

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jasmina M. Dostanić

**PROUČAVANJE FOTODEGRADACIJE
ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jasmina M. Dostanić

**A STUDY OF PHOTODEGRADATION OF
ARYLAZO PYRIDONE DYES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

MENTOR

Dr Dušan Mijin, redovni profesor
Tehnološko-metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Slobodan Petrović, redovni
profesor
Tehnološko-metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

Dr Gordana Ušćumlić, redovni
profesor
Tehnološko-metalurškog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

Dr Zorica Vuković, viši naučni
saradnik
Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju
Univerziteta u Beogradu

DATUM ODBRANE: _____

Zahvalnica

Prvo bih želela da izrazim zahvalnost svom mentoru, prof. dr Dušanu Mijinu, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, na svestranoj pomoći, korisnim savetima i predlozima tokom izrade ove disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem dr Davoru Lončareviću, koji je rukovodio izradom dela doktorske disertacije i bez čije nesebične pomoći, saveta i podrške ova disertacija ne bi bila realizovana.

Dr Nenadu Radiću i dr Bošku Grbiću zahvaljujem se na eksperimentalnoj pomoći, prilikom izrade TiO_2 filmova, analazi dobijenih rezultata, korisnim savetima i sugestijama.

Prof. dr Gordani Ušćumlić se zahvaljujem na savetima vezanim za arilazo piridonske boje, dok se dr Zorici Vuković zahvaljujem na porozimetrijskim merenjima.

Ova naučna disertacija urađena je u Naučnoj ustanovi Istitut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, na projektu III 45001, Ministarstva za obrazovanje i nauku, kojim rukovodi dr Dušan Jovanović. Kolegama i kolegamicama iz Centra se zahvaljujem na prijatnoj i radnoj atmosferi.

Najveće hvala dugujem članovima svoje porodice, koji su me podržavali da istrajem u svojim ciljevima i onda kada mi je bilo najteže.

PROUČAVANJE FOTODEGRADACIJE ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA

IZVOD

U ovom radu proučavana je fotokatalitička degradacija arilazo piridonskih boja, 5-(4-supstituisani fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona, korišćenjem simulirane sunčeve svetlosti. Kao katalizatori korišćeni su komercijalni TiO_2 (Aeroxide P25) i TiO_2 filmovi.

U prvom delu rada opisana je sinteza i karakterizacija arilazo piridonskih boja. Arilazo boje su sintetisane na dva načina. Prvi način sinteze obuhvata reakcije diazotovanja supstituisanih anilina i kuplovanja dobijene diazonijum soli sa 6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridonom. Drugim načinom arilazo piridonske boje su dobijene kuplovanjem diazonijum soli sa ketoestrom uz ciklizaciju nastalog proizvoda etil 3-okso-2-(supstitisanifenildiazenil)butanoata sa cijanoacetamidom. Da bi se ispitao uticaj elektronskih efekata supstituenata na apsorpcione spektre sintetisanih boja, azo-hidrazo tautomeriju i konstante kiselosti, sintetisano je jedanaest boja koje su se razlikovale po prirodi supstituenta na fenilnom jezgru diazo komponente. Ovi uticaji su kvantifikovani korišćenjem Hammett-ove jednačine (princip linearnih korelacija slobodnih energija - LFER princip). Dobijeni rezultati su pokazali da elektron-akceptori prisutni na fenilom jezgru utiču na povećanje π,π -konjugacije u hidrazo tautomeru, dok elektron-donori utiču na povećanje π,π -konjugacije u azo tautomeru. Pokazano je da je elektronsko ponašanje atoma azota azo i hidrazo grupe različito kod boja sa elektron-donorskim i elektron-akceptorskim supstituentima. Takođe, dobijeni rezultati su pokazali da je udeo hidrazo komponente i konstanta kiselosti najmanji kod nesupstituisanih boja, dok sa povećanjem elektron-donorskih i elektron-akceptorskih svojstava supstituenata u diazo komponenti boja ove vrednosti rastu.

U drugom delu rada proučavana je fotokatalitička degradacija arilazo piridonskih boja korišćenjem komercijalnog katalizatora TiO_2 , Aeroxide P25. Ispitivan je uticaj sledećih reakcionih parametara na brzinu fotodegradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona: količina katalizatora, početna koncentracija boje, temperatura, pH,

koncentracija H_2O_2 , prisustvo etanola. Pokazano je da reakcije fotodegradacije slede kinetiku pseudo prvog reda, prema Langmuir-Hinselwood-ovom modelu. Rezultati TOC analize su pokazali da se boja može uspešno demineralizovati ispitivanim fotokatalitičkim procesom. U ovom delu rada proučavan je i uticaj elektronskih svojstava supstituenata na fenilnom jezgru supstituisanih boja na brzine fotodegradacije. Brzine fotodegradacije su korelisane sa Hammett-ovim konstantama supstituenata. Najveće brzine degradacije su dobijene kod boja sa elektron-akceptorskim supstituentima, dok su najmanje brzine degradacije dobijene kod boja sa elektron-donorskim supstituentima.

U trećem delu rada proučavana je fotodegradacija arilazo boje, 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćenjem poroznih TiO_2 filmova. TiO_2 filmovi su sintetisani na nosaču od nerđajućeg čelika metodom sprej pirolize. Pripremljene su dve grupe filmova: prva grupa polazeći od koloidnog TiO_2 rastvora dobijenog hidrotermalnim postupkom i druga grupa polazeći od suspenzije TiO_2 , Aeroxide P25. Dobijeni filmovi su žareni na različitim temperaturama, a potom okarakterisani primenom sledećih metoda: (1) rendgenostrukturalna analiza (XRD), (2) Hg-porozimetrija i N_2 -fizisorpcija, (3) skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), (4) foto-elektronska spektroskopija X-zracima (XPS), (5) difuziono-refleksiona spektroskopija ultraviolettne i vidljive oblasti (DR UV/Vis). Dobijeni rezultati su pokazali da strukturalna, morfološka i teksturalna svojstva filmova zavise u velikoj meri od temperature žarenja. Rezultati fotokatalitičkih testova su pokazali da se fotoaktivnost filmova smanjuje sa povećanjem temperature žarenja, usled promena u njihovim svojstvima. Poređenjem fotoaktivnosti filmova različite debljine zaključeno je da su usled difuzionih ograničenja boje i/ili slabijeg prodiranja svetlosti, donji delovi filma manje aktivni nego gornji. Pokazano je da difuzija boje i svetlosti zavisi od teksturalnih svojstava filmova. U radu je izvršeno i poređenje fotoaktivnosti Aeroxide P25 TiO_2 praha, i filma dobijenog iz suspenzije TiO_2 , Aeroxide P25. Dobijeni rezultati su pokazali da je fotoaktivnost filmova značajno manja u odnosu na fotoaktivnost ogovarajućih prahova ne samo usled difuzionih ograničenja u sloju filma, već najverovatnije i usled prisustva metala iz nosača.

Ključne reči: arilazo piridonske boje, azo-hidrazo tautomerija, Hammett-ova jednačina, fotokatalitička degradacija, fotokatalitička aktivnost, TiO₂ Aeroxide P25, TiO₂ filmovi, sprej piroliza.

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija.

Uža naučna oblast: Organska hemija.

UDK: 676.019:667.281

A STUDY OF PHOTODEGRADATION OF ARYLAZO PYRIDONE DYES

ABSTRACT

In this dissertation photocatalytic degradation of 5-(4-substituted phenylazo)-6-hydroxy-4-methyl-3-cyano-2-pyridone using simulated sun light was investigated. The commercial TiO_2 , Aeroxide P25 and immobilized films were used as photocatalysts.

The first part of the dissertation describes synthesis and characterization of arylazo pyridone dyes. The arylazo pyridone dyes having different substituents (from electron-donating to electron-withdrawing) on phenyl ring of diazo component were synthesized by two ways. The first synthesis way includes diazotization-coupling reactions and involves the conversion of 4-sulphoaniline to the diazonium ion intermediate 4-sulphobenzendiazonium ion, followed by the reaction with 3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone. In the second way, the dyes were synthesized by coupling diazonium salts with ketoesters followed by condensation with cyanoacetamide. The influence of electronic effects of substituents group in the arylazo component on the absorption spectra, azo/hydrazo tautomerism and acid constants of dyes was investigated and quantified using Hammett equation (principle of linear free energy relationship-LFER). The obtained results showed that electron-withdrawing substituents in the arylazo component increase π,π -conjugation in hydrazo tautomer, while electron-donating substituents increase π,π -conjugation in azo tautomer. In addition, it was observed that the electronic behaviour of the nitrogen atoms of azo and hydrazo group is different between derivatives with electron-donating and electron-withdrawing substituents. The results also showed that the quantity of hydrazo component and pK_a values increased with increasing electron-donating and electron-withdrawing effects of substituents.

In the second part of the dissertation the photocatalytic degradation of synthesized dyes using commercial TiO_2 Aeroxide P25 was investigated. The influence of different process parameters (catalyst concentration, initial dye concentration, temperature, pH, H_2O_2 concentration, ethanol concentration) on photodegradation rate of 5-(4-sulpho phenylazo)-6-hydroxy-4-methyl-3-cyano-2-pyridone was studied. The reaction kinetics

analysis showed that photodegradation exhibits pseudo first-order kinetics according to Langmuir-Hinshelwood model. The results from TOC analysis showed that dye is efficiently mineralized using investigated photocatalytic process. In addition, the effect of substituents in the diazo component of the dyes on their photocatalytic degradation was studied and quantified using Hammett equation. The results indicated that the photodegradation rates were in a good degree dependent on the substituent electronic effects being accelerated by electron-withdrawing groups and retarded by electron-donating groups.

The third part of the dissertation describes the photocatalytic degradation of 5-(4-sulphophenylazo)-6-hydroxy-4-methyl-3-cyano-2-pyridone using porous TiO₂ films. TiO₂ films were prepared on stainless steel substrate by spray pyrolysis technique. Two groups of films were synthesized: first from hydrothermally prepared colloidal TiO₂ solution and second group using TiO₂ Aeroxide P25 suspension. The prepared films were annealed at different temperatures and characterized using following methods: (1) X-ray diffraction analysis (XRD) (2) Hg-porosimetry and N₂-physisorption (3) Scanning electron microscopy (SEM) (4) Photo-electron spectroscopy (XPS) (5) UV-Visible Diffuse Reflectance spectroscopy (DR UV/Vis). The obtained results showed that films annealed at different temperature had different structural, textural and morphological properties. The results from photocatalytic tests showed that photoactivity of the films decreased with increasing anenealing temperature, due to alterations in the films properties. Comparison of photoactivity of films with different thickness showed that, due to limitations imposed by light transport and dye diffusion, the inner parts of films are less active than outer parts. These difusion limitations depends on textural properties of films. In addition, the photoactivity of TiO₂ powder Aeroxide P25 and corresponding film was compared. The difference in photoactivity arises not only from diffusion limitations in films, but also from the presence of different metals in film layer.

Key words: arylazo dyes, azo/hydrazo tautomerism, Hammett equation, photocatalytic degradation, photoactivity, TiO₂ Aeroxide P25, TiO₂ films, spray pyrolysis.

Scientific area: Chemictry and Chemical technology.

Specialized scientific field: Organic chemistry.

UDK: 676.019:667.281

SADRŽAJ

I UVOD	1
II TEORIJSKI DEO	5
1. BOJE KAO ZAGAĐIVAČI VODA	5
1.1. VODENE REZERVE	5
1.2. OTPADNE VODE TEKSTILNE INDUSTRIJE	7
1.3. SINTETIČKE BOJE TEKSTILNE INDUSTRIJE	8
1.3.1. Istorijat boja	8
1.3.2. Struktura i klasifikacija boja	9
1.3.3. Azo boje	13
<i>1.3.3.1. Opšti deo</i>	13
<i>1.3.3.2. Hemija i sinteza azo boja</i>	13
<i>1.3.3.3. Heterociklične azo boje - arilazo piridonske boje</i>	15
<i>1.3.3.4. Azo-hidrazon tautomerija kod azo boja</i>	16
<i>1.3.3.5. Postojanost azo boja i njihov uticaj na okolinu i zdravlje ljudi</i>	18
1.4. METODE UKLANJANJA BOJA IZ OTPADNIH VODA	19
1.4.1. Unapređeni procesi oksidacije	20
2. HETEROGENA FOTOKATALIZA	23
2.1. OPŠTI DEO, FOTOINDUKTIVNI PROCESI	23
2.2. MEHANIZAM HETEROGENIH FOTOKATALITIČKIH REAKCIJA	25
2.2.1. Mehanizam fotokatalitičke oksidacije	25
2.2.2. Mehanizam fotosenzitivne oksidacije	28
2.3. TITANIJUM(IV)-OKSID	29
2.3.1. Osnovni pojmovi	29
2.3.2. Elektronska i kristalna struktura	30
2.3.3. TiO ₂ kao fotokatalizator-istorija fotokatalize TiO ₂ i budući aspekti	34

2.3.3.1. <i>TiO₂ samočistive površine</i>	36
2.3.3.2. <i>TiO₂ u prečišćavanju voda</i>	37
2.3.3.3. <i>TiO₂ u prečišćavanju vazduha</i>	38
2.3.3.4. <i>TiO₂ u ostalim fotoindukivnim procesima</i>	39
2.4. STRUKTURNI FAKTORI KOJI UTIČU NA FOTOAKTIVNOST TiO ₂	40
2.4.1. Kristalna struktura	40
2.4.2. Kristalni defekti	42
2.4.2.1. <i>Kristaliničnost</i>	43
2.4.3. Površinska hidroksilacija	43
2.4.4. Veličina čestica (specifična površina)	44
2.4.4.1. <i>Kvantum efekat kod nanočestica</i>	45
2.4.5. TiO ₂ Aeroxide P25	45
2.5. UTICAJ STRUKTURE SUPSTRATA NA BRZINU FOTOHEMIJSKIH REAKCIJA	47
2.5.1. Hamett-ova jednačina	47
2.5.2. Primena Hammett-ove jednačine kod heterogenih fotokatalitičkih reakcija	52
2.6. KINETIKA I MEHANIZMI HETEROGENIH FOTOKATALITIČKIH REAKCIJA	53
2.6.1. Opšti mehanizam heterogenih katalitičkih reakcija	53
2.6.2. Opšti kinetički modeli heterogenih reakcija	55
2.6.3. Langmuir-Hinselwood-ov model kod heterogene fotokatalize	57
2.6.4. Određivanje efikasnosti fotodegradacije	59
2.7. METODE MODIFIKACIJE TiO ₂ FOTOKATALIZATORA	61
3. TiO₂ FILMOVI U FOTOKATALITIZI	62
3.1. OPŠTI DEO O FILMOVIMA	62
3.2. METODE FORMIRANJA FILMOVA	63
3.2.1. Nosači za filmove	64
3.3.2. Adhezija filma na nosaču	65
3.3. SPREJ PIROLIZA	65
3.3.1. Formiranje filmova tehnikom sprej pirolize	67

3.4. TiO ₂ FILMOVI U FOTOKALITIČKIM PROCESIMA	70
III EKSPERIMENTALNI DEO	74
4. MATERIJALI	74
5. INSTRUMENTI I METODE	75
5.1. SINTEZA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA	75
5.1.1. Sinteza arilazo piridonskih boja u reakcijama diazotovanja i kuplovanja	75
5.1.1.1. <i>Diazotovanje</i>	76
5.1.1.2. <i>Kuplovanje</i>	77
5.1.2. Sinteza arilazo piridonskih boja iz etil-3-okso-2-(supstituisanifenildiazenil)butanoata	78
5.2. KARAKTERIZACIJA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA	79
5.3. ODREĐIVANJE AZO-HIDRAZON RAVOTEŽE I KONSTANTE KISELOSTI ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA	79
5.4. PRIPREMA TiO ₂ FILMOVA	82
5.4.1. Sinteza koloidnog rastvora prekursora za dobijanje A i B filmova	82
5.4.2. Priprema suspenzije Aeroxide P25 TiO ₂ za dobijanje D filmova	83
5.4.3. Priprema TiO ₂ filmova metodom sprej pirolize	83
5.4.4. Termalni tretman TiO ₂ filmova	85
5.5. KARAKTERIZACIJA TiO ₂ FILMOVA	85
5.5.1. Debljina filmova	85
5.5.2. Adhezija TiO ₂ na nosaču	86
5.5.3. Teksturalna svojstava	87
5.5.4. Rendgeno-difrakciona analiza (XRD)	89
5.5.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	90
5.5.6. Fotoelektronska sprektroskopija X zracima (XPS)	90
5.5.7. Difuzno-refleksiona UV/Vis spektrofotometrija (DR UV/Vis)	90
5.6. FOTOKATALITIČKA DEGRADACIJA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA	92
5.6.1. Fotoreaktor	92

5.6.2. Ispitivanje fotokatalitičke degradacije arilazo piridonskih boja	94
5.6.2.1. Ispitivanje fotokatalitičke degradacija boja korišćenjem Aeroxide P25 TiO ₂ fotokatalizatora	94
5.6.2.2. Ispitivanje fotokatalitičke degradacija boja korišćenjem TiO ₂ filmova	96
5.6.2.3. Određivanje efikasnosti fotokatalitičke degradacije	97
IV REZULTATI I DISKUSIJA	99
6. ARILAZO PIRIDONSKE BOJE	99
6.1. KARAKTERIZACIJA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA	99
6.2. AZO-HIDRAZON TAUTOMERIJA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA U VODI	103
7. FOTODEGRADACIJA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA KORIŠĆENJEM AEROXIDE P25 TiO₂	114
7.1. UTICAJ RAZLIČITIH PARAMETARA NA BRZINU FOTODEGRADACIJE 5-(4-SULFOFENILAZO)-6-HIDROKSI-4-METIL-3-CIJANO-2-PIRIDONA	115
7.1.1. Uticaj koncentracije TiO ₂	115
7.1.2. Uticaj početne koncentracije boje	117
7.1.3. Uticaj temperature	119
7.1.4. Uticaj dodatka vodonik peroksida	120
7.1.5. Uticaj pH	123
7.1.6. Uticaj dodatka etanola	124
7.2. MINERALIZACIJA 5-(4-SULFOFENILAZO)-6-HIDROKSI-4-METIL-3-CIJANO-2-PIRIDONA	125
7.3. FOTODEGRADACIJA 5-(4-SULFOFENILAZO)-6-HIDROKSI-4-METIL-3-CIJANO-2-PIRIDONA U SIMULIRANOJ OTPADNOJ VODI	126
7.4. UTICAJ SUPSTITUENATA NA BRZINU FOTOKATALITIČKE DEGRADACIJE ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA	128

8. FOTODEGRADACIJA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA	
KORIŠĆENJEM TiO₂ FILMOVA	134
8.1. TiO ₂ FILMOVI DOBIJENI IZ KOLOIDNOG RASTVORA (A i B filmovi)	134
8.1.1. Karakterizacija filmova	134
8.1.1.1. Debljina filmova	134
8.1.1.2. Teksturalna svojstva	135
8.1.1.3. Adhezija TiO ₂ na nosaču	138
8.1.1.4. Rendgeno-difrakciona analiza (XRD)	138
8.1.1.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	140
8.1.1.6. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS)	143
8.1.1.7. Difuzno-refleksiona UV/Vis spektrofotometrija (DR UV/Vis)	145
8.1.2. Fotokatalitička aktivnost	147
8.1.2.1. Stabilnost TiO ₂ filmova	153
8.2. TiO ₂ FILMOVI DOBIJENI IZ SUSPENZIJE AEROXIDE P25 (D filmovi)	155
8.2.1. Karakterizacija filmova	155
8.2.1.1. Debljina filmova	155
8.2.1.2. Teksturalna svojstva	156
8.2.1.3. Adhezija TiO ₂ na nosaču	158
8.2.1.4. Rendgeno-difrakciona analiza (XRD)	158
8.2.2. Fotokatalitička aktivnost	160
8.2.2.2. Stabilnost TiO ₂ filmova	166
V ZAKLJUČAK	168
LITERATURA	172
PRILOZI	185
SPISAK KORIŠĆENIH SIMBOLA	202
BIOGRAFIJA AUTORA	204
IZJAVA O AUTORSTVU	205
IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I	
ELEKTRONSKE VERZIJE RADA	206
IZJAVA O KORIŠĆENJU	207

I UVOD

Jedan od glavnih problema savremenog društva predstavlja obezbeđivanje vode zadovoljavajućeg kvaliteta. Usled porasta broja stanovnika potrebe za vodom rastu, dok se njena količina ne menja. Sa druge strane, povećan nivo industrijalizacije utiče da hidrosfera postaje sve zagađenija organskim i neorganskim materijama, što ima za posledicu smanjenje kvaliteta voda i stvaranje otpadnih voda. Od ukupnog broja stanovnika, 2,6 milijarde ima zadovoljene samo minimalne potrebe vodom za piće, dok 1,1 milijarda ljudi nije u mogućnosti da koristi vodu za piće kontrolisanog kvaliteta.

Posebno važni zagađivači voda su industrije koje proizvode sintetičke boje ili u svome tehnološkom procesu koriste boje. Glavne industrije u kojima nastaju obojene otpadne vode su tekstilna industrija i industrija proizvodnje boja. Zbog nepotpunog vezivanja boje za vlakna, proces bojenja tkanina nedovoljno je efikasan, pa je većina otpadnih voda tekstilne industrije zagađena. Smatra se da se tokom obrade tekstila 30-70 % upotrebljene količine boje hidrolizuje i ispušta u otpadnu vodu, a da tokom proizvodnje boje ta količina iznosi 10-15 %. Otpadne vode iz industrije proizvodnje boja i tekstilne industrije karakterišu se visokom biološkom i hemijskom potrošnjom kiseonika i koncentracijom suspendovanih materija. Takođe, problem koji se povezuje sa ovim tipom otpadnih voda je u tome što su sintetske boje najčešće hemijski i fotolitički stabilne, pa su usled toga i veoma postojane u prirodnoj sredini.

Najveću i najzastupljeniju klasu komercijalnih boja predstavljaju azo boje. Zbog alergijskih, kancerogenih, mutagenih i tetragenih svojstava ove boje neretko predstavljaju pretnju za čoveka i njegovu okolinu. Kao produkti razgradnje azo boja najčešće nastaju aromatski amini različitih struktura, koji takođe mogu imati kancerogena i mutagena svojstva.

Tretman otpadnih obojenih voda predstavlja značajan proces u zaštiti čoveka i očuvanju životne sredine. Poslednjih godina sve veća pažnja se usmerava ka pronalaženju novih hemijskih metoda, koje će biti efikasnije i ekonomski isplativije u tretmanu obojenih otpadnih voda. Unapređeni procesi oksidacije (*engl. Advanced Oxidation Processes-AOP*) obuhvataju grupu procesa koji su bazirani na stvaranju veoma reaktivnih hidrosil radikala koji mogu brzo i neselektivno da oksiduju širok spektar polutanata. Poseban tip unapređenih procesa oksidacije su fotokatalitičke

reakcije. Ove reakcije se iniciraju dejstvom svetlosti i u prisustvu supstanci koje se nazivaju fotokatalizatori. Osnova fotokatalitičkih reakcija se sastoji u foto-ekscitaciji čvrstog poluprovodnika (fotokatalizatora), pri čemu dolazi do stvaranja elektrona i šupljina koji mogu da migriraju do površine katalizatora, gde su elektroni dostupni za procese redukcije, dok su šupljine slobodne za oksidacione procese. Pored ovih direktnih procesa degradacije, postoje i indirektni koji se odvijaju preko hidroksil radikala. Prednosti fotokatalitičkih reakcija su: korišćenje obnovljive i "čiste" solarne energije, potpuna degradacija zagađivača i nastajanje potpuno bezopasnih proizvoda (CO_2 , H_2O), blagi reakcioni uslovi (temperatura, pritisak i pH), relativno kratko reakciono vreme, itd.

Najčešće korišćen fotokatalizator je titanijum(IV)-oksid (TiO_2), koji je hemijski i biološki inertan, fotokatalitički stabilan, jednostavan za pripremu i korišćenje, fotoaktivan, jeftin i bez rizika za okolinu i ljude. Mana TiO_2 je u tome što apsorbuje samo UV spektar, koji čini manje od 5 % ukupne sunčeve energije. Titanijum(IV)-oksid se javlja u tri kristalne forme: anataz, rutil i brukit. Fotoaktivnost TiO_2 zavisi od velikog broja strukturnih faktora: kristalne strukture, stepena kristaliničnosti, veličine čestica, itd. Najviše proučavani komercijalni fotokatalizator na bazi TiO_2 je Aeroxide P25. Ovaj komercijalni katalizator pokazuje visoku aktivnost u degradaciji većine organskih jedinjenja, pa se zbog toga koristi kao referentni katalizator u mnogim fotokatalitičkim reakcijama. Predstavlja mešavinu rutil i anataz faze i u većini reakcija pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost od čiste anataz i rutil faze.

Kao fotokatalizator TiO_2 se najčešće koristi u obliku praha, koji je dispergovan u vodenom rastvoru kao koloidna suspenzija. Korišćenje TiO_2 u obliku praha zahteva njegovo odvajanje iz suspenzije nakon završetka reakcije, što predstavlja dugotrajan i skup proces. Da bi se rešio problem separacije poslednjih decenija sve se više koristi TiO_2 imobilisan na različite nosače u formi tankog filma ili membrane. Iako su se imobilisani sistemi pokazali manje efikasnim u fotokatalitičkim reakcijama, izostanak postupka separacije čine ove sisteme ekonomski prihvatljivijim za komercijalnu upotrebu.

Jedna od metoda za pripremu tankih filmova je tehnika sprej pirolize. Sprej piroliza predstavlja jednostavnu, relativno jeftinu i efikasnu procesnu metodu, koja se koristi za depoziciju gustih i poroznih mono i multislojnih filmova, keramičkih slojeva i prahova

različitih materijala i morfologija. Prevlake i filmovi dobijeni sprej pirolizom najčešće poseduju: visoku čistoću, strogo definisanu mikrostrukturu, poroznu ili gustu morfologiju, uniformnost u sastavu i debljini sloja.

Cilj ovog rada je proučavanje fotokatalitičke degradacije arilazo piridonskih boja na heterogenim katalizatorima sa TiO_2 aktivnom komponentom i ispitivanje fotoaktivnosti TiO_2 tankih filmova, dobijenih metodom sprej pirolize na čeliku.

Doktorska disertacija obuhvata pet delova.

Prvi deo predstavlja uvod.

Drugi deo predstavlja teorijski deo i sastoji se iz tri poglavlja. U prvom poglavlju je obrađena problematika obojenih otpadnih voda iz tekstilne indstrije, pri čemu je poseban osvrt dat na strukturu azo boja i njihov uticaj na okolinu i zdravlje ljudi. U ovom poglavlju su opisane najvažnije metode za uklanjanje boja iz otpadnih voda. U drugom poglavlju opisan je mehanizam i kinetika fotokatalitičkih reakcija, prikazana su najvažnija svojstva titanijum(IV)-oksida i razmatrani najvažniji strukturni faktori koji utiču na fotokatalitičku degradaciju. U ovom poglavlju prikazani su i rezultati dosadašnjih istraživanja koja se bave uticajem strukture supstrata na brzinu heterogenih fotokatalitičkih reakcija primenom Hammett-ove jednačine. Treće poglavlje obuhvata pregled dosadašnjih istraživanja koje se odnose na TiO_2 filmove: metode formiranja filmova, primena filmova u fotokatalizi, itd.

U trećem delu doktorske disertacije, prikazana su eksperimentalna ispitivanja realizovana u okviru teze. Opisana je sinteza arilazo piridonskih boja i metode za karakterizaciju ovih boja, kao i metode za određivanje azo-hidrazon ravnoteže i konstante kiselosti sintetisanih boja. U ovom delu opisana je sinteza TiO_2 filmova metodom sprej pirolize iz koloidnog rastvora prekursora i iz suspenzije Aeroxide P25. Poslednje poglavlje eksperimentalnog dela odnosi se na fotokatalitičku degradaciju boja korišćenjem Aeroxide TiO_2 P25 praha i TiO_2 filmova. Opisani su uslovi izvođenja fotokatalitičkih reakcija i analitičke metode koje su korišćene u praćenju fotokatalitičkih reakcija.

Četvrti deo ove disertacije obuhvata rezultate i diskusiju i sastoji se iz tri poglavlja. U prvom poglavlju prikazani su rezultati karakterizacije sintetisanih arilazo piridonskih boja. Struktura boja je potvrđena sledećim eksperimentalnim metodama: (1) određivanjem tačke topljenja (T_t), (2) spektroskopijom ultraljubičaste i vidljive oblasti

(UV/Vis), (3) infracrvenom spektroskopijom (IR) i (4) protonskom nuklearnom magnetnom rezonancijom (^1H NMR). Primenom metoda linearnih korelacija slobodnih energija ispitani su načini prenosa elektronskih efekata supstituenata kroz sintetisane boje i stabilnost azo i hidrazon oblika svake sintetisane boje. Određeni su udeli azo/hidrazon oblika i konstante kiselosti sintetisanih boja. U drugom poglavlju proučavana je fotodegradacija sintetisanih boja korišćenjem TiO_2 Aeroxide P25. Uticaji elektronskih efekata supstitueanta na brzine degradacije boja kvantifikovane su korišćenjem Hammett-ove jednačine. U ovom poglavlju ispitivani su i uticaji različitih reakcionih parametara na brzinu fotodegradacije boje 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon. Treće poglavlje odnosi se na sintezu, karakterizaciju i primenu TiO_2 filmova u reakcijama fotodegradacije. Fizičko-hemijske karakteristike filmova dobijene su korišćenjem sledećih metoda: (1) rendgenostrukturnom analizom (XRD), (2) Hg-porozimetrijom i N_2 -fizisorpcijom, (3) skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), (4) foto-elektronskom spektroskopijom X zracima (XPS), (5) difuzionom-refleksionom spektroskopijom ultraljubičaste i vidljive oblasti (DR UV/Vis).

U petom delu rada prikazani su najvažniji zaključci proizašli iz izvršenih ispitivanja.

Disertacija takođe sadrži pregled literature, prilog koji je vezan za izračunavanje pK_a vrednosti arilazo piridonskih boja, spisak korišćenih skraćenica, biografiju autora, izjavu o autorstvu, izjavu o istovetnosti štampane i elektronske verzije rada i izjavu o korišćenju.

II TEORIJSKI DEO

1. BOJE KAO ZAGAĐIVAČI VODA

1.1. VODENE REZERVE



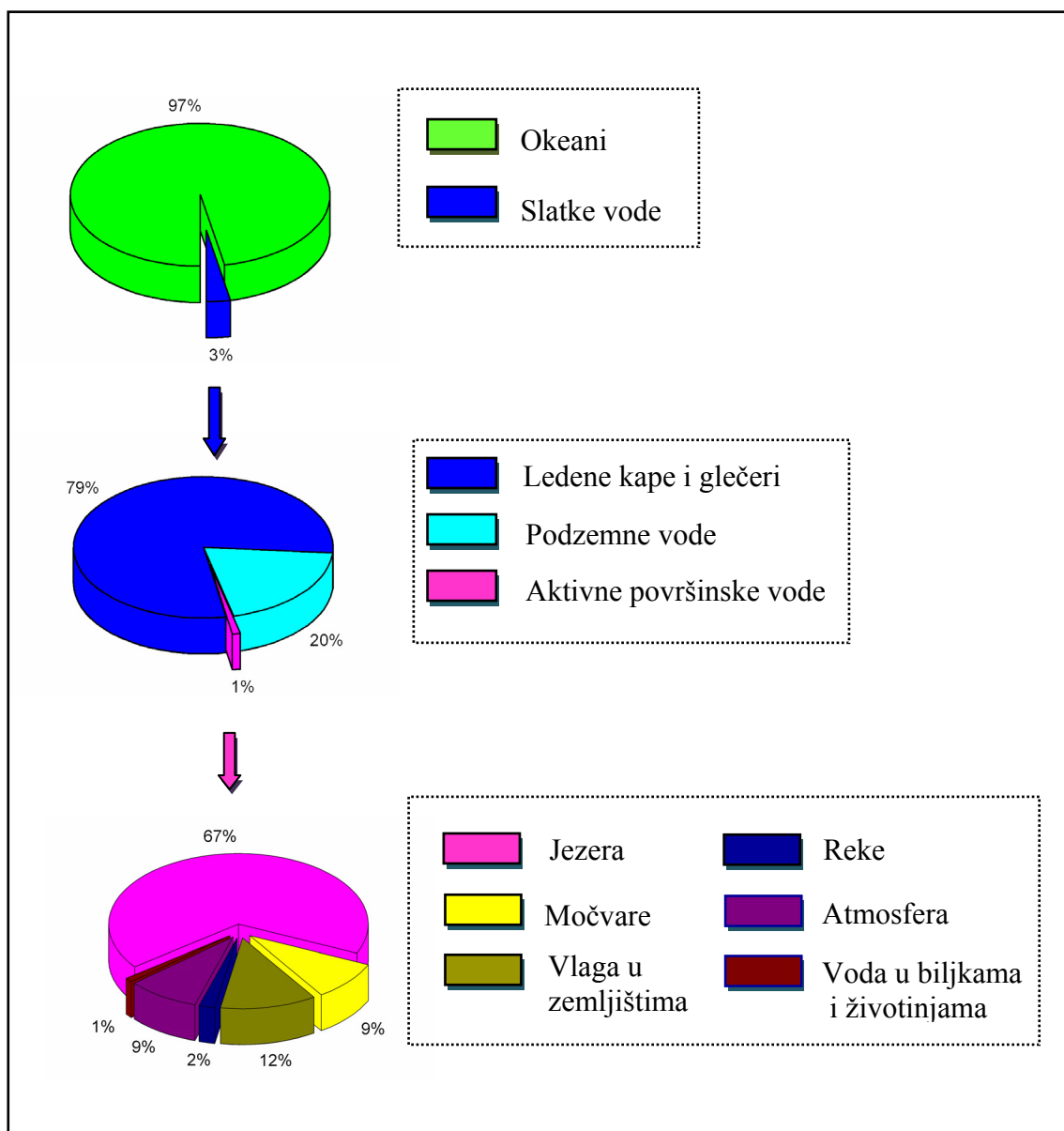
*„Onaj ko vlada naftom, vlada državama.
Onaj ko vlada hranom, vlada ljudima.
Onaj ko vlada pitkom vodom, vlada
životom“
Henri Kisindžer*

Voda predstavlja najvažniji element za sve forme života na Zemlji i njen kvalitet je ključan za budućnost čovečanstva. Vodena površina čini oko 73 % Zemljine površine. Procenjeno je da se 97 % vodene površine nalazi u okeanima [1]. Slatke vode čine samo 3 % ukupnih vodenih resursa, od čega oko 79 % predstavljaju ledene kape i glečeri, 20 % čine podzemne vode, dok samo 1 % slatkih voda predstavljaju površinske vode i to u vidu biomase, reka, jezera i u obliku vodene pare u atmosferi. Na slici 1 prikazana je raspodela vodenih površina na Zemlji.

Usled ubrzanog porasta broja stanovnika, potrebe za vodom rastu, dok se njena količina smanjuje. Takođe, usled povećanog nivoa industrijalizacije, hidrosfera postaje sve zagađenija organskim i neorganskim materijama, što ima za posledicu smanjenje kvaliteta voda i stvaranje otpadnih voda. Procene stručnjaka kažu da oko 1,1 milijarda ljudi nema pristup pijaćoj vodi, 2,5 milijarde nema obezbeđene elementarne sanitarne uslove, dok više od 5 miliona ljudi godišnje umre od bolesti koje su uzrokovane zagađenom vodom. Smatra se da će do 2025. godine čak dve trećine čovečanstva osetiti ozbiljan nedostatak vode [2].

Najveća količina zagađivača nastaje kao posledica prerade nafte u rafinerijama, tokom transporta i zagrevanja nafte, iz hemijske i tekstilne industrije, usled korišćenja pesticida, fertilajzera i deterdženata. Oko 60 % svetskog transporta nafte ide morskim putem, te su zato mora i okeani najugroženiji kada je reč o takvoj vrsti zagađenja.

Takođe, na zagađenje utiču i otpadne vode iz domaćinstava. Sva ova zagađenja dovode do ozbiljnog disbalansa okoline.



Slika 1. Raspodela vode na Zemlji.

Jedna od najznačajnijih evropskih direktiva vezanih za zaštitu voda je Okvirna direktiva o vodama Evropskog Parlamenta i Saveta, 2000/60/EC, doneta 2000 godine. Direktiva sadrži 26 stavki kojima su pokrivene veoma važne oblasti kao što su: koordiniranje administrativnih organizacija, program mera, planovi upravljanja rečnim slivovima, strategija protiv zagađivanja voda, strategija sprečavanja i kontrole

onečišćenja podzemnih voda, planovi budućih mera zajednice, itd. Cilj donošenja direktive je realizacija nekoliko glavnih aktivnosti kao što su: sprečavanje daljeg zagađenja vodenih ekosistema, zaštita i jačanje vodenih i kopnenih ekosistema, zatim promovisanje održivog iskorišćavanja vode, koje se bazira na dugoročnoj zaštiti raspoloživih vodenih resursa, zaštita i unapređenje "vodene" okoline redukcijom ispuštanja i emisije opasnih supstanci itd. Srbija je takođe usvojila novi Zakon o vodama koji je usklađen sa evropskim zakonodavstvom o vodama i koji obezbeđuje pravni osnov za usaglašavanje sa Okvirnom direktivom o vodama Evropskog Parlamenta i Saveta.

1.2. OTPADNE VODE TEKSTILNE INDUSTRIJE

Tekstilna industrija predstavlja jedan od najvećih izvora zagađenja voda. Tokom procesa mokre obrade tekstila (uklanjanje masnoća sa tekstilnih vlakana, beljenje, pranje, bojenje, štampanje) koristi se velika količina vode i različitih hemikalija (polimeri, neorganske i organske materije). Ove hemikalije, kao i različite nečistoće iz tekstilnih materija se ispuštaju u vodu, na taj način stvarajući velike količine otpadnih voda [3]. Podaci govore da prilikom bojenja 1 kg tekstilnog materijala nastane čak 100 L otpadne vode [4].

Otpadne vode imaju visoke vrednosti biohemijske potrebe za kiseonikom (*engl. Biochemical Oxygen Demand - BOD*), hemijske potrebe za kiseonikom (*engl. Chemical Oxygen Demand - COD*), ukupne čvrste materije (*engl. Total Solid Matter - TS*), visok pH, visok nivo surfaktanata i intezivnu boju. U tabeli 1 date su vrednosti karakteristika otpadnih voda tokom proizvodnje i prerade različitih vrsta tekstila [5]. Iz podataka se vidi da su vrednosti pomenutih karakteristika otpadnih voda znatno veće u odnosu na standardne vrednosti. Otpadne vode iz tekstilne industrije mogu takođe da sadrže i visoke koncentracije teških metala kao što su hrom, bakar i živa, koji se nekada nalaze u sastavu boja [6]. Može se zaključiti da izbacivanje tekstilne otpadne vode u okolne vode predstavlja ozbiljan problem, ne samo sa estetskog stanovišta, već i usled visoke toksičnosti po vodeni svet [7].

Tabela 1 Karakteristike otpadnih voda iz tekstilne industrije [7]

Svojstvo	Standard	Pamuk	Sintetička vlakna	Vuna
pH	5,5-9,0	8-12	7-9	3-10
BOD, mg/L, 5 dana	30-350	150-750	150-200	5000-8000
COD, mg/L, 1 dan	250	200-2400	400-650	10000-20000
TS, mg/L	2100	2100-7700	1060-1080	10000-13000

1.3. SINTETIČKE BOJE TEKSTILNE INDUSTRIJE

1.3.1. Istorijat boja

Od praistorijskih vremena pa sve do danas, čovek je bio fasciniran bojom. Ljudi su praktikovali bojenje materijala radi dekoracije, kao i u umetničke ili religiozne svrhe još od najranijih dana postanka čovečanstva. Poznate slike na zidovima pećinama Lasko i Altamira svedoče o najranijem umetničkom izražavanju čoveka. Egipćani, Persijanci, Grci, Rimljani bojili su odeću prirodnim bojama [8]. Neke od važnih drevnih prirodnih boja, koje su se koristile za bojenje tekstila su bile: Tyrian purple (6, 6'-dibromoindigo), kermes, indigo (5,7,3',4'-tetrahidroksiflavon, C.I. Vat Blue 1) [9, 10, 11]. Prve dve boje su bile životinjskog porekla, dok je poslednja boja dobijana iz biljaka.

Sve do sredine devetnaestog veka, organske boje su dobijane samo prirodnim putem, iz biljaka ili životinja. Pionirskom sintezom boje Mauveine od strane Perkinsa, 1856. god., započinje era sintetičkih boja, čija hemijska i fizička svojstva više odgovaraju savremenim zahtevima [11,12,13,14]. Razvoj sintetičkih boja doveo je do kvalitetnijih i reproduktivnijih postupaka nanošenja boja, čime je postignuto značajno sniženje troškova [15].

Prema Colour Index klasifikaciji, trenutno je registrovano oko 8000 hemijski različitih tipova sintetičkih boja [16]. Porast proizvodnje sintetičkih boja je neraskidivo povezan sa tekstilnom industrijom. Stručnjaci procenjuju da se godišnje proizvede oko 7×10^5 tona boja samo za ovu vrstu industrije [17]. Pošto su pamučna i poliestarka

vlakna najvažnija tekstilna vlakna, proizvodnja boja se sve više usmerava ka sintezi boja za ovu vrstu vlakana.

Danas je prisutno sukobljavanje interesa ekologa i proizvođača sintetičkih boja. Mišljenja ekologa je odbaciti sve "hemijsko" i "sintetičko" i zameniti sa "bio", "eko" i prirodnim proizvodima. Proizvođači sintetičkih boja, pak, smatraju da prirodne boje ne mogu biti alternativa zbog nedostatka prirodnih resursa, iscrpljivanja prirode, nemogućnosti bojenja sintetičkih vlakana, ekološki sumnjivih i zahtevnih postupaka bojenja, nemogućnosti tekstilnog oplemenjivanja u industrijskim postupcima, slabije postojanosti obojenja, većih troškova bojenja i proizvodnje i sl.

1.3.2. Struktura i klasifikacija boja

Boje su jedinjenja koja apsorbuju svetlost u vidljivom delu spektra, talasne dužine od 400-700 nm. Najvažniji strukturni element boje, koji je odgovoran za apsorpciju svetlosti je hromofora, koja predstavlja delokalizovan sistem elektrona sa konjugovanim dvostrukim vezama. Usled apsorpcije UV/Vis zračenja dolazi do prelaska elektrona između energetske nivoa molekula. Energija apsorbovanog zračenja je izražena jednačinom (1):

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

gde je:

E_0 (J) - energija osnovnog stanja molekula

E_1 (J) - energija pobuđenog stanja

h - Planck-ova konstanta ($6,626 \times 10^{-34}$ J s)

ν (Hz) - frekvencija elektromagnetnog zračenja

c - brzina svetlosti (3×10^8 m/s)

λ (nm) - talasna dužina

Sa produženjem delokalizacije elektrona, smanjuje se energija potrebna za prelaz elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje, pa se maksimum apsorpcije pomera ka većim talasnim dužinama.

Boje se mogu klasifikovati prema hemijskoj strukturi ili prema upotrebi, tj. metodi primene. Prvi pristup klasifikacije najviše koriste hemičari, koji koriste termine kao što su azo boje, antrahinon boje ili ftalocijaninske boje. Drugi pristup klasifikacije najviše upotrebljavaju korisnici boja i tehnolozi, koji koriste termine kao što su reaktivne boje za pamuk i disperzivne boje za poliestar. Međutim, neretko se u literaturi koriste oba termina za oznaku boje, npr. azo disperzivne boje za bojenje poliestarskih vlakna ili ftalocijaninske reaktivne boje za bojenje pamuka. U tabeli 2 je prikazana klasifikacija boje prema hemijskoj strukturi, dok tabela 3 prikazuje klasifikaciju boje prema metodi primene [18].

Tabela 2 Klasifikacija boja prema hemijskoj strukturi

Klasa boja	Hromofora	Primer
Nitro		Nafol žuto S
Nitrozo	$R-N=O$	Naftol zeleno B
Azo	$R-N=N-R'$	Metiloranž, Sudan I
Trifenilmetil		Malahitno zeleno
Ftaleinske		Fenolftalein
Indigoidne		Indigo, antički purpur
Antrahinonske		Alizarin

Tabela 3 Klasifikacija boja prema upotrebi i metodi primene

Klasa boje	Karakteristike	Podloga
Kisele	U rastvoru su negativno naelektrisane i vezuju se za katjonsku NH_3 grupu prisutnu u vlaknima	Najlon, vuna, poliamid, svila, modifikovni akril, papir
Reaktivne	Stvaraju kovalentne veze sa OH, NH ili SH grupama u vlaknima	Pamuk, vuna, svila i najlon
Metalni kompleks	Predstavljaju jake komplekse između jednog metalnog jona (obično hrom, bakar, kobalt ili nikel) i jednog ili dva molekula boje (kiselina ili reaktivna)	Svila, vuna i poliamid
Direktne	Veliki molekuli vezani Van der Waals-ovim silama za vlakna	Celulozna vlakna, pamuk, viskoza, papir, koža i najlon
Bazne	Katjonska jedinjenja koja se vezuju za kiselinsku grupu vlakna	Sintetička vlakna, papir i mastilo
Močilske	Zahtevaju dodatak hemikalije koje se vezuje i za boju i za vlakna, kao npr. taninska kiselina, stipsa, hromna stipsa, i soli aluminijuma, hroma, bakra, gvožđa, kalijuma i kalaja	Vuna, koža, svila, papir, modifikovana celulozna vlakna i aluminijum
Disperzne	Slabo rastvorne boje koje prodiru u vlakno tokom njihovog bubrenja	Poliestar, poliamid, acetat, akril i plastika
Pigment	Nerastvorna, nejonska jedinjenja ili nerastvorne soli koje zadržavaju kristaliničnost ili određenu strukturu posle upotrebe	Boje, mastila, plastika i tekstili

Tabela 3 nastavak Klasifikacija boja prema upotrebi i metodi primene

Klasa boje	Karakteristike	Podloga
Vodonepropusne	Nerastvorne boje koje prilikom redukcije daju rastvorne bezbojne formacije (leuko forme) visokog afiniteta prema vlaknu: izlaganjem na vazduhu se reoksiduju	Vlakna celuloze, pamuk, viskoza i vuna
Azoiinske	Nerastvorna jedinjenja koja se formiraju na vlaknu u reakciji između kuplovanog agensa i diazotovanog aromatičnog amina	Pamuk, viskoza, acetat celuloze i poliestar
Sumporne	Kompleksna polimerna aromatična jedinjenja, koja sadrže heterociklične prstenove sa sumporom	Celulozna vlakna, pamuk i celuloza
Rastvorne	Nepolarne ili slabo polarne boje, nerastvorne u vodi, rastvorne u organskim rastvaračima. Najčešće se koriste za bojenje organskih rastvarača.	Organski rastvarači, ulja, voskovi, lubrikati, masti, plastika i ostali ugljovodonični nepolarni materijali.
Fluorescentni osveživači	Maskiraju žućkastu nijasnu prirodnih vlakana	Sapuni i deterdženti, sva vlakna, ulja, boje i plastika
Prehrambene	Neotrovne boje, i boje koje se ne koriste kao tekstilne boje	Hrana
Prirodne	Dobijene uglavnom od biljaka	Hrana, pamuk, vuna, svila, poliestar, poliamid poliakrilonitril

1.3.3. Azo boje

1.3.3.1. Opšti deo

Sa stanovišta tržišta, azo boje predstavljaju najveću i najznačajniju klasu organskih boja. Preko 50 % komercijalnih boja i pigmentata pripada azo jedinjenjima. Popularnost azo boja je najviše uslovljena jakim intezitetom boje; molarni ekstincioni koeficijent azo boja je oko dva puta veći nego antrahinonskih boja, druge najveće grupe boja, što znači da je duplo manja količina boje potrebna za dobijanje istog inteziteta boje. Postupci sinteze azo boja su relativno jednostavni. Takođe, postoji širok dijapazon jeftinih sirovina petrohemijske industrije koje se mogu koristiti za sintezu raznovrsnih azo boja specifičnih karakteristika. Većina azo boja ima dobru postojanost na svetlost. Još jedna prednost azo boja je u tome što pokrivaju ceo spektar boja [19].

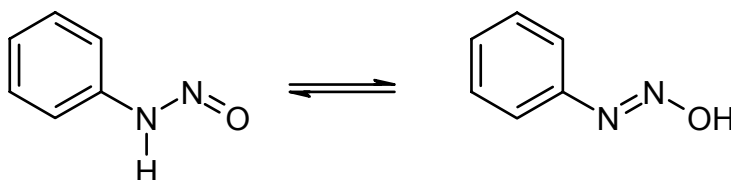
Azo boje se najviše koriste u tekstilnoj industriji, za bojenje pamuka, papira, svile, kože, vune, kao i za bojenje poliamidnih, akrilnih, poliolefinskih, poliestarskih, viskoznih i celulozno acetatnih vlakana [14, 20]. Osim u tekstilnoj industriji azo boje se poslednjih decenija koriste i u druge svrhe: u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, u industriji kozmetičkih preparata i sredstava, u izradi fotografija, za bojenje foto/video filtera, u mastilima printera i fotokopir mašina, u solarnim ćelijama, itd. [21, 22].

1.3.3.2. Hemija i sinteza azo boja

Azo boje su sintetske boje koje sadrže najmanje jednu azo grupu (-N=N-) (monoazo), ali mogu da sadrže i dve (disazo), tri (trisazo), a ređe četiri (tetraksiaz) ili više (poliaz) grupa [23]. IUPAC definiše azo jedinjenja kao "derivate diazena (diimida), HN=NH, kod kojih su oba vodonikova atoma supstituisana ugljovodoničnim grupama, npr. PhN=NPh je azobenzen ili difenildiazen" [24]. Monoazo boje imaju žutu, narandžastu ili crvenu boju, dok se boja disazo ili trisazo boja pomera ka plavoj ili ljubičastoj. Zelena ili plava boja takođe se mogu postići kompleksiranjem azo boja sa jonima metala. Azo grupa se nalazi između dve strukturne jedinice, od kojih bar jedna ima aromatični karakter. Boje koje sadrže samo aromatične grupe, kao što su benzen ili

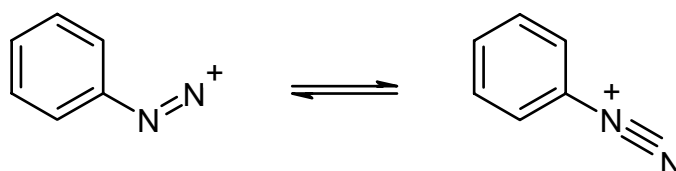
naftalen spadaju u grupu karbocikličnih azo boja, dok boje koje sadrže jednu ili više heterocikličnih grupa spadaju u grupu heterocikličnih azo boja [23].

Anilin Žuta (C.I. Solvent Yellow 10) je prva azo boja sintetisana od strane Menea 1861. god. [13]. Azo boje se uglavnom dobijaju u reakciji kuplovanja diazonijum soli sa aromatičnim aminima, fenolima, naftolima ili alifatičnim enolima. Diazonijum soli se dobijaju u reakciji primarnih aromatičnih amina sa nitritnom kiselinom, koja se obično dobija *in situ* u reakciji između hlorovodonične kiseline i natrijum-nitrita [25]. Nitritna kiselina nitruje amine do N-nitrozo jedinjenja, koje tautomerizuje do diazohidroksida (shema 1).



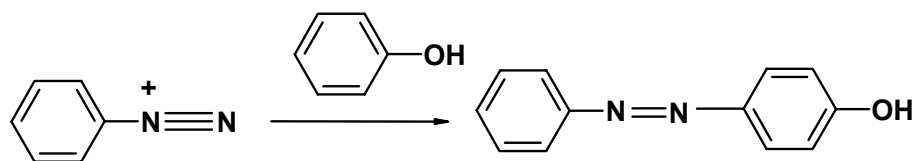
Shema 1. Tautomerizacija N-nitrozo jedinjenja i diazohidroksida.

Protonovanje hidroksilne grupe, praćeno eliminacijom vode dovodi do stvaranja rezonanciono-stabilisane diazonijum soli (shema 2).



Shema 2. Diazonijum-jon.

Diazonijum-jon je vrlo slab elektrofil, pa će do reakcije kuplovanja sa aromatičnim prstenom doći samo ako prsten sadrži grupu koja otpušta elektrone, kao što su amino ili hidroksi grupa (shema 3). Kuplovanje se obično dešava u para položaju prema amino ili hidroksilnoj grupi, ili u orto položaju, ako je para položaj zauzet. Zajedničko svojstvo svih komponenti za kuplovanje, koje se koriste u pripremi azo jedinjenja, je prisustvo aktivnog vodonikovog atoma vezanog za ugljenikov atom, koji učestvuje u reakciji supstitucije.



Shema 3. Kuplovanje diazonijum-jona sa fenolom.

Hidroksiazo boje nastaju fenolnim kuplovanjem diazotovanih supstituisanih amina sa fenolom ili naftolom, dok aminoazo boje nastaju aminskim kuplovanjem diazotovanih supstituisanih anilina sa drugim anilinskim derivatima. Hidroksi jedinjenja, fenoli i naftoli se kupluju u baznoj sredini ($\text{pH} > \text{pK}_a$, obično $\text{pH} = 7-11$), dok se aromatični amini, kao npr. N,N-dialkilamin, kupluju u slabo kiseljoj sredini (obično $\text{pH} = 1-5$). Ovi uslovi obezbeđuju optimalnu stabilnost za diazonijum soli (stabilne u kiseljoj sredini) bez deaktivacije nukleofila (protonovanje amina) [23].

1.3.3.3. Heterociklične azo boje - arilazo piridonske boje

U poslednje tri decenije značajna otkrića su postignuta u polju heterocikličnih azo boja. Sve je veći broj studija koje se bave sintezom i karakterizacijom ove vrste jedinjenja [26, 27, 28]. Heterociklične azo boje su važne ne samo zbog odličnih svojstava u bojenju tekstila, već i zbog dobre primene u drugim granama, kao što su fotodinamička terapija, laseri, reprografička tehnologija, nelinearni optički sistemi. Poznata je i njihova primena u LCD ekranima i inkdžet grafičkim bojama [29].

Heterociklične azo boje na bazi piridina su naročito dobile na značaju u poslednjih nekoliko decenija zbog visokog molarnog ekstinkcionog koeficijenta i dobre postojanosti na mokre obrade. Ove boje daju svetlu nijansu i uglavnom se koriste kao disperzne boje, za bojenje poliestarskih i poliamidnih vlakana [30].

Prve monoazo piridonske boje sintetisali su Burkhard i saradnici iz diazotovanih anilina i 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u sirćetnoj kiselini na $0-5\text{ }^\circ\text{C}$ i pri pH 4,5 [31]. Dobijene boje su se koristile za bojenje sintetskih materijala, uglavnom u žute [32, 33] ili u zeleno-žute nijanse [34]. Daljom modifikacijom amino komponente (npr. 5-amino-4,6-dicijanoindan) dobijene su i crvene [34], odnosno narandžaste nijanse [35]. Korišćenjem različitih 1-supstituisani-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona kao

komponenti za kuplovanje dobijaju se disperzne boje različite obojenosti (od žute, narandžaste, crvene do ljubičaste i plave) koje se najčešće koriste za bojenje poliestarskih vlakana. Osim ovih, korišćeni su i drugi supstituisani piridoni iz kojih se mogu dobiti i reaktivne, katjonske i kisele azo boje za bojenje poliamidnih vlakana [36].

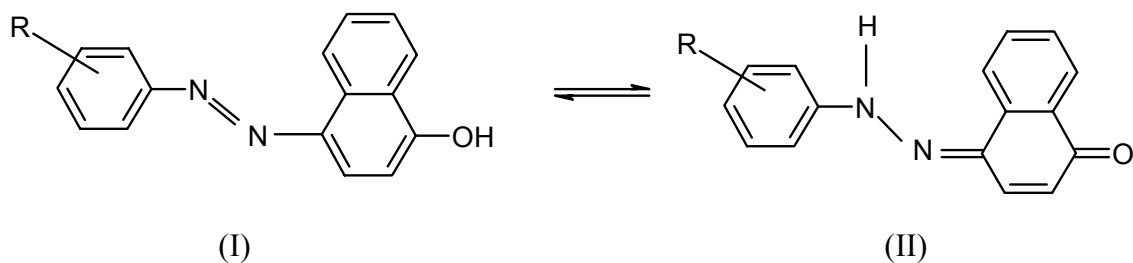
Arilazo piridonske boje se mogu dobiti i primenom drugačijih sintetskih puteva, kao što je kuplovanje diazonijum soli sa diketonima ili ketoestrima uz ciklizaciju nastalog proizvoda [37].

1.3.3.4. Azo-hidrazon tautomerija kod azo boja

Tautomerija označava, u najopštijem smislu, reverzibilna intramolekulska premeštanja u organskim molekulima, pri čemu se promena elektronske gustine na pojedinim atomima ili atomskim grupama vrši relativno velikom brzinom. Drugim rečima, pod tautomerijom se podrazumeva postojanje dva ili više različita strukturna izomera, koji se nalaze u ravnoteži i koji se među sobom razlikuju samo u rasporedu elektronske gustine i položaju relativno mobilne grupe ili atoma. Ovi strukturni izomeri se nazivaju tautomeri, a proces pretvaranja jednog tautomernog oblika u druge oblike, do uspostavljanja ravnotežnog stanja, označava se kao tautomerija. U većini slučajeva mobilni atom je vodonik, pa se u tom slučaju tautomerija definiše kao intramolekulska prototropija ili prototropna tautomerija [38].

U teoriji, azo boje mogu da pokazuju različite oblike tautomerije: azo-hidrazon kod hidroksiazo boja, azo-imino kod aminoazo boja i azonijum-amonijum kod protonovanih azo boja [23]. Posle otkrića poznate reakcije kuplovanja, između diazonijum soli i fenola, 1840. godine, smatralo se da svi obojeni proizvodi pripadaju grupi hidroksi azo jedinjenja. Liebermann [39] je 1883. god. izneo hipotezu da je hidroksilni proton 1-fenilazo-2-naftola pokretljiv i sposoban da se veže za atom azota azo grupe. Dokaz koji bi podržao Liebermanovu tvrdnju došao je sledeće godine od strane Zinckea i Bindewalda [40], koji su dobili isti proizvod reakcijom kuplovanja benzen diazonijum-jona sa 1-naftolom i reakcijom kondenzovanja fenilhidrazina sa 1,4-naftohinonom. O tačnoj strukturi dobijenog proizvoda se vodilo dosta žučnih rasprava s obzirom da je u dobijenom proizvodu hemijski potvrđeno postojanje i hidroksilne i karboksilne grupe

[41]. Konačno su Kuhn i Bar [42] dokazali postojanje tautomerne ravnoteže između azo (I) i hidrazon oblika (II) kod supstituisanih 4-fenilazo-1-naftola (shema 4).



Shema 4. Azo-hidrazon tautomerija kod supstituisanih 4-fenilazo-1-naftola.

Azo-hidrazon tautomerija je veoma važan fenomen kada su u pitanju komercijalne azo boje. Prema proceni Color Indexa, 92 % komercijalno otkrivenih boja poseduju svoje tautomerne oblike. Pozicija tautomerne ravnoteže određuje njihovu boju, ponašanje tokom bojenja, fotohemijaska svojstva (npr. postojanost na svetlost), tinktorijalna svojstva itd. Pošto tinktorijalna moć najviše određuje cenu komercijalne boje, poželjno je da se sve boje nalaze u najjačem tautomernom obliku-hidrazon obliku. U poređenju sa azo oblikom, hidrazon oblik apsorbuje na većoj talasnoj dužini i ima veći molarni ekstinkcioni koeficijent od azo oblika. Zbog svega navedenog, istraživanje tautomerne ravnoteže, kao i faktora koji utiču na tautomernu ravnotežu je od teoretskog i tehnološkog značaja.

Ravnoteža između tautomernih oblika kod orto i para hidroksi azo jedinjenja je prvenstveno uslovljena strukturnim faktorima u samom molekulu. Millefiori [43] je pronašao da se određeni derivati 1-fenilazo-2-naftola uglavnom nalaze u azo obliku. Međutim, nekoliko studija [44,45] je pokazalo da intramolekulska vodonična veza formirana između vodonika hidroksilne grupe i azota azo grupe kod nekih orto hidroksi azo derivata (1-fenilazo-2-naftol, 2-fenilazo-1-naftol) promoviše premeštanje vodonika i favorizuje hidrazon oblik, stabilišući na taj način ravnotežu između tautomernih oblika. Ravnoteža između tautomernih oblika je tada manje osetljiva na promenu spoljašnjih faktora, npr. promenu vrste rastvarača. Ovakva stabilizacija nije moguća u slučaju para derivata, pa kod njih spoljašnji faktori imaju veliki uticaj na promenu ravnoteže [46].

Položaj i elektronska priroda supstituenata (elektron-akceptori ili elektron-donori) takođe utiču na položaj tautomerne ravnoteže. Eksperimentalni rezultati i teorijska

razmatranja [47] ukazuju da elektron-akceptorske grupe imaju tendenciju da stabilizuju hidrazon oblik, dok elektron-donorske grupe stabilišu azo oblik. Početna objašnjenja Burawoy i saradnika [45] pripisuju ovakvu pojavu činjenicom da je C-NH veza hidrazonskog oblika polarizabilnija od C-NN veze azo oblika, pa elektro deficitarnost na C atomu (koja je uzrokovana elektron-akceptorskim grupama) favorizuje hidrazon oblik. Nedavno, Kishimoto [48] je ukazao na činjenicu da je azo grupa (-N=N-) elektron-akceptorska, dok je imino grupa (-NH-) elektron-donorska, pa usled toga elektron-donorski supstituenti stabilizuju više azo oblik, dok elektron-akceptorski supstituenti stabilizuju više hidrazon oblik.

1.3.3.5. Postojanost azo boja i njihov uticaj na okolinu i zdravlje ljudi

Usled široke proizvodnje i masovne primene, sintetičke boje mogu da izazovu velika zagađenja i da imaju ozbiljne posledice po čovekovo zdravlje. Pretpostavlja se da se u toku proizvodnje boje gubi 1-2 %, a u toku njene primene 1-10 % [49].

Pošto su sintetske boje hemijski i fotolitički stabilne, ove boje su veoma postojane u prirodnoj sredini. Npr. vreme poluživota hidrolizovane boje Reactive Blue 16 je oko 46 godina pri pH 7 i na temperaturi od 25 °C [50]. Boje su ksenobiotici, zato što ne postoje kao prirodni proizvodi i zbog toga u svojoj strukturi sadrže elemente koji se ne mogu sintetisati biohemijski [49,51]. Tokom razvoja kataboličkih enzima i puteva, mikroorganizmi nisu izloženi ovim strukturama i zbog toga nemaju sposobnost da koriste ova jedinjenja kao jedini izvor ugljenika i energije. Boje sprečavaju prodor svetlosti i transfer kiseonika do vodenih vrsta, ugrožavajući na taj način vodeni svet. Takođe, zbog prisustva aromata i teških metala u svojoj strukturi, mogu biti otrovne [52].

Azo boje, kao jedna od najzastupljenijih klasa komercijalnih boja, predstavljaju veliki ekološki problem. Zbog alergijskih, kancerogenih, mutagenih i teratogenih svojstava neretko predstavljaju pretnju za čoveka i njegovu okolinu. Razvojem tekstilne industrije povećala se i osetljivost prema azo bojama [53]. Pronađeno je da neke disperzne azo boje izazivaju alergijske reakcije, kao npr. ekcem ili kontaktni dermatitis [54]. Toksičnost i kancerogenost azo boja direktno zavisi od strukture molekula i mehanizma degradacije. Kao produkti razgradnje azo boja najčešće nastaju aromatski amini

različitih struktura, koji mogu imati kancerogena i mutagena svojstva. Amini na bazi aminosulfata najčešće se brzo izlučuju iz organizma, dok amini dobijeni iz anilina, toluena, benzidina i naftalena najčešće imaju kancerogena svojstva. Neke azo boje, kao npr. nejonske imaju sklonost ka bioakumulaciji.

Tokom poslednjih godina u razvijenim zemljama i zemljama u razvoju postavljeni su strogi zakonski uslovi o tretmanu obojenih otpadnih voda. Industrije, čijim radom nastaju obojene otpadne vode, prisiljene su da prečiste otpadne vode do stepena koji zakonska regulativa u skladu sa ekološkom prihvatljivošću propisuje [16, 52]. Istraživanja pokazuju da boje u prirodnim vodenim tokovima mogu dostizati koncentracije i preko 20 mg/L. Pošto boja u čistoj reci postaje vidljiva već u koncentraciji od 0,005 mg/L [17], savim je jasno koliko intezivna obojenja prouzrokuju boje u vodenim tokovima.

Budući da zakonske mere o zaštiti životne sredine postaju sve strožije, nalaže se potreba za pronalaskom tehnički izvodljivih i ekonomski prihvatljivih metoda obrade otpadnih voda koje sadrže sintetičke boje [55, 56].

1.4. METODE UKLANJANJA BOJA IZ OTPADNIH VODA

Postoji više opcija koje treba uzeti u obzir prilikom izbora metode za tretman otpadnih voda. Usled velike raznolikosti sastava otpadnih voda često je potrebno koristiti više od jedne metode da bi se ostvario potreban kvalitet vode. Uklanjanje boja iz obojenih otpadnih voda je često važnije od uklanjanja rastvorljivih nebojenih organskih supstanci, koje najviše utiču na BOD. Metode za uklanjanje BOD iz većine otpadnih voda su ustanovljene. Boje je međutim teže ukloniti iz otpadnih voda, zbog njihovog sintetičkog porekla i složene aromatične strukture [57].

Uopšteno, metode za tretman otpadnih voda mogu se grubo podeliti na fizičko-mehaničke, biološke i hemijske [58].

U fizičko-mehaničke metode spadaju: adsorpcija, koagulacija/flokulacija, sedimentacija, filtracija, jonska izmena, itd. [59,60]. Glavni nedostatak ovih metoda je u tome što su nedestruktivne, tj. ove metode dovode samo do transfera zagađenja iz jedne faze u drugu, stvarajući tako sekundarno zagađenje. Regeneracija adsorbenta tj.

naknadni tretman čvrstog otpadnog materijala je neophodan i skup, zbog čega su navedene metode ekonomski neisplative.

Biološki tretman je najčešće neefikasan kod obezbojavanja i razgradnje boja, jer je većina sintetičkih boja hemijski i fotolitički stabilna, pa su najčešće slabo biodegradabilne u aerobnim uslovima [61,62]. Takođe, boje se najčešće sintetišu da budu stabilne naspram mikroorganizama, jer se na taj način produžava vreme života supstrata na koji se boja primenjuje.

Hemijska razgradnja boja se može postići hlorovanjem ili ozonolizom, ali ove metode imaju mali učinak i visoku cenu [63].

Poslednjih godina sve veća pažnja usmerava se ka pronalaženju novih hemijskih metoda, koje će biti efikasne i ekonomski isplative u tretmanu otpadnih voda. Unapređeni procesi oksidacije (AOP) obuhvataju grupu procesa koji su bazirani na stvaranju veoma reaktivnih hidrosil radikala koji mogu brzo i neselektivno da oksiduju širok spektar polutanata. Prednost ovih procesa je u tome što mogu da pri blagim uslovima dovedu do potpune mineralizacije većine organskih polutanta. Smatra se da AOP predstavljaju procese tretmana voda 21. veka [64].

1.4.1. Unapređeni procesi oksidacije

Unapređeni procesi oksidacije [65,66,67,68] mogu se odvijati na dva načina:

- oksidacijom pomoću kiseonika, koja se odvija pri standardnim uslovima (20 °C i 101,3 kPa) ili pri uslovima kod oksidacije vlažnim vazduhom (*engl. Wet Air Oxidation -WAO*) (200-300 °C i 1-20 MPa)
- korišćenjem jakih energetskih oksidanasa, kao što su ozon i H₂O₂ i/ili fotoni, koji mogu da stvore visoko reaktivne intermedijere - hidrosilne radikale.

Glaze [65] je definisao AOP kao procese koji se odvijaju pri normalnim atmosferskim uslovima i koji obuhvataju stvaranje hidrosilnih radikala u količinama dovoljnim za efikasno prečišćavanje otpadnih voda. Danas se AOP isključivo odnosi na procese u kojima se stvaraju hidrosilni radikali.

Hidroksilni radikali predstavljaju snažne, neselektivne hemijske oksidante, koji reaguju brzo sa većinom organskih zagađivača [69,70]. Sposobnost oksidanta da započne hemijsku reakciju zavisi od njegovog oksidacionog potencijala. Hidroksilni radikali imaju oksidacioni potencijal 2,80 V i predstavljaju posle fluorida najjače oksidaciono sredstvo.

U tabeli 4 prikazani su relativni oksidacioni potencijali nekih oksidacionih vrsta.

Tabela 4 Relativni oksidacioni potencijal nekih oksidacionih vrsta u poređenju sa normalnom vodonikovom elektrodom (NHE, $E_0=0,00$ V) [71]

Oksidaciona vrsta	Relativni oksidacioni potencijal, V
Hlor	1,36
Hipohlorovodonična kiselina	1,49
Kalijum-pergamanat	1,67
Vodonik-peroksid	1,77
Ozon	2,07
Atomski kiseonik	2,42
OH radikali	2,80
Pozitivne šupljine na TiO ₂	2,85
Fluorid	3,03

Reakcije AOP su pogodne za degradaciju različitih organskih jedinjenja, kao što su: halogeni ugljovodonici (trihloretan, trihloretilen), aromatična jedinjenja (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen, pentahlorfenol, nitrofenol), heterociklična jedinjenja, itd. U zavisnosti od prirode organskog jedinjenja, postoje dva tipa inicijalnog napada: hidroksil radikal može da apstrahuje vodonik iz vode, alkana ili alkohola, ili može doći do njegove adicije na molekul polutanta, kao što je to slučaj kod olefina ili aromata. Napadom hidroksil radikala u prisistvu kiseonika započinje niz kompleksnih kaskadnih oksidacionih procesa, koje vode do mineralizacije organskog jedninjenja. Hlorovana organska jedinjenja se prvo oksiduju do intermedijera, kao što su aldehidi i karboksilne kiseline, dok su krajni proiavodi reakcije CO₂, H₂O i hloridni joni. Azot se u organskim jedinjenjima obično oksiduje do nitrata ili slobodnog azota, sumpor se oksiduje do

sulfata, dok se cijanidi oksiduju do cijanata, koji se dalje oksiduju do CO₂ i nitrata (ili N₂) [72]. AOP se takođe mogu koristiti za oksidaciju neorganskih polutanata, cijanida, sulfida i nitrita.

Unapređeni procesi oksidacije mogu se podeliti na ne-fotohemijske procese i fotohemijske procese (tabela 5). Kod fotohemijskih procesa hidroksil radikali nastaju dejstvom svetlosti iz UV dela spektra.

Tabela 5 Podela unapređenih procesa oksidacije

Ne-fotohemijski procesi	Fotohemijski procesi
Ozonizacija u baznoj sredini (pH>8,5)	Procesi oksidacije na bazi UV zračenja
O ₃ /H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /UV ($\lambda \leq 300$ nm)
Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	O ₃ /UV ($\lambda \leq 320$ nm)
Fenton-slični procesi (<i>engl. Fenton-like</i>)	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV ($\lambda \leq 320$ nm)
Ultrazvuk (UZ)	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV ($\lambda \leq 300$ nm)
H ₂ O ₂ /UZ	Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV) ($\lambda \leq 550$ nm)
O ₃ /UZ	Fotoelektro-Fenton ($\lambda \leq 550$ nm)
Fenton/UZ	Heterogena fotokataliza (TiO₂/UV)
Elektrohemijska oksidacija	Sonofotokataliza
Oksidacija u superkričnoj vodi	Fotoloza vode u ultravakuumu (UV) ($\lambda \leq 190$ nm)
Jonizacija	Mikrotalasi
Oksidacija vlažnim vazduhom	

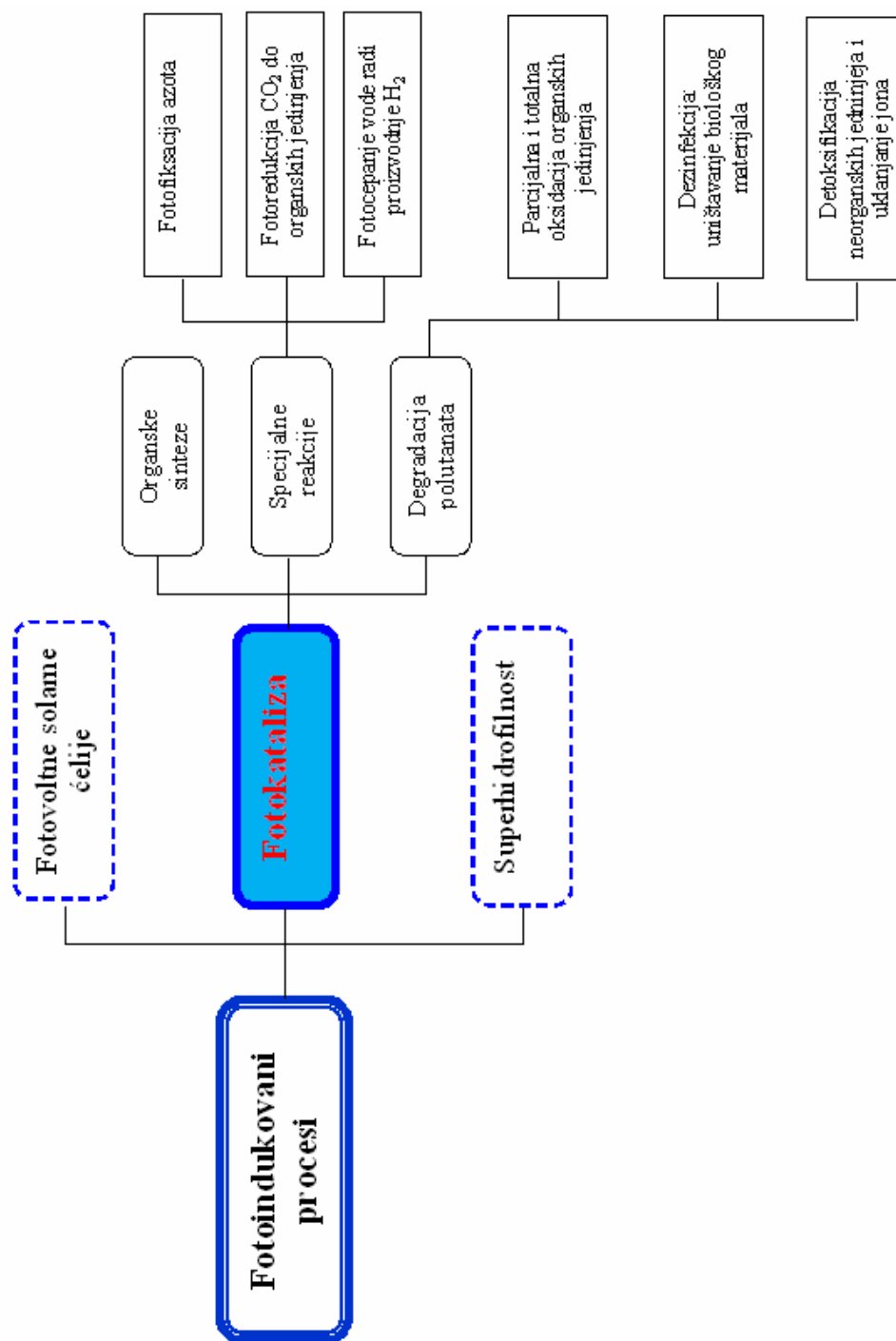
2. HETEROGENA FOTOKATALIZA

2.1. OPŠTI DEO, FOTOINDUKOVANI PROCESI

Fotokatalitičke reakcije su specijalan tip katalitičkih reakcija, koje se iniciraju dejstvom svetlosti i u prisustvu supstanci koje se nazivaju fotokatalizatori. U ovom procesu svetlost nema ulogu katalizatora, već služi kao izvor energije koji aktivira fotokatalizator [73].

Kao fotokatalizatori se najčešće koriste čvrsti poluprovodnici, zbog pogodne elektronske strukture, karakteristika apsorpcije zračenja, karakteristika transporta naelektrisanja i trajanja ekscitovanog stanja. Najčešće korišćeni fotokatalizatori su: TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , ZrO_2 , CdS , WO_3 , SnO_2 itd. [74].

Fotokatalitički procesi spadaju u grupu fotoindukovanih procesa (slika 2) [75]. Princip fotoindukovanih procesa je jednostavan. Kada se poluprovodnik ozrači energijom većom od energetske procepa, dolazi do prelaska elektrona iz valentne u provodnu traku, stvarajući na taj način par provodni elektron (e^-) - valentna šupljina (h^+). Kada se stvoreni e^- i h^+ koriste za oksidaciju, tj. redukciju hemijskih vrsta na površini katalizatora onda govorimo o fotokatalitičkim procesima. U fotovoltnim solarnim ćelijama, ekscitovani elektroni se koriste za stvaranje struje. Specijalni tip fotoindukovanih procesa predstavlja fotoindukovana superhidrofilnost, fenomen koji je tek nedavno otkriven u laboratoriji TOTO, od strane Fujishime i saradnika [76]. Otkriveno je da TiO_2 filmovi koji su pripremljeni sa određenim procentom SiO_2 dobijaju superhidrofilna svojstva posle UV zračenja [77]. Iako su svi navedeni procesi suštinski drugačiji, oni se mogu istovremeno dešavati na površini TiO_2 [76].



Slika 2. Fotoindukovani procesi.

Fotokataliza se intezivno ispituje poslednjih godina, dok se fotokatalitičke reakcije sve više koriste u primenjenim istraživanjima, kao što su detoksifikacija ili mineralizacija otpadnih i/ili opasnih materija. U odnosu na ostale metode, glavne prednosti fotokatalize u tretmanu otpadnih voda su sledeće:

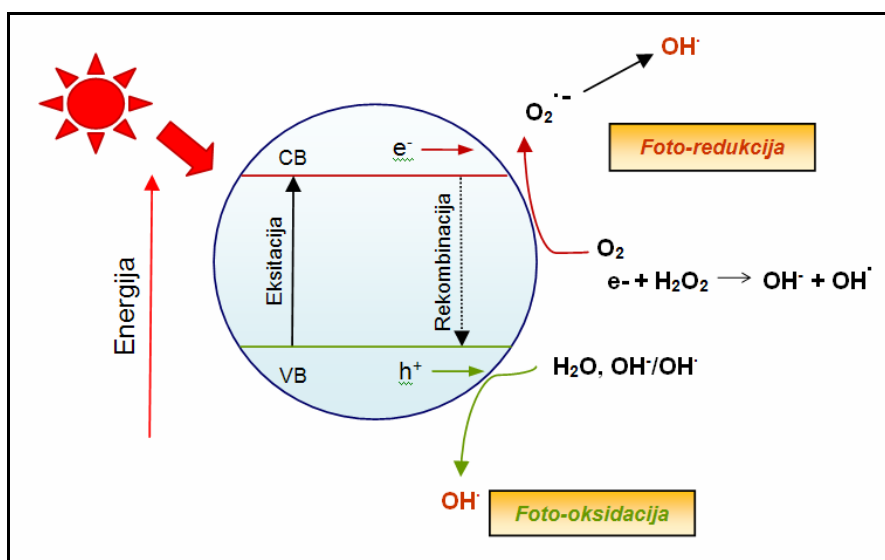
- (i) predstavlja dobru zamenu energetski intenzivnih konvencionalnih metoda, sa mogućnosti korišćenja obnovljive i "čiste" solarne energije,
- (ii) za razliku od ostalih metoda, kod kojih samo dolazi do transfera polutanata iz jednog medijuma u drugi, fotokatalizom dolazi do potpune degradacije zagađivača i nastajanja potpuno bezopasnih proizvoda (CO₂, H₂O),
- (iii) može se koristiti za degradaciju širokog spektra opasnih jedinjenja u različitim otpadnim tokovima,
- (iv) može se primeniti za degradaciju polutanata u tečnoj i gasovitoj fazi, a u nekom stepenu i za degradaciju otpadnih materija iz zemljišta,
- (v) reakcija se odvija pod blagim reakcionim uslovima (temperatura, pritisak i pH) i reakciono vreme je relativno kratko,
- (vi) stvaranje sekundarnog otpada je minimalno,
- (vii) može se koristiti i za uklanjanje metala, njihovom transformacijom u manje toksična ili netoksična metalna stanja,
- (viii) može se koristiti za različite organske sinteze,
- (ix) može se koristiti i u specijalnim reakcijama, kao što su fotofiksacija azota, fotoredukcija CO₂ do organskih jedinjenja, fotocepanje vode.

2.2. MEHANIZAM HETEROGENIH FOTOKATALITIČKIH REAKCIJA

2.2.1. Mehanizam fotokatalitičke oksidacije

Osnova fotokatalitičke oksidacije se sastoji u fotoekscitaciji čvrstog poluprovodnika (fotokatalizatora), koja nastaje kao rezultat apsorpcije svetlosti. Kada svetlost odgovarajuće energije, odnosno talasne dužine, interaguje sa poluprovodnikom, ona izaziva pomeranje elektrona iz valentne u provodnu zonu. Da bi se desilo pomeranje, neophodno je da energija fotona svetlosti bude veća od razlike u energiji između provodnog i valentnog nivoa. Titanijum(IV)-oksid ima energetski procep 3,23 eV (anataz faza), odnosno 3,02 eV (rutil faza), što odgovara energiji fotona iz UV dela spektra. Prelazak elektrona iz valentne u provodnu zonu ima za posledicu pojavu pozitivnih šupljina u valentnoj zoni, koje mogu migrirati na površinu poluprovodničkog materijala i delovati kao jaki oksidacioni agensi. S druge strane, višak elektrona u

provodnoj zoni omogućava da se poluprovodnik nakon fotoaktivacije može ponašati i kao redukciono sredstvo. Pojednostavljena reakciona shema fotokatalitičke oksidacije je data na slici 3 [78].



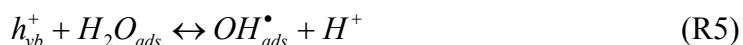
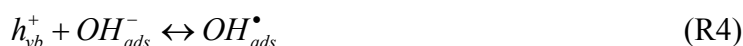
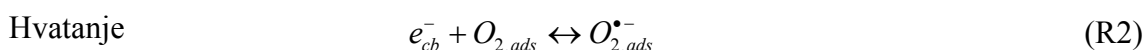
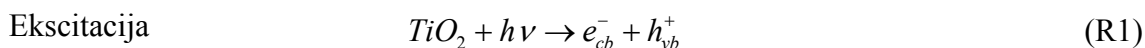
Slika 3. Reakciona shema fotokatalitičke oksidacije; VB-valentni energetske nivo, CB-provodni energetske nivo.

Kao što je prikazano na slici 3, stvoreni elektroni i šupljine mogu da migriraju do površine katalizatora, gde su elektroni slobodni za procese redukcije, dok su šupljine slobodne za oksidacione procese. Pored ovih direktnih procesa degradacije, postoje i indirektni, koji se odvijaju preko hidroksilnih radikala. Fotonastali elektroni se mogu vezati za adsorbovani kiseonik i stvoriti superoksidni anjon, koji zatim u reakciji daje hidroksil radikale. Jedan deo elektrona se može vezati i za Ti⁴⁺ centre, formirajući Ti³⁺. Međutim, vreme života Ti³⁺ je veoma kratko, tako da se TiO₂ retko kada nalazi u redukovanom stanju. Sa druge strane, šupljine se vezuju za hidroksilne jone ili molekule vode, adsorbovane na površini katalizatora, stvarajući takođe hidroksilne radikale. Pošto se i direktnim i indirektnim putem dobijaju isti proizvodi degradacije, ne može se sa sigurnošću znati da li se procesi oksidacije polutanata odvijaju preko hidroksil radikala ili preko šupljina [79]. Istraživanja su pokazala da se degradacija metanske kiseline dešava i preko hidroksil radikala [80] i preko šupljina [81].

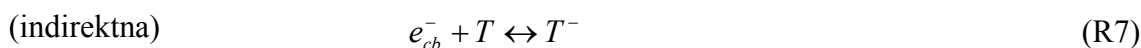
Procesi oksidacije i redukcije sa elektronima i šupljinama bi trebalo da se dešavaju istovremeno; u protivnom dolazi do akumulacije elektrona u provodnoj traci, što utiče

na porast rekombinacije elektrona i valentnih šupljina, pa samim tim i smanjivanja brzine reakcije. Rekombinacija se može dešavati ili direktno (R6) ili indirektno (R7). U slučaju fotokatalitičkih reakcija sa TiO_2 , rekombinacija se uglavnom odvija kao indirektna rekombinacija. Da bi se smanjila rekombinacija i započela fotokatalitička oksidacija neophodna je efikasna potrošnja elektrona [82].

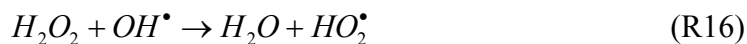
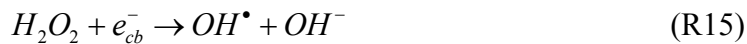
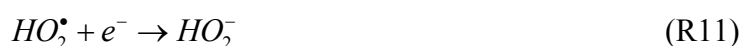
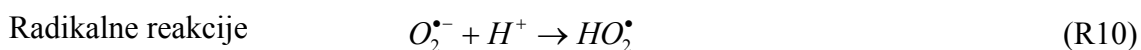
Mehanizam fotokatalitičke oksidacije se može prikazati sledećim reakcijama [82]:



Rekombinacija



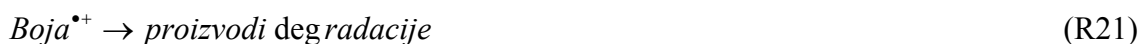
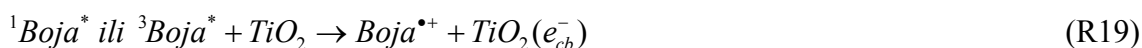
(R9)



2.2.2. Mehanizam fotosenzitivne oksidacije

U slučaju kada se za proces fotodegradacije boje koristi elektromagnetno zračenje iz vidljivog dela spektra ($\lambda > 420$ nm), onda se reakcija odvija po mehanizmu koji se naziva fotosenzitivna oksidacija. Mehanizam fotosenzitivne oksidacije se razlikuje od mehanizma fotokatalitičke oksidacije. Dok kod fotokatalitičke oksidacije dolazi do pobuđivanja TiO_2 svetlošću iz UV dela spektra, u slučaju fotosenzitivne oksidacije dolazi do pobuđivanja boje vidljivom svetlošću. Boja se pobuđuje do odgovarajućeg singlet ili triplet stanja, nakon čega dolazi do prelaska elektrona sa pobuđenog molekula boje na provodnu traku TiO_2 , dok boja prelazi u katjonski radikal, koji podleže razgradnji [78].

Mehanizam fotosenzitivne oksidacije se može prikazati sledećim reakcijama (R18-R21):



Nastali katjonski radikal može da reaguje sa hidroksilnim jonima, pri čemu se odigravaju reakcije oksidacije (R22) i (R23), ili može da reaguje sa $O_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} ili $OH^{\bullet-}$ (R26) i (R27).



U slučaju kada se u procesu fotodegradacije koristi sunčeva ili simulirana sunčeva svetlost, prisutna su oba mehanizma, i fotokatalitička oksidacija i fotosenzitivna oksidacija i teško je ustanoviti koji od ova dva mehanizma preovlađuje [78].

2.3. TITANIJUM(IV)-OKSID

2.3.1. Osnovni pojmovi

Titanijum(IV)-oksid pripada grupi prelaznih metalnih oksida [83]. Početkom 20. veka započela je industrijska proizvodnja TiO_2 i ovaj oksid je počeo da se koristi kao pigment u belim bojama umesto do tada korišćenog toksičnog olovo-oksida. Danas, godišnja proizvodnja TiO_2 iznosi preko 4 milione tona [84]. TiO_2 se najviše koristi kao beli pigment: u bojama (51 % ukupne proizvodnje), u plastici (19 %) i u papiru (17 %). U poslednjih nekoliko godina porasla je upotreba TiO_2 kao pigmenta u malim sektorima: tekstil, hrana, koža, farmacija (bojenje lekova, pasta za zuba, UV adsorber kod krema za zaštitu od sunca, i u ostalim kozmetičkim proizvodima) i u različitim titanatnim pigmentima (mešani oksidi ZnTiO_3 , ZrTiO_4 , itd.).

Titanijum(IV)-oksid je hemijski stabilan, nije otrovan, ima nisku cenu, itd. Usled visokog indeksa refrakcije tanki filmovi ovog oksida se koriste u silikonskim solarnim ćelijama i u mnogim optičkim uređajima [85]. TiO_2 se takođe koristi i kao gasni senzor [86], za određivanje koncentracije O_2 [86] i CO [87] na visokim temperaturama ($>600^\circ\text{C}$), i za istovremeno određivanje CO/O_2 [88] i CO/CH_4 [89] koncentracije. Usled svoje hemokompatibilnosti sa ljudskim organizmom, TiO_2 se koristi i kao biomaterijal (zamena za kosti i za ojačanje mehaničke podloge) [90].

Titanijum(IV)-oksid se koristi i u katalitičkim reakcijama [91], kao promoter, nosač metala i metalnih oksida, kao aditiv i kao katalizator. Neke od reakcija gde se TiO_2 koristi kao katalizator su: selektivna redukcija NO_x do N_2 [92], degradacija isparljivih organskih jedinjenja (*engl. Volatile Organic Compounds-VOC*) [93], stvaranje vodonika pomoću "water-gas shift reaction" [94], Fisher-Tropschova sinteza [95], oksidacija CO pomoću O_2 [96], oksidacija H_2S do S [97], redukcija SO_2 do S pomoću CO [98], NO_2 odlaganje [99]. Važna uloga TiO_2 je i u fotokatalitičkim reakcijama, o čemu će biti reči kasnije.

2.3.2. Elektronska i kristalna struktura

Energetska razlika između valentnog i provodnog nivoa, tj. energija elektronskog procepa E_g TiO_2 iznosi 3,23 eV za anataz oblik, odnosno 3,02 za rutil oblik, što odgovara energiji fotona UV svetlosti. Pri pH=7, standardni potencijal valentne zone u kojoj se javlja višak pozitivnog naelektrisanja i odvija oksidacija iznosi 2,53 V, dok standardni potencijal provodne zone iznosi -0,52 V (u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu). Navedene vrednosti ukazuju da fotostvoreni elektroni u provodnoj zoni imaju sposobnost da redukuju vodu do elementarnog vodonika ($E^0 \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = -0,413 \text{ V}$), dok šupljine u valentnoj zoni imaju sposobnost da oksiduju vodu do kiseonika ($E^0 \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,23 \text{ V}$) [100].

Glavne kristalne strukture TiO_2 su anataz, rutil i brukit. Stabilnost faza zavisi od veličine čestica TiO_2 . Rutil je najstabilnija faza za čestice veće od 35 nm, anataz je najstabilnija faza za čestice ispod 11 nm, dok je brukit najstabilniji faza za čestice od 11-35 nm [101].

Rutil faza je termodinamički stabilnija od anataz faze i zagrevanjem na povišenoj temperaturi, dolazi do prelaska iz anataz u rutil fazu. Entalpija anataz-rutil transformacije je niska (od -1,3 do -6,0 kJ/mol) [102]. Temperatura prelaza je u opsegu od 600 °C do 1000 °C.

U tabeli 6 su dati podaci o strukturi osnovnih faza TiO_2 , dok su u tabeli 7 prikazana fizička i hemijska svojstva ovh faza.

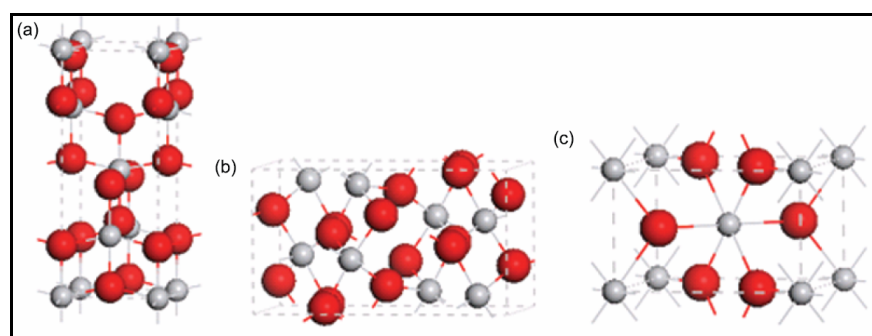
Tabela 6 Podaci o strukturi TiO_2 na osnovu difrakcije X-zraka [103]

Kristalna struktura	Sistem	Prostorne grupe	Konstante rešetke, nm			
			a	b	c	c/a
Rutil	Tetragonalna	D_{4h}^{14} -P4 ₂ /mm	0,4584		0,2953	0,644
Anataz	Tetragonalna	D_{4h}^{19} -I4 ₁ /amd	0,3733		0,937	2,51
Brukit	Ortorombična	D_{2h}^{15} -Pbca	0,5436	0,9166	0,5135	0,944

Tabela 7 Fizička i hemijska svojstva kristalnih faza TiO_2 [104,105]

	Anataz	Brukit	Rutil
Gustina, g/cm^3	3,83	4,17	4,24
Temperatura topljenja, $^{\circ}C$	Transformacija u rutil	Transformacija u rutil	1870
Temperatura ključanja, $^{\circ}C$	2927		
Energija elektronskog procepa, eV	3,23	1,9	3,02
Talasna dužina energetskog procepa, nm	383	650	409
Indeks refrakcije, n_g	2,5688	2,809	2,9476
Indeks refrakcije, n_p	2,6584	2,677	2,6506
Dielektrična svojstva	55	78	110-117
Tvrdoća po Mohsovoj skali	5-6,5		

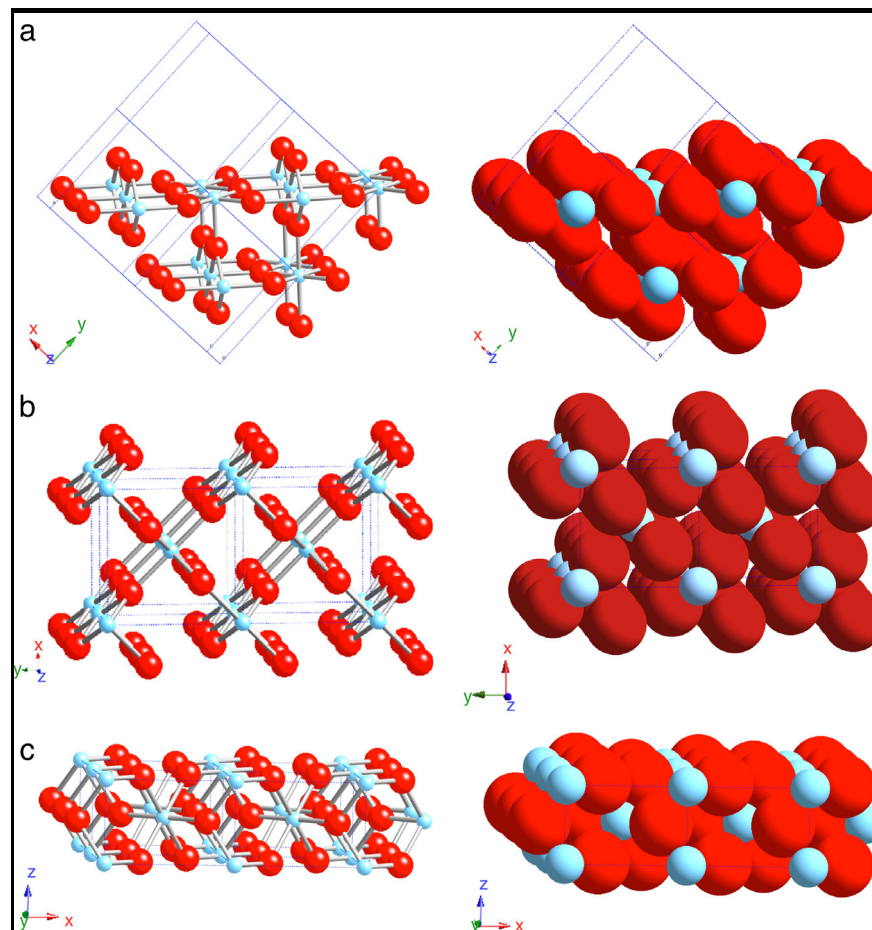
Anataz i rutil faza imaju tetragonalnu, dok brukit ima ortogonalnu kristalnu strukturu. Razlike u strukturi ove tri faze se mogu posmatrati na osnovu njihovih oktaedarskih jedinica. Anataz se sastoji iz oktaedarskih jedinica, koje su spojene vertikalama; kod rutil faze ove jedinice su spojene rogļevima, dok su kod brukit faze oktaedarske jedinice spojene i preko vertikala i preko rogļeva (slika 4).



Slika 4. Kristalne strukture (a) anataz (b) rutil i (c) brukit faze.

Tri glavne kristalografske ravni rutil faze su (110), (100) i (001) (slika 5). Ravni (110) i (100) su niske energije, dok ravan (001) ima veću energiju. Termodinamički najstabilnija, i usled toga najviše proučavana kristalografska ravan je (110) (slika 5a).

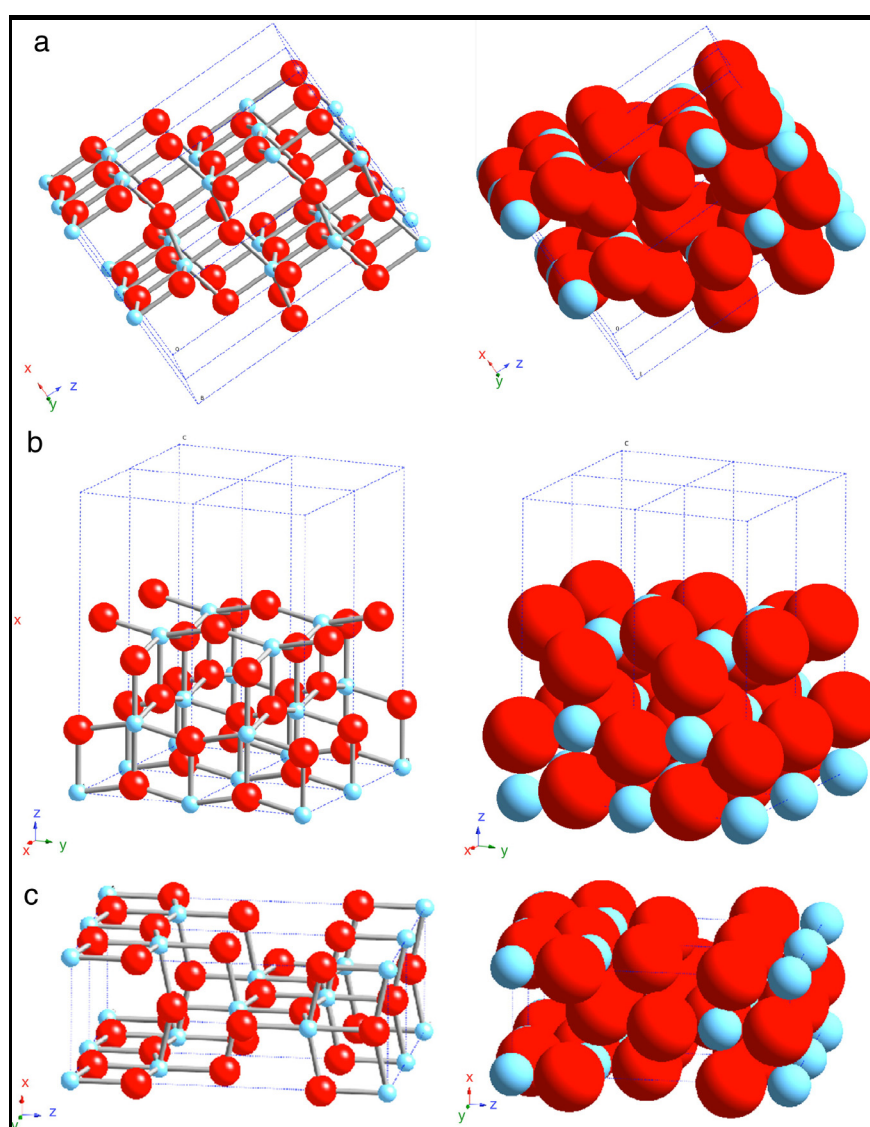
Ova ravan se sastoji iz redova premošćenih kiseonikovih atoma i svaki od njih je povezan sa dva atoma titanijuma sa koordinacionim brojem 6. Sa druge strane, u (110) kristalografskoj ravni postoje i redovi atoma titanijuma sa koordinacionim brojem 5, koji se nalaze paralelno sa redovima premošćenih kiseonikovih atoma. Ravan (100) (slika 5b) takođe se sastoji iz naizmeničnih redova premošćenih kiseonikovih atoma i 5-koordinatnih titanijum atoma, ali oni se nalaze u drugačijem geometrijskom položaju u odnosu na (110) ravan [106]. Ravan (001) (slika 5c) je termodinamički manje stabilna, i na temperaturi preko 475 °C se ova ravan narušava. Ravan se sastoji iz duplih redova premošćenih kiseonikovih atoma naizmenično postavljenih sa titanijum atomima, koji su pre ekvatorijalnog tipa, nego aksijalnog tipa.



Slika 5. Kristalna struktura rutil faze; ravni (a) (110) (b) (100) (c) (001).

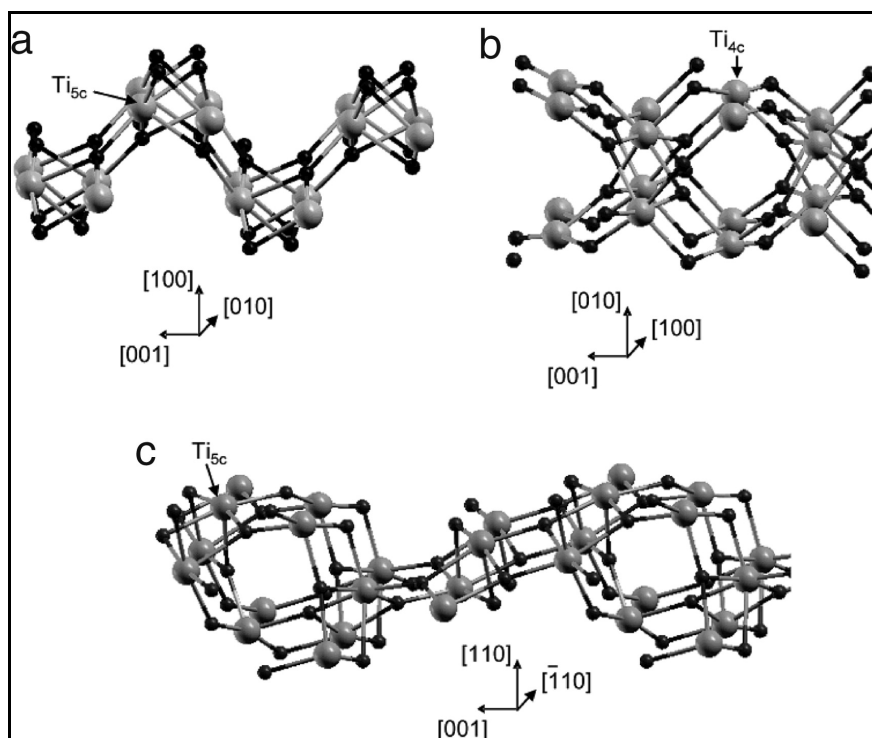
Anataz poseduje dve površine niske energije (101) i (001), koje su najčešće kod prirodnih kristala. Površina (101), koja je preovlađujuća površina za anataz nanokristale

je naborana, sa naizmeničnim redovima 5-koordinatnih titanijum atoma i premošćenih kiseonikovih atoma na ivicama nabora (slika 6a). Površina (001) je više ravna, ali može da podleže (1x4) rekonstrukcijama [107,108]. Ravan (100) je manje uobičajena ravan za tipične nanokristale, ali je primećena kod nano cevi anataz faze, koje nastaju hidrotermalnim procesom u baznim uslovima [109]. Ova površina se sastoji iz duplih redova 5-koordinatnih Ti atoma koje se nalaze naizmenično sa duplim redovima premošćenih kiseonikovih atoma (slika 6c). Ova površina može da podleže (1x2) rekonstrukcijama [110].



Slika 6. Kristalna struktura anataz faze: ravni (a) (101) (b) (100) (c) (001).

Brukit faza je ređa i teško ju je dobiti u čistom stanju. Stabilnost ravni brukit faze je sledećeg redosleda $(010) \prec (110) \prec (100)$ (slika 7) [111].



Slika 7. Kristalna struktura brukit faze: ravni (a) (010) (b) (110) (c) (100).

2.3.3. TiO_2 kao fotokatalizator - istorija fotokatalize TiO_2 i budući aspekti

Važna primena TiO_2 je u svojstvu fotokatalizatora u različitim fotokatalitičkim procesima. TiO_2 je hemijski i biološki inertan, fotokatalitički stabilan, jednostavan za pripremu i korišćenje, fotoaktivan, jeftin i bez rizika za okolinu i ljude. Jedina mana TiO_2 je u tome što ne apsorbuje vidljivi deo spektra.

Naučno istraživanje fotokatalitičkog efekta TiO_2 datira još iz perioda 1930.-1965. god. kada su se studije uglavnom bavile razumevanjem procesa izdvajanja pigmenta boja iz veziva, tj. "chalking" fenomena [112] i degradacijom boja za spoljašnju upotrebu [113]. Iako se nekoliko studija bavilo izučavanjem specifičnih reakcija [114,115] sve ove studije su bile u većoj meri sporadične i nisu imale nikakav naučni doprinos ili komercijalni interes u korišćenju TiO_2 kao fotoaktivnog materijala.

Revolucionarno otkriće u oblasti fotokatalize došlo je od naučnika Fujishima i Honda koji su 1972. god. otkrili mogućnost fotokatalitičkog razlaganja molekula vode korišćenjem UV zračenja i TiO_2 anode u kombinaciji sa platinskom elektrodom umočenom u vodeni rastvor elektrolita [116]. Ovo revolucionarno otkriće je otvorilo mogućnost konverzije solarne energije od strane poluprovodnika ili senzora.

Frank i Brad su 1977. god. prvi ispitivali mogućnost korišćenja ozračenog TiO_2 za prečišćavanje vode [117,118]. Ovi naučnici su istraživali reakciju fotokatalitičke oksidacije cijanida i sulfita do cijanata i sulfata i razvili potpuno novu oblast koja se naziva heterogena fotokataliza. Istraživanja su kasnije proširena na veliki broj organskih i neorganskih vrsta. Zaključeno je da se fotokataliza može uspešno koristiti kako za degradaciju organskih i neorganskih polutanata, tako i za foto-asistirane organske sinteze. Ostala najznačajnija dostignuća u razvoju TiO_2 fotokatalitičkih procesa su:

1977 - Schrauzer i Guth [119] objavljuju istraživanje o fotokatalitičkoj redukciji molekularnog azota do amonijaka na Fe dopiranom TiO_2 ;

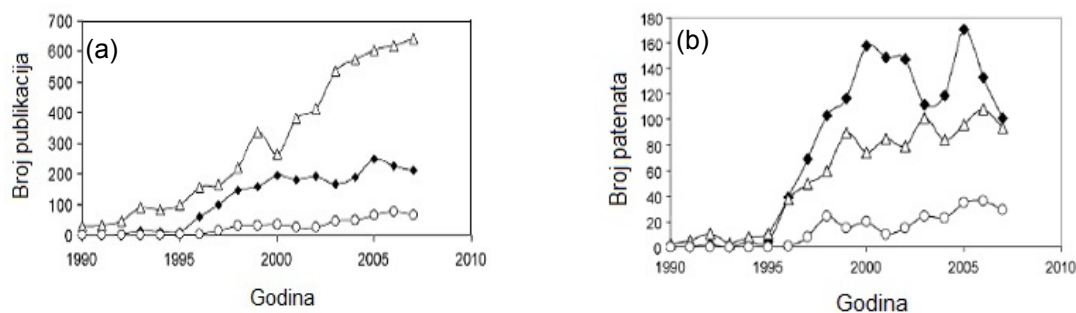
1978 - izvedena je prva organska fotosintetska reakcija, koja predstavlja alternativnu Kolbeovu reakciju [120], čime je otvoreno polje organskih fotosinteza;

1983 - izvedene su poluprovodne-senzitivne reakcije za oksidativnu mineralizaciju organskih polutanata od strane Ollisa [121,122];

1985 - TiO_2 je primenjen kao mikrobiocid [123], efikasan u fotouništenju bakterija *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* i *Escherichia coli*;

1986 - Fujishima [124] objavljuje istraživanje o primeni TiO_2 u fotouništanju ćelija tumora (HeLa ćelija) .

Danas se fotokatalitičke reakcije koriste kako za prečišćavanje vode od organskih i neorganskih polutanata, tako i za prečišćavanje vazduha [125,126,127]. Broj radova i patenata, koje se bave primenom TiO_2 u prečišćavanju vode i vazduha, kao i kod "samočistivih" površina je u stalnom porastu u poslednjih deset godina (slika 8 a,b).



Slika 8. (a) Broj naučnih radova o TiO₂ fotokatalizi po godinama (b) broj патената o TiO₂ fotokatalizi po godinama [128].

Δ - prečišćavanje voda,

◆ - prečišćavanje vazduha,

○ - "samočistive površine".

2.3.3.1. TiO₂ samočistive površine

Poznato je da površina TiO₂ može da razgradi organske polutante pomoću UV svetlosti. Zahvaljujući ovoj činjenici, TiO₂ fotokataliza je u skorije vreme našla primenu u "samočistivoj" tehnici, tj. površina prekrivena TiO₂ ostaje čista posle UV ozračivanja [129]. Ova tehnika je od velike važnosti jer koristi jeftinu solarnu energiju i štedi troškove održavanja. Watanab, Hashimoto i Fujishima su prvi demonstrirali koncept samočistive površine na keramičkoj pločici prekrivenoj TiO₂ [76]. Slična ideja razvijena je nezavisno od strane Hellera [129].

Efikasnost samočistive površine zavisi od odnosa brzine dekontaminacije i kontaminacije. TiO₂ fotokatalizator može da održi površinu čistom samo u slučaju kada je brzina fotokatalitičke dekontaminacije veća od brzine kontaminacije. Međutim, Wang i saradnici su pronašli da se samočistivi efekat površine TiO₂ može poboljšati primenom vodenog toka, npr. prirodne kiše na njenu površinu [130]. Ovi naučnici su pripisali ovaj poboljšani fenomen vodenog toka, superhidrofilnim svojstvima TiO₂ površine, tj. mogućnosti da voda prodre u međumolekulski prostor između nečistoće i superhidrofilne TiO₂ površine [131]. Najvažnija upotreba samočistivih TiO₂ površina je kod spoljnih konstrukcionih materijala, koji su izloženi obilnim sunčevim zračenjem i prirodnom kišnicom. Primena samočistivih površina kod ovih materijala može da

dovede do velikog smanjenja troškova održavanja. Kompanija TOTO, koja predstavlja pionira u "samočistivoj" tehnologiji je procenila da je zgrade u Japanu koje su prekrivene crepom potrebno čistiti svakih pet godina, dok one prekrivene "samočistivim" crepom ostaju čiste i posle 25 godina, bez ikakvog održavanja. Pranjem prozora na visokim zdanjima stvaraju se značajne količine otpadne vode, a takođe podrazumeva određen stepen rizika, pa se oblaganjem prozora finim transparentnim premazima ovakvi nedostaci prevazilaze. Primer upotrebe "samočistivih" površina je centralni aerodrom u Japanu u kome se nalazi oko 20000 m² "samočistivog" stakla.

Nove primene "samočistive" tehnologije se stalno istražuju. Zhang i saradnici su skoro objavili antireflektujući TiO₂-SiO₂ "samočistivi" sloj, koji može da nađe primenu kao spoljašnje staklo solarnih ćelija. TiO₂-SiO₂ materijali povećavaju transmisiju stakla, koja iznosi preko 97 % za vidljivu svetlost, dok za obično staklo iznosi 90-92 % [132].

Tekstili sa vezanim TiO₂ su još jedna moguća primena "samočistive" tehnologije. Skorašnja istraživanja od strane Kiwi i saradnika su pokazala da je mrlje od kafe i vina na TiO₂ tretiranim pamucima ili sintetičkim tekstilima moguće uspešno dekolorizovati na suncu [133].

2.3.3.2. TiO₂ u prečišćavanju voda

Titanijum(IV)-oksid se koristi za prečišćavanje vode od organskih i od neorganskih polutanata. Jedna od zanimljivih primena TiO₂ fotokatalizatora je u uklanjanju endokrini ometajućih hemikalija (*engl. endocrine disrupting compounds-EDC*) iz vodenih rastvora [134]. Ove hemikalije, uključujući prirodne hormone, dioksine, bisfenolA, itd. su u vodenom okruženju jako štetne za čoveka i životnu sredinu. Čak i male koncentracije ovih hemikalija ometaju normalnu endokrinu funkciju preko interakcije sa steroidnim hormonskim receptorima. Uobičajeni biološki tretmani zahtevaju dosta vremena za uklanjanje EDC supstanci, dok su se hemijske oksidacione metode pokazale neekonomičnim usled niske koncentracije EDC supstanci. Za razliku od ovih metoda, fotokatalitički procesi se se pokazali veoma uspešni za uklanjanje prirodnog i sintetskog estrogena.

Važna primena TiO₂ fotokatalitickih procesa je i u dezinfekciji vode [135], uklanjanju metala [136] i oksidaciju arsenita [137]. U svetu se sve više koristi solarna energija u

procesima fotokatalize. Za zemlje u razvoju solarni fotokatalitički procesi za dezinfekciju vode su naročito važni radi dobijanja pijaće vode, čime se naročito poboljšava zdravstveno stanje stanovništva

Na tržištu postoji nekoliko tipova postrojenja za prečišćavanje voda koje koriste TiO_2 fotokatalitički proces. Jedno od takvih postrojenja se koristi za uklanjanje isparljivih organskih jedinjenja kao što su: trihloretilen, tetrahloretilen, 1,3-dihlorbenzen i dihlormetan iz podzemnih voda ili zemljišta. Postrojenje najčešće uključuje usisavanje podzemne vode pomoću dubokog bunara, prskanje vodom radi otparavanja VOC u gasovitu fazu, a potom fotokatalitičku razgradnju gasovitih VOC.

U procesu komercijalizacije tehnološkog procesa, prečišćavanje voda dosta zaostaje za prečišćavanjem vazduha. U poređenju sa prečišćavanjem vazduha, glavni problemi u praktičnoj primeni tretmana voda nastaju usled sledećih razloga: manje efikasnosti degradacije polutanata u vodi, veće koncentracije polutanata u otpadnoj vodi nego u vazduhu, manjeg kontakta polutanta sa fotokatalizatorom usled sporije difuzije kroz vodu, komplikovane separacije i ponovnog korišćenja praškastog katalizatora iz vode, velikih poteškoća kod automatskih operacija.

2.3.3.3. TiO_2 u prečišćavanju vazduha

Jedna od najvažnijih primena TiO_2 fotokatalize je u dekontaminaciji, dezodorizaciji i dezinfekciji vazduha u zatvorenim prostorijama. Niske koncentracije VOC supstanci, kao što su formaldehid i toluen, koje se emituju sa unutrašnjeg opremanja ili konstrukcionih materijala, mogu da izazovu tzv. "sindrom bolesnih zgrada" i ostale bolesti. Vazduh u zatvorenim javnim prostorijama najčešće je kontaminiran bakterijama, što može da ugrozi zdravlje ljudi. Uobičajene metode za prečišćavanje vazduha koriste filtere (recimo na bazi aktivnog uglja) koji posle upotrebe postaju kontaminirani adsorbovanom supstancom i gube svoja svojstva nakon odgovarajućeg perioda korišćenja. Takođe, upotreba ovih filtera izaziva sekundarno zagađenje.

Fotokatalitički filteri pokazuju bolji učinak od konvencionalnih filtera jer pored akumulacije, ovi filteri i razgrađuju organske supstance [138]. Šta više, oni mogu da unište bakterije iz zatvorenih prostorija, što je takođe važno za prečišćavanje vazduha [139]. Fotokatalitički filteri se sastoje iz TiO_2 nanočestica vezanih za aktivni uglj,

zeolite, i druge ko-adsorbense, koji olakšavaju adsorpciju VOC na filterima i obezbeđuju da ne dodje do difundovanja gasovitih intermedijera u ambijentalnu atmosferu. Intezitet UV svetlosti od nekoliko mW/cm^2 obezbeđuje brzu mineralizaciju VOC supstanci koja se obično kreće u koncentracijama jednakim ili nižim od 1 mg/L. Vazdušni čistači su najčešća oprema na tržištu koja se bazirana na fotokatalitičkim filterima i našla je primenu u bolnicama, kancelarijama, sobama za pušače, hotelima, itd.

TiO₂ fotokatalitički procesi se mogu koristiti i za uklanjanje oksida azota (izduvni gasovi kod automobila), koji predstavljaju ozbiljan izvor zagađenja u urbanim sredinama. Kompanije u Japanu razmatraju mogućnost prekrivanja autoputeva sa TiO₂, što bi, uz prisustvo sunčeve svetlosti obezbedilo direktno uklanjanja NO_x oksida.

Na tržištu su dostupne i opeke premazane TiO₂ koje služe za pokrivanje pločnika, što omogućava da se skoro sve organske nečistoće *in situ* potpuno degraduju [131].

TiO₂ se koristi i za otklanjanje neprijatnih mirisa koji potiču od organskih supstanci. Stoga je ovaj oksid našao primenu u proizvodnji pločica za kupatila, koje se oblažu tankim filmom sa česticama TiO₂, kao i u proizvodnji osveživača vazduha u automobilima.

2.3.3.4. TiO₂ u ostalim fotoindukivnim procesima

Titanijum(IV)-oksid je moguće koristiti za pripremu samo-sterilisane površine. Primena ovih materijala je naročito važna u bolnicama i domovima za starija lica, gde je kontrola bakterija i virusa na površini i u vazduhu veoma važna. U saradnji sa TOTO Ltd., Fujishima i saradnici su razvili tip antibakterijskog crepa vezivanjem običnog crepa sa TiO₂-Cu kompozitnim slojem. Ispitivanjem je pokazano da su posle jednog sata zračenja, pri intezitetu UV svetlosti od $4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, sve bakterije na crepu bile uništene [138].

Zbog svojih super-hidrofilnih svojstava, TiO₂ se može koristiti kao materijal protiv magljenja. Prva komercijalna primena ovog fenomena je kod spoljašnjih ogledala automobila. Pošto slivanje kiše na spoljašnjim ogledalima automobila može da predstavlja veliki bezbednosni problem, rešenje je pronađeno u staklima sa hidrofilnim slojem TiO₂, kod kojih ne dolazi do zadržavanja kapi kiše. Kompanija TOTO Ltd.

trenutno snabdeva najveće automobilske kompanije sa TiO_2 staklom za spoljašnja ogledala [140]. Upotreba tehnologije protiv magljenja nije ograničena samo na ogledala i stakla, već se može koristiti i kod klima uređaja.

Naučnici Regan i Gratzel [141] su 1991. god. otkrili da se TiO_2 nanočestice mogu efikasno primeniti u solarnim ćelijama, koje su dobile naziv Gratzelove ćelije. U ovim solarnim ćelijama, čestice TiO_2 zajedno sa bojom, koja apsorbuje široku oblast talasnih dužina, postavljene su između dve elektrode u rastvoru elektrolita sa jodidnim jonima. Usled eksitacije, u molekulu boje dolazi do prelaska elektrona sa jedne orbitale na drugu. Elektroni zatim prelaze sa molekula boje na molekul TiO_2 i difunduju ka jednoj elektrodi, dok jodidni joni sprovode elektrone ka drugoj elektrodi radi regenerisanja boje. Gratzelove solarne ćelije su zamenile do tada korišćene solarne ćelije na bazi SiO_2 , čime je ostvarena značajna ekonomska ušteda i mogućnost korišćenja solarnih ćelija u siromašnim zemljama.

2.4. STRUKTURNI FAKTORI KOJI UTIČU NA FOTOAKTIVNOST TiO_2

Glavni cilj istraživanja vezanih za fotokatalitičke reakcije je sinteza katalizatora visoke fotoaktivnosti. Pošto su poluprovodni fotokatalizatori uvek čvrsti materijali, variranjem metoda njihove sinteze mogu se dobiti materijali različitih karakteristika (veličina i raspodela čestica, specifična površina, kristalna i površinska struktura), čak i u slučaju kada se radi o katalizatorima iste hemijske strukture. Sva pomenuta svojstva fotokatalizatora imaju značajan uticaj na njegovu fotoaktivnost. Zbog toga naučna ispitivanja koja se bave povezivanjem fizičkih i strukturnih svojstava fotokatalizatora i njegove fotoaktivnosti imaju veliki značaj za oblast fotohemije.

2.4.1. Kristalna struktura

Važan faktor koji utiče na fotoaktivnost katalizatora je njegova kristalna struktura. Kao što je već navedeno, tri najviše proučavane kristalne polimorfne faze TiO_2 su anataz, rutil i brukit, sa tim da su prve dve faze najvažnije za fotokatalitičku primenu. Brukit fazu je teško dobiti u čistoj formi, pa je zato fotokatalitička aktivnost ove faze manje proučavana [142].

Iako su kristalne rešetke rutil i anataz faze slične, postoji nekoliko važnih razlika između ove dve faze. Rutil faza ima direktni zabranjeni energetski prelaz od 3,02 eV, dok je kod anataz faze ovaj prelaz dozvoljeni indirektni i iznosi 3,23 eV. Za razliku od anataz faze koja skoro uvek pokazuje dobru fotokatalitičku aktivnost, dobra fotokatalitička aktivnost rutil faze se sreće samo u retkim slučajevima [143], dok je u većini slučajeva rutil faza fotokatalitički neaktivna [75, 144]. Mala razlika u energetskom razmaku ovih faza ne može da bude glavni uzrok njihove različite aktivnosti. Glavni uzrok različite aktivnosti ovih faza je u različitoj brzini rekombinacije fononastalih e^- i h^+ i različitom broju aktivnih centara [144].

Brzina rekombinacije e^- i h^+ je veća kod rutil nego kod anataz faze. Razlog leži u tome da anataz faza ima veći broj redukovanih Ti^{3+} centara od rutil faze [145]. Ti^{3+} centri se stvaraju redukcijom Ti^{4+} centara pomoću fotostvorenih elektrona. Vezujući fotostvorene elektrone, smanjuje se mogućnost rekombinacije e^- i h^+ , pa samim tim raste broj h^+ koji mogu da učestvuju u stvaranju hidroksil radikala [146, 147].

Različita aktivnosti anataz i rutil faze se može objasniti i različitom relativnom stabilnošću adsorbovanih hidroksil grupa. Kod anataz faze ne postoji premošćeni kiseonikov atom i adsorbovane hidroksilne grupe se veoma lako uklanjaju sa trostruko koordiniranog atoma kiseonika, pa mogu da se iskoriste za stvaranje hidroksilnih radikala, povećavajući na taj način brzinu degradacije [148].

Pošto je rutil faza termodinamički stabilnija od anataz faze, prilikom zagrevanja dolazi do prelaska iz anataz u rutil fazu. Ova temperatura prelaza se nalazi u opsegu od 600 °C do 1000 °C i zavisi od mnogo parametara: veličine čestica anataz faze, metode pripreme, brzine zagrevanja, morfoloških svojstava TiO_2 , nečistoća, podloge kod TiO_2 filmova, itd. Zagrevanje je praćeno nepovratnim gubitkom površinskih hidroksilnih grupa i smanjenjem specifične površine i poroznosti, što dodatno doprinosi smanjenju aktivnosti rutil faze.

Sa druge strane, mnoge studije su pokazale da je kombinacija anataz i rutil faze aktivnija od čiste anataz faze [149,150,151]. Neslaganje rezultata u različitim studijama može da bude posledica različitih faktora, npr. različite specifične površine, raspodele pora, veličine kristala, metode pripreme TiO_2 , ili načina predstavljanja fotoaktivnosti. U velikom broju studija je pokazano da komercijalni prah TiO_2 , Aeroxide P25, koji pored anataz i rutil faze sadrži i amorfnu fazu, poseduje veću aktivnost od čistih faza

[150,152]. Ovaj katalizator se pokazao veoma aktivan u fotodegradaciji velikog broja organskih polutanata i često se koristi kao referenti fotokatalizator, o čemu će naknadno biti reči.

2.4.2. Kristalni defekti

U prirodi ne postoji ni jedan materijal sa idealnom kristalnom strukturom. Čak i unutar jednog kristala postoje tačkasti defekti (pomerene rešetke atoma/jona, vakancije, strani atomi/joni) i dislokacije. U polikristalnim materijalima dodatni defekti predstavljaju granice čestica i kristalita. Ovi defekti mogu da uvedu energetske nivoe unutar energetske razlike, čija pozicija zavisi od prirode defekta. Prema teoriji poluprovodnika [153] donorska stanja se nalaze nešto ispod provodne trake, dok se akceptorska stanja nalaze nešto iznad valentne trake. Defektni nivoi unutar energetske trake predstavljaju "trap" nivoe, i za elektrone i za šupljine. U fotokatalizi se često koristi termin "trap", koji označava mesto gde su stalno (duboko) ili privremeno (plitko) vezani nosioci naelektrisanja. Definicija "trap" mesta nije najjasnija, jer svi nivou unutar energetske trake imaju potencijal da budu trap mesta. Ovi "trap" nivoi mogu da povećaju ili smanje fotoaktivnost. Na primer, "trapping" može biti koristan ukoliko lokalizuje nosače naelektrisanja na važnim elektron transfer centrima na TiO_2 površini ili ako promovise separaciju naelektrisanja. Sa druge strane, "trapping" je štetan, ukoliko se "trap" mesta nalaze daleko od elektron transfer centara ili ukoliko dovode do rekombinacije. Što se dublje trap centar nalazi unutar energetske trake, veća je njegova moć da veže centre naelektrisanja, odnosno manje su šanse da će vezani nosač naelektrisanja napustiti "trap" mesto za vreme svog životnog veka. Donorski i akceptorski nivoi, blizu granica energetske trake, mogu takođe da imaju ulogu "trap" mesta. Akceptorski nivoi poboljšavaju razdvajanje elektrona i šupljina, ali ukoliko su nosioci naelektrisanja veoma čvrsto vezani, oni neće biti sposobni da započnu fotokatalitičku redoks reakciju. Zbog toga, povećanje ili smanjenje aktivnosti od strane defekata veoma zavisi od prirode samih defekata i od prisustva ostalih defekata.

2.4.2.1. Kristaliničnost

Važan faktor koji utiče na fotokatalitičku aktivnost TiO_2 je stepen kristaliničnosti, koji zavisi od stvarne veličine kristalita i od odnosa kristalne i amorfne faze.

Veći stepen kristaliničnosti rezultira u manjem broju kristalnih defekata, što ima za posledicu povećanje fotokatalitičke aktivnosti. Amorfni TiO_2 pokazuje zanemarljivu fotoaktivnost, najverovatnije zbog velikog broja defekata u strukturi. Jako su retke studije koje su pokazale da je amorfni TiO_2 fotoaktivan [154].

Kada se razmatra uticaj veličine kristalita na fotoaktivnost, treba imati na umu da veličina čestice i kristalita ne moraju biti isti. Veličina kristala je određena oblašću iste kristalografske orijentacije (unutar čestice), dok je veličina čestica određena prisustvom vidljivih granica, pa su tako unutar jedne čestice moguće različite veličine kristalita. Postoje teškoće prilikom određivanja uticaja veličine kristalita na fotokatalitičku aktivnost, jer je teško menjati veličinu kristala, a da pri tom ostane nepromenjena veličina čestice. Da bi se izazvao rast kristala anataz faze, potrebno je povećati temperaturu, što rezultira u rastu čestica i mogućem prelasku u rutil fazu. Da bi se ovo sprečilo, u mnogim istraživanjima se koristi SiO_2 kao inhibitor rasta čestica. Ova istraživanja su pokazala da povećanje veličine kristalita utiče na povećanje fotokatalitičke aktivnosti [155]. Korišćenjem SiO_2 , kao aditiva za inhibiranje rasta čestica, takođe se sprečava anataz - rutil transformacija, pa je moguće zagrevanje TiO_2 na povišenoj temperaturi bez fazne transformacije.

2.4.3. Površinska hidroksilacija

Površinska hidroksilacija ima veoma važnu ulogu u procesu fotodegradacije jer:

- hidroksilne grupe direktno učestvuju u reakcionom mehanizmu, tako što vezuju šupljine i stvaraju hidroksilne radikale,
- hidroksilne grupe predstavljaju aktivne centre za adsorpciju reaktanta,
- na mestima gde se nalaze hidroksilne grupe dešava se vezivanje elektrona od strane adsorbovanog kiseonika [75].

Proces hidroksilacije je važan ne samo zbog stvaranja superoksidnog radikala, već i zbog smanjivanja e^-/h^+ rekombinacije.

U gasovitoj fazi stepen hidroksilacije zavisi od sadržaja vode u atmosferi (relativne vlažnosti), dok je u rastvoru povezana sa vrednosti pH. Stepen hidroksilnih grupa zavisi i od površinske strukture katalizatora. Pošto se hidroksilne grupe stvaraju disocijacijom vode, poželjno je da na površini katalizatora postoje kiseli i bazni centri na odgovarajućoj udaljenosti [75]. Molekuli vode se u početku vezuju za površinske centre sa kiselim karakterom, odnosno za Ti katjone, sa koordinacionim brojem manjim od 6. Susedni površinski centri sa baznim svojstvima, premošćeni atomi kiseonika, potom primaju proton. Stepen površinske hidroksilacije se povećava sa povećanjem broja kiselih centara na površini.

2.4.4. Veličina čestica (specifična površina)

Na fotoaktivnost utiče i veličina čestica, pa samim tim i specifična površina. Sa smanjenjem veličine čestica, tj. sa povećanjem specifične površine, povećava se broj aktivnih centara, odnosno povećava se količina supstrata koja okružuje e^-/h^+ parove, što utiče na povećanje fotoaktivnosti. Takođe, kada se koriste čestice nano dimenzija, smanjuje se put koje nosioci naelektrisanja treba da pređu da bi dospeli do površine čestice, a samim tim se smanjuje i mogućnost njihove rekombinacije.

Međutim, smanjenje veličine čestica može i nepovoljno da utiče na fotoaktivnost. Kada se veličina čestica smanji ispod kritične vrednosti (10-25 nm) [156] dolazi do povećanja površinskih defekata. Površinski defekti su štetni za fotokatalitičku aktivnost, jer se oni ponašaju kao "trap" mesta za elektrone i šupljine i na taj način povećavaju mogućnost rekombinacije. Površina kristala, je u nekom smislu, defektno mesto, gde se kontinuitet kristalne strukture završava, pa usled toga, sa povećanjem specifične površine, povećava se i mogućnost e^-/h^+ rekombinacije.

Da li će povećanje veličine čestica uticati na povećanje ili smanjenje fotokatalitičke aktivnosti, zavisi od toga da li veći uticaj na fotokatalitičku aktivnost ima e^-/h^+ rekombinacija ili efekat povećanja broja aktivnih centara. Drugim rečima, kada je površinska reakcija dominantnija od rekombinacije, fotokatalizator veće specifične

površine je aktivniji i obrnuto, kada je rekombinacija dominantnija od površinske reakcije, fotokatalizator manje specifične površine je aktivniji.

2.4.4.1. Kvantum efekat kod nanočestica

Sa smanjenjem veličine čestica, dolazi do postepenog prelaza sa svojstva poluprovodnika na molekularna svojstva. Ovaj kvantizacioni efekat (makročestice → koloidi → nanočestice) postaje očigledan kada veličina čestica poluprovodnika postane slična sa de Broglie talasnom dužinom nosioca naelektrisanja, koja iznosi između 5 nm i 25 nm [157]. Kod ovih kvantum čestica, talasna funkcija nosioca naelektrisanja se rasprostire preko celih čestica poluprovodnika. Usled toga, nosioci naelektrisanja ne moraju da difunduju do površine da bi započeli reakciju sa reaktantima prisutnim na površini čestica, i kao posledica toga, moguće je dobiti vrednost kvantnog prinosa blizu jedinice.

Još jedan kvantizacioni efekat je povećanje energije elektronskog procepa, i usled toga hipsokromno pomeranje apsorpcije [158]. Kao rezultat toga, redoks potencijal fotostvorenih elektrona i šupljina se povećava (povećava se njihova oksidaciona i redukciona moć) i katalitička reakcija se razlikuje od fotoelektrohemijske reakcije kod TiO₂ čistih prahova [159]. Sa druge strane, povećanje potencijala smanjuje apsorpciju svetlosti u bliskoj UV oblasti. Takođe, sa povećanjem potencijala dolazi do povećanja elektron-šupljina rekombinacije usled porasta elektrostatičkog privlačenja između njih.

2.4.5. TiO₂ Aeroxide P25

Aeroxide P25 predstavlja jedan od najviše proučavanih komercijalnih TiO₂ katalizatora. Ovaj katalizator pokazuje visoku aktivnost u fotodegradaciji većine organskih jedinjenja, pa se zbog toga koristi kao referentni katalizator u mnogim fotokatalitičkim reakcijama. Predstavlja mešavinu anataz i rutil faze i u većini slučajeva pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost od čistih faza [148,151,152, 160,161,162,163,164]. U tabeli 8 data su osnovna svojstva ovog komercijalnog katalizatora [165].

Tabela 8 Osnovna svojstva Aeroxide P25 TiO₂

Aeroxide P25	
Specifična površina, m ² /g	56
Zapremina pora, cm ³ /g	0,25
Veličina pora, nm	17,5
Veličina čestica, nm	26
Veličina kristalita	21
Udeo rutila, %	20-25
Udeo anataza, %	75-80

Postoje različiti mehanizmi kojima se objašnjava povećana aktivnost Aeroxide P25 katalizatora, u odnosu na čistu anataz fazu. Prvobitno se smatralo da prisustvo rutil faze povećava aktivnost anataz faze, delujući kao "elektron sink" [152, 160]. Prema predloženom mehanizmu, rutil faza vezuje fotonastale elektrone iz anataz faze, i tako stabilise šupljine iz anataz faze, sprečavajući na taj način e⁻/h⁺ rekombinaciju. Ovo omogućava šupljinama iz anataz faze da slobodno difunduju prema površini, reaguju sa hidroksil grupama i stvore hidroksil radikale. Skorašnjim istraživanjem od strane Hurum i saradnika [163] predložen je alternativni mehanizam za povećanu aktivnost Aeroxide P25. Pošto je brzina rekombinacije veća u rutil, nego u anataz fazi, pretpostavlja se da se u Aeroxide P25 TiO₂ vrši aktiviranje rutil faze. Prema predloženom mehanizmu, transfer elektrona se vrši od rutil do anataz faze, a ne od anataz do rutil faze kako se do tada mislilo. Autori [163] smatraju da je veća verovatnoća da se prelaz elektrona vrši sa energetski višeg na energetski niži, pa samim tim i stabilniji, elektronski nivo. Time dolazi do smanjivanja brzine rekombinacije u rutil fazi i povećanja frakcije stvorenih šupljina, slobodnih za stvaranje radikala. Autori takođe navode da je neophodno da anataz i rutil nanoklasteri budu blisko vezani kako bi se olakšao međučestični elektronski transfer. Ipak, predloženi Hurumov mehanizam je donekle diskutabilan. Iako prelazak elektrona sa rutil na anataz fazu dovodi do povećanja broja dostupnih šupljina u rutil fazi, smatra se da se ipak veći broj šupljina nalazi na površini anataz faze. Takođe, Hurum-ov mehanizam ne uzima u obzir različitu stabilnost hidroksilnih grupa u anataz i rutil fazi [166,167]. Razlog povećane aktivnosti

Aeroxide P25 još uvek nije u potpunosti razjašnjen i veliki broj studija se i dalje bavi ovom problematikom.

Ostaje diskutabilno da li se sinergetski efekat koji postoji u slučaju Aeroxide P25 (veličina čestica ~ 20 nm) može ostvariti i u ostalim anataz/rutil sistemima naročito onim sa ultrafinim česticama (<10 nm). Takođe se postavlja pitanje da li relativni odnos anataz/rutil faze utiče na ovaj sinergetski efekat. Uticaj oblika kristala i dominantne kristalografske površine na fotokatalitičku aktivnost TiO_2 još uvek nisu dovoljno istraženi i na ovom polju se dosta istražuje poslednjih godina.

2.5. UTICAJ STRUKTURE SUPSTRATA NA BRZINU FOTOHEMIJSKIH REAKCIJA

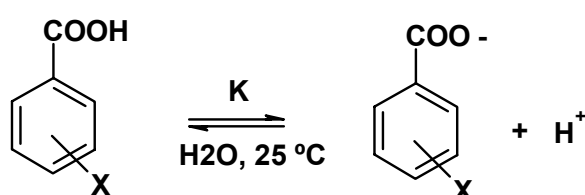
Različite studije su pokazale da brzina fotokatalitičke degradacije aromatičnih jedinjenja zavisi od broja supstituenata, njihovih elektronskih svojstava i položaja u aromatičnom prstenu (orto, meta i para) [168,169]. Međutim samo je u nekoliko studija brzina fotokatalitičke degradacije povezana sa parametrima karakterističnim za aromatična jedinjenja: Hammett-ovim konstantama (σ) [170,171,172,173], 1-oktanol-voda particionim koeficijentima (K_{ow}) [173] i kvantno hemijskim svojstvima. Hammett-ove konstante predstavljaju uticaj različitih supstituenata na elektronski karakter celog aromatičnog sistema, dok se 1-oktanol-voda particioni koeficijent odnosi na molekulska hidrofobnost i povezan je sa stepenom adsorpcije organskog molekula na TiO_2 .

U sledećem poglavlju će biti reči o Hammett-ovoj jednačini i elektronskom uticaju supstituenata na brzinu fotokatalitičkih reakcija.

2.5.1. Hammett-ova jednačina

Kvantitativni odnosi strukture i reaktivnosti organskih molekula oduvek su predstavljali veliki izazov za hemičare. U okviru toga posebno je bilo važno ispitati elektronski uticaj supstituenata na brzinu i tok reakcije, odnosno položaj ravnoteže kod povratnih reakcija. Sumirajući sva dotadašnja istraživanja, Hammett [174] je 1937. god. pretpostavio da se efekti supstituenata mogu odrediti proučavanjem reakcije funkcionalnih grupa u

bočnom nizu benzenovog jezgra u prisustvu supstituenata X u meta ili para položaju u odnosu na reakcioni centar. Kao model reakciju Hammett je predložio disocijaciju benzojeve kiseline na 25 °C u vodi kao rastvaraču. Kvantitativna mera elektronskih efekata supstituenata predstavljena je razlikom pKa vrednosti nesupstituisane i supstituisane benzojeve kiseline. Parametar σ , koji se naziva konstanta supstituenta, definisan je jednačinom (2) za ravnotežu prikazanu na shemi 5 i predstavlja kvantitativnu meru elektronskog efekta supstituenta (u odnosu na vodonik) u određenom položaju benzenovog jezgra (meta i para) i nezavisna je od prirode reakcije.



Shema 5. Disocijacija benzojeve kiseline u vodi, na 25 °C.

$$\sigma_x = \log K - \log K_0 = -pKa + (pKa)_0 = \log \frac{K}{K_0} \quad (2)$$

gde je:

σ_x - konstanta supstituenta,

K - konstanta ravnoteže supstituisane benzojeve kiseline,

K_0 - konstanta ravnoteže nesupstituisane benzojeve kiseline.

U tabeli 9 prikazane su pKa vrednosti benzojeve kiseline i supstituisanih benzojevih kiselina, kao i vrednosti konstanti supstituenata u meta položaju (σ_m) i para položaju (σ_p), izračunatih korišćenjem jednačine 2.

Tabela 9 pKa vrednosti benzojeve kiseline i supstituisanih benzojevih kiselina (H₂O, 25 °C)

Supstituent	pKa (m)	pKa (p)	σ_m	σ_p
H	4,21	4,21	0	0
NO ₂	3,50	3,43	0,71	0,78
CH ₃	4,28	4,38	-0,07	-0,17

Supstituenti koji privlače elektrone, kao NO₂ grupa, povećavaju konstantu ravnoteže K_s stabilizujući karboksilatni anjon i njihove σ konstante imaju pozitivnu vrednost. Sa druge strane, elektron-donorske grupe, kao CH₃ grupa, smanjuju konstantu ravnoteže i njihove σ vrednosti su negativne (poređenje se vrši sa vodonikom, za koji je uzeto da ima $\sigma=0$)

U Tabeli 10 su prikazane vrednosti Hammett-ovih konstanti za različite supstituente izračunate korišćenjem jednačine 2 [175,176].

Tabela 10 Hammett-ove konstante supstituenata

Supstituent	σ_m	σ_p	Supstituent	σ_m	σ_p
CH ₃	-0,07	-0,17	OCH ₃	0,12	-0,27
CH ₂ CH ₃	-0,07	-0,15	OC ₆ H ₅	0,25	-0,32
C ₆ H ₅	0,06	-0,01	SH	0,25	0,15
CF ₃	0,43	0,54	SCH ₃	0,15	0,00
CN	0,56	0,66	F	0,34	0,06
COCH ₃	0,38	0,50	Cl	0,37	0,23
COOH	0,37	0,45	Br	0,39	0,23
NH ₂	-0,16	-0,66	I	0,35	0,28
N(CH ₃) ₂	-0,21	-0,83	+N(CH ₃) ₃	0,88	0,82
NO ₂	0,71	0,78	S(CH ₃) ₂	1,00	0,90
OH	0,12	-0,37	C(CH ₃) ₃	-0,10	-0,20
O ⁻	-0,708	-1,00	+N ₂	1,76	1,91

Elektron-donorski supstituenti imaju negativne vrednosti σ konstante, dok elektron-akceptorski supstituenti imaju pozitivne vrednosti. Što su jača elektron-akceptorska i elektron-donorska svojstva supstituenata, veće su i vrednosti ovih konstanti.

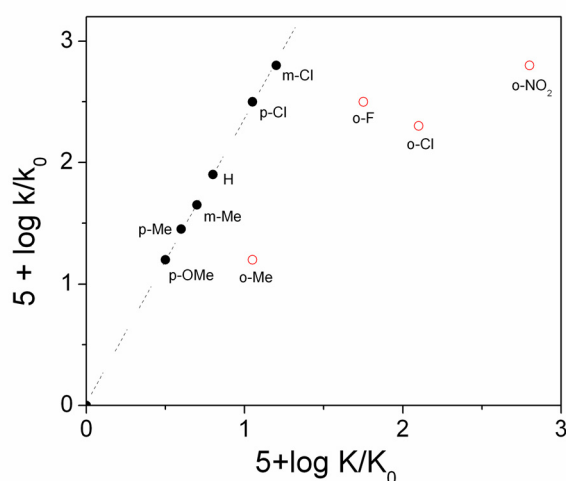
Sličan uticaj kao i na disocijaciju kiselina, elektron-donorski i elektron-akceptorski supstituenti ostvaruju na brzinu nekih hemijskih reakcija. U tabeli 11 su date vrednosti konstante alkalne hidrolize etil estara benzoevih kiselina u odnosu na nesupstituisani estar.

Tabela 11 Konstante brzine alkalne hidrolize etil estara nekih supstituisanih benzoevih kiselina (85 % voda-etanol na 25 °C)

Supstituent	$k \times 10^5, \text{ dm}^3 / (\text{mol s})$
H	62,1
m-NO ₂	4290
p-NO ₂	7200
m-CH ₃	43
p-CH ₃	28
p-OCH ₃	13

Podaci iz Tabele 11 pokazuju da NO₂ grupa kao elektron-akceptorska grupa, povećava brzinu alkalne hidrolize etil estara benzoevih kiselina, dok CH₃ i OCH₃ kao elektron-donorske grupe, smanjuju brzine ove reakcije u odnosu na nesupstituisane estre.

Uspostavljanjem korelacije između logaritamskih vrednosti konstanti disocijacije supstituisanih benzoevih kiselina i logaritamskih vrednosti konstanti brzine hidrolize odgovarajućih supstituisanih estara benzoeve kiseline pokazano je da se kod meta i para derivata dobijene vrednosti nalaze na pravoj liniji, što nije slučaj za orto derivate (slika 9). Orto derivati ne zadovoljavaju pravolinijsku zavisnost, jer za razliku od meta i para derivata, orto derivati osim elektronskih pokazuju i sterne efekte.



Slika 9. Korelacija $\log k/k_0$ alkalne hidrolize etil-benzoata sa $\log K/K_0$ disocijacije benzoevih kiselina.

Linearna zavisnost prikazana na slici 9 ukazuje na činjenicu da supstituenti ostvaruju proporcionalni uticaj na disocijaciju benzoeve kiseline kao i na alkalnu hidrolizu etilbenzoata. Nagib prave linije označava se sa ρ i naziva se reakciona konstanta. Reakciona konstanta predstavlja meru osetljivosti reakcije ili ravnoteže na elektronske efekte supstituenata u poređenju sa osetljivošću disocijacije benzoeve kiseline u vodi na 25 °C, za koju je $\rho = 1,00$.

Na osnovu zavisnosti prikazane na slici 8 lako se može izvesti jednačina 3:

$$\log k = \rho \log K + C \quad (3)$$

u slučaju kada je X=H, jednačina je :

$$\log k_0 = \rho \log K_0 + C \quad (4)$$

Oduzimanjem prve jednačine od druge, dobija se:

$$\log k - \log k_0 = \rho (\log K - \log K_0) \quad (5)$$

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \log \frac{K}{K_0} \quad (6)$$

Ova jednačina se može napisati u još prostijem obliku, ako se $\log K/K_0$ zameni konstantom σ (jednačina 7).

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma \quad (7)$$

Jednačina je poznata pod imenom Hammett-ova jednačina i predstavlja kvantitativnu procenu efekta supstituenata. Hammett-ova jednačina se može primeniti na proučavanje velikog broja hemijskih reakcija ili ravnoteža.

Analogna jednačina za ravnotežnu reakciju je jednačina (8).

$$\log \frac{K}{K_0} = \rho\sigma \quad (8)$$

U slučajevima kada u prelaznom stanju dolazi do povećanja negativnog naboja na reakcionom centru, reakciona konstanta je veća od nule i ove reakcije su ubrzane elektron-akceptorskim supstituentima, a usporene elektron-donorskim supstituentima. Suprotno, kod reakcija u kojima se javlja pozitivno naelektrisanje u prelaznom stanju, reakciona konstanta ima negativnu vrednost i ove reakcije su ubrzane elektron-donorskim, a usporene elektron-akceptorskim supstituentima.

Iako Hammett-ova jednačina može poslužiti za izračunavanje nepoznatih konstanti ravnoteže ili konstanti brzine hemijske reakcije, njena najvažnija primena je u proučavanju prirode prelaznih stanja ili preciznije rečeno u proučavanju mehanizama reakcija. Na osnovu znaka i vrednosti reakcione konstante vrlo korisne informacije se mogu dobiti o mehanizmu organskih reakcija.

2.5.2. Primena Hammett-ove jednačine kod heterogenih fotokatalitičkih reakcija

Studije koje se bave proučavanjem uticaja strukture na brzinu degradacije su pokazale da brzina fotokatalitičke degradacije para supstituisanih aromatičnih jedinjenja zavisi od vrste supstituenta na benzenovom jezgru [170,171,172]. Elektron-donorske grupe povećavaju brzinu, dok elektron-akceptorske grupe smanjuju brzinu fotokatalitičke degradacije, što potvrđuje elektrofilnu prirodu reakcije, odnosno elektrofilni napad hidroskil radikala na molekul polutanta.

Parra i saradnici [172] su proučavali fotodegradaciju *p*-supstituisanih fenola korišćenjem TiO₂. Rezultati su pokazali da se najveća brzina degradacije dobija u slučaju *p*-metoksifenola, a najmanja u slučaju *p*-nitrofenola. Slaba korelacija brzina degradacije i Hammett-ovih konstanti je dobijena kada su uzeti u obzir svi ispitivani supstituisani fenoli. Međutim, kada se *p*-halofenoli korelišu posebno i kada se hidrohinon ne uzme u obzir, dobijena je dobra korelacija između brzine degradacije i Hammett-ovih konstanti.

Sangchakr i saradnici [170] su ispitivali uticaj supstituenata na brzinu degradacije supstituisanih natrijum-benzensulfonata. Rezultati su pokazali da elektron-donori

povećavaju, dok elektron-akceptori uspravaju brzinu degradacije. Pokazano je da su brzine degradacije u dobroj korelaciji sa Hammett-ovim konstantama. Jedini izuzetak je dobijen kod natrijum-benzensulfonata sa hidroski supstituentima, koji su pokazivali manju brzinu od predviđene.

U radu O'Shea i saradnika [171] isptivan je uticaj različitih supstituenata na fotokatalitičku degradaciju fenola. Rezultati su pokazali da je brzina degradacije fenola sa nehalogenim supstituentima nezavisna od Hammett-ovih konstanti supstituenta. Sa druge strane, dobra korelacija je ustanovljena između Hammett-ovih konstanti i brzine degradacije halogenih fenola. Različiti rezultati Hammett-ove korelacije ukazuju da postoje različiti reakcioni putevi degradacije halogenih i nehalogenih fenola. Takođe, autori su korelisali Langmuir-Hinselwood adsorpcione konstanti sa Hammett-ovim konstantama. Različite vrednosti adsorpcionih konstanti halogenih i nehalogenih fenola ukazuju na različite modele adsorpcije kod proučavanih fenola.

2.6. KINETIKA I MEHANIZMI HETEROGENIH FOTOKATALITIČKIH REAKCIJA

2.6.1. Opšti mehanizam heterogenih katalitičkih reakcija

Dok se kod homogenih katalitičkih reakcija sve supstance (reaktanti, proizvodi reakcije i katalizator) nalaze u istoj fazi, kod heterogenih katalitičkih reakcija katalizator je različite faze u odnosu na reaktante. Najčešće se katalizator nalazi u čvrstom, dok se reaktanti nalaze u tečnom ili gasovitom stanju.

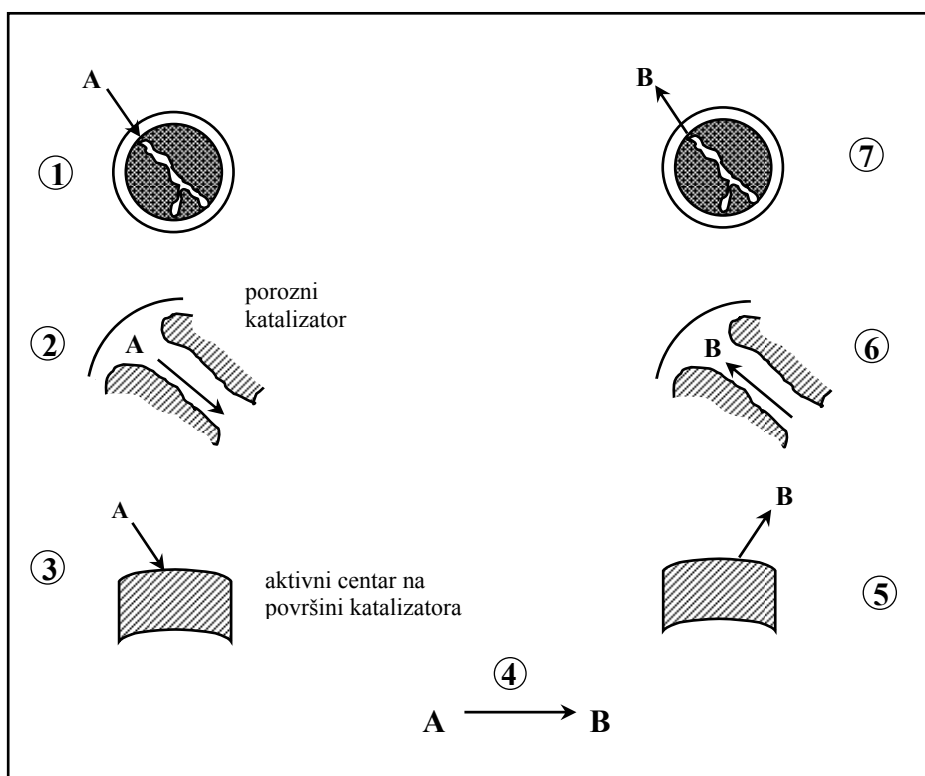
Heterogene katalitičke reakcije karakteriše adsorpcija reaktanata na površini katalizatora, i to ne fizička, za koje su odgovorne Wand der Waals-ove sile, već hemisorpcija, pri čemu nastaju valentne veze, čije su energije veza veće nego energija Wand der Waals-ovih sila. Kod heterogene katalize reakcija se odigrava na aktivnim centrima na površini katalizatora.

Ograničenja prenosa mase mogu da imaju veliki uticaj na brzinu katalitičkih reakcija. Za razliku od homogenih reakcija, kod kojih je uticaj prenosa mase najčešće zanemarljiv, brzina heterogenih katalitičkih reakcija zavisi u velikoj meri od prenosa mase ili difuzije između faza. Reakcije katalizovane čvrstim katalizatorom dešavaju se

kada molekul reaktanta stupi u kontakt sa aktivnim centrom, koji se najčešće nalazi unutar pore katalizatora. Drugi rečim, heterogena katalitička reakcija se dešava kada molekul reaktanta difunduje kroz sloj fluida oko čestice katalizatora (spoljna difuzija ili film difuzija), a zatim kroz pore čestice (unutrašnja difuzija).

Heterogena katalizovana reakcija se sastoji iz 7 stupnjeva (slika 10):

- (1) difuzija reaktanta kroz granični sloj do spoljne površine čestice katalizatora (spoljna difuzija ili film difuzija),
- (2) difuzija reaktanta kroz pore katalizatora do mesta gde se odigrava hemijska reakcija (unutrašnja difuzija ili difuzija kroz pore),
- (3) adsorpcija reaktanta na unutrašnjoj površini katalizatora,
- (4) reakcija na specifičnim aktivnim centrima na površini katalizatora,
- (5) desorpcija proizvoda reakcije sa unutrašnje površine katalizatora,
- (6) difuzija proizvoda reakcije od unutrašnje ka spoljnoj površini katalizatora,
- (7) difuzija proizvoda reakcije od spoljne površine katalizatora do zapremine rastvora.



Slika 10. Stupnjevi kod heterogene katalitičke reakcije A-reaktant, B-proizvod reakcije.

Adsorpcija, površinska reakcija i desorpcija predstavljaju uzastopne procese. Ipak, kada se hemijska reakcija dešava na površini, brzina prenosa mase do površine katalizatora je u ravnotežnom stanju i jednaka brzini hemijske reakcije.

Ukoliko su procesi difuzije, odnosno prenosa mase (stupnjevi 1, 2, 6 i 7) veoma brzi, tada ne postoji otpor prenosu mase od zapremine rastvora do površine katalizatora i od površine katalizatora do aktivnih centara u porama. Koncentracija oko katalitički aktivnih centara je tada jednaka koncentraciji aktivnih centara u zapremini rastvora. U ovim okolnostima, stupnjevi prenosa mase ne utiču na brzinu reakcije.

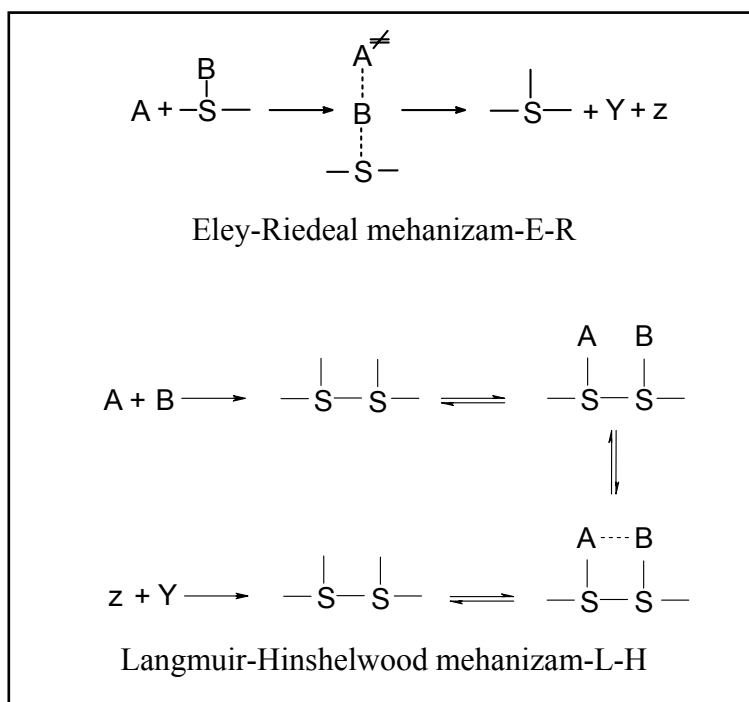
Ukoliko je brzina difundovanja od zapremine rastvora do površine katalizatora spora, onda je spoljni otpor prenosa mase visok i postaje važan faktor ukupnoj brzini reakcije. Promenom protoka, temperature, pritiska itd. se otpori spoljnje difuzije mogu smanjiti.

U slučaju kada su otpori unutrašnje difuzije značajni i kada ne postoje otpori spoljne difuzije, javlja se gradijent koncentracije kroz česticu katalizatora.

2.6.2. Opšti kinetički modeli heterogenih reakcija

Reakcije na površini podrazumevaju reakcije kod kojih bar jedan od koraka reakcionog mehanizma podrazumeva adsorpciju jednog ili više reaktanata. Mehanizam i kinetika ovih reakcija su od velikog praktičnog i teorijskog značaja za heterogenu katalizu.

Bimolekulske reakcije podrazumevaju reakcije koje se dešavaju između dve molekulske vrste. Dve teorije koje se najčešće koriste za objašnjenje složenih reakcionih mehanizama u višefaznim reakcionim sistemima su Eley-Rideal (E-R) teorija [177] i Langmuir-Hinshelwood (L-H) teorija [178] (slika 11).



Slika 11. Eley-Rideal i Langmuir-Hinshelwood mehanizam na površini čvrstog katalizatora.

Kod bimolekulskih reakcija, E-R teorija pretpostavlja da se reakcija odigrava između hemisorbovanog reaktanta B, i reaktanta A, koji je fizisorbovan ili dolazi direktno iz gasovite faze (slika 11, E-R). Izraz za brzinu reakcije koja se odvija po ER mehanizmu dat je sledećom jednačinom:

$$r = kC_A\theta_B = \frac{kK_{eq,B}C_A C_B}{1 + K_{eq,A}C_A + K_{eq,B}C_B} \quad (9)$$

gde je:

r - brzina reakcije, mg/ (L min),

k - konstanta brzine reakcije, mg/(L min),

$K_{eq,A}$, $K_{eq,B}$ - ravnotežni adsorpcioni koeficijenti, L/mg,

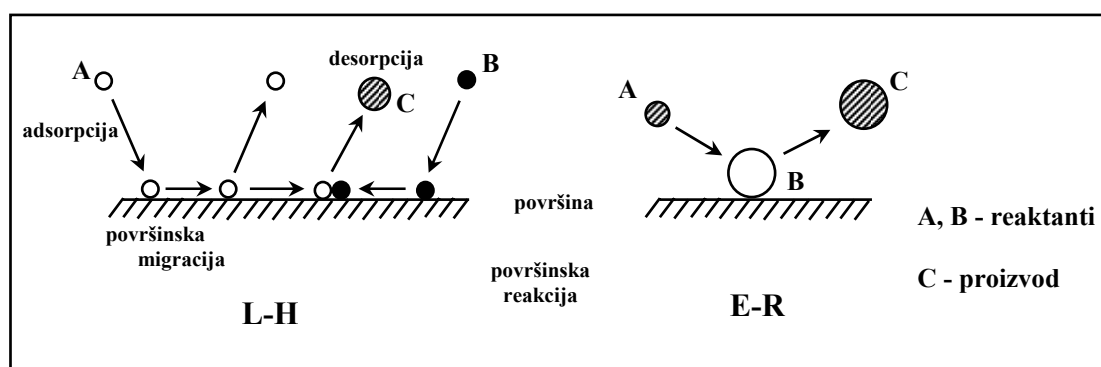
C_A , C_B - koncentracija reaktanata, mg/L,

Θ_B - pokrivenost površine katalizatora reaktantom B.

L-H mehanizam (slika 11, L-H) razmatra površinske reakcije preko teorije aktivnih centara uzimajući u obzir (1) adsorpciju oba reaktanta na površini, (2) disocijaciju molekula na površini, (3) reakciju između adsorbovanih molekula i (4) desorpciju proizvoda sa površine. Izraz za brzinu hemijske reakcije izražen preko pokrivenosti površine reaktantima A (θ_A) i B (θ_B) ima oblik:

$$r = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_{eq,A}K_{eq,B}C_A C_B}{(1 + K_{eq,A}C_A + K_{eq,B}C_B)^2} \quad (10)$$

Na slici 12 je dat shematski prikaz E-R i L-H modela.



Slika 12. Shematski prikaz dva moguća mehanizma kod heterogenih reakcija Langmir-Hinselwood (levo) i Eley-Rideal (desno).

2.6.3. Langmuir- Hinselwood-ov model kod heterogene fotokatalize

Za kinetičku analizu heterogenih fotokatalitičkih reakcija u tečnoj fazi važno je ustanoviti da li se reakcija degradacije dešava u adsorbovanom stanju (supstrat adsorbovan na TiO_2) ili TiO_2 površina obezbeđuje aktivne vrste (npr. OH radikale), koje desorbuju u rastvor i potom reaguju. Kinetika heterogenih fotokatalitičkih reakcija se može opisati koristeći Langmuir-Hinselwood kinetički model [179,180]. Pošto L-H model predstavlja dobar model za opisivanje reakcija u gasnoj fazi, da bi se ovaj model mogao koristiti i za reakcije u tečnoj fazi neophodna je njegova modifikacija.

Postoje dve ekstremne situacije u definisanju stepena pokrivenosti TiO₂ površine (Θ) (i) i reaktant i rastvarač se takmiče za isti aktivni centar (ii) i reaktant i rastvarač su adsorbovani na površini bez takmičenja za isti aktivni centar. Prema L-H modelu brzina jednomolekulske površinske reakcije, r , je proporcionalna stepenu pokrivenosti Θ i može se prikazati jedanačinama 11 i 12 za slučaj kada je reaktant jače adsorbovan za površinu TiO₂ od proizvoda. Ove reakcije slede kinetiku prvog reda u slučaju kada je koncentracija hidroksil radikala na površini katalizatora konstantna, što je slučaj kada se ne menja intezitet svetlosti, količina TiO₂ i vode.

$$r = k\theta = \frac{kKC_0}{(1 + KC_0 + K_S C_S)^2} \quad (11)$$

$$r = k\theta = \frac{kKC_0}{(1 + KC_0)^2} \quad (12)$$

gde je:

r - brzina reakcije, mg/ (L min),

k - reakciona konstanta, mg/(L min),

K - adsorpcioni koeficijent reaktanta, L/mg,

K_S - adsorpcioni koeficijent rastvarača, L/mg,

C_0 - početna koncentracija reaktanta, mg/L,

C_S - koncentracija rastvarača, mg/L,

Θ - deo površine katalizatora pokriven reaktantom.

Pošto je hidratizovana TiO₂ površina pokrivena hidroksilnim grupama i molekulskom vodom, i pošto i supstrat i molekuli vode mogu da se adsorbuju na površini TiO₂, njihovo takmičenje za isti aktivni centar se ne može ignorisati. Šta više, u slučaju kada je $C_S > C_0$ i kada se C_S ne menja, deo TiO₂ površine koji je pokriven rastvaračem ostaje nepromenjen pri svim koncentracijama reaktanta. Integracijom jednačina 11 i 12 dobijaju se jednačine 13 i 14.

$$\ln \frac{C_0}{C} + \frac{K}{1 + K_S C_S} (C_0 - C) = \frac{kK}{1 + K_S C_S} t \quad (13)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} + K(C_0 - C) = kKt \quad (14)$$

Jednačine 13 i 14 predstavljaju sumu jednačina nultog i prvog reda i njihov doprinos ukupnoj brzini zavisi u najvećoj meri od početne koncentracije reaktanta C_0 . Kada je početna koncentracija reaktanta mala, jednačine 13 i 14 se mogu uprostiti do jednačine pseudo prvog reda (jednačina 15) :

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app}t \quad (15)$$

Zavisnost $\ln (C_0/C)$ od vremena daje linearnu pravu, čiji je nagib jednak konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda k_{app} .

2.6.4. Određivanje efikasnosti fotodegradacije

U većini studija koje se bave ispitivanjem fotodegradacije, efikasnost fotodegradacije se izražava procentom degradacije, brzinom degradacije ili vremenom poluživota. Međutim, ovako iskazanu efikasnost fotodegradacije je teško porediti u različitim studijama, usled postojanja različitih eksperimentalnih uslova [181]. Zbog toga se efikasnost fotodegradacije najčešće izražava kao TON broj (engl. *turnover number*), električna energija po jedinici mase ili redu veličine, ili kao kvantni prinos.

TON broj se računa kao odnos između količine degradiranog polutanta i količine upotrebljenog katalizatora. Nedostatak ovakvog izražavanja efikasnosti je u tome što se ne uzima u obzir količina upotrebljene energije [182].

Iako fotodegradacija većine organskih molekula ne vodi odmah do stvaranja CO_2 , već se odvija preko intermedijera koji imaju veliko vreme života, reakcioni mehanizmi fotokatalitičkih reakcija su slabo istraživani. Većina istraživanja degradacionih procesa se svodi na određivanje brzine degradacije početnog polutanta ili na merenje koncentracije stvorenog CO_2 . Merenje stvorenog CO_2 u realnim otpadnim vodama, daje samo opštu procenu rezultata tretmana, bez pružanja pravih informacija o degradaciji polutanta. Da bi se odredila koja hemijska struktura ostaje na kraju procesa, neophodna je detekcija i identifikacija intermedijera, kao i ispitivanje toksičnosti sistema. U takvim

slučajevima, određivanje ukupnog organskog ugljenika - TOC (*engl - Total Organic Carbon*) [183], COD [184] i BOD [185] su važni parametri za određivanje stepena mineralizacije.

U industrijskim procesima, efikasnost degradacije je važna komponenta za određivanje ekonomske održivosti. Zbog toga, predložena su dva parametra za izražavanje efikasnosti degradacije, koja zavise od početne koncentracije polutanta [186]. Kada je početna koncentracija polutanta visoka, a kinetika nultog reda, koristi se parametar električna energija po jedinici mase, koja se definiše kao električna energija potrebna za degradaciju 1 kg polutanta. Kada je početna koncentracija niska, a kinetika prvog reda, koristi se parametar električna energija po redu veličine, koja se definiše kao energija potrebna da se smanji koncentracija polutanta za jednu veličinu u 1 m³ otpadne vode. Iako ovi parametri pomažu da se porede efikasnosti različitih procesa, oni ne obezbeđuju direktno merenje efikasnosti apsorbovanog fotona za započinjanje fotoindukovanog procesa. Ovo se obezbeđuje izračunavanjem ukupnog kvantnog prinosa, Φ_{ukupno} , koji predstavlja odnos između broja molekula koji učestvuju u reakciji (broj degradiranih molekula reaktanta ili broj nastalih molekula proizvoda reakcije), N_{mol} i broja fotona apsorbovanih od reaktanta ili fotokatalizatora, N_{ph} (jednačina 16) [187].

$$\Phi_{\text{ukupno}} = \frac{N_{\text{mol}} \text{ (mol / s)}}{N_{\text{ph}} \text{ (einstein / s)}} \quad (16)$$

Pošto je količinu apsorbovanih fotona teško odrediti, usled njihove transmisije i rasejanja, umesto ukupnog kvantnog prinosa, koristi se parametar fotonska efikasnost, ξ . Fotonska efikasnost predstavlja odnos broja degradiranih molekula reaktanta ili nastalih proizvoda, N_{mol} i broja upadnih fotona normalno na zid reaktora na određenoj talasnoj dužini, $N_{\text{ph, upadni}}$ (jednačina 17).

$$\xi = \frac{N_{\text{mol}} \text{ (mol / s)}}{N_{\text{ph, upadni}} \text{ (einstein / s)}} \quad (17)$$

Za poređenje rezultata dobijenih u različitim eksperimentalnim uslovima, koriste se i standardni testovi, kao što su fenol/Degussa P25/O₂ ili 4-hlorfenol/Degussa P25/O₂ [188]. Poređenjem brzine ispitivane reakcije sa brzinom standardne reakcije dobijaju se informacije o efikasnosti ispitivane reakcije. Korišćenje standardnog reaktora i inteziteta svetlosti je takođe poželjno.

2.7. METODE MODIFIKACIJE TiO₂ FOTOKATALIZATORA

Uprkos izvanrednim svojstvima koje TiO₂ pokazuje kao fotokatalizator, postoji nekoliko nedostataka u njegovoj primeni u fotokatalitičkim reakcijama.

- Glavna mana TiO₂ je širok energetska razmak koji odgovara talasnoj dužini UV zračenja (3,23 eV za anataz fazu, odnosno 3,02 eV za rutil fazu). To znači da prilikom ozračivanja solarnom energijom, TiO₂ apsorbuje samo energiju UV zračenja, koja predstavlja samo 5 % ukupne energije sunčevog spektra. Apsorpcija zračenja vidljivog dela spektra, koje predstavlja glavni deo energije solarnog zračenja je sprečena, pa je usled toga iskorišćenje solarnog zračenja malo.
- Brzina rekombinacije fotostvorenih elektrona i šupljina je velika. Životni vek elektrona i šupljina iznosi oko 10 ns. Ovako brza rekombinacija smanjuje fotonsku efikasnost TiO₂.
- Kada se TiO₂ koristi u vidu praha, posle završetka reakcije neophodno je izvršiti filtraciju, kako bi se odvojile čestice praha iz suspenzije. Separacija TiO₂ iz suspenzije predstavlja dodatni trošak kada se TiO₂ koristi u komercijalne svrhe. [189]

Kako bi se prevazišli navedeni nedostaci koji sprječavaju njegovu široku upotrebu TiO₂ predložene su sledeće metode:

- *Površinska senzibilizacija*. Senzitivator, koji je adsorbovan na površini TiO₂, bilo hemijski ili fizički, može se mnogo lakše eksцитовati nego sam TiO₂. Na taj način se proces ekscitacije poboljšava [190]. Senzitivator može da proširi energiju ekscitacije u oblast vidljive svetlosti. Međutim, senzitivatori se razgrađuju tokom procesa fotodegradacije, pa se moraju dodavati u reakcioni sistem. Zbog toga se proces površinske senzibilizacije sve manje koristi u poboljšanju fotokatalitičkih reakcija.

- *Dopiranje TiO₂ metalima i nemetalima.* Proces dopiranja metalima, ne samo da povećava brzinu fotokatalitičke reakcije, već pomera ekscitaciju ka vidljivom delu spektra [191]. U poslednje vreme se sve više koriste i nemetali za dopiranje TiO₂ [192]. Međutim, optička i fotokatalitička svojstva TiO₂ dopiranim nemetalima još uvek nisu potpuno razjašnjena.
- *Povezivanje poluprovodnih katalizatora sa različitim energetske barijerama* [193]. Prednost ove metode je u tome što se proširuje apsorpcioni spektar, pa je odvajanje nosioca naelektrisanja efikasnije. Takođe, prelazak naelektrisanja sa provodne trake poluprovodnika, koji ima manju energiju elektronskog procepa od TiO₂, na provodnu traku TiO₂ dovodi do efikasnije separacije naelektrisanja, na taj način smanjujući elektron-šupljina rekombinaciju. Komercijalni Aeroxide P25 koji se sastoji iz anataz i rutil faze pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost od čistih faza, usled sinergetskog efekta ove dve faze.
- *Priprema TiO₂ filmova.* Problem separacije TiO₂ iz suspenzije se može uspešno rešiti imobilizacijom čestica TiO₂ na odgovarajuću nepokretnu podlogu. Iako su se ovi sistemi pokazali manje efikasnim u fotokatalitičkim degradacijama, izostanak separacionog postupka čine ove sisteme ekonomski pogodnijim za komercijalnu upotrebu [194,195,196].

U sledećem poglavlju će biti više reči o TiO₂ filmovima, metodama za njihovu pripremu, kao i aktivnosti ovih filmova u fotokatalitičkim reakcijama.

3. TiO₂ FILMOVI U FOTOKATALITIZI

3.1. OPŠTI DEO O FILMOVIMA

Veliki broj materijala se u poslednje vreme priprema u obliku filmova i prevlaka, usled mogućih dobrih mehaničkih svojstava i naučne znatiželje za njihova svojstva. Istraživanja koja se bave pripremom filmova i prevlaka, predstavljaju jedan od najvažnijih pravaca u razvoju inženjeringa površina.

Tehnologija pripreme filmova i prevlaka sastoji se u depoziciji jednog ili više tankih slojeva materijala na nepokretnu podlogu. Debljina takvih slojeva kreće se od nekoliko nanometara do nekoliko desetina mikrometara. Tanki filmovi predstavljaju slojeve do 1 μm debljine, debeli filmovi predstavljaju slojeve od 1 μm do 25 μm , dok se slojevi preko 25 μm nazivaju prevlakama.

Depozicija filmova i prevlaka na različite strukturne materijale ima za cilj poboljšanje željenog svojstva materijala, kao što je: otpor koroziji, otpor habanju, tvrdoća, trenje ili boja. Filmovi i prevlake imaju jako široku primenu u optici, elektronici, medicini, itd.

3.2. METODE FORMIRANJA FILMOVA

Postoji veliki broj tehnika koje se koriste za pripremu filmova. Od izbora odgovarajuće metode zavisi primena i svojstvo filma. Takođe, važan zahtev prilikom izbora metode predstavlja ekonomska i ekološka opravdanost izabrane metode. Tehnike za pripremu filmova se mogu podeliti na dve velike grupe: tehnike u gasovitoj fazi i tehnike u rastvoru.

Tehnike u gasovitoj fazi su metode kod kojih, pod visokim vakuumom, dolazi do kondenzacije jona ili klastera u čvrsti film. U ove tehnike spadaju: vakuum isparavanje, epitaksija molekularnim snopom, spaterovanje, laserska ablacija, hemijska depozicija iz parne faze, itd. Prednost tehnika u gasovitoj fazi je visoka mogućnost kontrole rasta filma. Kontrolom parametara, kao što su pritisak pare i temperatura nosača mogu se stvoriti filmovi visoko uređene strukture i kontrolisanog sastava. Nedostatak ovih metoda je u u potrebi za ekstremnim uslovima, kao što je visok vakuum i/ili temperatura. Emisija štetnih gasova i otpada, kao i visoka cena, takođe predstavljaju nedostatak metoda u gasovitoj fazi.

U tehnike u rastvoru spadaju: sprej piroliza, hemijska dekompozicija iz tečne faze, elektrodepozicija, uranjanje, itd. Prednosti tehnika u rastvoru su smanjenje cene proizvodnje i manji uticaj na ekosistem. Pošto su molekuli prekursora ili jona rastvoreni, potrebno je manje energije za stvaranje čvrstih filmova, nego kod tehnika u parnoj fazi. Uprkos ekonomskim i ekološkim prednostima, ove tehnike imaju i određene mane. U odnosu na tehnike u parnoj fazi, korišćenjem tehnika u tečnoj fazi dobijaju se filmovi manje uređene strukture, kontrola rasta filma je teža, itd. [73]

3.2.1. Nosači za filmove

Različiti materijali se mogu koristiti kao nosači za TiO_2 u fotokatalitičkim procesima. Dobar nosač za fotokatalizator je potrebno da ima sledeća svojstva: (a) da bude transparentan za UV oblast, (b) da obezbedi jake površinske fizičko-hemijske veze sa TiO_2 bez uticaja na njegovu reaktivnost, (c) da ima veliku specifičnu površinu, (d) da ima dobru adsorpcionu moć prema organskim polutantima koja treba da se razgrade, (e) da bude takve konfiguracije koja može da obezbedi laku tečno-čvrsto separaciju, (f) da omogući takvu konstrukciju reaktora koja favorizuje transport mase i (g) da bude hemijski inertan [197].

U većini istraživanja kao nosač se koristi SiO_2 , u formi kvarcnog peska [198] ili u formi silika gela [199]. Kvarcna optička vlakna [200], staklena vlakna (u formi mreže [201], tkanine [202] ili vune [203]), staklene perle [204] i mikroporozne celulozne membrane [205] se takođe mogu koristiti kao nosači. U mnogim eksperimentima koriste se i aluminijumske gline [206], keramičke membrane [207], monoliti [208], zeoliti [209], nerđajući čelik [210], anodizirano gvožđe [211], polietilenski i polipropilenski filmovi [212], tekstil (pamuk i poliestar) [213, 214], papir [215], itd. Svaka od ovih vrsta nosača može da utiče na aktivnost, homogenost i adheziju filmova.

Da bi se obezbedilo idealno vezivanje TiO_2 za podlogu, potrebno je da budu ispunjena dva glavna uslova: (1) dobra adhezija katalizator/nosač i (2) nepromenjena aktivnost katalizatora. Prvi uslov je suštinski, jer je potrebno da spoj katalizator/nosač izdrži napone nastale usled čestica-čestica i čestica-fluid mehaničkih interakcija u reaktoru da bi se izbeglo drobljenje ili odvajanje čestica katalizatora sa nosača. Drugi uslov je povezan sa promenom aktivnosti katalizatora posle nanošenja na nosač, koja može da nastane usled nekoliko faktora: (i) promene u strukturi elektronske trake katalizatora usled formiranja hemijskih veza sa nosačem i/ili usled malih veličina čestica na nosaču, (ii) promene u kristalnoj strukturi katalizatora koje mogu nastati usled temperaturnog tretmana tokom pripreme filma, (iii) smanjenja aktivne površine katalizatora usled aglomeracije čestica katalizatora i vezivanja za nosač i (iv) hvatanje čestica katalizatora u mikropore nosača, gde svetlost ne može da prođe.

Zbog svega navedenog, izbor odgovarajućeg nosača i metode pripreme filma imaju veliki uticaj na primenu pripremljenog filma.

3.2.2. Adhezija filma na nosaču

Veliki problem pri sintezi filmova i prevlaka je postizanje dobre adhezije filma na nosač, odnosno obezbeđivanje dobre stabilnosti filma. Slaba adhezija je karakteristična za filmove dobijene sprej tehnikom i metodom prevlačenja. Adhezija filma na nosač može se poboljšati naknadnim žarenjem. Porastom temperature žarenja, veze između filma i nosača jačaju, film se zgušnjava i povećava se adhezija. Drugi način da se poboljša adhezija je dodatak različitih aditiva tokom pripreme filma. Dobru adheziju neorganske prevlake je mnogo teže postići na metalnoj nego na keramičkoj podlozi. Zbog toga je veoma značajno testirati adherentnost prevlake kada se kao nosač koristi metal ili neka metalna legura [216].

Postoje raznovrsne procedure za testiranje jačine adhezije filma na metalni nosač. Standardni test za merenje adhezije se zasniva na metodi trake-ASTM D3359. Ovaj test se sastoji u tome da se prvo na filmu napravi rez, a zatim se preko filma lepi traka pod odgovarajućim pritiskom. Na osnovu mase filma koja ostaje na traci, određuje se adherentnost filma. Nedostaci ove metode su u ograničenoj primeni trake. Druga metoda se bazira na merenju gubitka mase filma posle mešanja u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 30 min. Treća metoda se zasniva na promeni mase uzorka posle primenjivanja termo-šoka: uzorak filma se zagreva 20 min na 950 °C, a onda naglo hladi u vodi na temperaturu od 25 °C. Postupak se ponavlja 10 puta i posle svakog puta se meri masa uzorka. Adhezija filma na metalnoj podlozi može da se proceni i na osnovu odvajanja filma sa podloge posle višestrukog pregibanja folije pod uglom od 180 ° (EN ISO 2819-1994: 2.9 Bending test).

3.3. SPREJ PIROLIZA

Od pionirskog rada Chamberlina i Skarmana [217], počelo je intenzivno proučavanje tehnike sprej pirolize za pripremu tankih filmova. Sprej piroliza predstavlja procesnu metodu koja se koristi za pripremu gustih i poroznih mono- i multi-slojevitih filmova, keramičkih slojeva i prahova različitih materijala i morfologija. Zbog jednostavnosti aparature i dobre produktivnosti na industrijskom nivou, ova tehnika predstavlja primamljivu metodu za formiranje tankih filmova plemenitih metala, metalnih oksida,

spinelnih oksida, halkogenida i superprovodnih materijala. Prevlake i filmovi dobijeni sprej pirolizom najčešće poseduju: visoku čistoću, određenu mikrostrukturu (struktura monokristala, polikristalna ili amorfna), poroznu ili gustu morfologiju, uniformnost u sastavu i debljini sloja. Prednosti sprej pirolize su sledeće:

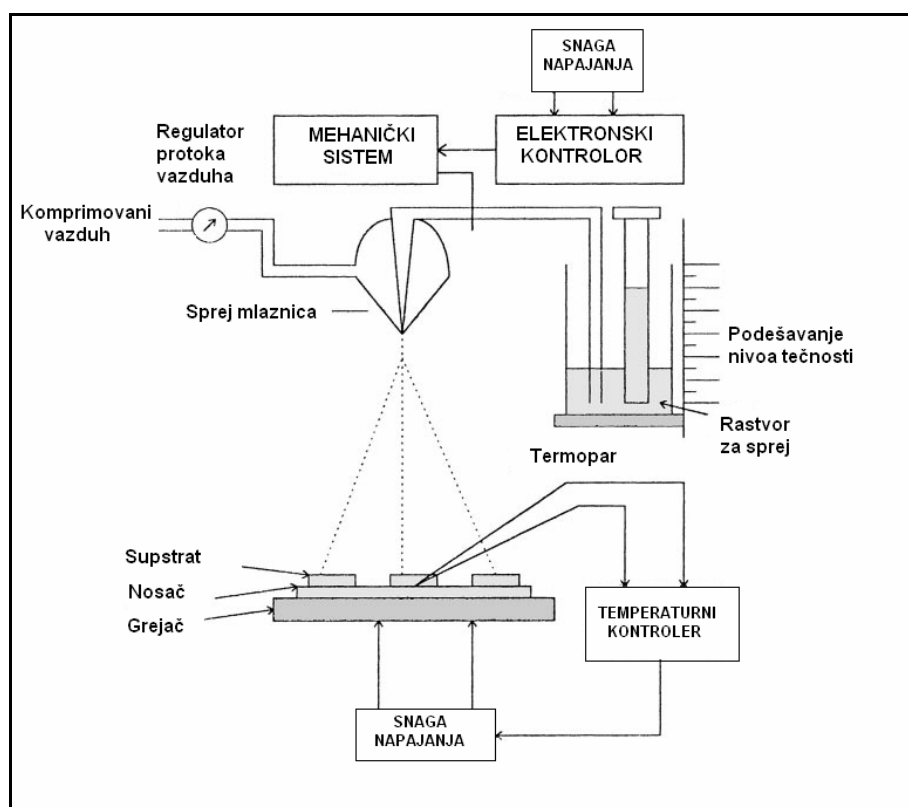
- ova tehnika nudi veoma jednostavan način za dopiranje filmova bilo kojim elementom u bilo kom odnosu, jednostavnim dodavanjem elementa u početni rastvor,
- za razliku od parnih tehnika, ova metoda ne zahteva visoko kvalitetne nosače, niti korišćenje vakuuma, što predstavlja veliku prednost pri korišćenju ove tehnike u industrijske svrhe,
- brzina depozicije i debljina filma se mogu lako kontrolisati, jednostavnim menjanjem parametara sprej pirolize,
- pošto se sprej piroliza odvija na umerenim temperaturama, 100-500 °C, ovom metodom je moguće proizvesti filmove na manje robustnim podlogama,
- za razliku od metoda visoke snage (npr. radio frekvetno magnetno spaterovanje), sprej pirolizom ne dolazi do lokalnog pregrevanja, koje može biti štetno za materijal koji se nanosi,
- kod ove tehnike ne postoje restrikcije što se tiče vrste nosača, dimenzija ili njegovog površinskog profila,
- menjajući sastav sprej rastvora tokom sprej pirolize, moguće je stvoriti slojeve filmova različitog sastava duž debljine filma. [218]

Tanki filmovi metalnih oksida i metalnih spinelnih oksida dobijeni metodom sprej pirolize mogu se koristiti u različite svrhe. Filmovi halkogenih poluprovodnika iz II-VI i V-VI grupe periodnog sistema mogu se koristiti za preciznu kontrolu temperature u laserskim diodama, optičkim sistemima, elektrohemijskim sredstvima i termoelektričnim uređajima. Ovi filmovi se mogu primeniti i u fotoelektrohemijskim ćelijama, solarnim selektivnim i dekorativnim slojevima, optičkim elektronskim uređajima, termoelektričnim hladnjacima [219], u fotokatalitičkim procesima. O primeni TiO₂ filmova u fotokatalitičkim procesima će biti reči kasnije.

3.3.1. Formiranje filmova tehnikom sprej pirolize

Tokom formiranja filmova procesom sprej pirolize, rastvor prekursora se raspršuje i dolazi do nosača u obliku veoma finih kapljica. Na nosaču reaktanti reaguju i stvaraju željeni proizvod. Hemijski reaktanti se biraju tako da svi produkti, osim željenog, budu isparljivi na temperaturi depozicije. Kao generatori aerosola se mogu koristiti udarni vazdušni talas (tečnost se izlaže struji vazduha kroz mlaznicu), ultrazvučni atomizer (ultrazvučni talasi kratkih talasnih dužina koriste se za finu atomizaciju) i elektrostatički atomizer (tečnost se uvodi u elektrostatičko polje visokog napona).

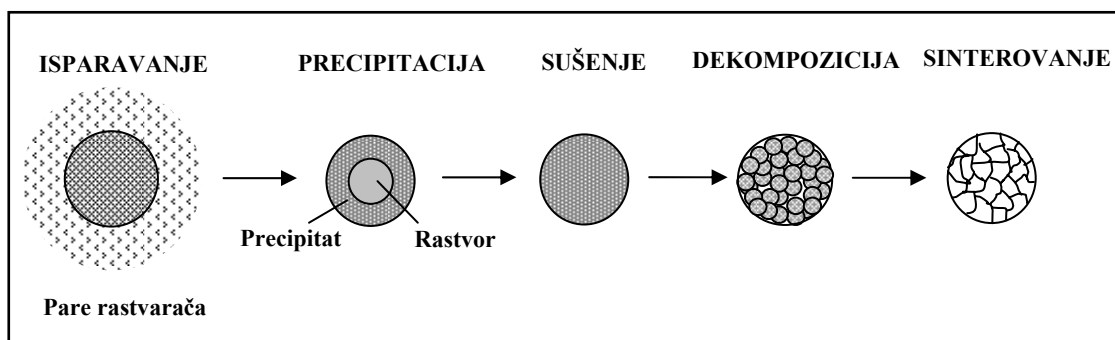
Na slici 13 prikazana je aparatura za proces sprej pirolize, koja koristi vazduh kao generator aerosola. Aparatura se sastoji iz sprej mlaznice, rastvora prekursora, grejača nosača, temperaturnog kontrolera i kompresora vazduha ili gasnog goriva. Za merenje protoka prekursora i vazduha koriste se merači protoka tečnosti i gasa.



Slika 13. Shematski prikaz tipične aparature za sprej pirolizu.

Kao aparatura za sprej pirolizu često se koristi i vertikalna aparatura i aparatura sa ukošenim načinom depozicije, sa stacionarnom ili pokretnom mlaznicom. Pokretni delovi kod aparature mogu biti mlaznica i/ili nosač. Nekada se aparatura za sprej pirolizu postavlja na pokretnu tablu i prevodi preko nosača korišćenjem koračnog motora [218].

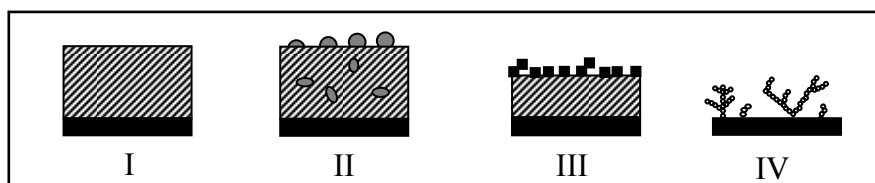
Metoda sprej pirolize uključuje veliki broj procesa koji se mogu odvijati uzastopno ili istovremeno tokom procesa formiranja filma: atomizacija rastvora, transport kapljica i isparavanje, raspršivanje kapi po nosaču, sušenje, dekompozicija soli prekursora, termoliza čestica precipitata na visokoj temperaturi radi formiranja mikroporozne čestice i na kraju, ako je potrebno, sinterovanje mikroporozne čestice u gustu, kompaktnu česticu (slika 14). Poznavanje ovih procesa omogućava poboljšanje kvaliteta filma. Kao prekursori se mogu koristiti pravi rastvori, koloidne disperzije, emulzije i solovi. Najčešće se koriste vodeni rastvori, jer su oni jednostavni za rukovanje, bezbedni su, nisu skupi i postoji širok dijapazon metalnih soli rastvornih u vodi. Kako bi se povećao prinos praha potrebno je da rastvorena supstanca poseduje visoku rastvorljivost u vodi. Organski rastvori su takođe interesantni za sintezu neorganskih materijala i prahova neoksidnih keramika.



Slika 14. Stupnjevi procesa sprej pirolize.

Struktura i svojstva filma zavise od svojstva rastvora prekursora, brzine atomizacije, temperature podloge, vrste nosećeg gasa, transporta aerosola do podloge, dekompozicije prekursora i brzine hlađenja nakon depozicije. U zavisnosti od navedenih faktora, morfologija filmova se može svrstati u četiri grupe: (I) gusti filmovi, (II) gusti filmovi sa ugrađenim česticama, (III) filmovi sa poroznim gornjim, a gustim donjim slojem i

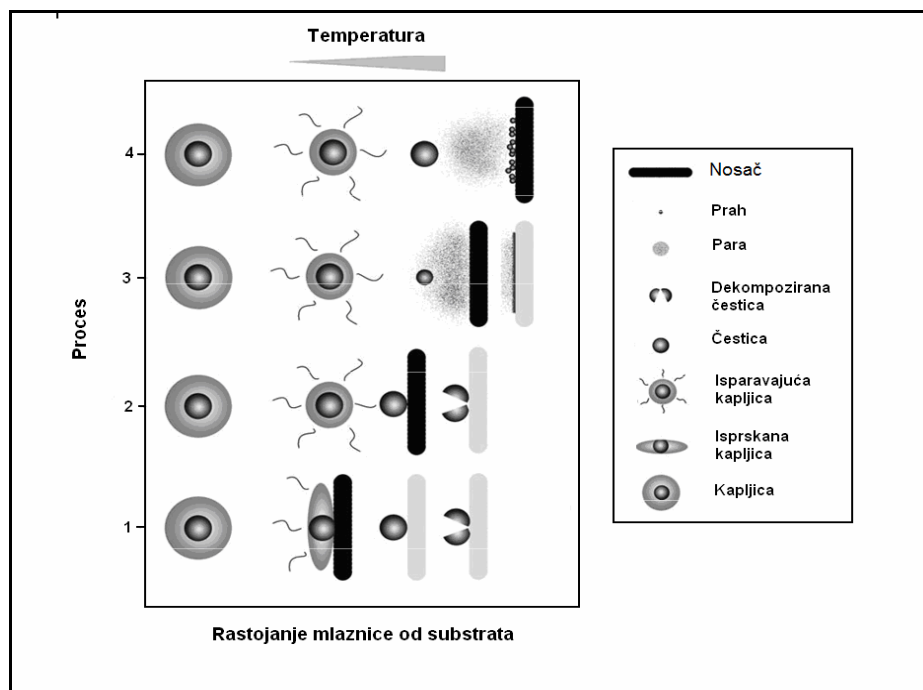
(IV) porozni fraktalni filmovi (slika 15). Debljina filma zavisi od razdaljine između sprej mlaznice i nosača, temperature nosača, koncentracije rastvora prekursora i količine rastvora prekursora koji se nanosi na podlogu.



Slika 15. Tipovi filmova različite morfologije

I-gusti filmovi, I-gusti filmovi sa ugrađenim česticama, III-filmovi sa poroznim gornjim, a gustim donjim slojem, IV-porozni fraktalni filmovi.

Formiranje filma zavisi od procesa depozicije kapljice na podlogu, reakcije i isparenja rastvarača. Idealni uslovi depozicije se postižu kada kap dolazi do površine podloge istovremeno kada dolazi do isparavanja rastvarača. Ukoliko rastvarač ispari pre nego što je kapljica došla do podloge, onda se stvara prah iznad podloge, koji potom biva odnešen u struji gasa. Isti efekat se dešava i kada je podloga dosta udaljena od mlaznice. Sa druge strane, ukoliko kap dođe do podloge pre nego što rastvarač ispari, dolazi do stvaranja filma različite gustine, loše adhezije za podlogu i cepanja filma. Na slici 16 prikazane su četiri različite mogućnosti tokom formiranja filma u zavisnosti od rastojanja mlaznica - nosač i temperature nosača. U procesu 1 kapljica se raspršuje po nosaču, isparava i ostavlja suv talog u kome se dešava dekompozicija. U procesu 2 rastvarač isparava pre nego što kapljica dospe do površine nosača, i prah (talog) udara o površinu nosača gde se dešava dekompozicija. U procesu 3 rastvarač ispari u trenutku kada kapljica dođe do površine, zatim dolazi do topljenja i isparenja (ili sublimacije) i para difunduje do nosača gde započinje heterogenu reakciju.



Slika 16. Shematski prikaz različitih procesa depozicije filma, koji se mogu odigrati sa promenom rastojanja mlaznica-nosač i sa promenom temperature depozicije.

3.4. TiO₂ FILMOVI U FOTOKATALITIČKIM PROCESIMA

Veliki je broj studija koje se bave korišćenjem TiO₂ filmova u fotokatalitičkim procesima [220,221,222]. Iako je prema velikom broju ovih studija, suspenzijski reaktor (*engl. slurry reactor*), gde se koristi TiO₂ prah, efikasniji od reaktora sa imobilisanim TiO₂, korišćenje TiO₂ filmova u fotokatalitičkim procesima je značajno usled:

1. Imobilizacije TiO₂ katalizatora,
2. Povećanja adsorpcionog kapaciteta i površine fotokatalizatora,
3. Uticaja na selektivnost fotokatalitičke reakcije.

1. Sa inženjerskog stanovišta, u kontinualnim sistemima je neophodna imobilizacija TiO₂. Korišćenje praha u ovim sistemima je tehnološki neprihvatljivo usled potrebe za separacijom čestica iz suspenzije po završetku reakcije. Zbog malih čestica katalizatora koje se koriste u industriji (najčešće između 30 i 300 nm) troškovi za separaciju i

regenerisanje katalizatora iz suspenzije često prevazilaze uštedu energije, ostvarenu korišćenjem solarnih sistema.

2. Adsorpcija organskih polutanata na TiO_2 je obično mala. Korišćenjem adsorbenasa velike adsorpcione moći kao nosača za TiO_2 , povećava se adsorpcija organskih polutanata u blizini fotokatalitičkih centara i na taj način ubrzava njihova fotodegradacija. Adsorbenti kao što su silicijum(IV)-oksid [223], alumina [224], zeoliti [225], mezoporozna molekulska sita, gline [226] (TiO_2 inkorporiran u međusloj gline), aktivni ugalj [227] itd. imaju dobra adsorpciona svojstva i mogu da služe kao nosači za TiO_2 . Osnovna ideja korišćenja ovih nosača u fotokatalizi je bazirana na fizisorpciji reaktanata na inertni nosač, a zatim na površinskoj difuziji reaktanta do granice između adsorpcionih centara i fotokatalitičkih centara. Prvi korak je zadovoljen korišćenjem adsorbenta velike specifične površine i visokog adsorpcionog kapaciteta, dok je drugi zadovoljen korišćenjem adsorbenta čija je adsorpciona snaga umerenog inteziteta, što olakšava difuziju supstrata do fotokatalitičkih centara.

3. Korišćenjem TiO_2 filma može doći do promene selektivnosti fotokatalitičke reakcije. Npr. kada se za dekompoziciju NO koristi visoko dispergovani izolovani tetraedarski TiO_2 unutar rešetke zeolita-Y, dobijaju se kao proizvodi N_2 i N_2O sa selektivnošću od 91 % i 9 % [228]. Međutim, kada se kao katalizator koristi impregnirani fotokatalizator sa agregovanim oktaedarsko koordiniranim TiO_2 , dobija se manji udeo N_2 , 42 % [229], odnosno 25 % [230].

Vezivanje TiO_2 za čvrsti nosač često dovodi do smanjenja njegove fotokatalitičke aktivnosti. U radu Galveza [231] objavljeno je da se korišćenjem imobilisanog TiO_2 fotokatalitička aktivnost smanji za 60-70 %. Redukcija fotoaktivnosti filmova u odnosu na prahove nastaje usled:

1. Unutrašnjih ograničenja prenosa mase [232],
2. Spoljašnjih ograničenja prenosa mase [233],
3. Prisustva stranih katjonskih nečistoća iz nosača (Si^{4+} , Na^+ , Cr^{3+} , Fe^{3+}) u sloju TiO_2 [234].

1. Imobilizacijom TiO_2 na nepokretan nosač smanjuje se dostupnost katalitičkih centara za fotone i reaktante. Unutrašnja difuziona ograničenja koja postoje u filmovima mogu nastati usled:

- (i) Ograničenja prodiranja svetlosti i/ili
- (ii) Dufuzionog ograničenja reaktanata.

(i) Kao što je već napomenuto, kada se TiO_2 ozrači svetlošću energije veće ili jednake energiji elektronskog procepa dolazi do stvaranja e^- i h^+ koji mogu reakcijom da daju hidroksil radikale ili koji mogu direktno da oksiduju, tj. redukuju boju. Ukoliko je transmitanca svetlosti kroz materijal velika, a film jako tanak, mali deo svetlosti će biti apsorbovan od strane filma i efikasnost iskorišćene svetlosne energije će biti mala. Sa druge strane, ukoliko je transmitanca svetlosti kroz materijal mala, a film veće debljine, film će da apsorbuje sve fotone. Međutim u ovom slučaju postoji mogućnost da će se većina fotostvorenih elektrona i šupljina nalaziti u gornjem delu filma, bliže svetlosnom izvoru, što povećava mogućnost za e^-/h^+ rekombinaciju. U ovom slučaju donji delovi filma mogu ostati nezračeni, pa u njima ne dolazi do aktivacije katalizatora, odnosno ne dolazi do stvaranja elektrona i šupljina. Prodiranje svetlosti kroz sloj filma ne zavisi samo od energije zračenja, već i od teksturalnih, morfoloških i strukturnih svojstava TiO_2 filma. Za svaki film postoji granična debljina filma (optička debljina), unutar koje je sva svetlost adsorbovana. Na dubinama većim od optičke debljine, prodor svetlosti više nije moguć, pa samim tim ni aktivacija katalizatora. Granična debljina filma zavisi od prirode UV zračenja, od morfoloških i strukturnih svojstava filma i u većini studija iznosi od 300-390 nm [235].

(ii) Difuziona ograničenja reaktanta kroz sloj TiO_2 mogu da imaju veliki uticaj na brzinu fotodegradacije. Difuzija reaktanta zavisi od difuzionih koefecijenata reaktanata i proizvoda (što je određeno teksturalnim svojstvima i elektronskom prirodom sloja) i koncentracije reaktanata u rastvoru.

2. Usled povećanja dužine difuzionog puta od zapremine rastvora do površine filma, u imobilisanim sistemima se javljaju i spoljašnja ograničenja prenosa mase, naročito pri niskim protocima rastvora.

3. Radi poboljšanja adhezije TiO_2 na nosač, često se primenjuje dodatni termički tretman TiO_2 filma. Kao posledica termičkog tretmana može doći do difundovanja elemenata iz nosača u film, koji mogu da spreče rast kristala TiO_2 i tako smanje fotoaktivnost. U nekim slučajevima elementi mogu da promene elektronsku strukturu TiO_2 , na taj način utičući na fotoaktivnost filma. Postoji veliki broj radova u kojima je vršeno poređenje aktivnosti TiO_2 filma na različitim nosačima, odnosno u kojima je ispitivan uticaj elemenata iz različitih nosača na fotoaktivnost filmova [236].

III EKSPERIMENTALNI DEO

4. MATERIJALI

Kao reaktanti za sintezu arilazo piridonskih boja, 5-(4-supstituisanifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćeni su:

- p-metoksianilin (Acros Organics)
- p-aminofenol (Acros Organics)
- p-metilanilin (Acros Organics)
- anilin (Acros Organics)
- p-hloroanilin (Acros Organics)
- p-bromoanilin (Acros Organics)
- p-acetoanilin (Acros Organics)
- sulfanilna kiselina (Acros Organics)
- p-cijanoanilin (Acros Organics)
- p-nitroanilin (Acros Organics)
- etil-acetoacetat (Acros Organics)
- cijanoacetamid (Fluka)
- kalijum-hidroksid (Alkaloid)
- hlorovodonična kiselina (Fluka)
- aceton (Hemos)
- natrijum-nitrit (Alkaloid)
- natrijum-hidroksid (Alkaloid)
- etanol (Merck)
- natrijum-acetat (Merck)

Kao nosač za TiO₂ filmove korišćene su folije od nerđajućeg čelika (SANDVIK OC404, debljina 35 μm). Za sintezu TiO₂ filmova korišćene su sledeće hemikalije:

- titanijum(IV)-hlorid (Fluka)
- sumporna kiselina (Merck)
- titanium(IV)-oksid Aeroxide P25 (Degussa)

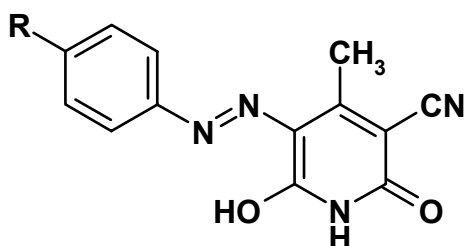
Ostale korišćene hemikalije su:

- natrijum-hidrogen karbonat (Merck)
- perhlorna kiselina (Lachema)
- urea (Fluka)
- natrijum-hlorid (Merck)
- natrijum-karbonat (Merck)

5. INSTRUMENTI I METODE

5.1. SINTEZA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA

Struktura supstituisanih arilazo piridonskih boja, 5-(4-supstituisanifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon prikazana je na shemi 6 (boje **1-11**).

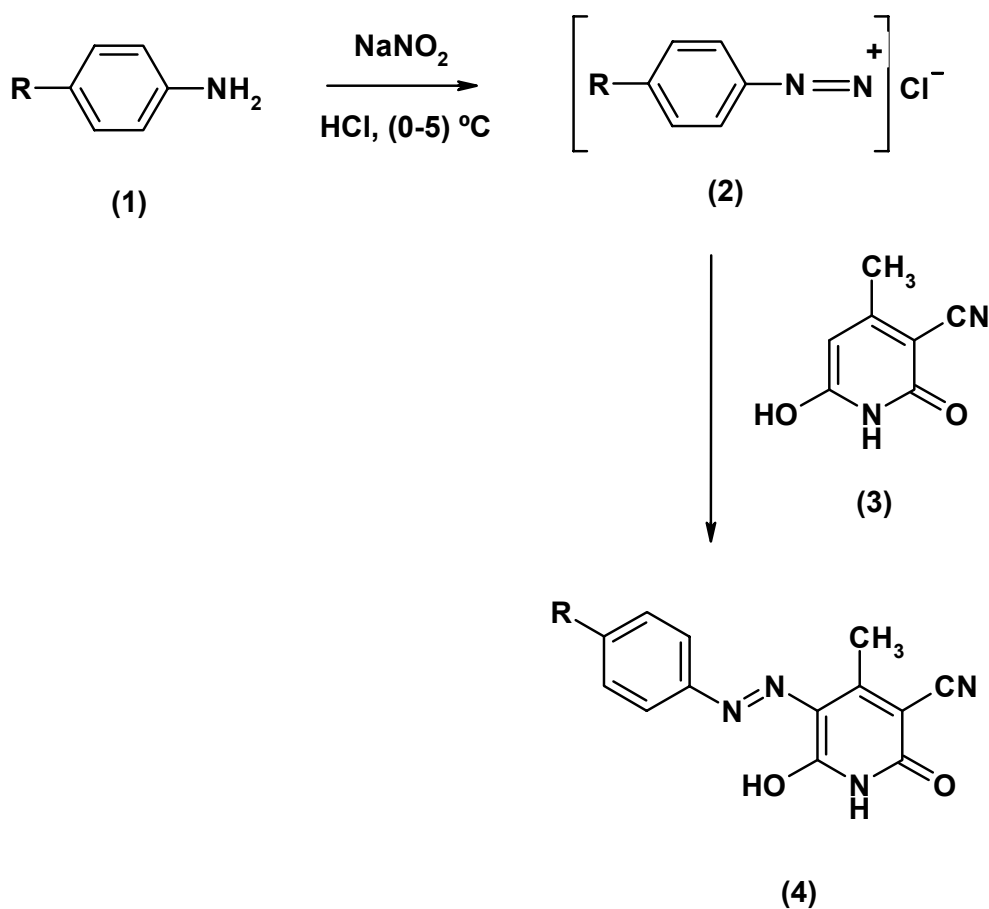


Shema 6. Struktura (a) 5-(4-substituisanifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona, $R=OCH_3$ (1), OH (2), CH_3 (3), H (4), Cl (5), Br (6), $COOH$ (7), $COCH_3$ (8), SO_3H (9), CN (10), NO_2 (11).

Arilazo piridonske boje su sintetisane na dva načina. Prvi način sinteze predstavlja klasičan način za dobijanje azo boja i obuhvata reakcije diazotovanja supstituisanih anilina i kuplovanja dobijene diazonijum soli sa 6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridonom [237]. Drugim načinom arilazo piridonske boje su dobijene kuplovanjem diazonijum soli sa ketoestrom uz ciklizaciju nastalog proizvoda etil-3-okso-2-(supstituisanifenildiazenil)butanoata [238]. U sledećem poglavlju će biti opisana oba načina sinteze arilazo piridonskih boja. Sintetisano je jedanaest arilazo piridonskih boja, koje se razlikuju po supstituentu R na benzenovom prstenu.

5.1.1. Sinteza arilazo piridonskih boja u reakcijama diazotovanja i kuplovanja

Na shemi 7 prikazana je sinteza arilazo piridonskih boja, dobijenih u reakcijama diazotovanja i kuplovanja. Prvi stupanj sinteze obuhvata reakciju diazotovanja supstituisanog anilina (**1**) pri čemu nastaje diazonijumova so supstituisanog anilina (**2**). Drugi stupanj obuhvata reakciju kuplovanja dobijene diazonijumove soli sa 4-metil-3-cijano-6-hidroksi-2-piridonom (**3**), pri čemu nastaju arilazo piridonske boje (**4**).



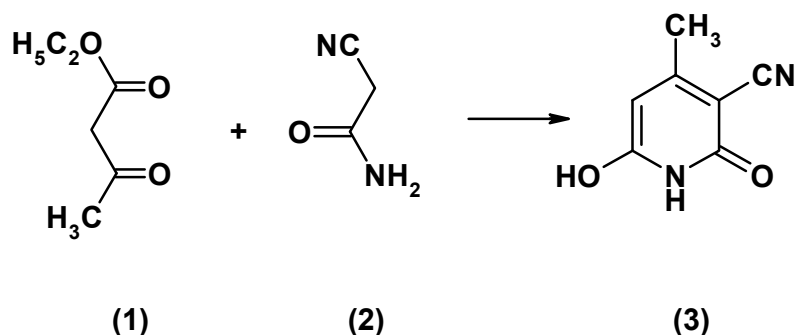
Shema 7. Reakcioni put sinteze 5-(4-supstituisanifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona reakcijama diazotovanja i kuplovanja, R=OCH₃ (1), OH (2), CH₃ (3), H(4), Cl (5), Br (6), COOH (7), COCH₃ (8), SO₃H (9), CN (10), NO₂ (11)).

5.1.1.1. Diazotovanje

Supstituisani anilin (0,02 mol) se rastvara u razblaženoj hlorovodoničnoj kiselini (0,06 mol, 10 ml) uz zagrevanje. Rastvor se zatim hladi do 0 °C, a potom diazotuje, tj. postepeno se uz mešanje dodaje 8 ml vodenog rastvora natrijum-nitrita (0,021 mol) vodeći pri tome računa da temperatura ne pređe 5 °C. Ukupno vreme mešanja iznosi 1 čas. [239] Dobijena diazonijum so se zatim kupluje sa sintetisanim piridonom.

5.1.1.2. Kuplovanje

4-metil-3-cijano-6-hidroksi-2-piridon se dobija u reakciji etil-acetoacetata i cijanoacetamida (shema 8) [240]. Homogena smeša 0,02 mol etil-acetoacetata, **(1)** 0,02 mol cijanoacetamida, **(2)** i 0,02 mol sveže usitnjeng kalijum-hidroksida se prvo ozračuje 4 min u mikrotalasnoj pećnici na 200 W (Samsung M182 DN). Smeša se zatim rastvara u 30 ml vode uz blago zagrevanje, dok se celokupna količina potpuno ne rastvori. Posle hlađenja rastvor se filtrira i dodaje se koncentrovana hlorovodonična kiselina. Tokom dodavanja kiseline stvara se beo talog, koji se potom filtrira, ispira sa 2x5 mL vode i suši u vakuum sušnici (60 °C, 4h). Kristalizacijom iz acetona se dobija 4-metil-3-cijano-6-hidroksi-2-piridon **(3)**.

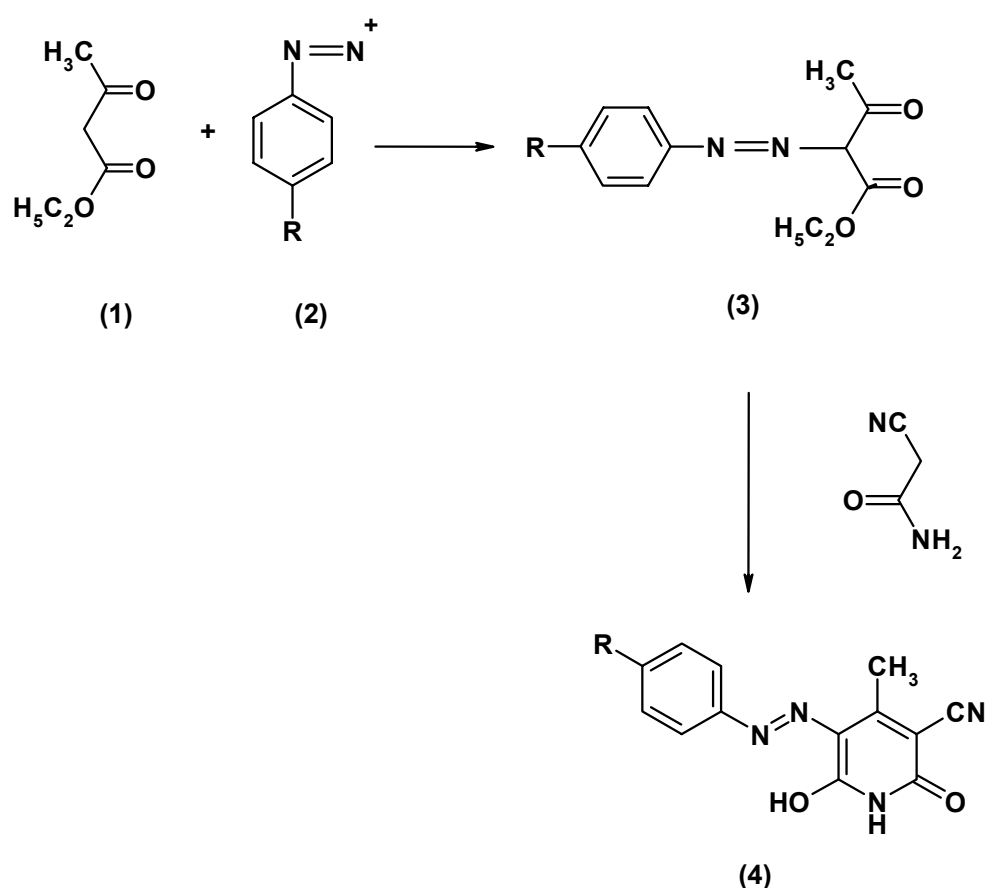


Shema 8. Reakcioni put sinteze 4-metil-3-cijano-6-hidroksi-2-piridona.

Reakcija kuplovanja se izvodi tako što se sintetisani 4-metil-3-cijano-6-hidroksi-2-piridon (0,02 mol) prvo rastvara u 48 ml 2 % natrijum-hidroksida, a potom se ohlađeni rastvor piridona dodaje u rastvor diazonijumove soli supstituisanog anilina u roku od 20 min i meša 4-5 h. pH rastvora treba da iznosi 3-4. Temperatura rastvora tokom mešanja je održavana ispod 5 °C. Posle mešanja, talog se filtrira, a potom ispira sa 2x10 ml vode i 2x10 ml etanola. Sintetisana arilazo piridonska boja se zatim suši u vakuum sušnici 24h.

5.1.2. Sinteza arilazo piridonskih boja iz etil-3-okso-2-(supstitisanifenildiazenil)butanoata

Arilazo piridonske boje su sintetisane i iz etil-3-okso-2-(supstituisanifenilazo)butanoata i cijanoacetamida u acetonu korišćenjem kalijum-hidroksida kao katalizatora uz zagrevanje (shema 9).



Shema 9. Reakcioni put sinteze 5-(4-supstituisanifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona iz etil-3-okso-2-(supstituisanifenilazo)butanoata, R=OCH₃ (1), OH (2), CH₃ (3), H (4), Cl (5), Br (6), COCH₃ (7), COOH (8), SO₃H (9), CN (10), NO₂ (11)).

U rastvor etil-acetoacetata (1) (0,01 mol u 30 mL etanola) se dodaje natrijum-acetat (3,0 g). Smeša se hladi do 0 °C, a potom se u smešu dodaje ohlađeni rastvor diazonijum-hlorida (2) uz mešanje. Diazonijum so je pripremljena u reakciji supstituisanog anilina (0,01 mol u 5 mL 6M HCl) i rastvora natrijum-nitrita (0,0105 mol u 4,3 mL vode). Mešanje se nastavlja još jedan čas, nakon čega se talog filtrira, ispira sa 2x5 ml vode i

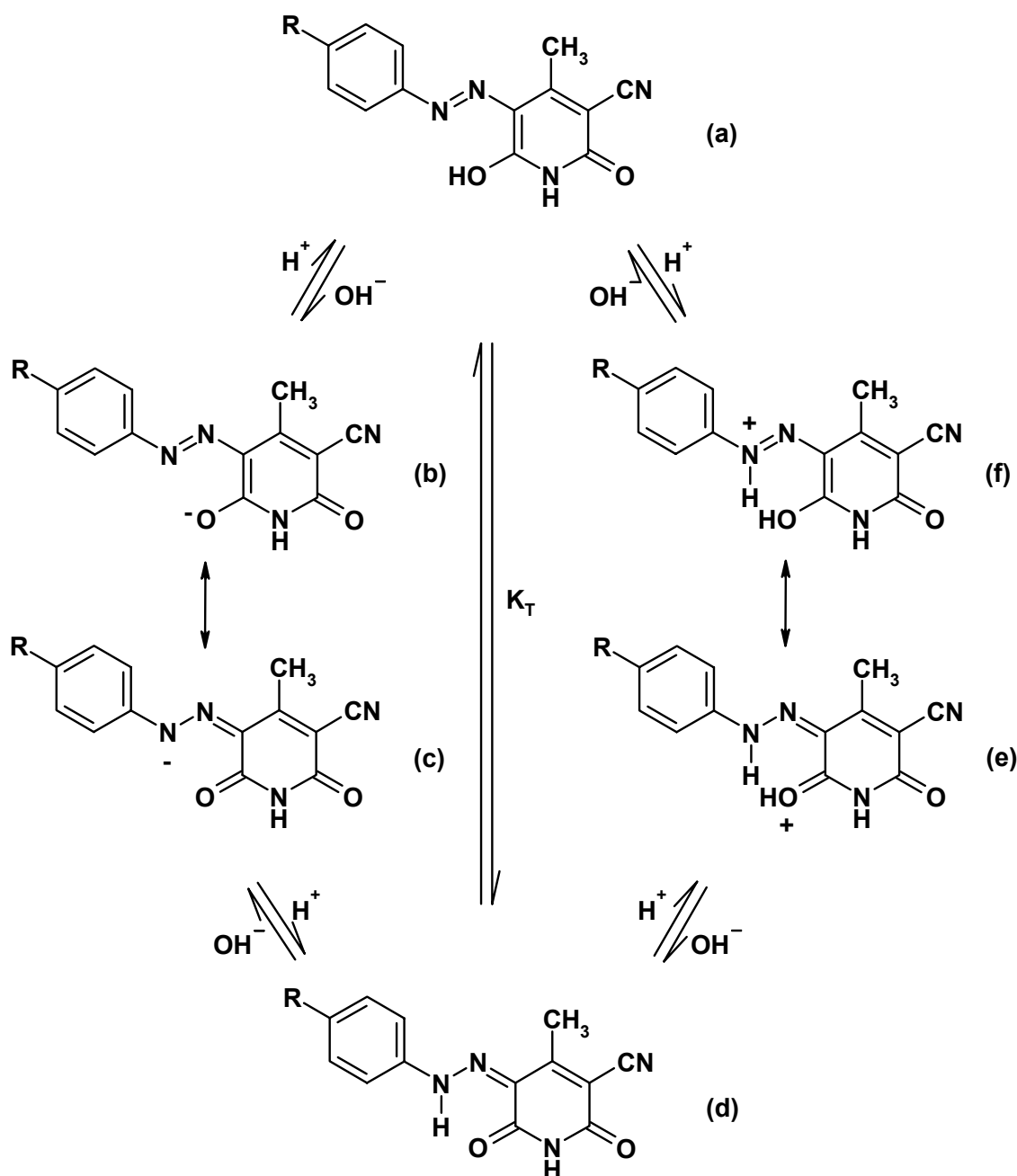
2x5 ml etanola i suši na vazduhu. Dobijeni proizvod (0,01 mol) (**3**), kalijum hidroksid (0,017 mol) i cijanoacetamid (0,02 mol) se rastvaraju u 15 mL acetona i mešaju uz refluks 5 sati. Dobijena smeša se potom zakiseli razblaženom HCl, talog se filtrira i ispira sa 2x10 ml vode i 2x10 ml etanola. Pripremljena arilazo piridonska boja se zatim suši u vakuum sušnici 24h.

5.2. KARAKTERIZACIJA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA

Struktura 4-metil-3-cijano-6-hidroksi-2-piridona i arilazo piridonskih boja - 5-(4-supstituisanifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona potvrđena je određivanjem tačke topljenja (T_f), ultraljubičastom (UV), infracrvenom (IR) spektroskopijom i protonskom nuklearnom magnetnom rezonancom (^1H NMR). T_f su snimane na Stuart SMP3 aparaturi. UV spektri su snimani na Thermo Electron spektrofotometru. IR spektri su snimani korišćenjem Bomem FTIR spektrofotometra, MB serija, u formi KBr tableta. Snimanje je vršeno u oblasti (4000-400) cm^{-1} . ^1H NMR su snimani na Varian-Gimini 200 instrumentu na 200 MHz u dimetil-sulfoksidu, korišćenjem tetrametilsilana kao internog standarda.

5.3. ODREĐIVANJE AZO-HIDRAZON RAVNOTEŽE I KONSTANTE KISELOSTI ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA

Arilazo boje najčešće postoje u dva tautomerna oblika: azo i hidrazon. Da bi se iz apsorpcionih spektara izračunali udeli azo (X_A) i hidrazon oblika (X_H), neophodno je koristiti čiste azo i hidrazon materijale kao standarde. Međutim, u vodenim rastvorima ove boje ne mogu postojati u čistim oblicima. Srećom, azo-hidrazon ravnoteža kod većine arilazo boja je veoma osetljiva na prisustvo kiselina i baza, što olakšava određivanje tautomerne ravnoteže. Boje mogu potpuno preći u hidrazon oblik malim dodatkom kiseline ili u anjonsku formu (azo anjon ili hidrazon anjon) dodatkom baze. Na shemi 10 prikazan je mogući azo-hidrazon ravnotežni proces u kiseloj i baznoj sredini arilazo piridonskih boja.



Shema 10. Mogući ravnotežni procesi kod 5-(4-supstutuisanifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u kiseloj i baznoj sredini (a) azo oblik (b) azo anjon (c) hidrazon anjon (d) hidrazon oblik (e) protonovani hidrazon oblik (f) azonijum jon.

Pošto je iz apsorpcionih spektara nemoguće direktno odrediti molarne apsorptivnosti čistih tautomernih oblika, semikvantitativni pristup, predložen od strane Stoyanova i Antonova [241] korišćen je za određivanje tautomerne ravnoteže i pK_a boja. Sledeći koraci su primenjeni prilikom određivanja tautomerne ravnoteže i pK_a boja:

1. Određivanje maksimalne rastvorljivosti boja. Sve sintetisane arilazo piridonske boje pokazuju različitu rastvorljivost u vodi. Pošto maksimalna rastvorljivost najmanje rastvorne boje ($R=CH_3$) iznosi $1,5 \times 10^{-6}$ mol/L u oblasti ispitivanih pH vrednosti (pH=2-12), ova koncentracija je korišćena pri određivanju pKa svih sintetisanih boja.
2. Pripremanje rastvora boja koncentracije $1,5 \times 10^{-6}$ M.
3. Menjanje pH rastvora boja dodatkom kiseline (HCl) i baze (puferski rastvor NaOH/NaHCO₃) kako bi se promenio položaj tautomerne ravnoteže.
4. Snimanje apsorpcionih spektara izomolarnih rastvora na UV/Vis spektrofotometru pri svakoj promeni pH vrednosti.
5. Kompjuterska analiza dobijenih spektara, korišćenjem programa Origin 7.1, koja uključuje:

- (i) dekonvoluciju svakog apsorpcionog spektra na individualne trake i određivanje njegovog inteziteta,
- (ii) dodeljivanje svake individualne trake jednom tautomernom obliku prema principu: povećanje sadržaja jednog tautomernog oblika dovodi do povećanja integralnog inteziteta individualne trake koja čini taj apsorpcioni spektar i obrnuto,
- (iii) izračunavanje vrednosti individualnih inteziteta I_A^0 i I_H^0 korišćenjem sledeće jednačine:

$$\frac{I_A^i}{I_A^0} + \frac{I_H^i}{I_H^0} = 1 \quad (18)$$

gde su: I_A^i i I_H^i određeni inteziteti i -tog spektra u odabranoj spektralnoj oblasti

- (iv) izračunavanje vrednosti molarnih udela hidrazon oblika (X_H^i), azo oblika (X_A^i) i ravnotežne konstante (K_T^i) korišćenjem sledećih jednačina:

$$X_A^i = \frac{I_A^i}{I_A^0} \quad (19)$$

$$X_H^i = \frac{I_H^i}{I_H^0} \quad (20)$$

$$K_T^i = \frac{X_H^i}{X_A^i} \quad (21)$$

(v) dobijanje individualnih apsorpcionionih spektara tautomernih oblika u bilo kom rastvoru iz određenih spektralnih parametara individualnih apsorpcionih traka, koje formiraju spektralnu traku.

(vi) izračunavanje pKa vrednost iz dijagrama zavisnosti $X_H^i - X_A^i$. pKa vrednost predstavlja onu pH vrednost na kojoj su udeli X_H^i i X_A^i jednaki.

5.4. PRIPREMA TiO₂ FILMOVA

TiO₂ filmovi su dobijeni tehnikom sprej pirolize, korišćenjem nerđajućeg čelika (SANDVIK OC404, debljina 35 μm) kao nosača. Folija od čelika je isečena na trake 15 x 100 mm, koje su oprane u 10-20 % NaOH 15 min, a potom u ultrazvučnom kupatilu 3 x 15 min i sušene preko noći na 110 °C. Pripremljene su dve grupe TiO₂ filmova. Prva grupa filmova je dobijena iz koloidnog rastvora TiO₂ (A i B filmovi), dok je druga grupa filmova dobijena korišćenjem suspenzije TiO₂-Aeroxide P25 (D filmovi).

5.4.1. Sinteza koloidnog rastvora prekursora za dobijanje A i B filmova

Koloidni rastvor TiO₂ je dobijen kontrolisanom hidrolizom TiCl₄, prema recepturi Rajh i saradnika [242]. Rastvor TiCl₄ je prvo ohlađen na -20 °C, a zatim postepeno dodavan u vodu. Mešanje je potom nastavljeno 30 min na temperaturi oko 4 °C. U zavisnosti od koncentracije TiCl₄, pH rastvora je iznosio između 0 i 1. Spori rast TiO₂ čestica je postignut dijalizom naspram vode koja je trajala tri dana na temperaturi od 60 °C, sve dok nije postignuta pH vrednost 3,5. Koncentracija TiO₂ koloidnog rastvora je određena iz koncentracije peroksidnog kompleksa, koji se dobija rastvaranjem čestica u koncentrovanj H₂SO₄ [243]. Dobijeni koloidni rastvor se zatim koristio za pripremu TiO₂ filmova (A i B filmovi) metodom sprej pirolize. Korišćenjem TiO₂ koloidnog rastvora koncentracije 0,021 mol/L dobijeni su tanji filmovi (A filmovi), dok su korišćenjem TiO₂ koloidnog rastvora koncentracije 0,042 mol/L dobijeni deblji filmovi (B filmovi).

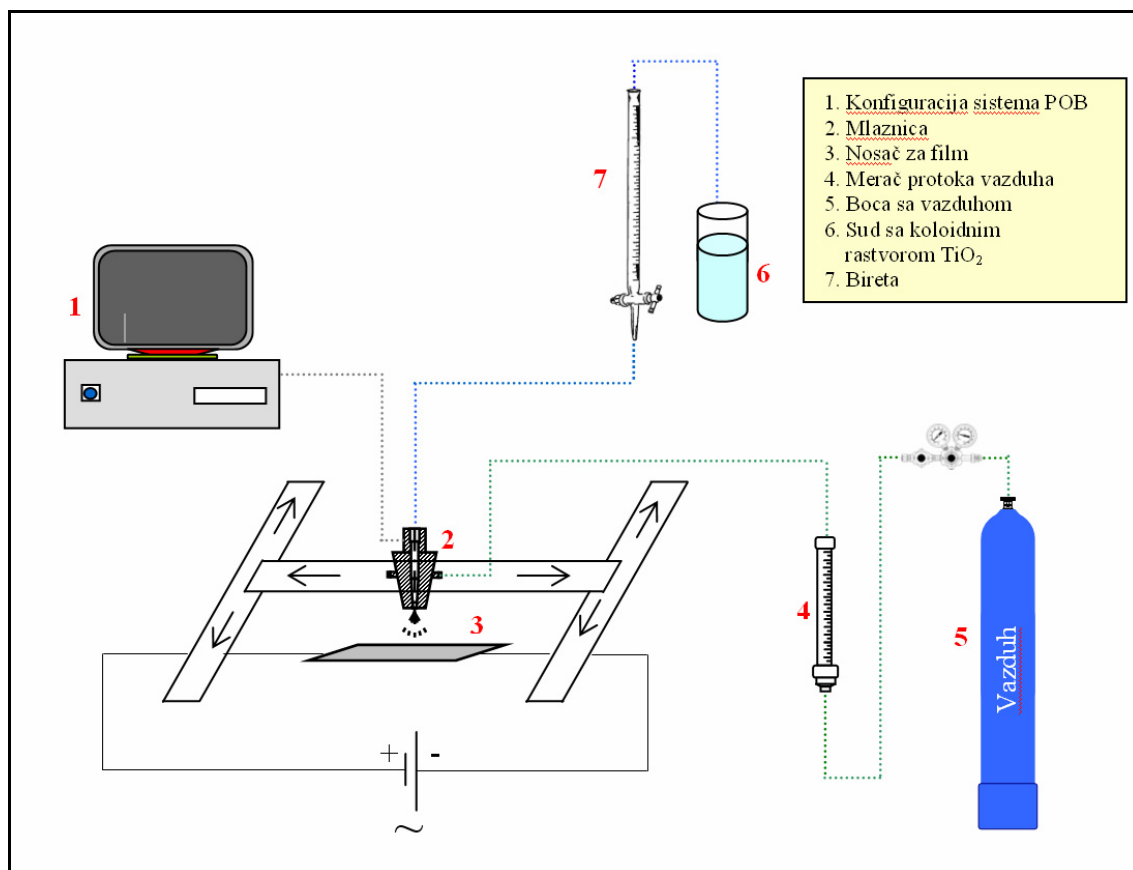
5.4.2. Priprema suspenzije Aeroxide P25 za dobijanje D filmova

Suspenzija TiO_2 Aeroxide P25 je pripremljena tako što je 1,0 g TiO_2 pomešan sa 500 mL vode i mešan na sobnoj temperaturi oko 1 h. Posle mešanja suspenzija je ostavljena da ostoji oko 30 min, a zatim je izdvojeno 50 mL gornjeg sloja suspenzije, koji je korišćen za dobijanje TiO_2 filmova (D filmovi). Koncentracija TiO_2 je iznosila 0,022 mol/L.

5.4.3. Priprema TiO_2 filmova metodom sprej pirolize

Aparatura za sprej pirolizu se sastoji se iz dvo-fluidne staklene mlaznice, koju čine unutrašnja i spoljašnja cev. Prečnik unutrašnje cevi iznosi 0,2 mm. Pomoću peristatičke pumpe, suspenzija TiO_2 je uvođena u unutrašnju cev mlaznice, protokom od 44 mL/h. Atomizacija TiO_2 suspenzije je postignuta provođenjem struje vazduha kroz spoljašnju cev mlaznice protokom od 300 L/h.

Celokupna aparatura za sprej pirolizu predstavlja deo domaćeg, ručno napravljenog uređaja (slika 17). Aparatura je povezana sa kompjuterom, što omogućava kontrolu brzine i pravca kretanja mlaznice. Rastojanje između mlaznice i supstrata je iznosilo 4 cm, što je obezbeđivalo površinu konusa spreja na nosaču prečnika oko 2 cm.



Slika 17. Shema aparature za sprej pirolizu.

Kao nosač za TiO₂ filmove korišćena je folija od nerđajućeg čelika. Kretanje mlaznice je bilo usmereno paralelno sa dužom stranom pravougaone folije, i nakon svakog prolaska, mlaznica se pomerila za 0,3 mm u pravcu kraće strane pravougaonika. Brzina kretanje mlaznice je iznosila 1 cm/s. Ukupno vreme raspršivanja je iznosilo 50 min, za koje mlaznica pređe preko nosača oko 200 puta. Raspršivanje je vršeno samo sa jedne strane nosača. Temperatura nosača za vreme raspršivanja regulisana je omskim zagrevanjem. Bez prisustva spreja temperatura folije je bila uniformna po celoj površini folije. Međutim, tokom nanošenja spreja, temperatura je imala određeni gradijent po površini i određeni ritam promene. Naime, konus spreja prečnika 2 cm hladio je foliju svaki put kada padne na nju. Kada se konus pomerio dalje, temperatura tog dela nosača se vraćala na početnu vrednost. Ovakva situacija se neprekidno ponavljala tokom nanošenja aerosola. Početna temperatura nosača je bila podešena na 460 °C, dok je u centru konusa izmerena temperatura iznosila oko 100 °C.

5.4.4. Termalni tretman TiO₂ filmova

Nakon pripreme, TiO₂ filmovi su žareni u temperaturno programiranoj peći. Temperaturni program bio je sledeći: zagrevanje brzinom od 3,3 °C/min do 200 °C; žarenje na 200 °C 10 min; zatim zagrevanje brzinom 2 °C/min do željene temperature (500 °C, 600 °C i 700 °C); žarenje na željenoj temperaturi 4h.

Filmovi dobijeni iz koloidnog rastvora označeni su sa A0, A500, A600, A700 i B0, B500, B600, B700, gde prvi simbol označava debljinu filma (A-tanji filmovi, B-deblji filmovi), dok broj označava temperaturu na kojoj su filmovi žareni. Filmovi dobijeni iz suspenzije Aeroxide P25 označeni su sa D0, D500, D600, D700, gde broj označava temperaturu na kojoj su filmovi žareni. Filmovi sa oznakama A0, B0 i D0 pripremljeni su bez dodatnog termičkog tretmana.

5.5. KARAKTERIZACIJA TiO₂ FILMOVA

5.5.1. Debljina filmova

U zavisnosti od koncentracije koloidnog rastvora (0,021 mol/L i 0,042 mol/L) i suspenzije Aeroxide P25 (0,022 mol/L), koji su korišćeni za pripremu filmova, dobijeni su filmovi sa različitom količinom TiO₂, odnosno filmovi različite debljine. Masa nanetog TiO₂ filma je određena na osnovu razlike u masi folije pre i posle nanošenja filma (jednačina 22).

$$m = m_2 - m_1 \quad (22)$$

gde je:

m - masa TiO₂ filma na nosaču,

m_1 - masa folije pre nanošenja TiO₂ filma,

m_2 - masa folije nakon nanošenja TiO₂ filma.

Debljina filma je određena korišćenjem jednačine 23.

$$\delta = \frac{m}{A\rho} \quad (23)$$

gde je:

δ - debljina TiO₂ filma,

A - površina filma,

ρ - nasipna gustina TiO₂.

Nasipna gustina TiO₂ je određena iz jednačine 24, koristeći pravu gustinu anataz i rutil faze, procenat anataz i rutil faze (dobijen XRD analizom) i poroznost uzorka (dobijen živinom porozimetrijom).

$$\rho = (\kappa_A \rho_A + \kappa_B \rho_B) (1 - \text{ukupna poroznost uzorka}) \quad (24)$$

gde je:

κ_A (%) - udeo anataz faze,

ρ_A - prava gustina anataz faze (3,9 g/cm³),

κ_B (%) - udeo rutil faze,

ρ_B - prava gustina rutil faze (4,1 g/cm³).

5.5.2. Adhezija TiO₂ na nosaču

Adhezija filmova na nosaču je veoma važan parametra. Ukoliko je adhezija slaba, imobilisani TiO₂ se može lako isprati sa nosača i preći u rastvor, što čini proces imobilizacije beznačajnim. Da bi se testirala adhezija, TiO₂ filmovi su uronjeni u vodu 2 h i podvrgnuti istim uslovima testa koji su korišćeni u fotokatalitičkom testu ($T=30$ °C, $V=100$ mL, 500 rpm). Adhezija je kvantifikovana pomoću termina "procentualni gubitak čestica", koji je jednak odnosu količine TiO₂ koji je ispran sa nosača prema ukupnoj količini imobilisanog TiO₂. Masa TiO₂ koja je isprana sa nosača je određena na osnovu razlike u masi folije sa TiO₂ filmom pre i nakon adhezionog testa.

5.5.3. Teksturalna svojstva

Postoji veliki broj studija koje se bave proučavanjem uticaja mikrostrukture filma na fotokatalitičku aktivnost. Većina ovih studija je bazirana na određivanju kristaliničnosti filma, dok se samo mali broj studija bavi određivanjem specifične površine i poroznosti filma. Specifična površina i poroznost imaju veliki uticaj na fotokatalitičku aktivnost filmova. Međutim, specifičnu površinu i poroznost tankih filmova veoma je teško odrediti, jer je ukupna površina uzorka veoma mala za standardne porozimetre. Ovi uređaji imaju granicu detekcije ukupne specifične površine 0,1-1,0 m² i veličinu dilatometra od nekoliko cm³. Takođe, dilatometri su dizajnirani za analizu praškastih uzoraka, a ne filmova. Da bi se odredila teksturalna svojstva filmova, jedna od opcija je da se film zajedno sa nosačem iseče na sitne delove. Međutim, ovim načinom se testira određena količina nosača bez sloja, što dovodi do greške u rezultatu. Druga mogućnost je da se napravi veliki broj filmova i da se sloj TiO₂ istruže sa nosača. Ova metoda je dugotrajna i zahteva veliku količinu materijala, pa ju je teško primeniti kod veoma tankih filmova.

U ovom radu, masa TiO₂ na jednoj čeličnoj foliji je iznosila 4,5-7,5 mg, što je bila nedovoljna količina za analizu teksturalnih svojstava. Da bismo izbegli pripremu velikog broja TiO₂ folija za analizu teksturalnih svojstava filmova, pripremljen je odgovarajući TiO₂ prah i analizirana su teksturalna svojstva dobijenog praha, umesto filmova. TiO₂ prah, koji je dobijen otparavanjem koloidnog rastvora na 100 °C, korišćen je kao zamena za A i B filmove. Za analizu teksturalnih svojstava D filmova korišćen je prah Aeroxide P25. Prahovi su žareni pod istim temperaturskim režimom kao i filmovi (na temperaturama od 500, 600 i 700 °C, u trajanju od 4 h).

Zapremina pora, raspodela zapremina pora prema prečniku pora, poroznost i specifična površina TiO₂ prahova određeni su živinom porozimetrijom pomoću intrumenata Carlo Erba 2000 Porosimeter (0,1-200 MPa) i Macropore Unit 120 (0-0,3 MPa) proizvodnje Fisons. Obrada podataka vršena je korišćenjem programa Milestone 200.

Specifična površina je određena i adsorpcijom azota na -196 °C na domaćoj aparaturi opremljenom gasnim hromatografom sa detektorom za toplotnu provodljivost (TCD) (Varian Aerograph, Model 920). Aparatura je dizajnirana u našoj laboratoriji i

prilagođena za merenje adsorpcionih karakteristika. Specifična površina uzorka izačunata je Brunauer-Emmett-Teller-ovom (BET) metodom jedne tačke, na osnovu količine adsorbovanog azota na temperaturi tečnog azota. Aparatura je dizajnirana na osnovu uputstva za rad na Perkin-Elmer-Shell-ovom modelu sorptomata, Model 212D, tako da omogućava merenje specifičnih površina od 0,1 m²/g. Pre merenja uzorci su zagrevani na 450 °C, u struji helijuma, tokom dva časa, radi degaziranja i odstranjivanja nečistoća. Posle toga, smeša gasova (27 vol.% N₂ u He), protoka 30 mL/min prevođena je preko uzorka, a potom je epruveta sa uzorkom stavljena u kupatilo sa tečnim azotom radi hlađenja. Ohlađeni uzorak adsorbuje određenu količinu azota iz gasne smeše, sve dok se ne uspostavi adsorpciona ravnoteža. Kada je epruveta sa uzorkom izvađena iz posude sa tečnim azotom, uzorak biva zagrejan i dolazi do desorpcije azota i povećanja njegove koncentracije u struji gasa, nakon čega se opet uspostavlja ravnoteža. Pomoću TCD detektora praćeno je povećanje količine azota u struji gasa.

Svaki put po završetku desorpcije sistem se kalibriše, tako što se u struju gasne smeše dodaje poznata količina N₂ (0,5 cm³). Poređenjem kalibracionog i desorpcionog pika, određena je zapremina azota koju je uzorak adsorbovao. Specifična površina je zatim izračunata korišćenjem jednačina koje se koriste kod standardnih volumetrijskih BET metoda (jednačina 25).

$$S = \frac{S_0}{m_{uz}} \frac{P_{des}}{P_{cal}} V_{loop} \frac{T_0}{P_0} \frac{P_{sobno}}{T_{sobno}} \frac{P_{0,N_2} - V(N_2, \%) \frac{P_{sobno}}{100}}{P_{0,N_2}} \quad (25)$$

gde je:

S (m²/g) - specifična površina,

S_0 - površina koju zauzima jedan cm³ molekula azota raspoređenih u monosloju (4,39 m²/ml STP),

m_{uz} (g) - masa uzorka,

P_{des} - površina desorpcionog pika na hromatogramu,

P_{cal} - površina kalibracionog pika,

V_{loop} - zapremina loop (0,5 mL),

p_0 - standardni pritisak (760 mm Hg),

p_{sobno} (mm Hg) - atmosferski pritisak u toku merenja,

T_{sobno} (K) - temperatura okruženja u toku merenja,

p_{0,N_2} - saturacioni pritisak azotovih para na temperaturi tečnog azota (835 mm Hg),

V - zapreminski udeo N_2 u He (27,3 %).

Posle uvođenja brojnih vrednosti, jed. 25 dobija oblik:

$$S = \frac{4,39}{m_{uz}} \frac{p_{des}}{p_{cal}} 0,5 \frac{T_0}{p_0} \frac{p_{sobno}}{T_{sobno}} \frac{835 - 27,3 \frac{p_{sobno}}{100}}{835} \quad (26)$$

5.5.4. Rendgeno-difrakciona analiza (XRD)

Strukturna svojstva ispitivanih filmova određena su pomoću PHILIPS 1050 difraktometra sa Cu $K\alpha$ ($\lambda=0,15406$ nm) radijacijom, sa filterom od Ni i Bragg-Brentano fokusnom geometrijom. Sledeći analitički uslovi su korišćeni tokom analize: korak $0,05^\circ$, brzina skeniranja $0,05^\circ/\text{korak}$, 2θ interval $20 < 2\theta < 90$, vreme skeniranja $5\text{s}/\text{korak}$, atmosfera-vazduh. Relativne količine anataz i rutil faza izračunate su iz površina ispod dobijenih pikova koji odgovaraju (101) refleksiji anataz faze i (110) refleksiji rutil faze (jed. 27)

$$\kappa_A = \frac{0,884 I_A}{0,884 I_A + I_R} \quad (27)$$

gde je:

κ_A (%) - maseni udeo anataz faze,

I_A - integralni intezitet anataz pika (101),

I_R - integralni intezitet rutil pika (110).

Veličina kristala TiO_2 (τ) izračunata je korišćenjem Sherrer-ove jednačine [244]:

$$\tau = \frac{K\lambda}{B \cos \Theta} \quad (28)$$

gde je:

K - faktor oblika i ima vrednost blisku jedinici (u našem slučaju 0,9),

λ - talasna dužina X zraka (0,1544 nm),

B - širina pika na polovini visine,

Θ - Bragov ugao.

5.5.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfološke strukture filmova ispitivane su snimanjem uzoraka na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM, JEOL JS M-6390), opremljenim skenirajućim sistemom ultravisoke rezolucije (ASID-3D) u oblasti emisije sekundarnih elektrona. Za određivanje veličine pora sa dobijenih SEM mikrografija korišćen je program za analizu slike, *ImagePro-Plus 6.0* (Media Cybernetics, Silver Spring, MD).

5.5.6. Fotoelektronska spektroskopija X zracima (XPS)

Elementarni sastav na površini filma određen je korišćenjem VG ESCALAB II elektron spektrometra, na osnovnom pritisku od 1×10^{-8} Pa. Fotoelektronski spektri su pobuđeni korišćenjem nemonohromatske Al $K\alpha$ radijacije ($h\nu=1486,6$ eV) sa ukupnom rezolucijom instrumenta od 1 eV. C 1s linija ugljenika na 285 eV korišćena je kao unutrašnji standard za kalibraciju energija veze. Fotoelektronski spektar je korigovan korišćenjem Shirley type osnove i kvantifikovan na osnovu površine pikova i Scofield-ovog fotojonizovanog poprečnog preseka.

5.5.7. Difuzno-refleksiona UV/Vis spektrofotometrija (DR UV/Vis)

Difuzno-refleksioni UV/Vis spektar dobijen je korišćenjem UV/Vis spektrofotometra (Thermo Electron Nicolet Evolution 500) sa difuzno-refleksionim dodatkom. Iz dobijenih apsorpcionih spektara određene su energije elektronskog procepa i tip elektronskog prelaza.

Kao što je poznato, kada poluprovodnik apsorbuje energiju jednaku ili veću od energije elektronskog procepa dolazi do prelaska elektrona iz valentne u konduktivnu traku, gde se dešava naglo povećanje apsorbanace materijala na talasnoj dužini koja odgovara energiji elektronskog procepa. Veza apsorpcionog koeficijenta (α) i upadne

energije fotona zavisi od vrste elektronskog prelaza. Energetski procep se klasifikuje na direktan i indirektan. Kod materijala sa direktnim energetskim procepom elektron sa vrha valentne zone može uz apsorpciju fotona preći na dno provodne zone, sa zanemarljivom promenom impulsa. U slučaju materijala sa indirektnim procepom, za prelazak elektrona sa vrha valentne na dno provodne zone potrebna je pored energije apsorbovanog fotona i značajna promena impulsa [245]. Kubelk-Munk funkcija $F(R'_{\infty})$ korišćena je za analizu elektronskih svojstava TiO_2 filmova [246].

$$F(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (29)$$

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty}(\text{izracunato})}{R_{\infty}(\text{s tan darda})} \quad (30)$$

gde je:

R_{∞} - difuzna-refleksija na određenoj talasnoj dužini gustog sloja netransparentnog materijala,

α (cm^{-1}) - apsorpcioni koeficijent,

S - disperzioni faktor koji je nezavisan od talasne dužine za čestice veće od $5 \mu\text{m}$.

Apsorpcioni koeficijent α je povezan sa upadnom energijom fotona sledećom relacijom [247]:

$$\alpha = A (E - E_g)^{\gamma} \quad (31)$$

gde je :

A - konstanta koja zavisi od svojstva materijala,

E (eV) - energija fotona,

E_g (eV) - enegija elektronskog procepa,

γ - konstanta, čija vrednost zavisi od vrste elektronskog prelaza ($\gamma=1/2$ kod dozvoljenog direktnog prelaza, $\gamma=3/2$ kod zabranjenog direktnog prelaza, $\gamma=2$ kod dozvoljenog indirektnog prelaza, $\gamma=3$ kod zabranjenog indirektnog prelaza) [248].

Kada se jednačina (31) ubaci u jednačinu (29) dobija se:

$$F(R'_{\infty}) = \frac{\alpha}{S} = \frac{A (E - E_g)^{\gamma}}{S} \quad (32)$$

$$E(eV) = \frac{hc}{\lambda(nm)} = \frac{1236}{\lambda(nm)} \quad (33)$$

gde je:

h - Planck-ova konstanta ($6,626068 \times 10^{-34}$ m² kg/s)

c - brzina svetlosti (3×10^8 m/s)

U slučaju dozvoljenog direktnog prelaza jednačina (32) dobija oblik:

$$F(R'_{\infty}) = \left(\frac{A}{S}\right)^2 (E - E_g) \quad (34)$$

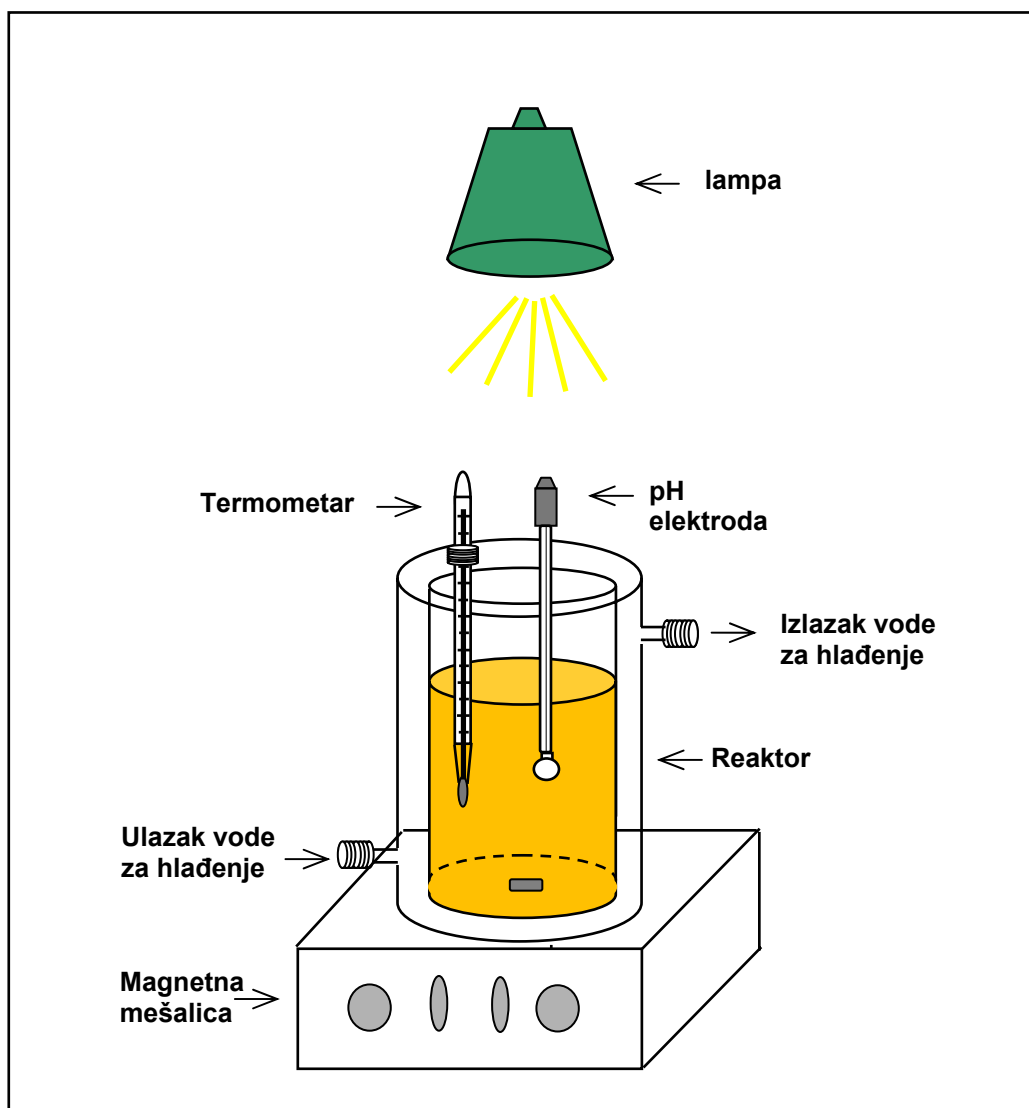
U slučaju dozvoljenog indirektnog prelaza, jednačina (32) dobija oblik:

$$F(R'_{\infty}) = \left(\frac{A}{S}\right)^{1/2} (E - E_g) \quad (35)$$

5.6. FOTOKATALITIČKA DEGRADACIJA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA

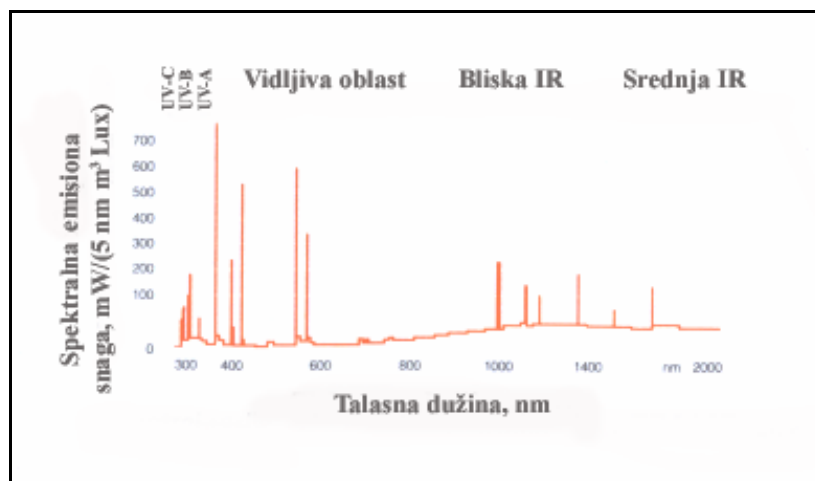
5.6.1. Fotoreaktor

Na slici 18 prikazana je shema fotokatalitičkog reaktora. Fotokatalitički reaktor se sastoji iz otvorene cilindrične termostatirane Pyrex ćelije, zapremine 250 mL i lampe, Osram Ultra Vitalux, snage 300 W, čiji spektar simulira sunčevu svetlost. Lampa je postavljena 50 cm od površine rastvora boje. Temperatura reakcionog suda održavana je konstantnom pomoću termostata (JULABO F25). Mešanje reakcione suspenzije ostvareno je magnetnom mešalicom.



Slika 18. Shema fotokatalitičkog reaktora.

Na slici 19 prikazan je spektar Osram Ultra Vitalux lampe.



Slika 19. Raspodela spektralne radijalne snage lampe Osram Ultra Vitalux.

5.6.2. Ispitivanje fotokatalitičke degradacije arilazo piridonskih boja

Kao katalizatori za fotokatalitičku degradaciju arilazo piridonskih boja korišćeni su:

- TiO₂ prah - Aeroxide P25
- TiO₂ filmovi, dobijeni iz koloidnog rastvora (A i B filmovi) i iz suspenzije Aeroxide P25 (D filmovi)

5.6.2.1. Ispitivanje fotokatalitičke degradacija boja korišćenjem Aeroxide P25 TiO₂

Aeroxide P25 TiO₂ korišćen je kao fotokatalizator u reakciji fotokatalitičke degradacije arilazo piridonske boje - 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon. U eksperimentima su korišćeni sledeći reakcioni uslovi: zapremina ispitivanog rastvora boje, $V=100$ mL, koncentracija katalizatora $C_{\text{kat}}=1,0$ g/L, početna koncentracija rastvora boje $C_0=20$ mg/L, temperatura $T=25$ °C, pH=5,5. Samo u eksperimentima gde su ispitivani uticaji jednog od parametara: masa katalizatora, početna koncentracija boje, temperatura, pH na brzinu fotodegradacije boje, testiranim parametrima su menjane vrednosti.

Suspenzija je u svim eksperimentima mešana magnetnom mešalicom (500 rpm), kako bi se obezbedila uniformna raspodela čestica TiO₂. Pre ozračivanja, suspenzija je

mešana u mraku 30 min, u prisustvu katalizatora, kako bi se dostigla maksimalna adsorpcija boje na površini katalizatora, nakon čega je uključivana lampa. Tokom ozračivanja suspenzija je bila izložena samo prisustvu vazduha, bez dodatne aeracije.

Uticaoj različitih reakcionih uslova (masa katalizatora, početna koncentracija boje, temperatura, pH rastvora, dodatak H₂O₂, dodatak etanola) na brzinu fotodegradacije boje je ispitivan tako što je menjan jedan parametar, dok su ostali parametri držani konstantnim. pH rastvora je podešavan pomoću NaOH i HClO₄ i meren pH metrom (pH/Ion Meter PHM240, Radiometer analytic sa Cole Parmer elektrodom). Koncentracija H₂O₂ tokom eksperimenta je određivana jodometrijskom titracijom [249].

U odgovarajućim vremenskim periodima, uzimano je po 3 mL reakcione smeše, a odvajanje tečne i čvrste faze vršeno je centrifugiranjem na 17000 rpm tokom 10 min. Nakon centrifugiranja praćena je promena koncentracije ispitivanog jedinjenja na UV/Vis spektrofotometru (Thermo Electron Nicolet Evolution 500) u oblasti 200-700 nm, u kvarcnim kivetama optičkog puta 1 cm. Spektrofotometar je povezan sa računatom, a pomoću softvera VisionPro™ 3.00 omogućeno je zadavanje parametara snimanja spektara, neposredno praćenje promene apsorbance sa talasnom dužinom, prikupljanje, čuvanje i obrada rezultata merenja. Brzina snimanja podešena je na 120 nm/min. Promena ukupnog sadržaja organskog ugljenika u boji praćena je tokom fotokatalitičke razgradnje boje, korišćenjem Shimadzu TOC 5050.

Usled male rastvorljivosti pojedinih ispitivani boja u kiseloj i neutralnoj sedini, fotokatalitička degradacija je vršena u baznoj sredini korišćenjem sledećih reakcionih uslova: zapremina ispitivanih rastvora boje $V=500$ mL, masa katalizatora $C_{kat}=0,25$ g/L, početna koncentracija rastvora boje $C_0=10^{-5}$ mol/L, temperatura $T=20$ °C, pH=12,0. U odgovarajućim vremenskim periodima, uzimano je po 12 mL reakcione smeše, a potom centrifugirano na 17000 rpm tokom 10 min. Promena koncentracije ispitivanih boja tokom fotokatalitičke degradacije određivana je spektrofotometrijski. Zbog male rastvorljivosti sintetisanih boja korišćene su kvarcne kivete optičkog puta 5 cm. Brzine fotodegradacije sintetisanih boja korelisane su sa Hammett-ovim konstantama, na osnovu čega je dobijen uvid u prirodu i mehanizam reakcije.

Da bi se ispitala efikasnost fotokatalitičkog procesa u realnim sistemima, brzina fotodegradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona ispitivana je u sintetičkoj otpadnoj vodi. Sintetička voda je pripremljena prema recepturi bojenja

vlakana iz fabrika (tabela 12). U tabeli 12 su prikazane i funkcije određenih hemikalija u procesu bojenja tkanine. Sintetička otpadna voda je pripremljena u destilovanoj vodi, a zatim razblažena 40 puta, da bi se dobila tipična koncentracija otpadne vode posle procesa bojenja. Fotodegradacija simulirane otpadne vode boje izvođena je pri sledećim eksperimentalnim uslovima: $C_{kat}=1,0$ g/L; $C_0=20$ mg/L; $T=25$ °C, pH=9,6-11,0. Da bi se ispitaio uticaj razblaženja otpadne vode na brzinu fotodegradacije, serije različitih koncentracija od 20, 40, 80 i 100 % rastvora otpadne vode su takođe pripremljene.

Tabela 12 Koncentracija hemikalija prisutnih u sintetičkoj otpadnoj vodi i njihova funkcija u procesu bojenja

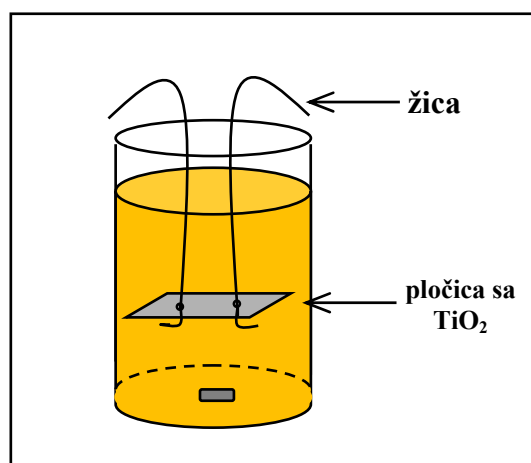
Boja	Funkcionalna grupa	C_0 , mg/L
5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon	Arilazo piridonska boja	20,0
Dodatne hemikalije	Funkcija	C , g/L
Urea	Povećava rastvorljivost boje	3,0
Natrijum-hlorid	Transfer boje do tkanine	70,0
Natrijum-karbonat	pH pufer	5,0
Natrijum-hidroksid	Stvara kovalentne veze između boje i tkanine	4,0

5.6.2.2. Ispitivanje fotokatalitičke degradacije boja korišćenjem TiO_2 filmova

Fotokatalitička aktivnost TiO_2 filmova (A, B i D filmovi) određivana je merenjem brzine fotokatalitičke degradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona. Sledeći eksperimentalni uslovi su korišćeni kod ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti filmova: zapremina ispitivanih rastvora $V=100$ mL, koncentracija boje $C_0=3$ mg/L, temperatura $T=30$ °C, pH=5,5.

Na slici 20 prikazan je fotokatalitički reaktor sa TiO_2 pločicom. Pločica je fiksirana za zid reaktora čeličnom žicom. Rastojanje pločice od površine rastvora je iznosilo 10 mm.

Fotokatalitički eksperimenti su izvođeni na već opisani način. Promena koncentracije boje je vršena tako što je u odgovarajućim vremenskim periodima uzimano po 2 mL reakcione smeše, čija je koncentracija direktno merena na UV/Vis spektrofotometru u kvarcnim kivetama optičkog puta 1 cm. U ovom slučaju nije bilo potrebe za odvajanjem tečne i čvrste faze, što je značajno olakšalo analizu supernatanta.



Slika 20. Fotokatalitički reaktor sa TiO_2 pločicama.

5.6.2.3. Određivanje efikasnosti fotokatalitičke degradacije

Stepen degradacije boje i brzina degradacije, odnosno konstanta brzine degradacije (k_{app}) su korišćeni kao mera fotokatalitičke aktivnosti katalizatora. Stepenn degradacije je određen korišćenjem sledeće jednačine:

$$X(\%) = \frac{C_0 - C}{C} \times 100 \quad (36)$$

gde je:

$X(\%)$ - stepen degradacije boje,

C_0 (mg/L) - početna koncentracija boje,

C (mg/L) - koncentracija boje u vremenu t .

Konstanta brzine degradacije pseudo prvog reda, k_{app} , je određena korišćenjem Langmuir-Hinshelwoodov-og kinetičkog modela. Nakon integracije i uprošćavanja, relacija dobija oblik jednačine pseudo prvog reda:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad (37)$$

gde je:

C_0 (mg/L) - početna koncentracija boje,

C (mg/L) - koncentracija boje u vremenu t ,

k_{app} (1/min) - konstanta brzine degradacije pseudo prvog reda,

t (min) - vreme.

Konstanta brzine degradacije pseudo prvog reda je dobijena iz linearne zavisnosti $\ln(C_0/C)$ prema t .

IV REZULTATI I DISKUSIJA

6. ARILAZO PIRIDONSKE BOJE

6.1. KARAKTERIZACIJA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA

Struktura arilazo piridonskih boja i piridona potvrđena je određivanjem tačke topljenja, Tt i UV/Vis, IR i ¹H NMR metodom. U tabeli 13 su dati prinosi, Tt i UV/Vis spektralne vrednosti sintetisanih arilazo piridonskih boja i piridona. Tabela 14 sadrži IR spektralne vrednosti boja, dok su u tabeli 15 prikazane ¹H NMR spektralne vrednosti sintetisanih boja i piridona.

Tabela 13 Tt i UV/Vis spektralne vrednosti sintetisanih arilazo piridonskih boja i piridona

Br.	Supstituent R	Prinos ^a , %	Prinos ^b , %	Tt, °C	Tt (literat.), °C	UV/Vis, λ _{max} , nm (logε)
1	OCH ₃	85	11	269-275	272-273 ²⁵⁰	461 (8,328)
2	OH	34	/	282-287	/	463 (8,168)
3	CH ₃	46	12	283-288	284,4 ²⁵¹	447 (8,307)
4	H	86	33	288 -290	288,1 ²⁵¹	437 (8,301)
5	Cl	90	61	302-303	301-302 ²⁵⁰	440 (8,273)
6	Br	78	53	300-308	>300 ²⁵²	441 (8,302)
7	COOH	93	/	316-325	304-306	440 (8,332)
8	COCH ₃	93	/	290-295	/	440 (8,398)
9	CN	80	/	315-317	/	432 (8,379)
10	SO ₃ H	73	/	>320	/	433 (8,266)
11	NO ₂	83	54	>320	324 ²⁵¹	440 (8,315)
piridon		51		315-316		

^a prinos boja dobijenih I načinom sinteze u reakcijama diazotovanja i kuplovanja,

^b prinos boja dobijenih II načinom sinteze korišćenjem etl-3-okso-2-(supstituisanihfenilazo)butanoata.

Tabela 14 IR spektralne vrednosti arilazo piridonskih boja i piridona

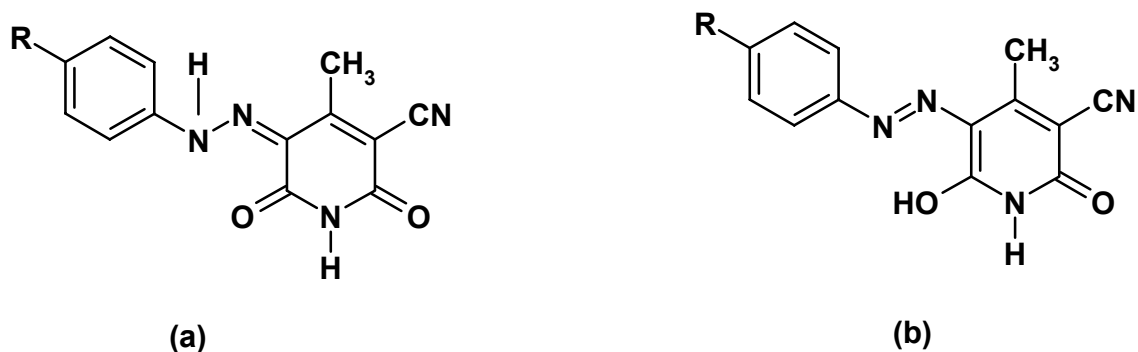
Br. boje	Supstituent R	IR, cm ⁻¹			
		ν_{NH} (hidrazon oblik)	ν_{NH} (na piridonu)	ν_{CN}	$\nu_{\text{C=O}}$
1	OCH ₃	3386	3152	2221	1664, 1642
2	OH	3385	3153	2224	1668, 1648
3	CH ₃	3387	3135	2225	1662, 1636
4	H	3390	3153	2230	1670, 1656
5	Cl	3406	3110	2227	1663, 1632
6	Br	3385	3141	2227	1674, 1665
7	COOH	3382	3168	2229	1670, 1631
8	COCH ₃	3385	3145	2231	1667, 1635
9	SO ₃ H	3349	3182	2230	1679, 1658
10	CN	3386	3152	2231	1668, 1652
11	NO ₂	3414	3112	2232	1680, 1670
piridon				2223	1593

Tabela 15 ^1H NMR spektralne vrednosti arilazo piridonskih boja i piridona

Br. boje	Supstituent R	δ DMSO-d ₆ (ppm)
1	OCH ₃	2,50 (s, 3H, CH ₃ na piridonskom prstenu), 3,80 (s, 3H, OCH ₃ na benzenovom prstenu), 7,04-7,08 (d, 2H, 3,5 pozicija na benzenovom prstenu), 7,62-7,66 (d, 2H, 2,6 pozicija na benzenovom prstenu), 11,90 (s, NH na piridonskom prstenu), 14,70 (s, NH hidrazon oblika)
2	OH	2,50 (s, 3H, CH ₃ na piridonskom prstenu), 6,86-6,90 (d, 2H, 3,5 pozicija na benzenovom prstenu), 7,52-7,57 (d, 2H, 2,6 pozicija na benzenovom prstenu), 11,93 (s, NH na piridonskom prstenu), 14,87 (s, NH hidrazon oblika)
3	CH ₃	2,33 (s, 3H, CH ₃ na benzenovom prstenu), 2,50 (s, 3H, CH ₃ na piridonskom prstenu), 7,24-7,28 (d, 2H, 3,5 pozicija na benzenovom prstenu), 7,51-7,55 (d, 2H, 2,6 pozicija na benzenovom prstenu), 11,89 (s, NH na piridonskom prstenu), 14,55 (s, NH hidrazon oblika)
4	H	2,76 (s, 3H, CH ₃ na piridonskom prstenu), 7,55 ^a (m, 5H, na benzenovom prstenu), 11,89 (s, NH na piridonskom prstenu), 14,55 (s, NH hidrazon oblika)
5	Cl	2,51 (s, 3H, CH ₃ na piridonskom prstenu), 7,45-7,49 (d, 2H, 3,5 pozicija na benzenovom prstenu), 7,60-7,64 (d, 2H, 2,6 pozicija na benzenovom prstenu), 11,86 (s, NH na piridonskom prstenu), 14,35 (s, NH hidrazon oblika)
6	Br	2,50 (s, 3H, CH ₃ na piridonskom prstenu), 7,50-7,52 (d, 2H, 3,5 pozicija na benzenovom prstenu), 7,66-7,69 (d, 2H, 2,6 pozicija na benzenovom prstenu), 11,99 (s, NH na piridonskom prstenu), 14,45 (s, NH hidrazon oblika)
7	COOH	2,51 (s, 3H, CH ₃ na piridonskom prstenu), 7,45-7,50 (d, 2H, 3,5 pozicija na benzenovom prstenu), 7,79-7,83 (d, 2H, 2,6 pozicija na benzenovom prstenu), 12,06 (s, NH na piridonskom prstenu), 14,46 (s, NH hidrazon oblika)
8	COCH ₃	2,51 (s, 3H, CH ₃ na piridonskom prstenu), 2,57 (s, 3H, COCH ₃ na benzenovom prstenu), 7,72-7,69 (d, 2H, 3,5 pozicija na benzenovom prstenu), 8,01-8,05 (d, 2H, 2,6 pozicija na benzenovom prstenu), 12,12 (s, NH na piridonskom prstenu), 14,43 (s, NH hidrazon oblika)
9	SO ₃ H	2,51 (s, 3H, CH ₃ na piridonskom prstenu), 7,59-7,64 (d, 2H, 3,5 pozicija na benzenovom prstenu), 7,66-7,71 (d, 2H, 2,6 pozicija na benzenovom prstenu), 12,05 (s, NH na piridonskom prstenu), 14,62 (s, NH hidrazon oblika)
10	CN	2,51 (s, 3H, CH ₃ na piridonskom prstenu), 7,79-7,84 (d, 2H, 3,5 pozicija na benzenovom prstenu), 7,89-7,94 (d, 2H, 2,6 pozicija na benzenovom prstenu), 12,15 (s, NH na piridonskom prstenu), 14,31 (s, NH hidrazon oblika)
11	NO ₂	2,52 (s, 3H, CH ₃ na piridonskom prstenu), 7,58-7,62 (d, 2H, 3,5 pozicija na benzenovom prstenu), 7,68-7,72 (d, 2H, 2,6 pozicija na benzenovom prstenu), 12,00 (s, NH na piridonskom prstenu), 14,44 (s, NH hidrazon oblika)
piridon		2,51 (s, 3H, CH ₃ na piridonskom prstenu), 5,61 (s, H, 5H na piridonskom prstenu)

^a δ vrednosti se odnose na centar multiplleta

Kao što je već napomenuto, arilazo piridonske boje mogu postojati u dva tautomerna oblika: hidrazon i azo (shema 11).



Shema 11. Azo i hidrazon oblici kod arilazo piridonskih boja (a) hidrazon oblik (b) azo oblik.

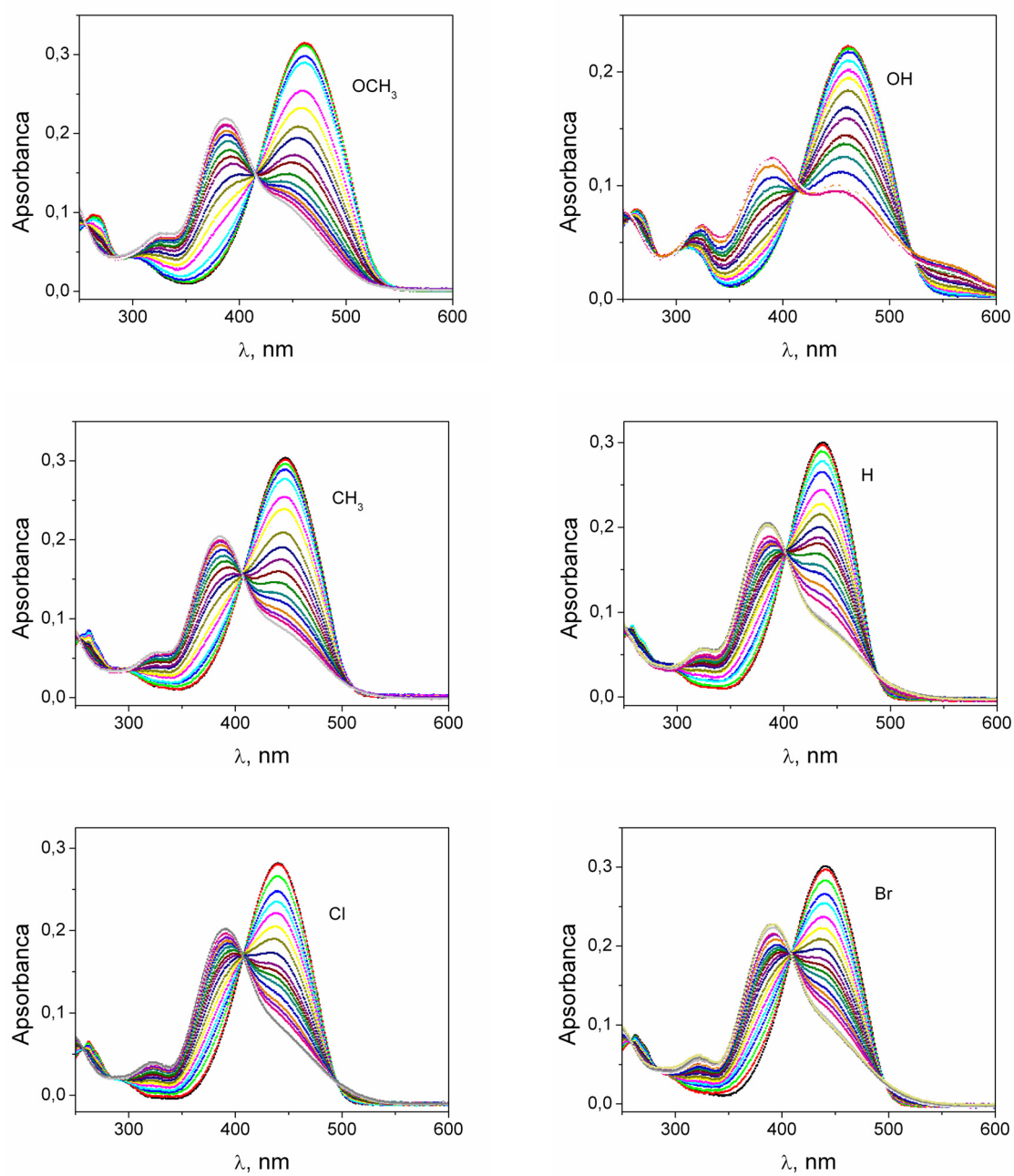
IR spektri sintetisanih boja pokazuju dve intezivne trake, jednu na $1630-1655\text{ cm}^{-1}$, a drugu na $1654-1683\text{ cm}^{-1}$, koje potiču od valencione vibracije karbonilne grupe, što nam ukazuje da se boje nalaze u diketohidrazonskom obliku. Takođe, IR spektri pokazuju traku na $3110-3168\text{ cm}^{-1}$, koja potiče od valencione vibracije imino grupe na piridonskom prstenu, kao i traku $3382-3414\text{ cm}^{-1}$ koja potiče od NH valencione vibracije hidrazon grupe. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da se supstituisane boje nalaze u hidrazonskom obliku u KBr.

U svim ^1H NMR spektrima boja izostaje signal na $5,61\text{ ppm}$, koji odgovara 5H vodoniku na piridonskom prstenu, što je dokaz da je sav piridon ugrađen u strukturu boje (kuplovanje se vrši preko 5C atoma piridona). Dobijeni spektri boja pokazuju signal na $14,33-14,87\text{ ppm}$, koji odgovara hemijskom pomeranju protona imino grupe hidrazon oblika, pa se može zaključiti da se boje nalaze u hidrazon obliku u dimetilsulfoksidu. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima drugih istraživanja, gde je pokazano da se arilazo boje nalaze u hidrazon obliku u različitim organskim rastvaračima. Ertan i Gurkan [239] su pronašli da boje postoje u hidrazon obliku u $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ i da je hemijsko pomeranje imino NH grupe iznosi $15,1-15,6\text{ ppm}$. Peng i saradnici [253] su takođe izučavali ^1H NMR spektre arilazo piridonskih boja u CDCl_3 i zaključili da se boje nalaze u hidrazon obliku, sa hemijskim pomeranjem NH grupe koje se nalazi u opsegu $14,30-16,09\text{ ppm}$.

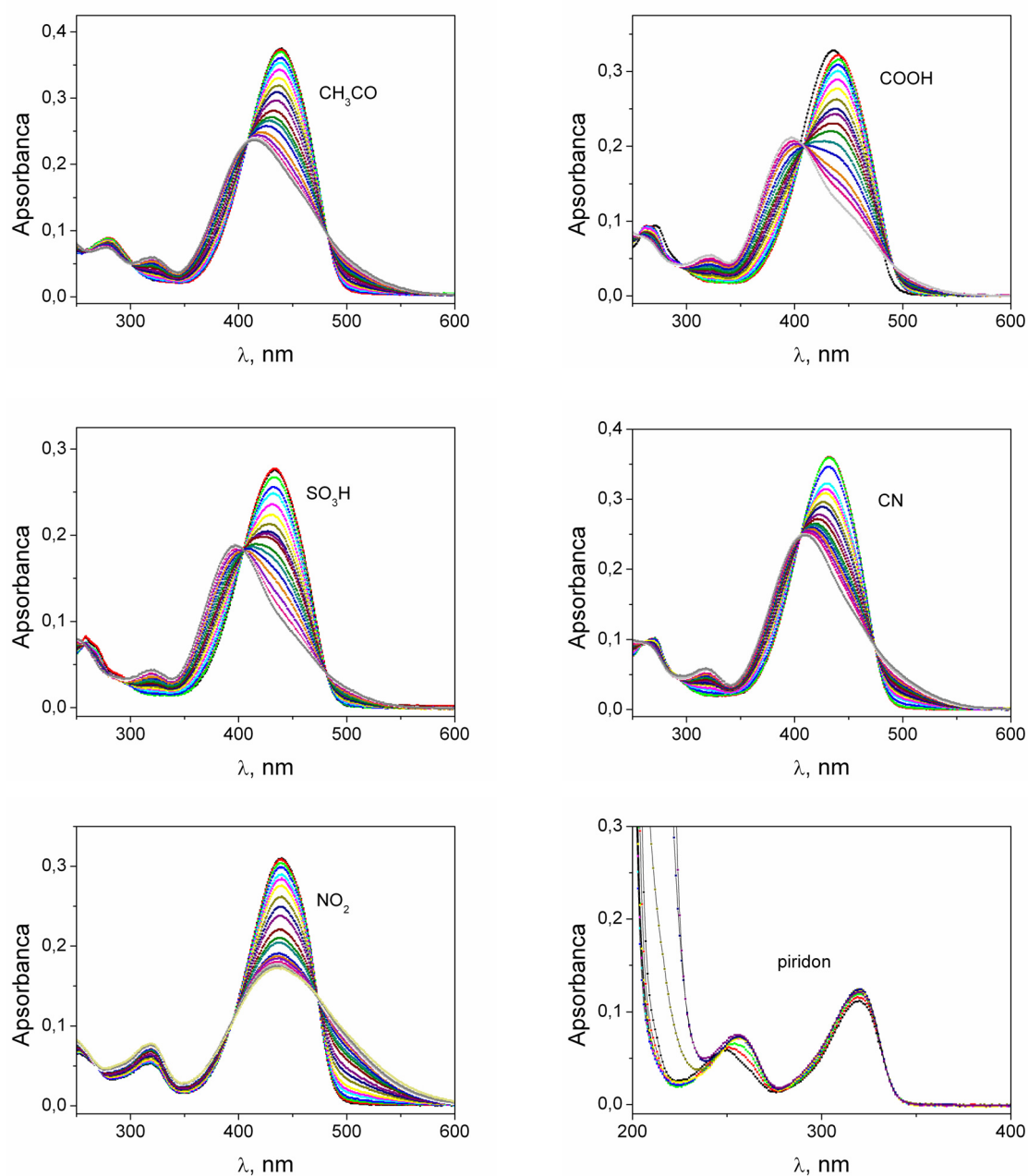
6.2. AZO-HIDRAZON TAUTOMERIJA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA U VODI

Ravnoteža između azo i hidrazon tautomernog oblika uslovljena je strukturom jedinjenja, vrstom rastvarača, pH rastvora, itd. Na shemi 10 prikazana je najverovatnija ravnoteža između ova dva tautomerna oblika kod arilazo piridonskih boja u zavisnosti od pH rastvora. U kiseljoj i neutralnoj sredini azo oblik (**a**) i hidrazon oblik (**d**) boje stoje u ravnoteži, s tim da je hidrazon oblik stabilniji. U baznoj sredini se boja nalazi u obliku anjona, koji predstavlja rezonancioni hibrid između azo anjonskog (**c**) i hidrazon anjonskog (**d**) rezonancionog oblika. U svom radu Griffiths [254] je predložio mehanizam po kom svaki tautomer 4-fenilazo-1-naftola jonizuje do svog anjona u baznoj sredini, što znači da je odnos azo i hidrazon rezonancione strukture u baznoj sredini jednak odnosu azo i hidrazon oblika u kiseljoj sredini. Međutim, Trotter [255] je korišćenjem Ramanove laserske IR spektroskopije došao do drugačijih zaključaka. Trotter-ova ispitivanja su pokazala da se u baznoj sredini jonizovani molekuli hidroksiazoboj nalaze najviše u obliku azo anjona. Saito i saradnici [256] su takođe ustanovili da u baznoj sredini, anjoni 4-fenilazo-1-naftola i 1-fenilazo-2-naftola postoje kao rezonancioni hibridi, ali da je azo anjonska forma zastupljenija.

Na slici 21 prikazani su apsorpcioni spektri izomolarnih vodenih rastvora supstituisanih arilazo piridonskih boja na različitim pH.



Slika 21. Promene UV/Vis spektara arilazo piridonskih boja i piridona ($C_0=1,5 \times 10^{-6}$ mol/L) u zavisnosti od pH rastvora (Vrsta supstituenta je označena na slici).



Slika 21. nastavak Promene UV/Vis spektara arilazo piridonskih boja i piridona ($C_0=1,5 \times 10^{-6}$ mol/L) u zavisnosti od pH rastvora (Vrsta supstituenta je označena na slici).

Dobijeni spektri pokazuju da sve boje, u kiseljoj sredini, imaju dva apsorpciona maskimuma: prvi koji se nalazi oko 280 nm i koji potiče od π - π^* prelaza benzenovog prstena i drugi koji se nalazi, u zavisnosti od vrste boje, od 433 nm do 463 nm, i koji potiče od π - π^* prelaza konjugovanog sistema hidrazon veze i piridinskog prstena. Sa

porastom pH rastvora maksimum koji potiče od hidrazon veze se smanjuje i dolazi do stvaranja trake, čiji se maksimum nalazi na nižim talasnim dužinama, od 387nm do 437 nm i koji se pripisuje azo grupi. Ovakav trend se uočava kod većine sintetisanih boja, na osnovu čega možemo zaključiti da sintetisane arilazo piridonske boje postoje u dva tautomerna oblika: hidrazon oblik preovlađuje u kiseloj i neutralnoj sredini, dok azo anjonski oblik preovlađuje u baznoj sredini. Kod boja sa CN ili NO₂ grupom, ne dolazi do značajnog pomeranja trake prilikom prelaska iz kisele u baznu sredinu, pa je diskutabilno da li ove boje postoje u oba tautomerna oblika, tj. da li je u baznoj sredini azo anjonska rezonanciona struktura jonizovanog molekula boje najzastupljenija, o čemu će naknadno biti reči kasnije. Radi lakšeg prikaza rezultata, svi oblici boja u baznoj sredini označeni su kao azo oblici, iako je za diskusiju da li je veći udeo hidrazon ili azo anjonskog rezonancionog oblika.

U Tabeli 16 prikazane su vrednosti λ_{\max} azo i λ_{\max} hidrazon oblika sintetisanih boja.

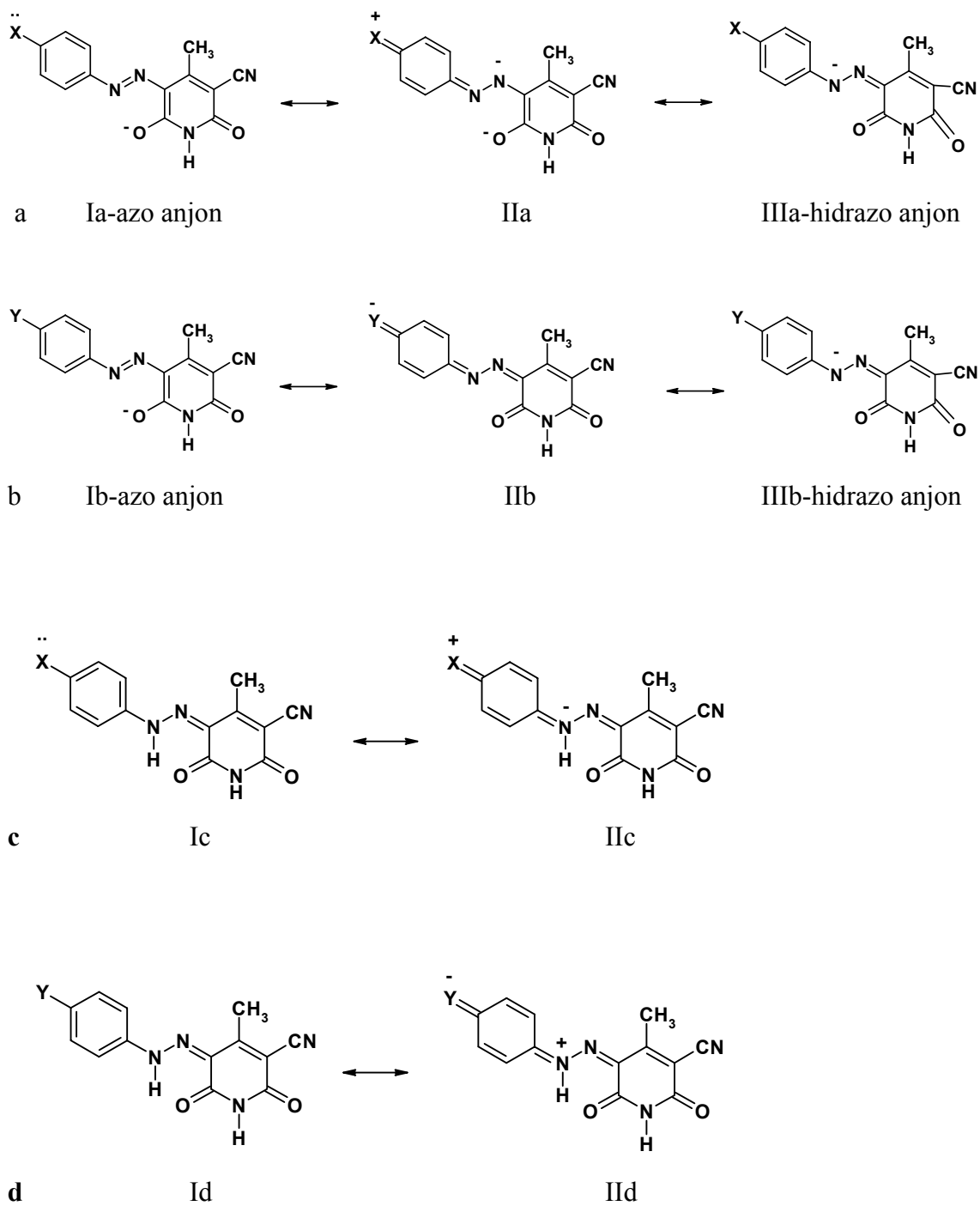
Tabela 16 UV/Vis spektralne vrednosti, konstante ravnoteže azo i hidrazon oblika i pKa vrednosti arilazo piridonskih boja

Supstituent	σ_p	λ_{\max} , nm		$\Delta\lambda_{\max}^a$, nm	X_H , % (pH<3)	X_H , % (pH>10)	K_T (pH=7,5)	pKa
		λ_{azo}	λ_{hidrazo}					
OCH ₃	-0,27	387	461	74	83,2	23,8	1,733	7,907
OH	-0,37	390	463	73	95,4	41,5	2,397	8,206
CH ₃	-0,17	385	447	62	74,6	21,4	1,587	7,939
H	0	385	437	52	73,7	22,3	1,041	7,538
Cl	0,227	390	440	50	65,5	20,2	0,959	7,449
Br	0,232	391	441	50	63,8	22,6	0,960	7,452
COOH	0,45	397	440	43	91,1	42,4	6,562	8,292
CH ₃ CO	0,5	414	440	26	/	/	/	8,74
SO ₃ H	0,5	396	433	37	86,3	66,7	1,970	8,182
CN	0,60	408	432	24	/	/	/	8,745
NO ₂	0,778	437	440	3	/	/	/	/

^a $\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\text{hidrazo}} - \lambda_{\text{azo}}$

Podaci iz tabele 16 pokazuju da položaj apsorpcionog maksimuma zavisi od prirode supstituenta na benzenovom prstenu. Apсорpcioni maksimum azo oblika nesupstituisane arilazo piridonske boje iznosi 385 nm, dok apсорpcioni maksimum hidrazon oblika iznosi 437 nm. Uvođenjem elektron-donorskih supstituenata u fenilni prsten diazo komponente dolazi do malog batohromnog pomeranja apсорpcionog maksimuma azo oblika, dok je batohromno pomeranje znatno izraženije kada se uvedu elektron-akceptorske grupe. Sa druge strane, uvođenjem elektron-donora u fenilni prsten diazo komponente dolazi do značajnog batohromnog pomeranja apсорpcionog maksimuma hidrazon oblika, dok uvođenje elektron-akceptora dovodi do slabog hipsohromnog pomeranja (COOH, CN, SO₃H) ili slabog batohromnog pomeranja (Br, Cl, CH₃CO, NO₂).

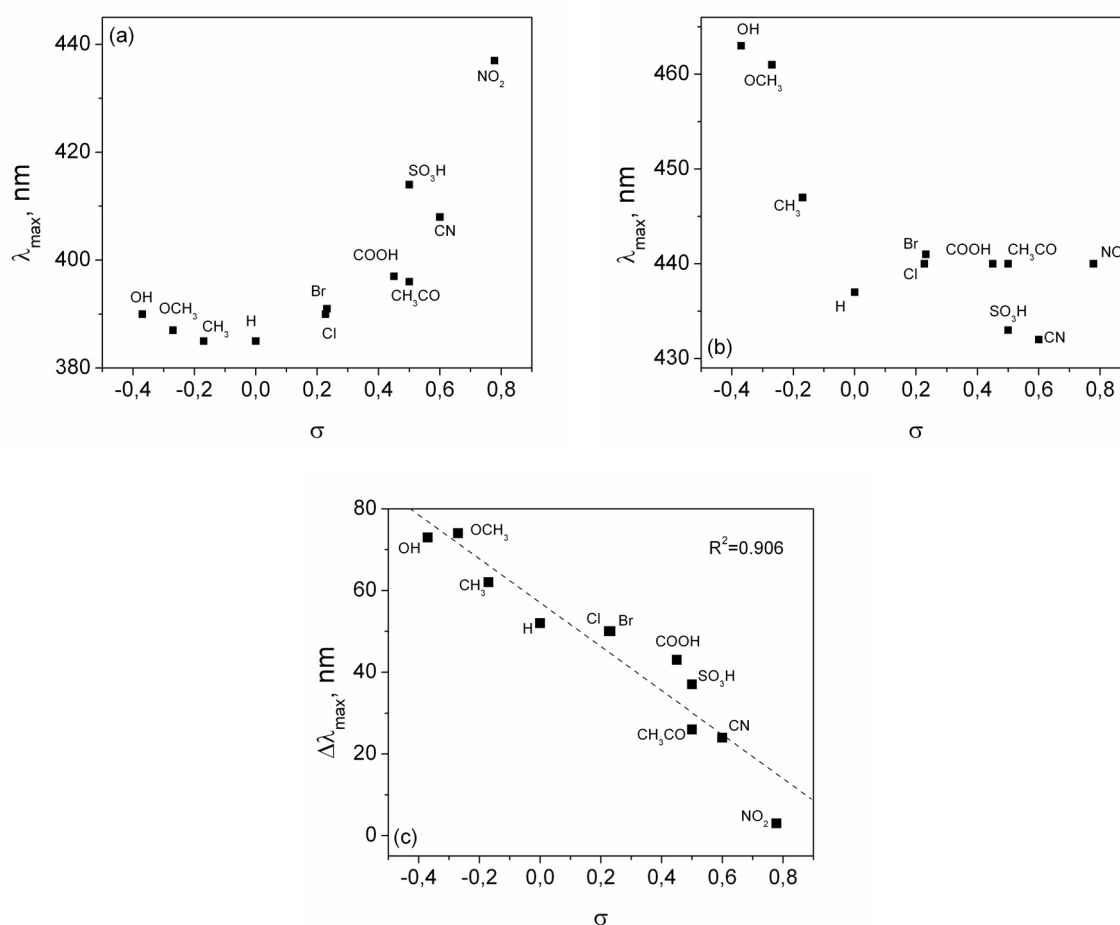
Da bi se objasnili efekti supstituenata na apсорpcione maksimume boja, neophodno je pogledati rezonancione strukture azo i hidrazon oblika boja (shema 12). Svaka boja u azo i hidrazon obliku može biti predstavljena pomoću više rezonancionih struktura. Stabilnost molekula boje zavisi od stabilnosti ovih rezonancionih struktura. Na shemi 12 (a, b) su prikazane rezonancione strukture azo anjona sa elektron-donorskim (X) i elektron-akceptorskim (Y) grupama. Boje sa elektron-donorskim grupama predstavljaju rezonancione hibride tri rezonancione strukture (I1, IIa i IIIa). Strukture IIa i IIIa (hidrazon anjon) su manje stabilne, pošto je u ovim strukturama sprečena konjugacija kroz ceo rezonancioni sistem. Najstabilnija struktura je struktura Ia gde je ostvarena konjugacija kroz ceo sistem. Sa druge strane, kod molekula boje sa elektron-akceptorskim supstituentima, naročito kod boja sa CN i NO₂ grupama, koje imaju jak rezonancioni efekat, ostvarena je veća delokalizacija elektrona je ostvarena. Ove elektron-akceptorske grupe u diazo komponenti mogu da stupe u rezonanciju sa azo vezom i tada dolazi do pomeranja elektrona od piridinskog prstena ka benzenovom prstenu. Boje sa ovim elektron-akceptorskim grupama takođe predstavljaju rezonancione hibride najmanje tri rezonancione strukture (Ib, IIb i IIIb). Kod struktura Ib i IIb ostvarena je konjugacija kroz ceo rezonancioni sistem. Pošto kod boja sa elektron-akceptorskim grupama postoje dve strukture sa konjugacijom kroz ceo sistem, a kod boja sa elektron-donorskim grupama postoji samo jedna, možemo zaključiti da su boje sa elektron-akceptorskim grupama stabilnije, pa je usled toga i batohromno pomeranje veće kod ovih boja u odnosu na boje sa elektron-donorskim grupama.



Shema 12. Rezonancijski oblici arilazo piridonskih boja; (a) azo oblik sa elektron-donorskim supstituentima, (b) azo oblik sa elektron-akceptorskim supstituentima, (c) hidrazo oblik sa elektron-donorskim supstituentima, (d) hidrazo oblik sa elektron-akceptorskim supstituentima.

Što se tiče hidrazon oblika boja, boje sa elektron-donorskim supstituentima možemo da opišemo sa dve rezonancione strukture Ic i IIc (shema 12c). Za razliku od nesupstituisane boje, kod koje nije ostvarena konjugacija kroz ceo rezonacioni sistem, boje sa elektron-donorskim supstituentima imaju jednu rezonacionu strukturu (IIc) kod koje je ostvarena konjugacija kroz ceo sistem. Zbog toga, uvođenje ovih grupa u fenilni prsten diazo komponente boje dovodi do značajnog batohromnog pomeranja apsorpcionog maksimuma hidrazon trake. Sa druge strane, elektron-akceptorski supstituenti na benzenovom jezgru dovode do pomeranja elektrona od hidrazon grupe ka benzenovom jezgru i do stvaranja pozitivnog naelektrisanja na atomu azota (struktura IID). Pozitivno naelektrisanje na atomu azota prekida konjugaciju i ona se ne prostire preko azo grupe do piridonskog prstena. Zbog toga elektron-akceptorske grupe ne ostvaruju batohromno pomeranje apsorpcionog maksimuma hidrazon grupe u odnosu na nesupstituisanu boju.

Da bi se bolje sagledao uticaj supstituenata na položaj apsorpcionih maksimuma, apsorpcioni maksimumu su korelisani sa Hammett-ovim konstantama. Na slici 22a prikazana je zavisnost λ_{\max} azo oblika i Hammett-ovih konstanti, na slici 22b prikazana je zavisnost λ_{\max} hidrazon oblika i Hammett-ovih konstanti, dok je na slici 22c prikazana zavisnost razlike $\Delta\lambda_{\max}$ ($\Delta\lambda_{\max} = \lambda_{\text{hidrazo}} - \lambda_{\text{azo}}$) od Hammett-ovih konstanti.

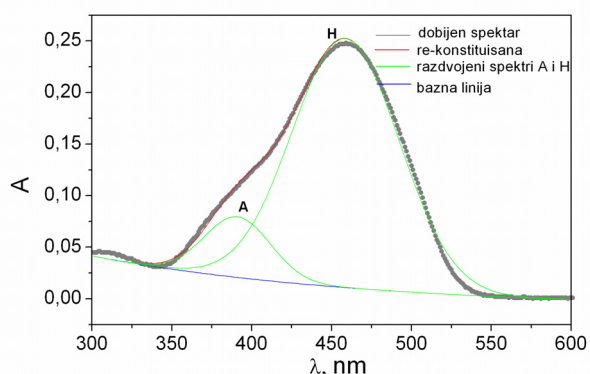


Slika 22. (a) Zavisnost λ_{max} (azo) od Hammett-ovih konstanti (b) Zavisnost λ_{max} (hidrazon) od Hammett-ovih konstanti (c) Zavisnost razlike $\Delta\lambda_{max}$ ($\lambda_{hidrazon} - \lambda_{azo}$) od Hammett-ovih konstanti.

Rezultati pokazuju slabu linearnu korelaciju između apsorpcionih maksimuma azo i hidrazon oblika i Hammett-ovih konstanti. Elektron-akceptorske grupe ostvaruju veći uticaj na apsorpcioni maksimum azo oblika, dok elektron-donorske grupe imaju veći uticaj na apsorpcioni maksimum hidrazon oblika. Što su jači elektronski efekti supstituenata, veći je njihov uticaj na pomeranje apsorpcionih maksimuma. Odsustvo linearnosti apsorpcionih maksimuma i Hammett-ovih konstanti je potvrda da je elektronsko ponašanje atoma azota različito kod boja sa elektron-donorskim i elektron-akceptorskim supstituentima (i u slučaju azo oblika i u slučaju hidrazon oblika). Ova pojava je najverovatnije prouzrokovana različitom konjugacijom ili različitom mogućnošću migracije slobodnog elektronskog para na atomu azota kod boja sa

elektron-donorskim i elektron-akceptorskim supstituentima. Sa druge strane, visok stepen linearne korelacije se dobija kada se korelišu razlike apsorpcionih maksimuma hidrazon i azo oblika, $\Delta\lambda_{\max}$, sa Hammett-ovim konstantama (slika 22c). Iako je slaba korelacija dobijena kada se azo i hidrazon apsorpcioni maksimumu korelišu sa Hammett-ovim funkcijama, zbirni elektronski efekat elektron-donorskih, odnosno elektron-akceptorskih grupa na azo i hidrazon apsorpcione maksimume su u saglasnosti sa Hammett-ovom jednačinom. Sa povećanjem vrednosti Hammett-ovih konstanti, razlike u apsorpcionom maksimumu azo i hidrazon oblika postaju manje, tj. kod boja sa elektron-donorskim grupama razlike u apsorpcionom maksimumu azo i hidrazon oblika su velike, dok su kod boja sa elektron-akceptorskim supstituentima ove razlike male.

Pošto se apsorpcioni spektri tautomernih oblika boja preklapaju, iz spektara se nisu mogli direktno odrediti udeli tautomernih oblika. Da bi se trake koje se preklapaju razdvojile u pojedinačne trake primenjena je dekonvolucija spektra. Na slici 23 dat je primer dekonvolucije spektra boje 5-(4-metoksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona pri pH=7,529.

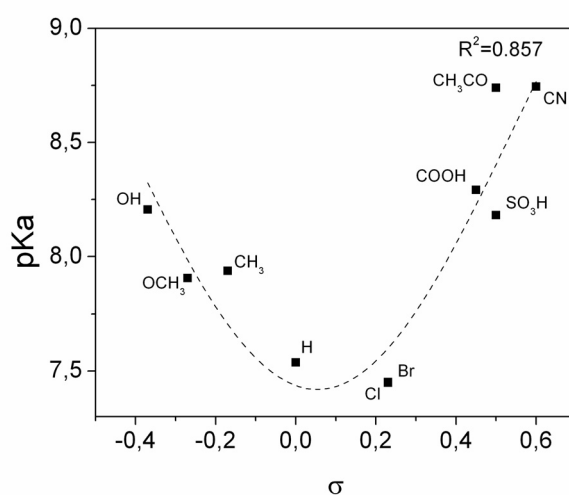


Slika 23. Dekonvolucija apsorpcionog spektra 5-(4-metoksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona: A-azo, H-hidrazon.

Iz razdvojenih spektara boja određeni su udeli azo i hidrazon oblika, X_A i X_H , njihova konstanta ravnoteže K_T i konstanta kiselosti pK_a u vodi (Tabela 15). U prilogu 1 su date vrednosti X_A i X_H , kao i K_T pri svim ispitivanim pH vrednostima za svaku sintetisanu arilazo piridonsku boju. pK_a vrednosti pri kojima su udeli azo i hidrazon oblika jednaki, određeni su iz dijagrama zavisnosti X_A i X_H od pH. Usled malih razlika u položaju λ_{\max} azo i hidrazon oblika kod boja sa CH_3CO i CN susptituentom, udeli hidrazo i azo oblika

nisu mogli biti određeni dekonvolucijom spektara, već su određeni iz razlike maksimalne apsorpcije jednog oblika i minimalne apsorpcije drugog oblika na talasnim dužinama maksimuma apsorpcije. Na primerima drugih boja je zaključeno da ne postoje značajne razlike u pK_a vrednostima dobijenih ovom metodom i metodom dekonvolucije spektara. Usled jako male razlika u položaju λ_{\max} azo i hidrazon oblika ($\Delta\lambda_{\max}=3$) kod boje sa NO_2 supstituentom, pK_a vrednost ove boje nije mogla biti određena ni jednom od ove dve metode.

Rezultati iz tabele 16 pokazuju da je kod svih boja udeo hidrazon oblika najveći u kiseljoj sredini, dok se u baznoj sredini njegov udeo smanjuje. Boje sa CH_3 , H, Cl i Br supstituentima imaju najmanji udeo hidrazon oblika u kiseljoj sredini u poređenju sa ostalim bojama. Sa povećanjem elektron-donorskih i elektron-akceptorskih svojstava supstituenata, povećava se udeo hidrazon oblika u kiseljoj sredini. Udeo hidrazon oblika u baznoj sredini kod većine boja iznosi oko 20 %. Boje sa OH, COOH i SO_3H supstituentima imaju veći udeo hidrazon oblika u baznoj sredini u poređenju sa ostalim bojama. Takođe, najniže K_T pri $\text{pH}=7,5$ i pK_a vrednosti imaju boje sa H, Cl i Br supstituentima, dok sa povećanjem elektron-donorskih, odnosno elektron-akceptorskih svojstava supstituenata pK_a vrednosti rastu. Da bi se bolje sagledao uticaj supstituenata na pK_a vrednosti boja, izvršena je korelacija sa Hammett-ovim konstantama (slika 24). Dobijena zavisnost ima oblik parabole, sa minimumom u okolini nesupstituisane boje. Najniže pK_a vrednosti imaju boje sa H, Cl i Br supstituentima, dok sa porastom elektron-donorskih, odnosno elektron-akceptorskih svojstava supstituenata pK_a vrednosti boja rastu.



Slika 24. Zavisnost pK_a vrednosti boja od Hammett-ovih konstanti.

Dobijena kriva predstavlja tipičan primer nelinearne Hammett-ove korelacije, gde postoje različiti mehanizmi otpuštanja protona u zavisnosti od vrste supstituenta na benzolovom prstenu. Postoje dva reakciona mehanizma otpuštanja protona: prvi od hidrazon oblika do anjona i drugi od azo oblika do anjona. Koji mehanizam će da preovlada zavisi od kiselosti grupe koja otpušta proton. Takođe, udeo hidrazon, odnosno azo anjonske rezonancione strukture jonizovanog molekula boje u baznoj sredini zavisi od vrste boje. Kod boja sa elektron-akceptorskim supstituentima sa promenom pH ne dolazi do značajnih promena u apsorpcionim spektrima, što ukazuje da kod ovih boja ne dolazi do velikih promena u sistemu konjugovanih veza sa promenom pH. Pošto kod ovih boja preovlađuje hidrazon oblik u kiseloj sredini, velika je verovatnoća da je u baznoj sredini hidrazon anjonska rezonanciona struktura dominantnija. Sa druge strane, apsorpcioni spektri boja sa elektron-donorskim supstituentima se značajno menjaju sa promenom pH, što ukazuje da kod ovih boja dolazi do promena u sistemu konjugovanih veza, pa je usled toga razumljivo pretpostaviti da je azo anjonska struktura jonizovanog molekula ovih boja dominantna u baznoj sredini.

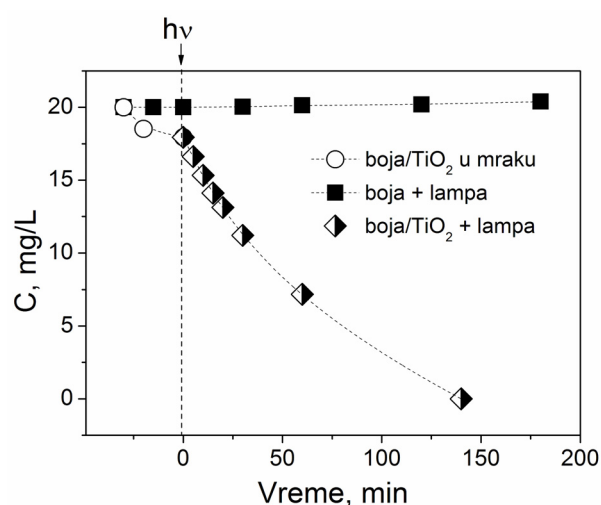
7. FOTODEGRADACIJA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA KORIŠĆENJEM AEROXIDE P25 TiO₂

Fotokatalitička degradacija arilazo piridonske boje, 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon, ispitivana je korišćenjem komercijalnog Aeroxide TiO₂ P25 dobijenog od firme Degussa kao fotokatalizatora. Pre ispitivanja fotokatalitičke degradacije izvedena su dva kontrolna eksperimenta:

- (i) ispitivanje adsorpcije boje na TiO₂ u mraku (C_{kat} : 1,0 g/L, C_0 : 20 mg/L, V : 100 mL, T : 25 °C),
- (ii) ispitivanje degradacije boje na simuliranoj sunčevoj svetlosti, bez prisustva TiO₂ (fotoliza) (C_0 : 20 mg/L, V : 100 mL, T : 25 °C).

Rezultati ovih eksperimenata su prikazani na slici 25. Rezultati prvog testa (tačke predstavljene kao otvoreni krugovi) pokazuju da se nakon 30 min koncentracija boje

smanjila sa 20,0 mg/L na 17,9 mg/L, odnosno 10,5 %, usled adsorpcije boje na površini TiO_2 . Rezultati drugog eksperimenta (tačke predstavljene kao obojeni kvadrati) pokazuju da se koncentracija boje ne menja nakon 180 min ozračivanja, što ukazuje da je ispitivana boja stabilna pri osvetljavanju u odsustvu katalizatora. Kada su u sistemu prisutni i katalizator i svetlost (tačke predstavljene kao poluobojeni dijamanti), potpuna degradacija boje se postiže za 140 min pri sledećim reakcionim uslovima: $C_{\text{kat}}=1,0 \text{ g/L}$, $C_0=20 \text{ mg/L}$, $V=100 \text{ mL}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobijeni rezultati ukazuju da je za efikasnu degradaciju boje neophodno prisustvo i fotokatalizatora i svetlosti.



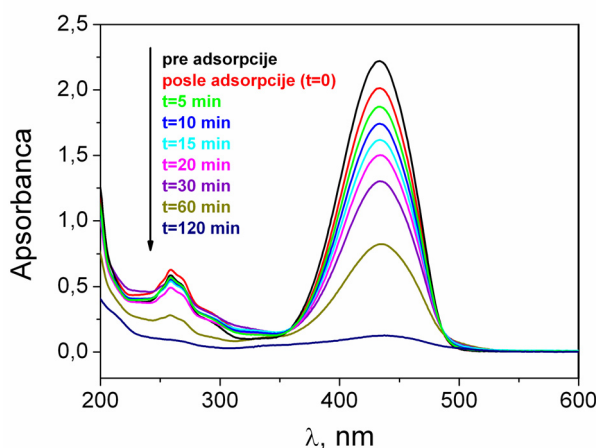
Slika 25. Uticaj različitih uslova na fotodegradaciju 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona ($C_{\text{kat}}: 1,0 \text{ g/L}$, $C_0: 20 \text{ mg/L}$, $V: 100 \text{ mL}$, $T: 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

○ - adsorpcija boje na TiO_2 u mraku,

■ - fotoliza,

◐ - fotodegradacija boje u prisustvu svetlosti i TiO_2 .

Promene u apsorpcionom spektru 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona tokom fotokatalitičke degradacije prikazane su na slici 26.



Slika 26. Promene apsorpcionog spektra 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona tokom fotokatalitičke degradacije (C_{kat} : 1,0 g/L, C_0 : 20 mg/L, V : 100 mL, T : 25 °C).

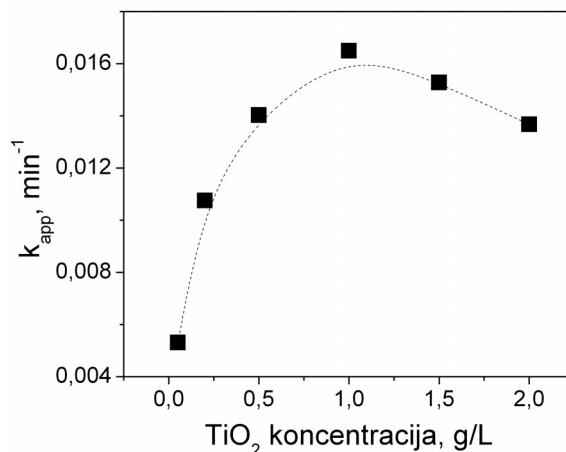
7.1. UTICAJ RAZLIČITIH PARAMETARA NA BRZINU FOTODEGRADACIJE 5-(4-SULFOFENILAZO)-6-HIDROKSI-4-METIL-3-CIJANO-2-PIRIDONA

U ovoj disertaciji ispitan je uticaj različitih parametara na brzinu fotokatalitičke degradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona. Ispitivani su sledeći parametri: koncentracija katalizatora, početna koncentracija boje, temperatura, pH, dodatak H_2O_2 i dodatak etanola. Za opisivanje kinetike fotokatalitičke degradacije korišćena je Langmuir-Hinshelwood-ova jednačina. Konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} (min^{-1}), određena je za svaki eksperiment i korišćena je kao mera fotokatalitičke efikasnosti. Za određivanje k_{app} korišćeni su samo eksperimentalni podaci do 20 % degradacije boje, jer su na taj način smanjene promene koje nastaju kao rezultat zajedničkih efekata intermedijera, promene pH, itd.

7.1.1. Uticaj koncentracije TiO_2

Da bi se odredila optimalna koncentracija TiO_2 potrebna za fotodegradaciju boje, eksperimenti su izvođeni menjajući količinu TiO_2 od 0,05 g/L do 2,5 g/L održavajući

konstantne vrednosti ostalih parametara. Uticaj koncentracije TiO_2 na brzinu fotodegradacije boje prikazan je na slici 27.



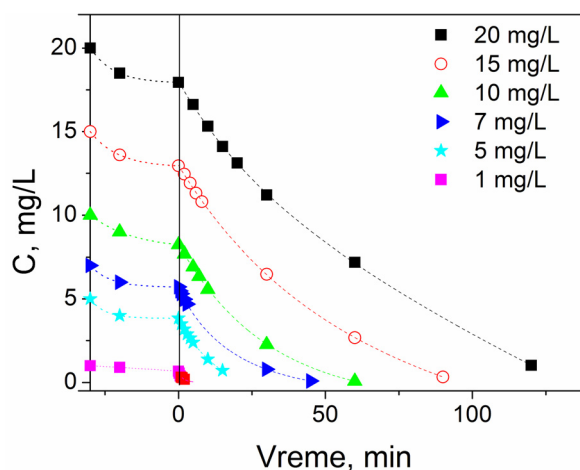
Slika 27. Uticaj koncentracije TiO_2 na konstantu brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} za fotokatalitičku degradaciju 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona (Uslovi: C_0 : 20 mg/L, T : 25 °C, pH : 5,5).

Iz dobijenih rezultata se vidi da početno povećanje količine TiO_2 dovodi do povećanja brzine fotodegradacije. Maksimalna brzina fotodegradacije postiže se pri koncentraciji TiO_2 od 1,0 g/L. Sa daljim povećanjem količine TiO_2 , brzina reakcije se smanjuje.

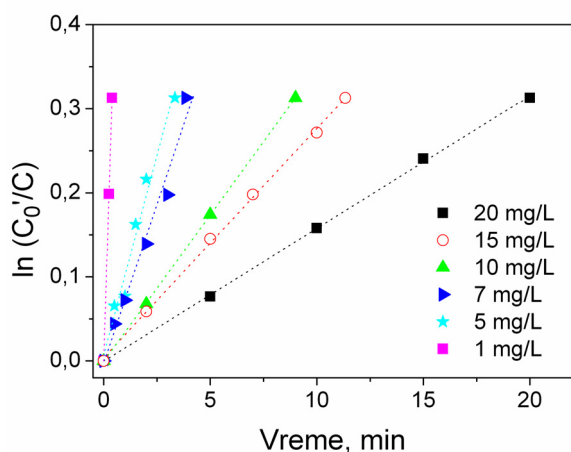
Povećavajući količinu TiO_2 , povećava se i broj čestica TiO_2 koje se ozračuju, odnosno dolazi do povećanja količine nosioca naelektrisanja (e^- i h^+) i OH radikala, pa samim tim raste i brzina reakcije. Međutim, dalje povećanje količine TiO_2 , iznad 1,0 g/L, ne dovodi do povećanja brzine reakcije. Mogući razlog je da je iznad ove optimalne količine fotokatalizatora, sva dostupna svetlost već iskorišćena, pa daljim povećanjem količine TiO_2 ne dolazi do povećanja nosioca naelektrisanja i OH radikala, pa samim tim ni do porasta brzine reakcije. Takođe, povećanje količine TiO_2 , može da dovede do povećanja refleksije svetlosti od strane TiO_2 i smanjenog prodora svetlosti kroz suspenziju, što dovodi do smanjenja broja čestica TiO_2 koje se ozračuju. Aglomeracija i sedimentacija TiO_2 mogu biti još jedan razlog za smanjenu brzinu fotodegradacije kada koncentracija TiO_2 pređe optimalnu vrednost. Pošto je utvrđeno da optimalna količina TiO_2 iznosi 1,0 g/L, ostali eksperimenti su izvođeni sa ovom količinom fotokatalizatora.

7.1.2. Uticaj početne koncentracije boje

Fotodegradacija boja u vodenim rastvorima različitih koncentracija prikazana je na slici 28, dok su na slici 29 prikazane brzine razgradnje rastvora boja različitih koncentracija. U tabeli 17 prikazane su vrednosti k_{app} fotodegradacije boja u vodenim rastvorima različitih koncentracija.



Slika 28. Fotodegradacija rastvora 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona različitih koncentracija (Uslovi: C_{kat} : 1,0 g/L, T : 25 °C, pH: 5,5).



Slika 29. Određivanje konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} , za fotodegradaciju 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona u rastvorima različitih koncentracija (Uslovi: C_{kat} : 1,0 g/L, T : 25 °C, pH: 5,5).

Tabela 17 Konstante brzine reakciju pseudo prvog reda, k_{app} , za fotodegradaciju 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona u vodenim rastvorima različitih koncentracija

C_0 , mg/L	C_0' ^a , mg/L	k_{app} , 1/min
20,0	17,9	0,016
15,0	12,9	0,023
10,0	8,23	0,035
7,0	5,72	0,065
5,0	3,84	0,094
1,0	0,68	0,795

^a koncentracija posle adsorpcije na TiO₂.

Dobijeni rezultati pokazuju da se sa povećanjem početne koncentracije boje smanjuje brzina fotodegradacije. Povećavajući početnu koncentraciju boje iznad neke optimalne vrednosti, pri konstantnim vrednostima inteziteta svetlosti i količine TiO₂, ne dolazi do povećanja koncentracije nastalih radikala, i kao posledica toga brzina fotodegradacije se ne povećava. Takođe, zbog visoke koncentracije boje na površini TiO₂, ne mogu svi molekuli adsorbovane boje da budu u direktnom kontaktu sa šupljinama ili radikalima što ima inhibirajući efekat na fotoefikasnost [257]. Pri visokim koncentracijama boje, povećava se i količina intermedijera, koji se takmiče sa molekulima boje za ograničeni broj adsorpcionih i katalitičkih mesta na česticama TiO₂, što takođe ima negativnu posledicu na brzinu fotodegradacije.

Pošto je za fotodegradaciju boje korišćena simulirana sunčeva svetlost, jedan deo radikala može nastati i ekscitacijom boje, mehanizmom fotosenzitivne oksidacije. Međutim, pošto rezultati pokazuju da se sa povećanjem koncentracije boje smanjuje brzina fotodegradacije, stvaranje radikala mehanizmom fotosenzitivne oksidacije je verovatno manje dominantno od stvaranja radikala mehanizmom fotooksidacije, tj. ekscitacijom TiO₂.

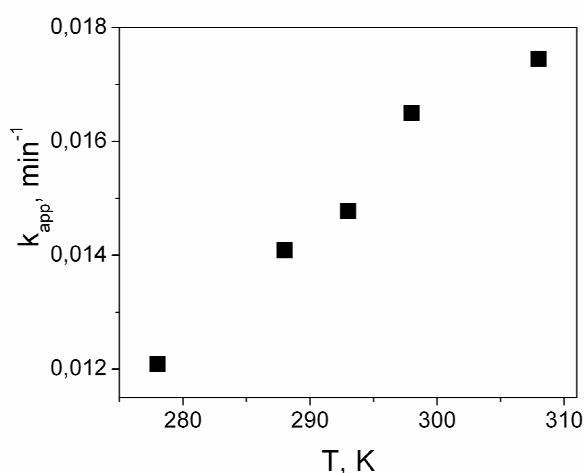
Prema Langmuir-Hinselwood-ovom kinetičkom modelu, početno povećanje koncentracije boje, do neke optimalne vrednosti bi trebalo da utiče na porast brzine reakcije. Međutim, pošto naši rezultati pokazuju da se sa povećanjem koncentracije boje

brzina fotodegradacije smanjuje, može se zaključiti da je optimalna koncentracija boje niža od ispitivanih koncentracija boje, tj niža od 1,0 mg/L.

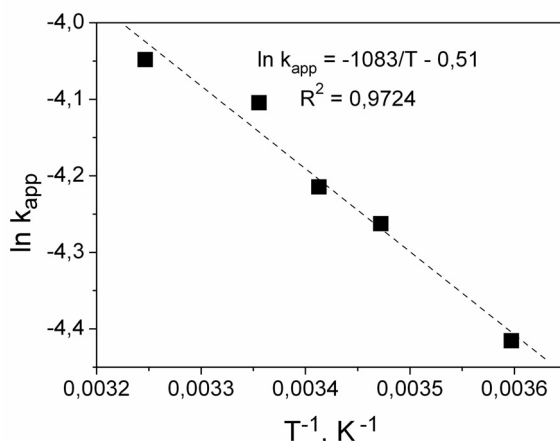
7.1.3. Uticaj temperature

Fotokatalitička degradacija boje je testirana na različitim temperaturama, od 5 °C do 35 °C. Dobijeni rezultati pokazuju da sa povećanjem temperature dolazi do povećanja brzine reakcije (slika 30). Razlog leži u smanjenoj e^-/h^+ rekombinaciji sa povećanjem temperature [157].

Energija aktivacije (E_a) je određena iz Arenijusove relacije $\ln k_{app}$ naspram $1/T$ (slika 31). Izračunata vrednost E_a od 9,0 kJ/mol je u saglasnosti sa E_a ostalih heterogenih fotokatalitičkih reakcija, gde je pronađeno da E_a leže u opsegu 5-16 kJ/mol [258]. Niske vrednosti E_a ukazuju da su fotokatalitičke reakcije uglavnom slabo temperaturski zavisne, što je u saglasnosti sa teorijom da redoks reakcije nastaju dejstvom fotostvorenih elektrona i šupljina, a ne termičkom ekscitacijom.



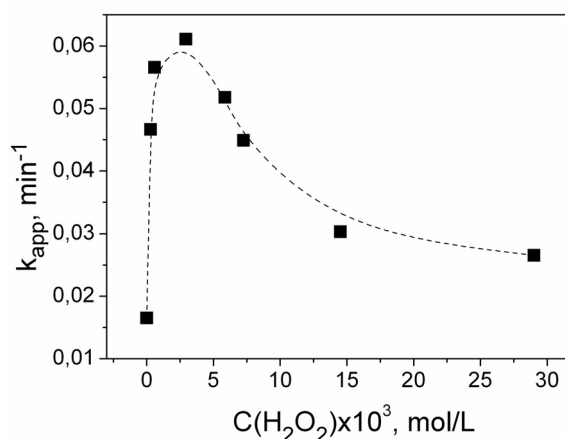
Slika 30. Uticaj temperature na konstantu brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} , za fotokatalitičke degradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona (Uslovi: C_{kat} : 1,0 g/L, C_0 : 20 mg/L, pH: 5,5).



Slika 31. Arenijusova kriva za reakciju fotokatalitičke degradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona (Uslovi: C_{kat} : 1,0 g/L, C_0 : 20 mg/L, pH: 5,5).

7.1.4. Uticaj dodatka vodonik peroksida

Oksidansi kao što su H_2O_2 , O_3 , $S_2O_8^{2-}$ itd. mogu da utiču na povećanje brzine fotodegradacije različitih polutanata. U ovom radu ispitan je uticaj dodatka H_2O_2 na brzinu fotodegradacije boje. Kao što je prikazano na slici 32, povećanje koncentracije H_2O_2 , do $2,93 \times 10^{-3}$ mol/L, utiče na povećanje brzine degradacije. Dalje povećanje koncentracije H_2O_2 , iznad ove optimalne vrednosti, dovodi do smanjenja brzine fotodegradacije.



Slika 32. Uticaj koncentracije H_2O_2 na konstantu brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} , za fotokatalitičku degradaciju 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona (Uslovi: C_{kat} : 1,0 g/L, C_0 : 20 mg/L, T : 25 °C, pH: 5,5).

Osim što predstavlja elektron-akceptor, tj. vezuje elektrone iz provodne trake, na taj način smanjujući e^-/h^+ rekombinaciju (R15), H_2O_2 predstavlja i izvor OH radikala (R15 i R28).



Hidroksilni radikali takođe mogu nastati i direktnim ozračivanjem H_2O_2 (R29).



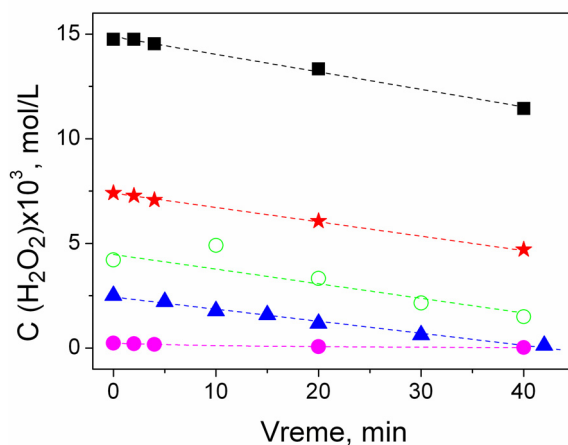
Međutim, pri višim koncentracijama, H_2O_2 se ponaša kao hvatač OH radikala i šupljina iz valentne trake (R16, R30). Vezivanjem OH radikala i šupljina nastaju hidroperoksil radikali, koji su mnogo slabiji oksidansi od OH radikala, pa se zbog toga pri višim koncentracijama H_2O_2 brzina fotodegradacije smanjuje.



Kada je prisutan u visokim koncentracijama, H_2O_2 može da se takmiči sa molekulom boje za adsorpciona mesta na TiO_2 . Takođe, H_2O_2 može da modifikuje površinu TiO_2 , na taj način smanjujući fotokatalitičku efikasnost.

Optimalan odnos koncentracije H_2O_2 i koncentracije polutanta, $C(H_2O_2)/C_0$, zavisi od vrste polutanta, vrste reaktora, reakcionih uslova, itd. U ovom radu, maksimalna brzina fotodegradacije boje je dobijena pri molarnom odnosu $C(H_2O_2)/C_0 = 53,5$. Dobijena vrednost je u saglasnosti sa rezultatima ostalih istraživanja gde je pronađeno da se odnos koncentracije H_2O_2 i koncentracije polutanta nalazi u opsegu od 10 do 100 [259,260].

Pošto se koncentracija H_2O_2 menja tokom reakcije, važno je odrediti promenu koncentracije H_2O_2 . Koncentracija H_2O_2 tokom fotokatalitičke degradacije boje određena je jodometrijskom titracijom i prikazana je na slici 33.



Slika 33. Promena koncentracije H_2O_2 sa vremenom; ■ $C: 14,51 \times 10^{-3}$ mol/L ◆ $C: 7,25 \times 10^{-3}$ mol/L ○ $C: 5,8 \times 10^{-3}$ mol/L ▲ $C: 2,9 \times 10^{-3}$ mol/L ● $C: 0,293 \times 10^{-3}$ mol/L.

Rezultati pokazuju da koncentracija H_2O_2 opada linearno sa vremenom zračenja, pa se brzina razgradnje H_2O_2 može opisati reakcijom nultog reda. U tabeli 18 prikazane su brzine razgradnje H_2O_2 različitih koncentracija. Iz dobijenih rezultata se vidi da se najveća brzina razgradnje dobija pri najvišoj koncentraciji H_2O_2 . Sa smanjivanjem koncentracije H_2O_2 , smanjuje se i brzina razgradnje H_2O_2 . Takođe, ukoliko se uporede konverzija boje i H_2O_2 vidi se da je brzina razgradnje H_2O_2 znatno veća.

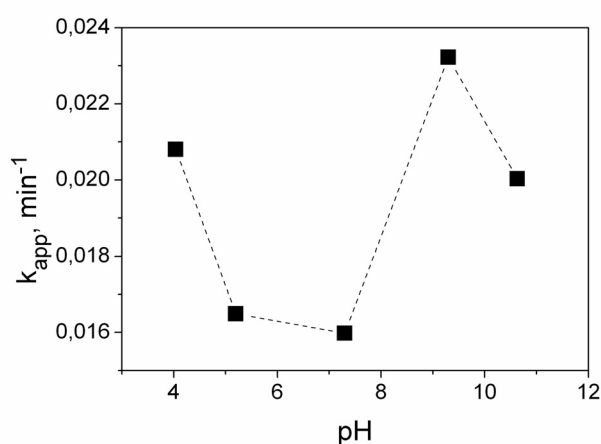
Tabela 18 Brzina razgradnje H_2O_2 tokom ozračivanja

$C(H_2O_2) \times 10^3$, mol/L	$dC(H_2O_2)/dt \times 10^6$, mol/(L s)
14,51	1,39
7,25	1,23
5,86	0,794
2,93	0,407
0,293	0,0356

7.1.5. Uticaj pH

pH je jedan od najviše izučavanih parametara fotokatalitičke degradacije, pošto utiče na jonizaciono stanje TiO_2 , boje, intermedijera i produkata reakcije, zatim na stepen aglomeracije, poziciju valentne i provodne trake, na formiranje intermolekulskih vodoničnih veza itd.

Uticaj pH na brzinu fotokatalitičke degradacije je prikazan na slici 34. Dobijeni rezultati pokazuju da se sa porastom pH od 4,04 do 7,3, brzina fotokatalitičke reakcije smanjila 23 %. Najmanja brzina fotokatalitičke reakcije je oko tačke nultog naelektrisanja (engl. *Point of Zero Charge - pzc*), koje za TiO_2 Aeroxide P25 iznosi 6,8. Sa daljim povećanjem pH, povećava se brzina fotodegradacije i dostiže maksimalnu vrednost pri pH ~ 10 , da bi sa daljim povećanjem pH opet došlo do opadanja brzine fotodegradacije.



Slika 34. Uticaj pH na konstantu brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} , za fotokatalitičku degradaciju 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona (Uslovi: C_{kat} : 1,0 g/L, C_0 : 20 mg/L, T : 25 °C).

pH utiče kako na jonizaciono stanje TiO_2 , tako i na jonizaciona stanja boje, intermedijera i produkata reakcije, pa samim tim i na njihovu adsorpciju na površini TiO_2 . Pri pH vrednostima ispod pzc ($\text{pH} < 6,8$) površina TiO_2 je pozitivno naelektrisana, dok je pri pH vrednostima iznad pzc ($\text{pH} > 6,8$) površina TiO_2 negativno naelektrisana. Pošto pKa vrednost boje 5-(4-sulfo-fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona

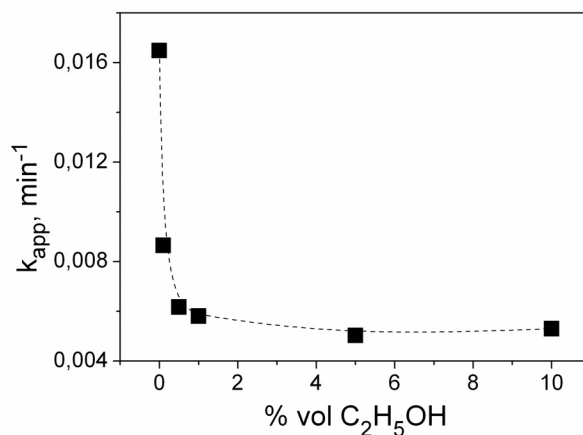
iznosi 8,2, iznad ove vrednosti boja je u obliku anjona, dok se ispod ove vrednosti nalazi u neutralnom hidrazon obliku (tabela 15). To znači da je u kiseloj sredini moguća adsorpcija boje na TiO_2 , jer je boja u neutralnom hidrazon obliku, dok je površina TiO_2 pozitivno naelektrisana. Dobijeni rezultati (slika 25) pokazuju da adsorpcija boje, 5-(4-sulfo-fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona na TiO_2 u kiseloj sredini, pri $\text{pH}=5,5$, iznosi 10,3 %. Ispitivanja adsorpcije boje u baznoj sredini ($\text{pH}>8,2$) su pokazala da u baznoj sredini ne dolazi do adsorpcije boje na površini TiO_2 . Usled odbojnih Coulomb-ovih sila između molekula boje, koja se u baznoj sredini nalazi u obliku anjona i negativno naelektrisanih čestica TiO_2 , sprečena je adsorpcija boje na površinu TiO_2 . Međutim, iako u baznoj sredini ne dolazi do adsorpcije boje na TiO_2 , rezultati pokazuju da je brzina fotokatalitičke degradacije najveća u baznoj sredini. Moguće objašnjenje za povećanje brzine fotodegradacije u baznoj sredini je taj da se OH radikali lakše stvaraju u baznoj sredini, oksidacijom OH jona sa površine katalizatora, u odnosu na neutralnu sredinu [261]. Dok se pozitivne šupljine smatraju glavnom oksidacionom vrstom na niskim pH vrednostima, OH radikali se smatraju dominantom vrstom u oblastima neutralnih ili viših pH vrednosti [262]. Porast brzine fotodegradacije u baznoj sredini, gde ne postoji adsorpcija boje na TiO_2 , ukazuje da se reakcija u baznoj sredini najverovatnije odvija reakcijom boje iz rastvora i OH radikala ili šupljina na površini TiO_2 .

Takođe, rezultati pokazuju da je najmanja brzina degradacije u okolini pzc tačke. U okolini pzc tačke, čestice TiO_2 nemaju površinsko naelektrisanje i samim tim ne postoji uzajamno odbijanje koje je potrebno da razdvoji čestice u vodenoj sredini. Usled ovoga dolazi do povećane agregacije čestica TiO_2 oko pzc tačke, što dovodi do smanjenja dostupne površine za adsorpciju boje. Takođe, usled agregacije čestica, smanjuje se i prodor svetlosti kroz rastvor, pa samim tim i nastajanje nosioca naelektrisanja i OH radikala, što ima negativan uticaj na brzinu fotodegradacije.

7.1.6. Uticaj dodatka etanola

Pošto su organski rastvarači često prisutni u otpadnim tekstilnim vodama, veoma je važan uticaj ovih rastvarača na brzinu fotokatalitičke degradacije. Na slici 35 prikazan je uticaj dodatka etanola na brzinu fotodegradacije. Rezultati pokazuju da jako male

količine etanola (0,5 vol%) smanjuju brzinu reakcije čak dva puta. Pošto je etanol hvatač hidroksilnih radikala, dodatak ovog rastvarača dovodi do smanjenja brzine fotodegradacije. Međutim, daljim povećanjem koncentracije etanola, brzina fotodegradacije se ne menja, što ukazuje da su, osim hidroksilnih radikala, i druge reakcione vrste (npr. šupljine), uključene u mehanizam fotodegradacije.



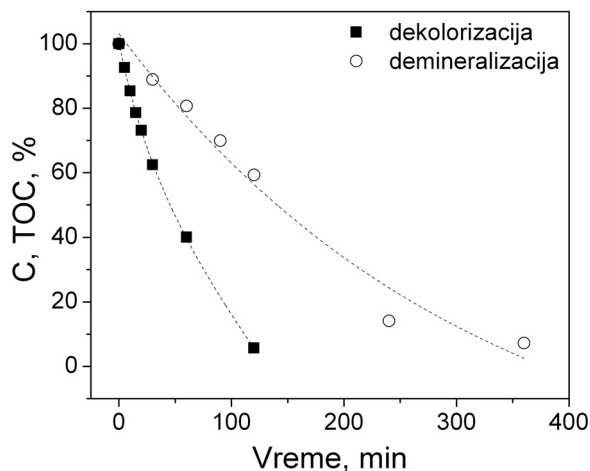
Slika 35. Uticaj etanola na konstantu brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} za fotokatalitičku degradaciju 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona (Uslovi: C_{kat} : 1,0 g/L, C_0 : 20 mg/L, T : 25 °C, pH: 5,5).

7.2. MINERALIZACIJA 5-(4-SULFOFENILAZO)-6-HIDROKSI-4-METIL-3-CIJANO-2-PIRIDONA

Intermedijeri koji nastaju tokom fotokatalitičke degradacije često su toksičniji, kancerogeniji i štetniji na okolinu od početne boje. Zbog toga je, pored ispitivanja dekolorizacije boje, neophodno ispitati njenu potpunu degradaciju do azotovih oksida, CO₂, H₂O i sl.

Stepen mineralizacije boje je proučavan merenjem totalnog organskog ugljenika (TOC) tokom fotokatalitičke degradacije. Na slici 36 prikazan je TOC i dekolorizacija boje tokom fotokatalitičke degradacije. Rezultati pokazuju da je dekolorizacija boje praćena mnogo sporijom mineralizacijom. Posle 140 min reakcije, kada dolazi do potpune dekolorizacije boje, ostaje 54 % TOC. Posle 240 min reakcije, TOC gubitak iznosi preko 90 %. Rezultati pokazuju da se 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-

cijano-2-piridon može uspješno mineralizovati fotokatalitičkom degradacijom pri datim eksperimentalnim uslovima.



Slika 36. Dekolorizacija i demineralizacija 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon tokom fotokatalitičke degradacije (Uslovi: C_{kat} : 1,0 g/L, C_0 : 20 mg/L, T : 25 °C, pH: 5,5).

7.3. FOTODEGRADACIJA 5-(4-SULFOFENILAZO)-6-HIDROKSI-4-METIL-3-CIJANO-2-PIRIDONA U SIMULIRANOJ OTPADNOJ VODI

Da bi se ispitala efikasnost fotokatalitičke degradacije boje u realnim uslovima, pripremljena je simulirana otpadna voda. U tabeli 19 prikazane su vrednosti k_{app} fotodegradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona u simuliranoj otpadnoj vodi različitih razblaženja, kao i k_{app} čistog rastvora 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona.

Tabela 19 Konstante brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} , fotokatalitičke degradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona u simuliranoj otpadnoj vodi i čistog rastvora boje (Uslovi: C_{kat} : 1,0 g/L, C_0 : 20 mg/L, T : 25 °C)

40 puta razblažena otpadna voda boje					
Razblaženje, vol%					
	20 (1:5)	40 (2:5)	80 (4:5)	100 (1:1)	Čist rastvor boje
pH	9,65	10,39	10,84	10,95	10,63
k_{app} , min ⁻¹	0,021	0,021	0,022	0,023	0,020

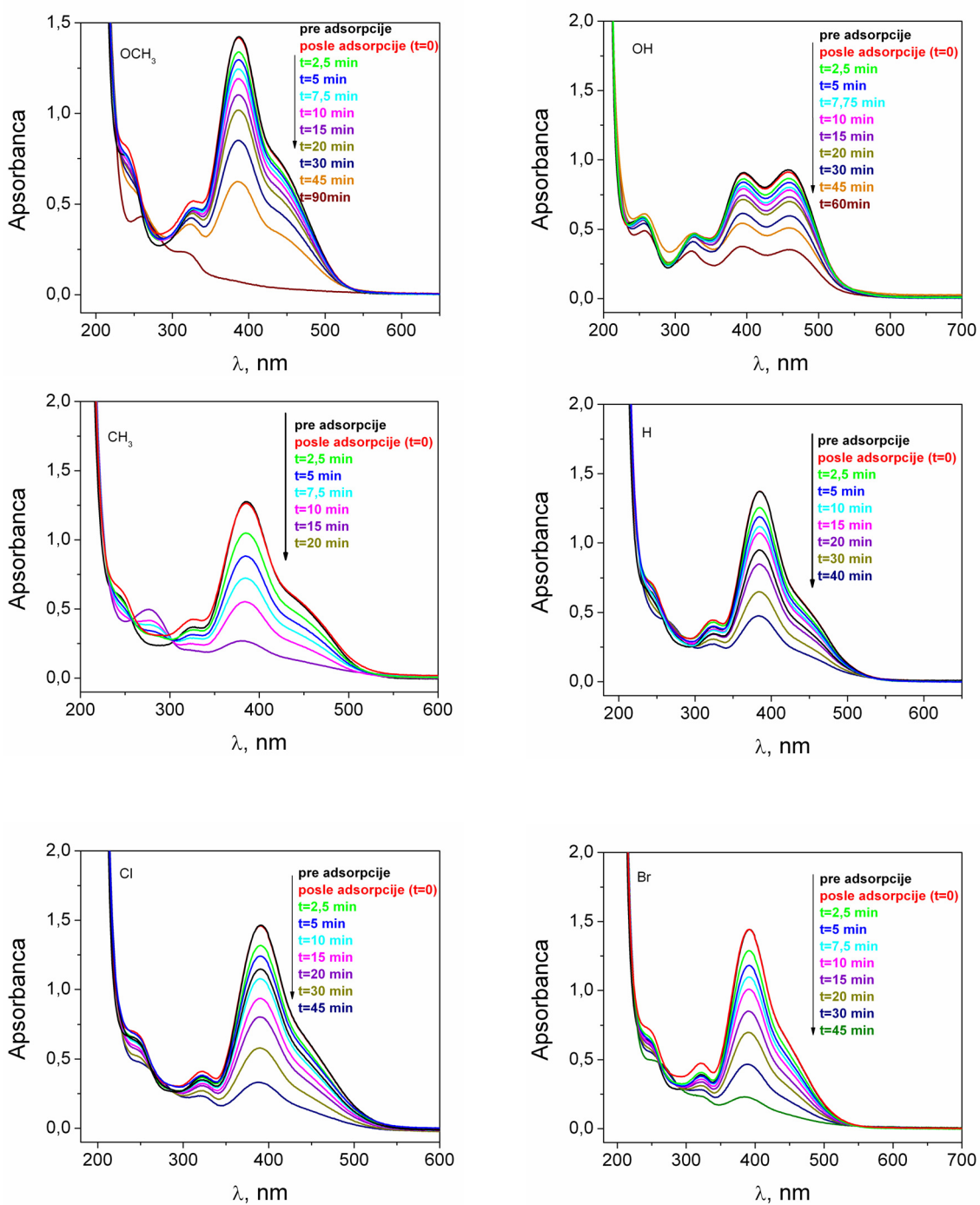
Dobijeni rezultati pokazuju da se brzine fotodegradacije boje u čistom rastvoru (pH=10,63) i boje u simuliranoj otpadnoj vodi (pH=9,65-10,95) neznatno razlikuju. Takođe, iz rezultata se vidi da ne postoje značajne razlike u brzinama fotodegradacije boje iz simuliranih otpadnih voda različitih razblaženja. Hloridi i karbonati, koji predstavljaju hvatače radikala, nalaze se u simuliranoj otpadnoj vodi u koncentracijama dovoljnim da dovedu do smanjenja brzine fotodegradacije boje. Zbog toga je za očekivati da brzina fotodegradacije boje u simuliranoj otpadnoj vodi bude manja u odnosu na čist rastvor boje. Takođe, pošto se sa razblaženjem simulirane otpadne vode smanjuje koncentracija hlorida i karbonata, za očekivati je da se sa povećanjem razblaženja simulirane otpadne vode povećava brzina fotodegradacije boje. Međutim, suprotno očekivanju, ne postoji značajna razlika u brzini fotodegradacije čistog rastvora boje i boje iz otpadne vode. Takođe, brzina fotodegradacije boje se ne povećava sa povećanjem razblaženja, već dolazi do blagog pada. Iz dobijenih rezultata možemo zaključiti da hloridi i karbonati nemaju veliki uticaj na brzinu degradacije, već da presudan uticaj ima pH vrednost. Svi rastvori otpadnih voda se nalaze u baznoj sredini, pa možemo zaključiti da prelazak iz neutralne u baznu sredinu ima veći uticaj na promenu brzine fotodegradacije boje od prisustva hloridnih i karbonatnih jona.

7.4. UTICAJ SUPSTITUENATA NA BRZINU FOTOKATALITIČKE DEGRADACIJE ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA

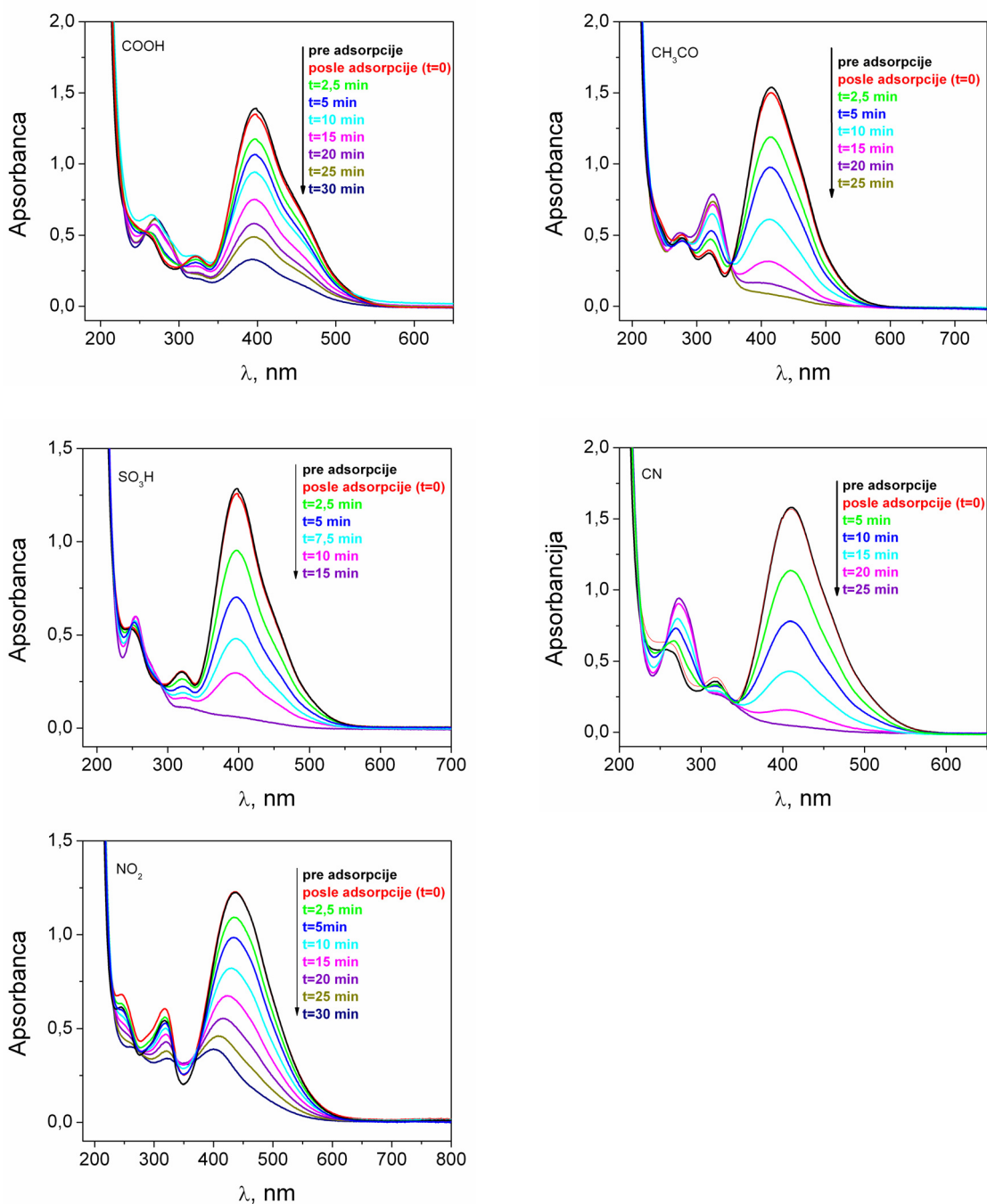
Uticaj elektronskih efekata supstituenata na brzinu fotodegradacije arilazo piridonskih boja je ispitivan korišćenjem Aeroxide P25 fotokatalizatora u baznoj sredini. Pre ispitivanja fotokatalitičke degradacije izvedeni su kontrolni eksperimenti:

- (i) ispitivanje adsorpcije boja na TiO_2 u mraku (C_{kat} : 0,25 g/L, C_0 : 10^{-5} mol/L, V : 500 mL, T : 20 °C, pH: 12),
- (ii) ispitivanje degradacije boje na simuliranoj sunčevoj svetlosti, bez prisustva TiO_2 (fotoliza) (C_0 : 10^{-5} mol/L, V : 500 mL, T : 20 °C, pH: 12).

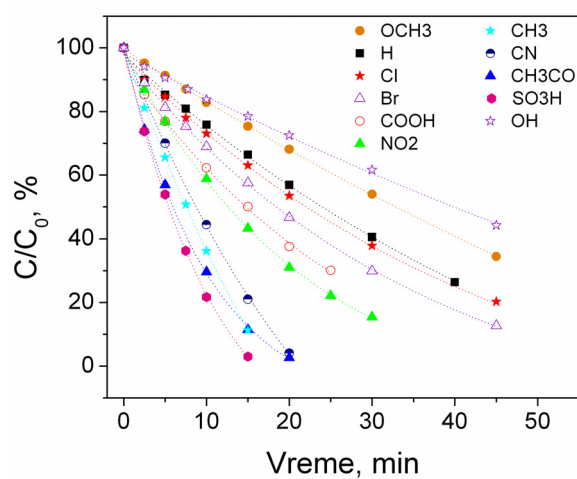
Rezultati kontrolnih testova su pokazali da su sve ispitivane boje fotostabilnije pri osvetljavanju u odsustvu katalizatora, i da je adsorpcija boja na TiO_2 u mraku zanemarljiva. Na slici 37 prikazane su promene u apsorpcionim spektrima azo piridonskih boja tokom fotokatalitičke degradacije, dok su na slici 38 prikazane promene u koncentraciji boja sa vremenom.



Slika 37. Promene apsorpcionih spektara 5-(4-supstituisanifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piriodona tokom fotokatalitičke degradacije (C_{kat} : 0,25 g/L, C_0 : 10^{-5} mol/L, V : 500 mL, T : 20 °C) (Vrsta supstituenta je označena na slici).



Slika 37 nastavak. Promene apsorpcionih spektara 5-(4-supstutuisanifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona tokom fotokatalitičke degradacije (C_{kat} : 0,25 g/L, C_0 : 10^{-5} mol/L, V : 500 mL, T : 20 °C) (Vrsta supstutuenta je označena na slici).



Slika 38. Promene koncentracija 5-(4-supstituisanifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona sa vremenom tokom fotoaktalitičke degradacije (C_{kat} : 0,25 g/L, C_0 : 10^{-5} mol/L, T : 20 °C, V : 500 mL).

Konstante brzine fotodegradacije, izračunate na osnovu Langmuir-Hinselwood-ovog modela prikazane su u tabeli 20.

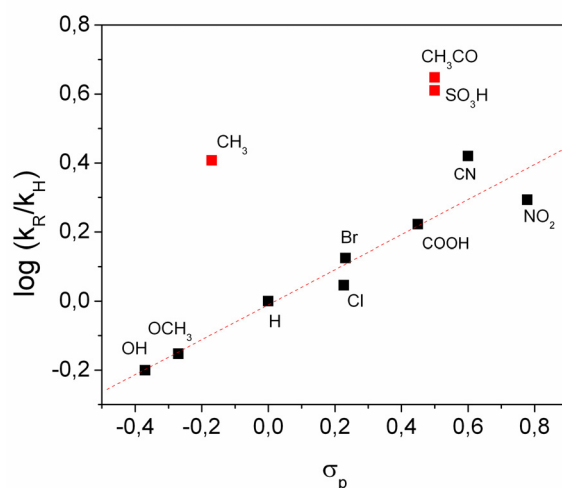
Tabela 20 Konstante brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} , za reakciju fotokatalitičke degradacije 5-(4-supstituisanifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona

Br. boje	Supstituent	k_{app} , min ⁻¹	k_R/k_H ^a	log (k_R/k_H)	σ_p b
1	OCH ₃	0,019	0,70	-0,153	-0,27
2	OH	0,017	0,63	-0,201	-0,37
3	CH ₃	0,090	3,33	0,522	-0,17
4	H	0,027	1,00	0,000	0
5	Cl	0,030	1,11	0,046	0,227
6	Br	0,036	1,33	0,125	0,232
7	COOH	0,045	1,67	0,222	0,45
8	CH ₃ CO	0,11	4,07	0,610	0,5
9	SO ₃ H	0,12	4,44	0,648	0,5
10	CN	0,071	2,63	0,420	0,60
11	NO ₂	0,053	1,96	0,293	0,778

^a odnos konstanti brzine fotodegradacije susptituisane i nesuspituisane azo piridonskih boje,

^b Hammett-ova konstanta supstituenta.

Dobijeni rezultati pokazuju da su brzine fotodegradacije veće u slučaju boja sa elektron-akceptorskim supstituentima nego kod boja sa elektron-donorskim supstituentima. Jedini izuzetak predstavlja boja sa CH₃ supstituentom, čija je brzina fotodegradacije veća nego ostalih boja. Da bi se bolje sagledao uticaj strukturnih efekata, brzine fotodegradacije su korelisane sa Hammett-ovim konstantama. Rezultati korelacije logaritamskih vrednosti konstanti brzina fotodegradacije u funkciji Hammett-ovih konstanti prikazane su na slici 39.



Slika 39. Korelacija $\log k_R/k_H$ i σ_p vrednosti fotodegradacije supstituisanih arilazo piridonskih boja, k_R - konstanta brzine degradacije supstituisane boje, k_H - konstanta brzine degradacije nesupstituisane boje.

Rezultati pokazuju da brzine fotodegradacije supstituisanih arilazo piridonskih boja ne zadovoljavaju Hammett-ovu jednačinu ukoliko se uzmu u obzir sve susptituisane boje. Međutim dobra linearna korelacija se postiže ukoliko se izostave boje sa CH₃, CH₃CO i SO₃H supstituentima.

Odstupanje od Hammett-ove jednačine ukazuje da brzina fotodegradacije ne zavisi samo od elektronskih efekata supstituenata, odnosno od sposobnosti supstituenata da aktivira molekul boje za napad OH radikala. Mogući uzroci nelinearne korelacije mogu da budu: različita adsorpcija boja na površini TiO₂, različit stepen aglomeracije boja, različiti mehanizmi degradacije.

Pošto je u radu korišćena simulirana svetlost, jedan deo boje može da se razgradi i mehanizmom fotosenzitivne degradacije. Udeo fotosenzitivne degradacije u ukupnom mehanizmu zavisi od vrste susptituenta u molekulu boje i neće biti isti za sve boje.

Zbog navedenih razloga, razlike u brzini fotodegradacije boja se ne mogu objasniti samo kroz različita elektronska svojstva supstituenata, već je poželjno ustanoviti tačan mehanizam degradacije svake boje.

8. FOTODEGRADACIJA ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA KORIŠĆENJEM TiO₂ FILMOVA

Sintetisane su dve grupe TiO₂ filmova:

- Prva grupa filmova iz koloidnog rastvora TiO₂ (A i B filmovi)
- Druga grupa filmova iz suspenzije TiO₂ - Aeroxide P25 (D filmovi)

8.1. TiO₂ FILMOVI DOBIJENI IZ KOLOIDNOG RASTVORA (A i B filmovi)

8.1.1. Karakterizacija filmova

8.1.1.1. Debljina filmova

U zavisnosti od koncentracije koloidnog rastvora TiO₂, dobijeni su filmovi sa različitom količinom TiO₂, odnosno različitom debljinom. Filmovi dobijeni korišćenjem koloidnog rastvora koncentracije 0,021 mol/L su označeni kao A filmovi, dok su filmovi dobijeni korišćenjem koloidnog rastvora koncentracije 0,042 mol/L označeni kao B filmovi. U tabeli 21 prikazane su mase, površine i površinske gustine A i B filmova.

Tabela 21 Masa, površina i površinska gustina TiO₂ filmova (A i B filmovi)

	A filmovi	B filmovi
m^a , mg	4,5	7,5
A^b , cm ²	13,43	11,70
ρ_s^c , mg/cm ²	0,335	0,641

m - masa TiO₂ filma na nosaču,

A - površina TiO₂ filma,

ρ_s - površinska gustina TiO₂ filma.

Debljina filma je određena na osnovu mase filma i nasipne gustine anataz i rutil faze. Nasipna gustina je dobijena na osnovu prave gustine anataz faze i rutil faze, udela anataz i rutil faze, dobijenih iz XRD analize (tabela 24) i poroznosti uzorka dobijenih iz

živine porozimetrije (tabela 23). U tabeli 22 prikazane su vrednosti izračunate debljine A i B filmova.

Tabela 22 Debljina A i B filmova

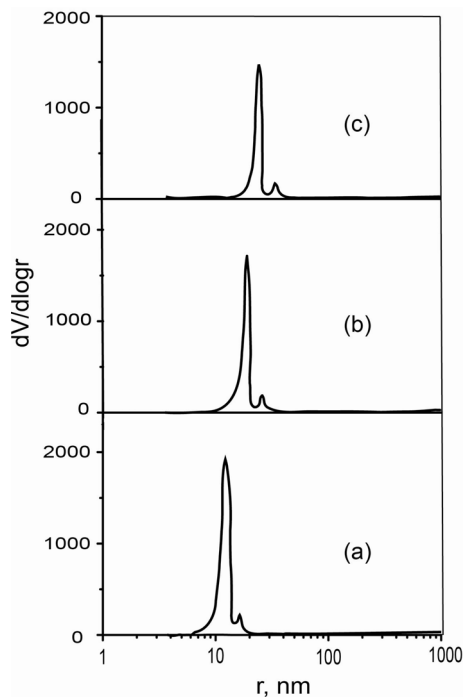
Uzorak	A0	A500	A600	A700	B0	B500	B600	B700
δ , μm	1,48	1,35	1,32	1,19	2,82	2,58	2,52	2,28

Rezultati pokazuju da se sa povećanjem temperature od 500 na 700 °C debljina filma smanjuje za oko 10 %. Smanjenje debljine filma nastaje usled smanjenja poroznosti filmova i promene udela kristalnih faza o čemu će biti reči kasnije.

8.1.1.2. Teksturalna svojstva

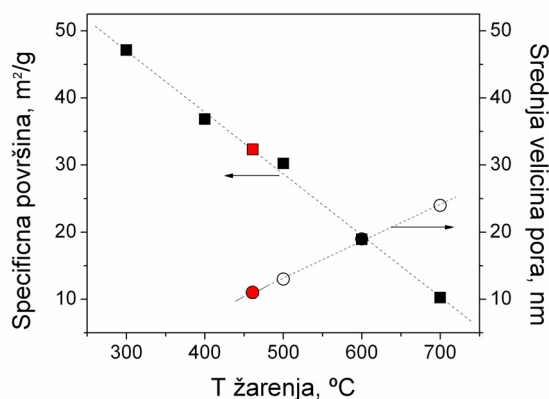
Pošto je jako teško odrediti teksturalna svojstva filmova, umesto filmova analizirani su odgovarajući prahovi koji su dobijeni otparavanjem TiO_2 koloidnog rastvora. Iako smo svesni činjenice da TiO_2 čestice, dobijene otparavanjem koloidnog TiO_2 rastvora, nisu potpuno iste kao one u TiO_2 filmovima, karakterisanje ovih prahova se ipak može smatrati podesnim za poređenje teksturalnih svojstava krajnjih TiO_2 filmova.

Na slici 40 prikazana je raspodela pora čestica TiO_2 , žarenih na različitim temperaturama, dobijena živinom porozimetrijom. Rezultati pokazuju da svi ispitivani uzorci imaju usku raspodelu pora, u mezoporoznoj oblasti. Srednja veličina pora iznosi 13, 19 i 24 nm, za uzorke žarene na 500, 600 i 700 °C. Povećanje veličine pora sa povećanjem temperature se može objasniti rastom kristala i sinterovanjem čestica.



Slika 40. Diferencijalna raspodela pora za TiO_2 čestice žarene na (a) 500 °C (b) 600 °C (c) 700 °C.

Porozimetrijska merenja nisu određena za nežarene filmove, tj. za filmove pripremljene bez dodatnog termičkog tretmana (A0 i B0 filmovi). Zbog toga su srednje veličine pora i srednje specifične površine ovih uzoraka dobijene interpolacijom, odnosno ekstrapolacijom krivih na temperaturi od 460 °C (slika 41). Temperatura od 460 °C je odabrana jer je toliko iznosila temperatura podloge tokom pripreme filмова sprej pirolizom. Iz dobijenih vrednosti srednje veličine pora i specifične površine je izračunata totalna zapremina pora, prema jednačini (38).



Slika 41. Specifična površina i srednji prečnik pora prahova žarenih na različitim temperaturama.

$$V_T = \frac{d_p S}{4} \quad (38)$$

U tabeli 23 prikazane su vrednosti teksturalnih svojstava prahova žarenih na različitim temperaturama dobijenih živinom porozimetrijom i adsorpcijom azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabela 23 Teksturalna svojstva prahova žarenih na 500, 600 i 700 °C

Temperatura, °C	Totalna zapremina pora (cm^3/g)	Poroznost (%)	Srednji prečnik pora (nm)	Nasipna gustina ^a (g/cm^3)	Specifična površina ^b , (m^2/g)	Specifična površina ^c , (m^2/g)
460	0,178 ^d	41,8	11 ^e	2,27		32,3 ^f
500	0,147	36,4	13	2,48	28,3	30,2
600	0,138	34,9	19	2,54	18,3	18,9
700	0,105	29,1	24	2,81	9,8	10,2

^a izračunata na osnovu zapremine pora, procenta anataz i rutil faze (dobijenih XRD) i prave gustine anataz ($3,9\text{ g}/\text{cm}^3$) i rutil faze ($4,1\text{ g}/\text{cm}^3$),

^b izračunata živinom porozimetrijom, model cilindričnih pora,

^c izračunato adsorpcijom azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$,

^d vrednost dobijena korišćenjem jednačine 40,

^e vrednost dobijena ekstrapolacijom krive zavisnosti veličina pora-temperatura,

^f vrednost dobijena interpolacijom krive zavisnosti specifična površina-temperatura.

Dobijeni rezultati pokazuju da sa povećanjem temperature od 460 °C do 700 °C dolazi do smanjenja specifične površine i povećanja srednjeg prečnika pora. Nežareni uzorci imaju specifičnu površinu od 32,3 m²/g, dok je žarenjem na 700 °C ova površina smanjena na 10,2 m²/g (~70 % smanjenje). Povećanje temperature žarenja dovodi i do smanjenja poroznosti i totalne zapremine pora, jer dolazi do gubitka manjih pora i do skupljanja materijala. Žarenjem na 700 °C poroznost se smanjuje ~30 %, dok se totalna zapremina pora smanjuje ~41 %. Takođe iz rezultata se vidi dobro slaganje vrednosti specifične površine dobijene živinom porozimetrijom i specifične površine dobijene adsorpcijom azota na -196 °C, što potvrđuje pretpostavku cilindričnog oblika pora.

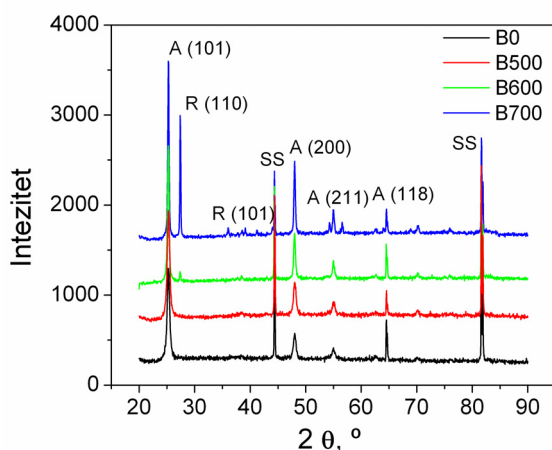
8.1.1.3. Adhezija TiO₂ na nosaču

"Procentualni gubitak čestica" filmova iznosi 0,5 % - 1,0 %, što znači da su adhezione sile između slojeva filma i kohezivne sile između filma i nosača dovoljne da spreče habanje filma u datim uslovima.

8.1.1.4. Rendgeno-difrakciona analiza (XRD)

XRD spektri filmova prikazani su na slici 42. Analizirani su samo B uzorci (filmovi veće debljine), pod pretpostavkom da debljina filma ne utiče na strukturu filma.

Difrakcioni pikovi, zajedno sa difrakcionim ravnima, koji odgovaraju anataz i rutil fazama obeleženi su sa A i R, dok se SS oznaka odnosi na pik nosača. Spektri pokazuju dva glavna pika: prvi na 25,25°, koji odgovara anataz (101) kristalnoj ravni i drugi na 27,4° koji odgovara rutil (110) kristalnoj ravni. Spektar pokazuje prisustvo i drugih pikova koji odgovaraju kristalnim ravnima anataz (220), (118) i (211) i rutil (101) faze, što nam ukazuje da filmovi poseduju polikristalnu strukturu.



Slika 42. XRD spektri TiO_2 filmova (B uzorci).

Na osnovu integralnih inteziteta anataz (101) i rutil (110) pika određen je fazni sastav uzoraka (tabela 24). U tabeli 24 prikazane su i veličine kristala anataz i rutil faze, izračunate na osnovu širine difrakcionog pika, korišćenjem Sherrer-ove jednačine za (101) i (110) kristalne ravni.

Tabela 24 Fazni sastav u masenim procentima i veličina kristala faza kod A i B filmova

Uzorak	κ_A^a , %	κ_R^b , %	Veličina kristala (anataz) ^c , nm	Veličina kristala (rutil) ^c , nm
A0, B0	100	0	15,2	-
A500, B500	100	0	15,0	-
A600, B600	95,3	4,7	23,4	37,0
A700, B700	65,8	34,2	32,4	52,7

^a maseni udeo anataz faze,

^b maseni udeo rutil faze,

^c izračunata korišćenjem Sherrer-ove jednačine.

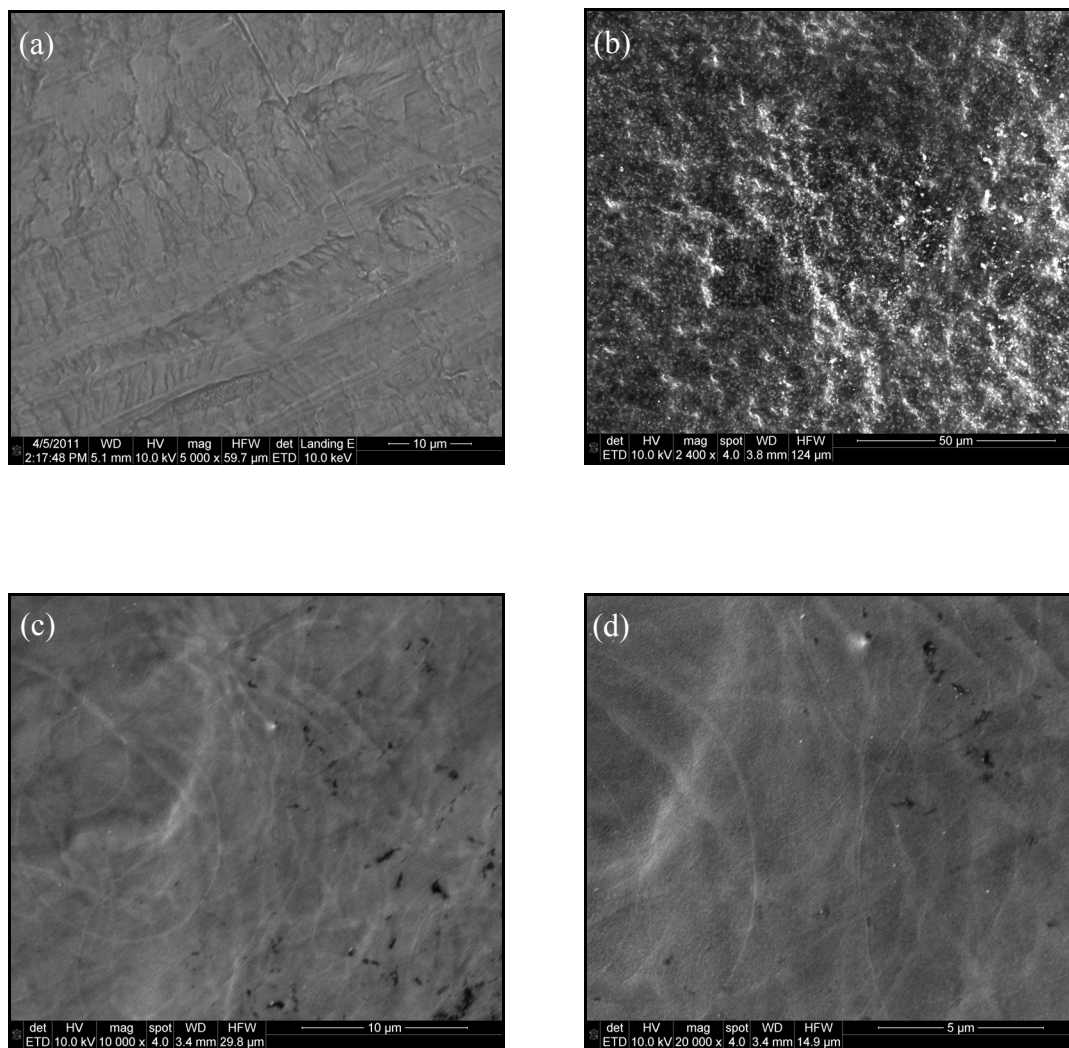
Dobijeni rezultati pokazuju da kristalna forma TiO_2 filmova zavisi od temperature žarenja. Sa porastom temperature žarenja anataz faza prelazi u stabilniju rutil fazu. Nežareni uzorci i uzorci žareni na 500 °C poseduju samo anataz fazu, dok se rutil faza pojavljuje kod filmova žarenih na 600 °C i 700 °C. Sa povećanjem temperature udeo rutil faze raste; kod filmova žarenih na 600 °C udeo rutil faze iznosi 4,7 %, dok kod

filmova žarenih na 700 °C udeo rutil faze iznosi 34,2 %. Takođe, iz rezultata se vidi da veličina kristala anataz i rutil faze, koja je određena Sherrer-ovom jednačinom na osnovu širine difrakcionog pika, raste sa povećanjem temperature. Prilikom razmatranja veličine kristala treba imati na umu da Sherrer-ova jednačina daje kao rezultat donju granicu veličine kristala. Osim veličine kristala, postoji još veliki broj faktora koji utiču na širinu difrakcionog pika, kao što su nehomogeno istežanje, efekti instrumenta, itd. Ukoliko ovi dodatni faktori ne bi postojali, širina pika bi bila određena samo veličinom kristala. Međutim, usled postojanja ostalih doprinosa, difrakcioni pikovi su širi i Sherrer-ovom jednačinom se dobija manja vrednost veličine kristala nego što je realna. Zbog toga, prilikom tumačenja rezultata treba imati u vidu da dobijeni rezultati veličine kristalita najverovatnije predstavljaju njihove donje granične vrednosti i da je realna veličina kristalita nešto veća od vrednosti dobijene Sherrer-ovom jednačinom. Zbog toga se vrednosti veličine kristala mogu porediti samo ako su dobijene istim merenjem.

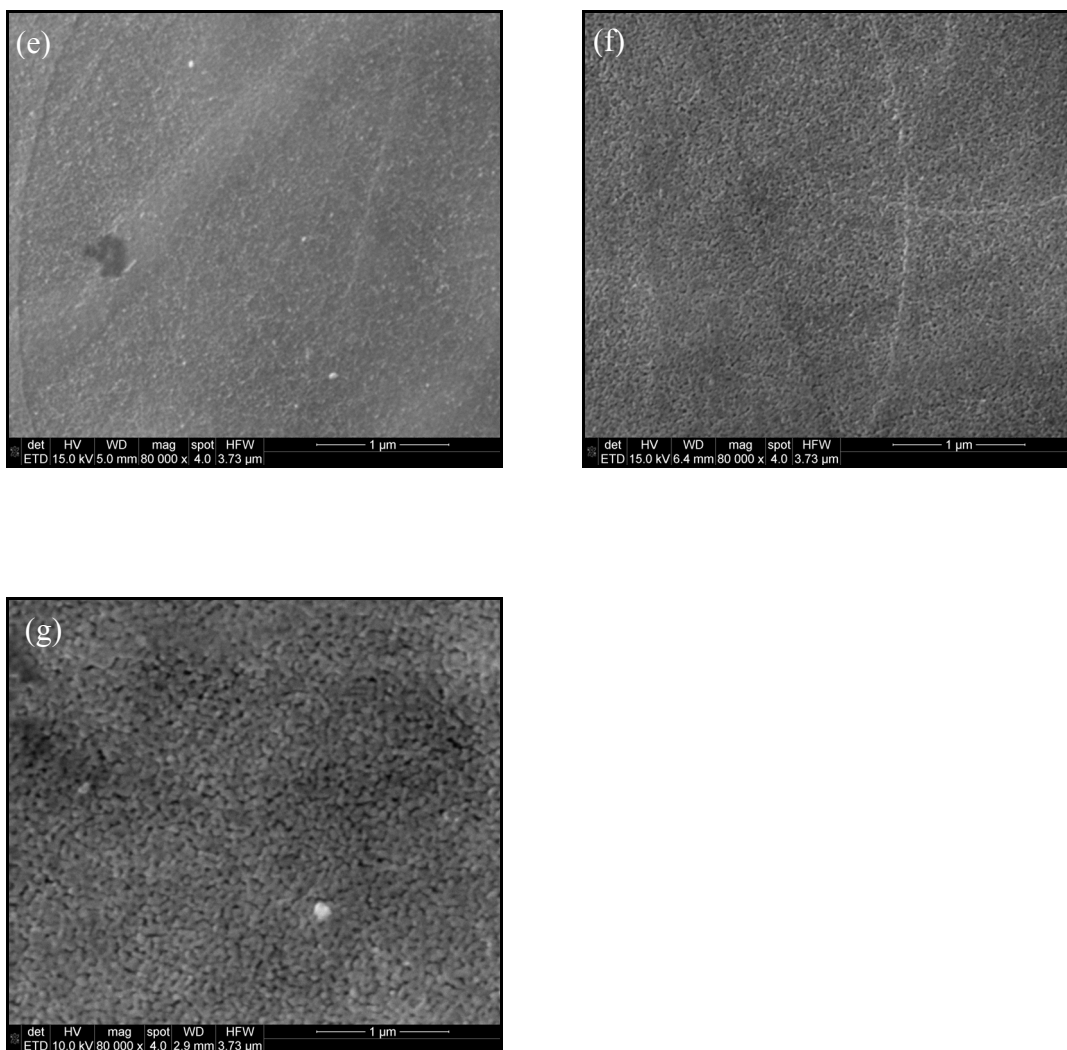
Pošto je anataz kristalna faza manje gustine od rutil faze, prelazak iz anataz faze u rutil fazu utiče na smanjenje debljine filma. Takođe, usled smanjenja poroznosti i zapremine pora na povišenoj temperaturi, dolazi do povećanja nasipne gustine i do smanjenja debljine filma (tabela 20).

8.1.1.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfološka struktura filmova proučavana je SEM analizom. Na slici 43 prikazane su SEM mikrografije filmova, kao i nosača. SEM mikrografije pokazuju da je površina svih filmova glatka i uniformna, bez formiranih makro pukotina, što ukazuje na dobru strukturalnu celovitost filmova.



Slika 43. SEM mikrografije (a) nosač (uvećanje 5000x) (b) B500 (uvećanje 2400x)
(c) B500 (uvećanje 10000x) (d) B500 (uvećanje 20000x)



Slika 43 nastavak. SEM mikrografije (e) B500 (uvećanje 80000x) (f) B600 (uvećanje 80000x) (g) B700 (uvećanje 80000x).

Sa slike 43 c,d,f se mogu uočiti krugovi nastali tokom sušenja kapi tokom procesa sprej pirolize.

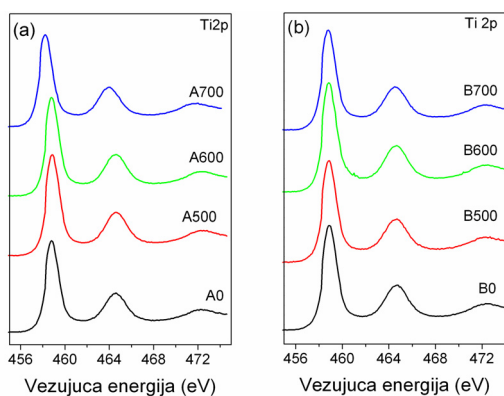
Analizom SEM mikrografija pomoću programa za analizu slike (*ImagePro-Plus*, *Medya Cybernetics*) dobijeni su podaci o srednjoj veličini pora. Analizirane su samo SEM mikrografije filmova žarenih na 600 i 700 °C (slika 43 f,h). Kod SEM mikrografija uzoraka žarenih na 500 °C pore nisu jasno uočljive, i zbog toga kod ovih filmova nije bilo moguće odrediti vrednosti veličine pora korišćenjem metode analize slike (Slika 43 e). Analizom SEM mikrografija je utvrđeno da srednja veličina pora iznosi 17 nm kod filma B600, odnosno 22 nm kod filma B700. Dobijene vrednosti veličina pora se dobro slažu sa veličinom pora dobijenih živinom porozimetrijom, što

opravdava korišćenje karakteristika TiO_2 praha, dobijenog otparavanjem koloidnog rastvora, za određivanje teksturalnih svojstava TiO_2 filmova.

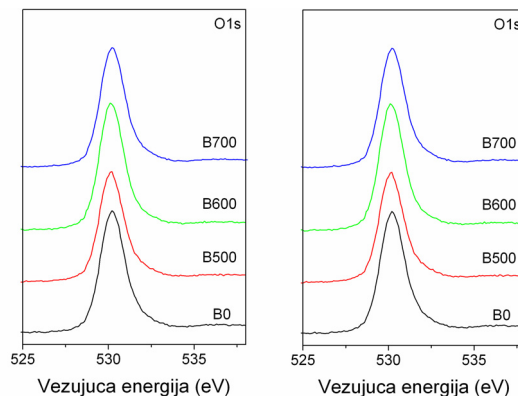
8.1.1.6. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS)

Žarenje filmova, naročito na temperaturama preko $400\text{ }^\circ\text{C}$, može da dovede do difuzije metala iz nosača na površinu filma. Ovi joni metala mogu da imaju štetan uticaj na fotokatalitičku aktivnost filmova. Da bi se odredio hemijski (elementarni) sastav površine filma, filmovi su analizirani korišćenjem XPS metode.

Vezujuće energije emitovanih elektrona Ti 2p i O 1s su prikazane na slikama 44 i 45.



Slika 44. Ti 2p XPS spektar TiO_2 filmova (a) A uzorci (b) B uzorci.



Slika 45. O 1s Ti 2p XPS spektar TiO_2 filmova (a) A uzorci (b) B uzorci.

Dobijeni Ti 2p XPS spektri pokazuju da se pikovi nalaze na $458,8\text{ eV}$ i $464,4\text{ eV}$. Ove energije odgovaraju Ti 2p $3/2$ i Ti 2p $1/2$ nivoima, što se pripisuje Ti^{4+} stanju. Vezujuća energija Ti 2p $3/2$ je u opsegu $458,5\text{--}458,9\text{ eV}$ za stehiometrijski TiO_2 . Rastojanje između dva pika koje iznosi $5,6\text{ eV}$ i jak satelit na 14 eV su karakteristični za TiO_2 .

Odnos površina pikova Ti 2p i O 1s može da posluži za kvantitativno proračunavanje TiO_2 stehiometrije. Pre računanja izvršena je korelacija pikova sa odgovarajućim fotojonizacionim poprečnim presekom. Rezultati izračunatih relativnih atomskih procenata elemenata na površini TiO_2 filma su predstavljeni u tabeli 25. Dobijeni rezultati ukazuju da se odnos atomskih procenata Ti i O nalazi u granici od $1,89\text{--}2,44$ što odgovara stehiometrijskom odnosu Ti i O u TiO_2 . U tabeli 25 prikazan je i atomski procenat ostalih elemenata na površini TiO_2 filmova.

Tabela 25 Atomski procenti elemenata na površini TiO_2 filmova (A i B filmovi)

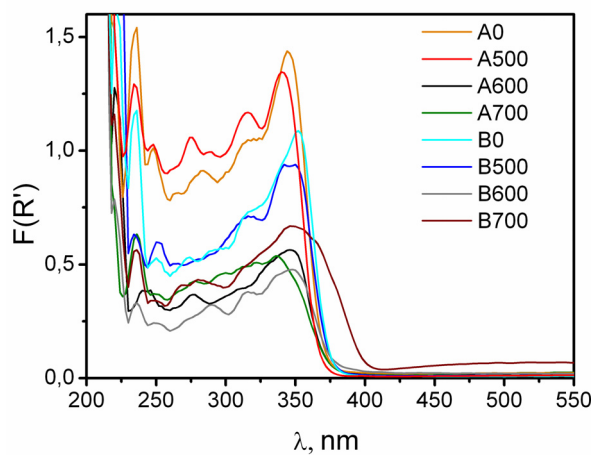
Uzorak	Sastav površine, at%				
	O	Ti	Cr	Al	Fe
A0	65,4	34,6	-	-	-
A500	68,5	31,5	-	-	-
A600	66,1	33,9	-	-	-
A700	68,2	27,9	-	3,6	0,3
B0	68,2	31,8	-	-	-
B500	66,7	33,3	-	-	-
B600	68,4	31,6	-	-	-
B700	68,6	31,4	-	-	-

Dobijeni rezultati ukazuju na prisustvo elemenata Al i Fe na površini uzorka A700. Ovi elementi najverovatnije difunduju iz nosača na površinu filma usled žarenja filmova na visokoj temperaturi.

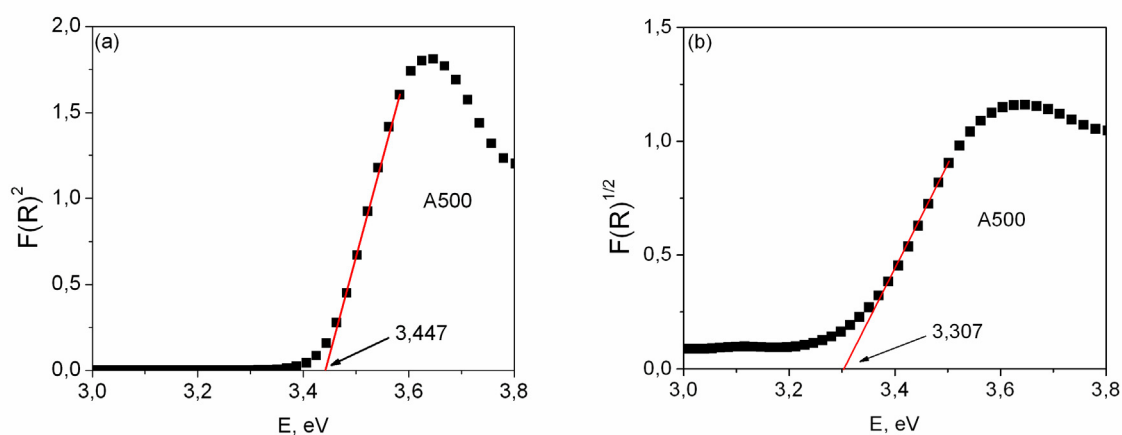
Važno je primetiti da su Al i Fe pronađeni samo u uzorku A700, dok kod ostalih filmova nisu pronađeni elementi iz nosača. Sa povećanjem temperature raste i brzina difuzije, pa je ovo osnovni razlog zašto su pomenuti elementi prisutni samo u uzorku žarenom na 700 °C [263]. Takođe, koeficijent difuzije kroz rutil fazu je veći nego kroz anataz fazu, pa ovo može da bude još jedan mogući razlog pojave Al i Fe kod uzorka žarenog na 700 °C. Takođe, iz rezultata se vidi da, za razliku od tanjeg filma A700, površina debljeg filma B700 ne sadrži elemente iz nosača. Sa povećanjem debljine filma, povećava se put koji metal u filmu mora da pređe da bi dospo do površine filma, odnosno sprečava se difuzija elemenata do površine filma. U našem radu, debljina filma od 2,28 μm je dovoljna da se Al i Fe ne nađu na površini filma. Ostale studije su takođe pokazale da povećanje debljine filma uzrokuje smanjenje difuzije elemenata na njegovoj površini [264].

8.1.1.7. Difuzno-refleksiona UV/Vis spektrofotometrija (DR UV/Vis)

Na slici 46 prikazan je difuzno-refleksioni spektar TiO_2 filmova. Na slici 47a prikazana je zavisnost Kubelk-Munk funkcije $F(R^\infty)^2$ od energije upadnog zračenja za slučaj direktnog prelaza, dok je na slici 47b prikazana zavisnost $F(R^\infty)^{1/2}$ od energije upadnog zračenja za slučaj indirektnog prelaza za uzorak B500. Energije elektronskog procepa, E_g , za slučaj direktnog i indirektnog prelaza dobijene su ekstrapolacijom linearnog dela krivih sa apcisnim osama. Iz literaturnih podataka je poznato da se anataz faza TiO_2 aktivira fotonima talasne dužine 384 nm, što odgovara E_g od 3,23 eV, dok se rutil faza TiO_2 aktivira fotonima energije 411 nm, što odgovara E_g od 3,02 eV. U tabeli 26 prikazane su određene vrednosti E_g za direktni i indirektni prelaz. Rezultati pokazuju da E_g ima vrednost od 3,17 eV do 3,42 eV ukoliko se pretpostavi direktni prelaz. Ove vrednosti su više od literaturnih podataka energije elektronskog procepa TiO_2 . Sa druge strane, u slučaju indirektnog prelaza, dobijaju se vrednosti E_g od 2,99 eV do 3,27 eV, koje su očekivane za anataz i rutil fazu, pa se može zaključiti da je prelaz kod sintetisanih TiO_2 filmova indirektni dozvoljeni.



Slika 46. Difuzno-refleksioni spektar TiO_2 filmova (A i B uzorci).



Slika 47. Energije (a) direktnog i (b) indirektnog elektronskog procepa uzorka A500.

Tabela 26 Energije elektronskog procepa direktnog i indirektnog prelaza kod TiO_2 filma (A i B filmovi)

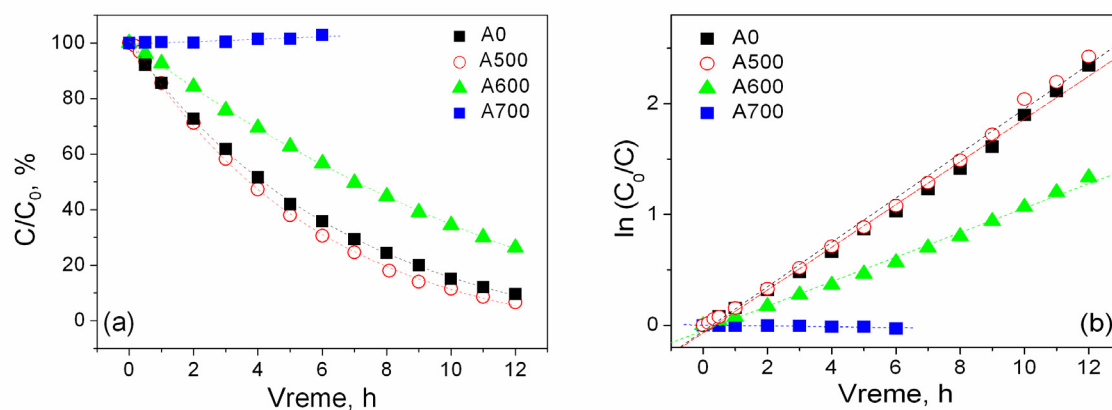
Uzorak	E_g (direktni dozvoljeni prelaz), eV	E_g (indirektni dozvoljeni prelaz), eV
A0	3,42	3,27
A500	3,45	3,31
A600	3,40	3,22
A700	3,40	3,18
B0	3,38	3,23
B500	3,38	3,22
B600	3,35	3,17
B700	3,17	2,99

Razlike u vrednostima E_g za različite uzorke su posledica njihovog različitog kristalnog sastava. Uzorci koji se sastoje iz čiste anataz faze imaju malo veće E_g od uzoraka koji sadrže i rutil fazu, što je i očekivano, s obzirom da je E_g anataz faze za 0,2 eV veća od E_g rutil faze. Najniže E_g za uzorke A700 i B700, koji sadrže najveći procenat rutil faze. Dobijeni rezultati difuzno-refleksione spektrofotometrije su u skladu sa rezultatima XRD analize.

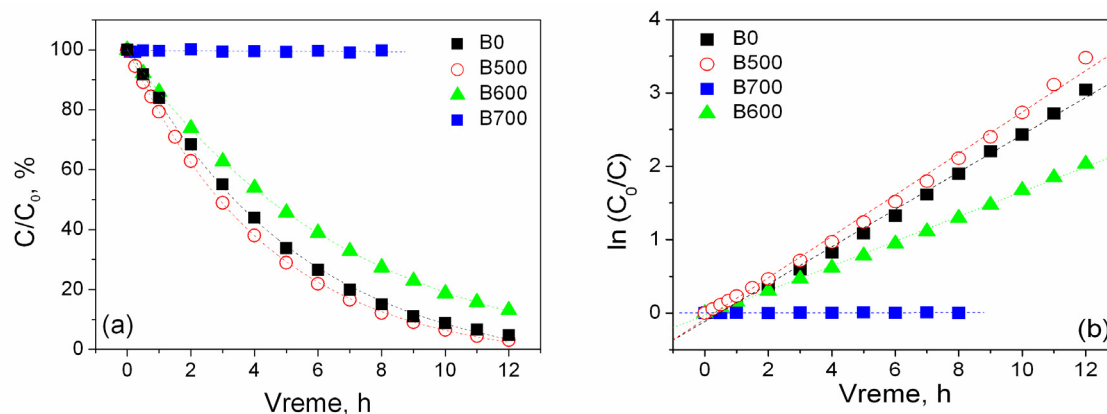
8.1.2. Fotokatalitička aktivnost

Fotokatalitička aktivnost TiO_2 filmova određena je ispitivanjem fotokatalitičke degradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona. Pre fotokatalitičkih testova, bilo je neophodno ispitati adsorpciju boje na filmovima. Rezultati adsorpcije su pokazali da je koncentracija boje ostala nepromenjena posle 1h adsorpcije na svim ispitivanim filmovima.

Na slikama 48 i 49 prikazana je fotokatalitička degradacija boje korišćenjem A i B uzoraka. Izračunate vrednosti k_{app} , kao i vrednosti degradacije boje C/C_0 za $t=6\text{h}$ prikazane su u tabeli 27.



Slika 48. (a) Fotokatalitička degradacija 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćenjem A filmova (b) Određivanje konstanti brzine degradacije (Uslovi: C_0 : 3 mg/L, T : 30 °C, V : 100 mL).



Slika 49. (a) Fotokatalitička degradacija 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćenjem B filmova (b) Određivanje konstanti brzine degradacije (Uslovi: C_0 : 3 mg/L, T : 30 °C, V : 100 mL).

Tabela 27 Konstante brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} , za fotokatalitičku degradaciju 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona (A i B filmovi)

Uzorak	k_{app}^a , h ⁻¹	k_{app}^b , h ⁻¹ /g	k_{app}^c , h ⁻¹ /m ²	C/C_0 ($t=6h$), %	R ^d
A0	0,193	42,9	1,33	35,8	0,997
B0	0,254	33,8	1,05	26,5	0,998
A500	0,200	44,4	1,47	30,6	0,998
B500	0,282	37,5	1,24	21,9	0,998
A600	0,110	24,4	1,29	56,7	0,997
B600	0,169	22,5	1,19	38,9	0,999
A700	-	-	-	-	-
B700	-	-	-	-	-

^a konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda,

^b konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda po jedinici mase,

^c konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda po jedinici specifične površine,

^d faktor korelacije za određivanje konstante brzine reakcije pseudo prvog reda.

Ukoliko se uporede konstante brzine fotodegradacije boje vidi se da uzorci žareni na 500 °C (A500, B500) imaju malo bolju fotoaktivnost od nežarenih uzoraka (A0, B0). Žarenjem na 500 °C ne dolazi do promena u strukturi filmova (tabela 24), već samo do

povećanja stepena kristaliničnosti sa jedne strane i do promena u teksturalnim svojstvima (smanjenje poroznosti, smanjenje specifične površine, povećanje srednjeg prečnika pora) sa druge strane (tabela 23). Ove promene imaju suprotan efekat na fotoaktivnost TiO₂ filmova. Povećanje kristaliničnosti utiče na povećanje fotoaktivnosti, dok nastale promene u teksturalnim svojstvima imaju negativan uticaj na fotoaktivnost filmova. Pošto dodatnim žarenjem na 500 °C u trajanju od 4h dolazi do povećanja fotoaktivnosti, očigledno je da povećanje stepena kristaliničnosti ima veći uticaj na fotoaktivnost filmova od promena teksturalnih svojstava.

Dalje povećanje temperature žarenja na 600 °C dovodi do smanjenja aktivnosti filmova, dok se žarenjem na 700 °C dobijaju filmovi koji su fotokatalitički potpuno neaktivni. Smanjenje fotoaktivnosti filmova usled povećanja temperature žarenja može biti posledica nekoliko faktora: promene teksturalnih svojstava (smanjenje specifične površine i zapremine pora), strukturnih promena (transformacija iz anataz u rutil fazu), povećane koncentracije stranih metala na površini TiO₂ filma, itd.

U velikom broju studija je pokazano da smanjenje specifične površine dovodi do smanjenja brzine fotokatalitičke reakcije [210]. Iako specifična površina ne utiče na broj fotostvorenih elektrona i šupljina (pretpostavljajući konstantan broj apsorbovanih fotona), sa smanjenjem specifične površine smanjuje se količina supstrata adsorbovanog na površini TiO₂, što smanjuje i brzinu reakcije supstrata sa elektronima i šupljinama. Rezultati dobijeni u ovom radu pokazuju da smanjenje specifične površine i poroznosti može samo delimično da bude odgovorno za smanjenje fotoaktivnosti. Sa povećanjem temperature, sa 500 °C na 700 °C, specifična površina se smanjuje oko 65 %, dok se ukupna zapremina pora smanji oko 40 %. To znači da filmovi žareni na 700 °C, koji su potpuno neaktivni, i dalje sadrže oko 35 % početne specifične površine i 60% početne zapremine pora. Zbog toga, smanjenje specifične površine i poroznosti ne može da bude jedini odlučujući faktor za potpuni izostanak aktivnosti kod uzoraka žarenih na 700 °C.

Poznato je da metali, koji difunduju iz nosača na površinu filma, mogu da imaju negativan uticaj na fotoaktivnost filma [236]. Ovi elementi mogu da povećaju brzinu rekombinacije elektrona i šupljina i na taj način smanje brzinu fotokatalitičke degradacije. Prisustvo elemenata Al i Fe na površini filma A700, koji je fotokatalitički neaktivan dokazano je XPS analizom. Sa druge strane, ovi elementi nisu pronađeni na površini filma B700, koji je takođe fotokatalitički neaktivan. Međutim, prilikom analize

XPS rezultata treba imati na umu da je debljina ispitivanih uzoraka dosta veća nego što je dubina koja može da se detektuje XPS analizom, koja iznosi maksimalno 12 nm. To znači da postoji mogućnost da dublji slojevi filma B700 ipak sadrže Al i Fe. Međutim, pošto XPS analizom nije ustanovljeno prisustvo ovih elemenata na površini uzorka, bar 12 nm gornjeg sloja filma B700 bi trebalo da bude bez nečistoća i ovaj sloj bi trebalo da pokazuje fotokatalitičku aktivnost. Pošto je uzorak B700 potpuno neaktivan, prisustvo ovih elemenata ne može da bude jedino odgovorno za potpuni gubitak aktivnosti kod uzorka B700, što nam ukazuje da i drugi faktori utiču na potpuni gubitak aktivnosti.

Prema svemu navedenom, strukturne promene, tj. delimična transformacija anataz faze u rutil fazu i interakcija između ovih faza najverovatnije su odlučujući faktori za smanjenje aktivnosti kod uzoraka A600 i B600 i potpuni nestanak fotoaktivnosti uzoraka A700 i B700. Istraživanja su pokazala da prelazak iz anataz u rutil fazu utiče na gubitak aktivnosti [265,266]. Sa druge strane, u velikom broju studija je pokazano da je fotoaktivnost mešane anataz i rutil faze veća od čistih faza [148,152]. Aeroxide P25, komercijalni katalizator, koji pokazuje veliku fotoaktivnost u degradaciji organskih jedinjenja, sastoji se iz 70 % anataz faze i 30 % rutil faze. U svojoj studiji, Yan i saradnici [267] su ustanovili da se povećanje fotoaktivnosti TiO_2 može ostvariti delimičnim prelaskom iz anataz u rutil fazu. Autori su zaključili da su količina anataz faze u smeši anataz-rutil i interakcija između anataz i rutil faze važni faktori koji utiču na fotokatalitičku aktivnost. Maksimalna fotoaktivnost je dobijena pri udelu anataz faze od 74,2 %.

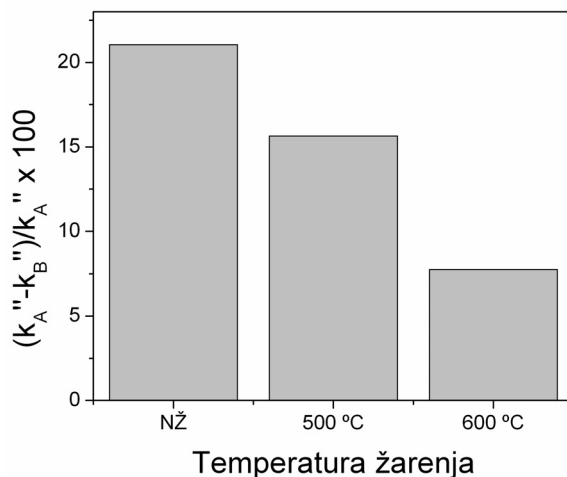
Međutim u našem istraživanju, uzorci A700 i B700, koji se sastoje iz 65 % anataz i 35 % rutil faze, potpuno su neaktivni. Iako su odnosi anataz i rutil faze slični odnosu ove dve faze u komercijalnom katalizatoru Aeroxide P25, ovi filmovi ne samo da ne pokazuju poboljšanu fotoaktivnost, nego je potpuno gube. Iako uzorci sadrže 65 % anataz faze, anataz faza ne pokazuje nikakvu fotokatalitičku aktivnost, kada se nađe u kontaktu sa rutil fazom. To nas navodi na zaključak da ostala svojstva (specifična površina, veličina kristala, oblik čestica) utiču da se anataz i rutil faza nalaze u takvoj konstalaciji koja dovodi do brze rekombinacije elektrona i šupljina, i do gubitka povoljnih fotokatalitičkih svojstava anataz faze. Iako, eksperimentalni rezultati dobijeni u ovom istraživanju nisu dovoljni da se donesu zaključci o mehanizmu gubitka

fotoaktivnosti, pretpostavljamo da se anataz i rutil faza nalaze u takvoj interkciji, koja vodi do blokiranja anataz faze.

Dobijeni rezultati takođe pokazuju da fotoaktivnost filmova zavisi od njihove debljine (tabela 27). Ukoliko se uporede fotoaktivnosti filmova A i B, vidimo da se sa povećanjem debljine filma povećava fotokatalitička aktivnost na svim temperaturama žarenja. Ovakvo ponašanje se može objasniti povećanim sadržajem katalizatora u filmovima veće debljine. Međutim, treba imati u vidu da konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda implicitno reflektuje brzine nekoliko simultanih procesa: ekscitaciju poluprovodnika svetlošću, površinsku reakciju između boje i nosioca naelektrisnja (elektrona i šupljina), difuziju boje i prolazak svetlosti kroz porozan TiO_2 film. Zbog toga, za poređenje aktivnosti katalizatora, bolji kvantitavni prikaz se dobija kada se konstante brzine izraze po jedinici mase (k_{app}') ili po jedinici specifične površine (k_{app}'') katalizatora. Na taj način se mogu porediti fotoaktivnosti jedinice mase ili jedinice specifične površine različitih uzoraka. Ukoliko bi celokupna masa katalizatora bila efikasno ozračena i ukoliko ne bi bilo ograničenja difuzije boje kroz sloj TiO_2 vrednosti k_{app}' i k_{app}'' za katalizatore različitih debljina, žarenih na istoj temperaturi, bi bile iste, tj. nezavisne od debljine filma. Sa druge strane, ukoliko bi postojala difuzionna ograničenja boje i/ili svetlosti kroz sloj filma, onda bi vrednosti k_{app}' i k_{app}'' bile različite za filmove različitih debljina, odnosno filmovi veće debljine bi imali manje vrednosti k_{app}' i k_{app}'' od filmova manje debljine.

Ukoliko pogledamo rezultate iz tabele 27, možemo zapaziti da je jedinica mase ili jedinica specifične površine aktivnija kod tanjih (A uzorci), nego kod debljih filmova (B uzorci). Ovi rezultati ukazuju na postojanje difuzionih ograničenja kroz film: difuzija boje, difuzija svetlosti ili oba fenomena. Ukoliko svetlost ne prodire dovoljno duboko u uzorak, donji delovi filma će ostati neozračeni i neće učestvovati u reakciji. U tom slučaju većina elektrona i šupljina se stvara u gornjem delu filma, što dovodi do njihove brže rekombinacije. Ukoliko postoji difuziono ograničenje prolaska boje kroz sloj filma, postoji mogućnost da donji slojevi filma ne budu u kontaktu sa bojom ili da brzina difundovanja boje do donjih slojeva bude jako mala. Usled ovih difuzionih ograničenja boje, elektroni i šupljine moraju da putuju do površine da bi došlo do njihove direktne reakcije sa bojom. Što je veći put koji prelaze elektroni i šupljine, tj. što je veća debljina sloja, veće su šanse za njihovu rekombinaciju.

Na slici 50 prikazana je relativna razlika između k_{app} tankih filmova (označena kao k_A) i k_{app} debljih filmova (označena kao k_B) u funkciji temperature žarenja.



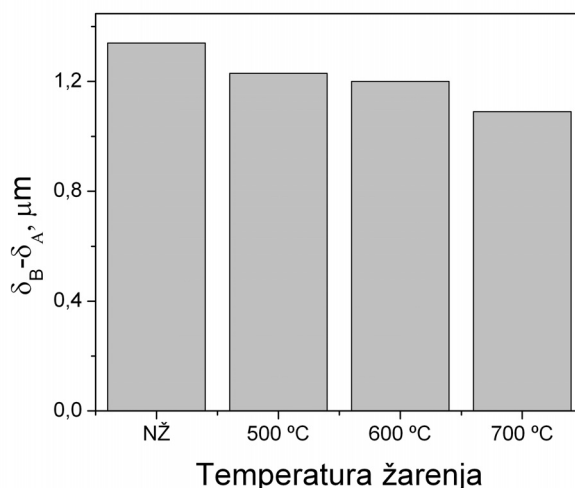
Slika 50. Relativna razlika konstanti brzine po jedinici specifične površine A i B filmova NŽ - nežareni uzorci, k_A'' - konstanta brzine po jedinici specifične površine A filmova, k_B'' - konstanta brzine po jedinici specifične površine B filmova.

Dobijeni rezultati pokazuju da je relativna razlika konstanti brzine najveća kod nežarenih uzoraka, dok se sa povećanjem temperature žarenja ove razlike smanjuju. Smanjenje relativne razlike brzine fotodegradacije A i B uzoraka sa povećanjem temperature žarenja može nastati usled uticaja dva faktora:

- (i) razlike u debljini A i B filmova (tabela 20),
- (ii) razlike u srednjem prečniku pora A i B filmova (tabela 21).

(i) Sa povećanjem temperature žarenja dolazi do promene teksturalnih i strukturnih svojstava filmova, koje utiču na skupljanje filmova, tj. na smanjivanje debljine filmova. Na slici 51 prikazane su razlike u debljini A i B filmova žarenih na različitim temperaturama. Vidimo da su razlike u debljini A i B filmova najveće kod nežarenih uzoraka, dok sa povećanjem temperature žarenja, razlike u debljini filmova postaju manje. Samim tim, kod filmova žarenih na višim temperaturama, razlike u difuzionom putu reaktanata (boje i svetlosti) kroz A i B filmove su manje u odnosu na filmove žarene na nižim temperaturama. Na nižim temperaturama žarenjama, usled veće razlike

u debljini A i B filmova, razlike u difuzionom putu reaktanata kroz A i B filmove su veće, pa su samim tim i razlike u fotoaktivnosti debljih i tanjih filmova veće u odnosu na filmove žarene na višim temperaturama.



Slika 51. Razlike u debljini A i B filmova, δ_A - debljina A filmova, δ_B - debljina B filmova.

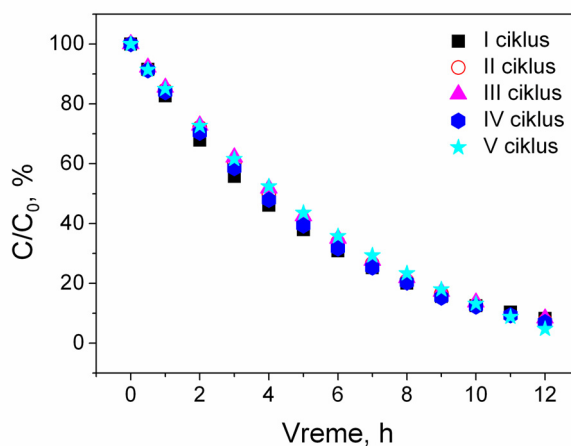
(ii) Sa povećanjem temperature žarenja, srednji prečnik pora filmova raste: filmovi žareni na 460 °C, 500 °C i 600 °C imaju srednje prečnike pora 11 nm, 13 nm i 19 nm. Sa povećanjem prečnika pora, povećava se i prodor svetlosti kroz film, i difuzija boje. Samim tim, kod uzoraka žarenih na višoj temperaturi, svetlost i boja dublje prodiru u film, i manje su razlike u fotoaktivnosti debljih i tanjih filmova. Drugim rečima, usled većeg prečnika pora kod filmova žarenih na višim temperaturama, difuziona ograničenja su manja, pa usled toga i razlika između fotoaktivnosti gornjih i donjih slojeva poroznih filmova postaje manja. Suprotno, u poroznoj strukturi sa manjim srednjim prečnikom pora, difuziona ograničenja su veća, pa su dublji slojevi filma manje aktivni.

8.1.2.1. Stabilnost TiO_2 filmova

Ukoliko je film slabo vezan za podlogu, tokom reakcije može doći do odvajanja čestica TiO_2 sa podloge, tj. habanja katalizatora. Odvojeni katalizator formira tada finu

suspenziju u zapremini rastvora, na taj način efikasno povećavajući dostupnu specifičnu površinu, i stvarajući "pseudo-slurry" efekat. Pošto odvojeni katalizator povećava ukupnu fotoaktivnost, dobija se pogrešna slika o fotoaktivnosti filma.

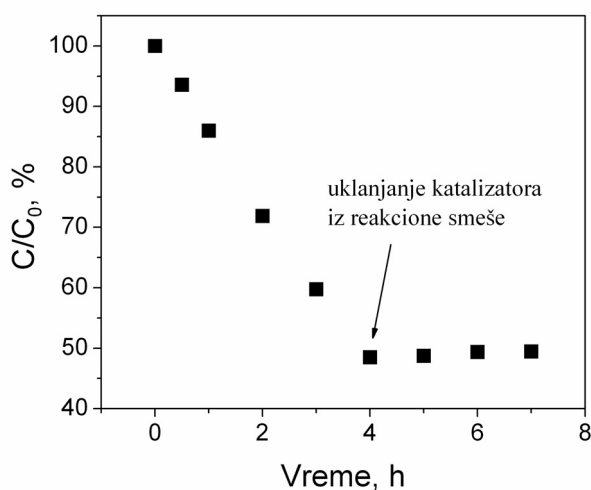
Zbog toga jedna od bitnih stavki prilikom određivanja fotoaktivnosti filmova, jeste da se dokaže da se reakcija fotodegradacije boje dešava na filmu, a ne na prahu koji je nastao habanjem filma. Jedan od načina da se proverí habanje katalizatora je ponavljanje katalitičkih testova korišćenjem istog uzorka pod istim reakcionim uslovima. Na slici 52 prikazana je fotodegradacija 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona tokom pet uzastopnih ciklusa korišćenjem uzorka A500. Na kraju svakog katalitičkog testa uzorak je ispran u vodi, osušen i opet korišćen u sledećem katalitičkom ciklusu. Rezultati ponovljenih testova pokazuju da, nakon pet uzastopnih ciklusa, ne dolazi do smanjivanja fotokatalitičke aktivnosti. Dobijena je dobra reproduktivnost rezultata sa razlikama manjim od 5 %. Razlike u degradaciji ne nastaju usled spiranja katalizatora, jer nisu srazmerne sa brojem ciklusa. Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da fotokatalizator ne gubi svoju aktivnost tokom ciklusa, kao i da ne postoji gubitak, tj. spiranje filma TiO_2 sa nosača.



Slika 52. Uzastopni ciklusi fotodegradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćenjem A500 uzorka (Uslovi: C_0 : 3 mg/L, T : 30 °C, V : 100 mL).

Drugi način provere da li se reakcija dešava na filmu je da se u jednom trenutku, najpovoljnije na sredini reakcije, kada je degradacija oko 50 %, katalizator ukloni iz sistema i reakcija nastavi. Ukoliko dođe do ispiranja čestica TiO_2 sa podloge, onda će one formirati finu suspenziju u ispitivanom rastvoru i reakcija će se nastaviti

promenjenom brzinom. Eksperiment je izvođen tako da je u 4 h od početka reakcije, katalizator uklonjen iz sistema i reakcija nastavljena pod istim uslovima. Na slici 53 prikazana je fotodegradacija boje sa odvajanjem katalizatora (uzorak A0) iz reakcione smeše. Dobijeni rezultati pokazuju da je posle odvajanja katalizatora iz reakcione smeše, reakcija prekinuta, što je dokaz da ne postoji spiranje katalizatora i da se fotodegradacija dešava na TiO_2 filma, a ne u rastvoru.



Slika 53. Fotokatalitička degradacija 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćenjem uzorka A0 sa odvajanjem katalizatora u 4h (Uslovi: C_0 : 3 mg/L, T : 30 °C, V : 100 mL).

8.2. TiO_2 FILMOVI DOBIJENI IZ SUSPENZIJE AEROXIDE P25 (D filmovi)

8.2.1. Karakterizacija filmova

8.2.1.1. Debljina filmova

Koncentracija suspenzije za pripremu Aeroxide filmova (D filmovi) je iznosila 0,022 mol/L. U tabeli 28 prikazane su mase, površine i površinske gustine D filmova.

Tabela 28 Masa, površina i površinska gustina TiO₂ filmova (D filmovi)

	D0	D500	D600	D700
m ^a , mg	4,6	4,5	4,5	4,5
A ^b , cm ²	10,08	8,68	8,96	8,29
ρ _s ^c , mg/cm ²	0,456	0,518	0,502	0,543

^a masa TiO₂ filma na nosaču,

^b površina TiO₂ filma,

^c površinska gustina TiO₂ filma

Debljina filma je određena na osnovu mase filma i nasipne gustine anataz i rutil faze. Nasipna gustina je dobijena na osnovu prave gustine anataz i rutil faze, udela anataz i rutil faze dobijenih iz XRD analize (tabela 31) i poroznosti uzorka dobijenih iz živine porozimetrije (tabela 30). U tabeli 29 prikazane su vrednosti izračunate debljine D filmova.

Tabela 29 Debljina D filmova

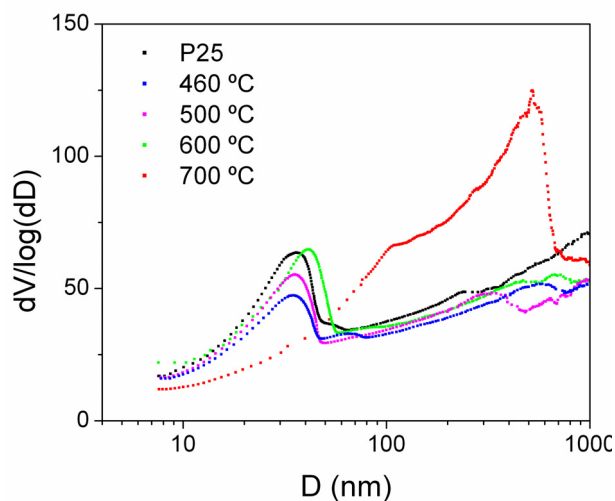
Uzorak	D0	D500	D600	D700
δ, μm	4,07	4,16	4,41	1,99

8.2.1.2. Teksturalna svojstva

Kao i kod prethodnih uzoraka filmova, umesto određivanja teksturalnih svojstava filmova, analizirani su odgovarajući prahovi, u ovom slučaju prah Aeroxide P25. Aeroxide P25 prahovi su žareni na temperaturama od 460, 500, 600, i 700 °C da bi se obezbedili isti uslovi žarenja kao i kod filmova. Uzorci koji su žareni na 460 °C su služili za određivanje teksturalnih svojstava nežarenih filmova. Ova temperatura je izabrana jer je toliko iznosila temperature podloge tokom procesa sprej pirolize.

Na slici 54 prikazana je raspodela pora osnovnog Aeroxide P25 TiO₂, kao i uzoraka žarenih na različitim temperaturama. Dobijeni podaci pokazuju da osnovni uzorak, uzorak žaren na 460 °C i uzorak žaren na 500 °C imaju isti srednji prečnik pora (~35 nm). Na 600 °C dolazi do malog porasta prečnika pora, dok se prečnik pora značajno

povećanja kod uzorka žarenog na 700 °C. Ovaj porast srednjeg prečnika pora nastaje usled rasta kristala i sinterovanja čestica. Vrednosti srednjeg prečnika pora osnovnog praha Aeroxide P25, i prahova žarenih na 460, 500, 600 i 700 °C dati su u tabeli 30. U tabeli 30 prikazane su i vrednosti totalne zapremine pora i specifične površine uzoraka.



Slika 54. Diferencijalna raspodela pora za Aeroxide P25 TiO₂ žaren na različitim temperaturama.

Tabela 30 Teksturalna svojstva Aeroxide P25, osnovnog praha i uzorka žarenih na 460 °C, 500 °C, 600 °C i 700 °C dobijena živinom porozimetrijom i N₂ fizisorpcijom

Temperatura, °C	Totalna zapremina pora, cm ³ /g	Poroznost, %	Srednji prečnik pora, nm	Nasipna gustina ^a , g/cm ³	Specifična površina ^b , m ² /g
Osnovni	0,604	70,4	36	1,17	48,8
460 °C	0,638	71,5	35	1,12	46,8
500 °C	0,633	68,3	35	1,25	53,5
600 °C	0,623	71,0	41	1,14	43,5
700 °C	0,114	31,2	522	2,73	21,5

^a izračunata na osnovu zapremine pora, procenta anataz i rutil faze (dobijenih XRD) i prave gustine anataz (3,9 g/cm³) i rutil faze (4,1 g/cm³),

^b izračunata N₂ fizisorpcijom, BET metodom.

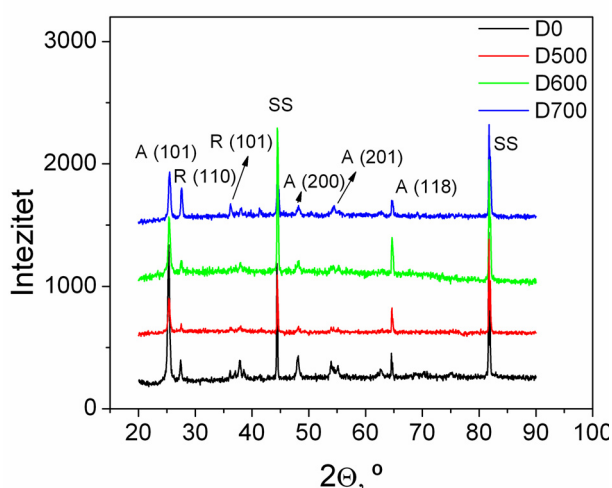
Iz dobijenih podataka vidi se da osnovni uzorak ima nešto manju vrednost totalne zapremine pora u odnosu na uzorke žarene na 460 °C i 500 °C. Poroznost, srednji prečnik pora i specifična površina su približno jednaki za osnovni uzorak i uzorke žarene na 460 °C i 500 °C. Žarenjem na 600 °C ne dolazi do značajnih promena u totalnoj zapremini pora; uzorak žaren na 600 °C ima samo 2 % manju zapreminu pora od uzorka žarenog na 460 °C. Sa druge strane, žarenjem na 600 °C dolazi do porasta srednjeg prečnika pora (~15 %) i do smanjenja specifične površine (~7 %) u odnosu na uzorak žaren na 460 °C. Najveće promene u teksturalnim svojstvima se dešavaju nakon žarenja na 700 °C; totalna zapremina pora se smanji ~82 %, srednji prečnik se poveća čak 15 puta, dok se specifična površina smanji ~54 % (u odnosu na uzorak žaren na 460 °C). Kao što je već naglašeno, povećanje temperature žarenja dovodi do gubitka manjih pora i nastajanja većih pora, što utiče na povećanje srednjeg prečnika pora i smanjenja poroznosti.

8.2.1.3. Adhezija TiO_2 na nosaču

"Procentualni gubitak čestica" filmova je iznosio 99,0 % - 99,5 %, što znači da su adhezione sile između slojeva filma i kohezivne sile između filma i nosača dovoljne da spreče habanje filma u datim uslovima.

8.2.1.4. Rendgeno-difrakciona analiza (XRD)

XRD spektri D filmova su prikazani na slici 55. Difrakcioni pikovi koji odgovaraju anataz i rutil fazi obeleženi su sa A i R, zajedno sa difrakcionim ravnima, dok se SS oznaka odnosi na pik nosača. Spektri pokazuju dva glavna pika: prvi na 25,35°, koji odgovara anataz (101) kristalnoj ravni i drugi na 27,6° koji odgovara rutil (110) kristalnoj ravni. Spektar pokazuje prisustvo i drugih pikova koji odgovaraju kristalnim ravnima anataz (118), (200) i (201) i rutil (101) faze, što nam ukazuje da filmovi poseduju polikristalnu strukturu.



Slika 55. XRD spektri TiO_2 filmova (D filmovi).

Dobijeni spektri pokazuju da svi uzorci poseduju i anataz i rutil fazu, karakteristične faze Aeroxide P25 TiO_2 . Fazni sastav uzoraka je određen iz integralnih inteziteta anataz (101) i rutil (110) pikova (tabela 31). U tabeli 31 su date i vrednosti veličine kristala anataz faze, izračunate korišćenjem Sherrer-ove jednačine.

Tabela 31 Fazni sastav u masenim procentima i veličina kristala anataz faze kod D filmova

Uzorak	κ_A^a , %	κ_R^b , %	Veličina kristala (anataz) ^c , nm
D0	87,4	12,6	22,4
D500	86,0	14,0	21,8
D600	84,9	15,1	19,7
D700	63,3	36,7	19,8

^a maseni udeo anataz faze,

^b maseni udeo rutil faze,

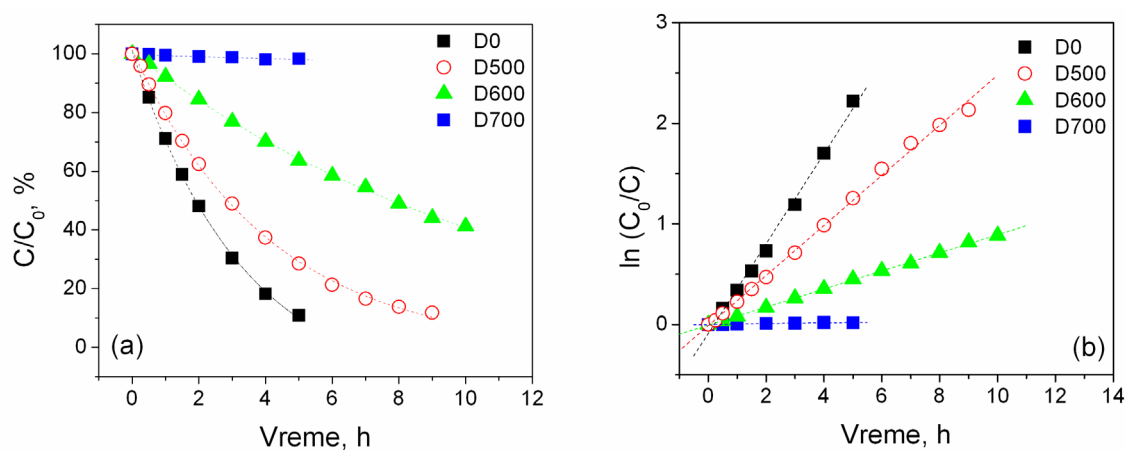
^c izračunata korišćenjem Sherrerove jednačine.

Dobijeni rezultati pokazuju da porast temperature od 460 °C do 600 °C dovodi do malog povećanja udela rutil faze (za ~2,5 %), dok sa daljim povećanjem temperature na 700 °C udeo rutil faze naglo raste i iznosi 36,7 %. Rezultati takođe pokazuju da veličina

kristala anataz faze neznatno opada sa povećanjem temperature. Usled malog inteziteta difrakcionog pika koji odgovara (110) kristalnoj ravni rutil faze, nismo bili u mogućnosti da odredimo veličinu kristala ove faze.

8.2.2. Fotokatalitička aktivnost

Fotokatalitička aktivnost TiO_2 filmova (D filmovi) je određena ispitivanjem fotokatalitičke degradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona. Pre reakcije, ispitivana je adsorpcija boje na TiO_2 filmovima u mraku. Rezultati ispitivanja adsorpcije su pokazali da se koncentracija boje nije promenila posle 1h adsorpcije boje na TiO_2 filmovima. Na slici 56 prikazana je fotokatalitička degradacija boje korišćenjem D filmova. Izračunate vrednosti k_{app} , kao i vrednosti degradacije boje (C/C_0) za $t=6\text{h}$ prikazane su u tabeli 32.



Slika 56. (a) Fotokatalitička degradacija 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćenjem D filmova (b) Određivanje konstanti brzine reakcije (Uslovi: C_0 : 3 mg/L, T : 30 °C, V : 100 mL).

Tabela 32 Konstante brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} , za fotokatalitičku degradaciju 5-(4-sulfo fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona (D filmovi)

Uzorak	k_{app}^a , h^{-1}	C/C_0 ($t=6h$), %	R^b
D0	0,447	3,02	0,997
D500	0,249	21,26	0,999
D600	0,092	58,56	0,999
D700	0,004	97,68	0,956

^a konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda,

^b faktor korelacije za određivanje konstante brzine reakcije pseudo prvog reda.

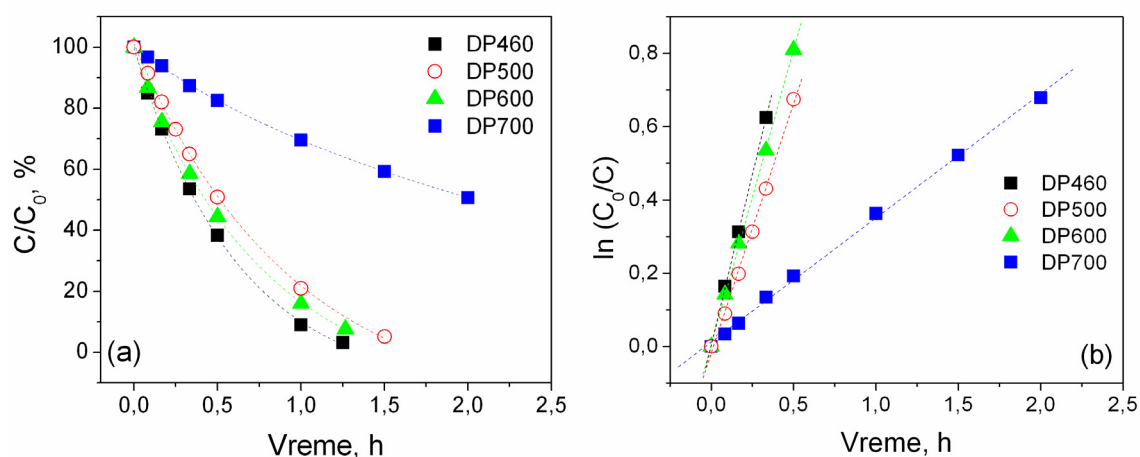
Dobijeni rezultati pokazuju da se sa povećanjem temperature žarenja smanjuje fotokatalitička aktivnost. Nežareni uzorci imaju najveću fotoaktivnost, dok je najmanja fotoaktivnost kod uzoraka žarenih na 700 °C. Povećanje temperature od 460 °C na 500 °C dovodi do smanjenja brzine reakcije 1,8 puta; povećanje na 600 °C dovodi do smanjenja brzine 4,9 puta; dok se povećanjem na 700 °C brzina reakcije smanji čak 111,8 puta. Filmovi žareni na 700 °C imaju jako malu fotoaktivnost ($k_{app}=0,004 h^{-1}$), pa se može smatrati da su ovi filmovi fotokatalitički neaktivni. Smanjenje fotoaktivnost filmova sa povećanjem temperature žarenja može nastati kao posledica promena u teksturalnim i strukturnim svojstvima filmova.

Rezultati ispitivanja teksturalnih svojstava su pokazali da povećanje temperature sa 460 °C na 600 °C ne dovodi do značajnih promena u poroznosti i specifičnoj površini. Žarenjem na 600 °C specifična površina se smanji za 10 %, dok ukupna zapremina pora ostaje skoro nepromenjena. Ovako male promene specifične površine i totalne zapremine pora ne mogu da budu jedini uzrok smanjenja fotokatalitičke aktivnosti kod uzorka žarenog na 600 °C. Sa druge strane, uzorak žaren na 700 °C je potpuno fotokatalitički neaktivan ($k_{app}=0,004 h^{-1}$). Žarenjem na 700 °C uzorak gubi čak 54 % početne specifične površine i 82 % zapremina pora. Ipak, smanjenje specifične površine i gubitak poroznosti ne mogu da budu jedini uzrok za potpuni izostanak aktivnosti uzorka D700, jer ovaj uzorak i dalje sadrži 46 % od početne specifične površine i 18 % početne zapremine pora. Usled toga, jedan od mogućih uzroka za smanjenu aktivnost filmova sa temperaturom mogu da budu strukturne promene u filmovima.

Rezultati XRD analize pokazuju da povećanje temperature sa 460 °C na 600 °C ne dovodi do značajnih promena u udelu rutil i anataz faze. Zagrevanjem na 600 °C dolazi do neznatnog povećanja udela rutil faze (za ~2,5 %). Ovako male promene u strukturi ne mogu biti zadužene za pad fotoaktivnosti kod uzorka D600. Sa druge strane, zagrevanjem na 700 °C dolazi do značajnih strukturnih promena: udeo rutil faze se povećava sa 12,6 % (D0) na 36,7 % (D700). Ovakav odnos anataz i rutil faze kod uzorka D700 je nepovoljan i verovatno utiče na povećanje elektron/šupljina rekombinacije i gubitka fotokatalitičkih svojstava anataz faze.

Da bi se jasnije utvrdili razlozi smanjenja fotoaktivnosti filmova sa temperaturom, ispitivana je i fotoaktivnost prahova Aeroxide P25. TiO₂ prahovi Aeroxide P25 su žareni na istim temperaturama kao i odgovarajući filmovi (460, 500, 600 i 700 °C), a zatim je njihova fotoaktivnost određivana merenjem brzine degradacije boje 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona. Fotoaktivnosti ovih prahova su zatim upoređene sa fotoaktivnošću odgovarajućih filmova.

Na slici 57 prikazana je fotoaktivnost Aeroxide P25 prahova žarenih na 460, 500, 600 i 700 °C (DP460, DP500, DP600, DP700). Masa TiO₂ praha koji je korišćen u fotokatalitičkoj reakciji odgovarala je masi imobilisanog TiO₂ na nosaču. U tabeli 33 date su vrednosti konstanti brzine reakcije pseudo prvog reda za fotokatalitičku degradaciju 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćenjem Aeroxide P25 prahova i filmova žarenih na različitim temperaturama.



Slika 57. (a) Fotokatalitička degradacija 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćenjem Aeroxide P25 prahova (b) Određivanje konstante brzine reakcije (Uslovi: m_{kat} : 4,7 mg, C_0 : 3 mg/L, T : 30 °C).

Tabela 33 Konstante brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} , za fotokatalitičku degradaciju 5-(4-sulfo fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćenjem D filmova i prahova Aeroxide P25

Uzorak	k_{app} , h ⁻¹	k_{app} / k_{app} (D0) ^a , h ⁻¹	k_{app} / k_{app} (DP460) ^b , h ⁻¹
D0	0,447	1	-
D500	0,241	0,539	-
D600	0,089	0,199	-
D700	0,004	0,009	-
DP460	1,865	-	1
DP500	1,362	-	0,730
DP600	1,610	-	0,863
DP700	0,339	-	0,182

^a relativne konstante brzine fotodegradacije filmova u odnosu na uzorak D0

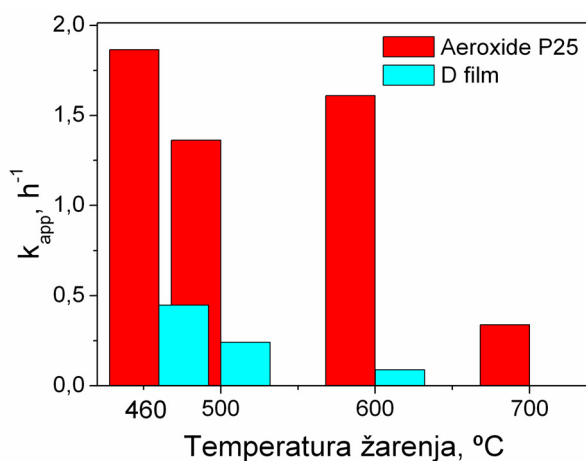
^b relativni konstante brzine fotodegradacije prahova u odnosu na uzorak DP460

Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da su fotoaktivnosti uzoraka DP460, DP500 i DP600 približno jednake, dok uzorak DP700 ima dosta manju aktivnost. U tabeli 33 takođe su prikazane i relativne konstante brzine fotodegradacije u odnosu na uzorke DP460 i D0. Pošto su filmovi i prahovi Aeroxide P25 istih strukturnih i teksturalnih svojstava, za očekivati je da i relativne brzine fotodegradacije na prahovima i filmovima, žarenim na istoj temperaturi budu jednake. Međutim, dobijeni rezultati pokazuju da su relativne brzine fotodegradacije na filmovima dosta manje od relativnih brzina fotodegradacije na odgovarajućim prahovima. Drugim rečima, sa povećanjem temperature, fotoaktivnost filmova se smanjuje više od fotoaktivnosti prahova. Za razliku od filmova kod kojih dolazi do značajnog pada fotoaktivnosti nakon žarenja na 600 °C, prahovi žareni na 600 °C imaju sličnu fotoaktivnost sa DP460 uzorcima. Takođe, kod filmova dolazi do potpunog gubitka fotoaktivnosti nakon žarenja na 700 °C, dok prahovi žareni na 700 °C pokazuju fotokatalitičku aktivnost. Ukoliko bi teksturalna svojstva i udeo anataz/rutil faze bili jedini uzrok za potpuni gubitak aktivnosti filma D700, onda bi se ovakav izostanak aktivnosti očekivao i kod praha žarenog na 700 °C, DP700. Međutim, postojanje fotoaktivnosti kod praha DP700 nam ukazuje da postoje i drugi faktori, osim promene teksturalnih svojstava i promene u udelu anataz/rutil faze koji utiču na smanjenje fotoaktivnosti filmova sa temperaturom.

Mogući uzrok smanjenja aktivnosti kod filmova žarenih na 600 i 700 °C je prisustvo jona metala (Fe, Cr ili Al) u sloju filma, koji difunduju iz nosača. Kao što je već ranije naglašeno, ovi elementi mogu da promene stehiometriju filma i da utiču na povećanje brzine elektron/šupljina rekombinacije, na taj način smanjujući brzinu fotodegradacije. Sa povećanjem temperature povećava se i brzina difundovanja jona metala, pa samim tim i njihova koncentracija u sloju filma. Usled toga, pretpostavlja se da filmovi žareni na 600 i 700 °C imaju veću koncentraciju stranih metala od nežarenih filmova (D0), i filmova žarenih na 500 °C (D500), pa usled toga i manju fotoaktivnost. Kod prahova žarenih na 600 °C, ne postoji mogućnost za prisustvo ovih elemenata, pa kod ovih prahova ne dolazi do značajne promene fotoaktivnosti u odnosu na uzorke žarene na 460 °C. Takođe, pad fotoaktivnosti prahova žarenih na 700 °C nastaje samo usled promena u teksturalnim i strukturnim svojstvima, pa kod ovih prahova ne dolazi do potpunog izostanka fotoaktivnosti kao kod filmova žarenih na 700 °C. Ukoliko bi nepovoljni odnos anataz/rutil faze i promena teksturalnih svojstava bili jedini uzrok

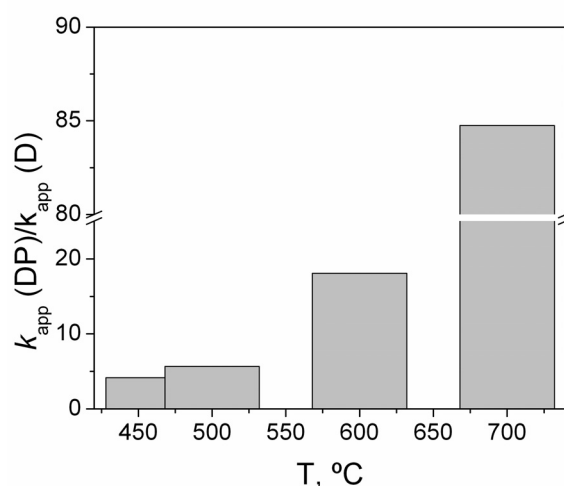
potpunog gubitka aktivnosti kod filmova žarenih na 700 °C, onda bi i prahovi žareni na 700 °C bili fotokatalitički neaktivni.

Sledeće na šta je potrebno obratiti pažnju je razlika u fotoaktivnosti između filmova i prahova žarenih na istoj temperaturi. Na slici 58 su prikazane konstante brzine fotodegradacije boje koristeći prahove i filmove. Rezultati pokazuju da je fotoaktivnost prahova veća od fotoaktivnosti filmova na svim temperaturama žarenja. Pretpostavlja se da najvažniji uzrok za manju fotoaktivnost filmova u odnosu na prahove predstavljaju difuziona ograničenja kroz sloj filma (difuzija boje i/ili prolazak svetlosti). Drugi razlog manje aktivnosti filmova u odnosu na prahove je postojanje stranih metala u sloju filma, koji povećavaju elektron/šupljina rekombinaciju.



Slika 58. Konstante brzine reakcije pseudo prvog reda, k_{app} , za fotokatalitičku degradaciju 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćenjem prahova Aroxide P25 i D filmova.

Na slici 59 prikazan je odnos brzina fotodegradacije boje koristeći filmove i prahove. Rezultati pokazuju da razlike u fotoaktivnosti prahova i filmova rastu sa povećanjem temperature. Uzroci mogu da budu porast difuzionih ograničenja ili porast koncentracije stranih metala u sloju filma sa povećanjem temperature.



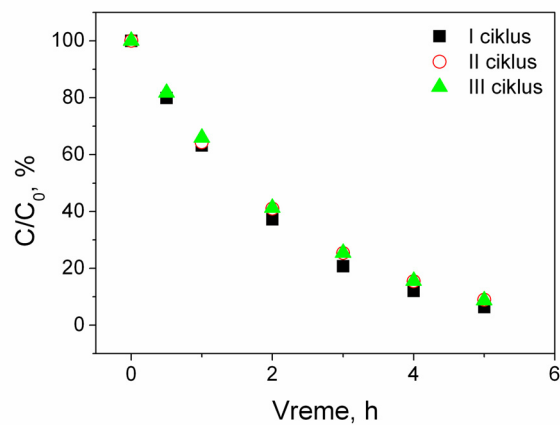
Slika 59. Odnos konstanti brzina reakcije pseudo prvog reda, k_{app} Aeroxide P25 prahova i D filmova za fotokatalitičku degradaciju 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona, $k_{app}(DP)$ - konstanta brzine fotodegradacije praha Aeroxide P25, $k_{app}(D)$ - konstanta brzine fotodegradacije filma.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je smanjenje fotoaktivnosti filma žarenog na 700 °C posledica nekoliko uzajamnih faktora: smanjenja specifične površine i poroznosti, nepovoljnog odnosa anataz i rutil faze koji dovodi do brze elektron/šupljina rekombinacije, prisustva stranih metala i difuzionih ograničenja boje i/ili svetlosti.

8.2.2.1. Stabilnost TiO_2 filmova

Na slici 60 prikazana je fotodegradacija 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona tokom tri uzastopna ciklusa, korišćenjem filma D0. Posle svakog ciklusa uzorak je ispran u vodi, osušen i opet korišćen u sledećem katalitičkom ciklusu. Rezultati ponovljenih testova pokazuju da se fotoaktivnost uzorka nije promenila nakon tri uzastopna testa. Dobijena je dobra reproduktivnost rezultata, sa razlikama manjim od 5 %.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da TiO_2 filmovi ne gube svoju aktivnost tokom uzastopnih ciklusa, kao i da ne dolazi do spiranja filma sa nosača tokom reakcije.



Slika 60. Uzastopni ciklusi fotodegradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćenjem D0 filma (Uslovi: C_0 : 3 mg/L, T : 30 °, V : 100 mL).

V ZAKLJUČAK

U radu je opisana sinteza i karakterizacija arilazo piridonskih boja, 5-(4-supstituisanifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon, i njihova fotokatalitička degradacija korišćenjem različitih TiO₂ katalizatora.

Arilazo piridonske boje su sintetisane na dva načina. Prvi način obuhvata diazotovanje supstituisanih anilina i kuplovanje dobijene diazonijum soli sa piridonom, dok drugi način obuhvata kuplovanje diazonijum soli ketoestrima uz ciklizaciju nastalog proizvoda. Sintetisano je jedanaest arilazo piridonskih boja, koje su se razlikovale po prirodi supstituenta na fenilnom jezgru. Struktura boja je potvrđena određivanjem tačke topljenja, IR i ¹H NMR spektroskopijom.

UV/Vis spektri boja u vodi su pokazali da se sintetisane boje nalaze u dva tautomerna oblika: hidrazon obliku u kiseloj i neutralnoj sredini, i u anjonskom obliku u baznoj sredini. Pokazano je da elektron-donorske grupe dovode do batohromnog pomeranja apsorpcionog maksimuma hidrazon oblika, dok elektron-akceptorske grupe dovode do batohromnog pomeranja apsorpcionog maksimuma anjonskog oblika. Iako je slaba korelacija dobijena kada se azo i hidrazon apsorpcioni maksimumu korelišu sa Hammett-ovim funkcijama, zbirni elektronski efekat elektron-donorskih, odnosno elektron-akceptorskih grupa na azo i hidrazon apsorpcione maksimume je u saglasnosti sa Hammett-ovom jednačinom. Sa povećanjem vrednosti Hammett-ovih konstanti, razlike u apsorpcionom maksimumu azo i hidrazon oblika postaju manje, tj. kod boja sa elektron-donorskim grupama razlike u apsorpcionom maksimumu azo i hidrazon oblika su velike, dok su kod boja sa elektron-akceptorskim supstituentima ove razlike male. Boje sa H, Cl i Br supstituentima imaju najmanji udeo hidrazon oblika i najniže konstante kiselosti, dok sa porastom elektron-donorskih, odnosno elektron-akceptorskih svojstava supstituenata ove vrednosti rastu. Korelacijom konstanti kiselosti boja sa Hammett-ovim konstantama dobijena je nelinearna kriva koja je posledica različitog udela azo anjonskog i hidrazo anjonskog oblika u zavisnosti od elektronskih efekata supstituenata. Pošto su kod boja sa elektron-donorskim supstituentima razlike apsorpcionih maksimuma hidrazon i anjonske strukture velike, pretpostavljamo da kod ovih boja prevlađuje azo anjonska struktura. Sa druge strane, kod boja sa elektron-

akceptorskim supstituentima razlike apsorpcionih maksimuma su male, pa se pretpostavlja da je kod ovih boja azo anjonska struktura dominantnija.

Fotodegradacija boje, 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon, je ispitivana korišćenjem Aeroxide P25 TiO₂ i simulirane sunčeve svetlosti. Ispitivan je uticaj koncentracije katalizatora, početne koncentracije boje, temperature, pH, H₂O₂ koncentracije i etanola na brzinu fotodegradacije boje. Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je sledeće:

- postoji optimalna koncentracija katalizatora pri kojoj se ostvaruje maksimalna degradacija boje, dok dalje povećanje koncentracije katalizatora dovodi do smanjenja brzine degradacije,
- povećanje početne koncentracije boje dovodi do smanjenja brzine fotodegradacije,
- brzina reakcije raste sa povećanjem temperature i dobijena niska vrednost energije aktivacije je tipična za slobodno radikalske reakcije,
- reakcija fotodegradacije favorizovana je u kiseloj i baznoj sredini; najmanja brzina fotodegradacije je u neutralnoj sredini, oko pzc vrednosti za TiO₂,
- sa povećanjem koncentracije H₂O₂ dolazi do povećanja brzine degradacije do optimalne vrednosti, dok sa daljim povećanjem brzina degradacije opada,
- prisustvo etanola smanjuje brzinu degradacije boje.

Rezultati TOC analize pokazuju da se boja 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon može uspešno mineralizovati pomoću opisanog fotokatalitičkog procesa.

Uticaj elektronskih efekata supstituenata na brzinu fotodegradacije arilazo boja je takođe ispitivan korišćenjem Aeroxide P25 fotokatalizatora i simulirane sunčeve svetlosti. Dobijeni rezultati pokazuju da su brzine fotodegradacije najveće kod boja sa elektron-akceptorskim supstituentima, a najmanje kod boja sa elektron-donorskim supstituentima. Ipak, brzine fotodegradacije supstituisanih arilazo boja ne pokazuju zavisnost od Hammett-ovih konstanti za sve supstituisane boje, što ukazuje da razlike u brzini fotodegradacije nisu posledica samo elektronskih efekata supstituenata, već

nastaju i usled različite adsorpcije boja na površini TiO_2 , različitog stepen aglomeracije boja, različitog mehanizama degradacije.

Kao fotokatalizatori u reakciji fotokatalitičke degradacije 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona korišćeni su i TiO_2 filmovi, dobijeni metodom sprej pirolize. Sintetisane su dve grupe filmova: prva grupa iz koloidnog rastvora TiO_2 i druga grupa iz suspenzije Aeroxide P25.

Rezultati fotokatalitičkih testova korišćenjem prve grupe filmova su pokazali da, usled povećanja stepena kristaliničnosti, uzorci žareni na $500\text{ }^\circ\text{C}$ pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost od nežarenih uzoraka. Povećanje temperature žarenja na $600\text{ }^\circ\text{C}$ dovodi do smanjenja aktivnosti filmova, dok se žarenjem na $700\text{ }^\circ\text{C}$ fotokatalitička aktivnost gubi. Zaključeno je da smanjenje specifične površine i prisustvo elemenata iz nosača ne mogu da budu odlučujući faktori za smanjenje fotoaktivnosti. Delimična transformacija anataz faze u rutil fazu je ključni faktor za pad aktivnosti filmova na višim temperaturama.

Rezultati su pokazali da se sa povećanjem debljine filma povećava fotokatalitička aktivnost, na svim ispitivanim temperaturama žarenja. Jedinica mase, odnosno jedinica specifične površine je aktivnija kod tanjih nego kod debljih filmova, što nam ukazuje na postojanje difuzionih ograničenja kroz film: difuzija boje i/ili svetlosti. Pokazano je da su razlike u fotoaktivnosti unutrašnjih i spoljašnjih slojeva filmova najveće kod nežarenih uzoraka, dok se sa povećanjem temperature žarenja ova razlika smanjuje. Zaključeno je da razlike u fotoaktivnosti unutrašnjih i spoljašnjih slojeva filmova zavise od teksturalnih svojstava filma. Dobijeni rezultati su veoma značajni, jer pokazuju da je modifikovanjem teksturalnih svojstava filma moguće smanjiti difuziona ograničenja u sloju filma i time omogućiti pripremu filma veće debljine, tj. filma sa većom fotoaktivnom količinom TiO_2 po jedinici površine.

Rezultati fotokatalitičkih testova na filmovima dobijenim iz suspenzije Aeroxide P25 takođe su pokazali da se povećanjem temperature žarenja smanjuje fotokatalitička aktivnost filmova i da filmovi žareni na $700\text{ }^\circ\text{C}$ ne pokazuju fotokatalitičku aktivnost. Zaključeno je da smanjenje specifične površine i totalne zapremine pora ne mogu da budu jedini uzrok za smanjenu fotokatalitičku aktivnost.

Poređenjem fotoaktivnosti filmova i prahova pokazano je da sa povećanjem temperature dolazi do većeg smanjenja fotoaktivnosti filmova u odnosu na prahove. Za

razliku od filmova, kod kojih dolazi do značajnog pada fotoaktivnosti posle žarenja na 600 °C, prahovi žareni na 600 °C imaju sličnu fotoaktivnost kao nežareni uzorci. Takođe, filmovi žareni na 700 °C su fotokatalitički neaktivni, dok prahovi žareni na 700 °C pokazuju fotokatalitičku aktivnost. Na osnovu dobijenih rezultata je potvrđeno da smanjenje teksturalnih svojstava i promena udela anataz/rutil faze nisu jedini uzroci za smanjenje aktivnosti filma žarenog na 600 °C i potpuni gubitak aktivnosti filma žarenog na 700 °C. Dodatni uzrok smanjenja aktivnosti kod filmova žarenih na 600 °C i 700 °C je prisustvo difuzionih ograničenja kroz sloj filma i prisustvo jona metala iz nosača u sloju filma. Potpuni izostanak fotoaktivnosti filma žarenog na 700 °C je posledica nekoliko uzajamnih faktora: smanjenja specifične površine i poroznosti, nepovoljnog udela anataz-rutil faze koji dovodi do brze elektron/šupljina rekombinacije, prisustva stranih metala i difuzionih ograničenja.

Rezultati ponovljenih testova su pokazali da filmovi ne gube fotoaktivnost nakon uzastopnih ciklusa, na osnovu čega se može zaključiti da ne postoji spiranje katalizatora sa nosača i da se fotodegradacija dešava isključivo na TiO₂ filmu, a ne u zapremini rastvora.

LITERATURA

- [1] G.W. Van Loon, S.L. Duffy, "Environmental chemistry, a global perspective", Oxford University Press, Oxford (2000).
- [2] http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/jmp2005/en/index.html.
- [3] Z. Wang, M. Xue, K. Huang, Z. Liu "Textile Dyeing Wastewater Treatment", in Advances in Treating Textile Effluent, Ed. P.J. Hauser, InTech, Rijeka, Hrvatska (2011) pp. 91-117.
- [4] E. Abdullah, T. Tzanov, S. Costa, K.H. Robra, A. Cavaco-Paulo, G.M. Gubitzi, Appl. Environ. Microbiol. 66 (2000) 3357.
- [5] P. Cooper, "Color in dyehouse effluent", Society of Dyers and Colourists, The Alden Press, UK (1995).
- [6] P. Grau, Wat. Sci. Technol. 24 (1991) 97.
- [7] K.T. Chung, S.E.J. Stevens, C.E. Cerniglia, Crit. Rev. Microbiol. 18 (1992) 175.
- [8] G.W. Taylor, Rev. Prog. Color. Relat. Top. 16 (1986) 53.
- [9] W. Born, Ciba Rundsch. 4 (1936) 110.
- [10] P.E. McGovern, R.H. Michael, Acc. Chem. Res. 23 (1993) 152.
- [11] P.F. Gordon, P. Gregory, "Organic Chemistry in Colour", Springer-Verlag, Heidelberg (1983) p. 134.
- [12] W.D. Bradley, Ciba Rev. 115 (1956) 36.
- [13] R.D. Welham, J. Soc. Dyers. Colour. 79 (1963) 98.
- [14] I. Holme, Chem. Br. 7 (1991) 627.
- [15] W. Ingamells, "Colour for Textiles: A User's Handbook", Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK (1993).
- [16] Y. Anjaneyulu, N.S. Chary, D.S. Suman Raj, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 4 (2005) 245.
- [17] C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, Dyes Pigm. 58 (2003) 179.
- [18] P.A. da Costa Ferreira Ramalho, "Degradation of dyes with microorganisms. Studies with ascomycete yeasts", Ph.D. Thesis, University of Minho, Braga, Portugal (2005).
- [19] J.G. Neevel, "The biacetyl-azo dye system: a model system to investigate oxidative dye fading", Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, Delft, Netherland (1992).

-
- [20] S.M. Burkinshaw, "The Chemistry and application of dyes", D.R. Waring and G. Hallas (Eds), Plenum Press, New York (1990) p. 237.
- [21] F.P.F. Gordon, *Ibid.*, 381.
- [22] F. Jones, *Rev. Prog. Color. Relat Top.* 19 (1989) 20.
- [23] "Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications", Klaus Hunger (Ed.), *Azo Chromophore*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2003).
- [24] A.D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"), Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [25] H. Zollinger, "Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments", Wiley-VCH, New York, USA (1991).
- [26] C. Lubai, C. Xing, G. Kunuy, H. Jiazhen, *Dyes Pigm.* 7 (1986) 373.
- [27] M.R. Yazdanbakhsh, A. Mohammadi, M. Abbasnia, *Spectrochim. Acta, Part A* 77 (2010) 1084.
- [28] M.M.M. Raposo, A.M.F.P. Ferreira, M. Amaro, M. Belsley, J.C.V.P. Moura, *Dyes Pigm.* 83 (2009) 59.
- [29] P.F. Gordo, "Non textile application of dyes" in *Chemistry and Application of Dyes*, D.R. Waring, G. Hallas (Eds.), Plenum Press, New York, USA (1990).
- [30] D. Mijin, G. Ušćumlić, N. Perišić-Janjić, I. Trkulja, M. Radetić, P. Jovančić, *J. Serb. Chem. Soc.* 71 (2006) 435.
- [31] H. Burkhard, F. Mueller, U. Zirngibl, *Disperse azo dyes*, Sandoz Ltd, DE 2149137 (1972).
- [32] H. Tappe, K. Hofmann, K. Opitz, M. Schneider, *Colorstable modification of a disperse dye*, Cassella A.-G., DE 3447117 (1986).
- [33] J. Ribka, E. Heinrich, *Disperse azo dyes*, Cassella Farbwerke Mainkur A.-G., DE 2147759 (1973).
- [34] K. Komorowski, *Disperse azo dye*, Bayer A.-G., DE 2340569 (1975).
- [35] E. Heinrich, H. Kindler, J. Ribka, *Disperse azo dyes*, Cassella Farbwerke Mainkur A.-G., DE 2352858 (1975).
- [36] A. Crabtree, *Coupling components and azo dyes incorporating them*, (Imperial Chemical Industries Ltd.), DE 1964690 (1970).
- [37] G.E.H. Elgemeie, A.M. El-Zanate, A.K. E. Mansour, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 555.

-
- [38] M.Lj. Mihailović, "Osnovi teorijske organske hemije i stereo hemije", Drugo izdanje, Građevinska knjiga, Beograd (1972) str. 393.
- [39] C. Liebermann, Chem. Ber. 16 (1883) 2858.
- [40] T. Zincke, H. Binderwald, Chem. Ber. 17 (1884) 3026.
- [41] J.T. Hewitt, H.A. Phillips, J. Chem. Soc. 79 (1901) 160.
- [42] R. Kuhn, F. Bar, Annalen 516 (1935) 143.
- [43] S. Millefiori, F. Zuccarello, A. Millefiori, F. Guerrera, Tetrahedron 30 (1974) 735.
- [44] I.Ya. Bershtein, O.F. Ginzburc, Usp. Khim 41 (1972) 177; Russ Chem Revs 41 (1972) 97.
- [45] A. Burawoy, A.G. Salem, A.R. Thompson, J. Chem. Soc. (1952) 4973.
- [46] A. Burawoy, A.R. Thompson, J. Chem. Soc. (1953) 1443.
- [47] J.E. Kuder, Tetrahedron, 28 (1972) 1973.
- [48] S. Kishimoto, S. Kitahara, O. Manabe, H. Hizama, J. Org. Hem. 43 (1978) 3882.
- [49] A. Stolz, Appl Microbiol Biotechnol 56 (2001) 69.
- [50] O.J. Hao, H. Kim, P.C. Chang, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 30 (2000) 449.
- [51] P.-G. Rieger, H.-M. Meier, M. Gerle, U. Vogt, T. Groth, H.-J. Knackmuss, J. Biotechnol. 94 (2002) 101.
- [52] Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigm. 37 (1998) 335.
- [53] J. Fousseureau, C. Benezra, H. Maibach, "Occupational contact dermatitis. Clinical and chemical aspects", Munksgaard, Copenhagen, Netherland (1982).
- [54] K.L. Hatch, H.I. Maibach, J. Am. Acad. Dermatol. 12 (1985) 1079.
- [55] A. Khalid, M. Arshad, D.E. Crowley, Appl. Microbiol. Biotechnol. 78 (2008) 361.
- [56] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Bioresour. Technol. 77 (2001) 247.
- [57] I.M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Bioresour. Technol. 58 (1996) 217.
- [58] B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, J.S. Chang, M.R. Hoffmann, "Electrohydraulic discharge, non-thermal plasma for water treatment" in Handbook of Advanced Oxidation Technologies, H. Al-Ekabi (Ed.), Wiley, New York, USA (2003) pp. 254-312.
- [59] B. Zohra, K. Aicha, S. Fatima, B. Nourredine, D. Zoubir, Chem. Eng. J. 136 (2008) 295.
- [60] M. Riera-Torres, C. Gutiérrez-Bouzán, M. Crespi, Desalination 252 (2010) 53.

-
- [61] D. Brown, P. Laboureur, *Chemosphere* 12 (1983) 397.
- [62] U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* 15 (1986) 479.
- [63] M. Khadhraoui, H. Trabelsi, M. Ksibi, S. Bouguerra, B. Elleuch, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 974.
- [64] S. Parsons, "Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment", IWA, Publishing, London, UK (2004)
- [65] W.H. Glaze, J.W. Kang, D. H. Chapin, *Ozone: Sci. Eng.* 9 (1987) 335.
- [66] "Advanced Oxidation Processes for Treatment of Industrial Wastewater", Techcommentary, An EPRI Community Environmental Centre, Publ. No. 1 (1996).
- [67] J.H. Carey, *Water Pollut. Res. J. Can.* 27 (1992) 1.
- [68] *The UV/Oxidation Handbook*, Solarchem Environmental Systems, Markham, Ontario, Canada (1994).
- [69] R.W. Matthews, S.R. McEvoy, *Sol. Energy* 49 (1992) 507.
- [70] C. Turchi, D. Ollis, *J. Catal.* 122 (1990) 178.
- [71] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671.
- [72] R. Munter, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 50 (2001) 59.
- [73] M. Kaneko, I. Okura, Eds, "Photocatalysis, Science and Technology", Springer, Verlag, Japan (2002).
- [74] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7683.
- [75] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33.
- [76] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol., C* 1 (2000) 1.
- [77] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* 388 (1997) 431.
- [78] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Appl. Catal., B* 49 (2004) 1.
- [79] "Titanium Dioxide", Jochen Winkler, *European Coatings Literature*, Vincentz, Hannover (2003).
- [80] J.M. Kesselman, O. Weres, N.S. Lewis, M.R. Hofmann, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2637.
- [81] M. Bideau, B. Claudel, M. Otterbein, *J. Photochem.* 14 (1980) 291.
- [82] M.F.J. Dijkstra, H.J. Pannemana, J.G.M. Winkelmana, J.J. Kellyb, A.A.C.M. Beenackersa, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4895.

-
- [83] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemistry of the elements", Butterworth-Heinemann, Oxford, UK (1997).
- [84] C. Natarajan, N. Fukunaga, G. Nogami, *Thin Solid Films* 322 (1998) 6.
- [85] H.A. Mascleod, "Thin film optical filters", Mac Millan, New York, USA (1986) p. 370.
- [86] P.T. Moseley, B.C. Tofield, *Solid state gas sensors*. Adam Hilger, Bristol, UK (1987).
- [87] N.O. Savage, S.A. Akbar, P.K. Dutta, *Sens. Actuators, B* 72 (2001) 239.
- [88] P.K. Krank, M.D. Fulkerson, B.R. Patton, P.K. Dutta, *Sens. Actuators, B* 87 (2002) 471.
- [89] N.O. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B.R. Patton, S.A. Akbar, P.K. Dutta. *Sens. Actuators, B* 79 (2001) 17.
- [90] J.A. Disegi, H. Wyss, *Orthopedics* 12 (1989) 75.
- [91] K.J. Hadjiivanov, D.G. Kissurski, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 61.
- [92] J.N. Armor, *Appl. Catal.*, B 1 (1992) 221.
- [93] J. Blanco, E. Alvarez, C. Knapp, *Chem. Eng.* 10 (1999) 149.
- [94] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadakiev, *Catal. Today* 75 (2002) 169.
- [95] J. Li, G. Jacobs, T. Res, B.H. Davis, *Appl. Catal.*, A 233 (2002) 255.
- [96] M. Bollinger, M.A. Vannice, *Appl. Catal.*, B 8 (1996) 417.
- [97] S.W. Chun, J.Y. Jang, D.W. Park, H.C. Woo, J.S. Chung, *Appl. Catal.*, B 16 (1998) 235.
- [98] H. Kim, D.W. Park, H.C. Woo, J.S. Chung, *Appl. Catal.*, B 19 (1998) 233.
- [99] J. Despres, M. Koebel, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, *Appl. Catal.*, B 43 (2003) 389.
- [100] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269.
- [101] H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481.
- [102] Y.Y. Bobyrenko, *Zh. Fiz. Khim.* 46 (1972) 1303.
- [103] G.V. Samsonov, "The Oxide Handbook", IFI/Plenum Press, New York, USA (1982) p. 9.
- [104] L. Gao, S. Zheng, Q.H. Zhang, "Nano-titanium Dioxide Photocatalysis Materials and its Application", Chemical Industry Press, Beijing, China (2002) p. 35.

-
- [105] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinbs, P.E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042.
- [106] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515.
- [107] R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak, M. Grätzel, *Surf. Sci.* 460 (2000) 162.
- [108] Y. Liang, S. Gan, S.A. Chambers, E.I. Altman, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 235402.
- [109] S.D. Burnside, V. Shklover, C. Barbe, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, M. Grätzel, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2419.
- [110] N. Ruzycski, G.S. Herman, L.A. Boatner, U. Diebold, *Surf. Sci.* 529 (2003) L239.
- [111] A. Beltran, L. Gracia, J. Andres, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 23417.
- [112] A.E. Jacobsen, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 523.
- [113] C.F. Goodeve, J.A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 570.
- [114] S. Kato, F. Mashio, *J. Chem. Soc. Japan (Kogyo Kagaku Zasshi)* 67 (1964) 1136.
- [115] V.N. Filimonov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 154 (1964) 922.
- [116] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [117] S.N. Frank, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 303.
- [118] S.N. Frank, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1484.
- [119] G.N. Schrauzer, T.D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7189.
- [120] B. Kreutler, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4317.
- [121] A.L. Pruden, D.F. Ollis, *J. Catal.* 82 (1983) 404.
- [122] C.Y. Hsiav, C.L. Lee, D.F. Ollis, *J. Catal.* 82 (1983) 418.
- [123] T. Matsunaga, R. Tomato, T. Nakajima, H. Wake, *FEMS Microbiol. Lett.* 29 (1985) 211.
- [124] A. Fujishima, J. Ohtsuki, T. Yamashita, S. Hayakawa, *Photomed. Photobiol.* 8 (1986) 45.
- [125] J.M. Dostanić, D.R. Lončarević, P.T. Banković, O.G. Cvetković, D.M. Jovanović, D.Ž. Mijin, *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 46 (2011) 70.
- [126] D. Chen, A.K. Ray, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1561.
- [127] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, *Catal. Today* 63 (2000) 363.
- [128] Y. Paz, *Appl. Catal., B* 99 (2010) 448.
- [129] A. Heller, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 503.

-
- [130] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Adv. Mater.* 10 (1998) 135.
- [131] A. Fujishima, X. Zhang, *C.R. Chim.* 9 (2006) 750.
- [132] X.T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami, A. Fujishima, *Chem. Mater.* 17 (2005) 696.
- [133] A. Bozzi, T. Yuranova, I. Guasaquillo, D. Laub, J. Kiwi, *J. Photochem. Photobiol., A* 174 (2005) 156.
- [134] T. Nakashima, Y. Ohko, Y. Kubota, A. Fujishima. *Photochem. Photobiol., A* 160 (2003) 115.
- [135] C. McCullagh, J.M.C. Robertson, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson, *Res. Chem. Intermed.* 33 (2007) 359.
- [136] M.I. Litter, *Appl. Catal., B* 23 (1999) 89.
- [137] M.A. Ferguson, M.R. Hoffmann, J.G. Hering, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1180.
- [138] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications", BKC, Inc., Tokyo, Japan (1999).
- [139] J.-H. Kim, G. Seo, D.-L. Cho, B.-C. Choi, J.-B. Kim, H.-J. Park, M.-W. Kim, S.-J. Song, G.-J. Kim, S. Kato, *Catal. Today* 111 (2006) 271.
- [140] Y. Takata, S. Hidaka, J.M. Cao, T. Nakamura, H. Yamamoto, M. Masuda, T. Ito, *Energy* 30 (2005) 209.
- [141] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- [142] R. Zailen, M.P. Moret, *Solid State Commun.* 137 (2006) 154.
- [143] S. Yin, H. Hasegawa, D. Maeda, M. Ishitsuka, T. Sato, *J. Photochem. Photobiol., A* 163 (2004) 1.
- [144] M. Schiavello, "Heterogeneous photocatalysis (Wiley Series in Photoscience & Photoengineering)", John Wiley & Sons, Chichester, USA (1997)
- [145] A.M. Bokhimi, A. Novaro, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2788.
- [146] G. Riegel, J.R. Bolton, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4215.
- [147] K. Kato, Y. Torii, T. Kato, Y. Butsugan, H. Taoda, K. Niihara, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 913.
- [148] G. Balasubramanian, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J-M. Laine, *Appl. Catal., B* 47 (2004) 73.

-
- [149] T. Miyagi, M. Kamei, T. Mitsuhashi, T. Ishagashi, A. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 399.
- [150] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* 203 (2001) 82.
- [151] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, *Appl. Catal., A* 244 (2003) 383.
- [152] R.I. Bickley, T. Gonzales-Carreno, J.L. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 178.
- [153] J.I. Pankove, "Optical processes in semiconductors", Dover Publications, Inc., New York, USA (1971)
- [154] P. Zeman, S. Takabayashi, *Thin Solid Films* 433 (2003) 57.
- [155] K.Y. Jung, S.B. Park, *J. Photochem. Photobiol., A* 127 (1999) 117.
- [156] W. Li, S.S. Ismat, C.-P. Huang, O. Jung, C. Ni, *Mater. Sci. Eng. B* 96 (2002) 247.
- [157] A. Mills, S. Le Hunt, *J. Photochem. Photobiol., A* 108 (1997) 1.
- [158] P. Pichat, *Catal. Today* 19 (1994) 313.
- [159] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Z. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4305.
- [160] R.R. Basca, J. Kiwi, *Appl. Catal., B* 16 (1998) 19.
- [161] T. Lopez, R. Gomez, E. Sanchez, F. Tzompantzi, L. Vera, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 22 (2001) 99.
- [162] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, S. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2811.
- [163] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4545.
- [164] B. Sun, P.G. Smirniotis, *Catal. Today* 88 (2003) 49.
- [165] K.J.A. Raj, B. Viswanathan, *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* 48A (2009) 1378.
- [166] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Thin Solid Films* 351 (1999) 260.
- [167] N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Langmuir* 14 (1998) 5918.
- [168] E. Kursuvan, A. Samil, O. Malik Atanur, O. Erbatur, *Appl. Catal. B* 58 (2005) 211.

-
- [169] C. D'Oliveira, C. Minero, E. Pelizzetti, P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol.*, A 72 (1993) 261.
- [170] B. Sangchakr, T. Hisanga, K. Tanaka, *J. Photochem. Photobiol.*, A 85 (1995) 187.
- [171] K.E. O'Shea, C. Cardona, *J. Org. Chem* 59 (1994) 5005.
- [172] S. Parra, J. Olivero, L. Pacheco, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B* 43 (2003) 293.
- [173] J.C. D'Oliveira, C. Minero, E. Pelizzetti, P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol.*, A 72 (1993) 261.
- [174] L.P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 96.
- [175] H.H. Jaffé, *Chem. Rev.* 53 (1953) 191.
- [176] D.H. McDaniel, H.C. Brown, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 420.
- [177] E.K. Rideal, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 35 (1939) 130.
- [178] C.N. Hinshelwood, "The Kinetics of Chemical Change", Clarendon Press, Oxford, UK (1940).
- [179] H. Al-Ekabi, N. Serpone, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 5726.
- [180] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *J. Catal.* 119 (1989) 483.
- [181] W. Chu, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1998) 421.
- [182] D. Dullin, T. Mill, *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 811.
- [183] V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, M. Vincenti, *Colloids Surf.*, A 151 (1999) 329.
- [184] R.L. Ziolli, W.F. Jardim, *J. Photochem. Photobiol. A* 147 (2002) 205.
- [185] N.N. Rao, A.K. Dubey, S. Monhanty, P. Khare, R. Jain, S.N. Kaul, *J. Hazard. Mater.* 101 (2003) 301.
- [186] J.R. Bolton, K.G. Bircher, W. Tumas, C.A. Tolman, *J. Adv. Oxid. Technol.* 1 (1996) 13.
- [187] J.G. Calvert, J.N. Pitts Jr, "Photochemistry", Wiley, New York, USA (1966) p. 789.
- [188] N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A* 104 (1997) 1.
- [189] Y. Cui, H. Du, L. Wen, *J. Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 675.
- [190] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
- [191] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669.
- [192] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269.
- [193] J.E. Evans, K.W. Springer, J.Z. Zhang, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 6222.

-
- [194] J. Sabate, M.A. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards, C.G. Hill Jr., *J. Catal.* 127 (1991) 167.
- [195] K. Vinodgopal, S. Hotchandani, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9040.
- [196] J.A. Byrne, B.R. Eiggins, N.M.D. Brown, B. Mickinney, M. Rouse, *Appl. Catal. B* 17 (1998) 25.
- [197] R.L. Pozzo, M.A. Baltanas, A.E. Cassano, *Catal. Today* 39 (1997) 219.
- [198] R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltanas, A.E. Cassano, *Catal. Today* 62 (2000) 175.
- [199] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, *J. Photochem. Photobiol. A* 163 (2004) 271.
- [200] N.J. Peil, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2974.
- [201] K. Pugh, D. Kiserov, J. Sullivan, J.H. Grinstead Jr., *ACS Symp. Ser.* 607 (1995) 174.
- [202] V. Brezovfi, A. Blazovfi, M. Breznan, P. Kottas, M. Ceppan, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60 (1995) 788.
- [203] R. Matthews, *Sol. Energy* 38 (1987) 405.
- [204] M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Fanre, H. Kazouan, *J. Photochem. Photobiol. A* 91 (1995) 137.
- [205] J.R. Bellobono, M. Bonardi, L. Castellano, E. Selli, L. Righetto, *J. Photochem. Photobiol. A* 67 (1992) 74.
- [206] K. Kato, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 101 (1993) 245.
- [207] M. Anderson, M.J. Gieselmann, Q. Xu, *J. Membrane Sci.* 39 (1988) 243.
- [208] M. Saner, D. Ollis, *J. Catal.* 149 (1994) 81.
- [209] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 3115.
- [210] Y. Chen, D. D. Dionysiou, *Appl. Catal. A* 317 (2007) 129.
- [211] N. Muradov, *Sol. Energy* 52 (1994) 283.
- [212] K. Tennakone, I.R.M. Kottegoda, *J. Photochem. Photobiol. A* 93 (1996) 79.
- [213] W.A. Doud, J.H. Xin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 29 (2004) 25.
- [214] O.H. Park, C.S. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 3174.
- [215] Y. Iguchi, H. Ichiiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Chemosphere* 53 (2003) 1193.
- [216] P. Avila, M. Montes, E.E. Miro, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11.
- [217] R.R. Chamberlin, J.S. Skarman, *J. Electrochem. Soc.* 86 (1966) 113.
- [218] S.P. Pramod, *Mater. Chem. Phys.* 59 (1999) 185.

-
- [219] E. Montrimass, A. Pazera, *Thin Solid Films* 34 (1976) 65.
- [220] J. Dostanić, B. Grbić, N. Radić, P. Stefanov, Z. Šaponjić, J. Buha, D. Mijin, *Chem. Eng. J.* 180 (2012) 57.
- [221] I. Stambolova, M. Shipochka, V. Blaskov, A. Loukanov, S. Vassilev, J. *Photochem. Photobiol.*, B 117 (2012) 19.
- [222] W. Qiu, Y. Zheng, *Appl. Catal.*, B 71 (2007) 151.
- [223] S. Sato, *Langmuir* 4 (1988) 1156.
- [224] T. Tanaka, K. Teramura, T. Yamamoto, S. Takenaka, S. Yoshida, T. Funabiki, J. *Photochem. Photobiol.*, A 148 (2002) 277.
- [225] H. Yoneyama, T. Torimoto, *Catal. Today* 58 (2000) 133.
- [226] Z. Sun, Y. Chen, Q. Ke, Y. Yang, J. Yuan, J. *Photochem. Photobiol.*, A 149 (2002) 169.
- [227] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, *Appl. Catal.*, B 44 (2003) 161.
- [228] M. Anpo, M. Takeuchi, K. Ikeue, S. Dohshi, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 3812.
- [229] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Anpo, M. Hashimoto, C. Louis, M. Che, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16041.
- [230] S.G. Zhang, Y. Ichihashi, H. Yamashita, T. Tatsumi, M. Anpo, *Chem. Lett.* 25 (1996) 895.
- [231] J.B. Galvez, S.M. Rodriguez, "Solar Detoxification Technology" in *Solar Detoxification*; UNESCO Publishing: Paris, France (2003) p. 117.
- [232] D. Chen, F. Li, A.K. Ray, *Catal. Today* 66 (2001) 475.
- [233] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1522.
- [234] C. Guillard, *J. Photochem. Photobiol. A* 125 (2000) 65.
- [235] J. Cen, X. Li, M. He, S. Zheng, M. Feng, *Chemosphere* 62 (2006) 810.
- [236] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipse, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Appl. Catal.*, B 7 (1995) 49.
- [237] A.I. Vogel, *A Text-book of Practical Organic Chemistry*, fourth ed., Longman, London (1978).

- [238] J. Dostanić, N. Valentić, G. Ušćumlić, D. Mijin, *J. Serb. Chem. Soc.* 76 (2011) 499.
- [239] N. Ertan, P. Gurkan, *Dyes Pigm.* 33 (1997) 137.
- [240] D. Mijin, A. Marinković, *Synth. Commun.* 36 (2006) 193.
- [241] S. Stoyanov, L. Antonov, B. Soloveytchik, V. Petrova, *Dyes Pigm.* 26 (1994) 149.
- [242] T. Rajh, A.E. Ostafin, O.I. Mičić, D.M. Tiede, M.C. Thurnauer, *J. Phys. Chem* 100 (1996) 4538.
- [243] R.C. Thompson, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1794.
- [244] F. Zhang, S-W. Chan, J.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 127.
- [245] R. Willardson, A. Beer, "Optical Properties of III-V Compounds", Academic Press, New York, USA, (1967) pp. 318.
- [246] G. Kottim, "Reflectance spectroscopy", Springer Verlag, New York, USA (1969).
- [247] C. Ting, S. Chen, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 4628.
- [248] F. Oliva, L. Avalle, E. Santos, O. Camara, *J. Photochem. Photobiol., A* 146 (2002) 175.
- [249] F.D. Snell, L.S. Ettre, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Wiley, New York, USA (1987) 427.
- [250] P.Y. Wang, I.J. Wang, *Text. Res. J.* 60 (1990) 519.
- [251] C.C. Chen, I.J. Wang, *Dyes Pigm.* 15 (1991) 69.
- [252] D.Ž. Mijin, M. Baghbanzadeh, C. Reidlinger, C. Oliver Kappe, *Dyes Pigm.* 85 (2010) 73.
- [253] Q. Peng, M. Li, K. Gao, L. Cheng, *Dyes Pigm.* 15 (1991) 236.
- [254] J. Griffiths, *J. Soc. Dyers Colourists.* 88 (1972) 106.
- [255] P.J. Troter, *Appl. Spectrosc.* 31 (1977) 30.
- [256] Y. Saito, B.-K. Kim, K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 49 (1974) 2111.
- [257] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol., A* 157 (2003) 111.
- [258] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.* 22 (1993) 417.
- [259] K. Tanaka, T. Hisanaga, K. Harada, *New J. Chem.* 13 (1989) 5.
- [260] P. Pichat, C. Guillard, L. Amalric, A.C. Rrenard, O. Plaidy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 38 (1995) 391.

- [261] M.S.T. Goncalves, A.M.F. Oliveira-Campos, E.M.M.S. Pinto, P.M.S. Plasencia, M.J.R.P. Queiroz, *Chemosphere* 39 (1997) 781.
- [262] W.Z. Tang, C.P. Huang, *Water Res.* 29 (1995) 745.
- [263] Y.J. Chen, D.D. Dionysiou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 244 (2006) 73.
- [264] J. Shang, W. Li, Y. Zhu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 202 (2003) 187.
- [265] K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato, Y. Butsugan, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 5911.
- [266] C.G. Silva, J.L. Faria, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 305 (2009) 147.
- [267] M. Yan, F. Chen, J. Zhang, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 8673.

PRILOZI

P-I pKa vrednosti arilazo piridonskih boja

P-I.1. 5-(4-metoksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-ciano-2-piridona

U tabeli P-I.1 prikazane su vrednosti udela hidrazo oblika X_H , azo oblika X_A , i konstante ravnoteže K_T na različitim pH za boju 5-(4-metoksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

Tabela P-I.1 Vrednosti X_A , X_H i K_T za boju 5-(4-metoksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon

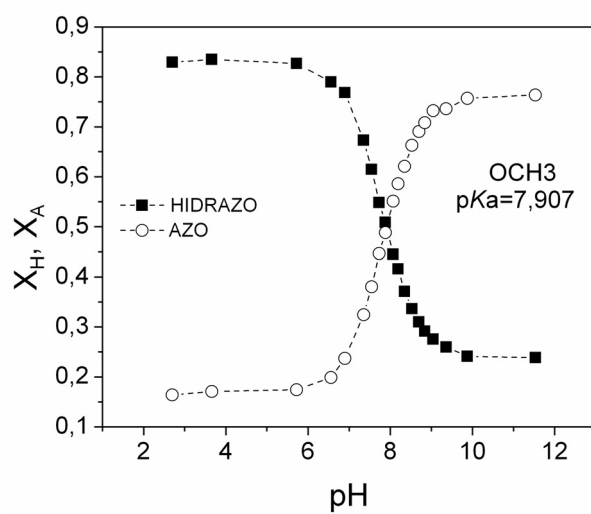
pH	X_H^a , %	X_A^b , %	K_T^c
2,699	82,94	16,39	5,059
3,659	83,47	17,09	4,884
5,723	82,67	17,44	4,740
6,56	78,96	19,88	3,972
6,897	76,84	23,72	3,240
7,355	67,30	32,44	2,075
7,548	61,47	38,02	1,617
7,729	54,85	44,65	1,229
7,882	50,87	48,83	1,042
8,07	44,52	55,11	0,808
8,193	41,60	58,60	0,710
8,349	37,10	62,09	0,597
8,53	33,65	66,27	0,508
8,699	31,00	69,06	0,449
8,843	29,15	70,81	0,412
9,044	27,56	73,25	0,376
9,361	25,97	73,60	0,353
9,877	24,11	75,69	0,319
11,535	23,85	76,39	0,312

^a X_H - udeo hidrazo oblika,

^b X_A - udeo azo oblika,

^c K_T - konstanta ravnoteže, $K_T = X_H/X_A$

Na slici P-I.1. prikazan je dijagram zavisnosti X_A i X_K od pH rastvora. pH vrednost u kojoj su odnosi azo i hidrazo oblika jednaki predstavlja pKa vrednost.



Slika P-I.1. Zavisnost X_A i X_K od pH rastvora boje 5-(4-metoksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

P-I.2. 5-(4-hidroksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon

U tabeli P-I.2 prikazane su vrednosti udela hidrazo oblika X_H , azo oblika X_A , i konstante ravnoteže K_T na različitim pH za boju 5-(4-hidroksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

Tabela P-I.2 Vrednosti X_A , X_H i K_T za boju 5-(4-hidroksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon

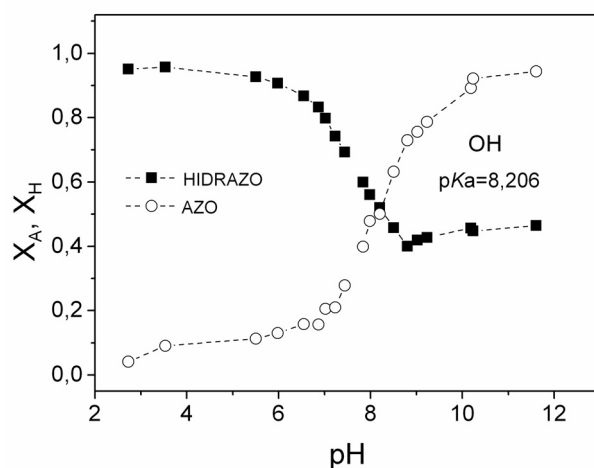
pH	X_H^a , %	X_A^b , %	K_T^c
2,728	95,09	4,12	23,096
3,531	95,69	9,05	10,571
5,505	92,68	11,30	8,199
5,983	90,73	12,98	6,990
6,545	86,76	15,82	5,483
6,866	83,28	15,66	5,317
7,021	79,83	20,56	3,884
7,23	74,22	21,03	3,529
7,44	69,30	27,85	2,488
7,837	59,99	39,89	1,504
7,983	56,03	47,91	1,170
8,202	52,01	50,11	1,038
8,506	45,80	63,22	0,724
8,801	40,00	72,96	0,548
9,018	41,92	75,64	0,554
9,23	42,74	78,72	0,543
10,185	45,65	89,19	0,512
10,234	44,80	92,15	0,486
11,608	46,41	94,42	0,492

^a X_H - udeo hidrazo oblika,

^b X_A - udeo azo oblika,

^c K_T - konstanta ravnoteže, $K_T = X_H/X_A$

Na slici P-I.2. prikazan je dijagram zavisnosti X_A i X_K od pH rastvora, iz koje se izračunava pKa boje.



Slika P-I.2. Zavisnost X_A i X_H od pH rastvora boje 5-(4-hidroksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

P-I.3. 5-(4-metil fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-ciano-2-piridon

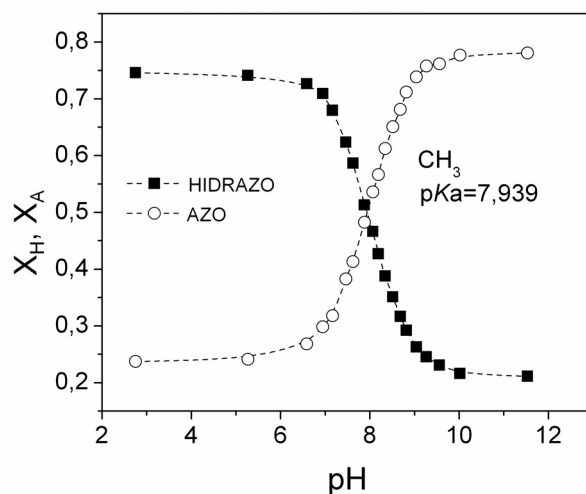
U tabeli P-I.3 prikazane su vrednosti udela hidrazo oblika X_H , azo oblika X_A , i konstante ravnoteže K_T na različitim pH boje 5-(4-metilfenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona.

Tabela P-I.3 Vrednosti X_A , X_H i K_T za boju 5-(4-metilfenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon

pH	X_H^a , %	X_A^b , %	K_T^c
2,751	74,60	23,73	3,14
5,269	74,11	24,11	3,07
6,588	72,64	26,79	2,71
6,946	70,92	29,85	2,38
7,166	67,98	31,77	2,14
7,464	62,33	38,27	1,63
7,624	58,65	41,33	1,42
7,88	51,29	48,22	1,06
8,067	46,63	53,58	0,87
8,193	42,70	56,64	0,75
8,345	38,77	61,23	0,63
8,515	35,09	65,06	0,54
8,685	31,66	68,12	0,46
8,818	29,20	71,19	0,41
9,043	26,26	73,86	0,36
9,267	24,54	75,78	0,32
9,561	23,07	76,16	0,30
10,021	21,60	77,69	0,28
11,535	21,10	78,07	0,27

a - udeo hidrazo oblika, b - udeo azo oblika, c - konstanta ravnoteže, $K_T = X_H/X_A$

Na slici P-I.3. je prikazan dijagram zavisnost X_A i X_K od pH rastvora, iz koga se izračunava pKa boje.



Slika P-I.3. Zavisnost X_A i X_K od pH rastvora boje 5-(4-metilfenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

P-I.4. 5-(4-fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona

U tabeli P-I.4 prikazane su vrednosti udela hidrazo oblika X_H , azo oblika X_A , i konstante ravnoteže K_T na različitim pH za boju 5-(4-fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

Tabela P-I.4 Vrednosti X_A , X_H i K_T za boju 5-(4-fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon

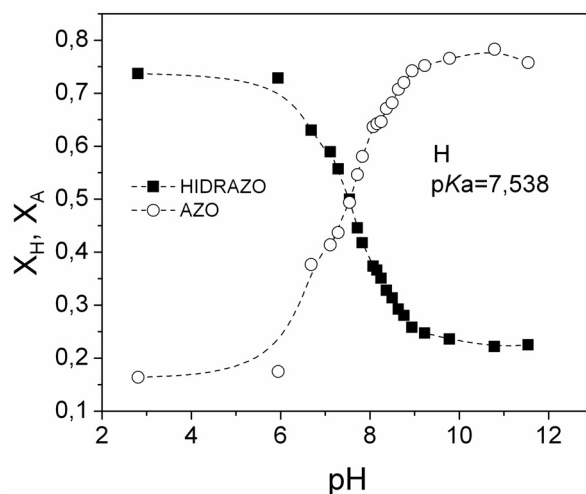
pH	X_H^a , %	X_A^b , %	K_T^c
2,807	73,71	16,41	4,493
5,944	72,85	17,48	4,168
6,686	62,99	37,66	1,673
7,29	55,72	43,70	1,275
7,111	58,93	41,38	1,424
7,544	49,97	49,40	1,011
7,721	44,58	54,62	0,816
7,83	41,77	58,08	0,719
7,984	41,00	53,03	0,773
8,072	37,36	63,67	0,587
8,158	36,60	64,21	0,570
8,25	35,06	64,64	0,542
8,369	32,78	67,08	0,489
8,5	31,37	68,19	0,460
8,636	29,25	70,74	0,413
8,763	28,05	72,02	0,389
8,944	25,83	74,20	0,348
9,226	24,74	75,18	0,329
9,783	23,61	76,55	0,308
10,788	22,16	78,28	0,283
11,544	22,50	75,78	0,297

^a X_H - udeo hidrazo oblika,

^b X_A - udeo azo oblika,

^c K_T - konstanta ravnoteže, $K_T = X_H/X_A$

Na slici P-I.4. prikazan je dijagram zavisnost X_A i X_K od pH rastvora, iz koje se izračunava pKa boje.



Slika P-I.4. Zavisnost X_A i X_H od pH rastvora boje 5-(4-fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona

P-I.5. 5-(4-hloro fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-ciano-2-piridon

U tabeli P.I.5 prikazane su vrednosti udela hidrazo oblika X_H , azo oblika X_A , i konstante ravnoteže K_T na različitim pH za boju 5-(hlorofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

Tabela P.I.5 Vrednosti X_A , X_H i K_T za boju 5-(4-hlorofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon

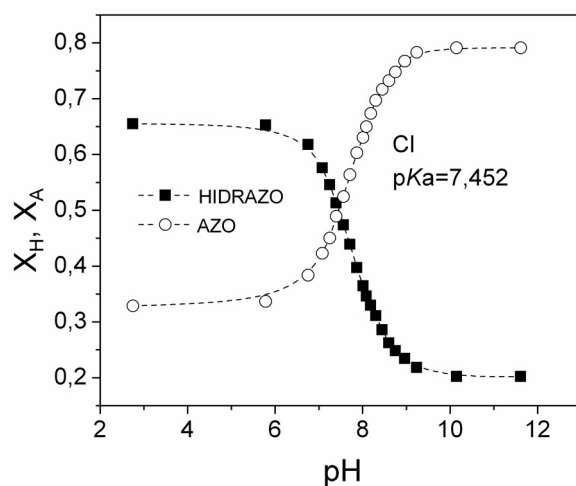
pH	X_H^a , %	X_A^b , %	K_T^c
2,748	65,51	32,89	1,991
5,784	65,27	33,68	1,938
6,754	61,79	38,38	1,610
7,079	57,61	42,29	1,362
7,249	54,59	45,03	1,212
7,396	51,34	48,95	1,049
7,564	47,39	52,47	0,903
7,71	43,90	56,39	0,779
7,868	39,72	60,30	0,659
8,009	36,47	63,05	0,578
8,087	34,61	65,00	0,532
8,184	32,98	67,35	0,490
8,302	31,13	69,70	0,447
8,449	28,57	71,66	0,399
8,601	26,25	73,23	0,358
8,749	24,85	74,79	0,332
8,963	23,46	76,75	0,306
9,236	21,84	78,32	0,279
10,148	20,21	79,10	0,255
11,613	20,21	79,10	0,255

^a X_H - udeo hidrazo oblika,

^b X_A - udeo azo oblika,

^c K_T - konstanta ravnoteže, $K_T = X_H/X_A$

Na slici P.I.5 je prikazan dijagram zavisnosti X_A i X_K od pH rastvora, iz koga se izračunava pKa boje.



Slika P-I.5. Zavisnost X_A i X_K od pH rastvora boje 5-(4- hlorofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

P-I.6. 5-(4-bromo fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-ciano-2-piridon

U tabeli P.I.6 prikazane su vrednosti udela hidrazo oblika X_H , azo oblika X_A , i konstante ravnoteže K_T na različitim pH za boju 5-(4-bromofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

Tabela P.I.6 Vrednosti X_A , X_H i K_T za boju 5-(4-bromofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon

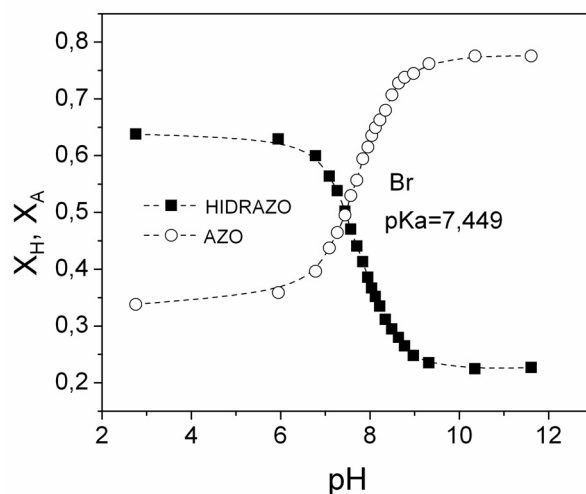
pH	X_H^a , %	X_A^b , %	K_T^c
2,756	63,78	33,82	1,886
5,947	62,94	35,87	1,754
6,783	59,97	39,63	1,513
7,093	56,37	43,73	1,289
7,27	53,82	46,47	1,158
7,441	50,22	49,54	1,014
7,572	47,04	52,96	0,888
7,708	44,08	55,69	0,791
7,841	41,32	59,45	0,695
7,954	38,57	61,50	0,627
8,039	36,66	63,55	0,577
8,123	35,18	64,92	0,542
8,223	33,48	66,28	0,505
8,348	31,15	67,99	0,458
8,492	29,46	70,72	0,416
8,642	27,97	72,77	0,384
8,778	26,49	73,80	0,359
8,977	24,79	74,48	0,333
9,32	23,52	76,19	0,309
10,352	22,46	77,56	0,290
11,614	22,67	77,56	0,292

^a X_H - udeo hidrazo oblika,

^b X_A - udeo azo oblika,

^c K_T - konstanta ravnoteže, $K_T=X_H/X_A$

Na slici P.I.6. prikazan je dijagram zavisnosti X_A i X_K od pH rastvora, iz koga se izračunava pKa boje.



Slika P.I.6. Zavisnost X_A i X_K od pH rastvora boje 5-(4-bromofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

P-I.7. 5-(4-karboksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona

U tabeli P.I.7 prikazane su vrednosti udela hidrazo oblika X_H , azo oblika X_A , i konstante ravnoteže K_T na različitim pH boje 5-(4-karboksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

Tabela P.I.7 Vrednosti X_A , X_H i K_T za boju 5-(4-karboksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon

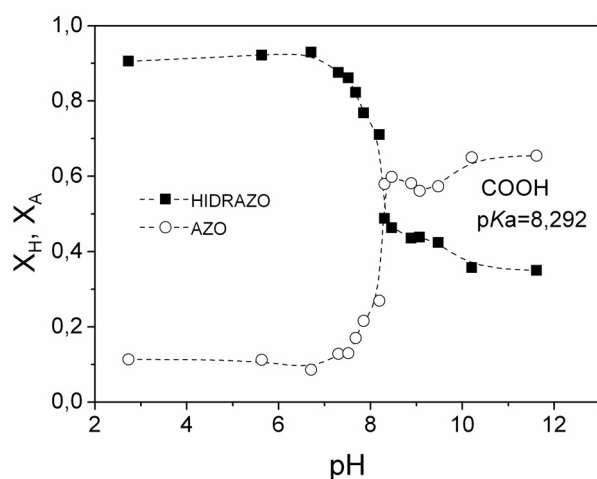
pH	X_H^a , %	X_A^b , %	K_T^c
2,733	90,59	11,35	7,984
5,633	92,22	11,21	8,226
6,707	92,99	8,62	10,794
7,069	93,07	6,29	14,803
7,302	87,60	12,82	6,833
7,514	86,13	12,95	6,653
7,677	82,27	17,03	4,832
7,851	76,84	21,58	3,561
8,192	77,73	15,96	4,870
8,307	77,08	17,16	4,493
8,464	71,07	26,94	2,638
8,886	48,77	57,95	0,842
9,072	46,31	59,88	0,773
9,474	43,58	58,16	0,749
10,207	43,81	56,18	0,780
11,617	42,38	57,31	0,740

^a X_H - udeo hidrazo oblika,

^b X_A - udeo azo oblika,

^c K_T - konstanta ravnoteže, $K_T=X_H/X_A$

Na slici P.I.7. prikazan je dijagram zavisnosti X_A i X_K od pH rastvora, iz koga se izračunava pKa boje.



Slika P.I.7. Zavisnost X_A i X_K od pH rastvora boje 5-(4-karboksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

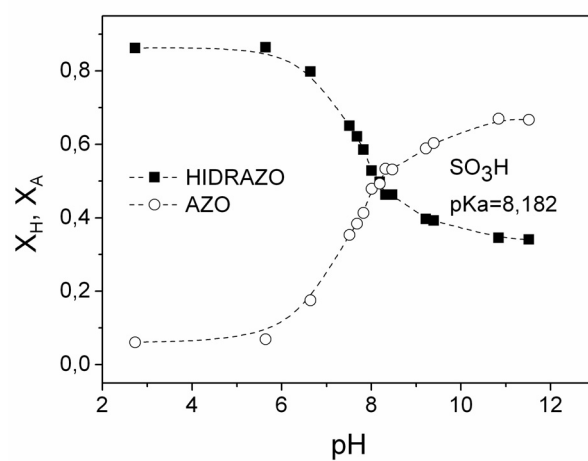
P-I.8. 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon

U tabeli P.I.8 prikazane su vrednosti udela hidrazo oblika X_H , azo oblika X_A , i konstante ravnoteže K_T na različitim pH boje 5-(4-sulfo fenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

Tabela P.I.8 Vrednosti X_A , X_H i K_T za boju 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon

pH	X_H^a , %	X_A^b , %	K_T^c
2,729	86,23	6,08	14,184
5,641	86,43	6,88	12,570
6,645	79,81	17,51	4,559
7,118	80,03	13,06	6,126
7,313	77,48	15,40	5,032
7,513	65,07	35,33	1,842
7,682	62,14	38,39	1,619
7,823	58,55	41,31	1,417
8,006	52,84	47,88	1,104
8,188	49,74	49,27	1,009
8,316	46,28	53,33	0,868
8,469	46,24	53,16	0,870
9,219	39,61	58,92	0,672
9,39	39,26	60,38	0,650
10,838	34,52	67,00	0,515
11,513	34,10	66,71	0,511

Na slici P.I.8. prikazan je dijagram zavisnosti X_A i X_K od pH rastvora, iz koga se izračunava pKa boje.



Slika P.I.8. Zavisnost X_A i X_K od pH rastvora boje 5-(4-sulfofenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon.

SPISAK KORIŠĆENIH SIMBOLA

AOP - unapređeni procesi oksidacije

BOD - biohemijska potreba za kiseonikom

COD - hemijska potrebe za kiseonikom

TS - ukupna čvrsta materija

E_0 - energija osnovnog stanja molekula

E_1 - energija pobuđenog stanja

h - Planck-ova konstanta

ν - frekvencija elektromagnetnog zračenja

c - brzina svetlosti

λ - talasna dužina

e^- - provodni elektron

h^+ - valentna šupljina

VB - valentni energetska nivo

CB - provodni energetska nivo

VOC - isparljiva organska jedinjenja

E_g - energija elektronskog procepa

σ - Hametova konstanta supstituenta

σ_p - Hametova konstanta supstituenta u para položaju benzenovog prstena

σ_m - Hametova konstanta supstituenta u meta položaju benzenovog jezgra

K_{OW} - 1-oktanol-voda particioni koeficijent

K - konstanta ravnoteže supstituisane benzoeve kiseline

K_0 - konstanta ravnoteže nesupstituisane benzoeve kiseline

ρ - reakciona konstanta

r - brzina reakcije

k - konstanta brzine reakcije

$K_{eq, A}, K_{eq, B}$ - ravnotežni adsorpcioni koeficijenti

Θ_B - pokrivenost površine katalizatora reaktantom

K - adsorpcioni koeficijent reaktanta

K_S - adsorpcioni koeficijent rastvarača

C_0 - početna koncentracija reaktanta

C_S - koncentracija rastvarača

k_{app} - konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda
 Φ_{ukupno} - kvantni prinos
 N_{mol} - broj degradiranih molekula reaktanta, ili nastalih proizvoda
 N_{ph} - broj fotona apsorbiranih od reaktanta ili fotokatalizatora
 $N_{ph, upadni}$ - broj upadnih fotona
 X_H - udeo hidrazon faze
 X_A - udeo azo faze
 K_T - ravnotežna konstanta azo i hidrazo oblika
 κ_A - udeo anataz faze
 ρ_A - prava gustina anataz faze
 κ_B - udeo rutil faze
 ρ_B - prava gustina rutil faze
 S - specifična površina
 C_{kat} - koncentracija katalizatora
 X - stepen degradacije boje
 T_t - temperatura topljenja
 k_{app}' - konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda po jedinici mase
 k_{app}'' - konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda po jedinici specifične površine

BIOGRAFIJA AUTORA

Jasmina Dostanić rođena je 25.02.1979. godine u Beogradu, Republika Srbija. Osnovnu i srednju školu završila je u Beogradu. Diplomirala je 2004. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu sa prosečnom ocenom 8,84. Diplomski rad pod nazivom "Korišćenje analize slike za određivanje stepena oštećenja vatrostalnih materijala na termošok" odbranila je na Katedri za konstrukcije i specijalne materijale. Poslediplomske studije upisala je na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na Katedri za organsku hemiju. Magistarski rad pod nazivom: "Proučavanje interakcija 1,3,5-trisuspsituisanih izocijanurata sa oksidansom i različitim polimerima u kompozitnim gorivima" odbranila je 2007. godine. Izradu doktorske disertacije prijavila je na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na Katedri za organsku hemiju. Od februara 2007. godine zaposlena je u NU IHTM-CKHI, gde u kontinuitetu do danas učestvuje u radu na projektima osnovnih istraživanja i tehnološkog razvoja Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

IZJAVA O AUTORSTVU

Potpisani-a -

JASMINA DOSTANIĆ

broj indeksa _____

Izjavljujem

Da je doktorska disertacija pod nasovom

PROUČAVANJE FOTODEGRADACIJE ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranta

U Beogradu, 19.11.2012.

Jasmina Dostanić

IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE RADA

Ime i prezime autora JASMINA DOSTANIĆ

Broj indeksa _____

Studijski program _____

Naslov rada PROUČAVANJE FOTODEGRADACIJE ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA

Mentor PROF. DR. DUŠAN MIJIN

Potpisani/a JASMINA DOSTANIĆ

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stanicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranta

U Beogradu, 19.11.2012.

Jasmina Dostanić

IZJAVA O KORIŠĆENJU

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku "Svetozar Marković" da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

PROUČAVANJE FOTODEGRADACIJE ARILAZO PIRIDONSKIH BOJA

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la

1. Autorstvo
2. Autorstvo-nekomercijalno
3. Autorstvo-nekomercijalno-bez prerade
4. Autorstvo-nekomercijalno-deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo-bez prerade
6. Autorstvo-deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

Potpis doktoranta

U Beogradu, 19.11.2012.

