

# Utjecaj parametara pripreve na fotokatalitičku aktivnost ZnO prevlaka

---

**Bukovčan, Ivana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2019**

*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:149:823538>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-11**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Bukovčan

# **DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Bukovčan

UTJECAJ PARAMETARA PRIPRAVE NA FOTOKATALITIČKU  
AKTIVNOST ZnO PREVLAKA

Influence of synthesis parameters on photocatalytic activity of ZnO coatings

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Jelena Macan

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Jelena Macan

doc. dr. sc. Davor Dolar

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, rujan 2019.

*U prvom redu veliko hvala mojoj mentorici, prof. dr. sc. Jeleni Macan, na uloženom trudu, strpljenju, prenesenom znanju, pomoći i savjetima tijekom izrade ovog diplomskog rada.*

*Veliko hvala i mojoj obitelji koja mi je bila bezuvjetna podrška tijekom cijelog studija, kao i prijateljima koji su zajedno sa mnom prolazili uspone i padove i upotpunili ovo razdoblje.*

*Ovaj rad je izrađen u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanosti IP-2018-01-5246 Nanokompoziti s perovskitima za fotovoltaike, fotokatalizu i senzoriku.*

## SAŽETAK:

U ovom radu eksperimentalno je ispitan utjecaj parametara pripreme ZnO prevlaka na njihovu fotokatalitičku aktivnost kod razgradnje zagađivala iz vode. Kao modelno zagađivalo korištena je 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina koja je metabolički produkt razgradnje acetilsalicilne kiseline.

Prevlake ZnO dobivene su metodom kemijskog taloženja iz otopine cinkova acetata dihidrata u metanolu, pri dvije kombinacije parametara pripreme (temperatura, koncentracija matične otopine i vrijeme stajanja u sušioniku). Pri tom nastaje slojeviti bazični cinkov acetat (LBZA) koji potom žarenjem u peći prelazi u čisti ZnO, zadržavajući morfologiju LBZA. SEM analiza potvrdila je cvjetićavu strukturu prevlaka. Ispitane su tri temperature žarenja. Kao izvori svjetlosti kod fotokatalitičke reakcije korišteni su UV lampa i sunčeva svjetlost, a promjena koncentracije zagađivala praćena je pomoću UV/Vis spektrofotometrije. Sustavi su pokazali manje ili više pravilno smanjenje koncentracije zagađivala, što potvrđuje fotokatalitičko djelovanje ZnO. Iz rezultata je teško odabrati optimalne uvjete pripreme za fotokatalitičku primjenu, odnosno nije uočen utjecaj istih na fotokatalitičku aktivnost. Fotodegradacija zagađivala pod sunčevom svjetlosti pokazala se približno jednako djelotvornom kao i pod UV lampom što pokazuje potencijal ovakvih sustava za pročišćavanje voda na otvorenom.

**Ključne riječi:** ZnO prevlake, fotokataliza, 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina (2,5-DHBA), slojeviti bazični cinkov acetat (LBZA)

## **ABSTRACT:**

In this thesis, the influence of synthesis parameters of ZnO films on their photocatalytical activity for degradation of water pollutants was experimentally tested. 2,5-dihydroxybenzoic acid, which is a metabolic product of acetylsalicylic acid degradation, was used as a model pollutant.

ZnO coatings were prepared by chemical bath deposition method from an alcoholic solution of zinc acetate dihydrate, at two different combinations of preparation parameters (temperature, initial Zn concentration and time). Layered Basic Zinc Acetate (LBZA) is formed and then transformed to pure ZnO by calcining, keeping its LBZA morphology. The obtained films had flower-like structure, which was confirmed by SEM analysis. Three calcining temperatures were examined. UV lamp and sunlight were used as light sources in photocatalytic reaction, and change in pollutant concentration was monitored by UV/Vis spectrophotometry. The result was more or less regular concentration reduction, which confirms the photocatalytic activity of ZnO. It is difficult to choose the optimum preparation conditions for photocatalytic application based on the results. The specific influence of the synthesis parameters on photocatalytic activity was not observed. Photodegradation of the given pollutant was approximately as effective under sunlight as under the UV lamp, showing the potential of such outdoor water purification systems.

**Key words:** ZnO coatings, photocatalysis, 2,5-dihydroxybenzoic acid (2,5-DHBA), Layered Basic Zinc Acetate (LBZA)

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Cinkov oksid .....	2
2.1.1. Sinteza ZnO .....	3
2.2. Slojeviti materijali .....	5
2.2.1. Slojevite bazične cinkove soli .....	6
2.3. Zagađenje vode postojanim organskim zagađivačima .....	8
2.3.1. 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina .....	10
2.4. Metode pročišćavanja vode; fotokataliza .....	12
2.4.1. ZnO u fotokatalizi .....	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	16
3.1. Materijali .....	16
3.2. Postupak pripreme ZnO prevlaka .....	16
3.3. Određivanje fotokatalitičke aktivnosti .....	18
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	19
4.1. Rezultati SEM analize .....	19
4.2. Rezultati fotokatalitičkog ispitivanja .....	21
4.3. Kinetika razgradnje .....	27
5. ZAKLJUČAK .....	30
6. LITERATURA .....	31
7. PRILOG .....	33
ŽIVOTOPIS .....	37

# 1. UVOD

U današnje vrijeme svjedoci smo sve većih problema u vidu zagađenosti okoliša, a posebice vode. Različitim putevima dolazi do njenog zagađenja, koje može biti vidljivo (bojila, tvrdokorni spojevi), ali može biti i u obliku vrlo malih koncentracija zagađivala (mg/L, ng/L) koje itekako mogu biti značajne, a naizgled neprimjetne. U tom slučaju govori se o postojećim organskim zagađivalima, koja u okolišu ostaju dug vremenski period, postaju dio hranidbenih lanaca, a dugoročno imaju toksične učinke na ljude i živi svijet. Ovdje je važno spomenuti farmaceutike koji u modernom svijetu čine velik udio zagađivala. U većini slučajeva učinkovitost uklanjanja farmaceutika mjeri se samo na temelju nestanka matičnog spoja, ali nužno je uzeti u obzir i metaboličke produkte koji nastaju jer u nekim slučajevima mogu predstavljati još veći problem nego početni spoj. U ovom radu, kao modelno zagađivalo korištena je 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina, koja je manjinski (1 %) metabolički produkt razgradnje aspirina.

Među brojnim metodama pročišćavanja vode, sve više se ističu napredni oksidacijski procesi, u koje spadaju i sustavi fotokatalize kao što su kombinacija poluvodiča i UV svjetlosti. Fotokataliza može se definirati kao ubrzavanje kemijske reakcije potaknuto djelovanjem svjetlosti u kontaktu s aktivnim tvarima, fotokatalizatorima. U posljednje vrijeme fotokatalitička oksidacija privlači sve veću pažnju zbog potencijala za rješavanje problema zagađenosti okoliša, uz prednosti kao što su relativno niski troškovi, visoka djelotvornost, štednja energije itd.

Cinkov oksid ističe se zahvaljujući svojoj netoksičnosti, stabilnosti, dostupnosti i širokom području primjene. U fotokatalizi, pokazao se čak i bolji od široko primijenjivanog titanijeva dioksida. Na fotokatalitičku aktivnost ZnO uvelike utječe njegova morfologija i stoga sinteza igra vrlo važnu ulogu. U ovom radu korištena je metoda kemijskog taloženja iz otopine za pripremu prevlaka, pri čemu nastaje slojeviti bazični cinkov acetat (LBZA, engl. *Layered Basic Zinc Acetate*), koji potom žarenjem u peći prelazi u čisti ZnO, zadržavajući morfologiju LBZA. Ispitivana je učinkovitost razgradnje 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline iz vodene otopine, uz navedene prevlake ZnO u funkciji fotokatalizatora, pod utjecajem UV i sunčeve svjetlosti.

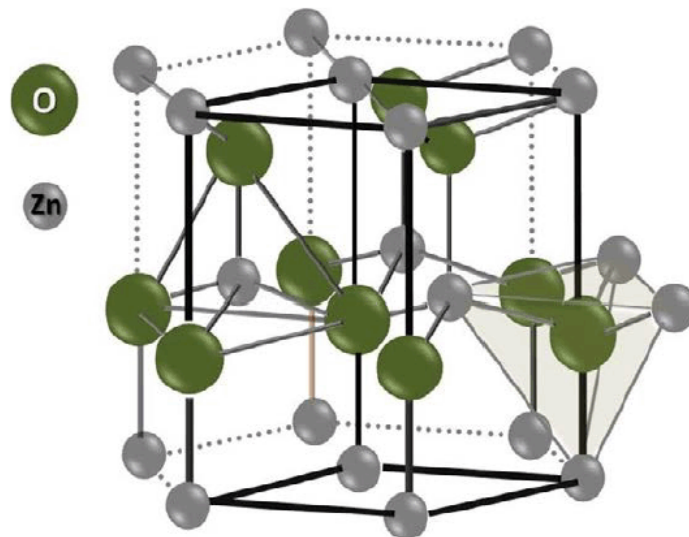
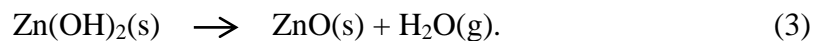
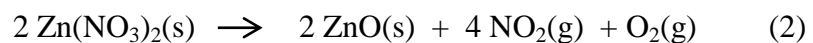


## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Cinkov oksid

Cinkov oksid je anorganski spoj kemijske formule ZnO i najvažniji je spoj cinka. U prirodi se nalazi kao mineral cinkit u obliku bijelih heksagonskih kristala. Pri sobnoj temperaturi je bijeli amorfni prah koji zagrijavanjem postaje reverzibilno žut.

To je kovalentan spoj s vurcitnom kristalnom strukturom. U vodi je netopljiv, ali zahvaljujući amfoternom karakteru otapa se u kiselinama i lužinama dajući odgovarajuće soli. Najčešće nastaje izgaranjem cinkove pare u struji zraka (jedn. 1) te zagrijavanjem cinkova nitrata (jedn. 2), karbonata ili hidroksida (jedn. 3):<sup>1</sup>



Slika 1: Prikaz vurcitne strukture ZnO.<sup>2</sup>

ZnO je vrlo zanimljiv zahvaljujući svojoj netoksičnosti, visokoj mehaničkoj, termalnoj i kemijskoj stabilnosti te širokom području i mogućnostima primjene: solarne ćelije, fotokatalizatori, tankoslojni plinski senzori, otpornici, transparentne vodljive elektrode i uređaji s površinskim akustičnim valovima, punila guma i automobilskih guma, UV-blokirajući aditiv polimerima i u kozmetici, kao pigment inhibitor korozije za boje itd.<sup>3-5</sup>

Potencijalna primjena u fotokatalizi (npr. fotoliza vode za dobivanje vodika, fotodekompozicija organskih tvari) posebno je od velikog interesa pošto je u nekoliko slučajeva ZnO pokazao impresivniju fotokatalitičku aktivnost od poznatijeg titanijeva dioksida. Odlikuje se jedinstvenim svojstvima (fizikalno-kemijska, piezoelektrična, optička, katalitička) koja su povezana s oblikom, veličinom i morfologijom čestica ZnO.<sup>6</sup>

### 2.1.1. Sinteza ZnO

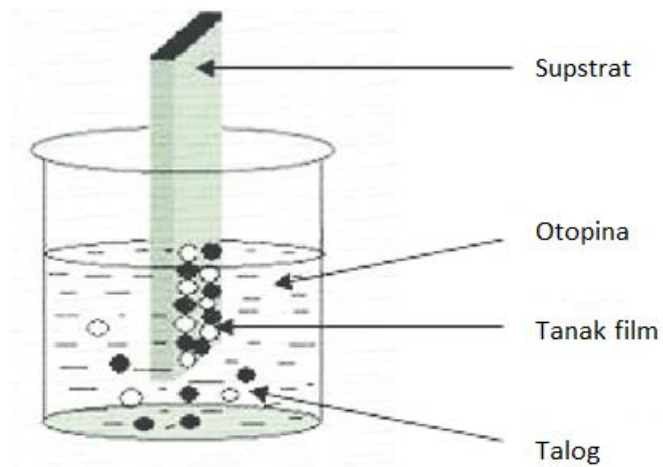
Trodimenzionalne strukture metalnih oksida privlače sve više pažnje zbog visokog omjera površine i volumena, permeabilnosti te specifičnih fizikalno-kemijskih svojstava u usporedbi s konvencionalnim nanokristalima. ZnO mikro/nanostrukture sintetizirane reakcijama u plinovitoj fazi ili u otopini, dobivene su sastavljanjem različitih nano-oblika (0D, 1D, 2D i 3D vrsta).<sup>7</sup>

Dobro je poznato da svojstva nanomaterijala ovise o njihovoj morfologiji, stoga razvoj složenijih i savršenijih mikro/nanostrukture predstavlja velik izazov za znanstvenike koji se bave materijalima.

Među raznim metodama pripreme ZnO materijala, rast depozicijom iz parne faze mogao bi voditi do visokokvalitetnih kristala ZnO, ali skupi instrumenti i toksični izvori materijala onemogućavaju široku primjenu ove metode.<sup>8</sup> Alternativno, proizvodi se kemijskim procesima iz otopine ili termalnom dekompozicijom prekursora koji sadrže cink. Posebno je važan u toj primjeni cinkov hidroksiacetat, tj. slojeviti bazični cinkov acetat (LBZA,  $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ ), čijom se termalnom degradacijom formiraju mikro, odnosno nanokristali ZnO.<sup>4</sup>

Kemijske metode iz otopine kao što su koprecipitacija, hidrotermalna metoda, sol-gel itd., vrlo su pristupačne zbog jednostavnosti, relativno niskih troškova, umjerenih uvjeta sinteze i potencijala za proizvodnju u većem mjerilu, tzv. *scale-up*.<sup>9</sup>

U ovom radu korištena je metoda taloženja iz otopine (slika 2.), čime nastaje LBZA, koji potom žarenjem u peći prelazi u čisti cinkov oksid zadržavajući listićavu morfologiju LBZA.



Slika 2: Shema metode taloženja iz otopine.<sup>10</sup>

Proces metode taloženja iz otopine (CBD, engl. *Chemical bath deposition*) sastoji se od tri glavna koraka:

1. Nastajanje ili disocijacija solvatiranog ioniziranog metal-ligand kompleksa,
2. Hidroliza kompleksa,
3. Nastajanje čvrste faze.<sup>11</sup>

## 2.2. Slojeviti materijali <sup>12</sup>

Slojeviti materijali sastoje se od kristala građenih slaganjem dvodimenzionalnih jedinica međusobno povezanih slabim silama. Najjednostavniji primjeri te vrste materijala su grafit, te hidroksidi zemnoalkalijskih i prijelaznih metala. Postoje i nešto kompleksnije strukture kao što su one slojevitih hidroksidnih soli i slojevitih dvostrukih hidroksida.

Važnost slojevitih tvari temelji se na njihovoj sposobnosti za zadržavanjem kemijskih vrsta s električnim nabojem kompatibilnim onom samih slojeva. To može proširiti ili suziti dimenziju sloja duž osnovne osi koja je okomita na slojeve, a pri čemu opća formula ostaje ista (tzv. topotaktička reakcija).

Slojevite tvari mogu se klasificirati na temelju njihovog električnog naboja :

- (i) negativno nabijeni slojevi, kao npr. kod određenih spojeva prijelaznih metala i u nekim glinenim mineralima koji mogu izmjenjivati katione;
- (ii) pozitivno nabijeni slojevi, kao kod slojevitih dvostrukih hidroksida i slojevitih hidroksidnih soli, koji su stabilizirani prisutnošću aniona;
- (iii) neutralni slojevi, npr. u grafitu i slojevitim hidroksidima.

Kristalne rešetke slojevitih materijala za interkalacijske reakcije opisuju se kao dvodimenzionalne jer su sastavljene od lamelarnih jedinica naslaganih duž osnovne osi. Veze u slojevima su kovalentne, dok su slojevi međusobno povezani slabim Van der Waalsovima interakcijama (u slučaju neutralnih slojeva) ili elektrostatskim interakcijama (kod nabijenih slojeva).

Mnoge studije su provedene na području anion-izmjenjivačkih slojevitih materijala, posebice slojevitih dvostrukih hidroksida, fokusirajući se na njihova fizikalno-kemijska svojstva, reakcije modifikacije površine i primjene, dok je relativno malo publikacija u vezi slojevitih hidroksidnih soli, a uglavnom opisuju njihovu sintezu i strukturnu karakterizaciju.

Ovisno o tipu materijala koji se dobiva, koriste se različite metode sinteze:

1. Hidroliza soli i oksida,
2. Hidroliza uree,
3. Taloženje iz alkalnih otopina,
4. Reakcije u čvrstom stanju,
5. Druge metode.

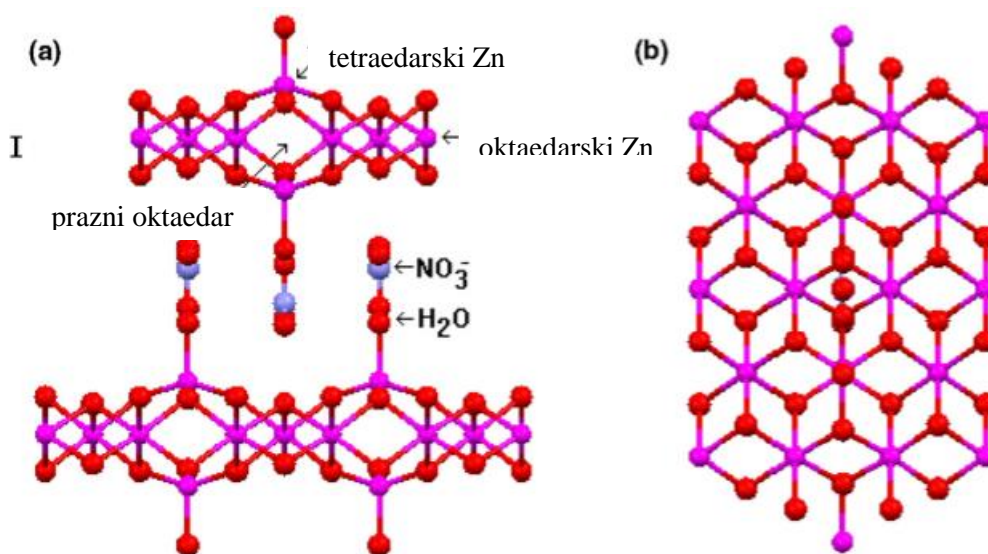
### 2.2.1. Slojevite bazične cinkove soli

Cinkovi spojevi s općom formulom  $Zn_5(OH)_8X_2$  ( $X = Cl, Br, I, NO_3, CH_3COO$  itd.) prepoznatljivi su po karakterističnoj strukturi u kojoj su cinkov hidroksid i anioni složeni u slojeve i nazivaju se slojevite hidroksidne cinkove soli ili slojevite bazične cinkove soli (LBZS). LBZS se obično pripremaju miješanjem vodene otopine cinkove soli s nekom bazičnom otopinom, koja sadrži  $OH^-$  ione. Trenutno taloženje LBZS uzrokovano je homogenom nukleacijom u otopini.<sup>11</sup>

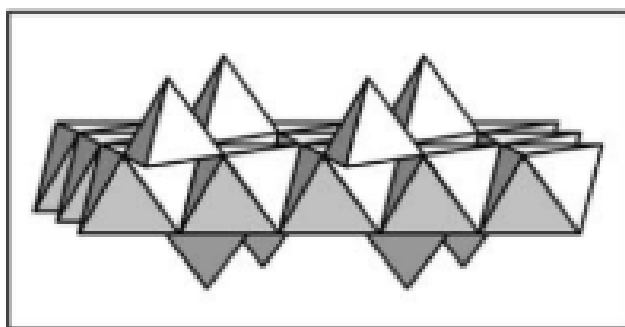
Nekoliko je postojećih načina za sintezu LBZA,  $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ . To su reakcija otopine cinkova acetata s bazom kao što je natrijev hidroksid, reakcija ZnO praha sa cinkovim acetatom u otopini, te reakcija izmjene aniona između cinkova hidroksi klorida i cinkova acetata dihidrata. Priprema  $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$  pomoću amonijeva hidroksida ili u alkoholnom mediju može biti problematična zbog inkluzije organskih ili anorganskih materijala.<sup>4</sup>

Struktura slojevitog bazičnog cinkovog acetata,  $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ , dobivena metodom taloženja iz otopine prema radu<sup>11</sup> ima morfologiju gnijezda i kao takva mogla bi biti korisna za anion-izmjenjivačke materijale. Kad se takvi filmovi zagrijavaju već na oko  $150^\circ C$ , uspješno se transformiraju u vurcitu strukturu ZnO, bez mikrostrukturnih deformacija.

Kristalna struktura LBZA pokazala se sličnom onoj slojevitog bazičnog cinkovog nitrata,  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (slika 3.). Tri petine cinkovih iona okruženi su oktaedarski sa po šest OH skupina. Preostale dvije petine nalaze se iznad i ispod ravnine oktaedara tvoreći tetraedre sa po tri OH skupine i jednom molekulom vode. Rezultirajuća strukturna jedinica je pozitivno nabijen kompleksni sloj  $[Zn_5(OH)_8(H_2O)_2]^{2+}$  kao što je prikazano na slici 4. Acetatni anioni su interkalirani između slojeva.<sup>11</sup>



Slika 3: Prikaz strukture cinkova hidroksi nitrata: a) bočni, b) tlocrtni.<sup>12</sup>



Slika 4: Prikaz kompleksnog sloja  $[Zn_5(OH)_8(H_2O)_2]^{2+}$  koji je prisutan u strukturi LBZA.<sup>11</sup>

### 2.3. Zagađenje vode postojanim organskim zagađivalima

U posljednje vrijeme, porast populacije i industrijski razvoj uzrokuju sve ozbiljnije zagađenje vode. Voda je nužan sastojak mnogih životnih aktivnosti; kućanskih, poljoprivrednih i industrijskih. Odvodna voda, koja je rezultat različitih ljudskih aktivnosti, obično sadrži veliki broj zagađivala. Zagađenje vode toksičnim organskim tvarima velika je svjetska briga.<sup>13</sup>

Organska bojila su jedan od većih izvora zagađenja jer su teško biorazgradiva i toksična za vodene biljke, a potencijalno i kancerogena za ljude. Bojila koja se upotrebljavaju u tekstilima, plastici, papiru, gumama, dovela su do velikog zagađenja vode zbog ispuštanja obojenih i otrovnih otpadnih voda u prirodne vode. Obrada obojenih otpadnih voda obično je neučinkovita, skupa i nedestruktivna ili samo prebacuje zagađivalo iz vode u drugu fazu.

Osim bojila, kao veliki problem u vodama tu su i pesticidi, kiseline te nitrati i fosfati iz gnojiva. Ove vrste u pravilu imaju ksenoestrogeni učinak na živi svijet. Ksenoestrogeni su tvari po svom sastavu slične ženskom spolnom hormonu (estrogenu), a na organizme u vodi djeluju tako da mijenjaju njihove životne cikluse, posebno cikluse razmnožavanja. Također, u nekim slučajevima, mogu uzrokovati i deformacije kod životinja.<sup>14</sup> Dakle, nužne su mjere za uklanjanje zagađivala iz voda u što većem postotku.

Otpadna voda često je zagađena visokim koncentracijama organskih materijala kao što su suspendirane i otopljene soli i ostali tvrdokorni spojevi.<sup>13</sup> Međutim, ona može sadržavati i vrlo male količine otopljenih tvari i činiti se čistom – u tom slučaju govori se o zagađenju vode postojanim organskim zagađivalima (POPs, engl. *persistent organic pollutants*). Upravo u slučaju takvih onečišćenja koriste se metode pročišćavanja spomenute, odnosno obrađene u narednim poglavljima.

Postojana organska zagađivala organski su spojevi jedinstvene kombinacije fizikalnih i kemijskih svojstava, a ispuštanjem u okoliš oni:

- ostaju u njemu dug vremenski period,
- postaju široko rasprostranjeni u okolišu kao rezultat prirodnih procesa u vodi, tlu i zraku,
- nakupljaju se u masnom tkivu živih organizama, uključujući ljude, i nalaze se u višim koncentracijama na višim razinama u hranidbenom lancu,

- toksični su za ljude i živi svijet.<sup>15</sup>

Ljudi su ovim kemikalijama izloženi na razne načine: preko hrane, zraka, u otvorenim i zatvorenim prostorima i na radnim mjestima. Mnogo stvari iz svakodnevne upotrebe može sadržavati POPs, koji se dodaju s ciljem poboljšanja kvalitete proizvoda. Kao rezultat svega toga, postojana organska zagađivala mogu se naći na našem planetu u niskim, ali mjerljivim koncentracijama.<sup>16</sup>

U relativno malim koncentracijama u okolišu nalaze se i brojni farmaceutici te produkti njihovih metabolizama. Iako su te koncentracije jako male (ponekad i manje od ppb), farmaceutici predstavljaju ekološki problem zbog potencijalno dugoročno štetnih učinaka na ljude i živi svijet.

U većini slučajeva, učinkovitost uklanjanja farmaceutika tijekom obrade voda određuje se mjerenjem nestanka matičnog spoja, ali ne uzima se u obzir stvaranje nusprodukata. Malo pažnje je posvećeno nastajanju, a pogotovo kvantifikaciji takvih nusprodukata. Kao rezultat toga rijetko su dostupne informacije o nastanku i sudbini u okolišu metaboličkih produkata razgradnje lijekova.<sup>17</sup>

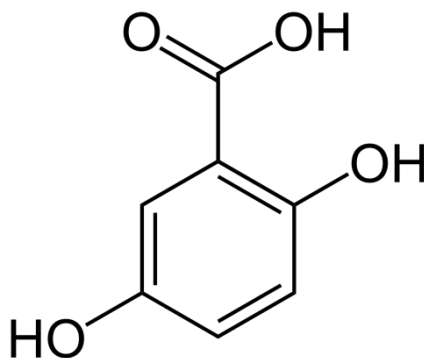
Farmaceutski metaboliti koji su dugotrajni u okolišu zahtjevaju procjenu rizika jer učinci koji proizlaze iz izlaganja mješavini osnovnog lijeka i njegovih metabolita mogu biti poprilično drugačiji od onog što pokazuju ispitivanja toksičnosti kod izlaganja samo jednom spoju.<sup>17</sup>



### 2.3.1. 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina

U ovom radu ispitivana je fotokatalitička metoda uklanjanja organske kiseline, 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline (2,5-DHBA), iz vode, odnosno ona je korištena kao modelno zagađivalo.

2,5-dihidroksibenzojeva kiselina ili gentisična kiselina (slika 5.) je derivat benzojeve kiseline i manjinski produkt (1 %) metaboličke razgradnje acetilsalicilne kiseline, koji se izlučuje preko bubrega.<sup>18</sup>

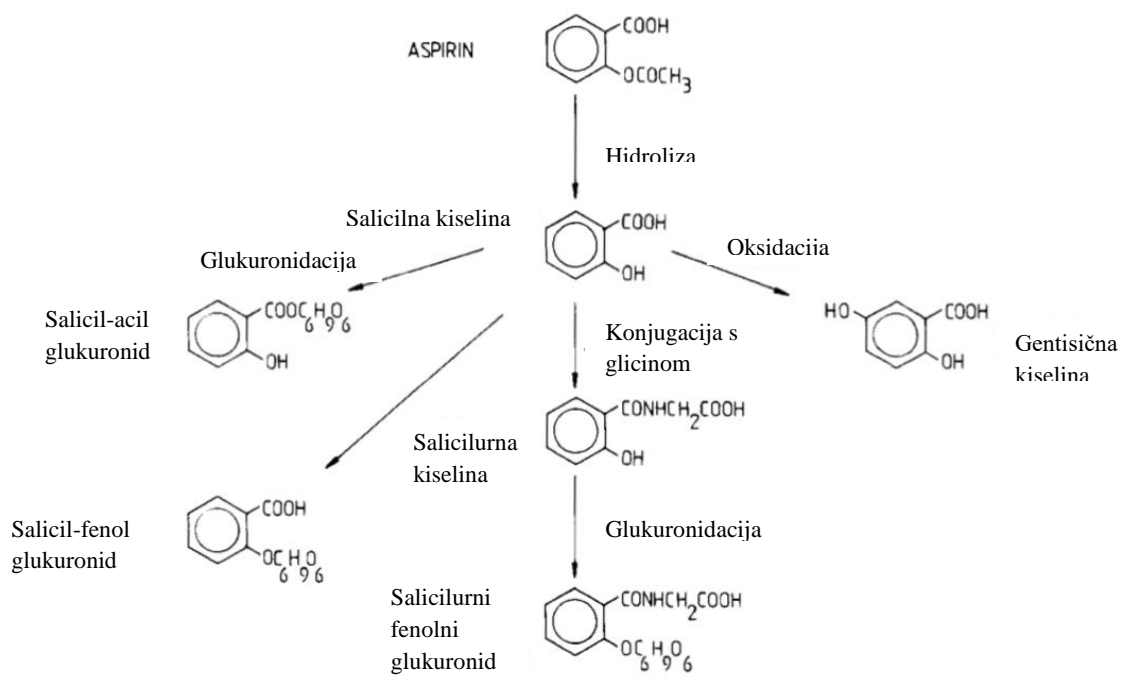


Slika 5: Struktura 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline.<sup>18</sup>

Acetilsalicilna kiselina (poznata kao aspirin) bezreceptni je lijek koji se najčešće uzima kod umjerenih bolova, upala i povišene temperature, a također ima i svojstvo antiplateleta, odnosno sprječava nastanak tromboze. Danas je jedan od najrasprostranjenijih lijekova na svijetu, javlja se u obliku više od 100 različitih komercijalnih lijekova, a potrošnja iznosi oko 40 000 tona godišnje.<sup>19</sup>

Acetilsalicilna kiselina hidrolizira u salicilnu kiselinu, koja zatim prolazi kroz metaboličke reakcije konjugacije s glicinom i glukonskom kiselinom pri čemu nastaju četiri različita spoja. Jedan mali dio salicilne kiseline aromatskom hidroksilacijom daje gentisičnu kiselinu, koja pak može reagirati s glicinom i dati gentisurinsku kiselinu, a samo dio se izlučuje nepromijenjen.<sup>17</sup> Na slici 6. prikazani su metabolički putevi razgranje aspirina kod čovjeka.

Salicilna i gentisična kiselina otkrivene su u vodama tekućicama u niskim koncentracijama ( $\mu\text{g/L}$ ), a salicilna također i u nekim podzemnim vodama u još nižim koncentracijama ( $\text{ng/L}$ ).<sup>17</sup>



Slika 6: Metabolički putevi razgradnje aspirina kod čovjeka.<sup>20</sup>

## 2.4. Metode pročišćavanja vode; fotokataliza

Mnoge se tehnike koriste za obradu otpadnih voda u svrhu uklanjanja bojila i drugih organskih zagađivala, kao što su: spaljivanje, biološka obrada, ozoniziranje i adsorpcija na čvrstu fazu. Međutim, te tehnike uglavnom imaju nedostatke, npr. opasne pare koje nastaju spaljivanjem; biološka obrada zahtjeva mnogo vremena i rezultira neugodnim mirisima; na postojanost ozona kod ozonizacije utječu prisutnost soli, pH i temperatura; dok adsorpcija predstavlja fazni prijenos onečišćujućih tvari, a ne razgradnju. Iz tog razloga fotokataliza postaje dobra alternativa za razgradnju organskih zagađivala. Ta tehnika ima mnoge prednosti u usporedbi s ostalima, a među glavima je činjenica da razgrađuje tvari do konačnih produkata.<sup>13</sup>

U posljednje vrijeme, alternativa nedestruktivnim metodama su napredni oksidacijski procesi koji se baziraju na generiranju vrlo reaktivnih vrsta kao što su hidroksilni radikali koji brzo i neselektivno oksidiraju širok spektar organskih zagađivala. Napredni oksidacijski procesi podrazumijevaju sustave fotokatalize kao što su kombinacija poluvodiča ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i UV svjetlosti. Poluvodiči su važni zbog svoje elektronske strukture koju karakterizira popunjena valentna vrpca i prazna vodljiva vrpca.<sup>13</sup>

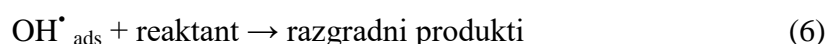
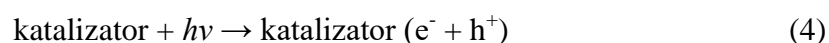
Zbog toga se dosta fokusira na nanočestice  $\text{ZnO}$ . Njegova svojstva uvelike ovise o morfologiji i rekombinaciji parova elektron-šupljina.<sup>9</sup>

Fotokataliza može se definirati kao foto-inducirana reakcija koja se ubrzava u prisutnosti katalizatora. Tehnologija fotokatalitičke oksidacije aktivna je u području kontrole zagađenja još od 1980-ih godina zahvaljujući održivom razvoju u fotokatalitičkoj razgradnji zagađivala u vodi. Metoda fotokatalitičke oksidacije nalazi široku primjenu u razgradnji zagađivala u vodi zbog svoje visoke djelotvornosti, niskih troškova, štednje energije i zbog toga što ne nastaju sekundarni produkti koji bi bili štetni. Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća poluvodička fotokataliza privukla je velik interes stručnjaka zbog potencijala ovog procesa za rješavanje problema zagađenja okoliša.<sup>6</sup>

Fotokatalitičke tehnike koje koriste poluvodiče kao što su  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  ili  $\text{CdS}$ , široko se primjenjuju za degradaciju organskih zagađivala u vodenim otopinama.<sup>21</sup>

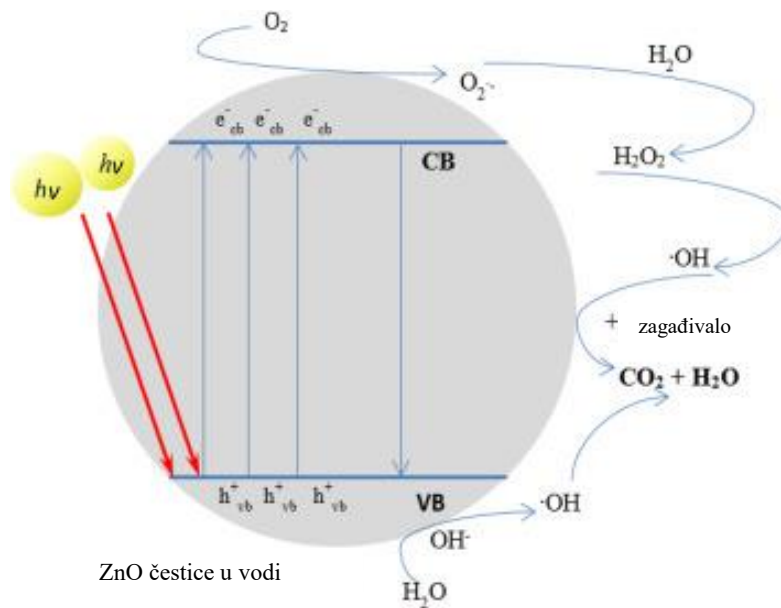
Predloženi su različiti mehanizmi za razgradnju zagađivala koristeći fotokatalitičke materijale. Oksidacija organskog zagađivala može biti inicirana slobodnim radikalima, što je uglavnom izazvano parovima elektron-šupljina na površini fotokatalizatora. U drugom slučaju organska komponenta se prvo adsorbira na površinu fotokatalizatora i zatim reagira s pobuđenim površinskim parom elektron-šupljina ili OH radikalima kako bi se formirao konačni produkt.<sup>6</sup>

Fotokatalitička oksidacija temelji se na upotrebi poluvodičkog materijala kao katalizatora koji se aktivira pod utjecajem energije zračenja ( $h\nu$ ). Prema Teoriji vrpce (engl. *The band theory*), kada se površina poluvodičkog katalizatora osvjetli fotonima koji imaju energiju jednaku ili veću od energije njihove zabranjene zone  $E_g$  ( $h\nu \geq E_g$ ) dolazi do pobuđivanja elektrona ( $e^-$ ) iz valentne u vodljivu vrpcu, uslijed čega u valentnoj vrpce zaostaje šupljina, koja prividno ima pozitivan naboj ( $h^+$ ). Upravo to razdvajanje električnog naboja, nastanak  $e^-/h^+$  parova u poluvodičkom materijalu (fotokatalizatoru), osnovni je preduvjet heterogenih fotokatalitičkih reakcija. Rekombinacija elektrona i šupljine mora se spriječiti kako bi reakcija fotokatalize bila favorizirana.<sup>13</sup> Nastali parovi ( $e^-/h^+$ ) zbog svojeg naboja pokreću redoks reakcije na površini katalizatora s adsorbiranim molekulama vode i  $O_2$  prilikom čega se stvaraju jaki oksidansi: hidroksilni radikali ( $OH^\bullet$ ) i superoksidni ioni ( $O_2^{\bullet -}$ ).<sup>22</sup>



Jednadžbe 4. – 10. sažeto prikazuju reakcije koje se odvijaju na fotokatalizatoru, a na slici 7. taj proces je prikazan shematski, uz ZnO kao fotokatalizator.

Sam mehanizam heterogene fotokatalize podrazumijeva nešto kompleksniji slijed reakcija, a kao osnovni koraci mogu se navesti: 1. prijenos reaktanata (zagađivala) iz mase fluida kroz granični sloj na površinu katalizatora, 2. adsorpcija zagađivala na površinu katalizatora, 3. reakcija oksidacije na aktivnom mjestu, 4. desorpcija nastalog produkta s površine fotokatalizatora i 5. otpuštanje nastalog produkta u masu fluida.<sup>22</sup>



Slika 7: Shema procesa fotokatalize uz ZnO kao fotokatalizator.<sup>23</sup>

Ako fotokatalitička reakcija slijedi reakciju pseudo-prvog reda, kinetika se može izraziti korištenjem formule  $\ln(c_0/c_t) = kt$ , gdje je  $k$  konstanta brzine reakcije,  $c_0$  početna koncentracija zagađivala,  $t$  je vrijeme reakcije, a  $c_t$  koncentracija zagađivala u vremenu  $t$ . Učinkovitost razgradnje računa se pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\text{stupanj degradacije (\%)} = c_0 - c_t / c_0 * 100 \% = A_0 - A_t / A_0 * 100 \% \quad (11)$$

gdje je  $A_0$  početna apsorbancija i  $A_t$  apsorbancija u vremenu  $t$ .<sup>13</sup>

### 2.4.1. ZnO u fotokatalizi

ZnO je jedan od najvažnijih poluvodiča n-tipa iz II-IV grupe s procjepom između vrpca od 3,37 eV i velikom energijom vezanja ekscitona od 60 meV.<sup>6</sup> Neka istraživanja pokazala su da ima čak bolju fotokatalitičku aktivnost od široko primjenjivanog TiO<sub>2</sub>. Međutim, ZnO još uvijek pokazuje nisku učinkovitost pretvorbe fotoenergije, vjerojatno zbog relativno niske učinkovitosti separacije naboja i brze rekombinacije nosača naboja te su potrebne daljnje modifikacije.<sup>24</sup>

Najveća prednost ZnO u usporedbi sa TiO<sub>2</sub> je to što apsorbira veće frakcije UV spektra i veći kvant svjetlosti. Brza rekombinacija elektron-šupljina parova također ograničava učinkovitost TiO<sub>2</sub>. Veća fotokatalitička učinkovitost ZnO u usporedbi s TiO<sub>2</sub> je zabilježena posebno za razgradnju organskih komponenata u vodenim otopinama.<sup>13</sup>

S obzirom da morfologija ZnO ima značajan utjecaj na njegovo fotokatalitičko djelovanje, razvoj sinteze ZnO s kontrolom oblika je nužan za njegovu primjenu u fotokatalizi. Razlika u ponašanju različitih oblika ZnO je djelomično zbog veličine čestica i njihove slobodne površine, gdje vrlo male čestice imaju veliku slobodnu površinu, što je pogodno za poboljšanje ili pojavu nekih značajki.<sup>25</sup> Osim morfologije, intrinzični defekti u metalnim oksidima privukli su velik interes ne samo zato što utječu na aktivnost fotokatalizatora, već zato što kao takvi prevladavaju u materijalima.<sup>24</sup>

Na primjer, neka su istraživanja pokazala da je uvođenje površinskih slobodnih kisika u ZnO učinkovit način za stvaranje vidljive reakcije i poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti. Mnoge metode kao redukcija vodikom, visokotemperaturno kalciniranje ili vakuumska deoksidacija korištene su za stvaranje defekata i posljedično poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti. Opće je prihvaćeno da su površinski defekti pogodni za fotokatalitičku aktivnost, a oni u masi materijala imaju loš utjecaj na nju.<sup>24</sup> Fotokatalitička aktivnost ZnO može se poboljšati raznim tehnikama kao što su povećanje površine, kontrola oblika ili ugrađivanje drugog atoma u rešetku što uzrokuje odvajanje parova elektron-šupljina.

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

U eksperimentalnom radu, za pripremu otopina i obradu dobivenih slojeva te proces fotokatalize, korištene su sljedeće kemikalije:

- cinkov acetat dihidrat ( $C_4H_6O_4Zn \times 2H_2O$ ;  $M_r = 219,51$  ; Sigma-Aldrich)
- metanol ( $CH_3OH$ ;  $M_r = 32,04$  ; Alkaloid)
- destilirana voda
- etanol za pranje (tehnički etanol, 96% ; Kefo)
- 2,5-dihidroksibenzojeva kiselina ( $C_7H_6O_4$ ,  $M_r = 154,12$ ; Sigma-Aldrich)

### 3.2. Postupak pripreme ZnO prevlaka

Prevlake su pripremljene u uvjetima koji su se pokazali optimalnima u prethodnom radu<sup>10</sup>. Pripremljene su otopine cinkova acetata dihidrata u metanolu, koncentracija  $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$ . Potpuno otapanje kristala bilo je osigurano miješanjem na magnetskoj mješalici oko 15 minuta. Kao podloge korištena su predmetna stakalca, prethodno oprana deterdžentom, destiliranom vodom, te na kraju isprana etanolom. U otopini koncentracije  $0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ , 8 je pločica stajalo u sušioniku 48 h na temperaturi od  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  (oznaka IB1), a u otopini koncentracije  $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$ , također 8 pločica stajalo je u sušioniku 24 h na temperaturi od  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (oznaka IB2). Po isteku vremena, uzorci su vađeni iz sušionika, isprani etanolom i sušeni u sušioniku barem 1 h.

Prevlake su karakterizirane SEM analizom u svrhu potvrde željene strukture (cvjetići).

Nakon toga, prevlake su žarene u peći na  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , odnosno  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  2 h. Također, praćena je masa predmetnih stakalaca. Prve odvage napravljene su sa opranim i osušenim stakalcima, zatim nakon stvaranja prevlaka i sušenja te treći put nakon žarenja. Uzorak IB2 analiziran je SEM analizom i nakon žarenja.

Pregled uzoraka i odgovarajućih parametara dan je u Tablici 1. Nema znatnije razlike u gubitku mase ovisno o temperaturi žarenja, te se može pretpostaviti da u svim slučajevima dolazi do iste reakcije transformacije LBZA u ZnO. Također se može uočiti neujednačenost debljine (tj. mase) sloja koji se taloži na različitim podlogama pri istim uvjetima, što je najvjerojatnije posljedica temperaturnog gradijenta unutar reaktora.

Tablica 1: Pregled pripremljenih uzoraka, odgovarajućih parametara sinteze, mase nanesenih prevlaka, te omjer masa žarene i sušene prevlake.

UZORAK	ŽARENJE	<i>m</i> (prevlaka) / g	<i>m</i> (prevlaka žarena) / g	omjer
IB1-1	300 °C, 2 h	0,060	0,039	65,00%
IB1-2		0,067	0,047	70,15%
IB1-3	400 °C, 2 h	0,073	0,047	64,38%
IB1-4		0,070	0,049	70,00%
IB1-5	500 °C, 2 h	0,083	0,056	67,47%
IB1-6	/	0,093	/	/
IB1-7	500 °C, 2 h	0,083	0,049	59,04%
IB1-8	/	0,066	/	/
IB2-1	/	0,083	/	/
IB2-2	300 °C, 2 h	0,071	0,047	66,20%
IB2-3		0,084	0,056	66,67%
IB2-4	400 °C, 2 h	0,122	0,080	65,57%
IB2-5		0,128	0,084	65,62%
IB2-6	500 °C, 2 h	0,090	0,049	54,44%
IB2-7		0,096	0,063	65,63%
IB2-8	/	0,139	/	/



### 3.3. Određivanje fotokatalitičke aktivnosti

U svrhu određivanja fotokatalitičke aktivnosti prevlaka, korištena je aparatura na slici 8.



Slika 8: Korištena aparatura za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti.

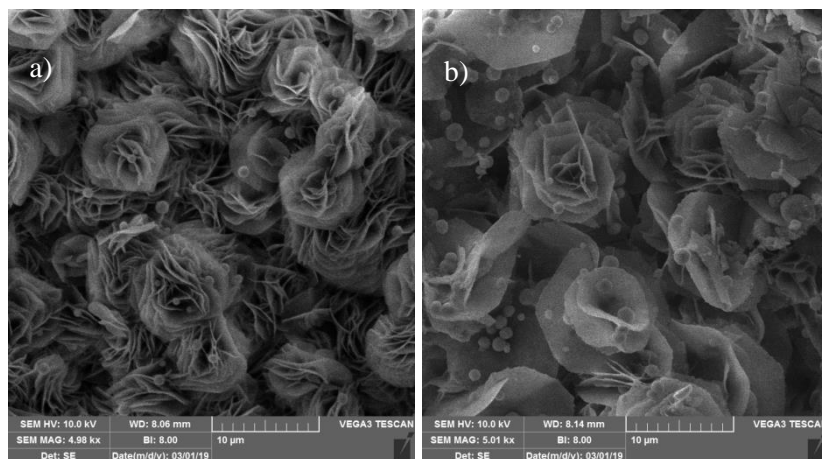
U kadicu su smještene po dvije pločice pripremljene u istim uvjetima, a nalaze se u 100 mL 0,2 mM otopine 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline, čija se degradacija prati. Kadica je spojena na peristaltičku pumpu, čiji je protok namješten na 30 mL/min, a svrha je homogenizacija i recirkulacija otopine. Iznad sustava postavljena je UV lampa kao izvor svjetlosti, a njen dugoljast oblik postavljen direktno iznad sustava omogućava njegovo jednoliko osvjetljavanje. U nekoliko slučajeva, eksperiment je proveden pod sunčevom svjetlosti umjesto pod UV lampom te bez ikakvog osvjetljavanja radi usporedbe rezultata.

Reakcija je praćena tijekom 4,5 h, a uzorci su uzimani uvijek u jednakim razmacima, i to 30 minuta prije paljenja UV lampe (u trenutku paljenja pumpe), u trenutku paljenja lampe i zatim 30, 60, 90, 120, 180 i 240 minuta od paljenja lampe.

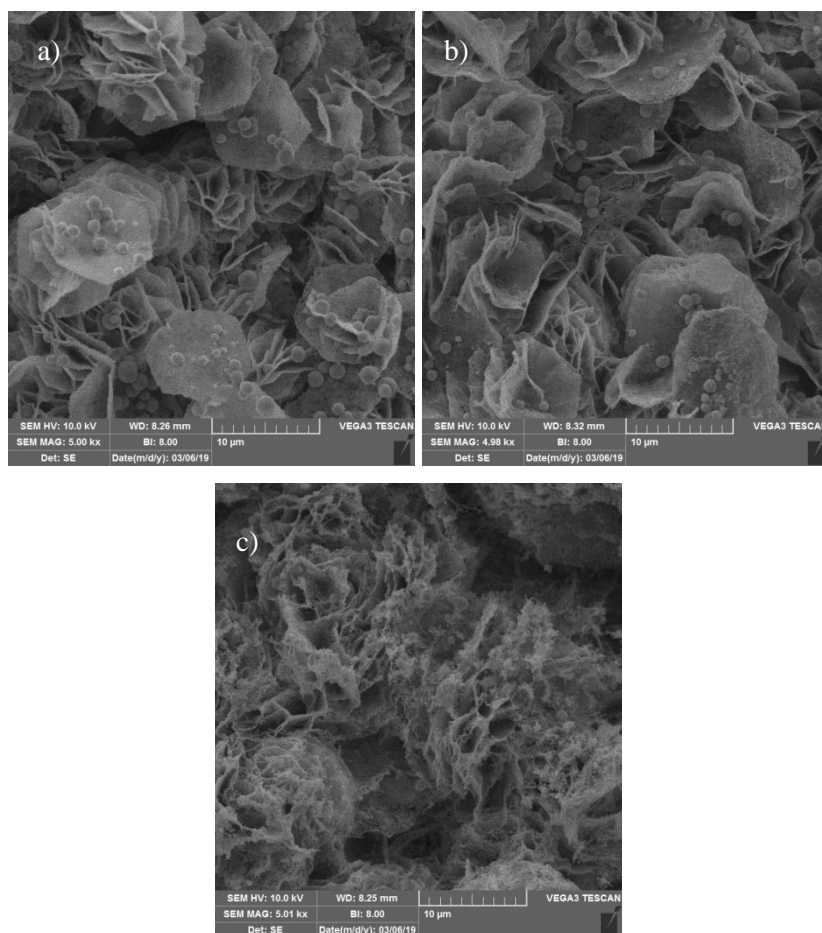
Po završetku reakcije, uzorci su analizirani na UV/Vis spektrofotometru Lambda 35, Perkin Elmer.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati SEM analize



Slika 9: Prikaz dobivenih prevlaka: a) IB1; b) IB2; prije žarenja.



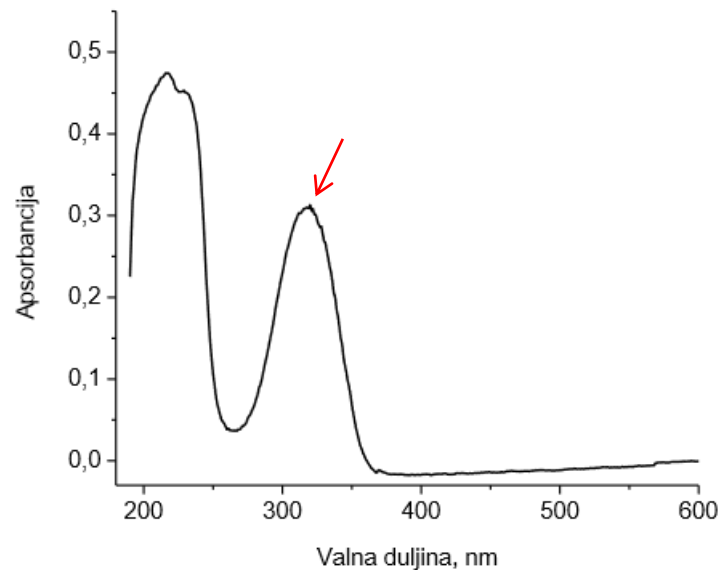
Slika 10: Prikaz dobivenih prevlaka: a) IB2-300, b) IB2-400, c) IB2-500; nakon žarenja.

Na slici 9. prikazane su dobivene prevlake pri uvjetima opisanim u eksperimentalnom dijelu. SEM analizom potvrđena je struktura cvjetića koja je kod uzorka IB1 nešto izraženija, a kod IB2 manje, kao što je i očekivano prema prethodnom radu.<sup>10</sup> Na oba uzorka vidljive su i kuglice nalik onima koje su nastale dodavanjem dodatne vode u reakcijsku smjesu, te koje su tada identificirane kao ZnO.<sup>26</sup> Njihova pojava je nepovoljna jer se smanjuje raspoloživa površina za fotokatalitičku reakciju. Pretpostavljamo da je došlo do zagađenja metanola vodom prije sinteze slojeva.

Na slici 10. prikazana je prevlaka uzorka IB2 žarena na tri različite temperature. Već kod žarenja na 300 °C vidljive su rupice u strukturi od žarenja, koje su sve izraženije što je veća temperatura žarenja. Tako se na uzorku IB2-500 već može primjetiti čipkasta struktura. Prethodno istraživanje<sup>27</sup> pokazalo je da u svim uvjetima žarenja dolazi do transformacije LBZA u ZnO, te to nije ponovno ispitivano u ovome radu. Kuglice također ostaju nepromijenjene nakon žarenja.

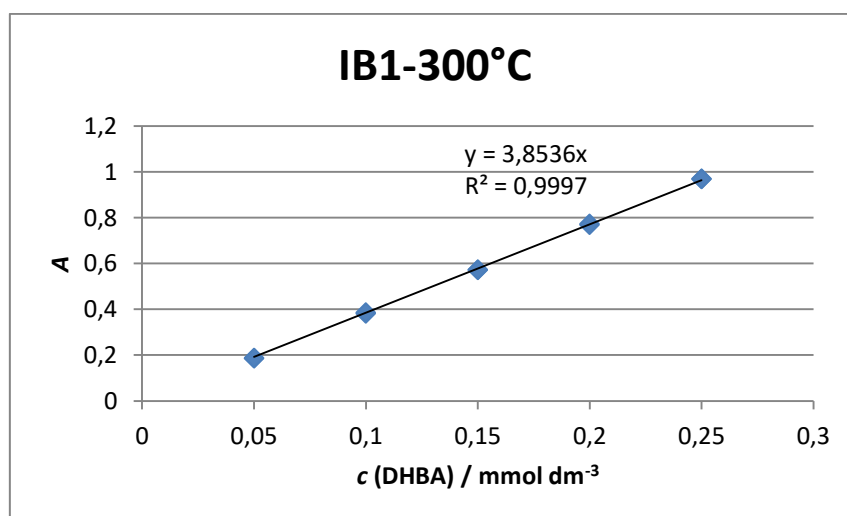
## 4.2. Rezultati fotokatalitičkog ispitivanja

U svrhu praćenja promjene koncentracije 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline (2,5-DHBA), sakupljeni uzorci analizirani su na UV/Vis spektrofotometru. Mjerena je njihova apsorbancija pri valnoj duljini od 320 nm, jer se pri toj vrijednosti nalazi apsorpcijski maksimum 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline, kao što je vidljivo na slici 11.



Slika 11: Apsorpcijski spektar 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline.<sup>28</sup>

Uz uzorke, snimana je i apsorbancija baždarnih otopina, čije vrijednosti potom, u ovisnosti o poznatoj koncentraciji, daju baždarni dijagram (slika 12).



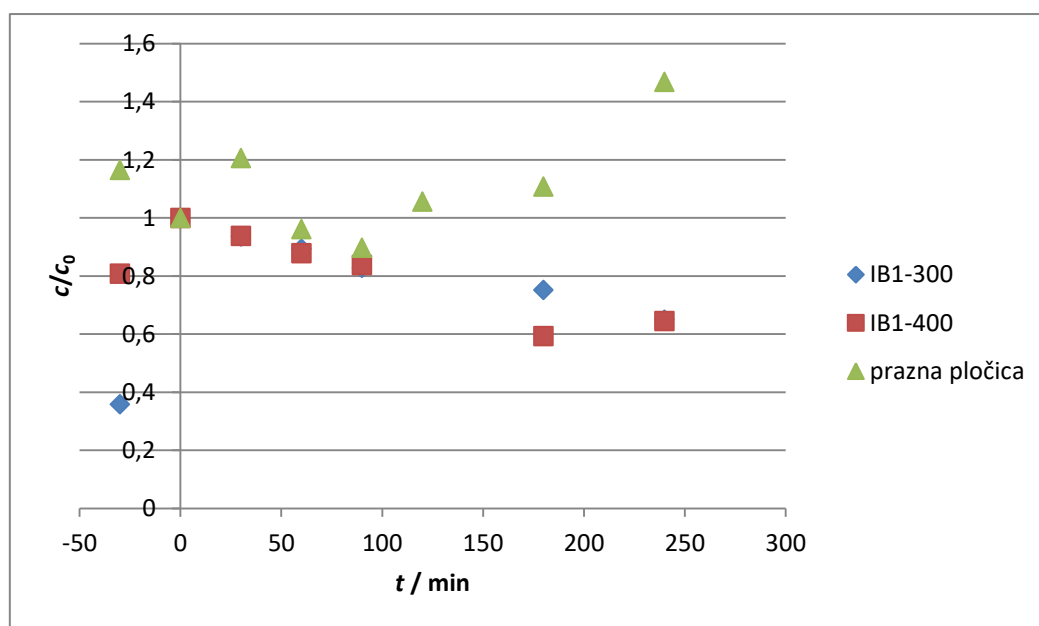
Slika 12: Primjer dobivenog baždarnog dijagrama za uzorak IB1-300.

Nagib dobivenog baždarnog pravca služi za računanje koncentracija uzoraka sakupljenih tijekom reakcije degradacije zagađivala, i to prema formuli:

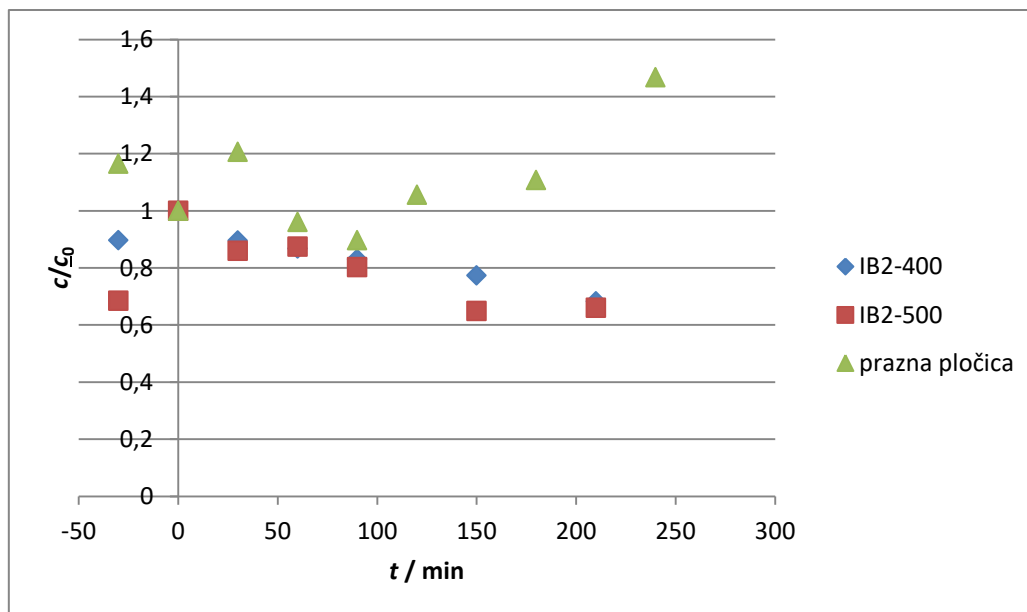
$$c(2,5\text{-DHBA}) = \frac{A(320\text{nm})}{\text{nagib pravca}} \quad (12)$$

U tablicama u prilogu (4. – 14.) prikazani su obrađeni rezultati prema navedenom postupku za svaki pojedini uzorak. Pojedine točke su izbačene zbog prevelikog odstupanja.

Na temelju dobivenih podataka, smanjenje koncentracije zagađivala grafički je prikazano na slikama 13. – 17. i to u vidu ovisnosti omjera  $c/c_0$  (koncentracije u vremenu  $t$  i koncentracije u vremenu 0) o vremenu  $t$ .

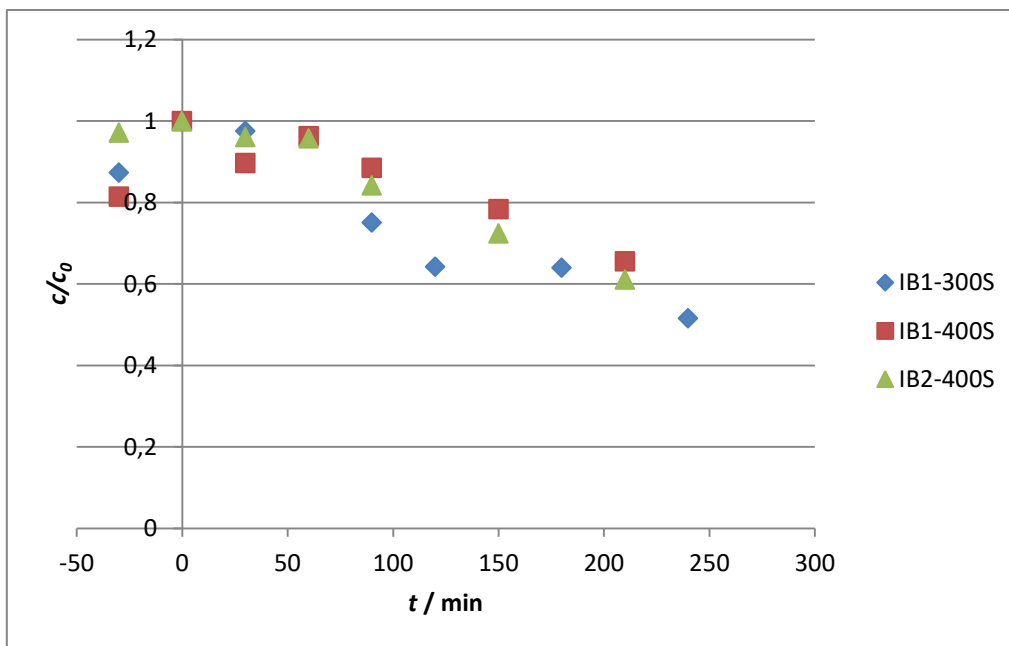


Slika 13: Grafički prikaz smanjenja koncentracije 2,5-DHBA u ovisnosti o vremenu za dva uzorka iz otopine koncentracije  $c = 0,15$  M.



Slika 14: Grafički prikaz smanjenja koncentracije 2,5-DHBA u ovisnosti o vremenu za dva uzorka iz otopine koncentracije  $c = 0,30$  M.

Na slikama 13. i 14. dana je usporedba smanjenja koncentracije 2,5-DHBA za po dva uzorka pripremljena iz iste otopine. Također, na slikama se nalaze vrijednosti dobivene za istu reakciju, ali s praznim pločicama (bez ZnO). Na obje slike vidljiv je blagi pad u koncentraciji zagađivala u prisutnosti fotokatalizatora. Uzroci IB1-500 i IB2-300 koji nisu prikazani, nisu pokazali tako pravilno ponašanje, što je dodatno proučavano i opisano kasnije u radu. Na temelju uspješnosti pri djelovanju UV zračenja odabrani su uzorci za ispitivanje djelotvornosti pod sunčevom svjetlosti.

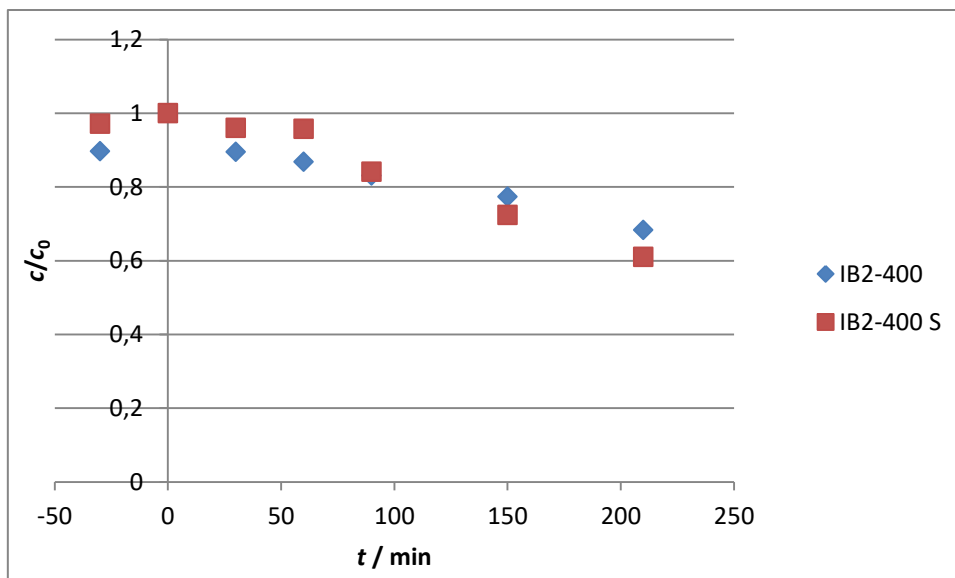


Slika 15: Grafički prikaz smanjenja koncentracije 2,5-DHBA u ovisnosti o vremenu za tri odabrana uzorka, pod sunčevom svjetlosti.

Na slici 15. prikazani su rezultati za tri slučaja gdje je reakcija provedena pod sunčevom svjetlosti umjesto UV lampe. U usporedbi s prethodne dvije slike, može se vidjeti da je pad koncentracije nešto veći. Također, kod provedbe ovog dijela eksperimenta, mjeren je intenzitet zračenja, a vrijednosti su dane u Tablici 2. Usprkos varijacijama u intenzitetu svjetlosti, degradacija teče slično u sva tri slučaja.

Tablica 2: Vrijednosti izmjerenih intenziteta zračenja za pojedine sustave analizirane pod sunčevom svjetlosti.

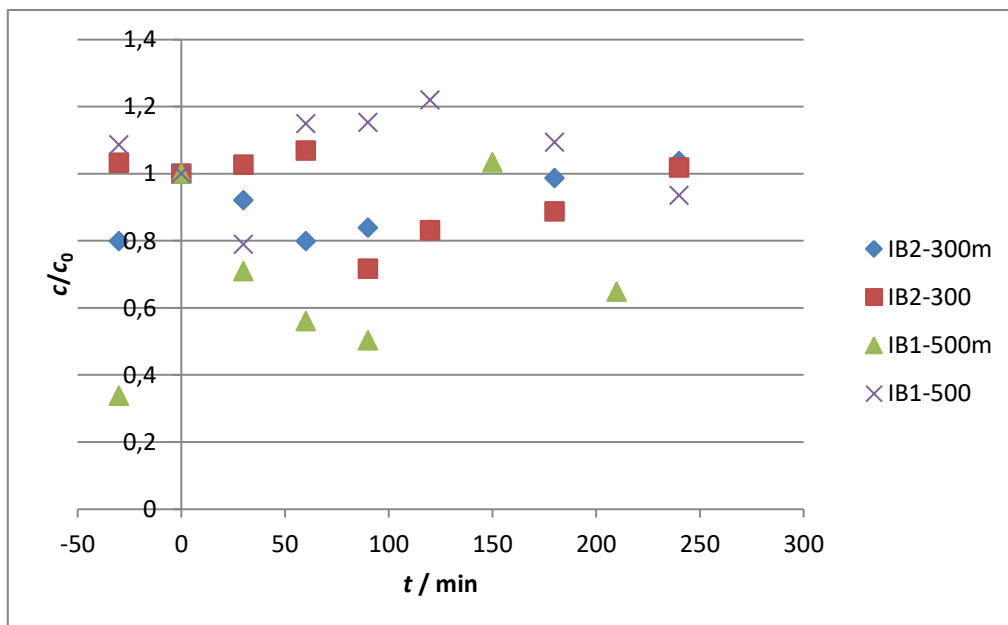
UZORAK	UV-A / mW cm <sup>-2</sup>	UV-B / mW cm <sup>-2</sup>	UV-C / mW cm <sup>-2</sup>
IB1-300S	1,93	1,30	0,122
IB1-400S	1,31	1,88	0,120
IB2-400S	1,49	2,21	0,136



Slika 16: Usporedba smanjenja koncentracije zagađivala pod UV lampom i pod sunčevom svjetlosti za uzorak IB2-400.

Slika 16. prikazuje usporedbu ponašanja sustava za uzorak IB2-400, mjereno pod UV lampom i pod sunčevom svjetlosti. Vidljivo je da je smanjenje koncentracije nešto veće kod eksperimenata pod Suncem. Takav trend pokazuje i uzorak IB1-300, dok je za uzorak IB1-400 to smanjenje približno jednako.





Slika 17: Usporedba ponašanja koncentracije 2,5-DHBA u ovisnosti o vremenu za dva uzorka pod UV lampom i bez osvjetljenja (oznaka m).

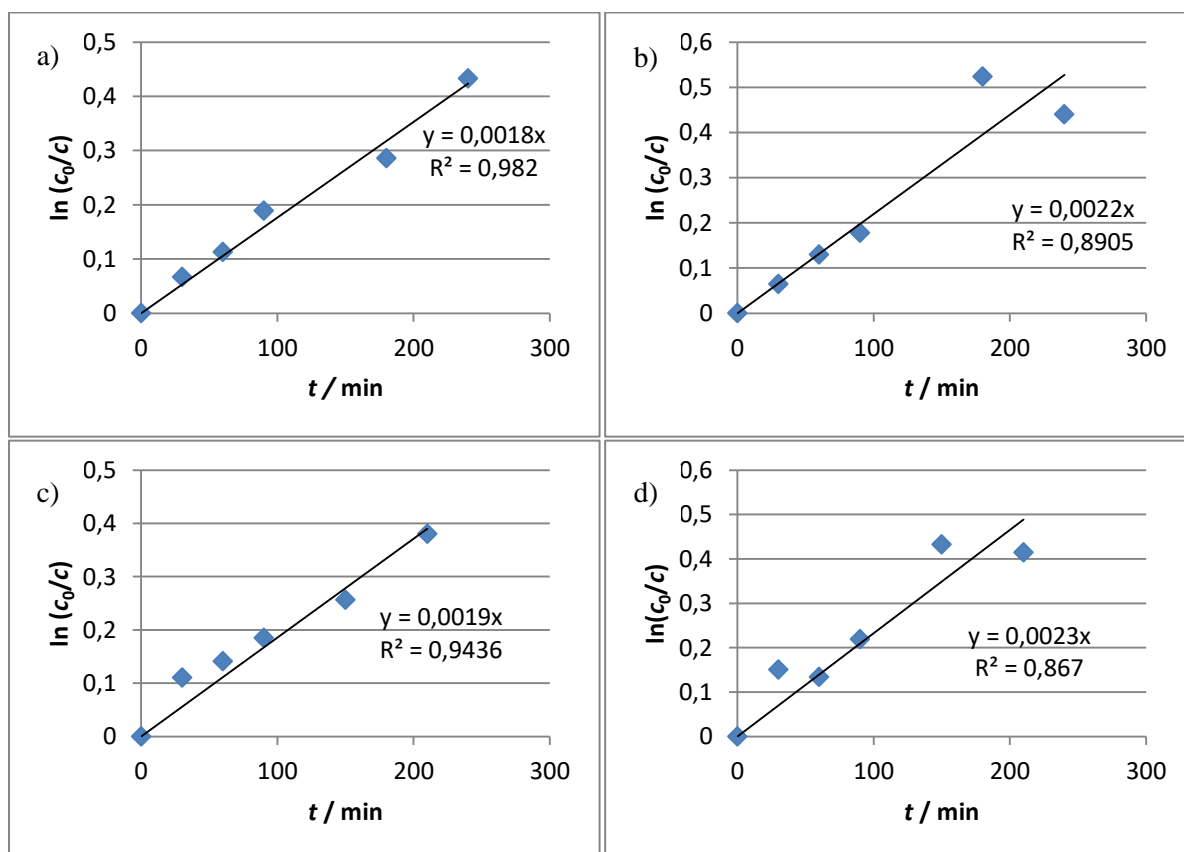
Slika 17. prikazuje usporedbu rezultata uzoraka IB1-500 i IB2-300 koji nisu pokazali izraženu fotokatalitičku aktivnost pod UV lampom, za mjerenja provedena uz UV lampu i bez nje (tj. bez ikakvog osvjetljenja). Ovi uzorci niti u jednom slučaju nisu dali povoljne rezultate, odnosno nije vidljiv značajan pad koncentracije zagađivala, već samo varijacije u koncentraciji. Te varijacije moguće dolaze od nekih sporednih reakcija u sustavu koje ovdje nisu analizirane kao što su adsorpcija ili desorpcija<sup>6</sup>, ili su posljedica nekih drugih oscilacija, a ne same degradacije zagađivala. No trebat će detaljnije ispitivanje tih uzoraka da se razjasni nepostojanje fotokatalitičke aktivnosti u tom slučaju.

Smanjenje koncentracije za ostala četiri uzorka potvrđuje fotokatalitička svojstva pripremljenih slojeva ZnO. Iz svih dobivenih podataka također je moguće zaključiti da ispitane razlike u pripremi prevlaka ne donose značajne razlike u fotokatalitičkoj aktivnosti. U prethodnim radovima<sup>28,29</sup> gdje je detaljnije ispitivan utjecaj strukture prevlaka te vrste podloga, pokazalo se da ni ti parametri značajno ne utječu na učinkovitost fotokatalize za ovakav sustav.

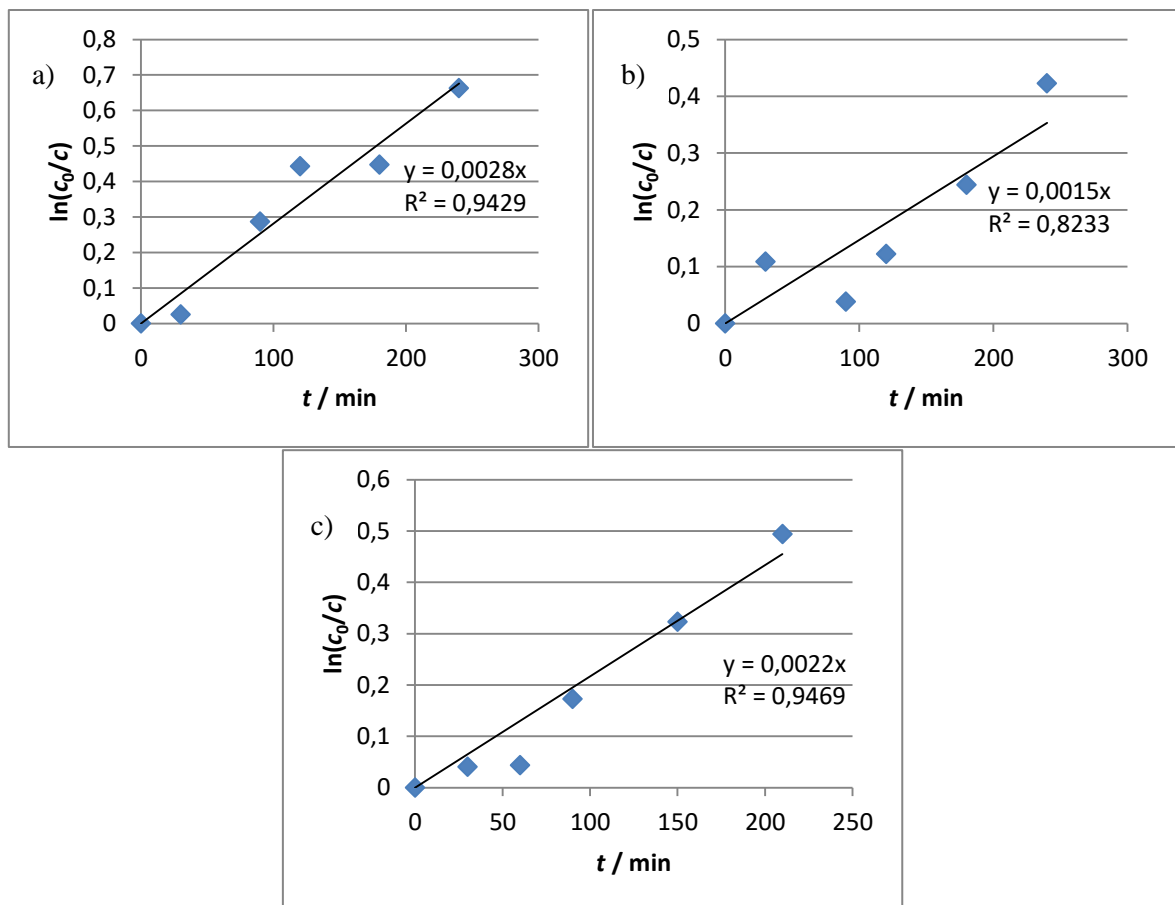
### 4.3. Kinetika razgradnje

Za određivanje kinetike razgradnje 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline uz ZnO kao fotokatalizator, pri izlaganju UV lampi ili sunčevoj svjetlosti, rezultati su prikazani grafički (slike 18. i 19.) u obliku ovisnosti  $\ln(c_0/c)$  o vremenu. To odgovara kinetici prvog reda, a konstanta brzine reakcije,  $k$ , određuje se iz nagiba pravca provučenog kroz ishodište prema formuli:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k \cdot t \quad (13)$$



Slika 18: Kinetika razgradnje za uzorke: a) IB1-300, b) IB1-400, c) IB2-400, d) IB2-500; za mjerenja provedena pod UV lampom.



Slika 19: Kinetika razgradnje za uzorke: a) IB1-300S, b) IB1-400S, c) IB2-400S; za mjerenja provedena pod sunčevom svjetlosti.

Tablica 3: Prikaz dobivenih parametara kinetike prvog reda za reakciju razgradnje 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline uz ZnO kao fotokatalizator.

UZORAK	KONSTANTA BRZINE REAKCIJE / min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
IB1-300	$0,0018 \pm 6,620 \cdot 10^{-5}$	0,9820
IB1-400	$0,0022 \pm 2,181 \cdot 10^{-4}$	0,8905
IB2-400	$0,0019 \pm 1,099 \cdot 10^{-4}$	0,9436
IB2-500	$0,0023 \pm 2,196 \cdot 10^{-4}$	0,8670
IB1-300S	$0,0028 \pm 1,848 \cdot 10^{-4}$	0,9429
IB1-400S	$0,0018 \pm 1,751 \cdot 10^{-4}$	0,8233
IB2-400S	$0,0022 \pm 1,594 \cdot 10^{-4}$	0,9469

Dobivene vrijednosti konstanti brzine reakcije prikazane su u tablici 3. zajedno s koeficijentom determinacije  $R^2$ . Vrijednosti konstanti brzine reakcije u svim slučajevima imaju približno jednake vrijednosti, osim kod uzorka IB1-300 gdje se odstupanje pokazalo manjim za jedan red veličine, a  $R^2$  ima značajno najveću vrijednost (0,9820).

Vidljivo je da su varijacije u vrijednostima konstanti nasumične, odnosno ne može se odrediti utjecaj primijenjenog osvjetljenja ili pak početne koncentracije otopine na brzinu degradacije zagađivala. Općenito, ispitivani sustavi nisu pokazali nikakav trend u ponašanju. Većina mjerenja ponavljana je dva ili tri puta kako bi se provjerila dosljednost rezultata ili popravile eventualne pogreške u mjerenju, ali nisu dobiveni bolji rezultati. Prema tome teško je zaključiti pri kojoj kombinaciji ispitivanih uvjeta bi fotokatalitička degradacija ispitivanog zagađivala bila najučinkovitija. S obzirom na to da je fotokinetika reakcija osjetljiva na brojne parametre, moguće je da neki od njih nisu bili postojani prilikom mjerenja te da je to utjecalo na rasap rezultata. Fotodegradacija pod sunčevom svjetlosti podjednako je intenzivna kao pod UV lampom, što pokazuje potencijal ovakvih prevlaka za pročišćavanje voda u otvorenim kanalima izloženim Suncu.

## 5. ZAKLJUČAK

Prevlake ZnO su u ovom radu dobivene iz otopine cinkova acetata dihidrata u metanolu, metodom kemijskog taloženja iz otopine, uz dvije različite kombinacije parametara pripreme (koncentracija matične otopine, temperatura i vrijeme stajanja) i potom žarenjem na tri različite temperature. Morfologija dobivenih prevlaka ispitana je SEM analizom, a prevlake su dalje korištene za ispitivanje fotokatalitičke degradacije 2,5-dihidroksibenzojeve kiseline iz vodene otopine uz UV lampu ili Sunce kao izvor svjetlosti.

Na temelju provedenih ispitivanja i analize dobivenih rezultata, izvedeni su sljedeći zaključci:

- SEM analizom potvrđena je struktura cvjetića.
- Prevlake koje se formiraju odgovaraju slojevitom bazičnom cinkovom acetatu (LBZA), koji potom žarenjem prelazi u čisti ZnO zadržavajući morfologiju LBZA.
- Iz ovisnosti omjera  $c/c_0$  (koncentracije u vremenu  $t$  i koncentracije u vremenu 0) o vremenu  $t$ , vidljivo je da u većini slučajeva dolazi do manje ili više pravilnog smanjenja koncentracije zagađivala, što potvrđuje fotokatalitičko djelovanje ZnO.
- Nekoliko sustava pokazalo je samo varijacije u koncentraciji, koje su moguće posljedica sporednih reakcija u sustavu, a ne samog procesa degradacije.
- Iz svih dobivenih podataka također je moguće zaključiti da ispitane razlike u pripremi prevlaka ne donose značajne razlike u fotokatalitičkoj aktivnosti.
- Dobivene vrijednosti konstanti brzine reakcije ( $k$ ) kod određivanja kinetike razgradnje imaju približno jednake vrijednosti u svim slučajevima, a varijacije u vrijednostima su nasumične.
- Fotodegradacija pod sunčevom svjetlosti pokazala se podjednako učinkovitom kao pod UV lampom, što pokazuje potencijal ovakvih prevlaka za pročišćavanje voda na otvorenom.
- S obzirom na rasap rezultata, teško je zaključiti pri kojoj kombinaciji ispitivanih uvjeta bi fotokatalitička degradacija ispitivanog zagađivala bila najučinkovitija.

## 6. LITERATURA

1. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, II. dio; Kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
2. G. Amin, *White LEDs Printed on Paper*, <https://www.embedded.com/print/4391796> ; stranica posjećena 14.6.2019.
3. T. Biswick, W. Jones, A. Pacuła, E. Serwicka, J. Podobinski, *Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate,  $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  to ZnO*, Solid State Sciences 11, 2009., 330-335
4. A. Moezzi, A. McDonagh, A. Dowd, M. Cortie, *Zinc Hydroxyacetate and Its Transformation to Nanocrystalline Zinc Oxide*, Inorganic Chemistry 52, 2013., 95–102
5. A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, S. C. Tsang, *Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity*, Journal of the American Chemical Society 131, 2009., 12540-12541
6. N. Kumaresan, K. Ramamurthi, R. Ramesh Babu, K. Sethuraman, S. Moorthy Babu, *Hydrothermally Grown ZnO Nanoparticles for Effective Photocatalytic Activity*, Applied Surface Science 418A, 2017., 138-146
7. X. Cheng, Z. Rong, X. Zhang, Y. Xu, S. Gao, H. Zhao, *In situ assembled ZnO flower sensors based on porous nanofibers for rapid ethanol sensing*, Sensors and Actuators B 188, 2013., 425-432
8. G. Q. Wan, D. X. Li, C. F. Li, J. Xu, W. G. Hou, *From Zn-Al layered double hydroxide to ZnO nanostructure: Gradually etching by sodium hydroxide*, Chinese Chemical Letters 23, 2012., 1415-1418
9. M. Bordbar, S. Forghani-Pilerood, A. Yeganeh-Faal, B. Khodadadi, *Effect of Morphology on the Photocatalytic Behavior of ZnO Nanostructures: Low Temperature Sonochemical Synthesis of Ni Doped ZnO Nanoparticles*, Journal of Nanostructures 6(3), 2016., 190-198
10. I. Bukovčan, *Utjecaj uvjeta kemijske depozicije na morfologiju ZnO slojeva*, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
11. E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura, H. Imai, *Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films*, Journal of Colloid and Interface Science 272, 2004., 391-398
12. G. G. C. Arizaga, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, *Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications*, Solid State Ionics 178, 2007., 1143–1162
13. A. A. Abdel-Khalek, H. F. Nassar, F. K. Abdel-Gawad, A. Hashem, *Comparison between photo catalytic activity of pure ZnO and silver ion doped ZnO for decomposition of Methyl Green (MG) dye from wastewater*, Der Pharma Chemica 7 (12), 2015., 264-274

14. *Kako su ljudi uništili čistoću voda na Zemlji*,  
<http://www.bioteka.hr/modules/okolis/print.php?storyid=16> ; stranica posjećena dana 20.6.2019.
15. *What are POPs?*,  
<http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>;  
stranica posjećena dana 5.7.2019.
16. *Persistent organic pollutants (POPs)*,  
[https://www.who.int/foodsafety/areas\\_work/chemical-risks/pops/en/](https://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/pops/en/);  
stranica posjećena dana 5.7.2019.
17. M. D. Celiz, J. Tso, D. S. Aga, *Pharmaceutical metabolites in the environment: analytical challenges and ecological risks*, *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 2009., 2473-2484
18. [https://en.wikipedia.org/wiki/Gentisic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Gentisic_acid) ; stranica posjećena dana 20.6.2019.
19. T. D. Warner, J. A. Mitchell, *Cyclooxygenase-3 (COX-3): Filling in the gaps toward a COX continuum? Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(21), 2002., 13371–13373
20. A. J. Hutt, J. Caldwell, R. L. Smith, *The metabolism of aspirin in man: a population study*, *Xenobiotica* 16 (3), 1986., 239-249
21. E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, *Zn–Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application*, *Microporous and Mesoporous Materials* 113, 2008., 296–304
22. E. Radetić, L. Radetić, I. Melnjak, I. Grčić, *Fotokatalitička oksidacija tragova herbicida u zraku*, *Inženjerstvo okoliša* 5 (1-2), 2018., 17-25
23. K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, J. C. Juan, *Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review*, *Water Research* 88, 2016., 428–448
24. D. Chen, Z. Wang, T. Ren, H. Ding, W. Yao, R. Zong, Y. Zhu, *Influence of Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO*, *The Journal of Physical Chemistry* 118, 2014., 15300-15307
25. M. Cao, F. Wang, J. Zhu, X. Zhang, Y. Qin, L. Wang, *Shape-controlled synthesis of flower-like ZnO microstructures and their enhanced photocatalytic properties*, *Materials Letters* 192, 2017., 1-4
26. M. Medić, *Nanošenje stabilnih ZnO prevlaka na supstrate različitih geometrija*, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
27. T. Grgić, M. Ivanko, *Ispitivanje uvjeta nanošenja na svojstva ZnO slojeva za fotokatalitičku namjenu*, Vježbe iz inženjerstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
28. M. Ivanko, *Optimiranje ZnO slojeva za fotokatalitičku namjenu*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
29. M. Kolenić, *Aktivnost i postojanost ZnO prevlaka kod fotokatalitičke razgradnje onečišćivala*, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2018.

## 7. PRILOG

Tablica 4: Mjerni podatci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti uzorka IB1-300.

$t / \text{min}$	$A_{320\text{nm}}$	$c \text{ (DHBA)} / \text{mM}$	$c/c_0$
-30	0,272	0,070583	0,357895
0	0,76	0,197218	1
30	0,711	0,184503	0,935526
60	0,679	0,176199	0,893421
90	0,629	0,163224	0,827632
180	0,571	0,148173	0,751316
240	0,493	0,127932	0,648684

Tablica 5: Mjerni podatci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti uzorka IB1-400.

$t / \text{min}$	$A_{320\text{nm}}$	$c \text{ (DHBA)} / \text{mM}$	$c/c_0$
-30	0,611	0,178077	0,808201
0	0,756	0,220338	1
30	0,709	0,206639	0,937831
60	0,664	0,193524	0,878307
90	0,633	0,184489	0,837302
180	0,448	0,13057	0,592593
240	0,487	0,141937	0,64418

Tablica 6: Mjerni podatci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti uzorka IB1-500.

$t / \text{min}$	$A_{320\text{nm}}$	$c \text{ (DHBA)} / \text{mM}$	$c/c_0$
-30	0,568	0,191355	1,086042
0	0,523	0,176195	1
30	0,413	0,139137	0,789675
60	0,601	0,202473	1,14914
90	0,603	0,203147	1,152964
120	0,638	0,214938	1,219885
180	0,572	0,192703	1,09369
240	0,489	0,164741	0,93499



Tablica 7: Mjerni podatci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti uzorka IB2-300.

$t / \text{min}$	$A_{320\text{nm}}$	$c \text{ (DHBA)} / \text{mM}$	$c/c_0$
-30	0,568	0,180152	1,032727
0	0,55	0,174443	1
30	0,565	0,1792	1,027273
60	0,588	0,186495	1,069091
90	0,394	0,124964	0,716364
120	0,457	0,144946	0,830909
180	0,488	0,154778	0,887273
240	0,56	0,177614	1,018182

Tablica 8: Mjerni podatci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti uzorka IB2-400.

$t / \text{min}$	$A_{320\text{nm}}$	$c \text{ (DHBA)} / \text{mM}$	$c/c_0$
-30	0,626	0,177886	0,896848
0	0,698	0,198346	1
30	0,625	0,177602	0,895415
60	0,606	0,172203	0,868195
90	0,58	0,164815	0,830946
150	0,54	0,153448	0,773639
210	0,477	0,135546	0,683381

Tablica 9: Mjerni podatci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti uzorka IB2-500.

$t / \text{min}$	$A_{320\text{nm}}$	$c \text{ (DHBA)} / \text{mM}$	$c/c_0$
-30	0,525	0,139158	0,685379
0	0,766	0,203038	1
30	0,659	0,174676	0,860313
60	0,67	0,177592	0,874674
90	0,615	0,163013	0,802872
150	0,497	0,131736	0,648825
210	0,506	0,134121	0,660574

Tablica 10: Mjerni podatci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti uzorka IB2-300 bez UV lampe.

$t / \text{min}$	$A_{320\text{nm}}$	$c \text{ (DHBA)} / \text{mM}$	$c/c_0$
-30	0,623	0,180391	0,798718
0	0,78	0,225851	1
30	0,718	0,207899	0,920513
60	0,623	0,180391	0,798718
90	0,654	0,189368	0,838462
120	0,65	0,188209	0,833333
180	0,77	0,222956	0,987179
240	0,809	0,234248	1,037179

Tablica 11: Mjerni podatci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti uzorka IB1-500 bez UV lampe.

$t / \text{min}$	$A_{320\text{nm}}$	$c \text{ (DHBA)} / \text{mM}$	$c/c_0$
-30	0,273	0,071292	0,33829
0	0,807	0,210743	1
30	0,572	0,149375	0,708798
60	0,452	0,118037	0,560099
90	0,406	0,106025	0,503098
150	0,834	0,217794	1,033457
210	0,523	0,136578	0,648079

Tablica 12: Mjerni podatci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti uzorka IB1-300 pod sunčevom svjetlosti.

$t / \text{min}$	$A_{320\text{nm}}$	$c \text{ (DHBA)} / \text{mM}$	$c/c_0$
-30	0,685	0,250247	1,025449
0	0,668	0,244036	1
30	0,436	0,159281	0,652695
60	0,514	0,187776	0,769461
90	0,44	0,160742	0,658683
150	0,438	0,160012	0,655689
210	0,353	0,128959	0,528443

Tablica 13: Mjerni podatci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti uzorka IB1-400 pod sunčevom svjetlosti.

$t / \text{min}$	$A_{320\text{nm}}$	$c \text{ (DHBA)} / \text{mM}$	$c/c_0$
-30	0,609	0,239368	0,814171
0	0,748	0,294002	1
30	0,671	0,263737	0,897059
60	0,72	0,282997	0,962567
90	0,662	0,2602	0,885027
150	0,586	0,230328	0,783422
210	0,49	0,192595	0,65508

Tablica 14: Mjerni podatci dobiveni ispitivanjem fotokatalitičke aktivnosti uzorka IB2-400 pod sunčevom svjetlosti.

$t / \text{min}$	$A_{320\text{nm}}$	$c \text{ (DHBA)} / \text{mM}$	$c/c_0$
-30	0,701	0,288739	0,930943
0	0,753	0,310157	1
30	0,775	0,319219	1,029216
90	0,742	0,305626	0,985392
120	0,652	0,268556	0,86587
180	0,561	0,231073	0,74502
240	0,473	0,194827	0,628154

## ŽIVOTOPIS

Ivana Bukovčan [REDACTED] Nakon završene osnovne i osnovne glazbene škole upisala je opći smjer Gimnazije „Fran Galović“ u Koprivnici, gdje je maturirala 2014. godine. Iste godine upisuje smjer Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, gdje 2017. godine upisuje modul Kemija okoliša na diplomskom studiju. Tečno govori engleski, a služi se i talijanskim jezikom.