



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Jelena Petruša

**Sonokemijska sinteza nanostrukturiranog TiO_2
na bio-predlošku membrane ljuske jaja**

Zagreb, 2017.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za materijale i Katedri za inženjerstvo vode i okoliša Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom prof. dr. sc. Lidije Ćurković i izv. prof. dr. sc. Davora Ljubasa, te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2016./2017.

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

a	duljina stranice kristalne rešetke (nm)
c	visina kristalne rešetke (nm)
c/a	omjer duljine stranice i visine kristalne rešetke
B	širina na polovici visine peaka (radijan)
c	brzina svjetlosti (m/s)
c(x)	koncentracija pojedine komponente, (mmol/L)
E	količina energije kvanta zračenja ili fotona, [J/foton]
h	Planckova konstanta ($6,62608 \times 10^{-34}$ Js/foton)
I	intenzitet izlaznog svjetla nakon prolaska kroz uzorak duljine l
I ₀	intenzitet ulaznog svjetla
[J]	molarna koncentracija apsorbirajuće supstance u uzorku
K	Scherrerova konstanta
l	put kojega svjetlost prelazi kroz uzorak
M _r	relativna molekularna masa
v	frekvencija zračenja (s ⁻¹)
ṽ	valni broj (cm ⁻¹)
w	maseni udio, %
β	veličina kristalita (nm)
λ	valna duljina (nm)
ε	molarni apsorpcijski koeficijent
θ	Braggov kut
ρ	gustoća (kg/L)

SADRŽAJ

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA	I
SADRŽAJ	II
POPIS SLIKA	IV
POPIS TABLICA.....	VI
1. UVOD.....	1
1.1. Membrana ljuske jaja	4
1.1.1. Svojstva.....	5
1.1.1.1. Struktura i morfologija.....	5
1.1.1.2. Kemijski sastav	7
1.1.2. Primjena	8
1.1.2.1. Membrana ljuske jaja kao bio-predložak.....	8
1.1.2.2. Membrana ljuske jaja kao sorbens	9
1.1.2.3. Membrana ljuske jaja kao biosenzor.....	9
1.2. Titanijev dioksid (TiO ₂).....	10
1.3. Upotreba TiO ₂ kao fotokatalizatora	13
1.4. Metode sinteze TiO ₂	15
1.4.1. Sol-gel proces.....	15
1.4.1.1. Tijek sol-gel procesa	17
1.4.2. Sonokemijska sinteza.....	20
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	22
3. MATERIJALI I TEHNIKE ZA ANALIZU MATERIJALA	23
3.1. Sinteza nanočestica TiO ₂ sol-gel procesom na membrani ljuske jaja uz pomoć sonokemijske sinteze	23
3.1.1. Priprema membrane ljuske jaja.....	24
3.1.2. Priprema sola (koloidne otopine) TiO ₂	26
3.1.3. Sonokemijska sinteza nanostrukturiranog TiO ₂ na bio-predložku membrane ljuske jaja	27
3.1.4. Toplinska obrada TiO ₂ na bio-predložku membrane ljuske jaja.....	28
3.2. Karakterizacija	29
3.2.1. Analiza elementarnog sastava (CHNS analiza)	30
3.2.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	31
3.2.3. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD).....	33
3.2.3.1. Scherrerova metoda	34
3.2.4. Toplinska analiza	35
3.2.4.1. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	35
3.2.4.2. Diferencijalna toplinska analiza (DTA).....	36
3.2.5. Spektroskopske metode	37
3.2.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	37
3.2.5.2. Ramanova spektroskopija	38
3.3. Primjena nanostrukturiranog TiO ₂ na bio - prelošku membrane ljuske jaja kao fotokatalizatora za razgradnju azo bojila (Kongo crvenilo)	39
3.3.1. Boja Kongo crvenilo	39

3.3.2. Fotokatalitička razgradnja azo bojila (Kongo crvenilo) primjenom zračenja sličnog sunčevom zračenju	40
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	44
4.1. Rezultati analiza elementarnog sastava (CHNS analiza).....	44
4.2. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije (SEM).....	45
4.3. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD).....	48
4.4. Rezultati toplinske analize: termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna toplinska analiza (DTA).....	50
4.5. Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) i rezultati Ramanove spektroskopije	51
4.5.1. Rezultati fotokatalitička razgradnja azo bojila nanostrukturiranim TiO ₂ česticama na bio-predlošku primjenom zračenja sličnog sunčevom zračenju....	55
5. ZAKLJUČCI.....	58
6. ZAHVALE	60
7. POPIS LITERATURE.....	61
8. SAŽETAK	64
9. SUMMARY.....	65
10. ŽIVOTOPIS.....	66

POPIS SLIKA

Slika 1.	Dvije osnovne metode nastanka nanomaterijala [1].....	1
Slika 2.	Različiti biološki sustavi: (a) list Lotosovog cvijeta (b) stopala guštera Macaklina (c) morska spužva Euplectelli aspergillum [2].....	2
Slika 3.	Poprečni presjek ljuske jaja [8]	5
Slika 4.	Lokacija membrane u jaju [8]	6
Slika 5.	Morfologija različitih struktura ljuske i membrane jaja: A) sloj palisada PL, sloj mamilarnih stožaca ML, membrana SM, (B) mamilarni stožci MB, vanjska membrana OSM, unutarnja membrana ISM; duljina skale: A=50 μ m, B=20 μ m [8]	6
Slika 6.	Morfologija različitih struktura ljuske i membrane jaja: (C) isprepletana vlakna ljuske jaja SMF (D) unutarnja membrana ISM, granična membrana LM; duljina skale: C=D=2 μ m [8].....	7
Slika 7.	Strukture polimorfnih modifikacija TiO ₂ : (a) rutil, (b) anatas, (c) brukit [11]	10
Slika 8.	Refleksijske krivulje za različite kristalne forme TiO ₂ [16].....	14
Slika 9.	Princip fotokatalitičke aktivnosti titanijevog dioksida aktivacijom UV-zračenjem [11]	14
Slika 10.	Shema sol-gel procesa [17]	16
Slika 11.	Tijek sol-gel procesa [19].....	19
Slika 12.	Prikaz jediničnog događaja kavitacijske erozije [21].....	20
Slika 13.	Priprema membrane ljuske jaja: (A) ljuske s membranama, (B) ručno odvajanje membrana	24
Slika 14.	Priprema membrane ljuske jaja: (A) ispiranje destiliranom vodom,(B) membrane u razrijeđenoj octenoj kiselini	25
Slika 15.	Pripremljene membrane ljuske jaja za korištenje kao bio-predložak.....	25
Slika 16.	(A) TiO ₂ sol, (B) TiO ₂ sol + membrane ljuske jaja.....	26
Slika 17.	A) Postupak sonokemijskog tretiranja TiO ₂ sola + membrane ljuske jaja B) Otopina TiO ₂ + membrane ljuske jaja nakon sonokemijskog tretiranja.....	27
Slika 18.	Krivulja toplinske obrade	28
Slika 19.	Nanočestice TiO ₂ na bio-predlošku membrane ljuske jaja toplinski obrađene na 500 °C.....	28
Slika 20.	Instrument TrueSpec proizvođača LECO	30
Slika 21.	Pojednostavljeni prikaz dijelova SEM-a [23]	32
Slika 22.	Raspršenje rendgenskih zraka na atomima kristalne rešetke [11].....	33
Slika 23.	Difraktogrami istog uzorka na različitim uređajima - dolazi do prividnog proširenja pika uslijed nesigurnosti uređaja [21]	35
Slika 24.	Shematski prikaz osnovnog dijela uređaja za termogravimetrijsku analizu [16]..	36
Slika 25.	Shema instrumenta DTA [24]	37
Slika 26.	Strukturna formula Kongo crvenila [27]	39
Slika 27.	Spektar zračenja lampe Osram 300 W Ultra Vitalux	41
Slika 28.	Shematski prikaz reaktora za provedbu fotokatalitičke oksidacije CR: 1 – Reaktor; 2 - Magnetska miješalica; 3 - UV-VIS-IR svjetiljka; 4 - Magnetski mješač; 5 – Rashladna voda – ulaz; 6 – Rashladna voda – izlaz.....	42
Slika 29.	Membrana ljuske jaja na SEM-u	45
Slika 30.	Porozna struktura TiO ₂ nanočestica sintetiziranih na bio-predlošku membrane ljuske jaja promatrana na SEM-u, povećanje od 66700 \times	46

Slika 31.	Porozna struktura TiO ₂ nanočestica sintetiziranih na bio-predlošku membrane ljuske jaja promatrana na SEM-u, povećanje od 200000 ×	47
Slika 32.	Difraktogram titanijevog dioksida sintetiziran na bio-predlošku membrane ljuske jaja - veličina kristalita određena pomoću Scherrerove metode.....	48
Slika 33.	Difraktogram titanijevog dioksida sintetiziran na bio-predlošku membrane ljuske jaja	49
Slika 34.	Usporedba DTA i TGA krivulja za TiO ₂ i membranu ljuske jaja	50
Slika 35.	FTIR spektri membrane ljuske jaja (crno) i sintetizirani TiO ₂ na bio-predlošku membrani ljuske jaja (plavo)	52
Slika 36.	Ramanovi spektri membrane ljuske jaja (crno) i TiO ₂ nanočestice sintetizirane na bio-predlošku (plavo), s naznačenim vibracijskim modovima titanijevog dioksida u kristalnoj formi anatasa	54
Slika 37.	Praćenje adsorpcije Kongo crvenila na čestice TiO ₂ u mraku bez zračenja UV-VIS-IR svjetiljkom	56
Slika 38.	Praćenje adsorpcije Kongo crvenila na čestice TiO ₂ sa zračenjem UV-VIS-IR svjetiljkom	57

POPIS TABLICA

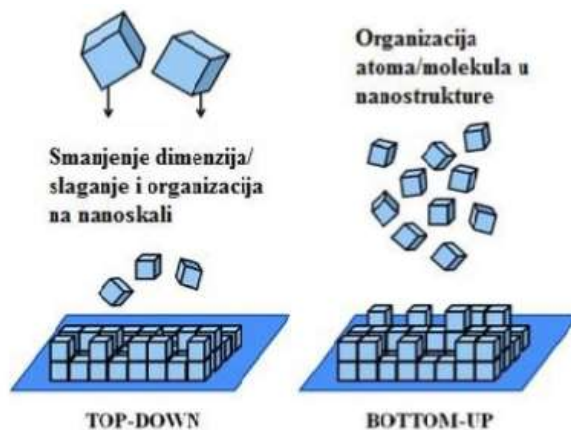
Tablica 1. Regensi za pripravu sola.....	23
Tablica 2. Ukupna iradijancije za pojedine dijelove spektra OSRAM Vitalux 300 W svjetiljke	42
Tablica 3. Rezultati analize elementarnog sastava membrane ljuske jaja i nanostrukturiranog TiO ₂ na bio-predlošku membrane ljuske jaja	44
Tablica 4. Analiza elementarnog sastava prema članku [28]	44
Tablica 5. Vibracijske vrpce u FTIR i Ramanovom spektru membrane ljuske jaja	53

1. UVOD

Pojam nanomaterijali obuhvaća materijale čija je barem jedna karakteristična dimenzija veličine od 1 do 100 nm. Nanomaterijali imaju istaknuta i bitno različita svojstva u usporedbi s istim materijalima na mikro i makro skali. Smanjenjem dimenzija povećava se specifična površina, raste omjer između broja atoma na površini i unutrašnjosti čestice, povećava se površinska energija što sve zajedno dovodi do promjene mnogih svojstava nanomaterijala.

Nanotehnologija koristi mogućnost upravljanja materijalima na nanometarskoj skali s ciljem dobivanja funkcionalnih materijala poboljšanih svojstava. Takvi materijali omogućavaju različite i nove primjene u kemijskom inženjerstvu, strojarstvu, energetici, informatičkoj tehnologiji, elektronici, autoindustriji, prehrambenoj industriji, farmaceutskoj industriji, te medicini.

Sinteza nanomaterijala označava metode nastanka nanomaterijala koje se mogu podijeliti u dvije osnovne grupe: odozgo prema dolje i odozdo prema gore (slika 1.). Metoda odozgo prema dolje (engl. *top down*) temelji se na lomljenju mikrostrukture u nanostrukturu, odnosno na smanjenju dimenzija, slaganju i organizaciji na nanoskali. Tipične metode koje pripadaju ovoj grupi nastanka nanomaterijala su mehaničko mljevenje i litografija. Te metode nisu pogodne za veću proizvodnju zbog toga što su spore i skupe. Druga metoda odozdo prema gore (engl. *bottom up*) temelji se na organizaciji atoma i molekula na nanoskali uz pomoć fizikalnih i kemijskih interakcija. U ovu grupu ubrajaju se metode: sol-gel proces, depozicija pomoću pare (PVD), kemijska depozicija pare (CVD), sonokemijska sinteza, kristalizacija i precipitacija, parcijalna kristalizacija, termičko isparavanje, ablacija laserom, depozicija na predloške, te sve ostale metode koje imaju elemente samoorganizacije.

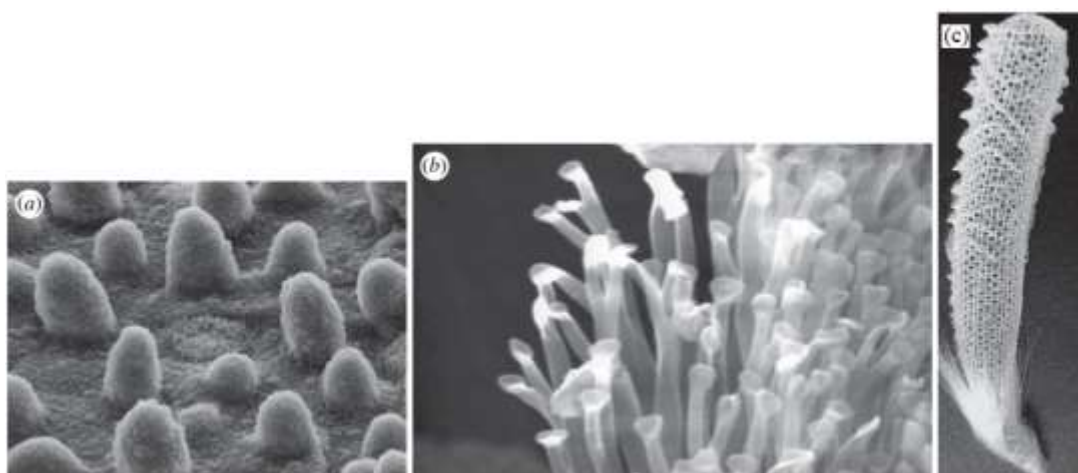


Slika 1. Dvije osnovne metode nastanka nanomaterijala [1]

Posljednjih desetljeća razvija se interes inženjera kemije i materijala za istraživanjem i razvojem novih metoda sinteze nanomaterijala. Sve se više teži za pronalaskom sinteze uz pomoć koje se može kontrolirati oblik, veličina i morfologija nanočestica.

U prirodi se nalazi široki spektar bioloških materijala s različitim funkcijama i odgovarajućim strukturama. Na taj je način priroda riješila i osigurala svoj održivi razvoj u uvjetima koji su prisutni na Zemlji. Upravo takve prirodne strukture služe kao inspiracija mnogim inženjerima i znanstvenicima za rješavanjem problema u tehničkom svijetu. Za uspješno oponašanje prirodnih struktura potrebno je znanje i razumijevanje odnosa između strukture i funkcije bioloških materijala. Zbog sve većeg interesa za ovom vrstom bioinspiracije razvija se nova grana znanosti, biomimikrija. Nanotehnologija koristi biomimikriju kako bi uz pomoć oponašanja prirodnih struktura imitirala održiva rješenja iz prirode te stvorila materijale poboljšani svojstava.

Prilikom sinteze nanomaterijala najčešće se koristi metoda odozdo prema gore gdje se materijali sastavljaju od nanoskale prema makroskali osiguravajući jedinstvena svojstva. Stoga se što više nastoji koristiti bioinspirirana porozna struktura materijala. U prirodi se nalaze različiti biološki sustavi koje možemo oponašati poput listova biljka (slika 2a.), guštera (slika 2b.), morskih spužva (slika 2c.), koralja, peluda, krila leptira, membrane ljuske jaja, membrane bambusa, papira, drva, pa i DNA, proteina te virusa. Korištenjem bio-predložaka (engl. *bio-template*) kao podloga za rast nanočestica moguće je proizvesti anorganske materijale s kontroliranim oblikom i poroznošću.



Slika 2. Različiti biološki sustavi: (a) list Lotosovog cvijeta (b) stopala guštera Macaklina (c) morska spužva Euplectelli aspergillum [2]

Tako nastale nanočestice imaju poroznu unutarnju strukturu te se one mogu slagati u sklopove višeg reda kako bi se stvorili hijerarhijski strukturirani materijali. To su materijali u kojima su kristaliti minerala mikrometarske veličine, određenog oblika i orijentacije posloženi u veći, određeni uzorak. [3] Trenutno se ulaže puno znanja u istraživanja sinteza hijerarhijski strukturiranih nanomaterijala s bioporoznošću zbog toga što se time mogu definirati kristalne faze, stupanj kristalitičnosti, dimenzije, oblici i raspodjela pora. [4] Time privlače sve više pozornosti te im se širi potencijalna primjena u katalizi, sorpciji, separaciji i optici. U usporedbi s umjetnim predlošcima, bio-predlošci su kompleksni i hijerarhijski, generalno jeftini, obilni te ekološki benigni. [5]

1.1. Membrana ljuske jaja

Membrana ljuske jaja (engl. *eggshell membrane ESM*) je jedinstveni biomaterijal koji se općenito smatra kao otpad. Zajedno s ljuskama jaja membrane pronalazimo kao otpadni materijal u obiteljskim domovima, mrijestilištima i prehrambenoj industriji gdje se koriste u velikim količinama, te završavaju u smeću. Međutim, membrane imaju izvanredna svojstva zahvaljujući svojoj jedinstvenoj strukturi. Iz tog razloga mnogi ih znanstvenici sve više istražuju i primjenjuju u različitim područjima poput medicine, biotehnologije, biokemije, farmacije, prehrambene industrije, te elektronike.

Valorizacija otpada (engl. *waste valorization*) izraz je koji se koristi za upravljanje otpadom u velikoj većini na održiv način, i upravo zbog toga je privukao značajnu pažnju u posljednjih nekoliko godina. Golemi broj naprednih tehnologija omogućava preradu otpada iz različitih industrija u nove funkcionalne nanomaterijale. [6] Ljuske jaja zajedno s membranama možemo prikupiti u velikim količinama i iskoristiti ih kao izvor za nastanak novih materijala. Također, istovremeno možemo doprionijeti smanjenju ekološkog zagađenja.

Ljuske i membrane jaja možemo iskoristiti [7]:

- kao gnojivo biljkama za dobavu kalcija,
- kao stabilizator tla,
- kao lijek za osteoporozu i oboljenje pokretljivosti zglobova,
- kao pomoć za liječenje u ortopediji i stomatologiji,
- kao pomoć pri liječenju pacijenata oboljelih od raka,
- u sportskoj prehrani za povećanje performansi sportaša,
- u industriji hrane kao pojačivač okusa,
- u umjetnosti za proizvodnju mozaika, kao lijepilo u glazbenim instrumentima,
- u kozmetici i plastičnim operacijama gdje poboljšava izgled kože.

1.1.1. Svojstva

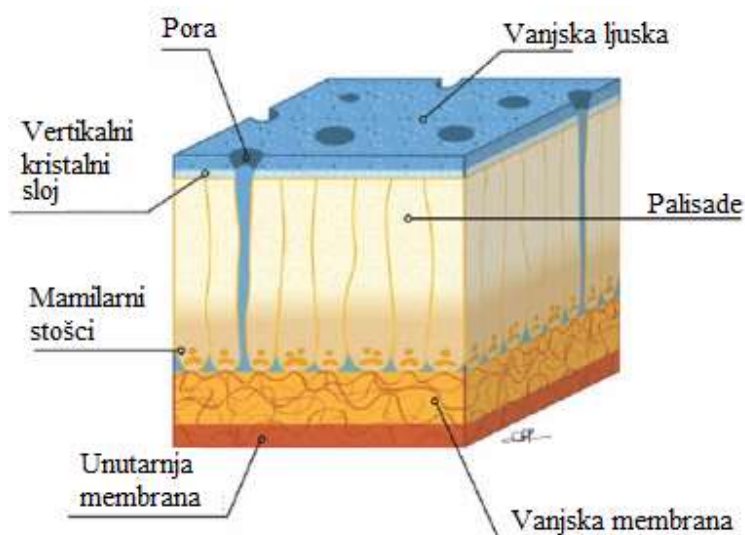
1.1.1.1. Struktura i morfologija

Membrana ljuske jaja sastoji se od tri sloja [8]:

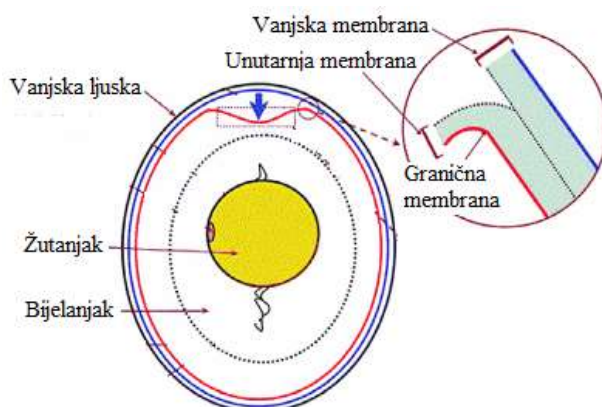
- vanjska membrana (engl. *outer ESM*),
- unutarnja membrana (engl. *inner ESM*),
- granična membrana (engl. *limiting membrane*).

Vanjska membrana snažno je ugrađena u ljusku jaja te se za njeno odvajanje koriste kiseline, dok se unutarnja i granična membrana mogu odvojiti mehanički.

Membrana ljuske jaja vlaknasta je struktura između ljuske jaja i bjelanjka koja ima dvije osnovne zadaće. Prvo, ona je biopolimerna vlaknasta mreža koja je važna za formiranje ljuske te osigurava ne-mineraliziranu platformu za mineralizaciju ljuske. S druge strane, ona sprečava mineralizaciju bjelanjka iznutra. [8] Slika 3. prikazuje poprečni presjek ljuske jaja, a slika 4. prikazuje lokaciju membrane u cijelom jaju.

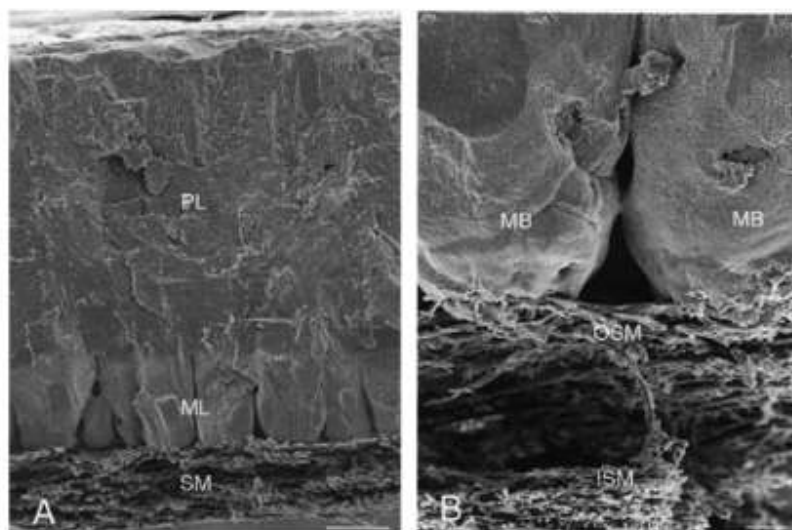


Slika 3. Poprečni presjek ljuske jaja [8]

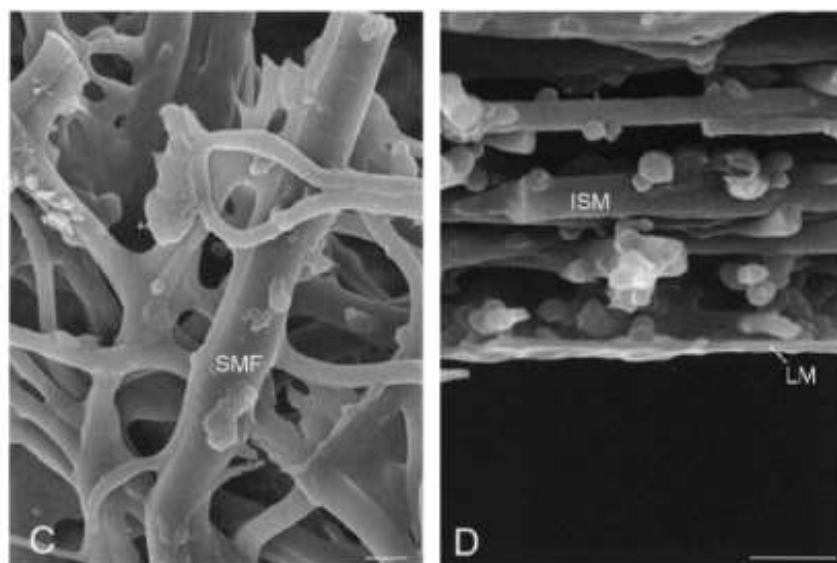


Slika 4. Lokacija membrane u jaju [8]

Vanjska membrana nalazi se ispod ljuske jaja i sastoji se od vlakana promjera između 1 i 7 μm koja se nadovezuju na mamilarne stošce ljuske. Debljina cijele vanjske membrane iznosi $\sim 50\text{--}70 \mu\text{m}$. Unutarnja membrana odvojena je od vanjske uz pomoć uskog prostora ispunjenog zrakom. U usporedbi s vanjskom membranom razlikuje su po tome što su njena vlakna manja u promjeru – između 0,1 i 3 μm , te je debljina cijele membrane tanja – između 15 i 26 μm . Njena vlakna isprepletana su s vlaknima vanjske membrane jaja. Granična membrana predstavlja vrlo tanku najunutarnjiju strukturu koja okružuje bjelanjak jaja. [8] Slike 5. i 6. prikazuju morfologiju različitih struktura jaja uz pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM).



Slika 5. Morfologija različitih struktura ljuske i membrane jaja: A) sloj palisada PL, sloj mamilarnih stožaca ML, membrana SM, (B) mamilarni stožci MB, vanjska membrana OSM, unutarnja membrana ISM; duljina skale: A=50 μm , B=20 μm [8]



Slika 6. Morfologija različitih struktura ljuske i membrane jaja: (C) isprepletana vlakna ljuske jaja SMF (D) unutarnja membrana ISM, granična membrana LM; duljina skale: C=D=2 μ m [8]

Vlakna membrane ljuske raspoređena su u slojevima paralelno s površinom jaja. Ti su slojevi uočljivi zbog promjena u položaju vlakana, orijentaciji i veličini. Pri usporedbi površine vanjske i unutarnje membrane može se uočiti kako je unutarnja membrana uglađena i kompaktnija. [8]

Iznimno je važno napomenuti da morfologija membrane ljuske jaja jako utječe na njena svojstva.

1.1.1.2. Kemijski sastav

Membrana ljuske dio je jaja koji sadrži bitne hranjive tvari. Organske tvari u ljuski i membrani sastoje se od proteina kao glavnog konstituenta, te malih količina ugljikohidrata i lipida. Membrana ljuske jaja sadrži 69,2 % proteina, 2,7 % masnoće, 1,5 % vlage i 27,2 % pepela. Proteini se sastoje od približno 10 % kolagena, i to ponajprije tip I, V i X kolagen. Kolagen je vrsta proteina, tkivo koje povezuje i podržava druga tjelesna tkiva kao što su to koža, kosti, tetive, mišići i hrskavice. [7]

1.1.2. Primjena

Jedinstvena svojstva membrane ljuske jaja zahvaljujući njezinoj morfologiji iznimno su zanimljiva. Zbog toga se membrana ljuske primjenjuje u različitim područjima znanosti i industrije.

Znanstveno-istraživačka djelatnost koncentrirana je uglavnom na tri polja [8]:

- iskorištavanje membrane ljuske jaja kao bio-predložak za sintezu različitih nanomaterijala,
- upotreba membrane ljuske jaja kao sorbensa za uklanjanje iona teških metala i organskih bojila,
- primjena membrane ljuske jaja kao biosenzora.

Ipak, membrana ljuske jaja predstavlja zanimljivi biomaterijal koji se može koristiti i u ostalim područjima kao što su to medicina ili elektrokemija.

1.1.2.1. Membrana ljuske jaja kao bio-predložak

Uz pomoću bio-predložaka možemo proizvesti novi hijerarhijski keramički materijal s jedinstvenom i kompleksnom strukturom. Tehnika uz pomoću bio-predložka je jeftina, lako dostupna i jednostavna, ekološki prihvatljiva, te na učinkovit način kontrolira morfologiju, posebna funkcionalna svojstva i strukturu. Prema literaturi [5] sol-gel proces membrane ljuske jaja predstavlja prilagodljiv postupak za sintezu bioinspiriranih hijerarhijskih uređenih metalnih oksida. Princip upotrebe bio-predložak tehnike sastoji se od toga da se najprije u prirodnu membranu ljuske jaja infiltrira anorganska otopina, te da se zatim kalcinira na višim temperaturama kako bi nastala biomorfna funkcionalna keramika. [9]

Sinteza uz pomoću bio-predložka u sustavu sol-gel procesa pokazuje idealan pristup dizajnu i konstrukciji naprednih materijala s unaprijed određenim fizičkim i kemijskim svojstvima.

1.1.2.2. Membrana ljuske jaja kao sorbens

Zbog visokog kapaciteta izmjene iona, membrana ljuske jaja može se koristiti kao sorbens iona teških metala, npr. Cr (VI) u zagađenim industrijskim vodama. Također membrane su prikladne za sorpciju organskih boja u tekstilnoj industriji.

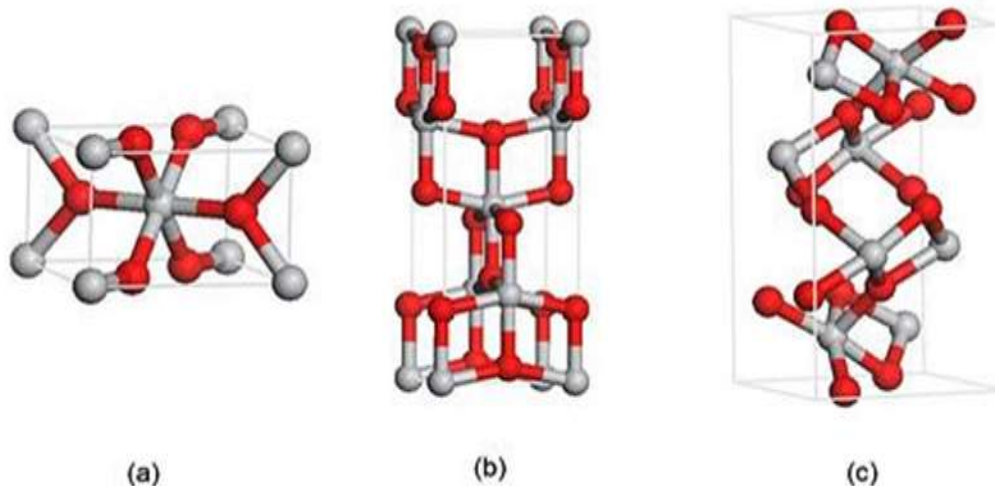
1.1.2.3. Membrana ljuske jaja kao biosenzor

Mogućnost korištenja membrane ljuske jaja kao bio-predložak može se dodatno poboljšati i unaprijediti za korištenje kao biosenzora. Primjer jednog takvog biosenzora opisan je u radu [8] i služi za određivanje koncentracije glukoze u ljudskom krvnom serumu.

1.2. Titanijev dioksid (TiO_2)

Svojstva i performanse nanomaterijala povezane su s njihovom kristalnom strukturom, oblikom, dimenzijama i poroznošću. Zbog toga se sve više ulaže u istraživanje i razvoj metoda za nastanak funkcionalnih nanomaterijala kako bi se poboljšala njihova svojstva, te proširila njihova primjena.

Titanijev dioksid (TiO_2) u prirodi postoji u tri kristalne modifikacije: anatas, rutil i brukit (slika 7.). Svaka modifikacija pokazuje različita fizikalna svojstva, kao što su to indeks loma, kemijska i fotokemijska reaktivnost. Svojstva titanijeva dioksida i njegova fotokatalitička učinkovitost primarno ovise o strukturi, kristalčnosti, morfologiji i specifičnoj površini. Zbog toga je važno razviti metode sinteze u kojima se kristalna faza, morfologija i veličina TiO_2 čestica može kontrolirati. Od tri polimorfne modifikacije TiO_2 najbolja katalitička svojstva pokazuje anatas, dok se velika specifična površina postiže ukoliko su čestice nanodimenzionirane. Sukladno tome, u postupcima sinteze teži se pripravi čistih nanočestica anatasa. [10, 11]



Slika 7. Strukture polimorfnih modifikacija TiO_2 : (a) rutil, (b) anatas, (c) brukit [11]

Među tri kristalne modifikacije, anatas i rutil su najviše stabilne faze titanijevog dioksida. Karakteristike tetragonalske rešetke anatas: prostorna grupa D^{14}_{4h} - $P4_2/mnm$, parametri kristalne rešetke $a=0.4584$ nm, $c=0.2953$ nm, $c/a=0.664$. Karakteristike tetragonske rešetke rutila: prostorna grupa D^{19}_{4h} - $I4_1/amd$, parametri kristalne rešetke $a=0.3733$ nm, $c=0.937$ nm, $c/a=2.51$. [12]

Najčešći oblik u prirodi je rutil. Odlikuje ga visok indeks loma te disperzija svjetlosti nešto veća od dijamanta. Zbog visoke moći pokrivanja upotrebljava se kao bijeli pigment (titanijevo bjelilo). Od svih polimorfa, anatas pokazuje najbolja fotokatalitička svojstva, a potencijalnu primjenu, osim u fotokatalitičkim reakcijama pronalazi i u izradi senzora, solarnih ćelija te memorijskih medija. Za razliku od anatas, brukit nema nikakav značaj u fotokatalizi. Zagrijavanjem anatas ili brukita na dovoljno visoku temperaturu, oba polimorfa prelaze u termodinamički stabilniju rutilnu formu. [11]

Titanijev dioksid je važan poluvodič s relativno širokim energijskim procjepom, sposobnošću apsorpcije svjetla, transporta naboja, te površinske adsorpcije. Zbog svojih specifičnih svojstava, kao što su fotoaktivnost, fotostabilnost, kemijska i biološka inertnost, stabilnost, te relativno niska cijena, titanijev dioksid se primjenjuje u različitim granama industrije. [6]

Primjena TiO_2 [6, 13, 14]:

- katalizator,
- bijeli pigment u bojama ili kozmetici,
- elektrode u litij baterijama,
- bojom senzibilizirane solarne ćelije,
- fotokatalizator za sprečavanje onečišćenja okoliša, pročišćavanje otpadnih voda i zraka,
- fotonaponski uređaji,
- optika.

Titanijev dioksid općenito je prihvaćen kao jedan od najpopularnijih fotokatalizatora među poluvodičima zbog svojih različitih prednosti kao što su to niska cijena, visoka fotokatalitička aktivnost, dugotrajna stabilnost pri fotokoroziji te kemijskoj koroziji.

Međutim, postoje dva ozbiljna problema koja priječe upotrebu TiO_2 u različitim i širokim primjenama [15]:

- TiO_2 ima široki energetske procjep $E_g = 3.0$ eV za rutil, $E_g = 3.2$ eV za anatas, te može biti pobuđen samo ultraljubičastim svjetlom manjim od 387 nm, što čini oko 2-3% solarne energije,
- za povećanje fotokatalitičke aktivnosti potrebne su TiO_2 nanočestice malih veličina sa što većom dodirnom površinom.

Do sada postoji nekoliko strategija kako otkloniti prvi problem, odnosno produljiti opseg apsorpcije svjetla TiO_2 u vidljivo područje. To se može postići dopiranjem s ionima prijelaznih metala, ili nemetalnim anionima, spajanjem s poluvodičima koji imaju uzak energijske procjep, te senzibilizacijom s organskim bojilima. [15]

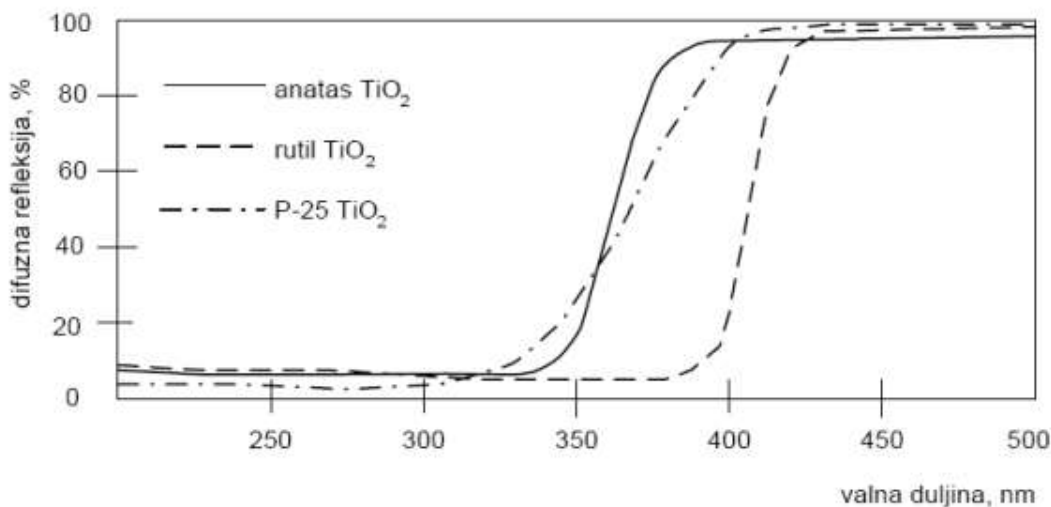
Za rješavanje drugog problema postoji također nekoliko strategija poput imobilizacije TiO_2 čestica na određenim nosačima, upotrebom velikih fotokatalitički aktivnih čestica i tankih filmova sastavljenih od TiO_2 nanočestica. [15]

1.3. Upotreba TiO₂ kao fotokatalizatora

Problem sve većeg globalnog onečišćenja predmet je stalnog interesa znanstvene i stručne javnosti. Za očekivati je da će u skoroj budućnosti napredni oksidacijski procesi, posebice fotokatalitički procesi, imati sve važniju ulogu u ukupnoj strategiji zaštite okoliša. Zbog toga raste interes za sintezu fotokatalizatora poput titanijeva dioksida. Različitim postupcima sinteza mogu se pripremiti nanočestice titanijevog dioksida koje imaju veliku specifičnu površinu, čime raste njihova djelotvornost u fotokatalitičkoj primjeni. Također, TiO₂ karakteriziraju svojstva poput jakog oksidacijskog djelovanja, fotostabilnosti i selektivnosti redoks procesa zbog čega pronalazi primjenu u različitim fotokatalitičkim procesima, bilo u postupku pročišćavanja otpadnih voda, bilo u procesima pročišćavanja zraka, nanešen u obliku premaza na površine građevinskih objekata. [11]

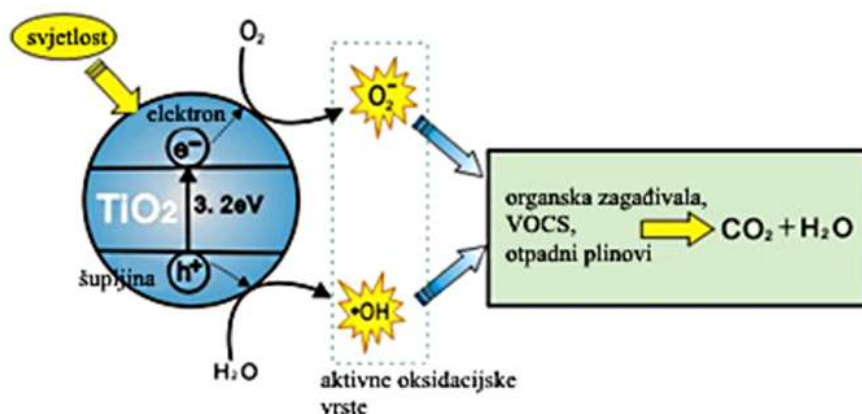
Titanijev dioksid koristi se kao fotokatalizator zbog stabilnosti tijekom izlaganja UV svjetlu, visokoj kemijskoj postojanosti, netoksičnosti i niskoj cijeni. Fotokataliza je proces kod kojega uz katalizu prisustvuje i elektromagnetsko zračenje (svjetlo) kao aktivator kemijsko-fizikalnih procesa na površini katalizatora. Katalizator je tvar koja utječe na brzinu i smjer kemijske reakcije, ali se ne troši u samom procesu. Odnosno katalizator ubrzava ili usporava kemijsku reakciju. [16]

Na slici 8. može se vidjeti spektralna apsorpcijska karakteristika TiO₂, odnosno difuzna refleksija, koja pokazuje da je moguća njegova aktivacija u svim UV područjima, od A do C, što znači da se za njegovo korištenje kao fotokatalizatora može primijeniti dijelom i Sunčevo zračenje, kao i umjetni UV izvori zračenja – UV svjetiljke. Također se proces može voditi kombinacijom oba izvora zračenja, pri čemu Sunčevo zračenje ne iziskuje materijalni trošak u procesu, nego utječe upravo na smanjenje eksploatacijskih troškova, jer je moguće, pri povoljnim vremenskim uvjetima, 1/3 do 1/4 dana čak i u umjerenim klimatskim područjima koristiti samo Sunčevo zračenje za aktivaciju fotokatalizatora. [16]



Slika 8. Refleksijske krivulje za različite kristalne forme TiO₂ [16]

Od tri polimorfne modifikacije TiO₂ najzastupljeniji fotokatalizator je anatas zbog njegove velike specifične površine. Apsorpcijom fotona veće energije od energije zabranjene zone, TiO₂ prelazi u pobuđeno stanje prilikom čega nastaju parovi elektron–šupljina (e^-h^+) u valentnoj vrpici. Elektroni prelaze u vodljivu vrpcu djelujući redukcijski istovremeno ostavljajući iza sebe šupljinu koja djeluje kao jak oksidans što ujedno predstavlja i početnu fazu u samom procesu fotokatalize (Slika 9.). [11]



Slika 9. Princip fotokatalitičke aktivnosti titanijevog dioksida aktivacijom UV-zračenjem [11]

Životni vijek parova e^-h^+ je svega nekoliko nanosekundi, ali je dovoljno dug da bi se inicirale redoks reakcije u otopinama ili plinovitim fazama. Nastali parovi e^-h^+ unutar čestice TiO_2 mogu se razdvojiti, difundirati na površinu TiO_2 i na taj način sudjelovati u reakcijama oksidacije i redukcije organskih i anorganskih spojeva ili podliježu procesu rekombinacije smanjujući kvantni doprinos reakcije. [11]

1.4. Metode sinteze TiO_2

Posljednjih desetljeća istraživanja fokusirana na metode sinteze, karakteristična svojstva i primjenu nanostrukturiranih TiO_2 čestica sve više rastu.

Najčešće korištene metode za sintezu TiO_2 su [14, 6]:

- sol-gel proces,
- sonokemijksa sinteza,
- hidrotermalna metoda.
- mikroemulzije,
- kemijsko taloženje.

1.4.1. *Sol-gel proces*

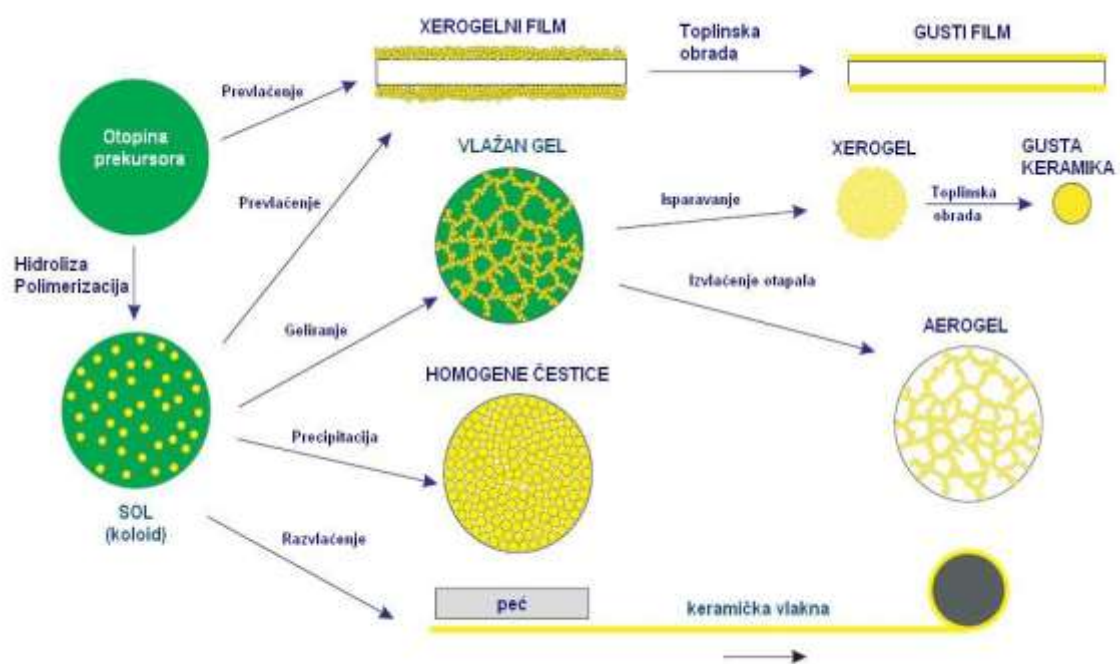
Sol-gel proces otkriven je već krajem 19. stoljeća, no veći interes za ovim postupkom počinje sedamdesetih godina prošlog stoljeća, kada su formirani monolitni anorganski gelovi pri niskim temperaturama i pretvoreni u staklo bez visokotemperaturnih postupaka taljenja [17]. Posljednjih desetljeća sol-gel proces predstavlja najuspješniju tehniku za proizvodnju visoko fotokatalitičkih nanostrukture titanovog dioksida sa kontroliranim oblikom i poroznošću. Također, proces posjeduje mnoge prednosti kao što su tu jednostavnost, ekonomičnost, pristupačnost, svestranost, prilagodljivost te niske radne temperature.

Ovim postupkom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske otpornosti, željene poroznosti i toplinske otpornosti. Proces omogućuje stvaranje organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala za raznolika područja daljnje primjene kao što su energetika, medicina, solarna tehnika, tehnika filtriranja, optika, zrakoplovna i svemirska tehnologija, građevina, strojarstvo, kemijsko inženjerstvo,

procesna tehnika i mikrosustavi. [16]

Sol-gel postupak uključuje razvoj anorganskih mreža kroz formiranje koloidne otopine (sol) i geliranje sola da formira mrežu u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Koloidna otopina predstavlja otopinu koja sadrži vrlo sitne čestice, promjera od 1 nm do 1 μm , koje su jednoliko suspendirane u tekućini. Gel je koloida suspenzija tekućine u krutini, pri čemu nastaje želatinasti materijal krući od sola. Prekursor, tj. polazni materijal za sintezu tog koloida sastoji se od metala i metalnih elemenata okruženih različitim metalnim ligandima (atomi vezani na centralni atom). Metalni alkoksidi (prekursori) su organski spojevi koji se koriste kao jake baze, a dobivaju se u reakcijama metala s alkoholom ili fenolom, gdje se na atom kisika veže metal. Najčešće korišteni alkoksilani su tetrametoksisilan i tetraetoksisilan. Alkoksidi kao aluminati, titanati i borati također se koriste u sol-gel postupcima, pomiješani s tetraetoksisilanom. [17]

Slika 10. shematski prikazuje sol-gel proces.



Slika 10. Shema sol-gel procesa [17]

Prednosti sol-gel procesa: jednostavan i jeftin postupak, ne zahtijeva sofisticiranu opremu i uređaje, ekološki prihvatljiv, štedi energiju, poboljšava svojstva konvencionalnih materijala, poboljšava preradljivost konvencionalnih materijala, kreira vrijednost materijala upečatljivih svojstava, omogućava krojenja veličine čestice, omogućava krojenja debljine slojeva, omogućava krojenja promjena vlakana. [16]

Nedostaci sol-gel procesa: visoka cijena polaznog materijala (prekursora), ograničenost procesa na oksidne i polimerne materijale, velika reaktivnost pojedinih alkoksida, poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu idealne homogenosti. [16]

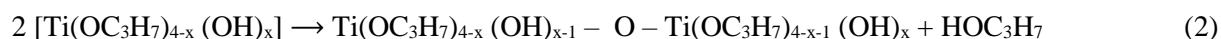
1.4.1.1. Tijek sol-gel procesa

Za opisivanje sol-gel procesa obično se koriste tri reakcije:

- hidroliza,
- kondenzacija alkohola,
- kondenzacija vode.

Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidroliza i kondenzacije alkoksida prekursora, uz kiselinu ili bazu kao katalizator. Reakcija hidrolize i polikondenzacije titanovog alkoksida može se prikazati sljedećim reakcijama:

Reakcija hidrolize i kondenzacije mogu se prikazati sljedećim reakcijama (za titanov izopropoksid kao prekursor i i-propanol kao otapalo) [11]:



Prije kalciniranja materijal ima sljedeći kemijski sastav, pri čemu svaki titanov atom čini dio mreže:



Nakon kalciniranja, svaki atom kisika vezan je na titanov atom, zbog čega se stvara homogena oksidna mreža (TiO₂). Ovaj korak opisuje sljedeća jednačba, kada je svaki titanov atom okružen trima atomima kisika i jednom –OH ili jednom –OR skupinom:



Hidrolizom prekursora nastaje otopina. Dodatkom vode dolazi do zamjene alkoksidne skupine (OR) s hidroksilnom (OH) skupinom. Zatim dolazi do odvijanja kondenzacije preko M-OH gdje nastaje veza M-O-M i nusprodukt H₂O. Dolazi do rasta broja veza M-O-M, pojedinačne molekule se grupiraju i jednoliko raspoređuju stvarajući tako sol. Polimerizacijom se čestice sola dalje međusobno formiraju u mrežu i formira se gel.

Gelna faza u sol-gel postupku se opisuje kao trodimenzionalni kruti kostur okružen tekućom fazom, gdje se tekuća i kruta faza kontinuirane i koloidnih dimenzija. Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod kojeg uhvaćena hlapiva (voda, alkohol, itd.), pod utjecajem visoke temperature izlaze iz gela (nastaje tzv. xerogel) i mreža se skuplja kod idućih kondenzacija.

Nakon toga sol može ići u dva procesa:

- geliranje ili
- direktno u postupke izrade određenih proizvoda.

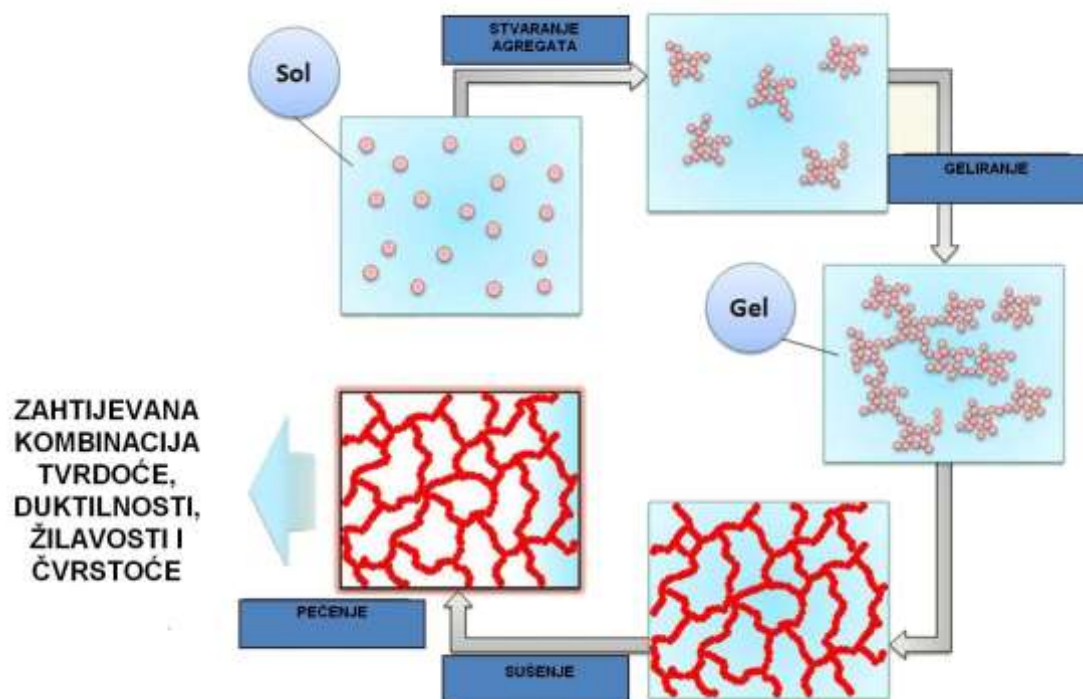
Ukoliko nisu dodani kelatni agensi koji bi kočili nastanak gela, postupkom polimerizacije koloidne disperzije (sol) nastaje gel. Daljnji postupak jest uklanjanje tekuće faze iz pora umrežene strukture. Osušena forma koja nastaje postupkom isparivanjem se zove xerogel. Čitav postupak završava sinteriranjem, prilikom čega konačni proizvod dobiva potrebnu gustoću i očekivana svojstva.

U čitavom postupku treba uzeti sljedeće stvari u obzir:

- jednom osušena forma ne može se naknadno oblikovati,
- dolazi do osjetnih promjena dimenzija.

Xerogel se može i mljeti gdje se dobiva prah. Postupkom superkrično sušenje koji je se odvija pri visokom tlaku i visokoj temperaturi, dobiva se struktura koja se zove aerogel. Strukturu čine i do 99% šupljina što joj daje izrazito veliku unutarnju površinu (npr. kvadar mase 1g ima površinu od 1000 m²). [17, 18]

Slika 11. prikazuje tijek sol-gel procesa.



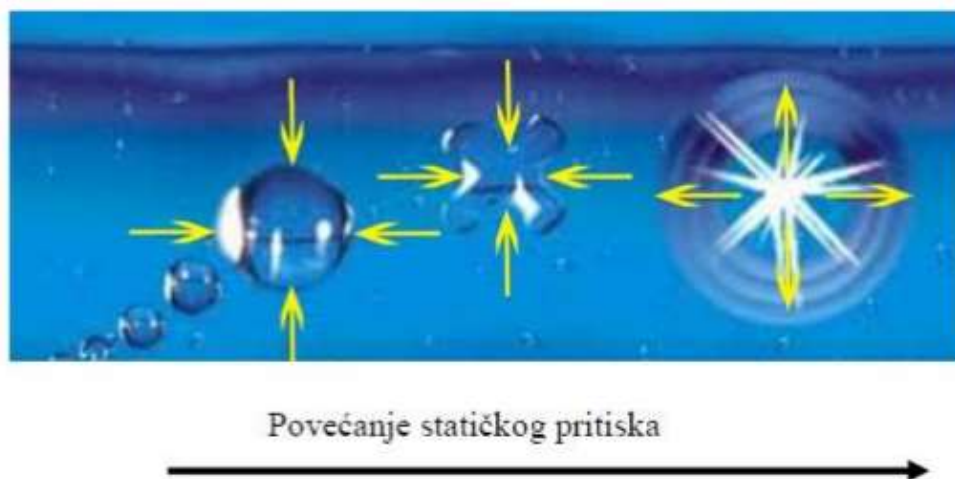
Slika 11. Tijek sol-gel procesa [19]

1.4.2. Sonokemijska sinteza

Ultrazvuk se odnosi na nečujne zvučne valove s frekvencijama u rasponu od 16 KHz do 500 MHz, iznad gornje granice ljudskog sluha. Može se prenositi kroz bilo koji elastični medij, uključujući vodu i vodu zasićenu plinom. Ultrazvuk se koristi za različite namjene u mnogim različitim područjima kao što su to znanost materijala i nanotehnologija, nerazorna ispitivanja, industrija zavarivanja, industrija hrane, medicina, te mnoge druge primjene u zaštiti okoliša. [20]

Sonokemijska (ultrazvučna) sinteza korisna je tehnika za sintezu novih materijala s jedinstvenim svojstvima. Posljednjih godina mnogo se koristi za sintezu nanomaterijala, a brzi rast može se pripisati njenim jedinstvenim učincima. Važno je spomenuti da je ova metoda ekološki prihvatljiva te ima relativno niske troškove.

Sonokemijska sinteza temelji se na izazivanju akustičke kavitacije u vodenom mediju u kojem dolazi do formiranja, rasta i implozije sitnih mjehurića (slika 12.). Ovaj proces stimulira reaktivnost tvari i rezultira ubrzavanjem heterogenih reakcija između krutih i tekućih reaktanata. Dio procesa su također i otapanje i precipitacija krutina, smanjenje veličine čestica reaktanata i površinska aktivacija intenzivnim miješanjem. [21]



Slika 12. Prikaz jediničnog događaja kavitacijske erozije [21]

Kavitacijski mjehurići su vakuumski mjehurići, kod kojih vakuum stvaraju površina koja se brzo kreće s jedne strane i inertna tekućina s druge. Tijekom kolapsa kavitacijskih mjehurića, oslobađa se energija koja se manifestira kao intenzivno lokalno grijanje popraćeno ogromnim brzinama zagrijavanja i ohlađivanja, visok lokalni tlak i strujanje fluida velike brzine. [21]

U smislu vrste frekvencija ultrazvuk se može svrstati u dvije glavne skupine [20]:

- ultrazvuk visoke frekvencije 2-10 MHz,
- ultrazvuk niske do srednje frekvencije 20- 1000 kHz.

Prednosti ove metode u nanotehnologiji uključuju brzo nastajanje nanočestica malih oblika i dimenzija te visoke čistoće. Tijekom tretiranja medija sondom, akustično strujanje dovodi do pojačavanja miješanja medija, a osim toga, veličina čestica krutih tvari prisutnih u mediju se smanjuje, a reaktivna površina se povećava.

2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Cilj istraživanja je sol-gel/sonokemijskom metodom sintetizirati nanostrukturirani titanijev dioksida (TiO_2) na bio-predlošku. Za pripravu sola kao prekursor koristiti titanov izopropoksid, 2-propanol kao otapalo, acetilaceton kao kompleksirajući reagens uz dodatak nitratne kiseline kao katalizator, te membranu ljuske jaja kao bio-predložak. Nakon infiltriranja sola na membranu ljuske jaja, geliranja, sušenja i toplinske obrade provesti karakterizaciju nanostrukturiranog TiO_2 praha.

Specifični ciljevi ovog rada su:

- ispitati mogućnost primjene sintetiziranog nanostrukturiranog TiO_2 na bio-predlošku kao fotokatalizatora za razgradnju azo bojila (Kongo crvenilo) primjenom zračenja sličnog sunčevom zračenju (UV-VIS-IR svjetiljke),
- pratiti fotokatalitičku razgradnju azo bojila spektrofotometrijski na uređaju UV-VIS spektrofotometru.

Među ostale ciljeve ovog rada može se navesti karakterizacija nanostrukturiranog TiO_2 praha na bio-predlošku prikladnim analitičkim tehnikama:

- analizom elementarnog sastava (CHNS analiza),
- pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM) s emisijom polja,
- rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD),
- toplinskom analizom: termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferencijalnom toplinskom analizom (DTA),
- infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR),
- Ramanovom spektroskopijom.

3. MATERIJALI I TEHNIKE ZA ANALIZU MATERIJALA

Sinteza nanočestica TiO₂ u okviru ovog rada provedena je u Laboratoriju za analizu metala Zavoda za materijale na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Analiza elementarnog sastava provedena je u Centralnom kemijskom – tehnološkom laboratoriju HEP-a. Pretražna elektronska mikroskopija, infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), te Ramanova spektroskopija provedene su u Centar za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“. Rendgenska difrakcijska analiza, termogravimetrijska analiza, te diferencijalna toplinska analiza provedene su na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Ispitivanja fotokatalitičke razgradnje boje Kongo crvenila provedeno je u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo na Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu.

3.1. Sinteza nanočestica TiO₂ sol-gel procesom na membrani ljuske jaja uz pomoć sonokemijske sinteze

Sve tvari u ovom radu korištene su bez kontaminacije. Voda je destilirana. Membrane su s komercijalnih jaja koja su lako dostupna.

Reagensi za pripravu sola

Za pripravu sola korišteni su reagensi koji su navedeni u tablici 1.

Tablica 1. Reagensi za pripravu sola

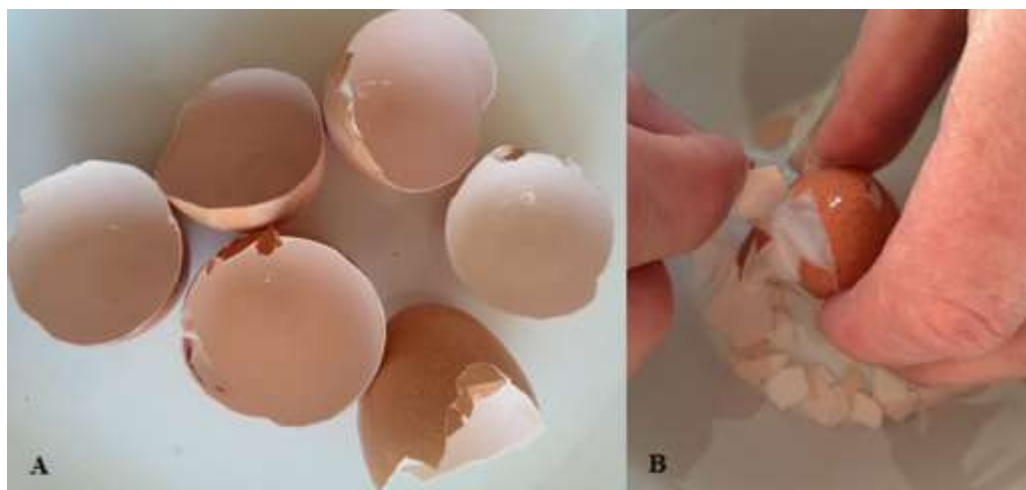
Reagens	Kemijska formula	M _r	ρ, kg/L	w, %
2-propanol	C ₃ H ₇ OH	60,1	0,785	99,8
Acetilaceton	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	0,973	98,0
Titanov izopropoksid	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	284,25	0,96	87,0
Nitratna kiselina	HNO ₃	63,01	1,4	65,0

3.1.1. Priprema membrane ljuske jaja

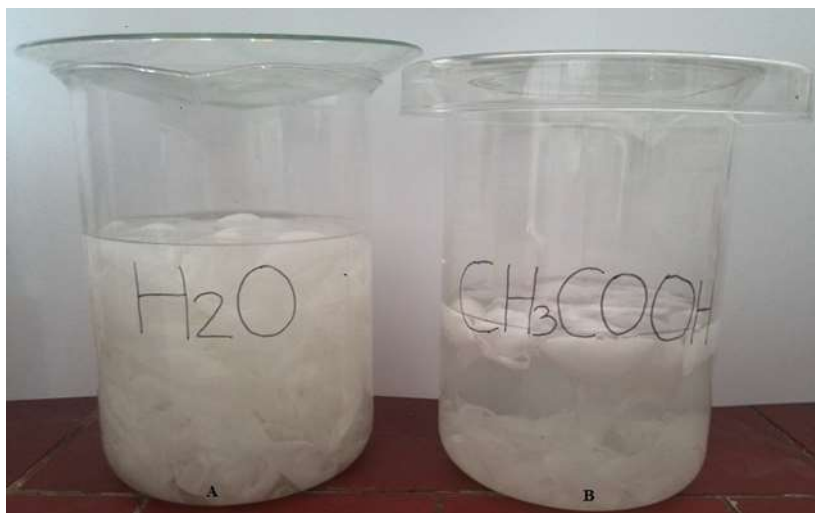
U ovome radu za sintezu TiO_2 nanočestica korišten je bio-predložak membrane ljuske jaja. Korištena su komercijalno lako dostupna kokošja jaja, odnosno ljuske i membran iz komunalnog otpada. Prije same sinteze membrane je bilo potrebno pripremiti.

Tijek pripreme membrana:

- kokošja jaja se nježno slome i isprazne (slika 13.A),
- ljuske zajedno s membranom operu se destiliranom vodom,
- membrane se od ljuske odvajaju ručno (slika 13.B),
- membrane se stavljaju u razrijeđenu octenu kiselinu, 20% CH_3COOH na jedan dan; da se otopi kalcijev karbonat CaCO_3 koji se nalazi u ljuskama, (slika 14.B),
- membrane se ispiru destiliranom vodom (slika 14.A),
- membrane se suše na sobnoj temperaturi (25 °C).



Slika 13. Priprema membrane ljuske jaja: (A) ljuske s membranama, (B) ručno odvajanje membrana



Slika 14 Priprema membrane ljuske jaja: (A) ispiranje destiliranom vodom,(B) membrane u razrijeđenoj octenoj kiselini

Tako pripremljene membrane spremne su za korištenje kao bio-predložak.

U radu je korišteno 10 grama membrana ljuske jaja osušenih na sobnoj temperaturi, 25 °C (slika 15.).



Slika 15. Pripremljene membrane ljuske jaja za korištenje kao bio-predložak

3.1.2. Priprema sola (koloidne otopine) TiO_2

Za sintezu TiO_2 nanočestica pripremljena je sol (koloidna otopina) za čiju su pripravu korištene sljedeće komponente:

- prekursor: 10 mL titanovog izopropoksida,
- otapalo: 78 mL 2-propanola,
- katalizator: 1 mL 0,5M HNO_3 + 10mL 2-propanola,
- za peptizaciju: 2,2 mL acetilacetona.

Navedene komponente dodavane su u staklenu laboratorijsku čašu redosljedom kojim su gore navedeni uz konstantno miješanje na magnetnoj miješalici. TiO_2 sol prikazana je na slici 16 A.



Slika 16. (A) TiO_2 sol, (B) TiO_2 sol + membrane ljuske jaja

Otopina TiO_2 sol ostavljena je na magnetskoj miješalici jedan dan da se homogenizira. Nakon toga u sol se ubacuje 10 grama membrane ljuske jaja (slika 16.B).

Tako pripremljena otopina TiO_2 soli ostavljena je tri dana da se infiltrira na membranu ljuske jaja.

3.1.3. Sonokemijska sinteza nanostrukturiranog TiO_2 na bio-predlošku membrane ljuske jaja

Otopina TiO_2 sol zajedno s membranama ljuske jaja sonokemijski je tretirana uređajem Hielscher UP400S snage 400 W, pri frekvenciji 24 kHz, sondom sa $\phi 14$. Postupak je proveden 15 minuta, s početne temperature 25 °C koja je postepeno rasla do 70 °C (slika 17.A).

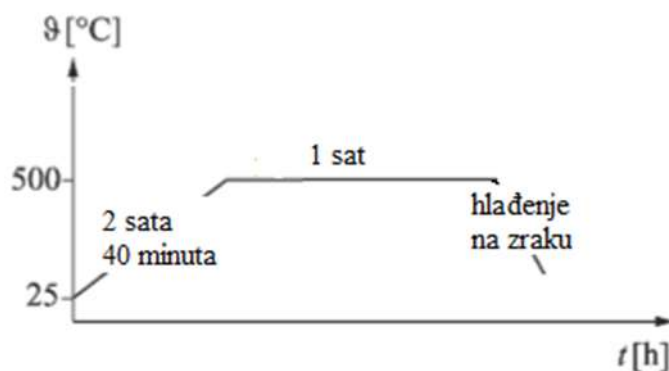


Slika 17. A) Postupak sonokemijskog tretiranja TiO_2 sola + membrane ljuske jaja B) Otopina TiO_2 + membrane ljuske jaja nakon sonokemijskog tretiranja

TiO_2 sol zajedno s membranama ljuske jaja ostavljena je 4 dana na sobnoj temperaturi za uparanjanje i geliranje sola (slika 17.B).

3.1.4. Toplinska obrada TiO_2 na bio-predložku membrane ljuske jaja

Nakon geliranja TiO_2 na bio-predložku membrane ljuske jaja slijedi sušenje i toplinska obrada. Krivulja toplinske obrade prikazana je na slici. najprije se zagrijava u peći na temperaturu od $500\text{ }^\circ\text{C}$ brzinom od $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ u trajanju od 2 sata i 40 minuta. Pri temperaturi od $500\text{ }^\circ\text{C}$ drži se sat vremena. Nakon toga slijedi hlađenje na zraku do sobne temperature, $25\text{ }^\circ\text{C}$. Na slici 18. prikazana je krivulja toplinske obrade TiO_2 na bio-predložku membrane ljuske jaja.



Slika 18. Krivulja toplinske obrade

Nakon toplinske obrade dobiveno je 2,6 grama sintetiziranih nanočestica TiO_2 na bio-predložku membrane ljuske jaja (slika 19.), čestice su usitnjene u ahatnom tarioniku.



Slika 19. Nanočestice TiO_2 na bio-predložku membrane ljuske jaja toplinski obrađene na $500\text{ }^\circ\text{C}$

3.2. Karakterizacija

U svrhu karakterizacije uzoraka membrane ljuske jaja i sintetiziranog nanostrukturiranog TiO₂ na bio-predložku membrane ljuske jaja provedena su sljedeća ispitivanja i analize:

- maseni udio ugljika (C), vodika (H), dušika (N) i sumpora (S) određen je uporabom CHNS analizatora, na uređaju TrueSpec proizvođača LECO.
- analiza morfologije uzoraka provedena je uporabom pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) s emisijom polja na uređaju model MIRA3, Tescan Co. i pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) - Tescan Vega TS5136MM.
- fazni sastava i veličina kristalita sintetiziranog nanostrukturiranog TiO₂ na bio-predložku membrane ljuske jaja određen je rendgenskom difrakcijskom analizom na uređaju rendgenski difraktometar Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Japan).
- toplinska analiza uzoraka: termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna toplinska analiza (DTA) provedena je u svrhu određivanja promjena mase te egzotermnih i endotermnih reakcija tijekom zagrijavanja ispitnih uzoraka na uređaju DTA/TGA analizator Netzsch STA 409.
- karakterizacija uzoraka provedena je i primjenom spektroskopskih metoda (i) infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) na spektrometru Bruker Alpha FT-IR te (ii) Ramanovom spektroskopijom uporabom Ramanovog disperzivnog spektrometra SENTERRA II (Bruker Corp., SAD) u konfiguraciji s mikroskopom Olympus (Olympus Imaging Corp., Japan).

3.2.1. Analiza elementarnog sastava (CHNS analiza)

CHNS analizom određen je maseni udio ugljika (C), vodika (H), dušika (N) i sumpora (S) u uzorcima membrane ljuske jaja i sintetiziranom nanostrukturiranom TiO_2 na bio-predlošku membrane ljuske jaja.

Analizom elementarnog sastava možemo odrediti masene udjele elemenata ugljika, vodika, dušika i sumpora. Elementarni sastav se određuje elementarnim analizatorom (slika 20.).



Slika 20. Instrument TrueSpec proizvođača LECO

Princip rada instrumenta je spaljivanje uzorka u foliji ili kapsuli u oksidirajućoj atmosferi u vertikalnoj peći pri $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elementarni ugljik, vodik i dušik se prevode u CO_2 , H_2O , N_2 i NO_x . Oslobođeni plinovi se vode preko filtera u balastni cilindar gdje se ta mješavina plinova homogenizira. Za svaki od određivanih elemenata mora postojati zasebni detektor. Za ugljik infracrveni detektor (IR), za vodik infracrveni detektor (IR), za dušik detektor toplinske vodljivosti (TC). Detekcija nastalih plinova se odvija tako da uzorak prolazi kroz uređaj za konstantno doziranje u infracrveni (IR) detekcijski sustav. Sadržaj ugljika i vodika se određuje na principu neposredne IR apsorpcije gdje se mjeri količina CO_2 , odnosno H_2O .

Smjesa izgorivih plinova nošena helijem se odvodi u katalitičku peć (vrući bakar) gdje se NO_x prevodi u NO_2 , a zatim se u kolonama punjenima odgovarajućim kemikalijama uklanjaju CO_2 i vlaga. Mješavina helija i dušika dovodi se u detektor toplinske vodljivosti (TC), gdje se mjeri količina N_2 .

Instrument koristi plinove kisik 5.0. (čistoće 99,999 vol.%), dušik 5.0.(čistoće 99,999 vol.%) i helij 5.6. (čistoće 99,996 vol.%).

Za određivanje sumpora postoji poseban vanjski modul, koji nesmetano radi od CHN analizatora. Uzorak u porculanskoj lađici se spaljuje u struji kisika, pri čemu nastaje SO_2 . Oslobođeni plin ide preko kolone neposredno u IR ćeliju, a daljnje određivanje je isto kao i kod određivanja sadržaja ugljika i vodika. [22]

3.2.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

SEM analiza je korištena za anлізу morfologije membrane ljuske jaja i sintetiziraog nanostrukturiranog TiO_2 na bio-predložku membrane ljuske jaja.

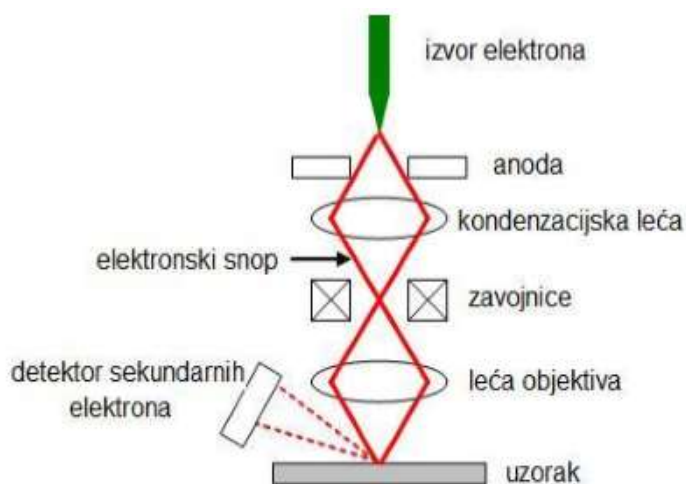
Elektronski mikroskop je znanstveno-istraživački instrument koji koristi snop elektrona za istraživanje površine uzorka. U usporedbi sa svjetlosnim mikroskopom, elektronskim je mikroskopom, zahvaljujući maloj valnoj duljini elektrona u odnosu na valnu duljinu vidljive svjetlosti, moguće postići velika povećanja uz vrlo dobru rezoluciju. [23] Pretražni elektronski mikroskop (SEM – engl. Scanning Electron Microscope) stvara sliku pomoću elektrona koji se odbijaju od uzorka.

SEM rabi fokusirani snop elektrona visoke energije koji postupno pretražuje površinu uzorka uslijed čega dolazi do interakcije elektrona iz izvora i uzorka. Pritom međudjelovanjem s uzorkom nastaju sekundarni elektroni nižih energija koji se detektiraju i prikazuju na ekranu koji radi poput televizora. Iscrtavanje slike na katodnoj cijevi ekrana sinkronizirano je s prelaženjem snopa preko uzorka, pa povećanje ovisi o površini uzorka koja se skenira. Elektroni s dijela uzorka koji je okrenut od detektora djelomično su zaklonjeni samim uzorkom, tako da je ta površina tamnija od one okrenute detektoru. Kako su sekundarni elektroni nižih energija, materijal lako resorbira sve osim onih koji dolaze s površine, pa SEM daje izvrsnu sliku površine. [16]

Prednosti SEM-a su vrlo dobre razlučivosti, te velika dubina polja pri svim povećanjima, koja je zahvaljujući malom aperturnom kutu nekoliko puta veća nego u optičkoj mikroskopiji. Za stvaranje slike u SEM-u također se mogu rabiti elastično odbijeni elektroni (engl. backscattered electrons), koji izgube samo manji dio svoje izvorne energije međudjelovanjem s uzorkom. [11]

Osnovni dijelovi pretražnog elektronskog mikroskopa su izvor elektrona, niz leća koje formiraju i fokusiraju snop elektrona, komora s uzorcima, detektori, sustav za postizanje i održavanje vakuumu u koloni kroz koju prolaze elektroni te u komori s uzorcima i elektronički dijelovi za upravljanje i prikaz slike na računalu. [23]

Slika 21. prikazuje pojednostavljenu shemu elektronskog mikroskopa.



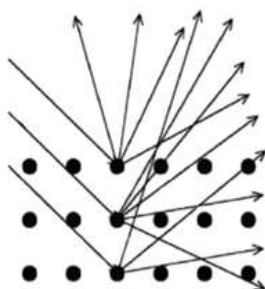
Slika 21. Pojednostavljeni prikaz dijelova SEM-a [23]

SEM analiza je bitna kod nanomaterijala jer je njome moguće dobiti podatke o morfologiji kristalita (veličina i oblik čestica), površini uzorka i raspodjeli elemenata (homogena ili heterogena raspodjela). Kod ispitivanja nanomaterijala obično je riječ o praškastim uzorcima, koje je potrebno fiksirati prije vakuumiranja komore. [21]

3.2.3. Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)

Rendgenska difrakcijska analiza ima brojne primjene u istraživanju nanomaterijala. U prvom redu koristi se za određivanje kristalne strukture te kvalitativnu i kvantitativnu analizu, za određivanja parametara elementarne (jedinične) ćelije, mjerenje veličine kristalita, otkrivanja defekata u strukturi te njihove prirode broja i raspodjele, utvrđivanje prisutnosti onečišćenja, određivanje faznih dijagrama, faznih prijelaza, čvrstih otopina, istraživanje polimorfizma, itd.

Prilikom ozračivanja materijala rendgenskim zračenjem dolazi do više pojava, od kojih je od najveće važnosti difrakcija rendgenskih zraka. Do difrakcije dolazi budući da rendgenske zrake koje padnu na atom pobuđuju elektrone na osciliranje i oni postaju izvor elektromagnetskih zraka koje emitiraju u svim pravcima. Ove emitirane zrake imaju istu frekvenciju, odnosno valnu duljinu kao i upadne rendgenske zrake pa se može reći da dolazi do raspršenja rendgenskih zraka na električnim omotačima pojedinih atoma materijala (slika 22.).



Slika 22. Raspršenje rendgenskih zraka na atomima kristalne rešetke [11]

Bragg je difrakciju rendgenskih zraka interpretirao kao refleksiju na ekvidistantnim plohama i izveo je uvjet pojačanja amplitude reflektiranih rendgenskih zraka s niza ekvidistantnih ploha istog indeksa i iste elektronske gustoće. Braggov izraz objedinjuje valnu duljinu rendgenskog zračenja, λ , međuplošni razmak između ekvidistantnih ravnina, d i Braggov kut pod kojim se mora vršiti refleksija da bi došlo do pojačanja difraktiranih amplituda, θ . U realnom kristalu koji se sastoji od tisuća ekvidistantnih ravnina, samo zrake koje na ravnine upadnu pod Braggovim kutem interferirat će konstruktivno, odnosno doći će se do njihova pojačanja dok će već za malo drugačiji kut doći do destruktivne interferencije, odnosno potpunog pogašenja.

Kao rezultat ispitivanja nastaje difraktogram, koji primarno prikazuje. Analizom difraktograma pomoću Braggove jednadžbe određuju se razmaci između strukturnih dijelova kristala, a analizom pomoću Scherrerove metode određuje se veličina ispitivanih kristalita (ukoliko su manji od 500 nm). [11, 21]

3.2.3.1. Scherrerova metoda

Scherrerova jednadžba glasi:

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5)$$

Pri tome je:

B - širina na polovici visine peaka, odnosno vrha

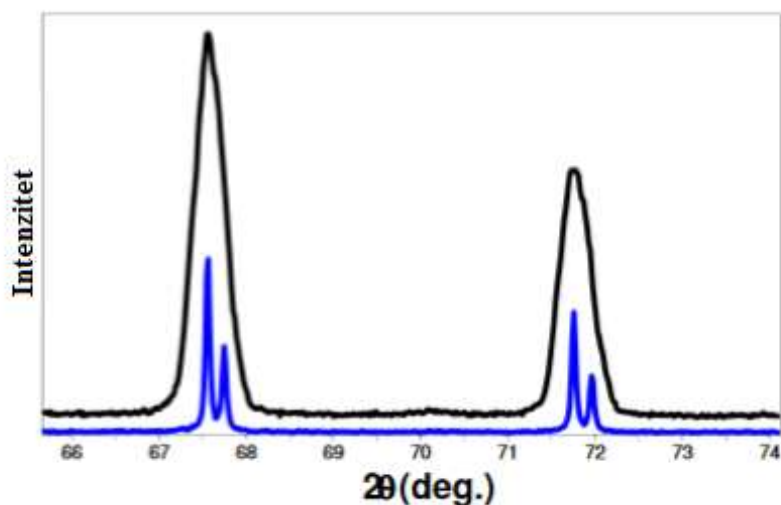
β - veličina kristalita

K - Scherrerova konstanta koja se koristi pri računanju veličine kristalita pojedinog materijala, varira od 0,62 do 2,08

λ - Valna duljina od 0,15405 nm – duljina Cu-K α radijacije koja se standardno koristi pri XRD

Veličina kristalita definirana je kao treći korijen volumena kristalita i pretpostavlja se da su svi kristaliti u uzorku istog oblika i veličine. Najčešće se pri korištenju Scherrerove metode pretpostavlja sferični oblik. Ukoliko je oblik poznat iz neke druge analize, moguće je prilagoditi Scherrerovu konstantu K radi dobivanja točnijeg rezultata.

Pri računanju je potrebno uzeti u obzir i instrumentalno proširenje pika, do kojeg dolazi uslijed nesavršenosti korištenog uređaja (slika 23.). Određuje ga se prilikom umjeravanja uređaja, a ne tijekom analize uzorka. [21]



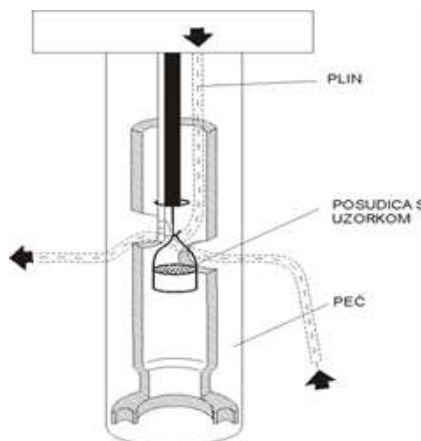
Slika 23. Difraktogrami istog uzorka na različitim uređajima - dolazi do prividnog proširenja pika uslijed nesigurnosti uređaja [21]

3.2.4. Toplinska analiza

Toplinska analiza obuhvaća skupinu tehnika u kojima se mjere fizička svojstva tvari kao funkcija temperature, a pritom se tvari podvrgavaju kontroliranom temperaturnom programu.

3.2.4.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička tehnika kojom se kontinuirano prati promjena mase uzorka, u ovisnosti o vremenu ili temperaturi, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Nosač za uzorke ima mogućnost zakretanja, a pozicija nosača mjeri se optičkim senzorom. Svaki pomak nosača uslijed opterećenja uzrokuje dotok struje koji ponovno uspostavlja ravnotežu tj. vraća nosač na nultu poziciju. Tok struje se preko senzora i pretvarača pretvara u električne signale koji prikazuju ovisnost promjene mase o temperaturi ili vremenu. Slika 24. shematski prikazuje osnovne dijelove uređaja za termogravimetrijsku analizu.



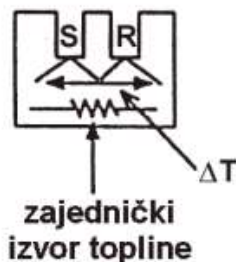
Slika 24. Shematski prikaz osnovnog dijela uređaja za termogravimetrijsku analizu [16]

Tehnička izvedba peći, geometrija nosača (vodoravan ili horizontalan) i uspostavljanje ravnoteže može biti različito riješeno, a karakteristika je pojedinog proizvođača. Temperaturno područje rada uređaja od temperature tekućeg dušika ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) do $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Takvo široko temperaturno područje mjerenja omogućuje praćenje termičkog raspada svih organskih i većine anorganskih materijala. [16]

3.2.4.2. Diferencijalna toplinska analiza (DTA)

Diferencijalna toplinska analiza (DTA) uključuje zagrijavanje ili hlađenje uzorka za ispitivanje i referentnog materijala pod istim uvjetima, pri čemu se bilježi svaka razlika u temperaturi između uzorka i reference. Referencijski uzorak ne smije prolaziti kroz fazne promjene (staklište, talište, reakcija) u mjernom temperaturnom području. Stoga se najčešće odabire korund (Al_2O_3) koji je postojan do $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Prilikom analize u ispitivanom uzorku uslijed reakcije dolazi do odstupanja temperature od zadanog temperaturnog programa, što se bilježi kao DTA signal: dT/dt . Promjene u uzorku koje dovode do apsorpcije ili evolucije topline mogu se detektirati u odnosu na referentni materijal. Na slici 25. prikazana je shema DTA instrumenta.



Slika 25. Shema instrumenta DTA [24]

Kod endotermnih promjena u uzorku DTA bilježi negativan otklon signala pošto uzorak troši vlastitu energiju prilikom reakcije i time njegova temperatura pada u usporedbi s referencijskim uzorkom. U slučaju egzotermnih promjena otkloni su suprotni. [24]

3.2.5. Spektroskopske metode

3.2.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija je tehnika koja se zasniva na vibracijama molekula nastalih kao posljedica apsorpcije infracrvenog zračenja. Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina od 0,7 do 500 μm , dok se u IR spektroskopiji energija zračenja najčešće izražava pomoću valnih brojeva $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}). Posebnu važnost u IR spektroskopiji ima srednje područje valnih brojeva IR dijela elektromagnetskog spektra (~ 4000 do 400 cm^{-1}) kojim se pobuđuju vibracije većine molekula.

Molekula može apsorbirati IR zračenje jedino ako u trenutku apsorpcije zračenja dolazi do promjene dipolnog momenta. Apsorpcijom infracrvenog zračenja molekula prelazi iz nižeg vibracijskog stanja u više, pri čemu mora biti zadovoljen Bohrov uvjet prema kojem frekvencija apsorbiranog zračenja mora odgovarati razlici energije između dva vibracijska stanja. Osnovne vibracije molekula mogu se opisati kao vibracije istezanja i vibracije deformacije.

Vibracije molekula se u IR spektrima očituju kao apsorpcijski maksimumi ili vrpce. Valni broj apsorpcijskog maksimuma odgovara vibracijskoj energiji kemijske veze, koja je karakteristična za vrstu veze i pojedinu funkcionalnu skupinu. Položaj apsorpcijskih vrpce u IR spektru izravno ovisi o jačini veze među atomima kao i o masi atoma. Intenzitet vrpce pak ovisi o promjeni dipolnog momenta tijekom apsorpcije zračenja. [25]

3.2.5.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija temelji se na raspršenju pobudnog zračenja. Budući da pobudni foton ne mora imati energiju jednaku energiji vibracijskog prijelaza, kao pobudno zračenje može se koristiti zračenje vidljivog (VIS) te bliskog infracrvenog (NIR) dijela spektra elektromagnetskog zračenja. Interakcijom zračenja i tvari narušava se elektronski oblak oko jezgre. Pritom nastaje tzv. „virtualno stanje“. To nije stvarno energijsko stanje molekule, već se u njemu molekula vrlo kratko zadržava i vrlo brzo vraća u osnovno energijsko stanje. Energija virtualnih stanja određena je energijom pobudnog zračenja i karakteristična je za kristalnu fazu. Ramanova mikroskopija kombinacija je optičke mikroskopije i Ramanove spektroskopije, koja omogućuje nedestruktivnu analizu vrlo malih uzoraka uz minimalnu pripremu. [26]

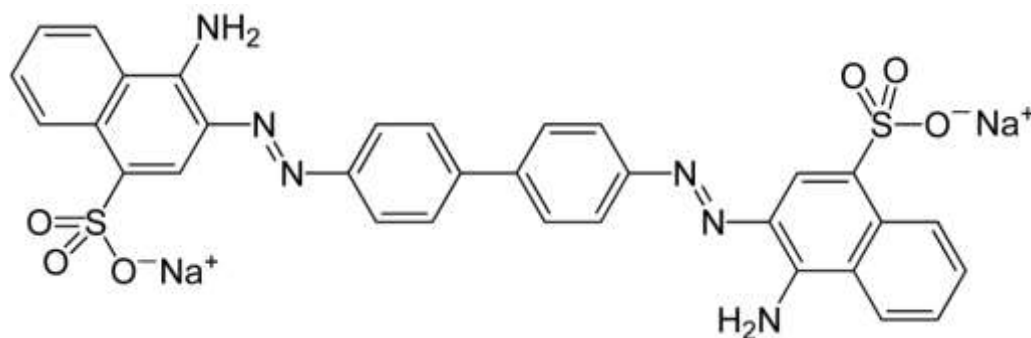
3.3. Primjena nanostrukturiranog TiO₂ na bio - prelošku membrane ljuske jaja kao fotokatalizatora za razgradnju azo bojila (Kongo crvenilo)

3.3.1. Boja Kongo crvenilo

Kongo crvenilo je 1883. godine pronašao Paul Bottiger koji je radio za Friedrich Bayer Company u Elberfeld-u (Njemačka). Naime bio je u potrazi za žarkom bojom. Tvrtka, za koju je radio nije bila zainteresirana, pa ju je patentirao pod svojim imenom i prodao tvrtki AGFA Berlin. AGFA je taj patent prodala pod nazivom Kongo crvenilo te je ostvarila veliki komercijalni uspjeh. Kongo crvenilo (slika 26.) je natrijeva sol benzidindiazo-bis-1-napftilamin-4-sulfonska kiselina. To je smeđo-crveni prah čija maksimalna apsorbancija je između 497 i 500 nm u vodenoj otopini. Njegova apsorpcija UV spektra ima karakterističan maksimum pri 498 nm u vodenoj otopini pri niskoj koncentraciji boja. To je sekundarna diazo boja.

Kemijska formula Kongo crvenila je: C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂

Molekularna masa Kongo crvenila je: 696,66 g/mol.



Slika 26. Strukturna formula Kongo crvenila [27]

Prednosti boje Kongo crvenila su: topljiv je u vodi, bolja topljivost u organskim otapalima kao što je etanol, ima afinitet prema celuloznim vlaknima, ima sklonost da postane agregat u vodenim i organskim otopinama, te ima važna spektrofotometrijska svojstva.

Nedostaci boje Kongo crvenila: mijenja boju prilikom doticaja znojnih prstiju, te je toksičan.

Kongo crvenilo se koristi u industriji tekstila, gume, papira, plastike, kozmetike i sl. Kao indikator, Kongo crvenilo ima mogućnost da mijenja boje od plave do crvene pri pH 3,0 do 5,2. Ta promjena je aproksimativno inverzna što znači da crveni lakmus papir koji je uronjen u kiselu otopinu (crvenu otopinu) postat će plave boje, a lakmus papir koji je uronjen u bazičnu otopinu (plavu otopinu) postat će crvene boje. U biokemiji i histologiji Kongo crvenilo se koristi za otkrivanje mrlja mikroskopskih preparata kao što je mrlja citoplazmi eritrocita. U mikrobiološkoj epidemiologiji se koristi za brzu identifikaciju zaraznih bolesti. [27]

3.3.2. Fotokatalitička razgradnja azo bojila (Kongo crvenilo) primjenom zračenja sličnog sunčevom zračenju

Skupina novorazvijenih metoda zajedničkog naziva „napredni oksidacijski procesi“ (NOP) koristi visokoenergetske izvore zračenja poput elektronskih snopova, ultraljubičastog (UV) zračenja i ultrazvučnih valova za pokretanje procesa oksidacijske razgradnje neželjenih spojeva sadržanih u vodi.

Količina energije kvanta zračenja ili fotona dana je Planckovom jednadžbom:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}, [J / \text{foton}] \quad (6)$$

Gdje je:

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

ν - frekvencija zračenja (s^{-1})

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

λ - valna duljina zračenja (m)

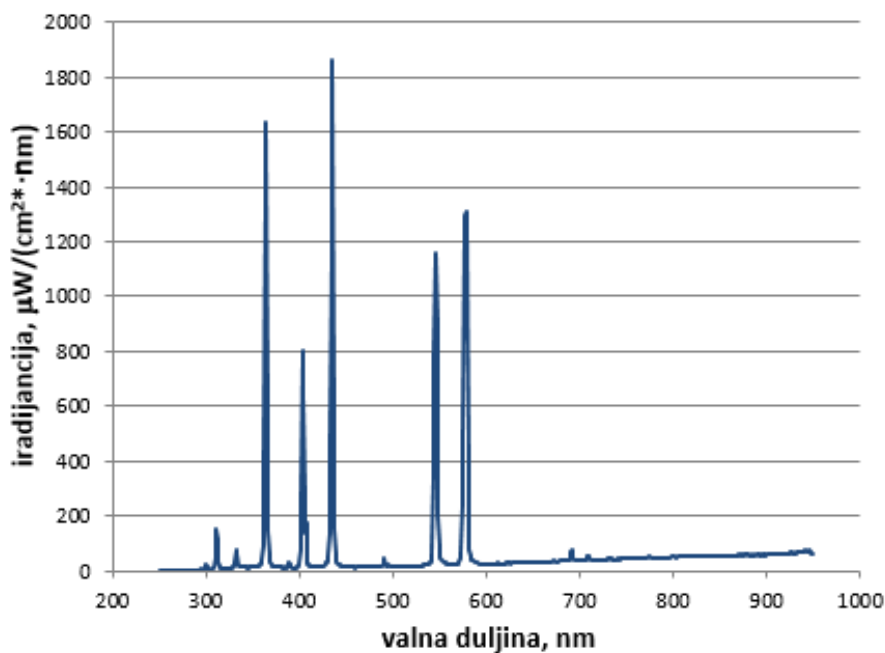
Kvant energije UV zračenja ima dovoljnu energiju da u kontaktu s molekulom izazove pobudu te eventualno cijepanje kemijskih veza. Niže zračenje znači da je valna duljina ima veću energiju te da se postupak fotodegradacije odvija uspješno.

Razlikujemo tri područja UV zračenja:

- UV-A zračenje je u području 320 – 380 nm,
- UV-B zračenje je u području 280 – 320 nm,
- UV-C zračenje je u području 200-280 nm.

Izvori UV-A i UV-B zračenja su živine svjetiljke srednjeg i visokog tlaka dok se za emitiranje UV-C zračenja koriste svjetiljke sa živinom parom niskog tlaka.

Za ispitivanje fotokatalitičke razgradnje azo bojila (Kongo crvenilo) u ovom radu korištena je OSRAM Vitalux 300W svjetiljke čiji spektar emitiranog zračenja (UVB, UVA, VIS, IR) odgovara dijelovima spektra Sunčevog zračenja (engl. *solar-like radiation*) na površini Zemlje. Snimljeni spektar zračenja korištene svjetiljke prikazan je na slici 27., a podaci o ukupnoj iradijaciji dani su u Tablici 2.

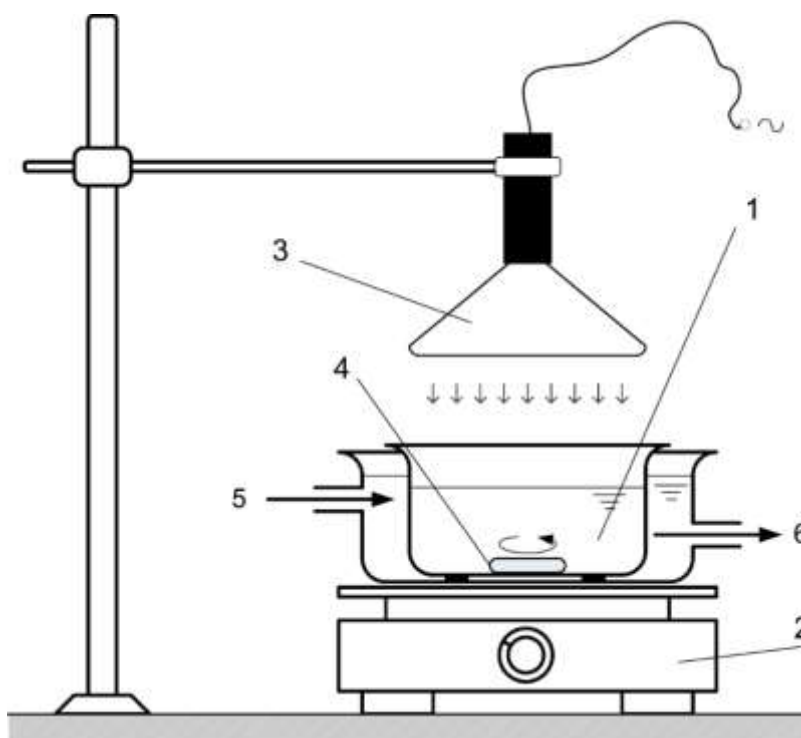


Slika 27. Spektar zračenja lampe Osram 300 W Ultra Vitalux

Tablica 2. Ukupna iradijancije za pojedine dijelove spektra OSRAM Vitalux 300 W svjetiljke

Područje zračenja	Ukupna iradijancija [μWcm^{-2}]
UV C - 250-289 nm	17,3
UV B - 290-319 nm	492,1
UV A – 320-399 nm	5663,7
VIS – 400-750 nm	26820,3

Shematski prikaz reaktora korištenog u ovom radu prikazan je na slici 28.



Slika 28. Shematski prikaz reaktora za provedbu fotokatalitičke oksidacije CR: 1 – Reaktor; 2 - Magnetska miješalica; 3 - UV-VIS-IR svjetiljka; 4 - Magnetski mješač; 5 – Rashladna voda – ulaz; 6 – Rashladna voda – izlaz.

Razgradnja neke tvari otopljene u vodi, u ovom primjeru boje Kongo crvenilo, može se pratiti na uređaju spektrofotometru, odnosno na uzorku kroz kojega propuštamo svjetlo određene valne duljine i pratimo njegovu izlazni intenzitet i uspoređujemo ga s ulaznim intenzitetom.

Intenzitet apsorpcije elektromagnetskog zračenja nekog uzorka na nekoj valnoj duljini zračenja ovisi o više parametara, prema pretpostavkama Beer-Lambertova zakona:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot [J] \cdot l \quad (7)$$

Gdje je:

I - intenzitet izlaznog svjetla nakon prolaska kroz uzorak duljine l

I_0 - intenzitet ulaznog svjetla

ε - molarni apsorpcijski koeficijent

$[J]$ - molarna koncentracija apsorbirajuće supstance u uzorku

l - put kojega svjetlost prelazi kroz uzorak

Apsorbancija (A) predstavlja negativan logaritam od transmitancije (T):

$$\log T = -A \quad (8)$$

Apsorbancija se određuje uređajem spektrofotometrom. Što je njezin iznos veći, to znači da je otopljena veća količina promatrane tvari u vodi. Smanjenje apsorbcije nekog uzorka znači da je nekim tehnološkim postupkom (u ovom slučaju NOP-om) došlo do smanjenja njegove koncentracije, odnosno do razgradnje otopljene tvari. [27]

Fotooksidacija sa TiO_2 kao fotokatalizatorom je sasvim nova tehnika koja se može koristiti za uklanjanje različitih onečišćenja u vodi. U ovom radu istraživala se učinkovitost uklanjanja boje iz vodene otopine boje Kongo crvenila. Uklanjanje se izvodilo sa nanostrukturiranim TiO_2 česticama na bio-predlošku membrane ljuske jaja u vodenoj suspenziji uz zračenje sličnom sunčevom zračenju (UV-VIS-IR svjetiljke). Smanjenje koncentracije Kongo crvenila tijekom fotokatalitičke dekolorizacije je bilo promatrano pomoću UV-VIS spektrofotometra.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati analiza elementarnog sastava (CHNS analiza)

Analiza elementarnog sastava membrane ljuske jaja i nanostrukturiranog TiO₂ na bio-predlošku membrana ljuske jaja provedena je u Centralnom kemijskom – tehnološkom laboratoriju HEP-a. Analiza je provedena na instrumentu TrueSpec proizvođača LECO.

U Tablici 3. prikazani su rezultati analize elementarnog sastava. Rezultati dani u tablici prikazuju masene udjele elemenata ugljika, vodika, dušika i sumpora u postocima.

Tablica 3. Rezultati analize elementarnog sastava membrane ljuske jaja i nanostrukturiranog TiO₂ na bio-predlošku membrane ljuske jaja

Uzorka	w (C), %	w (H), %	w (N), %	w (S), %
Membrana ljuske jaja osušena na 25 °C	45,18	6,79	15,01	3,115
TiO ₂ na bio-predlošku membrana ljuske jaja toplinski obrađen na 500 °C	1,291	0	0,086	0,350

Elementarni sastav membrane ljuske jaja osušene na 25 °C odgovara analizi elementarnog sastava objavljeno u radu autora W. Tsai i suradnika [28].

Tablica 4. prikazuje analizu elementarnog sastava membrane ljuske jaja prema članku [28].

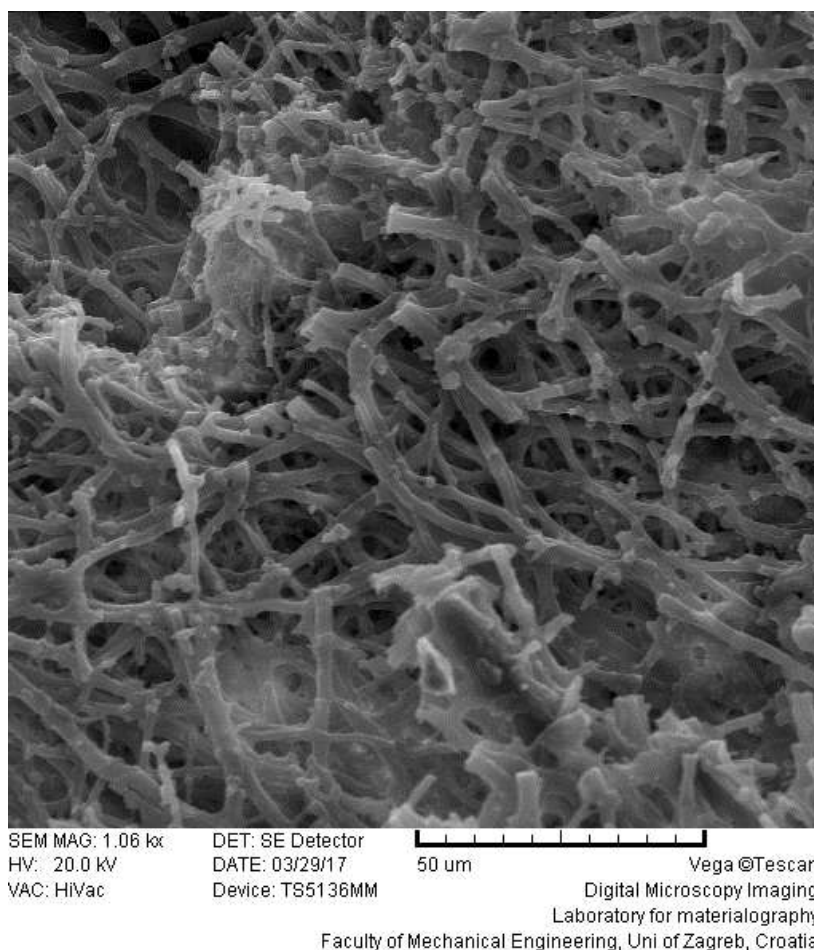
Tablica 4. Analiza elementarnog sastava prema članku [28]

Uzorka	w (C), %	w (H), %	w (N), %	w (S), %	w (O), %
Membrana ljuske jaja	47.50 ± 0.07	6.78 ± 0.08	15.34 ± 0.06	3.00 ± 0.04	12.03 ± 0.04

4.2. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije (SEM)

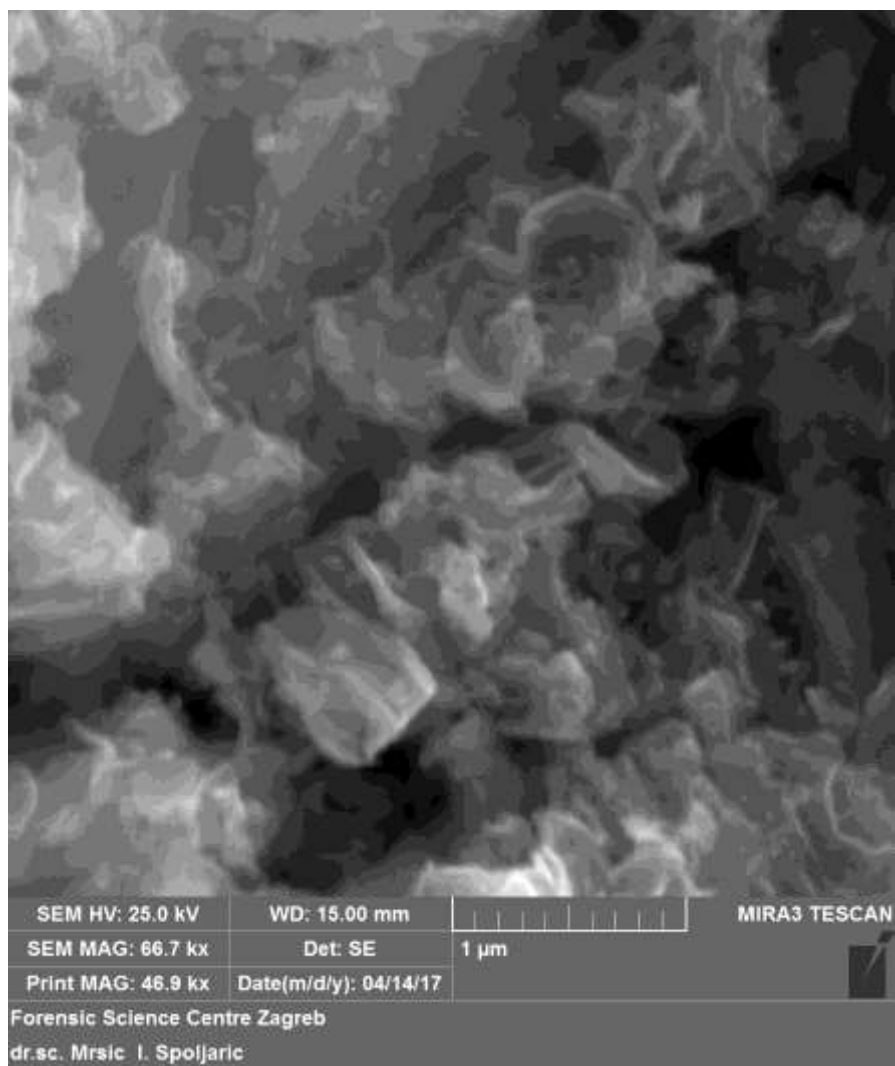
Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) provedena je u Centar za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“. Analiza je provedena na uređaju SEM s emisijom polja, model MIRA3, Tescan Co..

Slika 29. prikazuje membranu ljuske jaja na skenirajućem elektronskom mikroskopu Tescan Vega TS5136MM, snimljenu na Zavodu za materijale Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Slika dokazuje da se mreža porozne membrane ljuske jaja sastoji od mnogo isprepletenih i spojenih vlakana.



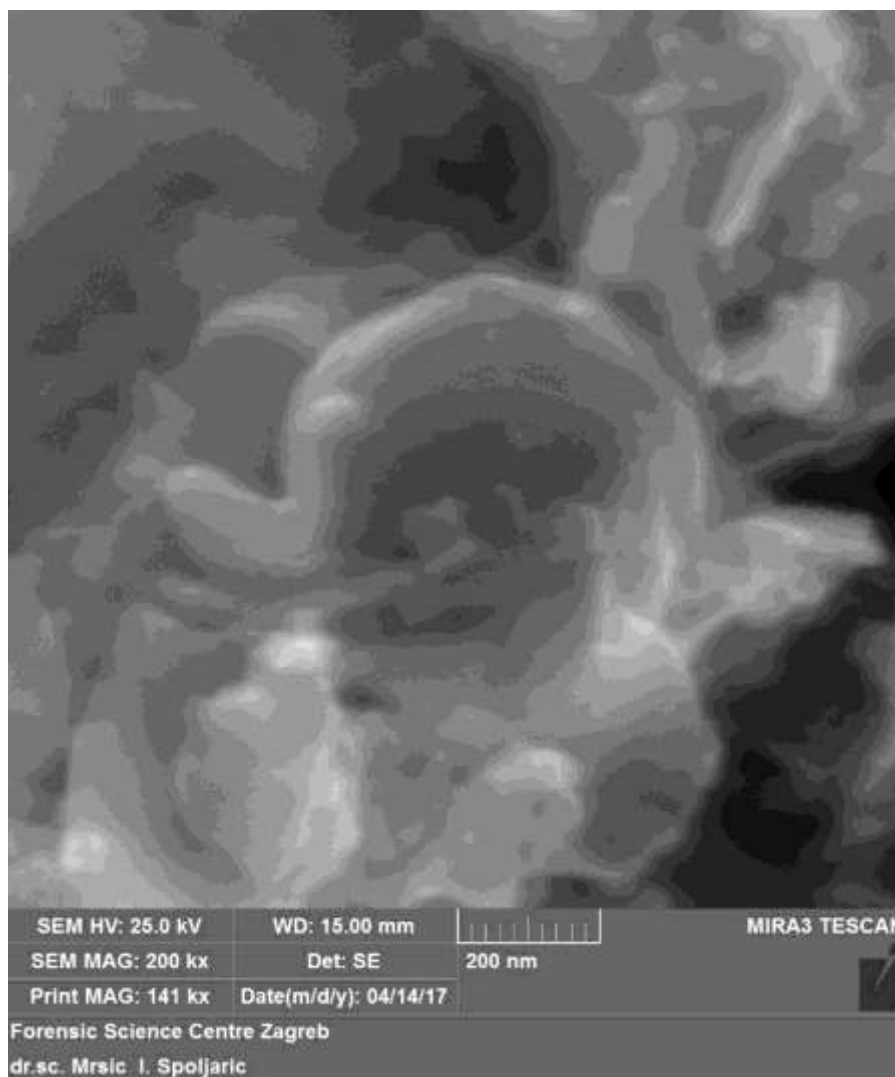
Slika 29. Membrana ljuske jaja na SEM-u

Na slici 30. može se vidjeti porozna struktura TiO_2 nanočestica sintetiziranih na bio-predlošku membrane ljuske jaja promatrana skenirajućim elektronskim mikroskopom pri povećanju od $66700\times$.



Slika 30. Porozna struktura TiO_2 nanočestica sintetiziranih na bio-predlošku membrane ljuske jaja promatrana na SEM-u, povećanje od $66700\times$

Na Slici 31. prikazana je morfologija dobivenih nanočestica TiO_2 na bio-predlošku membrane ljuske jaja, može se uočiti da su čestice različitog nepravilnog oblika i veličina. Mogu se uočiti čestice štapićastog, kružnog, kvadratnog i pločastog oblika uz povećanje $200000 \times$.

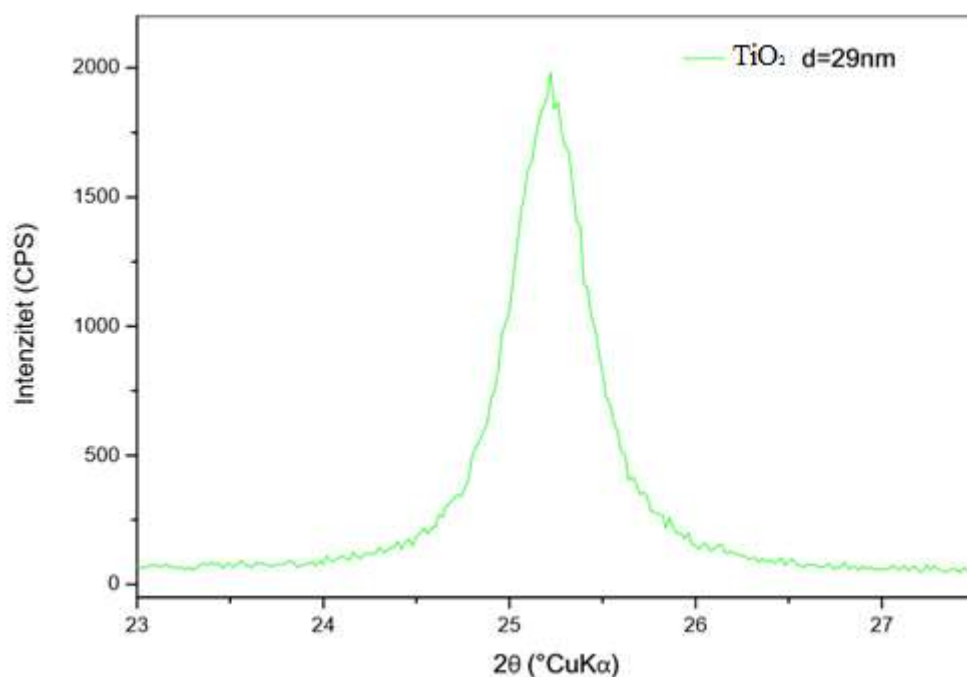


Slika 31. Porozna struktura TiO_2 nanočestica sintetiziranih na bio-predlošku membrane ljuske jaja promatrana na SEM-u, povećanje od $200000 \times$

4.3. Rezultati rendgenske difrakcijske analize (XRD)

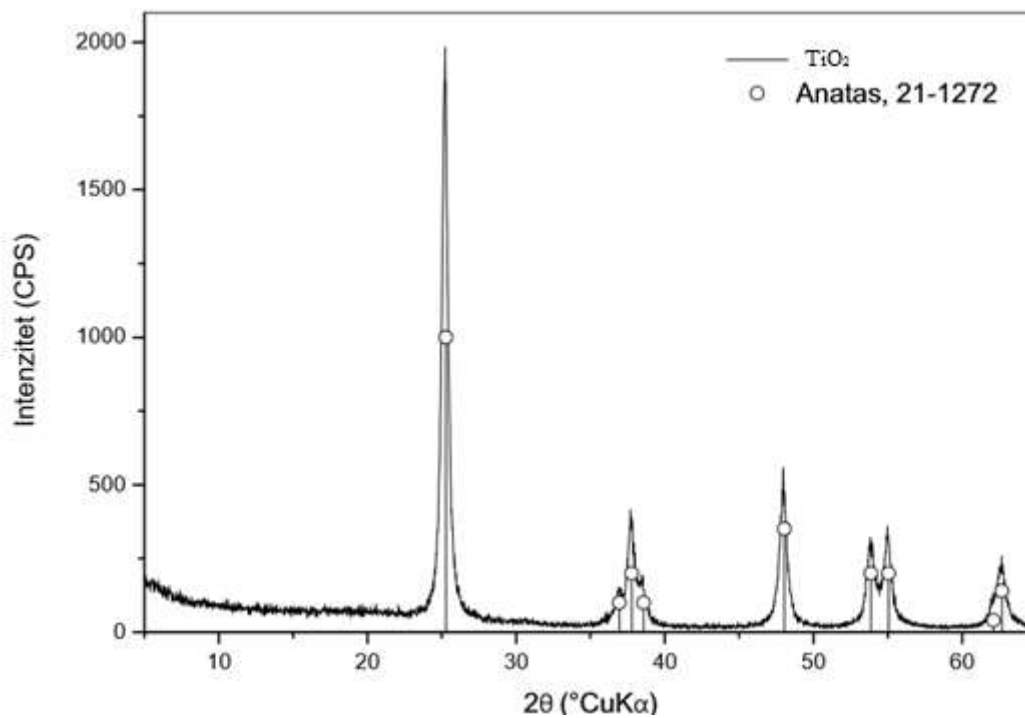
Rendgenska difrakcijska analiza provedena je na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Za analizu je korišten rendgenski difraktometar Shimadzu XRD-6000 (Shimadzu Corporation, Japan).

Slika 32. prikazuje veličinu kristalita određenu pomoću Scherrerove metode. Veličina kristalita sintetiziranog TiO_2 na bio-predlošku membrane ljuske jaja iznosi 29 nm.



Slika 32. Difraktogram titanijevog dioksida sintetiziran na bio-predlošku membrane ljuske jaja - veličina kristalita određena pomoću Scherrerove metode

Na slici 33. prikazan je difraktogram titanijevog dioksida sintetiziran na bio-predlošku membrane ljuske jaja.



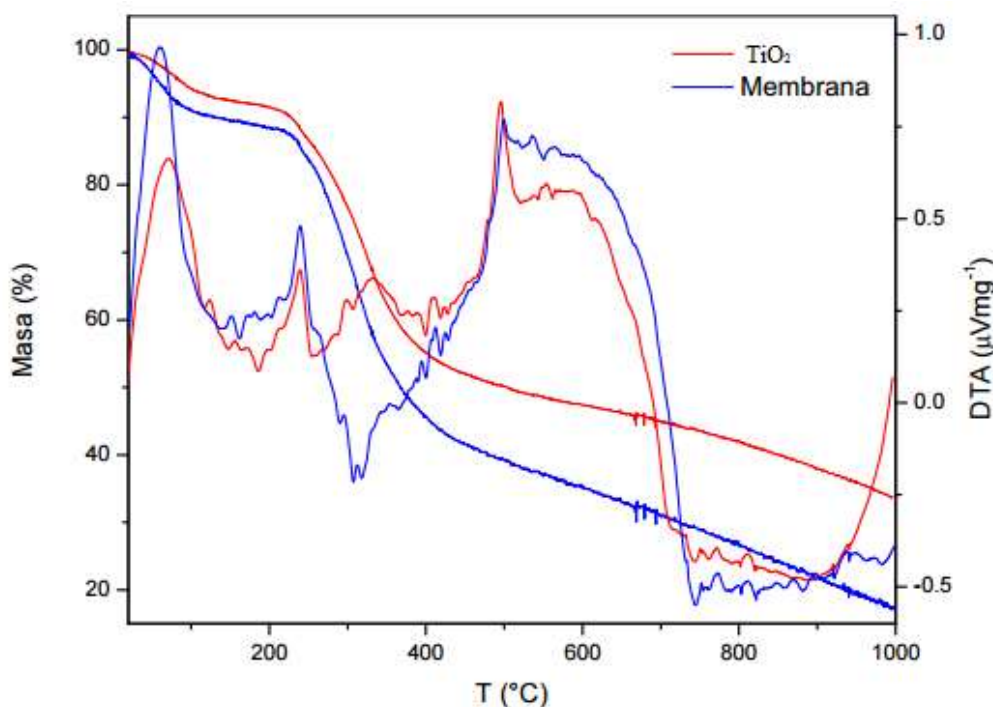
Slika 33. Difraktogram titanijevog dioksida sintetiziran na bio-predlošku membrane ljuske jaja

Rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđeno je da je u sonokemijski sinteriranom nanostrukturiranom TiO_2 na bio-predlošku membrane ljuske jaja prisutan čisti anatas.

4.4. Rezultati toplinske analize: termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna toplinska analiza (DTA)

Toplinske analize: termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna toplinska analiza (DTA) provedene su na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Analiza je proveden na uređaju DTA/TGA analizator Netzsch STA 409.

Slika 34. prikazuje usporedbu DTA i TGA krivulja za sonokemijski sinterirani nanostrukturirani TiO_2 na bio-predložku membrane ljuske jaja i membranu ljuske jaja.



Slika 34. Usporedba DTA i TGA krivulja za TiO_2 i membranu ljuske jaja

Zagrijavanjem membrane ljuske jaja u temperaturnom području od 25 °C do 1000 °C zabilježen je gubitak mase od oko 80 %, dok za uzorak TiO_2 sintetiziran na bio-predložku membrane ljuske jaja iznosi cca 65 %. Gubitak mase može se pripisati razgradnji organskih tvari prisutnih u membrani ljuske jaja. Za oba uzorka na DTA krivulji zabilježena je endotermna reakcija s maksimumom oko 100 °C što se može pripisati gubitku vlage na uzorcima. Egzoterma reakcija kristalizacije anatasa prekrivena je (ne može se uočiti) paralelnom reakcijom razgradnje organskih tvari prisutnih u membrani ljuske jaja.

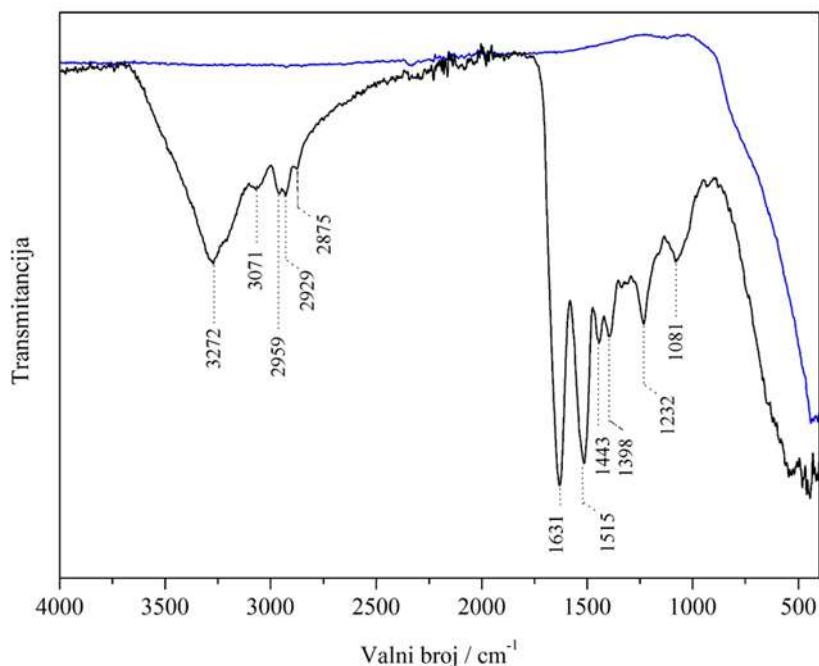
4.5. Rezultati infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) i rezultati Ramanove spektroskopije

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) i Ramanova spektroskopija provedene su u Centar za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“.

Infracrveni spektri uzoraka snimljeni su pomoću infracrvenog spektrometra s Fourierovom transformacijom proizvođača Bruker, model Alpha, u spektralnom rasponu 4000–400 cm^{-1} uz razlučivanje 4 cm^{-1} . Spektri su rezultat uprosječivanja 10 snimaka. Mjerenja su provedena tehnikom prigušene potpune refleksije (ATR) s dijamantom kao jednorefleksijskim elementom. Korekcija bazne linije (engl. concave rubberband correction) i automatsko određivanje valnih brojeva vrpce (engl. peak picking) provedeno je računalnim programom OPUS 7.0.

Ramanovi spektri snimljeni su pomoću Ramanovog disperzivnog spektrometra SENTERRA proizvođača Bruker u konfiguraciji s mikroskopom Olympus s objektivima za povećanje 20, 50 i 100 \times . Za pobudu uzoraka korišten je diodni laser (AlGaAs) valne duljine 785 nm. Raspršeno zračenje detektirano je CCD uređajem (engl. charge-coupled device) hlađenim Peltierovim elementom. Uzorci su snimljeni pri sljedećim uvjetima: povećanje 20 \times , veličina pukotine 25 \times 1000 μm , razlučivanje 3–5 cm^{-1} , spektralno područje 72–3500 cm^{-1} , rešetka 1200abc, vrijeme integracije 2 s, a prosječan spektar rezultat je 20 snimaka. Snaga lasera za analizu membrane ljuske jaja iznosila je 100 mW dok je za uzorak membrane ljuske jaja i TiO_2 bila 10 mW. Korekcija bazne linije i automatsko određivanje valnih brojeva vrpce provedeno je računalnim programom OPUS 7.0.

Infracrvena spektroskopija pogodna je tehnika za određivanje strukture proteina. Položaji vrpce uočeni u spektru membrane ljuske jaja (slika 35., Tablica 5.) dobro se slažu s literaturnim podacima o karakterističnim vrpcama peptidne veze [8, 29, 30, 31]. Spektar membrane ljuske jaja karakterizira Fermijev rezonantni dublet vrpce u području $\sim 3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ s maksimumima pri 3272 cm^{-1} odnosno 3071 cm^{-1} . Navedene vrpce, označene kao amid A odnosno amid B posljedica su istezanja N-H veze u rezonanciji s prvim višim tonom amida II. [31]



Slika 35. FTIR spektri membrane ljuske jaja (crno) i sintetizirani TiO₂ na bio-predlošku membrani ljuske jaja (plavo)

Vibracijske vrpce pri 2959, 2929 i 2875 cm^{-1} pripisane su antisimetričnom i simetričnom istezanju C-H veza metilenskih i metilnih skupina. Karakteristične vibracijske vrpce u IR spektrima proteina odnosno membrani ljuske jaja nalaze se pri 1631 cm^{-1} , 1515 cm^{-1} i 1232 cm^{-1} i u literaturi se označavaju kao amid I, amid II i amid III vibracije [30, 31].

Amid I vibracija potječe većinom od istezanja C=O veze amidne skupine (70-85 %) koja je u manjoj mjeri združena sa svijanjem N-H veze u ravnini i istezanjem C-N veze. Vrpce amida II odnosno amida III kombinacija su svijanja N-H veze u ravnini i istezanja C-N veze s malim doprinosom vibracija svijanja C=O veze u ravnini te istezanja C-C veze. Preostale vrpce pri

1443, 1398 i 1081 cm^{-1} odnose se na istežne vibracije $-\text{C}=\text{C}$ veze, $\text{C}=\text{O}$ veze karboksilne skupine te $\text{C}-\text{O}$ veze.

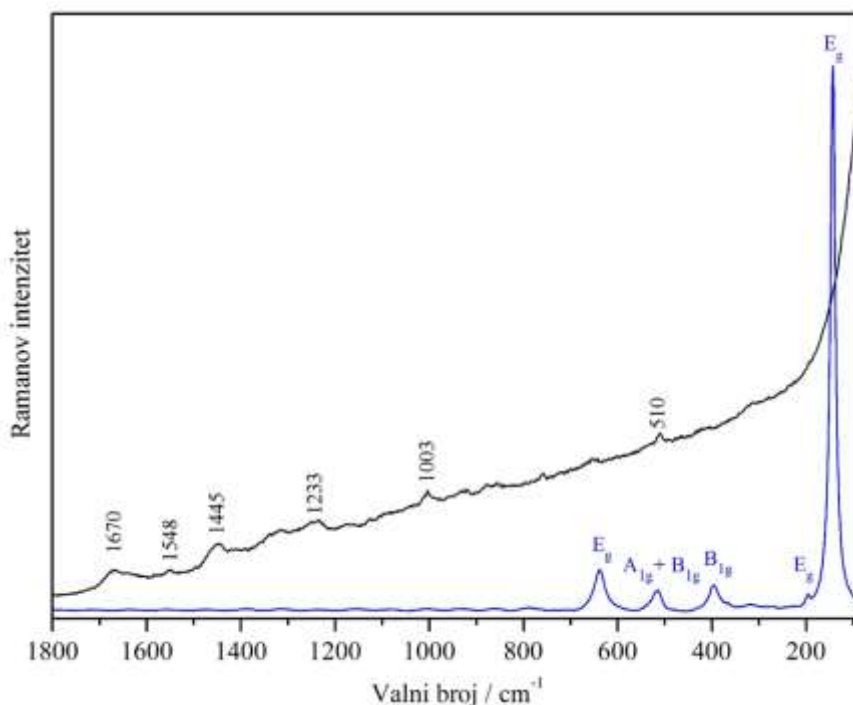
Za razliku od spektra same membrane ljuske jaja, spektar TiO_2 nanočestica sintetiziranih na bio-predlošku nakon toplinske obrade uzorka na $500\text{ }^\circ\text{C}$ je veoma jednostavan u kojemu je najznačajnija široka apsorpcija u području $\sim 800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ koja ukazuje na nastanak titanijevog dioksida.

Tablica 5. Vibracijske vrpce u FTIR i Ramanovom spektru membrane ljuske jaja

Valni broj / cm^{-1}		Vibracija
FTIR	Raman	
3272		rezonancija v N–H i viših tonova amida II (amid A)
3071		rezonancija v N–H i viših tonova amida II (amid B)
2959		$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
2929		$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$
2875		$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
1631	1670	većinom v $\text{C}=\text{O}$ (amid I)
1515	1548	$\delta_{\text{ip}} \text{N-H}$ i v C-N (amid II)
1443	1445	v $-\text{C}=\text{C}$
1398		v $\text{C}=\text{O}$ karboksilne skupine
1232	1233	$\delta_{\text{ip}} \text{N-H}$ i v C-N (amid III)
1081		v $\text{C}-\text{O}$
	1003	v benzen (disanje prstena)
	510	v S–S

Ramanov spektar membrane ljuske jaja (slika 36., crno) potvrdio je rezultate dobivene FTIR spektroskopijom. U spektru se nalaze već opisane karakteristične vrpce amida I, amida II i amida III (tablica 5.), kao i dvije dodatne vrpce pri 1003 i 510 cm^{-1} . Vrpca pri višem valnom broju pripisana je "disanju" aromatskog prstena aminokiseline fenilalanin (Phe), dok je ona pri nižem valnom broju posljedica istežanja S-S veze što ukazuje na prisutnost disulfidnog mosta. [32]

Toplinskom obradom membrane ljuske jaja i TiO_2 u Ramanovom spektru dobivene su dobro definirane vrpce čiji se položaji pri 143 (E_g), 195 (E_g), 396 (B_{1g}), 516 ($A_{1g}+B_{1g}$) i 638 cm^{-1} (E_g) podudaraju se s literaturnim vrijednostima za TiO_2 u kristalnoj formi anatasa [33, 34].



Slika 36. Ramanovi spektri membrane ljuske jaja (crno) i TiO_2 nanočestice sintetizirane na bio-predlošku (plavo), s naznačenim vibracijskim modovima titanijevog dioksida u kristalnoj formi anatasa

4.5.1. Rezultati fotokatalitička razgradnja azo bojila nanostrukturiranim TiO₂ česticama na bio-predlošku primjenom zračenja sličnog sunčevom zračenju

Ispitivanje fotokatalitičke razgradnje azo bojila - Kongo crvenilo pomoću sintetiziranog nanostrukturiranog TiO₂ na bio-predlošku provedeno je u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo na Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Za razgradnju je korištena svjetiljka Osram 300 W Ultra Vitalux. Ispitivanje razgradnje azo bojila praćeno je na uređaju UV-VIS spektrofotometru, tip 8453, proizvođača Hewlett Packard.

Za ispitivanje su pripremljena dva reaktora, za dva različita uzorka. U svakom reaktoru nalazilo se 0,050 g praha sintetiziranog nanostrukturiranog TiO₂ na bio-predlošku membrane ljuste jaja te 100 ml azo bojila Kongo crvenilo početne koncentracije 0,025 mmol/L.

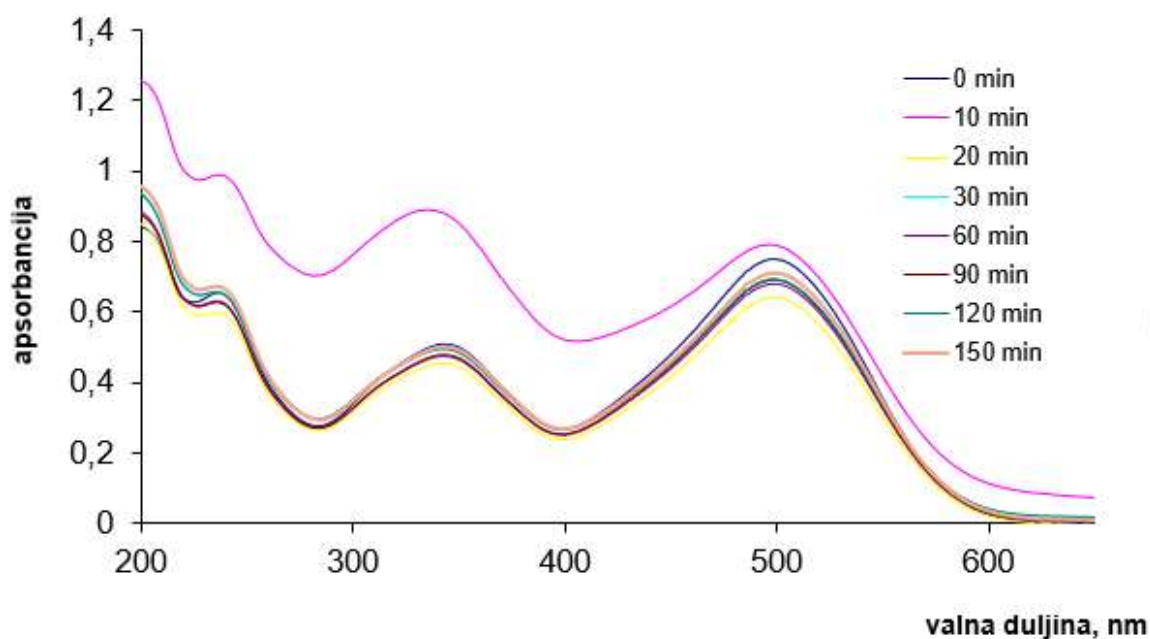
Postupak ispitivanja fotokatalitičkog djelovanja proveden je u dvije faze:

- bez UV-VIS-IR svjetiljke (zračenja sličnog sunčevom zračenju) - adsorpcija na čestice TiO₂ u mraku, kako bi se utvrdila količina eventualno uklonjene boje adsorpcijom na čestice TiO₂,
- sa zračenjem UV-VIS-IR svjetiljke (zračenja sličnog sunčevom zračenju).

Na početku je izmjerena početna apsorbancija (A_0) priređene vodene otopine Kongo crvenila. Stupanj fotokatalitičke oksidacije Kongo crvenila praćen je uzimanjem uzoraka iz reaktora u sljedećim vremenskim intervalima (t): 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 min u svrhu mjerenja apsorbancije (A). Iz dobivenih podataka izračunate su relativne vrijednosti apsorbancije tj. omjeri A/A_0 (A : apsorbancija u vremenu t_i , gdje je i : 15, 30, 45, 60, 90, 120 i 150 min; A_0 : početna apsorbancija).

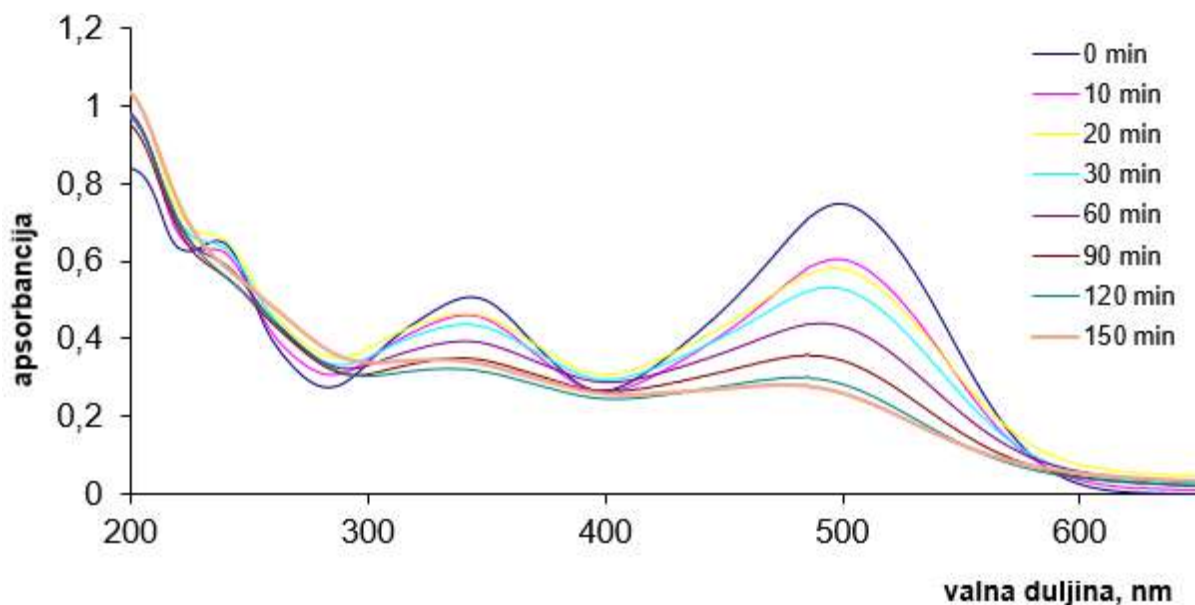
Iz dobivenih podataka nacrtani su spektri za svaki uzorak u ovisnosti o vremenu ispitivanja:

- adsorpcija Kongo crvenila na čestice TiO₂ u mraku, tj. bez zračenja UV-VIS-IR svjetiljkom (slika 37.)
- adsorpcija Kongo crvenila na čestice TiO₂ uz zračenje UV-VIS-IR svjetiljkom (slika 38).



Slika 37. Praćenje adsorpcije Kongo crvenila na čestice TiO_2 u mraku bez zračenja UV-VIS-IR svjetiljkom

Na slici 37. može se uočiti adsorpcija Kongo crvenila na čestice TiO_2 u mraku bez zračenja UV-VIS-IR svjetiljkom. Početna apsorbancija priređene vodene otopine Kongo crvenila zajedno s TiO_2 nanočesticama pri valnoj duljini od 498 nm iznosi 0,747932, a nakon 150 minuta 0,710845. Na temelju toga može se zaključiti da adsorpcija Kongo crvenila na čestice TiO_2 u mraku bez zračenja UV-VIS-IR svjetiljkom nema značajan utjecaj na fotokatalitičku razgradnju.



Slika 38. Praćenje adsorpcije Kongo crvenila na čestice TiO₂ sa zračenjem UV-VIS-IR svjetiljkom

Na slici 38. može se uočiti adsorpcija Kongo crvenila na čestice TiO₂ u s zračenjem UV-VIS-IR svjetiljkom. Početna apsorbancija priređene vodene otopine Kongo crvenila zajedno s TiO₂ nanočesticama pri valnoj duljini od 498 nm iznosi 0,747932, a nakon 150 minuta 0,264362. Na temelju toga može se zaključiti da je adsorpcija Kongo crvenila na čestice TiO₂ sa zračenjem UV-VIS-IR svjetiljkom značajna. Iz toga proizlazi zaključak da se nanočestice TiO₂ sintetizirane na membrani ljuske jaja mogu koristiti kao fotokatalizatori pri razgradnji azo bojila Kongo crvenila primjenom zračenja sličnog sunčevom zračenju.

5. ZAKLJUČCI

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Membrana ljuske jaja predstavlja jedinstveni biomaterijal koji se zbog svoje morfologije, vlaknaste i porozne mikrostrukture može iskoristiti kao bio-predložak za sintezu hijerarhijski strukturiranih nanomaterijala.
- Sinteza sol-gel procesom potpomognuta sonokemijskom metodom predstavlja prilagodljiv postupak za sintezu bioinspiriranih hijerarhijskih uređenih metalnih oksida s unaprijed određenim fizičkim i kemijskim svojstvima.
- CHNS analizom potvrđen je elementarni sastav membrane ljuske jaja: $w(\text{C})=45,18\text{mas.}\%$, $w(\text{H})=6,79\text{mas.}\%$, $w(\text{N})=15,01\text{mas.}\%$, $w(\text{S})=3,115\text{mas.}\%$, također, analizom je određen elementarni sastav TiO_2 nanočestica sintetiziranih na bio-predlošku membrane ljuske jaja toplinski obrađenih na $500\text{ }^\circ\text{C}$: $w(\text{C})=1,129\text{mas.}\%$, $w(\text{H})=0\text{mas.}\%$, $w(\text{N})=0,086\text{mas.}\%$, $w(\text{S})=0,350\text{mas.}\%$.
- SEM analizom potvrđena je vlaknasta i porozna struktura membrane ljuske jaja, te porozna nanostruktura različite morfologije TiO_2 nanočestica sintetiziranih na bio-predlošku membrane ljuske jaja.
- XRD analizom određena je veličina kristalita TiO_2 nanočestica sintetiziranih na bio-predlošku membrane ljuske jaja u iznosu od 29 nm. Također, analizom je potvrđena prisutnost čistog anatasa u sinteriranom TiO_2 prahu.
- TGA analizom određen je gubitak mase membrane ljuske od oko 80 %, dok za uzorak TiO_2 sintetiziran na bio-predlošku membrane ljuske jaja iznosi cca 65 %. Za oba uzorka na DTA krivulji zabilježena je endotermna reakcija s maksimumom oko $100\text{ }^\circ\text{C}$ što se može pripisati gubitku vlage na uzorcima.
- FTIR analizom potvrđeno je da se uzorak TiO_2 sintetiziran na bio-predlošku nakon toplinske obrade pri $500\text{ }^\circ\text{C}$ nalazi u kristalnom obliku.
- Ramanovom spektroskopijom potvrđena je prisutnost anatasa u sintetiziranom nanostrukturiranom TiO_2 na bio-predlošku što je u skladu s rezultatima XRD analize.
- Rezultati fotokatalitička razgradnja azo bojila dokazali su da se nanočestice TiO_2 sintetizirane na membrani ljuske jaja mogu koristiti kao fotokatalizatori pri razgradnji azo bojila Kongo crvenila primjenom zračenja sličnog sunčevom zračenju.

- Također, sintetizirani TiO_2 na bio-predlošku može se primjeniti u naprednim oksidacijskim procesima kao fotokatalizator za razgradnju različitih onečišćivala u vodama primjenom zračenja sličnog sunčevom zračenju.

6. ZAHVALE

Zahvaljujem se mentorima prof. dr. sc. Lidiji Ćurković i izv. prof. dr. sc. Davoru Ljubasu na ukazanom povjerenju, susretljivosti i pomoći oko izrade ovog rada.

Isto tako, zahvaljujem se dr. sc. Mariji Trkmić iz Centralnog kemijsko – tehnološkog laboratorija HEP-a na CHNS analizi elementarnog sastava; dr. sc. Ivani Bačić iz Centra za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“ na SEM analizi, FTIR analizi te analizi Ramanove spektroskopije; doc. dr. sc. Suzani Jakovljević s Fakulteta strojarstva i brodogradnje na SEM analizi; prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije na toplinskim analizama (TGA i DTA) i XRD analizi; te tehničkom suradniku Marku Skozritu i Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje na ispitivanju fotokatalitičke razgradnje azo bojila.

Ovaj rad izrađen je na Katedri za materijale i tribologiju te na Katedre za inženjerstvo vode i okoliša Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu uz financijsku potporu Hrvatske zaklade za znanost projektom IP-2014-09-2353 „Sudbina farmaceutika u okolišu i tijekom naprednih postupaka obrade vode“.

7. POPIS LITERATURE

- [1] M. Plodinec, Fizikalna i kemijska svojstva funkcionaliziranih titanatnih nanostrukture, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2014.
- [2] L. Eadie, T. Ghosh, Biomimicry in textiles: past, present and potential. An overview, *Journal of The Royal Society Interface*, 8 (59) (2011) 761-775.
- [3] I. Žmak, T. Filetin, H. Ivanković, Biomimetički materijali i proizvodi, Croatian society for materials and tribology, Editors: Tomislav Filetin, (2005) 141-166.
- [4] S. Bao, C. Lei, M. Xu, C. Cai, D. Jia, Environment-friendly biomimetic synthesis of TiO₂ nanomaterials for photocatalytic application, *Nanotechnology*, 23 (2012) 205601.
- [5] D. Yang, L. Qi, J. Ma, Hierarchically ordered networks comprising crystalline ZrO₂ tubes through sol-gel mineralization of eggshell membranes, *Journal of Materials Chemistry*, 13(5) (2003) 1119-1123.
- [6] D. Ramimoghadam, S. Bagheri, S. Abd Hamid, Biotemplated Synthesis of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles via Lignocellulosic Waste Material, *BioMed Research International*, 2014 (2014) 1-7.
- [7] A. Kingori, A Review of the Uses of Poultry Eggshells and Shell Membranes, *International Journal of Poultry Science*, 10 (11) (2011) 908-912.
- [8] M. Baláž, Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science, *Acta Biomaterialia*, 10 (9) 3827-3843.
- [9] Q. Dong, H. Su, J. Xu, D. Zhang, R. Wang, Synthesis of biomorphic ZnO interwoven microfibers using eggshell membrane as the biotemplate, *Materials Letters*, 61 (13) (2007) 2714-2717.
- [10] B. Tian, F. Chen, J. Zhang, M. Anpo, Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO₂ prepared under ultrasound irradiation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(1) (2006) 142-148.
- [11] I. Minga, Priprava nanokristaličnoga anatasia iz modificiranoga alkoksida, doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [12] A. Sharma, R.K. Karn, S.K. Pandiyan, Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Sol-gel Method and Their Characterization, *Jurnal of Basic and Applied Engineering Research*, 1 (2014) 1-5.

- [13] Q. Dong, H. Su, D. Zhang, Z. Liu, Y. Lai, Synthesis of hierarchical mesoporous titania with interwoven networks by eggshell membrane directed sol-gel technique, *Microporous and Mesoporous Materials*, 98(1-3) (2007) 344-351.
- [14] N. Ghows, M. Entezari, Ultrasound with low intensity assisted the synthesis of nanocrystalline TiO₂ without calcination, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(5) (2010) 878-883.
- [15] Q. Wang, Z. Jiang, Y. Wang, D. Chen, D. Yang, Photocatalytic properties of porous C-doped TiO₂ and Ag/C-doped TiO₂ nanomaterials by eggshell membrane templating, *Journal of Nanoparticle Research*, 11(2) (2008) 375-384.
- [16] I. Križan, Karakterizacija sol-gel TiO₂ filmova na staklenom supstratu, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2010.
- [17] T. Filetin, K. Grilec, Postupci modificiranja i prevlačenja površina, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb 2004.
- [18] N. Mak, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2010.
- [19] M. Habulan, Nanošenje sol-gel ZrO₂ filmova na nehrđajući čelik, završni rad Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2014.
- [20] Sillanp, *Ultrasound Technology in Green Chemistry*, 1st ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011.
- [21] M. E. Tonkoviće, Sonokemijska sinteza nanostrukturiranog hidroksiapatita biološkog podrijetla, završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [22] M. Trkmić, L. Ćurković, D. Ašperger, Z. Schauerl, Kemijska i morfološka analiza pepela različitih vrsta krutog goriva, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2012.
- [23] A. Vugrinčić, L. Levačić, Nanostrukturirani sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmovi: priprava, karakterizacija i povećanje otpornosti na koroziju nehrđajućeg čelika, Rektorov nagrada, Zagreb 2013.
- [24] J. Macan, Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
- [25] I. Bačić, Poboljšanje korozijske zaštite nehrđajućega čelika nanostrukturnim sol-gel ZrO₂ filmovima, doktorski rad, Prirodoslovni matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2016.

- [26] M. Majić Renjo, Poboljšanje svojstava aluminijske oksidne keramike dodatkom nanočestica cirkonijske oksida, doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [27] M. Šimara, Priprava i fotokatalitičko djelovanje sol-gel TiO₂ prevlake, diplomski rad, Zagreb, 2009.
- [28] W. Tsai, J. Yang, C. Lai, Y. Cheng, C. Lin, C. Yeh, Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane, *Bioresource Technology*, 97 (3) (2006) 488-493.
- [29] A. Barth, Review Infrared spectroscopy of proteins, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1767 (2007) 1073–1101.
- [30] M. K. Rath, B. H. Choi, M. J. Ji, K. T. Lee, Eggshell-membrane-templated synthesis of hierarchically-ordered NiO–C.8Gd0.2O1.9 composite powders and their electrochemical performances as SOFC anodes, *Ceramics International*, 40 (2014) 3295–3304.
- [31] P. Garidel, S. Heidrun, Fourier-transform midinfrared spectroscopy for analysis and screening of liquid protein formulations, *BioProcess International*, 4 (2006) 48-55.
- [32] A. Rygula, et al., Raman spectroscopy of proteins: a review, *Journal of Raman Spectroscopy*, 44 (2013) 1061-1076.
- [33] S. Saja Al-Taweel, H. R. Saud, New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasoundassisted sol-gel method, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8(2) (2016) 620-626.
- [34] H. C. Choi, M. J. Young, B. K. Seung, Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, *Vibrational Spectroscopy*, 37 (2005) 33-38.

8. SAŽETAK

Autor: Jelena Petruša

Naslov rada: Sonokemijska sinteza nanostrukturiranog TiO₂ na bio-predlošku membrane ljske jaja

Biomimikrija je nova grana znanosti uz pomoć koje se nastoje oponašati održiva rješenja iz prirode kako bi se stvorili materijali poboljšanih svojstava. Membrana ljske jaja predstavlja jedinstveni biomaterijal koji se zbog svoje vlaknaste i porozne mikrostrukture može koristiti kao bio-predložak za sintezu hijerarhijski strukturiranih nanomaterijala.

U ovom radu sintetiziran je nanostrukturirani titanijev dioksid sol-gel/sonokemijskom sintezom pomoću membrane ljske jaja kao bio-predložka. Membrane ljske jaja ručno su odvojene od ljske, stavljene u razrijeđenu octenu kiselinu, isprane destiliranom vodom, te sušene na sobnoj temperaturi. Za pripravu sola korišten je titanov izopropoksid kao prekursor, 2-propanol kao otapalo, acetilaceton kao kompleksirajući reagens uz dodatak nitratne kiseline kao katalizator. U tako pripremljen sol dodane su membrane ljske jaja. Nakon infiltriranja, geliranja, sušenja i toplinske obrade provedena je karakterizacija nanostrukturiranog TiO₂ praha.

Pomoću CHNS analize potvrđen je elementarni sastav membrane ljske jaja, te određen elementarni sastav nanostrukturiranog TiO₂. SEM analiza potvrdila je poroznu nanostrukturu različite morfologije TiO₂. XRD analizom određena je veličina kristalita u iznosu od 29 nm, te je potvrđena prisutnost čistog anatas u nanokristalitima TiO₂. Također kristalna struktura potvrđena je i infracrvenom spektroskopijom. TGA analizom određen je gubitak mase od oko 65 % za TiO₂ sintetiziran na bio-predlošku membrane ljske jaja. Na DTA krivulji zabilježena je endotermna reakcija s maksimumom oko 100 °C. Ramanovom spektroskopijom potvrđena je prisutnost anatasa u nanočesticama TiO₂ sintetiziranih na bio-predlošku membrane ljske jaja obrađenih na 500 °C. Fotokatalitička razgradnja azo bojila dokazali je da se nanočestice TiO₂ sintetizirane na membrani ljske jaja mogu koristiti kao fotokatalizatori pri razgradnji azo bojila Kongo crvenila primjenom zračenja sličnog sunčevom zračenju.

Ključne riječi: membrana ljske jaja, sonokemijska sinteza, titanijev dioksid, fotokatalitička aktivnost

9. SUMMARY

Author: Jelena Petruša

Title: Sonochemical synthesis of nanostructured TiO₂ on a bio-template of an eggshell membrane

Biomimicry is a new branch of science with the help of which people try to imitate sustainable solutions from nature to create materials of improved properties. The eggshell membrane represents a unique biomaterial that can be used as a bio-template for the synthesis of hierarchically structured nanomaterials because of its fiber and porous microstructure.

In this research the nanostructured titanium dioxide was synthesized by sol-gel / sonochemical synthesis using the eggshell membrane as a bio-template. The egg shell membranes were manually separated from the shell, placed in a diluted acetic acid, washed with distilled water and dried at room temperature. For the preparation of sol titanium isopropoxide was used as a precursor, 2-propanol as a solvent, the acetyl acetone as a complexing reagent with the addition of nitric acid serving as a catalyst. The egg shell membranes were added to the prepared sol. After the infiltration, gelation, drying and the heat treatment, the characterization of the nanostructured TiO₂ powder was performed.

The CHNS analysis confirmed the elemental composition of the egg shell membranes as well as elementary composition of the nanostructured TiO₂. The SEM analysis confirmed the porous nanostructure of different TiO₂ morphology. The XRD analysis determined the size of the crystallite, and the presence of pure anatase in the nanoparticles of TiO₂ was confirmed. The crystal structure of TiO₂ was also confirmed by infrared spectroscopy. TGA analysis showed a weight loss of about 65% for TiO₂ synthesized on eggshell membrane as bio-template. An endothermic reaction with a maximum of about 100 ° C was recorded on the DTA curve. Raman's spectroscopy confirmed the presence of anatase in the nanoparticles of TiO₂ synthesized on eggshell membrane as bio-template treated at 500 ° C. The photocatalytic results confirm that synthesized TiO₂ nanoparticles on eggshell membrane could be used for photocatalysts degradation of azo dye Congo reds using solar – like radiation.

Key words: eggshell membrane, sonochemical synthesis, titanium dioxide, photocatalytic activity

10. ŽIVOTOPIS

Jelena Petruša rođena je 2.7.1993. godine te živi u Vivodini. Nakon završene osnovne škole, upisuje Gimnaziju u Karlovcu gdje je maturirala s vrlo dobrim uspjehom 2012. godine. Iste godine upisuje sveučilišni preddiplomski studij strojarstva na Fakultetu strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu. Preddiplomski studij strojarstva, smjer Inženjerstvo materijala, završava u roku, u veljači 2016. godine, obranom završnog rada: „Polimerni kompoziti za oplatu natjecateljski motocikala“ pod vodstvom mentora doc. dr. sc.Irene Žmak. Preddiplomski studij završava s pohvalom cum laude. U ožujku 2016. godine upisuje sveučilišni diplomski studij strojarstva, smjer Inženjerstvo materijala, na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Dobitnica je Nagrade pravnih osoba u svrhu poticanja izvrsnosti tokom studija (FSB, studeni 2016.), te Sveučilišne stipendije za izvrsnost (2016./2017.). Studentica je suosnivačica Studentske udruge studenta inženjerstva materijala – SOME, te demonstrator na Zavodu za materijale i Zavodu za tehnologiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Sudjelovala je na međunarodnim seminarima studentske udruge BEST u Napulju i Solunu. Izvrsno se služi engleskim i njemačkim jezikom. Aktivno se bavi planinarenjem, biciklizmom i rekreativnim trčanjem.