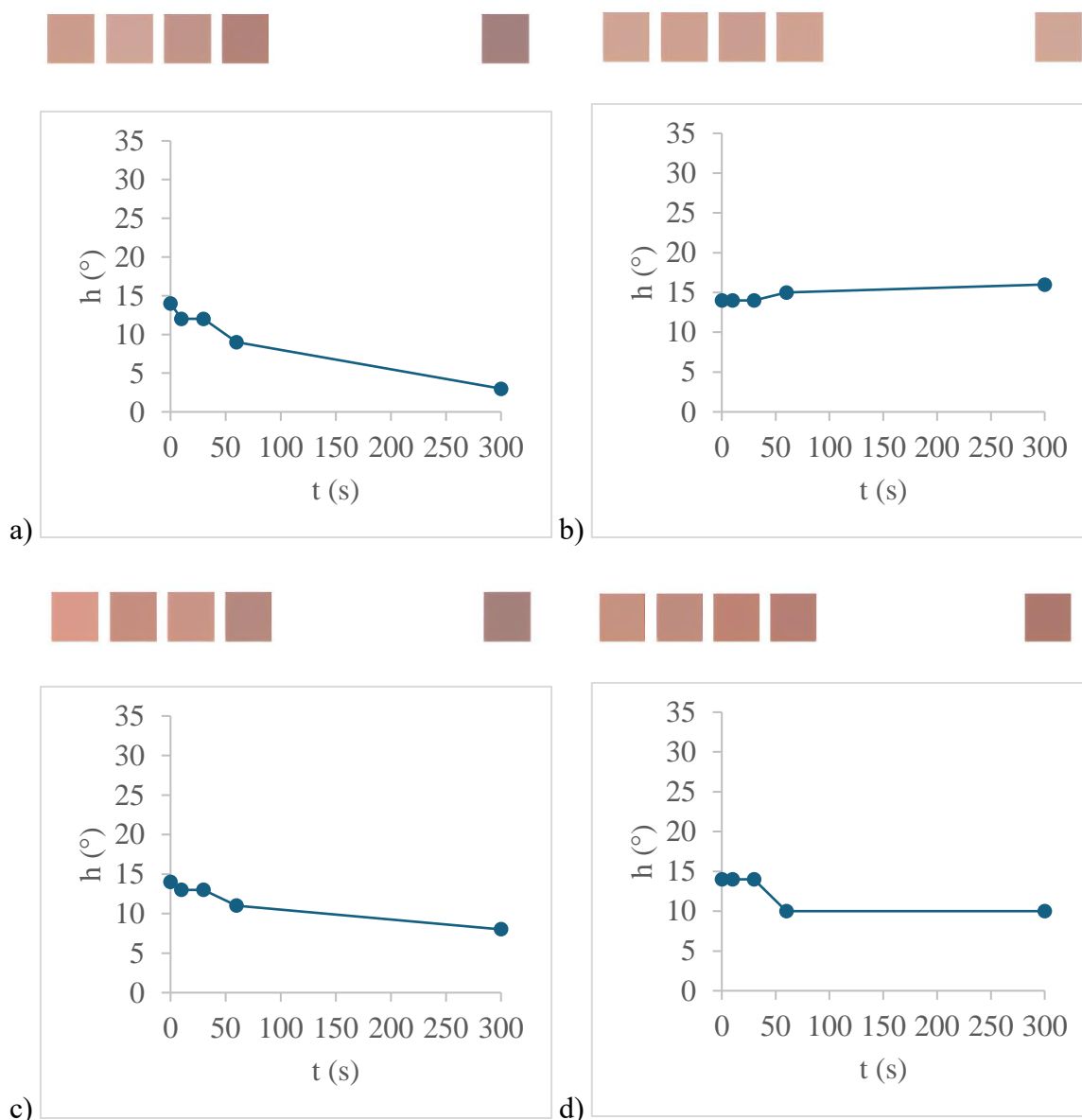
Druga ispitivana kombinacija otopina je otopina pH-vrijednosti 7 i 11. Otopina pH 7 je dovođena na ulaz 1, a otopina pH 2 na ulaz 2 kao što je prikazano na slici 38.



*Slika 51.* Fotografije cijevnog mikroreaktora od Anycubic Basic smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 7 i 11

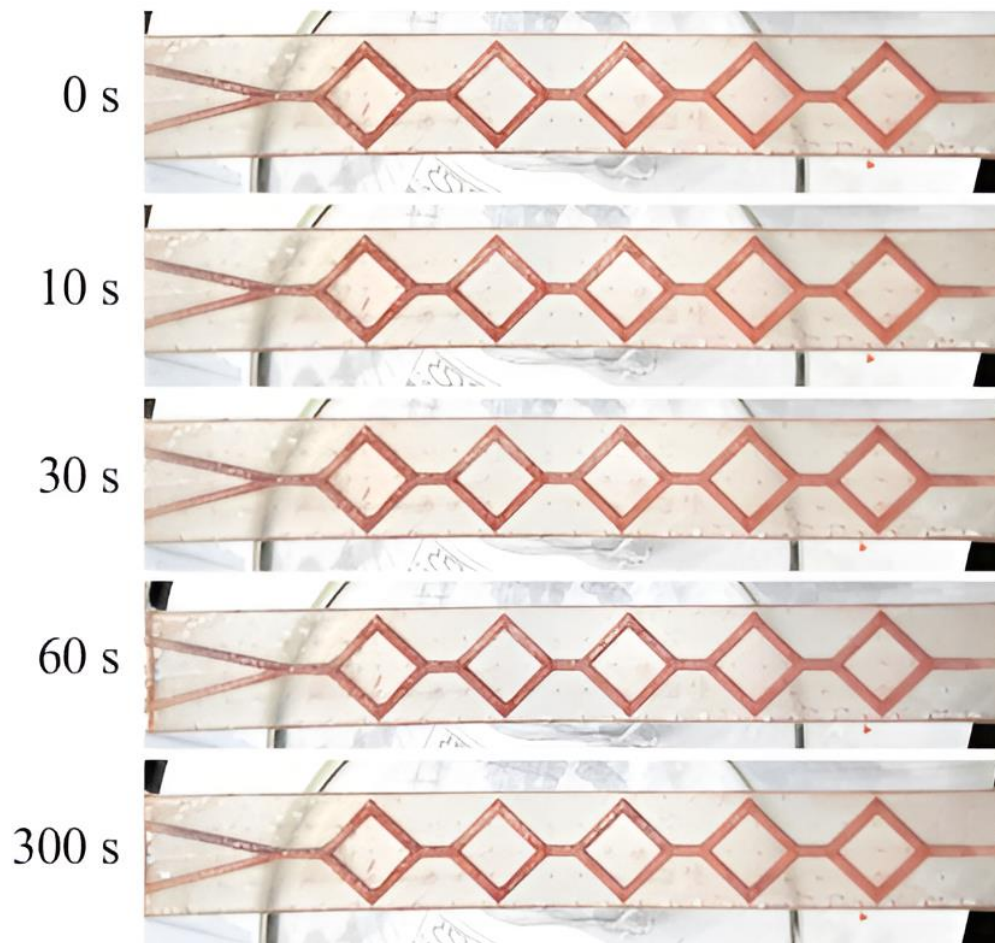
Tablica 12. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala cijevnog mikroreaktora od Anycubic Basic smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 7 i 11

	ulaz 1	ulaz 2	sredina	izlaz
t / s	h (°)	h (°)	h (°)	h (°)
0	14	14	14	14
10	12	14	13	14
30	12	14	13	14
60	9	15	11	10
300	3	16	8	10



Slika 52. h-vrijednosti u cijevnom mikroreaktoru od Anycubic Basic smole: a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora

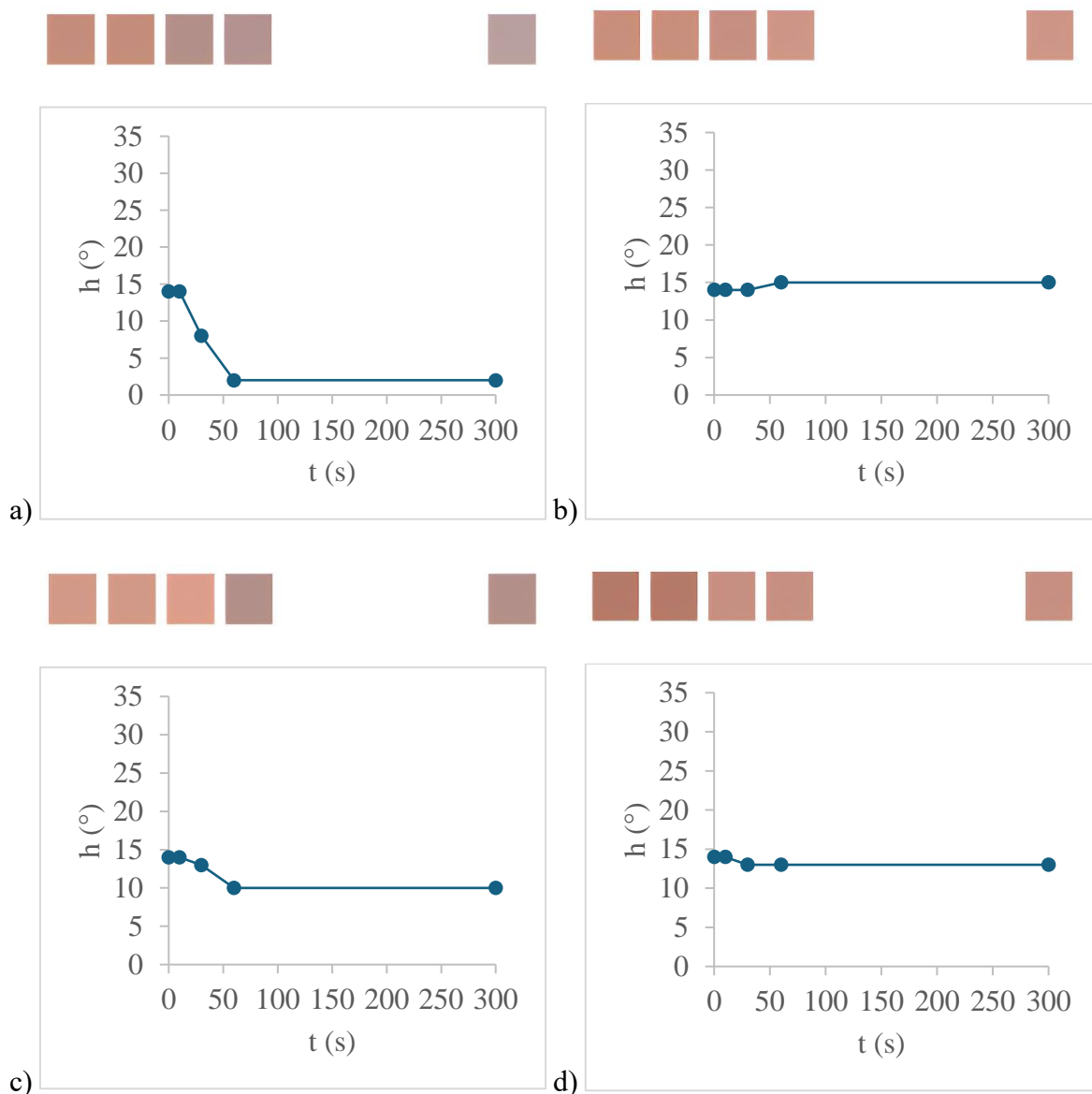
Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 51 može se vidjeti da dolazi do okom vidljive promjene pH-senzorskog filma tijekom miješanja otopina pH 7 i 11. Za razliku kod otopina pH 2 i 7, gdje razlika u boji filma prilikom protjecanja navedenih otopina nije bila dovoljna za praćenje miješanja otopina, razlika u boji filma prolaskom otopina pH 7 i 11 je dovoljna za praćenje miješanja otopina. Na slici 51 se može vidjeti da dolazi do razdvajanja otopina na ulaznom dijelu cijevi, a analizom promjene boje odnosno očitavanjem h-vrijednosti primijećeno je da na sredini mikroreaktora i na izlazu iz mikroreaktora dolazi do promjene boje filma iz crvene prema ljubičastoj. Može se zaključiti da ne dolazi do miješanja otopina. Iz rezultata prikazanih u tablici 12 i na slici 52 može se primijetiti da na ulazu 1, gdje se dovodi otopina pH-vrijednosti 11, boja filma prelazi iz crvene u ljubičastu. h-vrijednost pada do 10 s i ostaje ista do 30 s nakon čega pada do kraja ispitivanja. Na ulazu 2, gdje se dovodi otopina pH-vrijednosti 7, boja filma je crvena. h-vrijednost ima isti iznos do 30 s nakon čega raste do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost pada do 10 s i poprimljeni iznos ima do 30 s nakon čega pada do kraja ispitivanja. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost ostaje ista do 30 s nakon čega pada do 60 s i poprimljeni iznos ima do kraja ispitivanja.



*Slika 53.* Fotografije mikoreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 7 i 11

Tablica 13. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 7 i 11

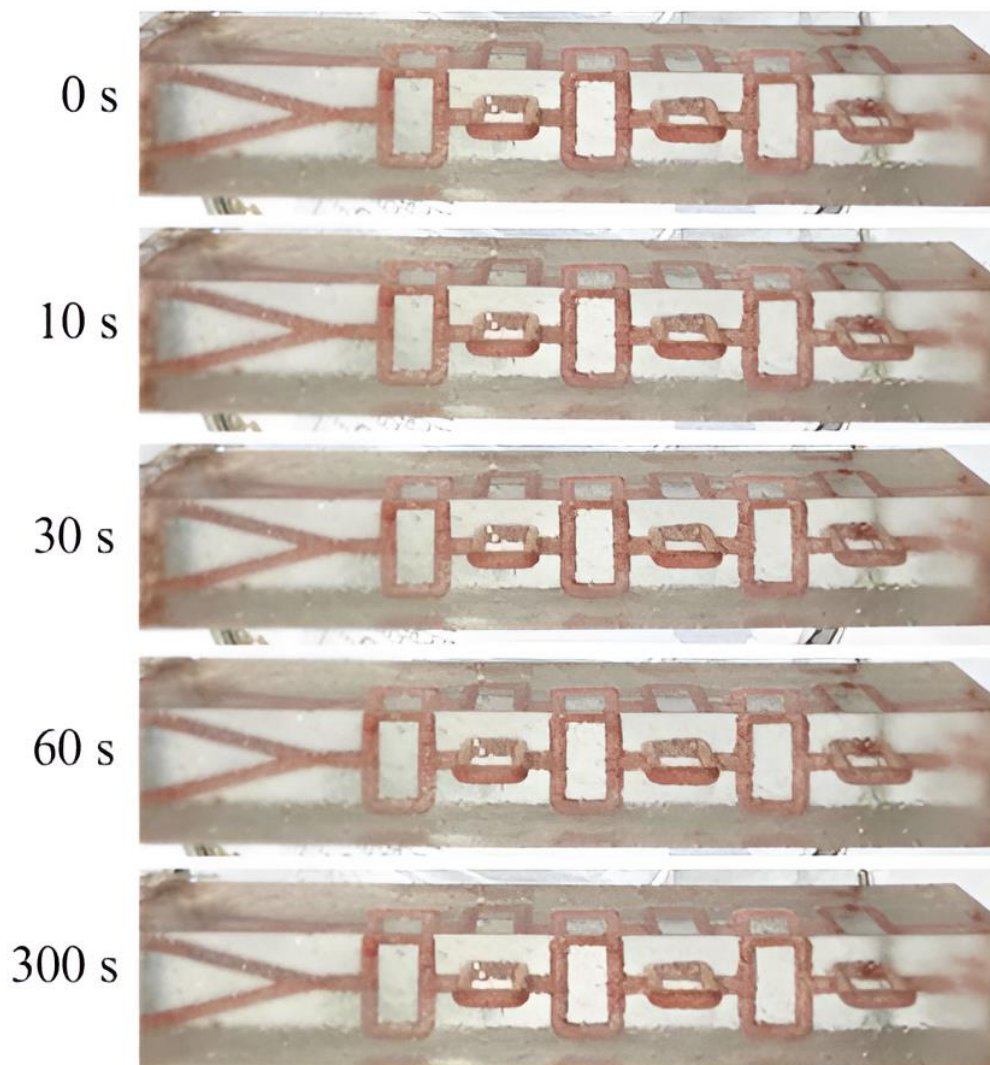
	ulaz 1	ulaz 2	sredina	izlaz
t / s	h (°)	h (°)	h (°)	h (°)
0	14	14	14	14
10	14	14	14	14
30	8	14	13	13
60	2	15	10	13
300	2	15	10	13



Slika 54. h-vrijednosti u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole: a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora



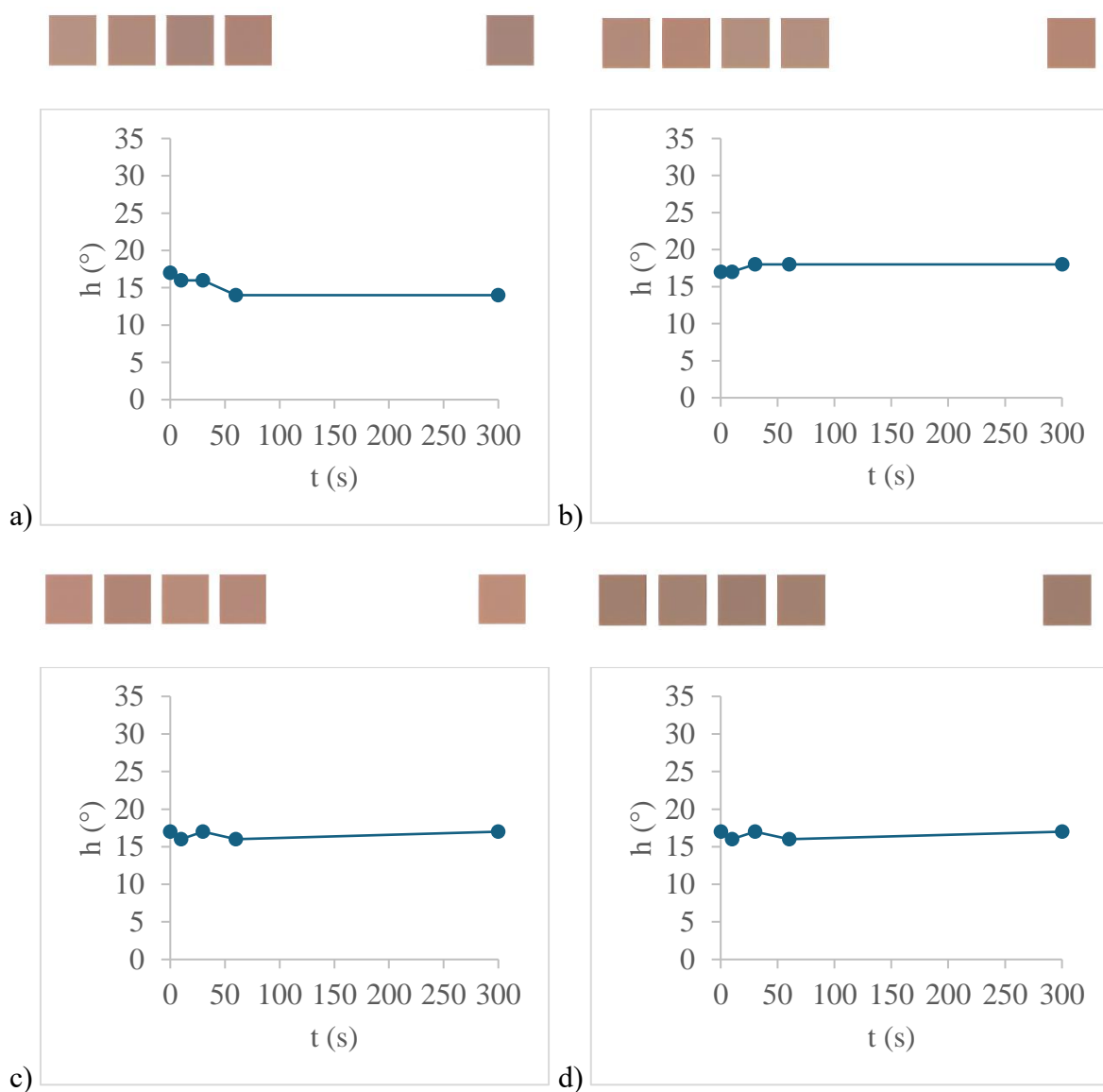
Iz fotografija mikroreaktora na slici 53 može se vidjeti da dolazi do okom vidljive promjene boje tijekom miješanja otopina pH 7 i 11. Na slici 53 se može vidjeti da dolazi do razdvajanja otopina u ulaznom dijelu kanala, prije prolaska kroz statičke miješalice, po tome što je filma na gornjem dijelu cijevi obojan ljubičasto, a na donjoj crveno. Dakle, ne dolazi do miješanja otopina. Analizom fotografija, odnosno određivanjem h-vrijednosti, utvrđeno je da na sredini mikroreaktora dolazi do blage promjene boje filma iz crvene prema ljubičastoj što ukazuje na to da nije još došlo do miješanja dviju otopina, ali na izlazu iz mikroreaktora boja filma je nakon 30 s ujednačena i crvena što govori o poboljšanom miješanju. Iz rezultata prikazanih u tablici 13 i na slici 54 može se vidjeti da na ulazu 1, gdje je dovođena otopina pH 11, film mijenja boju iz crvene u ljubičastu. h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega pada do kraja ispitivanja. Na ulazu 2, gdje je dovođena otopina pH 7, film je crvene boje. h-vrijednost ima isti iznos do 30 s nakon čega raste do 60 s i ostaje ista do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega pada do 60 s i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 30 s nakon čega pada i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja.



*Slika 55.* Fotografije mikoreaktora sa statičkim miješalicama tip 2 od Anycubic Basic smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 7 i 11

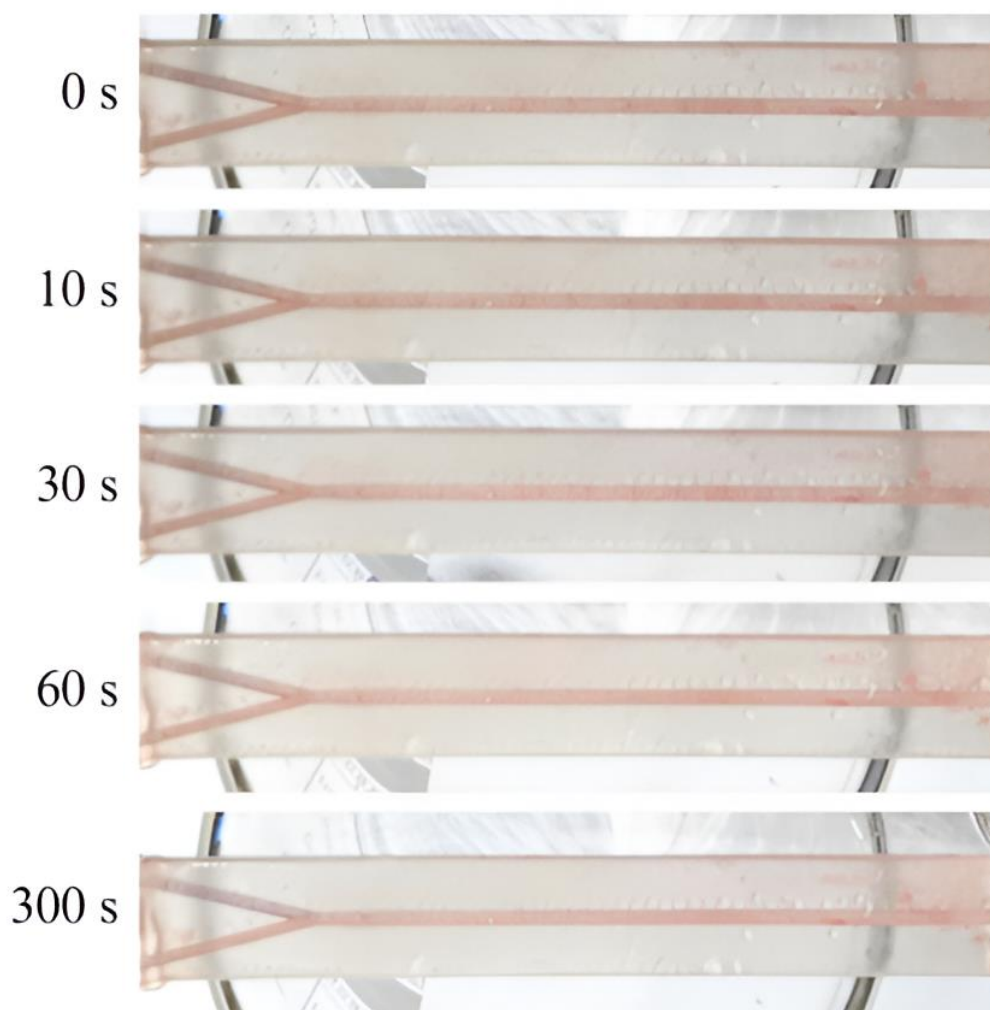
Tablica 14. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2 od Anycubic Basic smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 7 i 11

	ulaz 1	ulaz 2	sredina	izlaz
t / s	h (°)	h (°)	h (°)	h (°)
0	17	17	17	18
10	16	17	16	19
30	16	18	17	18
60	14	18	16	19
300	14	18	17	18



Slika 56. h-vrijednosti u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 2 od Anycubic Basic smole: a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora

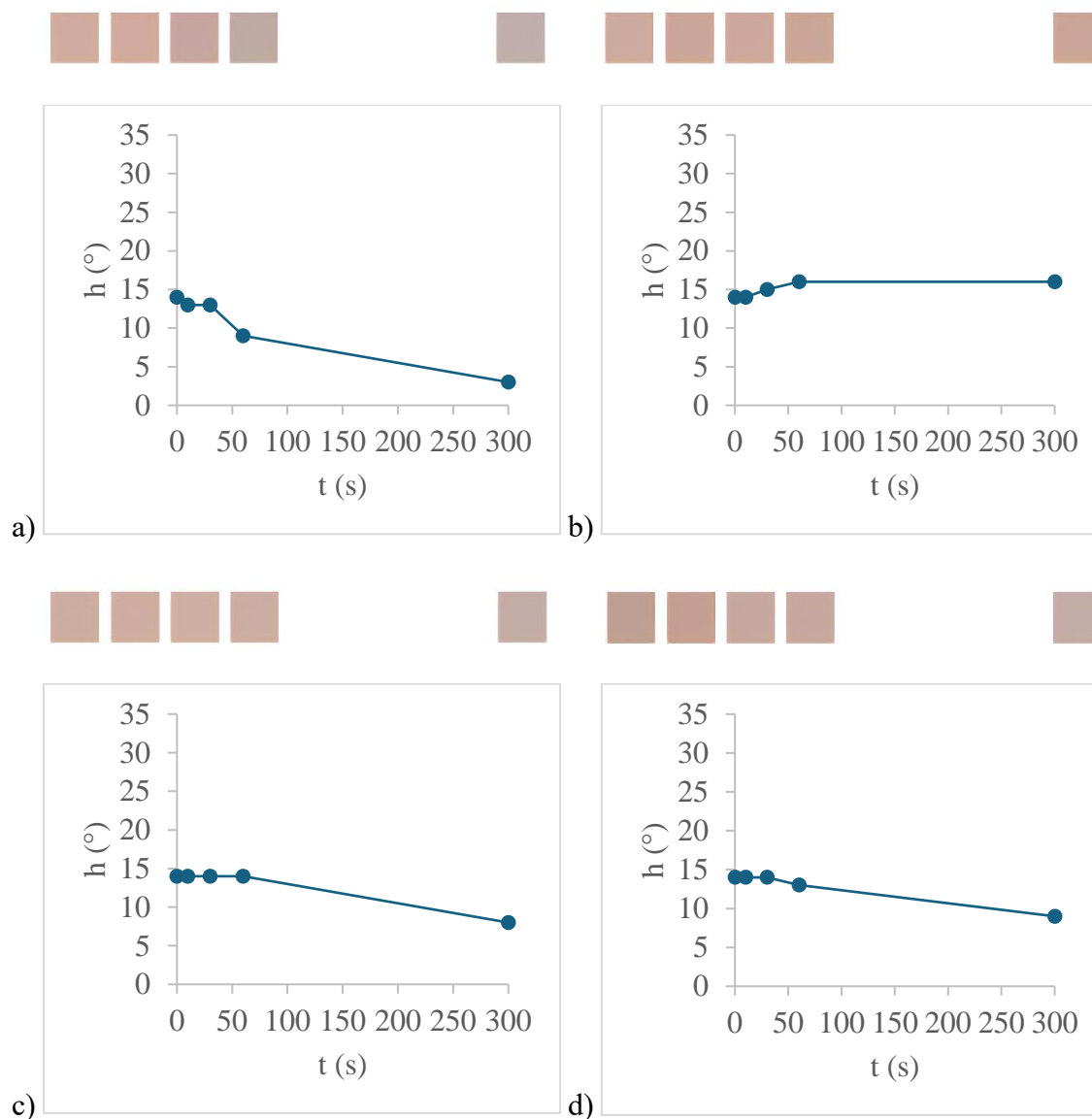
Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 55 može se primijetiti da promjena boje pH-senzorskog filma nije uočljiva tijekom miješanja otopina pH 7 i 11. Posljedično nije uočljiva ni promjena efikasnosti miješanja korištenjem statičkih miješalica. Uočljivost boje filma, i time promjene boje, je otežana zbog debljine mikroreaktora što je posljedica same izvedbe statičkih miješalica. Iz rezultata prikazanih u tablici 14 i na slici 56 može se vidjeti da h-vrijednost na ulazu 1 pada do 10 s i ostaje ista do 30 s nakon čega ponovno pada do 60 s i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja. Na ulazu 2, h-vrijednost ima isti iznos do 10s nakon čega raste do 30 s i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost pada do 10 s, raste do 30 s, pada do 60 s i na kraju raste do 300 s. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost raste do 10 s, pada do 30 s, raste do 60 s i ponovno pada do 300 s.



Slika 57. Fotografije cijevnog mikroreaktora od High Temp smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 7 i 11

Tablica 15. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala cijevnog mikroreaktora od High Temp smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 7 i 11

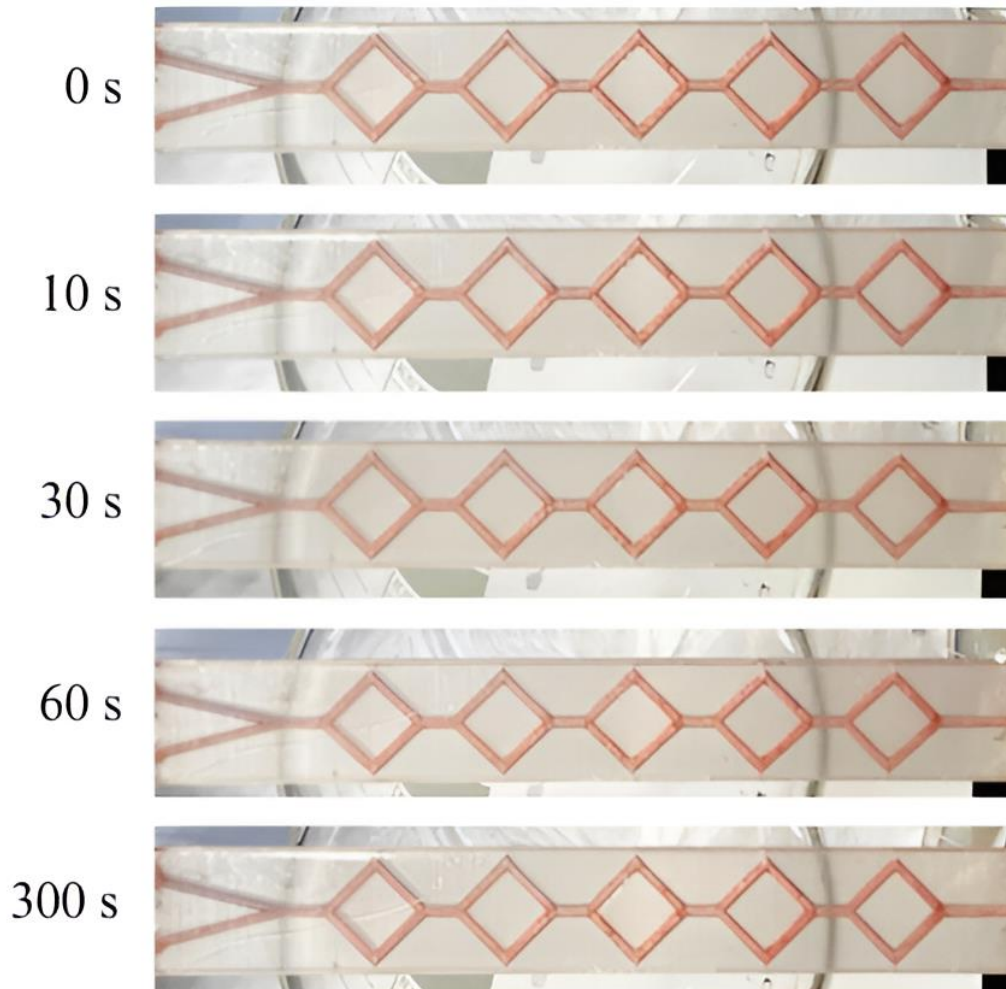
	<b>ulaz 1</b>	<b>ulaz 2</b>	<b>sredina</b>	<b>izlaz</b>
<b>t / s</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>
<b>0</b>	14	14	14	14
<b>10</b>	13	14	14	14
<b>30</b>	13	15	14	14
<b>60</b>	9	16	14	13
<b>300</b>	3	16	8	9



Slika 58. h-vrijednosti u cijevnom mikroreaktoru od High Temp smole: a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora

Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 57 može se primijetiti da dolazi do okom vidljive promjene boje pH-senzorskog filma tijekom miješanja otopina 7 i 11. Određivanjem h-vrijednosti utvrđeno je da na ulazu gdje je dovođena baza, boja filma se mijenja iz crvene u ljubičastu, a na ulazu 2, gdje je dovođena kiselina, boja filma je crvena. Također, određivanjem h-vrijednosti utvrđeno je da na sredini mikroreaktora i na izlazu iz mikroreaktora dolazi do blage promjene boje filma iz crvene u ljubičastu što nam govori o nemiješanju otopina. Iz rezultata prikazanih u tablici 15 i na slici 58 može se primijetiti da na ulazu 1, h-vrijednost pada do 10 s i ostaje ista do 30 s nakon čega pada do kraja ispitivanja. Na ulazu 2, h-vrijednost ima

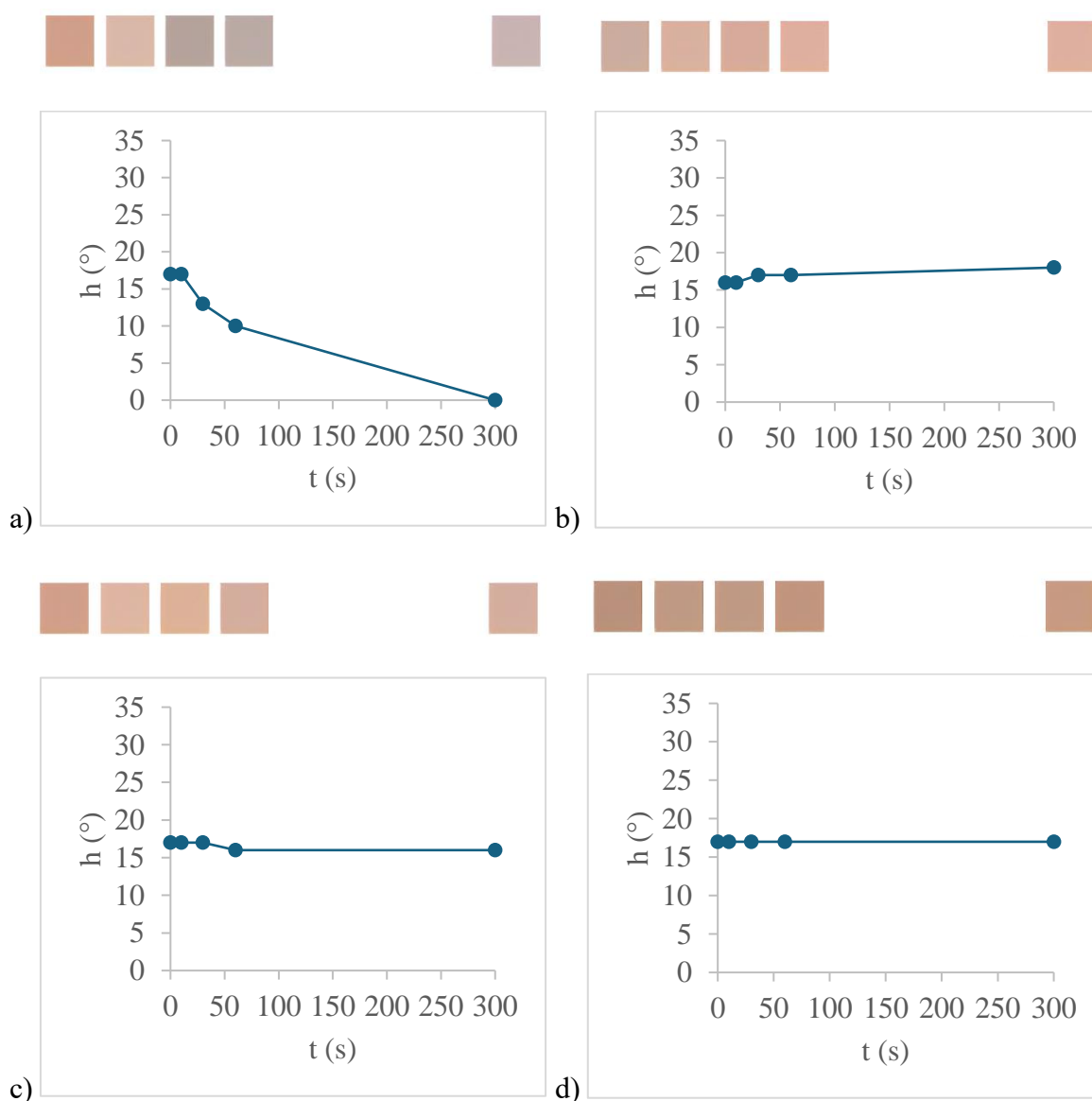
isti iznos do 10 s nakon čega raste do 60 s i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 60 s nakon čega naglo pada do kraja ispitivanja. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 30 s nakon čega pada do kraja ispitivanja.



*Slika 59.* Fotografije mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 7 i 11

Tablica 16. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 7 i 11

	ulaz 1	ulaz 2	sredina	izlaz
t / s	h (°)	h (°)	h (°)	h (°)
0	17	16	17	17
10	17	16	17	17
30	13	17	17	17
60	10	17	16	17
300	0	18	16	17

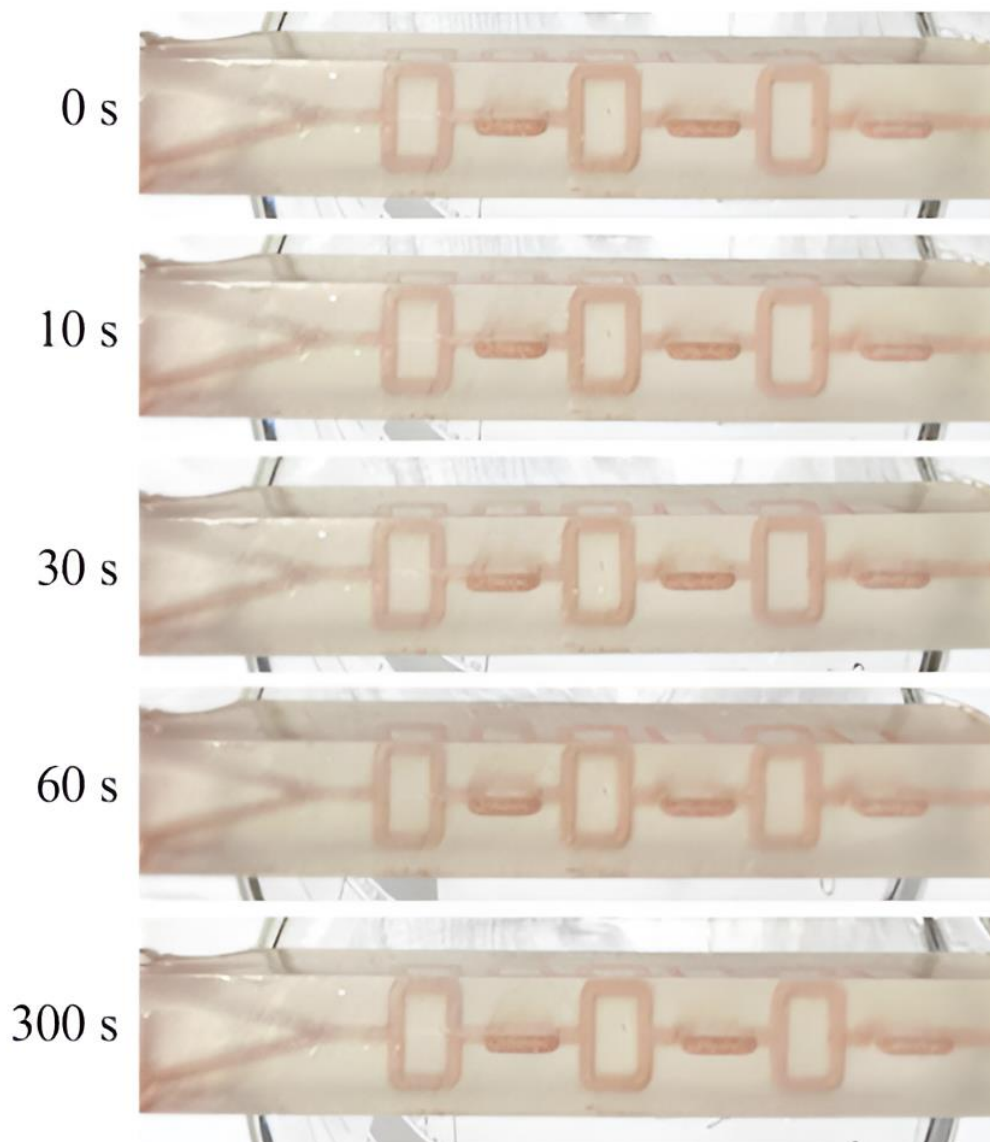


Slika 60. h-vrijednosti u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole:

a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora



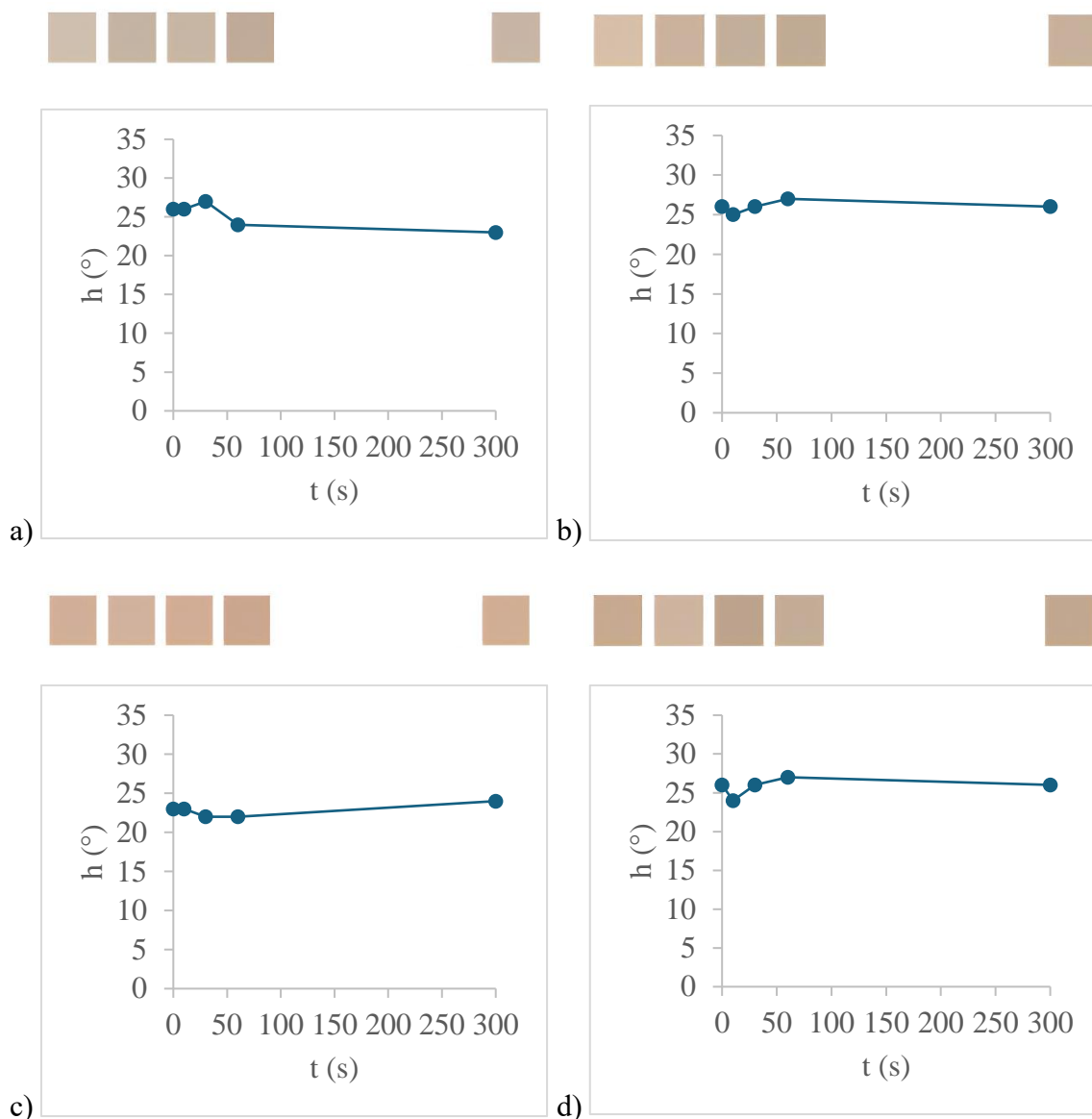
Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 59 može se vidjeti da dolazi do okom vidljive promjene boje filma tijekom miješanja otopina pH 7 i 11. Određivanjem h-vrijednosti primijećeno je da na sredini mikroreaktora dolazi do promjene boje filma iz crvene u ljubičastu s tim da je ta promjena manja nego kod cijevnog mikroreaktora pa se može reći da dolazi do poboljšanja miješanja korištenih otopina. Na izlazu iz mikroreaktora boja filma je crvena i ne mijenja se tijekom ispitivanja što može biti posljedica dobrog miješanja otopina. Iz rezultata prikazanih u tablici 16 i na slici 60 može se vidjeti da na ulazu 1 boja filma prelazi iz crvene u ljubičastu. h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega pada do kraja ispitivanja. Na ulazu 2, h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega raste do 30 s. Postignuti iznos se ne mijenja do 60 s, a nakon 60 s, h-vrijednost ponovno raste do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 30 s nakon čega pada do 60 s i ostaje ista do kraja ispitivanja. h-vrijednosti na izlazu iz mikroreaktora su jednake tijekom cijelog ispitivanja.



Slika 61. Fotografije mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2 od High Temp smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 7 i 11

Tablica 17. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2 od High Temp smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 7 i 11

	<b>ulaz 1</b>	<b>ulaz 2</b>	<b>sredina</b>	<b>izlaz</b>
<b>t / s</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>
<b>0</b>	26	26	23	26
<b>10</b>	26	25	23	24
<b>30</b>	27	26	22	26
<b>60</b>	24	27	22	27
<b>300</b>	23	26	24	26



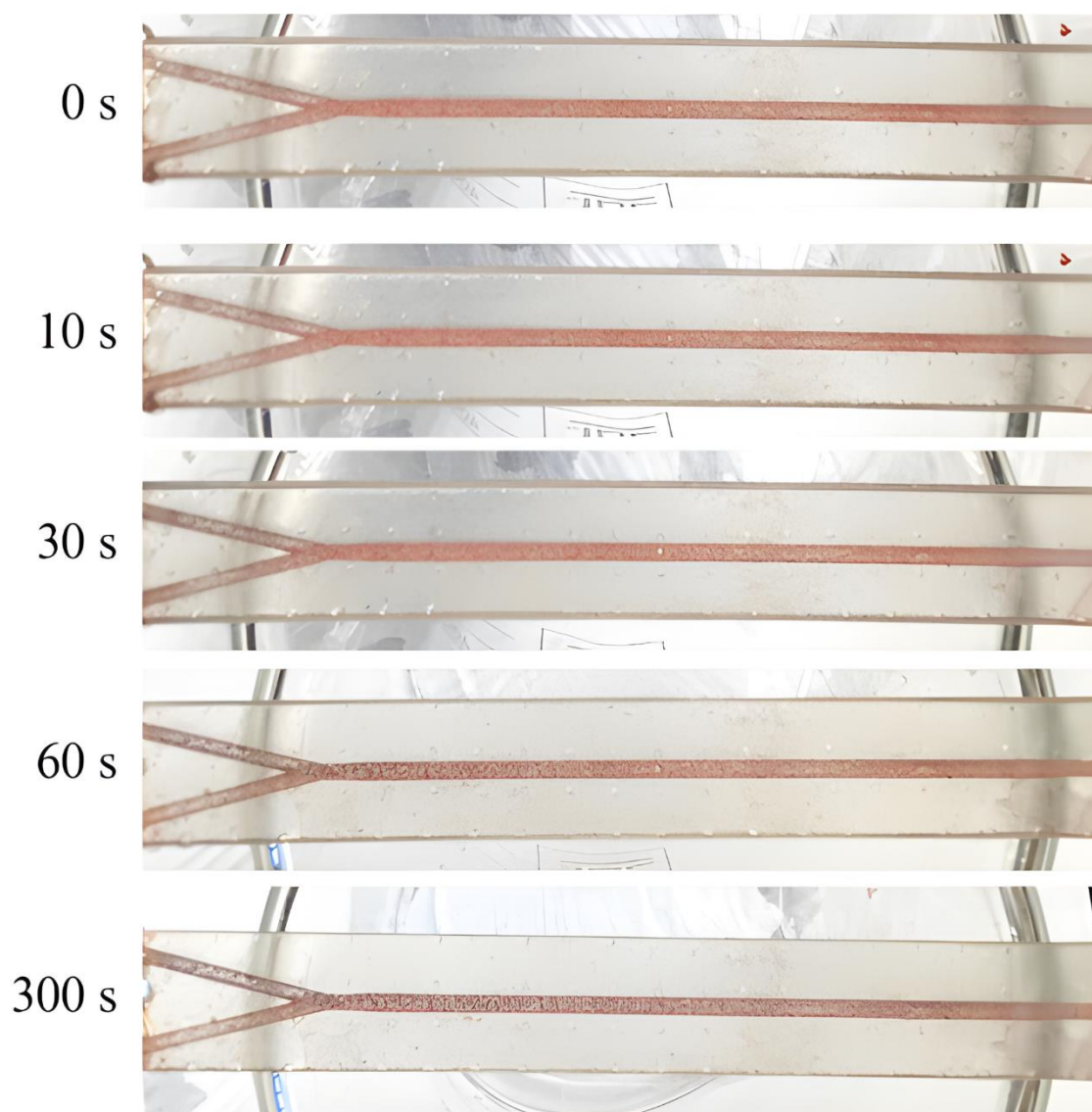
Slika 62. h-vrijednosti u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 2 od High Temp smole:  
 a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora

Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 61 može se vidjeti da je promjena boje pH-senzorskog filma teško uočljiva uslijed debljine mikroreaktora, što je posljedica same izvedbe statičkih miješalica. To je i razlog nemogućnosti praćenja efikasnosti miješanja. Iz rezultata prikazanih u tablici 17 i na slici 62 može se vidjeti da na ulazu 1, h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega raste do 30 s i zatim pada do kraja ispitivanja. Na ulazu 2, h-vrijednost pada do 10 s nakon čega raste do 60 s i opet pada do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega pada do 30 s i ostaje ista do 60 s. Od 60 s pa do

kraja ispitivanja, h-vrijednost raste. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost pada do 10 s nakon čega raste do 60 s i ponovno pada do kraja ispitivanja.

U odnosu na otopine pH 2 i 7, kod otopina pH 7 i 11, boja filma bila je značajno drugačija tijekom njihovog protjecanja i sukladno tome moglo je se pratiti miješanje spomenutih otopina.

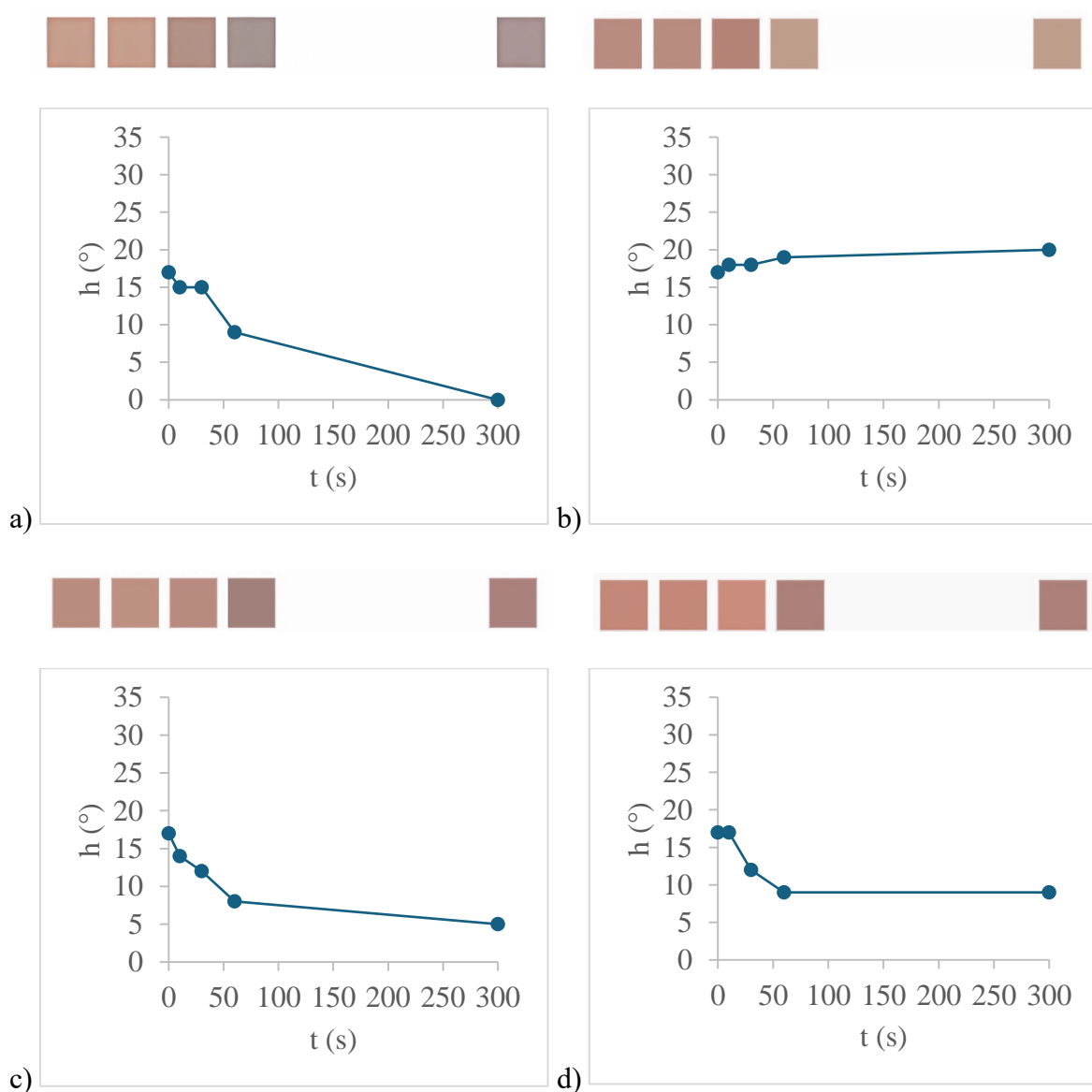
Treća kombinacija otopina je ona otopina pH-vrijednosti 2 i 11. Otopina pH 11 dovođena je na ulaz 1, a otopina pH 2 na ulaz 2 kao što je prikazano na slici 38.



*Slika 63.* Fotografije cijevnog mikroreaktora od Anycubic Basic smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 11

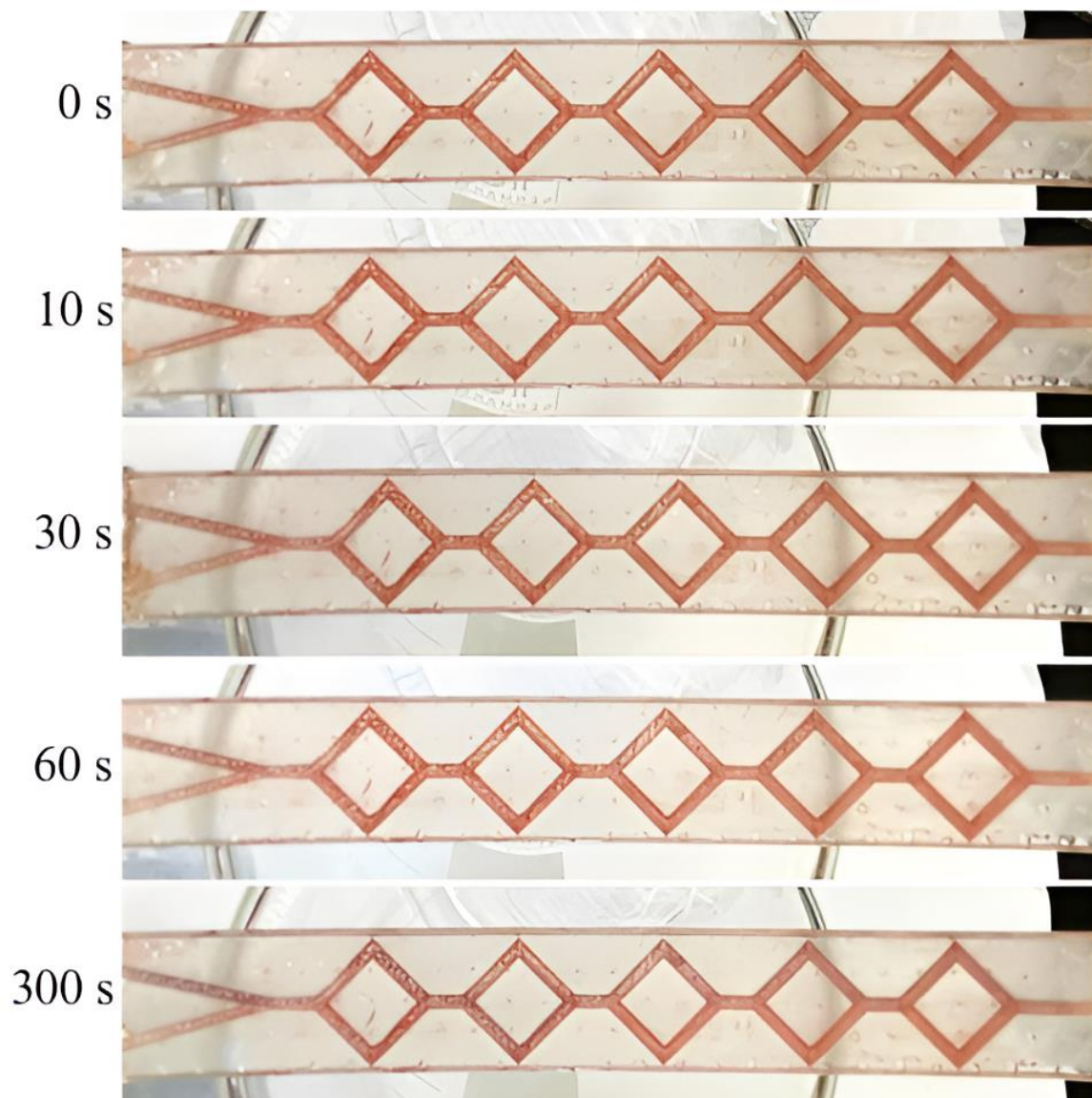
Tablica 18. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala cijevnog mikroreaktora od Anycubic Basic smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 2 i 11

	ulaz 1	ulaz 2	sredina	izlaz
t / s	h (°)	h (°)	h (°)	h (°)
0	17	17	17	17
10	15	18	14	17
30	15	18	12	12
60	9	19	8	9
300	0	20	5	9



Slika 64. h-vrijednosti u cijevnom mikroreaktoru od Anycubic Basic smole: a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora

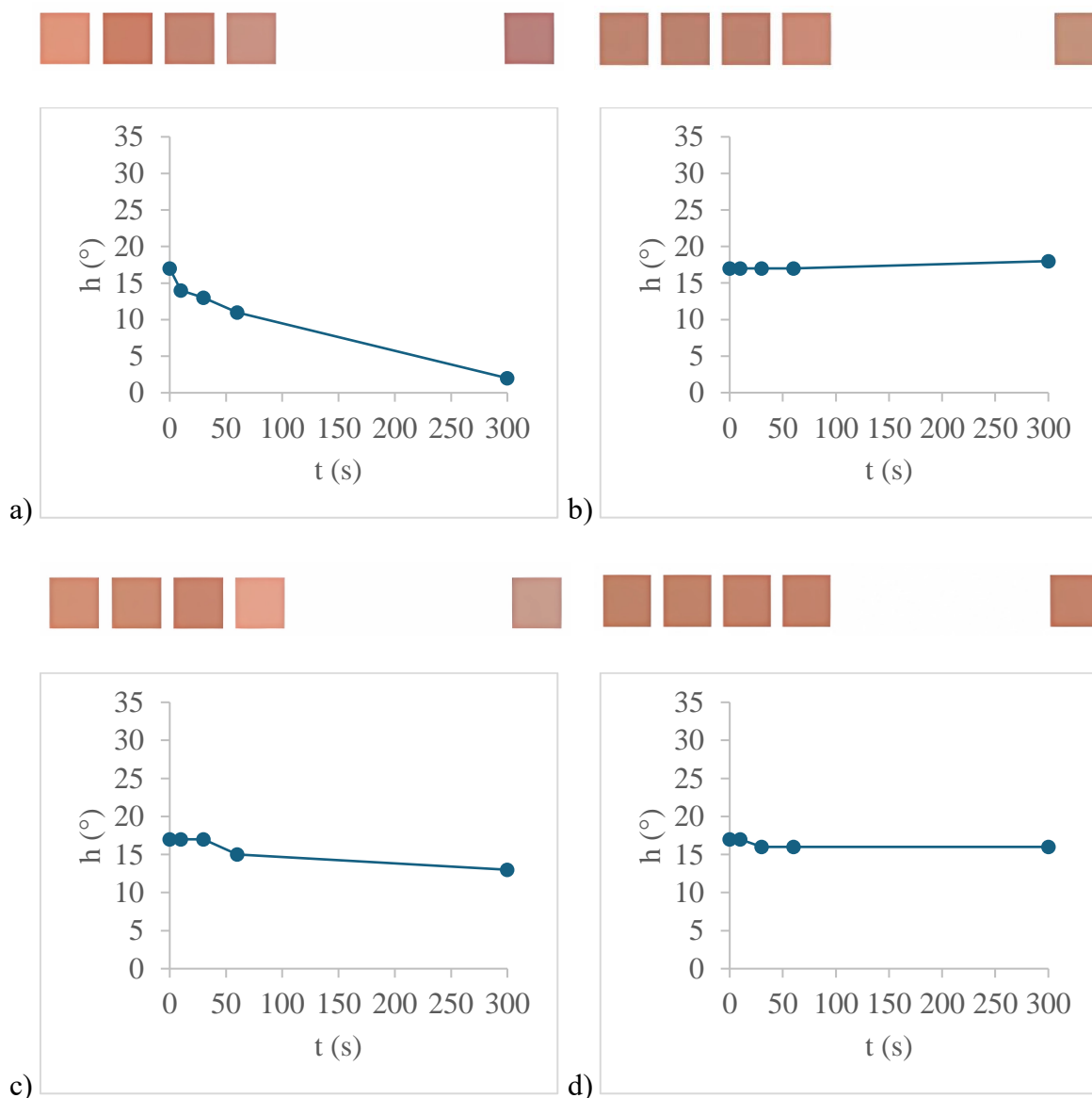
Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 63 može se vidjeti da dolazi do promjene boje pH-senzorskog filma tijekom miješanja otopina pH 2 i 11. Pregledom sredine i kraja kanala mikroreaktora i određivanjem h-vrijednosti za te dijelove, utvrđeno je da dolazi do promjene boje filma iz crvene u ljubičastu što govori o tome da ne dolazi do miješanja otopina. Usporedbom sa otopinama pH 7 i 11 promjena boje filma je izraženija. Iz rezultata prikazanih u tablici 18 i na slici 64 može se primijetiti da na ulazu 1, na koji je dovođena otopina pH-vrijednosti 11, dolazi do promjene boje iz crvenkaste u ljubičastu. h-vrijednost pada do 10 s i ostaje ista do 30 s nakon čega pada do kraja ispitivanja. Na ulazu 2, na koji je dovođena otopina pH 2, film je obojen crveno. h-vrijednost raste do 10 s nakon čega ostaje ista do 30 s. Od 30 s do kraja ispitivanja slijedi rast h-vrijednosti. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost pada u cijelom području ispitivanja. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost pada do 10 s i ostaje ista do 30 s nakon čega slijedi pad do 60 s. Postignuti iznos ima do kraja ispitivanja.



Slika 65. Fotografije mikoreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 11

Tablica 19. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala mikoreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 2 i 11

	<b>ulaz 1</b>	<b>ulaz 2</b>	<b>sredina</b>	<b>izlaz</b>
<b>t / s</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>
<b>0</b>	17	17	17	17
<b>10</b>	14	17	17	17
<b>30</b>	13	17	17	16
<b>60</b>	11	17	15	16
<b>300</b>	2	18	13	16

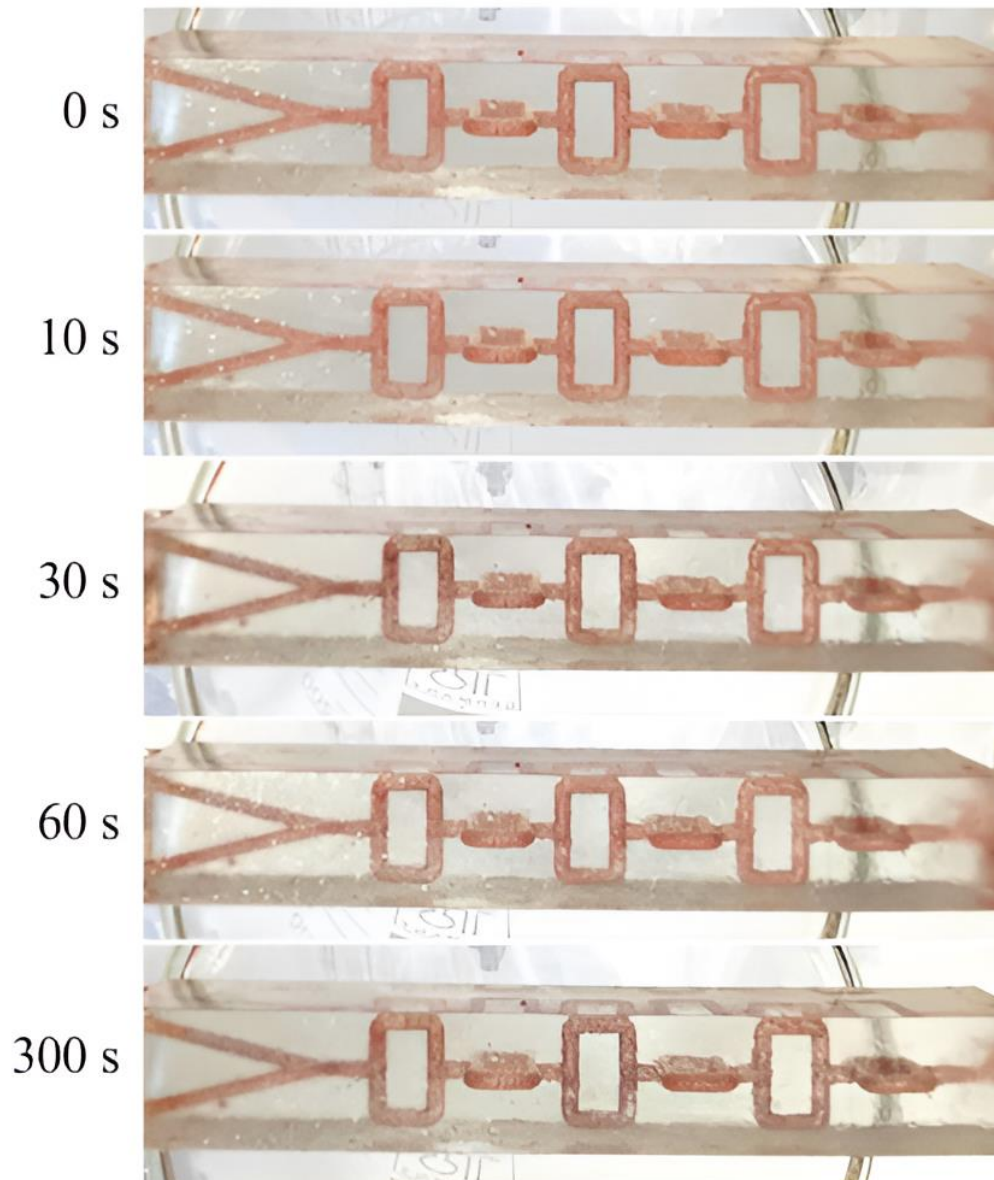


Slika 66.  $h$ -vrijednosti u mikoreaktoru sa statičkim miješalicama tip 1 od Anyubic Basic smole: a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikoreaktora

Iz fotografija mikoreaktora prikazanih na slici 65 vidljivo je da dolazi do oku vidljive promjene boje filma tijekom miješanja otopina pH 2 i 11. Određivanjem  $h$ -vrijednosti utvrđeno je da na sredini mikoreaktora dolazi do promjene boje filma iz crvene u ljubičastu i ta promjena je blaža u odnosu na isti dio kod cijevnog mikoreaktora što ukazuje na to da je došlo do poboljšanja miješanja. Do kraja mikoreaktora postiže se dobro miješanje što se vidi po ujednačenoj crvenoj boji filma koja se postiže nakon 30 s. Iz rezultata vidljivih u tablici 19 i na slici 66, može se primjetiti da se boja filma na ulazu 1, gdje je dovođena otopina pH-vrijednosti 11, mijenja iz crvene u ljubičastu.  $h$ -vrijednosti padaju u cijelom rasponu



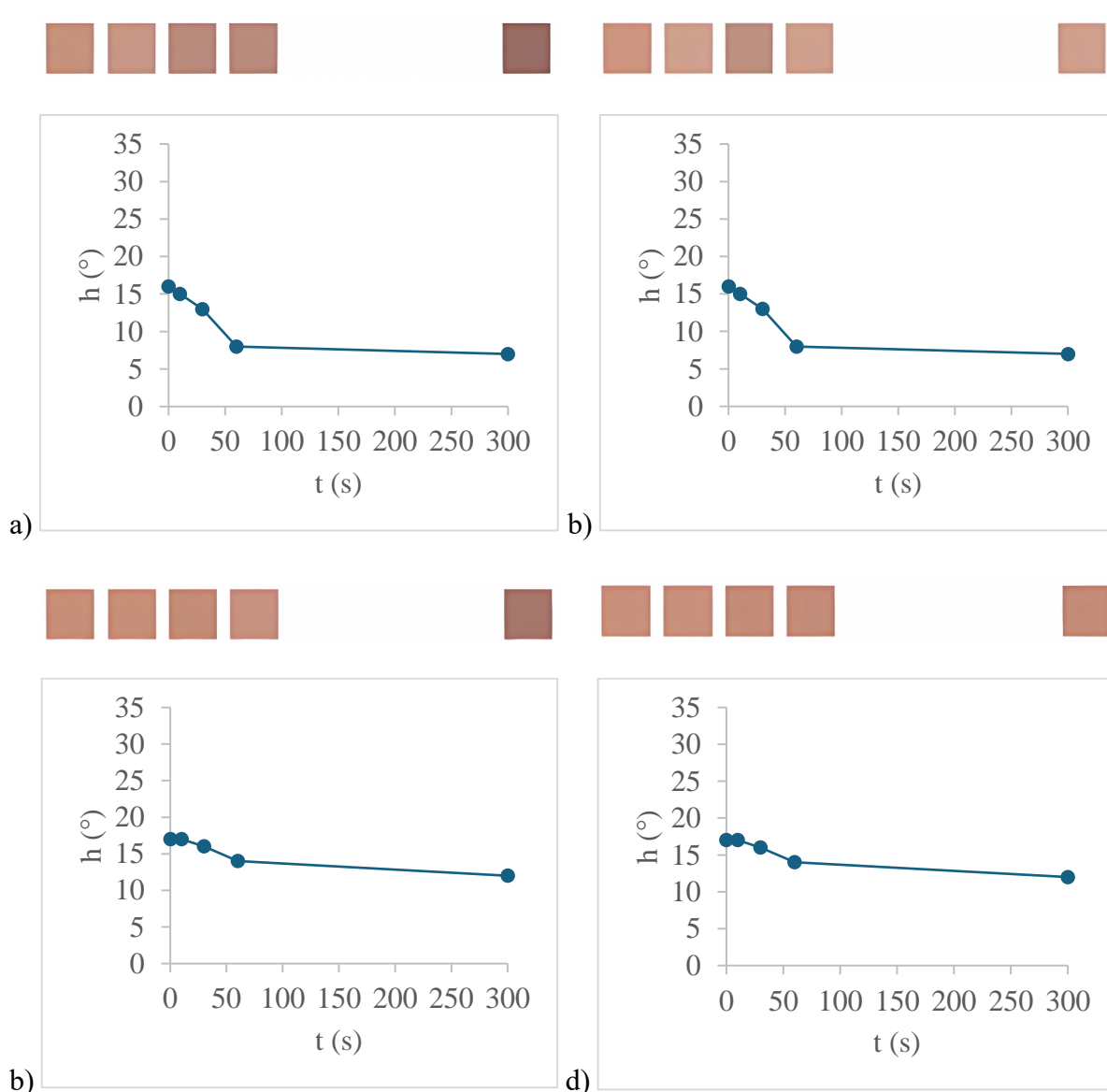
ispitivanja. Na ulazu 2, gdje je dovođena otopina pH 2, boja filma je crvena. h-vrijednost ima isti iznos do 60 s nakon čega raste do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 30 s nakon čega pada do kraja ispitivanja. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega pada do 30 s i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja.



*Slika 67.* Fotografije mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2 od Anycubic Basic smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 11

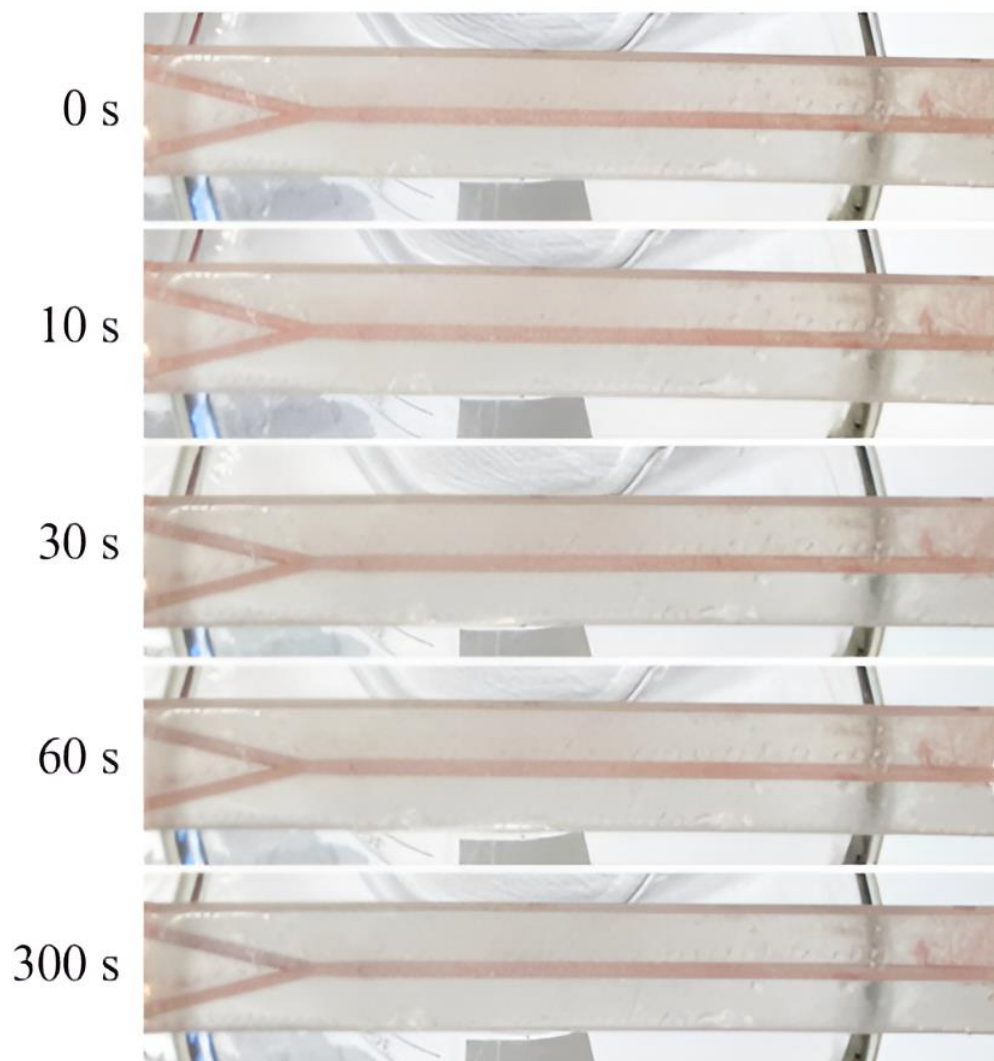
Tablica 20. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2 od Anycubic Basic smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 2 i 11

	ulaz 1	ulaz 2	sredina	izlaz
t / s	h (°)	h (°)	h (°)	h (°)
0	16	16	17	16
10	15	16	17	16
30	13	16	16	15
60	8	17	14	15
300	7	17	12	15



Slika 68. h-vrijednosti u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 2 od Anycubic Basic smole: a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora

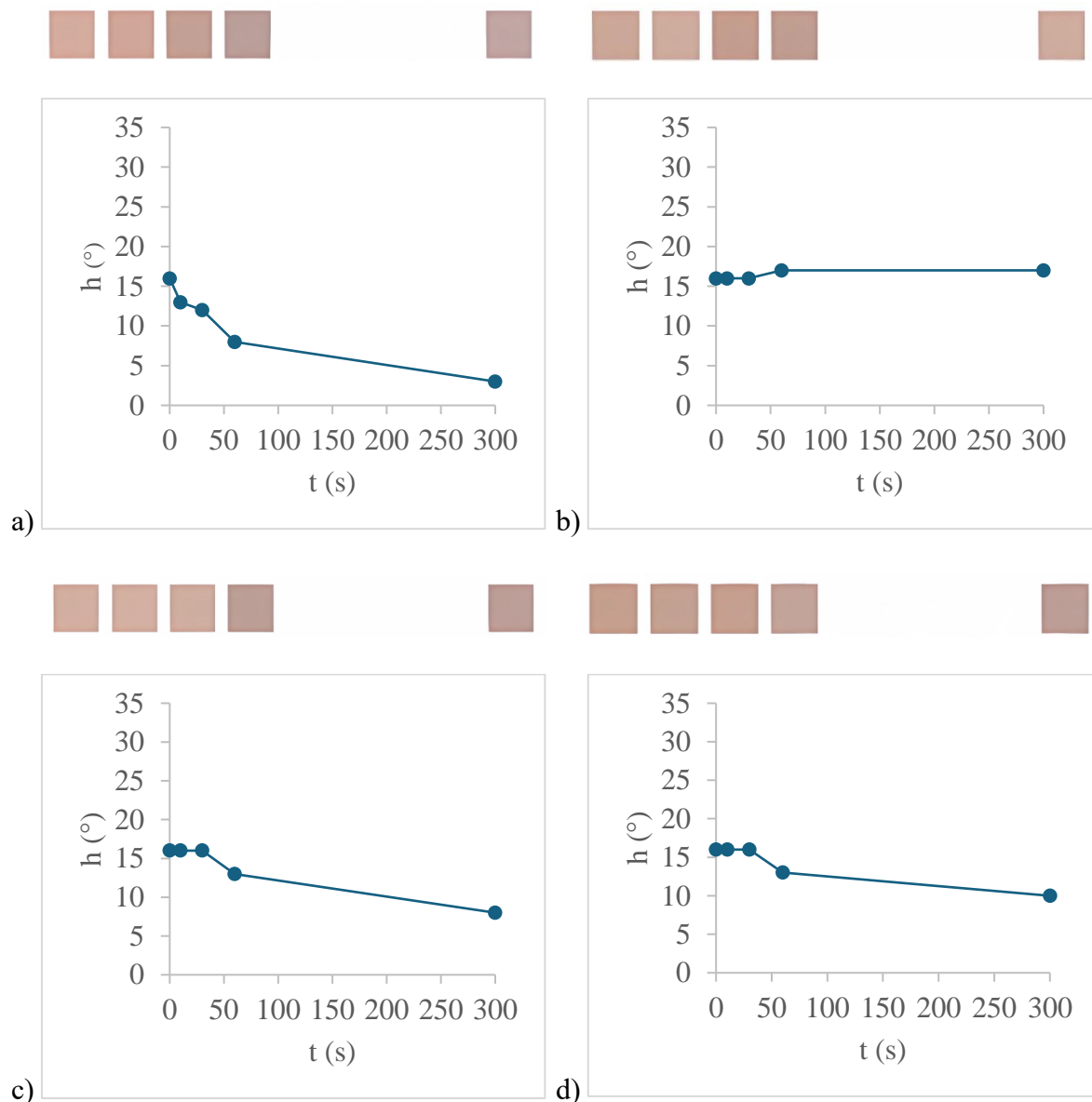
Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 67 može se vidjeti da dolazi do promjene boje filma tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 11, međutim praćenje promjene boje filma je otežano zbog same debljine mikroreaktora uslijed korištene izvedbe statičkih miješalica. Prilikom ulaska u prve statičke miješalice moguće je zamijetiti da dolazi do odvajanja dviju otopina tako da jedna preferira jedan smjer statičke miješalice, a druga drugi smjer. Na sredini mikroreaktora i dalje dolazi do promjene boje filma iz crvene u ljubičastu, međutim promjena boje filma nije jako izražena što upućuje na to da je došlo do poboljšanja miješanja otopina. Do kraja mikroreaktora boja filma se ujednači i crvena je što upućuje na to da dolazi do poboljšanja miješanja otopina u odnosu na cijevni mikroreaktor. Iz rezultata vidljivih u tablici 20 i na slici 68 može se primijetiti da na ulazu 1, gdje je dovođena otopina pH-vrijednosti 11, dolazi do promjene boje filma iz crvene u ljubičastu. h-vrijednost pada u cijelom rasponu ispitivanja. Na ulazu 2, gdje je dovođena otopina pH-vrijednosti 2, boja filma je crvena. h-vrijednost ima isti iznos do 30 s nakon čega raste do 60 s i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega pada do kraja ispitivanja. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega pada do 30 s i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja.



*Slika 69.* Fotografije cijevnog mikroreaktora od High Temp smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 11

*Tablica 21.* h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala cijevnog mikroreaktora od High Temp smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 2 i 11

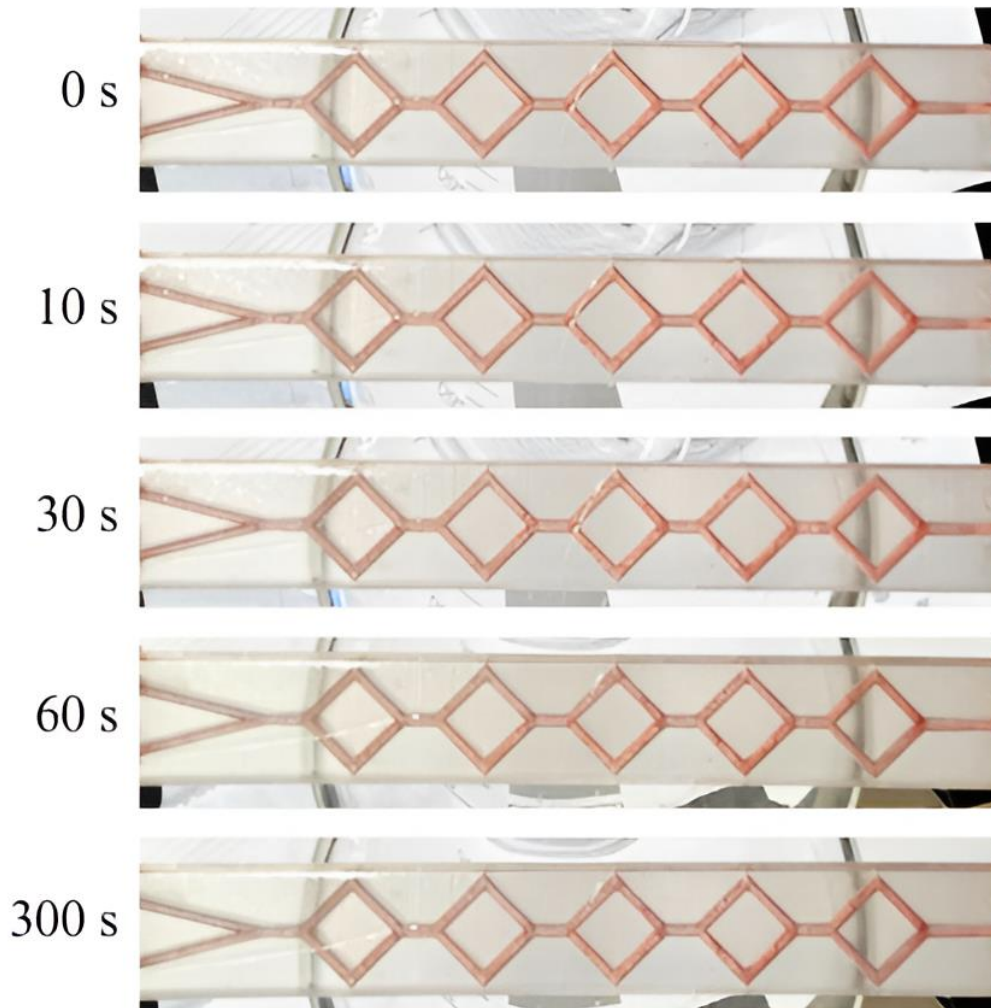
	<b>ulaz 1</b>	<b>ulaz 2</b>	<b>sredina</b>	<b>izlaz</b>
<b>t / s</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>
<b>0</b>	16	16	16	17
<b>10</b>	13	16	16	17
<b>30</b>	12	16	16	16
<b>60</b>	8	17	13	13
<b>300</b>	3	17	8	10



Slika 70. h-vrijednosti u cijevnom mikroreaktoru od High Temp smole: a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora

Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 69 može se vidjeti da dolazi do okom vidljive promjene filma uslijed miješanja otopina 2 i 11. Određivanjem h-vrijednosti primijećeno je da se boja filma mijenja iz crvene prema ljubičastoj na sredini i na izlazu iz mikroreaktora što upućuje na nemiješanje otopina. Iz rezultata prikazanih u tablici 21 i na slici 70 može se primijetiti da na ulazu 1, na koji je dovođena otopina pH-vrijednosti 11, film mijenja boju iz crvene u ljubičastu. h-vrijednost pada u cijelom rasponu ispitivanja. Na ulazu 2, na koji je dovođena otopina pH-vrijednosti 2, boja filma je crvena. h-vrijednost ima isti iznos do 30 s nakon čega raste do 60 s i ostaje ista do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora,

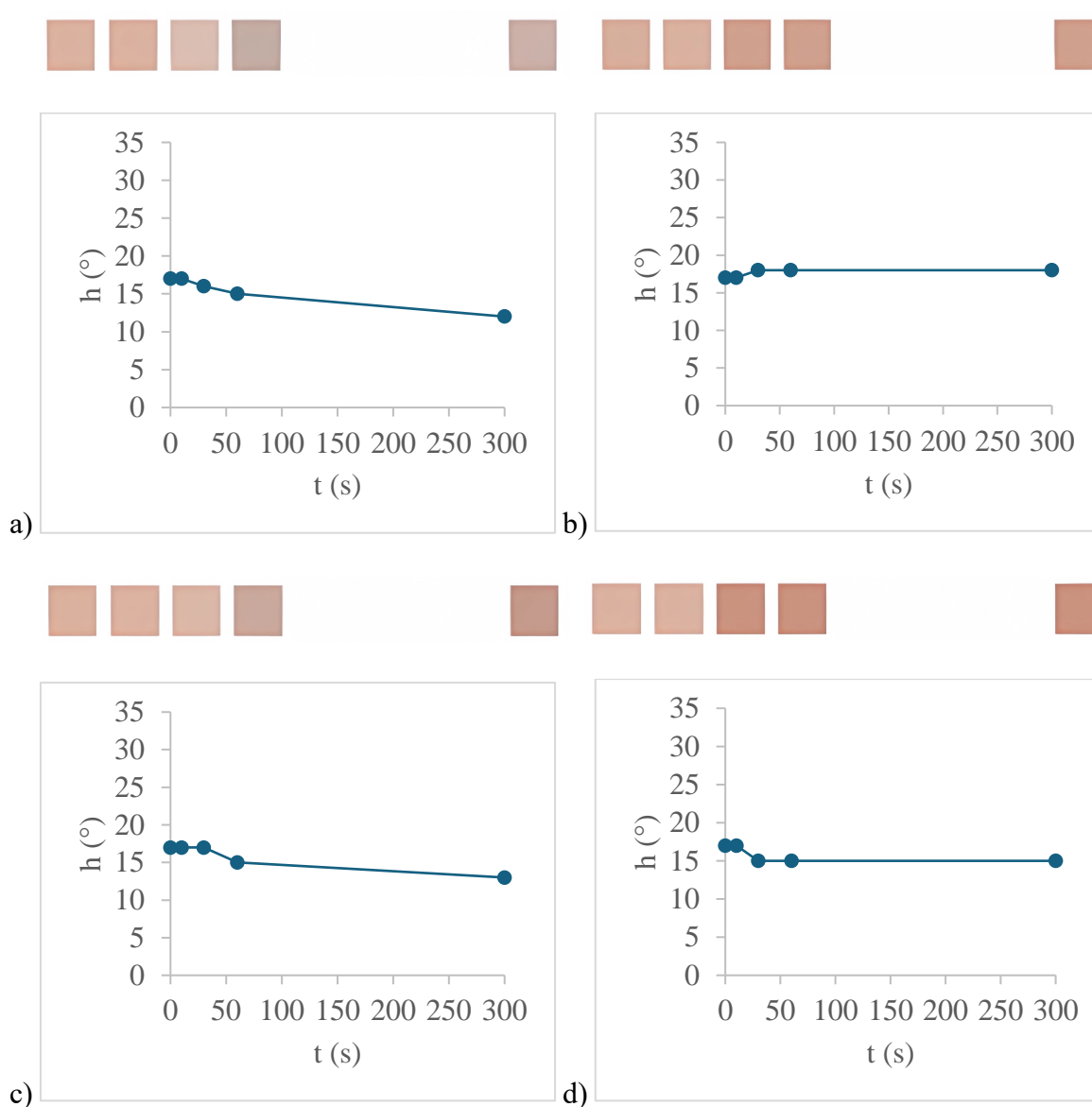
h-vrijednost ima isti iznos do 30 s nakon čega pada do kraja ispitivanja. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega pada do kraja ispitivanja.



*Slika 71.* Fotografije mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 11

Tablica 22. h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 2 i 11

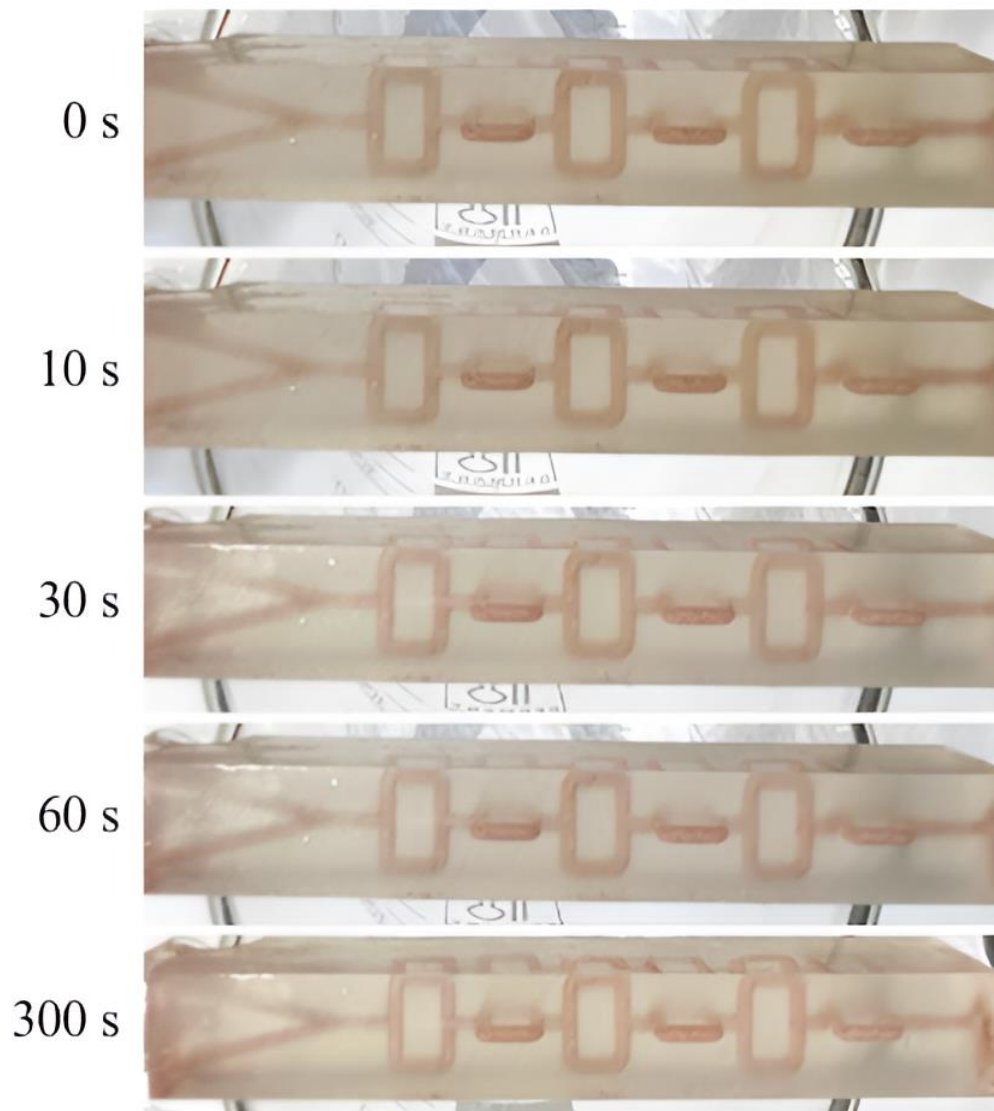
	ulaz 1	ulaz 2	sredina	izlaz
t / s	h (°)	h (°)	h (°)	h (°)
0	17	17	17	17
10	17	17	17	17
30	16	18	17	15
60	15	18	15	15
300	12	18	13	15



Slika 72. h-vrijednosti u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole:  
a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora

Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 71 može se vidjeti da dolazi do oku vidljive promjene boje pH-senzorskog filma tijekom miješanja otopina pH 2 i 11. Određivanjem h-vrijednosti utvrđeno je da na sredini mikroreaktora dolazi do promjene boje filma iz crvene prema ljubičastoj međutim ta promjena nije jako izražena što upućuje na poboljšanje miješanja u odnosu na cijevni mikroreaktor. Do kraja mikroreaktora ipak dolazi do ujednačenja boje filma što govori o dobrom miješanju te dvije otopine na izlazu iz mikroreaktora. Iz rezultata prikazanih u tablici 22 i na slici 72 može se vidjeti da na ulazu 1, na koji je dovođena otopina pH-vrijednosti 11, dolazi do promjene boje filma iz crvene prema ljubičastoj. h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega pada do kraja ispitivanja. Na ulazu 2, gdje je dovođena otopina pH-vrijednosti 2, boja filma je crvena. h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega raste do 30 s i postignutu vrijednost zadržava do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 30 s nakon čega pada do kraja ispitivanja. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega pada do 30 s i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja.

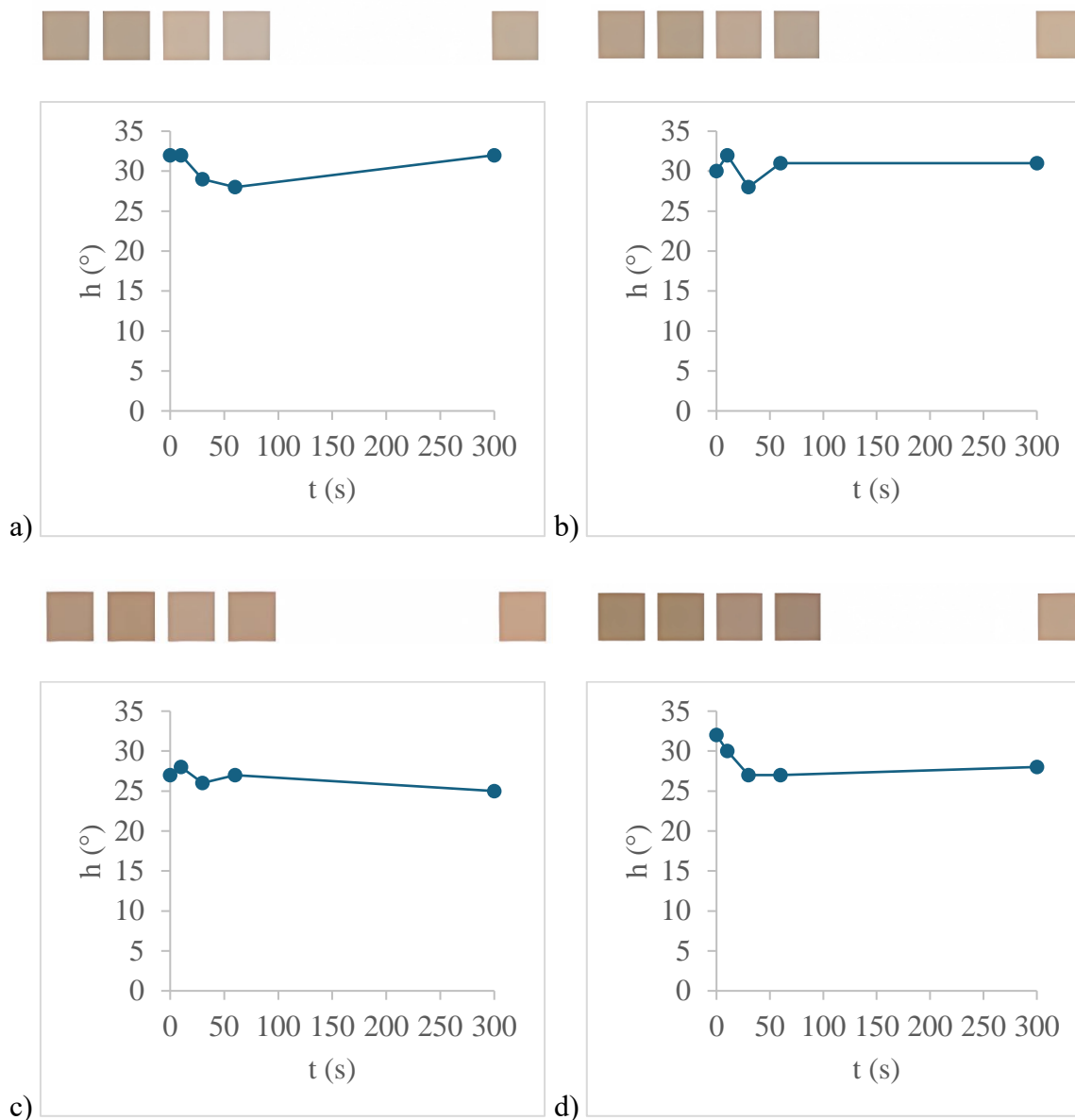




*Slika 73.* Fotografije mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2 od High Temp smole tijekom miješanja otopina pH-vrijednosti 2 i 11

*Tablica 23.* h-vrijednosti na ulazima, u sredini i na izlazu kanala mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2 od High Temp smole pri miješanju otopina pH-vrijednosti 2 i 11

	<b>ulaz 1</b>	<b>ulaz 2</b>	<b>sredina</b>	<b>izlaz</b>
<b>t / s</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>	<b>h (°)</b>
<b>0</b>	32	30	27	32
<b>10</b>	32	32	28	30
<b>30</b>	29	28	26	27
<b>60</b>	28	31	27	27
<b>300</b>	32	31	25	28

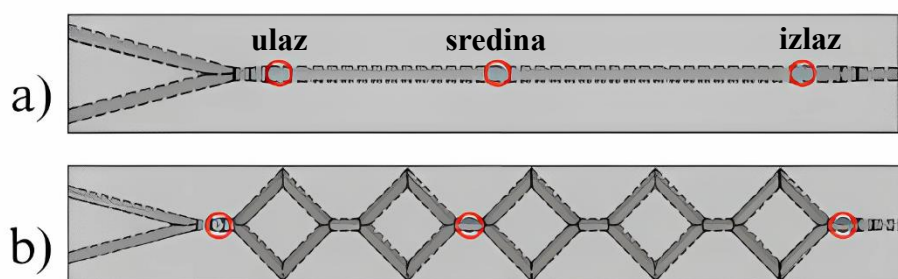


Slika 74. h-vrijednosti u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 2 od High Temp smole:  
 a) na ulazu 1, b) na ulazu 2, c) u sredini i d) na izlazu iz mikroreaktora

Iz fotografija mikroreaktora prikazanih na slici 73 može se primijetiti da ne dolazi do oku vidljive promjene boje filma. Razlog nevidljivosti promjene boje filmova je debljina mikroreaktora, što je posljedica same izvedbe statičkih miješalica. To je i razlog nemogućnosti praćenja efikasnosti miješanja u ovakvom mikroreaktoru. Iz rezultata vidljivih u tablici 23 i na slici 74 može se primijetiti da na ulazu 1, h-vrijednost ima isti iznos do 10 s nakon čega pada do 60 s. Od 60 s do kraja ispitivanja, h-vrijednost ponovno raste. Na ulazu 2, h-vrijednost raste do 10 s, pada do 30 s nakon čega raste do 60 s i postignuti iznos zadržava do kraja ispitivanja. Na sredini mikroreaktora, h-vrijednost raste do 10 s, pada do 30 s, raste do 60 s i ponovno pada

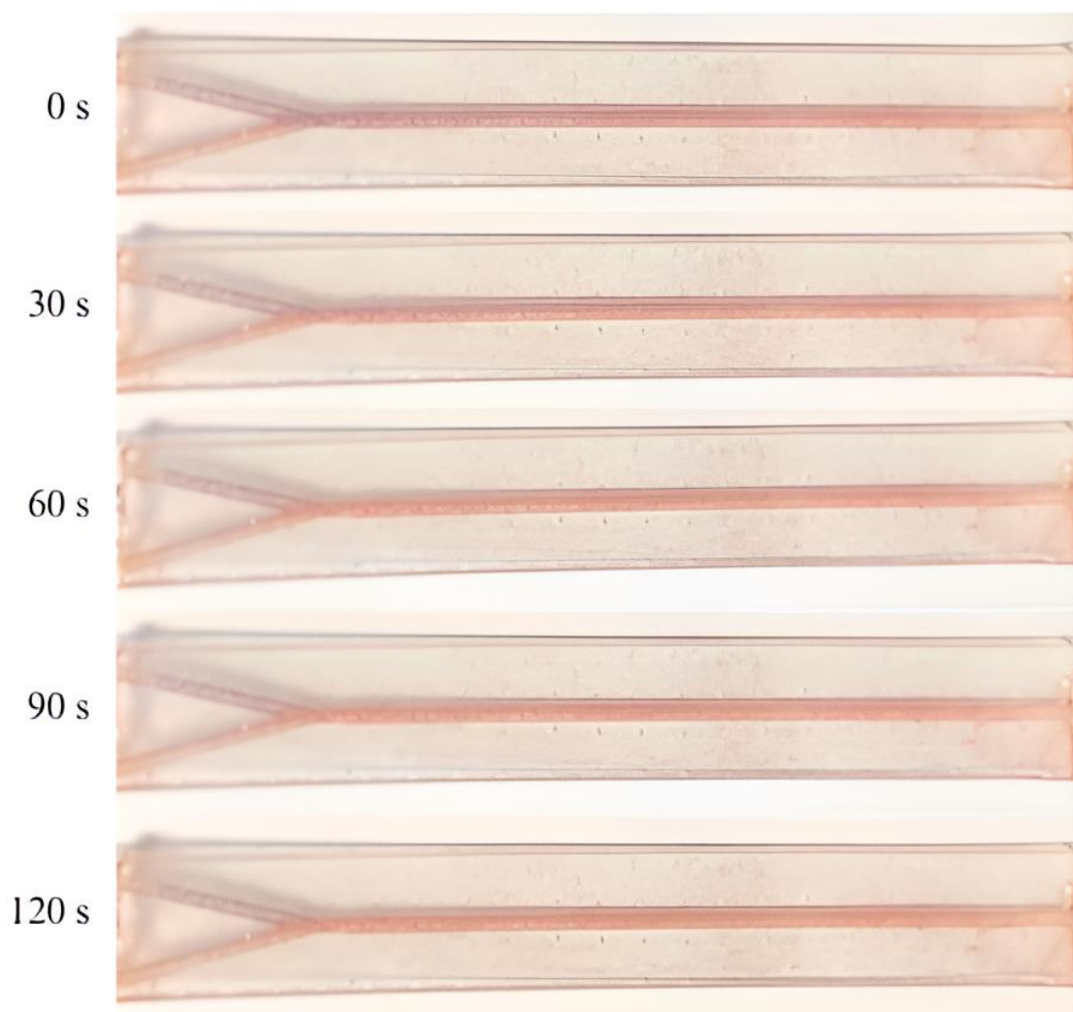
do 300 s. Na izlazu iz mikroreaktora, h-vrijednost pada do 30 s i ostaje ista do 60 s nakon čega raste do 300 s.

Prethodnim istraživanjem utvrđeno je da je promjena boje najuočljivija korištenjem otopina pH-vrijednosti 2 i 11 pa se tijekom cikličkih ispitivanja koristila upravo ta kombinacija otopina. Također, zbog otežanog praćenja promjene boje filma u mikroreaktorima sa statičkim miješalicama tip 2, ti mikroreaktori se nisu koristili u cikličkim ispitivanjima. Kako bi boja filmova bila uočljivija, kod cikličkih ispitivanja promijenjena je podloga ispod mikroreaktora. Tijekom cikličkih istraživanja, u kontakt su dovođene otopine pH 2 i pH 11 uz primjenu različitog protoka tako da se postigne da je jedna od otopina u suvišku tijekom jednog ciklusa, a druga tijekom drugog ciklusa. Primjenjeni protoci bili su od 50  $\mu\text{l}/\text{min}$  i 500  $\mu\text{l}/\text{min}$ , a provedeno je 20 ciklusa u trajanju od 2 minute. Trajanje ciklusa određeno je s obzirom na to da se promjena boje filma u prvom dijelu istraživanja mogla već dobro vidjeti nakon 60 s. Na ulaz 1 dovođena je kiselina, a na ulaz 2 baza. Svi ciklusi su snimljeni. Promjena boje praćena je na ulazu, na sredini mikroreaktora i na izlazu iz mikroreaktora (mjesto označeno točkama) analizom slika zaslona u aplikaciji Color Picker AR (slika 76). Slike zaslona snimljene su svakih 30 s.

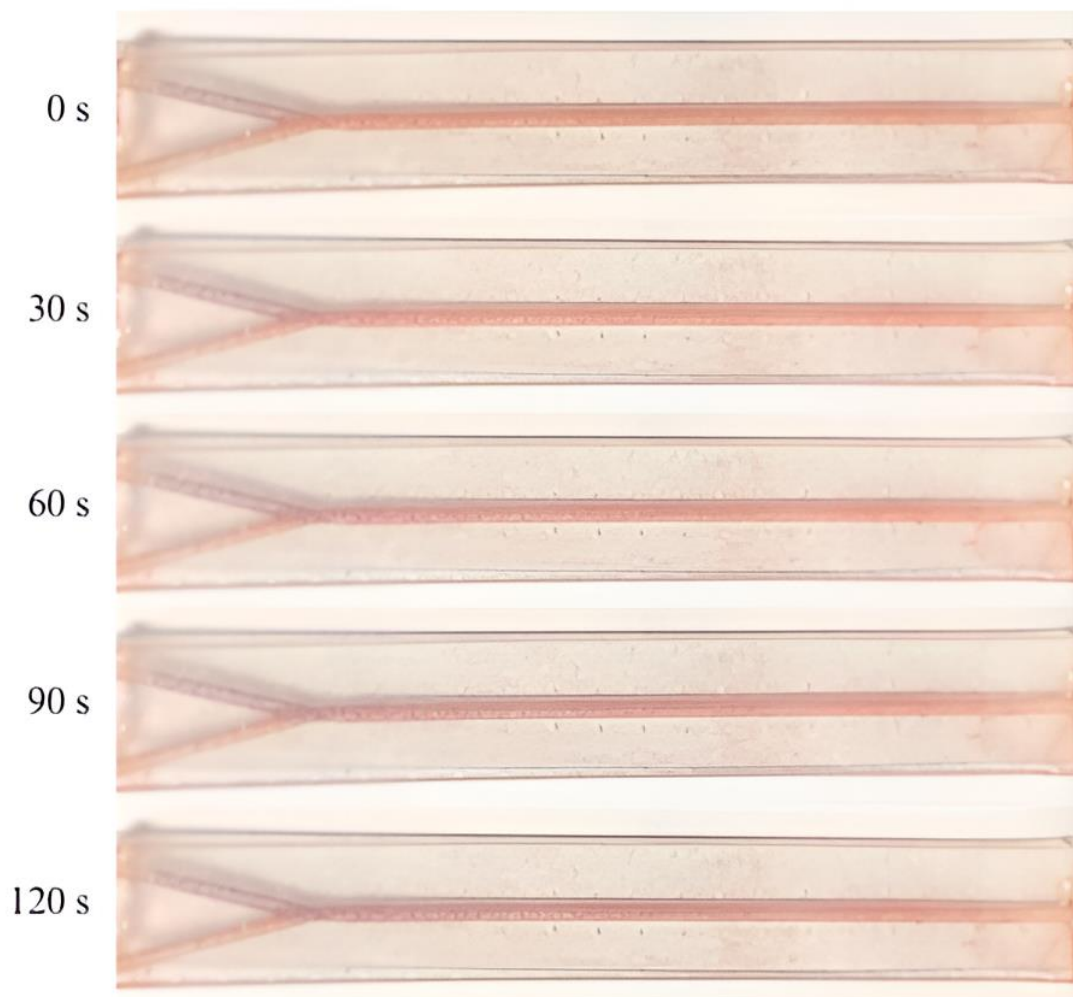


Slika 75. Prikaz položaja na kojima je ispitivana efikasnost miješanja tijekom cikličkih ispitivanja kod a) cijevnog mikroreaktora i b) mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1

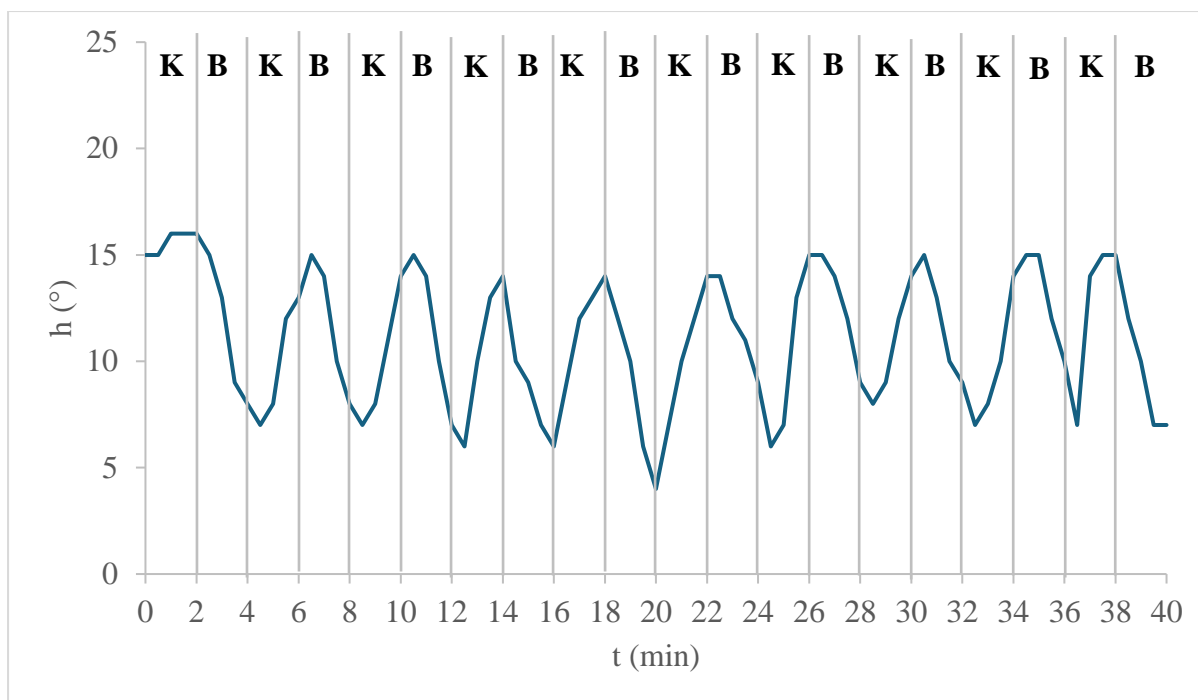
Efikasnost miješanja u ovom dijelu istraživanja prvo se pratila kod cijevnog mikroreaktora od Anycubic Basic smole. Na fotografijama 76 i 77 prikazani su jedan ciklus u kojem je kiselina dovođena pri većem protoku odnosno 500  $\mu\text{l}/\text{min}$  i jedan ciklus u kojem je baza dovođena pri istom tom protoku.



*Slika 76.* Fotografije cijevnog mikroreaktora od Anycubic Basic smole tijekom jednog od ciklusa pri kojem je kiselina dovođena pri protoku od  $500 \mu\text{l}/\text{min}$

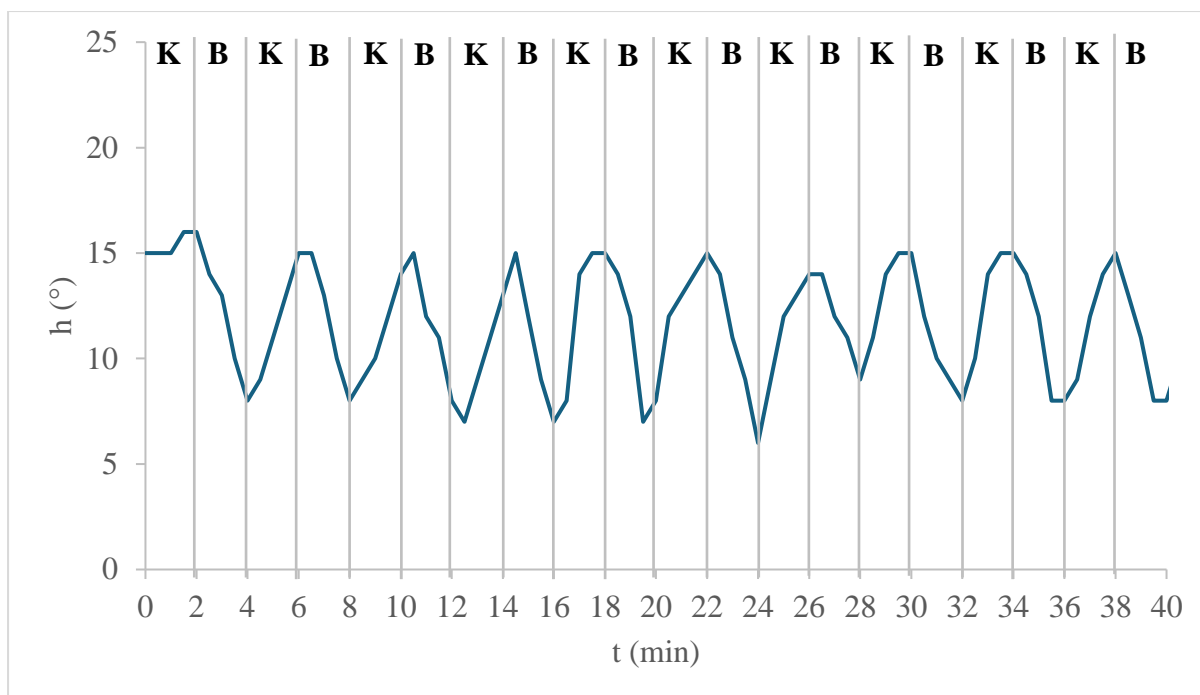


*Slika 77.* Fotografije cijevnog mikroreaktora od Anycubic Basic smole tijekom jednog od ciklusa pri kojem je baza dovođena pri protoku od 500  $\mu\text{l}/\text{min}$



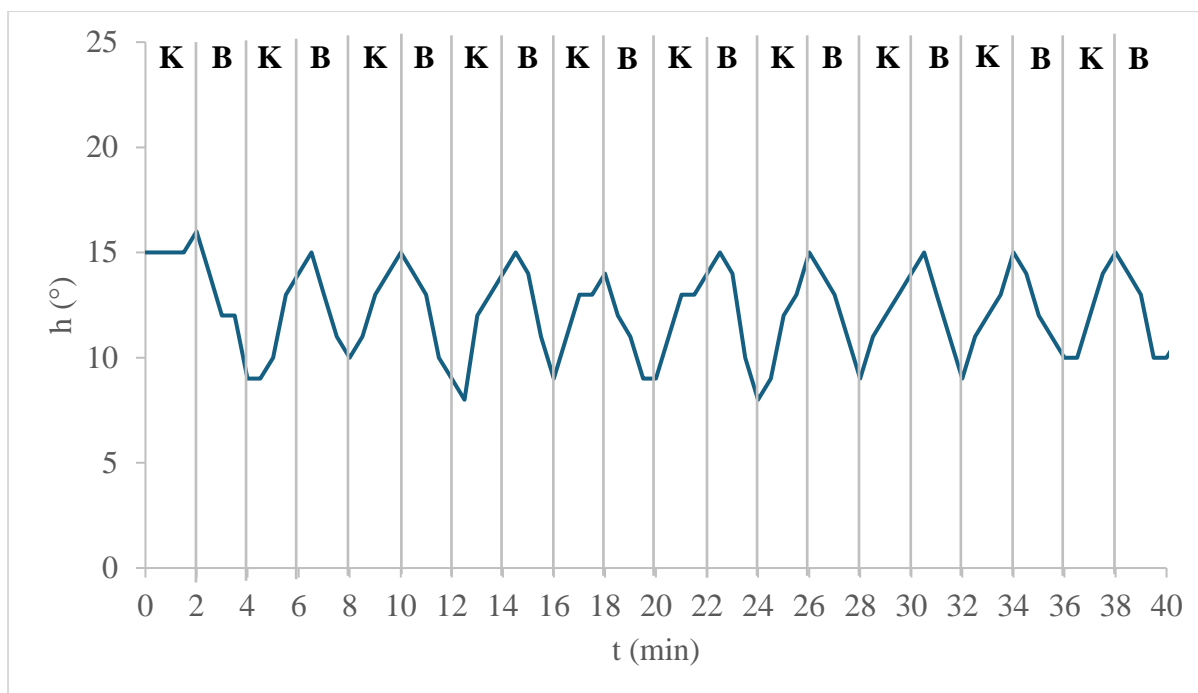
Slika 78. Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o vremenu za ulaz cijevnog mikoreaktora od Anycubic Basic smole u ciklusima izmjene protoka kiseline i baze

Iz rezultata prikazanih na slici 78 može se primijetiti da tijekom cikličkog ispitivanja efikasnosti miješanja krivulja poprima sinusoidalni oblik. Kada je kiselina u suvišku, h poprima veće vrijednosti (K) dok manje vrijednosti poprima kada je baza u suvišku (B). Dakle, kada je kiselina u suvišku film je crvene boje dok ljubičasto obojenje poprima kada je baza u suvišku. Navedena promjena boje može se primijetiti i na fotografijama 76 i 77. Otopina u suvišku je ona koja određuje boju filma u kanalu mikoreaktora. Kada je u suvišku baza, boja filma je pretežito ljubičasta dok je crvena kad je u suvišku kiselina. Dakle, ne dolazi do miješanja otopina.



Slika 79. Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o vremenu za sredinu cijevnog mikroreaktora od Anycubic Basic smole u ciklusima izmjene protoka kiseline i baze

Iz rezultata prikazanih na slici 79 može se primijetiti da se sinusoidalan oblik krivulje dobije i analizom promjene boje filma na sredini mikroreaktora. Ne dolazi do miješanja otopina što se vidi po tome da je film obojen onom bojom koja odgovara otopini u suvišku. Vrijedi da je film crvene boje kada je kiselina u suvišku i da tada rastu h-vrijednosti te da je film ljubičaste boje kada je baza u suvišku i tada h-vrijednost pada.

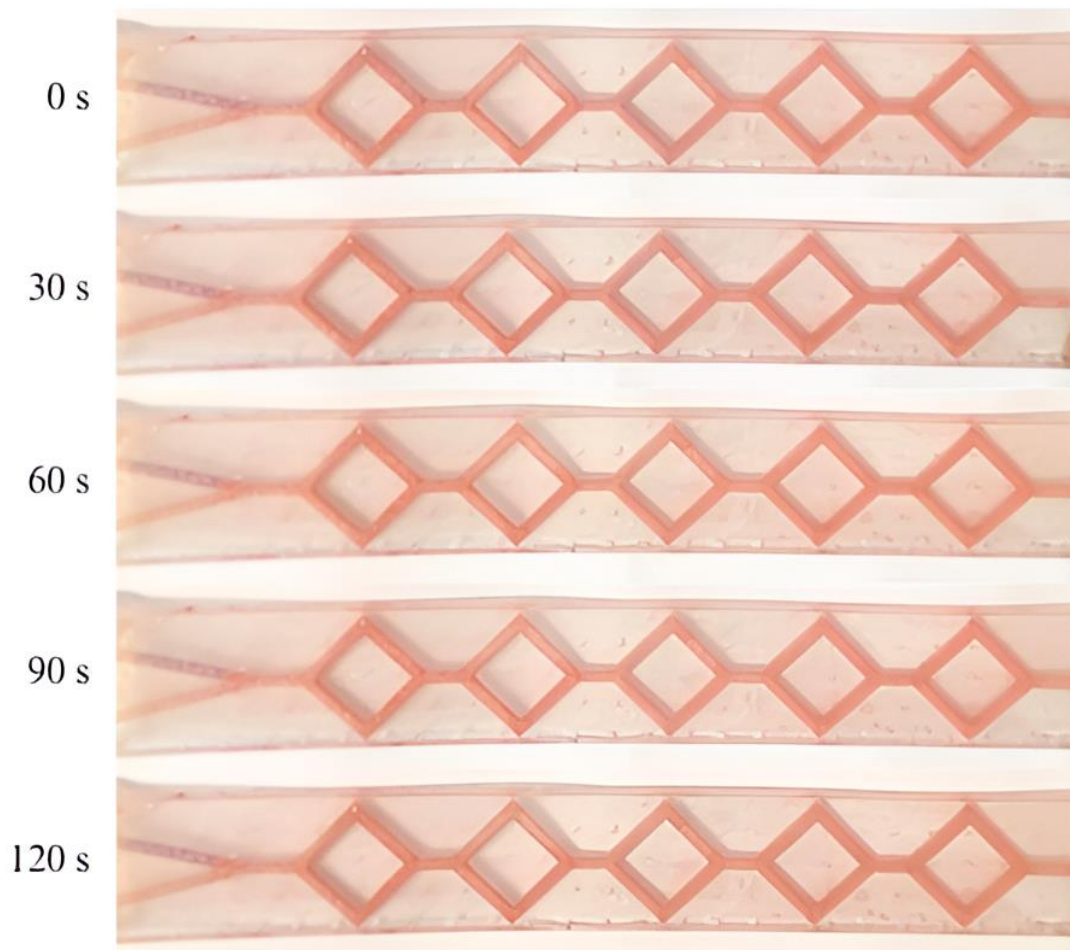


*Slika 80.* Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o vremenu za izlaz cijevnog mikroreaktora od Anycubic Basic smole u ciklusima izmjene protoka kiseline i baze

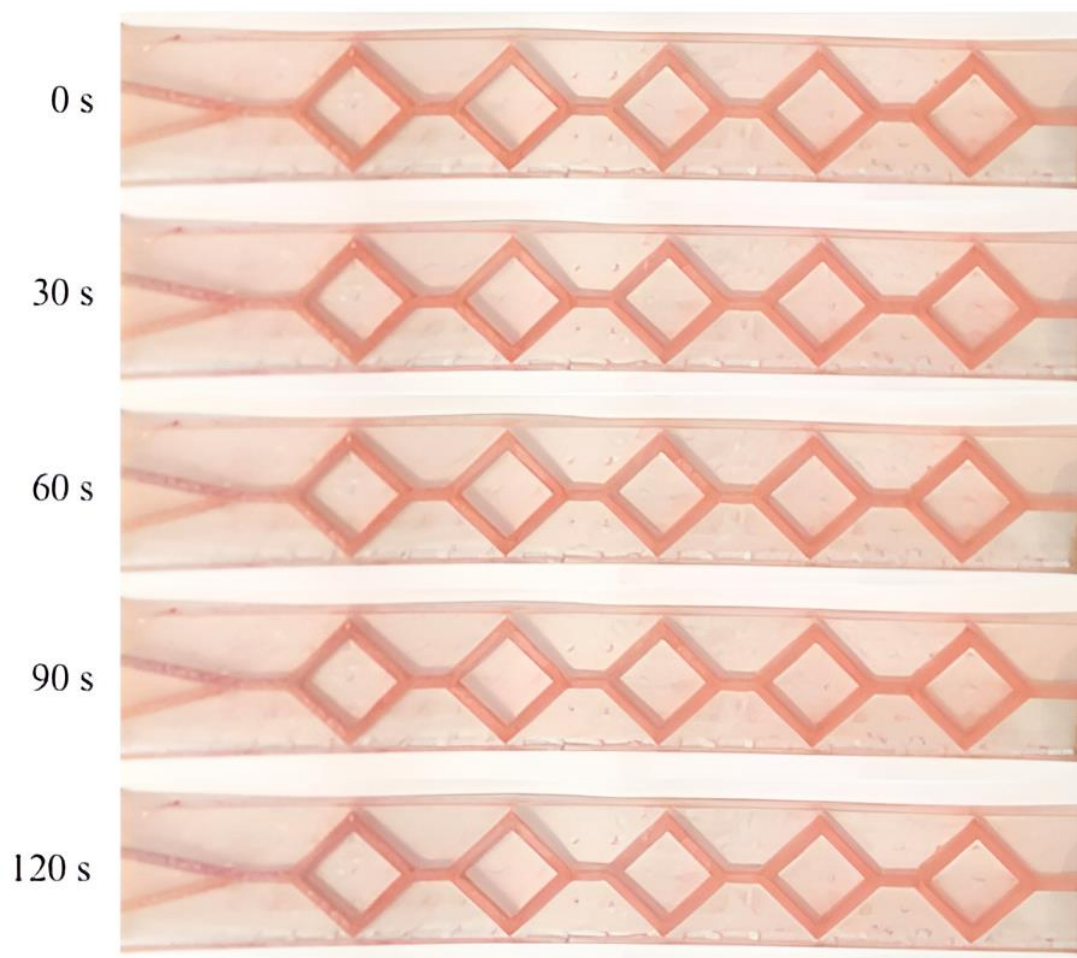
Iz rezultata prikazanih na slici 80 može se primijetiti da krivulja poprima sinusoidalni oblik i analizom promjene boje na izlazu iz mikroreaktora. Ne dolazi do miješanja otopina. Boja filma odgovara otopini u suvišku. Vrijedi da je boja filma crvena kada je kiselina u suvišku prilikom čega h-vrijednost raste i ljubičaste boje kada je baza u suvišku prilikom čega h-vrijednost pada.



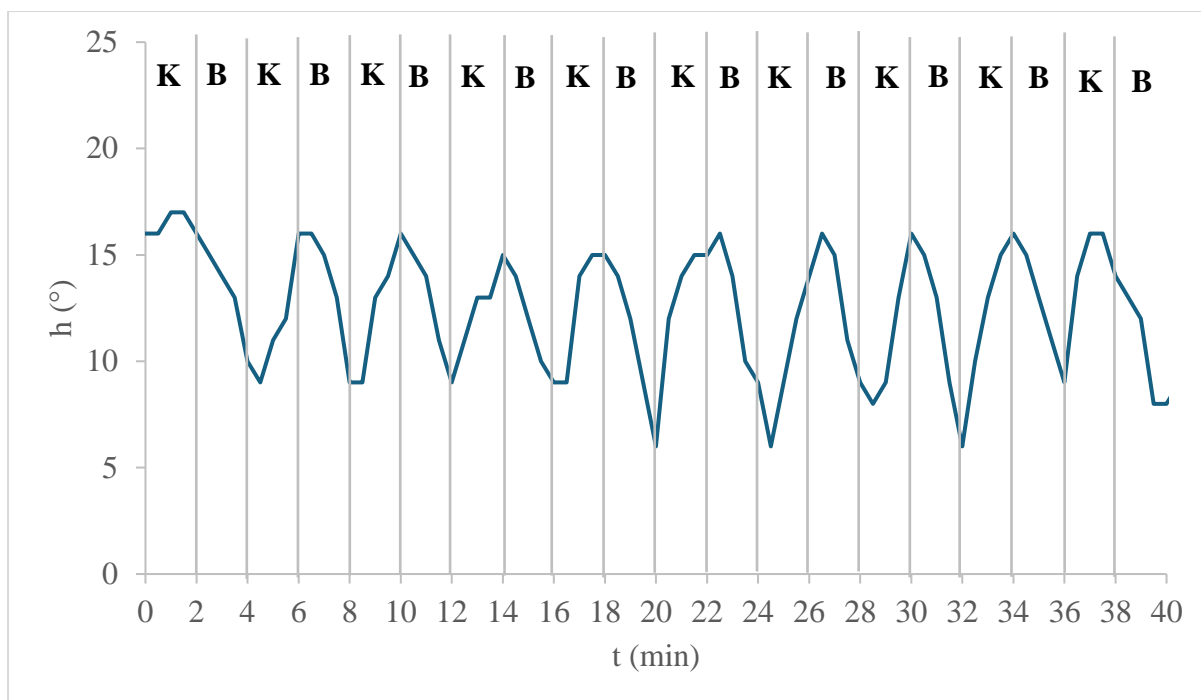
Zatim je ispitana efikasnost miješanja u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole. Na fotografijama 81 i 82 prikazani su jedan ciklus ispitivanja u kojem je kiselina u suvišku i jedan ciklus ispitivanja u kojem je baza u suvišku.



*Slika 81.* Fotografije mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole tijekom jednog od ciklusa pri kojem je kiselina dovođena pri protoku od 500  $\mu\text{l}/\text{min}$

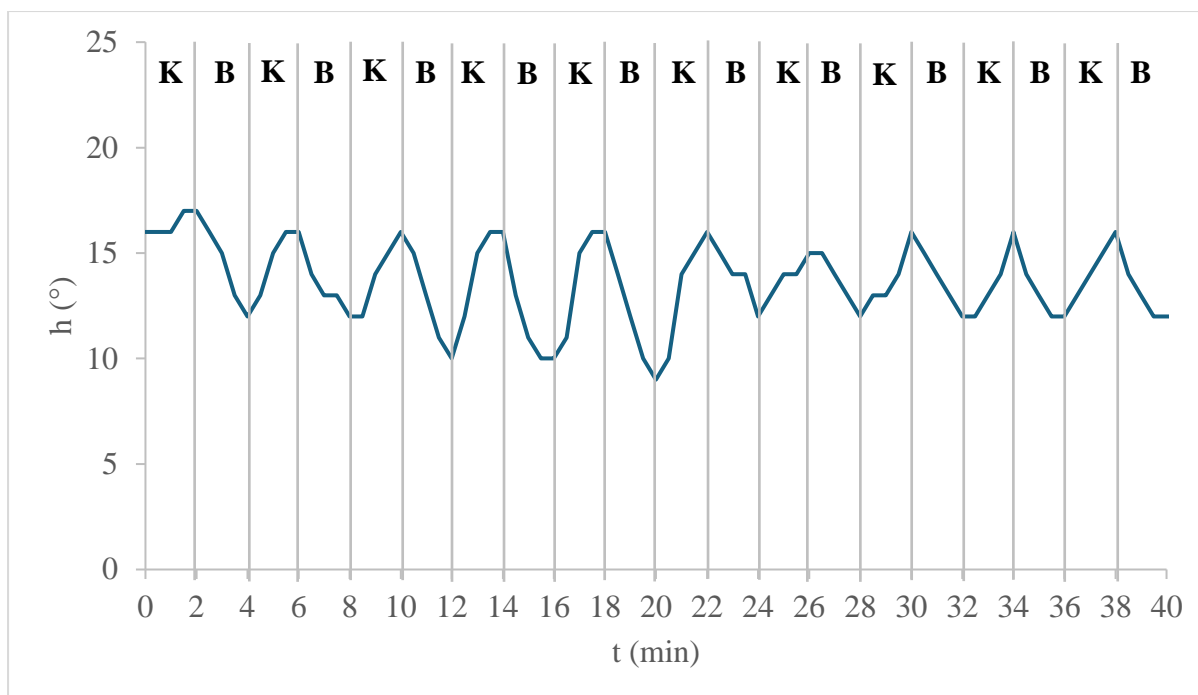


*Slika 82.* Fotografije mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole tijekom jednog od ciklusa pri kojem je baza dovođena pri protoku od  $500 \mu\text{l}/\text{min}$



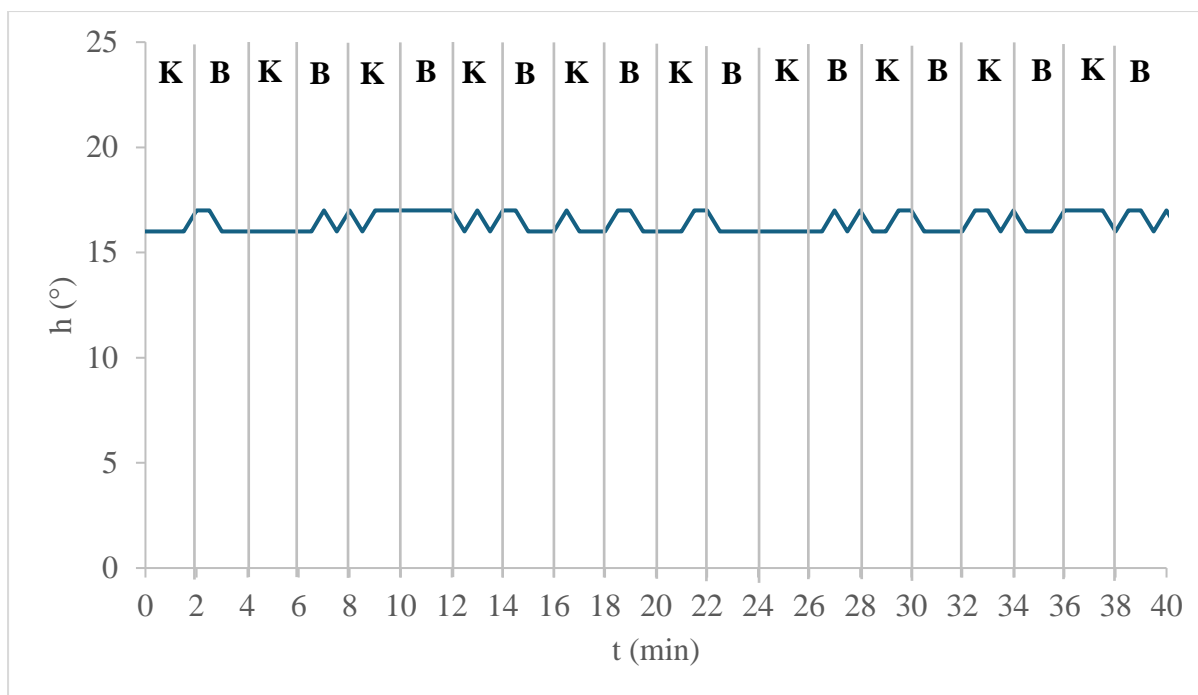
Slika 83. Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o vremenu za ulaz mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole u ciklusima izmjene protoka kiseline i baze

Iz rezultata prikazanih na slici 83 može se primijetiti da krivulja poprima sinusoidalni oblik tijekom ispitivanja. Na ulazu film poprima više crvenu boju kada je u suvišku kiselina prilikom čega raste h-vrijednost. Više ljubičastu boju film poprima kada je u suvišku baza prilikom čega h-vrijednosti padaju. Dakle, ne dolazi do miješanja otopina. Navedena promjena boje može se uočiti i na slikama 81 i 82.



*Slika 84.* Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o vremenu za sredinu mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole u ciklusima izmjene protoka kiseline i baze

Iz rezultata prikazanih na slici 84 može se primijetiti da krivulja poprima sinusoidalni oblik tijekom istraživanja. Dakle i na sredini mikroreaktora dolazi do promjene boje filma iz crvene u ljubičastu i obrnuto ovisno tome koja je otopina u suvišku što znači da nakon dva seta statičkih miješalica otopine nisu u potpunosti pomiješane. Međutim, miješanje je poboljšano. To se može zaključiti iz usporedbe rezultata za ulaz i sredinu mikroreaktora prilikom čega se može primijetiti da je raspon h-vrijednosti za sredinu manji od onog za ulaz što nam govori i o manjoj promjeni boje i time poboljšanom miješanju.



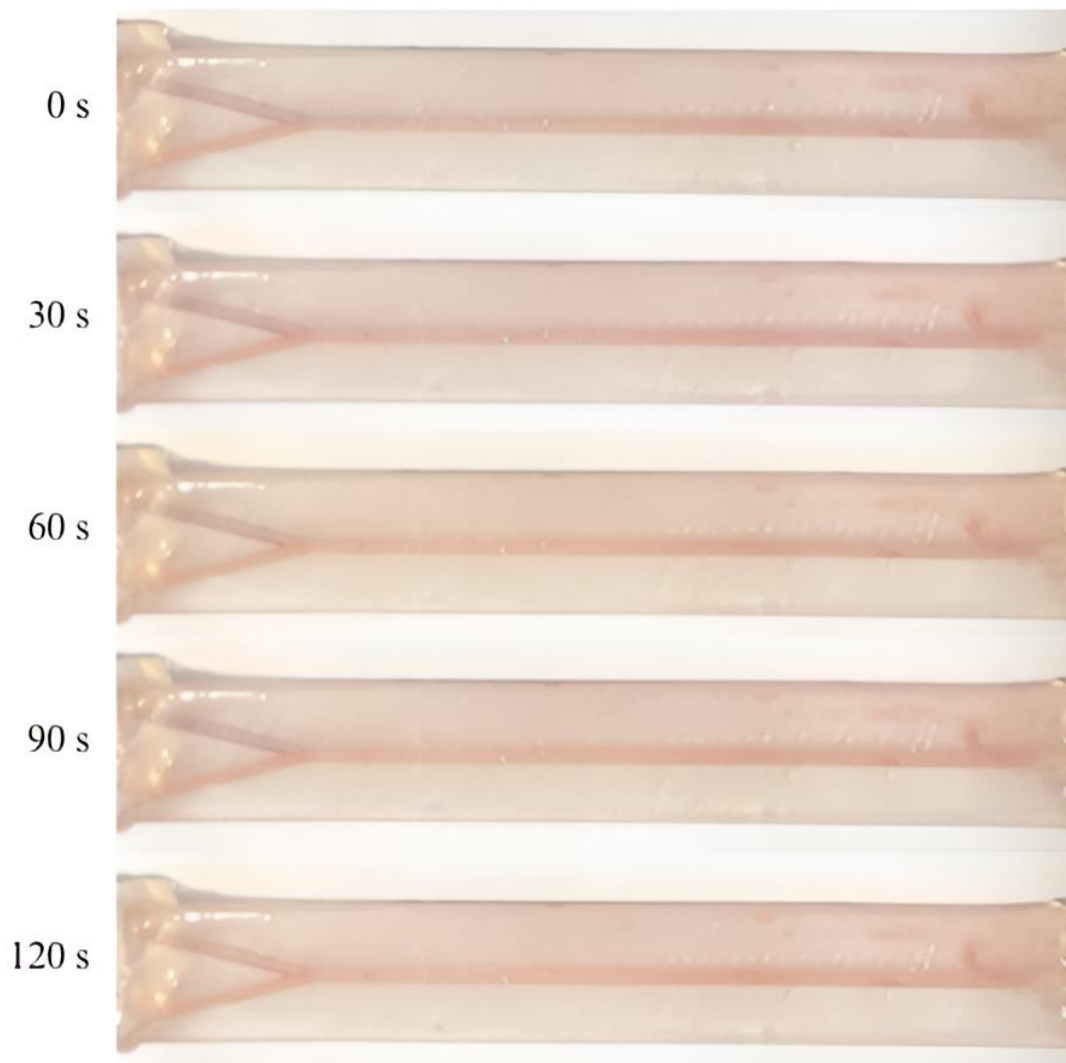
*Slika 85.* Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o vremenu za izlaz mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od Anycubic Basic smole u ciklusima izmjene protoka kiseline i baze

Iz rezultata prikazanih na slici 85 može se primijetiti da ne dolazi do velike promjene h-vrijednosti filma na izlazu iz mikroreaktora. U pitanju su vrijednosti od 16° i 17°. To nam govori i o neznčajnoj promjeni boje na izlazu iz mikroreaktora. Boja filma se ustabilila i crvena je tijekom cijelog ispitivanja što nam govori da dolazi do poboljšanja miješanja otopina u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 1. Prolaskom kroz statičke miješalice dolazi do narušavanja početnog toka otopina čime se postiže njihovo miješanje.

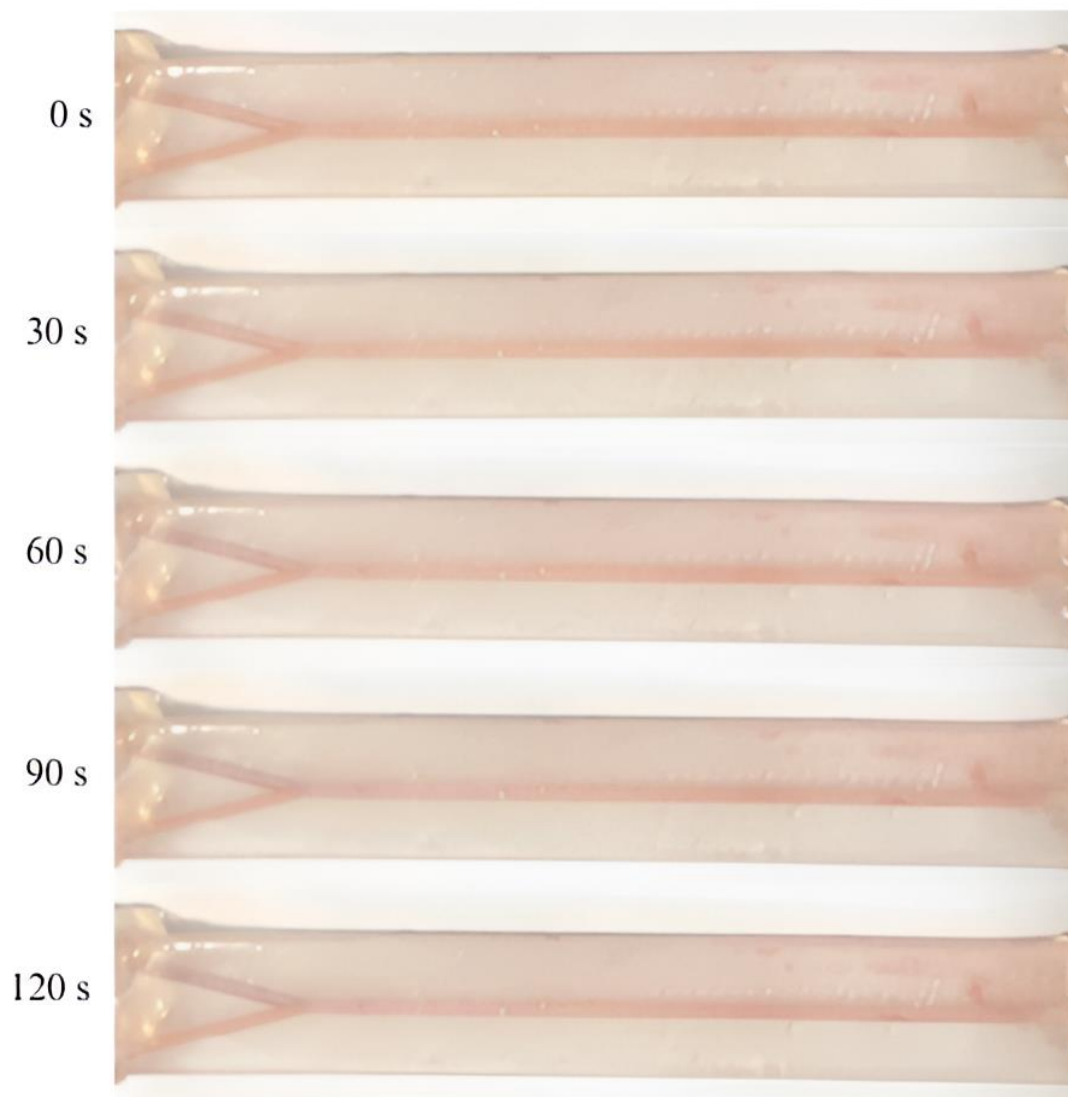
Ispitivanjem pH-senzorskog filma u mikroreaktorima od Anycubic Basic smole tijekom 20 ciklusa može se zaključiti da dolazi do poboljšanja miješanja korištenjem mikroreaktora sa statičkim miješalicama. Malo poboljšanje vidljivo je već na sredini mikroreaktora prolaskom kroz polovicu statičkih miješalica dok je izraženo poboljšanje efikasnosti miješanja vidljivo prolaskom kroz sve statičke miješalice odnosno na izlazu iz mikroreaktora. Volumen cijevnog mikroreaktora iznosi 763  $\mu\text{l}$ , a mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1, 713  $\mu\text{l}$  što znači da je potrebno dulje od 1 min da otopine ispune čitav volumen mikroreaktora. Iz tog razloga je moguće da je poboljšanje miješanja, odnosno neutralizacija otopina na kraju mikroreaktora, posljedica i difuzije. Film je bio stabilan tijekom cijelog ispitivanja i pokazivao promjenu boje

tijekom cijelog ispitivanja. To upućuje na mogućnost korištenja filma tijekom dužeg perioda ispitivanja odnosno prilikom praćenja promjene pH kod kontinuiranih procesa.

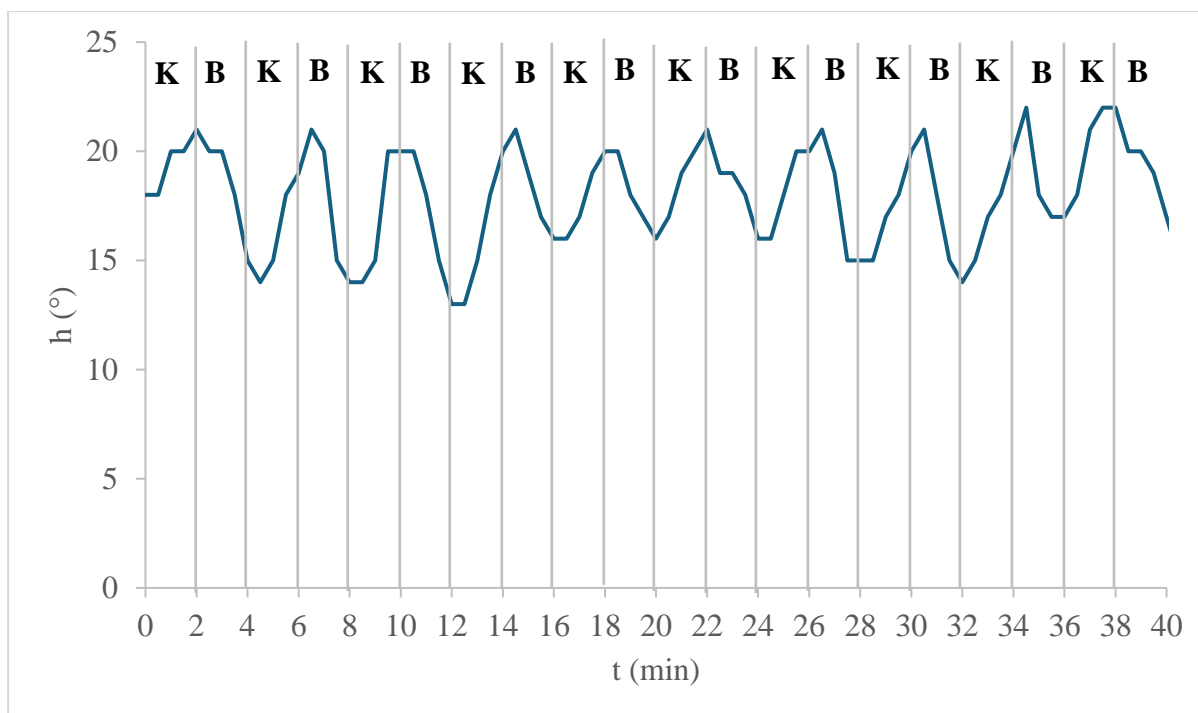
Efikasnost miješanja se nakon toga pratila kod cijevnog mikroreaktora od High Temp smole. Na fotografijama 87 i 88 prikazani su jedan ciklus u kojem je kiselina dovođena pri većem protoku odnosno 500  $\mu\text{l}/\text{min}$  i jedan ciklus u kojem je baza dovođena pri istom tom protoku. Na navedenim fotografijama je moguće vidjeti da je vidljivost u mikroreaktorima od High Temp smole manja nego kod istih mikroreaktora od Anycubic Basic smole što je utjecalo na rezultate istraživanja.



*Slika 87.* Fotografije cijevnog mikroreaktora od High Temp smole tijekom jednog od ciklusa pri kojem je kiselina dovođena pri protoku od 500  $\mu\text{l}/\text{min}$



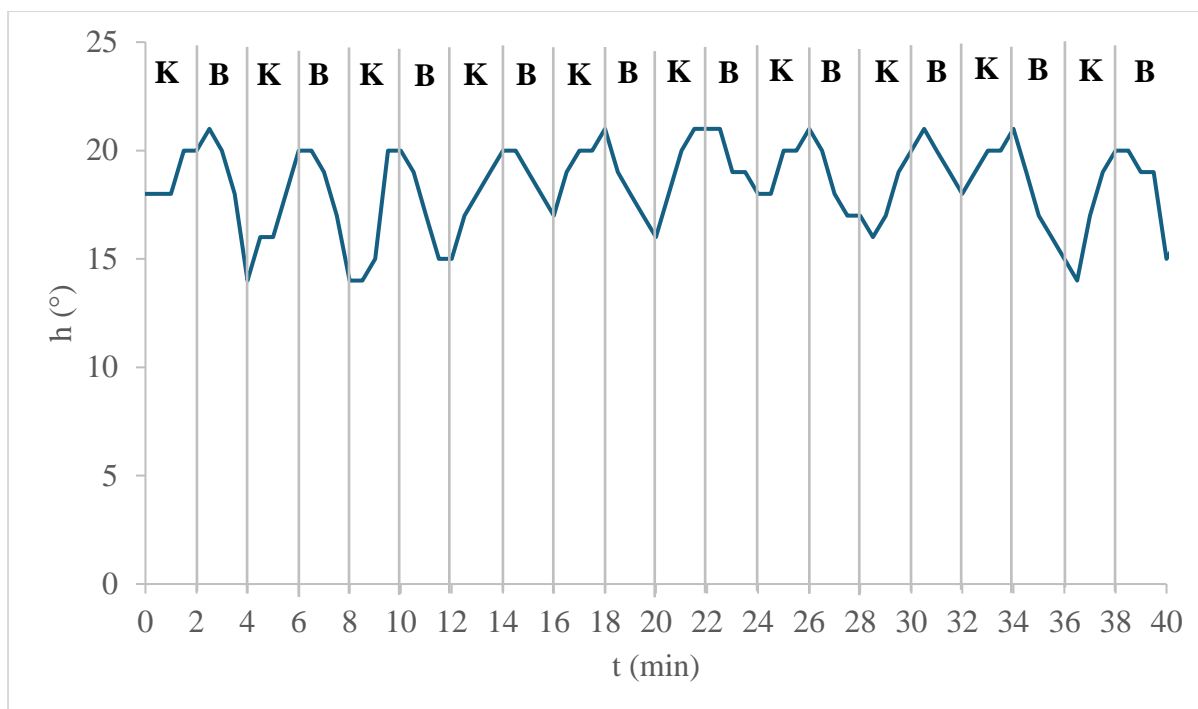
*Slika 88.* Fotografije cijevnog mikroreaktora od High Temp smole tijekom jednog od ciklusa pri kojem je baza dovođena pri protoku od 500  $\mu\text{l}/\text{min}$



*Slika 89.* Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o vremenu za ulaz cijevnog mikroreaktora od High Temp smole u ciklusima izmjene protoka kiseline i baze

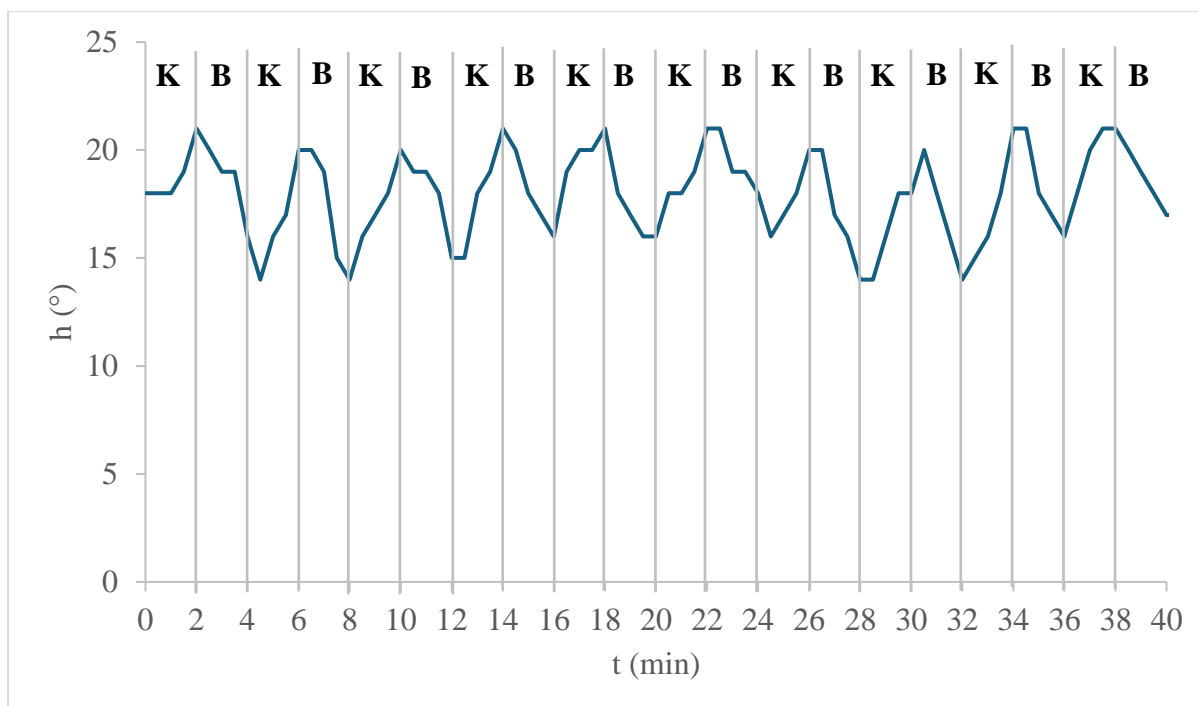
Iz rezultata prikazanih na slici 89 vidi se da dolazi do karakterističnog povećanja h-vrijednosti kod ciklusa sa kiselinom u suvišku i pada h-vrijednosti kod ciklusa sa bazom u suvišku. Dakle dolazi do promjene boje iz crvene u blago ljubičastu. Boja filma koja prevladava odgovara boji filma one otopine koja je u suvišku što ukazuje na to da ne dolazi do miješanja otopina. Ako se rezultati usporede s rezultatima dobivenima na istom mikroreaktoru od Anycubic Basic smole može se vidjeti da je raspon promjene h-vrijednosti puno manji. Razlog tomu leži u manjoj prozirnosti i time slabijoj vidljivosti kod mikroreaktora od High Temp smole.





Slika 90. Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o vremenu za sredinu cijevnog mikroreaktora od High Temp smole u ciklusima izmjene protoka kiseline i baze

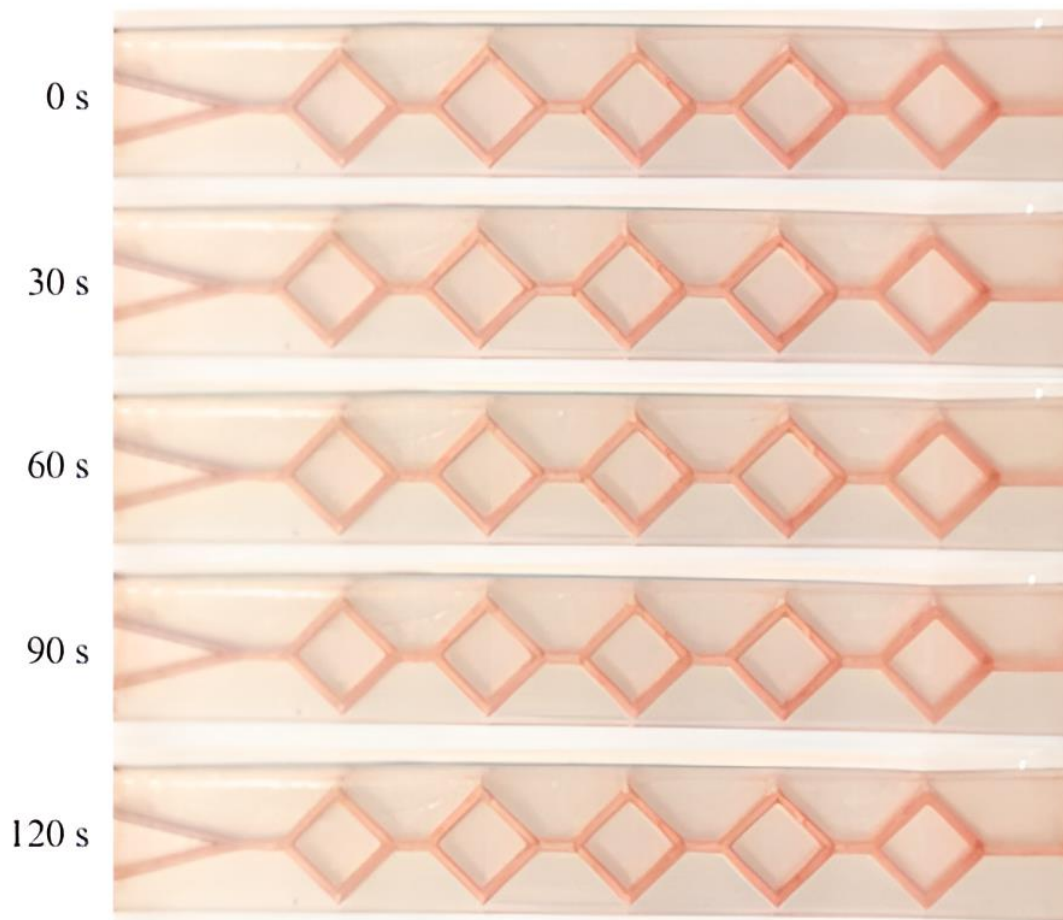
Iz rezultata prikazanih na slici 90 može se vidjeti da i na sredini mikroreaktora ne dolazi do miješanja otopina iz porasta h-vrijednosti kod ciklusa pri kojima je kiselina u suvišku i pada h-vrijednosti kod ciklusa pri kojima je baza u suvišku. Dakle, dolazi do promjene boje iz crvene u blago ljubičastu i obrnuto, međutim promjena boje je slabo uočljiva zbog manje prozirnosti mikroreaktora. Manja promjena boje može se vidjeti prema manjem rasponu promjene h-vrijednosti.



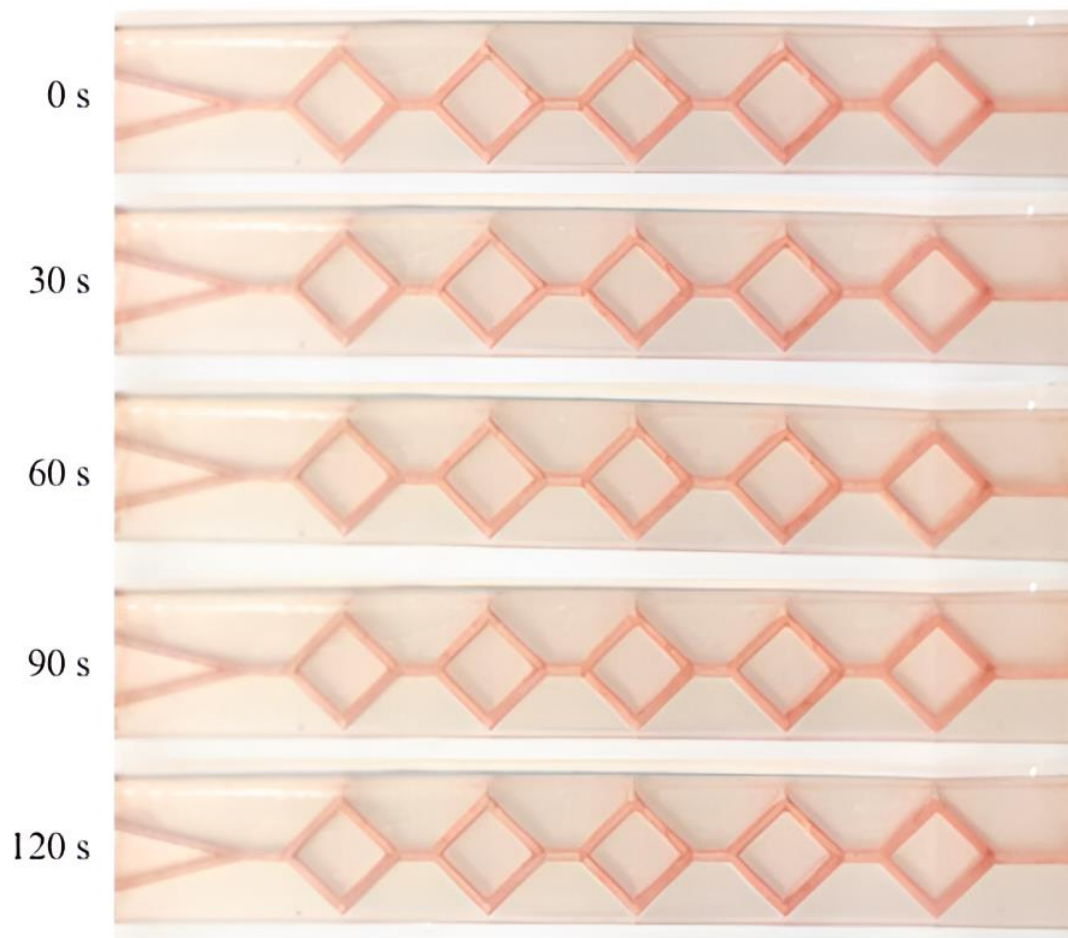
*Slika 91.* Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o vremenu za izlaz cijevnog mikroreaktora od High Temp smole u ciklusima izmjene protoka kiseline i baze

Iz rezultata prikazanih na slici 91 može se primijetiti da ne dolazi do miješanja otopina iz porasta h-vrijednosti kod ciklusa pri kojima je kiselina u suvišku i pada h-vrijednosti kod ciklusa pri kojima je baza u suvišku. Dakle dolazi do promjene boje iz crvene u blago ljubičastu i obrnuto međutim promjena boje je slabije uočljiva u odnosu na isti mikroreaktor od Anycubic Basic smole zbog slabe prozirnosti mikroreaktora i time smanjene vidljivosti.

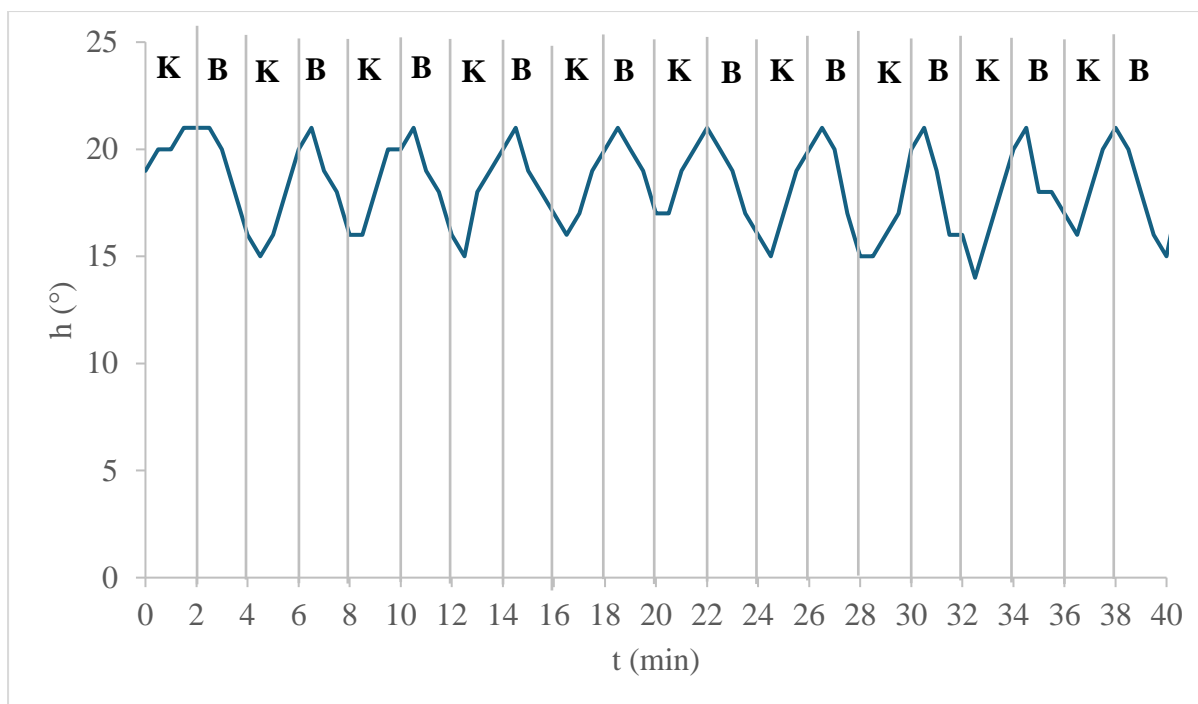
Zatim je ispitana efikasnost miješanja u mikroreaktoru sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole. Na fotografijama 92 i 93 prikazani su jedan ciklus ispitivanja u kojem je kiselina u suvišku i jedan ciklus ispitivanja u kojem je baza u suvišku. Također, na fotografijama se može vidjeti da je vidljivost manja nego kod istih mikroreaktora od Anycubic Basic smole zbog smanjene prozirnosti mikroreaktora od High Temp smole.



*Slika 92.* Fotografije mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole tijekom jednog od ciklusa pri kojem je kiselina dovođena pri protoku od 500  $\mu\text{l}/\text{min}$

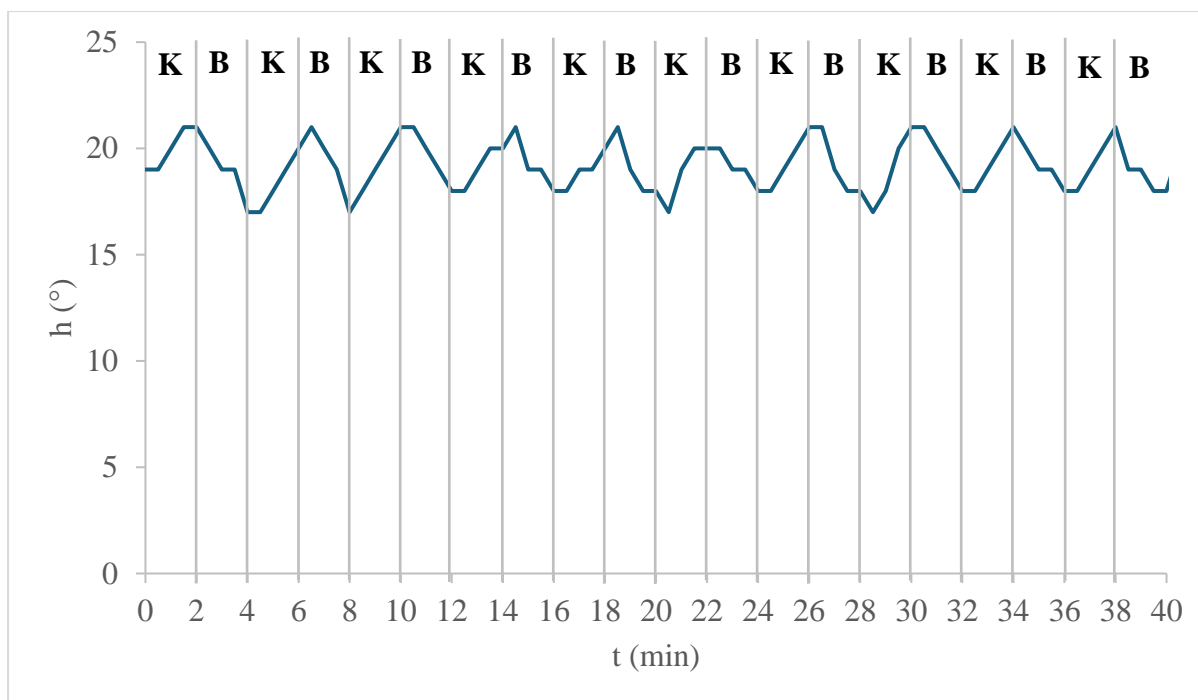


*Slika 93.* Fotografije mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole tijekom jednog od ciklusa pri kojem je baza dovođena pri protoku od 500  $\mu\text{l}/\text{min}$



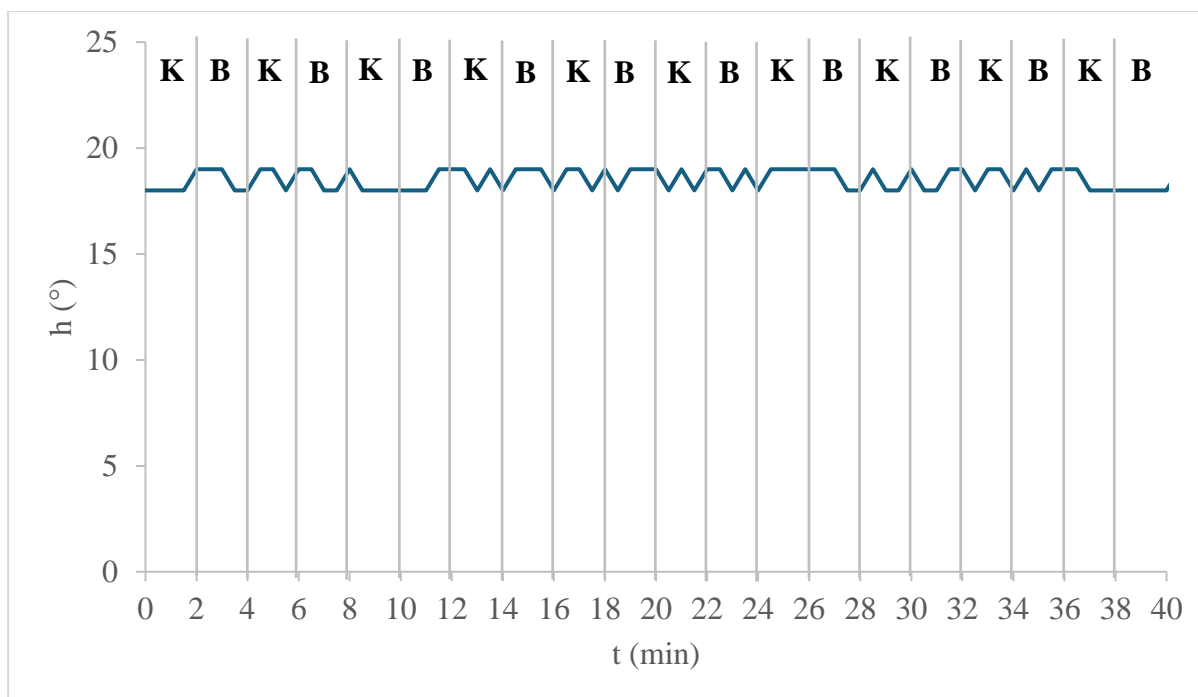
Slika 94. Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o vremenu za ulaz mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole u ciklusima izmjene protoka kiseline i baze

Iz rezultata prikazanih na slici 94 može se vidjeti karakteristično povećanje h-vrijednosti kod ciklusa sa kiselinom u suvišku i smanjenje h-vrijednosti kod ciklusa sa bazom u suvišku. Dakle dolazi do promjene boje iz crvene prema blago ljubičastoj međutim ta promjena boje je manja nego kod istog mikroreaktora od Anycubic Basic smole uslijed smanjene vidljivosti samog filma zbog manje prozirnosti ovakvih mikroreaktora. Tome svjedoči manji raspon promjene h-vrijednosti vidljiv na slici 94. Otopine se ne miješaju i pri većem protoku jedne kapljevine ona dominira pa je film više obojen bojom koja odgovara kapljevini u suvišku.



*Slika 95.* Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o vremenu za sredinu mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole u ciklusima izmjene protoka kiseline i baze

Iz rezultata prikazanih na slici 95 može se vidjeti karakteristično povećanje h-vrijednosti kod ciklusa s kiselinom u suvišku i smanjenje h-vrijednosti kod ciklusa s bazom u suvišku. Dakle i na sredini mikroreaktora dolazi do promjene boje filma iz crvene u blago ljubičastu. Ova promjena boje je dosta manja nego na ulazu u mikroreaktor što se vidi po manjem rasponu promjene h-vrijednosti. Razlog tomu je što već dolazi do poboljšanja miješanja dvije otopine prolaskom kroz statičke miješalice.



Slika 96. Grafički prikaz ovisnosti h-vrijednosti o vremenu za izlaz mikoreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 od High Temp smole u ciklusima izmjene protoka kiseline i baze

Iz rezultata prikazanih na slici 96 može se primijetiti da ne dolazi do značajne promjene h-vrijednosti. Ona iznosi 18° ili 19° tijekom cijelog istraživanja što govori o neznčajnoj promjeni boje filma. Može se reći da se boja filma na izlazu iz mikoreaktora ujednačila što je posljedica miješanja otopina prolaskom kroz mikoreaktor sa statičkim miješalicama. Prolaskom otopina kroz statičke miješalice dolazi do narušavanja njihovog početnog toka i time poboljšanja miješanja.

Ispitivanjem pH-senzorskog filma u mikoreaktorima od High Temp smole tijekom 20 ciklusa može se zaključiti da dolazi do poboljšanja miješanja korištenjem mikoreaktora sa statičkim miješalicama. Volumen cijevnog mikoreaktora iznosi 763  $\mu\text{l}$ , a mikoreaktora sa statičkim miješalicama tip 1, 713  $\mu\text{l}$  što znači da je potrebno duže od 1 min da otopine ispune čitav volumen mikoreaktora. Posljedica toga je da je moguće da se poboljšanje miješanja, odnosno neutralizacija, na izlazu iz mikoreaktora događa uslijed difuzije. Film je bio stabilan tijekom cijelog ispitivanja i pokazivao promjenu boje tijekom cijelog ispitivanja. Promjena boje filma bila je okom uočljiva, ali ne tako dobro uočljiva kao kod mikoreaktora od Anycubic Basic smole uslijed manje prozirnosti High Temp smole i činjenice da je smola požutila do ovog dijela istraživanja. Uslijed promjene boje filma tijekom cijelog ispitivanja i uslijed

njegove stabilnosti može se zaključiti mogućnost korištenja filma tijekom dužih ispitivanja odnosno tijekom praćenja pH-vrijednosti kod kontinuiranih procesa.

#### 4.4. Kontaktni kut

U tablici 24 prikazani su rezultati dobiveni mjerenjem kontaktnog kuta na površini pločica bez i sa filmovima. Testne kapljevine bile su voda i dijodometan. Mjerenjem kontaktnog kuta s vodom određuje se hidrofobnost/hidrofilnost površine. Kad su u pitanju High Temp pločice, najveći kontaktni kut ima pločica s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog i površina te pločice je hidrofobna. Površina pločice bez filma i s filmom na osnovi lakmusa i  $\text{TiO}_2$  je hidrofilna, a veći kontaktni kut se dobije na pločici bez filma. Kada su u pitanju Anycubic Basic pločice, površina svih pločica je hidrofilna, a kontaktni kut raste od pločice bez filma, preko pločice s filmom na osnovi lakmusa i  $\text{TiO}_2$ , do pločice s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog. Hidrofilnost filma važna je zbog mogućnosti iona vodenih otopina kiselina i lužina da difundiraju i ostvare kontakt s molekulama indikatora unutar filma. Mjerenjem kontaktnog kuta s dijodometanom dobiju se općenito manje vrijednosti, ali te vrijednosti slijede isti trend kao i kontaktni kutovi dobiveni mjerenjem s vodom.

Također, u navedenoj tablici su prikazane izračunate vrijednosti slobodne površinske energije prema Owens-Wendtovom modelu. Kod High Temp pločica, slobodna površinska energija raste od pločice s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog, preko pločice bez filma do pločice s filmom na osnovi lakmusa i  $\text{TiO}_2$ . Na isti način rastu udjeli disperzijskih i polarnih komponenti. Kod Anycubic Basic pločica, slobodna površinska energija raste od pločice s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog, preko pločice s filmom na osnovi lakmusa i  $\text{TiO}_2$ , do pločice bez filma. Na isti način rastu odgovarajuće vrijednosti disperzijskih i polarnih komponenti.



Tablica 24. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta i računanja slobodne površinske energije

	$\theta$ (°)		OW (mJ m <sup>-2</sup> )		
	voda	dijodometan	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$
<b>High Temp</b>	88,6 ± 1,4	36,7 ± 2,0	42,3	41,2	1,0
<b>High Temp - lakmus (+TiO<sub>2</sub>)</b>	60,1 ± 1,4	24,8 ± 1,3	56,4	46,2	10,2
<b>High Temp - lakmus + metil crveno</b>	93,9 ± 2,2	42,2 ± 0,8	39,0	38,5	0,5
<b>Anycubic Basic</b>	72,3 ± 1,0	37,0 ± 2,8	48,0	41,1	6,9
<b>Anycubic Basic - lakmus (+TiO<sub>2</sub>)</b>	73,8 ± 2,5	37,6 ± 2,2	46,3	40,8	5,5
<b>Anycubic Basic - lakmus + metil crveno</b>	82,2 ± 2,6	44,0 ± 1,8	40,7	35,5	3,2

## 5. ZAKLJUČAK

Uspješno su 3D-ispisane testne pločice i mikroreaktori promjera kanala 2,00 mm, bez i sa dvije izvedbe statičkih miješalica od Anycubic Basic i High Temp smole tehnologijama DLP i SLA. Također, pripremljen je pH-senzorski film na osnovi lakmusa i metil crvenog sol-gel metodom. Uspješno je nanesen na testne pločice te je vizualno pokazivao dobru homogenost na površini pločica, međutim u otopinama različitih pH-vrijednosti nije pokazivao promjenu boje.

Mjeren je kontaktni kut na površini pločica od Anycubic Basic i High Temp smole bez filma te prevučenih filmom na osnovi lakmusa (+TiO<sub>2</sub>) i filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog. Pločice od High Temp smole bez filma i s filmom na osnovi lakmusa i TiO<sub>2</sub> su hidrofilne dok je pločica s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog hidrofobna. Pločice od Anycubic Basic smole bez filma i s obje vrsta filma su hidrofilne. Kad su u pitanju pločice od High Temp smole, najmanju slobodnu površinsku energiju ima pločica s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog, a najveću pločica s filmom na osnovi lakmusa i TiO<sub>2</sub>. Kod pločica od Anycubic Basic smole, najmanju slobodnu površinsku energiju ima pločica s filmom na osnovi lakmusa i metil crvenog, a najveću pločica bez filma.

Ispitivanje efikasnosti miješanja prvo je provedeno na sveukupno 6 3D-ispisanih mikroreaktora. Budući da film na osnovi lakmusa i metil crvenog nije mijenjao boju u otopinama različitih pH-vrijednosti, tijekom ovog rada korišten je samo film na osnovi lakmusa i TiO<sub>2</sub>. Za ispitivanje su primijenjene tri kombinacije pH-otopina prilikom čega je zaključeno da je za daljnja ciklička ispitivanja najbolje koristiti kombinaciju otopina pH 2 i 11. Korištenjem te kombinacije otopina, promjena boje filma u kanalima mikroreaktora bila je najuočljivija. Do okom vidljive promjene boje filma dolazi nakon 1 min propuštanja otopina. Prilikom ispitivanja s otopinama pH 2 i 7 nije bilo značajne promjene boje koja bi ukazivala na promjenu efikasnosti miješanja u različitim izvedbama mikroreaktora dok se kod kombinacije otopina pH 2 i 11 te pH 7 i 11 moglo uočiti poboljšanje efikasnosti miješanja u mikroreaktorima sa statičkim miješalicama u odnosu na cijevni mikroreaktor. U cijevnom mikroreaktoru moguće je bilo prepoznati da dolazi do promjene boje filma iz crvene prema ljubičastoj cijelom dužinom kanala mikroreaktora što govori o nemiješanju tih otopina dok se na izlazu mikroreaktora sa statičkim miješalicama moglo uočiti da se boja filma ujednači i crvena je što govori o poboljšanom miješanju otopina. Promjena efikasnosti miješanja bila je

dobro uočljiva kod mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 1 dok se promjena boje filma, općenito, teško pratila kod mikroreaktora sa statičkim miješalicama tip 2. Razlog tome je debljina mikroreaktora koja je posljedica same izvedbe statičkih miješalica što je utjecalo na smanjenu vidljivost.

Efikasnost miješanja otopina pH 2 i 11 pratila se kroz 20 ciklusa u trajanju od 2 min, kroz koje se protok otopina mijenjao tako da je jedna od otopina uvijek u suvišku. Ispitivanje je pokazalo da u cijevnom mikroreaktoru ne dolazi do miješanja otopina. U ciklusima u kojima je u suvišku bila kiselina prevladava crvena boja filma, a u ciklusima u kojima je baza u suvišku prevladava ljubičasta boja filma. Kod mikroreaktora sa statičkim miješalicama vrijedi isti trend za ulaz u mikroreaktor dok je boja filma na izlazu iz reaktora crvena i ne mijenja se što govori o poboljšanju miješanja u ovakvom tipu mikroreaktora. pH-senzorski film pokazuje promjenu boje tijekom cijelog istraživanja što upućuje na mogućnost korištenja filma tijekom dužih istraživanja kao što su praćenja promjene pH-vrijednosti u kontinuiranim procesima. Promjena boje se bolje može pratiti kod mikroreaktora od Anycubic Basic smole jer su više prozirni. Kod mikroreaktora od High Temp smole, promjena boje bila je teže uočljiva zbog manje prozirnosti smole i činjenice da je smola požutila do trenutka ispitivanja.

## 6. POPIS SIMBOLA

$h$  – *hue*, nijansa [ $^{\circ}$ ]

$\theta$  – kontaktni kut [ $^{\circ}$ ]

$\gamma$  – slobodna površinska energija [ $\text{mJ m}^{-2}$ ]

$\gamma^{\text{d}}$  – disperzijska komponenta [ $\text{mJ m}^{-2}$ ]

$\gamma^{\text{p}}$  – polarna komponenta [ $\text{mJ m}^{-2}$ ]

## 7. LITERATURA

[1] Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H., *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000., str. 5

[2] Vrsaljko, D., Čevič, I., Car, F., Rahelić, T., Production of microreactor systems by additive manufacturing technology, *Engineering Power: Bulletin of the Croatian Academy of Engineering*, Vol. 14(3) 2019

[3] Garcia-Cardosa, M., Granados - Ortiz, F. - J., Ortega – Casanova, J., A Review on Additive Manufacturing of Micromixing Devices, *Micromachines*, 2022, 13, 73., str. 25

[4] Ghanem, A., Lemenand, T., Della Valle, D., Peerhossaini, H., Static mixers: Mechanisms, applications, and characterization methods - A review, *Chemical engineering Research and Design*, Vol. 92, 2014, 205-228

[5] Hessel, V., Lwe, H., Müller, A., Kolb, G., *Chemical Micro Process Engineering: Processing and Plants*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005., str. 2

[6] Gruber, P., Marques, M. P. C., Szita, N., Mayr, T., Integration and application of optical chemical sensors in microbioreactors, *Lab Chip*, 2017, 17, 2693-2712

[7] Mujahid, A., Lieberzeit, P. A., Dickert, F. L., Chemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Sol-Gel Materials, *Materials*, 3(4), 2010, 2196-2217

[8] Odian, G., *Principles of Polymerization*, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2004., str. 1

[9] Fried, J. R., *Polymer Science & Technology*, Third Edition, Prentice Hall, 2014., str. 1-9

[10] Kratofil Krehula, Lj., *Nastavni materijali iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi*, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

[11] Janović, Z. *Polimerizacije i polimeri*, HDKI-Kemija u industriji, Zagreb, 1997.

[12] Ebevele, R. O., *Polymer Science and Technology*, CRC Press LLC, New York, 2000.,

[13] <https://www.enciklopedija.hr/clanak/poliakrilati> (pristup: 2.6.2024.)

- [14] <https://www.enciklopedija.hr/clanak/epoksidne-smole> (pristup: 2.6.2024.)
- [15] Gibson, I., Rosen, D., Stucker, B., Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, 2nd Edition, Springer, New York, 2015.
- [16] Vrsaljko, D., Nastavni materijali iz kolegija Aditivna proizvodnja u kemijskom inženjerstvu, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2023.
- [17] <https://www.roboze.com/en/resources/introduction-to-additive-manufacturing-definition-how-it-works-applications.html> (pristup: 2.6.2024.)
- [18] Huang, Y., Leu, M. C., Mazumder, J., Donmez, A., Additive Manufacturing: Current State, Future Potential, Gaps and Needs, and Recommendations, Journal of Manufacturing Science and Engineering, Vol. 137, veljača, 2015.
- [19] Huang, J., Qin, Q., Wang, J., A Review of Stereolithography: Processes and Systems, Processes, 2020.
- [20] Schmidleithner, C., Kalaskar, D. M., Stereolithography, IntechOpen, 2018
- [21] Šercer, M., Godec, D., Pilipović, A., Katalenić, M., Nastavni materijali iz kolegija Aditivna proizvodnja s polimerima, FSB, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2018.
- [22] Chaudhary, R., Fabbri, P., Leoni, E., Mazzanti, F., Akbari, R., Antonini, C., Additive manufacturing by digital light processing: a review, Springer, kolovoz, 2022.
- [23] Taylor, R. F., Schultz, J. S., Handbook of Chemical and Biological Sensors, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1996.
- [24] Mazzotta, E., Rella, S., Turco, A., Malitesta, C., XPS in development of chemical sensors, RSC Adv., 2015.
- [25] Korotcenkov, G., Chemical Sensors: Fundamentals of Sensing Materials, Vol.1, Momentum Press, 2010.
- [26] Janata, J., Principles of Chemical Sensors, 2nd Edition, Springer, 2009.
- [27] Hulanicki, A., Gab, S., Ingman, F., Chemical sensors: definitions and classification, Pure & Appl. Chem., Vol. 63, No. 9, 1991., 1247-1250

[28] Lobnik, A., Turel, M., Korent Urek, S., Optical Chemical Sensors: Design and Applications, InTech, 2012.

[29] Soršak, E., Volmajer Valh, J., Korent Urek, Š., Lobnik, A., Application of PAMAM dendrimers in optical sensing, *Analyst*, 2015, 140, 976-989

[30] Chaudhury, N. K., Gulia, S., Sol-gel Technology for Sensor Applications, *Defence Science Journal*, 2007.

[31] Macan, J., Sol-gel postupak za pripravu organsko-anorganskih materijala, *Kemija u industriji*, 2008., 355-361

[32] Malucelli, G., Hybrid Organic/Inorganic Coatings Through Dual-Cure Processes: State of the Art and Perspectives, *Coatings*, 2016.

[33] Hench, L. L., West, J. K., The Sol-Gel Process, *Chemical Reviews*, 1990.

[34] Timbo, A. P. et al., pH optical sensor based on thin films of sol-gel with bromocresol purple, *Sensor and Actuators B: Chemical*, 2016, 406-410

[35] Lobnik, A., Oehme, I., Murkovic, I., Wolfbeis, O. S., pH optical sensors based on sol-gels: Chemical doping versus covalent immobilization, *Analytica Chimica Acta* 367, 1998., 159-165

[36] Rahmani, E., Preparation and Characterization of Thin Films by Sol-Gel Method, *Thin Films-Growth, Characterization and Electrochemical Application*, 2023.

[37] Ghanem, A., Lemenand, T., Della Valle, D., Peerhossaini, H., Static mixers: Mechanisms, applications and characterization methods – A review, *Chemical Engineering Research and Design*, 2014., 205-228

[38] Forjan, E., Karakterizacija i priprema pH-senzorskih filmova sol-gel metodom za primjenu u mikroreaktorima, *Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije*, listopad 2023

[39] Labowska, M. B., Krakos, A., Kubicki, W., 3D Printed Hydrogel Sensor for Rapid Colorimetric Detection of Salivary pH, *Sensors*, lipanj, 2024.

[40] Nosić, A., Priprema pH-senzorskih filmova sol-gel metodom za primjenu u mikroreaktorima, *Vježbe iz inženjerstva materijala, FKIT*, lipanj, 2024.