

Razgradnja bojila u vodi pomoću fotokatalitičkog filma na pjenastoj keramici

Ptičar, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:928854>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-16**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Ivan Ptičar

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Davor Ljubas, dipl. ing.

Student:

Ivan Ptičar

Zagreb, 2023.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se cijeloj obitelji, najmilijima i prijateljima koji su mi, svojom kontinuiranom podrškom, pomogli u nastojanju da napravim ovaj rad. Također zahvaljujem se profesoru Davoru Ljubasu i laborantu Marku Skozritu na svojoj pomoći i savjetima koje su mi pružili tokom sastavljanja ovoga rada i odrađivanja eksperimenata.

Ivan Ptičar



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
Procesno-energetski, konstrukcijski, inženjersko modeliranje i računalne simulacije i brodstrojarski

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 23 – 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 23 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Ivan Ptičar** JMBAG: **0035215629**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Razgradnja bojila u vodi pomoću fotokatalitičkog filma na pjenastoj keramici**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Degradation of dyes in water using a photocatalytic film on the foamed ceramics**

Opis zadatka:

U ovom radu predviđeno je korištenje tri bitno različita spektra zračenja koja se generiraju pomoću tri različite svjetiljke: UV-A zračenje, vidljivo zračenje i Sunčevo zračenje. Objekt koji se ozračuje je nanostrukturirani film nanosen na pjenastu keramiku koja je po obliku primjerena dimenzijama reaktora. U reaktor se ulijevaju otopine bojila koje se koriste u tekstilnoj industriji i u druge namjene – metilensko modrilo i kongo crvenilo. Ovaj rad sastoji se, osim uvodne teorijske rasprave, većim dijelom od eksperimentalnog rada kojim bi se trebali pronaći optimalni uvjeti razgradnje vodenih otopina bojila u reaktoru (prikladni spektar zračenja, trajanje ozračenja) te sorpcijske karakteristike bojila i fotokatalitičkog sloja. Pri tome je potrebno utvrditi i utjecaj spektra zračenja na direktnu razgradnju bojila, tj. bez fotokatalizatora (u tom slučaju riječ je o procesu fotolize). Također, potrebno je odrediti učinkovitost utroška energije u svim eksperimentalnim slučajevima po jedinici volumena obrađene vode i međusobno ih vrednovati. U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan: Datum predaje rada: Predviđeni datumi obrane:
30. 11. 2022. 1. rok: 20. 2. 2023. 1. rok: 27. 2. – 3. 3. 2023.
2. rok (izvanredni): 10. 7. 2023. 2. rok (izvanredni): 14. 7. 2023.
3. rok: 18. 9. 2023. 3. rok: 25. 9. – 29. 9. 2023.

Zadatak zadao: Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Davor Ljubas

Prof. dr. sc. Vladimir Soldo

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS DIJAGRAMA	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKA PODLOGA.....	3
2.1. Zračenje.....	3
2.2. Svjetlost.....	4
2.2.1. Spektri Svjetlosnog zračenja.....	5
2.2.2. Izvor zračenja.....	7
2.3. Unaprijeđeni oksidacijski procesi	10
2.3.1. Interakcija fotona i molekule	11
2.3.2. UV zračenje unutar UOP-a	13
2.4. Heterogeni fotokatalitički procesi.....	13
2.4.1. Titanij i Titanijev (IV) oksid.....	14
2.4.2. Heterogena fotokataliza sa TiO ₂ fotokatalizatorom	17
2.4.3. Parametri koji utječu na kinetiku reakcije.....	19
2.5. Otpadne vode i bojila	22
2.5.1. Metilensko plavilo.....	24
2.5.2. Kongo crvenilo.....	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. Eksperimentalna hipoteza i cilj eksperimenta.....	26
3.2. Provođenje eksperimenta	26
3.2.1. Ispitivanja otopine bez prisutnosti fotokatalizatora	30
3.2.2. Ispitivanja otopine uz prisutnost fotokatalizatora	35
3.2.3. Provođenje procesa kalibracije	38
3.3. Prikaz rezultata i kratki osvrt na iste	40
3.3.1. Ispitivanje otopine Kongo crvenila pod UV-405 i UV-365 lampom.....	40
3.3.2. Ispitivanje otopine metilenskog plavila pod UV-405 i UV-365 lampom.....	44
3.3.3. Ispitivanje otopine Kongo crvenila pod VIS lampom	47
3.3.4. Ispitivanje otopine metilenskog plavila pod VIS lampom.....	48
3.3.5. Ispitivanje otopine Kongo crvenila pod SUN lampom.....	50
3.3.6. Ispitivanje otopine Metilenskog plavila pod SUN lampom.....	51
3.3.7. Ispitivanje otopine Kongo crvenila pod UV-405 i UV-365 lampom uz TiO ₂ fotokatalizator	53
3.3.8. Ispitivanje otopine metilenskog plavila pod UV-405 i UV-365 lampom uz TiO ₂ fotokatalizator	56
3.3.9. Ispitivanje otopine Kongo crvenila pod VIS lampom uz TiO ₂ fotokatalizator..	58

3.3.10. Ispitivanje otopine metilenskog plavila pod VIS lampom uz TiO ₂ fotokatalizator	61
3.3.11. Ispitivanje otopine Kongo crvenila pod SUN lampom uz TiO ₂ fotokatalizator .	62
3.3.12. Ispitivanje otopine metilenskog plavila pod SUN lampom uz TiO ₂ fotokatalizator	64
3.3.13. Potrošnja električne energije.....	67
3.3.14. Proces kalibracije	68
4. ZAKLJUČAK.....	71
LITERATURA.....	72

POPIS SLIKA

Slika 1.	Opći prikaz vala i njegovih parametara.....	2
Slika 2.	Prikaz elektromagnetskog spektra i spektra vidljivog zračenja	4
Slika 3.	Prikaz Sunčevog zračenja preko iradijancije (ordinata) u ovisnosti o valnog duljini (apscisa).....	5
Slika 4.	Smanjenje ozračenosti u ovisnosti o upadnom kutu	7
Slika 5.	Prikaz snage Sunčevog zračenja u raznim uvjetima	7
Slika 6.	Reyleighjeva disperzija je primarni uzrok plave boje neba tokom dana i crvenjenja neba tokom sutona.....	8
Slika 7.	Nepobuđeno (E1) i pobuđeno (E2) stanje elektrona	10
Slika 8.	Elektromagnetski spektar zračenja (naglasak stavljen na podjeli UV spektra)....	11
Slika 9.	Tranzicije elektrona između elektronskih orbitala	11
Slika 10.	Osnovni oblici fotokatalitičkih procesa: a) katalizirana fotoreakcija, b) pobuđena fotoreakcija.....	13
Slika 11.	Kristalni oblici TiO ₂ : Rutil i Anatas; ● -Titanij, ○ -Kisik	14
Slika 12.	Titanijev dioksid u praškastom obliku	15
Slika 13.	Događanja na čestici TiO ₂ pri ozračavanju UV zračenjem.....	18
Slika 14.	Utjecajni parametri brzine reakcije razgradnje organskih spojeva pri TiO ₂ fotokatalizi.....	18
Slika 15.	Kemijska struktura metilenskog plavila	23
Slika 16.	Kemijska struktura Kongo crvenila.....	24
Slika 17.	Spremnici Kongo crvenila (lijevo) i metilenskog plavila (desno)	26
Slika 18.	Precizna vaga sa zatvorenim prostorom za vaganje	26
Slika 19.	Sustav filtracije s nano filterom, posuda sa filterom na vrhu	27
Slika 20.	Vakuumska pumpa korištena pri filtraciji	28
Slika 21.	Mjerenje pH vrijednosti pomoću pH metra.....	28
Slika 22.	Eksperimentalni postav za UV lampu sa cirkulacijskim sustavom i magnetskom miješalicom	29
Slika 23.	Ispitivanje otopine metilenskog plavila, bez fotokatalizatora, pod VIS lampom .	30
Slika 24.	Ispitivanje otopine Kongo crvenila, bez fotokatalizatora, pod UV lampom.....	31
Slika 25.	Dozirna pipeta za uzimanje uzorka	31
Slika 26.	Spektrofotometar	32
Slika 27.	Dijagram apsorbancije i valne duljine za blank	33
Slika 28.	Prikaz rezultata jednog seta mjerenja u softverskom paketu spektrofotometra	33
Slika 29.	Sterilizacija keramičkog vijenca pod UV lampom.....	34
Slika 30.	Postav za ispitivanje utjecaja fizikalne adsorpcije	35
Slika 31.	Ispitivanje otopine metilenskog plavila, sa fotokatalizatorom, pod lampom koja imitira sunčevu svjetlost.....	36
Slika 32.	Ispitivanje otopine metilenskog plavila, sa fotokatalizatorom, pod UV lampom.	36
Slika 33.	Uređaj za mjerenje snage eksperimentalnog postava.....	37
Slika 34.	Razrjeđivanje otopine metilenskog plavila	38
Slika 35.	Tikvica za razrjeđivanje otopine Kongo crvenila.....	38

POPIS TABLICA

Tablica 1. Unaprijeđeni oksidacijski procesi (UOP).....	9
Tablica 2. Ovisnost energije zračenja o valnoj duljini	15
Tablica 3. Kromoforne skupine i njihove strukturne kemijske formule	22
Tablica 4. Rezultati ispitivanja otopina bez fotokatalizatora	51
Tablica 5. Rezultati ispitivanja otopina sa TiO ₂ fotokatalizatorom	64

POPIS DIJAGRAMA

Dijagram 1.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, Kongo crvenilo, bez fotokatalizatora pod UV-405 lampom.....	39
Dijagram 2.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR, UV-405 lampa.....	40
Dijagram 3.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, Kongo crvenilo, bez fotokatalizatora pod UV-365 lampom.....	41
Dijagram 4.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR, UV-365 lampa.....	42
Dijagram 5.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, metilensko plavilo, bez fotokatalizatora pod UV-405 lampom.....	43
Dijagram 6.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB, UV-405 lampa.....	44
Dijagram 7.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, metilensko plavilo, bez fotokatalizatora pod UV-365 lampom.....	44
Dijagram 8.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB, UV-365 lampa.....	45
Dijagram 9.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, Kongo crvenilo, bez fotokatalizatora pod VIS lampom	46
Dijagram 10.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR, VIS lampa	47
Dijagram 11.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, metilensko plavilo, bez fotokatalizatora pod VIS lampom	47
Dijagram 12.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB, VIS lampa.....	48
Dijagram 13.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, Kongo crvenilo, bez fotokatalizatora pod SUN lampom.....	49
Dijagram 14.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR, SUN lampa.....	50
Dijagram 15.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, metilensko plavilo, bez fotokatalizatora pod SUN lampom.....	50
Dijagram 16.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB, SUN lampa	51
Dijagram 17.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, CR + TiO ₂ , pod UV-405 lampom.....	52
Dijagram 18.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR + TiO ₂ , UV-405 lampa.....	53
Dijagram 19.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, CR + TiO ₂ , pod UV-365 lampom.....	54
Dijagram 20.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR + TiO ₂ , UV-365 lampa.....	54
Dijagram 21.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, MB + TiO ₂ , pod UV-405 lampom	55
Dijagram 22.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB + TiO ₂ , UV-405 lampa.....	55
Dijagram 23.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, MB + TiO ₂ , pod UV-365 lampom	56
Dijagram 24.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB + TiO ₂ , UV-365 lampa.....	56
Dijagram 25.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, CR + TiO ₂ , pod VIS lampom.....	57
Dijagram 26.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR + TiO ₂ , VIS lampa	58
Dijagram 27.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, CR + TiO ₂ , pod VIS lampom (2. ispitivanje).....	58
Dijagram 28.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR + TiO ₂ , VIS lampa (2. ispitivanje)	59
Dijagram 29.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, MB + TiO ₂ , pod VIS lampom.....	60
Dijagram 30.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB + TiO ₂ , VIS lampa.....	60
Dijagram 31.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, CR + TiO ₂ , pod SUN lampom	61
Dijagram 32.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR + TiO ₂ , SUN lampa.....	62
Dijagram 33.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, MB + TiO ₂ , pod SUN lampom	63
Dijagram 34.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB + TiO ₂ , SUN lampa.....	63
Dijagram 35.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, kalibracija CR	67
Dijagram 36.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, kalibracija CR.....	67
Dijagram 37.	Dijagram apsorbancije i valne duljine, kalibracija MB	68
Dijagram 38.	Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, kalibracija MB.....	68

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
f	Hz	Frekvencija
λ	m	Valna duljina
A	m	Amplituda
v	m/s	Brzina širenja vala
E_e	W/m ²	Ozračenje (iradijancija)
E	J/foton	Energija fotona
h	Js/foton	Planckova konstanta
c	m/s	Brzina svjetlosti
P	W	Snaga
A	m ²	Površina
Φ_z	W	Svjetlosni tok
r_1, r_2	m	Udaljenost
φ	°	Upadni kut
E_1, E_2	eV	Ne pobuđeno i pobuđeno stanje elektrona
E_g	eV	Energetski procijep
R	-	Reaktant
S	-	Aktivno mjesto
C	-	Adsorpcijski kompleks
P	-	Produkt
k_a	-	Konstanta adsorpcijskog koraka
k_d	-	Konstanta desorpcijskog koraka
k_{cat}	-	Konstanta reakcijskog koraka
S_T	-	Ukupni broj reakcijskih mjesta
C_0	M	Koncentracija reaktanta (kontaminanta)
UV	-	Ultraljubičasto zračenje
VIS	-	Zračenje u vidljivom spektru
SUN	-	Sunčevo zračenje
pH	-	pH vrijednost otopine

SAŽETAK

Napredovanje znanosti i prateće inženjerske struke, zajedno sa sve većom ekološkom osviještenošću opće populacije dovelo je do potrebe za tehnologijom obrade otpadnih voda koja bi obuhvaćala dvije ključne karakteristike: ekološka implementacija alternativnih izvora energije i visoka iskoristivost samoga procesa. U tu svrhu razvijeni su unaprijeđeni oksidacijski procesi. Jedan od takvih procesa je teorijski i eksperimentalno obrađen u ovom radu. Riječ je fotokatalitičkoj razgradnji s titanijevim dioksidom (TiO_2) kao fotokatalizatorom. Teorijski dio sastojao se od razrade pozadinskih mehanizama baziranih na fotoelektričnom efektu i kemijskih te fizikalnih mehanizama razgradnje te utjecajnih parametara. Eksperimentalni dio sastojao se od izvođenja eksperimenata s dvama bojilima (Kongo crvenilo i metilensko plavilo) te obrade i diskusije rezultata ispitivanja. Sve u svrhu nastojanja da se navedena tehnologija obrade vode jednoga dana proširi u komercijalnu upotrebu sa Sunčevim zračenjem kao glavnim izvorom energije.

Ključne riječi: otpadne vode, unaprijeđeni oksidacijski procesi, titanijev dioksid (TiO_2), fotokatalitička degradacije, metilensko plavilo, Kongo crvenilo, svjetlost

SUMMARY

In recent times scientific and engineering developments, together with an ever more present environmental awareness, have led to the need for a water treatment method and technology that would encompass two key attributes: environmentally friendly use and implementation of alternative energy sources and a high degree of efficiency. For that purpose advanced oxidation processes were developed. One of them, photocatalytic degradation using titanium dioxide (TiO₂) as a catalyst, was discussed in this thesis. The theoretical section consists of describing the various background mechanisms based on the principles of the photoelectric effect and the chemical and physical mechanisms of degradation and its parameters. The experimental section consists of experiments carried out with two dye solutions (Kongo red and methylene blue) as well as results processing and discussion thereof. All with the main purpose of bringing this water treatment method and technology into commercial use with sunlight as its main energy source.

Key words: waste water, advanced oxydation processes, titanium dioxyde (TiO₂), photocathalytic degredation, Kongo red, methylene blue, sunlight

1. UVOD

Početak 21. stoljeća ljudska vrsta se počela polako suočavati s posljedicama ubrzanog razvoja, kako znanstvenog tako i industrijskog. Drastično povećanje broja populacije dovelo je do povećanja globalne potrebe za resursima svih vrsta. Pored povećane potrebe za hranom i vodom, javila se i povećana potreba za proizvodnjom električne energije te proizvodnjom potrošne robe općenito. Istovremeno sa povećanjem proizvodnih kapaciteta, kao svojevrsna ravnoteža, javlja se i sve veći interes za ekološku zaštitu i očuvanje okoliša. Veliki fokus stavlja se na emisije, posebice CO₂ i ostalih stakleničkih plinova, koje se stavlja u srce problematike globalnog zatopljenja i klimatskih promjena općenito. U tom smislu teži se postizanju efikasnosti procesa bez povećanja ekološkog otiska, implementacijom novih i ekološki prihvatljivijih tehnologija i procesa. Istovremeno, u istom pravcu, se napreduje sa tehnologijama tretiranja otpadnih voda čije je ispravno tretiranje isto toliko važno i neizostavno za ekološku stabilnost Zemlje i opće zdravlje ljudi.

Razvoj tehnologija tretiranja otpadnih voda doveo je do nastanka skupa procesa koji se zbirno nazivaju unaprijeđeni (napredni) oksidacijski procesi (UOP) (eng. Advanced Oxidation Processes). Jedna od glavnih prednosti ovih procesa, u usporedbi s već ustanovljenim procesima korištenim u praksi, je u nusproduktima koji se stvaraju tokom njegovog provođenja. Poglavitito su to H₂O, CO₂ te odgovarajuće mineralne kiseline, ali se ne stvaraju novi zasebni toksični produkti koji bi doveli do naknadne potrebe za sanacijom i otklanjanjem istih iz otpadnih voda.

Trenutno jedan od najzanimljivijih i najviše obećavajućih procesa je fotokatalitički proces koji koristi titanijev dioksid (TiO₂) kao fotokatalizator. Prednosti titanijevog dioksida, kao fotokatalizatora, su u njegovoj ne toksičnosti, kemijskoj i fotokemijskoj postojanosti, netopivosti u vodi te u neselektivnosti; u tome da je sposoban u potpunosti oksidirati praktički sve organske zagađivače bez dodatka bilo kakvih drugih kemikalija [1].

Općenito vrijedi da je za provođenje UOP-a potrebno dovesti energiju visoko energijskim izvorom. Adekvatni izvori sa dovoljnom količinom energije za postizanje pobude procesa su elektronski snopovi, ultrazvučni snopovi i fotopobuda kao posljedica ultraljubičastog (UV) zračenja [2].

Za sada su fotokatalitički procesi uglavnom ograničeni na laboratorijska ispitivanja te se u takvim uvjetima koriste UV lampe ili laseri. Krajnji cilj implementacije UOP-a sa titanijevim

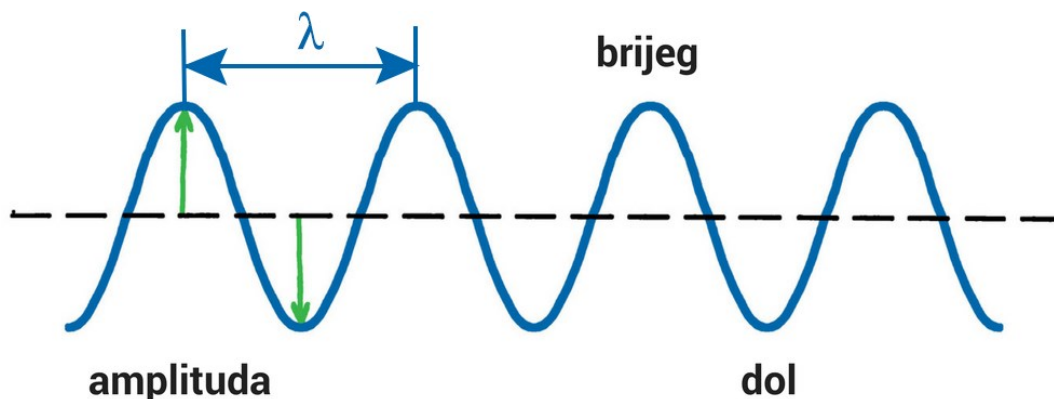
dioksidom u praksi je korištenje Sunčevog zračenja kao izvora. O procesu u cjelini i njegovim pojedinostima više u nastavku.

2. TEORIJSKA PODLOGA

2.1. Zračenje

Zračenje se vrlo često opisuje kao elektromagnetski val. Za razliku od mehaničkih valova koji se šire prenošenjem poremećaja elastičnog medija, odnosno titranjem čestica medija, za širenje elektromagnetskih valova nije potreban medij [3]. Otkriće elektromagnetskih valova usko je povezano sa istraživanjima elektromagnetizma koje je provodio Michael Faraday prvom polovicom 19. stoljeća. Njegova istraživanja dovela su do poveznice električnih i magnetskih polja i postavila osnovu kasnijih istraživanja znanstvenika poput Jamesa Clerka Maxwella, Georga Francisa Fitzgeralda, Wilhelma Conrada Röntgena i drugih, koji su produbili znanja i spoznaje o elektromagnetskim valovima te postavili temeljne zakone kojima se isti i opisuju. Te spoznaje oblikovale su moderni svijet u kojem živimo i omogućile razvoj tehnologija i koncepata na kojima se baziraju današnja istraživanja u području znanosti i tehnološki napredci u svim područjima industrije.

Elektromagnetski valovi, kao i mehanički, opisuju se pomoću više parametara. Neki osnovni parametri valova potrebni za razmatranje problematike ovoga rada biti će ukratko opisani.



Slika 1. Opći prikaz vala i njegovih parametara [4]

Svaki val ima svoju frekvenciju f [s^{-1} =Hz] koja je jednoznačno povezana sa frekvencijom titranja izvora vala ali i sa ubrzanjem električki nabijenih čestica. Frekvencija se u šturosmislu može opisati kao veličina koja iskazuje broj ponavljanja neke periodične pojave u jedinici vremena. [5] U terminima valova frekvencija je broj prolazaka fiksne točke vala (primjerice njegovog dola), pored neke referentne točke mjerenja, u jedinici vremena.

Također svaki val ima svoju valnu duljinu λ [m]. Valna duljina može se definirati kao udaljenost između dvije istoznačne točke vala, primjerice dva brijega vala. Teorijska analiza i kasnije eksperimenti pokazali su da jednadžba koja povezuje valnu duljinu i frekvenciju glasi:

$$\lambda = \frac{v}{f} \quad (1)$$

Gdje je v [m/s] brzina širenja vala, f je frekvencija a λ valna duljina. [6]

Amplituda vala A [m] definira se kao razlika između nulte točke vala i njegovog brijega odnosno dola.

Ove su veličine osnovni parametri elektromagnetskog vala kada se on promatra bez interakcije sa okolišem. O interakcijama zračenja sa okolišem bit će riječi u idućim poglavljima.

2.2. Svjetlost

Svjetlost je također elektromagnetski val. Specifičnost svjetlosti je da je u znanstvenim krugovima priroda svjetlosti dvostruka. Postoje dvije teorije o ponašanju svjetlosti. Prva je čestična teorija koja zagovara da se svjetlost ponaša kao čestica, odnosno roj čestica, koji se iz izvora giba pravocrtno brzinom svjetlosti c [m/s]. [7] Čestična teorija je starija, postavio ju je Isaac Newton u djelu *Nova teorija svjetla i boja* još 1672. godine, u kojem je također objasnio pojave refrakcije i refleksije. [7] Refrakcija je pojava loma svjetlost kada ono prolazi kroz granicu medija različitih optičkih svojstava i bitan je parametar primjerice za razmatranje prolaska svjetlosti kroz Zemljinu atmosferu. [8] Refleksija je pojava odbijanja zrake svjetlosti o zrcalnu površinu. Refleksija je bitan čimbenik u razmatranju problematike bilo kakvog sustava koji koristi Sunčevu svjetlost kao izvor energije jer većina takvih sustava koristi zrcala radi fokusiranja energije svjetlosnog zračenja radi većeg učinka, a svaka refleksija uz sebe veže i određene gubitke. [9]

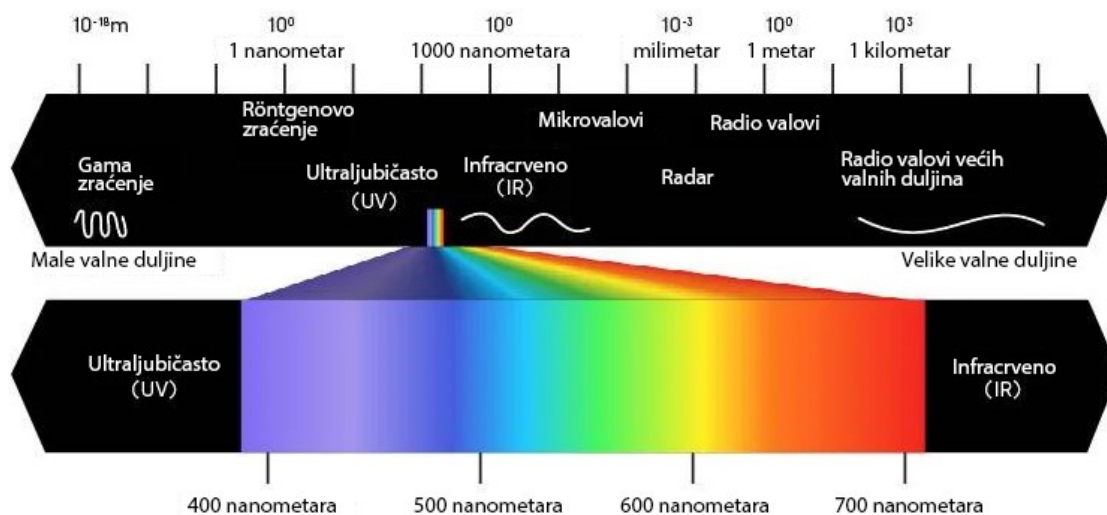
Daljnje zapažanja i proučavanja svjetlosti dovela su do spoznaje fenomena interferencije, ogiba i polarizacije koje nisu mogle biti objašnjene čestičnom prirodom svjetlosti.[7] Godine 1690. Christian Huygens objavljuje svoje djelo *Rasprava o svjetlosti* u kojem postavlja valnu teoriju svjetlosti. Od tog trenutka znanstvena zajednica je bila podijeljena oko prirode svjetlosti a tek je 1905. radom Alberta Einsteina riješena problematika svjetlosti. Einstein je 1905. objasnio fotoelektrični efekt, efekt izbijanja elektrona pomoću elektromagnetskih valova;

odnosno pojave uočene kao posljedice primarne apsorpcije fotona, i uveo pojam fotona kao čestice svjetlosti.[10] Einsteinovo objašnjenje fotoefekta rezultiralo je tzv. dualizmom svjetlosti, odnosno spoznajom da se svjetlost nekada ponaša kao čestica a nekada kao val. Kada

foton udari u atom neke tvari taj atom, sada pobuđen energijom izvana, odašilje svjetlosnim zračenjem koje se predočava valom. [11]

2.2.1. Spektri Svjetlosnog zračenja

Svjetlost je, kao što je već konstatirano, elektromagnetski val. Međutim Sunčevo zračenje (svjetlost) nije uniformnih svojstava već je podijeljeno u spektre zračenja. Spektri su rasponi valova raznih valnih duljina i svaki spektar ima svoja pojedinačna svojstva.



Slika 2. Prikaz elektromagnetskog spektra i spektra vidljivog zračenja, adaptirano prema [12]

Od lijeva prema desno na slici 2., zračenje može se podijeliti na sljedeće spektre: [13]

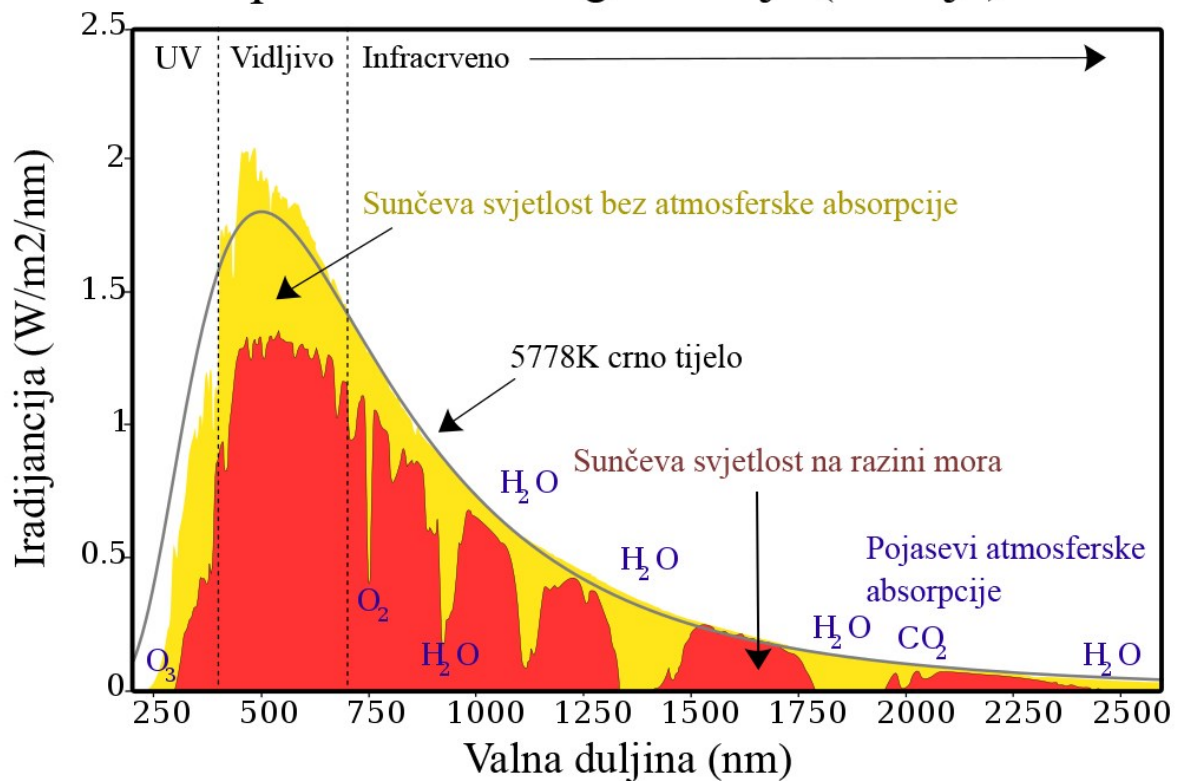
- Gama zračenje (zračenje najmanjih valnih duljina, $<10^{-11}$ m)
- Röntgenovo zračenje (od 10^{-11} do 10^{-8} m)
- Ultraljubičasto zračenje (od 10^{-8} do $4 \cdot 10^{-7}$ m)
- Vidljivo zračenje (od $4 \cdot 10^{-7}$ do $7 \cdot 10^{-7}$ m)
- Infracrveno zračenje (od $7 \cdot 10^{-7}$ do 10^{-3} m)
- Mikrovalovi (od 10^{-3} do 10^{-1} m)
- Radiovalovi (zračenje najvećih valnih duljina, $>10^{-1}$ m)

Ovdje valja spomenuti da su gore navedene granice valnih duljina spektra zračenja zapravo „mutne“ i da postoji određeni postotak preklapanja u graničnim područjima.

Što se tiče samog Sunca, ono ne odašilje uvijek u cijelom spektru zračenja. Iako Sunčeva jezgra odašilje uglavnom Röntgenovo zračenje, procesom apsorpcije, difuzije i ostalih unutarnjih procesa Sunca koji se odigravaju od Sunčeve jezgre do površine Sunca (fotosfera), to jezgreno zračenje se pretvara poglavito u zračenje u ultraljubičastom, vidljivom i infracrvenom spektru

na površini. Zračenje u Röntgenovom spektru i u spektru radio valova je također prisutno ali u znatno manjoj mjeri. Moguće je da Sunce izbaci veću količinu Röntgenovog zračenja u uvjetima tzv. solarnih baklji, kada rapidno iz dubljih slojeva Sunca prodire određena količina plazme. [14]

Spektar Sunčevog zračenja (Zemlja)



Slika 3. Prikaz Sunčevog zračenja preko iradijancije (ordinata) u ovisnosti o valnog duljini (apscisa), adaptirano prema [22]

Na dijagramu na slici 3. prikazana je veličina koja se naziva iradijacija, odnosno ozračenje E_e što je bitan parametar pri proučavanju zračenja i izvora zračenja. Ono je definirano kao snaga dozračenog elektromagnetskog zračenja po jedinici dozračene površine a mjerna jedinica koja opisuje tu veličinu je W/m^2 . [11]

Također jedan od parametara, koji igra ključnu ulogu u procesima koji za neku svrhu koriste zračenje kao izvor energije, je energija kvanta zračenja odnosno fotona. Ta energija opisana je izrazom koji se naziva Planckova jednadžba :[2]

$$E = h * f = \frac{h * c}{\lambda} \quad [J/foton] \quad (2)$$

gdje su:

h - Planckova konstanta (iznosi $6,62608 \cdot 10^{-34}$ Js/foton)

f - frekvencija zračenja

c - brzina svjetlosti (iznosi $2,9979 \cdot 10^8$ m/s)

λ - valna duljina zračenja

Promatrana jednačba daje vezu između energije fotona i valne duljine, te je jasno iz nje zaključiti da će zračenja na spektru manjih valnih duljina imati veću energiju, a zračenja većih valnih duljina manju. Interakcija između tvari i fotona zračenja, uvelike ovisi o energiji koji taj foton sadrži. O tome će biti riječi kasnije.

2.2.2. Izvor zračenja

Prilikom razmatranja izvora zračenja potrebno je također i opisati karakteristike izvora zračenja. Već spomenuta iradijancija, odnosno ozračenost, ovdje igra ključnu ulogu a diferencijalni zapis prema definiciji bi glasio:

$$E_e = \frac{dP}{dA} \quad (3)$$

Zakon koji opisuje snagu neke dozračene površine, u ovisnosti o udaljenosti, naziva se Lambertov zakon odnosno obrnuto proporcionalni zakon.

Ako imamo točkasti izvor svjetlosti koji emitira svjetlosni tok Φ_z , a oko njega se nalaze dvije kugle na udaljenosti r_1 i r_2 , tada će snaga dozračene energije na tim plohama iznositi:

$$E_1 = \frac{\Phi_z}{4 \cdot \pi \cdot r_1^2} \quad (4)$$

$$E_2 = \frac{\Phi_z}{4 \cdot \pi \cdot r_2^2} \quad (5)$$

Nakon skraćivanja i izjednačavanja Φ_z iz obje jednačbe dobije se odnos:

$$E_1 \cdot d_1^2 = E_2 \cdot d_2^2 \quad (6)$$

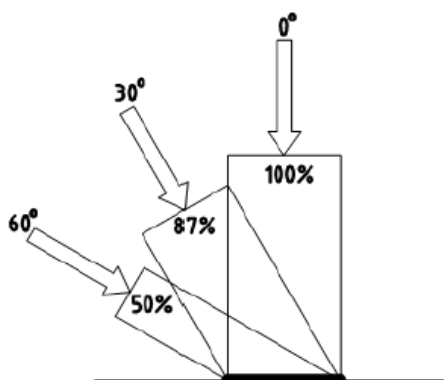
Ovdje je udaljenost od osvijetljenih površina mjerena od staklene površine lampe.

Snaga dozračene površine ovisi, osim o udaljenosti, i o kutu pod kojim svjetlosne zrake padaju na površinu plohe. U svrhu definiranja te ovisnosti koristi se Lambertov kosinusni zakon.

Ako promatramo ravnu plohu površine S , onda je ozračenost te površine definirana kao: [11]

$$E_0 = \frac{\Phi_z}{S \cdot \cos(\varphi)} \quad (7)$$

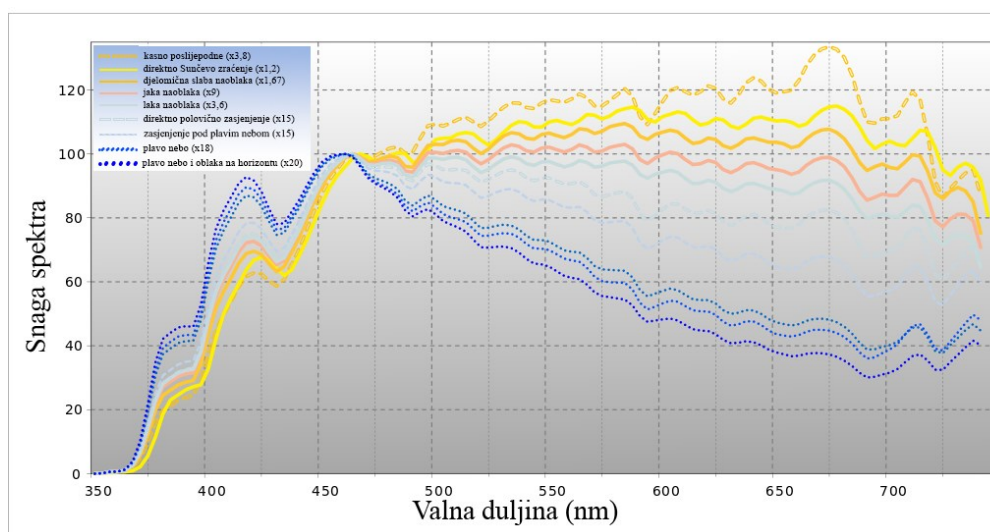
Prema jednadžbi 7 jasno je da kako se upadni kut povećava, tako se ozračenost smanjuje.



Slika 4. Smanjenje ozračenosti u ovisnosti o upadnom kutu [11]

Prema slici 4. vidljivo je da je ozračenost najveća kada zrake padaju okomito na površinu, dok se pod kutem od 30° smanjuje na 87% maksimuma, a pod kutem od 60° na 50%.

Sunčevo zračenje predstavlja prirodno zračenje koje dopire do Zemlje, a iznosi od prilike $1,7 \cdot 10^{14}$ kW, odnosno $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh godišnje. U vidu zračenja koje dopijeva do Zemljine površine, razlikujemo tri vrste. Direktno zračenje (dopijeva do površine bez interakcije sa molekulama u atmosferi), difuzno zračenje (dopijeva na površinu nakon interakcije sa aerosolima u atmosferi) te reflektirano zračenje (dopijeva na površinu nakon refleksije od neke druge površine). Koliki će se udio zračenja dispergirati u atmosferi direktno ovisi o valnoj duljini pojedinog spektra zračenja. U grubo se oko 25% do 50% zračenja izgubi radi disperzije i apsorpcije. [11]

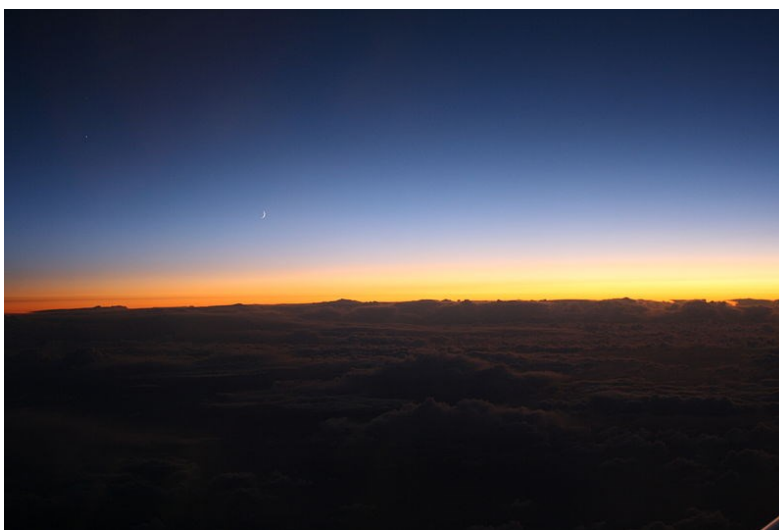


Slika 5. Prikaz snage Sunčevog zračenja u raznim uvjetima, adaptirano prema [23]

Na slici 5. prikazan je dijagram snage Sunčevog zračenja i valne duljine. Žuta krivulja predstavlja krivulju snage izravnog Sunčevog zračenja pod idealnim uvjetima (u terminima naoblake), te predstavlja referentnu krivulju. Iz slike je direktno vidljiv utjecaj naoblake (prema tome i disperzije te atmosferske apsorpcije), pa u tom smislu puna narančasta krivulja, puna roza krivulja i svijetlo plava krivulja predstavljaju razne uvijete naoblake; od parcijalnog lakog naoblačenja, jakog naoblačenja i lakog naoblačenja. Vidljivo je da te krivulje u većini vidljivog spektra imaju manju snagu zračenja od referentne. Crtkane linije predstavljaju snagu zračenja pod uvjetima zasjenjenja i one pak imaju još manju snagu zračenja u većem djelu spektra. Najmanju snagu zračenja imaju točkaste krivulje, one prikazuju uvjete indirektnog zračenja u uvjetima zore i sutona gdje Reyleighjevo raspršenje uzrokuje veliki gubitak snage. Ugrubo rečeno iz dijagrama je vidljivo da je utjecaj atmosferskih uvjeta na snagu Sunčevog zračenja nezanemariv te je direktno povezan sa tipovima disperzija o čemu će bit riječi u nastavku.

Koliko točno, i na kojoj valnoj duljini Sunce zrači vidljivo je na slici 3. Iz slike je očito da Sunce zrači najviše u području od oko 400 do 700 nm, što se podudara sa spektrom vidljive svjetlosti.

Vidljiva svjetlost također je podložna utjecajima atmosfere poput disperzije i apsorpcije. U tom pogledu razlikujemo tri vrste disperzije: Reyleighjeva, Mijeve i neselektivna disperzija. Reyleighjeva disperzija direktno je posljedica nerazmjerno manje veličine čestice u atmosferi, u usporedbi sa valnom duljinom zračenja. Primjer takvih čestica su male čestice prašine, ili molekule kisika i dušika. Reyleighjeva disperzija je selektivna i u većem dijelu obuhvaća zračenje kraćih valnih duljina, i primjerice primarni je uzrok percepcije da je nebo plavo. [15]



Slika 6. Reyleighjeva disperzija je primarni uzrok plave boje neba tokom dana i crvenjenja neba tokom sutona [16]

Miješana disperzija odvija se kada su čestice u atmosferi od prilike iste veličine kao i valna duljina zračenja. Krupnija prašina, pelud, dim te vodena para su česti uzročnici Mijeve disperzije, koja je također selektivna i obuhvaća zračenja većih valnih duljina a poglavito se odvija u nižim slojevima atmosfere. [15]

Neselektivna disperzija je pojava koja se odvija kada su čestice puno veće od valne duljine zračenja. Ponajveći uzročnici ovakve disperzije su kapljice vode. Posebnost ovakve disperzije je da se ona odvija podjednako u svim spektrima i neovisna je o valnoj duljini zračenja. Posljedica ovakve disperzije je pojava magle i percepcija bijele boje oblaka. [15]

Apsorpcija je također jedan od ključnih mehanizama interakcije svjetlosti i tvari a o tome će biti riječi u poglavlju 2.3.1.

2.3. Unaprijeđeni oksidacijski procesi

Unaprijeđeni oksidacijski procesi su procesi koji korištenjem nekog visokoenergetskog izvora zračenja provode oksidacijsku razgradnju toksičnih i neželjenih tvari i spojeva u vodi, uz pojavu H_2O i CO_2 kao produkta procesa. [2]

Postoji više procesa koji spadaju u skupinu UOP-a ali svi se baziraju na principu veće oksidacijske sposobnosti putem generiranja posrednih oksidansa.

Proces	Kemikalije, korištena oprema
Kemijska oksidacija	$O_3 + H_2O_2$
Fentonski i foto fentonski procesi	$Fe^{2+} + H_2O_2, Fe^{2+} + H_2O_2 + UV$
UV procesi	$UV + O_3, UV + H_2O_2, UV + O_3 + H_2O_2$
Fotokatalitički redox procesi	Poluvodiči (Ti O_2 , Zn0)/UV
Suprekritična oksidacija vode	Visoka temperatura i tlak
Sonoliza	Ultrazvuk
Procesi koji koriste elektronske snopove i gama zrake	Generator zraka

Tablica 1. Unaprijeđeni oksidacijski procesi (UOP) [1]

Proces općenito može biti fotokatalitičke ili fotolitičke prirode. Glavna razlika je u tome što se fotokatalitički procesi odvijaju u prisutnosti katalizatora koji pospješuje brzinu i efikasnost samoga procesa. O vrstama fotokatalizatora biti će riječi kasnije ali valja spomenuti neke

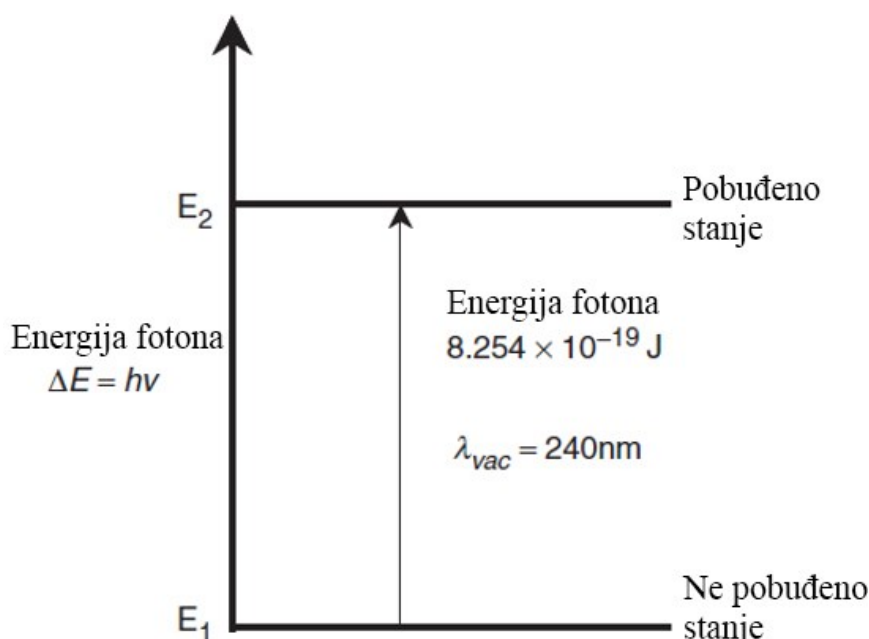
karakteristične prednosti, pored već navedenih, pri korištenju fotokatalizatora. Jedna od najvećih prednosti katalitičkih tvari, pored ubrzavanja procesa, je ta što se prilikom procesa tvar kemijski ne mijenja nego prelazi u pobuđeno stanje što dodatno smanjuje potrebu za naknadnom obradom vode.

Trenutni postupci obrada voda u kojima se koristi UV zračenje predominantno se baziraju na dezinfekciji pitke gdje se koristi UV zračenje na valnoj duljini od oko 254 nm.[2] Potencijal UV zračenja se sve više razmatra u kontekstu tretiranja otpadnih voda upravo radi energije koje jedan foton UV zračenja sadrži.

2.3.1. Interakcija fotona i molekule

Ključni mehanizam prilikom odvijanja UOP-a, je interakcija fotona i molekule tvari. Konkretnije mehanizam apsorpcije.

Prilikom apsorpcije fotona, određeni dio njegove energije se predaje elektronima molekule „primaoca“. Količina te energije ovisna je o valnoj duljini zračenja fotona (vidi jednadžbu (2)).

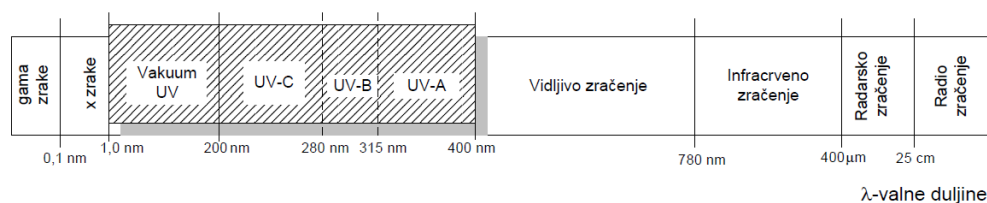


Slika 7. Nepobuđeno (E_1) i pobuđeno (E_2) stanje elektrona, adaptirano prema [17]

Prema slici 7. vidljiva su dva energijska stanja nekog elektrona. E_1 predstavlja energiju nepobuđenog stanja elektrona, dok E_2 predstavlja energiju pobuđenog stanja elektrona. Razlika energije između ta dva stanja, $E_2 - E_1$, je upravo energija koju je potrebno prenijeti apsorpcijom da bi se postiglo pobuđeno stanje elektrona. Ovakav model je izrazito pojednostavljen i u stvarnosti molekule posjeduju puno više energetske stanja i faza prijelaza.

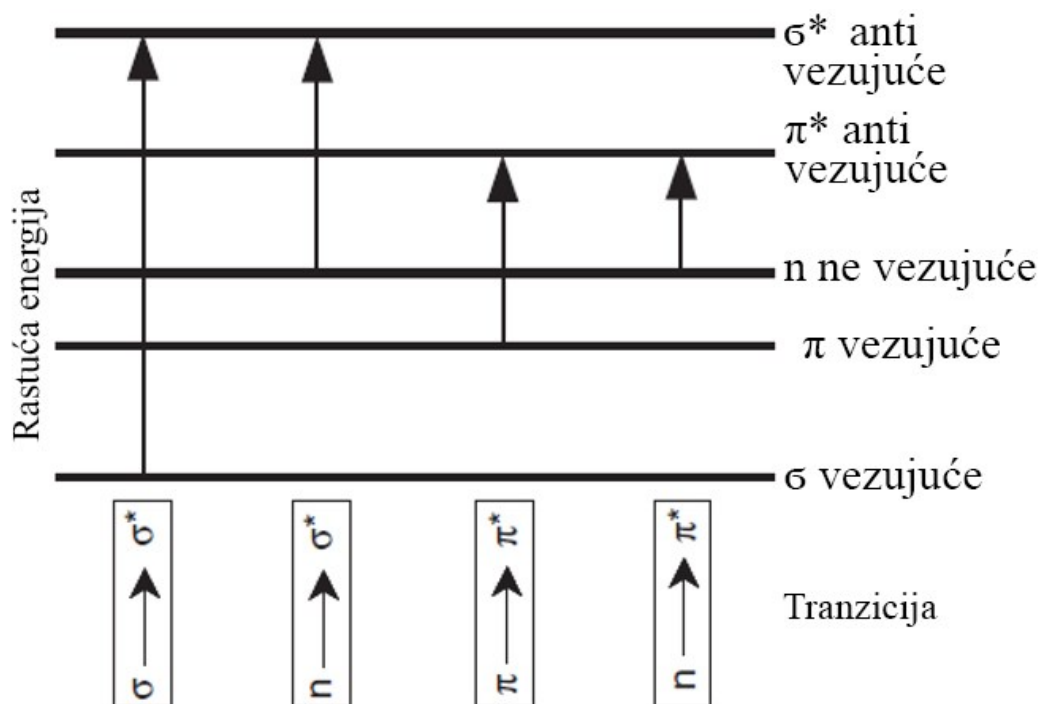
Ako promotrimo UV spektar zračenja on je, ugrubo, definiran za zračenje valne duljine između 1 i 400 nm, i podijeljen je na tri dijela: A, B i C. Općenito govoreći kvant energije zračenja u

cjelokupnom UV području ima dovoljno energije da elektron prijeđe u pobuđeno stanje, te također može prouzročiti i cijepanje kemijskih veza (degradaciju) unutar same molekule.



Slika 8. Elektromagnetski spektar zračenja (naglasak stavljen na podjeli UV spektra) [2]

Postoji više, konkretnije 4, tipa elektronskih tranzicija vezanih za UV spektar zračenja i intenzitet apsorpcije zračenja ovisi o vrsti tranzicije i vjerojatnosti odvijanja iste. [17] Unutar te 4 tranzicije nalazi se 5 stanja elektrona. Tri nepobuđena stanja: sigma (σ) vezujuće, pi (π) vezujuće te ne vezujuće (n) stanje; te dva pobuđena stanja: sigma* (σ^*) anti-vezujuće i pi* (π^*) anti-vezujuće stanje. [17]



Slika 9. Tranzicije elektrona između elektronskih orbitala [17]

Dio molekule uključen u odvijanje apsorpcijskih procesa se naziva kromofora, neke od kojih dane su u tablici 3. Spektar apsorpcije pojedinih kromofora je ključan za identifikaciju pojedinih molekula (i njihov odziv na energetski podražaj) upravo zato što tip kromofora određuje i tip tranzicije određenog kemijskog spoja, a još važnije i $\Delta E = E_2 - E_1$, energiju potrebnu za prelazak elektrona u pobuđeno stanje.

2.3.2. UV zračenje unutar UOP-a

UV zračenje se unutar okvira UOP-a može koristiti na nekoliko načina:[2]

- a) izravna fotoliza organske tvari
- b) fotoliza uz prisustvo ozona ili vodikova peroksida
- c) fotoliza uz prisustvo heterogenih (krutih) katalizatora

Ako se proces odvija uz direktno prisustvo oksidansa (ozon i vodikov peroksid), onda je on fotokemijski proces; dok se proces uz prisustvo heterogenih katalizatora naziva fotokatalitičkim.

Kod izravne fotolize, molekula (kontaminant) mora apsorbirati UV zračenje da bi se započela odvijati degradacija, dok se kod procesa koji koriste vodikov peroksid ili heterogene fotokatalizatore degradacija odvija putem posrednika. Konkretnije u slučaju procesa sa vodikovim peroksidom ili ozonom, oksidativni se učinak ostvaruje putem stvaranja hidroksilnih radikala, koji vrlo brzo stupaju u reakciju sa organskim molekulama u vodi (i tako iniciraju degradaciju). U slučaju procesa sa heterogenim katalizatorima kemijski oksidansi se generiraju na samom mjestu procesa iz otopljenog kisika i vode, a na površini fotokatalizatora se stvaraju i oksidativne šupljine koje su sastavni dio mehanizma degradacije organskih tvari. [2]

2.4. Heterogeni fotokatalitički procesi

Heterogeni fotokatalitički procesi, već je prije spomenuto, su procesi koji koriste heterogene (krute) fotokatalizatore.

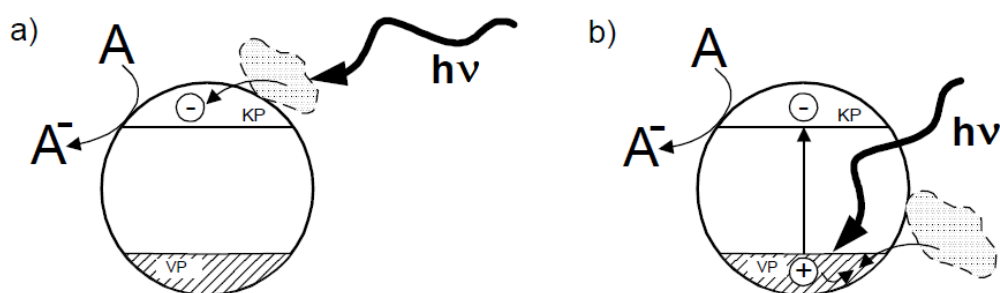
Suštinski apsorpcija fotona može se odvijati na dva mjesta: [2]

- a) u molekuli tvari koja se želi razgraditi
- b) na površini fotokatalizatora

Ako razmatramo apsorpciju unutar same molekule, da bi se ostvarilo energetska pobuđeno stanje foton mora prenijeti količinu energije jednaku razlici energija između najniže nepopunjene orbitale (LUMO, engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) i najviše popunjene molekularne orbitale (HOMO, engl. *highest occupied molecular orbital*).

Kod procesa pokrenutim na površini fotokatalizatora da bi se ostvarilo pobuđeno stanje elektrona, foton mora prenijeti minimalno dovoljnu količinu energije da se elektron premjesti iz valentne ljuske (E_1) u vodljivu ljusku (E_2); energetska procijep između ta dva stanja naziva se engl. *band gap* (E_g). Takvo pobuđeno stanje katalizatora karakterizira postojanje oksidativne šupljine u valentnoj ljusci. Na taj način generirani par elektron-šupljina provode oksidaciju i

redukciju adsorbiranih tvari na površini fotokatalizatora ali i redukciju prvotno pobuđenih molekula.[2]



Slika 10. Osnovni oblici fotokatalitičkih procesa: a) katalizirana fotoreakcija, b) pobuđena fotoreakcija [2]

Trenutno se u tehnologijama obrade voda koriste ponajviše heterogeni poluvodički materijali, koji u ovisnosti o tome gdje se dogodila početna pobuda, u fotokemijskoj reakciji mogu sudjelovati na dva načina (vidi sliku 10.): [2]

- a) indirektno, ako se pobuda dogodila unutar same molekule koja se adsorbirala na česticu nepobuđenog fotokatalizatora predajući preko njega elektron kroz vodljivo područje na druge adsorbirane tvari (katalizirana fotoreakcija)
- b) direktno, ako se pobuda dogodila u čestici fotokatalizatora, on prenosi elektrone ili energiju u adsorbiranu molekulu neke tvari (pobuđena fotoreakcija)

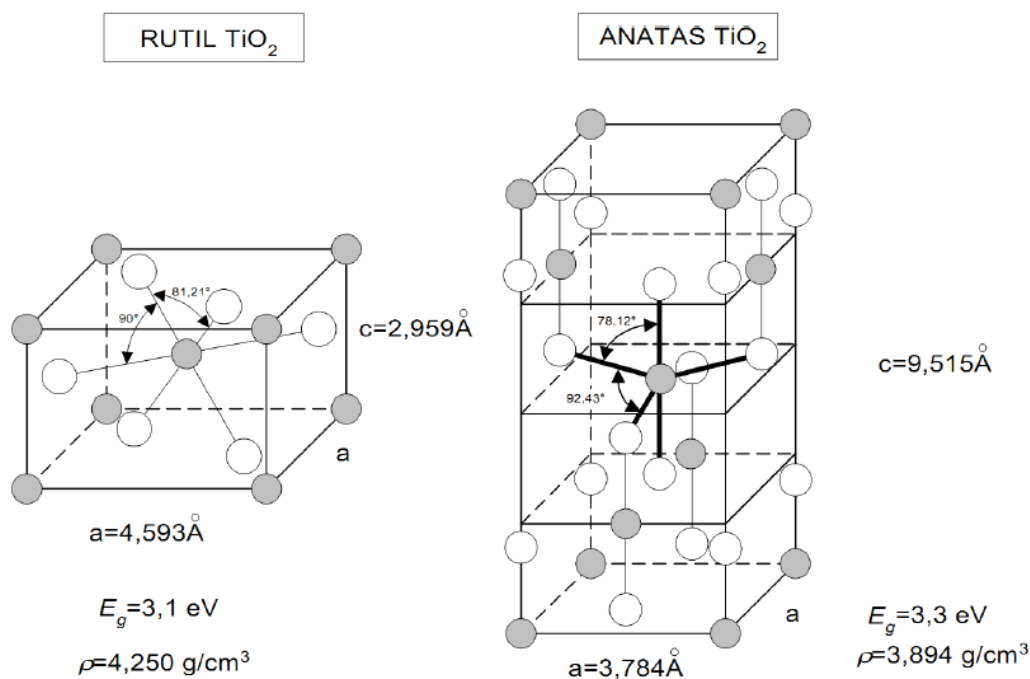
Da bi neka tvar, primjerice poluvodič, bila dobar kandidat za fotokatalizator mora zadovoljiti slijedeće kriterije:

- a) čim manji energetska procijep E_g
 - b) kemijski i biološki inertna tvar
 - c) netopiva u vodi
 - d) pogodna za aktivaciju čim jeftinijim i standardnijim izvorima zračenja
 - e) otporna na koroziju
 - f) jeftina
- itd.

Tvar koja je se u dosadašnjim istraživanjima pokazala kao jedan od boljih kandidata je titanijev (IV) oksid, TiO_2 .

2.4.1. Titanijev (IV) oksid

Titanijev (IV) oksid, TiO_2 , predstavlja spoj četverovalentnog atoma titanija i dvovalentnog atoma kisika i jedna je od mineralnih sirovina iz koje se dobiva čisti titanij. U prirodi se javlja u tri polimorfne kristalne modifikacije; dvije tetragonalne: rutil i anatas te u romboedarskoj koja se naziva brukit. [2] U tehničkoj primjeni koriste se prva dva, čije kristalne strukture prikazuje slika 12., te njihova kombinacija koja se naziva Degussa P25.



Slika 11. Kristalni oblici TiO_2 : Rutil i Anatas; ● -Titanij, ○ -Kisik [11]

Kao fotokatalizator, titanijev dioksid, se najčešće primjenjuje kao nano prah bijele boje (slika 11.); u koloidnoj disperziji unutar vode ili nanešen na stijenke posude reaktora unutar kojeg se odvija fotokatalitički proces. U drugom slučaju učinkovitost procesa je smanjena zbog manje kontaktne površine između katalizatora i organske tvari u vodi, međutim prisutnost koloidne disperzije zahtjeva naknadnu obradu vode nakon obavljanja procesa (uglavnom u obliku filtracije) kako bi se prah uklonio. [2]



Slika 12. Titanijev dioksid u praškastom obliku [24]

Svojstva titanijevog dioksida uglavnom se poklapaju sa svojstvima titanija (ali su također ovisna o kristalnoj strukturi), pa je spoj tako stabilan pri ozračenju zračenjem UV spektra, netoksičan, kemijski postojan i inertan. Koristi se kao pigment za bijelu boju a u prehrambenoj industriji kao prehrambeno bojilo pod nazivom E171, koji se proteklih godina našao pod sve većim kritikama radi potencijalnog narušavanja zdravlja ljudi prilikom konzumacije, te je od 14. siječnja 2022. zabranjen unutar EU. [11, 18]

Karakteristika spektralne apsorpcije TiO_2 omogućuje njegovu aktivaciju u svim područjima UV spektra, od A do C. Ta činjenica ga također čini prihvatljivim za primjenu u procesima koji, pored umjetnih izvora, koriste i Sunčevo zračenje kao energetske izvor. [2]

Ako promatramo Energetski procjep, E_g , za TiO_2 on iznosi prosječno 3,2 eV, a zračenje koje bi imalo jednaku ili veću energiju moguće je procijeniti pomoću Planckovog zakona (vidi jednadžbu 2):

$$E = h * f = \frac{h * c}{\lambda} = \frac{6,6256 * 10^{-34} * 2,9979 * 10^8}{\lambda_{[m]}} = \frac{1,986 * 10^{-16}}{\lambda_{[nm]}} \quad (8)$$

λ [nm]	300	310	320	330	340	350	360	370	380	390	400	410
E [eV]	4,14	4,00	3,88	3,76	3,65	3,55	3,45	3,35	3,27	3,18	3,10	3,03

Tablica 2. Ovisnost energije zračenja o valnoj duljini [2]

Tablica 2. prikazuje raspodjelu energije fotona ovisno o valnoj duljini zračenja. Također, prema tablici, izdvojeno je područje sa valnim duljinama ispod 410 nm. Ključno je istaknuti činjenicu (vidljivu na slici 12.) da Rutil ima niži energetske procijep E_g od Anatasa, pa je prema tome pogodniji za energetske aktivaciju. Iz tablice je vidljivo da valne duljine ispod 400 nm imaju dovoljnu energiju da pokrenu prijelaz elektrona, iz valentnog područja (VP) u vodljivo područje (KP) kod oba kristalna oblika. [2]

Ovi podatci navode na zaključak da je Rutil energetske učinkovitiji u procesu fotokatalize, međutim u cjelovitom procesu razgradnje većina eksperimentalnih radova pokazuje suprotno. Valja napomenuti da je proces degradacije ovisan o velikom broju parametara; pa je nemoguće apriori tvrditi bez eksperimenta da, za zadani uzorak, rutil daje bolje rezultate.

2.4.2. Heterogena fotokataliza sa TiO_2 fotokatalizatorom

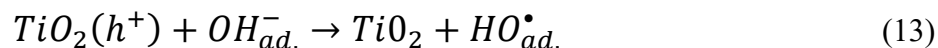
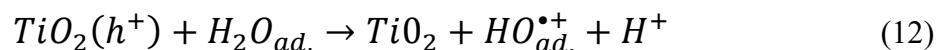
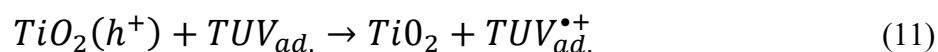
Fotokatalitički proces sa titanijevim dioksidom je specifičan upravo zbog izbora fotokatalizatora. titanijev dioksid je heterogeni poluvodič i kao takav, za razliku od metala, ima energetske procijep. Prema mehanizmu opisanom u ranijim poglavljima kada foton pogodi česticu tvari, ako se prenese dovoljna količina energije da se prebrodi energetske procijep E_g , pobuđeni elektron (e^-) se premješta iz valentnog u vodljivo područje, stvarajući pri tome šupljinu (h^+) u valentnom području (jednadžba 9). Većina tako generiranih parova (elektron-šupljina) rekombinira se unutar molekule TiO_2 ili putuje do površine gdje se zatim rekombiniraju. Proces rekombinacije je beskoristan i kao nusprodukt ima samo toplinsku energiju (jednadžba 10). [1]



Cilj procesa fotokatalize je upravo reakcija pobuđenih elektrona sa oksidansom i proizvodnja redukcijskih produkta (redox reakcija) i upravo neki od parova elektron-šupljina koji dopijuju do površine fotokatalizatora započinju iduće reakcije reakcije: [2]

- a) Adsorbiranih organskih tvari, ili općenito tvari otopljenih ili dispergiranih u vodi (TUV),
jednadžba 11
- b) Adsorbiranih molekula vode (H_2O), jednadžba 12

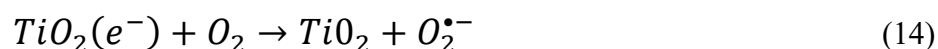
c) Adsorbiranih hidroksilnih iona OH, jednadžba 13



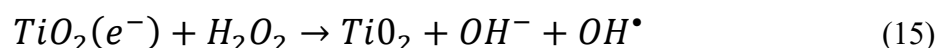
Sve tri jednadžbe prikazuju reakcije šupljina. Prva jednadžba pretpostavlja primarnu oksidaciju TUV, odnosno direktno primanje elektrona TUV od strane oksidativnih šupljina na površini katalizatora. Druga jednadžba predstavlja oksidaciju adsorbiranih molekula vode, i ona je od većeg značaja za degradaciju organskih tvari prvenstveno zbog povećane koncentracije adsorbiranih molekula vode na površini titanijevog dioksida. Posljedica te reakcije TiO₂ s vodom je također stvaranje hidroksilnih radikala OH[•] koji dalje vrši oksidaciju TUV (sekundarni oblik oksidacije).[2]

Hidroksilni radikali su primarni oksidacijski elementi u fotokatalitičkim reakcijama te djeluju kao inicijatori lančanih reakcija koje dovode do stvaranja drugih radikala te na posljetku i do oksidacije organskih tvari. Za odvijanje reakcije nije nužno da se hidroksilni radikali zajedno sa organskim spojevima adsorbiraju na površinu TiO₂ međutim takvi adsorbirani oblici uvelike doprinose u povećanju reaktivnosti cjelokupnoga procesa u usporedbi sa slobodnim oblicima istih. [1]

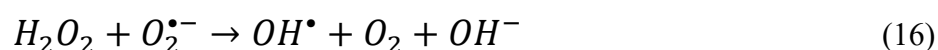
Što se tiče elektrona, da bi se izbjegla njihova rekombinacija i time zadržala učinkovitost procesa oksidacije, njih je potrebno odvoditi sa površine TiO₂ kako bi se reakcija odvijala kontinuirano. Ulogu u odvođenju igra kisik, otopljen u vodi, koji se reducira primajući na sebe elektron iz vodljivog područja TiO₂ i pritom stvara superoksid anion (jednadžba 14).



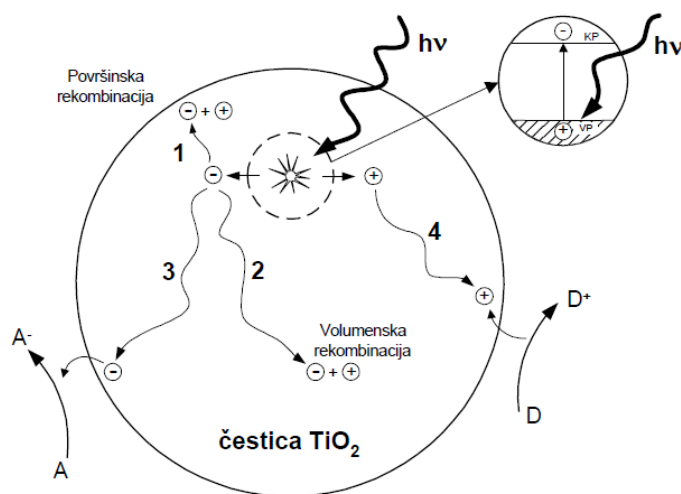
Dodatkom peroksida u suspenziju dolazi do stvaranja nove tvari koja ima dvostruku ulogu: prima elektron s površine TiO₂ i stvara visoko reaktivni hidroksilni radikal (jednadžba 15).



Uz to hidroksilni radikal se također može stvoriti u suspenziji direktnom reakcijom superoksid radikala i dodanog H₂O₂ (jednadžba 16) [2]



Navedeni reakcijski mehanizmi zajedno sa rekombinacijama prikazani su na slici 13.

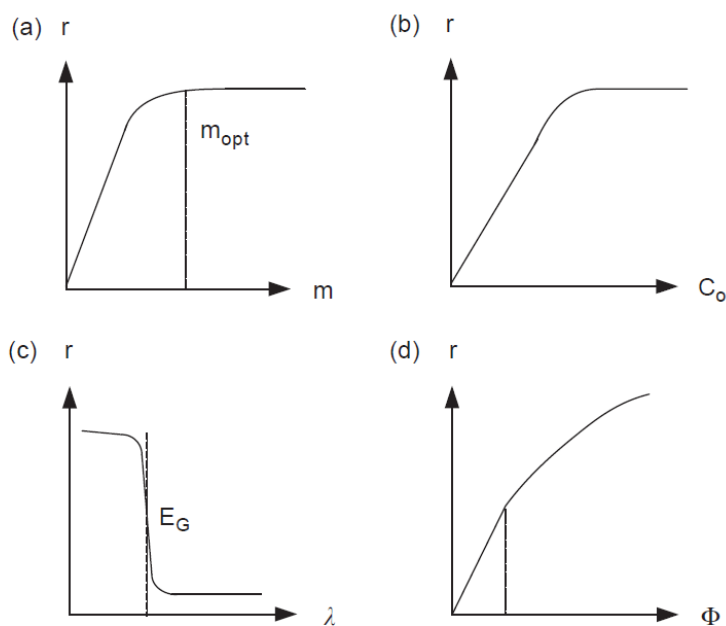


Slika 13. Događanja na čestici TiO_2 pri ozračavanju UV zračenjem [2]

Krajnji cilj cjelokupnoga procesa je potpuna mineralizacija organskih tvari čime će kao nusprodukti nastati CO_2 i H_2O .

2.4.3. Parametri koji utječu na kinetiku reakcije

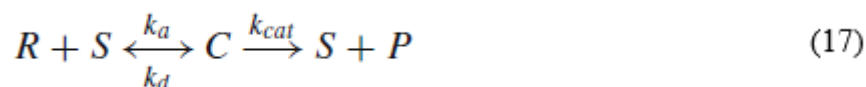
Neki od faktora već su implicitno spomenuti u prijašnjim poglavljima poput valne duljine (UV) zračenja, međutim postoje pored toga još mnogi faktori koji u većoj ili manjoj mjeri utječu na reakciju. Neki od njih biti će ukratko opisani u ovom poglavlju.



Slika 14. Utjecajni parametri brzine reakcije razgradnje organskih spojeva pri TiO_2 fotokatalizi [2]

Jedan od većih utjecaja je kontaktna površina TiO_2 , koja direktno (proporcionalno) utječe na početnu brzinu razgradnje organskih tvari, s obzirom da je reakcija u stvarnom heterogenom režimu. Također je bitno spomenuti i masu TiO_2 u reaktoru (slika 14.a). Ona utječe na tzv. *screening effect*, pojavu smanjenja privlačne sile između jezgre i elektrona u najdaljoj valentnoj ljusci, koji sprječava ozračenje dio površine TiO_2 . Optimalna količina TiO_2 određuje se eksperimentalno, u vidu geometrije TiO_2 , postave samoga reaktora, valne duljine zračenja i iradijancije ali se u pravilu kreće od 0.1 do 3 g/L. Kinetika heterogene fotokatalize tipično slijede Langmuir-Hinshelwood-ov model za opisivanje kinetike reakcije. [1]

Langmuir-Hinshelwood-ov model je najčešće korišten za opisivanje kinetike heterogenih katalitičkih procesa. Unutar modela reakcijski korak je karakteriziran reverznom adsorpcijom reaktanta R na aktivnom mjestu S , te stvaranjem adsorpcijskog kompleksa C . U drugom koraku kompleks se može ireverzibilno prevesti u produkt P a aktivno mjesto postaje slobodno i u mogućnosti je ponovno adsorbirati neku drugu molekulu reaktanta. Takav ireverzibilan proces adsorpcije-reakcije može se prikazati jednadžbom:[19]



Ovdje su k_a , k_d i k_{cat} konstante adsorpcijskog, desorpcijskog i reakcijskog koraka. Dok se reakcija odvija u zatvorenom sustavu može se globalno zapisati u diferencijalnom obliku kao:

$$\frac{dP}{dt} = k_{cat}C \quad (18)$$

Vrlo često se gornja jednadžba prikazuje u obliku koji povezuje površinsku pokrivenost $\Theta = \frac{C}{S_T}$, gdje je S_T ukupni broj reakcijskih mjesta (slobodnih i okupiranih). Prema tome gornja jednadžba prelazi u oblik:

$$\frac{dP}{dt} = k_{cat}\Theta S_T \quad (19)$$

Jednadžba koja opisuje ravnotežu okupiranih mjesta glasi:

$$\frac{dC}{dt} = k_a R(S_T - C) - C(k_d + k_{cat}) = S_T[k_a R(1 - \Theta) - (k_d + k_{cat})\Theta] \quad (20)$$

U pravilu se jednadžbe (19) i (20) mogu se koristiti za analizu heterogenih adsorpcijsko-reakcijskih procesa. Mana ovakve analize je mjerenje i određivanje koncentracije adsorpcijskog kompleksa C pa se prema tome niti $C(t)$ ne može odrediti. Problem se može riješiti

pretpostavkom kvazi stacionarnog stanja za koncentraciju adsorpcijskog kompleksa, koja pretpostavlja da se srednja koncentracija ne mijenja s vremenom. Odnosno: [19]

$$\frac{dC}{dt} \approx 0 \quad (21)$$

Pa tako i jednačba (20) postaje:

$$k_a R(S_T - C) - C(k_d + k_{cat}) = 0 \quad (22)$$

Iz gornje jednačbe se može izvesti aproksimacija za C koja glasi:

$$C \approx \frac{k_a S_0 R}{k_d + k_{cat} + R k_a} \quad (23)$$

Nova jednačba za C dobivena aproksimacijom može se iskoristiti zajedno sa jednačbom (19) za dobivanje standardne brzine reakcije prema Langmuir-Hinshelwood-ovom modelu:

$$r_P \equiv \frac{dP}{dt} = \frac{k_{cat} S_T R}{K_{LH} + R} \quad (24)$$

Ovdje je K_{LH} konstanta dana izrazom:

$$K_{LH} = \frac{k_d + k_{cat}}{k_a} \quad (25)$$

Reakcija (u vidu r_P) ima dva režima:[19]

- a) Ako je koncentracija reaktanta veća od LH konstante ($R \gg K_{LH}$) reakcija će se odvijati intenzitetom kojeg aproksimira nulti red kinetike u formi $r_R \approx \frac{-k_{cat} S_T}{K_{LH}}$
- b) Ako je koncentracija reaktanta manja od LH konstante ($R < K_{LH}$) tada se reakcija odvija intenzitetom kojeg aproksimira prvi red kinetike u obliku $r_R \approx -\left(\frac{k_{cat}}{K_{LH}}\right) S_T R$

Istraživanja i radovi, provedeni u svrhu utvrđivanja točnosti primjene ovakvoga modela, utvrdili su da je pretpostavka o kvazi stacionarnom stanju točna isključivo u slučaju visokih koncentracija reaktanta tj. kontaminata (poglavito kada je $C_0 > 5$ mM) kada se općenito reakcija odvija prema nultom redu kinetike, dok se za manje koncentracije proces odvija maksimalnom brzinom (prvi red kinetike). (slika 14.b) [1, 19]

Također jedan od bitnijih parametara već spomenut je valna duljina i iz slike 14.c) je vidljivo da brzina odvijanja reakcije također uvelike ovisi i o tome. Primarno je ovdje također pitanje tipa fotokatalizatora (i njegovog energetskog procjepa E_g).

Još jedan parametar koji bitno utječe na kinetiku reakcije je iradijancija E_e . Pri manjim iznosima brzina reakcije ponaša se proporcionalno iradijanciji, dok se iznad kritične vrijednosti ($\approx 25 \text{ mW/cm}^2$) brzina reakcije ponaša proporcionalno sa $E_e^{1/2}$. (slika 14.d) [1]

Isto tako parametar koji utječe na kinetiku reakcije je kvantni prinos (eng. *quantum yield*), koji se definira kao broj molekula kontaminata podvrgnut transformaciji podijeljen sa brojem fotona koje apsorbira fotokatalizator. Ovaj parametar je također ovisan o mnogim drugima ali njegova važnost je u tome da se učinkovitosti raznih katalizatora mogu uspoređivati pomoću usporedbe njihovih kvantnih doprinosa.

Ključnu ulogu također igra molekularni kisik otopljen u vodi. On može usporavati ili ubrzavati reakciju ovisno o degradacijskom mehanizmu. Primarna mu je uloga kao primatelj elektrona koji proizvodi anione superoksidnih radikala spomenutih u prijašnjem poglavlju.


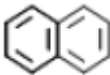
Posljednji parametar kojeg valja spomenuti je pH vrijednost otopine. S obzirom da je TiO_2 amfoteran metal (ima karakteristike baze i kiseline i može stupiti u reakciju kao oba ovisno o uvjetima) pH otopine uvelike utječe na adsorpciju iona na površini katalizatora i na njihovu koncentraciju unutar dvostrukog električnog sloja oko katalizatora. Vrijedi nadodati da je oksidacijsko-redukcijski potencijal organskih spojeva, anorganskih iona te oksidansa funkcija pH vrijednosti otopine. Posljedično promijene pH vrijednosti otopine utječu na rub energetskog procijepa te adsorpciju kontaminata te u krajnjem slučaju i na brzinu reakcije. [1]

2.5. Otpadne vode i bojila

S obzirom da se u ovom radu eksperimentalni dio primarno odnosi na dva bojila; Metilensko plavilo (eng. *Methylene Blue*) i Kongo crvenilo (eng. *Congo Red*) opisati će ih se ukratko. Oba bojila se koriste u raznim industrijama od tekstilne, industrije hrane, farmaceutske industrije i sl.

Bojila su tvari koje svoje obojenje dobivaju zbog specifičnih apsorpcijskih svojstava u pogledu apsorpcije vidljive svjetlosti. Obojenje neke tvari se postiže vezanjem bojila ili fizikalnim vezama ili kemijskim vezama. Zbog raširene primjene u industrijama proizvođači su uvijek dužni deklarirati bojila koja koriste u proizvodima, ispitati te deklarirati njihovu toksičnost.

S obzirom da boja koju doživljava promatrač posljedica apsorpcijskih mehanizama na molekularnoj razini već prije spomenute kromofore ovdje također igraju važnu ulogu. Tablica 3. prikazuje vrste kromofora u ovisnosti o kemijskim strukturama pojedinih spojeva.

Strukturna kemijska formula	Kromoforna skupina	Strukturna kemijska formula	Kromoforna skupina
$-\overset{ }{\text{C}}=\overset{ }{\text{C}}-$	Etilenska skupina	$-\text{N}=\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{I}}}$	Triocianat skupina
$-\overset{ }{\text{C}}=\text{O}$	Karbonilna skupina		Benzen
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Acetilenska skupina		Naftalen
$-\text{N}=\text{N}-$	Azo skupina	$\text{X}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{X}$ $\text{X}=\text{O}, \text{N ili O}$	Kinoidna skupina
$-\text{N}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}-$	Azoksi skupina	$\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$	Kinoiminska skupina
$-\text{NH}=\overset{ }{\text{C}}-$	Karboiminska skupina	$\text{HC}=\text{CH}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ $\text{HC}=\text{CH}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	Dimetilfluen
$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$	Nitro skupina	$-\text{N}=\text{O}$	Nitrozo skupina

Tablica 3. Kromoforne skupine i njihove strukturne kemijske formule [11]

Iz tablice je očito da su kromofore, obzirom da sadrže dvostruke i trostruke veze, nezasićeni spojevi.

Kriterij apsorpcije vidljivog područja svjetlosti i koja će se valna duljina apsorbirati uvelike ovisi o:[11]

- Broju dvostrukih veza
- Broju konjugiranih dvostrukih veza
- Broju konjugiranih benzenobnih jezgri
- Prisustvu heteroatoma (dušika N, kisika O ili sumpora S) u konjugiranom lancu
- Račvanju konjugacije
- Prisustvu metiliranih amino-kiselina

Najveća grupa sintetskih bojila koja se ispuštaju u okoliš su azo bojila. To je najveća skupina sintetskih bojila trenutno u upotrebi. Bojila koja se ispituju unutar opsega ovoga rada također sadrže azo skupine; jednu ili više njih, koje sadrže jednu dvostruku (π) kovalentnu vezu što omogućuje prijelaz elektrona u pobuđeno stanje uz manju energiju pobude.

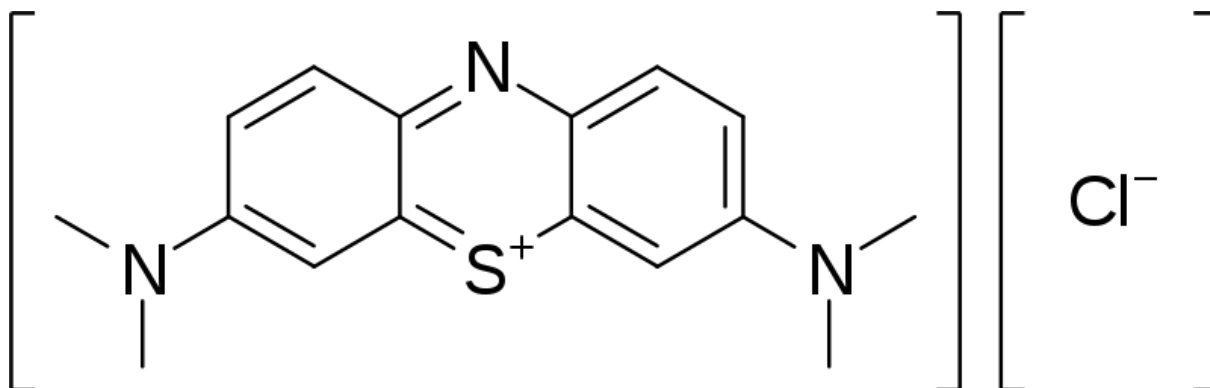
2.5.1. Metilensko plavilo

Metilensko plavilo česta je pojava u otpadnim vodama jer se koristi kao lijek i bojilo u medicini. Koristi se za liječenje krvnih bolesti tipa metemoglobinemije a u prošlosti se koristilo kao lijek za trovanje cijanidom i infekcije urinarnog trakta.

Metilensko plavilo spada u klasu baznih bojila a pored operacija tkiva, gdje se koristi za identifikaciju i identifikaciju tkiva, koristi se također kao indikator čistoće mlijeka u prehrambenoj industriji. [25, 26]

Kemijska formula glasi: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ a molarna masa mu iznosi 319,85 g/mol.

Metilensko plavilo je heterolitički aromatski spoj koji pri sobnoj temperaturi postoji u obliku plavkastog i tamno zelenog praha bez mirisa. U vodi tvori plavu otopinu a prilikom analize spektrofotogrametrijom pokazuje točno tri vršne abosrbancije o čemu će biti više riječi prilikom analize podataka u eksperimentalnom dijelu.



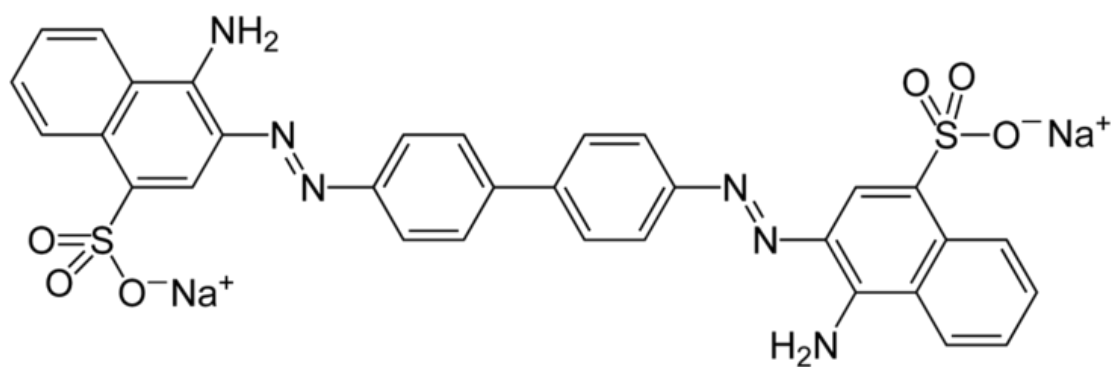
Slika 15. Kemijska struktura metilenskog plavila [20]

2.5.2. Kongo crvenilo

Kongo crvenilo (eng. *Kongo red*) organski je spoj, natrijeva sol benزيدindiazo-bis-1-naftilamin-4-sulfonska kiselina. Ima dvije azo skupine pa spada u diazo boje a s vodom tvori koloidnu otopinu; topivost u organskim otapalima je velika. [27]

Sintetizirano je 1883. i od tada se koristi kao tekstilno bojilo za fiksaciju boje bez posrednika. Međutim zbog evidentnog karcinogenog djelovanja Kongo crvenilo se sve manje i manje koristi; iako je trenutno još uvijek u značajnom postotku u upotrebi u industrijama diljem svijeta.

Kemijska formula mu je $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ a molarna masa iznosi 696.66 h/mol.



Slika 16. Kemijska struktura Kongo crvenila [21]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Eksperimentalna hipoteza i cilj eksperimenta

Cilj eksperimentalnog dijela je laboratorijski ispitati i provesti analizu procesa fotokatalitičke degradacije industrijskih bojila u otopini vode. S obzirom na relativno velik broj utjecajnih parametara cilj je također odrediti optimalne uvijete za degradaciju i usporediti odvijanje procesa uz prisutnost katalizatora (TiO_2) i bez istog.

Kako bi olakšali analizu i usporedbu procesa, ali i radi dosljednosti rezultata neki parametri su ostavljeni konstantnima, o tome više riječi prilikom opisa ispitivanja.

Što se tiče očekivanih rezultata dosta se može, barem ugrubo, razaznati iz teorijske podloge. Primjerice; eksperimentom je potrebno bilo usporediti utjecaj različitih vrsta zračenja (UV, vidljivo zračenje i Sunčevo zračenje) međutim može se iz Planckova zakona (jednadžba (2)) vidjeti da će UV zračenje vjerojatno imati najveći utjecaj na efikasnost samoga procesa. U pogledu prisutnosti katalizatora, očekivanje je da će se reakcija odvijati znatno bolje uz prisutnost TiO_2 . Eksperimentalno je trebalo ustanoviti utjecaj fizikalne adsorpcije, o tome više u nastavku.

3.2. Provođenje eksperimenta

Prije svega bilo je potrebno pripremiti otopinu bojila i vode. Pomoću vrlo precizne vage, sa zatvorenim prostorom za vaganje, odvagali smo točno 10 mg svakog bojila. Odvaganih 10 mg otopljeno je u 1 litri vode i tako se dobije koncentracija od 10 mg/l koju smo, radi dosljednosti rezultata, držali konstantnom prilikom izvođenja eksperimenta.

Otopinu smo ulili u staklenu posudu, koju smo u potpunosti prekrili aluminijskom folijom kako bi minimalizirali utjecaj svjetlosti na otopinu i pustili preko noći da se miješa na magnetskoj miješalici.



Slika 17. Spremnici Kongo crvenila (lijevo) i metilenskog plavila (desno)



Slika 18. Precizna vaga sa zatvorenim prostorom za vaganje

Nakon cjelonoćnog miješanja iduće jutro otopinu smo proveli kroz proces filtracije. Filtraciju smo proveli pomoću sustava vakuumske pumpe. U tikvicu za filtriranje smo postavili posudu sa filterom (veličine pora 0,45 μm) u koju ide nefiltrirana otopina. Na otvor za stvaranje vakuuma spojili smo vakuumsku pumpu i proveli filtraciju obiju otopina.



Slika 19. Sustav filtracije s filterom, posuda s filterom na vrhu

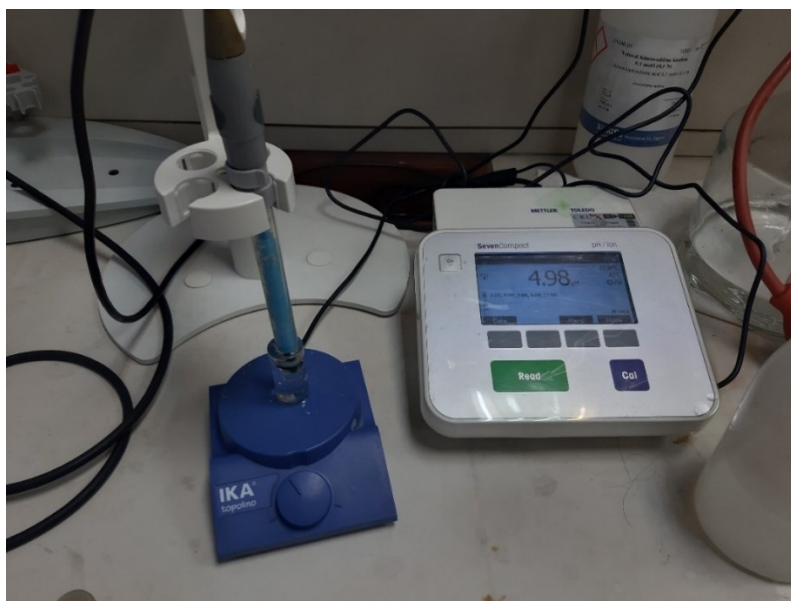
Otopinu je bilo potrebno filtrirati kako bi se spektrofotometrijom dobili što točniji rezultati. Bilo kakvi kruti ostatci ili neotopljene čestice u otopini mogu uzrokovati nedosljedna pa čak i u potpunosti netočna mjerenja.



Slika 20. Vakuumska pumpa korištena pri filtraciji

Nakon filtracije, i nakon svakog eksperimenta, posude sa otopinama pospremili smo u posebne ormare tako da su u potpunom mraku.

Također smo odmah izmjerili i pH obiju otopina kako bismo imali referentnu početnu vrijednost. Za Kongo crvenilo CR- $\text{pH}_{\text{poč}}=4,52$ a za Metilensko plavilo MB- $\text{pH}_{\text{poč}}=4,85$, to ukazuje da su obje otopine srednje kisele.



Slika 21. Mjerenje pH vrijednosti pomoću pH metra

3.2.1. Ispitivanja otopine bez prisutnosti fotokatalizatora

Kako bi utvrdili početno ponašanje otopine i tako dobili određenu referencu pomoću koje možemo usporediti učinak katalizatora, potrebno je prvo provesti ispitivanja otopina u svim uvjetima ali bez prisutnosti katalizatora.

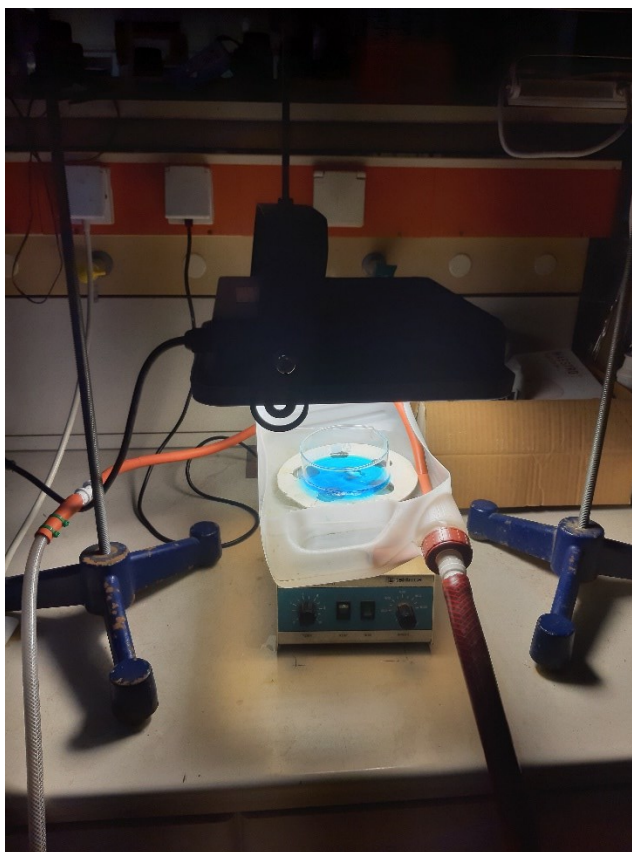
Ispitivanja smo prvenstveno proveli pomoću 4 izvora. Prvo pod UV lampom koja zrači na valnoj duljini od 405 nm, zatim pod UV lampom koja zrači na 365 nm, pod lampom koja zrači isključivo u vidljivom spektru te pod lampom koja zrači zračenjem koje imitira sunčevo zračenje. Ovakav set lampi dati će uvid u relativnu usporedbu utjecaja zračenja širih skupina spektra (UV, vidljivo i sunčevo) ali i usporedbu zračenja unutar samog UV spektra, za kojeg smo već konstatali da bi trebao dati najbolje rezultate.

Svako ispitivanje se provodilo u reaktoru u kojeg smo ulili točno 10ml otopine; količina je odmjerena u mjernoj posudi klase A. Pripremili smo plastičnu posudu na koju smo spojili cirkulacijski sustav sa pumpom koja ima sposobnost hlađenja i grijanja vode, uronili reaktor u vodu te na taj način pratili i držali konstantnom temperaturu sustava. Plastična posuda postavljena je na magnetsku miješalicu pomoću koje smo stvorili vrtlog unutar samoga reaktora kako nebi došlo do zasićenja prilikom izvođenja eksperimenta. Za svako ispitivanje lampa je bila udaljena od reaktora 20cm i reaktor je postavljen tako da je lampa točno iznad reaktora.

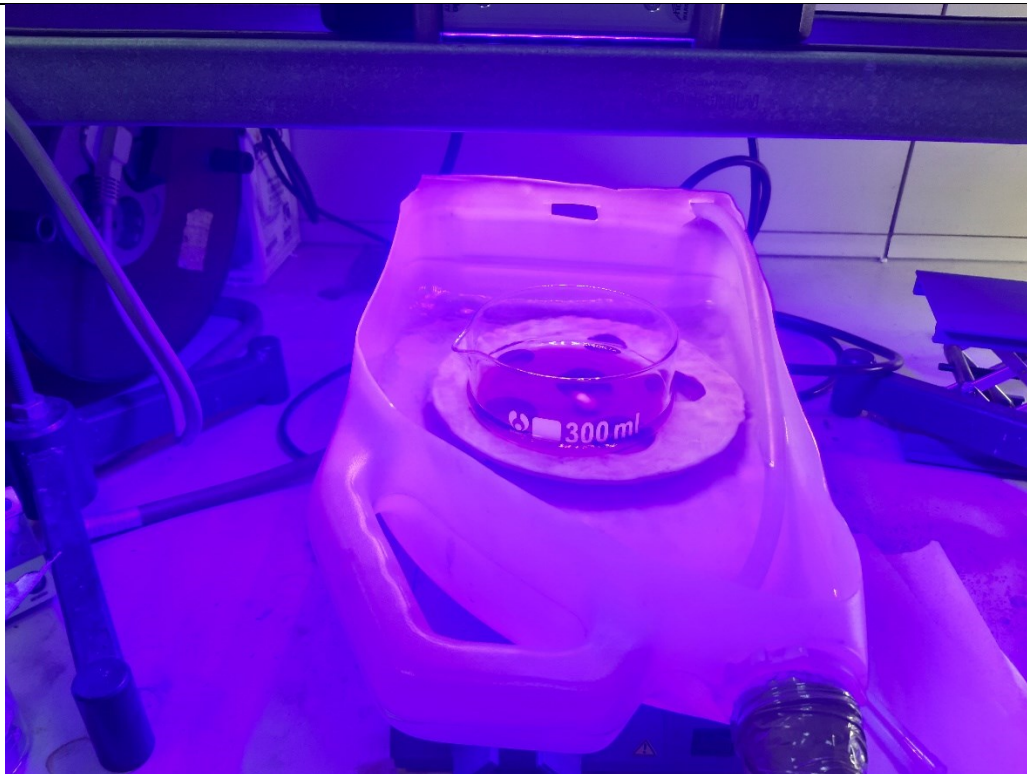


Slika 22. **Eksperimentalni postav za UV lampu sa cirkulacijskim sustavom i magnetskom miješalicom**

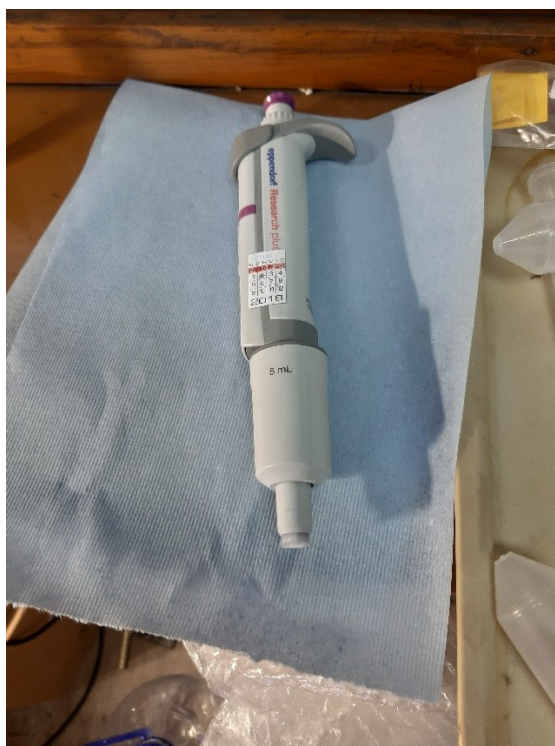
Ispitivanja bez prisutnosti fotokatalizatora smo provodili na način da je otopina odmah po odmjeravanju stavljena u reaktor te pod lampu. Kako bi proveli mjerenja uzorke smo uzimali u intervalima od 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 i 120 minuta od početka eksperimenta. Uzorke smo uzimali sa vakumskom dozirnom pipetom.



Slika 23. Ispitivanje otopine metilenskog plavila, bez fotokatalizatora, pod VIS lampom



Slika 24. Ispitivanje otopine Kongo crvenila, bez fotokatalizatora, pod UV lampom



Slika 25. Dozirna pipeta za uzimanje uzorka

Svaki uzorak bio je iste količine, podešeno na pipeti. Nakon svakog uzimanja uzorak je stavljen u obrisanu kivetu posebno napravljenu za rad sa spektrofotometrom, gdje je kiveta s prednje i stražnje strane zamućena a sa lijeve i desne strane čista kako bi svjetlost čim neometanije

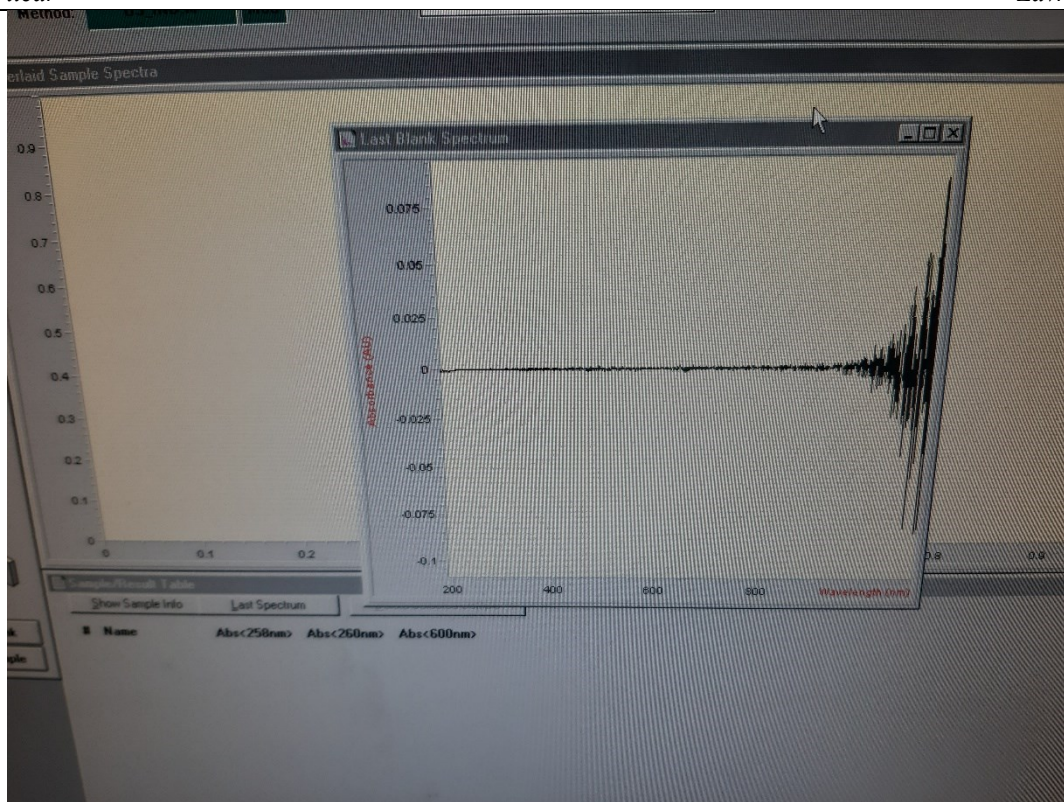
prolazila kroz uzorak i kivetu. Bitno je napomenuti da je prije svakog eksperimenta provedeno fotogrametrijsko ispitivanje čiste demineralizirane vode, tzv. „blank“. Blank nam je potreban jer je on referentna vrijednost.



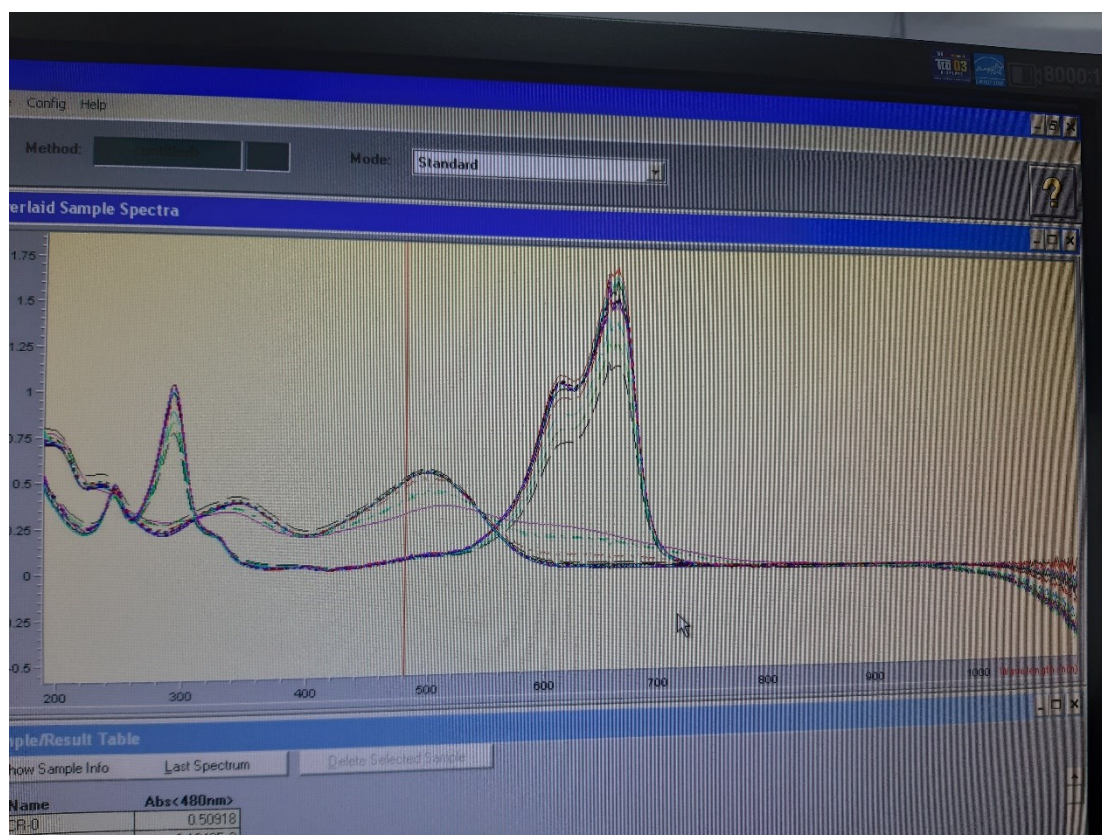
Slika 26. Spektrofotometar

Općenito govoreći spektrofotometar funkcioniра na način da kroz uzorak otopine propusti svjetlost različitih valnih duljina. Ta svjetlost, radi fenomena apsorpcije, refleksije i refrakcije, do senzora dopire kao snop različitih svojstava od ulaznog snopa i senzor uređaja je sposoban prevesti svjetlosni snop u dijagram apsorbancije u ovisnosti o valnoj duljini.

Nakon uzimanja svakog uzorka, u navedenim vremenskim intervalima, provedena je analiza spektrofotometrom, čiji su rezultati zabilježeni u excel tablicu i sortirani.



Slika 27. Dijagram apsorbancije i valne duljine za blank



Slika 28. Prikaz rezultata jednog seta mjerenja u softverskom paketu spektrofotometra

3.2.2. Ispitivanja otopine uz prisutnost fotokatalizatora

Fotokatalizator u ovom slučaju je heterogenog tipa, odnosno različitog agregatnog stanja od otopine koja se ispituje (u ovom slučaju krutog). Nanesen je u obliku tankog filma na kružni vijenac izrađen od bijele pjenaste keramike, kako bi se povećala kontaktna površina između otopine i fotokatalizatora.

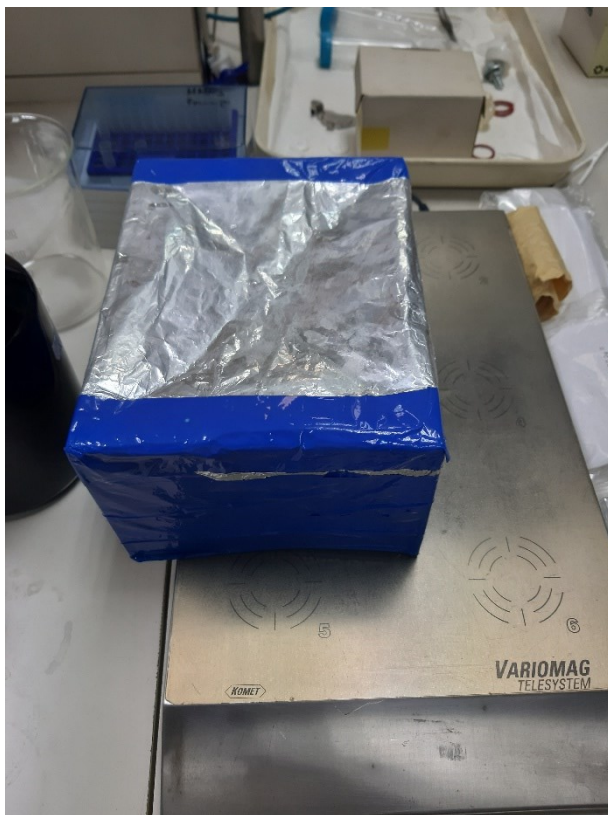
Kružni vijenac se prije svakog seta ispitivanja očistio čistom demineraliziranom vodom te je stavljen pod UV lampu na desetak minuta kako bi ga se steriliziralo. Prije ispitivanja također se uzeo uzorak čiste demineralizirane vode te je provedena spektrofotometarska analiza za takav uzorak (*blank*).



Slika 29. Sterilizacija keramičkog vijenca pod UV lampom

Ispitivanja uzoraka sa fotokatalizatorom provedena su u nekoliko koraka. Prvo je bilo potrebno odrediti utjecaj fizikalne adsorpcije pa smo u tu svrhu 100ml otopine, sa keramičkim vijencem,

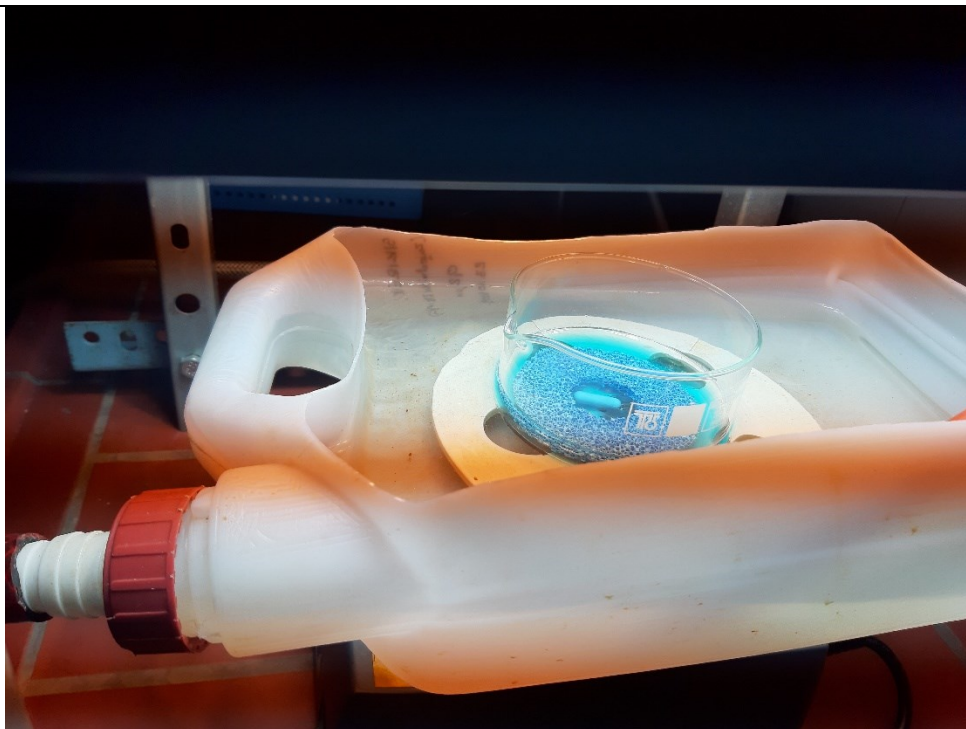
u reaktoru stavili na magnetsku miješalicu u uvijete potpunog mraka. Uzimali smo uzorke u 3 navrata, u intervalima od 15, 30 i 60 minuta, te na taj način dobili pokazatelj utjecaja fizikalne adsorpcije otopina oba bojila.



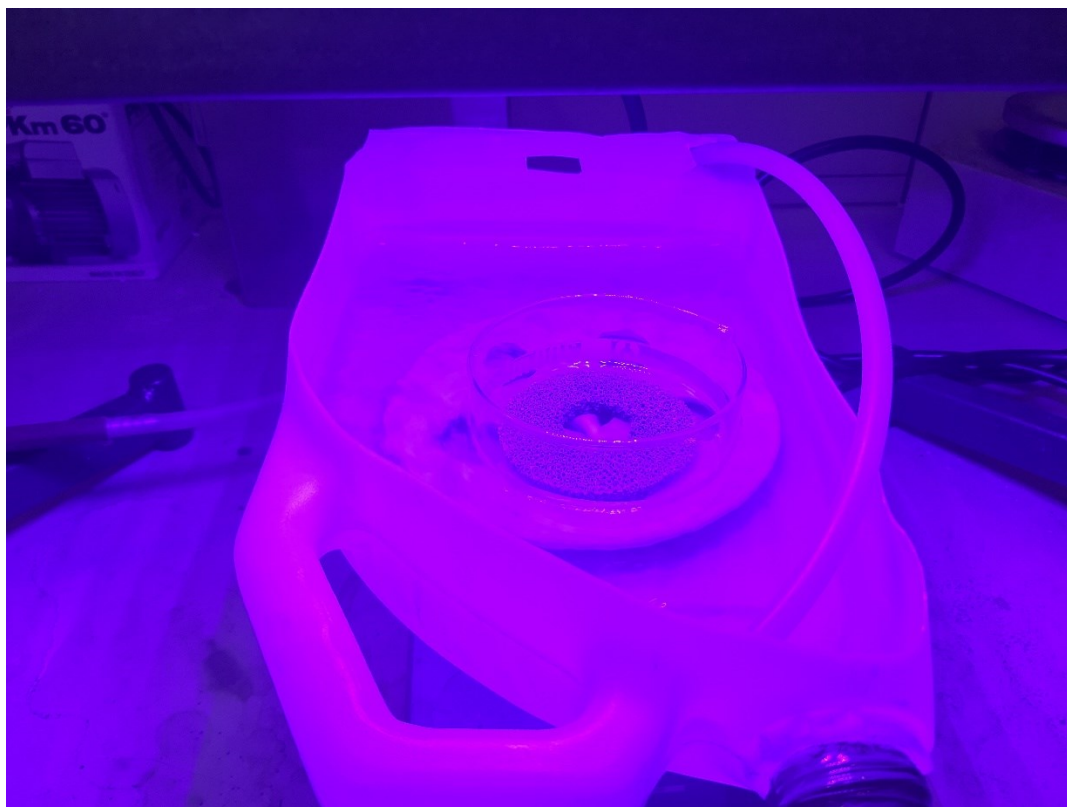
Slika 30. Postav za ispitivanje utjecaja fizikalne adsorpcije

Daljnja ispitivanja napravljena su identično kao i ona bez fotokatalizatora. Uzorak otopine premješten je pod lampu (prvo UV, pa VIS i na kraju pod lampu koja imitira sunčevu svjetlost). Uzorci su uzeti u intervalima od 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 te 120 minuta nakon započinjanja eksperimenta. Za svaki uzorak je krajem ispitivanja izmjerena pH vrijednost.

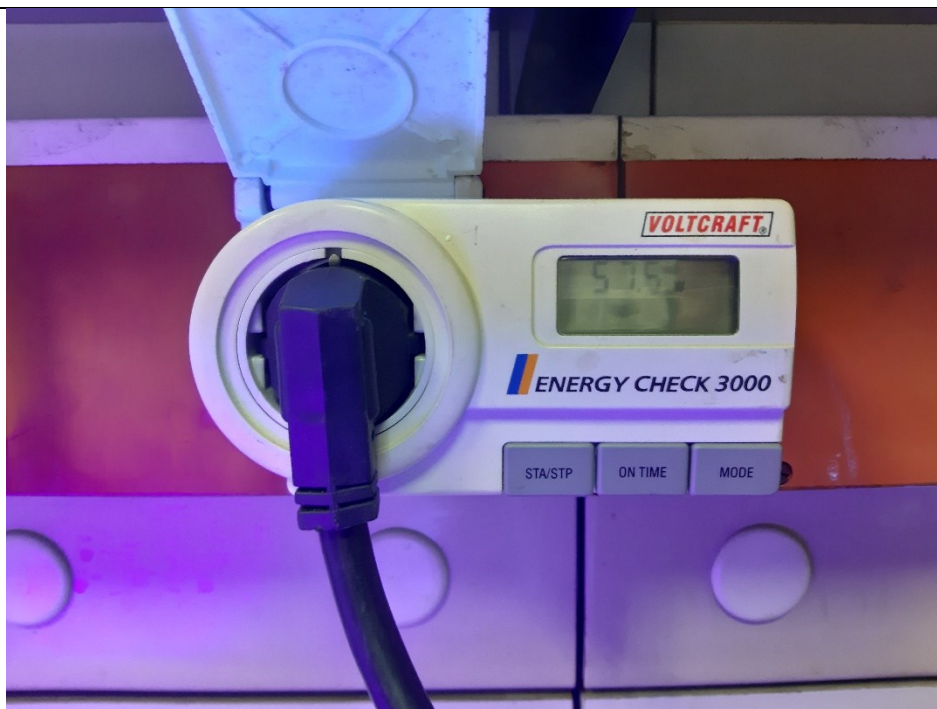
Za svo vrijeme ispitivanja bez i u prisutnosti katalizatora, pomoću uređaja za mjerenje snage, praćena je snaga pojedinih elemenata eksperimentalnog postava u svrhu utvrđivanja snage potrebne za izvođenje eksperimenta.



Slika 31. Ispitivanje otopine metilenskog plavila, sa fotokatalizatorom, pod lampom koja imitira sunčevu svjetlost



Slika 32. Ispitivanje otopine metilenskog plavila, sa fotokatalizatorom, pod UV lampom



Slika 33. Uređaj za mjerenje električne snage eksperimentalnog postava

3.2.3. *Provođenje procesa kalibracije*

Zadnji set provedenih mjerenja spada u proces kalibracije. Napravljen je u svrhu dobivanja grafičkog prikaza utjecaja koncentracije bojila na apsorbanciju, te kako bi mogli indirektno predvidjeti i skalirati rezultate na otopine bojila različitih koncentracija.

Kao što je prije rečeno, sva mjerenja u prijašnjim poglavljima rađena su uz uvjet da je koncentracija bojila u otopini bila konstantna (10 mg/l), što nam daje set mjernih točaka samo za tu koncentraciju. Kako bi utvrdili kakav utjecaj različite koncentracije otopine imaju na mjerenja, proveli smo postupno razrjeđivanje otopine bojila. Razrjeđivanje je napravljeno na uzorku konstantnog volumena od 10ml i to na način da bi za svako mjerenje mijenjali koncentraciju otopine bojila mijenjanjem volumena otopine prisutne u 10ml uzorka. Primjerice prvo mjerenje je uzeto za 100% otopine (odnosno svih 10ml uzorka je činila otopina bojila), za 50% otopine uzorak je sačinjavala kombinacija od 5ml čiste vode i 5 ml otopine bojila, a za 10% otopine uzorak je sačinjavalo 9ml čiste vode i 1ml otopine bojila.

Valja napomenuti da je dodavanje vode moralo biti čim točnije radi čim manjih odstupanja rezultata mjerenja.



Slika 34. Razrjeđivanje otopine metilenskog plavila



Slika 35. Tikvica za razrjeđivanje otopine Kongo crvenila

3.3. Prikaz rezultata i kratki osvrt na njih

Prije svega dijagrami koji će biti prikazani u ovom poglavlju razvrstavaju se u 3 tipa. Prvi je dijagram koji prikazuje vrijednost apsorbancije, prikazane u jedinicama apsorbancije AU (os ordinata), u ovisnosti o valnoj duljini, prikazanoj u nanometrima (os apscisa).

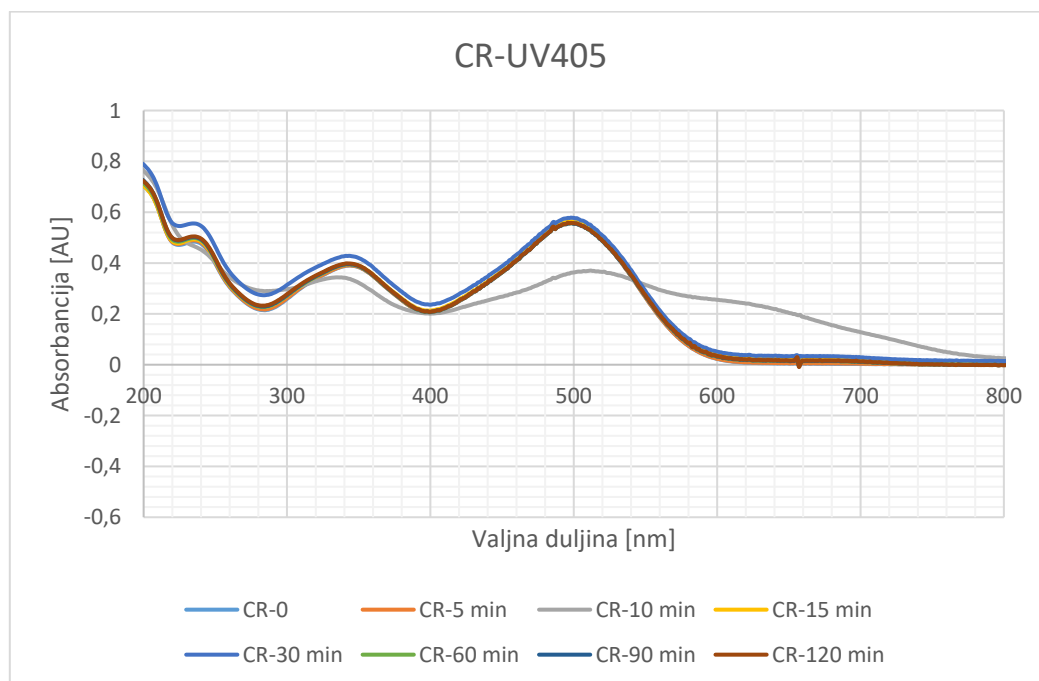
Drugi tip je dijagram koji prikazuje presjek krivulja, iz prvog tipa dijagrama, na određenoj valnoj duljini (to je u pravilu valna duljina gdje je vidljiva vršna vrijednost apsorbancija za svaku krivulju); gdje je na osi apscisa vrijeme, izraženo u minutama, a na osi ordinata apsorbancija.

Treći dijagram je dijagram kalibracije koji prikazuje kretanje apsorbancije (os ordinata) u ovisnosti o koncentraciji otopine u uzorku, prikazane u postocima (os apscisa).

Inicijalna ispitivanja bez fotokatalizatora služila su kao referentna promatranja reakcije otopine bojila na različite vrste zračenja. (poglavlja od 3.3.1. do 3.3.6.)

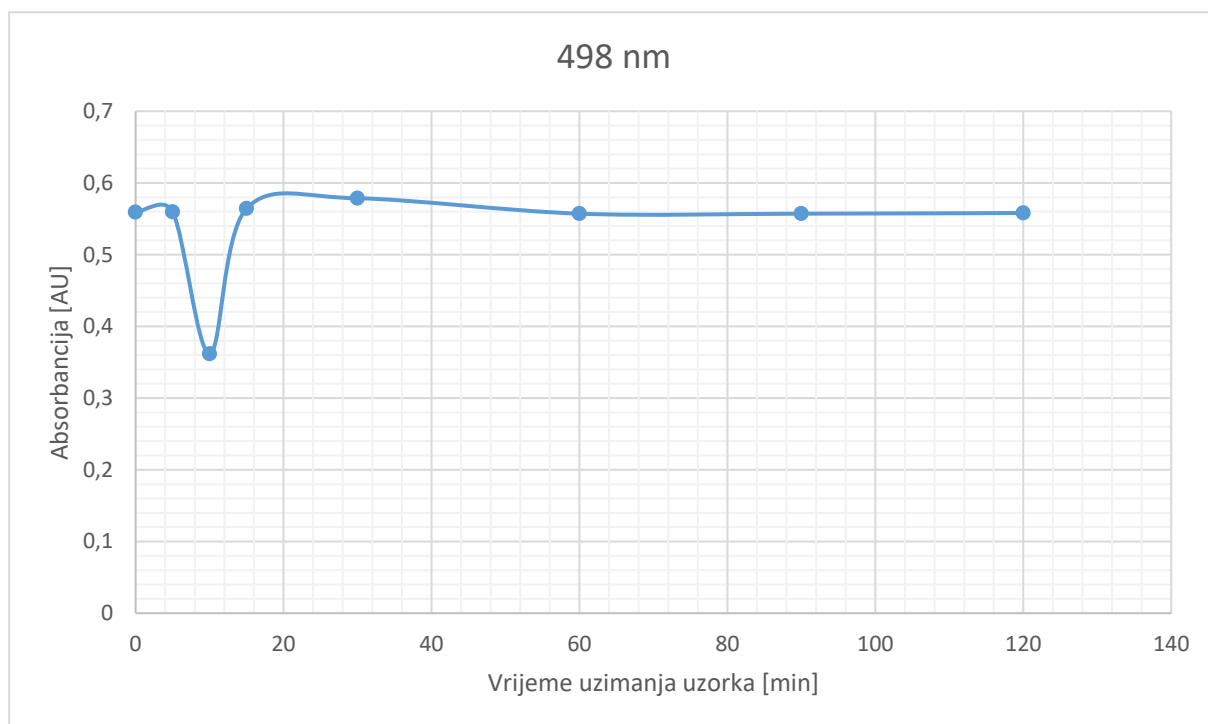
Ispitivanja provedena sa TiO₂ razlikuju se jedino u prvom koraku, koji se sastojao od ispitivanja uzoraka otopine sa fotokatalizatorom u mraku. U tim dijagramima, ako nije drugačije navedeno u tekstu, prve četiri točke predstavljaju upravo utjecaj ispitivanja u mraku, odnosno utjecaj fizikalne adsorpcije. (poglavlja od 3.3.6. do 3.3.12.)

3.3.1. Ispitivanje otopine Kongo crvenila pod UV-405 i UV-365 lampom



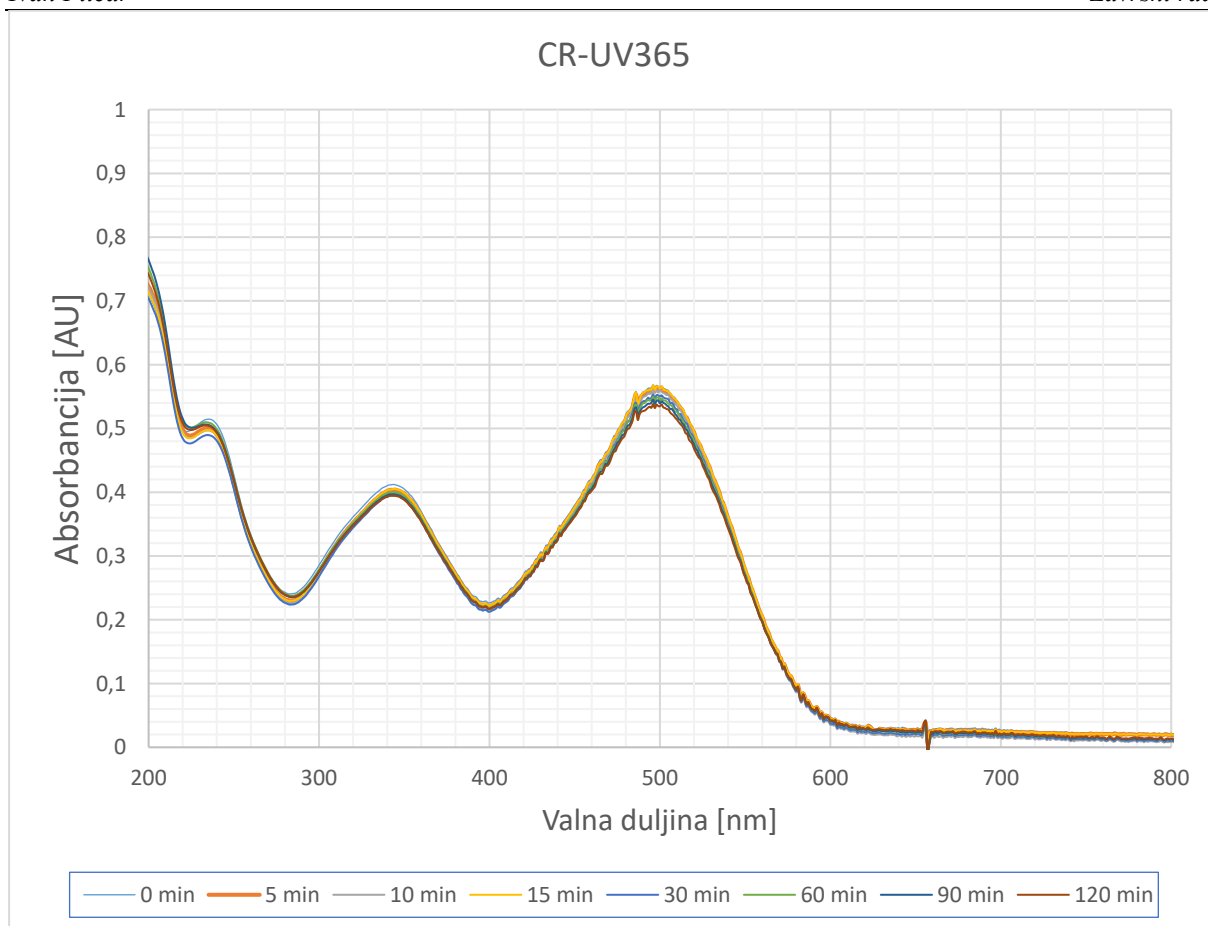
Dijagram 1. Dijagram apsorbancije i valne duljine, Kongo crvenilo, bez fotokatalizatora pod UV-405 lampom

U gornjem dijagramu prikazani su rezultati ispitivanja otopine Kongo crvenila (CR) pod UV lampom koja zrači na valnoj duljini od 405 nm. Vidljive su tri vršne vrijednosti apsorbancije a presjek je napravljen na valnoj duljini od 498nm.



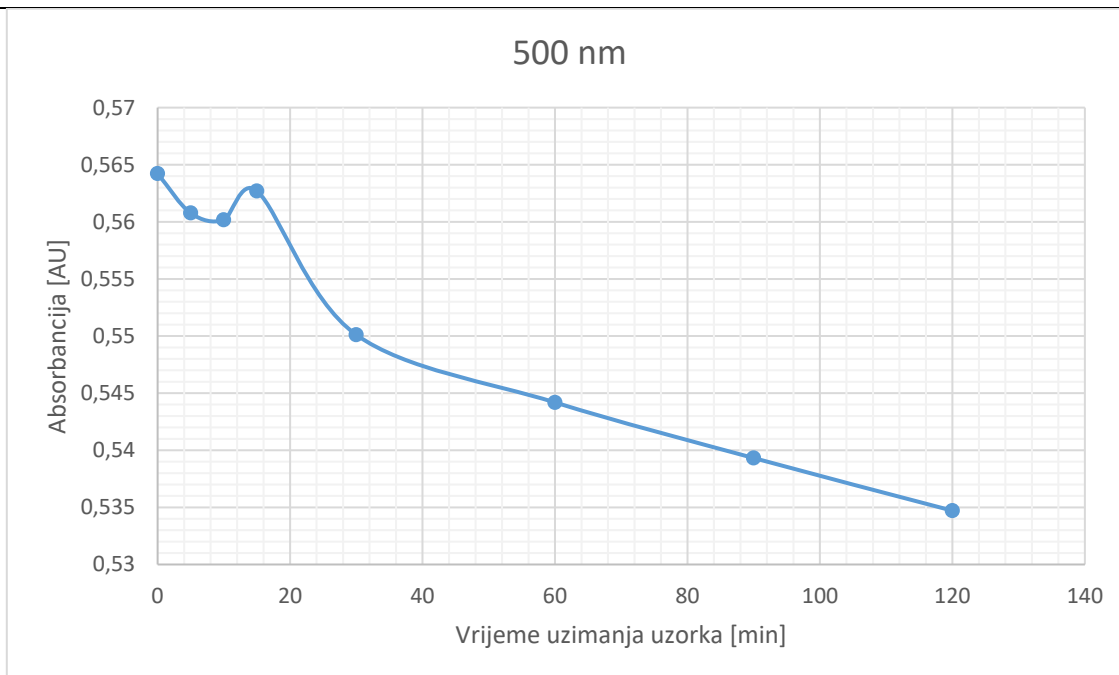
Dijagram 2. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR, UV-405 lampa

Iz gornjeg dijagrama se može razaznati da je vrijednost apsorbancije tokom cijelog eksperimenta skoro konstantna, i kreće se oko 0,56 AU. To sugerira da je otopina Kongo crvenila sama po sebi izrazito otporna na djelovanje UV zračenja te da se bez dodatka fotokatalizatora ne može pokrenuti proces razgradnje. Valja napomenuti da se UV zračenje valne duljine od 405 nm nalazi u mutnom graničnom pojasu između UV-A spektra i spektra vidljivog zračenja, što dovodi do umanjenog učinka na samu otopinu



Dijagram 3. Dijagram apsorbancije i valne duljine, Kongo crvenilo, bez fotokatalizatora pod UV-365 lampom

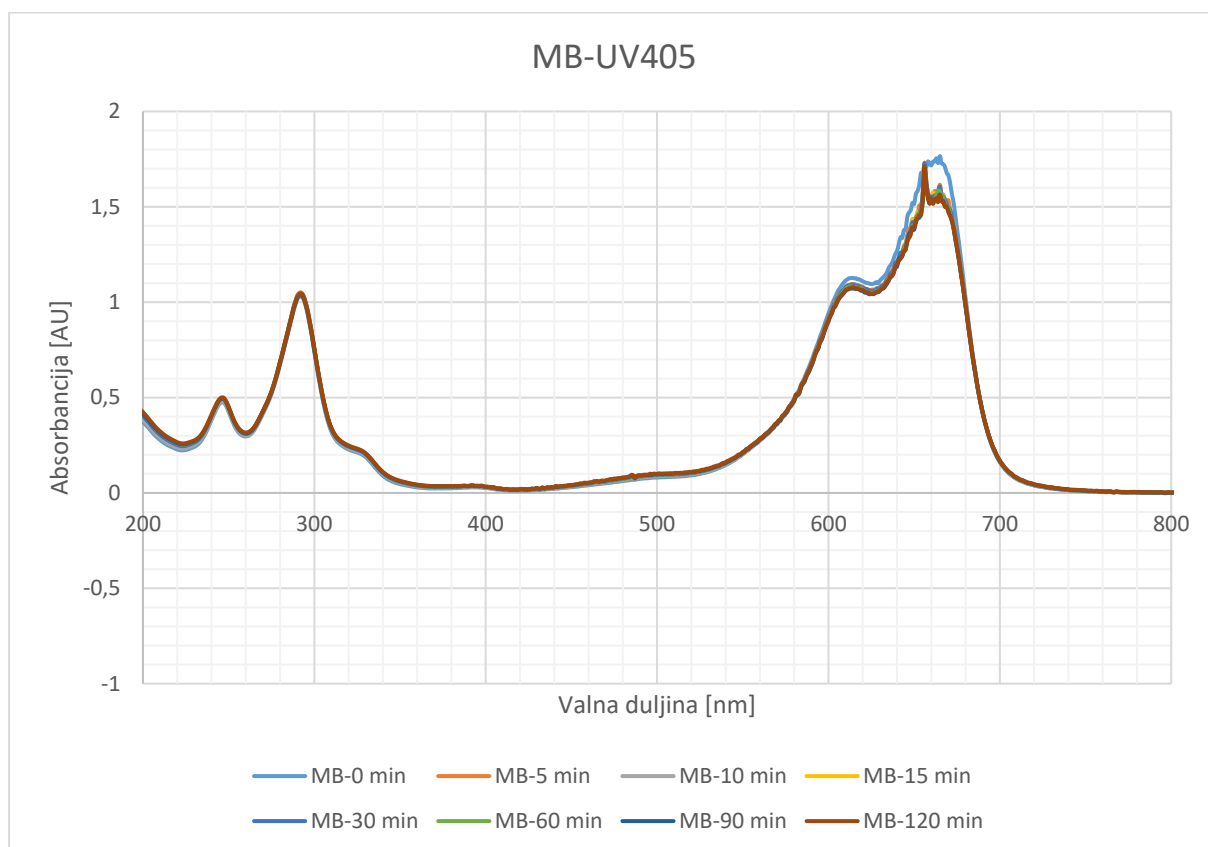
Za razliku od ispitivanja sa UV-405 lampom, UV-365 lampa zrači na valnoj duljini od 365 nm što je unutar UV-A segmenta UV spektra, što za posljedicu ima veću promjenu apsorbancije tokom cijelog eksperimenta. Za presjek je uzeta valna duljina od 500 nm.



Dijagram 4. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR, UV-365 lampa

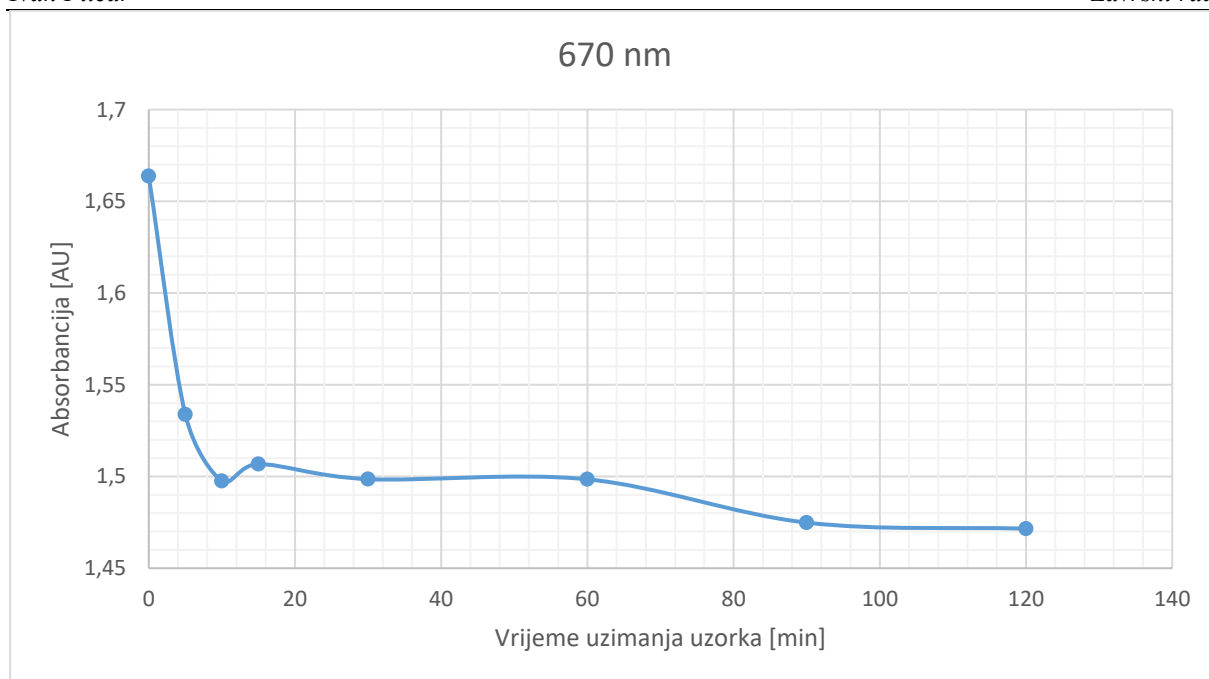
Ono što je evidentno iz gornjeg dijagrama je da je promjena apsorbancije veća što je očito jer je energija zračenja, prema Planckovu zakonu (jednadžba (2)), valne duljine od 365 nm veća od valne duljine od 405 nm što je rezultiralo padom apsorbancije u iznosu od 0.029508 AU odnosno 5,23%. Zanimljiv je izgled krivulje koji pokazuje skoro linearan pad apsorbancije nakon 30 minuta izvođenja eksperimenta. Sveukupno, to je i dalje relativno neznatan pad ali izraženiji od prijašnjeg eksperimenta te ukazuje da bi se teoretskim pomakom prema manjim valnim duljinama UV spektra trebalo vidjeti zamjetnije rezultate.

3.3.2. Ispitivanje otopine metilenskog plavila pod UV-405 i UV-365 lampom



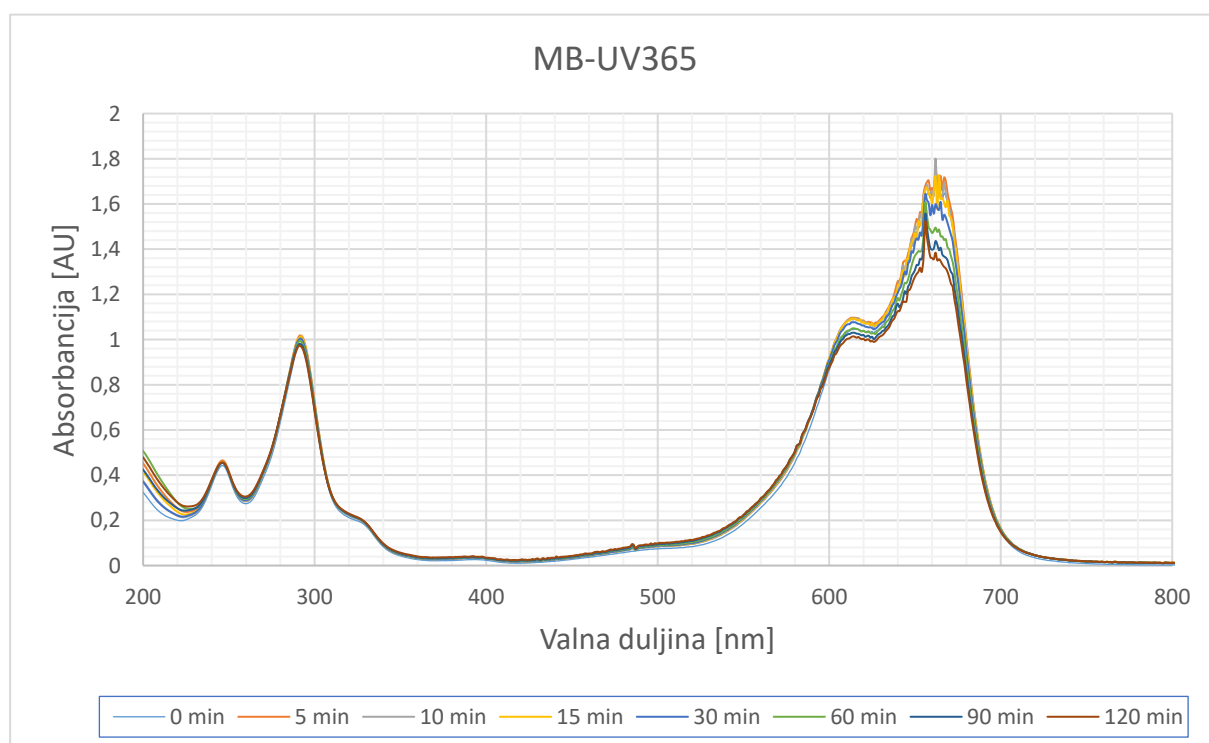
Dijagram 5. Dijagram apsorbancije i valne duljine, MB, bez fotokatalizatora pod UV-405 lampom

Ispitivanja otopine metilenskog plavila (MB) daje drugačije krivulje apsorbancije u tom smislu da su vršne vrijednosti na različitim valnim duljinama što se može pripisati različitim optičkim svojstvima metilenskog plavila i različitim ponašanjem u pogledu pojava apsorpcije, refleksije i refrakcije. Za presjek je uzeta valna duljina od 670 nm.



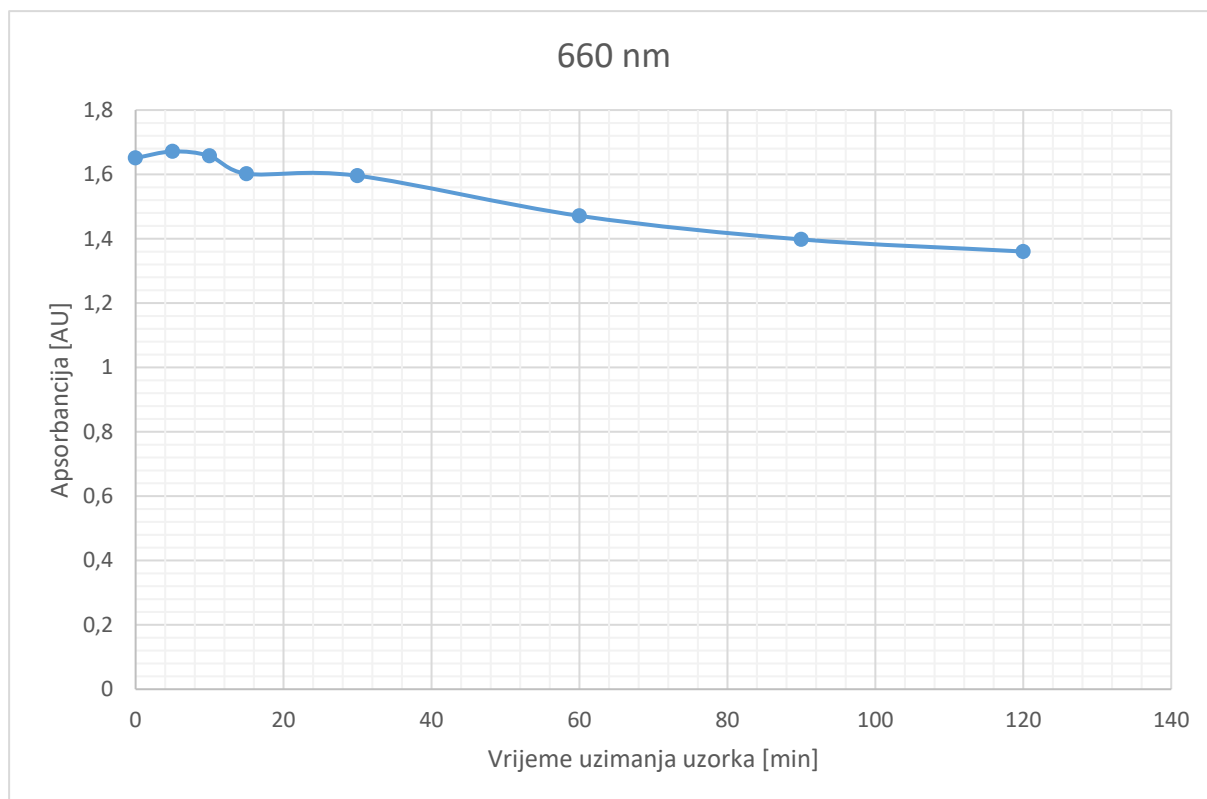
Dijagram 6. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB, UV-405 lampa

Za razliku od kongo crvenila, inicijalna ispitivanja pokazuju brzi pad apsorbancije unutar prvih 15 minuta izvođenja eksperimenta te postepeno blaži pad nakon toga. Sveukupni pad apsorbancije iznosi 0,19217 AU odnosno 11,55% početne vrijednosti.



Dijagram 7. Dijagram apsorbancije i valne duljine, MB, bez fotokatalizatora pod UV-365 lampom

U usporedbi s ispitivanjima pod UV-405 lampom, oblik krivulje i valne duljine na kojima se javljaju vršne vrijednosti ostaju iste pri ispitivanju pod UV-365 lampom.



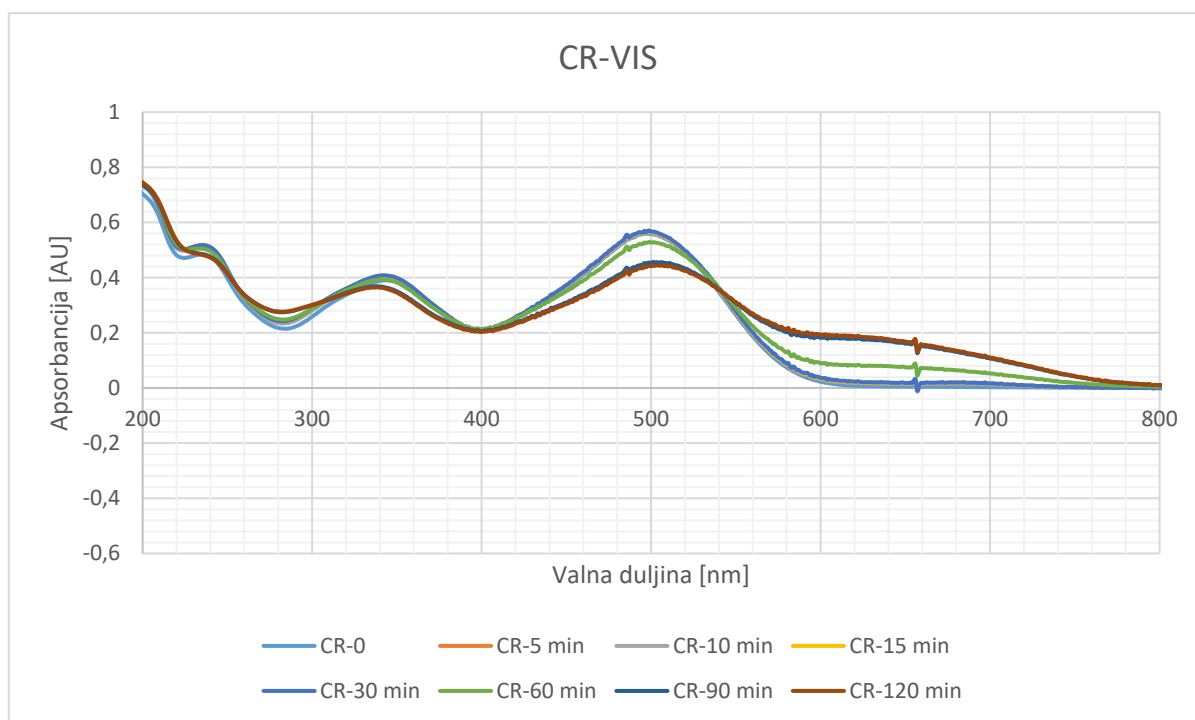
Dijagram 8. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB, UV-365 lampa

Međutim ako uzmemo presjek na 660 nm, na kojoj se okvirno nalazi vršna vrijednost, vidljivo je da je pad apsorbancije tokom cijelog ispitivanja veći, točnije iznosi 0,29076 AU odnosno 17,61% početne vrijednosti.

Ako direktno uspoređujemo utjecaj UV-zračenja na obje otopine jasno su vidljive dvije pojave. U oba slučaja ispitivanje sa UV zračenjem manje valne duljine dalo je bolje rezultate ali i dalje nije bilo dovoljno da se aktivira proces razgradnje u značajnijem obimu, što se opet može potvrditi analizom predane energije iz Planckovog zakona (jednadžba (2)). Također ono što se može primijetiti je da je UV zračenje efikasnije u inicijaciji reakcije kod otopine metilenskog plavila, što ponovo ukazuje na mogućnost boljih rezultata primjenom UV zračenja još manjih valnih duljina.

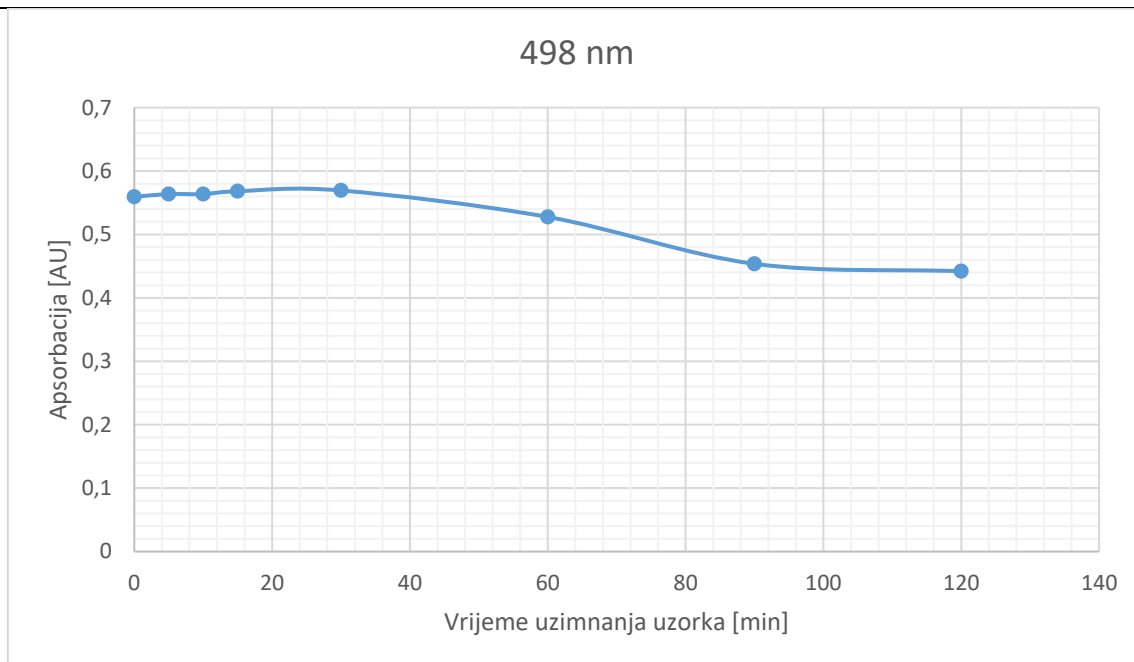
3.3.3. Ispitivanje otopine Kongo crvenila pod VIS lampom

VIS lampa je lampa koja zrači u vidljivom spektru zračenja i kako je naznačeno u teorijskom opisu, taj spektar nije uniforman nego se sastoji od širokog opsega valnih duljina što za implikaciju ima dovodenje energije različitih iznosa.



Dijagram 9. Dijagram apsorbancije i valne duljine, CR, bez fotokatalizatora pod VIS lampom

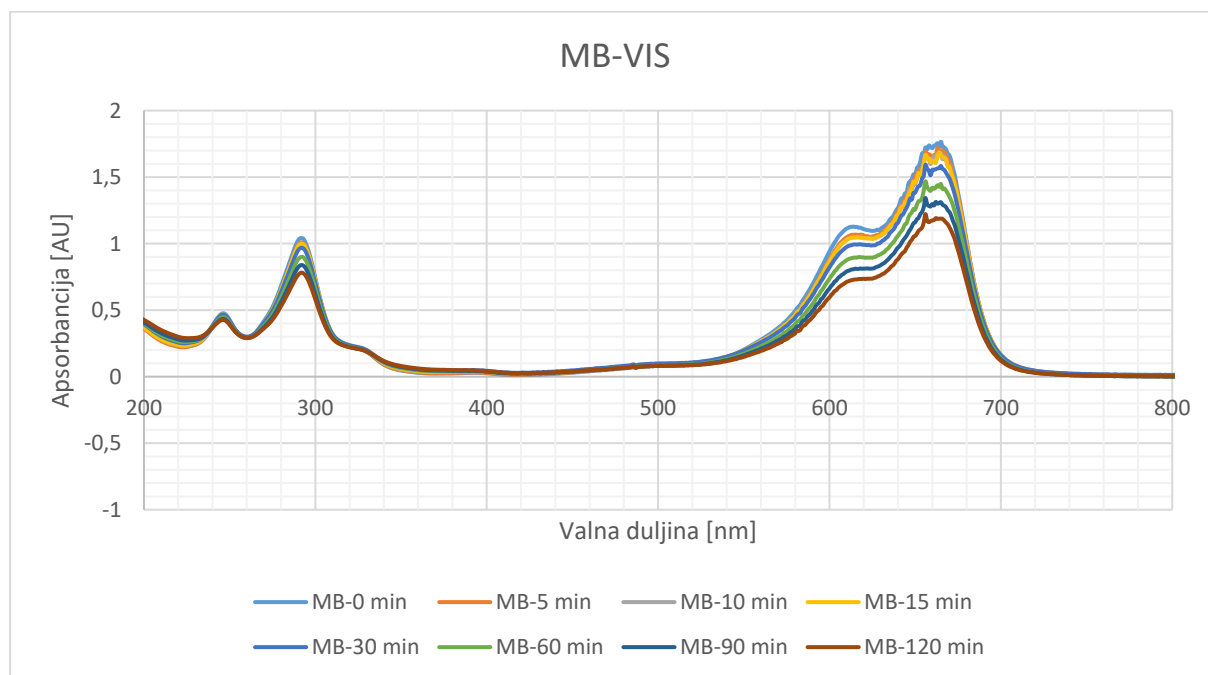
Fotogrametrijska ispitivanja CR pod VIS lampom dala su set krivulja istog oblika kao i kod UV ispitivanja, sa vršnim vrijednostima na istim valnim duljinama što ukazuje da su krivulje neovisne o načinu ispitivanja već su direktno vezane uz samu otopinu koju se ispituje. Za presjek je uzeta valna duljina od 498nm.



Dijagram 10. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR, VIS lampa

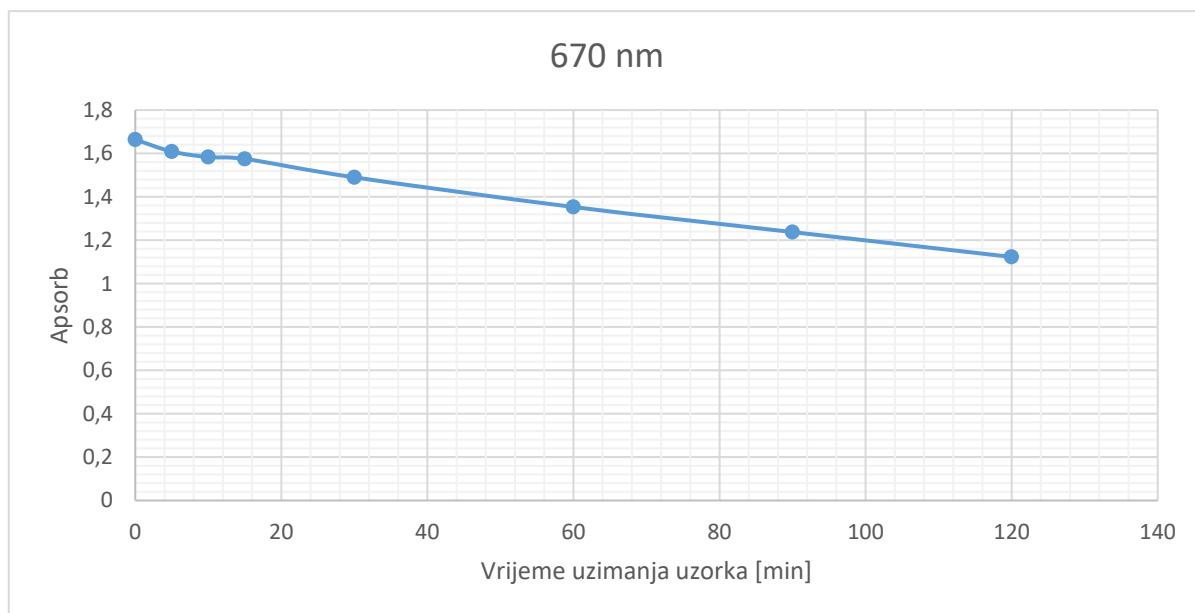
Tokom cijelog eksperimenta zabilježen je pad apsorbancije od ukupno 0,117368 AU odnosno 20,98% posto početne vrijednosti. Apsorbancija se tokom prvih 30 minuta izvođenja eksperimenta ne mijenja puno, a promjena nastupa nakon 30 minuta i unutar 60 minuta je zabilježen naj intenzivniji pad.

3.3.4. Ispitivanje otopine metilenskog plavila pod VIS lampom



Dijagram 11. Dijagram apsorbancije i valne duljine, MB, bez fotokatalizatora pod VIS lampom

Ponovo je vidljivo da je krivulja istog oblika sa istim karakterističnim točkama kao i kod UV ispitivanja. Za presjek je uzeta valna duljina od 670 nm.



Dijagram 12. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB, VIS lampa

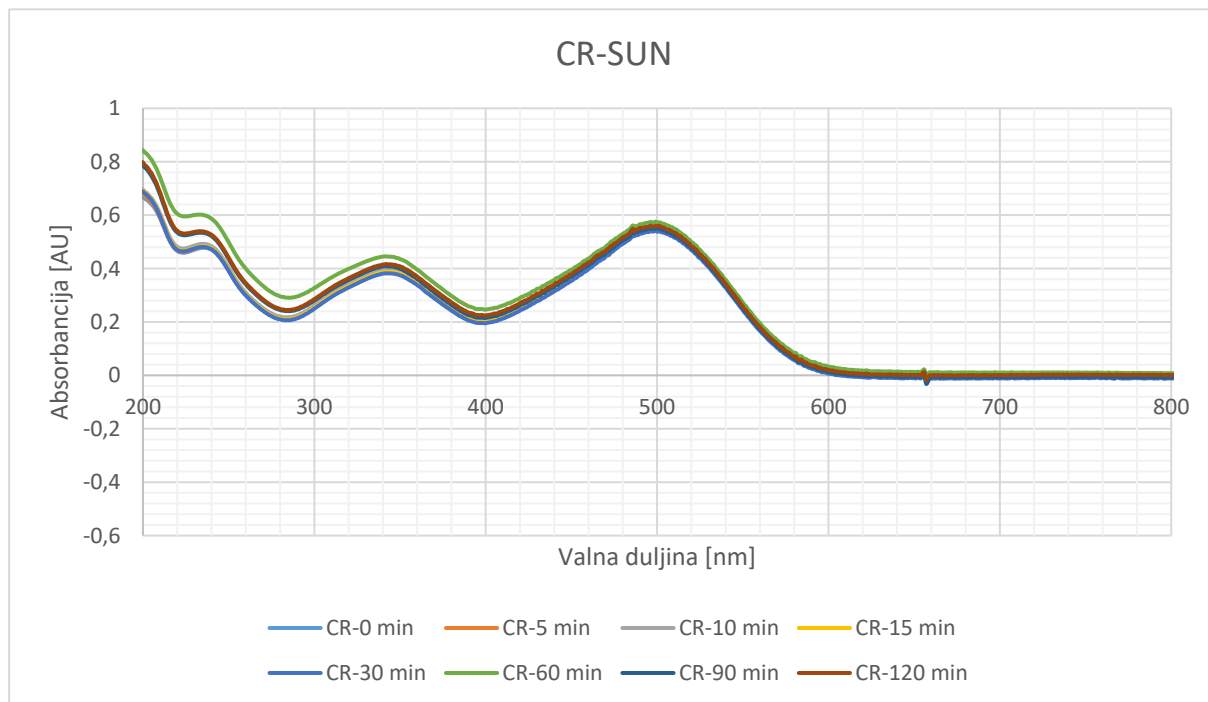
Iz dijagrama je vidljivo da postoji pad apsorbancije, ukupnog iznosa od 0,54094 AU odnosno 32,51% početne vrijednosti. Pad apsorbancije je gotovo linearnog karaktera u cijelom vremenskom opsegu izvođenja eksperimenta.

Usporedbom mjerenja uočljivo je da je zračenje u vidljivom spektru imalo veći utjecaj na otopinu metilenskog plavila, razlika u padu je zamjetna (0,423572 AU) što ukazuje na veći afinitet metilenskog plavila prema aktivaciji putem vidljivog zračenja. Također je zabilježen veći pad pH vrijednosti pri ispitivanju metilenskog plavila.

Usporedba između rezultata ispitivanja UV zračenjem ukazuju na veći pad apsorbancije tokom ispitivanja zračenjem u vidljivom spektru što ukazuje na veću efikasnost pri procesu vidljivog spektra.

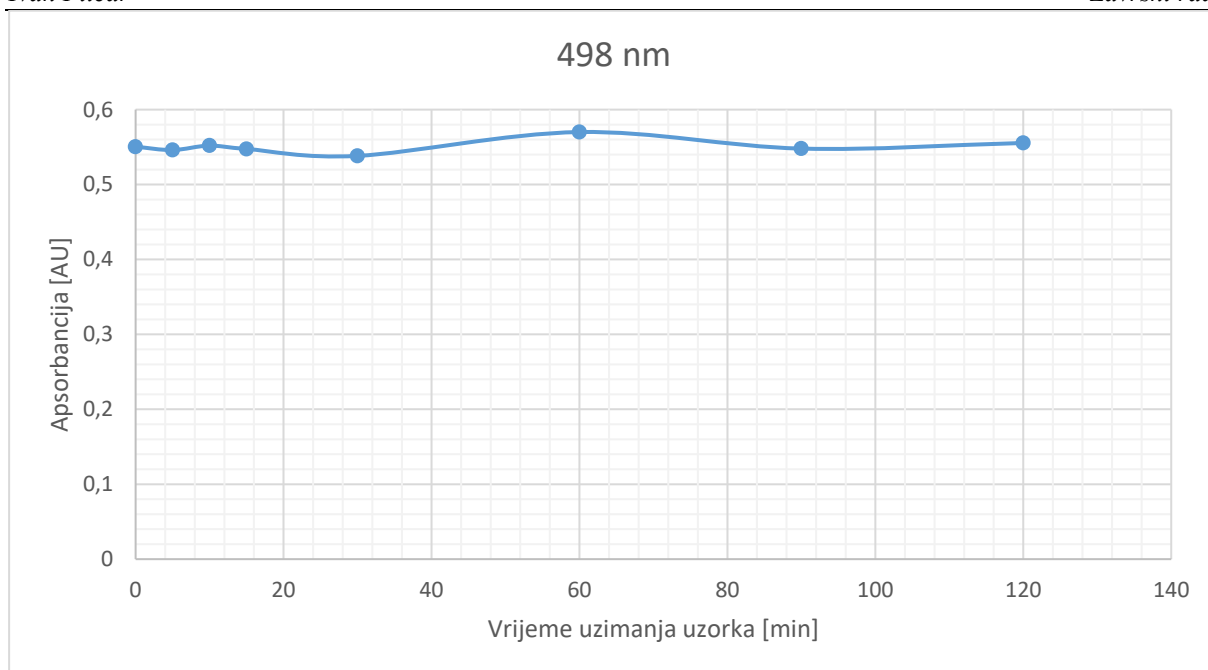
3.3.5. Ispitivanje otopine Kongo crvenila pod SUN lampom

SUN lampa je lampa koja imitira sunčevo zračenje, što ova konkretna ispitivanja čine naj relevantnijima za procjenu stvarnog procesa u praktičnim primjenama. Za razliku od svih ostalih zračenja, sunčevo zračenje je naj šire po spektru.



Dijagram 13. Dijagram apsorbancije i valne duljine, CR, bez fotokatalizatora pod SUN lampom

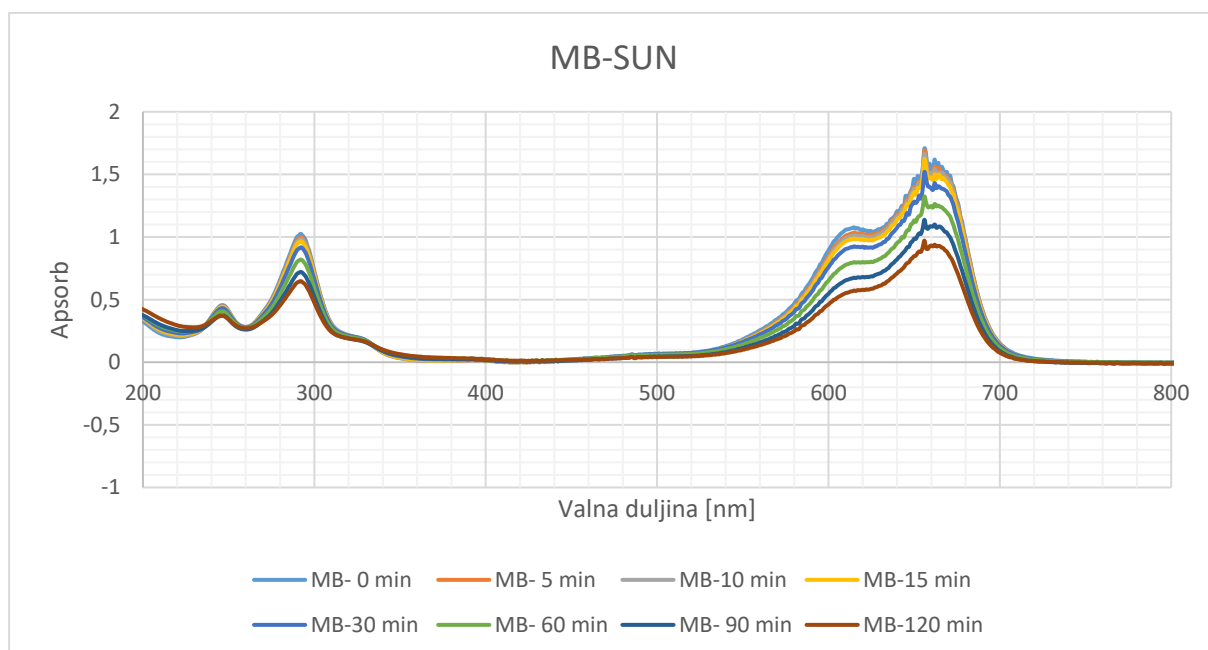
Za analizu je ponovo uzet presjek na valnoj duljini od 498 nm.



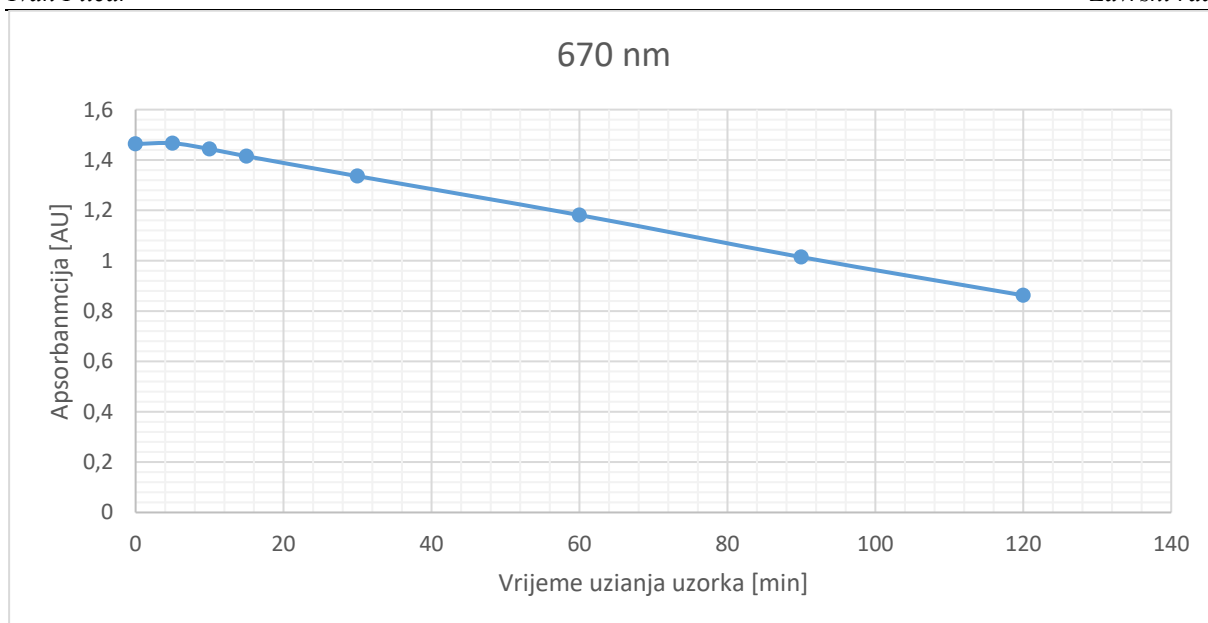
Dijagram 14. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR, SUN lampa

Ispitivanja Kongo crvenila pod SUN lampom pokazuju veliku otpornost Kongo crvenila prema Sunčevom zračenju, a to je vidljivo iz dijagrama 14., gdje apsorbancija tokom vremena ne pada nego čak i raste. Ukupna promjena apsorbancije je pozitivna ali je toliko mala da je se može proglasiti zanemarivom; 0.005021 AU što je zanemariva promjena i ukazuje na otpornost same otopine

3.3.6. Ispitivanje otopine Metilenskog plavila pod SUN lampom



Dijagram 15. Dijagram apsorbancije i valne duljine, MB, bez fotokatalizatora pod SUN lampom



Dijagram 16. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB, SUN lampa

Za analizu utjecaja sunčevog zračenja, na otopinu metilenskog plavila, ponovno je uzet presjek od 670 nm. Može se primijetiti da postoji pad apsorbancije, u ukupnom iznosu od 0,6143 odnosno 41,1% početne vrijednosti. Pad je gotovo odmah, nakon 5 minuta vršenja eksperimenta poprimio linearan karakter.

Ono što je odmah uočljivo je da je pad apsorbancije pri ispitivanju otopine metilenskog plavila najveći, što ukazuje da je sunčevo zračenje pogodno za korištenje pri razgradnji bojila.

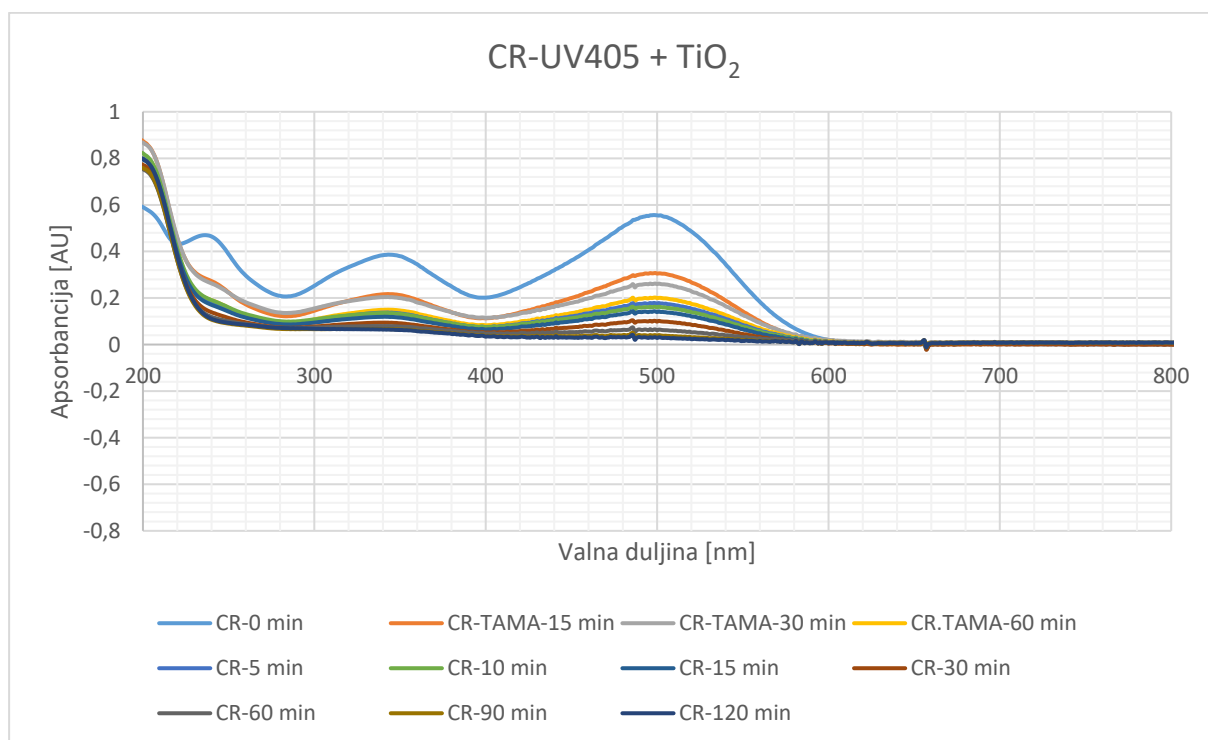
Otopina	Uvjeti zračenja	ΔAU
CR	UV-405	≈ 0
CR	UV-365	-0.029508
MB	UV-405	-0,19217
MB	UV-365	-0,29076
CR	VIS	-0,117368
MB	VIS	-0,54094
CR	SUN	+0,005021

MB	SUN	-0,6143
-----------	-----	---------

Tablica 4. Rezultati ispitivanja otopina bez fotokatalizatora

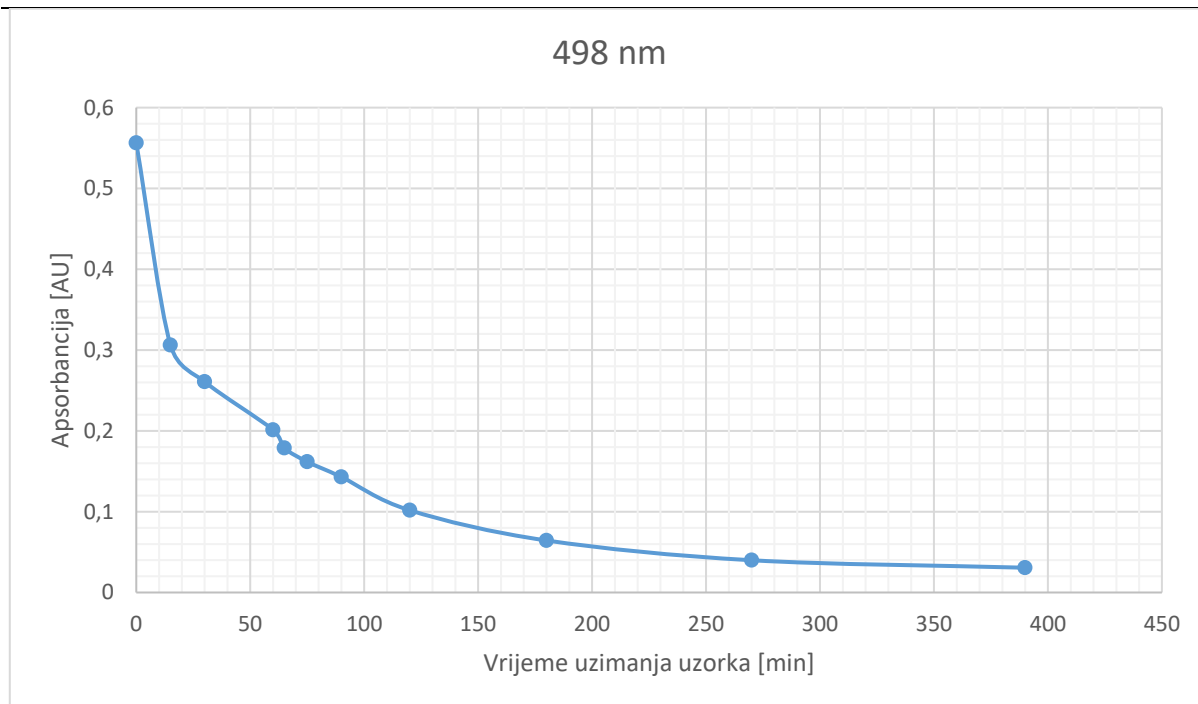
Tablično prikazani rezultati daju nam dobar sumarni prikaz utjecaja zračenja. Pad apsorbancije je indikator inicijacije procesa, odnosno aktivacije; u tom pogledu idealni uvjet za otopinu CR je VIS zračenje a za otopinu MB Sunčevo zračenje

3.3.7. Ispitivanje otopine Kongo crvenila pod UV-405 i UV-365 lampom uz TiO_2 fotokatalizator



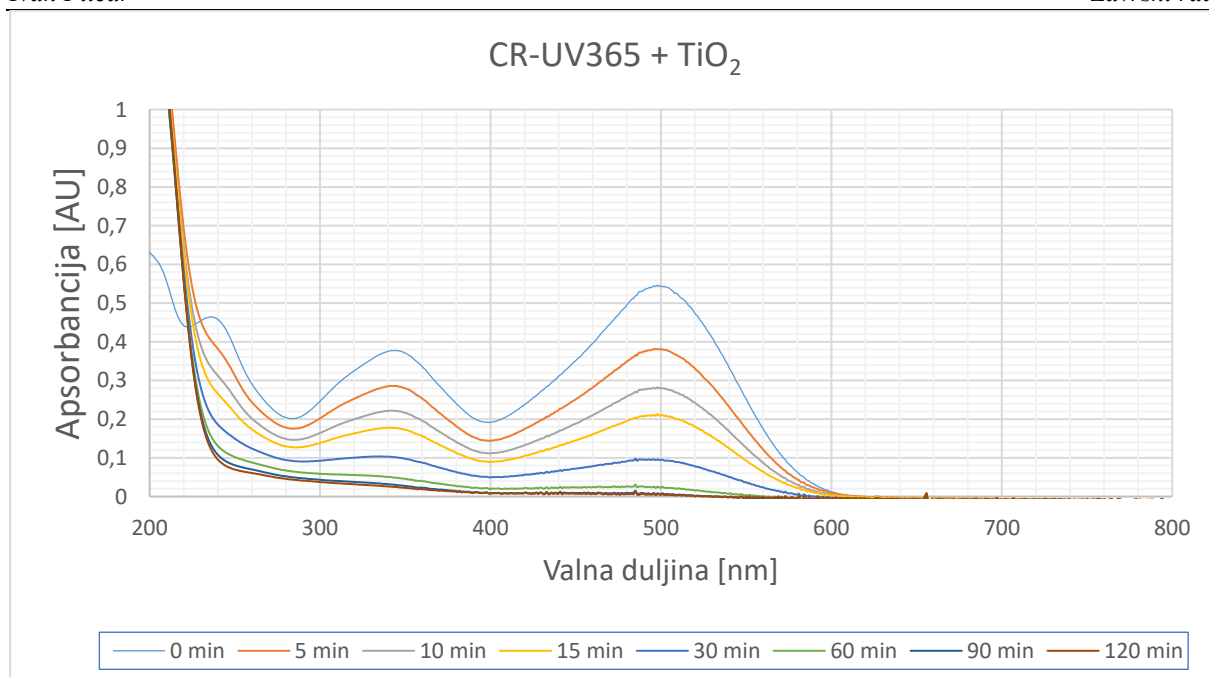
Dijagram 17. Dijagram apsorbancije i valne duljine, CR + TiO_2 , pod UV-405 lampom

Krivulje su istog oblika kao i za prijašnja ispitivanja za CR i za presjek se ponovo uzela valna duljina od 498 nm odnosno točka vršne vrijednosti apsorbancije gdje je promjena naj uočljivija.

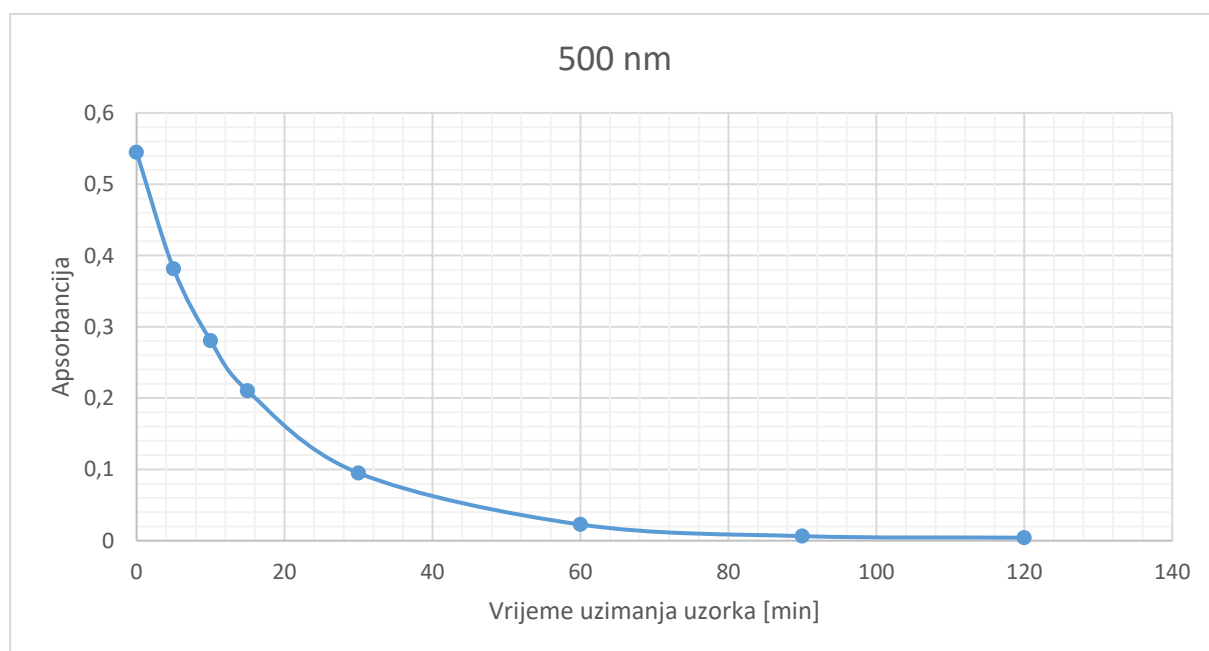


Dijagram 18. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR + TiO₂, UV-405 lampa

Prvenstveno se u dijagramu mogu razaznati dva utjecaja; prvo utjecaj fizikalne adsorpcije otopine na fotokatalizator i drugo, utjecaj razgradnje pomoću fotokatalizatora. Prve četiri točke prikazuju utjecaj fizikalne adsorpcije, sveukupno pad u tom intervalu iznosi 0,355014 AU odnosno 63,82% od početne vrijednosti. Daljnje točke ukazuju na utjecaj razgradnje, gdje pad apsorbancije iznosi 0,1706119 AU odnosno ostalih 30,67% početne vrijednosti. Očito je da postoji veliki afinitet otopine prema fizikalnoj adsorpciji. Također je očito da je ona u ovom eksperimentu dominantna u smislu uklanjanja bojila iz otopine. Sam proces aktivacije i razgradnje je bio uspješan, što je očito iz dijagrama jer je krajnja apsorbancija izrazito niske vrijednosti (točnije 5,51% početne vrijednosti), ali također radi promijene obojenja otopine.



Dijagram 19. Dijagram apsorbancije i valne duljine, CR + TiO₂, pod UV-365 lampom



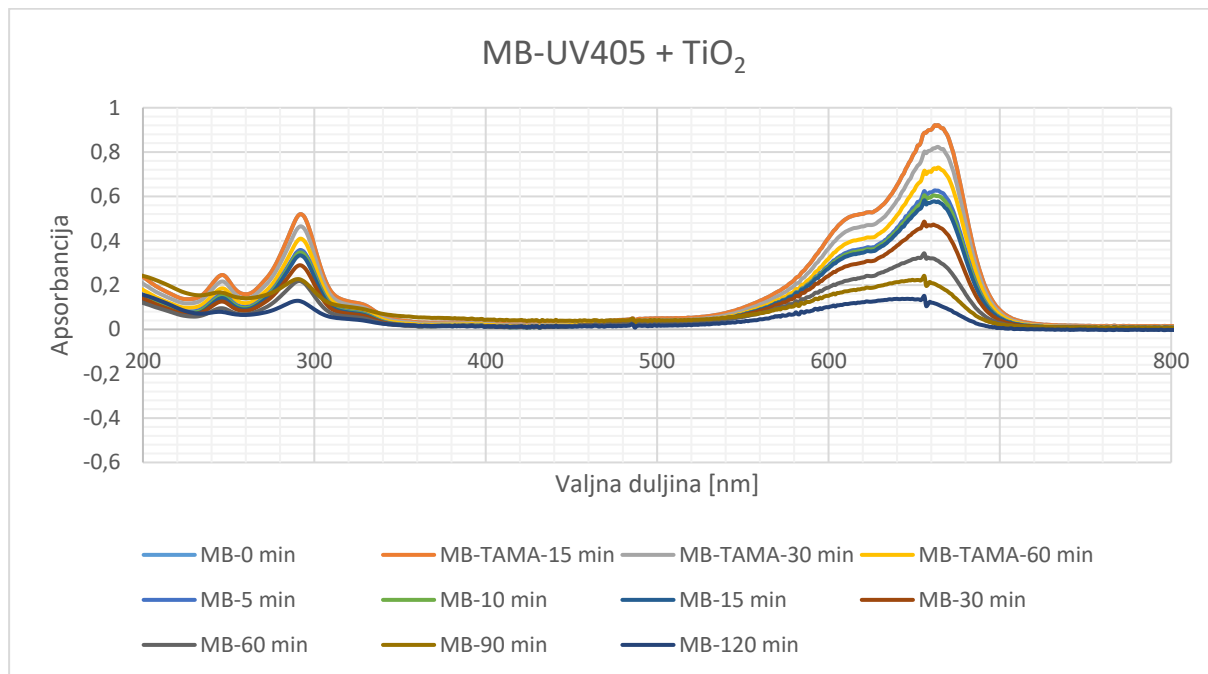
Dijagram 20. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR + TiO₂, UV-365 lampa

U ispitivanju sa UV-365 lampom nije rađeno ispitivanje u mraku s obzirom da je već utvrđeno da je afinitet otopine prema fizikalnoj adsorpciji velik, utjecaj afiniteta prema fizikalnoj adsorpciji je nepovezan sa izvorom zračenja pa je taj početni dio izostavljen.

Ono što je očito iz rezultata je da je proces razgradnje bio uspješan jer je apsorbancija na kraju eksperimenta poprimila gotovo nazamjetnu vrijednost. Konkretnije, ukupni pad apsorbancije iznosi 0,54052153 AU, odnosno 99,23% početne vrijednosti što ukazuje na puno bolji rezultat

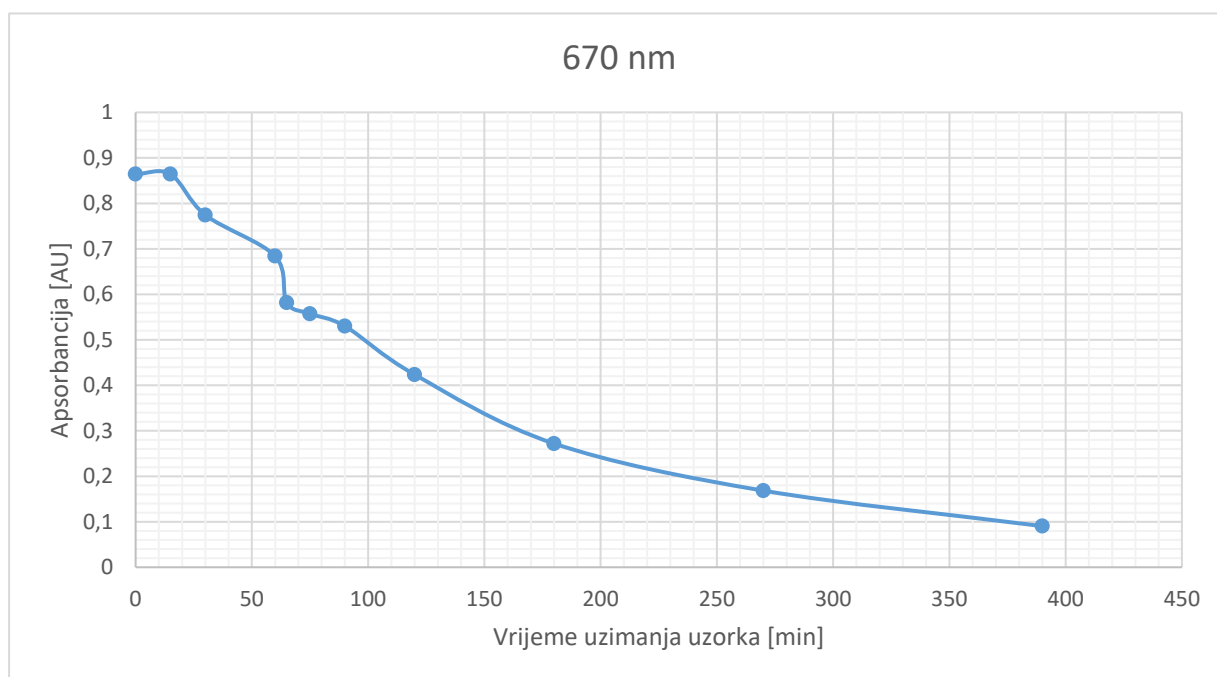
od prijašnjih ispitivanja. Također još jedan indikator uspješnosti je izrazita prozirnost otopine na kraju izvršenog eksperimenta.

3.3.8. Ispitivanje otopine metilenskog plavila pod UV-405 i UV-365 lampom uz TiO_2 fotokatalizator



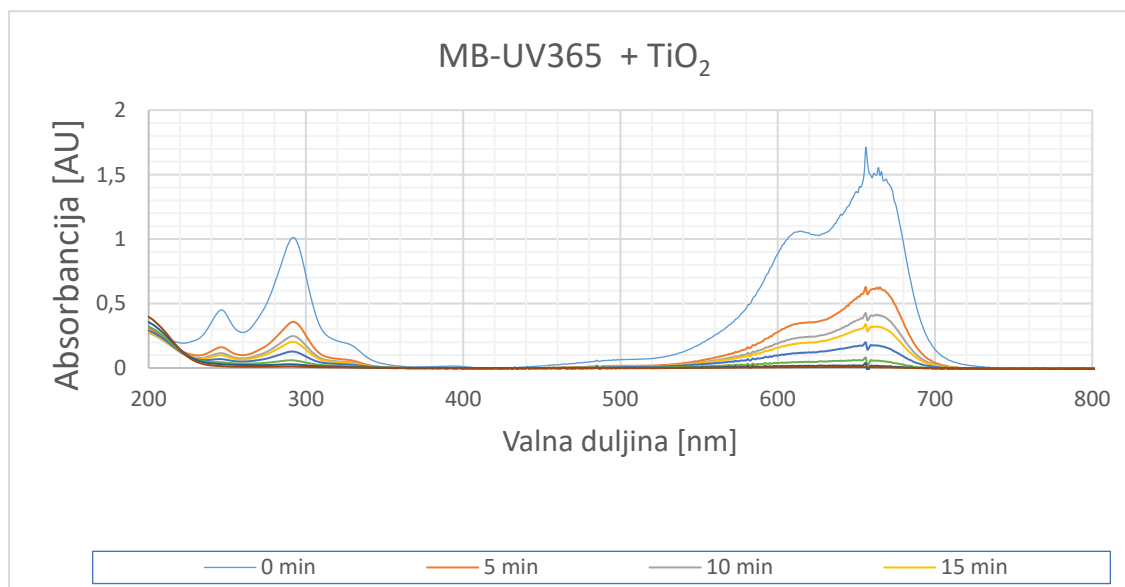
Dijagram 21. Dijagram apsorbancije i valne duljine, MB + TiO_2 , pod UV-405 lampom

Ponovno rezultati daju set krivulja istog oblika kao i prijašnja ispitivanja otopine MB. Za presjek je uzeta valna duljina od 670 nm.

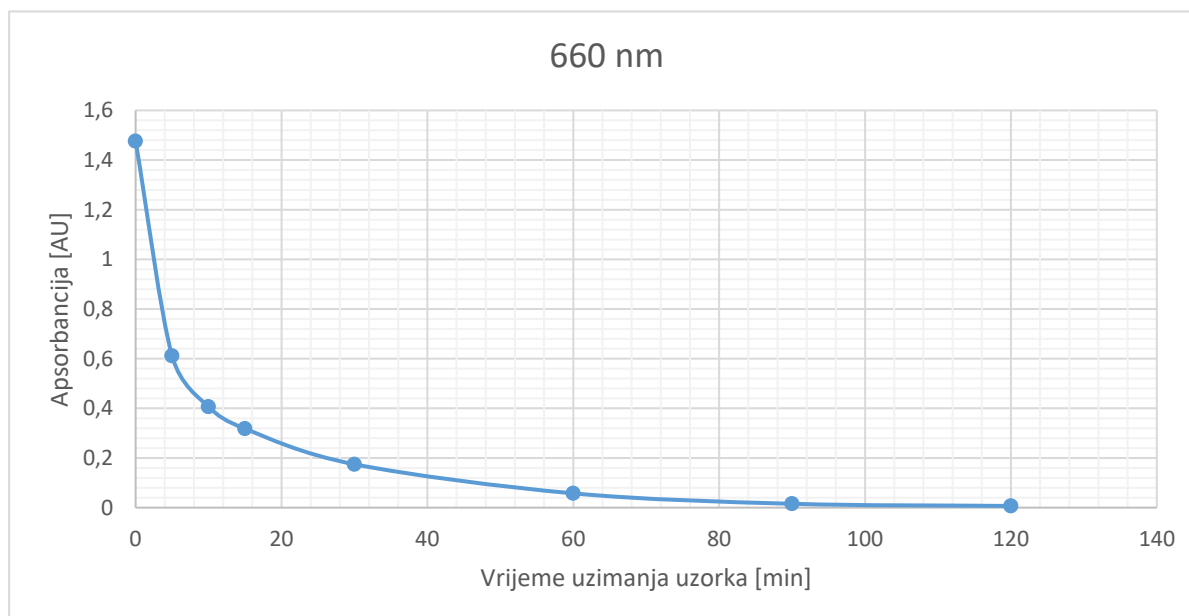


Dijagram 22. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB + TiO_2 , UV-405 lampa

Ponovo su vidljiva dva specifična utjecaja na apsorbanciju otopine. Prvenstveno, u intervalu od prvih 60 minuta fizikalna adsorpcija otopine rezultirala je padom od 0,180201 AU, odnosno 20,85% početne vrijednosti što ukazuje na manji afinitet otopine MB prema fizikalnoj adsorpciji od otopine CR ali taj utjecaj je i dalje prisutan u nezanemarivom postotku. Utjecaj razgradnje izražen je padom apsorbancije od 0,5936566 AU odnosno 68,69% početne vrijednosti. Rezultati očitno pokazuju da je aktivacija i razgradnja uspješno provedena.



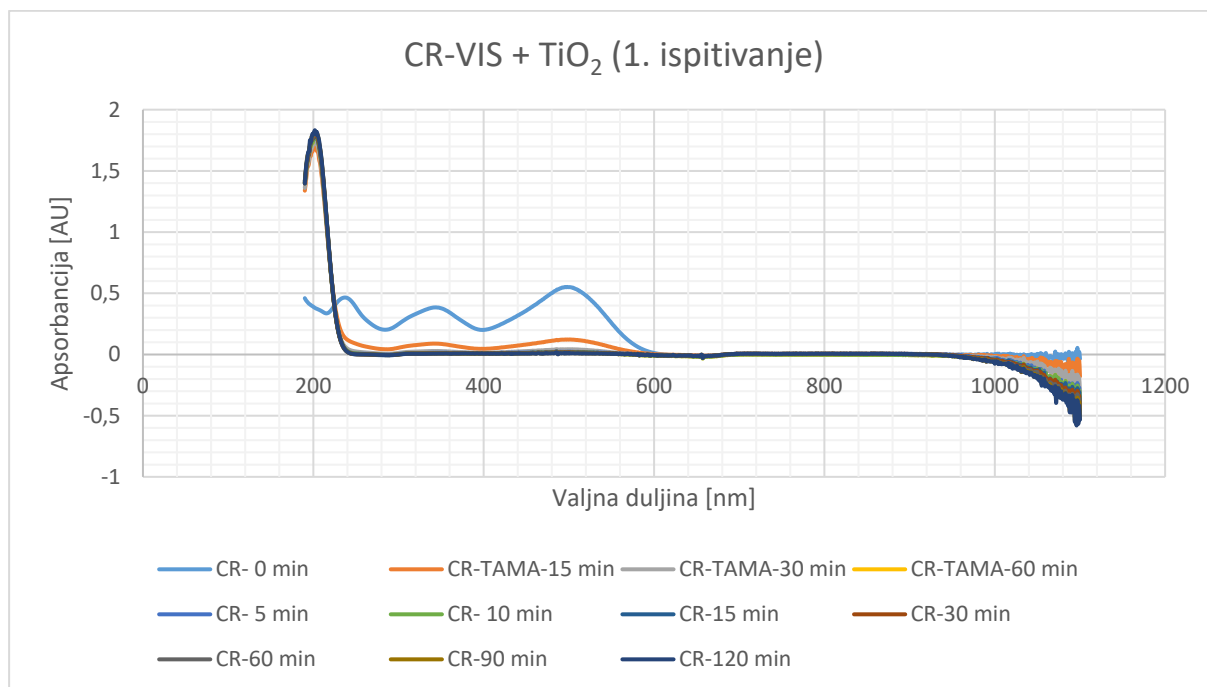
Dijagram 23. Dijagram apsorbancije i valne duljine, MB + TiO₂, pod UV-365 lampom



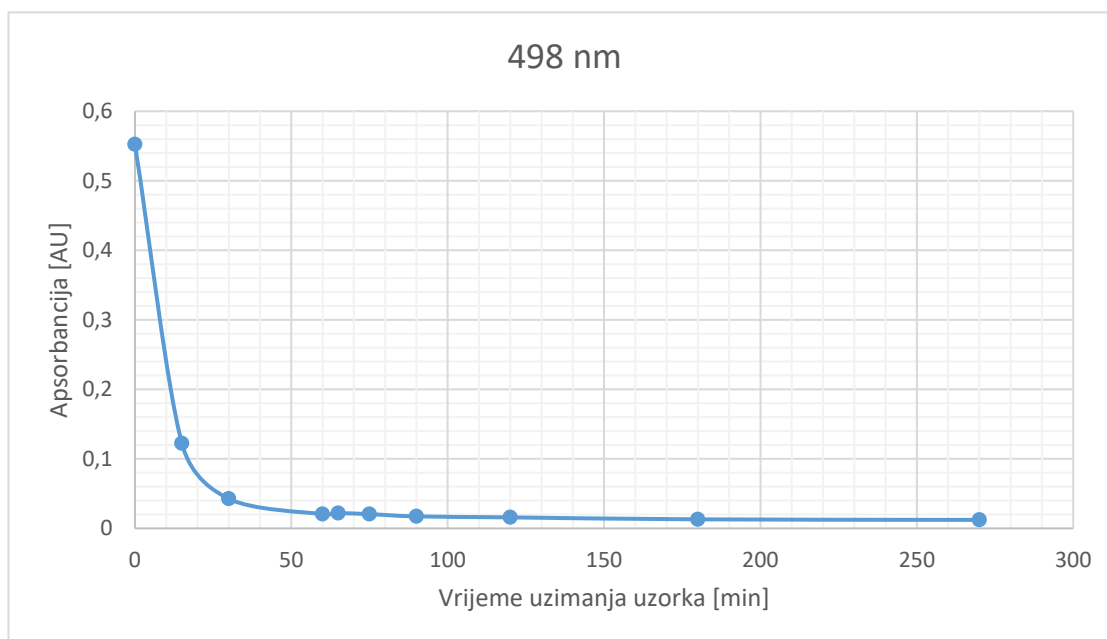
Dijagram 24. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB + TiO₂, UV-365 lampa

U toku ovog eksperimenta također nije provedeno ispitivanje utjecaja fizikalne adsorpcije s obzirom da nema utjecaja na posljedice promijene valne duljine zračenja. Iz rezultata je ponovo vidljivo da je proces razgradnje postignut uspješno; u tom pogledu promjena apsorbancije iznosi 1,46907 AU, odnosno 99,55% početne vrijednosti što je veća efikasnost razgradnje od procesa uz UV zračenje valne dužine 405 nm, što je ponovno potvrđeno Planckovim zakonom.

3.3.9. Ispitivanje otopine Kongo crvenila pod VIS lampom uz TiO₂ fotokatalizator

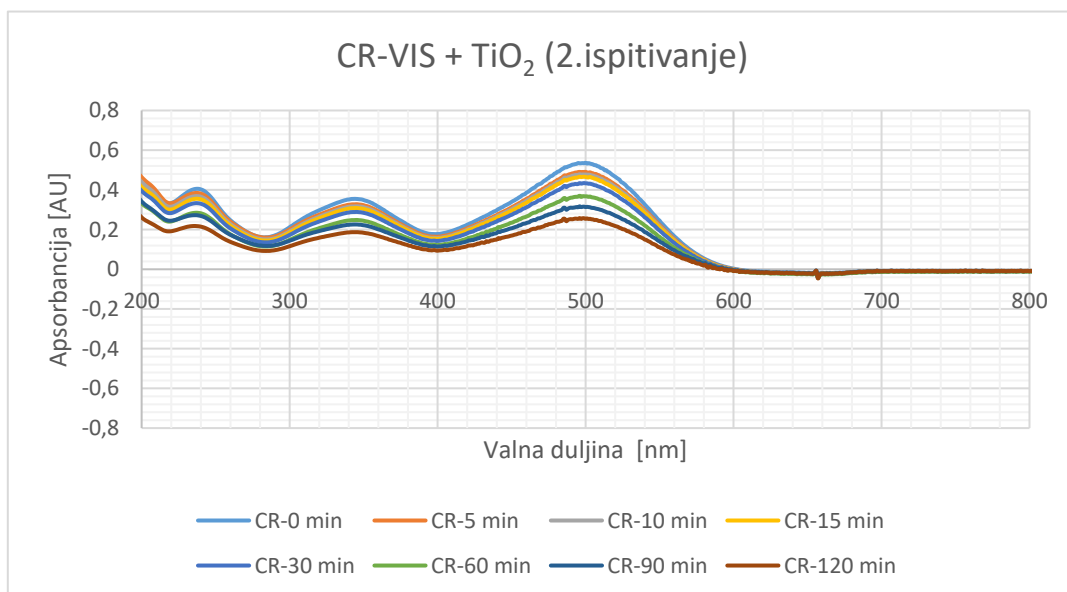


Dijagram 25. Dijagram apsorbancije i valne duljine, CR + TiO₂, pod VIS lampom

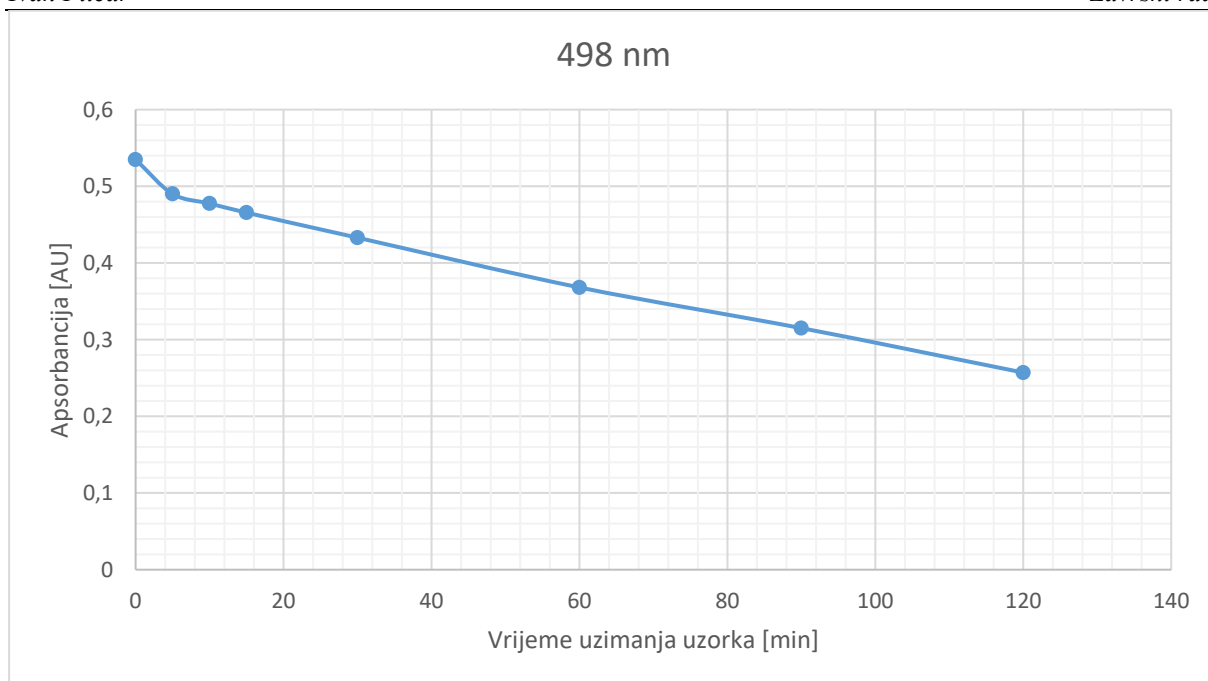


Dijagram 26. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR + TiO₂, VIS lampa

Tokom ovog ispitivanja uzorak otopine CR je pokazao izrazito velik afinitet prema fizikalnoj adsorpciji (prvih 60 minuta), čak i veći nego pri ispitivanju sa UV zračenjem. Afinitet je bio toliko dominantan da se utjecaj same fotokatalitičke razgradnje izgubio, točnije pad apsorbancije radi afiniteta iznosi 0,531908 AU što je 96,3% početne vrijednosti. Zbog toliko izraženog utjecaja fizikalne adsorpcije mjerenja su ponovljena bez početnog ispitivanja u mraku.



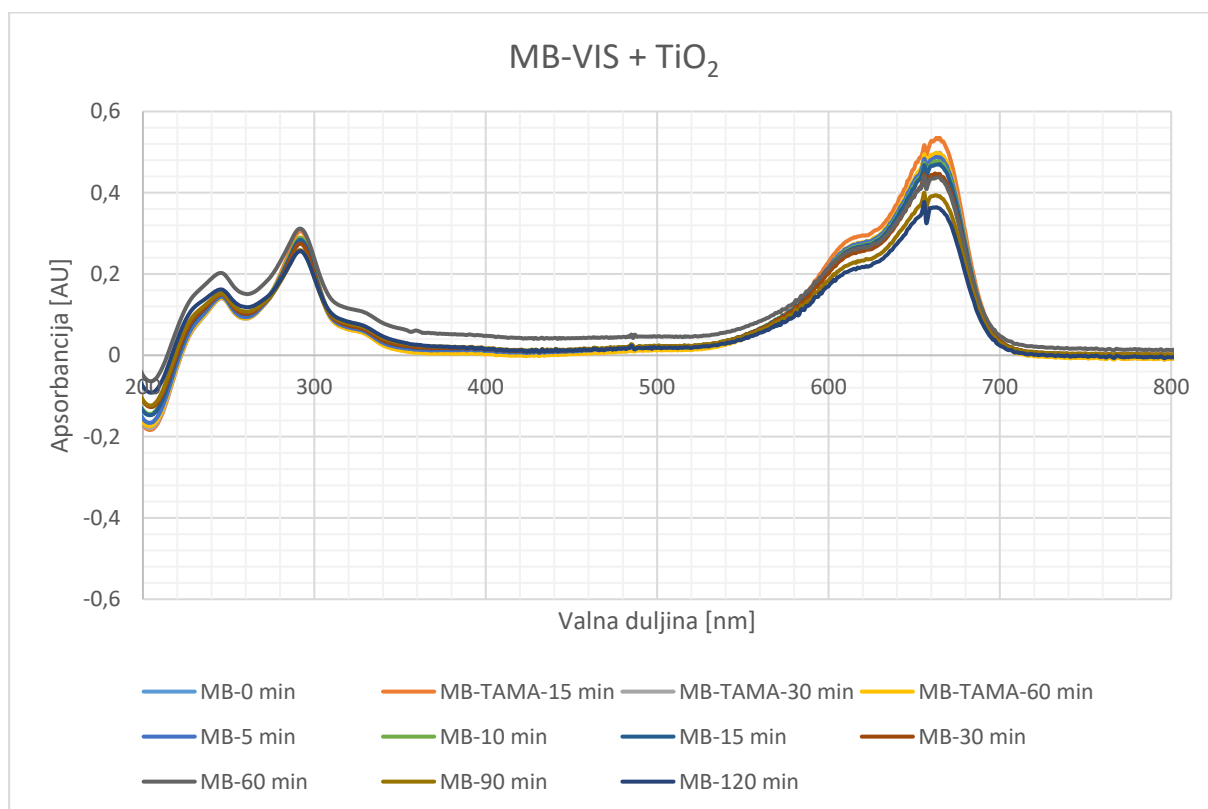
Dijagram 27. Dijagram apsorbancije i valne duljine, CR + TiO₂, pod VIS lampom (2. ispitivanje)



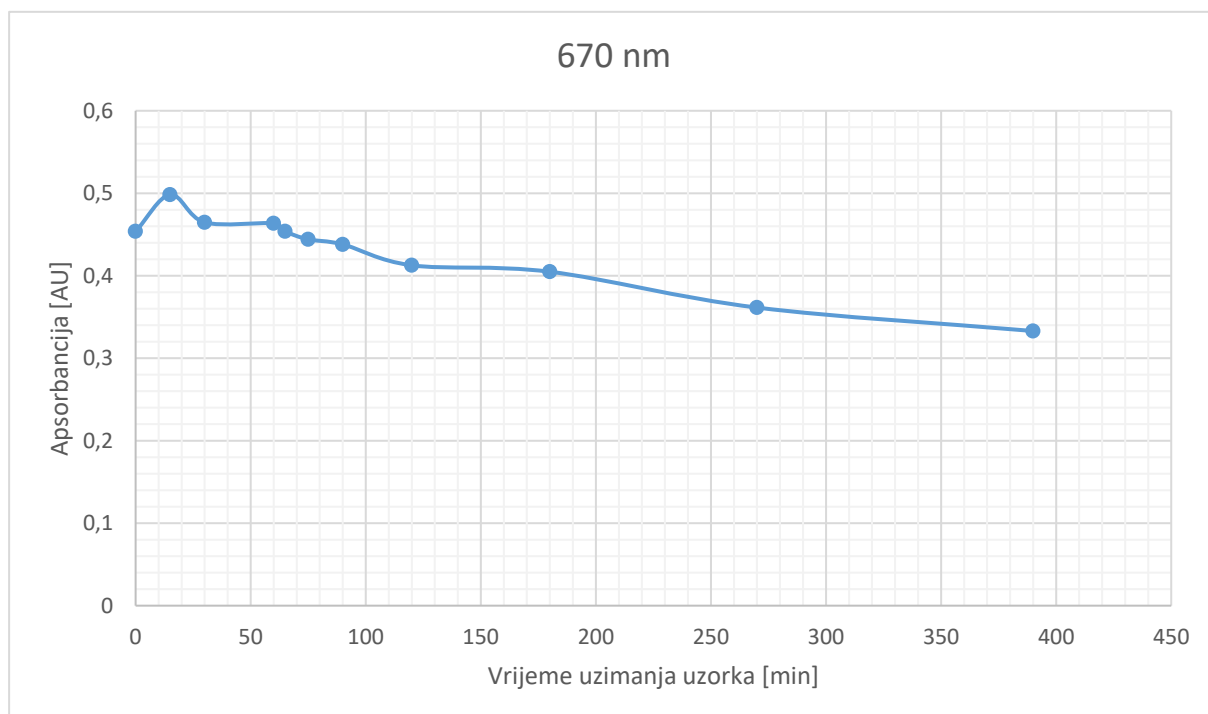
Dijagram 28. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR + TiO₂, VIS lampa (2. ispitivanje)

Rezultati ponovnog ispitivanja pokazuju da je pad apsorbancije radi procesa fotokatalitičke razgradnje u iznosu od 0,277817 AU, odnosno 51,94% početne vrijednosti. To ukazuje da je proces razgradnje pokrenut ali da je manje efikasan u usporedbi sa UV zračenjem. Valjda napomenuti da je moguće da bi, ukoliko bi se razgradnja promatrala dulje, rezultati pokazali da je pad apsorbancije veći te da bi proces prilikom kraćeg intervala promatranja utjecaja fizikalne adsorpcije dao bolje i preciznije rezultate.

3.3.10. Ispitivanje otopine metilenskog plavica pod VIS lampom uz TiO_2 fotokatalizator



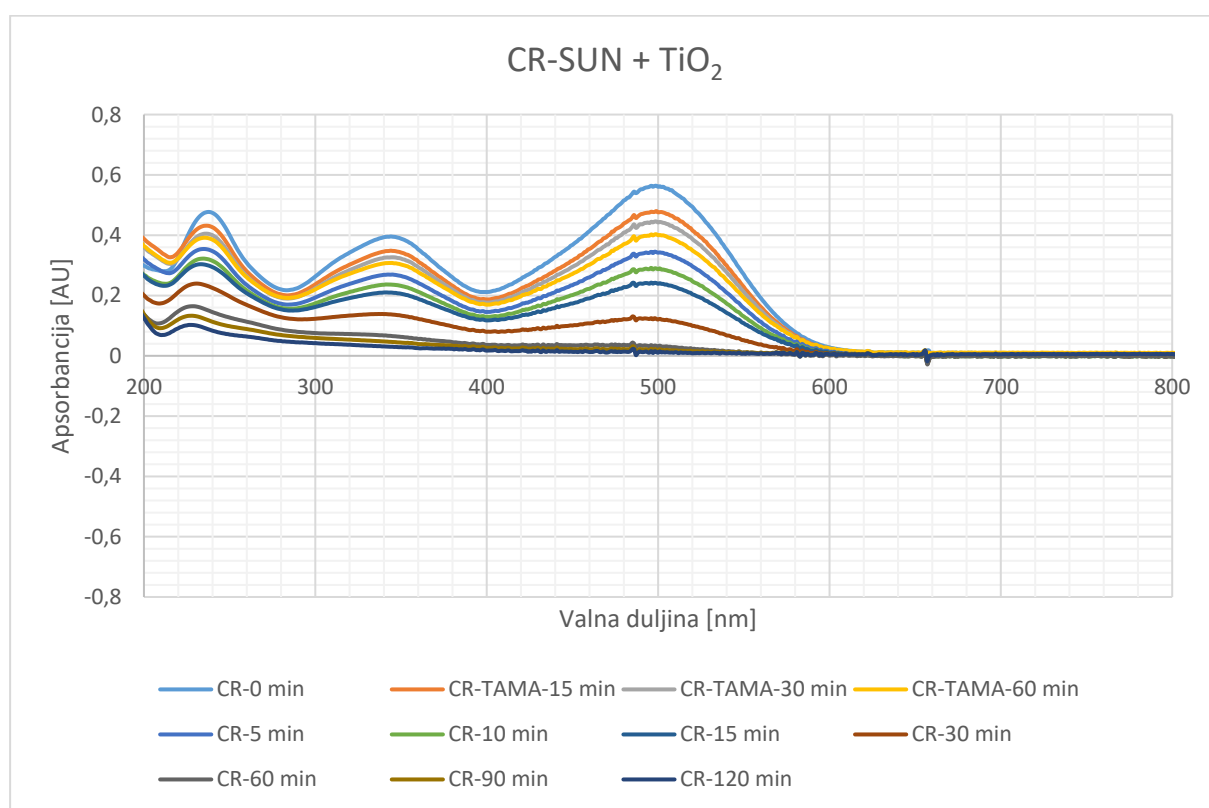
Dijagram 29. Dijagram apsorbancije i valne duljine, MB + TiO_2 , pod VIS lampom



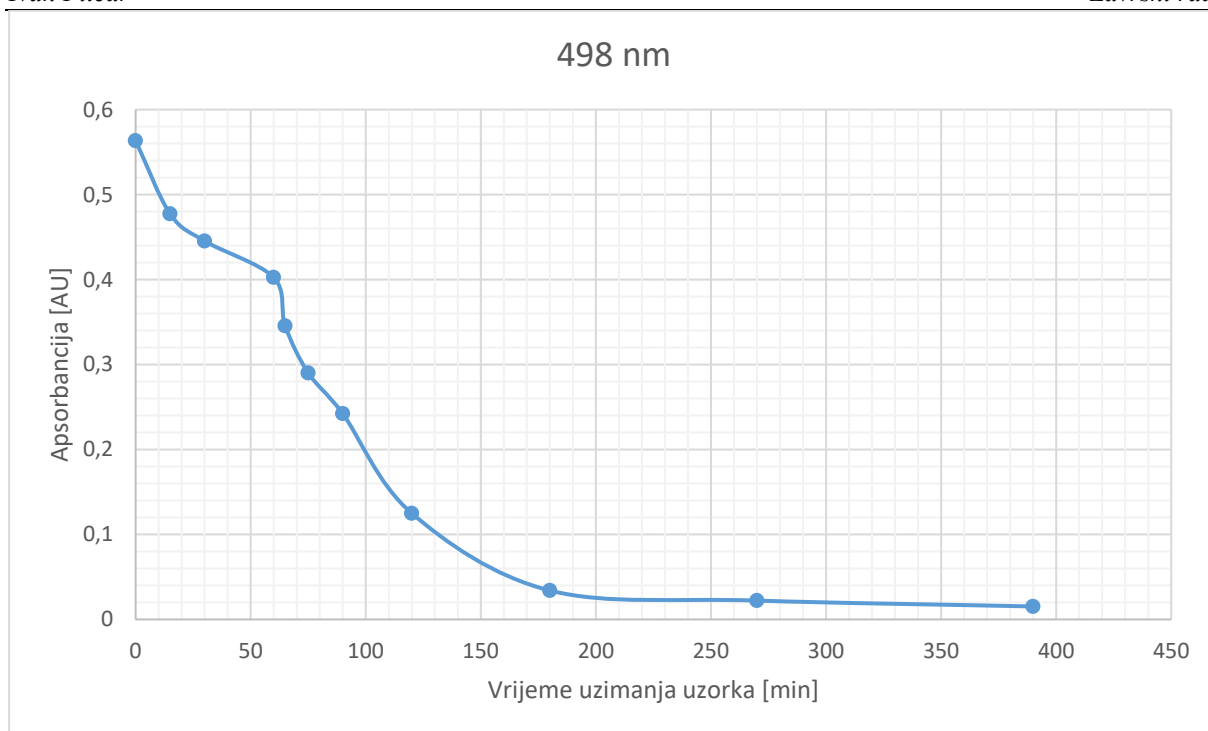
Dijagram 30. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB + TiO_2 , VIS lampom

Iz rezultata je vidljivo da je utjecaj fizikalne adsorpcije (pve četiri točke dijagrama) minimalan odnosno u ovom konkretnom slučaju gotovo neznatan, što ukazuje na određenu varijaciju kao što će se vidjeti u idućem ispitivanju. Nadalje ono što se može uočiti je da je pad apsorbancije uslijed fotokemijske razgradnje relativno malen s obzirom na ispitivanja sa UV zračenjem. Konkretnije ukupni pad iznosi 0,133403 AU, odnosno 29,4% početne vrijednosti. To ukazuje na to da je, kao i kod otopine CR, razgradnja pokrenuta ali je proces ne efikasan i energija predana takvim zračenjem nije dovoljna za pokretanje kaskadne (ubrzane) razgradnje koji bi rezultirao drastičnim i brzim padom asbsorbancije koji je uočljiv kod ispitivanja sa UV zračenjem

3.3.11. Ispitivanje otopine Kongo crvenila pod SUN lampom uz TiO_2 fotokatalizator



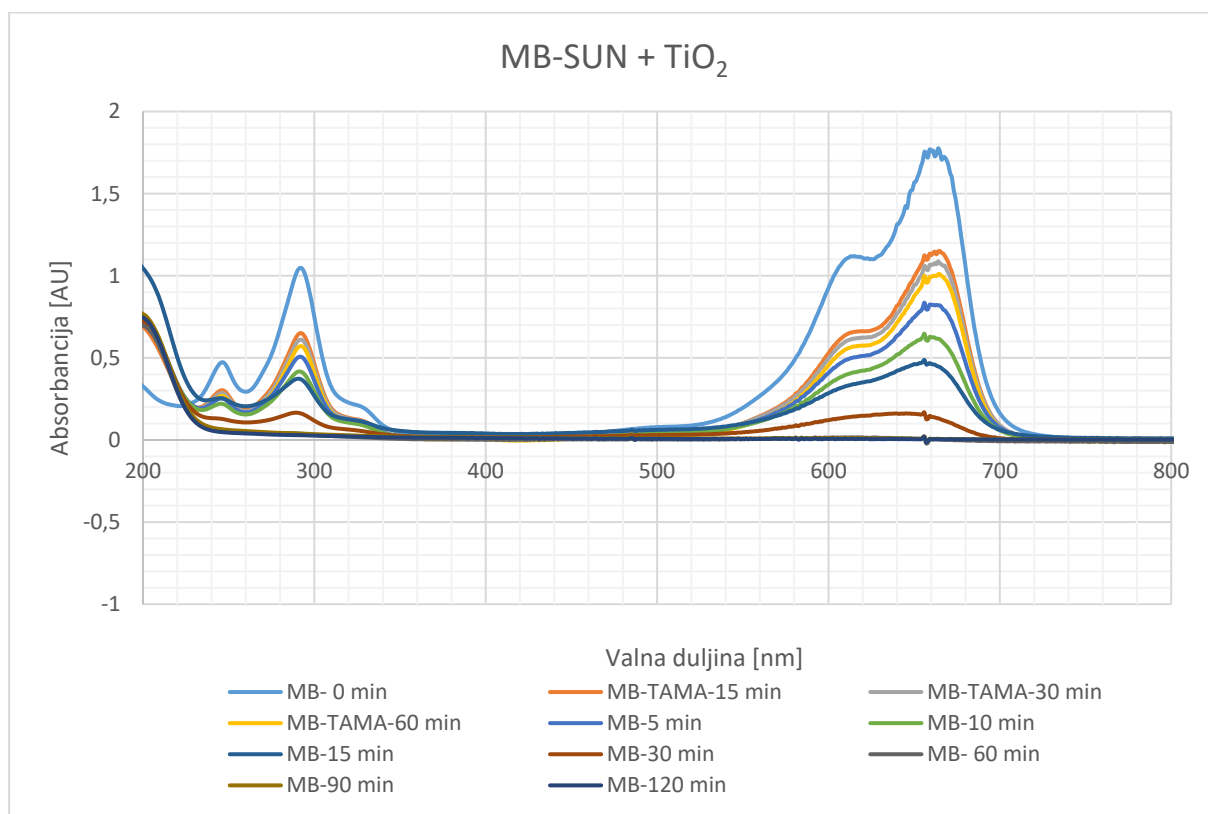
Dijagram 31. Dijagram apsorbancije i valne duljine, CR + TiO_2 , pod SUN lampom



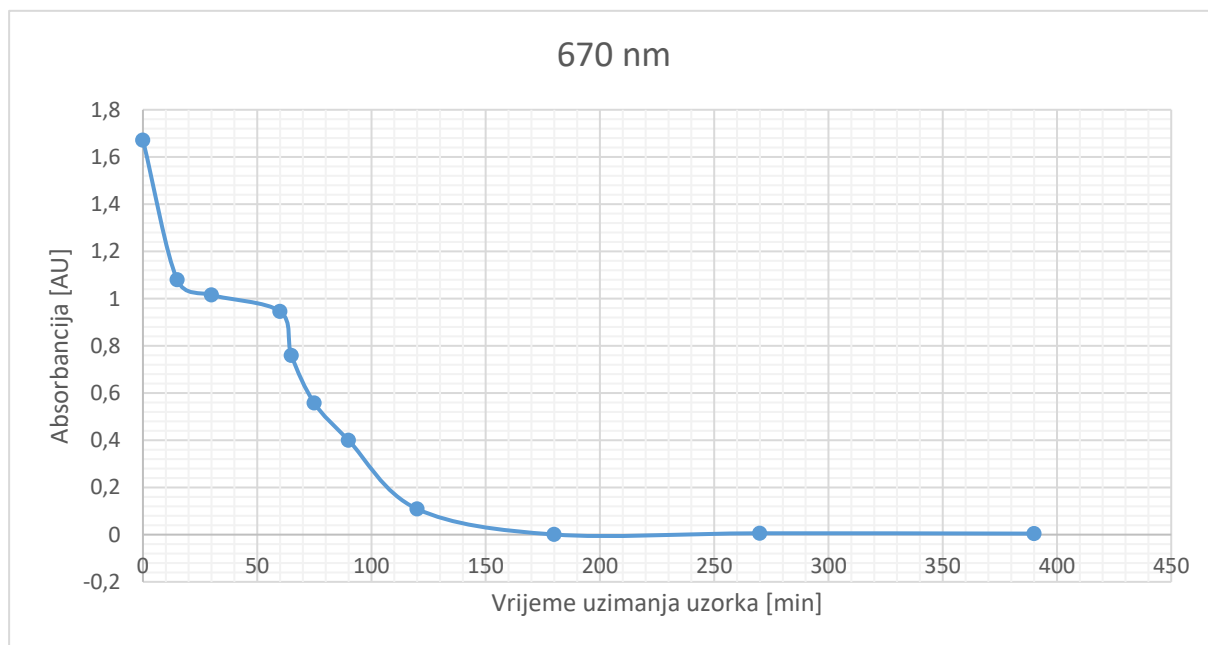
Dijagram 32. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, CR + TiO₂, SUN lampa

Rezultati ovog eksperimenta ponovo ukazuju na zamjetan utjecaj fizikalne adsorpcije otopine CR, konkretnije u ovom slučaju pad apsorbancije iznosi 0,16098 AU odnosno 28,57% početne vrijednosti. Nadalje proces fotokemijske razgradnje je uspješno aktiviran i proveden jer je otopina postala gotovo potpuno prozirna; to također pokazuje pad apsorbancije od 0,3871298 AU tj. 68,71% početne vrijednosti.

3.3.12. Ispitivanje otopine metilenskog plavila pod SUN lampom uz TiO_2 fotokatalizator



Dijagram 33. Dijagram apsorbancije i valne duljine, MB + TiO_2 , pod SUN lampom



Dijagram 34. Apsorbancija u ovisnosti o vremenu, MB + TiO_2 , SUN lampa

Rezultati ovog eksperimenta pokazuju određeni i nezanemariv pad radi fizikalne adsorpcije, konkretnije pad iznosi 0,725781 AU odnosno 43,42% ukupne vrijednosti. To ukazuje da za razliku od prijašnjih ispitivanja postoje neki uvjeti kod kojih je afinitet otopine MB veći te da

postoje određeni uvjeti kod kojih je manji. Što se tiče utjecaja fotokatalitičke razgradnje on je ovdje dominantan; pad apsorbancije u tom pogledu iznosi 0,941209 AU odnosno 56,31% ukupne početne vrijednosti. Ono što je očito iz rezultata je da je proces razgradnje u potpunosti uspješno proveden, što je također potvrđeno činjenicom da je otopina na kraju prozirna a iznos apsorbancije izrazito nizak .

Otopina+TiO ₂	Uvjeti zračenja	ΔAU (fizikalna adsorpcija)	ΔAU (fotokatalitička razgradnja)
CR	UV-405	-0.355014	-0,1706119
CR	UV-365	-	-0,54052153
MB	UV-405	-0,180201	-0,5936566
MB	UV-365	-	-1,46907
CR	VIS (1)*	-0,531908	-
CR	VIS (2)*	-	-0,277817
MB	VIS	≈0	-0,133403
CR	SUN	-0,16098	-0,3871298
MB	SUN	-0,725781	-0,941209

Tablica 5. Rezultati ispitivanja otopina sa TiO₂ fotokatalizatorom

Provedena ispitivanja dala su većinom dobre rezultate, čak i kada je bilo potrebe za ponavljanjem eksperimenata. U vidu karakterističnih pojava (fizikalna adsorpcija i fotokatalitička razgradnja) u nekim ispitivanjima moguće je odmah odrediti idealne uvjete koji će dati najbolje rezultate a negdje je potrebno provesti još ispitivanja kako bi se dobio veći set podataka. U pogledu fizikalne adsorpcije otopine CR, jasno je vidljivo da u svim ispitivanjima postoji zamjetan afinitet otopine prema istoj, pa čak se i u nekim slučajevima pokazalo da je taj utjecaj dominantan u smislu uklanjanja bojila iz otopine. To ukazuje na dobru kompatibilnost TiO₂ fotokatalizatora i CR obojenja u procesu. S druge strane, ispitivanja sa MB

otopinom pokazala su da u većini slučajeva MB pokazuje manji afinitet prema fizikalnoj adsorpciji, nekad čak i neznatan. Međutim s obzirom na varijaciju u postotku pada apsorbancije u provedenim eksperimentima trebalo bi provesti veći broj ispitivanja kako bi se preciznije mogla odrediti kompatibilnost MB obojenja sa TiO₂ fotokatalizatorom. Rezultati promatranja fizikalne adsorpcije prikazani u ovom radu, upućuju na manju kompatibilnost u odnosu na CR obojenje.

U pogledu fotokatalitičke razgradnje, prema rezultatima se sa sigurnošću se može reći da, za CR i MB, UV-365 daje bolje rezultate od UV-405 zračenja. Zračenje u vidljivom spektru, za obje otopine, daje najlošije rezultate i očito je da energija predana otopini nije dovoljna za pokretanje kaskadne reakcije razgradnje te je sam proces koji koristi vidljivo zračenje daleko najmanje efikasan. Proces sa sunčevim zračenjem daje zanimljive rezultate. U oba slučaja proces razgradnje je bio izrazito uspješan. U usporedbi sa UV-365 zračenjem, sunčevo zračenje daje gotovo jednako dobre rezultate. Provedena ispitivanja za otopinu MB, čak pokazuju da sunčevo zračenje ima veću sposobnost razgradnje od UV-365 zračenja. Za otopinu CR razlika u krajnjim rezultatima daje obrnuti zaključak ali općenito govoreći rezultati oba ispitivanja pokazuju da je sunčevo zračenje u mogućnosti postići gotovo identični učinak u vrlo sličnom vremenskom rasponu.

3.3.13. *Potrošnja električne energije*

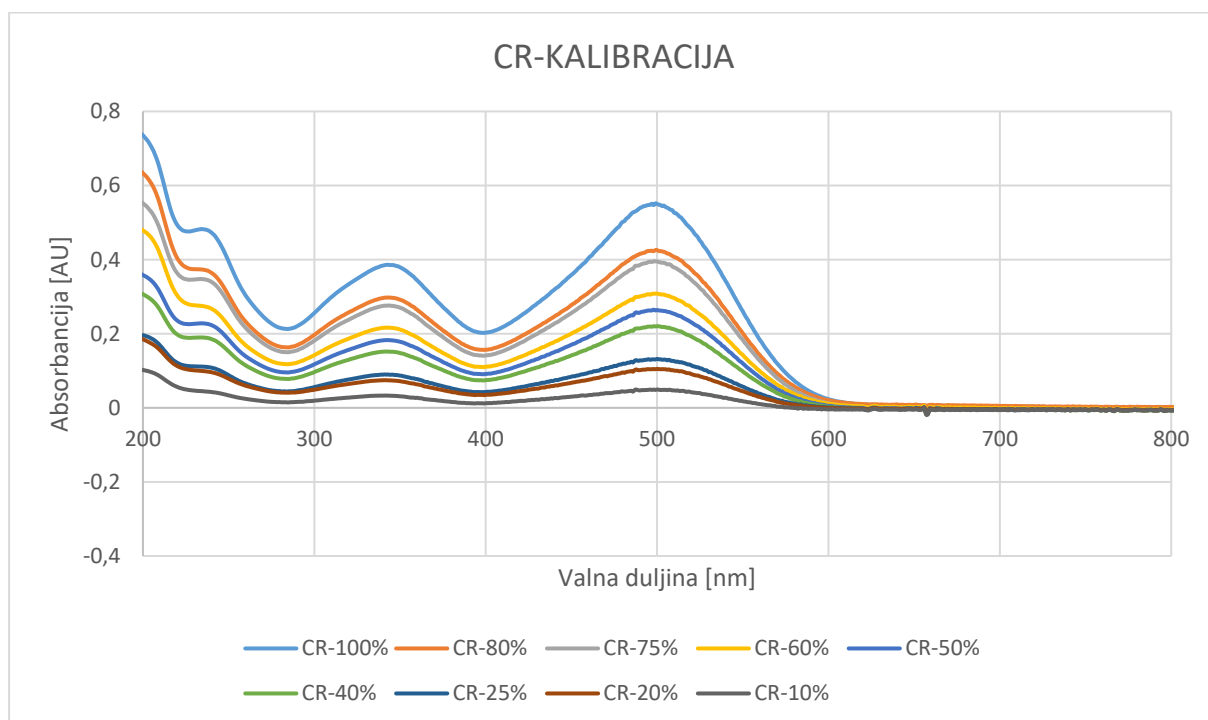
Cijelo vrijeme je tokom ispitivanja mjerena potrošnja električne energije eksperimentalnog postava. Pomoću tih informacija moguće je odrediti energetska efikasnost postava u vidu trajanja cijelog eksperimenta ili u vidu snage utrošene po volumenu otopine.

Eksperimentalni postav	Potrošnja [W/100ml]	Potrošnja [W/m³]
UV postav	108,1	1081 000
VIS postav	141,5	1415 000
SUN postav	528,5	5285 000

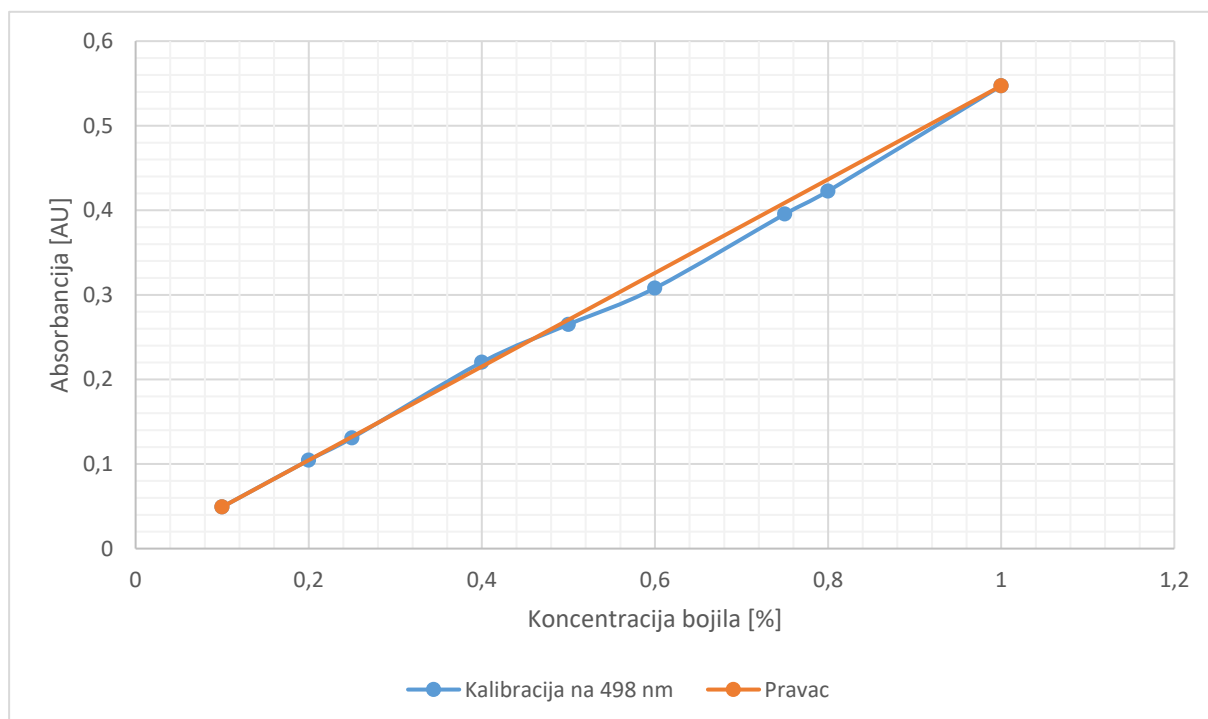
Tablica 6. Potrošnja električne energije po 100ml otopine i po m³ obrađene vode

Prema rezultatima mjerenja može se uočiti da UV i VIS postav troše od prilike jednako, razlika u potrošnji je 33,4 W, odnosno 23,6%. U usporedbi SUN postav troši puno više energije, gotovo 5 puta više ali zato je najefikasniji u procesu razgradnje. Bez obzira što UV postav daje gotovo jednake rezultate kao i SUN postav, u pogledu praktične uporabe, sunčevo zračenje je besplatna energija prema tome ako se želi vrednovati energetska efikasnost sama po sebi UV je daleko najbolji izvor zračenja, međutim u krajnjoj praktičnoj upotrebi van laboratorija ako se gleda potrošnja i sa ekonomskog aspekta Sunčevo zračenje daje jednake (pa nekad i bolje) rezultate pa je ono najbolja alternativa. Valja napomenuti da lampa koja zrači Sunčevim zračenjem ima puno veću ozračenu površinu od UV i VIS lampe, ali pri izvođenju eksperimenata nije bila u potpunosti iskorištena što narušava potencijalnu iskoristivost takvog eksperimentalnog postava ako bi uspoređivali potrošnju električne energije po jedinici ozračene površine [W/m²].

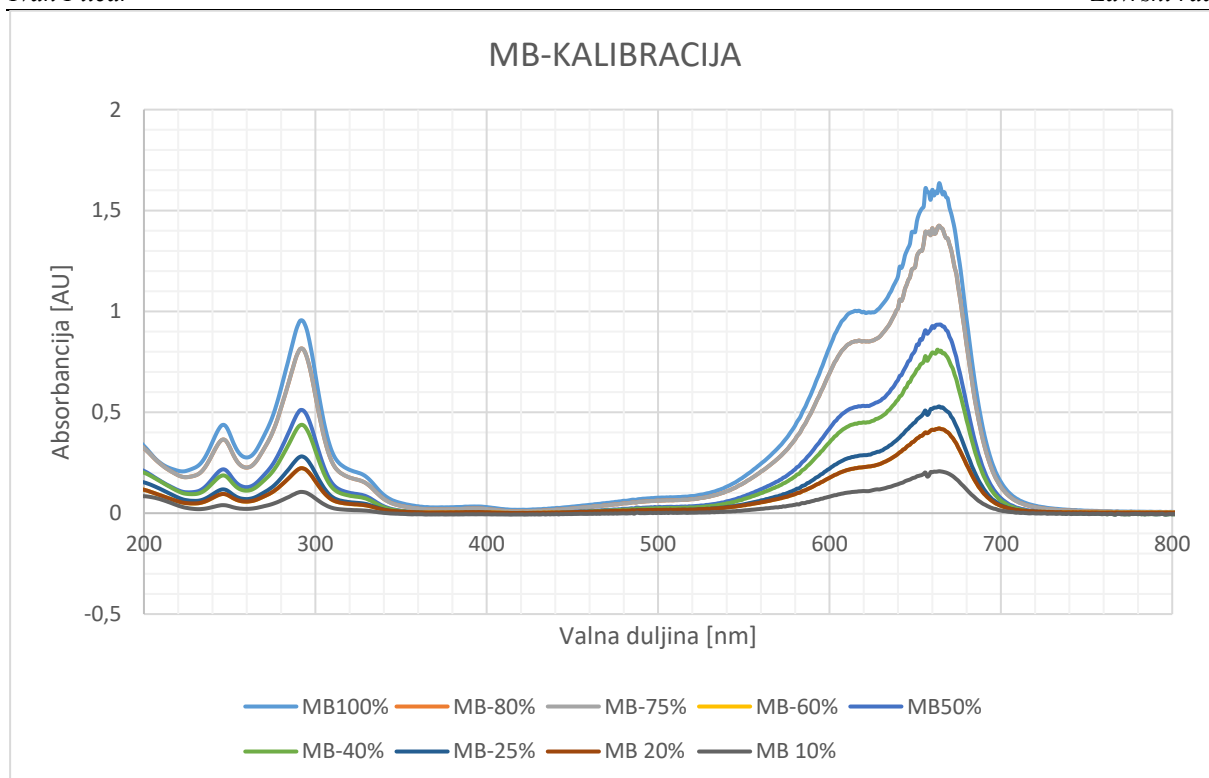
3.3.14. Proces kalibracije



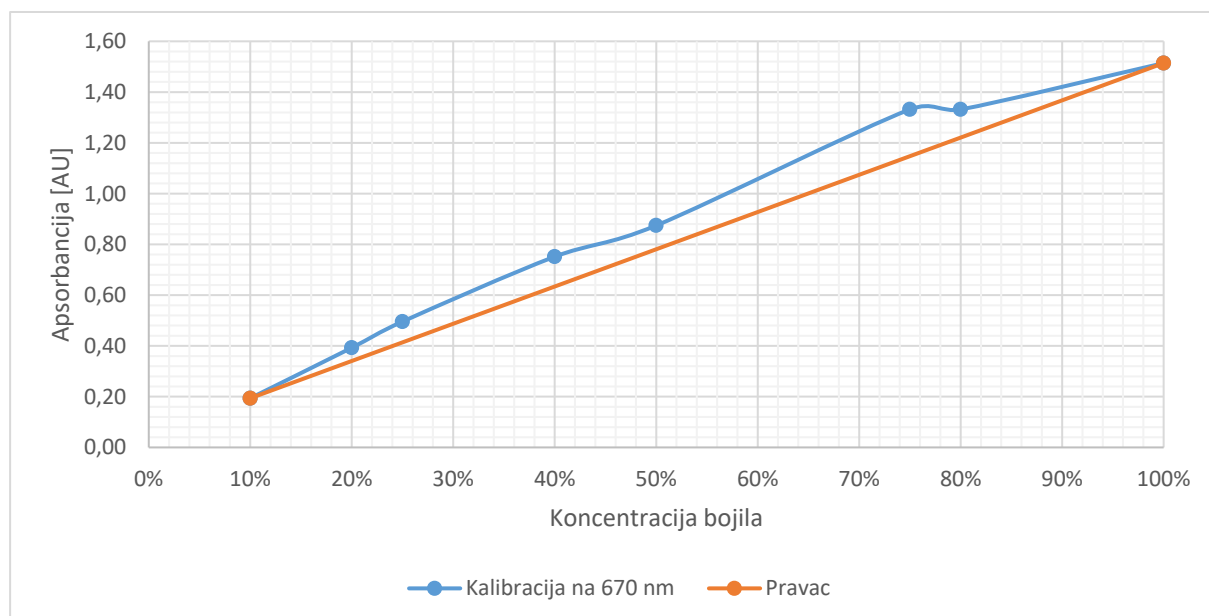
Dijagram 35. Dijagram apsorbancije i valne duljine, kalibracija CR



Dijagram 36. Apsorbancija u ovisnosti o koncentraciji bojila u otopini, CR



Dijagram 37. Dijagram apsorbancije i valne duljine, kalibracija MB



Dijagram 38. Apsorbancija u ovisnosti o koncentraciji bojila u otopini, MB

Kalibracija je proces koji, kako je opisano početkom poglavlja, daje informacije o utjecaju koncentracije otopine na karakteristike apsorbancije i indirektno na očekivane rezultate ispitivanja otopina različitih koncentracija. Grafički prikazani dijagrami ovisnosti apsorbancije o koncentraciji otopine pokazuju da krivulje više-manje slijede pravac. Odnosno da postoji proporcionalan odnos koncentracija i početnih karakteristika otopina u pogledu apsorbancije.

Takav linearan odnos ukazuje na mogućnost skaliranja karakteristika otopina što uvelike pojednostavljuje analizu i predviđanja prilikom eventualnih ispitivanja otopina drugih koncentracija.

4. ZAKLJUČAK

Eksperimenti provedeni u sklopu ovog rada dali su cijeli spektar rezultata iz kojih se može izvući nekoliko zaključaka.

Prvenstveno, iz rezultata se može vidjeti kako prilikom ispitivanja bez fotokatalizatora nije moguće aktivirati učinkovit proces razgradnje bojila, odnosno zračenje samo po sebi nije dovoljno da bi proces bio uspješan.

Kongo crvenilo pokazalo je konzistentni afinitet i dobru kompatibilnost prema fotokatalizatoru dok je za metilensko plavilo afinitet varirao i rezultati upućuju na zamjetnu ali manju kompatibilnost od Kongo crvenila.

U pogledu razgradnje titanijev dioksid, TiO_2 , pokazao se kao dobar reakcijski katalizator koji omogućuje zamjetno poboljšanje procesa sa svim izvorima zračenja; za Kongo crvenilo i metilensko plavilo pokazalo se da su UV i Sunčevo zračenje podjednako sposobni postići potpunu razgradnju dok se zračenje u vidljivom spektru pokazalo najmanje učinkovitim. Uzimajući u obzir da je čisto UV zračenje dostupno u znatnijim intenzitetima isključivo u slučaju korištenja umjetnih izvora, može se zaključiti da je Sunčevo zračenje dalo najbolje u terminima potrošnje energije s obzirom da je, tako rečeno, besplatno.

Ako promotrimo utjecaje Sunčevog zračenja pri ispitivanju Kongo crvenila, zabilježen je pad apsorbancije od 68,71% isključivo kao posljedica fotokatalitičke razgradnje; za metilensko plavilo 56,31% što u oba slučaja predstavlja izrazitu sposobnost razgradnje takvog zračenja.

LITERATURA

- [1] Escobar I., Schäfer A., Water for the future, Sustainability Science and Engineering Volume 2- Chapter 8, Elsevier, 2010.
- [2] D. Ljubas, Tehnološka primjena sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda, magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2000.
- [3] Hrvatska enciklopedija, Mehanički valovi,
<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=71047> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [4] https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/a743968a-901e-4aa4-9117-d7d5dedac0d5/html/7180_Opis_vala.html (pristup: 17. 9. 2023.)
- [5] Hrvatska enciklopedija, frekvencija, <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=20569> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [6] Hrvatska enciklopedija, elektromagnetski valovi,
<https://enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17633> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [7] Hrvatska enciklopedija, čestična teorija svjetlosti,
<https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=33261> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [8] Hrvatska enciklopedija, refrakcija, <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=52225> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [9] Hrvatska enciklopedija, refleksija, <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=52212> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [10] Hrvatska enciklopedija, fotoelektrični efekt,
<https://enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=20243> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [11] H. Turčić, Razgradnja organskih tvari u otpadnim vodama pomoću umjetnog i Sunčevog UV zračenja, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [12] <https://lenalighting.com/company/knowledge-base/1795-the-spectrum-of-visible-light-the-wavelength-of-the-light/> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [13] https://imagine.gsfc.nasa.gov/science/toolbox/spectrum_chart.html (pristup: 17. 9. 2023.)
- [14] https://www.nasa.gov/mission_pages/GLAST/news/highest-energy.html (pristup: 17. 9. 2023.)
- [15] <https://natural-resources.canada.ca/maps-tools-publications/satellite-imagery-air-photos/remote-sensing-tutorials/introduction/interactions-atmosphere/14635> (pristup: 17. 9. 2023.)

- [16] <https://www.flickr.com/photos/30886449@N04/3090422670/> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [17] O.Thomas, C.Burgess, UV-Visible spectrophotometry o water and wastewater-Volume 27, Elsevier, 2007.
- [18] <https://www.jutarnji.hr/planet/aditiv-e-171-ne-smije-se-koristiti-u-hrani-dok-se-za-uporabu-u-lijekovima-trazi-alternativa-15151027> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [19] J. Alvarez-Ramirez, R. Femat, M. Meraz, C. Ibarra-Valdez, Some remarks on the Langmuir-Hinshelwood kinetics, Springer, 2015.
- [20] https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue (pristup: 17. 9. 2023.)
- [21] https://en.wikipedia.org/wiki/Congo_red (pristup: 17. 9. 2023.)
- [22] <https://www.forbes.com/sites/briankoberlein/2020/04/27/the-atmosphere-of-an-exoplanet-can-make-it-appear-larger-than-it-is/?sh=6da12c985d91> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [23] https://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight#cite_note-14 (pristup: 17. 9. 2023.)
- [24] <https://www.britannica.com/science/titanium-dioxide> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [25] British national formulary : BNF 69 (69 ed.). British Medical Association. 2015. p. 34.
- [26] <https://www.drugs.com/monograph/methylene-blue.html#unlbl-use> (pristup: 17. 9. 2023.)
- [27] K. Hunger, P. Mischke, W. Rieper, R. Raue, K. Kundle, A. Engel, Azo Dyes, Wiley, 2000.