

Metode imobilizacije TiO₂ na recikliranoj gumi

Kramar, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:406259>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-31**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

FILIP KRAMAR

METODE IMOBILIZACIJE TiO₂ NA RECIKLIRANOJ GUMI

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2022.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za 15. 09. 2022. u 9 sa
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, 01. 09. 2022.

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:

120. prof. dr. sc. Sanja Kavac

Članovi povjerenstva

- 1) Doc. dr. sc. Ivana Grčić
- 2) Prof. dr. sc. Aleksandra Amić Vučić
- 3) Doc. dr. sc. Vitomir Preur

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

METODE IMOBILIZACIJE TiO_2 NA RECIKLIRANOJ GUMI

KANDIDAT:

Filip Kramar

Filip Kramar

MENTOR:

Doc. Dr. Sc. Ivana Grčić

VARAŽDIN, 2022.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

METODE IMOBILIZACIJE TiO_2 NA RECIKLIRANOJ GUMI

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom doc.dr.sc. Ivane Grčić.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 29.8.2022.

FILIP KRAMAR

(Ime i prezime)

Filip Kramar

(Vlastoručni potpis)

IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom:

METODE IMOBILIZACIJE TiO_2 NA RECIKLIRANOS GUMI

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20%, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5%.

U Varaždinu, 29.8.2022.

doc. dr. sc. Irena Grčić

(Mentor)

Grčić

(Vlastoručni potpis)

SAŽETAK

Ime i prezime: Filip Kramar

Naslov rada: Metode imobilizacije TiO₂ na recikliranoj gumi

Metode imobilizacije vrlo su korisne za postavljanje željenih fotokatalizatora na određene površine ili tvari. Tretirane površine ili tvari nakon imobilizacije dobivaju novu primjenu; kao što je na primjer fotokatalitički aktivna površina. Postoje mnoge metode imobilizacije, a jedna od najpristupačnijih i najefikasnijih je sol-gel metoda. Fotokatalizatori se mogu imobilizirati na raznim površinama i materijalima pa tako i na recikliranoj gumi. Rezultati djelovanja fotokatalizatora ozračenih sunčevom svjetlošću mogu se koristiti za pročišćivanje otpadnih voda, otpadnih plinova i stvaranje samočišćujućih površina. Najkorišteniji i najpopularniji fotokatalizator je titanijev dioksid zbog niske cijene, netoksičnosti i mnogih drugih karakteristika. Fotokatalizatori se mogu primjenjivati zasebno te se mogu nadograđivati raznim procesima (doping, co-doping). Fotokataliza je proces koji je našao široki spektar primjene s raznim materijalima i učincima. Proces se temelji na ozračivanju površina određenim spektrom zračenja (najčešće sunčevim spektrom) koje su obložene određenim fotokatalizatorima koji pospješuju tj. ubrzavaju te reakcije te ih čine učinkovitijima. Cilj ovog rada je dokazivanje efikasnosti i pristupačnosti korištenja sol-gel metode za imobilizaciju fotokatalizatora, u ovom slučaju titanijevog dioksida, na određenim površinama tj. recikliranoj gumi (polimeru).

Ključne riječi: titanijev dioksid, polimeri, reciklirana guma, sol-gel metoda, fotokataliza

ABSTRACT

Name and surname of the author: Filip Kramar

Title: Methods for TiO₂ immobilization on recycled rubber

Immobilization methods are very useful for placing desired photocatalysts on certain surfaces or substances which get a new application after immobilization, for example a photocatalytically active surface. There are a lot of immobilization methods, but the sol-gel method is the most efficient and accessible one. Photocatalysts can be immobilized on various surfaces and materials, even on recycled rubber. The results of an irradiated photocatalyst activity can be used for waste water or waste gas purifying and also for the creation of self-cleaning surfaces. The most used and the most popular photocatalyst is titanium dioxide due to its low cost, non-toxicity and a lot of other characteristics. Photocatalysts can be applied separately and they can be upgraded by various processes (doping, co-doping). Photocatalysis is a process that has a wide range of applications with various materials and effects. The process is based on the irradiation of surfaces with a certain spectrum of radiation (mostly the solar spectrum), where the surfaces are coated with certain photocatalyst materials which promote or speed up these reactions, and in the same time make them more efficient. The goal of this paper is to prove the efficiency and accessibility of using the sol-gel method for the immobilization of photocatalysts, in this case titanium dioxide on certain surfaces, i.e., on recycled rubber (polymer material).

Key words: titanium dioxide, polymers, recycled rubber, sol-gel method, photocatalysis

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	OPĆI DIO	2
2.1	TiO ₂ kao fotokatalizator	2
2.1.1	Anatas i rutil	3
2.2	Općenito o fotokatalizatorima	3
2.2.1	Doping	4
2.2.2	Co-doping	4
2.2.3	Kompoziti ili spojeni fotokatalizatori	5
2.3	Općenito o procesu fotokatalize.....	5
2.3.1	Fotokataliza.....	5
2.3.2	Primjena fotokatalize.....	6
2.4	Polimeri	7
2.5	Metode karakterizacija polimernih materijala	10
2.5.1	Spektroskopske metode.....	10
2.5.2	Toplinske metode.....	11
2.5.3	Mikroskopske metode	11
2.6	Moguće metode imobilizacije polimernih materijala.....	11
2.6.1	Hidrotermalna i solvotermalna metoda	11
2.6.2	Metode fizičkog i kemijskog unakrsnog povezivanja.....	12
2.6.3	Odabrana metoda imobilizacije (sol-gel metoda).....	13
3	EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1	Dan 1. – Priprema gumenih podloga za sol-gel metodu imobilizacije titan dioksida.....	14
3.2	Dan 2. – Priprema i nanos sol-gel otopine na gumene podloge	16
3.2.1	Vaganje gumenih podloga tretiranih NaOH otopinom	16
3.2.2	Postupak izrade otopine sol-gel-a	17
3.2.3	Sol-gel nanos na pripremljene gumene podloge.....	20
3.2.4	Vaganje gumenih podloga nakon sol-gel metode.....	21
4	REZULTATI I RASPRAVA	22
5	ZAKLJUČAK	23
6	LITERATURA	24

7	POPIS SLIKA.....	26
8	POPIS I OBJAŠNENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU	27

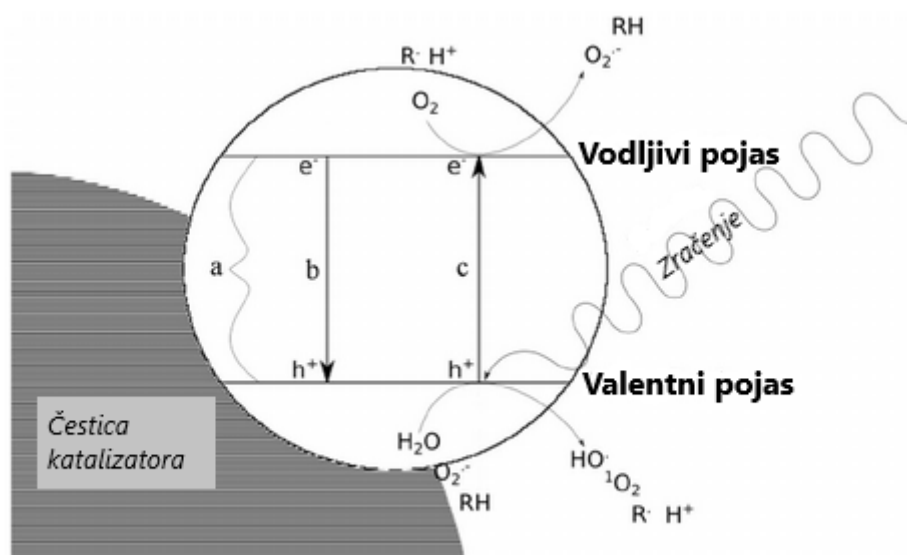
1 UVOD

Fotokataliza je proces koji se donedavno nije toliko istraživao te je postao vrlo popularan u sferama okolišne remedijacije. Proces kao sam nije kompliciran te je za njega potreban fotokatalizator i izvor zračenja. Za fotokatalizatore se koriste razni poluvodiči od kojih je najpoznatiji titanijev dioksid koji posjeduje mnoge dobre karakteristike te ga je lako modificirati kako bi postao još efikasniji. Kako bi ti fotokatalizatori postali primjenjivi moraju biti postavljeni na neku površinu; to se vrši procesom imobilizacije. Ovisno o vrsti površine i materijala na koji se fotokatalizator nanosi, postoje različite vrste imobilizacije. Da bi se izbjegla kompleksnost nanošenja fotokatalizatora na površine, radi se na istraživanju lako primjenjivih, jeftinih i relativno brzih metoda. Kako bi znali koju metodu primjeniti za određeni materijal, potrebno je taj materijal znati karakterizirati; za što su nužne određene metode karakterizacija tih materijala. Strukture materijala su komplicirane i raznovrsne, a najbolja metoda koja se primjenom pokazala najefikasnija je upravo sol-gel imobilizacija. U eksperimentalnom djelu ovog rada objašnjena je primjena sol-gel metode za imobilizaciju fotokatalizatora titanijevog dioksida na materijalu polimera reciklirane gume.

2 OPĆI DIO

2.1 TiO₂ kao fotokatalizator

Titanijev dioksid jedan je od najboljih i najidealnijih poznatih fotokatalizatora; zbog svoje fotostabilnosti, fotoreaktivnosti, netoksičnosti, kemijske i biološke inertnosti te cijene. Jedna od nepovoljnih karakteristika titanijevog dioksida je razmak između valentnog i vodljivog pojasa koji je relativno velik pa se pobuđenje skoka elektrona izvrši teže te je potrebno manipuliranje tim fotokatalizatorom kako bi se taj proces olakšao. Razmak između pojasa je 3.2 eV, a zračenje za pobuđenje skoka se dogodi kod spektra od 368 nm. Procesi koji se odvijaju na ozračenom TiO₂ su: stvaranje hidroksilnog radikala, radikala organske molekule, singletnog kisika, protona i superoksidnog anionskog radikala [1].



Slika 1. Prikaz mehanizma fotokatalize [1]

Na slici se prikazuje pod a) razmak između pojaseva, b) rekombinacija para elektron-šupljina i c) pobuđenje elektrona iz valentnog pojasa u vodljivi pojas.

2.1.1 Anatas i rutil

Titanijev dioksid ima više kristalnih oblika; od kojih su najčešći i najkorisniji anatas i rutil. Uz njih postoji i brukit, ali nije toliko stabilan kao prethodna dva. Anatas je najstabilniji i najefikasniji od svih. Može se pretvoriti u rutil ako se zagrije temperaturom iznad 700°C. Efikasniji je od rutila zbog svoje otvorenije strukture. Jedan od vrlo dobrih i komercijalno dostupnih fotokatalizatora je Degussa P-25 koji se sastoji od 75% anataasa i 25% rutila te se koristi u daljnim istraživanjima u poboljšanju titanijevog dioksida kao fotokatalizatora [2].

2.2 Općenito o fotokatalizatorima

Idealna svojstva koja bi fotokatalizatori trebali posjedovati su: fotoaktivnost, biološka i kemijska inertnost, stabilnost od foto-korozivnosti, prikladnost za iskorištavanje energije vidljivog ili blizu UV svjetla, nisku cijenu i netoksičnost [2].

Postoji mnogo varijacija fotokatalizatora koji su i više nego idealni za primjenu, no nažalost ne zadovoljavaju prije navedene uvjete. Kadmijev i olovov sulfid dobri su primjeri; nisu stabilni za katalizu i toksični su. Cinkov oksid je nestabilan u osvijetljenom vodenom mediju. Volframov (III) oksid manje je katalitički aktivan od titanijevog dioksida pa i on nije valjan. Od svih navedenih, cinkov oksid je drugi najkorišteniji fotokatalizator i najbolji izbor kada bi se tražila zamjena za titanijev dioksid. Oni se svi mogu međusobno miješati i nadograđivati kako bi se postigla fotokatalitička efikasnost ili stabilnost. Tu se već počinje govoriti o metodama modifikacija fotokatalizatora koje uključuju doping ili co-doping s metalima ili nemetalima te kompozitima (spojenim fotokatalizatorima) ili dopingiranim kompozitima [2, 3].

Mnoštvo kompleksnijih spojeva s određenim benefitima u jednom pogledu bi mogli služiti kao fotokatalizatori, ali oskudijevaju u svim idealnim karakteristikama koje posjeduje titanijev dioksid; željezov (III) oksid, cinkov sulfid, silicijev dioksid. Njihov benefit je taj da imaju manju potrebu za energijom koja služi da bi se pobudio skok

elektrona iz valentnog u vodljiv pojas, dakle taj razmak između ta dva pojasa je manji [3].

2.2.1 Doping

Doping je vrsta modificiranja fotokatalizatora koja smanjuje razmak između valentnog i vodljivog pojasa tako da se dodaju „nečistoće“ u do sada „čisti“ fotokatalizator. Metali ili nemetali mogu se koristiti u tom procesu. Svaki element radi drugačiji učinak na fotokatalizator. Metali kao što su: kobalt, krom, volfram, bakar, cink, molibden, mangan željezo, nikal dodaju novi pojas ispod vodljivog pojasa. Nemetali kao što su dušik, fosfor, fluor, silicij, sumpor, klor, selen, brom, jod dodaju novi pojas iznad valentnog pojasa. Pospješuje se izbjegavanje rekombinacije tako što se elektroni zarobljuju te se također fotokatalitička aktivnost povećava. Metalni dopanti poboljšavaju morfologiju, površinu, performanse, elektronička i magnetska svojstva fotokatalitičkih poluvodiča. Također, nemetali mogu na tri načina utjecati na okside fotokatalizatora. Prvenstveno, dopant se može hibridizirati s oksidom fotokatalizatora. Zatim, dopant može zamijeniti mjesto kisika. I na kraju, dodavanje dopanta na mjesto kisika i substehiometriju kisika može djelovati kao blokator reoksidacije [4].

2.2.2 Co-doping

Co-doping uključuje razne kombinacije donora i akceptora, koji smanjuju razmak između valentnog i vodljivog pojasa tako da; povise rub valentnog pojasa i smanje rub vodljivog pojasa. Tako se pospješuje veća aktivnost fotokatalizatora u širem solarnom spektru. Co-doping se izvodi s kombinacijama nemetal-metal. Co-doping s bakar-molibden, dušik-volfram, dušik-niobij, dušik-tantal, cerij-fluor pospješuju efikasnost, ali ne naprave neku promjenu u poziciji rubova vodljivog pojasa. Neke od korisnijih primjena co-dopinga su kada se to izvodi s metalom samarija i nemetalom kao što je dušik. Tada se smanjuje rast kristala, rekombinacija nositelja naboja i olakšava se transformacija iz anatas u rutil fazu. Galij i bakar co-dopirani cinkov sulfid sintetiziran hidrotermalnom metodom posjeduje veću stabilnost pod duljim periodom ozračivanja i pokazuje 58 puta veću efikasnost nego „čisti“ cinkov sulfid [4].

2.2.3 Kompoziti ili spojeni fotokatalizatori

Formiranje kompozita tj. spajanje fotokatalizatora je još jedan od efikasnih načina da se proizvedu fotokatalizatori koji su više fotoreaktivni u vidljivom solarnom spektru. Postoje razne kombinacije; $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{TiO}_2$, CdS/TiO_2 , CdSe/TiO_2 , $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, ZnO/CdS , $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$, ZnO/TiO_2 i $\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{S}$. Kompoziti kao takvi imaju veću fotokatalitičku aktivnost nego kada djeluju svaki zasebno, naravno; u kompozitu zbog zajedničkog učinka. Fotokatalitička aktivnost može se dodatno poboljšati tako da se ti kompoziti još dopingiraju [4].

2.3 Općenito o procesu fotokatalize

2.3.1 Fotokataliza

Fotokataliza je proces tj. kemijska reakcija koja se događa u prisutstvu svjetla te je ubrzana zbog određenih (foto)katalizatora. Za ubrzavanje reakcije potrebno je svjetlo i poluvodič. Skoro svi poluvodiči su fotokatalizatori. Fotokataliza započinje kada se ti poluvodiči izlože svjetlosti/zračenju (UV ili približno UV zračenje) koje je jednako ili približno jednako njihovim razmacima između vodljivog i valentnog pojasa. Tokom tog procesa nastaju elektroni u vodljivom pojasu i šupljine u valentnom pojasu te se prenose na akceptor ili donor površine. Kemijske skupine, molekule ili ioni reagiraju zbog pogonske sile elektrona i šupljina na tim površinama te tako mogu nastati redoks reakcije. Nastali elektroni mogu se koristiti za redukciju elektron akceptora, a šupljine mogu migrirati na mjesto molekule donora gdje se na površini mogu pomiješati/spojiti s njime. Te redoks reakcije princip su procesa fotokatalize i mogu preobraziti kemikalije razbijanjem i/ili stvaranjem kemijskih veza. Baš zbog tog preobražavanja/transformiranja kemikalija; fotokataliza ima široku primjenu. Nažalost, postoje i problemi kod tog korisnog koncepta koji uključuju rekombinaciju parova elektron-šupljina u masi ili na površini, kao i zarobljivanje slobodnih nositelja naboja unutar fotokatalizatora. Ti problemi smanjuju stopu pretvorbe redoks reakcija, smanjuju korištenje fotonske energije i potiskuju učinkovitost pretvorbe energije [5, 4, 1].

2.3.2 Primjena fotokatalize

Najistraženija primjena procesa fotokatalize je usko povezana i primjenom titanijevog dioksida kao fotokatalizatora u toj reakciji, što govori da je unutar grupe najefikasnijih fotokatalizatora.

2.3.2.1 Primjena fotokatalize u pročišćivanju otpadnih voda

Jedna od primjena je bazirana na nisko temperaturnom sistemu fotokatalitičke oksidacije titanijevim dioksidom koji može razgraditi veliki spektar organskih spojeva kao i uništiti mikroorganizme u vodenim efluentima. Sistem je fleksibilan i jednostavan te se može koristiti za pročišćivanje otpadnih voda u kontinuiranom protoku ili u serijama [6].

Sistem se može bazirati na suspendiranom ili imobiliziranom katalizatoru. Sistem sa suspendiranim katalizatorom je kompliciraniji zato što se mora izvršiti i proces ponovnog izdvajanja tog katalizatora nakon pročišćivanja dok kod imobiliziranog to nije potrebno. Rezultati su takvi da se toksičnost vode smanjuje, pesticidi i farmaceutici se skoro pa u potpunosti pročiste iz vode, miris i boja vode su bolji te se poboljšava biorazgradivost ostalih tvari [6].

2.3.2.2 Primjena fotokatalize u pročišćivanju otpadnih plinova

Fotokatalitičkom oksidacijom mogu se tretirati i otpadni plinovi, kao što su VOC-evi, sumporni i dušikovi spojevi, mirisi ili bakterije. Potreban je titanijev dioksid kao katalizator te je također potreban i sustav zračenja UV spektra (dakle UV lampe ili sunčeva svjetlost) kako bi se katalizator aktivirao. Kombinacija UV zraka i titanijevog dioksida pretvori određeni dio vodene pare u zraku u dva jaka oksidansa: hidroksilne radikale (OH) i superoksidne ione (O_2^-). Ti oksidansi duplo jače oksidiraju i razgrađuju organsku materiju (VOC-eve) i bakterije u ugljikov dioksid nego klor [6].

2.3.2.3 *Primjena fotokatalize kod samočišćujućih površina*

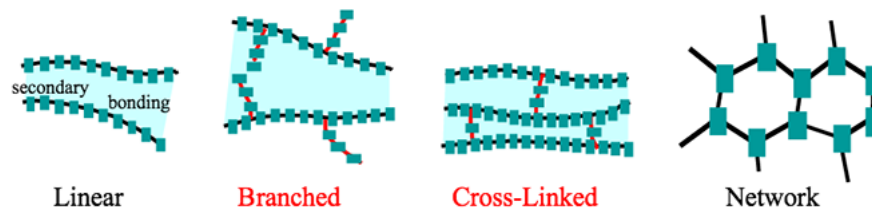
Problemi održavanja i čistoće površina glavni su pokretači za ovu primjenu. Ponovo se koristi titanijev dioksid kao fotokatalizator. Samočišćujuće fotokatalitičke površine imaju antibakterijska, antivirusna i antimikrobialna svojstva što ih čini savršenima za primjenu u biomedicinskom inženjerstvu i pripremi hrane. Fotoinducirana hidrofilnost tih površina postigne se kada je titanijev dioksid izložen zračenju, koje je dostupno sa svih strana u pogledu samočišćujućih stakala, ploča, keramike ili metala. Hidrofilne površine lako se čiste ili se uopće ne onečiste, a također pokazuju i dobra svojstva protiv magljenja [7].

2.4 Polimeri

Polimeri se mogu definirati kao makromolekule formirane kemijskim vezivanjem (gdje je primarna veza kovalentna, a sekundarna vodikova ili Van der Waalsova) većih količina manjih molekula, ili kao spoj ponavljajućih jedinki zvanih monomeri. Broj monomera unutar polimera može varirati, kao i njihov poredak, orijentacija ili vrsta [8].

Nastaju polimerizacijom i uz inicijator koji inicira proces sinteze [9].

Postoje 4 osnovne strukturne građe polimera: linearna, razgranata, poprečno povezana i umrežena. Polimeri s linearnom strukturom su povezani slabijim Van der Waals-ovim ili vodikovim vezama pa te veze pucaju pri povećanju temperature. Također, kada se temperatura smanji, te veze se ponovo formiraju i polimer se vrati u prvotno stanje. Polimeri s razgranatom strukturom se ponašaju slično kao i polimeri s linearnom strukturom. Polimeri s poprečno povezanom strukturom slične ljestvama. Veze su kovalentne što ukazuje da su otporniji na utjecaj temperature. Polimeri s umreženom strukturom su vrlo kompleksni zato što su posloženi tako da formiraju trodimenzionalne veze [10].



Slika 2. Prikaz struktura polimera (linearna, razgranata, poprečno povezana i umrežena) [10]

Osim po strukturalnoj građi, polimeri se mogu podijeliti prema podrijetlu, sastavu, vrsti ponavljanih jedinica, svojstvima i prema području primjene. Prema podrijetlu dijele se na prirodne (celuloza, kazein, škrob, vuna, kaučuk...) i na sintetske polimere (polietilen, polipropilen i polistiren). Što se tiče podjele prema sastavu; polimeri mogu biti organski, anorganski i organsko-anorganski [9].

Organski sadrže ugljik, vodik, kisik i dušik, a anorganski ne sadrže ugljik te su im temeljni lanci i bočne skupine anorganske. Kod organsko-anorganskih polimera temeljni lanac ili bočne skupine sadrže anorganske elemente [9].

Homopolimeri i kopolimeri dijele polimere prema vrsti ponavljanih jedinica. Polietilen je dobar primjer homopolimera jer se jedna vrsta jedinica ponavlja, a dobar primjer kopolimera bio bi PVC ili poli (vinil-klorid) zato što se kod njega ponavljaju dvije ili više vrsta jedinica [9].

Prema svojstvima razlikujemo tri vrste polimera: poliplaste, elastomere i termoplastične elastomere.

Poliplaste dijelimo na duromere i plastomere. To su većinom proizvodi za svakodnevnu upotrebu (igračke, odjeća, četkice za zube, itd.). Strukturna građa im je linearna ili razgranata što znači da se mogu dobro oblikovati. Duromeri su najkorišteniji u drvenj industriji zbog svojih dobrih izolacijskih svojstva i zato što su u viskozni; u obliku smole. Također se koriste kao veziva u proizvodnji bojila i lakova. Najpoznatiji duromer bi bila staklena vuna [9].

Jedno od vrlo bitnih značajki nekog materijala je da primi velika naprezanja i da se može vratiti u prvobitno stanje. Upravo tu značajku imaju elastomeri. Najviše zbog svojih dugolančanih molekula koje se mogu rotirati oko veza koje ih drže zajedno. Umrežavanjem od 5 do 100 monomernih jedinica tj. njihovih dugih lanaca mogu se dobiti vrlo elastični materijali koji podnose deformacije. Najpoznatiji i najkorišteniji elastomer bila bi guma ili poliizopren [9]. Dobiva se procesom vulkanizacije gdje se zagrijava i dodaju se posebni sumporni spojevi te različiti dodaci i punila.

Polimeri koji imaju drugačija svojstva kod drugačijih temperatura nazivaju se termoplastični elastomeri. Na sobnoj temperaturi su elastični, a pri povišenju temperature postaju plastični. Tako su našli raznovrsnu primjenu u mnogim područjima npr. kao asfaltne smjese, crijeva za kočnice itd. [9]. Dodavanjem različitih aditiva mijenjaju se svojstva polimera. Neki od korisnih aditiva su omekšivači, punila, ojačala, bojila, antistatici, dodaci za sprečavanje gorenja, pjenila itd.

Zbog raznovrsne primjene polimera; bitno je znati njihova fizička, mehanička, kemijska, električna i optička svojstva.

Točka mekšanja, viskoznost i gustoća su fizikčna svojstva polimera. Ta svojstva opisuju fizičke promjene materijala. U mehanička svojstva spadaju čvrstoća, istezanje, žilavost i modul elastičnosti. Ona opisuju ponašanje materijala pod određenim naprežanjima (statičko ili dinamičko). Fizička i mehanička svojstva često se zajedno istražuju zbog međusobnog nadopunjavanja/međusobne ovisnosti [9]. Fizikalno-mehanička svojstva polimernih materijala također mogu poslužiti u karakterizaciji istih. Ispituju se odnosi između naprežanja i deformacija, naprežanja i vremena uz konstantnu deformaciju ili konstantno naprežanje i trajna čvrstoća materijala, umornost, habanje i tvrdoća [9].

Kada se događaju neke kemijske promjene kod materijala tada se govori o kemijskim svojstvima; u koje spadaju: topljivost, postojanost na vanjske utjecaje, propusnost filmova i gorivost [9]. Polimeri se većinom koriste kao izolatori jer imaju vrlo nisku vodljivost električne struje. Neki se koriste kao i vodiči. To su samo neka od električnih svojstava. Tu spadaju još i dielektrična refleksija i električni lom [9]. Valja ne zaboraviti

na optička svojstva polimernih materijala koja su propusnost svjetla, sjaj polimera i refrakcija svjetla. Da bi odredili mješljivost polimera bitna je transparentnost [9].

2.5 Metode karakterizacija polimernih materijala

Polimerne materijale možemo opisati ili karakterizirati na mnogo načina. U suštini, opisuju se prema: kemijskom sastavu, amorfnosti, strukturnoj građi polimernih lanaca, kristaličnosti, veličini i raspodjeli molekulskih masa kao i opisivanju morfologija pojedinih faza. Svaki postupak karakterizacije zahtijeva posebnu pripremu određenog uzorka polimera ovisno o njegovoj vrsti (uzorci mogu biti praškasti, u obliku otopine ili filma itd.). Tim postupkom dobivamo uvid u molekulsku ili nadmolekulsku strukturu tog polimernog materijala [9].

Određivanje duljine polimernog lanca, molekulske mase, konformacije, konfiguracije, strukturne građe i kemijskog sastava spada u karakterizaciju polimernih materijala na molekulskoj razini. Za takvu; koriste se spektroskopske i kromatografske metode. Toplinske i mikroskopske metode služe nam kada je potrebna karakterizacija na nadmolekularnoj razini. Njome dobivamo amorfnost, fleksibilnost, kristaličnost i morfologiju višefaznih sustava. Poredak molekula u polimeru, tj. razmještaj monomera igra veliku ulogu u toj karakterizaciji te ima veliku ovisnost o kemijskom sastavu polimera; što je posljedica intermolekularnih interakcija i sekundarnih veza [9].

2.5.1 Spektroskopske metode

U skupinu spektroskopskih metoda karakterizacije polimernih materijala spadaju: infracrvena spektrofotometrija (IR), Fourier-ova spektrofotometrija (FTIR), nuklearna magnetska rezonancija (NMR) i UV spektroskopija. Pomoću njih lakoćom možemo odrediti kemijski sastav, strukturu te konformaciju molekula kao i njihovu degradaciju [9].

2.5.2 Toplinske metode

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i termogravimetrijska analiza (TGA) vrlo su korisne metode karakterizacija polimernih materijala. Najviše po tome što ukazuju na toplinsku postojanost tj. stabilnost polimernih materijala. Npr. DSC metoda također može poslužiti za određivanje mješljivosti višefaznih polimernih sustava. Što se tiče TGA metode; ona primarno služi za mjerenje brzine toplinske razgradnje polimera [9].

2.5.3 Mikroskopske metode

Kako bi se opisala morfologija višefaznih sustava i karakterizirao poredak molekula; potrebne su SEM (skenirajuća elektronska mikroskopija) i TEM (transmisivna elektronska mikroskopija). SEM metodom može se dobiti i kemijski sastav polimera te je vrlo praktična zbog jednostavne pripreme uzorka i lake interpretacije dobivenih rezultata. TEM metoda je specifična po tome što vrlo dobro služi za karakterizaciju elastomera i plastomera [9].

2.6 Moguće metode imobilizacije polimernih materijala

2.6.1 Hidrotermalna i solvotermalna metoda

Hidrotermalna metoda najčešće se koristi u laboratorijskoj proizvodnji TiO_2 nanomaterijala. Koristi se vodena otopina kao reakcijski sustav, fotokatalizatori se sintetiziraju pomoću zagrijavanja u zatvorenoj reakcijskoj posudi (autoklava) koja stvara te visoke temperature i visoki tlak tijekom hidrotermalnog procesa. U tom stanju, s povećanjem tlaka vodene pare, gustoća i površinska napetost materijala se smanjuje, a ionski produkt se povećava. To dovodi do otapanja i rekristalizacije tvari koje se mogu otopiti u vodi na sobnoj temperaturi. Hidrotermalna metoda jedna je od kemijskih sinteza u tekućoj fazi. Neki od njenih faktora koji utječu na svojstva proizvoda su: volumen posude, temperatura reakcije, brzina zagrijavanja i vrijeme reakcije [11].

Varijacija hidrotermalne metode je solvotermalna metoda, kod koje se umjesto vodene otopine koristi organsko otapalo kao što su: etanol, glikol ili toluen. Kod obje metode mogu se kontrolirati tipovi kristala i morfologija nanomaterijala TiO_2 . To se postiže reguliranjem parametara u sustavima tih metoda: temperatura i tlak unutar sustava, vrijeme reakcije i izvor titana [11].

2.6.2 Metode fizičkog i kemijskog unakrsnog povezivanja

Tretiranje toplinom i sušenje smrzavanjem neki su od fizičkih načina povezivanja materijala s fotokatalizatorom tj. načina imobilizacije.

Kod tretiranja toplinom međusobno povezivanje lakše se ostvaruje kako temperatura raste. Polimerna/ TiO_2 otopina se može staviti u pećnicu u četiri navrata na različite temperature kako bi se ostvarila imobilizacija. Optimalna temperatura je otprilike 105°C [12]. U slučaju metode imobilizacije sušenja smrzavanjem; raspršena TiO_2 polimerna otopina skladišti se u hladnjaku na temperaturama ispod 0°C i minimalno 5 sati. Primjerci koji su kraće od 5 sati u hladnjaku pokazuju jako slabe rezultate pod djelovanjem UV zračenja te su slojevi vrlo mekani i tanki, a mogu se i djelomično rastvoriti u vodi. Najoptimalnija temperatura za skladištenje je -2°C . Tada se dobivaju najbolji primjerci s dobrim i čvrstim slojevima [12].

Također, postoje i kemijski načini povezivanja tj. imobilizacije. Jedan od njih je tretiranje acetaldehidom dok je drugi tretiranje UV zračenjem.

Tretiranje acetaldehidom vrlo je efikasan i proces povezivanja polimera s fotokatalizatorom započinje instantno. Acetaldehid momentalno reagira s polimernom otopinom i formira membranu. Dovoljno je 0.5 mL 2% acetaldehida za reakciju s polimernom otopinom na sobnoj temperaturi da se imobilizira na polimeru. Membrane, tj. uzorci se tada ispiru u destiliranoj vodi da se isperu otaci neizreagiranog acetaldehida [12]. Drugi spomenuti kemijski način povezivanja je tretiranje UV zračenjem. Raspršene TiO_2 polimerne otopine izlažu se UV zračenju od 275 nm na vremenske periode od minimalno 10 minuta pa do maksimalno 20 minuta. Ako se otopina prekratko ozračuje tada se ne formiraju čvrsti slojevi, već slojevi koji se raspadnu u vodenim otopinama kod

procesa fotodegradacije. Ako je otopina izložena 20 ili više minuta, tada su slojevi mehanički čvrsti, no zbog jakog efekta povezivanja su se čestice TiO_2 i matriksa polimera međusobno totalno povezale te je došlo do smanjenja efikasnosti [12].

2.6.3 Odabrana metoda imobilizacije (sol-gel metoda)

Sol-gel metoda koristi se za nanošenje titanijevog dioksida na razne površine ili substrate. Postaje sve poznatija zbog svoje vrlo lake i nekomplikirane primjene te zbog vrlo niske cijene za sveukupni proces. Metoda uključuje koloidnu suspenziju titanijevog dioksida. U procesu se suspenzija pretvara u viskozni gel te na kraju u čvrsti materijal. Sol-gel metoda pokazuje dobro prijanjanje na podloge zbog kisikovih mostova koji nastaju tijekom zagrijavanja prekursora (npr. titan tetraklorid). Za premazivanje podloge može se koristiti metoda umakanjem ili premazivanjem. Umakanjem se dobije tanki sloj čiju debljinu možemo kontrolirati tijekom nanošenja sloja. Premazivanjem se dobiva deblji sloj. U sol-gel metodi najčešće se koristi prekursor koji je komercijalno dostupan, kao što je Aeroxide P25 koji se miješa s otapalom [13].

Zbog praktičnosti, efikasnosti i nekomplikirane primjene ova se metoda doimala vrlo prikladnom za primjenu u eksperimentalnom dijelu ovog rada koji je uključivao imobilizaciju fotokatalizatora titanijevog dioksida na podloge od reciklirane gume. Također, korištenjem metode umakanja podloga u sol-gel otopinu.

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Dan 1. – Priprema gumenih podloga za sol-gel metodu imobilizacije titan dioksida

Ekperimentalni dio započeli smo rezanjem gumenih podloga (Slika 3.). Nakon rezanja, gume smo izvagali da bi mogli pratiti razliku u masi nakon daljnjih obrada. Mase vaganih gumenih podloga iznose:

$$m_1 = 6,9170\text{g}$$

$$m_2 = 7,0320\text{g}$$

$$m_3 = 7,2230\text{g}$$



Slika 3. Prikaz gumenih podloga

Nakon što su gume pripremljene i izvagane slijedi priprema NaOH otopine.

Za pripremu NaOH otopine prvo smo izvagali 10g NaOH granula (NaOH, Lach-Ner) koje smo postepeno dodavali u tikvicu s deioniziranom vodom te miješali dok se nije u potpunosti otopilo. Otopina je na početku bila mutna i bijela, a nakon cca. 10 minuta postala je bezbojna. Zaključujemo da su se sve granule NaOH otopile. Pošto je proces egzoterman, došlo je do zagrijavanja u tikvici, pa smo tokom miješanja tikvicu držali pod mlazom hladne vode kako bi sve postepeno hladili.

Imamo otopinu NaOH (NaOH/100mL H₂O/10g NaOH(s)).

Nakon pripreme otopine NaOH; uzorke recikliranih gumenih podloga (m1, m2 i m3) stavljamo u pripremljeu otopinu. Gumene podloge se namakaju 40 minuta.



Slika 4. Prikaz umakanja gumenih podloga u otopinu NaOH

Nakon 40 minuta smo ih izvadili i isprali deioniziranom vodom te ih stavili na staklenu lađicu i nju stavili u sušionik na 60°C na 24 sata.



Slika 5. Gumene podloge u staklenoj lađici (lijevo) i gumene podloge u sušioniku (desno)

3.2 Dan 2. – Priprema i nanos sol-gel otopine na gumene podloge

3.2.1 Vaganje gumenih podloga tretiranih NaOH otopinom

Prije nego što smo počeli s nanosom sol-gel otopine tj. prije samog postupka umakanja gumenih podloga u otopinu; izvagali smo gumene podloge koje su se prethodno sušile 24 sata u sušioniku.

Mase gumenih podloga nakon 24 sata:

$$m_{1(\text{NaOH})} = 7,0125 \text{ g}$$

$$m_{2(\text{NaOH})} = 7,1824 \text{ g}$$

$$m_{3(\text{NaOH})} = 7,2999 \text{ g}$$

Masa se povećala zbog stvaranja OH skupina na površini gume. To smo postigli nagrizanjem gume u otopini natrijevog hidroksida.

3.2.2 Postupak izrade otopine sol-gel-a

1.korak

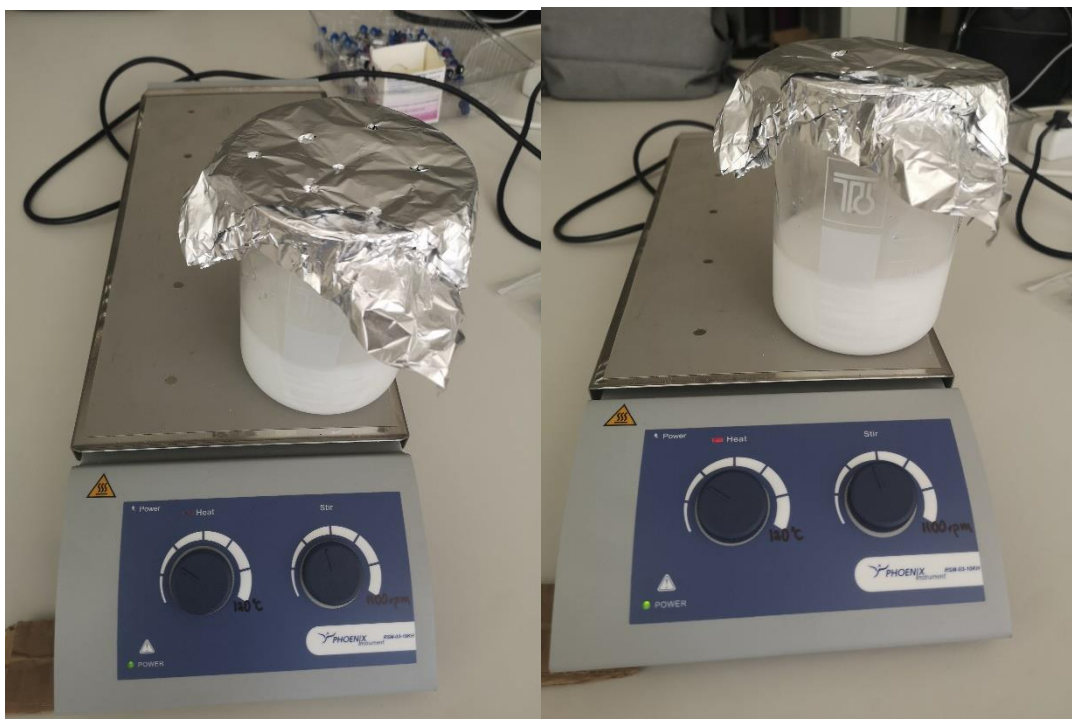
Izvagali smo 2 g TiO_2 (Evonik, Aeroxid®, TiO_2 P25, 30 nm, 56 m^2/g , 75:25 anatase to rutile mas' ratio).

2.korak

U čašu smo dodali 200 mL deionizirane vode i 200 mL etanola (96%, Gram-mol) te promiješali sa staklenim štapićem.

3.korak

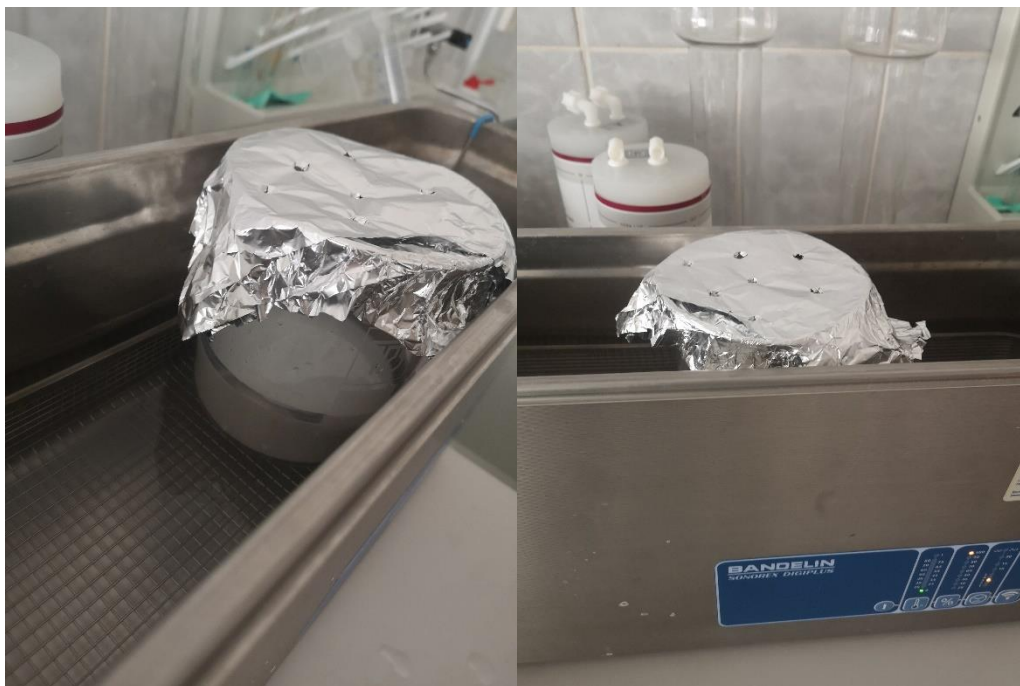
Prethodno izvagan TiO_2 smo dodali u čašu te promiješali sa štapićem i prekrili alu folijom na kojoj smo izbušili rupice te stavili na miješalicu sa zagrijavanjem na temperaturu od cca. 30°C i okretajima od 650 okretaja po minuti na 10 minuta.



Slika 6. Prikaz miješanja TiO_2 s etanolom i destiliranom vodom na miješalici

4.korak

Nakon 10 minuta miješanja na magnetnoj mješalici; čašu stavljamo u ultrazvučnu kupelj na 3 minute, temperaturu od $25^{\circ}C$ i %=100.



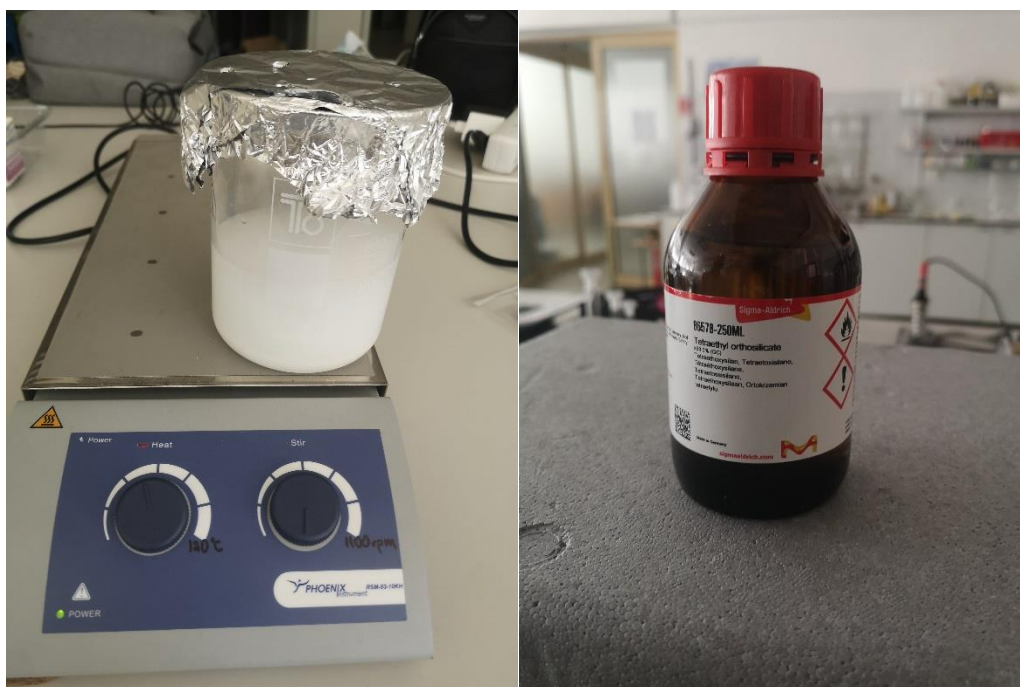
Slika 7. Prikaz promiješane otopine TiO_2 , etanola i destilirane vode u ultrazvučnoj kupelji

5. korak

Nakon ultrazvučne kupelje dodajemo 70 mL octene kiseline (CH_3COOH) (99-100% p.a., LabExpert) (koju smo prije odmjerili u menzuri) u čašu te smo promiješali štapićem.

6.korak

Pipetiramo 5 mL TEOS-a (TEOS, $\geq 99.9\%$ Sigma-Aldrich) kako bi ga dodali u pripremljenu otopinu te smo ju stavili kuhati na cca. $50^\circ C$ na 60 minuta.



Slika 8. Prikaz kuhanja otopine TiO_2 , etanola, destilirane vode, octene kiseline i TEOS-

a

3.2.3 Sol-gel nanos na pripremljene gumene podloge

Napravili smo sol-gel otopinu u koju smo tada pincetom pažljivo dodali gumene podloge koje su prethodno bile namakane u otopini NaOH i sušene 24 sata na temperaturi od 60°C.

Gumene podloge smo ostavili da se namakaju u otopini 10 minuta te ih izvadili na staklenu ladicu i stavili ih u sušionik na 20 minuta na 80°C. Taj postupak smo ponovili četiri puta.



Slika 9. Umakanje gumenih podloga u pripremljenoj sol-gel otopini (lijevo) i prikaz sušionika zagrijanog na potrebnu temperaturu za sušenje gumenih podloga (desno)

Nakon što smo postupak namakanja i sušenja ponovili četiri puta, podloge stavljamo sušiti na sobnu temperaturu na tjedan dana.

3.2.4 Vaganje gumenih podloga nakon sol-gel metode

Izvagali smo gumene podloge nakon tjedan dana sušenja na sobnoj temperaturi te dobili rezultate:

$$m_1 = 7,1894 \text{ g}$$

$$m_2 = 7,3031 \text{ g}$$

$$m_3 = 7,4162 \text{ g}$$

4 REZULTATI I RASPRAVA

Umakanjem gumenih podloga u otopini natrijevog hidroksida postigli smo povećanje mase gumenih podloga zbog stvaranja hidroksilnih skupina na površini podloga. Morali smo isprati podloge u destiliranoj vodi i staviti ih u sušionik kako bi se riješili mogućih zaostalih tragova otopine natrijevog hidroksida.

Kako bi otopili titanijev dioksid morali smo ga pomiješati s 96%-tnim etanolom i destiliranom vodom te staviti na kuhanje i miješanje na miješalicu. Tada se mora dodatno tretirati u ultrazvučnoj kupelji kako bi se pravilno otopio. Da bi završili s pripremom sol-gel otopine koju možemo primijeniti na materijalu reciklirane gume, potrebno je u prethodno navedenu prokuhanu otopinu dodati tetraetil ortosilikat. Kada dodamo TEOS; otopinu možemo vratiti na kuhanje na miješalicu.

Nakon pripreme sol-gel otopine spremni smo umočiti gumene podloge u istu te ih staviti na sušenje u sušionik, ponavljajući taj proces četiri puta kako bi dobili dobar tj. dovoljan sloj imobiliziranog fotokatalizatora na recikliranoj gumenoj podlozi.

Da bi dobili neki zaključak, moramo izvagati dobivene tretirane gumene podloge. Nakon tjedan dana dodatnog sušenja gumenih podloga na sobnoj temperaturi provedemo vaganje i dobimo rezultate s kojima smo sigurni da se imobilizacija uspješno izvršila.

Ovako pripremljene gumene podloge trebalo bi karakterizirati nekom od metoda karakterizacije zbog boljeg uvida u strukturu novonastalih imobiliziranih TiO_2 struktura u kombinaciji s polimerom.

5 ZAKLJUČAK

Proces fotokatalize vrlo je učinkovit u uklanjanju raznih onečišćivala jednostavnom interakcijom imobiliziranog fotokatalizatora s nekim izvorom zračenja UV/solarnog spektra. Kao najefikasniji i najbolji fotokatalizator za primjenu pokazao se titanijev dioksid. Svojstva mu nadmašuju ostale fotokatalizatore dok je cijena vrlo niska; što ga čini lakim i dostupnim za dodatna istraživanja. Svi nedostaci kod istoga mogu se popraviti procesima modificiranja koji uključuju doping, co-doping i kompozite tj. spojeve fotokatalizatora. Navedeni procesi uključuju dodavanje određenih elemenata, spojeva ili drugih fotokatalizatora fotokatalizatorima radi dobivanja drugačijih benefita, ovisno o potrebi. Kako je primjena uspješno imobiliziranih i učinkovitih fotokatalizatora opsežna; potrebno je poznavati efikasnu, jeftinu i lako primjenjivu metodu imobilizacije koja vrijedi za mnoge materijale. Postoje mnoge metode imobilizacije koje se koriste samo za neke materijale te imaju određena ograničenja. Sol-gel metoda zadovoljava sve te uvjete i primjenjiva je gotovo na svim materijalima. Lako se izvodi, nije komplicirana i nije potrebno puno sastojaka kako bi se pripremila i primjenila tj. nanijela na površinu željenog materijala (u ovom slučaju podloge od reciklirane gume) kao što je i dokazano u eksperimentalnom dijelu ovog rada.

6 LITERATURA

- [1] J. Trawiński and R. Skibiński, “Studies on photodegradation process of psychotropic drugs: a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 2, pp. 1152–1199, Jan. 2017, doi: 10.1007/s11356-016-7727-5.
- [2] A. O. Ibhadon and P. Fitzpatrick, “Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications,” *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 189–218, 2013, doi: 10.3390/catal3010189.
- [3] M. Leskovar, N. Martinez, and F. Kramar, “SVEUČILIŠTE U ZAGREBU GEOTEHNIČKI FAKULTET Model razgradnje amonijaka solarnom fotokatalizom uz TiO₂ i TiO₂ / CNT katalizatore u fotokatalitičkom zračnom tunelu,” 2020.
- [4] “Sci-Hub | Photocatalysis. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, 135–175 | 10.1016/b978-0-12-810499-6.00006-1.” <https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1> (accessed Aug. 08, 2022).
- [5] H. Nasrallah, F. Douma, H. I. Hamoud, and M. El-Roz, “Metal nanoparticles in photocatalysis: Advances and challenges,” in *Nanostructured Photocatalysts: From Fundamental to Practical Applications*, Elsevier, 2021. doi: 10.1016/B978-0-12-823007-7.00019-5.
- [6] T. Brinkmann, G. Giner Santonja, H. Yükseler, S. Roudier, and L. Delgado Sancho, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*. 2016.
- [7] L. Brand, C.-S. Ciesla, and M. Werner, “Chemistry & Materials: Applications of

- photocatalysis,” *Obs. Brief. No. 10*, vol. February, no. 10, pp. 1–4, 2011.
- [8] S. E. Gad, “Polymers,” in *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, Elsevier, 2014, pp. 1045–1050. doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00912-X.
- [9] M. Turčin, “Metode karakterizacije polimernih materijala,” 2015. [Online]. Available: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:263474>
- [10] “Basic Polymer Structure | MATSE 81: Materials In Today’s World.” <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2210> (accessed Jul. 26, 2022).
- [11] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, and J. Lei, *Photocatalysis (Vol. 100)*. 2018. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/632>
- [12] D. Mukherjee, S. Barghi, and A. K. Ray, “Preparation and characterization of the TiO₂ immobilized polymeric photocatalyst for degradation of aspirin under UV and solar light,” *Processes*, vol. 2, no. 1, pp. 12–23, 2014, doi: 10.3390/pr2010012.
- [13] S. MATSUZAWA, C. MANEERAT, Y. HAYATA, T. HIRAKAWA, N. NEGISHI, and T. SANO, “Immobilization of TiO₂,” *Appl. Catal. B.*, vol. 83, pp. 39–45, 2008.

7 POPIS SLIKA

SLIKA 1. PRIKAZ MEHANIZMA FOTOKATALIZE [1]	2
SLIKA 2. PRIKAZ STRUKTURA POLIMERA (LINEARNA, RAZGRANATA, POPREČNO POVEZANA I UMREŽENA) [10]	8
SLIKA 3. PRIKAZ GUMENIH PODLOGA	14
SLIKA 4. PRIKAZ UMAKANJA GUMENIH PODLOGA U OTOPINU NAOH	15
SLIKA 5. GUMENE PODLOGE U STAKLENOJ LAĐICI (LIJEVO) I GUMENE PODLOGE U SUŠIONIKU (DESNO)	16
SLIKA 6. PRIKAZ MIJEŠANJA TiO_2 S ETANOLOM I DESTILIRANOM VODOM NA MIJEŠALICI.....	18
SLIKA 7. PRIKAZ PROMIJEŠANE OTOPINE TiO_2, ETANOLA I DESTILIRANE VODE U ULTRAZVUČNOJ KUPELJI.....	19
SLIKA 8. PRIKAZ KUHANJA OTOPINE TiO_2, ETANOLA, DESTILIRANE VODE, OCTENE KISELINE I TEOS-A	20
SLIKA 9. UMAKANJE GUMENIH PODLOGA U PRIPREMLJENOJ SOL-GEL OTOPINI (LIJEVO) I PRIKAZ SUŠIONIKA ZAGRIJANOG NA POTREBNU TEMPERATURU ZA SUŠENJE GUMENIH PODLOGA (DESNO).....	21

8 POPIS I OBJAŠNENJE KRATICA KORIŠTENIH U RADU

TEOS – tetraetil ortosilikat

TiO₂ – titanijev dioksid

NaOH – natrijev hidroksid

eV – elektronvolt

nm – nanometar

UV – ultra violet, ultra ljubičasti spektar zračenja

VOC – volatile organic compounds, hlapljivi organski spojevi

PVC – poli (vinil-klorid)

mL – mililitar

g – gram

°C – stupanj celzijev