



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Debora Briševac

**Fotokatalitička razgradnja ciprofloksacina sol-gel filmovima
titanijevog dioksida dopiranog cerijem**

Zagreb, 2020.

Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za inženjersku keramiku, Zavoda za materijale i Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo, Zavoda za energetska postrojenja, energetiku i okoliš Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom prof. dr. sc. Lidije Ćurković i prof. dr. sc. Davora Ljubasa te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2019./2020.

Debora Briševac

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A		Apsorbancija
A/A_0		Relativna vrijednost apsorbancije
A_0		Početna apsorbancija
d	Å	Razmak između ravnina
E_g	eV	Energija energetskog procijepa
f	s ⁻¹	Frekvencija zračenja
F	N	Sila
h	eV	Energija zračenja
$h\nu$	eV	Kvant zračenja
I	Js ⁻¹ m ⁻² sr ⁻¹ Hz ⁻¹	Intenzitet zračenja
k	Nm ⁻¹	Konstanta elastičnosti
k'	min ⁻¹	Konstanta brzine
K_α		Karakteristično zračenje
l	mm	Udaljenost izvora zračenja od uzoraka
m	kg	Masa
mol	mol	Količina tvari
M_r		Relativna molekulska masa
n		Stupanj difrakcije
R^2		Koeficijent determinacije
t	s	Vrijeme
$t_{1/2}$	min	Vrijeme poluraspada
V	Å ³	Volumen jedinične ćelije
w	%	Maseni udio
x	m	Pomak nosača
ϑ	°C	Temperatura
γ	g/L	Koncentracija tvari
λ	nm	Valna duljina
θ	°	Braggov kut

POPIS KRATICA

AFM	mikroskopija atomskih sila (eng. <i>atomic force microscopy</i>)
AOP	napredni oksidacijski postupci (eng. <i>advanced oxidation processes</i>)
BSE	unazad raspršeni elektron (eng. <i>backscattered electron</i>)
CIP	ciprofloksacin (eng. <i>ciprofloxacin</i>)
CVD	postupak kemijskog prevlačenja (eng. <i>chemical vapor deposition</i>)
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. <i>differential scanning calorimetry</i>)
DTA	diferencijalna toplinska analiza (eng. <i>differential thermal analysis</i>)
e ⁻	elektron u vodljivoj vrpci
h ⁺	šupljina u valentnoj vrpci
PVD	postupak fizikalnog prevlačenja (eng. <i>physical vapor deposition</i>)
SE	sekundarni elektron
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. <i>scanning electron microscopy</i>)
TEM	transmisijski elektronski mikroskop (eng. <i>transmission electron microscope</i>)
TGA	termogravimetrijska analiza (eng. <i>thermogravimetric analysis</i>)
TiO ₂	titanijev dioksid
TOC	ukupni organski ugljik (eng. <i>total organic carbon</i>)
UV	ultraljubičasto zračenje (eng. <i>ultraviolet</i>)
VIS	vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja (eng. <i>visible spectral region</i>)
XRD	rendgenska difrakcija (eng. <i>X-ray diffraction</i>)

POPIS SLIKA

Slika 1.	Kristalne strukture TiO ₂ : (A) anatas ($a = b = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 9,50 \text{ \AA}$), (B) rutil ($a = b = 4,58 \text{ \AA}$, $c = 2,95 \text{ \AA}$), (C) brukit ($a = 5,43 \text{ \AA}$, $b = 9,16 \text{ \AA}$, $c = 5,13 \text{ \AA}$), preuzeto iz [1]	3
Slika 2.	Shema fotokatalitičkog djelovanja TiO ₂ , preuzeto iz [2]	4
Slika 3.	Shematski prikaz sol-gel postupka, preuzeto iz [21]	6
Slika 4.	Postupak uranjanja supstrata u suspenziju, preuzeto iz [10]	9
Slika 5.	Modifikacije metode uranjanja (A) pod kutom, (B) uz rotaciju, preuzeto iz [10]	10
Slika 6.	Imobilizacija fotokatalizatora metodom izlivanja, preuzeto iz [10]	11
Slika 7.	Sol-gel postupak rotiranja, preuzeto iz [10]	11
Slika 8.	Dijagram tijeka pripreve i ispitivanja sol-gel filmova	20
Slika 9.	Homogenizacija sola na magnetnoj miješalici	21
Slika 10.	Nanošenje sol-gela na supstrat metodom izlivanja	22
Slika 11.	Braggov zakon loma [37]	24
Slika 12.	Goniometar, a) θ/θ izvedba, b) $\theta/2\theta$ izvedba, preuzeto iz [37]	25
Slika 13.	Usporedba prostorne razlučivosti metoda za karakterizaciju materijala, preuzeto iz [38]	26
Slika 14.	Shematski prikaz rada AFM-a, preuzeto iz [39]	28
Slika 15.	Prikaz DSC ćelije koja radi na principu toplinskog toka, preuzeto iz [43]	30
Slika 16.	Shematski prikaz uređaja za TG, preuzeto iz [45]	31
Slika 17.	Shematski prikaz uređaja za DTA analizu, preuzeto iz [47]	32
Slika 18.	Shematski prikaz ispitnog sustava, preuzeto iz [48]	34
Slika 19.	Difraktogram praškastih uzoraka TiO ₂ te Ce-TiO ₂ : TiO ₂ , 0,08% Ce-TiO ₂ , 0,40% Ce-TiO ₂ , 0,80% Ce-TiO ₂ , 2,40% Ce-TiO ₂ , 4,10% Ce-TiO ₂ te 73,3% Ce-TiO ₂ ...	35
Slika 20.	Difraktogram gelova TiO ₂ te Ce-TiO ₂ uzoraka: TiO ₂ , 0,08% Ce-TiO ₂ , 0,40% Ce-TiO ₂ , 0,80% Ce-TiO ₂ , 2,40% Ce-TiO ₂ , 4,10% Ce-TiO ₂ te 73,3% Ce-TiO ₂	36
Slika 21.	Dijagram parametara i volumena jediničnih ćelija TiO ₂ te Ce-TiO ₂ uzoraka: TiO ₂ , 0,08% Ce-TiO ₂ , 0,40% Ce-TiO ₂ , 0,80% Ce-TiO ₂ , 2,40% Ce-TiO ₂ , 4,10% Ce-TiO ₂ te 73,3% Ce-TiO ₂	36
Slika 22.	(A) 3-D AFM snimka površine ($2 \times 2 \text{ \mu m}$) uzorka TiO ₂ , (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a	37
Slika 23.	(A) 3-D AFM snimka površine ($2 \times 2 \text{ \mu m}$) uzorka 0,08% Ce-TiO ₂ , (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a	38
Slika 24.	(A) 3-D AFM snimka površine ($2 \times 2 \text{ \mu m}$) uzorka 0,40% Ce-TiO ₂ , (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a	38
Slika 25.	(A) 3-D AFM snimka površine ($2 \times 2 \text{ \mu m}$) uzorka 0,80 % Ce-TiO ₂ , (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a	38
Slika 26.	(A) 3-D AFM snimka površine ($2 \times 2 \text{ \mu m}$) uzorka 2,40% Ce-TiO ₂ , (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a	39
Slika 27.	(A) 3-D AFM snimka površine ($2 \times 2 \text{ \mu m}$) uzorka 4,10 % Ce-TiO ₂ , (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a	39
Slika 28.	DSC/TG krivulje za uzorke TiO ₂ te 0,08% Ce-TiO ₂	41
Slika 29.	UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) TiO ₂ filmom uz primjenu (A) UV-A zračenje, (B) SOLAR zračenje, γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C	43

Slika 30.	UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 0,08% Ce- TiO ₂ filmom uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C	43
Slika 31.	UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 0,40% Ce- TiO ₂ filmom uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C	44
Slika 32.	UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 0,80% Ce- TiO ₂ filmom uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C	44
Slika 33.	UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 2,40% Ce- TiO ₂ filmom uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C	45
Slika 34.	UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 4,10% Ce-TiO ₂ filmom uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C	45
Slika 35.	UV/VIS spektri fotolitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja; γ_0 (CIP) = 5 mg/ L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C	46
Slika 36.	Promjena relativne apsorbancije ciprofloksacina ($\gamma_0 = 5$ mg/L) u ovisnosti o vremenu, nanostrukturiranim TiO ₂ filmom te filmovima na bazi Ce-TiO ₂ pri temperaturi od 25 °C, uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja ...	47
Slika 37.	Kinetika fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina ($\gamma_0 = 5$ mg/L) nanostrukturiranim TiO ₂ filmom te filmovima na bazi Ce-TiO ₂ pri temperaturi od 25 °C, uz primjenu (A) UV-A zračenja, (B) SOLAR zračenja	48
Slika 38.	Kinetika fotolitičke razgradnje ciprofloksacina ($\gamma_0 = 5$ mg/L) pri temperaturi od 25 °C, uz primjenu UV-A i SOLAR zračenja	49

POPIS TABLICA

Tablica 1. Opći podaci o ciprofloksacinu [28]	14
Tablica 2. Vrijednosti veličine čestica i parametra hrapavosti nanostrukturiranih sol-gel filmova (srednja vrijednost ± eksperimentalno standardno odstupanje), na presjecima prikazanim na slikama 22-27	40
Tablica 3. Vrijednosti konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda (k'), vremena poluraspada ($t_{1/2}$) i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina ($\gamma = 5$ mg/L) TiO ₂ filmom te Ce-TiO ₂ filmovima, uz primjenu UV-A i SOLAR zračenja, pri temperaturi od 25 °C	49
Tablica 4. Vrijednosti konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda (k'), vremena poluraspada ($t_{1/2}$) i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) fotolitičke razgradnje ciprofloksacina ($\gamma = 5$ mg/L), uz primjenu UV-A i SOLAR zračenja, pri temperaturi od 25 °C	50

SADRŽAJ

POPIS OZNAKA	I
POPIS KRATICA	II
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
SADRŽAJ	VI
1. UVOD.....	1
1.1. Titanijev dioksid	3
1.2. Sol-gel postupak.....	6
1.3. Imobilizacija fotokatalizatora	8
1.4. Farmaceutici.....	12
1.4.1. Ciprofloksacin.....	14
1.5. Literaturni pregled fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina	15
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	17
3. MATERIJAL I METODE	18
3.1. Priprava solova (koloidne otopine)	21
3.2. Nanošenje i toplinska obrada sol-gel Ce-TiO ₂ filmova	22
3.3. Toplinska obrada gela	23
3.4. Karakterizacija nanostrukturiranih fotokatalizatora.....	23
3.4.1. Rendgenska difrakcija.....	23
3.4.2. Mikroskopija atomskih sila.....	26
3.4.3. Toplinska analiza	29
3.5. Određivanje fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina	33
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	35
4.1. Rezultati rendgenske difrakcije prahova Ce-TiO ₂	35
4.2. Rezultati analize Ce-TiO ₂ filmova mikroskopijom atomskih sila	37
4.3. Rezultati simultane toplinske analize prahova Ce-TiO ₂	40
4.4. Rezultati fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina Ce-TiO ₂ filmovima	42
5. ZAKLJUČCI.....	51
6. ZAHVALE	53
7. LITERATURA	54
8. SAŽETAK	59
9. SUMMARY.....	60
10. ŽIVOTOPIS.....	61

1. UVOD

Otpadne vode iznimno štetno djeluju na zdravlje ljudi, životinja i okoliš. Razvojem i radom industrijskih postrojenja, nastaju toksične otpadne komponente koje se ispuštaju u okoliš pri čemu se većina ne može razgraditi prirodnim putem. Kako bi se onečišćenje smanjilo ili u najboljem slučaju eliminiralo, razvijaju se brojne tehnike pročišćavanja voda i zraka poput kemijske precipitacije, filtracije, elektrodepozicije, adsorpcije, membranskih sustava i sl. [1-3]. Navedene metode pripadaju konvencionalnim metodama pročišćavanja i nisu dovoljno učinkovite za količinu i vrstu novih zagađivala, spore su i većina ne razgradi štetne komponente do kraja. Jedna od novijih metoda koja je u sve većoj primjeni je heterogena fotokataliza. Heterogena fotokataliza pripada skupini naprednih oksidacijskih procesa (eng. *AOPs – Advanced Oxidation Processes*). AOP-i se koriste za razgradnju brojnih organskih zagađivala, kao što su boje, fenoli, farmaceutici, itd. [2, 4]. AOP-i se temelje na stvaranju hidroksilnih radikala (OH^\bullet) koji su snažni oksidirajući agensi za razgradnju organskih zagađivala [5]. Farmaceutici, a posebice antibiotici, dobivaju sve više pažnje od znanstvenika koji se bave ekologijom voda. Antibiotici s protuupalnim lijekovima zauzimaju prvo mjesto u zagađenju prirodnih voda [6].

Brojnim je istraživanjima potvrđeno da neki spojevi poput titanijevog dioksida, cinkovog oksida i sl. aktivirani svjetlošću, mogu razgraditi toksične organske supstance u vodi i zraku. Fotokatalizatorima se štetne organske supstance mogu potpuno razgraditi u jednostavne spojeve kao što su voda, ugljikov dioksid i odgovarajuće mineralne kiseline [2, 7].

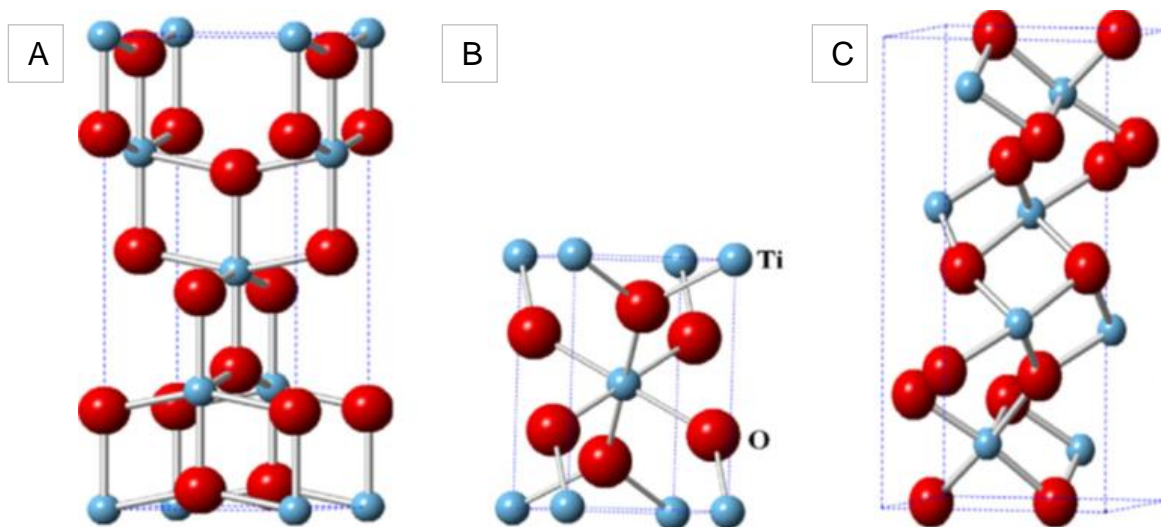
Iako titanijev dioksid glasi kao najučinkovitiji fotokatalizator, ima svoje nedostatke. TiO_2 posjeduje fotokatalitičko djelovanje samo pri UV zračenju koje čini tek 3-5% ukupnog Sunčevog zračenja. Stoga se provode brojna istraživanja u kojima se TiO_2 dopira drugim elementima kako bi se njegovo fotokatalitičko djelovanje proširilo i na područje vidljivog spektra Sunčevog zračenja.

U novije se doba pokušava naći i pogodniji način primjene fotokatalizatora za razgradnju različitih organskih tvari. Sve se manje koriste metode u kojima je fotokatalizator u obliku praha jer nakon korištenja prahova, potrebno ih je ukloniti iz voda filtriranjem i ostalim separacijskim procesima, što daje još jedan dodatan korak pri obradi te troši vrijeme i resurse. Danas se sve više koristi postupak imobilizacije fotokatalizatora na razne podloge kako bi se izbjegao upravo taj korak filtracije [5].

Dakle, iako je TiO_2 dobro poznat i ispitan, postoji široko područje za napredak u vidu pomicanja djelotvornosti na vidljivi dio spektra, imobilizaciji na supstrate te općenitom djelovanju na razgradnju farmaceutika u vodama.

1.1. Titanijev dioksid

Titanijev dioksid (TiO_2) je mineral koji se u prirodi javlja u obliku oksida. TiO_2 ima pet poznatih kristalnih oblika [Slika 1]: anatas, rutil, brukit te monoklinske i ortorompske faze [2, 8, 9]. Monoklinska i ortorompska faza vrlo su rijetke pa se većinom ne upotrebljavaju. Rutilna faza je najstabilnija faza TiO_2 , netopiva je u vodi te slabo topiva u kiselinama [2].



Slika 1. Kristalne strukture TiO_2 : (A) anatas ($a = b = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 9,50 \text{ \AA}$), (B) rutil ($a = b = 4,58 \text{ \AA}$, $c = 2,95 \text{ \AA}$), (C) brukit ($a = 5,43 \text{ \AA}$, $b = 9,16 \text{ \AA}$, $c = 5,13 \text{ \AA}$), preuzeto iz [1]

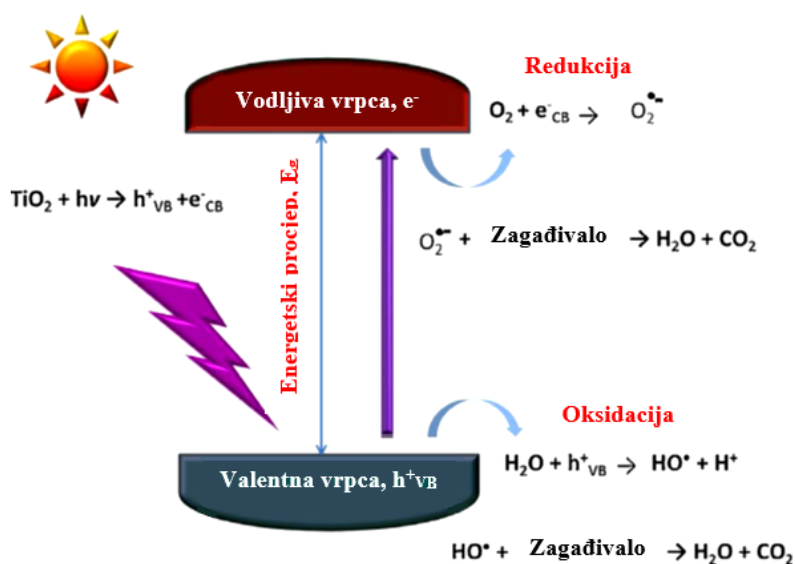
TiO_2 se najčešće primjenjuje u industriji plastike, papira, sintetike, gume, keramike, za izradu boja, elektroničkih komponenti, ali i u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji. Također, koristi se i za samočišćenje površina te obradu otpadnih plinova i voda. [7, 9, 10]. Toliki opseg primjene ima upravo zbog svojih iznimnih svojstava – antibakterijskog djelovanja, zaštitnog djelovanja od UV zračenja, kemijske inertnosti, slabe toksičnosti, niske cijene i aktivnosti pri UV zračenju [2].

U području strojarstva i kemije, TiO_2 se većinom primjenjuje kao fotokatalizator. Fotokatalizator je tvar koja se apsorpcijom kvanta svjetlosti pobuđuje te sudjeluje u kemijskoj pretvorbi reaktanata čime nastaju međuproducti [11].

Fotokatalitički proces započinje apsorpcijom elektromagnetskog zračenja pri čemu se elektroni iz valentne vrpce pobuđuju i prebacuju u vodljivu vrpcu [Slika 2]. Pri tome dolazi do stvaranja šupljina u valentnoj vrpci. Da bi se elektroni pobudili, potrebno je na njih djelovati energijom jednakom ili većom od energije procijepa ($h\nu \geq 3,20 \text{ eV}$ za anatas, pri

$\lambda \leq 380$ nm). Negativno nabijeni elektroni ostavljaju pozitivno nabijenu šupljinu u vodljivoj vrpici. Parovi elektron-šupljina sudjeluju u redukcijsko-oksidacijskim procesima. Šupljina (h^+) je jako oksidativna, dok je elektron (e^-) reducirajući. Zaključno, dolazi do toga da h^+ oksidira H_2O ili OH^- u hidroksi-radikal i hidrogen peroksid (H_2O_2), a e^- reducira adsorbirani O_2 u superoksidni anion [1, 2, 9].

Nastali spojevi u fotokatalizi reagiraju s adsorbiranim nečistoćama (organskim, anorganskim, biološkim vrstama), čime dolazi do njihove dekompozicije. Dobar katalizator treba imati što dulji vijek generiranja parova elektron-šupljina kako bi se konstantno stvarali slobodni radikali [1].



Slika 2. Shema fotokatalitičkog djelovanja TiO_2 , preuzeto iz [2]

Dakle, stupnjevi heterogene fotokatalize obuhvaćaju [5, 11]:

- prijenos reaktanata do površine fotokatalizatora
- apsorpciju zračenja na površini te stvaranje parova elektron-šupljina
- fizičku adsorpciju/kemisorpciju reaktanata
- reakcije na površini katalizatora
- desorpciju produkata na površini
- prijenos produkata s površine fotokatalizatora.

Fotokataliza je metoda koja se vrlo lako primjenjuje, nije energetska zahtjevnost, uvjeti za reakciju su blagi te nema sekundarnog zagađenja [11].

Osim TiO_2 , najčešće korišteni fotokatalizatori su Fe_2O_3 , WO_3 , ZnO , CeO_2 , CdS , Fe_2O_3 , ZnS , MoO_3 , ZrO_2 te SnO_2 , zbog povoljne veličine energetskog procijepa i elektronske strukture sa slobodnom vodljivom vrpcom i popunjenom valentnom vrpcom [1].

TiO_2 je prepoznat kao izvrstan fotokatalizator, ali zbog relativno visoke energije procijepa (u usporedbi s drugim fotokatalizatorima) koja za anatas fazu iznosi 3,2 eV, a za rutilnu 3,03 eV, može se koristiti samo kada je ozračen UV zračenjem $\lambda < 387 \text{ nm}$ [2, 7].

Nedostaci TiO_2 kao fotokatalizatora [1]:

- dolazi do rekombinacije foto-generiranih parova elektron-šupljina koji smanjuju ukupnu efikasnost reakcije
- elektroni se vraćaju u valentnu vrpcu, često inducirano nesavršenostima u strukturi, nečistoćama ili sl.
- slaba toplinska stabilnost najaktivnije (anatas) faze (prelazi u rutil iznad $600 \text{ }^\circ\text{C}$)
- ipak dosta velik energetski procijep.

Tako primjerice rutil s energetskim procijepom od 3 eV apsorbira valnu duljinu oko 413 nm (VIS), ali mu je djelotvornost slabija od anatasa zbog prebrze rekombinacije elektron-šupljina [1].

Fotokatalitička djelotvornost ovisi o brojnim čimbenicima. Neki od tih su masa, tj. koncentracija fotokatalizatora, intenzitet i valna duljina svjetlosti, pH, temperatura te veličina čestica fotokatalizatora, aktivna površina, koncentracija supstrata itd. [9].

Kako bi se fotokatalitička aktivnost TiO_2 proširila i u vidljivo područje elektromagnetskog zračenja, dodaju mu se razni spojevi, npr. Bi_2S_3 , CdS , ZrO_2 , CeO_2 , itd. Često se dopira nemetalima (npr. N, S, C, H) [12, 13], plemenitim metalima (npr. Ag, Au, Pt) [14], prijelaznim metalima (npr. Ce, Fe) [15], modificira metalnim poluvodičima, kodopira metalima i nemetalima i sl. [1, 16, 17].

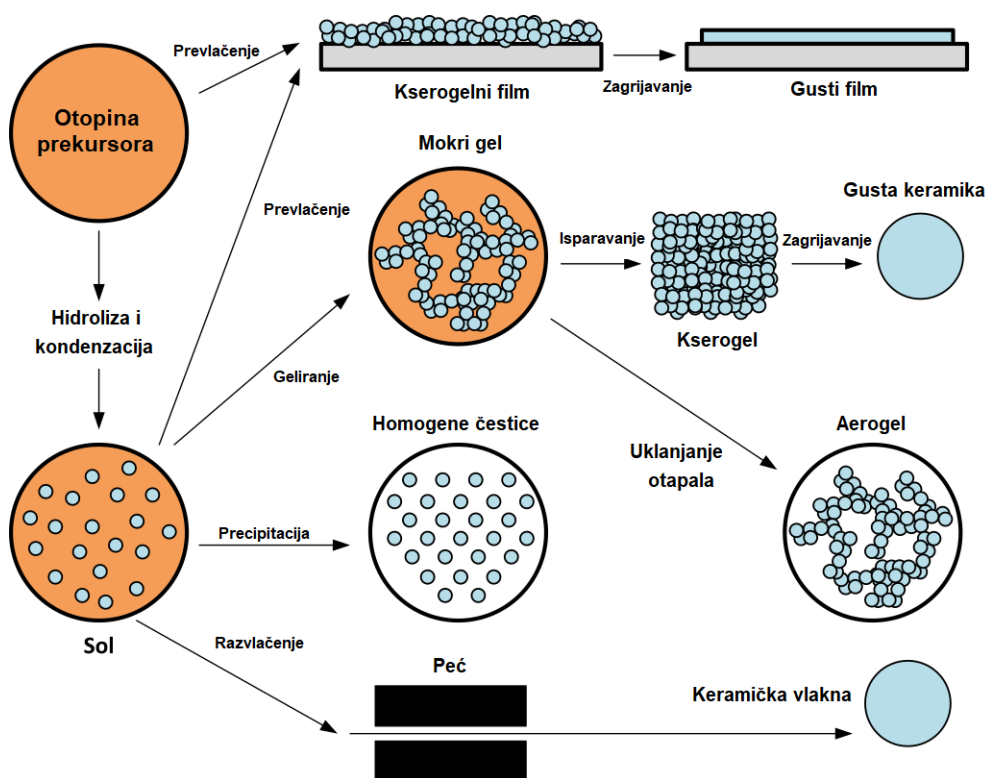
Iako dopanti mogu pozitivno utjecati na fotokatalitičku djelotvornost, javljaju se i nedostaci. Dopirani TiO_2 često pokazuje toplinsku nestabilnost, ali i redukciju fotokatalitičke aktivnosti, primjerice povećanjem adsorpcije, ukoliko se ne doda optimalni udio dopanata [2].

1.2. Sol-gel postupak

Sol-gel postupak razvija se u zadnjih 50-ak godina kao alternativa dotadašnjim tehnikama za pripremu staklenih i keramičkih proizvoda [18]. Danas je to jedan od najčešće korištenih postupaka za pripremu nanostrukturiranih fotokatalizatora zbog svoje niske cijene, niske temperature postupka, fleksibilnosti pri imobilizaciji, mogućnosti nanošenja na različite oblike i veličine supstrata te ekološke prihvatljivosti [5, 10, 19].

Primjena sol-gel postupka proširila se na brojna područja znanosti – elektrotehniku, elektroniku, optiku, kemiju, medicinu. Prevlake i filmovi načinjeni sol-gel metodom primjenjuju se za solarne ćelije, poluvodiče, zaštitne premaze, katalizatore, membrane, premaze implantata, itd. [18].

Proces se temelji na pripravi sola – disperzije koloidnih čestica suspendiranih u tekućoj matrici [Slika 3]. Suspenzije se mogu kasnije različitim postupcima pretvoriti u viskozne gelove te krute čestice. Pod terminom gel, smatra se koloid u kontinuiranoj čvrstoj fazi u kojemu se nalaze raspršene tekuće faze, a nastaje tako da se koloidne čestice povezuju u umreženu strukturu [10, 20].



Slika 3. Shematski prikaz sol-gel postupka, preuzeto iz [21]

Prekursori za izradu solova su najčešće alkoksidi metala (npr. Ti, Al, Si i sl.) koji se koriste kao baze, a nastaju u reakciji s alkoholom ili fenolom. Osim alkoksida metala, koriste se i vodene otopine metalnih soli i kombinacije organskih i anorganskih prekursora [18]. Postupak geliranja započinje hidrolizom i kondenzacijom alkoksidnog prekursora. Sušenjem gela na supstratu dolazi do hlapljenja otapala i vode. Volumen gela se tada smanjuje za isti volumen tekućina koje isparavaju te dolazi do očvršćivanja dodatnim umrežavanjem [19].

Gel se potom toplinski obrađuje (kalcinira) pri visokim temperaturama kako bi se postigla zadovoljavajuća svojstva kristalne strukture te snažna adhezija na supstrat [5]. Na supstratima tim postupkom nastaje gusti film [19]. Poželjna svojstva filma nakon kalciniranja su tvrdoća, optička prozirnost, dobra električna i toplinska svojstva te kemijska postojanost [10]. Ukoliko se gel nije nanosio na supstrat, istim postupkom nastaje kruti gel koji se mljevenjem pretvara u prah [10]. Temperature toplinske obrade gela ovise o vrsti prekursora, a najčešće su između 300 i 800 °C.

1.3. Imobilizacija fotokatalizatora

Danas se najčešće koriste reaktori u kojima se fotokatalizator suspendira u obliku nanočestica (prahova) po cijelom volumenu ili se imobilizira na prikladni supstrat [5, 22].

Dosadašnja istraživanja uglavnom su se temeljila na korištenju fotokatalizatora u obliku suspenzije prahova, dok se danas sve više okreću primjeni imobiliziranog fotokatalizatora. Nedostaci korištenja suspenzija su veliki gubitak vremena i resursa pri dodatnoj filtraciji i ponovnoj primjeni.

Fotokatalizatori se mogu nanijeti na različite vrste supstrata koji mogu biti neprozirni ili prozirni, npr. staklo, silika gel, metal, keramika, polimeri, vlakna, aktivni ugljik, celuloza i sl. Pri procesu fotokatalize, katalizator djeluje tako da se ne troši u kemijskoj reakciji, nego ju ubrzava te se tako može koristiti više puta za istu reakciju.

Staklo, najčešće borosilikatno staklo, koristi se zbog sposobnosti podnošenja visokih temperatura toplinske obrade te visoke prozirnosti. Staklo se koristi u raznim oblicima - staklenim ploham, zidovima reaktora, u obliku kuglica, diska, cijevi i prstenova. Oblik se bira s obzirom na tip reaktora pri fotokatalitičkom procesu.

Postupke imobilizacije katalizatora na podloge dijelimo na [4, 5]:

- sol-gel procese
- toplinske postupke
- CVD (eng. *chemical vapour deposition*)
- PVD (eng. *physical vapour deposition*)
- elektrodepoziciju
- sol-sprej procese
- hidrotermalne postupke.

Pravilnim nanošenjem filma na supstrat, moraju se zadovoljiti sljedeći uvjeti [5]:

- jaka adhezija između katalizatora i podloge
- ne smije doći do smanjenja katalitičke reaktivnosti pri procesu sjedinjavanja
- mora se postići visoka specifična površina
- jak adsorpcijski afinitet prema onečišćivačima.

Prednosti imobilizacije primjenom sol-gel postupka na staklo su ekonomska prihvatljivost, jednostavnost, bolja stabilnost sloja, jača adhezija i poboljšana fotokatalitička aktivnost.

Negativne strane postupka su naknadni proces toplinske obrade, neravnomjerna distribucija veličina čestica, utjecaj temperature na supstrat te odljepljivanje slojeva ili pretanki slojevi [5].

Stvaranje filmova može se postići naštrcavanjem (eng. *spray coating*), uranjanjem (eng. *dip coating*), rotiranjem (eng. *spin coating*), valjanjem (eng. *roll coating*), tiskanjem (eng. *printing coating*), kapilarnim prevlačenjem (eng. *capillary coating*), kemijskim prevlačenjem (eng. *chemical coating*) ili izlivanjem (eng. *flow coating*) [10, 16, 23].

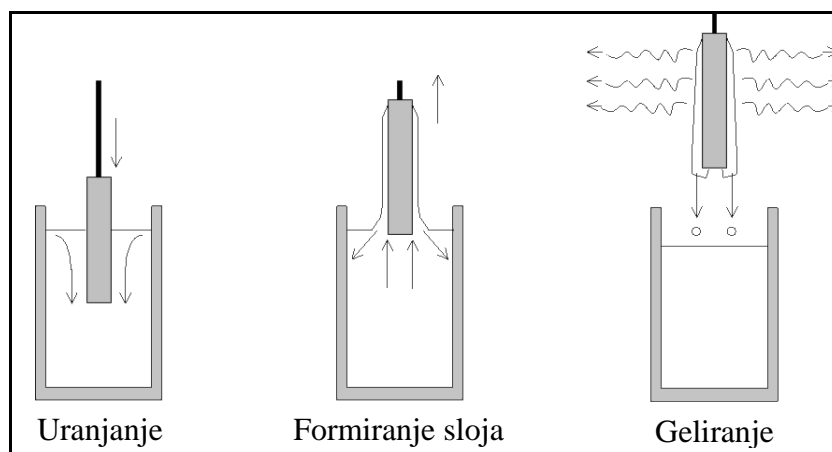
Metoda uranjanja

Metoda uranjanja jedna je od najčešćih metoda nanošenja suspenzija na supstrate. Uređaj za uranjanje sastoji se od motora koji kontrolira uranjanje i izvlačenje supstrata iz suspenzije pri uvjetima konstantne temperature i tlaka, predodređenom brzinom [5, 10, 23].

Faze postupka su [10]:

- 1) uranjanje i kvašenje (supstrat stoji u suspenziji određeno vrijeme prije izvlačenja)
- 2) izvlačenje i geliranje (višak suspenzije otječe s površine supstrata te isparavanjem nastaje tanki film)
- 3) ponovno uranjanje.

Faze postupka prikazane su na Slici 4.



Slika 4. Postupak uranjanja supstrata u suspenziju, preuzeto iz [10]

Pri tom postupku dobivaju se tanki, ravnomjerni slojevi premaza. Debljina ovisi o broju slojeva, tj. broju uranjanja te viskoznosti suspenzije. Ako je viskoznost suspenzije previsoka, prilikom kalcinacije može doći do odljepljivanja sloja, dok u slučaju preniske viskoznosti, može doći do stvaranja pretankih slojeva [10, 23].

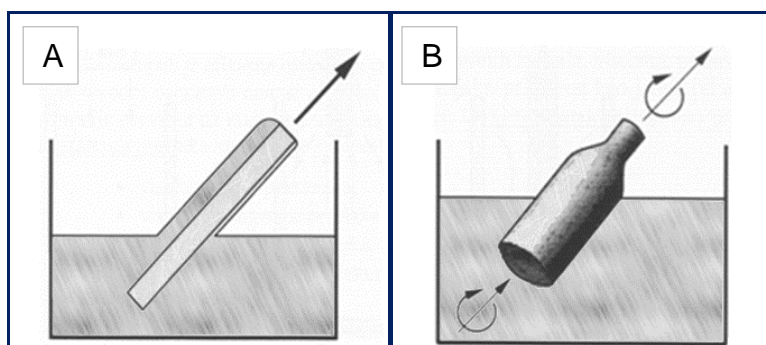
Modifikacije postupka uranjanja dijele se na [Slika 5] [10, 23]:

a) uranjanje pod kutom

Postupak je identičan konvencionalnom uranjanju uz iznimku da se provodi pod kutom. Time se dobivaju različite debljine slojeva prevlaka s gornje i donje strane supstrata.

b) uranjanje uz rotaciju

Postupak koji se primjenjuje kod zakrivljenih supstrata kao što su vlakna.



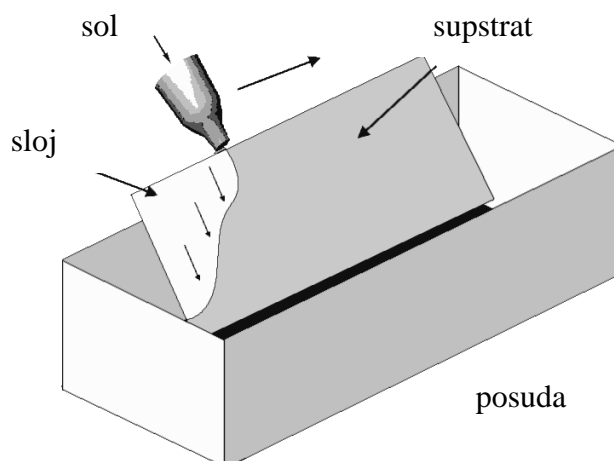
Slika 5. Modifikacije metode uranjanja (A) pod kutom, (B) uz rotaciju, preuzeto iz [10]

Metoda naštrcavanja

Postupak koji se najčešće koristi za prevlačenje nepravilnih površina u industriji organskih lakova. Tim postupkom moguće je dobiti veće brzine prevlačenja (i do 10 puta veće od konvencionalnih metoda) te je smanjen udio neiskorištenosti suspenzija [10, 23].

Metoda izlijevanja

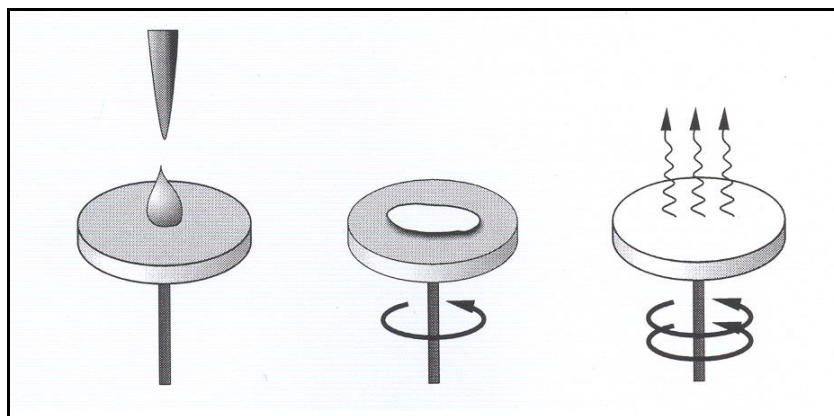
Sol se u ovom postupku izlijeva po površini supstrata koji je pod kutom [Slika 6]. Debljina sloja koju je moguće dobiti ovisi o kutu, viskoznosti prevlake te brzini isparavanja komponenti sola [10, 23].



Slika 6. Imobilizacija fotokatalizatora metodom izlivanja, preuzeto iz [10]

Metoda rotiranja

Proces se odvija tako da se supstrat rotira oko osi okomite na njegovu površinu pri čemu se dobivaju homogene prevlake čak i na neravnim površinama [Slika 7]. Postupak se koristi kod supstrata koji su osno simetrični, npr. optičke leće. Faze postupka su: nanošenje suspenzije, rotacija te geliranje. Debljina premaza na supstratu ovisi o viskoznosti sola, isparavanju komponenti i kutnoj brzini rotacije [10, 23].



Slika 7. Sol-gel postupak rotiranja, preuzeto iz [10]

1.4. Farmaceutici

Farmaceutici se sastoje od vrlo kompleksnih molekula koje posjeduju različita biološka i kemijska svojstva. Problem današnjice je njihovo neprestano ispuštanje u okoliš, koje s vremenom prelazi u prekomjerno, čime dolazi do negativnih utjecaja na prirodu i živi svijet [24, 25]. Najčešći farmaceutici koji se nalaze u otpadnim vodama su antibiotici, hormoni, β -blokatori, protuupalni lijekovi i sl. [6, 25].

Konvencionalni procesi obrade voda više nisu dovoljno učinkoviti za razgradnju kompleksnih tvari kao što su farmaceutici, njihovi metaboliti ili produkti transformacije [24]. AOP-i zato postaju novo rješenje za uklanjanje farmaceutika iz voda. Glavni razlog primjene AOP-a su jako reaktivne hidroksilne skupine od kojih se sastoje, koje dakle, reagiraju sa zagađivalima s kojima su u kontaktu. AOP-i se mogu koristiti i sami, ali i u kombinaciji s drugim biološkim, kemijskim ili fizikalnim procesima kao što su membranski procesi (npr. obrnuta osmoza) i nanofiltracija [3].

Istraživanja pokazuju da najveća količina ispuštanja farmaceutika u okoliš dolazi iz postrojenja za obradu otpadnih voda. Dakle, primarni izvori zagađenja su zapravo kanalizacijske vode skupljene iz kućanstva, bolnica i sl. Rezultat ispuštanja otpadnih voda u okoliš je zagađenje tla, površinskih i podzemnih voda (rijeke, jezera, mora) i pitkih voda. Zagađene vode je relativno lako tretirati te uz pomoć navedenih metoda, iz njih ukloniti štetne komponente [6, 26].

Načini zagađenja voda mogu biti [6]:

- 1) metaboličkim reakcijama farmaceutika (izlučivanjem iz urina i fekalija)
- 2) iz dijagnostičkih komponenti (mediji za rendgensko zračenje)
- 3) kućanski otpad (stari ili neiskorišteni lijekovi)
- 4) ostalo (mulj iz postrojenja za obradu otpadnih voda, veterinarski lijekovi).

Stupnjevi sposobnosti uklanjanja farmaceutika konvencionalnim metodama dijele se na [26]:

- slabo uklanjanje (0-35%): antibiotici, anti-epileptici, protuupalni lijekovi i sl.
- srednje uklanjanje (35-70%): analgetici, tablete za kolesterol, tablete za dijabetičare
- jako uklanjanje (>70%): ibuprofen, regulatori lipida, kofein, β -blokatori (atenolol).

Aktivne komponente farmaceutika pri fotokatalizi mogu se potpuno razgraditi ili pretvoriti u niskomolekulne komponente (npr. CO₂ ili H₂O). Također, komponente mogu biti zarobljene u suspendiranim krutinama, može doći do kemijskog cijepanja komponenti ili se mogu

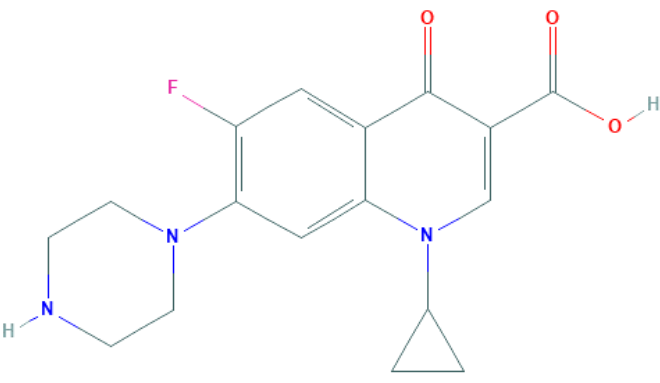
pretvoriti u trajne, hidrofilne oblike koji mogu skratiti proces razgradnje. Toksični efekti farmaceutika na organizme koji se ne trebaju tretirati (npr. ribe, alge) dijele se na akutne efekte (smrtni slučajevi) i kronične efekte (izlaganje organizama različitim koncentracijama u dužem vremenskom periodu) [6].

Antibiotici se svrstavaju u jednu od najproblematičnijih skupina farmaceutika koje zagađuju okoliš. Antibiotici su tvari koje u malim količinama sprječavaju rast i razvoj mikroorganizama ili ih ubijaju [27]. Kod antibiotika, najveća briga je stvaranje otpornosti organizama na njih. Otpornost organizama može biti nepovratna, dok neki organizmi mogu ponovno razviti osjetljivost prema djelovanju antibiotika. Otpornost organizama na antibiotike dijeli se na otpornost samo prema antibioticima kojima se tretiraju (specifična otpornost) te otpornost i prema drugim antibioticima (unakrsna otpornost) [6, 27].

1.4.1. Ciprofloksacin

Ciprofloksacin (CIP) je sintetički antibiotik širokog spektra koji pripada skupini fluorokinolnih antibiotika. Najčešće se koristi kod lakših do srednje jakih upala mokraćnog sustava i dišnih sustava. CIP se veže i inhibira na bakterijsku girazu DNK, enzim koji je potreban za replikaciju DNK. Djeluje na Gram-pozitivne i Gram-negativne bakterije [28]. Opći podaci o ciprofloksacinu prikazani su u Tablici 1.

Tablica 1. Opći podaci o ciprofloksacinu [28]

Generičko ime	Ciprofloksacin
Grupa farmaceutika	Antibiotik
Vrsta	Fluorokinolon
Molekulska formula	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃
Strukturna formula	 <p>The image shows the chemical structure of Ciprofloxacin. It consists of a central quinolone ring system. At position 6, there is a fluorine atom (F). At position 7, there is a piperazine ring. At position 8, there is a cyclopropyl ring. At position 3, there is a carboxylic acid group (-COOH). The quinolone ring has a carbonyl group at position 4 and a double bond between positions 2 and 3.</p>
CAS broj	85721-33-1
Molarna masa	331,34 g/mol
IUPAC naziv	1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-ylquinoline-3-carboxylic acid

Istraživanja pokazuju kako su pronađene zamjetne koncentracije CIP-a i ostalih spojeva u vodama diljem SAD-a, ali i Kine. Koncentracije CIP-a u vodama variraju najčešće između nekoliko ng/L do µg/L. Najveći problem današnjice je stvaranje otpornosti na antibiotike te stalno ispuštanje antibiotika u okoliš. Antibiotici mogu djelovati i na organizme koji nisu ciljani njihovim djelovanjem te zbog toga čine veliku štetu za okoliš. Početna svrha CIP-a bila je uništavanje bakterije *E. Coli*. U razdoblju tretiranja bakterije, od 2007. do 2017. godine,

E.Coli postaje otporna na djelovanje CIP-a, što čini pravi primjer stvaranja otpornosti mikroorganizama prema antibioticima [29].

Istraživanja pokazuju da se ciprofloksacin vrlo uspješno fotokatalitički razgrađuje u površinskim vodama, gdje vrijeme poluraspada varira oko 2 h [30]. Fotokatalitička razgradnja antibiotika vrste fluorokinolona najčešće se odvija na piperazinskom prstenu, atomu fluora, karboksilnoj skupini ili ciklopropilnoj skupini [29].

1.5. Literaturni pregled fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina

Li i sur. [31] u svom su radu pratili fotokatalitičku razgradnju ciprofloksacina uz korištenje TiO_2 . Za sintezu TiO_2 u obliku 3D piramidalne strukture koristili su ekstrakt aloe. Ispitali su razgradnju ciprofloksacina uz primjenu UV/VIS zračenja. Utvrdili su da 3D piramidalna struktura TiO_2 pokazuje veću fotokatalitičku sposobnost pri razgradnji u usporedbi s drugim strukturama. Dodatkom 5 mg fotokatalizatora u 50 mL otopine ciprofloksacina postigli su 90%-tnu razgradnju ciprofloksacina u vremenu od 60 min.

Sarafraz i sur. [32] u svom radu opisali su dobivanje titanijevog dioksida dopiranog dušikom (b-N- TiO_2). Korištenjem navedenog fotokatalizatora pratili su razgradnju ciprofloksacina koncentracija 0,5-4,5 mg/L pod LED svjetiljkom koja emitira vidljivi spektar zračenja. Rezultati ispitivanja pokazali su smanjenje energetske procijepa na 2 eV, što je značajno manje od procijepa čistog TiO_2 koji iznosi 3,2 eV. Također, rekombinacija parova elektron-šupljina značajno se smanjila u usporedbi s čistim TiO_2 . Optimalna doza b-N- TiO_2 za maksimalnu razgradnju ciprofloksacina pokazala se do 0,4 g/L, pri čemu su veće doze smanjile fotokatalitičku djelotvornost. Nakon 140 min ispitivanja, postigli su 82%-tno uklanjanje TOC-a prilikom fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina.

Gan i sur. [33] ispitali su djelotvornost dopiranja TiO_2 s bakrom za razgradnju ciprofloksacina. Ispitivanje su proveli dodatkom različitih udjela Cu (0,1-50%) u Cu- TiO_2 fotokatalizator. Fotokatalizator su dodali u 40 mL otopine ciprofloksacina koncentracije od 10 do 160 mg/L. Ispitivanje je pokazalo kako je optimalni udio bakra 0,1%, čime se fotokatalitička efikasnost povećava za čak 3 puta u usporedbi s čistim TiO_2 . Dodatkom 10% Cu postigli su najveću apsorpciju, koja je 5 puta veća od apsorpcije čistog TiO_2 .

Xing i sur. [34] opisali su fotokatalitički proces razgradnje ciprofloksacina uz pomoć cerijevog oksida pod simuliranim solarnim zračenjem. Ispitivanje su proveli s 0,05 g CeO_2 kojeg su dodali u reaktor sa 100 mL otopine ciprofloksacina koncentracije 10 mg/L.

Ispitivanjem širine energetske procijepa CeO₂, utvrdili su da je procijep manji od čistog TiO₂, a iznosio je 2,42 eV. Također, ispitali su utjecaj pH vrijednosti (pH 6-9) te su postigli najbolju fotokatalitičku djelotvornost CeO₂ za razgradnju ciprofloksacina pri pH 9. Čisti CeO₂ pokazao je iznimnu fotokatalitičku djelotvornost te su postigli 90%-tnu razgradnju ciprofloksacina u vremenu od 15 min.

Wen i sur. [35] ispitali su djelotvornost CeO₂-Ag/AgBr kompozita za fotokatalitičku razgradnju ciprofloksacina pod vidljivim spektrom zračenja. Za ispitivanje su koristili 50 mg katalizatora koji su dodali u 50 mL otopine ciprofloksacina koncentracije 10 mg/L. Energetski procijep spoja iznosio je između 2,58 i 2,72 eV. Nakon 120 min ispitivanja, došlo je do 80,29%-tne razgradnje ciprofloksacina, a nakon 160 min postigli su 60,79%-tno uklanjanje organskog ugljika (TOC) za 21,2%-tni Ag/AgBr.

Manasa i sur. [36] u svom radu opisali su dobivanje TiO₂ dopiranog borom i cerijem. Fotokatalizator su sintetizirali uz pomoć EDTA i limunske kiseline u svrhu fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina i norfloksacina uz primjenu vidljivog spektra zračenja. Izmjerali su veličinu energetske procijepa koja je iznosila 2,5-2,9 eV. Odredili su optimalni udio fotokatalizatora od 1% bora, tj. 1% cerija. Pri tom postotku, postigli su približno 90%-tnu razgradnju ciprofloksacina i norfloksacina.

Iz navedene literature vidljivo je kako su u području fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz pomoć TiO₂ i Ce postignuti značajni rezultati. Međutim, uvijek postoji prostor za nova poboljšanja u području određivanja optimalnog udjela dopanata, imobilizacije na različite vrste supstrata te ubrzavanja procesa razgradnje ciprofloksacina i drugih organskih tvari.

2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Opći cilj ovog istraživanja je pripremiti sol-gel filmove titanijevog dioksida dopiranog s cerijem u svrhu ispitivanja fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina, ispitati utjecaj promjene udjela cerija te primijenjenog zračenja (UV-A zračenja i zračenja sličnog Sunčevom) na proces razgradnje ciprofloksacina. Potrebno je pripremiti sol Ce-TiO₂ koristeći titanijev izopropoksid i cerijev (III) nitrat heksahidrat kao prekursore, 2-propanol kao otapalo, acetilaceton za kompleksiranje, nitratnu kiselinu kao katalizator, uz dodatak vode za poticanje hidrolize. Slojeve Ce-TiO₂ fotokatalizatora nanijeti na supstrate borosilikatnog stakla tehnikom izlivanja zatim provesti sušenje i kalciniranje. Nakon nanošenja sol-gel Ce-TiO₂ filmova, potrebno je provesti karakterizaciju i ispitati fotokatalitičku aktivnost filmova pri degradaciji ciprofloksacina.

Specifični ciljevi rada su:

- Pripremiti nanostrukturirane sol-gel Ce-TiO₂ filmove na staklenom supstratu uz variranje udjela Ce.
- Utvrditi dolazi li do fotokatalitičke djelotvornosti TiO₂ dopiranog s Ce u području zračenja sličnog Sunčevom.
- Odrediti utjecaj različitih udjela Ce na kinetiku i efikasnost fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina primjenom UV-A zračenja i zračenja sličnog Sunčevom.
- Odrediti optimalni udio Ce kojim se postiže najbrža fotokatalitička razgradnja ciprofloksacina.
- Provesti karakterizaciju filmova koristeći XRD, AFM te DSC/TG analize.

3. MATERIJAL I METODE

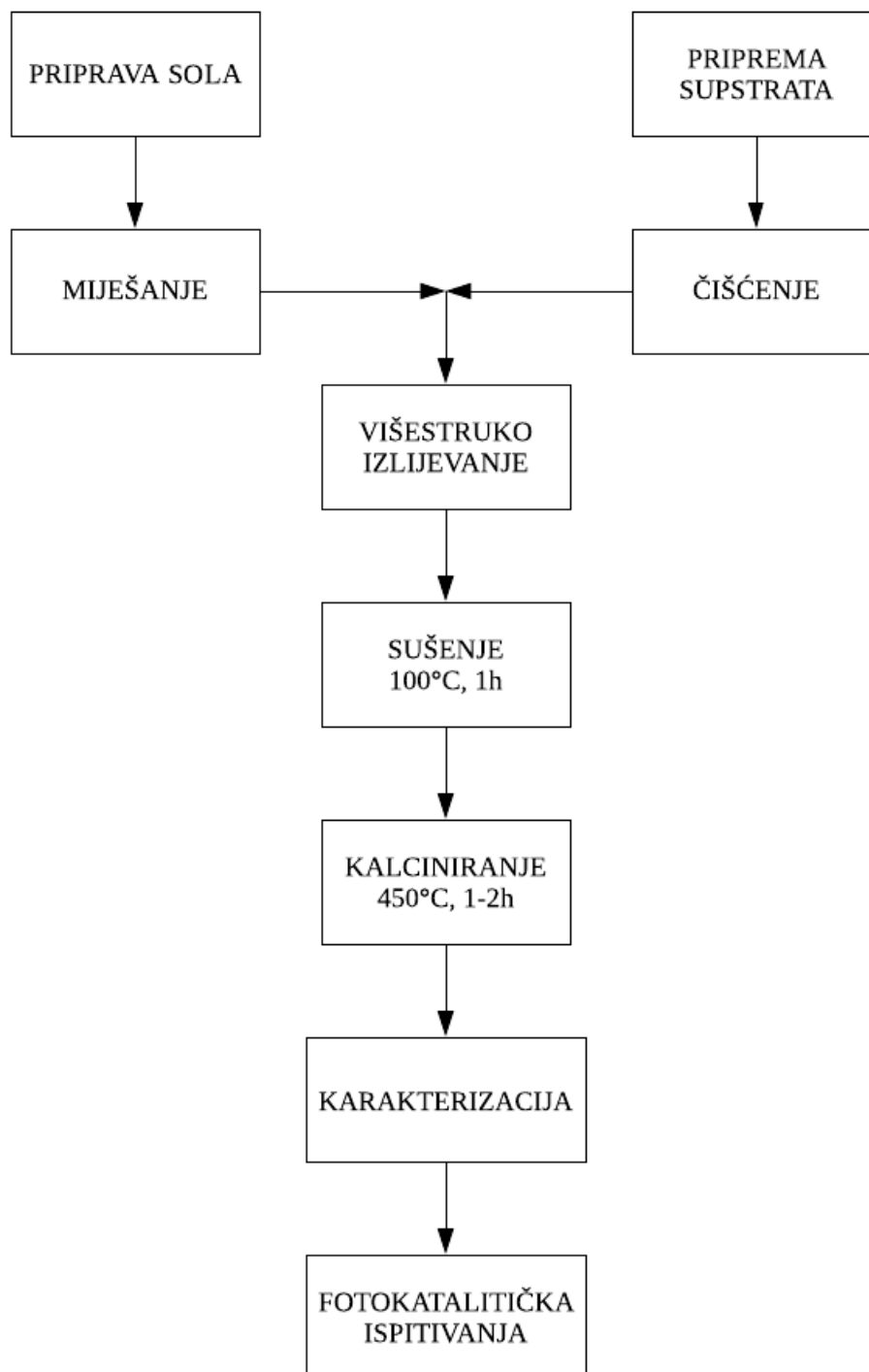
Eksperimentalni dio rada proveden je u Laboratoriju za inženjersku keramiku, Katedre za materijale i tribologiju te Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo, Katedre za inženjerstvo vode i okoliša Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

Proces ispitivanja sastojao se od narednih koraka:

- 1) Priprave Ce-TiO₂ sola (koloidne otopine), s dodatkom različitog udjela cerija
- 2) Nanošenja sola na borosilikatna stakalca i toplinske obrade filmova
- 3) Toplinske obrade gela za dobivanje nanostrukturiranog praha
- 4) Karakterizacije nanostrukturiranih Ce-TiO₂ prahova i filmova:
 - a. Određivanje faznog sastava, parametara i volumena elementarne ćelije te veličine kristalita rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD)
 - b. Određivanje egzotermnih i endotermnih reakcija simultanom toplinskom analizom DSC/TG
 - c. Analize Ce-TiO₂ filmova mikroskopijom atomskih sila (AFM) u svrhu određivanja morfologije i parametara hrapavosti filmova
- 5) Ispitivanje fotokatalitičke djelotvornosti Ce-TiO₂ filmova pri razgradnji antibiotika ciprofloksacina:
 - a. Ispitivanje djelotvornosti Ce-TiO₂ filmova za razgradnju ciprofloksacina pri UV-A zračenju ($\lambda = 365 \text{ nm}$)
 - b. Ispitivanje djelotvornosti Ce-TiO₂ filmova za razgradnju ciprofloksacina pri zračenju sličnom Sunčevom
 - c. Ispitivanje fotolitičke razgradnje ciprofloksacina pri UV-A zračenju i zračenju sličnom Sunčevom (bez fotokatalizatora)
- 6) Prikupljanje podataka
- 7) Obrada podataka i interpretacija rezultata.

Tijekom eksperimentalnog rada korišteno je sljedeće:

- Laboratorijski sušionik Instrumentaria ST-05, proizvođač FESTTA
- Autoklav
- Cilindrične posude od borosilikatnog stakla promjera 95 mm, za prihvat maksimalno 250 ml vode
- UV-VIS spektrofotometar HP 8453, proizvođač HEWLETT PACKARD
- Termostatirajuća kupelj RE 415S, proizvođač LAUDA
- Laboratorijska miješalica, MINI MR, proizvođač IKA
- Ultrazvučna kupka, Sonorex RK 100H, proizvođač BANDELIN
- Laboratorijska vaga, Nimbus NBL-254i, proizvođač ADAM
- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode 0,055 mS cm⁻¹ TKA GenPure, proizvođač TKA
- SOLAR svjetiljka, Ultra-Vitalux 300 W, proizvođač OSRAM
- UV svjetiljka, Dr. Hoenle UVAHAND-LED 365, proizvođač Dr. Hoenle
- Odmjerne tikvice 100 ml, A klasa
- Erlenmeyerove tikvice 250 ml
- Pipeta Eppendorf Research 5 ml
- Šprica BD Plastik 20 ml
- Laboratorijski magnetni mješač, obložen politetrafluoretilenom.



Slika 8. Dijagram tijeka pripreve i ispitivanja sol-gel filmova

3.1. Priprava solova (koloidne otopine)

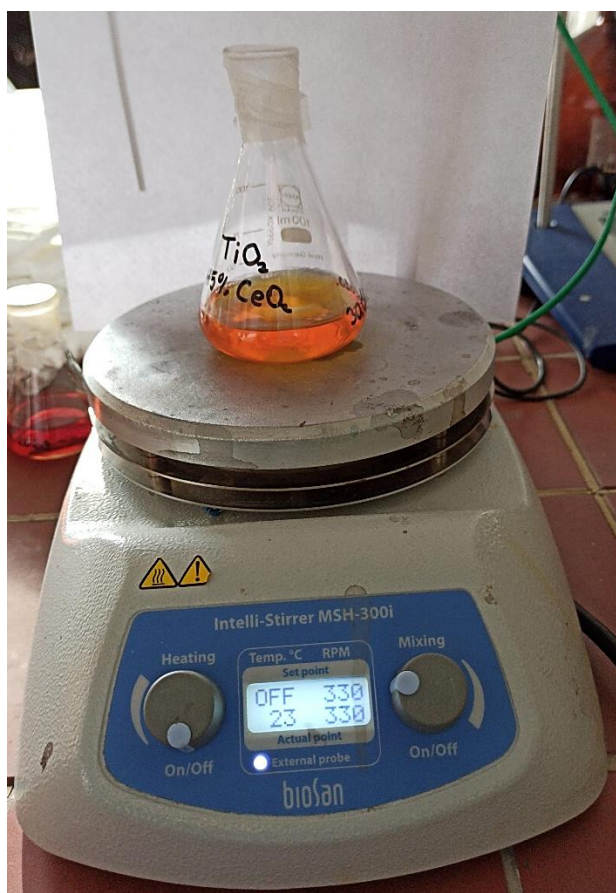
Za pripravu TiO_2 sola (koloidne otopine) korištene su sljedeće komponente:

- Titanijev (IV) izopropoksid, TiP ($\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$, $M_r = 284,25$, čistoće $> 98\%$), kao prekursor
- 2-propanol, IPA ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $M_r = 60,10$, $w = 99,5\%$), kao otapalo
- Acetilaceton, AcAc ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, $M_r = 100,12$, $w \geq 99\%$), za kompleksiranje
- Nitratna kiselina (HNO_3 , $M_r = 63,01$, $w = 70\%$), kao katalizator.

Molarni omjer navedenih reagensa je: $\text{TiP} : \text{IPA} : \text{AcAc} : \text{HNO}_3 = 1 : 35 : 0,63 : 0,015$.

Za dopiranje sola titanijevog dioksida s cerijem, korištena je otopina cerijevog (III) nitrata heksahidrata, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 434,22$, čistoće $> 99,5\%$, proizvođača Acros Organics.

Navedeni reagensi homogeniziraju se miješanjem na magnetnoj miješalici [Slika 9] pri sobnoj temperaturi tijekom tri sata.



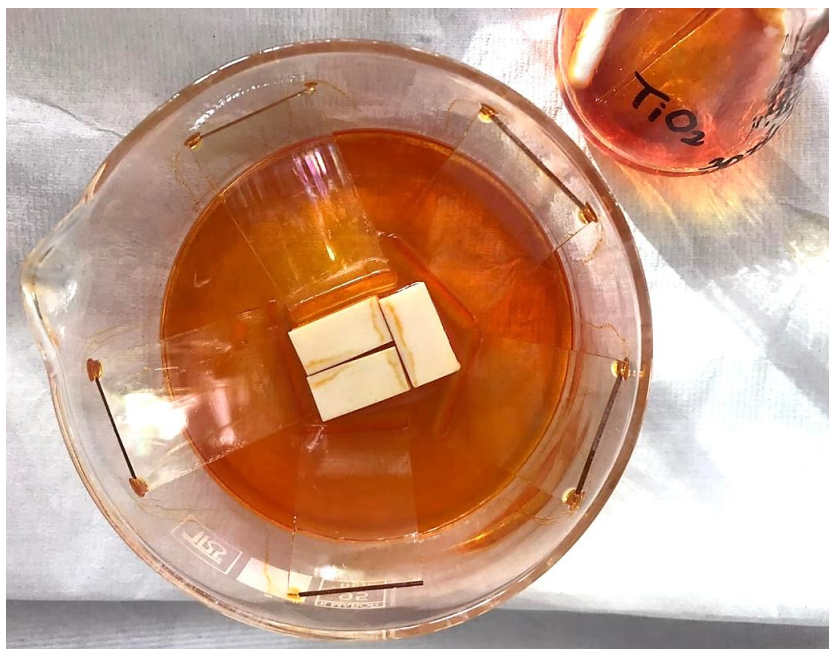
Slika 9. Homogenizacija sola na magnetnoj miješalici

Navedenim postupkom pripremljeno je sedam solova:

- sol čistog titanijevog oksida
- sol titanijevog oksida s dodatkom 0,08% cerija
- sol titanijevog oksida s dodatkom 0,40% cerija
- sol titanijevog oksida s dodatkom 0,80% cerija
- sol titanijevog oksida s dodatkom 2,40% cerija
- sol titanijevog oksida s dodatkom 4,10% cerija
- sol titanijevog oksida s dodatkom 73,3% cerija.

3.2. Nanošenje i toplinska obrada sol-gel Ce-TiO₂ filmova

Nakon homogenizacije solova na magnetnoj miješalici, slijedi nanošenje na prethodno očišćena borosilikatna stakalca dimenzija 30 × 50 × 2 mm. Kako bi se osigurala kvaliteta površine na koju se nanosi sol, stakalca su prethodno očišćena kombinacijom vode, alkohola i deterdženta. Sol se nanosi na stakalca metodom izlijevanja, koja se sastoji od polaganja stakalaca pod kutom u čašu nakon čega se stakalca polijevaju solom uz pomoć pipete [Slika 10].



Slika 10. Nanošenje sol-gela na supstrat metodom izlijevanja

Nakon sušenja, uzorci se kalciniraju na temperaturi od 450 °C tijekom 2 sata. Ukupno je pripremljeno pet pločica svake koncentracije Ce-TiO₂ sola. Fotokatalitička razgradnja ispitana je na četiri stakalca, dok se zadnje stakalce koristi za AFM analizu Ce-TiO₂ filmova.

3.3. Toplinska obrada gela

Preostali dio solova, koji nije potrošen za nanošenje filmova, osušen je pri sobnoj temperaturi u trajanju od 24 h kako bi se sol isparavanjem pretvorila u gel. Gel se potom toplinski obrađuje na temperaturi od 100 °C, 1 h.

Dobiveni se gel karakteriziran je simultanom toplinskom analizom (DSC/TG). Gel, koji je toplinski obrađen kao i sol-gel Ce-TiO₂ filmovi (450 °C, 2 h), korišten je za XRD analizu.

3.4. Karakterizacija nanostrukturiranih fotokatalizatora

3.4.1. Rendgenska difrakcija

Rendgenska difrakcija, tj. XRD (eng. *X-ray diffraction*) pripada nerazornim metodama ispitivanja materijala. XRD se koristi za ispitivanja svih vrsta materijala – od fluida do kristala.

Rendgenska difrakcija je metoda koja koristi rendgenske zrake valnih duljina između 10⁻³ i 10⁺¹ nm za ispitivanje kvalitativnih i kvantitativnih svojstava kristalnih materijala. Rendgenske zrake najčešće nastaju pomoću katodnih cijevi, rotirajućih anoda ili sinkrotronih izvora radijacije. Katodne cijevi (kao najčešći izvor od navedenih) rade na principu generiranja elektrona zagrijavanjem filameta od volframa u vakuumu pri čemu se elektroni ubrzavaju kroz polje visoke energije i usmjeravaju prema uzorku. Pri tome upadni elektroni usporavaju i stvaraju fotone zračenja sa širokom kontinuiranom distribucijom, a potom ioniziraju atome uzorka izbacujući elektrone iz unutarnje ljuske.

Karakteristična radijacija zahtjeva minimalni pobudni potencijal emitiranih elektrona, a ovisi o vrsti materijala koji se ispituju. Za XRD ispitivanja, koriste se samo karakteristične radijacije unutar spektra koje imaju najviši intenzitet, $K\alpha$. Ostala zračenja uklanjaju se pomoću filtera ili monokromatora. Kada fotoni zračenja pogode uzorak, dolazi do niza efekata, kao što je Rayleighovo raspršenje [37].

Metoda se temelji na konstruktivnoj interferenciji između monokromatskog rendgenskog zračenja i uzoraka. Interferencija prati Braggov zakon [Slika 11] [37, 38]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (1)$$

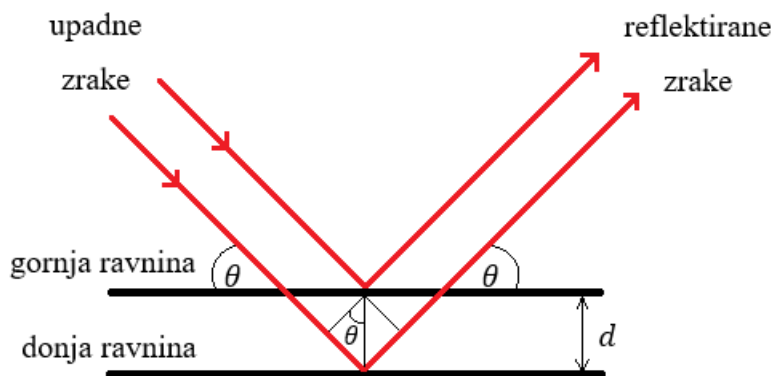
Gdje je:

n stupanj difrakcije,

λ valna duljina,

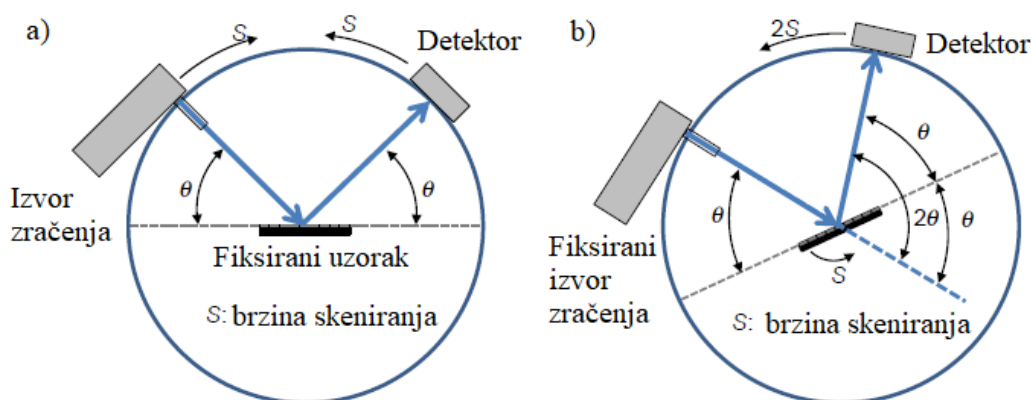
d udaljenost između ravnina,

θ kut difrakcije.



Slika 11. Braggov zakon loma [37]

Pomoću goniometra se rotira uzorak, izvor zračenja te detektor s konstantnom udaljenošću između uzorka i detektora [Slika 12]. Detektorom se hvataju reflektirane zrake te se signali šalju na računalo. Rezultat rendgenske analize je difraktogram – grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja (I) o difrakcijskom kutu (2θ).



Slika 12. Goniometar, a) θ/θ izvedba, b) $\theta/2\theta$ izvedba, preuzeto iz [37]

Položaj difrakcijskih linija ovisi o veličini elementarne ćelije, dok intenzitet ovisi o položaju atoma unutar ćelija. Nakon određivanja d vrijednosti pomoću Bragrove jednadžbe, točnost identifikacije uzorka provjerava se pomoću kartica za difrakcijsku analizu prašaka (eng. *Powder Diffraction File*, American Society for Testing & Materials, Joint Commission of Powder Diffraction) [38].

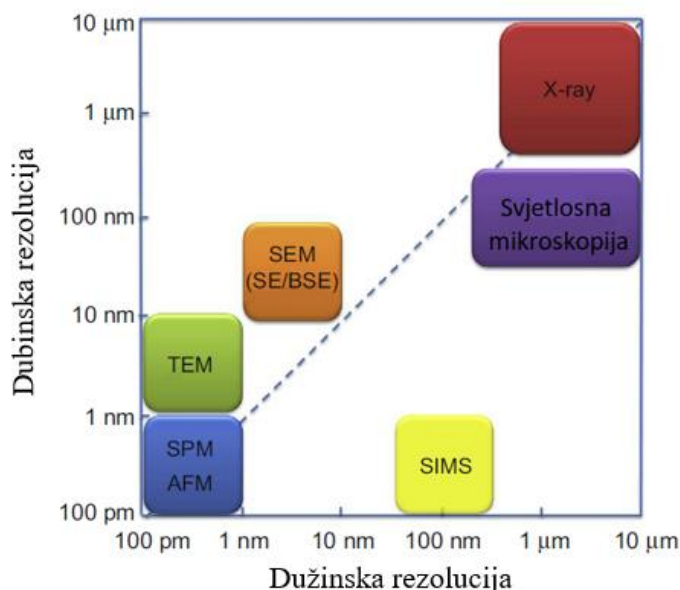
XRD se primjenjuje za [37, 38]:

- kvalitativnu i kvantitativnu analizu postojećih faza i njihove distribucije u materijalu
- određivanje kristalografske teksture, veličine kristalita, unutarnjih naprezanja itd.

XRD ispitivanja provedena su na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Difraktometar koji se koristi marke je Shimadzu XRD-6000, proizvođača Shimadzu Corporation, Japan. Komponente difraktograma su visokonaponski generator, katodna cijev s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem i Ni filtrom, goniometar θ/θ izvedbe visoke preciznosti, grafitni monokromator, scintilacijski detektor zračenja te računalo s programskim paketom za obradu podataka. Uzorci Ce-TiO₂ prahova snimljeni su u području od 20° do $60^\circ 2\theta$ s fiksnim koracima od $0,02^\circ$ te vremenom od 0,6 s, uz ubrzavajući napon od 40 kV pri struji od 30 mA. Osim faznog sastava, određena je i veličina čestica Ce-TiO₂ prahova, parametri i volumne jedinične ćelije.

3.4.2. Mikroskopija atomskih sila

Naročito u inženjerstvu, medicini, prirodnim i sličnim znanostima, vrlo je važno poznavati svojstva i strukturu materijala na atomskoj razini kako bi se odredila funkcionalnost materijala tijekom radnog vijeka. U inženjerstvu materijala, osim ispitivanja uzoraka pomoću optičkih i elektronskih mikroskopa (npr. SEM-a i TEM-a), potrebno je ispitati materijale i uz pomoć većih povećanja [Slika 13].



Slika 13. Usporedba prostorne razlučivosti metoda za karakterizaciju materijala, preuzeto iz [38]

Mikroskopija atomskih sila ili skraćeno AFM (eng. *atomic force microscopy*) prilično je nova tehnika koja se koristi za karakterizaciju površina uzoraka na razini submikrona do nanometra. Karakteristika korištenja AFM-a je mogućnost ispitivanja svih vrsta površina, neovisno o njihovoj vodljivosti – polimera, keramike, kompozita, stakla, bioloških uzoraka te u svim vrstama vanjskih uvjeta – zrak, tekućina ili vakuum.

Primjenom AFM-a mogu se dobiti podaci o kemijskim, mehaničkim, električnim i magnetskim svojstvima materijala, npr. trenju, električnim i magnetskim silama, provodljivosti, viskoelastičnosti, površinskom potencijalu, otpornosti i sl. AFM također daje 3D podatke o površinskim defektima kao što su ogrebotine, udubine i korozijska oštećenja.

U usporedbi sa SEM-om i TEM-om, AFM posjeduje priličan broj prednosti:

- ne zahtijeva vakuum
- ne šteti uzorku
- može ispitati veće dimenzije uzoraka
- daje 3D informacije o površini (visini uzoraka)
- općenito je jeftinija metoda ispitivanja te
- ne zahtijeva veliko znanje operatera.

Princip AFM-a temelji se na prelaženju oštrog vrha na nosaču probe po površini uzorka. Vrh je uglavnom napravljen od silicijevog nitrida ili silicija no danas se izrađuju i novi vrhovi od ugljičnih vlakana ili viskera, koji daju puno veću rezoluciju slike.

Između vrha nosača i površine stvaraju se van der Waalove sile koje pomiču nosač s obzirom na topografiju površine. Pomake detektira laserska zraka koja se odbija o površinu nosača prema detektoru. Pri skeniranju površine, vrh nosača se kontinuirano pomiče naprijed-nazad po površini.

Količina sile koja se stvara između probe i površine ovisi o krutosti nosača i udaljenosti probe i uzorka, a opisuje se Hooke-ovim zakonom:

$$F = kx \quad (2)$$

F je sila,

k je konstanta elastičnosti,

x pomak nosača.

Detektor prima podatke o poziciji lasera i visini. Nosač je najčešće dug 100-200 μm te širok 10-40 μm , debljine oko 0,3-2 μm . Da bi se osigurala točnost mjerenja, važno je da nosač posjeduje zadovoljavajuću krutost, npr. kod mjerenja mekših uzoraka, nosač mora biti od mekšeg materijala kako ne bi došlo do oštećenja površine uzorka.

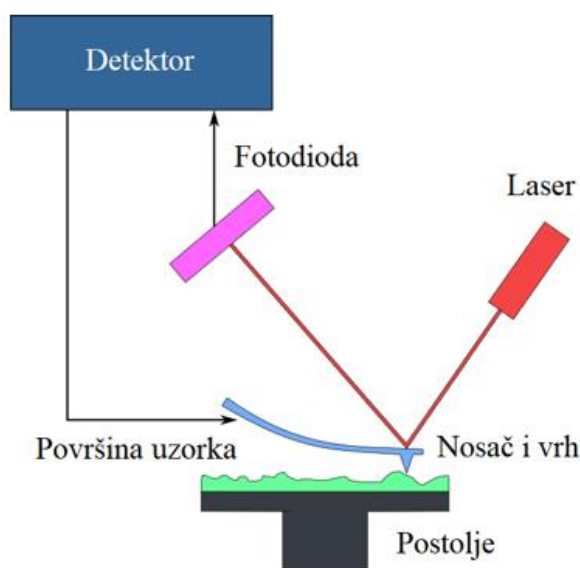
Tri su vrste rada AFM-a:

- 1) kontaktna metoda (stalan kontakt vrha i površine s udaljavanjem manjim od 0,5 nm)
- 2) beskontaktna metoda (stalna udaljenost vrha i površine od 0,1-10 nm)
- 3) oscilirajuća metoda (amplituda frekvencija 20 do 100 nm).

AFM se primjenjuje za karakterizaciju materijala u svrhu određivanja:

- površinske hrapavosti
- tvrdoće i modula elastičnosti, zaostalih naprezanja, žilavosti prijeloma
- površinskih oštećenja (ogrebotine, udubljenja, žljebovi, pitovi, pukotine), itd.

Komponente AFM-a su laserska dioda, detektor, nosač te postolje za uzorak koje se pomiče u x, y i z smjeru [Slika 14] [39].



Slika 14. Shematski prikaz rada AFM-a, preuzeto iz [39]

Površine sol-gel Ce-TiO₂ filmova snimljene su i analizirane mikroskopijom atomskih sila (AFM). Snimke dobivene mikroskopijom atomskih sila omogućuju trodimenzionalno promatranje površine prevlaka i određivanje parametara hrapavosti površine prevlaka. Analiza površine provedena je pomoću AFM uređaja Nanoscope III, uz kontrolni program (Veeco Instruments, Santa Barbara, California, SAD) u sobnim uvjetima. Analiza mikroskopijom atomskih sila provedena je u Laboratoriju za bioelektrokemiju i oslikavanje površina, na Institutu „Ruđer Bošković“.

3.4.3. Toplinska analiza

Toplinsku analizu čini skupina tehnika u kojoj se uzorci ispituju u uvjetima promjene temperature i vremena, gdje se temperatura uzorka programira, a sam uzorak se nalazi u propisanoj atmosferi. Promjena temperature odnosi se i na zagrijavanje i na hlađenje fiksnom brzinom promjere. Podaci ispitivanja prikazuju se kao termoanalitička krivulja u dijagramu.

Vrste toplinske analize su:

- DSC (diferencijalna pretražna kalorimetrija),
- DTA (diferencijalna toplinska analiza),
- TGA (termogravimetrijska analiza),
- TMA (termomehanička analiza),
- DMA (dinamičko-mehanička analiza),
- TOA (termooptička analiza),
- TL (termoluminiscencija),
- EGA (analiza oslobođenih plinova).

Ako se koristi više metoda toplinske analize na jednom uzorku odjednom, govori se o simultanim metodama toplinske analize [40].

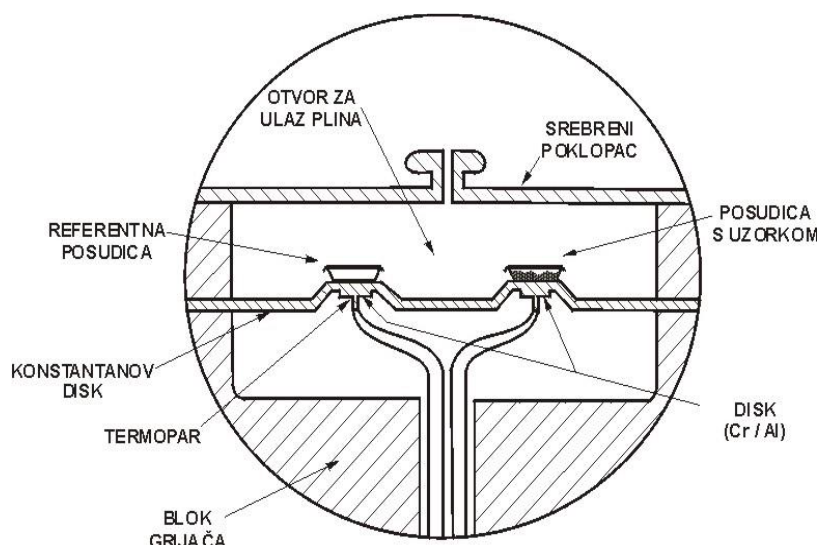
Najčešće simultane metode toplinske analize dijele se na:

- a) DSC/TG (diferencijalna pretražna kalorimetrija/termogravimetrija)
- b) DTA/TG (diferencijalna toplinska analiza/termogravimetrija)

Prednosti korištenja simultanih metoda su puno manji utrošak vremena za mjerenje, osiguravanje točne korelacije među različitim mjerenjima, sinergijski efekt metoda, korištenje istog uzorka te cijena uređaja koja je manja od cijene dva zasebna uređaja.

Nedostatak simultanih metoda je kompliciranija tehnologija (više senzora) što može umanjiti osjetljivost mjerenja. DSC/TG tj. DTA/TG rade na principu mjerenja temperatura korištenjem DSC ili DTA senzora. Tako se vrlo lako mogu odrediti egzotermni i endotermni efekti pri promjenama u uzorku [41].

Diferencijalna pretražna kalorimetrija metoda je kojom se mjeri promjena toplinskog toka uzorka i referentnog materijala prilikom zagrijavanja, hlađenja ili izotermičkog držanja na konstantnoj temperaturi. DSC-om je moguće odrediti niz pojava – endotermne i egzotermne efekte, specifični toplinski kapacitet, talište, ponašanje pri kristalizaciji, prelazak iz amornog u staklasto stanje, pirolizu i depolimerizaciju, reakcije pri entalpiji, itd. Uređaj koji se koristi za ispitivanje naziva se kalorimetar [Slika 15], a sastoji se od male peći, senzora za toplinu, uređaja za hlađenje i termočlanka [42].

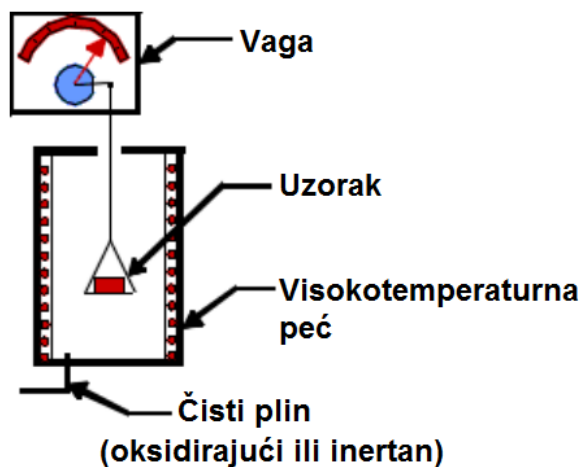


Slika 15. Prikaz DSC ćelije koja radi na principu toplinskog toka, preuzeto iz [43]

Termogravimetrijska analiza eksperimentalna je metoda u kojoj se mjeri masa uzorka u ovisnosti o temperaturi uzorka ili u ovisnosti o vremenu kod izotermičkih ispitivanja. Rezultati ispitivanja prikazuju se kao krivulje ovisnosti o temperaturi ili vremenu, a ispitivanja se provode na temperaturi od sobne pa do 1000 °C. Shematski prikaz komponenti uređaja za TG analizu prikazan je na Slici 16.

Do promjene mase uzorka može doći nekim od sljedećih uzroka [44]:

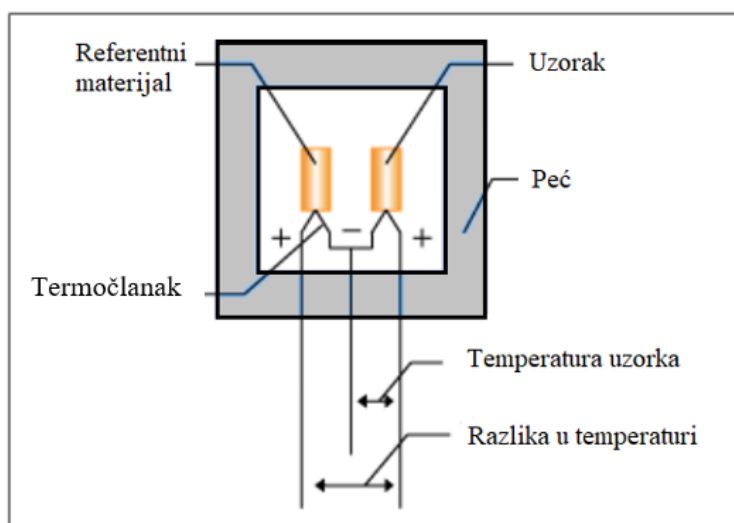
- isparavanjem komponenti, sušenjem, desorpcijom ili adsorpcijom plinova
- oksidacijom metala
- oksidacijom organskih komponenti
- termalnom dekompozicijom
- heterogenim kemijskim reakcijama i sl.



Slika 16. Shematski prikaz uređaja za TG, preuzeto iz [45]

Termogravimetrijske metode primjenjuju se za određivanje specifičnog toplinskog kapaciteta, čistoće kristalnih nepolimera, ponašanja pri kristalizaciji, termalne dekompozicije, pirolize, temperaturne stabilnosti, kinetičkih reakcija itd. [44].

Diferencijalna toplinska analiza (DTA) je metoda mjerenja promjene temperature ili razlike potencijala kao funkcije temperature uzorka u usporedbi s inertnim referentnim uzorkom [46]. Uređaj za DTA analizu sastoji se od termočlanka spojenih na voltmetar, držača uzorka, keramičkog ili metalnog bloka, peći, regulatora temperature i mjernog sistema [Slika 17]. Jedan termočlanak se stavlja u inertan materijal, kao Al_2O_3 , dok se drugi nalazi u uzorku. Rastom temperature dolazi do pomaka vrijednosti na voltmetru pri promjeni faza uzorka. Uzorak se nalazi unutar inertne atmosfere helija ili argona [47].



Slika 17. Shematski prikaz uređaja za DTA analizu, preuzeto iz [47]

Toplinska analiza u struji argona provedena je tehnikama diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TG) na simultanom DSC/TG uređaju Netzsch STA Jupiter 449. Za analizu je korišteno 60 mg uzorka koji je zagrijavan u temperaturnom području 20–1000 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C min⁻¹ i brzinu protoka argona 30 cm³ min⁻¹. Mjerenja su provedena u posudicama od korunda (α -Al₂O₃) dok je kao referenta korištena prazna posudica. Mjerenje je provedeno u Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

3.5. Određivanje fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina

Promjena koncentracije ciprofloksacina tijekom fotokatalitičke i fotolitičke razgradnje praćena je pomoću spektrofotometra Hewlett Packard (Agilent 8453 UV-VIS) i popratnog računalnog paketa za obradu dobivenih podataka. Apsorbancija se pratila na valnoj duljini od 274 nm, tj. vršnoj vrijednosti odziva na spektrofotometru za ciprofloksacin. Navedena vrijednost valne duljine određena je mjerenjem odziva spoja u cijelom spektru zračenja instrumenta, a korelacija apsorbancije i koncentracije ciprofloksacina određena je snimanjem spektara kalibracijskih otopina ciprofloksacina.

Fotokatalitička i fotolitička razgradnja ciprofloksacina praćena je pri zračenju dviju svjetiljki:

- 1) UV-A svjetiljke Dr. Hoenle UVAHAND-LED 365, valne duljine 365 nm
- 2) Solarne svjetiljke Osram Ultra Vitalux 300 W, koja oponaša Sunčevo zračenje.

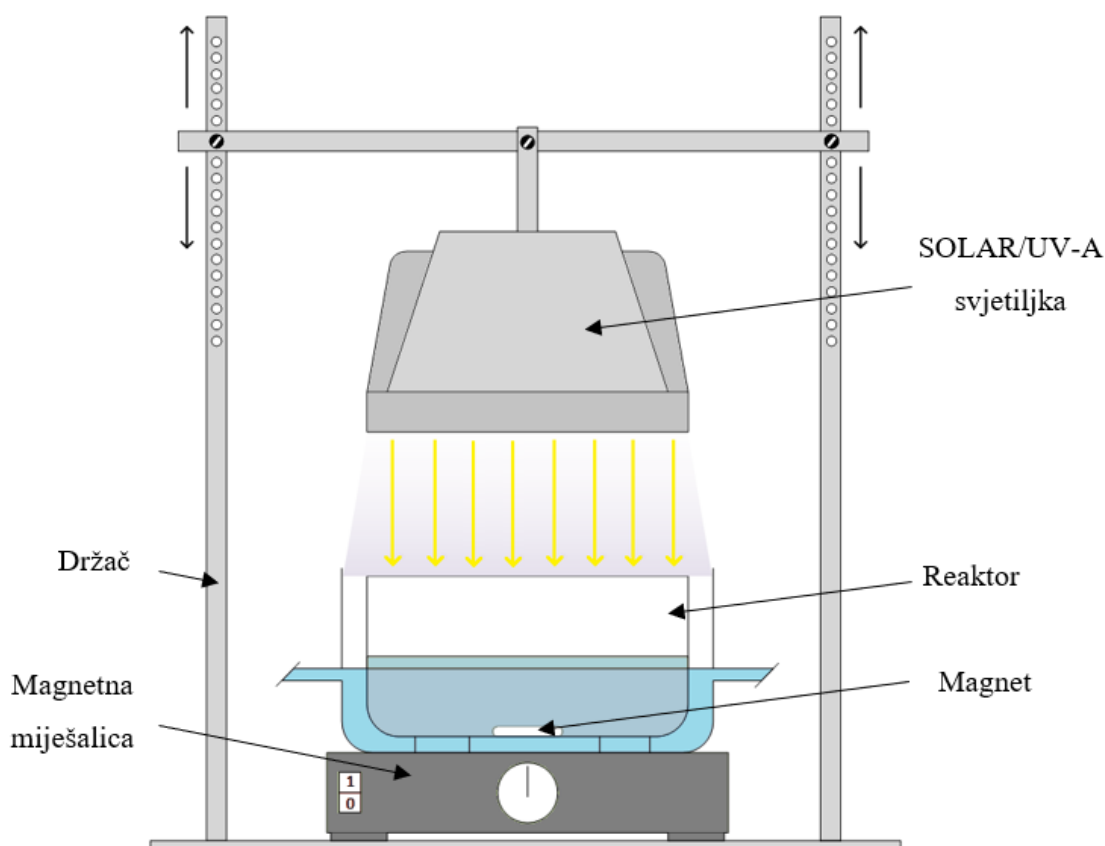
Ispitivani uzorci u daljnjem će tekstu bit označeni na sljedeći način:

- TiO_2 – sol čistog titanijevog oksida
- 0,08% Ce- TiO_2 – sol titanijevog oksida s dodatkom 0,08% cerija
- 0,40% Ce- TiO_2 – sol titanijevog oksida s dodatkom 0,40% cerija
- 0,80% Ce- TiO_2 – sol titanijevog oksida s dodatkom 0,80% cerija
- 2,40% Ce- TiO_2 – sol titanijevog oksida s dodatkom 2,40% cerija
- 4,10% Ce- TiO_2 – sol titanijevog oksida s dodatkom 4,10% cerija
- 73,3% Ce- TiO_2 – sol titanijevog oksida s dodatkom 73,3% cerija

Ispitivanje započinje pripremom otopine ciprofloksacina koncentracije 5 ppm (5 mg ciprofloksacina u 1000 ml destilirane vode).

Stakalca i magnet postavljeni su u cilindrični reaktor od borosilikatnog stakla promjera 95 mm, visine 55 mm te volumena 250 ml, u koju se ulijeva 100 ml otopine ciprofloksacina te se postavlja na standardnu magnetnu miješalicu IKA Mini MR.

Reaktor se prvo prekriva aluminijskom folijom kako bi se simulirali uvjeti u mraku. U mraku se konstantno miješa u trajanju od 15 minuta kako bi se postigla adsorpcijska/desorpcijska ravnoteža te se stavlja pod svjetiljke. Reaktor se pod svjetiljkama nalazi u posudi s rashladnom vodom kako bi se održala konstantna temperatura otopine od 25 °C. Konstantna temperatura vode osigurava se pomoću kupke Lauda ECO RE 415 S. Posuda s rashladnom vodom nalazi se na magnetnoj miješalici kako bi se osiguralo konstantno miješanje otopine [Slika 18]. Udaljenost vrha svjetiljke i reaktora u oba slučaja ispitivanja iznosi 200 mm.



Slika 18. Shematski prikaz ispitnog sustava, preuzeto iz [48]

Ispitivanje pod svjetiljkama je trajalo 120 minuta, uz iznimku pada adsorpcije ispod vrijednosti od 0,1 kada se ispitivanje zaustavlja. Uzorci ciprofloksacina uzimaju se u vremenskim intervalima, pri čemu -15 min označava početak pokusa i početnu adsorpciju (A_0) ciprofloksacina. Uzorci se uzimaju nakon 0, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 minuta i stavljaju u spektrofotometar koji očitava adsorpciju (A) pri valnoj duljini od 274 nm. Mjerenje na 0 minuta predstavlja adsorpciju ciprofloksacina nakon držanja u mraku 15 minuta, a ostala mjerenja su mjerenja pod svjetiljkama.

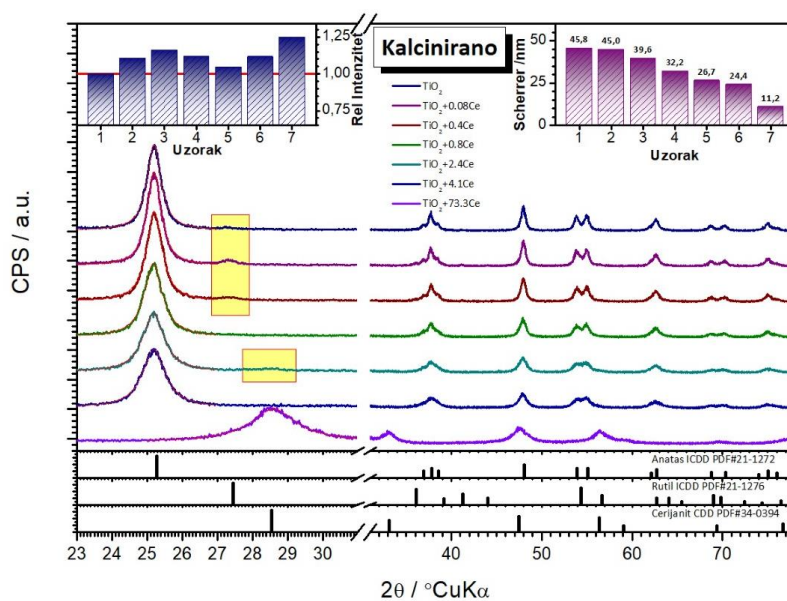
Osim adsorpcije i fotokatalitičke razgradnje, ispitana je i fotoliza ciprofloksacina kroz 120 minuta, uz primjenu UV-A te solarnog zračenja (zračenje slično Sunčevom).

Dobiveni podaci obrađeni su u programskom paketu Microsoft Excel te prikazani u poglavlju REZULTATI I RASPRAVA.

4. REZULTATI I RASPRAVA

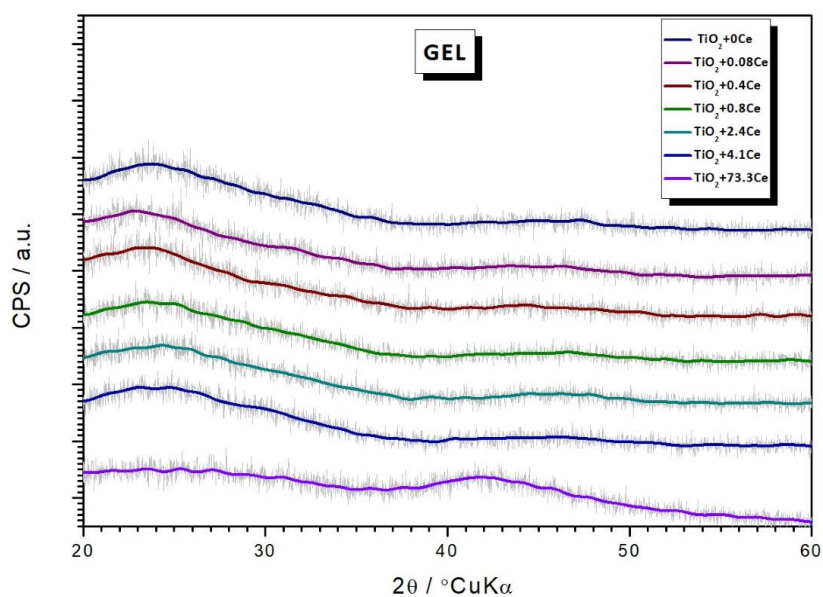
4.1. Rezultati rendgenske difrakcije prahova Ce-TiO₂

Difrakcijom rendgenskog zračenja istražen je utjecaj različitog masenog udjela cerija na kristalnu strukturu uzoraka titanijevog dioksida. Uzorci su pripremljeni prema postupku opisanome u poglavlju 3.1. te označeni prema uputama iz poglavlja 3.5.



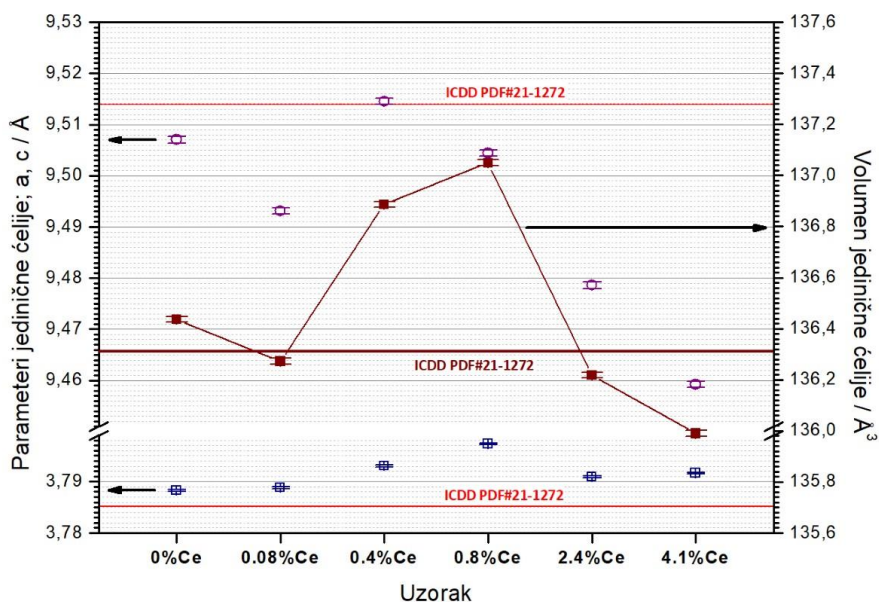
Slika 19. Difraktogram praškastih uzoraka TiO₂ te Ce-TiO₂: TiO₂, 0,08% Ce-TiO₂, 0,40% Ce-TiO₂, 0,80% Ce-TiO₂, 2,40% Ce-TiO₂, 4,10% Ce-TiO₂ te 73,3% Ce-TiO₂

Difraktogrami uzoraka [Slika 19] prikazuju kako se dopiranjem TiO₂ s Ce u udjelu manjem od 0,08% javlja struktura rutila i anatasa, ali i kristalizacija anatasa je značajnija. U uzorcima s 0,08% do 4,10% Ce javlja se struktura anatasa, ali ne dolazi do kristalizacije rutila. Veličina kristalita linearno se smanjuje povećanjem udjela Ce. U uzorcima s 2,40% Ce-TiO₂ i 4,10% Ce-TiO₂ nalaze se jedva prisutni tragovi faze cerijevog oksida. U slučaju maksimalnog dopiranja cerijem u uzorku s 73,3% Ce-TiO₂, kristalizira nanokristalični cerijev oksid kao jedina faza pri čemu faze TiO₂ nisu prisutne.



Slika 20. Difraktogram gelova TiO_2 te Ce-TiO_2 uzoraka: TiO_2 , 0,08% Ce-TiO_2 , 0,40% Ce-TiO_2 , 0,80% Ce-TiO_2 , 2,40% Ce-TiO_2 , 4,10% Ce-TiO_2 te 73,3% Ce-TiO_2

Svi uzorci gelova pokazuju difraktogramе [Slika 20] karakteristične za amorfnu fazu bogatu titanijevim dioksidom, osim uzorka sa 73,3% Ce-TiO_2 , gdje je prisutna amorfna faza karakteristična za cerijev oksid.

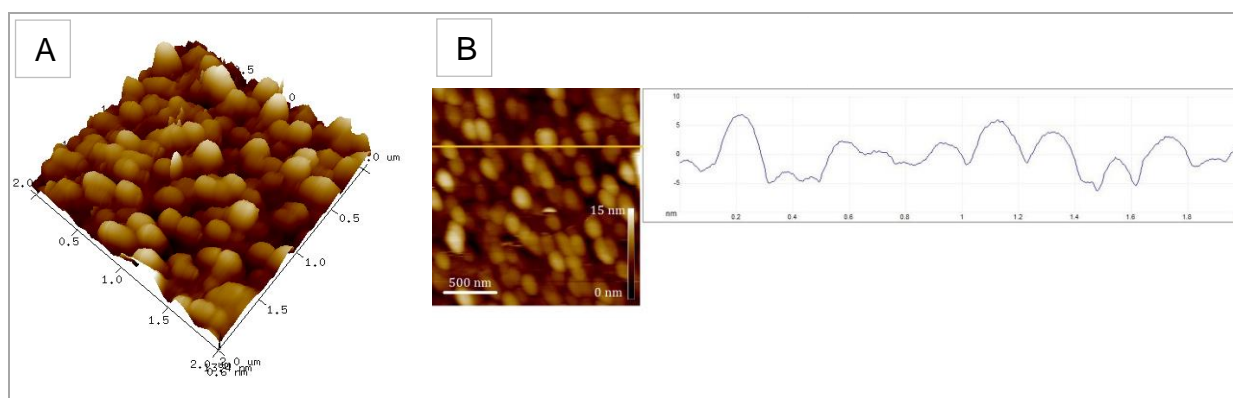


Slika 21. Dijagram parametara i volumena jediničnih ćelija TiO_2 te Ce-TiO_2 uzoraka: TiO_2 , 0,08% Ce-TiO_2 , 0,40% Ce-TiO_2 , 0,80% Ce-TiO_2 , 2,40% Ce-TiO_2 , 4,10% Ce-TiO_2 te 73,3% Ce-TiO_2

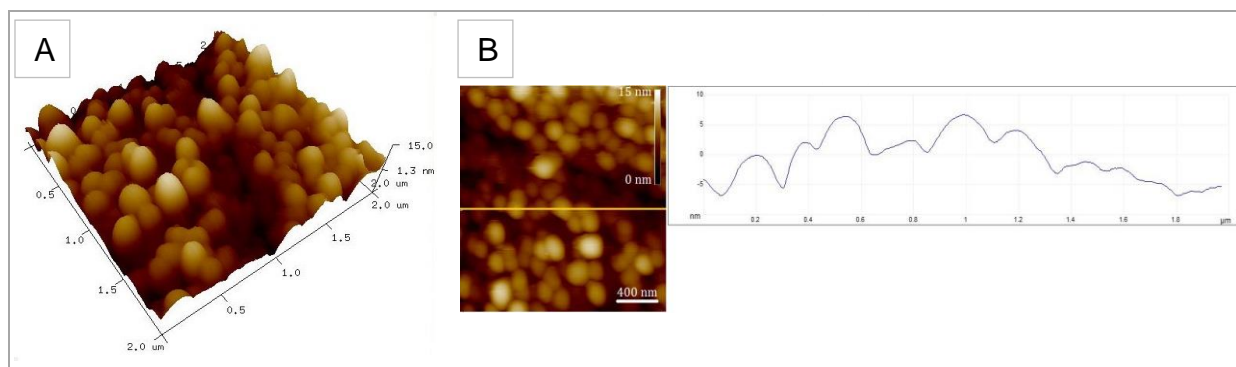
Količina ugrađenog Ce u jediničnoj ćeliji TiO_2 ovisi o razlici ionskog polumjera Ce^{4+} i Ti^{4+} [49]. Iz vrijednosti parametara i volumena jedinične ćelije [Slika 21] može se uočiti se da se manje količine cerija (do 0,08%) vrlo lako mogu ugraditi u jediničnu ćeliju anatasa, dok dopiranjem s Ce u udjelima većim od 0,08%, ponovno dolazi do umanjivanja vrijednosti parametara i volumena, što je posljedica nemogućnosti ugrađivanja Ce^{4+} iona u jediničnu ćeliju anatasa. Prema literaturi [49], polumjer iona Ce^{4+} (0,087 nm) je puno veći od polumjera iona Ti^{4+} (0,0605 nm) stoga je za očekivati da se vrlo mala količina Ce^{4+} može ugraditi u rešetku TiO_2 , a da će povećanje količina Ce rezultirati kristalizacijom dodatnih faza cerijevog oksida [50]. Takvo ponašanje sustava, u skladu je s kvalitativnom difrakcijskom analizom.

4.2. Rezultati analize Ce-TiO₂ filmova mikroskopijom atomskih sila

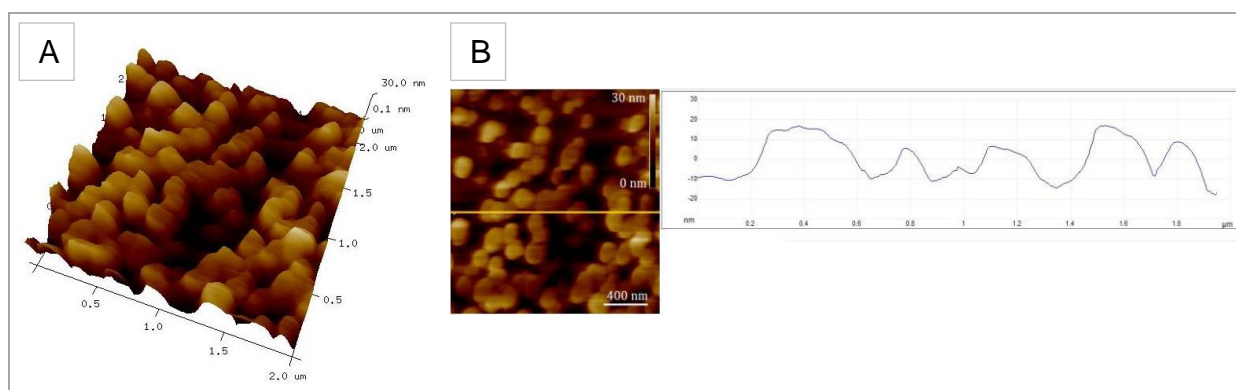
U cilju određivanja topografije i parametara hrapavosti priređenih sol-gel filmova Ce-TiO₂ izvršena je analiza mikroskopijom atomskih sila (AFM). Slike uzoraka snimljene su u kontaktnom načinu rada. Optički mikroskop (Sony high resolution CCD camera, Japan) omogućio je preciznu lokaciju područja interesa i snimanje površina kod manjih povećanja. Dimenzije skeniranih površina sol-gel Ce-TiO₂ filmova iznosile su $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. Na Slikama 21-27 prikazane su 3-D i 2-D snimke površine uzoraka fotokatalizatora: TiO_2 , 0,08% Ce-TiO₂, 0,40% Ce-TiO₂, 0,80% Ce-TiO₂, 2,40% Ce-TiO₂, 4,10% Ce-TiO₂ te 73,3% Ce-TiO₂.



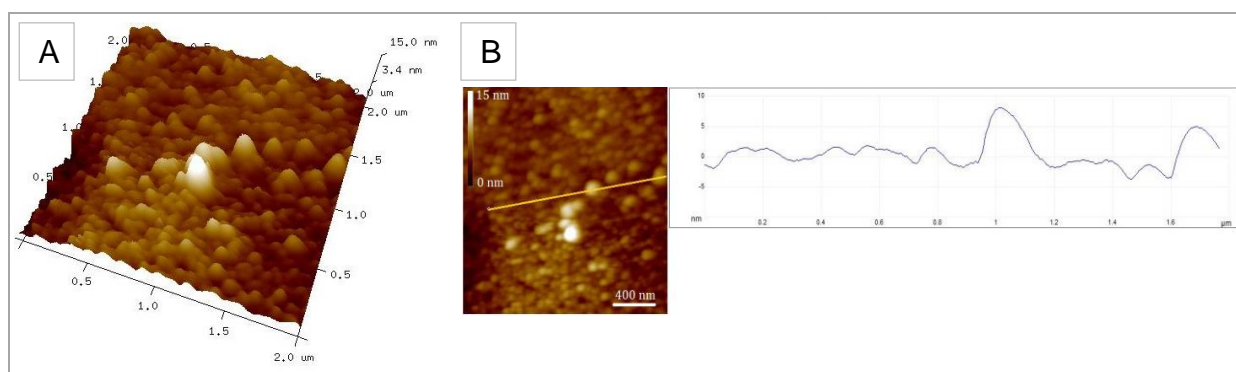
Slika 22. (A) 3-D AFM snimka površine ($2 \times 2 \mu\text{m}$) uzorka TiO_2 , (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a



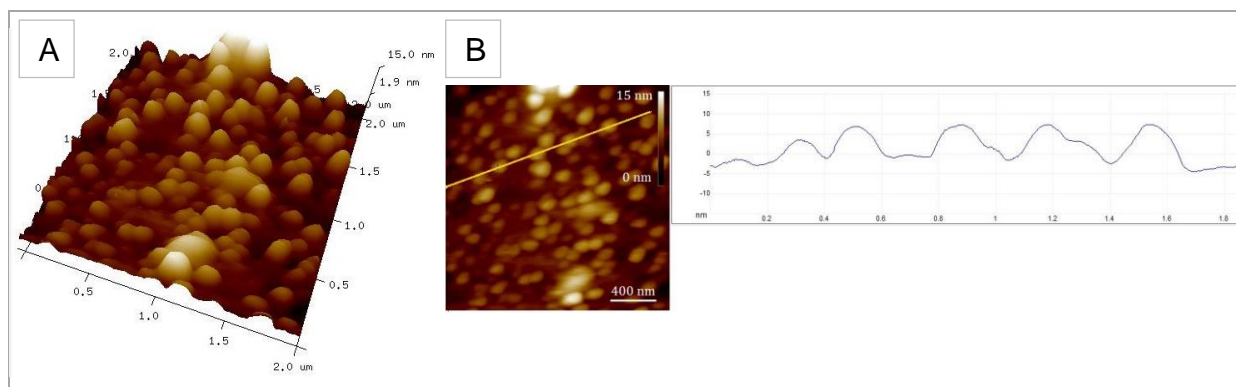
Slika 23. (A) 3-D AFM snimka površine ($2 \times 2 \mu\text{m}$) uzorka 0,08% Ce-TiO₂, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a



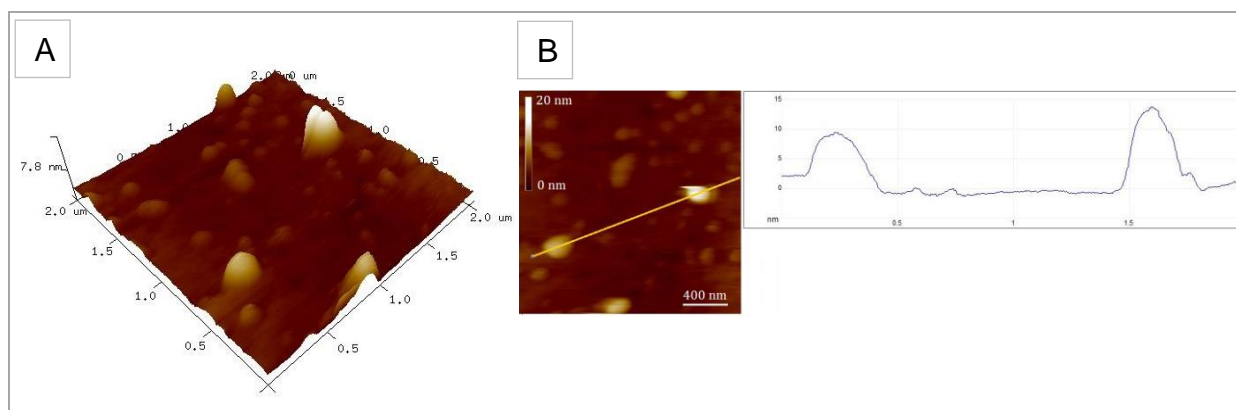
Slika 24. (A) 3-D AFM snimka površine ($2 \times 2 \mu\text{m}$) uzorka 0,40% Ce-TiO₂, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a



Slika 25. (A) 3-D AFM snimka površine ($2 \times 2 \mu\text{m}$) uzorka 0,80 % Ce-TiO₂, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a



Slika 26. (A) 3-D AFM snimka površine ($2 \times 2 \mu\text{m}$) uzorka 2,40% Ce-TiO₂, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a



Slika 27. (A) 3-D AFM snimka površine ($2 \times 2 \mu\text{m}$) uzorka 4,10 % Ce-TiO₂, (B) 2-D analiza snimke i pripadajuća analiza presjeka pomoću AFM-a

Rezultati veličine čestica fotokatalizatora i parametara hrapavosti analizom presjeka snimki na područjima interesa prikazanih na Slikama 22-27, navedeni su u Tablici 2.

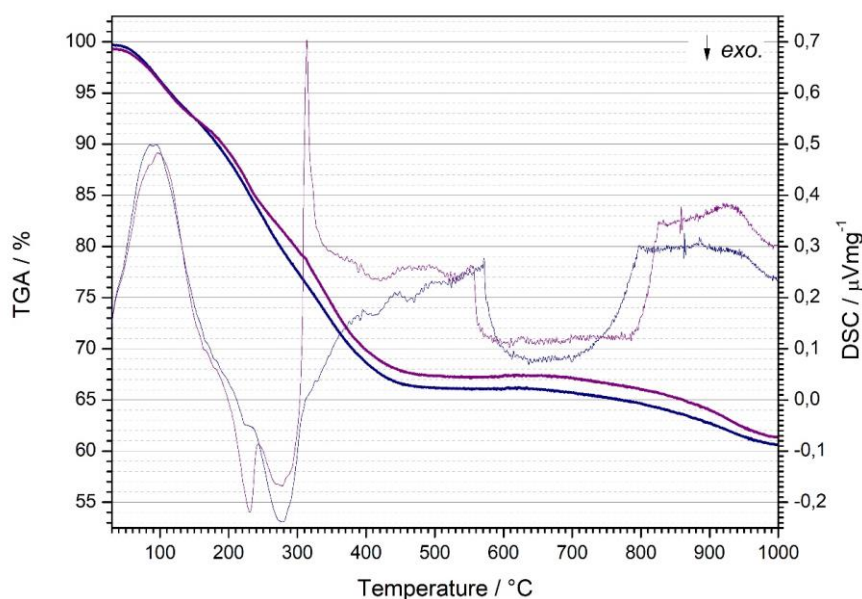
Tablica 2. Vrijednosti veličine čestica i parametra hrapavosti nanostrukturiranih sol-gel filmova (srednja vrijednost ± eksperimentalno standardno odstupanje), na presjecima prikazanim na slikama 22-27

Film	Veličina čestica, nm	R_a , nm
TiO ₂	4,86 ± 2,40	3,11 ± 0,51
0,08% Ce-TiO ₂	6,06 ± 1,65	3,23 ± 0,40
0,40% Ce-TiO ₂	10,67 ± 3,16	8,29 ± 0,70
0,80% Ce-TiO ₂	2,46 ± 1,12	1,53 ± 0,02
2,40% Ce-TiO ₂	2,27 ± 2,21	2,63 ± 0,45
4,10% Ce-TiO ₂	10,64 ± 4,74	0,97 ± 0,02

Analizom slika i kvantitativnih podataka topografije površina sol-gel Ce-TiO₂ filmova može se zaključiti da su veličine zrna nanoveličine. Dopiranjem s Ce do 0,4% dolazi do povećanja veličine čestica i hrapavosti površina u usporedbi s TiO₂ filmom bez Ce. Dopiranjem s 0,8% Ce, dolazi do značajnog smanjenja veličine čestica i hrapavosti u usporedbi s TiO₂ filmom. Daljnjim povećanjem udjela Ce ponovno dolazi do povećanja veličine čestica i hrapavosti, osim kod uzorka 4,10% Ce-TiO₂, gdje hrapavost značajno opada. Na temelju navedenih podataka može se zaključiti da uzorak 0,40% Ce-TiO₂ ima najveću hrapavost, što znači najveću specifičnu površinu.

4.3. Rezultati simultane toplinske analize prahova Ce-TiO₂

Toplinska analiza provedena je u svrhu određivanja gubitka mase uzorka nanostrukturiranog Ce-TiO₂ praha i praćenja egzotermnih i endotermnih reakcija u ovisnosti o temperaturi. Analiza se provela na dva uzorka, čistom TiO₂ prahu te 0,08% Ce-TiO₂. Usporedba DSC/TG krivulja prikazana je na Slici 28. Promjene su se promatrale u temperaturnom intervalu od sobne temperature do 1000 °C. Tijekom zagrijavanja oba uzorka, dolazi do povećanja gubitka njihove mase, što je karakteristično kod toplinske razgradnje amorfne gelove.



Slika 28. DSC/TG krivulje za uzorke TiO₂ te 0,08% Ce-TiO₂

Iz krivulja se mogu uočiti dva gubitka mase za oba uzorka. U području nižih temperatura dolazi do gubitka mase zbog izlaska otapala i kemisorbirane vode, dok u području srednjih temperatura dolazi do razgradnje i izgaranja hidroksilnih skupina (OH⁻) i organskih faza prisutnih u uzorcima. Ukupni gubitak mase uzorka TiO₂ malo je veći od gubitka mase uzorka 0,08% Ce-TiO₂.

Pri zagrijavanju uzoraka dolazi do procesa koji su praćeni oslobađanjem (egzotermne reakcije) ili primanjem topline (endotermne reakcije), tj. smanjenja ili povećanja temperature uzoraka u odnosu na referentni materijal, što se bilježi kao minimumi i maksimumi na DSC krivuljama. Kod oba uzorka (TiO₂ i 0,08% Ce-TiO₂) uočava se endotermni minimum te egzotermni maksimumi. Endotermni minimum pripisuje se desorpciji i oslobađanju supstanci iz gela kao što su adsorbirana voda i alkohol. Egzotermni maksimumi pripisuju se desorpciji hidroksilnih skupina i ostalih organskih faza te kristalizaciji anatas faze titanijevog dioksida. Kod uzorka 0,08% Ce-TiO₂, vidljiv je kompleksniji tijek toplinske evolucije s izraženijim višestupnjevitim efektima, što je u skladu s kompleksnijim sastavom prekursora. Kod dopiranog uzorka (0,08% Ce-TiO₂) kristalizacija anatasa pomaknuta je prema višim temperaturama.

4.4. Rezultati fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina Ce-TiO₂ filmovima

U svrhu određivanja adsorpcije, fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) početne koncentracije 5 mg/L, praćena je promjena udjela dopanta Ce (0,08%, 0,4%, 0,8%, 2,4% te 4,1% Ce) u nanostrukturiranom Ce-TiO₂ filmovima te je uspoređena s čistim TiO₂, u ovisnosti o vremenu razgradnje, pri temperaturi 25 °C i uz primjenu UV-A zračenja i zračenja sličnog Sunčevom (SOLAR). Dopiranjem s Ce može se postići pomak fotokatalitičke djelotvornosti pri razgradnji ciprofloksacina iz UV-A u vidljivi spektar Sunčevog zračenja [15]. Promjena koncentracije ciprofloksacina praćena je mjerenjem apsorbanacije (A) pri valnoj duljini od 274 nm. Na slikama u ovom poglavlju prikazani su rezultati fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina. Adsorpcija je bila beznačajna.

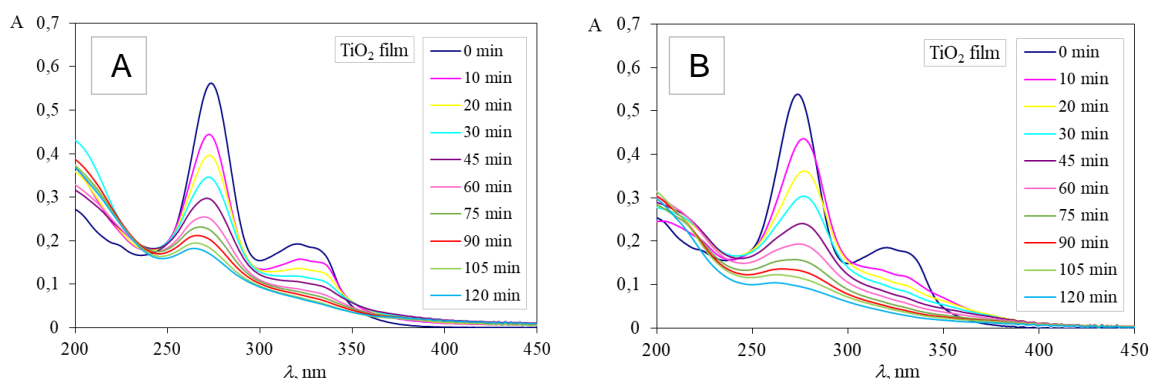
Na početku je izmjerena početna apsorbanacija (A_0) priređene vodene otopine ciprofloksacina. Stupanj fotokatalitičke oksidacije ciprofloksacina praćen je uzimanjem uzoraka iz reaktora u sljedećim vremenskim intervalima (t): 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min u svrhu mjerenja apsorbanacije (A).

Iz dobivenih podataka izračunate su relativne vrijednosti apsorbanacije tj. omjeri A/A_0 (A : apsorbanacija u vremenu t_i , gdje je i : 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min; A_0 : početna apsorbanacija).

Iz dobivenih podataka snimljeni su spektri za svaki uzorak u ovisnosti o vremenu ispitivanja:

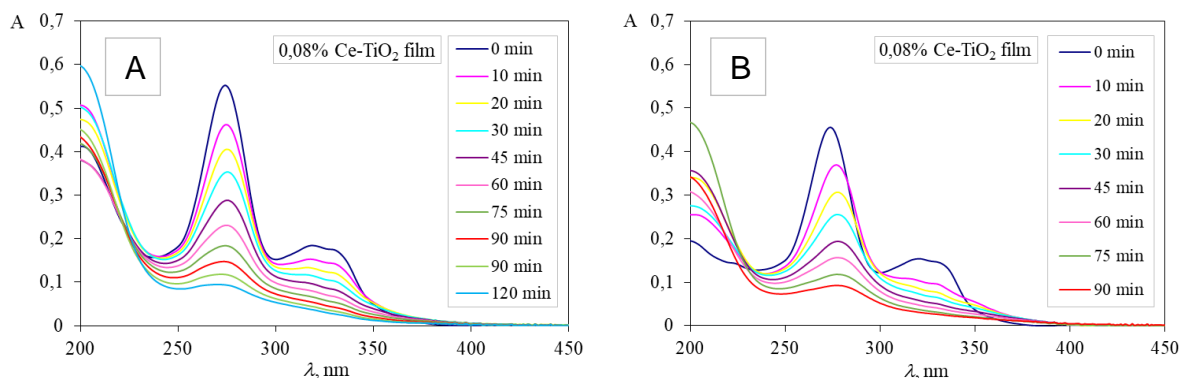
- adsorpcija ciprofloksacina na čestice fotokatalizatora u mraku (15 min), tj. bez zračenja UV-A i zračenja sličnog Sunčevom (SOLAR).
- fotokatalitička razgradnja ciprofloksacina nanostrukturiranom TiO₂ i Ce-TiO₂ filmovima uz primjenu UV-A i solarnog zračenja.
- fotolitička razgradnja ciprofloksacina uz primjenu UV-A i solarnog zračenja (bez fotokatalizatora).

UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz primjenu TiO₂ filma te UV-A i SOLAR zračenja prikazani su na Slici 29 A i B.



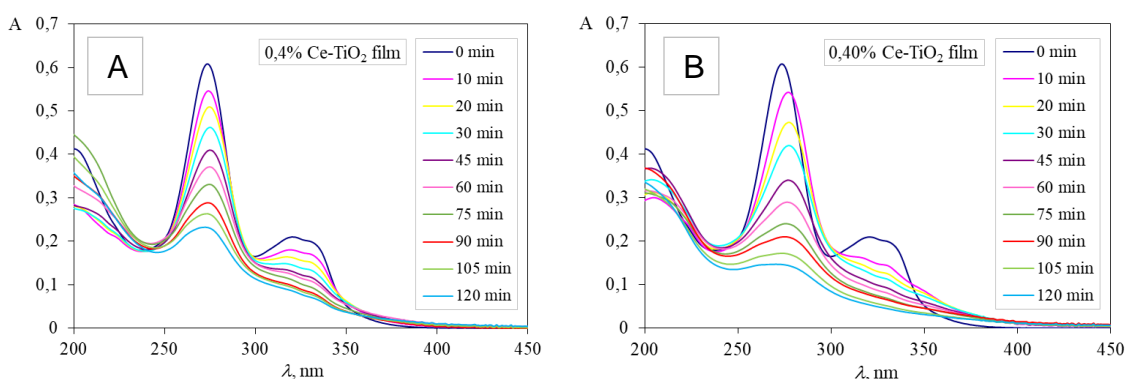
Slika 29. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) TiO₂ filmom uz primjenu (A) UV-A zračenja, (B) SOLAR zračenja, γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C

UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz primjenu 0,08% Ce-TiO₂ filma te UV-A i SOLAR zračenja prikazani su na Slici 30 A i B.



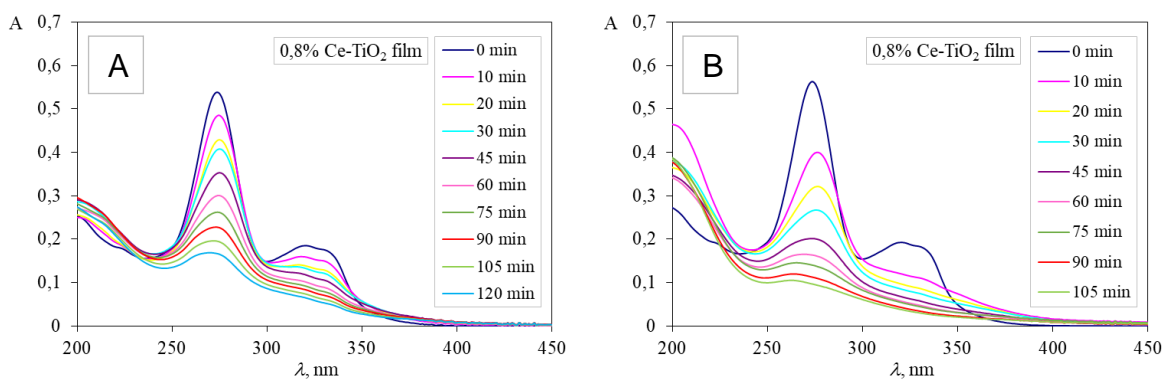
Slika 30. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 0,08% Ce- TiO₂ filmom uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja; γ_0 (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C

UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz primjenu 0,40% Ce-TiO₂ filma te UV-A i SOLAR zračenja prikazani su na Slici 31 A i B.



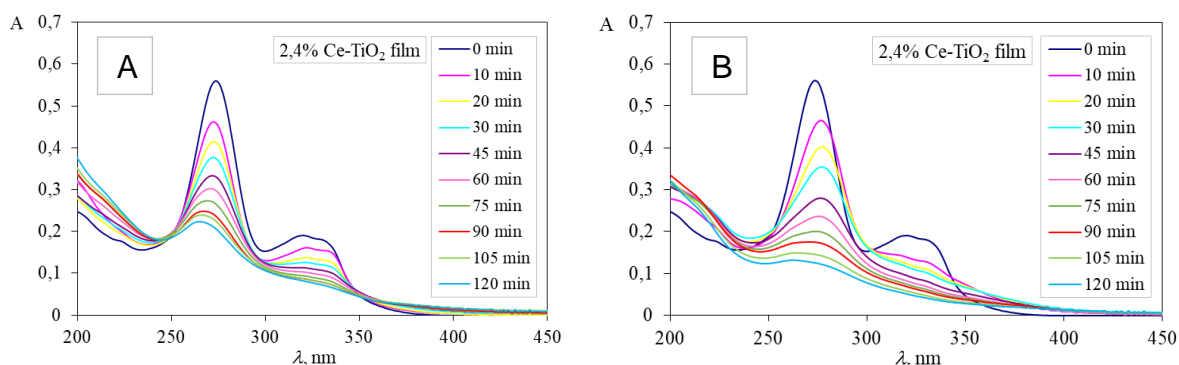
Slika 31. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 0,40% Ce- TiO₂ filmom uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja; γ (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C

UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz primjenu 0,80% Ce-TiO₂ filma te UV-A i SOLAR zračenja prikazani su na Slici 32 A i B.



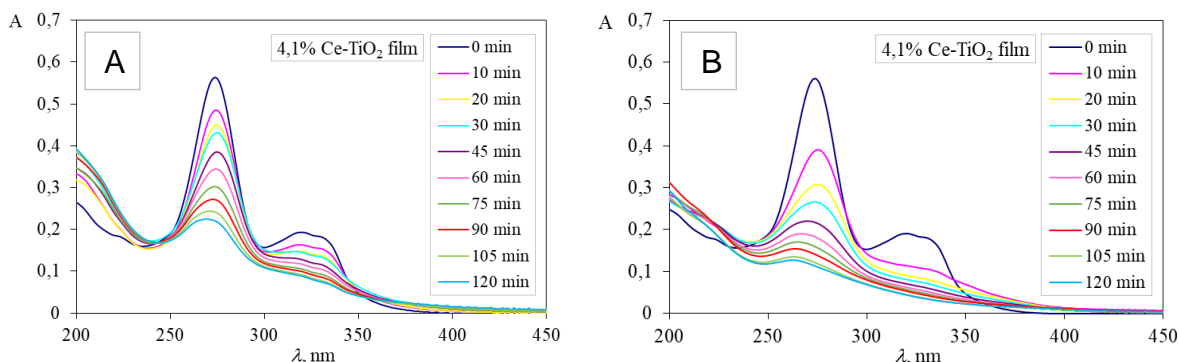
Slika 32. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 0,80% Ce- TiO₂ filmom uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja; γ (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C

UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz primjenu 2,40% Ce-TiO₂ filma te UV-A i SOLAR zračenja prikazani su na Slici 33 A i B.



Slika 33. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 2,40% Ce- TiO₂ filmom uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja; γ (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C

UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz primjenu 4,10% Ce-TiO₂ filma te UV-A i SOLAR zračenja prikazani su na Slici 34 A i B.

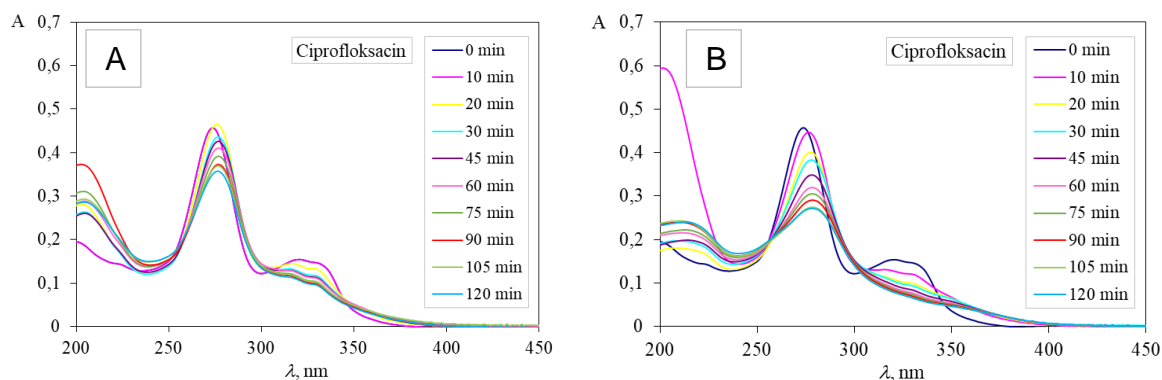


Slika 34. UV/VIS spektri fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) 4,10% Ce-TiO₂ filmom uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja; γ (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C

Dobiveni rezultati pokazuju da se primjenom UV-A i SOLAR zračenja događa fotokataliza uz primjenu svih fotokatalizatora, tj. zabilježen je pad koncentracije ciprofloksacina mjerenjem apsorbanije pri 274 nm.

Fotolitička razgradnja vodene otopine ciprofloksacina uz primjenu UV-A zračenja i SOLARNOG zračenja mjerena je na udaljenosti 20 cm površine otopine u reaktoru od tjemena lampe (bez prisustva fotokatalizatora).

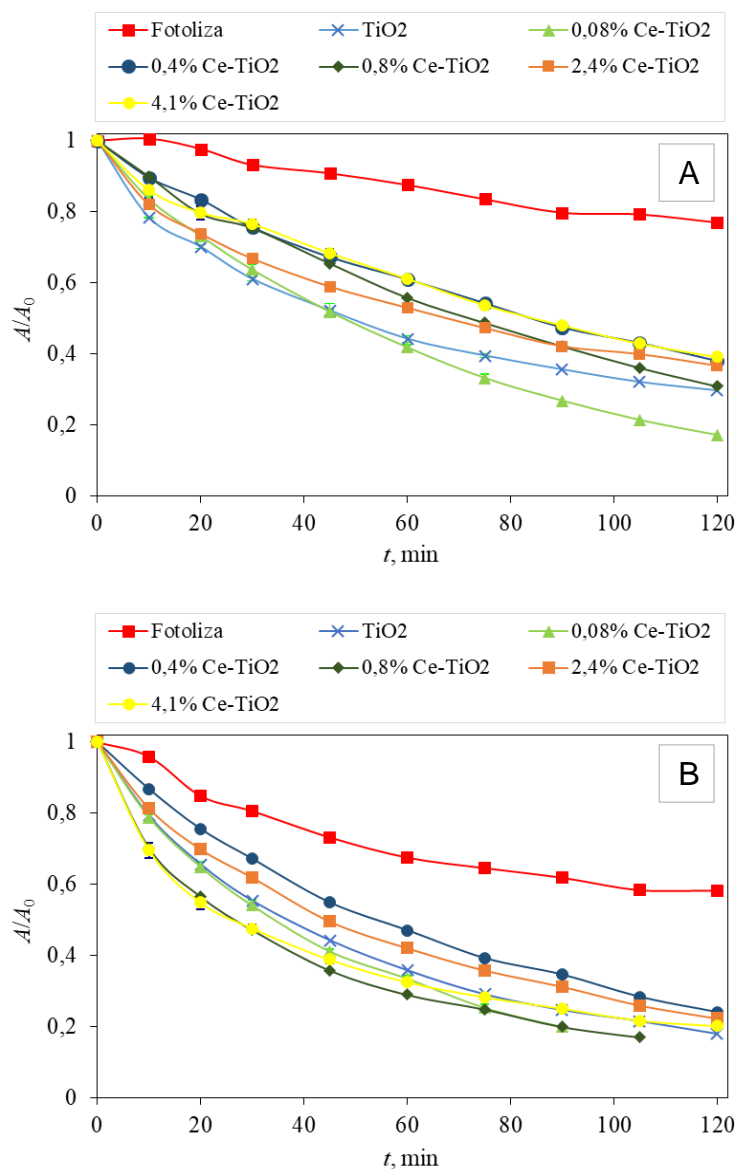
Rezultati fotolitičke razgradnje otopine ciprofloksacina uz primjenu UV-A zračenja i SOLAR zračenja prikazani su na Slici 35 A i B.



Slika 35. UV/VIS spektri fotolitičke razgradnje ciprofloksacina (CIP) uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja; ρ (CIP) = 5 mg/L, V (CIP) = 100 mL, 25 °C

Dobiveni rezultati pokazuju da se primjenom UV-A i SOLAR zračenja događa fotoliza, tj. zabilježen je pad koncentracije ciprofloksacina mjerenjem apsorbancije pri 274 nm.

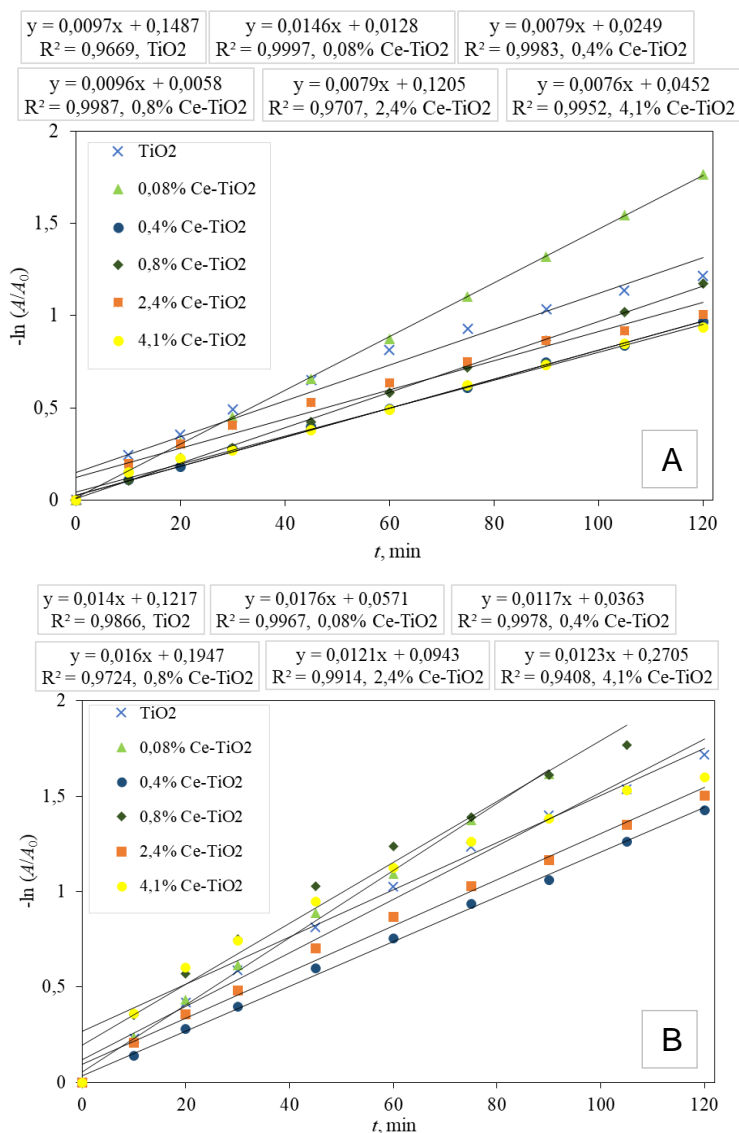
Iz dobivenih podataka (prikazanih na Slikama 29-35) izračunate su relativne vrijednosti apsorbancije, tj. omjeri A/A_0 pri 274 nm, gdje je: A – apsorbancija u vremenu t_i , gdje je i : 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min, dok je A_0 : početna apsorbancija. Na Slici 36 A i B grafički je prikazana kinetika fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina, tj. ovisnost promjene relativne vrijednosti apsorbancije (A/A_0) o vremenu (t , min).



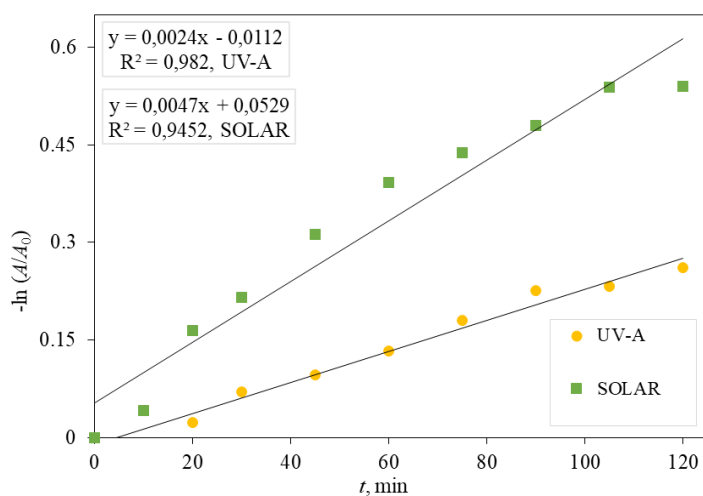
Slika 36. Promjena relativne absorbancije ciprofloksacina ($\gamma_0 = 5 \text{ mg/L}$) u ovisnosti o vremenu, nanostrukturiranim TiO_2 filmom te filmovima na bazi $Ce-TiO_2$ pri temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$, uz primjenu (A) UV-A zračenja i (B) SOLAR zračenja

Da bi se odredila kinetika razgradnje ciprofloksacina (vrijednosti konstanti brzine i vremena poluraspada), dobiveni rezultati grafički su prikazani kao ovisnost $-\ln(A/A_0)$ o vremenu (t , min). Kinetika fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina uz različite izvore zračenja prikazana je na Slici 37 A i B, a fotolitičke razgradnje na Slici 38. Dobivene vrijednosti konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda (k'), vremena poluraspada ($t_{1/2}$) i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) razgradnje ciprofloksacina TiO_2 filmom te $Ce-TiO_2$ filmovima, uz primjenu UV-A i SOLAR zračenja prikazane su u Tablici 3.

Tablica 4 prikazuje vrijednosti konstanti brzine (k'), vremena poluraspada ($t_{1/2}$) te koeficijente determinacije (R^2) fotolitičke razgradnje ciprofloksacina bez djelovanja fotokatalizatora uz primjenu UV-A i SOLAR zračenja.



Slika 37. Kinetika fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina ($\gamma_0 = 5$ mg/L) nanostrukturiranim TiO₂ filmom te filmovima na bazi Ce-TiO₂ pri temperaturi od 25 °C, uz primjenu (A) UV-A zračenja, (B) SOLAR zračenja



Slika 38. Kinetika fotolitičke razgradnje ciprofloksacina ($\gamma_0 = 5 \text{ mg/L}$) pri temperaturi od 25 °C, uz primjenu UV-A i SOLAR zračenja

Tablica 3. Vrijednosti konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda (k'), vremena poluraspada ($t_{1/2}$) i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina ($\gamma_0 = 5 \text{ mg/L}$) TiO_2 filmom te Ce- TiO_2 filmovima, uz primjenu UV-A i SOLAR zračenja, pri temperaturi od 25 °C

Film	UV-A			SOLAR		
	$k' \times 10^{-3}, \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{ min}$	R^2	$k' \times 10^{-3}, \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{ min}$	R^2
TiO_2	9,7	71,45	0,9669	14	49,5	0,9866
0,08% Ce- TiO_2	14,6	47,47	0,9997	17,6	39,4	0,9967
0,40% Ce- TiO_2	7,9	87,74	0,9983	11,7	59,2	0,9978
0,80% Ce- TiO_2	9,6	72,20	0,9987	16	43,3	0,9724
2,40% Ce- TiO_2	7,9	87,74	0,9707	12,1	57,2	0,9914
4,10% Ce- TiO_2	7,6	91,20	0,9952	12,3	56,4	0,9408

Tablica 4. Vrijednosti konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda (k'), vremena poluraspada ($t_{1/2}$) i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) fotolitičke razgradnje ciprofloksacina ($\gamma_0 = 5 \text{ mg/L}$), uz primjenu UV-A i SOLAR zračenja, pri temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Zračenje	$k' \times 10^{-3}, \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{ min}$	R^2
UV-A	2,4	288,8	0,982
SOLAR	4,7	147,5	0,9452

Rezultati iz Tablice 3 potvrđuju kako je razgradnja ciprofloksacina brža djelovanjem solarnog zračenja u usporedbi s UV-A zračenjem. Također, pokazuju kako se dodatkom cerija u malim postocima ($< 0,1\%$), značajno ubrzava fotokatalitička razgradnja ciprofloksacina u usporedbi s čistim TiO_2 primjenom obje vrste zračenja.

Iz Slike 38 i Tablice 4 vidljivo je kako se pri fotolizi primjenom SOLAR zračenja koncentracija ciprofloksacina brže smanjuje u usporedbi s primjenom UV-A zračenja. Isto je vidljivo rezultatima prikazanim na Slici 35 i Slici 36.

Iz vrijednosti konstanti brzine reakcija, može se uočiti da se najbrža razgradnja ciprofloksacina odvija pod djelovanjem UV-A i solarnog zračenja dopiranjem s $0,08\%$ Ce. Povećanjem udjela Ce na $0,4\%$ pri UV-A zračenju dolazi do smanjenja brzine razgradnje te ponovnog povećanja na $0,8\%$ Ce. Dopiranjem s udjelima Ce većim od 1% dolazi do pada brzine razgradnje ciprofloksacina.

Primjenom $0,4\%$ Ce pri solarnom zračenju dolazi do opadanja brzine razgradnje ciprofloksacina, dok povećanjem udjela na $0,8\%$ Ce ponovno dolazi do značajnog ubrzanja razgradnje. Daljnjim dopiranjem opada brzina razgradnje ciprofloksacina.

5. ZAKLJUČCI

U ovom su radu sol-gel postupkom pripremljeni nanostrukturirani keramički filmovi titanijevog dioksida dopiranog različitim udjelima cerija. Filmovi Ce-TiO₂ nanoseni su tehnikom izlivanja na podloge od borosilikatnog stakla. Cilj rada bio je utvrditi dolazi li do pomaka fotokatalitičke djelotvornosti u razgradnji ciprofloksacina u područje vidljivog zračenja primjenom nanostrukturiranih sol-gel Ce-TiO₂ filmova te odrediti optimalni udio cerija za poboljšanje fotokatalitičke razgradnje. S tim ciljem provedena su sljedeća ispitivanja te je zaključeno:

Karakterizacija uzoraka TiO₂ dopiranih s Ce

- Difrakcijom rendgenskog zračenja (XRD) utvrđeno je da se dopiranjem TiO₂ s 0,08% Ce uz strukturu anatasa javlja i rutil te se da se veličina kristalita linearno smanjuje povećanjem udjela Ce. Daljnjim dopiranjem ne dolazi do kristalizacije rutila. Kod uzoraka s 2,4% Ce i 4,1% Ce nalaze se jedva prisutni tragovi cerij oksidne faze. Također, svi uzorci gelova imaju amorfnu fazu bogatu TiO₂, osim uzorka dopiranog s maksimalnim udjelom Ce (73,3 %) za kojeg je karakteristična cerij oksidna faza. Iz parametara i volumena jedinične ćelije zaključeno je da se Ce s udjelom do 0,08% vrlo lako ugrađuje u rešetku TiO₂, dok se kod većih udjela više ne ugrađuje u rešetku TiO₂, što je vidljivo iz smanjenja vrijednosti parametara i volumena jedinične ćelije.

- Analizom uzoraka čistog TiO₂ te 0,08% Ce-TiO₂ metodom toplinske analize DSC/TG u struji zraka i argona kod oba uzorka uočava se endotermni minimum te egzotermni maksimumi. Endotermni minimum pripisuje se desorpciji i oslobađanju supstanci iz gela kao što su adsorbirana voda i alkohol. Egzotermni maksimumi pripisuju se desorpciji hidroksilnih skupina i ostalih organskih faza te kristalizaciji anatas faze titanijevog dioksida.

Karakterizacija nanostrukturnih filmova TiO₂ dopiranih s Ce

- Mikroskopijom atomskih sila (AFM) određena je veličina čestica i parametar hrapavosti površine uzoraka s nanosenim Ce-TiO₂ filmovima. Utvrđeno je da najveću veličinu čestica i hrapavost površine ima uzorak 0,40% Ce-TiO₂.

Fotokatalitička ispitivanja razgradnje ciprofloksacina nanostrukturiranim filmovima Ce-TiO₂

- Ispitivanja su provedena pod djelovanjem svjetiljki s UV-A zračenjem ($\lambda = 365$ nm) i zračenjem sličnom Sunčevom (SOLAR) u trajanju od 120 min. Usporedbom spektara i vrijednosti kinetike razgradnje, vremena poluraspada te relativne apsorpcije, zaključeno je

kako se za poticanje fotokatalitičkog procesa TiO_2 dopiranog s Ce može koristiti i UV-A zračenje, ali je i spektar zračenja sličan Sunčevom zračenju djelotvoran kao pokretač procesa. Pri tome je djelovanje SOLAR zračenja povoljnije, jer uzrokuje i jaču fotolitičku razgradnju ciprofloksacina.

- Apsorbancija ciprofloksacina na filmovima TiO_2 i Ce- TiO_2 fotokatalizatora u mraku je beznačajna.
- Utvrđeno je da je fotolitička razgradnja ciprofloksacina pri solarnom zračenju brža od fotolize pri UV-A zračenju.
- Ukupna razgradnja ciprofloksacina koja se sastoji i od fotokatalitičke i od fotolitičke razgradnje primjenom Ce- TiO_2 filmova istog udjela Ce, brža je uz primjenu SOLAR zračenja u odnosu na UV-A zračenje.
- Pokazano je da dodatkom Ce u udjelima do 0,08% dolazi do povećanja brzine fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina u usporedbi s čistim TiO_2 , dodatkom 0,4% Ce, razgradnja ponovno usporava te ubrzava dodatkom 0,8% Ce.
- Dodatkom Ce u udjelu većem od 0,8% brzina fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina je manja u odnosu na primjenu čistog TiO_2 .

Razmatrajući rezultate svih instrumentalnih metoda primijenjenih u ovom radu, dobivena su mnoga saznanja o utjecaju dodatka cerija u pripravi sol-gel filmova TiO_2 . Ispitivanjima je dokazano kako dodatkom Ce dolazi do ubrzanja fotokatalitičke razgradnje ciprofloksacina u usporedbi s čistim TiO_2 . Također, određen je optimalni udio Ce od 0,08% za maksimalnu i najbržu razgradnju ciprofloksacina pri SOLAR zračenju što znači da postoji potencijal korištenja prirodnog Sunčevog zračenja u ovakvim procesima.

6. ZAHVALE

Ovom prilikom željela bih zahvaliti mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na pomoći i savjetima tijekom pisanja rada.

Također, zahvaljujem i mentoru prof. dr. sc. Davoru Ljubasu na svojoj pomoći i sugestijama.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Vilku Mandiću s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu na mjeranjima i objašnjenjima toplinske analize (DSC/TG) i XRD analize.

Hvala dr. sc. Suzani Šegota s Instituta „Ruđer Bošković“ na susretljivosti i mjeranjima na mikroskopu atomske sile (AFM).

7. LITERATURA

1. Etacheri V, Di Valentin C, Schneider J, Bahnemann D, Pillai SC. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2015;25:1-29.
2. Teh CM, Mohamed AR. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(5):1648-1660.
3. Čizmić M, Ljubas D, Ćurković L, Škorić I, Babić S. Kinetics and degradation pathways of photolytic and photocatalytic oxidation of the anthelmintic drug praziquantel. *Journal of Hazardous Materials*. 2017;323:500-512.
4. Ćurković L, Ljubas D, Šegota S, Bačić I. Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol–gel TiO₂ films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;604:309-316.
5. Shan AY, Ghazi TIM, Rashid SA. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2010;389(1):1-8.
6. Santos LHMLM, Araújo AN, Fachini A, Pena A, Delerue-Matos C, Montenegro MCBSM. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;175(1):45-95.
7. Lan Y, Lu Y, Ren Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy*. 2013;2(5):1031-1045.
8. Patra D. Titanium dioxide. *Encyclopædia Britannica, inc.*; 2018. [pristupljeno 06.03.2020.]. Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/titanium-dioxide>.
9. Haider AJ, Jameel ZN, Al-Hussaini IHM. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia*. 2019;157:17-29.
10. Marinović V. Fotokatalitička razgradnja azo bojila sol-gel filmovima titanijevog dioksida [Doktorska disertacija]. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu; 2012.
11. Jović F, Tomašić V. Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka. *Kem Ind*. 2011(60 (7-8)):387-403.
12. Li G, Zou B, Feng S, Shi H, Liao K, Wang Y, Wang W, Zhang G. Synthesis of N-Doped TiO₂ with good photocatalytic property. *Physica B: Condensed Matter*. 2020;588:412184.

13. Yan J, Zhao J, Hao L, Hu Y, Liu T, Guan S, Zhao Q, Zhu Z, Lu Y. Low-temperature S-doping on N-doped TiO₂ films and remarkable enhancement on visible-light performance. *Materials Research Bulletin*. 2019;120:110594.
14. Mahmoudian-Boroujerd L, Karimi-Jashni A, Hosseini SN, Paryan M. Optimization of rDNA degradation in recombinant Hepatitis B vaccine production plant wastewater using visible light excited Ag-doped TiO₂ nanophotocatalyst. *Process Safety and Environmental Protection*. 2019;122:328-338.
15. Kayani ZN, Maria, Riaz S, Naseem S. Magnetic and antibacterial studies of sol-gel dip coated Ce doped TiO₂ thin films: Influence of Ce contents. *Ceramics International*. 2020;46(1):381-390.
16. Contreras-García ME, García-Benjume ML, Macías-Andrés VI, Barajas-Ledesma E, Medina-Flores A, Espitia-Cabrera MI. Synergic effect of the TiO₂-CeO₂ nanoconjugate system on the band-gap for visible light photocatalysis. *Materials Science and Engineering: B*. 2014;183:78-85.
17. Abdullah H, Khan MR, Pudukudy M, Yaakob Z, Ismail NA. CeO₂-TiO₂ as a visible light active catalyst for the photoreduction of CO₂ to methanol. *Journal of Rare Earths*. 2015;33(11):1155-1161.
18. Dimitriev Y, Ivanova Y, Iordanova R. History of sol-gel science and technology. *J Univ Chem Technol Metallurgy*. 2008;43:181-192.
19. Bačić I. Poboljšanje korozijske zaštite nehrđajućeg čelika nanostrukturnim sol-gel ZrO₂ filmovima [Doktorska disertacija]. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu; 2016.
20. Postupak sol-gel. *Struna | Hrvatsko strukovno nazivlje* [pristupljeno 03.03.2020.]. Dostupno na: <http://struna.ihjj.hr/naziv/postupak-sol-gel/34478/#naziv>.
21. Sol-gel process. *Wikipedia, The Free Encyclopedia*; 2020. [pristupljeno 25.05.2020.]. Dostupno na: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Sol%E2%80%93gel_process&oldid=949958765.
22. Švagelj Z, Mandić V, Čurković L, Biošić M, Žmak I, Gaborardi M. Titania-Coated Alumina Foam Photocatalyst for Memantine Degradation Derived by Replica Method and Sol-Gel Reaction. *Materials*. 2020;13(1).
23. Šercer M. Postupci modificiranja i prevlačenja površina, Priručnik za primjenu. U: Filetin T, Grilec K (ur.). *Polimeri*. 2004. p. 111.

24. Čizmić M, Ljubas D, Rožman M, Ašperger D, Čurković L, Babić S. Photocatalytic Degradation of Azithromycin by Nanostructured TiO₂ Film: Kinetics, Degradation Products, and Toxicity. *Materials*. 2019;12(6).
25. Ljubas D, Čizmić M, Vrbat K, Stipaničev D, Repec S, Čurković L, Babić S. Albendazole Degradation Possibilities by UV-Based Advanced Oxidation Processes. *International Journal of Photoenergy*. 2018:6.
26. Babić S, Zrnčić M, Ljubas D, Čurković L, Škorić I. Photolytic and thin TiO₂ film assisted photocatalytic degradation of sulfamethazine in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015;22(15):11372-11386.
27. Antibiotici. Hrvatska Enciklopedija; [pristupljeno 17.03.2020.]. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=2973#>.
28. Ciprofloxacin, CID=2764. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database.; [pristupljeno 12.03.2020.]. Dostupno na: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ciprofloxacin>.
29. Hu X, Hu X, Peng Q, Zhou L, Tan X, Jiang L, Tang C, Wang H, Liu S, Wang Y, Ning Z. Mechanisms underlying the photocatalytic degradation pathway of ciprofloxacin with heterogeneous TiO₂. *Chemical Engineering Journal*. 2020;380:122366.
30. Belden JB, Maul JD, Lydy MJ. Partitioning and photodegradation of ciprofloxacin in aqueous systems in the presence of organic matter. *Chemosphere*. 2007;66(8):1390-1395.
31. Li Y, Fu Y, Zhu M. Green synthesis of 3D tripyramid TiO₂ architectures with assistance of aloe extracts for highly efficient photocatalytic degradation of antibiotic ciprofloxacin. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020;260:118149.
32. Sarafraz M, Sadeghi M, Yazdanbakhsh A, Amini MM, Sadani M, Eslami A. Enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin by black Ti³⁺/N-TiO₂ under visible LED light irradiation: Kinetic, energy consumption, degradation pathway, and toxicity assessment. *Process Safety and Environmental Protection*. 2020;137:261-272.
33. Gan Y, Zhang M, Xiong J, Zhu J, Li W, Zhang C, Cheng G. Impact of Cu particles on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous Cu@TiO₂ hybrid towards ciprofloxacin antibiotic removal. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2019;96:229-242.
34. Xing S, Li T, Gao Y, Liu J. Insight into the mechanism for photocatalytic degradation of ciprofloxacin with CeO₂. *Optik*. 2019;183:266-272.
35. Wen X-J, Niu C-G, Zhang L, Liang C, Guo H, Zeng G-M. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a novel Z-scheme CeO₂-Ag/AgBr photocatalyst: Influencing factors,

- possible degradation pathways, and mechanism insight. *Journal of Catalysis*. 2018;358:141-154.
36. Manasa M, Chandewar P, Mahalingam H. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin & norfloxacin and disinfection studies under solar light using boron & cerium doped TiO₂ catalysts synthesized by green EDTA-citrate method. *Catalysis Today*. 2020.
37. Epp J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. U: Hübschen G, Altpeter I, Tschuncky R, Herrmann H-G (ur.). *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*: Woodhead Publishing; 2016. p. 81-124.
38. Dutrow BL, Clark CM. X-ray Powder Diffraction (XRD) [pristupljeno 16.03.2020.]. Dostupno na: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.
39. Khan MK, Wang QY, Fitzpatrick ME. Atomic force microscopy (AFM) for materials characterization. U: Hübschen G, Altpeter I, Tschuncky R, Herrmann H-G (ur.). *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*: Woodhead Publishing; 2016. p. 1-16.
40. Wagner M. Introduction to Thermal Analysis. *Thermal Analysis in Practice*: Hanser; 2018. p. 10-15.
41. Van Humbeeck J. Simultaneous Thermal Analysis. U: Brown ME (ur.). *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1: Elsevier Science B.V.; 1998. p. 497-508.
42. Wagner M. Differential Scanning Calorimetry. *Thermal Analysis in Practice*: Hanser; 2018. p. 66-143.
43. Mohamed A, Ibraheem H, Mahmoud O, Zayed A. Experimental Determination of Mechanical Properties of Chopped Fiber Composite Materials. *International Journal Of Engineering Research and Technology*. 2016;5:325-331.
44. Wagner M. Thermogravimetric Analysis. *Thermal Analysis in Practice*: Hanser; 2018. p. 162-186.
45. De Blasio C. Thermogravimetric Analysis (TGA). U: De Blasio C (ur.). *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*. Cham: Springer International Publishing; 2019. p. 91-102.
46. Wagner M. Differential Thermal Analysis. *Thermal Analysis in Practice*: Hanser; 2018. p. 158-161.
47. Principle of Differential Thermal Analysis (DTA). [pristupljeno 16.03.2020.]. Dostupno na: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dta.html>.

48. Zrnčić M, Ljubas D, Rozman M, Asperger D, Čurković L, Babić S. Photocatalytic Degradation of Azithromycin by Nanostructured TiO₂ Film: Kinetics, Degradation Products, and Toxicity. *Materials*. 2019;12:873.
49. Ivušić V, Franz M, Španiček Đ, Čurković L. U: Pustaić D (ur.) *Materijali I*. Zagreb, Fakultet strojarstva i brodogradnje; 2011.
50. Wojcieszak D, Mazur M, Kaczmarek D, Domaradzki J. Influence of doping with Co, Cu, Ce and Fe on structure and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles. *Materials Science-Poland*. 2018;35(4):725-734.

8. SAŽETAK

Debora Briševac

Fotokatalitička razgradnja ciprofloksacina sol-gel filmovima titanijevog dioksida dopiranog cerijem

U radu je opisan sol-gel postupak pripreme TiO_2 fotokatalizatora dopiranog s cerijem te njegova imobilizacija i korištenje u fotokatalitičkoj razgradnji farmaceutika. Za pripravu solova korišteni su: titanijev izopropoksid i cerijev (III) nitrat heksahidrat kao prekursor, 2-propanol kao otapalo, acetilaceton za kompleksiranje, destilirana voda za hidrolizu te nitratna kiselina kao katalizator. Cerij je dodan u sljedećim udjelima: 0,08%, 0,40%, 0,80%, 2,40%, 4,10% te 73,3%. Sol Ce- TiO_2 nanesa na borosilikatna stakalca metodom izlijevanja, nakon čega slijedi sušenje pri 100 °C, 1 h te toplinska obrada na 450 °C, 2 h.

Na dobivenim filmovima provedeno je ispitivanje njihove fotokatalitičke djelotvornosti razgradnje antibiotika ciprofloksacina (CIP) tijekom 120 min pod UV-A zračenjem i zračenjem sličnom Sunčevom. CIP je antibiotik širokog spektra koji u posljednje vrijeme predstavlja opasnost okolišu zbog prevelikih koncentracija u vodama.

Mikroskopijom atomskih sila (AFM) određena je morfologija površine filmova i parametri hrapavosti. Simultanom toplinskom analizom DSC/TG dobiveni su podaci o gubitku mase pri zagrijavanju uzoraka, ali i podaci o egzotermnim i endotermnim reakcijama. Rendgenskom difrakcijom (XRD) određen je fazni sastav te parametri i volumeni jediničnih ćelija uzoraka.

Fotokatalitičkim i fotolitičkim ispitivanjima utvrđeno je da dopiranjem TiO_2 s Ce dolazi do ukupnog povećanja djelotvornosti razgradnje ciprofloksacina kada se umjesto čistog UV-A zračenja primjeni zračenje slično Sunčevom. Eksperimentalni rezultati pokazuju da pri ozračenju reaktora i UV-A zračenjem i zračenjem sličnom Sunčevom, TiO_2 fotokatalizator dopiran s 0,08% Ce ima najveću brzinu razgradnje ciprofloksacina.

Ključne riječi: *Ce-TiO₂, ciprofloksacin, fotokataliza, fotoliza, karakterizacija*

9. SUMMARY

Debora Briševac

Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by cerium-doped titanium dioxide sol-gel films

The paper describes the process of a Ce-doped TiO₂ photocatalyst preparation using a sol-gel method and its immobilization and use in photocatalytic degradation of pharmaceuticals. Titanium isopropoxide and cerium (III) nitrate hexahydrate as a precursor, 2-propanol as a solvent, acetylacetone for complexation, distilled water for hydrolysis, and nitric acid as a catalyst, were used for the preparation of the sols. The amount of added cerium was 0.08 wt. %, 0.40 wt. %, 0.80%, 2.40 wt. %, 4.10 wt. % and 73.3 wt. %. The Ce-TiO₂ sol was deposited on glass substrates using a flow coating method. The samples were dried at 100 °C for 1 hr and heat-treated at 450 °C for 2 hrs.

The photocatalytic degradation of the antibiotic ciprofloxacin (CIP) using Ce-TiO₂ films during 120 min under UV-A and solar radiation was investigated. CIP is a broad-spectrum antibiotic used to treat humans and animals and has recently posed a danger to the environment due to its excessive concentrations in water.

Atomic force microscopy (AFM) was used to determine surface morphology and roughness parameters of the films. The weight loss of the samples, as well as exothermic and endothermic reactions during the thermal treatment, were obtained by thermal analysis, including thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (DSC/TG). The phase composition and parameters and volumes of the unit cells were determined by X-ray diffraction (XRD).

Photocatalytic and photolytic studies showed that doping TiO₂ with Ce results in an overall increase in the degradation efficiency of ciprofloxacin when solar radiation is used instead of pure UV-A radiation. Experimental results show that when the reactor is irradiated with UV-A radiation and solar-like radiation, 0.08% Ce-TiO₂ film has the highest rate of degradation of ciprofloxacin.

Keywords: *Ce-TiO₂, characterization, ciprofloxacin, photocatalysis, photolysis*

10. ŽIVOTOPIS

Debora Briševac rođena je 14. studenog 1995. godine u Virovitici. Nakon završene osnovne škole, upisuje prirodoslovno-matematički smjer gimnazije Petra Preradovića u Virovitici te maturira 2014. godine. Iste godine upisuje preddiplomski studij strojarstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Preddiplomski studij strojarstva, smjer Inženjerstvo materijala, završava s pohvalom *cum laude* u veljači 2017. godine, obranom rada na temu „*Karakterizacija Al₂O₃ suspenzija stabiliziranih polielektrolitnim disperzantom*“ pod vodstvom mentorice prof. dr. sc. Lidije Ćurković. Diplomski studij strojarstva, smjera Inženjerstvo materijala, upisuje 2017. godine. Iz dijela završnog rada, objavljuje rad „*Characterization of Al₂O₃ suspensions stabilized with polyelectrolyte dispersant*“ u koautorstvu s Ćurković L., Sever I. te Švagelj Z., na Prvoj međunarodnoj studentskoj konferenciji ISC GREEN u Osijeku, 2018. godine. Iste godine sudjeluje na Međunarodnoj konferenciji o materijalima i tribologiji MATRIB u Veloj Luci, Korčula, s radom na temu „*Duplex coating system for corrosion protection*“ u koautorstvu sa Stojanović, I. 2019. godine rješava sve ispite u roku te upisuje absolventsku godinu kako bi mogla sudjelovati u programu kulturne razmjene Work&Travel USA, gdje boravi 4 mjeseca. Trenutno piše diplomski rad na temu „*Sol-gel sinteza nanokompozita na bazi titanijevog dioksida-cerijevog oksida*“. Aktivno se služi engleskim jezikom te poznaje rad u brojnim programskim paketima Microsoft Office-a, SolidWorks-a te Creo-a. U slobodno se vrijeme bavi sportom i radi studentske poslove.