

# Priprema i primjena fotokatalizatora na gumenim podlogama

---

**Benjak, Paula**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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:130:325725>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-01**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

**PAULA BENJAK**

**PRIPREMA I PRIMJENA FOTOKATALIZATORA NA GUMENIM  
PODLOGAMA**

**DIPLOMSKI RAD**

**VARAŽDIN, 2020.**

Sazivam članove ispitnog povjerenstva  
za \_\_\_\_\_ u \_\_\_\_\_ sa  
Obranu ovog rada kandidat će vršiti i pred  
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu  
Varaždin, \_\_\_\_\_

Predsjednik  
ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Igor Petronić

### Članovi povjerenstva

- 1) Doc. dr. sc. Ivana Grčić
- 2) Prof. dr. sc. Sanja Kapelj
- 3) Izv. prof. dr. sc. Aleksandra Anušić Vuković

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

**DIPLOMSKI RAD**

**PRIPREMA I PRIMJENA FOTOKATALIZATORA NA GUMENIM  
PODLOGAMA**

**KANDIDAT:  
PAULA BENJAK**



**MENTOR:  
DOC.DR.SC. IVANA  
GRČIĆ**

**VARAŽDIN, 2020.**



Sveučilište u Zagrebu  
Geotehnički fakultet



## ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnica: PAULA BENJAK  
Matični broj: 230 - 2018./2019.  
Smjer: UPRAVLJANJE OKOLIŠEM

### NASLOV DIPLOMSKOG RADA:

PRIPREMA I PRIMJENA FOTOKATALIZATORA NA GUMENIM PODLOGAMA

Rad treba sadržati: 1. Uvod  
2. Fotokataliza  
3. Fotokatalizatori  
4. Gumene podloge  
5. Tehnike sinteze  
6. Modifikacije površine gume TiO<sub>2</sub> filmom - primjer iz studije  
7. Zaključak  
8. Literatura  
9. Popis slika  
10. Popis tablica

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak diplomskog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade diplomskog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 18.03.2020.

Rok predaje: 07.09.2020.

Mentor:

  
Doc.dr.sc. Ivana Grčić



Predsjednik Odbora za nastavu:

  
Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović

## IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

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

PRIPREMA I PRIMJENA FOTOKATALIZATORA NA GUMENIM PODLOGAMA

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izraden pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivana 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, 2.9.2020.

PAULA BENJAK

(Ime i prezime)



(Vlastoručni potpis)

## IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ OBJAVLJENIM RADOVIMA

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

PRIPREMA I PRIMJENA FOTOKATALIZATORA NA GUMENIM PODLOGAMA

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, 2.9.2020.

Doc. dr. sc. Ivana Grčić  
(Mentor)  
Grčić  
(Vlastoručni potpis)

IME I PREZIME AUTORA: Paula Benjak

NASLOV RADA: Priprema i primjena fotokatalizatora na gumenim podlogama

SAŽETAK:

Cilj izrade ovog diplomskog rada je detaljnije objasniti pojmove i procese fotokatalitičke reakcije kao jednog od alternativnih načina pročišćavanja zraka, dati uvid u prednosti i nedostatke ovog načina pročišćavanja i predočiti nove mogućnosti poboljšanja iskoristivosti koje nam se svakodnevno nameću. Ovaj rad usmjeren je na korištenje  $\text{TiO}_2$  kao fotokatalizatora u procesu, a podloga na kojoj se odvija sami proces je reciklirana guma. Objasnjeno je kako pripremiti fotokatalizator za nanošenje na podlogu ikako se primjenjuje.. U radu je također objašnjen način dobivanja reciklirane gume o kojoj govorimo i objašnjene su mogućnosti njezinog korištenja.

KLJUČNE RIJEČI: fotokataliza, titanijev (IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ), guma



## **SUMMARY**

The aim of this paper to explain in more detail the concepts and processes of photocatalytic reaction, which are one of the alternative ways of air purification, to give an insight into the advantages and disadvantages of the method and to present new possibilities for improving its everyday usage. This paper focuses on the use of TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst in the process and a substrate on which the process itself takes place is recycled rubber. It is explained how to prepare a photocatalyst for the application to a substrate and how the process works. The paper also explains the method of obtaining recycled rubber and explains possible usages.

**KEY WORDS:** photocatalysis, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), rubber

## SADRŽAJ RADA:

1. UVOD.....	1
2. FOTOKATALIZA .....	2
2.1. Općenito o katalizi.....	2
2.2. Općenito o fotokatalizi .....	3
2.3. Osnove procesa poluvodičke fotokatalize .....	4
2.4. Ovisnost fotokatalize o procesnim varijablama .....	8
2.4.1. Karakteristike reaktanata i početna koncentracija .....	8
2.4.2. Relativna vlažnost .....	9
2.4.3. Koncentracija kisika.....	10
2.4.4. Katalizator i način njegove izvedbe.....	10
2.4.5. Temperatura .....	11
2.4.6. Intenzitet i vrsta zračenja .....	11
2.5. Prijemljena fotokatalize .....	14
3. FOTOKATALIZATORI .....	16
3.1. Općenito o fotokatalizatorima .....	16
3.2. Vrste fotokatalizatora .....	16
3.3. Titan(IV)-oksid .....	16
4. GUMENE PODLOGE.....	18
4.1. Namjena .....	18
4.2. Proces izrade .....	21
5. TEHNIKE SINTEZE.....	27
5.1. OD TiO <sub>2</sub> nanostrukture.....	27
5.1.1. Solvotermalna metoda.....	27
5.1.2. Metoda elektro – taloženja.....	28
5.2. 1D TiO <sub>2</sub> nanostrukture.....	28
5.2.1. Elektrospinning.....	29
5.2.2. Hidrotermalna metoda .....	30
5.2.3. Metoda elektrokemijske anodizacije .....	32
5.2.4. Metoda potpomognuta predloškom .....	32
5.2.5. Sol-gel metoda .....	32
5.3. 2D TiO <sub>2</sub> nanostrukture.....	33

5.3.1.	Spin premaz.....	33
5.3.2.	Dip premaz .....	34
5.3.3.	Kemijsko taloženje pare (CVD) .....	35
5.3.4.	Taloženje atomskog sloja (ALD) .....	36
6.	MODIFIKACIJE POVRŠINE GUME TiO <sub>2</sub> FILMOM – PRIMJER IZ STUDIJE.....	38
6.1.	Uvod .....	38
6.2.	Ekperimentalan dio .....	38
6.2.1.	Kemikalije .....	38
6.2.2.	Priprema SiO <sub>2</sub> sloja .....	39
6.2.3.	Priprema TiO <sub>2</sub> sloja.....	40
6.3.	Rezultati i diskusija.....	40
7.	ZAKLJUČAK .....	47
8.	LITERATURA.....	48
9.	POPIS SLIKA .....	50
10.	POPIS TABLICA.....	52

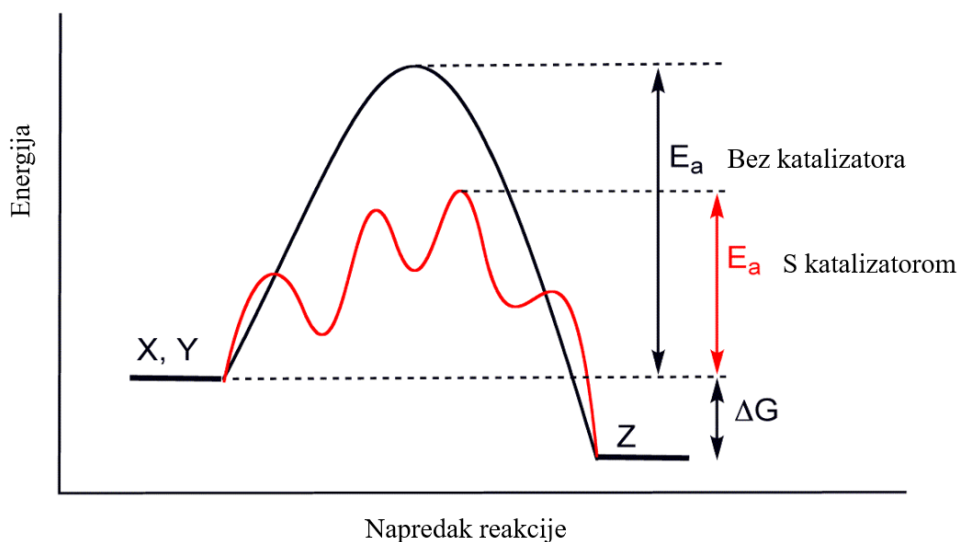
## 1. UVOD

Proteklih nekoliko godina svijest ljudi o onečišćenju okoliša i o negativnim posljedicama koje uzrokuje se sve više budi. Ubrzan tehnološki razvoj i porast ljudske populacije nimalo ne pogoduje poboljšanju trenutnog stanja okoliša, ali razvojem novih tehnologija koje su usmjerene na rješavanje ove problematike mogli bi doći do novih spoznaja kako smanjiti onečišćenja i spriječiti nastanak novih. Zrak, kao jedna od glavnih sastavnica okoliša, neophodna za život svih bića na zemlji, svakim je danom sve lošiji. Razvoj novih tehnologija i interes znanstvenika usmjeren na poluvodičku fotokatalizu doveo je do značajnih uspjeha posljednjih godina. Prednosti ove metode pročišćavanja zraka su jeftina, održiva i pogodna za okoliš tehnologija kojom se može postići potpuna ili djelomična razgradnja štetnih plinova. Predmet ovog diplomskog rada je dati uvid u pripremu i primjenu poluvodiča titanij dioksida, kao jednog od najboljih fotokatalizatora, na gumenim podlogama u obliku premaza ili kao sastavni dio gumene podloge, u svrhu pročišćavanja zraka iznad samih podloga. Gumene podloge i gumeni elementi danas se sve više upotrebljavaju; u sportu, gospodarstvu, kućanstvima, na dječjim igralištima i dr. Osim što služe svrsi, produkt su recikliranja starih i otpadnih guma koje su neke bile otpad. Nanošenjem fotokatalizatora na njih i postavljanjem fotokataliziranih podloga i elemenata u sredinu u kojoj živimo dolazimo do mogućnosti da zrak koji svakodnevno udišemo bude pročišćen i manje štetan, zahvaljujući procesu solarne fotokatalize.

## 2. FOTOKATALIZA

### 2.1. Općenito o katalizi

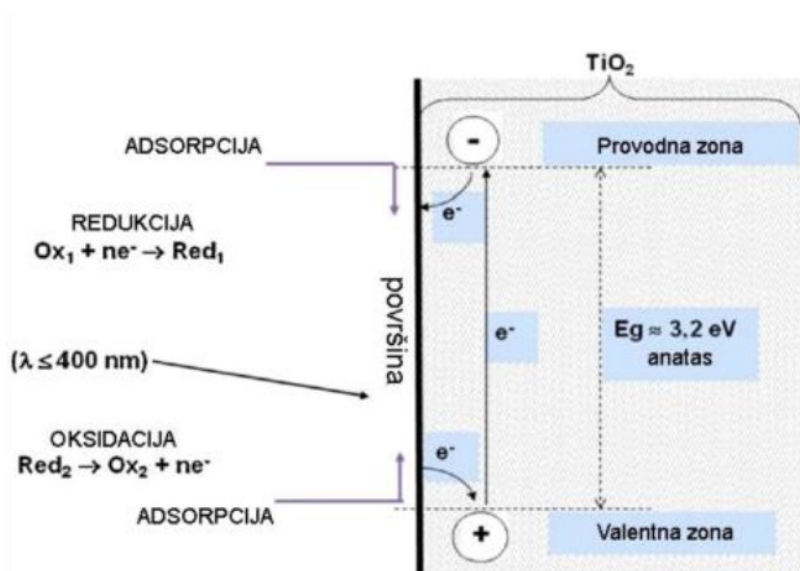
Kataliza u kemijskoj reakciji predstavlja promjenu brzine odvijanja reakcije, gdje su konačni produkti jednaki onima koje bi dobili bez promjene brzine [1]. Tvari koje imaju svojstva za odvijanja katalize dolaze u dodir sa reaktantima i na taj način ubrzavaju kemijsku reakciju, ali ne utječu na ravnotežu same reakcije. Kada govorimo o katalizi važno je znati da postoji homogena i heterogena kataliza. Homogena kataliza je proces kod kojega su sve komponente koje sudjeluju u reakciji u istom agregatnom stanju, dok kod heterogene većinom imamo slučaj da je katalizator u krutoj fazi, a reaktanti su u plinovitom ili tekućem agregatnom stanju. Što se tiče primjene ovih dviju kataliza, češće se koristi heterogena iz razloga što je jeftinija, manje toksična, jednostavnija je za pripremu i katalizator je moguće koristiti više puta za različite reakcije [2]. Na slici 1. možemo vidjeti kako se odvija tijekom kemijske reakcije uz prisustvo i bez prisustva katalizatora.



Slika 1. Ovisnost kemijske reakcije uz prisustvo katalizatora [3]

## 2.2. Općenito o fotokatalizi

Fotokataliza predstavlja jedan od načina na koji se kataliza može odvijati, a to je u ovom slučaju uz pomoć fotona. Kada aktivne tvari (fotokatalizatori) dođu u kontakt sa svjetlom stvaraju promjenu u kinetici kemijskih reakcija među tvarima. U početku je fotokataliza bila usmjerena na primjenu u vodenim medijima, ali istraživanje i proučavanje znanstvenika dovelo je i do primjene u plinovitoj fazi zbog zaštite zraka [4]. Proces fotokatalize se odvija u nekoliko koraka, kao što možemo vidjeti na slici 2. Sve započinje međufaznom difuzijom na način da reaktanti iz mase fluida prelaze na površinu katalizatora. Ovdje se javlja gradijent koncentracije između mase fluida i međufazne površine zbog potrošnje reaktanata i nastajanja proizvoda na površini katalizatora. Tada slijedi adsorpcija reaktanata na površini katalizatora, a mjesta na kojima se odvija adsorpcija nazivaju se aktivnim centrima. Aktivni centri su važni jer nakon adsorpcije na njima dolazi do transformacije reaktanata u intermedijere i konačne proizvode. Na kraju procesa potrebna je desorpcija dobivenog sa površine fotokatalizatora da bi se ciklus mogao obnoviti i difuzija proizvoda sa površine katalizatora natrag u masu fluida. Važno je osloboditi aktivne centre i omogućiti adsorpciju novih molekula reaktanata. Katalizator iz reakcije izlazi kemijski nepromijenjen, što nam omogućuje odvijanje većeg broja procesa ili reakcija sa malim količinama katalizatora ovisno o njegovoj aktivnosti [7].



Slika 2. Proces fotokatalitičke reakcije [7]

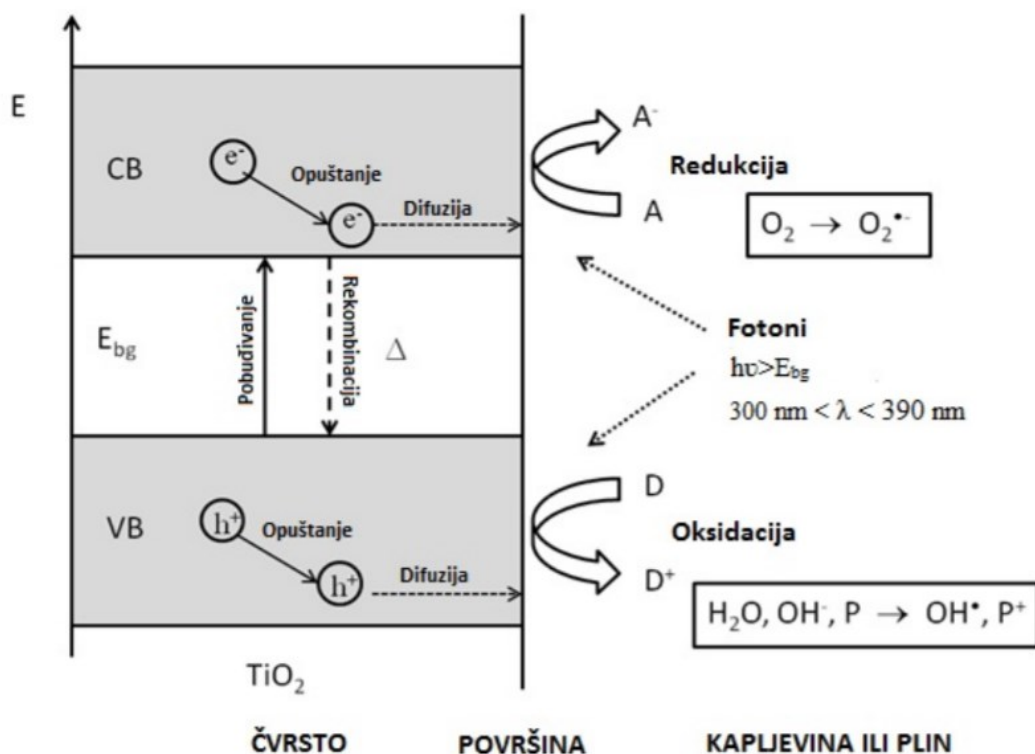
### 2.3. Osnove procesa poluvodičke fotokatalize

Kada bi uzeli u obzir sve poluvodičke materijale, vidimo da većina njih ima elektronsku strukturu koja se sastoji od popunjene valentne vrpce ( $VB$ ) i prazne vodljive vrpce ( $CB$ ) koje su odvojene područjem koje se naziva zabranjena zona ( $E_{bg}$ ). Zabranjena zona je energijsko područje koje nema dopuštene energetske nivoe za elektrone i njezina širina ovisi o tome kolika nam je energija potrebna da bi se pobudili elektroni koji se nalaze u valentnoj vrpci u vodljivu vrpcu. Pri sobnoj temperaturi je vrlo malo elektrona termički pobuđeno iz valentne vrpce u vodljivu.

Kod procesa poluvodičke fotokatalize važno nam je formiranje parova elektron – šupljina, koje se odvija kada energija zračenja na neku površinu koja je pokrivena fotokatalizatorom bude veća ili jednaka od energije zabranjene zone. U tom slučaju se pobuđuje elektroni iz valentne vrpce i prelaze u vodljivu i dobivamo parove elektron – šupljina (pozitivnih šupljina  $h^+$  u valentnoj vrpci i elektron  $e^-$  u praznoj vodljivoj vrpci) [8].

Ako dođe do formiranja parova elektron – šupljina slijede dva moguća scenarija:

- 1) Rekombinacija novo nastalih parova elektron – šupljina uz oslobađanje topline ( $\Delta$ )
- 2) Novonastali parovi elektrona i šupljina mogu stvoriti puteve do površine poluvodičkog materijala, gdje mogu reagirati s adsorbiranim vrstama: elektroni s elektron akceptorima ( $A$ ) i šupljine s elektron donorima ( $D$ ) [9].



Slika 3. Osnovna shema poluvodičke fotokatalize [9]

Tablica 1. Značenje simbola u poluvodičkoj fotokatalizi [9]

E =	$\Delta$ =	E <sub>bg</sub> =	D =	CB =	A =	VB =
energija elektrona	toplina	energija zabranjene zone	elektron donori	vodljiva vrpca	elektron akceptori	valentna vrpca

Rekombinacija novonastalih parova elektron – šupljina na površini ili unutar poluvodičkog materijala ima vrlo nisku učinkovitost (manju od 1 %). U fotokatalitičkoj reakciji rekombinacija novonastalih parova je kontraproduktivna, te ju je po mogućnosti poželjno spriječiti. Zbog toga se primjenjuju poluvodiči koji se sastoje od mikrokristaliničnih ili nanokristaliničnih čestica u obliku tankog filma ili disperzije praha. Da bi proces fotokatalize bio produktivan treba nam drugi scenarij: reakcija novonastalih parova elektrona i šupljina s adsorbiranim vrstama. Na površini poluvodičkih čestica potreban je adsorbiran elektron donor da fotogenerirane šupljine mogu direktno ili indirektno reagirati s njim da stvore oksidirani produkt  $D^+$ . Isto tako je potreban elektron

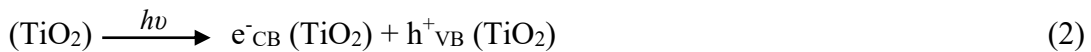


akceptor na površini poluvodičkih čestica da bi fotogenerirani CB elektroni mogli direktno ili indirektno reagirati s njim tvoreći reducirani produkt A<sup>-</sup> [9].

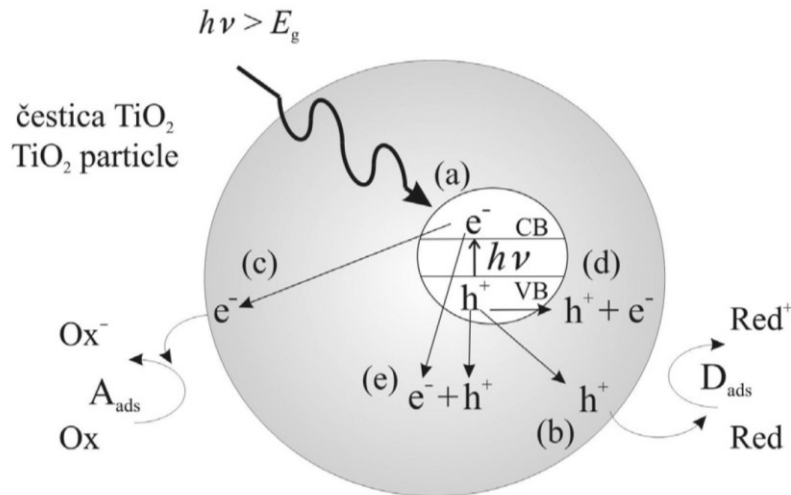
U trenutku kada fotogenerirani elektroni uđu u odgovarajuću reakciju, željena redoks-reakcija odvija se na površini poluvodiča, a alternativna rekombinacija elektrona i šupljina je potisnuta i izbjegnuta. Kod ovakvog slijeda cjelokupnu reakciju možemo sumirati na ovaj način (1) [9]:



Određeni poluvodički materijali mogu apsorbirati svjetlost niže energije, a pripadna energija zabranjene zone pri sobnoj temperaturi je manja od 4 eV. Kada poluvodički materijal, naprimjer titanij dioksid izložimo djelovanju fotona energije  $h\nu$ , koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča (npr. cca 3,2 eV za anatazni oblik TiO<sub>2</sub>), elektron (e<sup>-</sup>) se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, (h<sup>+</sup>), (2) :



„Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpici (e<sup>-</sup><sub>CB</sub>) i zaostale šupljine u valentnoj vrpici (h<sup>+</sup><sub>VB</sub>) mogu reagirati s elektron – donorima i elektron – akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija uz oslobađanje energije.“ Na slici 4 dan je shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na TiO<sub>2</sub> katalizatoru [6].



Slika 4. Glavni procesi u čestici poluvodiča  $\text{TiO}_2$ : (a) nastajanje para elektron-šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice, (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice [6]

Kada dođe do fotoekscitacije elektrona (slika 4a), nastali par  $e^-_{\text{CB}} - h^+_{\text{VB}}$  može sudjelovati u prijenosu naboja na specije adsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič kemijski neaktivan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa koji nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom.

„Prvi korak u heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima je nastajanje parova elektron – šupljina unutar poluvodiča.“ Elektron i šupljina mogu nakon ekscitacije reagirati na nekoliko načina:

- (1) rekombinacija uz oslobađanje topline,
- (2) nakon difuzije do površine poluvodiča fotogenerirani elektroni reagiraju s elektron-akceptorima i
- (3) fotogenerirane šupljine reagiraju s elektron-donorima adsorbiranim na površini poluvodiča.

Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča gdje elektron može reducirati elektron – akceptore (kisik ili voda), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda). „Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča.“ Prijenos naboja i brzina kojom će se

prijenos odvijati ovise o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce, kao i o redoks - potencijalu adsorbirane molekule [6].

Dva su osnovna načina na koja mogu nastati hidroksilni radikali:

(1) reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode (3)



(2) reakcijom šupljine s hidroksilnim ionom na površini  $\text{TiO}_2$  (4) [6]



## 2.4. Ovisnost fotokatalize o procesnim varijablama

Brzina fotokatalize nije uvijek ista, već ovisi o brojnim čimbenicima, a neki od njih su: karakteristike reaktanata, početna koncentracija reaktanata, relativna vlažnost, koncentracija kisika, način izvedbe katalizatora, temperatura, intenzitet i vrsta zračenja. Presudan značaj na brzinu i ukupnu učinkovitost fotokatalize ima vrsta poluvodičkog fotokatalizatora.

### 2.4.1. Karakteristike reaktanata i početna koncentracija

Plinovi oko nas sadržavaju smjesu različitih spojeva, što je važno uzeti u obzir pri odabiru odgovarajućeg fotokatalitičkog procesa za pročišćavanje otpadnih plinova. Zbog povećanog prometa, rada raznih industrija i tvornica, korištenja pesticida i dr. sastav zraka se razlikuje od mjesta do mjesta. Mnogi spojevi sadržani u zraku koji udišemo mogu se razgraditi uz pomoć fotokatalitičkih procesa na  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatoru uz prisustvo molekularnog kisika ili vode. Stručnjaci koji se bave istraživanjem fotokatalize i njezinih prednosti ka unapređenju okoliša najviše pažnje daju spojevima kao što su: etilen, izopropanol, butan, heptan, heksan, aceton, metanol, etanol, benzen, toluen, butil-acetat, dimetilformamidu (DMF) i dr. Neka od istraživanja pokazuju da kod fotokatalize mogu nastati i razni međuprodukti među kojima možemo pronaći neke koji su opasniji i štetniji od početnih. Toluen koji je jedan od češćih spojeva sadržan u zraku, zbog velike primjene u kemijskoj i petrokemijskoj industriji, a ujedno je jedna od komponenta benzina, može fotokatalizom dati novih 74 različita spoja. Postoji pravilo da se organski spojevi

fotokatalizom mogu razgraditi samo ako su u mogućnosti na odgovarajući način adsorbirati na površini fotokatalizatora. Općenito vrijedi pravilo da se fotokatalitički mogu razgraditi oni organski spojevi koji se mogu odgovarajuće adsorbirati na površinu fotokatalizatora. Skoro svi organski spojevi su u mogućnosti odgovarajuće adsorbirati, što je razlog zbog kojeg se fotokatalitička razgradnja sve više i više istražuje i razvija. „Brzina razgradnje odgovarajućeg onečišćivala obično se smanjuje povećanjem njegove ulazne koncentracije.“

Za to postoji više objašnjenja:

- a. Na površini fotokatalizatora se nalazi ograničen broj slobodnih mjesta koje polazni reaktanti popunjuju. Kada se popune sva katalitički aktivna mjesta, reaktanti koji nisu zauzeli mjesto neće utjecati na daljnje povećanje razgradnje.
- b. Pošto dva suprotna procesa, nastajanje parova elektron – šupljina i njihove reakcije, napreduju jednakim brzinama, mali korak u procesu koji može biti veoma spor utječe na čitavu reakciju i njenu brzinu. „Pri malim početnim koncentracijama kemijska reakcija s organskim spojem određuje ukupnu brzinu pa zbog toga konverzija raste s porastom koncentracije; pri velikim koncentracijama procesi nastajanja i migracije parova elektron–šupljina postaju dominantni, a brzina konverzije se počinje smanjivati s porastom koncentracije ili može ostati konstantna,“
- c. U odlomku iznad spomenuli smo da fotokatalizom nastaju i razni međuprodukti koji adsorbiraju na površini fotokatalizatora, što znači da i oni mogu zauzeti aktivne centre [4]

#### **2.4.2. Relativna vlažnost**

Relativna vlažnost zraka važna je varijabla koju moramo uzeti u obzir kod pripreme i primjene fotokatalize jer može znatno utjecati na učinkovitost fotokatalize, a ponekad i na mehanizam razgradnje. „Molekule vode sudjeluju u fotokatalitičkom procesu kao kompetitivni adsorbensi, izvori hidroksilnih radikala te kao produkti reakcije.“ Kod pročišćavanja zraka uz pomoć fotokatalize ne možemo predvidjeti točnu količinu vlažnosti pojedinih mjesta, što dovodi do svojevrsnih problema. Kod vlažnosti se gleda njena koncentracija, vrsta spoja koji se fotooksidira i procesne veličine. Kada imamo malu relativnu vlažnost, potrošnja hidroksilnih radikala je u ravnoteži sa adsorpcijom vode na površini katalizatora, a ako dođe do povećanja relativne vlažnosti ravnoteža se

gubi jer molekule vode mogu zauzeti mjesta na aktivnim centrima, čime se smanjuje broj slobodnih mjesta za adsorpciju reaktanata. „Tijekom fotokatalitičke reakcije potrebno je osigurati obnavljanje hidroksilnih radikala zbog njihove potrošnje reakcijom.“ Prema nekim istraživanjima navodi se da na mjestima gdje imamo malu početnu koncentraciju hlapljivih organskih spojeva vlažnost ima ulogu pokretača reakcije, dok s druge strane visoka početna koncentracija sprečava i/ili koči fotokatalizu. Također, s povišenjem relativne vlažnosti može doći do rekombinacije parova elektron – šupljina, što rezultira smanjenje slobodnih aktivnih centara, a samim time dolazi do smanjenja učinkovitosti fotokatalitičke reakcije [4].

#### **2.4.3. Koncentracija kisika**

Smanjenje nepoželjnih rekombinacija prilikom procesa možemo postići povećanjem koncentracije kisika. Molekula kisika poznata je po svojoj velikoj elektrofilnosti, tj. nema popunjenu vanjsku elektronsku ljusku zbog čega se lako veže sa drugim spojevima. S druge strane, prevelika koncentracija kisika smanjuje ukupnu brzinu cijele reakcije zbog uvedena hidroksilne grupe u organski spoj na površinu fotokatalizatora, što umanjuje adsorpciju reaktanata zbog smanjenja broja aktivnih centra. Pošto se fotokatalitička razgradnja obično odvija pri standardnim uvjetima, koncentracija kisika je stalna i nema nepoželjnih ishoda po ovom pitanju [4].

#### **2.4.4. Katalizator i način njegove izvedbe**

Upotrebom veće količine katalizatora povećava se brzina fotorazgradnje, iz razloga jer time imamo veću površinu i više slobodnih aktivnih centara za adsorpciju i razgradnju. Kod korištenja većih količina  $\text{TiO}_2$  reaktivni radikali mogu preći u manje reaktivnije, što dovodi do smanjenja brzine razgradnje. Imobilizacija katalizatora na podlogu počela se koristiti zbog praktičnije uporabe od klasične suspenzije, jer filtracija i reciklaža  $\text{TiO}_2$  praha raspršenog u obrađenoj vodi dovodi do rasta troškova i stvaranja sekundarnog otpada. Da bi se osiguralo lakše i bolje provođenje procesa fotokatalize istraživanja su se usmjerila u imobilizaciju nanočestica titanij dioksida na staklo, gumu, nehrđajući čelih, polimere i dr. Debljina sloja imobilizacije ovisi o oksidaciji – što je sloj deblji, oksidacija će biti veća, ali debljinom sloja raste i otpor prijenosa tvari kroz katalizator, što dovodi do rekombinacija. Imobilizacija katalizatora na za to predviđene površine vrši se raznim metodama, na primjer; sol-gel metoda, termička obrada, kemijska depozicija iz pare

(CVD) i elektroforetska depozicija. Vrlo je važno da  $\text{TiO}_2$  ne izgubi svojstva oksidacije kroz određeno vrijeme, zbog čega je bitno ostvariti jaku povezanost između supstrata i  $\text{TiO}_2$  čestica. Interakcija se postiže fizikalnom adsorpcijom, elektrostatskom interakcijom, interakcijom vodikovih veza i interakcijom kemijskih veza.

Zbog djelovanja elektromagnetskih sila među molekulama fotokatalitičkog materijala provedena su broja istraživanja. Kada je debljina sloja mala s vremenom dolazi do problema kao što su loše prijanjanje i oštećenja katalitičkog sloja. Najčešće metode pripreme imobilizirane smjese su uporaba sol – gel metode i naknadne toplinske obrade kod povišenih temperatura. Naravno, postoje i razni problemi do koji može doći kod određenih procesa. Jedan od njih je trošenje katalizatora kod obrade zraka u reaktorima s fluidiziranim slojem, kod korištenja većih čestica, koje mijenjaju vrlo sitne jer je situacija s vrlo sitnima otežana. Da bi se trošenje smanjilo, u konačnici i spriječilo, koriste se kompozitne čestice sastavljene od smjese aluminijeva oksida i titanij dioksida [4].

#### **2.4.5. Temperatura**

Energija aktivacije kod fotokatalitičkih reakcija je vrlo mala, zbog čega temperatura nema znatan utjecaj na brzinu, u odnosu na klasične kemijske reakcije gdje je energija aktivacije puno veća. Iako, brzina desorpcije međuprodukata i supstrata je manja ako je temperatura niža. „S obzirom na način izvedbe fotokatalitičkih reaktora i njihovu primarnu namjenu u području zaštite zraka fotokatalitičke reakcije koje se provode u plinskoj fazi uglavnom se provode na sobnoj temperaturi [4].“

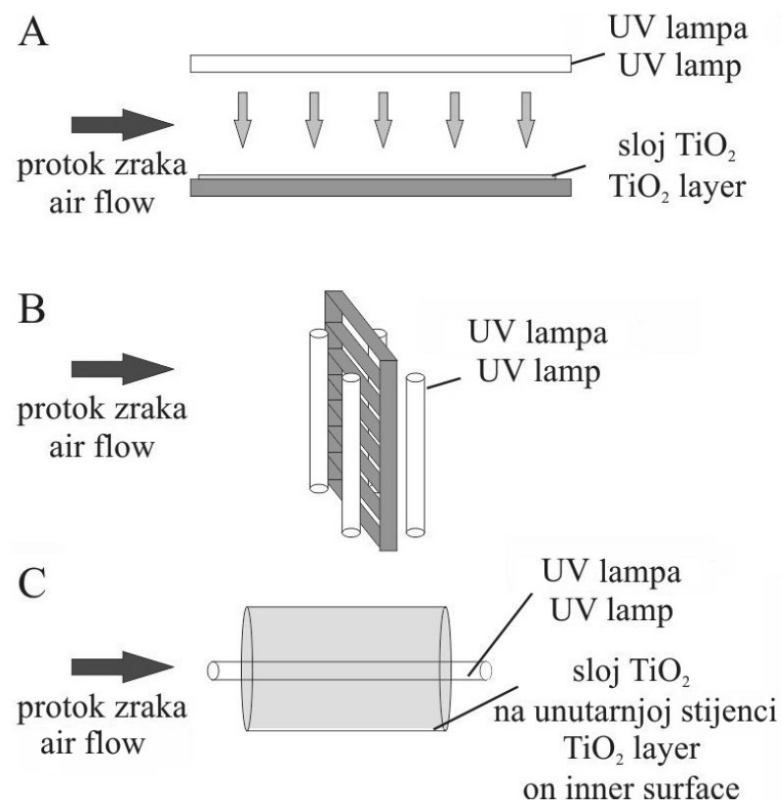
#### **2.4.6. Intenzitet i vrsta zračenja**

„Izvor svjetlosti jedan je od najvažnijih dijelova fotokatalitičkog sustava.“ Kod istraživanja ove tematike pokusi se većinom izvode u laboratoriju pod umjetnim svjetlom, tj. zračenjem, dok je realna situacija i korištenje fotokatalizatora namijenjeno sunčevoj svjetlosti. Čim je intenzitet zračenja veći, veća je i brzina razgradnje onečišćenih plinova, neovisno o tome radi li se o umjetnom zračenju iz laboratorija ili prirodnom sunčevom zračenju. Kada radimo s prirodnim sunčevim zračenjem važno je koristiti posebne izvedbe reaktora. Samo zračenje nam je bitno zbog apsorpcije UV zračenja na površinu katalizatora jer nam tada širina zabranjene vrpce nije toliko važna jer ne utječe na

razgradnja, ako je valna duljina zračenja dovoljna da dođe do pobude ( $h\nu > E_g$ ). Kod prirodnog zračenja uz pomoć svjetlosti dobivene od sunca može doći do gubitka energije: refleksijom, transmisijom i pretvorbom u toplinu, na što ne možemo utjecati kod fotokatalize. Od zračenja dobivenog od sunca, dovoljno nam je samo 5% svjetlosti da dobijemo energiju koja je dovoljna za fotoindukciju. Ovisno o obliku reaktora odabiru se različiti oblici lampi, a osim toga važan je i položaj same lampe, kao što je prikazano na slici 5. Važno je omogućiti osvjetljenost cijele površine fotokatalizatora, pa se tako lampe kombiniraju ovisno o situaciji: paralelno ili u obliku paraboličkih zrcala da se postigne bolja homogena osvjetljenost površine prekrivene katalizatorom.

Postoje dva načina na koja se može odvijati fotokataliza, a ona ovise o intenzitetu UV zračenja; prvi način obuhvaća intenzitet UV zračenja do  $25 \text{ mWcm}^{-2}$  gdje se parovi elektron – šupljina troše puno brže kemijskim reakcijama u odnosu na rekombinaciju, a drugi način se odnosi na veće intenzitete od  $25 \text{ mWcm}^{-2}$  gdje je dominantna je rekombinacija.

Širina zabranjene zone poluvodičkih fotokatalizatora većinom se kreće od 2,8 do 3,2 eV, za što nam je najpogodnija valna duljina zračenja u UV području. Najčešće se koriste UV lampe kontinuiranog zračenja koje se nalaze u dijelu spektra UV-A i maksimum valne duljine im se nalazi između  $300 < \lambda < 370 \text{ nm}$ . Osim UV lampi koriste se i živine lampe koje se nalaze u dijelu spektra UV-C zračenja, što odgovara valnoj duljini između 200 i 280 nm. Živine lampe možemo podijeliti na četiri osnovne skupine: niskotlačne, srednjotlačne, visokotlačne i specijalne izvedbe [4].



Slika 5. Shematski prikaz raspodjela fotokatalitičkih reaktora s obzirom na smjer reakcije, položaja UV-lampe i smještaj katalizatora: (a) tip reaktora s ravnom pločom, (b) sačasti monolitni tip reaktora i (c) cijevni (anularni) reaktor [4]



## 2.5. Prijemjena fotokatalize

Od 1972. godine kada su Fujishima i Honda otkrili fotokatalitičko cijepanje vode pomoću  $\text{TiO}_2$  elektroda istraživanja heterogene fotokatalize počela su rasti vrlo brzo. Istraživački rad prvenstveno je bio usmjeren na skladištenje energije, a kasnije se krenulo prema čišćenju okoliša. Danas se fotokataliza primjenjuje u raznim granama, kao što su: pročišćavanje zraka, dezinfekcija vode, uklanjanje organskih i anorganskih spojeva, uklanjanje metala u tragovima, uklanjanje huminske kiseline iz morske vode...

Metali u tragovima kao što su živa, krom, olovo i drugi, su metali koji se smatraju vrlo opasnim, te je njihovo uklanjanje nužno za zdravlje ljudi i kvalitetu vode. Fotoreducirajuće svojstvo fotokatalize se u ovom slučaju koristi kako bi se izvukli određeni metali iz industrijskog otpada.

Fotokataliza se koristi za uništavanje organskih spojeva poput alkohola, karboksilne kiseline, fenolnih spojeva ili kloriranih aromatika, pretvarajući ih u bezopasne proizvode poput ugljičnog dioksida, vode i jednostavnih mineralnih kiselina. Voda kontaminirana uljem može se učinkovito tretirati fotokatalitičkom reakcijom. Herbicidi i pesticidi koji mogu kontaminirati vodu poput triklorfenoksioktene kiseline, triklorofenola, s-triazina, DDTa (diklordifeniltrikloroetan) mogu se mineralizirati.

Pored organskih spojeva, širok spektar anorganskih spojeva je osjetljiv na fotokemijske reakcije na površinama katalizatora. Neorganske vrste kao što su bromat ili klorat, azidi, halogenidi, dušični oksid, paladij, rodij i sumporne vrste mogu se razgraditi. Metalne soli poput  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$  i spojeva poput  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  mogu se ukloniti iz vode, te također i cijanid, tiocijanat, amonijak, nitrati i nitriti.

Fotokataliza se može koristiti i za uništavanje bakterija, virusa i gljivica kao što su *Streptococcus mutans*, *Streptococcus natuss*, *Streptococcus cricetus*, *Escherichia coli*, *Scaccharomyces cerevisisas*, *Lactobacillus acidophilus*. Sve je veća učestalost cvjetanja algi zbog kojih dolazi do kontaminacija pitke vode, a uz pomoć fotokatalize cijanoginozini se razgrađuju na imobiliziranom katalizatoru titanij dioksida.

Huminske tvari su sveprisutne i definirane kao kategorija prirodnih vrsta biogene heterogene organske tvari koje se općenito mogu opisati kao postojanje žuto-smeđe boje uz veliku molekularnu masu. One su također definirane kao frakcija filtrirane vode koja

adsorbira XAD-8 smolu (neionski polimerni adsorbent) pri pH 2. One su glavni sastojci bazena otopljenog organskog ugljika (DOC) u površinskim vodama (slatke i morske vode) i podzemnim vodama, uobičajeno dajući žućkasto-smeđu boju vodenom sustavu. Koncentracije huminskih tvari variraju od mjesta do mjesta; vrijednosti u morskoj vodi su normalne od dva do tri mg l<sup>-1</sup>. Njihova veličina, molekularna masa, elementarni sastav, struktura, broj i položaj funkcionalnih skupina razlikuju se ovisno o podrijetlu i starosti građe. Huminske tvari djeluje kao supstrat za rast bakterija, zaustavljaju bakterijsku razgradnju nečistoća u prirodnoj vodi, a ako se nađu složene s teškim metalima kao što su Fe, Pb, Mn teže ih je ukloniti, te transportom u okoliš dolazi do korozija cijevi i sl. Također djeluju kao izvor metilnih skupina i na taj način reagiraju sa hipoklorit ionom koji se koristi kao biocid u postrojenjima za obradu vode, za proizvodnju nusproizvoda dezinfekcije, npr. trihalometani, halooctene kiseline, drugi klorirani spojevi i nitrili za koje se sumnja da su kancerogeni. Razgradnja huminskih tvari ili druge frakcije huminskih tvari nisu detaljno proučene. Prvi rad na ovom polju objavio je Bekbolet 1996. godine (Bekbolet, M., Ozkosemen, G., (1996)), koji je proučavao učinkovitost fotokatalize na razgradnju huminskih kiselina. Bekbolet i Ozkosemen istraživali su fotokatalitičku razgradnju koristeći se huminskom kiselinom kao model. Otkrili su da su nakon 1 sata zračenja i u prisustvu 1,0 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> (P25) uklonjeni 40% TOC i 75% boje (400 nm). Isti autori proučavali su uklanjanje boje uzrokovane huminskim tvarima u prisutnosti uobičajenih anorganskih anioni; (kloridni, nitratni, sulfatni i fosfatni ioni) pri pH 6,8, i otkrili su da postoji uklanjanje. (Eggins i sur. (1999)) otkrili su da suspenzija TiO<sub>2</sub> (P-25) zračena živom lampom pokazuje vrlo učinkovito smanjenje koncentracije huminske kiseline (oko 50% smanjenje u cca. 12 min). Heterogena fotokataliza povezana je i s drugim fizikalnim metodama da bi se povećala brzina razgradnje organskih molekula, uključujući huminske tvari (sonofotokataliza, fotokataliza ozoniranja) [14].

Nedavno su se huminske tvari također razgradile u visoko slanoj vodi (umjetna morska voda) i prirodnoj morskoj voda koristeći različite fotokatalitičke materijale. Stopa raspadanja u morskoj vodi bila je znatnije sporija u odnosu na čiste vode. Toksičnih proizvoda tijekom raspadanja nije bilo [10].

### **3. FOTOKATALIZATORI**

#### **3.1. Općenito o fotokatalizatorima**

Fotokatalizatori su tvari koje nakon apsorpcije određenog kvanta svjetlosti u pobuđenom stanju sudjeluju u kemijskim pretvorbama reaktanata na površini, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti [6]. Drugim riječima fotokatalizator je materijal koji djeluje kao katalizator kada je izložen svjetlu. Fotokatalizator djeluje samo na površini tako da ne može razgraditi tvari koje se ne nalaze blizu površine. Djelovanje je općenito proporcionalno količini svjetla (UV) i području koje prima svjetlo [5]. Fotokatalizator se regenerira nakon svakog ciklusa [6].

#### **3.2. Vrste fotokatalizatora**

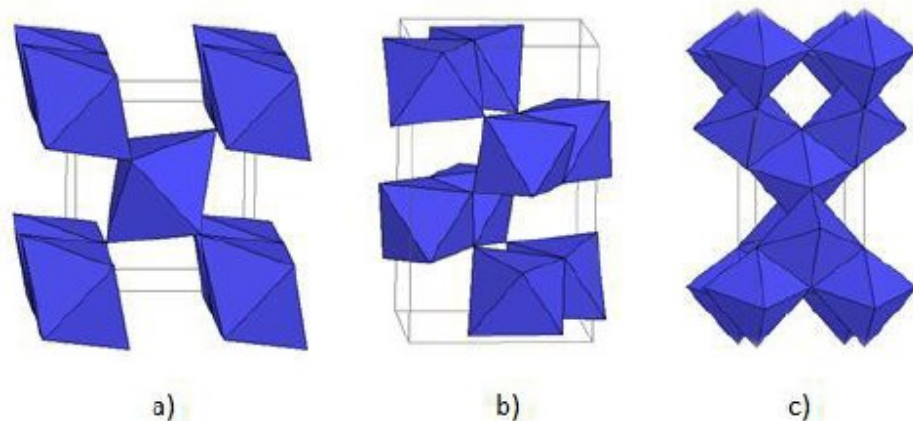
U ovome rade poluvodički materijal s kojim radimo je titanij dioksid, ali on nije jedini materijal uz pomoć kojega možemo vršiti fotokatalizu. Uz titanij dioksid dobru fotokatalitičku aktivnost nam pokazuju cinkov oksid, željezov (III) oksid, kadmij sulfid, cinkov sulfid i galijev fosfid. Titanij dioksid je najviše korišten iz razloga jer ima dobru kemijsku stabilnost, dostupan je, prihvatljiv za okoliš, a i cjenovno, nije toksičan i ima vrlo visoku fotoosjetljivost. Da bi odredili da li je određeni materijal pogodan da bude dobar fotokatalizator treba ispitati neka svojstva kao što su: veličina čestica materijala, vrijednost energije zabranjene zone, aktivnost površine, vrijeme trajanja parova elektron – šupljina, stabilnost i druga fizikalno kemijska svojstva. U našem slučaju, energija zabranjene zone titanij oksida za kristalnu modifikaciju anatasa iznosi 3,2 eV, a za kristalnu modifikaciju rutila 3,0 eV. Valna duljina svjetla,  $\lambda$ , koja je prihvatljiva za energiju zabranjene zone fotona nalazi se u području  $300 \text{ nm} < \lambda < 390 \text{ nm}$ , odnosno području u kojem se nalazi UV svjetlo.

#### **3.3. Titan(IV)-oksid**

Titanij dioksid ima veliku aktivnost koja je otkrivena krajem 1970. godine te se od tada počela sve više istraživati zbog moguće primjene u svrhu fotokatalize. Velika učinkovitost, niska cijena, ne toksičnost, stabilnost, neprekidna fotokatalitička aktivnost, adekvatan koeficijent apsorpcije, kompatibilnost sa različitim supstratima u reakcijama, mala vjerojatnost rekombinacije i dostupnost, titanij dioksid čine odličnim

fotokatalizatorom. Upotrebljava se za fotokatalitičko razlaganje organskih materijala u vodi preko radikalski inicirane lančane reakcije, najčešće u obliku praha koji je raspršen u onečišćenu vodu koja se poslije tretira zračenjem.

Titanij dioksid se može naći u tri različite kristalne modifikacije: rutil, anatas i brukit, kao što nam je prikazano na slici 6 [5].



Slika 6. Kristalne modifikacije  $\text{TiO}_2$  a) rutil; b) anatas i c) brukit [5]

Kristalna modifikacija rutila je termodinamički najstabilnija modifikacija, stabilnija od anatasa za otprilike  $1,2\text{--}2,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Transformacija rutila u anatas odvija se na temperaturama od  $700\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rutil koji je igličast po obliku, javlja se u tetragonskoj kristalnoj strukturi i ima zabranjenu zonu od  $3,02 \text{ eV}$  ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ). Najviše utjecaja ima pri sintezi kod visokih temperatura. Smanjenje gustoće anatasa u usporedbi s rutilom ( $3,89 \text{ g cm}^{-3}$  prema  $4,26 \text{ g cm}^{-3}$ ) dovodi do značajnih razlika u mnogim fizičkim osobinama. Anatas je za razliku od rutila stabilniji na nižim temperaturama, a javlja se u obliku piramidalne 11 tetragonske kristalne strukture prikazanoj na slici 2., a zabranjena zona mu iznosi  $3,23 \text{ eV}$  ( $\lambda = 380 \text{ nm}$ ) što odgovara valnoj duljini koja se nalazi u ultraljubičastom dijelu spektra.

Što se tiče prednosti i mana kada govorimo o kristalnim modifikacijama titanij dioksida anatas za razliku od rutila ima veću dostupnost, kemijsku stabilnost i aktivnost. S druge strane, pri valnim duljinama iznad  $385 \text{ nm}$ , van ultraljubičastog spektra, anatas ima veliki pad aktivnosti zbog deaktivacije. Brukit kristalizira u romboedarskoj strukturi, ali on nema fotokatalitičku aktivnost [5].

## 4. GUMENE PODLOGE

Gumene podloge na kojima se na Geotehničkom fakultetu provode istraživanja u cilju primjene fotokatalizatora su reciklirane gumene podloge napravljene od strane tvrtke Gumiimpex. Primarna svrha gumenih obloga je pružanje zaštite od povreda na dječjim igralištima, a uz to koriste se još u mnoge druge svrhe.

### 4.1. Namjena

Sport i rekreacija – gumene podloge kojima se oblažu sportski tereni i igrališta zbog elastičnosti podloge puno su ugodnije za zglobove i mišiće sportaša i djece. Podloge su sačinjene od granulata različitih veličina što pridonosi svojevrsnoj hrapavosti podloge, zbog čega nema sklizanja. Buka se danas definira kao jedan od faktora koji zagađuje radni i životni okoliš, stoga je važno napomenuti da gumene obloge smanjuju razinu buke do 32 dB što je važno za mjesta u kojima se nalaze sportska igrališta i tereni. Nepoželjni vremenski uvjeti vrlo često onemogućavaju korištenje igrališta ili terena zbog zadržavanja vode, a gumene obloge su vodopropusne pa omogućuju korištenje bez obzira na vrijeme. Vrlo se lako postavljaju (isključivo na beton ili asfalt), te nude visok stupanj sigurnosti i dugotrajnosti zbog svog sastava i otpornosti na habanje.



Slika 7. Reciklirane gumene podloge postavljene u svrhu sporta i rekreacije [11]

Zdrastvo i njega – izuzetna vodopropusnost gumenih obloga omogućuje da tereni uvijek budu suhi i upotrebljivi. Rehabilitacijski centri u zatvorenim i otvorenim prostorima puno su sigurniji ako je površina obložena gumenim podlogama, za razliku od na primjer pločica [11].



Slika 8. Reciklirane gumene podloge postavljene u svrhu zdrastva i njege [11]

Gospodarstvo – u gospodarstvu gumeni elementi koriste se kao zvučni izolatori, protuvibracijske podloge, brtvila raznih vrsta, ploče za prekrivanje krovova, odbojnici u lukama za pristanište plovila, plutajući dokovi i kao razne neklizajuće podloge i dr. Procjena je da će građevinska industrija postati najveći potrošač gumenog granulata i obloga zbog potrebe izrade zvučnih barijera, učvršćivača konstrukcija, dodataka pri izradi temelja i sl.





Slika 9. Reciklirani gumeni elementi gospodarskih svrha [11]

Kućanstvo – gumene obloge se mogu koristiti u kućanstvu za razne primjene kao što je zaštita kod klackalica, ljujački, tobogana i sl., također kod različitih proizvoda za okućnicu i domaćinstvo, podloge za zvučnu zaštitu ispod perilica rublja i sušilica.



Slika 10. Reciklirane gumene obloge dječjeg igrališta [11]

## 4.2. Proces izrade

Sve počinje sa prikupljanjem otpada, nakon čega slijedi: prihvata, skladištenje, razvrstavanje, mehanička obrada (rezanje i usitnjavanje), bojanje (ovisno o željama, prigodi i svrsi), te proizvodnja gumenih obloga. Postupak prikupljanja otpadnih guma počinje zaprimanjem narudžbe, nakon čega se dogovara termin o preuzimanju otpada koji ovisi o planu i rasporedu vozila. Nakon što se odredi termin preuzimanja, vozilo se šalje na lokaciju gdje će se obaviti predaja otpada. Dolaskom na lokaciju prvo je potrebno vizualno pregledati otpad koji se preuzima, a nakon toga detaljno pregledati dokumentaciju, tj. prateći list. Ako je sve u redu kreće utovar u vozilo i odvoz u reciklažni pogon gdje kreće drugi korak, odnosno, prihvata otpada.

Prateći list se popunjava kod prikupljanja otpadnih guma i kod prihvata odnosno preuzimanja otpadnih guma. Popunjeni podaci pratećeg lista se nakon preuzimanja moraju dostaviti Fondu za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost na propisanom obrascu Izvješća sakupljača otpadnih guma (ISOG) u roku utvrđenom ugovorom o obavljanju poslova sakupljanja otpadnih guma najmanje svaka 3 mjeseca. Tvrtka koja je preuzela otpad definira se kao ovlaštena oporabitelj zbog daljnjeg korištenja, točnije recikliranja, i ima obvezu Fondu dostaviti podatke o preuzetim i oporabljenim otpadnim gumama iz Pratećeg lista na propisanom obrascu Izvješća oporabitelja otpadnih guma (IOOG) u roku utvrđenom ugovorom o obavljanju poslova oporabe otpadnih guma najmanje svaka 3 mjeseca.

Nakon prikupljanja guma slijedi prihvata. Za prihvata guma najvažnija je vaga koja je smještena na samom ulazu u prostor tvrtke. Vozilo koje dovozi otpadne gume dužno je prilikom dolaska i odlaska iz firme izvagat svoju masu. Prilikom odlaska važe se prazno vozilo kako bi se utvrdila razlika u masi vozila, da bi se znala masa dovezenog otpada. Mase punog i praznog vozila se upisuju u zapis o masi koji predstavlja prilog pratećeg lista. Nakon što vozilo sa otpadom uđe u firmu, potrebno ga je vizualno pregledati isto kao i kod prikupljanja guma. Zatim se vrši pregled dokumentacije, odnosno pratećeg lista, te slijedi odvoz u skladište gdje se određuje kamo će se otpad istovariti što nam ovisi o vrsti otpadnih guma.

Sve dopremljene gume se ne skladište na isto mjesto, stoga je potrebno izvršiti provjeru vrste otpada da možemo pravilno skladištiti. Skladište se nalazi na otvorenom i zauzima površinu od 12.000 m<sup>2</sup>. Skladištenje otpadnih guma izvodi se u odvojenim manjih



hrpama jer uvijek postoji mogućnost samozapaljenja, posebice tokom ljetnih mjeseci. Ovim se načinom odvajanja omogućuje da ne dođe do prelaska vatre s jedne hrpe na drugu. Skladište ima osiguran prolaz za vatrogasno vozilo, te osiguranu vodu i sredstva za gašenje požara. Podnožje skladišta napravljeno je od vodonepropusne podloge, a odvodnja oborinskih voda prije puštanja u kanalizaciju prvo prolazi preko separatora ulja i masti koji se mogu naći na otpadnim gumama. U svrhu zaštite od buke, koja je zbog mehaničke obrade guma na samom mjestu dosta jaka, izrađen je potporni zid, a firma je 2016. godine dala napraviti Izvještaj o mjerenju buke okoliša. Mjerenje je obavljeno tijekom radnog vremena u kojem se obavlja djelatnost, u doba procijenjene najniže razine rezidualne buke na četiri lokacije.

Otpadne preuzete gume dijele se i odvajaju na: putničke, teretne (damper i kamionske), poluteretne, traktorske i viličarske. Sve gume koje sadrže felge ili zračnice je potrebno prvo odvojiti. Sve dok se čelični dijelovi ne odvoje ne može početi mehanička obrada. Teretne gume u sebi sadrže čelične „vulke“ pa se prije svega odvoze na proces izvlačenja istih. Izdvojene felge i čelični „vulci“ predstavljaju sekundarnu sirovinu i prodaju se dalje na tržištu. Transport samih guma vrši se utovarivačem s mjesta skladištenja do lokacije mehaničke obrade. Nakon što su sve gume razvrstane i nakon što su svi čelični dijelovi iz njih uklonjeni, slijedi prvi dio mehaničke obrade – rezanje. Ne režu se sve gume, one koje su manjih dimenzija ulaze cijele dalje u proces, ali one veće kao što su damper gume, kamionske gume i sl. najprije se režu na četiri ili ako je potrebno više dijelova. Rezanje velikih guma vrši se u stroju sa velikim noževima. Sama svrha rezanja je ta da guma može ući na drugi dio mehaničke obrade – usitnjavanje, koje se vrši pomoću „šredera“. Utovarivač prenosi narezane gume u „šreder“ koji usitnjuje gume na veličinu 100 x 250 mm. Nakon što su gume prvi puta usitnjene prolaze kroz vibrirajuće sito i dolaze na transportnu traku koja ih vodi u skladište sirovina gdje započinje daljnje usitnjavanje. Svi zaposlenici koji se nalaze na radnom mjestu gdje se obavlja usitnjavanje obavezni su nositi zaštitne slušalice zbog buke koju proizvode strojevi koji usitnjavaju gumu, jer dugo izlaganje previsokim decibelima može dovesti do oštećenja sluha, a u najgorem slučaju gluhosti. Kao mjera prevencije i ja sam dobila slušalice.

Nakon što se guma usitnila na veličinu 100 x 250 mm transportnom trakom ulazi u 1.granulator u kojem se usitjava do maksimalne veličine do 30 mm. Kod ovog usitnjavanja dolazi do oslobađanja oko 80% čelične žice i tekstila. Žica se prenosi u liniju za pročišćavanje čelika, a tekstil se odvaja pneumatskim putem, tj. odsisom. Nakon toga

usitnjena guma koja poprima veličinu do maksimalno 30 mm ulazi u 2.granulator na kojem dolazi do usitnjavanja do maksimalne veličine od 12-14 mm. Kao i kod prethodnog granulatora i ovdje se dodatno odvajaju čelične žice i tekstil. 3.granulator usitnjava do maksimalne veličine od 8-10 mm. 4.i 5.granulator usitnjavaju na maksimalnu veličinu od 3,0-3,5 mm, prilikom čega se odvajaju čelične žice i tekstil. Posljednja faza pročišćavanja od čeličnih žica i tekstila se vrši unutar rotirajućeg sustava posuda za separaciju granulata gdje se dodatnim odsisom i manjim magnetima završno odvaja granulat od željeza i tekstila.

Konačni proizvod je granulat veličina:

a)



Slika 11. Gumeni granulat veličine 0,0 – 0,5 mm

b)



Slika 12. Gumeni granulat veličine 0,5 – 2,0 mm

c)



Slika 13. Gumeni granulat veličine 2,0 – 3,5 mm

Ovim veličinama se pune Big-Bag vreće u kojima se konačni proizvod isporučuje kupcima. Osim granulata različitih dimenzija rade se i gumene niti. Proces je bučan isto kao i kod dobivanja granulata pa se u i ovom dijelu postrojenja kao mjera prevencije obavezno nose zaštitne slušalice za uši. Proces započinje pripremom guma, na način da se uklone svi metalne predmeti iz gume. Zatim se guma prenosi do stroja za automatsko brušenje, koji uz pomoć dvije brusne glave gumu ravnomjerno brusi do sloja gdje započinju tekstilna vlakna. Dobivene gumene niti se prenose do rotacijskog sita gdje se dobiva sedam frakcija niti: 0,0 – 0,8 mm; 0,8 – 2,0 mm; 0,8 – 3,0 mm; 0,8 – 5,0 mm; 2,0 – 3,0 mm; 3,0 – 5,0 mm; 5,0 -> mm. Uz automatsko brušenje u pogonu postoje i tri brusilice uz pomoć kojih se vrši ručno brušenje svih dimenzija viljuškarskih i teretnih guma. Dobivene niti opet odlaze u rotacijska sita.

Ovisno o željama kupaca, potrebama i samoj namjeni određenog granulata, granulati i niti se mogu obojati u crveno, zeleno, plavo, bijelo... Naravno, bojanjem raste i vrijednost proizvoda. Najčešće korištena boja je crvena, a nakon toga zelena. Bijela zahtjeva najviše posla i rijetko tko ju naručuje jer je izrazito skuplja od ostalih. Proces bojanja je takav da se granulat i niti dopremaju u big-bag vrećama s viličarom, stavljaju na nosač, otvaraju i istresaju na stroj za doziranje unutar linije. Provjerava se stanje transportnih traka i napunjenost vage, zatim količina obojenog poliuretana spojenog na sustav te količina katalizatora u spremniku. Nakon svih provjera otvaraju se instalacije za zrak. Prije uključivanja linije na kontrolnom ormaru potrebno je unijeti željenu recepturu, zatim ju još jednom učitati kao radni recept po kojem će linija izvršiti doziranje. Zatim kreću provjere tipka, prvo za „RESET“ – provjera da li svijetli te je po potrebi stisnuti, provjeriti da li je tipka za hitno zaustavljanje uključena i pritisnuti tipku na ekranu za automatski rad te stisnuti „START“. Na izlazu iz linije potrebno je osigurati praznu Big-Bag vreću za prijem obojenih granulata i niti. Sav kemijski materijal koji se javlja kao višak zbrinjava se u posudu za opasan otpad. Na kraju svakog dana potrebno je zatvoriti sve cijevi za transport materijala iznad jedinice za doziranje da bi se spriječio dolazak zraka u sustav. Jednom tjedno potrebno je podmazati sve ležajeve na liniji i kontrolirati zategnutost i centriranost svih traka.

Na kraju svega dolazi pogon za proizvodnju gumenih obloga u kojem se gumeni granulat dobiven recikliranjem otpadnih guma miješa sa određenim kemikalijama. Nakon miješanja dobivena smjesa se stavlja u kalup, gdje se pod utjecajem visoke temperature preša u željene oblike. Kada dobijemo željeni oblik, vadimo ga van i hladimo. Obloge su

većinom sastavljene od 20% granulata veličine 0,5 – 2 mm i 80% granulata veličine 2 – 3,5 mm, debljine od 10 – 100 mm.



Slika 14. Gumena obloga

No, nisu samo obloge koje se mogu izrađivati. Ovakvim postupkom možemo dobiti: postolja za cestovne znakove, šahtove, odbojnice, podloge za ublažavanje buke i vibracije... Gumena smjesa se može prilagoditi raznim vanjskim učincima.

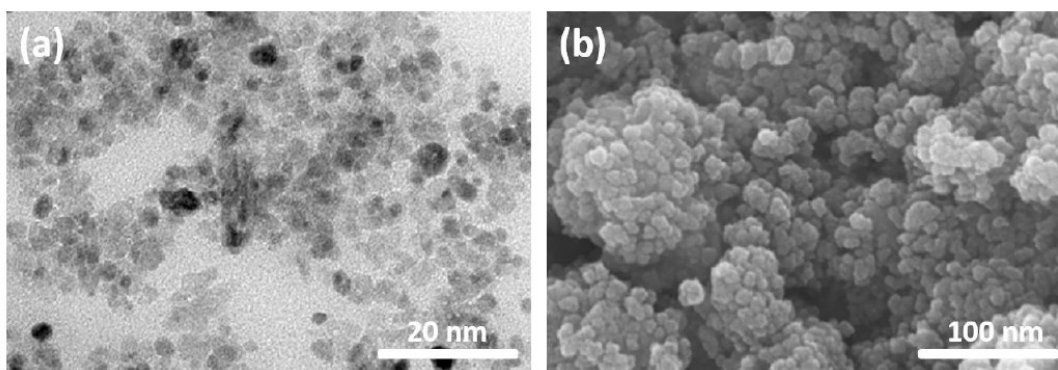
## 5. TEHNIKE SINTEZE

### 5.1. 0D TiO<sub>2</sub> nanostrukture

0D nanostrukture odnose se na nanočestice sa sfernim oblicima. Sferne čestice imaju veliko specifično površinsko područje zbog čega bude veliko zanimanje za fotokatalitičku primjenu. Za izradu takvih nanočestica TiO<sub>2</sub> korišteno je nekoliko tehnika sinteze; solvotermalni postupak, hidrotermalne metode i tehnika elektro pozicioniranja [12].

#### 5.1.1. Solvotermalna metoda

Solvotermalna metoda sinteze bavi se uzgojem monokristala iz nevodnih otopina u autoklavu na visokoj temperaturi i visokom tlaku. Provedene sinteze ovom metodom pokazale su dobru kontrolu morfologije, kristalnosti i mono disperzija nanočestica. Provedene su brojne sinteze TiO<sub>2</sub> nanočestica solvotermalnom metodom uz dodatak i bez surfaktanta. Slika 15 prikazuje slike TEM i SEM za TiO<sub>2</sub> nanočestice sintetizirane solvotermalnom tehnikom [12].



Slika 15. a) TEM prikaz TiO<sub>2</sub> nanočestica b) SEM prikaz TiO<sub>2</sub> nanočestica [12]

Primjer TiO<sub>2</sub> nanočestica sintetiziran solvotermalnim putem, sastoji se u pripremi otopine; NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, linolne kiseline, trietilamin, cikloheksan i titanov butoksid Ti(OBu)<sub>4</sub>. Nakon neprestanog miješanja, smjesa se odmah prenosi u autoklav nehrđajućeg čelika obložen teflonom koji se treba zadržati pod 150°C tijekom 24 sata. Dobivene TiO<sub>2</sub> nanočestice su stabilne nekoliko tjedana. Dodatak viška etanola uzrokuje taloženje TiO<sub>2</sub> na sobnoj temperaturi.

Dakle, TiO<sub>2</sub> se može dispergirati u otapalima kao što su kloroform, cikloheksan ili linolna kiselina. Solvotermalna metoda ima i neke nedostatke, uključujući potrebu za skupim



autoklavom od nehrđajućeg čelika, sigurnosna pitanja tijekom reakcijskih procesa i nemogućnost proučavanje reakcija na licu mjesta zbog zatvorenih sustava [12].

### **5.1.2. Metoda elektro – taloženja**

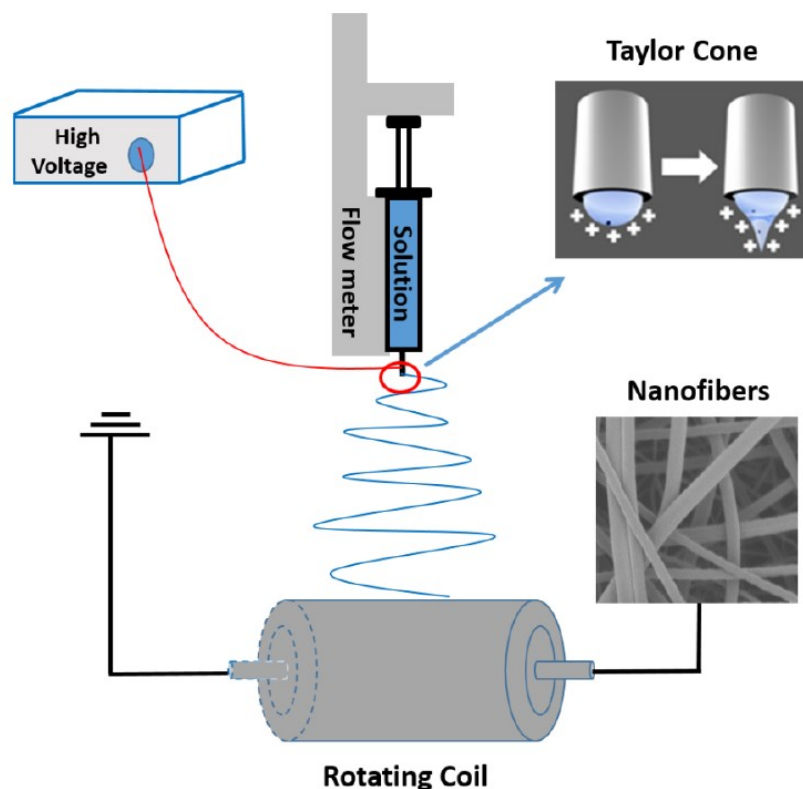
U postupku elektro-taloženja primjenjuje se električna struja između metale elektrode (suprotna elektroda) i supstrata (radna elektroda), kroz elektroničku otopinu koja sadrži metalne ione. Ovaj postupak dovodi do prijenosa elektrona između supstrat i ionske vrste (redoks reakcije) što rezultira taloženjem atoma te vrste na supstrat. Na debljinu i jednolikost taloga utječe nekoliko parametara kao što su gustoća struje, vrijeme taloženja, miješanje elektrolita, sastav elektrolita i vrsta polarizacije (kontinuirana, pulsirajuća). Jiang et al. upotrijebio je tehniku elektro-taloženja za taloženje  $\text{TiO}_2$  nanočestica na višeslojne cijevi ugljikovih nanocjevčica koje djeluju kao supstrat. Njihovu elektrolitičku otopinu pripremio je miješanje 10 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 M KCl i 10 mM  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . Potencijal je fiksiran na 0,1 V, a vrijeme taloženja 30 minuta. Reakcijska temperatura, vrijeme i pH su podešeni kako bi se kontrolirala veličina i morfologija  $\text{TiO}_2$  nanočestica. Metoda elektro-taloženja bila je korištena i za deponiranje metalnih nanočestica na nanomaterijal  $\text{TiO}_2$  s ciljem poboljšanja vidljive fotokatalitičke aktivnosti  $\text{TiO}_2$ . Nekoliko studija posvećeno je sintezi nanomaterijala tehnikom elektro-taloženja zbog niske cijene i niskih temperatura. Unatoč ovim prednostima, ova tehnika ima određena ograničenja poput niskih stupnjeva nanošenja i ograničene upotrebljive podloge. Nanočestice materijala zasnovanih na  $\text{TiO}_2$  također su sintetizirane hidrotermalnim metodama i pokazale su povećanje fotokatalitičke aktivnosti vidljive svjetlosti u usporedbi s čistim  $\text{TiO}_2$  kao što su Fe- $\text{TiO}_2$  60, Co/Cu- $\text{TiO}_2$  61 i S- $\text{TiO}_2$  [12].

### **5.2. 1D $\text{TiO}_2$ nanostrukture**

Posljednjih godina puno se pozornosti posvetilo jednodimenzionalnim  $\text{TiO}_2$  nanostrukturama poput nanofibroma, nanorodusa, nanocjevčica i nanopojasa za primjenu fotokatalize zbog njihovih jedinstvenih specifičnih morfologija i dobrih fotokatalitičkih svojstava kao što su velike specifične površine [12].

### 5.2.1. Elektrospinning

Elektrospinning je svestrana i isplativa tehnika za proizvodnju višenamjenskih nano vlakana iz različitih polimera, kompozita, sol-gelova, keramike itd. Osnovno načelo ove tehnike temelji se na generiranju izravnog kretanja nabijenih molekula primjenom visokog napona za opskrbu, izbacivanjem viskoznog mlaza tekućine kroz centrifugalni uređaj. Postavljanje se sastoji od tri komponente; (1) visokonaponski izvor napajanja, (2) pumpa štrcaljke i (3) sakupljač.



Slika 16. Shematski prikaz metode elektrospinninga [12]

Kad se stvori električno polje između kapljice otopine i uzemljenog kolektora, ono prevladava površinsku napetost i stvara polimerni mlaz za započinjanje formiranja vlakana. Taylorov oblik konusa počinje se primijetiti na vrhu igle tijekom injekcije. U procesu elektrospinninga, morfologija i jednolikost nano vlakana određuje se uzimajući u obzir niz parametara koji se ispituju u dva glavna dijela:

- a. svojstva polimera/otopine kao što su molekularna težina, viskoznost, vodljivost, površinska napetost;
- b. parametri za postavljanja, kao što su električno polje, brzina protoka otopine i udaljenost od vrha do kolektora.

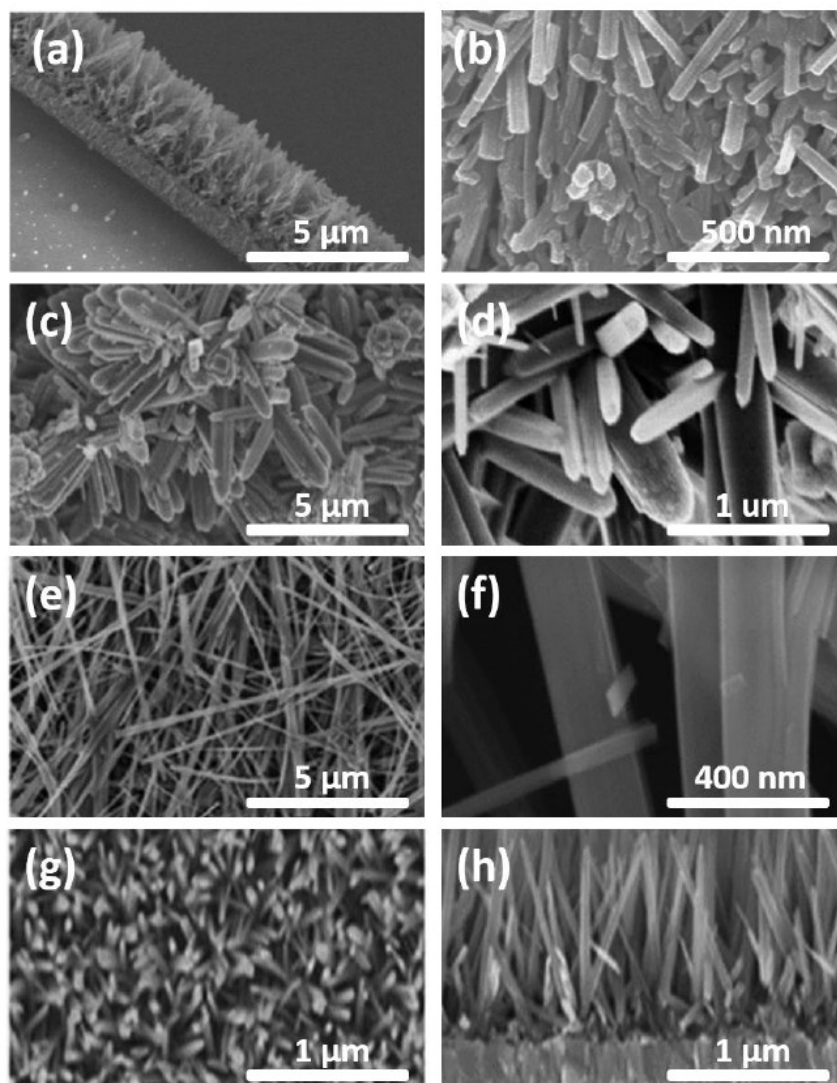


Uz to, ambijentalni uvjeti (temperatura, vlaga) mogu utjecati na stvaranje nano vlakana. Općenito, razrada  $\text{TiO}_2$  nano vlakana metodom elektrospinninga uključuje sljedeća tri koraka:

- a. priprema elektrofuzne otopine s prekursorom titanija i polimernim obrascem.
- b. elektrospinniranje otopine radi dobivanja kompozitnih nano-vlakana, i
- c. kalcinacija prethodno pripremljenih nano-vlakana za uklanjanje polimera i dobivanje kristalne faze  $\text{TiO}_2$  nano-vlakana [12].

### **5.2.2. Hidrotermalna metoda**

Hidrotermalna metoda se obično izvodi u posudi od nehrđajućeg čelika, a najčešće se koristi za razradu 1D nanostrukture. Uključuje rast materijala iz vodenih otopina pri visokoj temperaturi (iznad točke ključanja vode) što stvara visoki tlak. Hidrotermalna metoda temelji se na miješanju reagensa s prekursorom za ubrizgavanje u otapalu koji ima dvostruku ulogu: ubrzava otapanje prekursora kao i brzinu reakcije između prekursora i reagensa s povećanjem tlaka i temperature. Tian i suradnici [12] izvješćuju o različitim 1D nanostrukturama razrađenim hidrotermalnim metodama kao što su nanocjevčice, nanožice, nanovodi i nanotrake kao što je prikazano na slici 17 [12].



Slika 17. Različite vrste morfologije 1D TiO<sub>2</sub> nanostrukture sintetiziranih hidrotermalnim metodama: (a, b) TiO<sub>2</sub> nanocijevi, (c, d) TiO<sub>2</sub> nanočepići, (e, f) TiO<sub>2</sub> nano trake, (g, h) TiO<sub>2</sub> nanožice [12]

Utvrđeno je da morfologija i duljina nanocijevica utječu na fotokatalitičke performanse TiO<sub>2</sub>. Specifična infrastruktura nanocijevčnih nizova potiče fotokatalitičku reakciju koja poboljšava fotokatalitičku aktivnost. Pored toga, ova struktura potiče razgradnju organskih onečišćujućih tvari zbog lagane difuzije onečišćujućih tvari u nanocijevke TiO<sub>2</sub>. Unatoč prednostima hidrotermalne tehnike kao što su isplativost, mala potrošnja energije, jednostavna oprema, kemijska homogenost i velika disperzibilnost, hidrotermalna metoda ima neke nedostatke, poput dugog trajanja reakcije i stvaranja jednoličnih veličina čestica uzoraka [12].

### 5.2.3. Metoda elektrokemijske anodizacije

Metoda elektrokemijske anodizacije može se upotrijebiti za izradu 1D TiO<sub>2</sub> nanostrukture koristeći jednu od tri konfiguracije elektroda: radnu elektrodu, suprotnu elektrodu i referentnu elektrodu u vodenom elektrolitu. Ova tehnika niskih troškova omogućuje formiranje visoko uređenih i orijentiranih TiO<sub>2</sub> nanocjevčica i nanorodnih nizova.

Nedavno su Low i suradnici [12] elektrokemijskom anodizacijom proizveli visoko uređene nizove TiO<sub>2</sub> nanocijevi. Titanijeve (Ti) folije su očišćene u etanolu, a zatim elektrokemijski anodizirane u otopini etilen glikola na sobnoj temperaturi tijekom 6 sati naponom od 30 V. Ag nanočestice su nanosene na TiO<sub>2</sub> nanocjevčice u elektrokemijskom taloženju. Nakon pranja, nanocijevi su žarene na 550°C tijekom 2 sata. Kao rezultat, otkrili su da je učinak fotokatalitičkog smanjenja CO<sub>2</sub> pod vidljivim svjetlom uvelike poboljšan zbog prisutnosti nanočestica Ag.

Povoljna metoda elektrokemijske anodizacije omogućuje stvaranje najduže duljine cijevi s velikom površinom. Međutim, to je dugotrajan postupak i nije pogodan za masovnu proizvodnju [12].

### 5.2.4. Metoda potpomognuta predloškom

Ova se metoda obično koristi za sintezu poravnanih nizova TiO<sub>2</sub> nanocijevi i nanoploča. Metoda je podijeljena u dva koraka. Prvi se temelji na anodnoj oksidaciji aluminijske membrane kako bi se dobila vrlo porozna membrana (ZnO i silicijev dioksid također se mogu koristiti kao predlošci). Drugi se korak sastoji od korištenja ove membrane kao predloška za odlaganje TiO<sub>2</sub> cijevi unutar pora.

Međutim, ovaj postupak ima nekoliko nepogoda:

- a. dimenzija nanocijevi je ograničena geometrijskim parametrima membrane,
- b. često je teško postići dobro prijanjanje između matrice i supstrata, i
- c. morfologija nanocijevi TiO<sub>2</sub> može se modificirati tijekom postupka otapanja membrane [12].

### 5.2.5. Sol-gel metoda

TiO<sub>2</sub> visoke čistoće i visoke homogenosti može se dobiti sol-gel metodom. Sol-gel je jednostavna tehnika jer se može izvoditi na niskim temperaturama. Načelo sol-gel metode sastoji se od hidrolize titanovog alkoksida, nakon čega slijedi kondenzacija, što uzrokuje

stvaranje koloidne otopine. Zatim se nakon toplinske obrade dobiva gel. Reakcija se može ubrzati dodavanjem kiselih (HCl) ili baznih (NaOH) katalizatora. Veličina, oblik i kristalna faza  $\text{TiO}_2$  mogu se kontrolirati pomoću pH, otapalom, alkoksidom i katalizatorom.

Sol-gel je svestrana metoda koja omogućuje bolju kontrolu strukture poput poroznosti i veličine čestica. Ova tehnika osigurava bolju homogenost i visoku čistoću zbog miješanja na molekularnoj razini. Još jedna prednost ove tehnike je manja potrošnja energije, nema potrebe za postizanjem temperature topljenja budući da se mrežna struktura može postići na relativno niskim temperaturama.

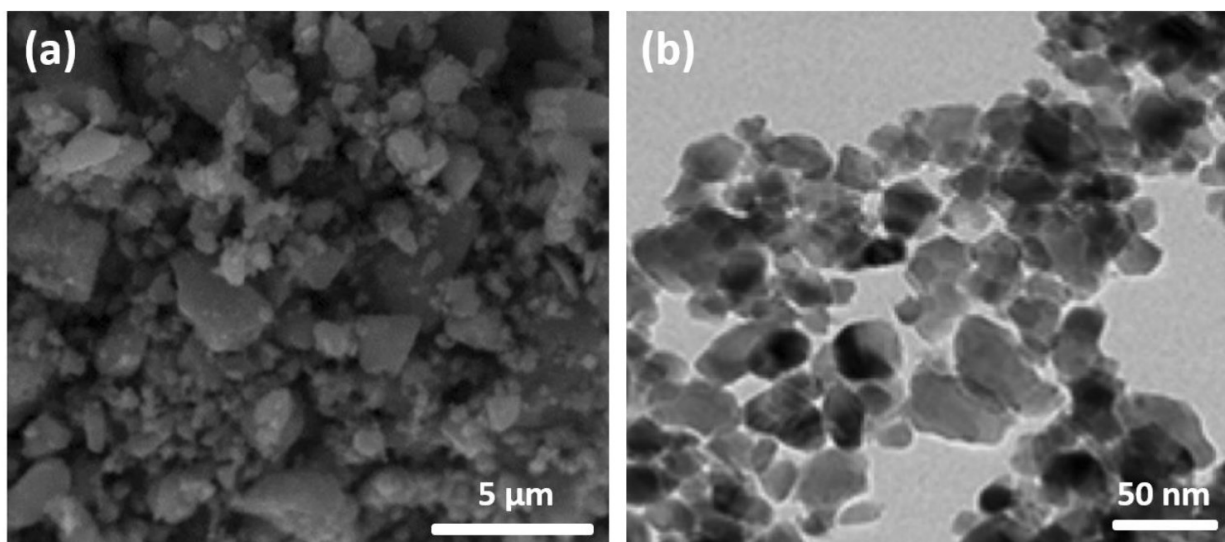
Unatoč svim tim prednostima, sol-gel metoda ima određena ograničenja, uključujući visoku cijenu prekursora i dugotrajan postupak (stvaranje gela je spor proces) [12].

### **5.3. 2D $\text{TiO}_2$ nanostrukture**

Metode taloženja tankog filma uglavnom su istražene i korištene za laboratorijske studije i industrijsku primjenu. Ove metode taloženja mogu se podijeliti u dvije kategorije: taloženje u tekućoj fazi, uključujući prevlačenje premazom i premazom umočivanjem, i taloženje u plinskoj fazi, poput kemijskog taloženja (CVD) i atomskog sloja (ALD) [12].

#### **5.3.1. Spin premaz**

Spin premaz je jedna od najčešćih tehnika nanošenja tankih filmova na podloge. Koristi se u širokom spektru industrija i tehnoloških sektora. Prednost spin premaza je sposobnost brzog i jednostavnog stvaranja jednoličnih filmova debljine od nekoliko nanometara do nekoliko mikrona. Kapljica otopine prekursora taloži se u središtu supstrata. Supstrat se zatim okreće velikom brzinom kako bi se otopina širila centrifugalnom silom, što znači da se otopina može nanositi dok se podloga vrti. Zbog mogućnosti velike brzine centrifuge, veliki protok zraka dovodi do brzog sušenja. Različiti parametri utječu na postupak nanošenja presvlake kao što su brzina vrtnje, viskoznost, vrijeme vrtnje, molekularna masa i koncentracija otopljenih tvari [12].



Slika 18. Prikaz SEM (a) i TEM (b) slika tankih filmova  $\text{TiO}_2$  sintetiziranih spin premazom [12]

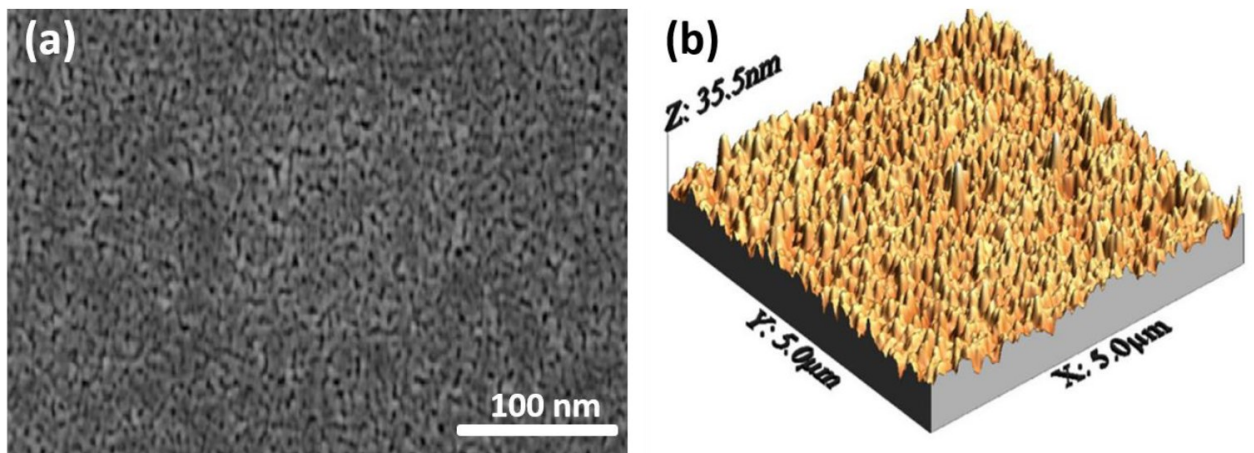
### 5.3.2. Dip premaz

Dip premaz je posebno pogodan za proizvodnju tankih filmova jer omogućuje taloženje vrlo homogenih filmova na podloge različitih veličina. Štoviše, ova je tehnika savršeno kontrolirana i omogućuje pravilno podešavanje mikrostrukture (poroznost, kristalna struktura) taloženja i kontrolu njihove debljine.

Metoda se temelji na potapanju supstrata u otopinu prekursora, fiksiranje na neko vrijeme unutar otopine, a zatim povlačenjem konstantnom brzinom. Tanak sloj se naslaže na podlogu dok se izvlači. Sklop mora biti lišen bilo kakvih vibracija, tako da površina otopine ostaje nepokretna tijekom taloženja kako bi se postiglo taloženje dobre kvalitete. Najmanji poremećaj tijekom ovog koraka (povlačenje prema gore) prouzročit će vodoravne pruge na taloženom filmu. Tijekom postupka premazivanja treba kontrolirati različite parametre, poput brzine uranjanja, koncentracije i viskoznosti otopine [12].

SEM i AFM slike prikazuju morfologiju i topografiju  $\text{TiO}_2$  tankog filma sintetiziranog jednostavnom tehnikom nanošenja premaza (slika 19). Na primjer, Janczarek i sur. (Janczarek i sur., 2015.) razvili su prozirne tanke filmove  $\text{Cu} - \text{TiO}_2$  na staklenoj površini s različitim količinama bakra koristeći jednostavnu metodu prevlačenja. Zaključili su da je fotokatalitička aktivnost  $\text{Cu} - \text{TiO}_2$  pod vidljivim svjetlom u korelaciji s optimalnim sadržajem bakra (odnos  $\text{Cu} / \text{Ti} = 0,017$ ). Usprkos niskim troškovima i laganom postupku

potapanja, ova metoda nije u mogućnosti razviti potpuno zgusnute i jednolike premaze [12].



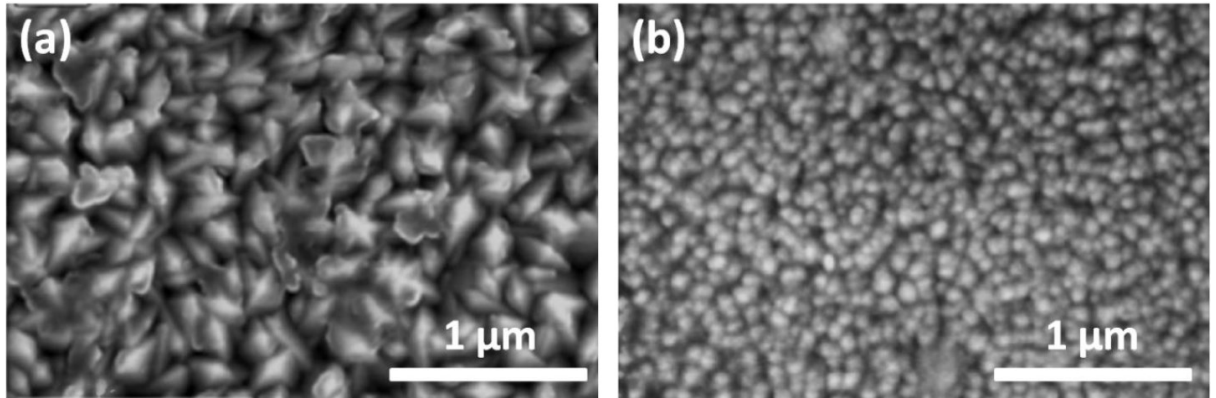
Slika 19. (a) SEM slika TiO<sub>2</sub> tankog filma sintetiziranog premazom i (b) AFM slika (topografski prikaz) TiO<sub>2</sub> tankog filma [12]

### 5.3.3. Kemijsko taloženje pare (CVD)

Kemijsko taloženje pare (CVD) je metoda koja se koristi za proizvodnju visokokvalitetnih čvrstih materijala visokih performansi. Postupak se često koristi u industriji poluvodiča za proizvodnju tankih filmova. U tipičnom CVD procesu supstrat je izložen jednom ili više prekursoru koji reagiraju i/ili se raspadaju u plinskoj fazi dajući konačni film.

Metoda CVD može se povezati s plazma sustavom kao energetska aktivacija umjesto termičke aktivacije, a postupak se tada naziva plazmom pojačano kemijsko taloženje (PECVD). Debljina taloženja i veličina čestica mogu se kontrolirati vremenom taloženja.

Za vrijeme taloženja od jedne minute dobivene su male okrugle čestice (slika 20-b) prosječne veličine 20 nm i debljine taloženja 253 nm, dok su za dvije minute taloženja dobivene velike nanočestice slične zvijezdama (slika 20-a) s prosječnom veličinom od 200 nm i debljinom taloženja od 744 nm [12].



Slika 20. Sken slike  $\text{TiO}_2$  elektronskom mikroskopijom s različitim vremenima taloženja (a) 2 minute i (b) 1 minute [12]

#### 5.3.4. Taloženje atomskog sloja (ALD)

Odlaganje atomskog sloja (ALD) dobiva povećanu pozornost na energetsom i okolišnom polju kao obećavajući način modifikacije i zaštite površine. ALD je metoda taloženja parom ultratankih slojeva. Profesor Aleskovskii i njegov tim 1960. godine otkrili su kako se uz pomoć metode ALD taloži  $\text{TiO}_2$  iz  $\text{TiCl}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}$ .

ALD je tehnika taloženja koja proizlazi iz tehnike CVD; temelji se na 2 samoograničavajuće reakcije apsolutno odvojene u plinskim fazama. Dva prekursora A i B reagiraju na plinske faze tijekom taloženja CVD dajući tanki film na površini podloge; isti prethodnici u ALD-u odvojeno reagiraju s površinom podloge dajući jednoličnu prevlaku. ALD je tehnika u više koraka adsorpcije u plinskoj fazi koja je analogna CVD reakciji koja se temelji na jednom koraku adsorpcije. Nijedna druga tehnika tankog filma ne može pristupiti sukladnosti postignutom ALD-om na strukturama visokog omjera.

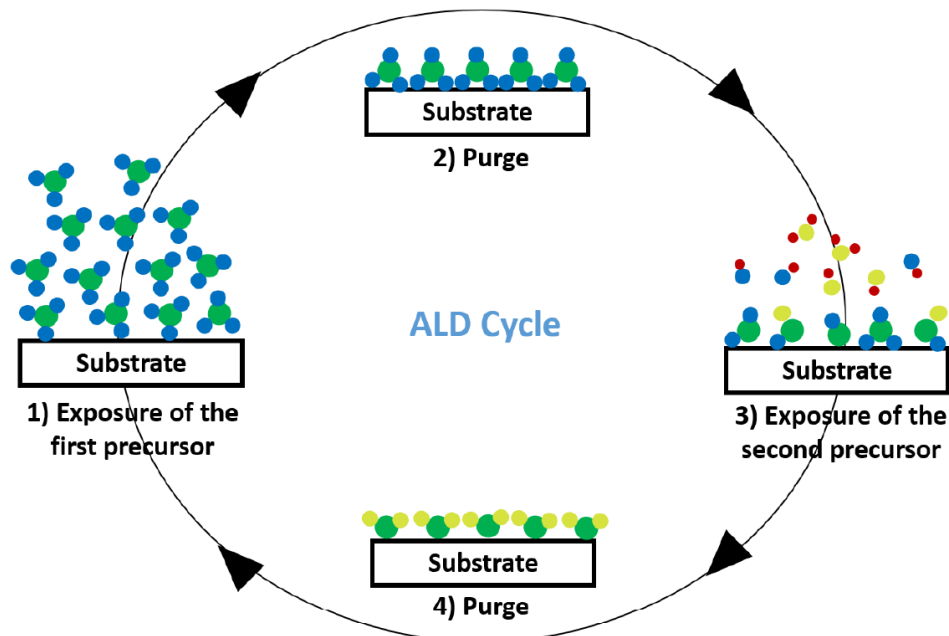
Potreban je jedan ciklus koji uključuje četiri koraka da bi se mogle izvesti 2 samoograničavajuće reakcije kako je prikazano na slici 21.

Korak 1: Uvođenje prvog prekursora u komoru za taloženje da reagira s površinom podloge i tvori kemisorbirani i fizikalno upijani sloj;

Korak 2: Pročišćavanje kako bi se uklonili i fizički upijeni sloj i nusproizvodi reakcije;

Korak 3: Uvođenje drugog prekursora u reakciju sa slojem koji je kemisorbiran, što je rezultiralo reakcijom prvog prekursora sa supstratom. Što se tiče koraka 1, formirani su kemisorbirani i fizorbirani slojevi;

Korak 4: Pročišćavanje kako bi se uklonili i fizički upijeni sloj i nusproizvodi reakcije.



Slika 21. Shematski prikaz procesa ALD-a [12]

Područje istraživanja raste na ovom polju zbog postizanje ALD u taloženju konformnih tankih filmova na složene nanostrukture na precizan način. Međutim, dugo vrijeme taloženja ograničava upotrebu ALD-a u velikim razmjerima. Stoga je izrada u industrijskim razmjerima ključni izazov koji se postavlja pred ALD koji se može prevladati povećavanjem ili ubrzavanjem procesa [12].



## 6. MODIFIKACIJE POVRŠINE GUME TiO<sub>2</sub> FILMOM – PRIMJER IZ STUDIJE

### 6.1. Uvod

U ovoj studiji se na površinu gume modificira nanošenje TiO<sub>2</sub> filma. Međutim, može doći do određenih poteškoća koje treba izbjeći, naprimjer taloženje sloja TiO<sub>2</sub> na površini gume ne bi trebalo uništiti rasuta svojstva gume. Slijedom toga, da bi se očuvala svojstva gume tijekom preinake površine, postupak taloženja mora se provesti na relativno niskoj temperaturi. Pretpostavlja se da je inertni srednji sloj, poput SiO<sub>2</sub>, potreban da bi se spriječilo uništavanje gume fotokatalizom TiO<sub>2</sub> pod svjetlom. Raniji filmovi TiO<sub>2</sub> uspješno su pripremljeni hidrolizom anorganskih soli titana (npr. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, TiF<sub>4</sub> i TiCl<sub>4</sub>) u vodenoj otopini pri niskoj reakcijskoj temperaturi na različitim podlogama, dok se nedavno izvijestilo o istraživanju stvaranja TiO<sub>2</sub> filma taloženjem u tekućoj fazi (LPD) na podlogama od silicijske pločice.

Da bi se pripremio međusloj, prvi korak površinske modifikacije gume sa SiO<sub>2</sub> je promjena hidrofobne površine u visoko hidrofilnu fizikalnim ili kemijskim postupcima što povećava interakciju između gume i SiO<sub>2</sub>. U ovom istraživanju koristili su se procesi kemorpcije i UV/ozona za postizanje vrlo tankog sloja SiO<sub>2</sub> na podlozi od prirodne gume (NR) pri niskim temperaturama. Tada je sloj TiO<sub>2</sub> uspješno uzgojen na SiO<sub>2</sub> sloju LPD metodom reakcijom između amonijevog heksafluorotitanata ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>) i borne kiseline (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). Ispitivane su morfologija, UV-vidljivi spektri, fotokatalitička i fotoinducirana hidrofilna svojstva konverzije površine modificirane TiO<sub>2</sub> filmom, a također se raspravljalo o utjecaju površinskih slojeva na skupna svojstva NR, poput sposobnosti starenja. Ova površinska preinaka NR može naći razne korisne primjene [13].

### 6.2. Eksperimentalan dio

#### 6.2.1. Kemikalije

Sva korištena otapala bila su dostupnog analitičkog stupnja i korištena su bez daljnjeg pročišćavanja.

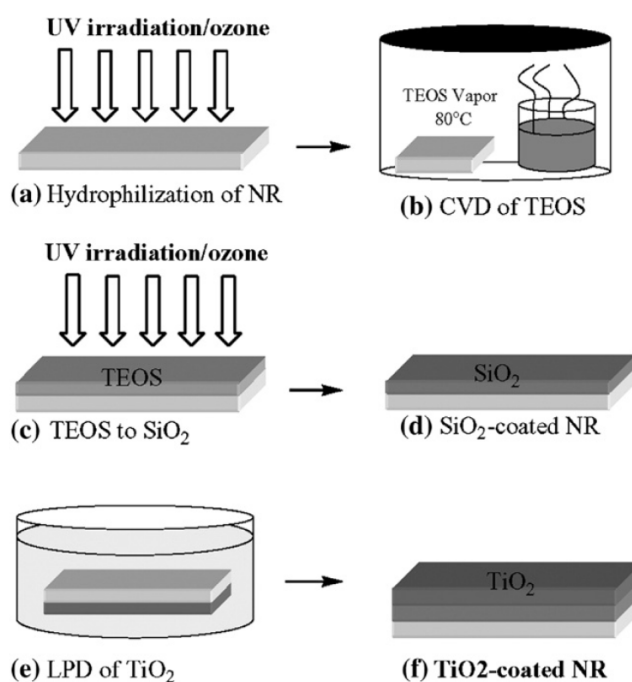
- Amonijev heksafluorotitanat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, 99,99%)
- Borna kiselina (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 99,999%)
- Tetraetoksizilan (TEOS, 95%)

- Standardne podloge od prirodne gume oblika

### 6.2.2. Priprema SiO<sub>2</sub> sloja

Proces površinske modifikacije prirodne gume prikazan je na slici 22.

- Prvo je podloga (površina presjeka ispitnog dijela  $6 \times 2 \text{ mm}^2$ ) obrađivana tijekom 60 minuta u UV / ozonskom čistaču radi pretvaranja hidrofobne površine NR u hidrofilnu stvaranjem funkcionalnih skupina koje sadrže kisik na površini NR
- Dalje je tretirana NR podloga prekrivena organosilanskim slojem pomoću hemisorpcije koristeći TEOS kao prekursor.
- Staklena čaša napunjena TEOS-om od  $1 \text{ cm}^3$  zajedno s uzorkom stavljena je u staklenu posudu od  $1000 \text{ cm}^3$  sa suhom atmosferom N<sub>2</sub> (relativna vlažnost bila je manja od 10%).
- Spremnik je zatvoren poklopcem i zagrijavan u pećnici na 80°C.
- U ovom eksperimentu vrijeme kemisorpcije bilo je 2 h.
- Konačno, uzorci prekriveni kemisorbiranim TEOS-om ponovno su zračeni 60 minuta na isti način kao i za hidrofilnu obradu gore spomenute NR površine kako bi se TEOS transformirao u SiO<sub>2</sub> [13].



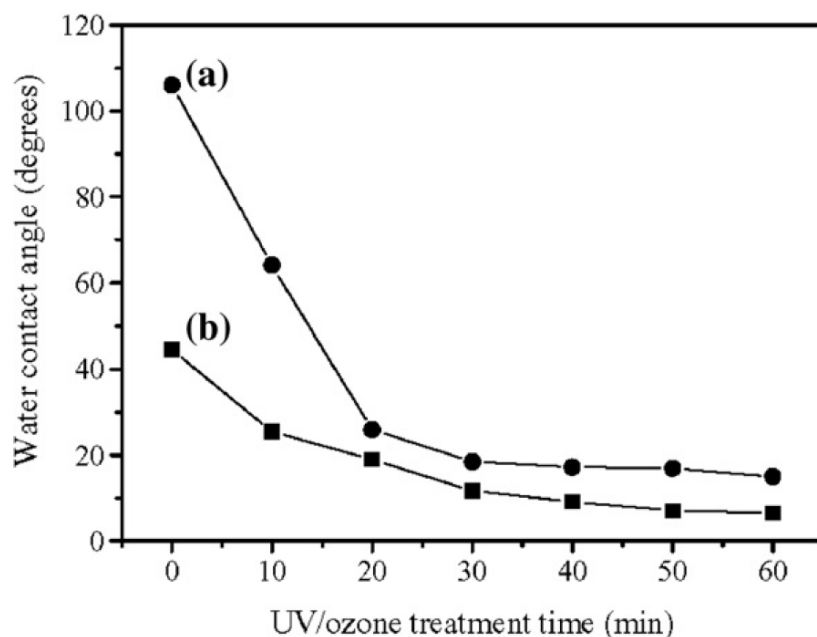
Slika 22. Shematski prikaz pripreme slojeva SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> na podlozi od prirodne gume [13]

### 6.2.3. Priprema TiO<sub>2</sub> sloja

Jednake zapremine (50 ml) vodenih otopina 0,10 M amonijevog heksafluorotitanata ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>) i 0,30 M borne kiseline (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) pomiješane su s odgovarajućom količinom HCl za kontrolu pH = 2,8 na 50°C da bi se taložio titanov dioksid. Zatim su uzorci presvučeni SiO<sub>2</sub> uronjeni naopako u vodenu otopinu kako bi se izbjeglo taloženje čestica TiO<sub>2</sub> gravitacijom tijekom 4 sata (kao što je prikazano na slici 22). Zatim su uzorci tri puta isprani vodom i osušeni [13].

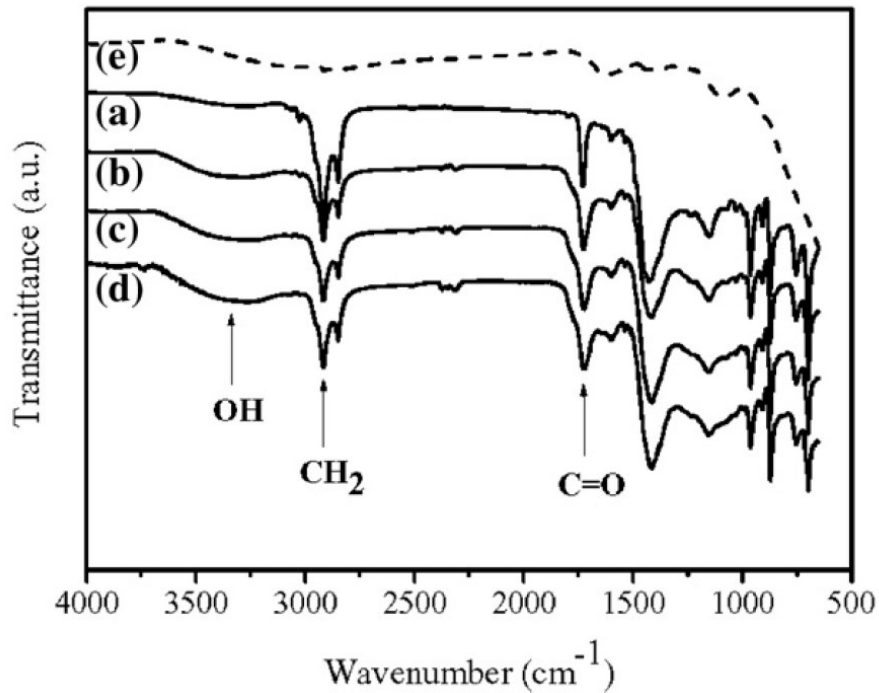
### 6.3. Rezultati i diskusija

Obrada UV/ozonom tijekom jednog sata pretvara površinu NR iz hidrofobne u hidrofilnu, što je dokazano mjerenjem kontaktnih kutova s vodom (kontaktni kut se smanjuje s preko 100° na ispod 20°, slika 23.).



Slika 23. Promjena kutova kontakta s vodom zbog tretmana UV / ozonom. (a) podloga od prirodne gume i (b), prirodna guma nakon tretmana TEOS kemisorpcijom [13]

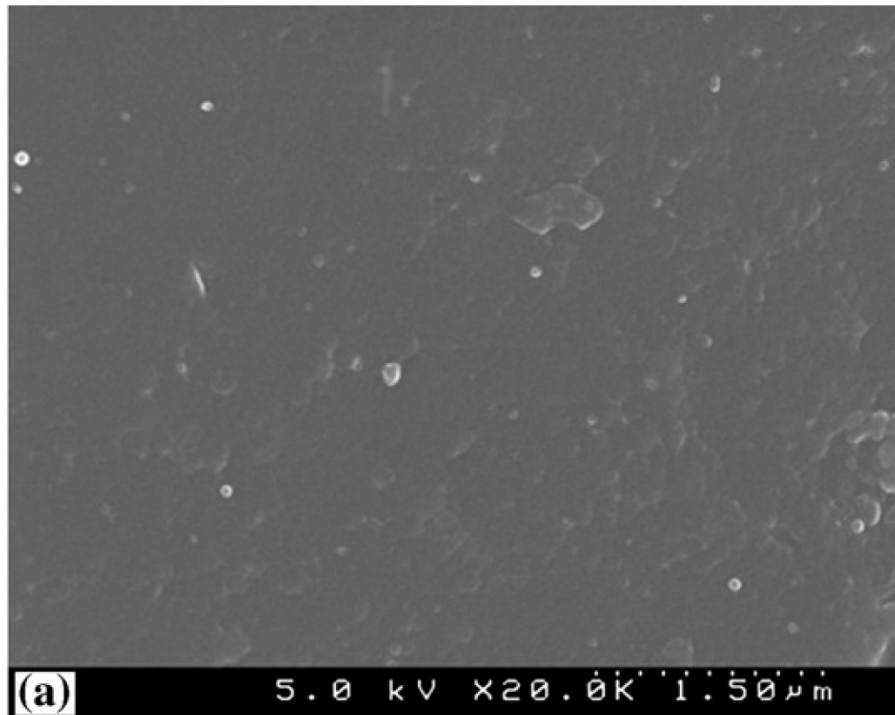
Evolucija ATR-FTIR spektara zabilježenih istovremeno za praćenje procesa prikazana je na slici 24.



Slika 24. ATR-FT-IR spektri površina prirodne gume: (a), netretirani NR; (b), NR tretiran UV/ozonom 20 min, (c), 40 min, (d), 60 min, (e) predstavlja spektar NR presvučenog TiO<sub>2</sub> uzorka [13]

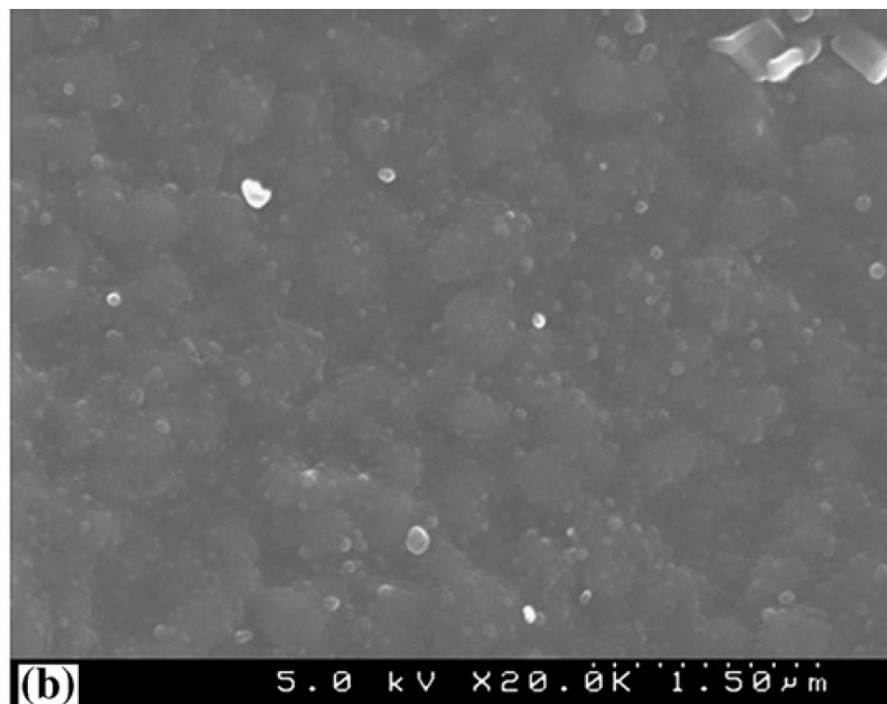
Kao što je vidljivo iz spektra, novi vrh na 3300 cm<sup>-1</sup> pojavljuje se nakon 20 minuta tretmana koji pripada vibraciji OH skupina (krivulja b). Uz to, povećao se i intenzitet vrha na 1730 cm<sup>-1</sup> koji odgovara vibraciji C=O skupina. Istodobno se smanjuje intenzitet vrha na 2915 cm<sup>-1</sup> pripisan vibraciji CH<sub>2</sub> skupina. Te činjenice sugeriraju da su CH<sub>2</sub> skupine na površini NR oksidirane u OH i C=O skupine koje sadrže kisik UV-osvjetljenjem i tretmanom ozonom. Porast traka koje odgovaraju skupinama koje sadrže kisik postaje znatno sporiji s vremenom. Slično ponašanje pokazuje i propadanje vrijednosti kutova kontakta s vodom. Stoga se može zaključiti da je jedan satni tretman sasvim dovoljan za pretvaranje inače hidrofobne površine NR u hidrofilno stanje.

Film TiO<sub>2</sub> nastao na površini NR izravno je promatran SEM mikrografima i uspoređen s površinom NR i površinom presvučenom SiO<sub>2</sub>. Slika izvornog NR prikazuje glatku površinu s malim valovima (slika 25) [13].



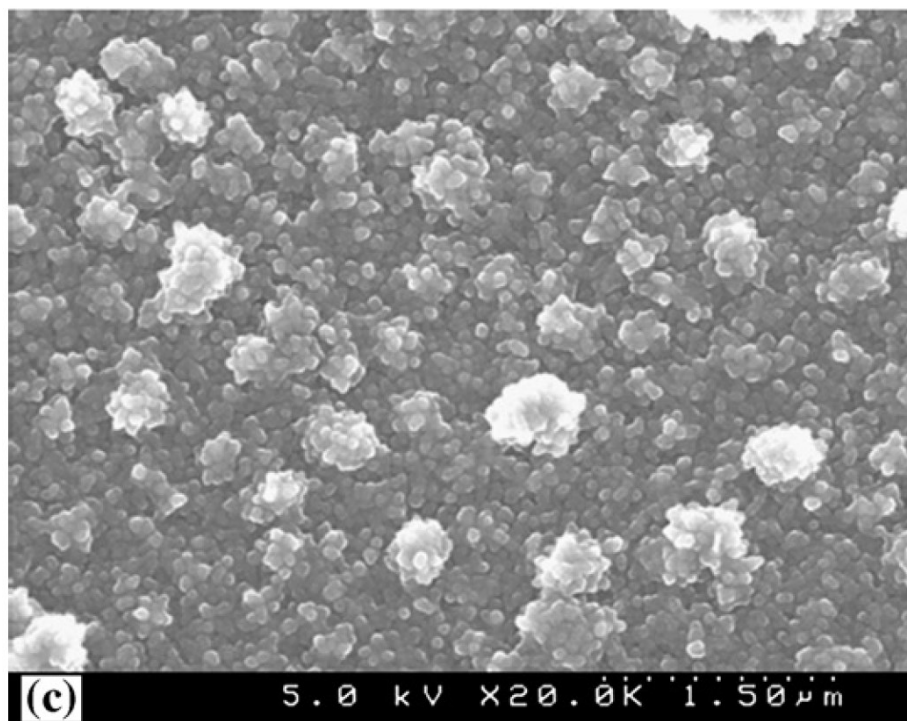
Slika 25. Ne tretirana prirodna guma

Slika NR presvučenog SiO<sub>2</sub> pokazuje malo veću izbočenost jer je njezina površina djelomično oksidirana UV/ozonskim tretmanom, što je pokazao FT-IR. Izravno promatranje sloja SiO<sub>2</sub> teško je zbog njegove male debljine (slika 26) [13].

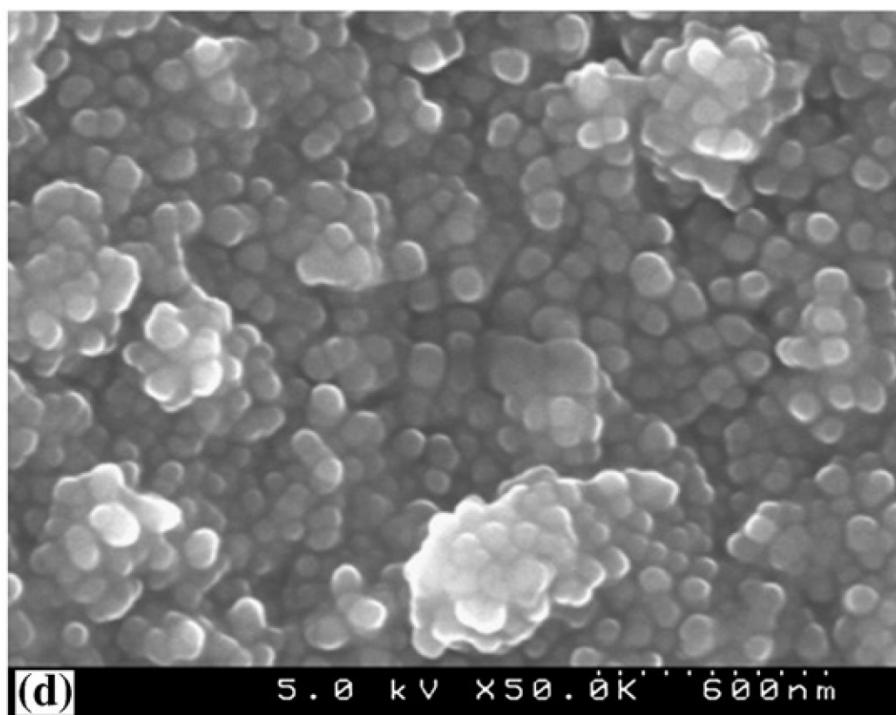


Slika 26. Prirodna guma presvučena slojem SiO<sub>2</sub>

Nakon modifikacije slojem  $\text{TiO}_2$  (slike 27. i 28.), utvrđeno je da je sloj  $\text{TiO}_2$  nastao manjim česticama promjera oko 70–80 nm. Te male čestice uklopljene su zajedno tijekom postupka LPD-a i potpuno su prekrile površinu [13].

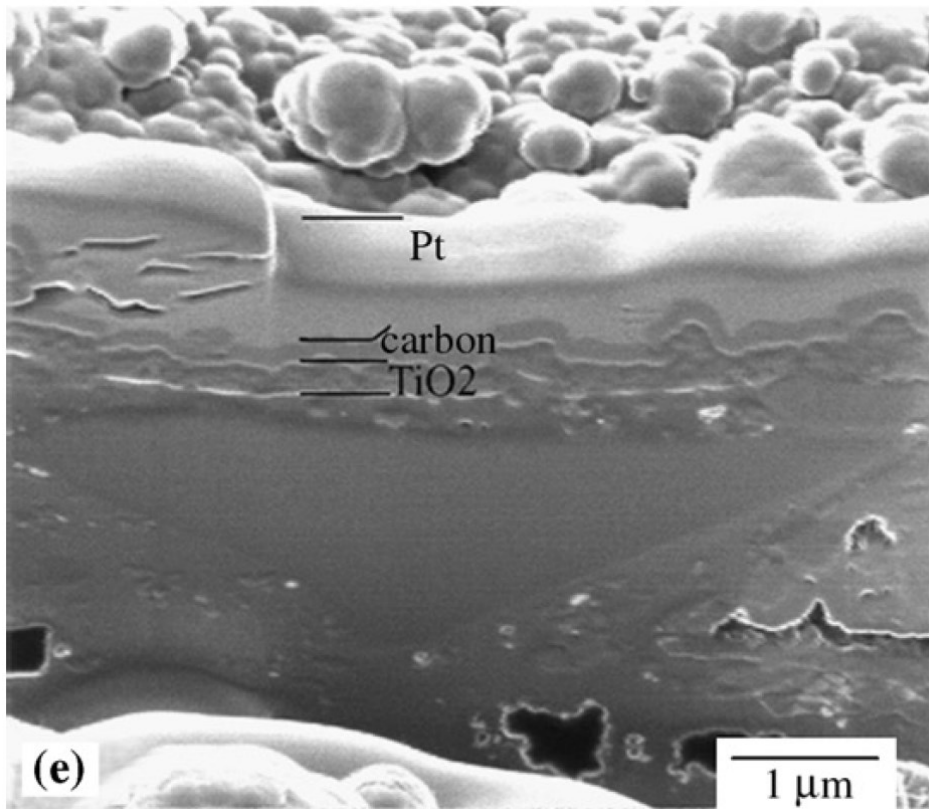


Slika 27. Prirodna guma presvučena slojem  $\text{TiO}_2$  [13]



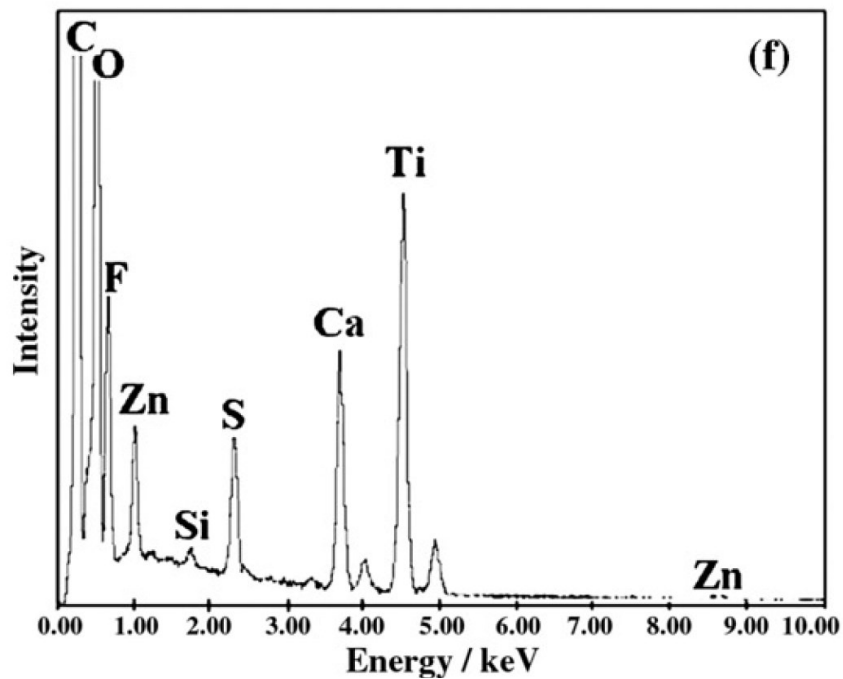
Slika 28. Prirodna gume presvučena slojem  $\text{TiO}_2$  – uvećana slika [13]

Ispitan je i presjek prirodne gume presvučenog  $\text{TiO}_2$ . Kako bi se spriječilo uništavanje sloja  $\text{TiO}_2$ , fokusirana ionska zraka (FIB) korištena je za rezanje uzorka i promatranje presjeka sloja  $\text{TiO}_2$ . Kao što je prikazano na slici 29., debljina  $\text{TiO}_2$  je oko 200-250 nm.



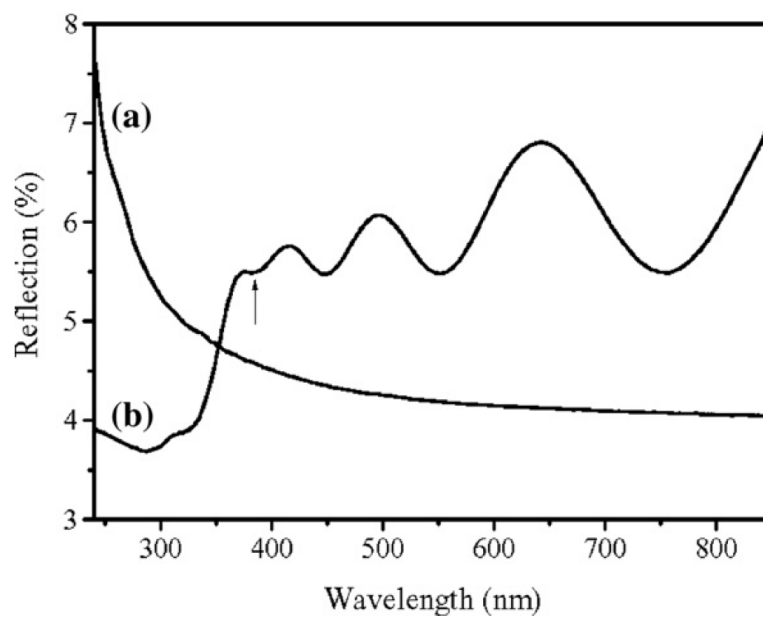
Slika 29. Presjek uzorka prirodne gume presvučene  $\text{TiO}_2$  [13]

Nadalje, spektri rendgenske zrake (EDX) koji raspršuju energiju (slika 30.) površine prirodne gume presvučene  $\text{TiO}_2$ , pokazali su postojanje Ti i O kako bi dokazali sastav površine koji odgovara  $\text{TiO}_2$ . Promatrani signali Zn, Ca, S i C vjerojatno se pojavljuju iz podloge NR i F potječe iz otopine LPD. Si je također pronađen zbog dubine ispitivanja EDX-a [13].



Slika 30. Rezultati EDX koji odgovaraju (c), (Zn, Ca, S i C dolaze iz NR podloge, F dolazi iz reakcijske otopine, a Si dolazi iz sloja SiO<sub>2</sub>) [13]

Refleksija netretirane gume i gume presvučene TiO<sub>2</sub> ispitane su UV-vidljivim spektrima, a odgovarajuće krivulje prikazane su na slici 31. Valovi odgovaraju interferencijskim vrhuncima filma TiO<sub>2</sub> [13].

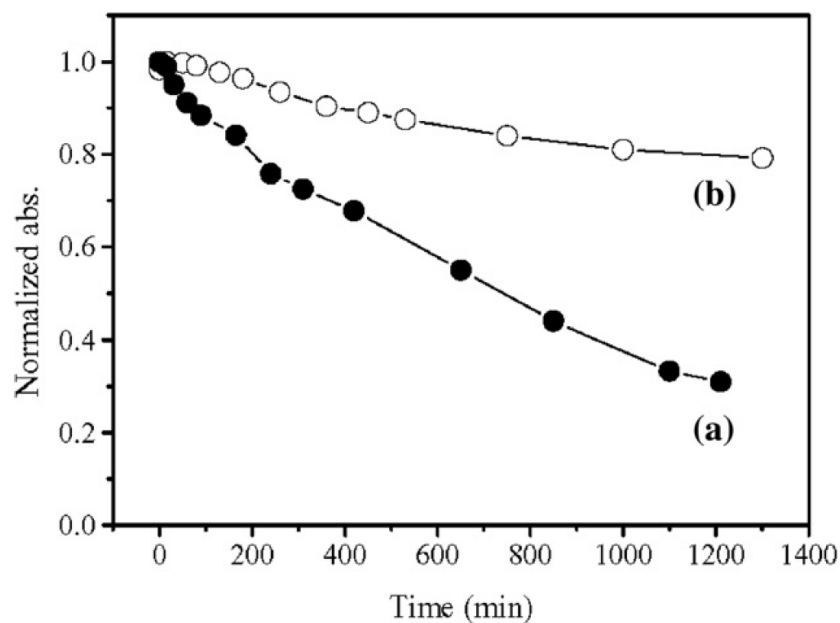


Slika 31. UV-vidljivi difuzni spektri refleksije (a), neobrađenog NR i (b) presvučenog TiO<sub>2</sub> [13]



Podaci pokazuju da NR može reflektirati oko 4% svjetlosti u vidljivom i infracrvenom području a intenzitet refleksije raste u UV području. Nakon presvlačenja TiO<sub>2</sub>, odraz u vidljivom području povećava se na oko 6% i vide se lomni vrhovi sloja TiO<sub>2</sub>. U UV području refleksija podloge presvučene TiO<sub>2</sub> smanjuje se na ispod 4% zbog apsorpcije svjetlosti od TiO<sub>2</sub>.

Kako bi se ispitala fotokatalitička sposobnost NR presvučenog TiO<sub>2</sub>, izveden je tipični eksperiment fotokatalitičkog izbjeljivanja (razgradnje) metilen plavog (ML) pod UV osvjetljenjem s intenzitetom od 1 mW cm<sup>-2</sup>. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 6 [13].



Slika 32. Fotokatalitička razgradnja metilen plavog pomoću uzorka NR presvučenog TiO<sub>2</sub>: (a), u ovisnosti o vremenu osvjetljenja žarulje svjetlosti jačine 1 mW cm<sup>-2</sup>; (b) predstavlja apsorpciju uzorka u mraku [13]

Kao što se vidi, apsorpcija, a time i koncentracija metilen plavog opada s UV osvjetljenjem, a brzina raspadanja je brža u usporedbi s uzorkom bez osvjetljenja. Ovaj rezultat eksperimenta s fotorazgradnjom MB sugerira da općenito možemo očekivati da se druge organske nečistoće taložene na površini NR presvučenog TiO<sub>2</sub> mogu razgraditi osvjetljavanjem UV svjetlom niskog intenziteta. To pokazuje da film TiO<sub>2</sub> na NR posjeduje fotokatalitičku sposobnost TiO<sub>2</sub> [13].

## 7. ZAKLJUČAK

U ovom radu detaljno je objašnjena fotokatalitička aktivnost  $\text{TiO}_2$ , način dobivanja gumenih podloga iz recikliranih guma, načini nanošenja fotokatalizatora na podloge i dati je primjer nanošenja  $\text{TiO}_2$  na prirodnu gumenu podlogu i pokazano kako se fotokatalizator ponaša na toj podlozi. Onečišćenje okoliša raste iz godine u godinu, a svijet ljudi nedovoljno brzo u odnosu na onečišćenje. Stoga se pred pojedince stavljaju mnogi zadaci i problematike za koje bi trebali pronaći adekvatna rješenja, koja bi većina kasnije trebala prihvatiti. Razvojem novih tehnologija koje su usmjerene na rješavanje ovakvih problematika mogli bi doći do novih spoznaja kako smanjiti onečišćenja i spriječiti nastanak novih. Prednosti ove metode su jeftina, održiva i pogodna za okoliš tehnologija kojom se može postići potpuna ili djelomična razgradnja štetnih plinova. Zbog svojih svojstava guma ima širok spektar primjene, bez obzira na industriju, poljoprivredu, promet, nacionalnu obranu i svakodnevni život ljudi, a osim što služe svrsi, mogu biti produkt recikliranja starih i otpadnih guma koje su nekome otpad. Spoj ovih dviju grana mogao bi unaprijediti i poboljšati okoliš, a samim time i život ljudi, stoga smatram da bi daljnje istraživanje ove teme bilo poželjno.

## 8. LITERATURA

- [1] Z. Ma, F. Zaera (2006), Heterogeneous Catalysis by Metals, Encyclopedia of Inorganic Chemistry, datum pristupa: 9.6.2020.
- [2] C.H Wu., C.L. Chang (2006), Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems, Journal of hazardous materials, datum pristupa: 9.6.2020.
- [3] Kataliza, datum pristupa: 9.6.2020., dostupno na: <https://sr.wikipedia.org/sr-el/%D0%9A%D0%B0%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7%D0%B0>
- [4] F. Jović, V. Tomašić, Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, datum pristupa: 11.6.2020., dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/70031>
- [5] Perlog, M. (2015), Sinteza i karakterizacija leteći pepeo/TiO<sub>2</sub> fotokatalitičkih nanokompozita, datum pristupa: 13.6.2020., dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:892275>
- [6] Štrk, A. Fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline s imobiliziranim TiO<sub>2</sub>, datum pristupa: 13.6.2020., dostupno na: <https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A243>
- [7] Đokić, M., Fotokataliza u zelenoj hemiji: priprema katalizatora, karakterizacija i primena, datum pristupa: 11.6.2020., dostupno na: [https://www.pmf.ni.ac.rs/download/master/master\\_radovi\\_hemija/hemija\\_master\\_radovi/2017/2017-9-14-mdj2.pdf](https://www.pmf.ni.ac.rs/download/master/master_radovi_hemija/hemija_master_radovi/2017/2017-9-14-mdj2.pdf)
- [8] Slogar, K., Poluvodička fotokataliza i metode imobilizacije TiO<sub>2</sub> katalizatora, datum pristupa: 5.7.2020., dostupno na: <https://zir.nsk.hr/islandora/object/fkit:138>

- [9] Borovac, M. Imobilizacija TiO<sub>2</sub> na čvrsti nosač – karakterizacija i fotokatalitička aktivnost, datum pristupa: 5.7.2020., dostupno na: <https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A271>
- [10] Radwan A. Al-Rasheed: Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview, datum pristupa: 5.7.2020., dostupno na: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.552.942&rep=rep1&type=pdf>,
- [11] Zaštitne gumene obloge, datum pristupa: 8.8.2020., dostupno na: <https://gumiimpex.hr/zastitne-gumene-obloge/>
- [12] Nasr M., Eid C., Habchi R., Miele P., Bechelany M., Recent Progress on TiO<sub>2</sub> Nanomaterials For Photocatalytic Applications, datum pristupa: 29.8.2020., dostupno na: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201800874>
- [13] Jin M., Zhang X., V. Emeline A., Numata T., Murakami T., Fujishima A., Surface modification of natural rubber by TiO<sub>2</sub> film, datum pristupa: 30.8.2020., dostupno na: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S025789720700669X>
- [14] Bekbolet, M., Ozkosemen, G., (1996), A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model humic acid. Water Science and Technology

## 9. POPIS SLIKA

Slika 1. Ovisnost kemijske reakcije uz prisustvo katalizatora

Slika 2. Proces fotokatalitičke reakcije

Slika 3. Osnovna shema poluvodičke fotokatalize

Slika 4. Glavni procesi u čestici poluvodiča  $\text{TiO}_2$ : (a) nastajanje para elektron-šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice, (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice

Slika 5. Shematski prikaz raspodjela fotokatalitičkih reaktora s obzirom na smjer reakcije, položaja UV-lampe i smještaj katalizatora: (a) tip reaktora s ravnom pločom, (b) sačasti monolitni tip reaktora i (c) cijevni (anularni) reaktor

Slika 6. Kristalne modifikacije  $\text{TiO}_2$  a) rutil; b) anatas i c) brukit

Slika 7. Reciklirane gumene podloge postavljene u svrhu sporta i rekreacije

Slika 8. Reciklirane gumene podloge postavljene u svrhu zdrastva i njege

Slika 9. Reciklirani gumeni elementi gospodarskih svrha

Slika 10. Reciklirane gumene obloge dječjeg igrališta

Slika 11. Gumeni granulati veličine 0,0 – 0,5 mm

Slika 12. Gumeni granulati veličine 0,5 – 2,0 mm

Slika 13. Gumeni granulati veličine 2,0 – 3,5 mm

Slika 14. Gumena obloga

Slika 15. a) TEM prikaz  $\text{TiO}_2$  nanočestica b) SEM prikaz  $\text{TiO}_2$  nanočestica

Slika 16. Shematski prikaz metode elektrospinninga

Slika 17. Različite vrste morfologije 1D  $\text{TiO}_2$  nanostrukture sintetiziranih hidrotermalnim metodama: (a, b)  $\text{TiO}_2$  nanocijevi, (c, d)  $\text{TiO}_2$  nanočepići, (e, f)  $\text{TiO}_2$  nano pojasevi, (g, h)  $\text{TiO}_2$  nanožice

Slika 18. Prikaz SEM (a) i TEM (b) slika tankih filmova  $\text{TiO}_2$  sintetiziranih spin premazom

Slika 19. (a) SEM slika  $\text{TiO}_2$  tankog filma sintetiziranog premazom i (b) AFM slika (topografski prikaz)  $\text{TiO}_2$  tankog filma

Slika 20. Sken slike  $\text{TiO}_2$  elektronskom mikroskopijom s različitim vremenima taloženja (a) 2 minute i (b) 1 minute

Slika 21. Shematski prikaz procesa ALD-a

Slika 22. Shematski prikaz pripreme slojeva  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  na podlozi od prirodne gume

Slika 23. Promjena kutova kontakta s vodom zbog tretmana UV / ozonom. (a) podloga od prirodne gume i (b), prirodna guma nakon tretmana TEOS kemisorpcijom.

Slika 24. ATR-FT-IR spektri površina prirodne gume: (a), netretirani NR; (b), NR tretiran UV/ozonom 20 min, (c), 40 min, (d), 60 min, (e) predstavlja spektar NR presvučenog TiO<sub>2</sub> uzorka

Slika 25. Ne tretirana prirodna guma

Slika 26. Prirodna guma presvučena slojem SiO<sub>2</sub>

Slika 27. Prirodna guma presvučena slojem TiO<sub>2</sub>

Slika 28. Prirodna gume presvučena slojem TiO<sub>2</sub> – uvećana slika

Slika 29. Presjek uzorka prirodne gume presvučene TiO<sub>2</sub>

Slika 30. Rezultati EDX koji odgovaraju (c), (Zn, Ca, S i C dolaze iz NR podloge, F dolazi iz reakcijske otopine, a Si dolazi iz sloja SiO<sub>2</sub>)

Slika 31. UV-vidljivi difuzni spektri refleksije (a), neobrađenog NR i (b) presvučenog TiO<sub>2</sub>

Slika 32. Fotokatalitičko raspadanje metilen plavog pomoću uzorka NR presvučenog TiO<sub>2</sub>: (a), u ovisnosti o vremenu osvjetljenja žarulje svjetlosti jačine 1 mW cm<sup>-2</sup>; (b) predstavlja apsorpciju uzorka u mraku.

## **10. POPIS TABLICA**

Tablica 1. Značenje simbola u poluvodičkoj fotokatalizi