

# Fotokatalitička razgradnja metilenskog plavila na titanatnim nanocjevčicama

---

**Tominac, Petra**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*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:149:141075>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-14**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Tominac

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2017

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Tominac

FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA METILENSKOG PLAVILA NA TITANATNIM  
NANOCJEVČICAMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

doc. dr. sc. Davor Dolar

dr. sc. Dajana Milovac, znan. sur.

Zagreb, srpanj 2017.

*Zahvaljujem mentoru dr.sc. Stanislavu Kurajici, red. prof. na prilici, mogućnosti, strpljenju, razumijevanju i pomoći prilikom izvođenja eksperimenta i pisanju ovog rada.*

*Posebno hvala mojim prijateljima koji su uvijek bili uz mene, tjerali me da dajem sve od sebe i uz osmijeh učinili sve brige lakšima, a život ljepšim.*

*Najviše zahvaljujem svojim roditeljima i braći na strpljenju, podršci i ljubavi u svakom trenutku.*

## SAŽETAK

Istraživana je adsorpcija i fotokatalitički raspad modelnog zagađivala, metilenskog plavila, na pripremljenim i naknadno termički obrađenim titanatnim nanocjevčicama. Utvrđeno je da termička obrada pri 250 °C u trajanju od 2 h poboljšava adsorpcijska i fotokatalitička svojstva titanatnih nanocjevčica. Model pseudo drugog reda pokazao se najprikladnijim za opis kinetike adsorpcije metilenskog plavila na titanatne nanocjevčice. Utvrđeno je da afinitet titanatnih nanocjevčica prema metilenskom plavilu iznosi od 48,45 mg g<sup>-1</sup> za nanocjevčice koje nisu naknadno termički obrađivane i 95,24 mg g<sup>-1</sup> za termički obrađene nanocjevčice. U oba slučaja ravnotežna adsorpcija ostvarena je u roku od 120 min. Adsorpcijski proces u oba je uzorka kontroliran unutarčestičnom difuzijom i površinskom sorpcijom ali je doprinos površinske sorpcije veći u slučaju termički obrađenog uzorka. Utvrđeno je da je model pseudo prvog reda prihvatljiv za opis kinetike fotokatalitičke degradacije boje na titanatnim nanocjevčicama. Pokazalo se da termička obrada blago povećava fotokatalitičku aktivnost titanatnih nanocjevčica.

KLJUČNE RIJEČI: titanatne nanocjevčice; termička obrada; adsorpcija; fotodegradacija

## SUMMARY

Adsorption and photocatalytic decomposition of methylene blue, used as a model pollutant, on as-prepared and calcined titanate nanotubes have been studied. It was established that calcination at 250 °C for 2 h improves the adsorption and photocatalytic properties of titanate nanotubes. It was shown that pseudo-second-order model was the most appropriate to describe adsorption kinetics of methylene blue on titanate nanotubes. Affinity toward methylene blue of 48.45 mg g<sup>-1</sup> and 95.24 mg g<sup>-1</sup> has been established for as-prepared and calcined titanate nanotubes, while equilibrium adsorption was attained in 120 min. Adsorption process is controlled by intraparticle diffusion and surface sorption in both samples, but the contribution of surface sorption is greater for the calcined sample. The pseudo-first-order kinetic is an acceptable model for photocatalytic dye degradation process on titanate nanotubes. It was shown that the calcination slightly increased the photocatalytic activity of titanate nanotubes.

KEYWORDS: titanate nanotubes; hydrothermal synthesis; thermal treatment; adsorption; photodegradation

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Titanatne nanocjevčice.....	2
2.2. Hidrotermalna sinteza.....	3
2.2.1. Hidrotermalna sinteza titanatnih nanocjevčica.....	4
2.3. Rezultati istraživanja morfologije, strukture i termičke stabilnosti titanatnih nanocjevčica istraživačke grupe na ZAKTN .....	5
2.3.1. Struktura titanatnih nanocjevčica .....	5
2.4. Adsorpcija .....	10
2.4.1. Kinetika adsorpcije .....	11
2.5. Fotodegradacija .....	13
2.5.1. Titanatne nanocjevčice kao fotokatalizatori .....	13
2.6. Bojila.....	14
2.6.1. Metode uklanjanja bojila.....	14
2.6.2. Značaj adsorpcije za procese fotokatalitičke razgranje bojila.....	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	17
3.1. Materijali.....	17
3.2. UV-Vis analiza .....	17
3.3. Adsorpcija .....	18
3.4. Fotodegradacija .....	18
3.5. Određivanje koncentracije metilenskog plavila pri adsorpciji i fotodegradaciji .....	19
4. REZULTATI .....	20
4.1. Adsorpcija metilenskog plavila .....	21
4.2. Fotokatalitička razgradnja metilenskog plavila .....	25
5. RASPRAVA .....	27
6. ZAKLJUČAK.....	30
7. POPIS SIMBOLA .....	31
8. LITERATURA .....	32
9. ŽIVOTOPIS.....	35

## 1. UVOD

Moderna znanost pokazuje sve veći interes za nano-objekte i njihovu primjenu budući da posjeduju jedinstvena svojstva, drugačija od istovrsnog makro-materijala [1]. Veličina nano objekata nalazi se u rasponu od 1 do 100 nm. Dok je veličina nanočestica između 1-100 nm u sve tri dimenzije, nanovlakna imaju samo dvije dimenzije u nanoskali. Šuplja nanovlakna nazivaju se nanocjevčicama.

Nanocjevčice se intenzivno proučavaju od otkrića Iijiminog otkrića ugljikovih nanocjevčica 1991. godine [2]. U posljednje vrijeme, istraživane su brojne nanocjevčice proizvedene od neugljičnih materijala, poput borovog nitrida ( $\text{BN}_2$ ), željezovog oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), vanadijevog oksida ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) i molibdenovog sulfida ( $\text{MoS}_2$ ). S obzirom na specifičnu morfologiju i jedinstvene fizikalne i kemijske karakteristike, titanatne nanocjevčice privukle su osobitu pozornost znanstvene zajednice [3].

Prisutnost bojila i pigmenata u vodi uzrokuje znatnu štetu u vodotocima i jezerima [4]. Procjenjuje se da do 20% od ukupno proizvedenih bojila biva ispušteno u okoliš djelovanjem različitih industrija kao što su proizvodnja boje, bojanje, tisak i tekstilna industrija [5]. Otpadne vode koje nastaju kao posljedica procesa bojenja tekstilnih vlakana i tkanina imaju značajan utjecaj na ekosistem. Smanjenjem transparentnosti vode i prodiranja sunčeve svjetlosti mijenja se fotosintetska aktivnost i topljivost plinova. U novije vrijeme istražuje se heterogena fotokataliza kao proces degradacije bojila [4].

U ovom radu, titanatne nanocjevčice pripremljene su hidrotermalnom sintezom te termički obrađene na  $250\text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 2 sata. Metilensko plavilo, često korišteno bojilo, korišteno je kao modelno zagađivalo. Proučavana je adsorpcija i fotokatalitička degradacija metilenskog plavila na termički neobrađenim i titanatnim nanocjevčicama termički obrađenim 2 sata na  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Titanatne nanocjevčice

Materijali koji imaju najmanje jednu dimenziju na nano razini nazivaju se nanomaterijalima. Zbog svojih posebnih svojstava i mogućnosti kontrole veličine i morfologije nanomaterijali se koriste u mnogim područjima poput katalize, optike, elektronike, medicine itd. [6]. Među jednodimenzionalnim strukturama, nanocjevčice su najintenzivnije proučavana skupina strukturno organiziranih nanomaterijala. Interes znanstvene javnosti prvo su zaokupile ugljikove nanocjevčice koje je otkrio Iijima, 1991. godine. U novije vrijeme pažnju su privukle nanocjevčice od različitih drugih materijala. Od svih materijala za pripremu nanocjevčica, titanijev dioksid (titanijev (IV) oksid,  $\text{TiO}_2$ ) ima najviše potencijala budući da je netoksičan, kemijski stabilan i relativno jeftin. Titanatne nanocjevčice prvi je pripremio Kausga 1998. godine [7].

Titanatne nanocjevčice su privukle veliku pozornost zbog njihove posebne morfologije i jedinstvenih fizikalnih i kemijskih svojstava. Titanatne nanocjevčice imaju strukturu koja se sastoji od višestruko namotanih slojeva otvorenih na vrhovima pa imaju veliku površinu kojoj doprinosi unutarnja i vanjska površina nanocjevčica te prostor između slojeva. Ovakva osobita mikrostruktura zaslužna je za veliki potencijal primjene titanatnih nanocjevčica kao adsorbensa i fotokatalizatora. Titanatne nanocjevčice odlikuju jedinstvena svojstva poput velike specifične površine (u pravilu  $200\text{-}350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), mogućnost ionske izmjene i fotokatalitičke aktivnosti. Njihova se svojstva istražuju zbog širokog potencijala primjene u područjima poput fotokatalize, solarnih ćelija, senzora za plinove, samočistećim premazima, tehnologiji prehrane, katalitičkom razdvajanju vode za dobivanje vodika, tehnologiji pohrane energije i sl. U novije vrijeme istražuje se mogućnost upotrebe titanatnih nanocjevčica kao fotokatalizatora u procesima uklanjanja bojila i toksičnih spojeva iz otpadnih voda i zraka. Kao fotokatalizatori se koriste zbog njihove jake oksidacijske moći, biološke i kemijske inertnosti i dugotrajne stabilnosti na svjetlosnu i kemijsku koroziju [1].

Titanatne nanocjevčice se obično pripremaju pomoću tri metode: elektrokemijskom metodom, sintezom na predlošku i hidrotermalnom sintezom [8].



## 2.2. Hidrotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza je metoda kod koje u vodenoj otopini dolazi do kemijskih i fizikalnih procesa u zatvorenom sustavu pri povišenom tlaku (iznad 1 atm) i na temperaturama iznad 100 °C.

Sinteza se provodi u autoklavu. Autoklav je zatvoren čelični cilindar koji može podnijeti visoke tlakove i temperature. Najčešće se unutar autoklava nalazi teflonska posuda.

Metoda se temelji na sposobnosti vode ili vodene otopine da pri povišenom tlaku (10 – 80MPa) i temperaturi (500 °C) izazove raspad tvari koje su praktički netopljive u normalnim uvjetima, poput nekih oksida, silikata te sulfida. Slijedi kemijska reakcija i kristalizacija produkta u opisanim uvjetima. Kinetiku procesa kao i svojstva dobivenih produkata definiraju glavni parametri hidrotermalne sinteze poput trajanja sinteze, temperature, početnog pH medija, tlaka i koncentracije prekursora.

Nanocjevčice se obično proizvode hidrolizom različitih prekursora pri visokim temperaturama direktno u autoklavu ili hidrotermalnom obradom reakcijskog produkta pripremljenog na sobnoj temperaturi. U prvom slučaju, autoklav se puni vodenom otopinom soli prekursora, a u drugom slučaju sa suspenzijom produkta izdvojenog iz reakcijske smjese. Osim prikladnog sušionika u koji se autoklav stavlja obično nema potrebe za posebnom opremom.

Prednosti hidrotermalne metode uključuju mogućnost sinteze kristala tvari koje su nestabilne pri temperaturama neposredno ispod tališta te mogućnost sinteze velikih kristala visoke kvalitete. Oprema je relativno jednostavna i jeftina, a proces ne zahtijeva kompleksnu regulaciju.

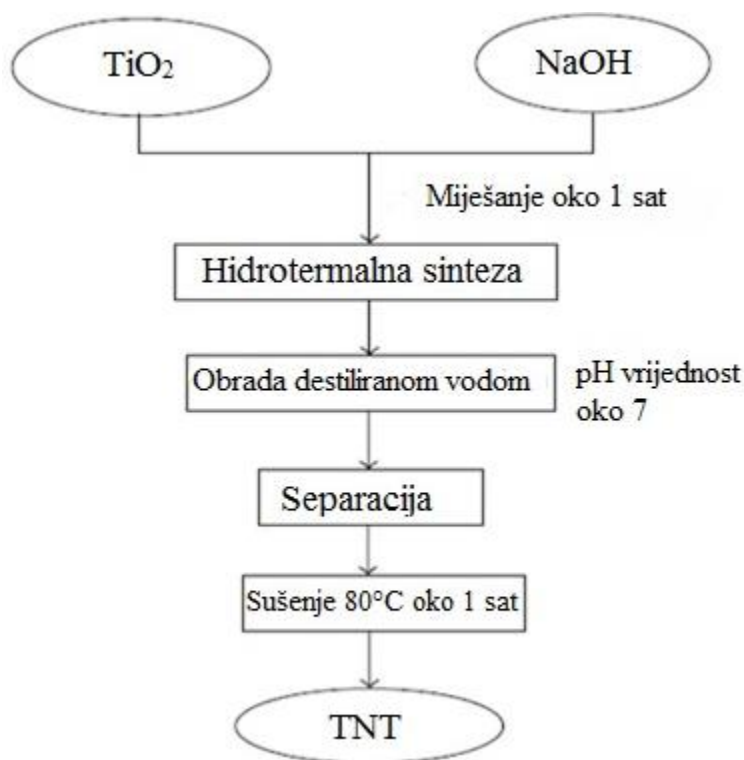
Nedostatak ove metode je nemogućnost praćenja procesa. Ponekad su procesi dugotrajni, a količine produkta male.

Hidrotermalna sinteza može biti djelotvorna i pri temperaturama i tlakovima ispod kritične točke za specifična otapala kao i pod superkritičnim uvjetima, gdje razlika između kapljevine i pare nestaje. Topljivost mnogih oksida u hidrotermalnim otopinama soli mnogo je veća nego u čistoj vodi, a takve soli se zovu mineralizatori. Uporaba dodatnih procesnih čimbenika može značajno poboljšati hidrotermalnu metodu. Ovaj je pristup ostvaren u hidrotermalno-mikrovalnoj, hidrotermalno-ultrazvučnoj, hidrotermalno-elektrokemijskoj i hidrotermalno-mehanokemijskoj sintezi [9].

Za dobivanje titanatnih nanocjevčica, hidrotermalna sinteza se najčešće primjenjuje.

### 2.2.1. Hidrotermalna sinteza titanatnih nanocjevčica

Hidrotermalna sinteza titanatnih nanocjevčica, koju su prvi proveli Kasuga i sur. [7], jednostavan je i dostupan proces. Proces se sastoji od hidrotermalne obrade titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) u obliku praha u koncentriranoj vodenoj otopini natrijeve lužine ( $\text{NaOH}$ ). Dobiveni talog zatim se ispiru vodenom otopinom klorovodične kiseline ( $\text{HCl}$ ) kako bi se dobio vodikov titanat. Uz različite uvjete hidrotermalne sinteze moguće je pripremiti titanatne nanocjevčice s različitom morfologijom i različitim promjerima [10]. Glavna prednost hidrotermalne metode je vrlo visoka konverzija, viša od 99%. S druge strane, nedostatak ove metode je dugo reakcijsko vrijeme, reakcija obično traje od jednog do nekoliko dana [8].

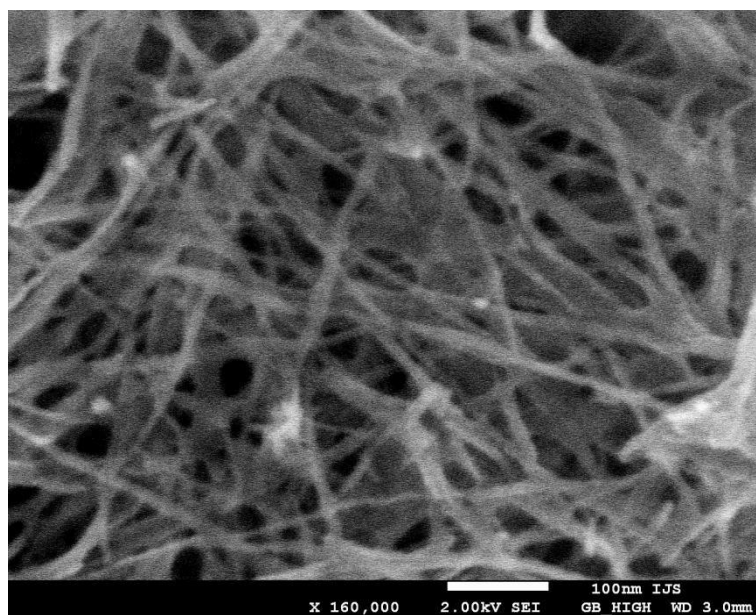


Slika 1. Priprema titanatnih nanocjevčica hidrotermalnom sintezom.

## 2.3. Rezultati istraživanja morfologije, strukture i termičke stabilnosti titanatnih nanocjevčica istraživačke grupe na ZAKTN

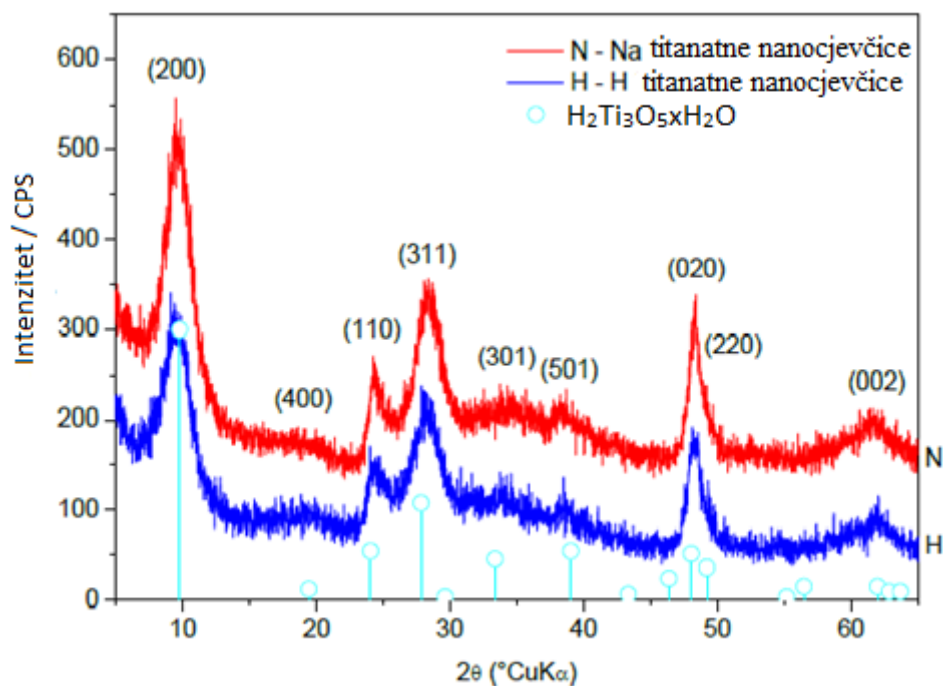
### 2.3.1. Struktura titanatnih nanocjevčica

Morfologija titanatnih nanocjevčica istražena je pomoću FESEM-a (Slika 2) [11]. Mikrografija pokazuje jednodimenzionalne nanostrukture s promjerom od približno 10 nm i duljinom od nekoliko stotina nanometara (Slika 2). Nanocjevčice su aglomerirane u 3D vlaknastu mrežu.



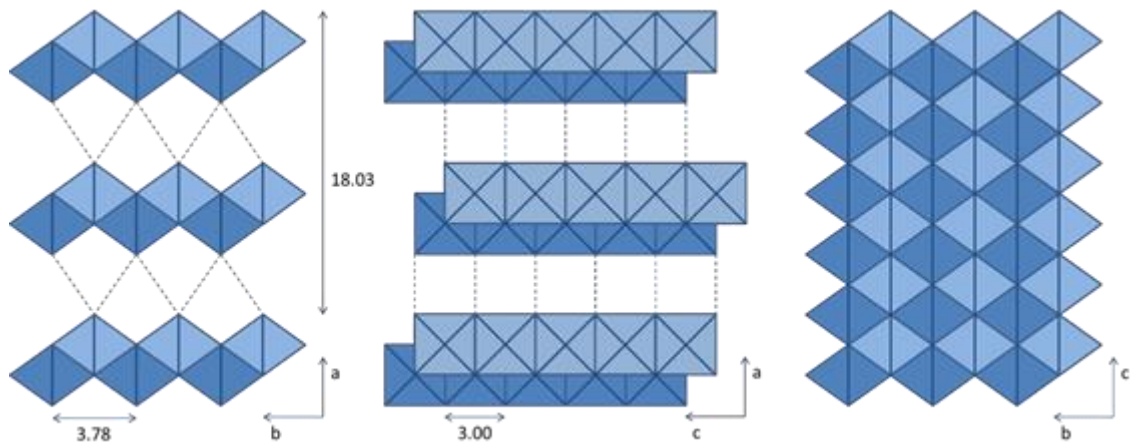
Slika 2. FESEM mikrograf pripremljenih nanocjevčica.

Kristalna struktura pripremljenih titanatnih nanocjevčica određena je pomoću rendgenske difrakcije [11]. Na slici 3 prikazan je difraktogram uzorka pripremljenog hidrotermalnom sintezom kao i uzorka nakon obrade kiselinom. Za opisivanje kristalne strukture protoniranih titanatnih nanocjevčica predložene su različite strukture poput  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . XRD analizom dobiveni podaci pokazuju da je kristalna struktura nanocjevčica analogna strukturi  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Odsutnost nekih pikova, kao i različiti intenziteti u usporedbi s ICDD datotekom, mogu se opravdati promjenom nekih međuplošnih razmaka zbog savijanja te ograničenim brojem slojeva titanata.



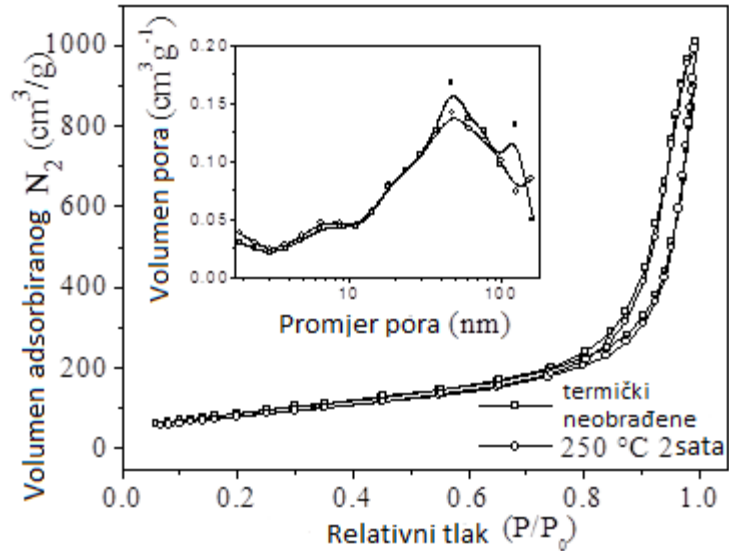
Slika 3. Difraktogram pripremljenih titanatnih nanocjevčica. N-pripremljeni uzorak, H-uzorak obrađen kiselinom.

Na slici 4 prikazana je kristalna struktura slojevitog  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Tijekom sinteze titanijev oksid ( $\text{TiO}_2$ ) prvo reagira s bazom ( $\text{NaOH}$ ) formirajući slojeve alkalijskog titanata koji se lako raslojavaju u zasebne nanoslojeve koji se na kraju zarolaju u nanocjevčice. Stijenke titanatnih nanocjevčica imaju karakterističnu višestijenu strukturu koja se sastoji od  $\text{TiO}_6$  oktaedra. Natrijevi ioni koji se nalaze između slojeva  $\text{TiO}_6$  zamijenjeni su vodikovim ionima ( $\text{H}^+$ ) tijekom ispiranja kiselinom te tako nastaje vodikov titanat hidrat [12]. Difrakcijski pik na  $9,8^\circ 2\theta$  povezan je s udaljenošću između slojeva koja iznosi  $d=0,902$  nm. Smanjenje difrakcijskog kuta na  $9,6^\circ$ , tj. povećanje udaljenosti među slojevima na  $0,920$  nm opaža se nakon obrade kiselinom. To je posljedica  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  reakcije ionske izmjene budući da se radijusi  $\text{Na}^+$  iona ( $r=0,102$  nm) i  $\text{H}_3\text{O}^+$  iona ( $r=0,140$  nm) razlikuju [12].



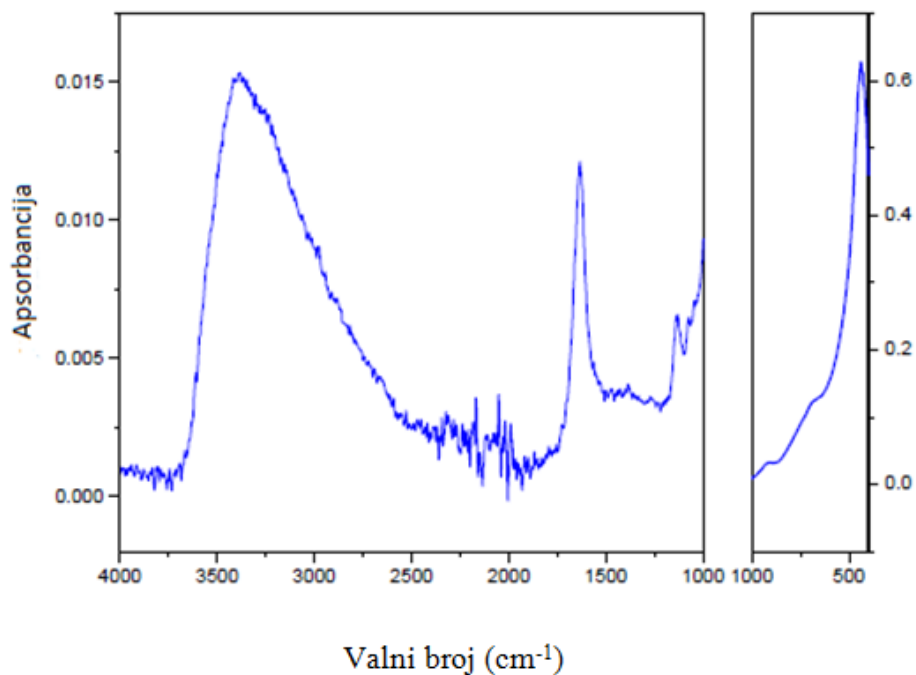
Slika 4. Shematski prikaz kristalne strukture  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{N}_2$  adsorpcijsko-desorpcijske izoterme termički neobrađenih titanatnih nanocjevčica i termički obrađenih titanatnih nanocjevčica (Slika 5) su tipa IV te imaju petlje histereze tipa H3 prema IUPAC klasifikaciji. Takve izoterme obično se povezuju s kapilarnom kondenzacijom u mezoporoznim strukturama [13]. Prema Bavykin-u i Walsh-u [14] samo vanjska i unutrašnja geometrijska površina titanatnih nanocjevčica je dostupna molekulama dušika što omogućuje klasifikaciju nanocjevčica kao mezoporoznog materijala. BET (Brunauer, Emmett i Teller) specifična površina termički neobrađenih titanatnih nanocjevčica je  $334,87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , dok titanatne nanocjevčice koje su termički obrađene 2 sata na  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  imaju specifičnu površinu od  $301,80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [11]. Smanjenje specifične površine nakon termičke obrade vjerojatno je posljedica djelomičnog prijelaza u anatas [15].



Slika 5. N<sub>2</sub> adsorpcijsko-desorpcijske izoterme i raspodjela veličine pora (umetak) termički neobrađenih titanatnih nanocjevčica i titanatnih nanocjevčica termički obrađenih 2 sata na 250 °C.

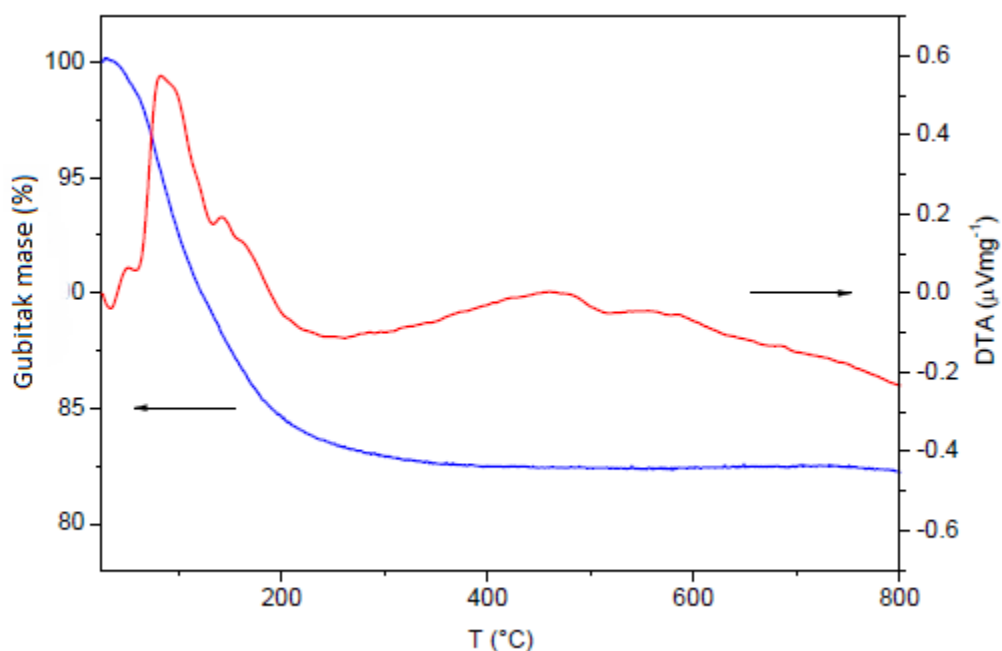
FTIR spektar nanocjevčica prikazan na slici 6 pokazuje jaku i široku vrpce smještenu na oko 3.380 cm<sup>-1</sup> koja se pripisuje vibracijama rastezanja hidroksilne grupe (O-H), što upućuje na prisutnost površinskih hidroksilnih grupa i molekula vode adsorbiranih na površinu i među slojevima nanocjevčica. Molekule vode potvrđene su prisutnošću vrpce na ~1.630 cm<sup>-1</sup> koja je pripisana H-O-H deformacijskim vibracijama. Vrpca opažena na ~915 cm<sup>-1</sup> može se pripisati Ti-O rastezanju gdje je O nevezujući kisik. Vrpca na 690 cm<sup>-1</sup> također se može pripisati vibracijama Ti-O. Vrpca na ~440 cm<sup>-1</sup> povezana je s Ti-O-Ti vibracijama, u ovom je slučaju O vezujući kisik preko kojeg se ostvaruju veze dva oktaedra [11].



Slika 6. FTIR spektar pripremljenih nanocjevčica.

(Spektrometar Bruker Vertex 70, uzorci pritisnuti uz dijamantnu prizmu, promatrana apsorbanca između 400 i 4.000  $\text{cm}^{-1}$  s rezolucijom spektra od 1  $\text{cm}^{-1}$  i 64 prijelaza.)

Diferencijalna termička analiza i termogravimetrijska analiza provedene su kako bi se dobio što bolji uvid u sastav i u temperaturnu stabilnost titanatnih nanocjevčica (slika 7). TG krivulja uzorka prikazuje nekoliko gubitaka mase u intervalu od sobne temperature do 400 °C u ukupnom iznosu od 18%. Između sobne temperature i 100 °C gubitak mase je rezultat gubitka vode adsorbirane na površini. Daljnje povećanje temperature do 200 °C rezultira gubitkom kemisorbirane i interkalirane vode. Kasniji gubitak mase može se pripisati dehidroksilaciji unutar struktura nanocjevčica tijekom faze transformacije iz rompskog titanata u anatas. DTA krivulja sukladna je opažanjima na temelju TGA krivulje i pokazuje dva endotermna maksimuma na približno 100 °C i 150 °C koja su karakteristična za isparavanje vode s površine i između slojeva adsorbirane vode. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do dehidroksilacije koja izaziva kolaps nanocjevčica i formiranje anatasa. Stoga se mali egzotermni maksimum na približno 500 °C pripisuje transformaciji u anatas.



Slika 7. DTA i TGA krivulje pripremljenih titanatnih nanocjevčica dobivene zagrijavanjem od  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  u zraku.

(Netsch STA 409C, zagrijavanje od  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  u sintetskom zraku protoka od  $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .)

## 2.4. Adsorpcija

Adsorpcija je proces vezanja (adsorbiranja) molekula na površinu čvrste tvari, odnosno na međufaznu površinu čvrsto/tekuće ili čvrsto/plinovito. Čvrsta tvar koja veže molekule naziva se adsorbens, a molekule koja se adsorbiraju naziva se adsorbent. Često se ovaj pojam zamjenjuje za apsorpciju pri kojoj atomi ili molekule ulaze u drugu fazu.

S obzirom na promjene u količini adsorbenta na adsorbensu razlikuje se adsorpcija i desorpcija. Naravno, adsorpcija dovodi do povećanja količine adsorbirane tvari raste dok desorpcijom dolazi do smanjenja količine adsorbirane tvari.

S obzirom na vrstu veze između adsorbensa i adsorbenta, adsorpciju dijelimo na fizikalnu, kemijsku i ionsku.



Pri fizikalnoj adsorpciji, između adsorbiranih molekula i površine adsorbensa ostvaruju se Van der Waalsove interakcije (poput Londonovih sila, dipolnih interakcija). Iako su te interakcije slabe, one omogućavaju adsorbensu da veže molekule. Takva adsorpcija naziva se još i van der Waalsovom čime se sugerira kako se stvaraju samo takve interakcije. Fizikalna adsorpcija je reverzibilna i odvija se relativno brzo na većini čvrstih tvari. Štetni plinovi iz atmosfere adsorbiraju se veoma lako na prirodne površine i time im mijenjaju svojstva, funkcionalnost i zagađuju okoliš.

Kemijska adsorpcija, tj. kemisorpcija od fizikalne se razlikuje jer dolazi do kemijske reakcije i nastajanja kemijskog spoja. Kemijske veze najčešće su kovalentne, no mogu biti i vodikove te ionske. Kako kemisorpcija zahtjeva energiju aktivacije te se odvija sporije od fizikalne adsorpcije, često se koristi naziv aktivacijska adsorpcija. Budući da je ova vrsta veze jača, i udaljenost između adsorbensa i adsorbiranih molekula je manja. Adsorpcija je egzotermna reakcija, odnosno promjena entalpije je negativna, a kretanje adsorbiranih molekula ograničeno je samo na dva stupnja slobode. Slijedi da je i promjena Gibbsove energije negativna te je taj proces spontan. Kemisorpcija je specifičan proces koji se uvelike primjenjuje u kemiji u fotokatalitičkim i katalitičkim reakcijama, reakcijama depolimerizacije i izomerizacije. Također, kemisorpcija je temelj plinske i ionske kromatografije [16].

Adsorpcija je jedan od najučinkovitijih fizikalnih procesa za uklanjanje boja [17]. Kao adsorbens često se koristi aktivni ugljen. Iako se radi o dobrom adsorbensu s puno prednosti, glavni nedostatak aktivnog ugljena je visoka cijena i teškoće pri regeneraciji [1].

#### **2.4.1. Kinetika adsorpcije**

Pri procjeni učinkovitosti adsorpcijskog procesa kinetika adsorpcije jedan je od najvažnijih kriterija.

Kinetika adsorpcije opisuje se kinetičkim modelima koji omogućuju bolje shvaćanje mehanizama adsorpcije poput procesa prijenosa mase i kemijskih reakcija. Pomoću kinetičkih modela analiziraju se eksperimentalni podaci kako bi se odredio mehanizam adsorpcije i stupanj koji određuje brzinu procesa.

Najpoznatiji i najviše korišteni kinetički modeli su: Lagergrenov model ili model pseudo-prvog reda te Ho i Mc Keyev model ili model pseudo drugog reda [18, 19].

#### 2.4.1.1. Model pseudo-prvog reda

Općenito prvi model koji opisuje neki adsorpcijski proces je model pseudo-prvog reda kojeg je razvio Lagergren 1898. godine kako bi opisao kinetički proces adsorpcije oksalne i malonske kiseline na drveni ugljen [19, 20]. Navedeni model se primjenjuje i danas s ciljem opisivanja mehanizma adsorpcije, a opisuje brzinu adsorpcije koja je proporcionalna broju slobodnih mjesta za vezanje adsorbenta na površini adsorbensa i prikazuje se jednadžbom:

$$-\ln(C_t/C_0)=kt, \quad (1)$$

gdje je  $C_t$  koncentracija adsorbenta nakon vremena  $t$ ,  $C_0$  je početna koncentracija adsorbenta, a  $k$  je kinetička konstanta.

#### 2.4.1.2. Model pseudo-drugog reda

Jednadžba modela pseudo-drugog reda temelji se na ravnotežnom adsorpcijskom kapacitetu, a prikazuje se jednadžbom [21, 22]:

$$dQ_t/dt = k(Q_e - Q_t)^2 \quad (2)$$

$$d(Q_e - Q_t)/(Q_e - Q_t) = -kdt \quad (3)$$

Integriranjem jednadžbe između  $t=0$  i  $t=t$  (3) pri graničnim uvjetima i  $Q_t=0$  te  $Q_t=Q_t$ , dobije se oblik jednadžbe:

$$Q_t = (kQ_e^2 t) / (1 + kQ_e t) \quad (4)$$

Odnosno u linearnom obliku (4):

$$t/Q_t = 1/(kQ_e^2) + t/Q_e \quad (5)$$

gdje je  $Q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) količina adsorbenta adsorbirana u vremenu  $t$ ,  $k$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) je konstanta brzine pseudo-drugog reda i  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) je količina adsorbiranog adsorbenta u ravnoteži.

Temelj kinetičkog modela pseudo-drugog reda je pretpostavka da se adsorpcija temelji na kemisorpciji drugog reda. Razlika između ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta i adsorpcijskog kapaciteta u nekom vremenu pokretačka je sila adsorpcije i kao takva je proporcionalna broju aktivnih mjesta na adsorbensu. Jednadžba pseudo-drugog reda primjenjuje se za opisivanje adsorpcijskih procesa različitih tvari iz vode [20].

## 2.5. Fotodegradacija

Fotodegradacija je proces razgradnje materijala uslijed svjetlosnog zračenja. Degradacijske procese općenito mogu pokrenuti tvari iz okoliša, kisik, toplina, voda i sl. Najutjecajniji čimbenik koji pokreće degradacijske procese pri vanjskom izlaganju je Sunčevo svjetlo. Ostali čimbenici u kombinaciji sa svjetlom doprinose učinkovitijoj ili bržoj degradaciji. Spektar Sunčeve svjetlosti nalazi se u rasponu od 100 nm do oko 1 mm. Energija fotona, kao i njegov potencijal za pokretanje kemijske reakcije bit će veći što je valna duljina zračenja kraća. Pokrenuta kemijska reakcija uzrokovat će promjenu svojstava ozračene tvari. Na vidljivi dio zračenja otpada 50% spektra, na infracrvene zrake 40% a na UV zračenje 10%. UV zračenje je štetno za zdravlje [23]. Ultraljubičasto zračenje je elektromagnetsko zračenje koje se nalazi između vidljive svjetlosti i rendgenskog zračenja. Odnosno, valna duljina UV zračenja manja je od valne duljine vidljive svjetlosti, a veća je od valne duljine rendgenskog zračenja. Valna duljina ultraljubičastog zračenja nalazi se u rasponu od 10 nm do 400 nm. Ultraljubičasto zračenje dijeli se na dugovalno/UVA (400-315 nm), srednjevalno/UVB (351-280 nm) i kratkovalno/UVC (<280 nm) [24].

### 2.5.1. Titanatne nanocjevčice kao fotokatalizatori

Titanatne nanocjevčice karakterizirane su visokom specifičnom površinom, povoljnim kemijskim interakcijama sa zagađivačima i visokom fotokatalitičkom aktivnošću. Stoga, one imaju veliki potencijal u primijeni kao adsorbensi i fotokatalizatori [3]. Proces fotodegradacija počinje kada  $\text{TiO}_2$  apsorbira UV zračenje energije jednake ili veće od energije zabranjene zone. To vodi oslobađanju slobodnih elektrona u vodljivu vrpču pri čemu u valentnoj vrpči ostaju pozitivno nabijene šupljine. Elektroni i šupljine mogu se ili rekombinirati, pri čemu dolazi do disipacije apsorbirane energije u obliku topline, ili odvojeno doći do površine čestice i reagirati s vrstama adsorbiranim na površini pri čemu nastaju slobodni radikali. Šupljine reagiraju s molekulama vode pri čemu nastaju hidroksilni radikali ( $\text{OH}\bullet$ ) dok elektroni reduciraju kisik pri čemu nastaju superoksid radikal anioni ( $\text{O}_2\bullet^-$ ). elektroni i šupljine mogu sudjelovati u redoks reakcijama.

Najčešće se fotokatalitička razgradnja interpretira kao reakcija zagađivala s ekstremno reaktivnim, ali kratkoživućim hidroksil-radikalima ( $\text{OH}\bullet$ ). Nakon uspješnog slobodnog

radikalnog napada i fragmentacije, organske molekule se mineraliziraju u vodu, ugljikov dioksid i mineralnu kiselinu [5].

## 2.6. Bojila

Veliku ugrozu, kako za ljudsko zdravlje tako i za okoliš predstavlja zagađenje vode organskim bojilima. Degradacijom nekih organskih bojila stvaraju se kancerogeni nusprodukti te je time povećan rizik za zdravlje.

Bojila se ekstenzivno koriste u tekstilnoj industriji, grafičkim i tiskarskim industrijama. Boja i toksičnost koju bojila daju vodi veoma su nepoželjna i štetna, što zbog estetskih, što zbog ekoloških razloga. Iako u malim koncentracijama, onečišćenje ovakvim bojama bit će jako vidljivo. Ovaj efekt dodatno je nepoželjan jer sprječava sunčevu svjetlost, koja je potrebna za fotosintezu i druge procese, da dođe do flore i faune u vodi [4].

### 2.6.1. Metode uklanjanja bojila

Postoji nekoliko metoda za uklanjanje bojila, poput fizikalnih metoda koje uključuju precipitaciju, adsorpciju na čvrstoj fazi i reverznu osmozu; kemijskih metoda poput oksidacije (upotreba kisika; ozona, NaOCl i vodikovog peroksida kao oksidansa) i redukcije (naprimjer s  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ); te bioloških metoda koje uključuju aerobnu i anaerobnu obradu. Nedostaci ovih konvencionalnih metoda su nastajanje taloga (mulja), odlaganje otpada, visoka cijena postupka, vrijeme potrošnje i neučinkovitost u slučajevima kada se pojavljuju komplicirani aromatski spojevi [5]. Iako je aktivni ugljen učinkovit adsorbens za uklanjanje opasnih organskih spojeva, nedostatak je njegova visoka cijena.

Kao alternativa procesima uklanjanja bojila pojavila se heterogena fotokataliza. Velika prednost ove metode, obzirom na konvencionalne, između ostalog je i nastajanje bezopasnog produkta u procesu degradacije bojila. Ovakav proces može, bez stvaranja drugog onečišćenja, potpuno mineralizirati organsko bojilo u vodu, ugljikov dioksid i ostale netoksične anorganske spojeve [4].

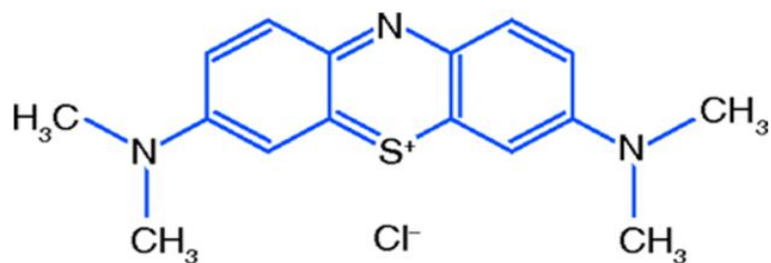
## 2.6.2. Značaj adsorpcije za procese fotokatalitičke razgradnje bojila

Fotokatalitička degradacija uvelike ovisi o interakciji između fotokatalizatora i molekule onečišćenja, a adsorpcija molekule onečišćenja može poboljšati učinkovitost fotokatalitičke degradacije.

Adsorpcija nečistoća također je od velikog interesa u raznim eksperimentalnim studijama koja uključuju modifikaciju površine fotokatalizatora. Stoga je od velike važnosti istražiti adsorpcijske procese organskih onečišćenja na površini titanatnih nanocjevčica kako bi se objasnili mehanizmi fotokatalitičkog procesa i omogućila primjena titanatnih nanocjevčica u razgradnji onečišćenja. Brojne studije titanatnih nanocjevčica fokusirale su se na pripremu, strukturnu analizu i ocjenjivanje fotokatalitičke učinkovitosti, a malo pažnje je posvećeno procesima adsorpcije na titanatne nanocjevčice [3].

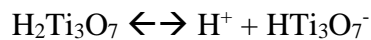
Istraživanja kinetike adsorpcije i degradacije različitih zagađivala na titanatnim nanocjevčicama mogu poboljšati primjenu ovog materijala u zaštiti okoliša. Za istraživanja adsorpcijskih i fotodegradacijskih procesa često se koristi metilensko plavilo budući da se lako može pratiti obojenjem takve otopine.

Metilensko plavilo je bazično bojilo koje se široko koristi u tekstilnoj industriji za bojenje pamuka, svile i vune. Koristi se i u industriji plastike i papira pa čak i u kliničkoj medicini [4]. Ne smatra se akutnim otrovom, ali može izazvati različite štetne efekte kao što su mučnina, povraćanje, dijareja i gastritis. Maksimum apsorpcije ovog bojila nalazi se na 660 nm u vidljivom području [5].



Slika 8. Struktura metilenskog plavila.

Sintetska bojila mogu uzrokovati zagađenje okoliša i izazvati ozbiljne zdravstvene probleme zbog njihove masovne proizvodnje, ekstenzivne primijene u različitim industrijama te toksičnosti. U posljednje vrijeme, heterogena fotokataliza pri kojoj se kao katalizatori koriste poluvodiči poput titanijevog dioksida pokazala se potencijalno dobrim rješenjem za razgradnju organskih bojila budući da ih može potpuno mineralizirati u vodu, ugljikov dioksid i ostale netoksične anorganske komponente bez uvođenja sekundarnog zagađenja [4]. Naime, u vodenim otopinama titanatne nanocjevčice imaju negativan zeta potencijal uslijed disocijacije [25]:



S druge strane, metilensko plavilo u vodenim otopinama disocira u kation metilenskog plavila i kloridni anion. Upravo tamno plava boja metilenskog plavila je karakteristična za kation metilenskog plavila, dok je nedisocirano metilensko plavilo tamno zelene boje [26].

Stupanj fotokatalitičke degradacije ovisi o interakciji fotokatalizator-zagađivalo te dobra adsorpcija molekule zagađivala može poboljšati učinkovitost fotokatalitičke degradacije [3]. Morfologija, elektronska struktura i kristaličnost titanatnih nanocjevčica utječu na njihove poluvodičke i fotokatalitičke karakteristike i mogu se kontrolirati pomoću procesnih uvjeta [27]. Utvrđeno je da termička obrada titanatnih nanocjevčica pogoduje fotokatalitičkoj aktivnosti tog materijala [3].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

Pri izradi baždarne krivulje korištene su otopine metilenskog plavila (VWR Chemicals, SAD) različitih koncentracija (2, 4, 6, 8, 10, 12.5, 15, 17.5 i 20 mg L<sup>-1</sup>).

Pri određivanju kinetike adsorpcije i fotodegradacije korištena je otopina metilenskog plavila koncentracije 20 mg L<sup>-1</sup>.

Kao katalizator korištene su titanatne nanocjevčice dobivene hidrotermalnom metodom i to bez naknadne termičke obrade te nanocjevčice termički obrađene pri 250 °C tijekom 2 sata. Prije upotrebe nanocjevčice su deaglomerirane u tarioniku.



Slika 9. Pripravljene otopine metilenskog plavila različitih koncentracija.

#### 3.2. UV-Vis analiza

UV – Vis spektri su određeni pomoću UV – Vis spektrofotometra Cary 1E (Varian, SAD). Spektri su mjereni pri sobnoj temperaturi u intervalu od 200 – 800 nm. Za konstrukciju baždarne krivulje i za određivanje koncentracije korištena je apsorbancija pri valnoj duljini od 664 nm (maksimum apsorbancijske krivulje).

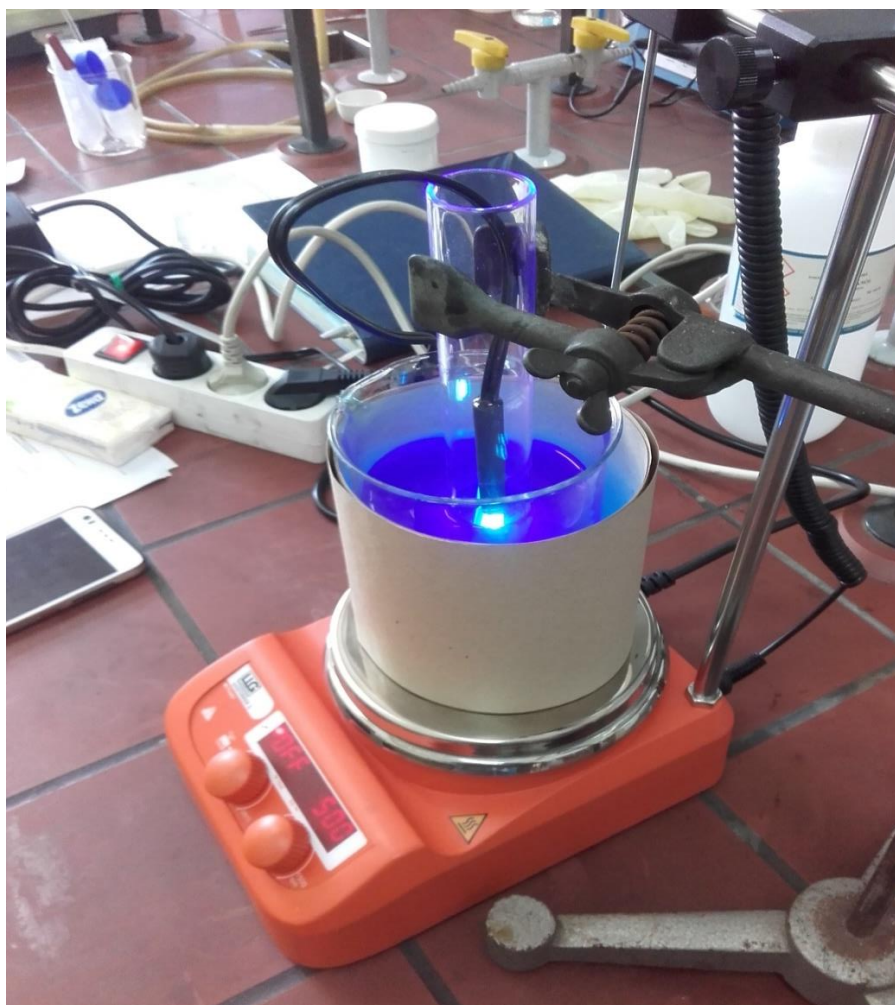
### 3.3. Adsorpcija

Za određivanje kinetike adsorpcije 0,1000 g titanatnih nanocjevčica dodano je u 500 mL otopine metilenskog plavila koncentracije 20 mg L<sup>-1</sup>. Proces adsorpcije proveden je u borosilikatnoj cilindričnoj staklenoj posudi promjera 100 mm i visine 120 mm. Suspenzija je zatim miješana u mraku pri sobnoj temperaturi pomoću magnetske miješalice brzinom od 200 okretaja po minuti (rpm).

### 3.4. Fotodegradacija

Kao izvor UV zračenja pri istraživanju kinetike fotodegradacije korištena je Pen Ray lampa (UVP Products, SAD), cat.no. 90-0012-01, sa zračenjem valne duljine od 254 nm i intenzitetom od 2 mW cm<sup>-2</sup>. Lampa je smještena unutar kvarcne epruvete aksijalno smještene u borosilikatnu posudu. Lampa je uključena nakon 120 minuta adsorpcije te je fotodegradacijski eksperiment proveden na sobnoj temperaturi.





Slika 10. Proces fotodegradacije.

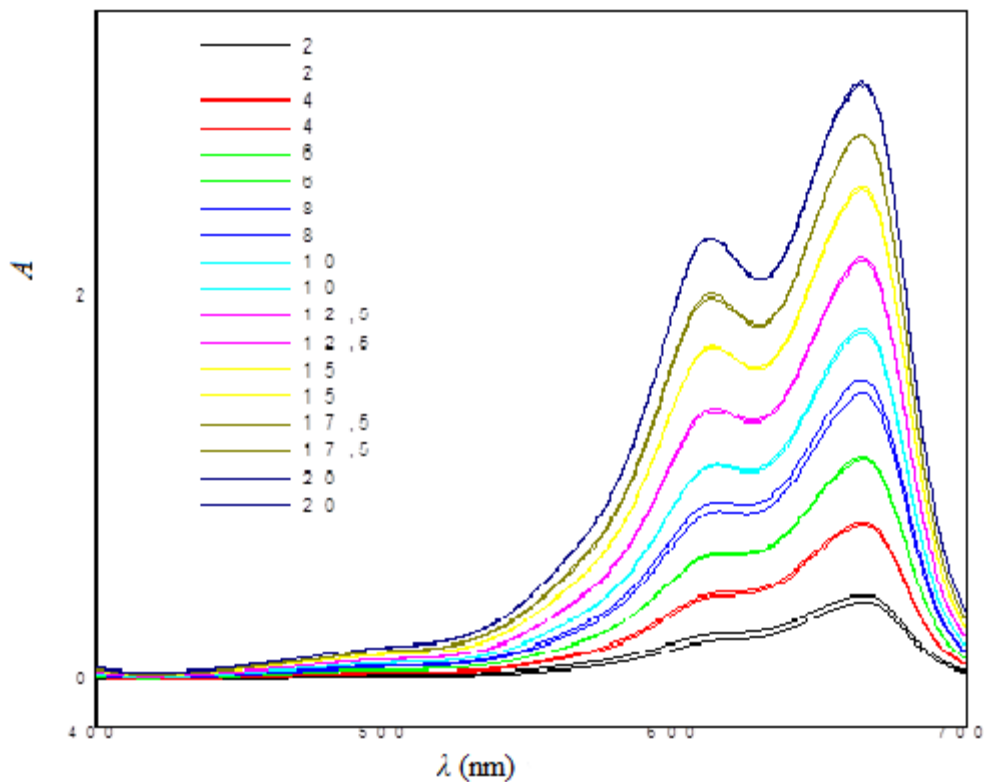
### **3.5. Određivanje koncentracije metilenskog plavila pri adsorpciji i fotodegradaciji**

Kako bi se odredila koncentracija metilenskog plavila, alikvoti od 4 mL uzimani su iz otopine u odgovarajućim intervalima. Krute čestice odvojene su pomoću filtera. Pomoću UV-Vis spektrofotometra određena je apsorpcija na valnoj duljini 664 nm. Koncentracija metilenskog plavila određena je iz apsorpcije pomoću kalibracijske krivulje.

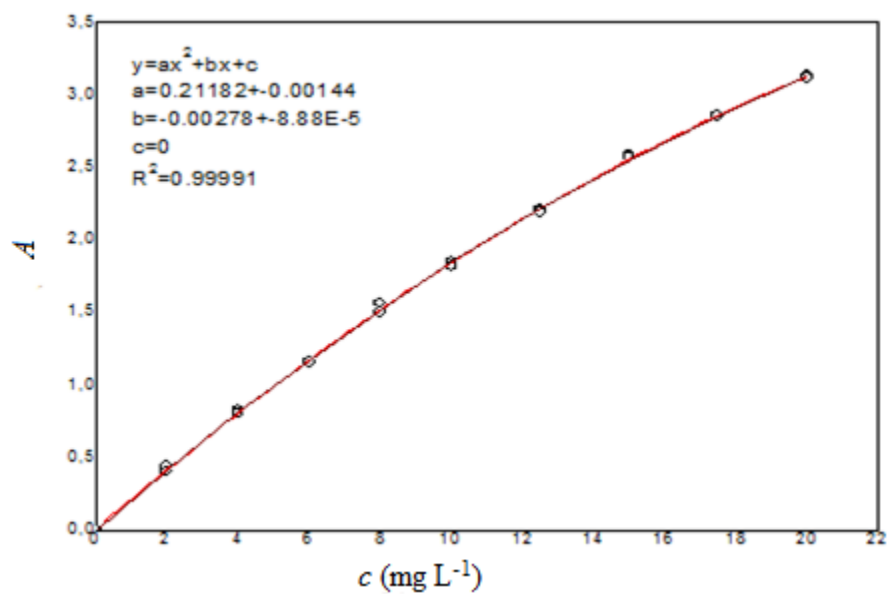
## 4. REZULTATI

U cilju istraživanja adsorpcijske kinetike i određivanja vremena koje je potrebno da se uspostavi ravnoteža, proveden je niz adsorpcijskih eksperimenata.

Prije svega određena je baždarna krivulja (slike 11 i 12), potom su određivane koncentracije metilenskog plavila nakon različitih vremena adsorpcije te nakon različitih vremena degradacije i to za uzorke koji nisu termički obrađivani te za uzorke termički obrađene pri 250 °C u trajanju od 2 sata.

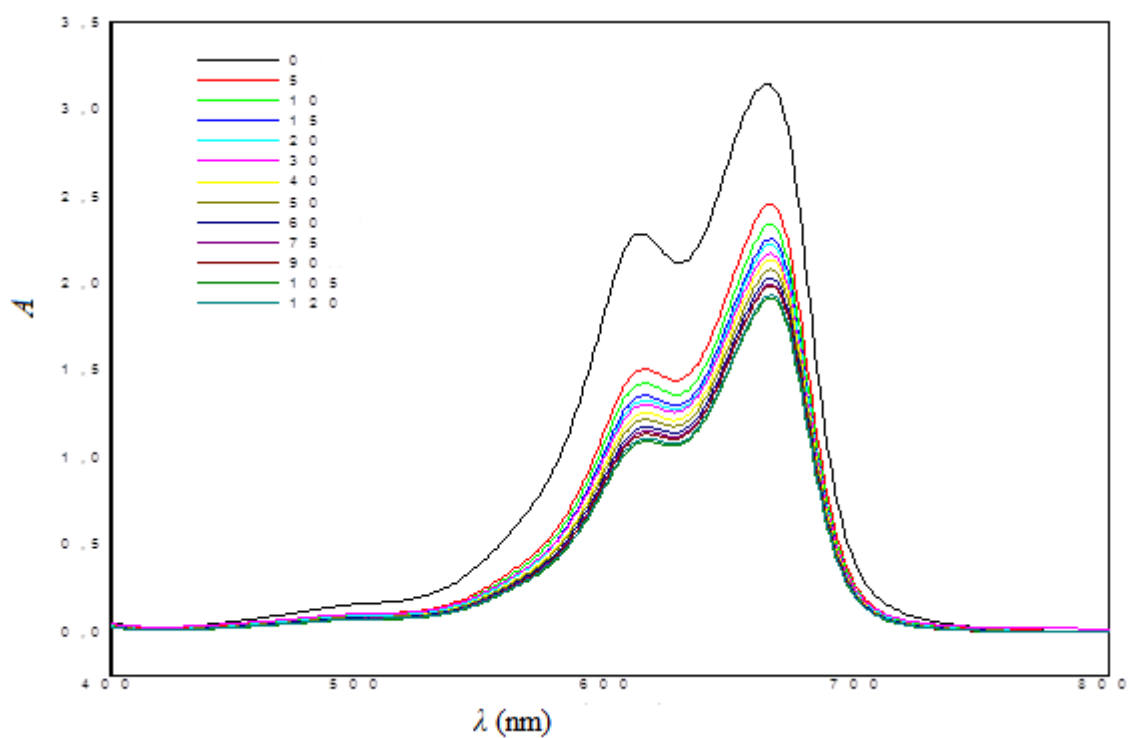


Slika 11. UV-Vis spektri otopina metilenskog plavila različitih koncentracija.

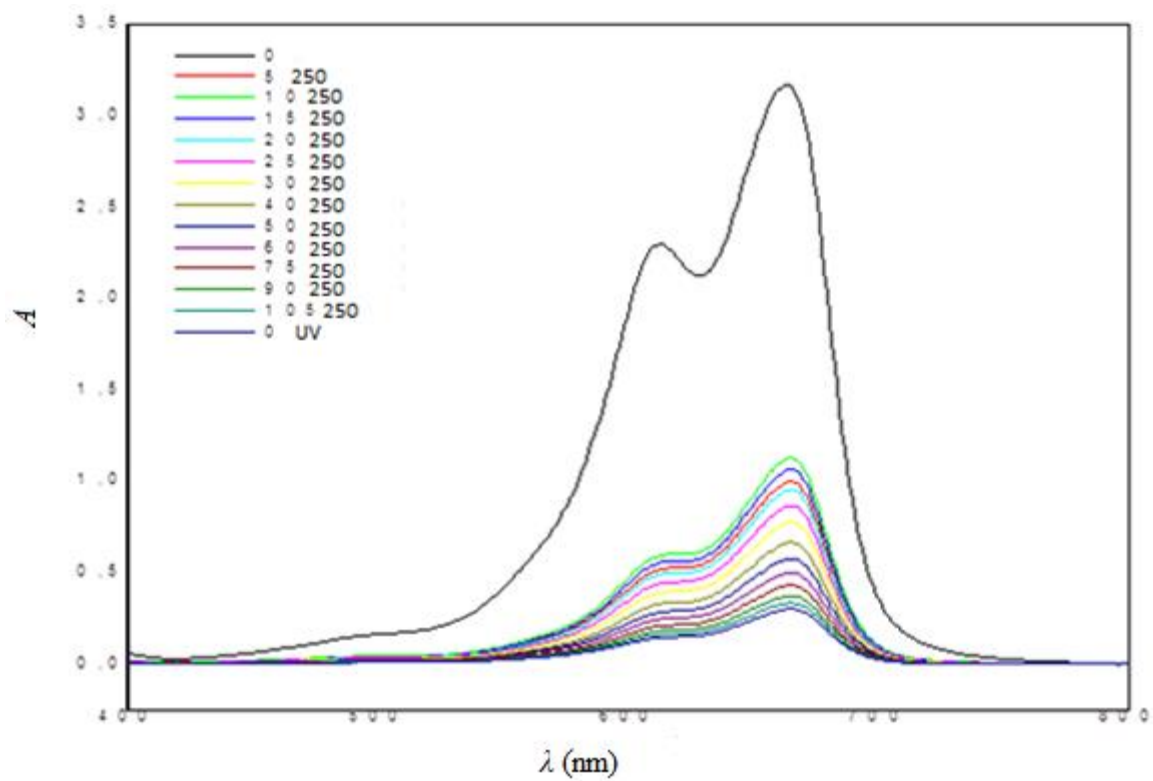


Slika 12. Baždarna krivulja za otopine metilenskog plavila.

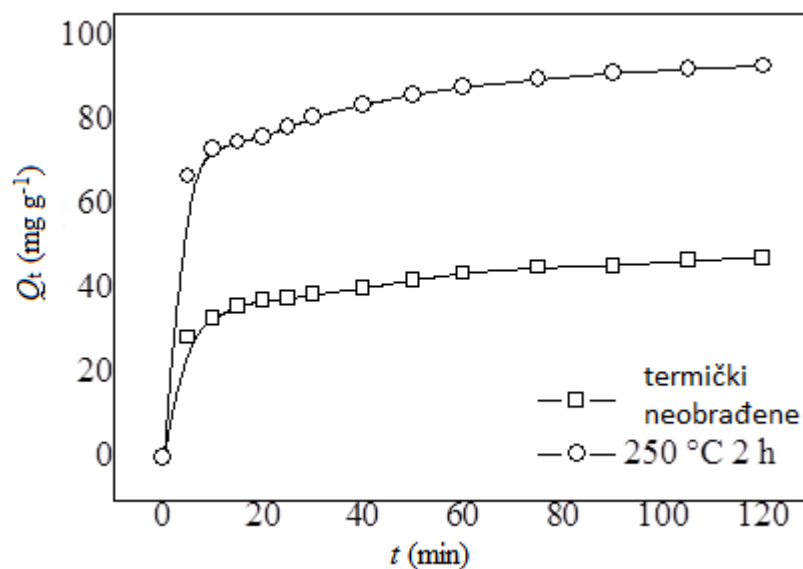
#### 4.1. Adsorpcija metilenskog plavila



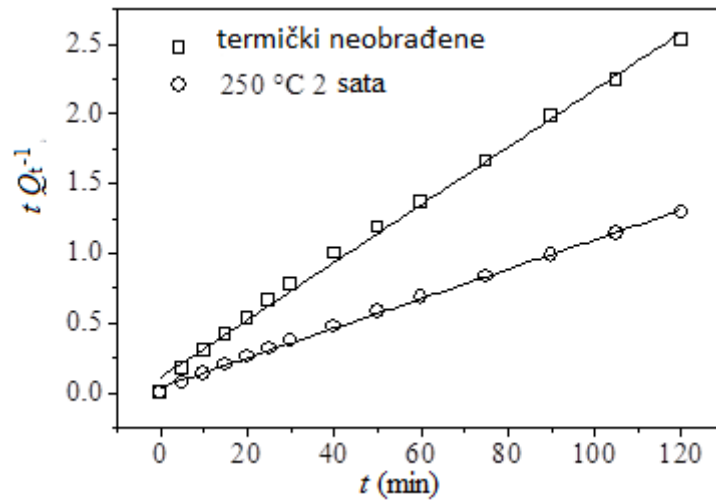
Slika 13. UV-Vis spektri metilenskog plavila nakon različitih vremena adsorpcije na termički neobrađene titanatne nanocjevčice.



Slika 14. UV-Vis spektri metilenskog plavila nakon različitih vremena adsorpcije na titanatne nanocjevčice termički obrađene pri 250 °C 2 sata.



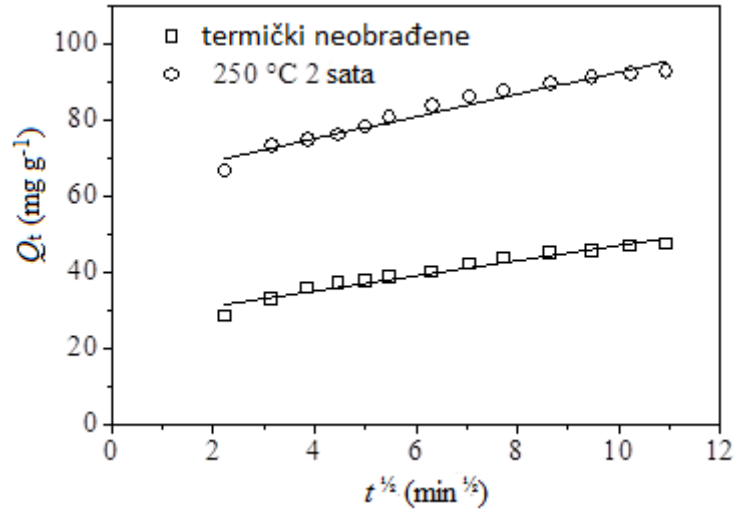
Slika 15. Ovisnost količine adsorbiranog metilenskog plavila o vremenu adsorpcije na nanocjevčice koje nisu termički obrađene i nanocjevčice termički obrađene 2 sata na 250 °C.



Slika 16. Linearna ovisnost modela kinetike adsorpcije metilenskog plavila pseudo-drugog reda na termički neobrađenim nanocjevčicama i nanocjevčicama toplinski obrađenim 2 sata na 250 °C.

Tablica 1. Konstante modela kinetike pseudo-drugog reda i korelacijski koeficijenti za adsorpciju metilenskog plavila na termički neobrađenim titanatnim nanocjevčicama i nanocjevčicama termički obrađivanim 2 sata na 250 °C.

	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>k<sub>so</sub> (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>
Termički neobrađene	0.99628	48.45	3.88×10 <sup>-3</sup>
Termički obrađene	0.99832	95.24	2.87×10 <sup>-3</sup>

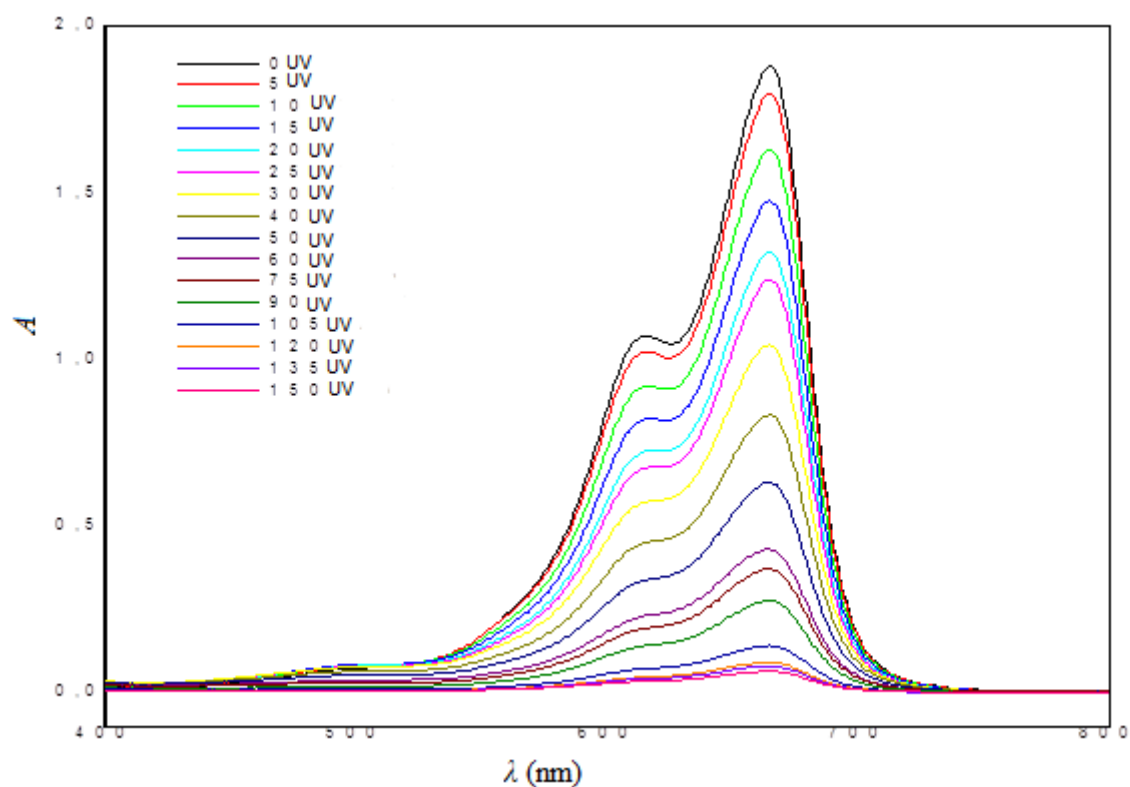


Slika 17. Linearna ovisnost Weberovog unutarčestičnog difuzijskog modela za adsorpciju metilenskog plavila na termički neobrađenim titanatnim nanocjevčicama i nanocjevčicama termički obrađivanim 2 sata na 250 °C.

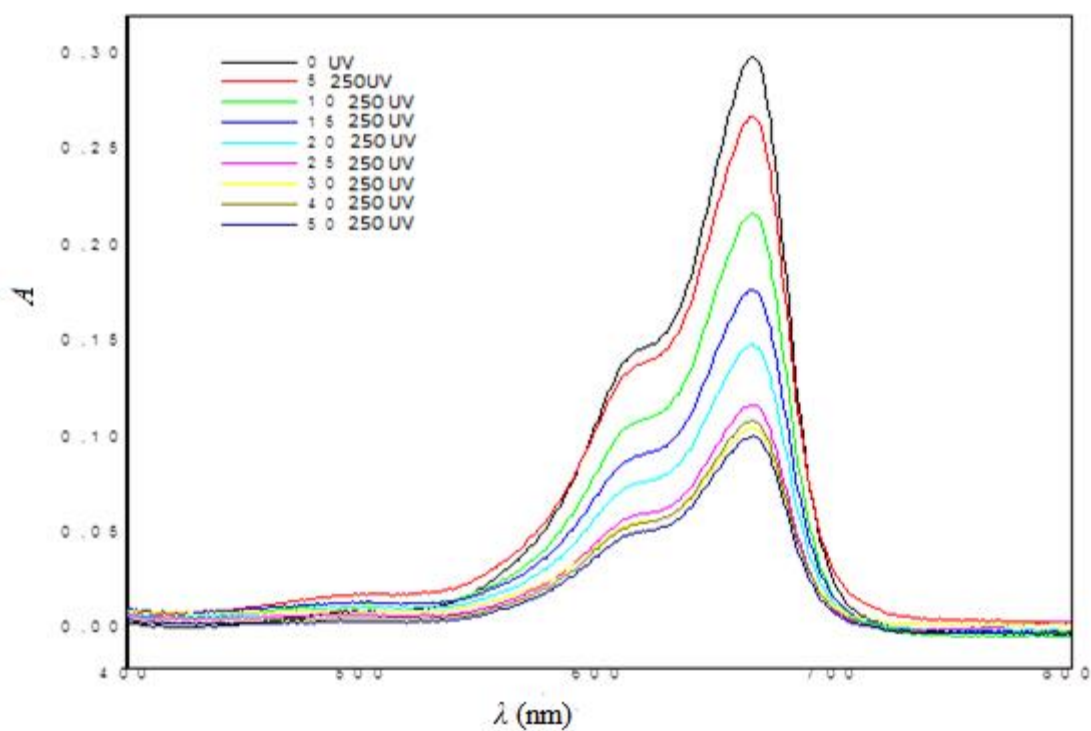
Tablica 2. Konstante Weberova modela unutarčestične difuzije i korelacijski koeficijenti za adsorpciju metilenskog plavila na termički neobrađenim titanatnim nanocjevčicama i nanocjevčicama termički obrađivanim 2 sata na 250 °C.

	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>C</b>	<b><math>k_{id}</math> (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>)</b>
Termički neobrađene	0.94667	27.13	1.99
Termički obrađene	0.99832	63.44	2.87

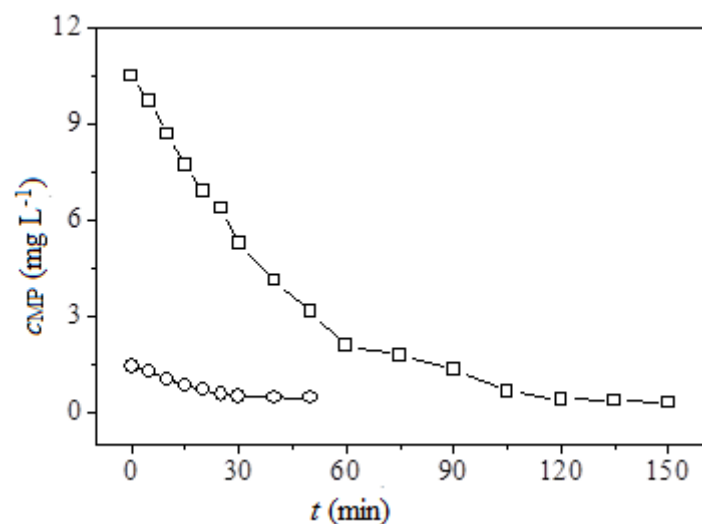
## 4.2. Fotokatalitička razgradnja metilenskog plavila



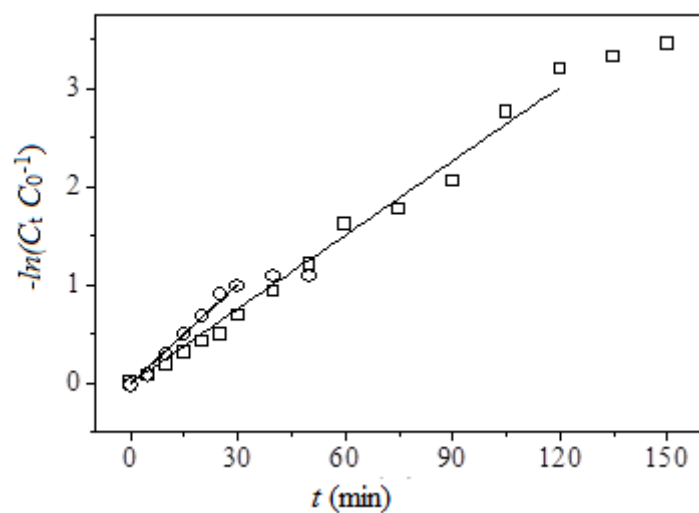
Slika 18. UV-Vis spektri metilenskog plavila nakon različitih vremena degradacije na termički neobrađenim titanatnim nanocjevčicama.



Slika 19. UV-Vis spektri metilenskog plavila nakon različitih vremena degradacije na titanatnim nanocjevčicama termički obrađenim 2 sata na 250 °C.



Slika 20. Ovisnost koncentracije metilenskog plavila o vremenu zračenja za termički obrađene titanatne nanocjevčice i nanocjevčice termički obrađene 2 sata na 250 °C.



Slika 21. Grafički prikaz kinetičkog modela pseudo-prvog reda procesa razgradnje metilenskog plavila na termički neobrađenim titanatnim nanocjevčicama i titanatnim nanocjevčicama termički obrađenim 2 sata na 250 °C.



## 5. RASPRAVA

Utjecaj vremena adsorpcije metilenskog plavila na titanatnim nanocjevčicama na količinu adsorbiranog metilenskog plavila prikazan je na slikama 13, 14 i 15. Kao što se može vidjeti, u početku je adsorpcija brza dok se ravnoteža postiže nakon približno 120 minuta za oba uzorka. Ravnotežni adsorpcijski kapacitet termički neobrađenog uzorka iznosi  $47 \text{ mg g}^{-1}$ , a termički obrađenog uzorka  $93 \text{ mg g}^{-1}$ . Ovi adsorpcijski kapaciteti prilično su visoki i posljedica su velikog afiniteta između molekula bojila u kationskoj formi i titanatnih nanocjevčica čija površina ima anionski karakter [25].

Visoka specifična površina, koja je bez sumnje povoljna za adsorpcijski kapacitet, nije i odlučujuća budući da titanatne nanocjevčice s većom specifičnom površinom (bez termičke obrade) pokazuju manji ravnotežni kapacitet. Moguće je da termički obrađen uzorak posjeduje veći broj aktivnih mjesta za adsorpciju molekula bojila.

Podaci adsorpcijske kinetike utočnjeni su na model pseudo-drugog reda budući da su prethodna istraživanja [3, 28] pokazala da taj model dobro opisuje adsorpcijsku kinetiku metilenskog plavila na titanatnim nanocjevčicama.

Dijagram ovisnosti  $t/Q_t$  o  $t$  za termički neobrađene nanocjevčice i nanocjevčice termički obrađene 2 sata na  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  prikazan je na slici 16. Kinetički parametri  $Q_e$  i  $k_2$  izračunati su iz nagiba i odsječka te prikazani u tablici 1 zajedno s odgovarajućim korelacijskim koeficijentom,  $R^2$ . Na slici 16 jasno se vidi da je ovisnost linearna, a dobiveni korelacijski koeficijent veći je od 0,99 (tablica 1). Ovako visoki korelacijski koeficijent ukazuje da su eksperimentalni podaci u skladu s kinetikom pseudo-drugog reda, tj. adsorpcijska kinetika metilenskog plavila na titanatnim nanocjevčicama prati model kinetike pseudo-drugog reda. Pokoravanje modelu pseudo-drugog reda ukazuje na kemijsku sorpciju [3]. Različite konstante brzine uzoraka ukazuju na veći afinitet metilenskog plavila prema termički neobrađenom uzorku.

S namjerom da se dobije uvid u mehanizam i stupanj procesa koji određuje brzinu adsorpcijskog procesa, podaci adsorpcijske kinetike analizirani su Weberovim unutarčestičnim difuzijskim modelom. Ovaj model može biti prikazan kao [3]:

$$Q_t = k_{id}t^{0.5} + C,$$

gdje je  $k_{id}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ ) konstanta brzine unutarčestične difuzije, a  $C$  je konstanta koja ukazuje na doprinos površinske sorpcije. Prema Weberovom modelu, ako je unutarčestična

difuzija uključena u adsorpcijski proces, grafički prikaz ovisnosti količine bojila adsorbiranog u vremenu  $t$  ( $Q_t$ ) o korijenu vremena treba biti linearan. Ako taj pravac prolazi kroz ishodište ( $C=0$ ), tada je unutarčestična difuzija jedini stupanj procesa koji kontrolira brzinu procesa, a ako linija ne prolazi kroz ishodište ( $C \neq 0$ ), to ukazuje da je proces djelomično kontroliran procesom na granici faza, odnosno površinskom sorpcijom [29].

Dijagram ovisnosti  $Q_t$  o  $t^{1/2}$  dan je na slici 17, a vrijednosti  $k_{id}$ ,  $C$  i odgovarajućeg koeficijenta korelacije dane su u tablici 2.

Kao što se može uočiti na slici 17, ovisnost  $Q_t$  o  $t^{1/2}$  je linearna za oba uzorka, ali neprolazak pravca kroz ishodište ukazuje da oba procesa, unutarčestična difuzija i površinska sorpcija, kontroliraju brzinu adsorpcije metilenskog plavila na titanatne nanocjevčice. Vrijednost  $C$  upućuje na doprinos unutarčestične difuzije u kontroli brzine adsorpcije; za manju vrijednost  $C$ , doprinos unutarčestične difuzije je veći. Prema tom pravilu, doprinos unutarčestične difuzije je veći za termički neobrađeni uzorak. U isto vrijeme, površinska sorpcija značajnija je kod termički obrađenog uzorka što upućuje na velik broj aktivnih mjesta za adsorpciju molekula bojila.

Kako bi se vrednovao fotokatalitički učinak termički neobrađenih titanatnih nanocjevčica i titanatnih nanocjevčica termički obrađenih pri 250 °C, mjerena je ovisnost koncentracije metilenskog plavila o vremenu zračenja u prisutnosti titanatnih nanocjevčica. Rezultati su prikazani na slikama 18, 19 i 20. Oba ispitivana uzorka pokazuju značajnu razgradnju što potvrđuje da su titanatne nanocjevčice aktivni fotokatalizator za metilensko plavilo. Za opis kinetike razgradnje korišten je kinetički model pseudo-prvog reda.

Slika 21 prikazuje ovisnost  $-\ln(C_t/C_0)$  metilenskog plavila o vremenu zračenja tijekom fotokatalitičke razgradnje metilenskog plavila na titanatnim nanocjevčicama. Ako se zanemare zadnje dvije točke, gdje više nije bilo značajnih promjena u koncentraciji metilenskog plavila, podaci podliježu linearnom modelu potvrđujući da je kinetika pseudo-prvog reda prihvatljiv model za fotokatalitičku razgradnju bojila. Konstante brzine dobivene su iz nagiba i iznose 0,0251 i 0,0335  $\text{min}^{-1}$  za termički neobrađene, odnosno obrađene titanatne nanocjevčice. Kao što se može primijetiti, termička obrada pri 250 °C tijekom 2 sata je blago povećala fotokatalitičku aktivnost titanatnih nanocjevčica. Nam i sur.[30] također su zabilježili blagi porast brzine razgradnje metilenskog plavila u prisutnosti termički obrađenih titanatnih nanocjevčica i pripisali taj porast pojavi određene manje količine anatasa. Moguće je da je to slučaj i ovdje, odnosno da do povećane fotokatalitičke aktivnosti termički

obrađenih titanatnih nanocjevčica 2 sata na 250 °C dolazi zbog pojave heterostrukture titanatne nanocjevčice/anatas, te smanjene zabranjene zone. Kao što su izvijestili Sun i sur. [31] (iako za heterostrukturu  $\text{TiO}_2(\text{B})$  / anatas) smanjena zabranjena zona omogućava intenzivniju fotogeneraciju elektrona i šupljina dok prisutnost heterostrukture olakšava njihovu separaciju. U isto vrijeme, specifična površina termički obrađivanih uzoraka je smanjena u usporedbi s termički neobrađenim uzorcima, ali ne toliko drastično da bi nadvladala prethodna dva čimbenika. Fotodegradacijski proces ovisi o broju stvorenih elektrona u vodljivoj i šupljina u valentnoj vrpci. Broj stvorenih elektrona i šupljina ovisi o zabranjenoj zoni, što je zona manja, veći broj fotona posjeduje energiju veću od zabranjene zone te je veći i broj stvorenih elektrona i šupljina pri ozračivanju. Ako se elektroni ne rekombiniraju sa šupljinama, parovi elektron-šupljina mogu sudjelovati u redoks reakcijama na površini fotokatalizatora. Upravo heterostruktura sprječava rekombinaciju parova elektron-šupljina [5].

## 6. ZAKLJUČAK

Model pseudo drugog reda najbolje opisuje adsorpciju metilenskog plavila na titanatnim nanocjevčicama upućujući na dominaciju kemijske sorpcije. Uzorci titanatnih nanocjevčica pokazuju različit afinitet prema metilenskom plavilu, 48,45 mg g<sup>-1</sup> za termički neobrađene titanatne nanocjevčice i 95,24 mg g<sup>-1</sup> za termički obrađene titanatne nanocjevčice. Razlog tomu je veći broj aktivnih mjesta za adsorpciju metilenskog plavila na površini termički obrađenog uzorka. Ravnotežna adsorpcija postignuta je za 120 minuta.

Adsorpcijski proces je pod kontrolom međučestične difuzije i površinske sorpcije, doprinos površinske sorpcije veći je za termički obrađeni uzorak.

Kinetički model pseudo prvog reda prihvatljiv je za opis procesa fotokatalitičke degradacije bojila na titanatnim nanocjevčicama. Termička obrada blago povećava fotokatalitičku aktivnost titanatnih nanocjevčica, što je posljedica prisutnosti heterostrukture titanatne nanocjevčice/anatas i smanjene vrijednosti zabranjene zone. Termička obrada pri 250 °C u razdoblju od 2 sata poboljšava adsorpcijska i fotokatalitička svojstva titanatnih nanocjevčica.

## 7. POPIS SIMBOLA

<b>Kratice</b>	<b>Opis kratice</b>
FESEM	Pretražni elektronski mikroskop s emisijom polja
ICDD	Međunarodni centar za difrakcijske podatke
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala
DTA	Diferencijalna termička analiza
TGA	Termogravimetrijska analiza

## 8. LITERATURA

- 1 Liu, R., Yang, W.D., Chueng, H.J., Ren, B.Q., Preparation and application of titanate nanotubes on dye degradation from aqueous media by UV irradiation, *J Spectrosc.* 680183 (2014) 1 – 9.
- 2 Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- 3 Xiong, L., Yang, Y., Mai, J., Sun, W., Zhang, C., Wei, D., Chen, Q., Nia, J., Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes, *Chem. Eng. J.* 156, 2 (2010) 313 – 320.
- 4 Chekir, N., Benhabiles, O., Taddalit, D., Laoufi, N.A., Bentahar F., Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions using TiO<sub>2</sub> and ZnO, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 6141-6147.
- 5 Salehi, M., Hashemipour, H., Mirzaee, M., Experimental study of influencing factors and kinetics in catalytic removal of methylene blue with TiO<sub>2</sub> nanopowder, *J. Environ. Eng. – ASCE* 2, 1 (2012) 1 – 7.
- 6 Zhang, D., Qian, Y., Shi, L., Mai, H., Gao, R., Zhang, J., Yu, W., Cao, W., Cu-doped CeO<sub>2</sub> spheres: synthesis, characterization, and catalytic activity, *Catalysis Communications* 26 (2012) 164-168.
- 7 Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., Niihara, K., Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir* 14, 12 (May 1998) 3160 – 3163.
- 8 An' Amt, M. N., Huang, N. M., Radiman, S., Lim, H.N., Muhamad, M.R., Triethanolamine – solution for rapid hydrothermal synthesis of titanate nanotubes, *Sains Malays*, 43, 1 (2014) 137 – 144.
- 9 <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article729> (pristup 13.travnja 2017.)
- 10 Lee, C.K., Liu, S.S., Chen, H.C., Application of hydrothermal method derived titanate nanotubes as adsorbents, *Recent Pat. Nanotech.*, 3, 3 (2009) 203 – 212.
- 11 Kurajica, S., Minga, I., Mandić, V., Brnardić, I., Titanate nanotubes: Synthesis, characterization and photocatalytic activity, *International Conference Matrib*, (2015) 261-269
- 12 Maxim, F., Ferreira, P., Vilarinho, P. M., Influence of the neutralization process on the preparation of titanate nanotubes by hydrothermal synthesis, *J. Porous Mater.*, 18 (2011) 37–45.
- 13 Abida, B., Chirchi, L., Baranton, S., Napporn, T. W., Morais, C., Léger, J. M., Ghorbel, A., Hydrogenotitanates nanotubes supported platinum anode for direct methanol fuel cell, *J. Power Sources*, 241 (Nov. 2013), 429 – 439.

- 14 Bavykin, D. V., Walsh, F. C. 2009. Elongated titanate nanostructures and their applications, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 8 (2009), 977 – 997.
- 15 Morgado Jr., E., de Abreu, M. A. S., Pravia, O. R. C., Marinkovic, B. A., Jardim, P. M., Rizzo, F. C., Araújo, A. S., A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content, *Solid State Sci.*, 8, 8 (2006) 888 – 900.
- 16 Atkins, P., de Paula, J., *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2006, str. 916-917.
- 17 Filipkowska, U., Klimiuk, E., Grabowski, S. and Siedlecka, E., Adsorption of Reactive Dyes by Modified Chitin from Aqueous Solutions, *Polish Journal of Environmental Studies* 11(4) (2002) 315-323.
- 18 Ho, Y.S., Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scintometrics*, 59 (2004), 171-177
- 19 Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-second order model for adsorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451-465.
- 20 Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q., Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University Science A*, 10 (2009) 716-724.
- 21 Fan, X., Parker, D.J., Smith, M.D., Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials, *Water Research*, 37 (2003) 4929-4937.
- 22 Hu, Z., Wang, N., Tan, J., Chen, J., Zhong, W., Kinetic and equilibrium of cafradine adsorption onto peanut husk, *Desalination and Water Treatment*, 37 (2012) 160-168.
- 23 Allara, D. L., Aging of Polymers, *Environmental Health Perspectives*, 11 (1975) 29-45.
- 24 Hockberger, P. E., A history of ultraviolet photobiology for humans, animals and microorganisms, *Photochem. Photobiol.*, 2002.
- 25 Bavykin, D. V., Redmond, K. E., Nias, B. P., Kulak, A. N., Walsh, F. C., The effect of ionic charge on the adsorption of organic dyes onto titanate nanotubes, *Aust. J. Chem.* 63, 2 (2010) 270 – 275.
- 26 El-Wakil, A. M., Abou El-Maaty, W. M., Awad, F. S., Oudah, A. A., Solid phase extraction and determination of cationic azo dye from aqueous solution using dried papyrus plant, *IJSR* 4, 2 (2015) 2045 – 2051.

- 27 Hosseinpour, P. M., Yung, D., Panaitescu, E., Heiman, D., Menon, L., Budil, D., Lewis, L. H., Correlation of lattice defects and thermal processing in the crystallization of titania nanotube arrays, *Mat. Res. Express* 1, 045018 (2014) 1 – 14.
- 28 Hu, K., Xiao, X., Cao, X., Hao, R., Zuo, X., Zhang, X., Nan, J., Adsorptive separation and photocatalytic degradation of methylene blue dye on titanate nanotube powders prepared by hydrothermal process using metal Ti particles as a precursor, *J. Hazard. Mater.* 192, 2 (2011) 514 – 520.
- 29 Gandhimathi, R., Ramesh, S. T., Sindhu, V., Nidheesh, P. V., Bottom ash adsorption of basic dyes from their binary aqueous solutions, *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 35, 3 (2013) 339 – 347.
- 30 Nam, C. T., Yang, W. -D., Duc, L. M., Study on photocatalysis of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by methanol – thermal synthesis at low temperature, *Bull. Mater. Sci.* 36, 5 (2013) 779 – 788.
- 31 Sun, P., Wei, Y., Wang, C., Zhang, X., Vacuum heat treated titanate nanotubes for visible–light photocatalysis, *New J. Chem.* 39, 2 (2015) 1281 – 1286.



