

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Marija Lj. Lučić Škorić

**UKLANJANJE BOJA ZA TEKSTIL IZ
VODE FOTOKATALITIČKOM
DEGRADACIJOM U PRISUSTVU
NANOČESTICA TITAN-DIOKSIDA
IMOBILISANIH NA HIDROGELOVE
HITAZANA I ALGINATA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marija Lj. Lučić Škorić

**REMOVAL OF TEXTILE DYES FROM
WATER BY PHOTOCATALYTIC
DEGRADATION IN THE PRESENCE OF
TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES
IMMOBILIZED ONTO CHITOSAN AND
ALGINATE BASED HYDROGELS**

Doctoral thesis

Belgrade, 2016

Mentor:

Dr Melina Kalagasidis Krušić, van. prof. Univerziteta u
Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Marija Nikolić, van. prof. Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Maja Radetić, red. prof. Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Zoran Šaponjić, naučni savetnik Univerziteta u Beogradu,
Institut za nuklearne nauke Vinča

Dr Marija Radoičić, naučni saradnik Univerziteta u Beogradu,
Institut za nuklearne nauke Vinča

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za istraživanja polimera Katedre za organsku hemijsku tehnologiju i u laboratoriji Katedre za tekstilno inženjerstvo, Tehnološko-metalurškog fakulteta.

Veliku zahvalnost dugujem dr Melini Kalagasidis Krušić pod čijim sam rukovodstvom uradila doktorsku disertaciju. Ovom prilikom joj se zahvaljujem na inspiraciji, strpljenju i poverenju koje mi je ukazala.

Neizmerno hvala dr Maji Radetić na znanju, iskustvu, nesebičnom zalaganju i bezrezervnoj pomoći pri realizaciji ove disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Zoranu Šaponjiću na ogromnoj pomoći, strpljenju i stručnim predlozima.

Zahvaljujem se dr Mariji Nikolić na pažljivom isčitavanju disertacije i svim dragocenim sugestijama i korekcijama.

Iskreno se zahvaljujem i dr Mariji Radoičić za ogromno i nesebično zalaganje tokom izrade doktorske disertacije koje je omogućilo da ona poprimi konačan oblik.

Zahvaljujem se dr. Konstanze Julich Gruner i dr. Axel Neffe iz Instituta za polimerna istraživanja, Teltov, Nemačka, što su mi omogućili da uradim karakterizaciju uzoraka.

Veliku zahvalnost dugujem kolegama dr Nedeljku Milosavljeviću i dr Nikoli Milašinoviću sa kojima sam blisko saradivala tokom izrade cele doktorske disertacije. Hvala im na sjajnom timskom radu, prijateljstvu i lepoj atmosferi.

Zahvalnost dugujem i kolegama i diplomcima koji su mi pomagali tokom izrade disertacije.

Neizrecivu zahvalnost dugujem onima koji su uvek bili tu za mene i koji su mi pružali neizmernu podršku, strpljenje i razumevanje tokom svih ovih godina – mojim roditeljima i sestri.

Na kraju, najveću zahvalnost dugujem suprugu Milanu na stalnoj bezuslovnoj podršci, razumevanju i trudu koji je uložio u mene i bez koga bi sve bilo mnogo teže.

Uklanjanje boja za tekstil iz vode fotokatalitičkom degradacijom u prisustvu nanočestica titan-dioksida imobilisanih na hidrogelove hitozana i alginata

Rezime

Cilj ove doktorske disertacije je da se ispitaju mogućnosti imobilizacije nanočestica titan-dioksida (TiO_2) na hidrogelove kao nosače i fotodegradacija boja za tekstil iz vodenih rastvora pomoću titan-dioksid/hidrogel nanokompozita za potrebe prečišćavanja otpadnih voda iz tekstilne industrije. U radu su korišćene dve vrste TiO_2 nanočestica: (a) sintetisane koloidne nanočestice TiO_2 , dobijene kiselim hidrolizom titan-tetrahlorida; (b) komercijalno dostupne nanočestice TiO_2 (Degussa P25), radi poređenja fotokatalitičke aktivnosti. Kao nosači nanočestica TiO_2 pripremljeni su sledeći hidrogelovi: (a) hidrogelovi hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline sintetisani radikalnom polimerizacijom; (b) mikročestice hitozana i poli(metakrilne kiseline), po prvi put sintetisane inverznom suspenzionom polimerizacijom; (c) interpenetrirajuće mreže (IPM) natrijum-alginata i delimično neutralisane poli(metakrilne kiseline) dobijene radikalnom polimerizacijom i naknadnim umrežavanjem jonima kalcijuma. Imobilizacijom nanočestica titan-dioksida na hidrogelove dobijeni su TiO_2 /hidrogel nanokompoziti, koji su okarakterisani i ispitana je njihova fotokatalitička aktivnost.

Prisustvo nanočestica TiO_2 na/u hidrogelovima je potvrđeno energetskom disperzionom spektroskopijom (EDX). Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je pokazala da hidrogelovi hitozana i interpenetrirajuće mreže natrijum-alginata imaju poroznu strukturu. Eksperimentima bubrenja i reološkim ispitivanjima je potvrđeno da veličina pora, kinetika bubrenja i mehanička jačina zavise od sastava hidrogelova, stepena umreženja, prisustva i vrste imobilisanih nanočestica TiO_2 . SEM analiza i optička mikroskopija su pokazale da mikročestice hitozana imaju sferičnu strukturu. Infracrvenom spektroskopijom sa Fourier-ovim transformacijama (FTIR) je utvrđeno da su u polimernu mrežu nosača ugrađene sve komponente prisutne tokom sinteze. Termogravimetrijskom analizom (TGA) i skenirajućom kalorimetrijom (DSC) je zaključeno da pripremljeni uzorci imaju dobru termičku stabilnost.

Lampa koja simulira sunčevu svetlost je korišćena za fotoaktivaciju TiO₂/hidrogel nanokompozita u procesu fotodegradacije sledećih boja za tekstil: kisele boje *C.I. Acid Orange 7*, *C.I. Acid Red 18* i *C.I. Acid Blue 113*, reaktivne boje *C.I. Reactive Yellow 17* i *C.I. Reactive Black 5*, direktna boja *C.I. Direct Blue 78* i najčešće ispitivana test boja, bazna (katjonska) boja metilensko plavo. Uklanjanje boja iz vodenih rastvora praćeno je UV/Vis spektrofotometrom.

Imobilizacija nanočestica TiO₂ hidrogelove hitozana je izvedena na tri načina: 1) potapanjem diskova u koloidni rastvor/suspenziju nanočestica TiO₂, 2) dodavanjem nanočestica TiO₂ tokom sinteze hidrogela i 3) kombinacijom prve dve metode. Ispitivanjem fotokatalitičke degradacije boje *C.I. Acid Orange 7* ustanovljeno je da nanokompozit sa imobilisanim koloidnim nanočesticama TiO₂ pokazuje najbolju fotokatalitičku aktivnost, kada je imobilizacija izvedena potapanjem. Ovaj nanokompozit je zatim uklonio 100% boje *C.I. Acid Red 18*, *C.I. Acid Blue 113*, *C.I. Reactive Black 5* i *C.I. Direct Blue 78*, dok je stepen uklanjanja boje *C.I. Reactive Yellow 17* iznosio 55%. Nanokompozit sa komercijalnim nanočesticama TiO₂ nije bio u potpunosti efikasan.

Mikročestice na koje su imobilisane nanočestice TiO₂ su u potpunosti uklonile sve ispitane boje osim *C.I. Reactive Yellow 17* čiji je stepen uklanjanja iznosio 75%. Utvrđeno je da pH rastvora ima značajan uticaj na brzinu i uspešnost procesa fotodegradacije boje *C.I. Acid Orange 7*. Ponovnom upotrebom nanokompozita nakon tri dodatna ciklusa, stepen uklanjanja boje *C.I. Acid Orange 7* je ostao na visokom nivou (na pH 5,60 stepen uklanjanja je iznosio 95%, a na pH 2,00 i 8,00 uklonjen je 100% boje iz rastvora).

IPM sa imobilisanim nanočesticama TiO₂ su apsorbovali približno 93% boje iz rastvora u mraku. Tokom osvetljavanja stepen uklanjanja bio približno isti tokom prvih 8 h, ali su uzorci nakon 24 h osvetljavanja obezbojeni što potvrđuje da je fotodegradacija boje uspešno izvedena.

Pokazano je da se hidrogelovi hitozana, natrijum-alginata i metakrilne kiseline mogu uspešno koristiti za imobilizaciju nanočestica titan-dioksida, a dobijeni nanokompoziti se mogu više puta upotrebljavati što je veoma važno za praktičnu primenu.

Ključne reči: nanočestice titan-dioksida; imobilizacija; hidrogelovi; hitozan; natrijum-alginat; poli(metakrilna kiselina); poli(itakonska kiselina)nanokompoziti; fotodegradacija; boje za tekstil

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 667.281:546.212:542.92'7:539.12:661.882'022.14:544.773.432

Removal of textile dyes from water by photocatalytic degradation in the presence of titanium dioxide nanoparticles immobilized onto chitosan and alginate based hydrogels

Abstract

The aim of this Ph.D. thesis was to investigate the possibility of immobilization of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles onto/into hydrogels as carriers, as well as the photodegradation of textile dyes from aqueous solutions by titanium dioxide/hydrogel nanocomposites that could be exploited for treatment of textile effluents. Two types of TiO₂ nanoparticles were used: (a) freshly synthesized colloidal TiO₂ nanoparticles, prepared by acid hydrolysis of titanium tetrachloride; (b) commercially available TiO₂ nanoparticles (Degussa P25), which were used for comparison of photocatalytic activity. The following hydrogels have been synthesized as a carriers for TiO₂ nanoparticles: (a) chitosan, itaconic acid and methacrylic acid hydrogels synthesized by free radical polymerization; (b) chitosan and poly(methacrylic acid) microparticles (Ch/PMA), which were synthesized for the first time by inverse suspension polymerization; (c) sodium alginate and partially neutralized poly(methacrylic acid) interpenetrating polymer networks (IPN) obtained by free radical polymerization followed by additional cross-linking of sodium alginate with calcium ions. TiO₂/hydrogel nanocomposites were obtained by immobilization of TiO₂ nanoparticles onto/into hydrogels, which were afterwards characterized and their photocatalytic activity was tested.

The presence of TiO₂ nanoparticles onto/into hydrogels was confirmed by energy dispersive spectroscopy (EDX). The porous structure of the chitosan-based hydrogels and sodium alginate-based interpenetrating networks was observed by SEM analysis. Swelling experiments and rheological studies showed that the pore size, swelling kinetics and mechanical strength depend on the hydrogel composition, degree of crosslinking, presence of TiO₂ nanoparticles and the type of immobilized TiO₂ nanoparticles. SEM analysis and optical microscopy revealed that chitosan microparticles have a spherical structure. Infrared spectroscopy with Fourier transformation (FTIR) showed that all components present during hydrogel synthesis

were incorporated into the polymer network. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) demonstrated that the prepared samples had good thermal stability.

The lamp that simulated sun-like irradiation was used for photoactivation of TiO₂/hydrogel nanocomposites in the photodegradation process of following textile dyes: acid dyes C.I. Acid Orange 7, C.I. Acid Red 18 and C.I. Acid Blue 113, reactive dyes C.I. Reactive Yellow 17 and C.I. Reactive Black 5, direct dye C.I. Direct Blue 78 and basic dye methylene blue as one of the most frequently used test dyes. Removal of dyes from aqueous solutions was followed by UV/Vis spectrophotometer.

TiO₂ nanoparticles were immobilized onto/into hydrogel using three different procedures: (i) synthesized hydrogel was dip-coated in the colloid/suspension containing TiO₂ nanoparticles; (ii) TiO₂ nanoparticles were embedded into hydrogel during its synthesis; and (iii) combination of previous two methods. During the photodegradation of dye C.I. Acid Orange 7, nanocomposite with immobilized synthesized colloidal TiO₂ nanoparticles (dip-coating method) showed the best photocatalytic activity, which later removed 100% of dyes C.I. Acid Red 113, C.I. Acid Blue 113, C.I. Reactive Black 5 and C.I. Direct Blue 78, while the removal degree of dye C.I. Reactive Yellow 17 was 55%. Nanocomposites with immobilized commercial TiO₂ nanoparticles were not completely efficient.

Microparticles with immobilized TiO₂ nanoparticles successfully photodegraded almost all tested dyes. Removal degree of C.I. Reactive Yellow 17 was 75%. Furthermore, it was found that the pH of the solution has a significant influence on the photocatalytic activity of microparticles with immobilized TiO₂ nanoparticles. After three illumination cycles, removal degree of C.I. Acid Orange 7 was maintained at high level.

IPN with immobilized TiO₂ nanoparticles sorbed approximately 93% of the methylene blue from solution in the dark. Likewise, more than 93% of dye was removed after 8 h of illumination. However, the samples were discolored after 24 h of illumination indicating that dye molecules were successfully degraded.

It is shown that the chitosan, sodium alginate and methacrylic acids hydrogels can be successfully utilized for the immobilization of TiO₂ nanoparticles and reusability of nanocomposites is possible, which is very important for the practical application.

Keywords: titanium-dioxide nanoparticles; immobilization; hydrogel; chitosan; sodium alginate; nanocomposite; photodegradation; textile dye; poly(methacrylic acid); poly(itaconic acid)

Scientific Field: Technological engineering

Field of Academic Expertise: Chemical engineering

UDC Number: 667.281:546.212:542.92'7:539.12:661.882'022.14:544.773.432

SADRŽAJ:

SPISAK OZNAKA	1
SPISAK SLIKA.....	2
SPISAK TABELA.....	7
POGLAVLJE I - UVOD	
UVOD.....	9
POGLAVLJE II - TEORIJSKI DEO	
1. UTICAJ OTPADNIH VODA IZ TEKSTILNE INDUSTRIJE NA ŽIVOTNU SREDINU	12
1.1. Napredni oksidacioni procesi.....	12
1.2. Poluprovodnici.....	14
1.3. Titan-dioksid kao fotokatalizator.....	16
1.3.1. Sinteza koloidnih nanočestica TiO ₂ metodom kisele hidrolize pomoću TiCl ₄	18
1.3.2. Mehanizam heterogene fotokatalize pomoću nanočestica TiO ₂	20
1.3.3. Fotodegradacija organskih boja pomoću TiO ₂	26
1.3.4. Imobilizacija nanočestica TiO ₂ tokom fotokatalitičkih procesa.....	30
2. HIDROGELOVI	32
2.1. Bubrenje hidrogelova.....	33
2.2. Metode sinteze hidrogelova	34
2.3. Klasifikacija hidrogelova	38
2.3.1. pH-osetljivi hidrogelovi.....	40
2.4. Mehnička svojstva hidrogelova	41
2.5. Primena hidrogelova	43
3. POLISAHARIDI KOJI SE KORISTE ZA SINTEZU HIDROGELOVA.....	45
3.1. Hitozan.....	45
3.1.1. Fizičko-hemijska svojstva hitozana.....	47
3.1.2. Hemijska reaktivnost i preradljivost hitozana	48
3.1.3. Biološka svojstva hitozana	49
3.1.4. Primena hitozana	49
3.2. Alginat	51

3.2.1.	Formiranje gela natrijum-alginata	53
3.2.2.	Primena alginata	54
4.	PRIMENA HIDROGELOVA ZA IMOBILIZACIJU NANOČESTICA TITAN-DIOKSIDA.....	55
POGLAVLJE III - EKSPERIMENTALNI DEO		
5.	REAKTANTI ZA SINTEZU HIDROGELOVA.....	59
5.1.	Prirodni polimeri.....	59
5.2.	Monomeri.....	60
5.3.	Inicijator i ubrzivači.....	61
5.4.	Umreživač.....	62
5.5.	Emulgator.....	63
6.	FOTOKATALIZATOR	64
6.1.	Sinteza nanočestica TiO ₂	64
6.2.	Komercijalno dostupne nanočestice TiO ₂	64
7.	SINTEZA HIDROGELOVA I IMOBILIZACIJA NANOČESTICA TiO ₂	65
7.1.	Sinteza hidrogelova hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline.....	65
7.1.1.	Imobilizacija nanočestica TiO ₂ na/u hidrogelove hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline.....	66
7.2.	Sinteza mikročestica na bazi hitozana i poli(metakrilne kiseline) inverznom suspenzionom polimerizacijom	67
7.2.1.	Imobilizacija nanočestica TiO ₂ na mikročestice hitozana i poli(metakrilne kiseline)	68
7.3.	Sinteza interpenetrirajućih mreža na bazi natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline.....	69
7.3.1.	Imobilizacija nanočestica TiO ₂ na interpenetrirajuće mreže natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline	70
8.	KARAKTERIZACIJA HIDROGELOVA I TiO ₂ /HIDROGEL NANOKOMPOZITA	71
8.1.	Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama.....	71
8.2.	Skenirajuća elektronska mikroskopija i Energetska disperziona spektroskopija sintetisanih uzoraka.....	71
8.3.	Ispitivanje mehaničkih svojstava nanokompozita na bazi hidrogelova hitozana i interpenetrirajućih mreža natrijum-alginata.....	72

8.4.	Termička analiza nanokompozita na bazi hidrogelova hitozana i interpenetrirajućih mreža natrijum-alginata.....	72
8.5.	Optička mikroskopija nanokompozita na bazi mikročestica hitozana.....	72
8.6.	Određivanje specifične površine nanokompozita na bazi mikročestica hitozana	73
8.7.	Ispitivanje bubrenja nanokompozita na bazi hidrogelova hitozana i interpenetrirajućih mreža natrijum-alginata.....	73
8.7.1.	Parametri mreže hidrogelova.....	74
9.	UKLANJANJE BOJA ZA TEKSTIL IZ VODENIH RASTVORA	77
9.1.	Kisele boje za tekstil	77
9.2.	Reaktivne boje za tekstil	78
9.3.	Direktne boje za tekstil	79
9.4.	Katjonske boje	80
9.5.	Uklanjanje boja iz vodenih rastvora	81
9.5.1.	Fotoliza.....	81
9.5.2.	Uklanjanje boja za tekstil pomoću nanokompozita.....	81
9.5.3.	Ponovna upotreba	82

POGLAVLJE I - REZULTATI I DISKUSIJA

10.	NANOKOMPOZITI DOBIJENI IMOBILIZACIJOM NANOČESTICA TiO_2 NA HIDROGEL HITAZANA, ITAKONSKE KISELINE I METAKRILNE KISELINE	84
10.1.	Karakterizacija $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita	84
10.1.1.	FE-SEM i EDX analiza $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita	84
10.1.2.	FTIR analiza $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita.....	88
10.1.3.	Termička svojstva $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita.....	89
10.1.4.	Bubrenje $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita	91
10.1.5.	Mehanička svojstva $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita	95
10.2.	Primena $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita za uklanjanje boja za tekstil	96
10.2.1.	Fotoliza azo boja.....	96
10.2.2.	Uklanjanje boje <i>C.I. Acid Orange 7</i> iz vodenog rastvora pomoću $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita u mraku i tokom osvetljavanja	97
10.2.3.	Uklanjanje kiselih azo boja iz vodenih rastvora pomoću $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita u mraku i tokom osvetljavanja.....	105

10.2.4. Uklanjanje reaktivnih azo boja iz vodenih rastvora pomoću TiO ₂ /Ch/IA/MA nanokompozita u mraku i tokom osvetljavanja	107
10.2.5. Uklanjanje direktne azo boje iz vodenog rastvora pomoću TiO ₂ /Ch/IA/MA nanokompozita u mraku i tokom osvetljavanja	110
10.2.6. Ponovna upotreba TiO ₂ /Ch/IA/MA nanokompozita	111
11. NANOKOMPOZITI DOBIJENI IMOBILIZACIJOM NANOČESTICA TiO ₂ NA MIKROČESTICE HITOZANA I POLI(METAKRILNE KISELINE)	112
11.1. Karakterizacija mikročestica Ch/PMA i TiO ₂ /Ch/PMA nanokompozita ..	112
11.1.1. Optička mikroskopija mikročestica Ch/PMA i TiO ₂ /Ch/PMA nanokompozita	112
11.1.2. FE-SEM i EDX analiza mikročestica Ch/PMA i TiO ₂ /Ch/PMA nanokompozita	113
11.1.3. Adsorpciono-desorpciona izoterma azota mikročestica Ch/PMA i TiO ₂ /Ch/PMA nanokompozita	115
11.1.4. FTIR analiza mikročestica Ch/PMA i TiO ₂ /Ch/PMA nanokompozita ..	116
11.2. Uklanjanje anjonskih azo boja iz vodenih rastvora pomoću mikročestica Ch/PMA i TiO ₂ /Ch/PMA nanokompozita	118
11.2.1. Uklanjanje kiselih azo boja iz vodenih rastvora pomoću mikročestica Ch/PMA i TiO ₂ /Ch/PMA nanokompozita	118
11.2.2. Uklanjanje reaktivnih boja iz vodenih rastvora pomoću mikročestica Ch/PMA i TiO ₂ /Ch/PMA nanokompozita	121
11.2.3. Uklanjanje direktne azo boje iz vodenog rastvora pomoću mikročestica Ch/PMA i TiO ₂ /Ch/PMA nanokompozita	123
11.3. Uticaj pH rastvora na uklanjanje boje <i>C.I. Acid Orange 7</i> iz vodenog rastvora pomoću mikročestica Ch/PMA i TiO ₂ /Ch/PMA nanokompozita	124
11.4. Ispitivanje ponovne upotrebe TiO ₂ /Ch/PMA nanokompozita za uklanjanje boje <i>C.I. Acid Orange 7</i> iz vodenog rastvora	128
12. NANOKOMPOZITI DOBIJENI IMOBILIZACIJOM NANOČESTICA TiO ₂ NA INTERPENETRIRAJUĆE MREŽE NATRIJUM-ALGINATA I DELIMIČNO NEUTRALISANE POLI(METAKRILNE KISELINE)	131
12.1. Karakterizacija interpenetrirajućih mreža natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline	131
12.1.1. FTIR analiza IPM natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline	131
12.1.2. Termogravimetrijska analiza IPM natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline	133

12.1.3. SEM analiza IPM natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline	134
12.1.4. Ispitivanje bubrenja IPM natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline	134
12.1.5. Mehanička svojstva IPM natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline	138
12.2. Uklanjanje boje metilensko plavo iz vodenog rastvora u prisustvu TiO ₂ /IPM nanokompozita	139
 POGLAVLJE V - ZAKLJUČAK	
ZAKLJUČAK.....	143
 POGLAVLJE VI - LITERATURA	
LITERATURA.....	149
BIOGRAFIJA.....	176
Изјава о ауторству.....	177
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада	178
Изјава о коришћењу	179

SPISAK OZNAKA

A	-Natrijum-alginat
AB113	-Boja za tekstil <i>C.I. Acid Blue 113</i>
AO7	-Boja za tekstil <i>C.I. Acid Orange 7</i>
AR18	-Boja za tekstil <i>C.I. Acid Red 18</i>
BET	-Brunauer, Emmett i Teller-ova teorija
C	-Sintetisane koloidne nanočestice TiO ₂
Ch	-Hitozan
D	-Komercijalne nanočestice TiO ₂ (Degusa P25)
DB78	-Boja za tekstil <i>C.I. Direct Blue 78</i>
DSC	-Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
DTG	-Diferencijalna termogravimetrijska analiza
EDX	-Energetska disperziona spektroskopija
FTIR	-Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
IA	-Itakonska kiselina
IPM	-Interpenetrirajuća polimerna mreža
KPS	-Kalijum-peroksidisulfat
KPyS	-Kalijum-pirosulfat
MA	-Metakrilna kiselina
MBA	- <i>N,N'</i> -metilenbisakrilamid
MP	-Boja metilensko plavo
PMA	-Poli(metakrilna kiselina)
RB5	-Boja za tekstil <i>C.I. Reactive Black 5</i>
RY17	-Boja za tekstil <i>C.I. Reactive Yellow 17</i>
SEM	-Skenirajuća elektronska mikroskopija
semi-IPN	-Semi-interpenetrirajuća polimerna mreža
TEMED	- <i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletildiamin
TGA	-Termogravimetrijska analiza
UV/Vis	-Ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija

SPISAK SLIKA

Slika 1.1. Primena fotokatalize	14
Slika 1.2. Shematski prikaz položaja energetske zone kod metala, poluprovodnika i izolatora [25].....	14
Slika 1.3. Primesni provodnik n- i p-tipa.....	15
Slika 1.4. Jedinična ćelija rutil (a), brukit (b) i anatas (c) kristalne forme TiO ₂	16
Slika 1.5. Dijagram redukcionog potencijala fotoekscitovanih elektrona u provodnoj traci i oksidacioni potencijal šupljina u valentnoj traci nanočestice TiO ₂ anatas kristalne pH 7,0 [31].....	17
Slika 1.6. Shematski prikaz sinteze nanočestica TiO ₂ kiselom hidrolizom TiCl ₄ [41, 42]	19
Slika 1.7. Ilustracija glavnih procesa koji se dešavaju prilikom osvetljavanja nanočestice TiO ₂ : formiranje elektrona u provodnoj traci i pozitivnih šupljina u valentnoj traci [23].....	22
Slika 1.8. Uticaj početne koncentracije na efikasnost fotodegradacije boje <i>C.I. Basic Violet 10</i> pomoću katalizatora TiO ₂ [50].....	23
Slika 1.9. Shema protonovanja i deprotonovanja hidroksilnih grupa na površini TiO ₂ što dovodi do pozitivnog ili negativnog naelektrisanja površine nanočestice. Izoelektrična tačka TiO ₂ (pH _{iep}) ima vrednosti između 5,8 i 7,5 [59-61]	24
Slika 1.10. Uticaj pH rastvora na fotodegradaciju <i>C.I. Acid Orange 7</i> pomoću Qa-TiO ₂ /LDHs nanokompozita [62]	25
Slika 1.11. Uticaj vremena osvetljavanja na smanjenje maksimuma na talasnoj dužini azo boje u UV spektru [66].....	26
Slika 1.12. Predloženi mehanizam degradacije boje <i>C.I. Acid Orange 7</i> [65, 67, 68, 77]	28
Slika 1.13. Predloženi mehanizam fotokatalitičke degradacije boje metilensko plavo [78]	29
Slika 2.1. Shematski prikaz strukture hidrogela	32

Slika 2.2. Shematski prikaz metoda za formiranje hemijski umreženih hidrogelova pomoću radikalne polimerizacije (a) vinilnih monomera i (b) makromomera, (c) reakcija bočnih funkcionalnih grupa, (d) upotreba jonizujućeg zračenja [117]	35
Slika 2.3. Shematski prikaz metoda za formiranje fizički umreženih hidrogelova putem (a) jonskih interakcija, (b) hidrofobnih interakcija, (c) stereokompleksiranjem, (d) kalemljenjem kopolimera i (e) spajanjem specifičnih molekula [117]	37
Slika 2.4. Stimulansi koji utiču na bubrenje hidrogelova	39
Slika 2.5. Bubrenje pH-osetljivih hidrogelova: a) anjonski hidrogel, b) katjonski hidrogel [142]	40
Slika 2.6. Uticaj pH na zapreminu anjonskih, katjonskih i amfifilnih hidrogelova [143]	41
Slika 3.1. Molekulska struktura hitozana	46
Slika 3.2. Shema dobijanja hitozana iz hitina	46
Slika 3. 3. Struktra alginata (G-ostatak guluronske kiseline, M-ostatak manuronske kiseline)	51
Slika 3. 4. Postupak dobijanja natrijum-alginata iz braon algi	52
Slika 3.5. „Egg-box“ model – umrežavanje alginata dvovalentnim katjonima	53
Slika 4.1. Ilustracija rasta nanočestica TiO ₂ na hitozanu u obliku filma sol-gel metodom [249]	55
Slika 4.2. Fotografije sfera hitozana sa i bez nanočestica TiO ₂ . Prilikom sinteze je varirana koncentracija hitozana u rastvoru: (A) 2% hitozan, (B) nanočestice TiO ₂ u 2% hitozanu, (C) 3% hitozan, (B) nanočestice TiO ₂ u 3% hitozanu [251]	56
Slika 5.1. Struktura itakonske kiseline	60
Slika 5.2. Struktura metakrilne kiseline	60
Slika 5.3. Struktura kalijum-peroksidisulfata	61
Slika 5.4. Struktura kalijum-pirosulfata	61
Slika 5.5. Struktura tetrametiletilendiamina	62
Slika 5.6. Struktura <i>N,N'</i> -metilenbisakrilamida	62
Slika 5.7. Struktura Tween [®] 80	63

Slika 7.1. Shematski prikaz aparature za dobijanje mikročestica	68
Slika 9.1. Tautomerna formula boje <i>C.I. Acid Orange 7</i>	77
Slika 9.2. Strukturna formula boje <i>C.I. Acid Red 18</i>	78
Slika 9.3. Strukturna formula boje <i>C.I. Acid Blue 113</i>	78
Slika 9.4. Strukturna formula boje <i>C.I. Reactive Yellow 17</i>	79
Slika 9.5. Strukturna formula boje <i>C.I. Reactive Black 5</i>	79
Slika 9.6. Strukturna formula boje <i>C.I. Direct Blue 78</i>	80
Slika 9.7. Strukturna formula boje metilensko plavo.....	80
Slika 10.1. SEM mikrografije uzoraka sa i bez nanočestica TiO_2 i odgovarajući EDX spektri: (a, a') B_{hg} (poprečni presek, uvećanje x500),(b, b') $0.2C_i$ (površina, x1000), (c, c') $0.2D_i$ (površina, x10000), (d, d') $0.2C_s$ (poprečni presek, x5000) i (e, e') $0.2D_s$ (poprečni presek, x10000)	85
Slika 10.2. SEM mikrografije poprečnog preseka uzoraka: (a) B_{hg} ; (b) $0.2C_i$; (c) $0.2D_i$; (d) $0.2C_s$; (e) $0.2D_s$; (f) $0.2C_{s,i}$ i (g) $0.2D_{s,i}$ (sve mikrografije su snimljene pri uvećanju x500).....	87
Slika 10.3. FTIR spektri uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$	88
Slika 10.4. TGA (a) i DTG (b) krive za uzorke B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$	89
Slika 10.5. DSC termogrami uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$	90
Slika 10. 6. Krive bubrenja uzorka B_{hg} i $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita pri pH 5,6, 6,2 i 7,5	93
Slika 10.7. Modul sačuvane energije (G') u zavisnosti od frekvencije (f) za uzorke B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$ nabubrele do ravnoteže u rastvoru pH vrednosti 5,6 na 25 °C	95
Slika 10.8. Fotolitička degradacija boja RB5 i AB113 u zavisnosti od vremena	97
Slika 10.9. Sorpcija boje AO7 iz rastvora u mraku tokom 8 h pomoću: (a) referentnog uzorka i nanokompozita dobijenih potapanjem u koloidni rastvor/suspenciju nanočestica TiO_2 ; (b) uzorka kod kojih su nanočestice TiO_2 dodate tokom sinteze i (c) uzorka kod kojih su nanočestice TiO_2 imobilisane tokom sinteze, a potom potapanjem (pH=5,6) ..	98
Slika 10.10. Izgled uzorka B_{hg} i $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita nakon sorpcije boje AO7 u mraku (8 h i 24 h)	100

Slika 10.11. Uklanjanje boje AO7 iz rastvora pod UV svetlom tokom 8 h pomoću: (a) referentnog uzorka i nanokompozita dobijenih potapanjem u koloidni rastvor/suspenciju nanočestica TiO ₂ ; (b) nanokompozita dobijenih dodatkom nanočestica TiO ₂ tokom sinteze; (c) nanokompozita dobijenih dodatkom nanočestica TiO ₂ tokom sinteze i potapanjem u koloidni rastvor/suspenciju nanočestica TiO ₂ (pH=5,6).....	101
Slika 10.12. Izgled uzorka B _{hg} i TiO ₂ /Ch/IA/MA nanokompozita nakon 8 h i 24 h uklanjanja boje AO7 u prisustvu lampe	103
Slika 10.13. Fotokatalitička efikasnost TiO ₂ /Ch/IA/MA nanokompozita nakon tri ciklusa osvetljavanja lampom (t=8 h, pH=5,6)	104
Slika 10.14. (a, a') Sorpcija boje AR18 u mraku i fotografije uzoraka B _{hg} , 0.2C _i i 0.2D _i nakon 8 h i 24 h; (b, b') uklanjanje boje AR18 tokom osvetljavanja i fotografije uzoraka nakon 8 h i 24 h (pH = 6,1)	105
Slika 10.15. (a, a') Sorpcija boje AB113 u mraku i fotografije uzoraka B _{hg} , 0.2C _i i 0.2D _i nakon 8 h i 24 h; (b, b') uklanjanje boje AB113 tokom osvetljavanja i fotografije uzoraka nakon 8 h i 24 h. (pH=6,3).....	107
Slika 10.16. (a, a') Sorpcija boje RY17 u mraku i fotografije uzoraka B _{hg} , 0.2C _i i 0.2D _i nakon 8 h i 24 h; (b, b') uklanjanje boje RY17 tokom osvetljavanja i fotografije uzoraka nakon 8 h i 24 h (pH=7,5)	108
Slika 10.17. (a, a') Sorpcija boje RB5 u mraku i fotografije uzoraka B _{hg} , 0.2C _i i 0.2D _i nakon 8 h i 24 h; (b, b') uklanjanje boje RB5 tokom osvetljavanja i fotografije uzoraka nakon 8 h i 24 h (pH=6,2)	109
Slika 10.18. (a, a') Sorpcija boje DB78 u mraku i fotografije uzoraka B _{hg} , 0.2C _i i 0.2D _i nakon 8 h i 24 h; (b, b') uklanjanje boje DB78 tokom osvetljavanja i fotografije uzoraka nakon 8 h i 24 h (pH = 5,6)	110
Slika 10.19. Ponovna upotreba uzorka 0.2C _i i fotodegradacije boje AR18 u četiri uzastopna ciklusa osvetljavanja (t=8 h, pH=6,2).....	111
Slika 11.1. Mikrofotografije uzorka: (a) mikročestica B _{mic} nakon sinteze, (b) suva mikročestica B _{mic} i (c) nabubrela mikročestica B _{mic} (pH 2,0); (d) uzorak B-0.1TiO ₂ nakon imobilizacije i (e) suva mikročestica B-0.1TiO ₂	113
Slika 11.2. EDX spektri uzoraka (a) B _{mic} i (b) B-0.1TiO ₂	114

Slika 11.3. SEM mikrografije uzoraka: (a, a') B_{mic} i (b, b') $B-0.1TiO_2$ (uvećanja x500 i x5000).....	114
Slika 11.4. (a) Adsorpciona i desorpciona kriva za uzorak $B-0.1TiO_2$; (b) Zapremina i raspodela veličina pora pri adsorpciji azota na uzorku $B-0.1TiO_2$	115
Slika 11.5. FTIR spektri uzoraka B_{mic} i $B-0.1TiO_2$	117
Slika 11.6. Sorpcija boje (a) AO7, (b) AR18 i (c) AB113 iz vodenih rastvora i odgovarajuće fotografije uzoraka nakon 24 h eksperimenta u mraku (a', b', c') i uklanjanje boje prilikom osvetljavanja (a'', b'', c'') (pH=5,6; 6,2; 6,3 za rastvore boje AO7, AR18 i AB113, redom).....	119
Slika 11.7. Sorpcija boje (a) RY17 i (b) RB5 iz vodenih rastvora i odgovarajuće fotografije uzoraka nakon 24 h eksperimenta u mraku (a', b') i uklanjanje boje prilikom osvetljavanja (a'', b'') (pH= 7,5; 5,8 za RY17 i RB5).....	122
Slika 11.8. Sorpcija boje (a) DB78 iz vodenog rastvora i odgovarajuće fotografije uzoraka nakon 24 h eksperimenta u mraku (a') i uklanjanje boje prilikom osvetljavanja (a'') (pH=5,6).....	124
Slika 11.9. Sorpcija boje AO7 iz vodenog rastvora na (a) $pH_{rastv} = 2,0$ i (b) ($pH_{rastv} = 8,0$) i odgovarajuće fotografije uzoraka nakon 24 h eksperimenta u mraku (a', b') i uklanjanje boje prilikom osvetljavanja (a'', b'') (pH=5,6).....	126
Slika 11.10. Ponovna upotreba uzorka $B-0.1TiO_2$ i efikasnost fotodegradacije nakon tri ciklusa osvetljavanja lampom na pH 2,0, 5,6 i 8,0 ($t=24$ h).....	129
Slika 12.2. FTIR spektri uzoraka A/20/5 i A/20/10.....	132
Slika 12.3. TGA (a) i DTG (b) krive uzoraka A/20/5 i A/20/10.....	133
Slika 12.4. SEM mikrografije poprečnog preseka uzoraka (a) A/20/5 i (b) A/20/10 ..	134
Slika 12.5. Uticaj stepena umreženja i stepena neutralizacije MA na bubrenje sintetisanih IPM na pH 7,5: (a) uzorci sa 5 mas.% umreživača i (b) uzorci sa 10 mas.% umreživača.....	136
Slika 12.6. Modul sačuvane energije (G') u zavisnosti od frekvencije (f) za uzorke A/20/5 i A/20/10 na 25 °C nabubrene do ravnoteže u puferskom rastvoru pH vrednosti 7,5.....	138
Slika 12.7. Uklanjanje boje MP uzorcima sa 5 mas.% umreživača: (a, a') sorpcija u mraku i odgovarajuće fotografije uzoraka nakon 8 i 24 h trajanja eksperimenta; (b, b')	

uklanjanje tokom osvetljavanja i odgovarajuće fotografije uzoraka nakon 8 i 24 h trajanja eksperimenta (pH = 7,5) 140

Slika 12.8. Uklanjanje boje MP uzorcima sa 10 mas.% umreživača: (a, a') sorpcija u mraku i prateće fotografije uzoraka nakon 8 i 24 h trajanja eksperimenta; (b, b') uklanjanje tokom osvetljavanja i prateće fotografije uzoraka nakon 8 i 24 h trajanja eksperimenta (pH = 7,5) 141

SPISAK TABELA

Tabela 1.1. Primarni fotokatalitički procesi na nanočesticama TiO ₂	20
Tabela 7.1. Pregled sintetisanih uzoraka (referentni i TiO ₂ /hidrogel nanokompozita) ..	67
Tabela 7.2. Pregled sintetisanih IPM	70
Tabela 10.1. Uticaj pH vrednosti rastvora na grupe prisutne u hitozanu, metakrilnoj i itakonskoj kiselini i nanočesticama TiO ₂	91
Tabela 10.2. Ravnotežni stepen bubrenja i veličina pora referentnog uzorka i TiO ₂ /Ch/IA/MA nanokompozita	94
Tabela 11.1. Teksturalne karakteristike mikročestica B_{mic} i $B-0.1TiO_2$	116
Tabela 11.2. Uticaj pH rastvora boje AO7 na proces fotodegradacije pomoću $B-0.1TiO_2$ mikročestica.....	127
Tabela 12.1. Vrednosti parametara mreže za IPM sa 5 mas.% i 10 mas.% umreživača	137

Poglavlje I

UVOD

UVOD

Mnoge industrije kao što su tekstilna, prehrambena, gumarska, kozmetička, industrija boja, papira itd., koriste boje u procesu proizvodnje pri čemu nastaju značajne količine zagađenih otpadnih voda. Za takve vode je karakteristična velika hemijska potrošnja kiseonika (HPK), prisustvo suspendovanih čvrstih materija, neprijatan miris, toksičnost i obojenost. Kompleksna aromatična struktura i poreklo boja čini ih stabilnim i postojanim, što istovremeno otežava njihovo uklanjanje i degradaciju. Degradacija određenih vrsta boja tokom oksidacije, hidrolize i drugih hemijskih procesa u otpadnim vodama dovodi do stvaranja proizvoda koji su takođe štetni i zahtevaju odgovarajući dalji tretman.

Sve rigorozniji zakoni o zaštiti životne sredine naročito pogađaju tekstilnu industriju kao velikog zagađivača, pa se stoga podstiče razvoj novih, efikasnijih i jeftinijih postupaka za uklanjanje boja iz otpadnih voda. Glavni nedostatak sorpcionih procesa koji su u primeni leži u činjenici da se prilikom tretmana otpadnih voda zagađivač vezuje za sorbent, pa samim tim samo dolazi do prelaska zagađivača iz jedne u drugu fazu, ali ne i do degradacije nepoželjnih supstanci u proizvode koji ne bi bili štetni po životnu sredinu. Na taj način se stvara sekundarno zagađenje koje zahteva naknadni tretman i poskupljuje sam proces prečišćavanja. S druge strane, biološki tretman može biti veoma spor i neefikasan, pa se mnoge boje ne razgrađuju, već se samo adsorbuju na mulju, pri čemu nastaju velike količine mulja koji se ne može dalje koristiti.

Pojavom naprednih oksidacionih procesa (eng. „Advanced oxidation processes“, AOPs) učinjen je pomak u razvoju metoda za prečišćavanje otpadnih voda. U ovim procesima se formiraju hidroksil-radikali ($\text{OH}\cdot$) sposobni da oksiduju veliki broj organskih zagađivača do proizvoda koji nisu štetni. Veliku pažnju istraživača privukla je heterogena fotokatalitička oksidacija u kojoj se kao fotokatalizator koriste nanočestice TiO_2 , cink-oksida, gvožđe(III)-oksida, kadmijum-sulfida i cink-sulfida. Najzastupljenije su nanočestice TiO_2 zahvaljujući odličnim fotokatalitičkim svojstvima, ali i činjenici da su netoksične, jeftine i komercijalno dostupne, kao i mogućnosti da se koriste višekратно. Komercijalne nanočestice TiO_2 , kao što je Degussa P25, pokazuju zavidnu fotokatalitičku aktivnost u procesu razgradnje organskih zagađivača. Međutim, ove nanočestice imaju veliku sklonost ka aglomeraciji čime je njihova ukupna aktivnost

smanjena. Stoga je u toku niz istraživanja koja imaju za cilj razvoj novih metoda za sintezu nanočestica TiO_2 različitih oblika i veličine, kontrolisane kristaliničnosti kao i površinske strukture koje bi posedovale poboljšanu fotokatalitičku aktivnost u odnosu na komercijalno dostupne nanočestice fotokatalizatora (npr. Degussa P25).

Kako je komercijalni fotokatalizator u formi praha, nakon njegove primene za prečišćavanje otpadnih voda neophodno je da se nanočestice TiO_2 odvoje od vode, što poskupljuje i produžava sam proces prečišćavanja. Jedan od načina da se prevaziđe ovaj nedostatak je imobilizacija nanočestica TiO_2 na čvrst nosač, čime bi se izbegla faza separacije. U literaturi je ispitano više različitih nosača, kao što su staklo, silika gel, metali, keramika, polimeri (hitozan, poli(*N*-vinil-2-pirolidon), poli(vinil alkohol), poli(akrilna kiselina)), vlakna, zeoliti, razne vrste glina, aktivni ugalj itd. Od navedenih nosača polimerni preuzimaju primat i to naročito umreženi polimeri kao što su hidrogelovi. Pored sposobnosti vezivanja nanočestica TiO_2 , prednost hidrogelova u odnosu na ostale nosače ogleda se i u mogućnosti sorpcije boja iz vode čime se olakšava i ubrzava prečišćavanje otpadne vode.

U okviru ove doktorske disertacije pripremljeni su nanokompoziti imobilizacijom koloidnih nanočestica TiO_2 i komercijalnog praha TiO_2 (Degussa P25), kao fotokatalizatora, na polimerne nosače sintetisane na bazi prirodnih polimera. Kao čvrsti nosači su korišćeni: a) hidrogelovi hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline, b) mikročestice na bazi hitozana i poli(metakrilne kiseline) i c) interpenetrirajuće mreže natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline.

Cilj disertacije bio je da se razvije postupak sinteze kao i da se izvrši karakterizacija novih TiO_2 /hidrogel nanokompozita koji bi se testirali u procesu fotokatalitičke razgradnje različitih boja prisutnih u otpadnim vodama iz tekstilne industrije. Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su usmerena na ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti koloidnih nanočestica TiO_2 imobilisanih na hidrogelove hitozana, metakrilne kiseline i natrijum-alginata. Kako i svojstva nosača značajno utiču na aktivnost nanočestica fotokatalizatora, velika pažnja je posvećena sintezi hidrogelova jer se promenom uslova i načina sinteze može uticati na njihov sastav, oblik i dimenzije. Takođe je ispitana mogućnost višekratne upotrebe nanokompozita što je veoma važno za komercijalnu primenu.

Poglavlje II

Teorijski deo

Uticaj otpadnih voda iz tekstilne industrije na životnu sredinu

Hidrogelovi

Polisaharidi koji se koriste za sintezu hidrogelova

**Primena hidrogelova za imobilizaciju nanočestica titan-
dioksida**

1. UTICAJ OTPADNIH VODA IZ TEKSTILNE INDUSTRIJE NA ŽIVOTNU SREDINU

Tekstilna industrija je globalno veoma važna industrijska grana kako zbog njenih proizvoda koji su neophodni u svakodnevnoj upotrebi, bilo da je reč o odevnim predmetima ili sve prisutnijem tehničkom tekstilu, tako zbog neospornog značajnog učešća u svetskoj ekonomiji. U okviru tekstilne industrije se koristi veliki broj materijala različitog hemijskog sastava i svojstava, a primenjuju se raznovrsne tehnologije i oprema, koji u velikoj meri određuju kvalitet otpadnih voda [1, 2].

Tekstilna industrija je inače veliki potrošač vode, boja, površinski aktivnih materija, različitih organskih rastvarača, jona teških metala i različitih kiselina i baza [3-5]. Glavno zagađenje otpadnih voda potiče iz procesa pripreme, bojenja, štampanja i dorade. Dominantni negativni efekti tekstilne industrije na životnu sredinu su: (a) izuzetno velika potrošnja vode (80-300 l/kg tekstilnih vlakana) i (b) ispuštanje otpadnih voda u rečne tokove (visoke vrednosti hemijske i biološke potrošnje kiseonika (HPK i BPK), neadekvatan pH, veliki sadržaj suspendovanih čestica, obojenost i salinitet) [1].

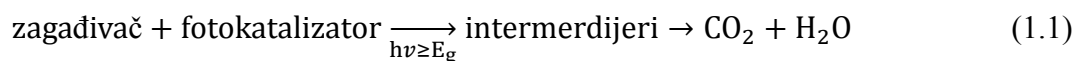
Osim negativnih vizuelnih efekata, prisustvo boja u vodenom ekosistemu sprečava prodiranje sunčevih zraka u dublje slojeve, čime se onemogućava fotosinteza biljaka što uzrokuje akutno trovanje vodene flore i faune [6, 7]. U skladu sa konceptom održivog razvoja, iz ekološki složene proizvodnje u tekstilnoj industriji proizilazi potreba za reciklažom kako otpadne vode tako i hemikalija koje bi se ponovo koristile u narednim ciklusima proizvodnje [8].

1.1. Napredni oksidacioni procesi

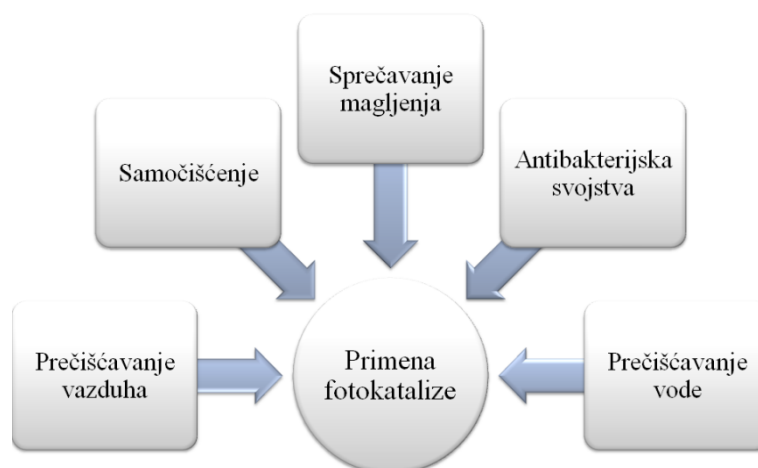
Danas postoji veliki broj metoda za uklanjanje boja iz otpadnih voda tekstilne industrije koje se dele u tri kategorije: biološke, fizičke i hemijske [9-12]. Međutim, postupci koji se trenutno koriste imaju izvesne nedostatke. Komercijano se najviše koriste adsorpcija i koagulacija, a tada dolazi samo do koncentrovanja zagađivača, odnosno njegovog prelaska u sorbent, ali oni na taj način nisu „eliminirani“ ili

„uništeni“ [13, 14]. Takođe, druge konvencionalne metode za tretman otpadnih voda (sedimentacija, filtracija i separacija primenom membrana) povlače sa sobom visoke operativne troškove, a dolazi i do stvaranja toksičnih sekundarnih zagađivača u vodenim ekosistemima [15, 16].

Sve ovo je dovelo do ubrzanog razvoja na polju naprednih oksidacionih procesa (eng. Advanced oxidation processes, AOPs) – inovativnog načina za tretman otpadnih voda [17, 18]. Među njima se posebno izdvojila heterogena fotokatalitička degradacija pomoću poluprovodnika kao katalizatora (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, GaP i ZnS) [19, 20]. Fotokataliza je proces u kom se veoma reaktivne vrste (na primer OH•, O₂^{-•}, ¹O₂, HO₂•) formiraju *in situ* na poluprovodničkom materijalu kada je on izložen svetlosti čija energija je veća ili jednaka energiji energetske procepa. Izuzetna oksidaciona moć ovih vrsta može da izazove degradaciju i, u idealnim uslovima, dovede do potpune mineralizacije mnogih organskih zagađivača prema reakciji 1.1.



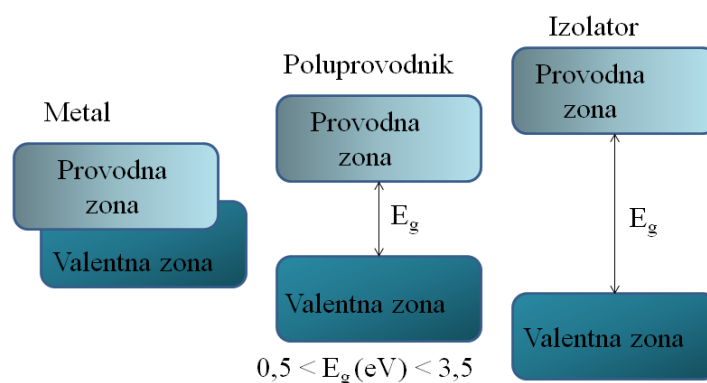
Počeci fotokatalize datiraju još od ranog 20. veka, ali pažnju naučnika i interesovanje za ovu oblast su privukli Fujishima i Honda 1972. godine kada su objavili rad u časopisu *Nature* na temu razlaganja molekula vode usled osvetljavanja TiO₂ [21]. Nekoliko godina nakon što je objavljen ovaj rad, Frank i Bard su pokazali da se cijanid može degradirati pomoću TiO₂ u vodi, što je iniciralo povećano interesovanje za primenu heterogene fotokatalize za prečišćavanje vode [22]. Ova istraživanja predstavljaju prekretnicu koja je dovela da razvoja primene fotokatalize (slika 1.1) [23].



Slika 1.1. Primena fotokatalize

1.2. Poluprovodnici

Poluprovodničke materijale karakteriše postojanje energetskog procepa kao osnovno svojstvo [24]. Energetski procep je razlika između položaja valentne i provodne zone atoma koji sačinjavaju poluprovodnički materijal i predstavlja energiju potrebnu da elektron iz valentnog zone pređe u provodni zonu. Za poluprovodnike ova vrednost se kreće u opsegu od 0,5 do 3,5 eV (Slika 1.2) [25].

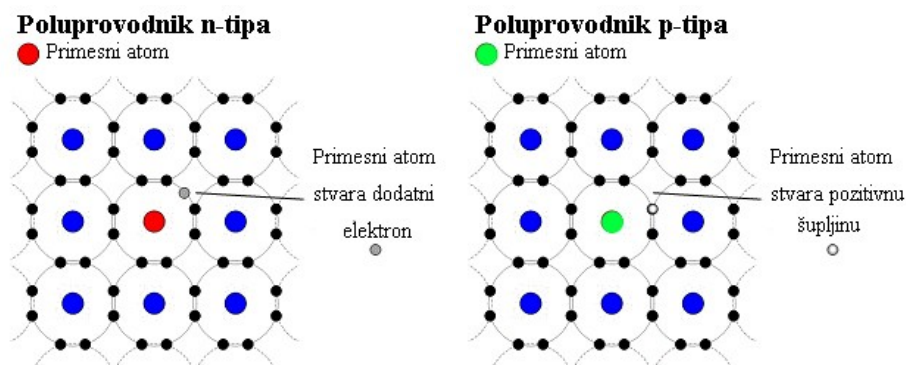


Slika 1.2. Shematski prikaz položaja energetskih zona kod metala, poluprovodnika i izolatora [25]

Na niskim temperaturama elektroni u valentnoj zoni poluprovodničkih materijala nemaju dovoljno energije da savladaju energetske procepe. U tom slučaju je valentna zona poluprovodnika potpuno popunjena elektronima, dok je provodna traka prazna, pa se poluprovodnik ponaša kao izolator. Međutim, sa povećanjem temperature jedan deo elektrona iz valentne zone ima dovoljno energije da savlada energetske procepe i pređe u provodni nivo, a na njegovom mestu ostaje upražnjeno mesto koje se naziva šupljina. Na taj način se dobijaju nosioci naelektrisanja u poluprovodniku, koji zajedno predstavljaju par elektron-šupljina [25].

Poluprovodnici se mogu podeliti na dve osnovne grupe: sopstvene i primesne poluprovodnike. Sopstveni poluprovodnici su potpuno čisti materijali. Kod sopstvenih poluprovodnika svaki slobodan elektron ostavlja za sobom šupljinu tako da je koncentracija slobodnih elektrona jednaka koncentraciji šupljina ($p = n$, p-pozitivno naelektrisanje, odnosno šupljina, a n-negativno naelektrisanje, odnosno elektron). Kod primesnih poluprovodnika u kristalnu rešetku se ugrađuju atomi drugog elementa, koji se zovu primeše, čime se znatno povećava koncentracija slobodnih nosilaca naelektrisanja i dobijaju se poluprovodnici p- i n-tipa [26].

Kod poluprovodnika p-tipa dodaju su akceptorske primeše. Akceptorska primeša ima manjak elektrona, pri čemu se generišu šupljine (slika 1.3). Tako se stvara višak šupljina, pa one predstavljaju većinske nosioce naelektrisanja, a elektroni manjinske nosioce [26].

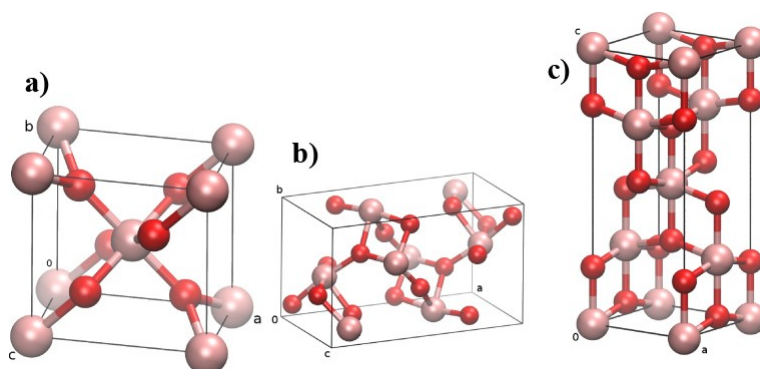


Slika 1.3. Primesni provodnik n- i p-tipa.

Dodavanjem primesnih atoma elemenata pete grupe periodnog sistema, kao i niza drugih elemenata, uvećava se električna provodnost poluprovodnika, jer oni sadrže jedan elektron više u valentnim orbitalama. Zbog toga je ovaj elektron slabije vezan i dovoljne su vrlo male energije toplotnog pobuđivanja (ekscitacije), oko 0,01 – 0,05 eV da bi se elektron oslobodio (slika 1.3). Navedeni primesni atomi daju poluprovodniku slobodne elektrone i označavaju se kao donori elektrona. Poluprovodnik sa ovakvim primesama pored sopstvenih nosilaca naelektrisanja (elektroni i šupljine), sadrži i primesne nosioce (elektrone) i naziva se poluprovodnik n-tipa. Kod ovog tipa poluprovodnika elektroni su glavni (većinski) nosioci naelektrisanja, a šupljine sporedni (manjinski) nosioci naelektrisanja [27].

1.3. Titan-dioksid kao fotokatalizator

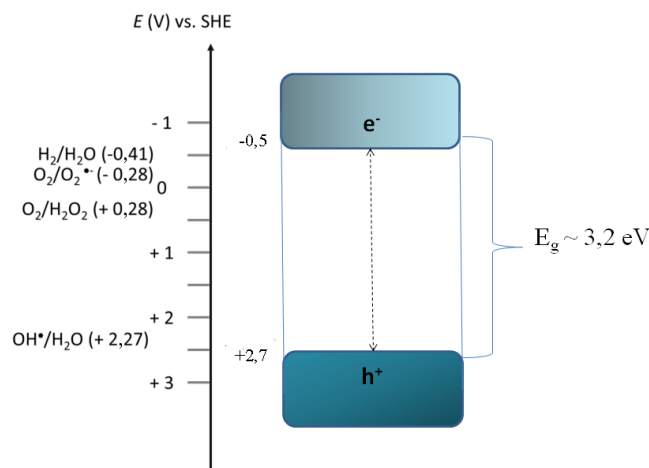
Iako postoji veliki broj katalizatora, TiO_2 je postao sinonim za fotokatalizu zbog svoje izuzetne aktivnosti, hemijske stabilnosti i velike dostupnosti [28]. TiO_2 je poluprovodnik n-tipa i uglavnom se javlja u tri kristalne forme: anatas, rutil i brukit (slika 1.4) [29]. Anatas i rutil poseduju tetragonalnu kristalnu strukturu, dok brukit poseduje ortorombičnu. Anatas je najstabilnija forma ukoliko je veličina čestica manja od 11 nm, dok je rutil najstabilniji za čestice preko 35 nm [30]. U literaturi se može naći da je brukit najstabilniji kada je veličina čestica između 11 i 35 nm, mada postoje publikacije koje pokazuju drugačije rezultate [31, 32].



Slika 1.4. Jedinična ćelija rutil (a), brukit (b) i anatas (c) kristalne forme TiO_2

Do sada je utvrđeno da je anatas forma fotokatalitički najaktivnija. Rutil takođe pokazuje fotokatalitičku aktivnost, ali u manjem obimu [33], dok brukit nema zavidnu aktivnost [34]. Na primer, jedan od najaktivnijih komercijalnih katalizatora Degussa P25 sadrži 60-80% anatas kristalnu forme, a ostatak je rutil. Čist anatas je termički manje stabilan od rutila i na povišenoj temperaturi (700-800 °C) može preći u ovu kristalnu formu. Razlika u fotokatalitičkoj aktivnosti između anatas i rutila se objašnjava razlikom u strukturi rešetke i energetskog procepa ($E_{g,rutil} \sim 3.0$ eV i $E_{g,anatas} \sim 3.2$ eV), ali slabija fotokatalitička aktivnost rutil kristalne forme se pripisuje i manjem kapacitetu apsorpcije kiseonika [35].

Kako su tokom izrade ove disertacije korišćene nanočestice TiO_2 anatas kristalne forme, ona će biti detaljnije objašnjena u nastavku. Kao što je rečeno, vrednost energetskog procepa za anatas iznosi 3,2 eV i zato TiO_2 apsorbuje svetlost samo u UV oblasti spektra ($\lambda_{exc} < 388$ nm) [31]. Na slici 1.6 je predstavljen dijagram oksidoredukcionog potencijala nanočestica TiO_2 anatas kristalne forme u vodenom rastvoru pH vrednosti 7,0 [36].



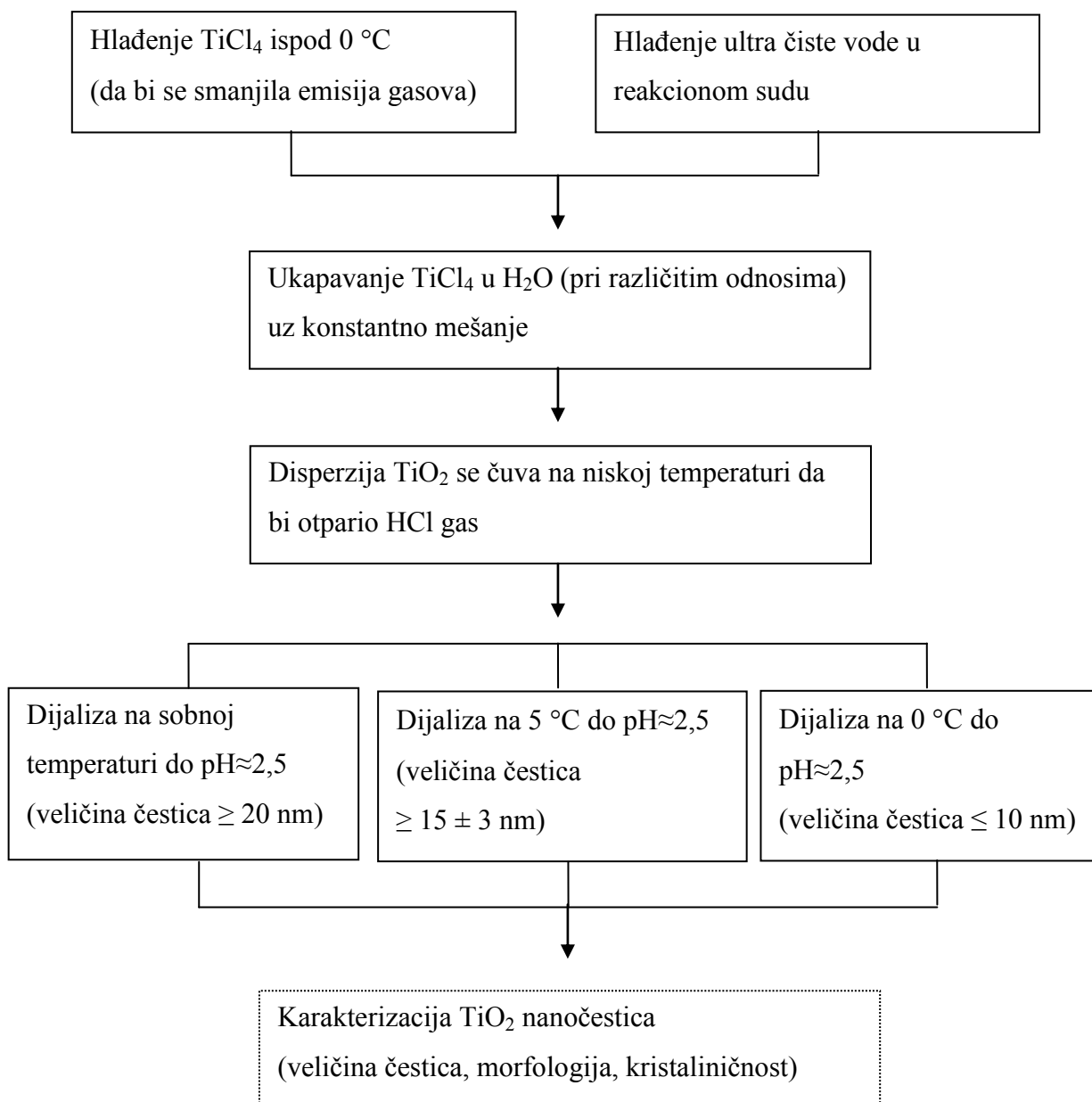
Slika 1.5. Dijagram redukcionog potencijala fotoekscitovanih elektrona u provodnoj traci i oksidacioni potencijal šupljina u valentnoj traci nanočestice TiO_2 anatas kristalne pH 7,0 [31]

Oksidacioni potencijal fotogenerisane šupljine iznosi +2,7 V u odnosu na SHE (standardna elektroda vodonika) i ona poseduje dovoljno energije da oksiduje molekule vode i hidroksilne jone. Tom prilikom se dobijaju hidroksil radikali (OH•). Redukcioni potencijal elektrona koji se nalaze u provodnoj traci je -0,5 V u odnosu na SHE, pa su oni sposobni da redukuju O₂ do O₂^{•-} [36], zbog čega je anatas struktura nanočestice TiO₂ najpoželjnija za primenu u reakcijama fotokatalitičke degradacije organskih zagađivača [37].

1.3.1. Sinteza koloidnih nanočestica TiO₂ metodom kisele hidrolize pomoću TiCl₄

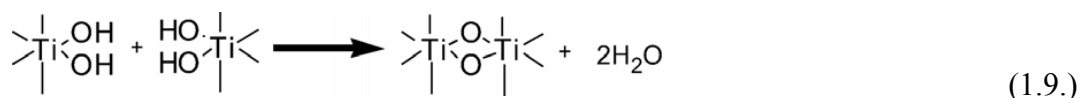
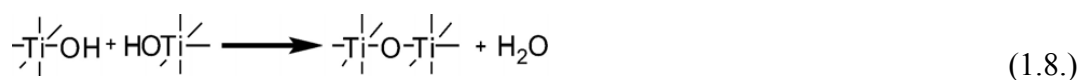
Na osnovu pregleda dosadašnje literature, najčešće korišćene metode za sintezu nanočestica TiO₂ su kisela i bazna hidroliza, emulzione metode, hidrotermalna i solvotermalna metoda, sonohemijska metoda, elektrodepozicija, sol-gel metoda itd [38]. U ovoj disertaciji, nanočestice TiO₂ su sintetisane kiselom hidrolizom titan-tetrahlorida (TiCl₄), pa će ovaj postupak biti detaljnije objašnjen.

U literaturi se uglavnom mogu naći radovi koji se bave hidrolizom titan-tetrahlorida u hlorovodoničnoj kiselini, ali se kao proizvod dobijaju nanočestice TiO₂ rutil ili brukit kristalne strukture [39, 40]. Ukoliko se hidroliza TiCl₄ izvodi u ultra čistoj vodi (voda čija je električna provodljivost manja od 0,1 μS cm⁻¹ na 25 °C), kod dobijenih nanočestica TiO₂ dominira anatas faza [41]. Shematski prikaz postupka kisele hidrolize predstavljen je na slici 1.13.



Slika 1.6. Shematski prikaz sinteze nanočestica TiO_2 kiselom hidrolizom TiCl_4 [41, 42]

Različita istraživanja su pokazala da struktura proizvoda hidrolize TiCl_4 zavisi od koordinativnih grupa Ti(IV) kompleksnog jona [42, 43]. Kada se TiCl_4 rastvori u vodi, atomi titana (Ti) postaju koordinisani jonima Cl^- , OH^- i molekulima H_2O , pa formiraju heksakoordinisani jon $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_n\text{Cl}_x]^{(4-n-x)}$, gde je $m+n+x=6$. Ovaj korak predstavlja početak nukleacije. Polikondenzacija OH grupa je podstaknuta difuzijom Cl^- i H^+ jona, uz postepeno opadanje x vrednosti i povećanje n vrednosti (reakcije 1.8 i 1.9) [42].



Pošto su susedne OH grupe heksakoordinisanih jona veoma blizu, veća je verovatnoća da se proces polikondenzacije odigra po reakciji 1.9. Tada se formiraju TiO_6 oktaedri, koji predstavljaju osnovne gradivne elemente kristalne rešetke TiO_2 i nižu energiju aktivacije za prelazak u kristalnu fazu, pa samim tim i lakšu transformaciju proizvoda polikondenzacije [42].

1.3.2. Mehanizam heterogene fotokatalize pomoću nanočestica TiO_2

Mehanizam procesa heterogene fotokatalize pomoću nanočestica TiO_2 , kao i karakteristična vremena u kojima se odvijaju, prikazani su u tabeli 1.1 [44].

Tabela 1.1. Primarni fotokataliticki procesi na nanočesticama TiO_2

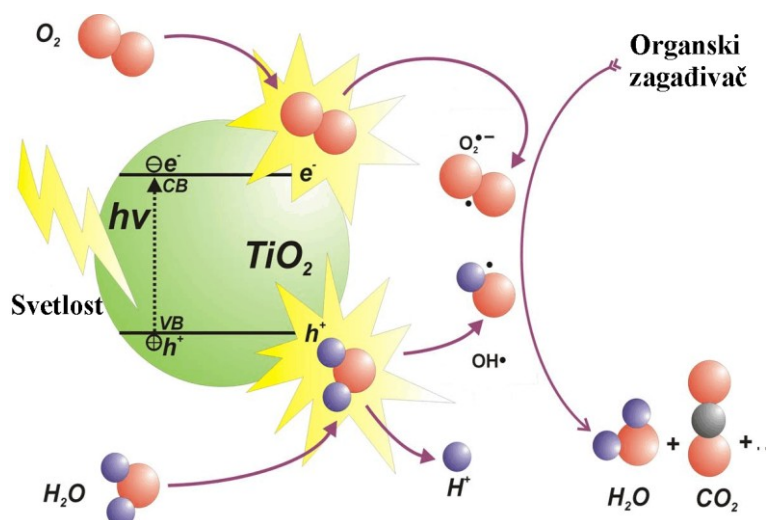
Elektronski korak	Primarni proces	Karakteristično vreme
Stvaranje nosilaca naelektrisanja	$\text{TiO}_2 + h\nu(\text{UV}) \rightarrow h^+ + e^-$	fs (10^{-15} s)
„Trapovanje“ nosilaca naelektrisanja	$h^+ + \text{>Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{\text{>Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\bullet+}\}$	10 ns (10^{-8} s)
<i>Plitki „trapovi“</i>	$e^- + \text{>Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \text{TiOH}^{\text{II}}$	100 ps (10^{-10} s)
<i>Duboki „trapovi“</i>	$e^- + \text{>Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$	10 ns (10^{-8} s)
Rekombinacija nosilaca naelektrisanja	$h^+ + \text{>Ti}^{\text{III}}\text{OH} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	100 ns (10^{-7} s)
	$e^- + \text{>Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	10 ns (10^{-8} s)
Prenos naelektrisanja na površini	$\{\text{>Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\bullet+}\} + \text{D} \rightarrow \text{>Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{D}^{\bullet+}$	100 ns (10^{-7} s)
	$\{\text{>Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} + \text{A} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{A}^{\bullet-}$	ms (10^{-3} s)

Kada nanočestica TiO_2 apsorbira foton energije jednake ili veće energiji energetskeg procepa ($h\nu \geq E_g$), elektron iz valentne trake prelazi u provodnu traku [31, 44]. Usled ekscitovanja, u valentnoj traci ostaje pozitivna šupljina, a provodna traka je popunjena i formiraju se parovi naelektrisanja elektron-šupljina [45]. Proces razdvajanja naelektrisanja nakon apsorpcije svetlosti se odvija u veoma kratkom vremenskom intervalu, reda veličine femtosekunde.

Na svom putu do površine čestice, elektroni i šupljine mogu biti trapovani u nekom od defekata rešetke (nedostatak atoma kiseonika ili titana, ili drugi strukturni defekti) na površini nanočestice ili u njenoj unutrašnjosti [46]. Elektroni i šupljine iz trapovanih stanja mogu da stupaju u reakciju sa molekulima iz okruženja.

Kretanjem kroz poluprovodnički materijal elektroni nailaze na šupljine i dolazi do njihove rekombinacije, odnosno neutralizacije šupljine elektronom. U ovom slučaju, slobodni elektroni zauzimaju prazna mesta – šupljine, što dovodi do nestanka para pokretnih nosilaca naelektrisanja (elektron se vezuje, a šupljina popuni). Obzirom da se u procesu rekombinacije gube nosioci naelektrisanja, u fotokatalitičkim reakcijama je ovo veoma nepovoljan proces, jer se ujedno i smanjuje fotokatalitička aktivnost poluprovodnika [31, 47-49].

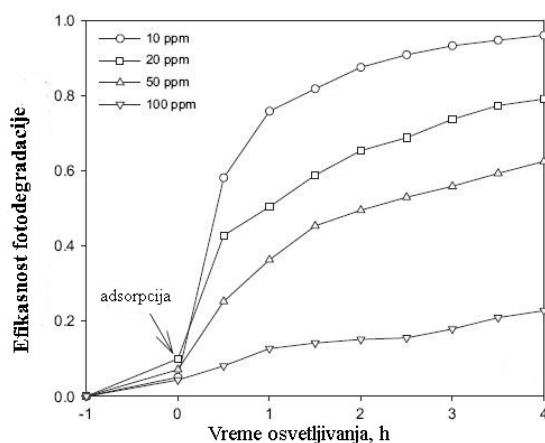
U reakcijama između slobodnih elektrona iz provodne zone, elektrona trapovanih na površini nanočestice i šupljine iz valentne zone i okolnih molekula, uglavnom vode i kiseonika, nastaju izuzetno reaktivne čestice koje su inicijatori fotokatalitičkih procesa: superoksid ($\text{O}^{\bullet-}$), nascentni kiseonik ($^1\text{O}_2$), hidroksil radikal (OH^{\bullet}), hidroperoksil radikal (HO_2^{\bullet}) [45]. Na slici 1.7 su prikazani glavni procesi koji se dešavaju u unutrašnjosti i na površini čestice poluprovodnika tokom osvetljavanja.



Slika 1.7. Ilustracija glavnih procesa koji se dešavaju prilikom osvetljavanja nanočestice TiO₂: formiranje elektrona u provodnoj traci i pozitivnih šupljina u valentnoj traci [23]

Brzina i efikasnost fotokatalitičke degradacije organskih zagađivača pored strukturnih i morfoloških karakteristika samih čestica TiO₂, takođe zavise od velikog broja sledećih operativnih parametara:

Uticaj koncentracije boje: Količina adsorbovane boje na površini fotokatalizatora je od ključne važnosti, jer ona značajno doprinosi efikasnom procesu fotokatalize. Wang i saradnici [50] su zaključili da se procenat degradacije boje smanjuje sa porastom koncentracije, ukoliko se ne menja količina fotokatalizatora (slika 1.8). Drugim rečima, kada koncentracija boje raste, više organskih jedinjenja je adsorbovano na fotokatalizatoru usled čega se smanjuje aktivnost fotokatalizator, a ne može se zanemariti ni uticaj skraćivanja dužine puta svetlosti [50].



Slika 1.8. Uticaj početne koncentracije na efikasnost fotodegradacije boje *C.I. Basic Violet 10* pomoću katalizatora TiO_2 [50]

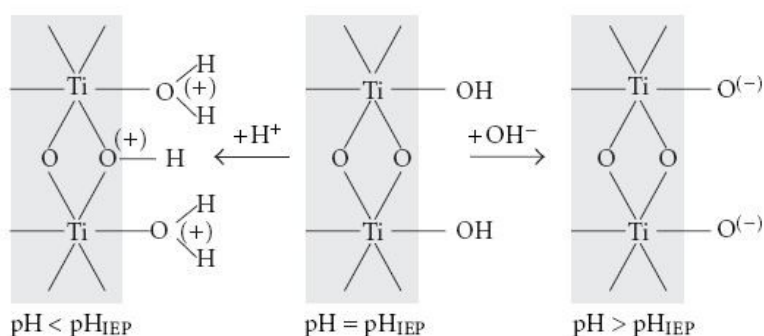
Uticaj koncentracije katalizatora: Na fotodegradaciju utiče koncentracija nanočestica TiO_2 i aglomeracija nanočestica katalizatora pri visokoj koncentraciji. Procenat degradacije boje raste sa porastom koncentracije katalizatora, jer se povećanjem koncentracije TiO_2 povećava broj aktivnih mesta na njegovoj površini što rezultira povećanjem broja OH^\bullet radikala[51]. Međutim, ako koncentracija fotokatalizatora pređe određenu granicu dolazi do zamućenja rastvora i UV zraci neophodni za odigravanje reakcije ne mogu da prodru kroz rastvor, što rezultira smanjenjem efikasnosti fotodegradacije [52, 53].

Uticaj pH: Jedan od najbitnijih parametra koji utiču na efikasnost fotodegradacije je pH vrednost rastvora. Promenom pH se menja površinsko naelektrisanje nanočestica TiO_2 , pa se menja i stepen adsorpcije boje i brzina reakcije fotodegradacije. Površina nanočestice TiO_2 može biti protonovana ili deprotonovana u kiselim ili baznim uslovima prema sledećim reakcijama [54]:



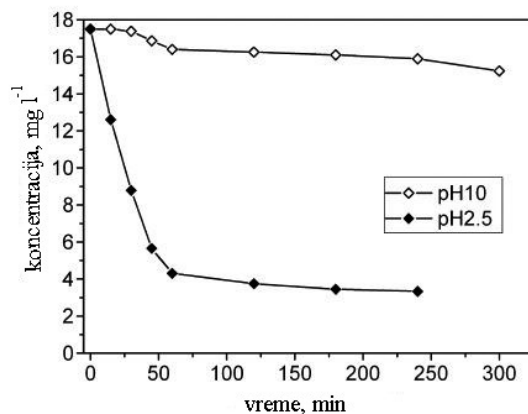
Lachbech i saradnici [55] su došli do zapažanja da nanočestice TiO_2 pokazuju bolju oksidacionu moć na niskim pH, ali veliki višak H^+ može da dovede do smanjenja brzine fotodegradacije organskih jedinjenja. Uočili su da se TiO_2 ponaša kao jaka Lewis-ova kiselina zbog pozitivno naelektrisane površine. Anjonska boja je aromatsko jedinjenje koje ima π elektronski oblak, pa boja može da formira stabilan kompleks donirajući elektrone u praznu d orbitalu titana. Drugim rečima, anjonska boja se ponaša kao jaka Lewis-ova baza i lako se adsorbuje na pozitivno naelektrisanu površinu katalizatora, što pospešuje adsorpciju boje u kiselim uslovima [56]. S druge strane, u baznim uslovima proces formiranja kompleksa nije favorizovan zbog kompeticije adsorpcije hidroksilnih grupa i odbijanja molekula boje sa negativno naelektrisanom površinom katalizatora [55].

Stepen adsorpcije zavisi od početne koncentracije boje, prirode boje, specifične površine katalizatora i pH rastvora. Stepenn adsorpcije je najmanji kada je pH rastvora jednak izoelektričnoj tački TiO_2 (slika 1.9). Vrednost pH na kojoj je površina nanočestica TiO_2 neutralna predstavlja tačku nultog naelektrisanja ili izoelektričnu tačku (*eng.* „point of zero charge“ $\text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pH}_{\text{iep}}$) [57, 58]. Kada je pH vrednost okolnog rastvora niža od pH_{pzc} , dolazi do formiranja pozitivnog naelektrisanja na površini čestica, a ukoliko je pH veći od pH_{pzc} na površini nanočestica TiO_2 je prisutno negativno naelektrisanje. Izoelektrična tačka komercijalnog praha TiO_2 (Degussa P25) iznosi 6,2 [25].



Slika 1.9. Shema protonovanja i deprotonovanja hidroksilnih grupa na površini TiO_2 što dovodi do pozitivnog ili negativnog naelektrisanja površine nanočestice. Izoelektrična tačka TiO_2 (pH_{iep}) ima vrednosti između 5,8 i 7,5 [59-61]

Bouberka i saradnici [62] su ispitali uticaj pH rastvora na fotodegradaciju boje *C.I. Acid Orange 7* i potvrdili su da je fotodegradacija boje mnogo brža u kiseljoj nego u baznoj sredini (slika 1.10). Zaključili su da je u kiseljoj sredini poboljšana adsorpcija boje na površini katalizatora, što ubrzavaja reakciju fotodegradacije.

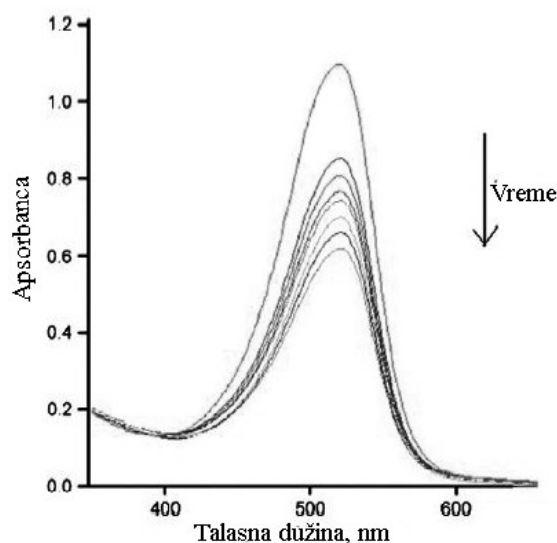


Slika 1.10. Uticaj pH rastvora na fotodegradaciju *C.I. Acid Orange 7* pomoću Q_a - $TiO_2/LDHs$ nanokompozita [62]

Uticaj intenziteta svetlosti i vremena osvetljavanja: Ollis i saradnici [63] su objavili pregledni rad koji se bavi uticajem intenziteta svetlosti na kinetiku fotokatalitičkih procesa. Naveli su da (a) pri slabom intenzitetu svetlosti ($0-20 \text{ mW cm}^{-1}$), brzina fotodegradacije raste linearno sa povećanjem intenziteta; (b) pri srednjem intenzitetu svetlosti (približno 25 mW cm^{-1}), brzina je u funkciji drugog korena intenziteta i (c) pri jakim intenzitetima svetlosti, brzina fotodegradacije ne zavisi od intenziteta. Kad je intenzitet svetlosti slab, dominantna je reakcija formiranja para elektron-šupljina, a njihova rekombinacija je zanemarljiva. Međutim, kada se povećava intenzitet svetlosti, formiranje para elektron-šupljina je u konkurenciji sa reakcijom rekombinacije, usled čega je uticaj na brzinu reakcije manji [63, 64].

Evidentno je da procenat fotodegradacije boje raste sa produženjem vremena osvetljavanja (slika 1.10). S druge strane, brzina fotodegradacije opada kako se produžava vreme, pošto prati kinetiku pseudo-prvog reda i dolazi do konkurencije degradacije između organskih jedinjenja i intermedijera (slika 1.11). Spora kinetika degradacije boje posle određenog vreme se uglavnom pripisuje zatvaranju aktivnih

mesta na fotokatalizatoru usled depozicije intermedijera (međuproizvoda) razgradnje [65, 66].



Slika 1.11. Uticaj vremena osvetljavanja na smanjenje maksimuma na talasnoj dužini azo boje u UV spektru [66]

1.3.3. Fotodegradacija organskih boja pomoću TiO_2

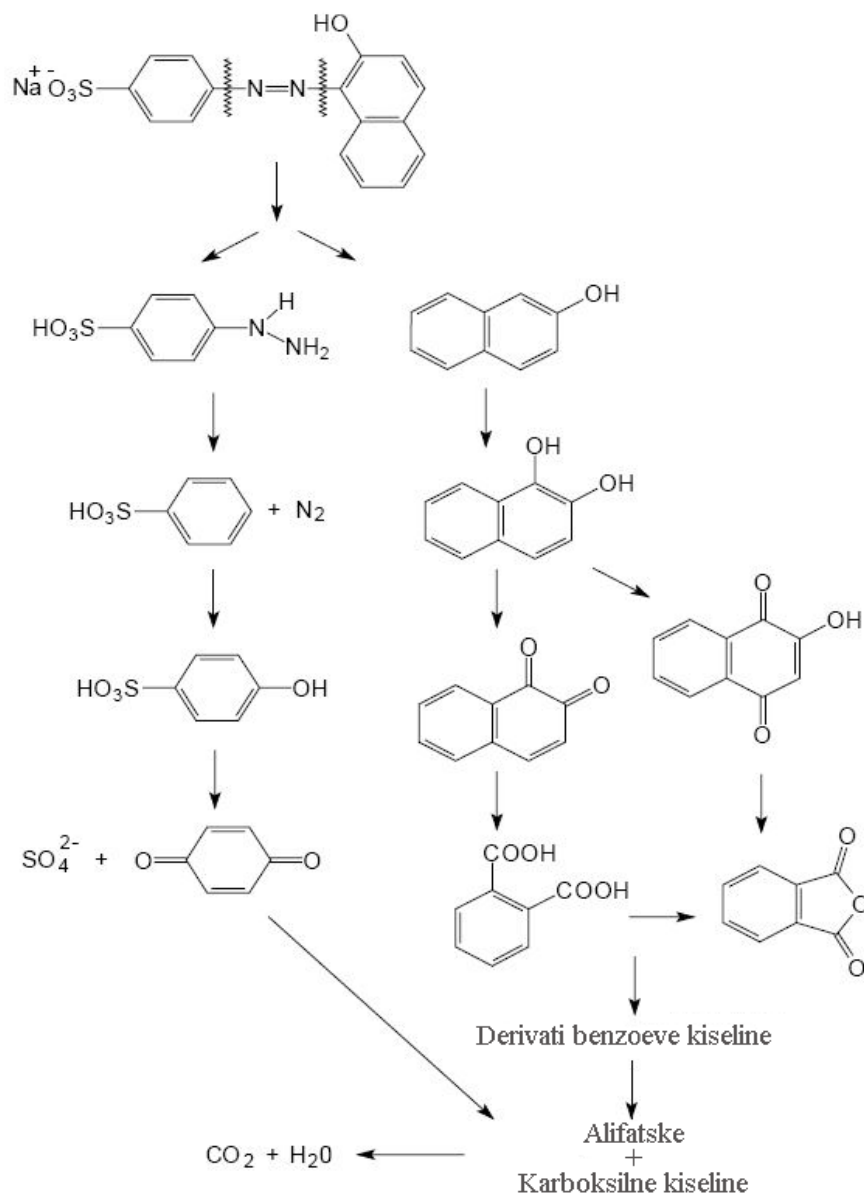
U ovoj tezi je ispitana degradacija anjonskih azo boja (kisele, reaktivne i direktne boje) i katjonske boje metilensko plavo, koja pripada grupi baznih boja.

Azo boje predstavljaju oko 70% ukupne svetske godišnje proizvodnje boja. Primenu su našle u industriji tekstila, papira, kože, farmaceutske i prehrambenoj industriji. Karakteriše ih jedna ili više dvostrukih azo veza ($-\text{N}=\text{N}-$) između aromatičnih prstenova, uz prisustvo elektron-donorskih grupa (npr. amino, sulfo, hidroksi grupa) [54]. Azo veze su najaktivnije veze u molekulu boje i njihovim raskidanjem dolazi do obezbojavanja boje [18].

Poslednjih godina, poseban akcenat u istraživanjima stavljen je na fotodegradaciju kisele boje *C.I. Acid orange 7* (AO7) u prisustvu nanočestica TiO_2 . Mehanizam degradacije i formiranje sporednih proizvoda su u potpunosti opisani u literaturi (slika 1.12) [67-70]. Oksidacijom azo boja iz fenil-azonaftol grupe, kao što je AO7, formiraju se benzensulfonati i naftohinon kao primarni proizvodi degradacije. Vinodgopal i

saradnici [71] su utvrdili da se formiraju četiri sporedna proizvoda fotodegradacije AO7 (benzensulfonska kiselina, sulfoanilna kiselina, 1,4-naftohinon i ftalna kiselina), a Bauer i saradnici [72] su identifikovali i hinon i 4-hidroksibenzensulfonsku kiselinu. Sve navedene proizvode su takođe detektovali Styliđi i saradnici [68], koji su izučavali potpunu degradaciju AO7 pod uticajem sunčevog zračenja. Ukupno je identifikovano dvadeset dva proizvoda degradacije koji još uključuju 2-naftol, 2-hidroksi-1,4-naftohinon, aromatske intermedijere manje molske mase (ftalna kiselina i imid ftalne kiseline) i alifatske kiseline (fumarna, ćilibarna, maleinska, malonska itd) [73]. Oksalna, sirćetna i mravlja kiselina su takođe identifikovane tokom degradacije AO7. Konačno, ako se proces degradacije izvodi dovoljno dugo, doći će do potpune mineralizacije i formiranja H_2O , CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ i NO_3^- [18].

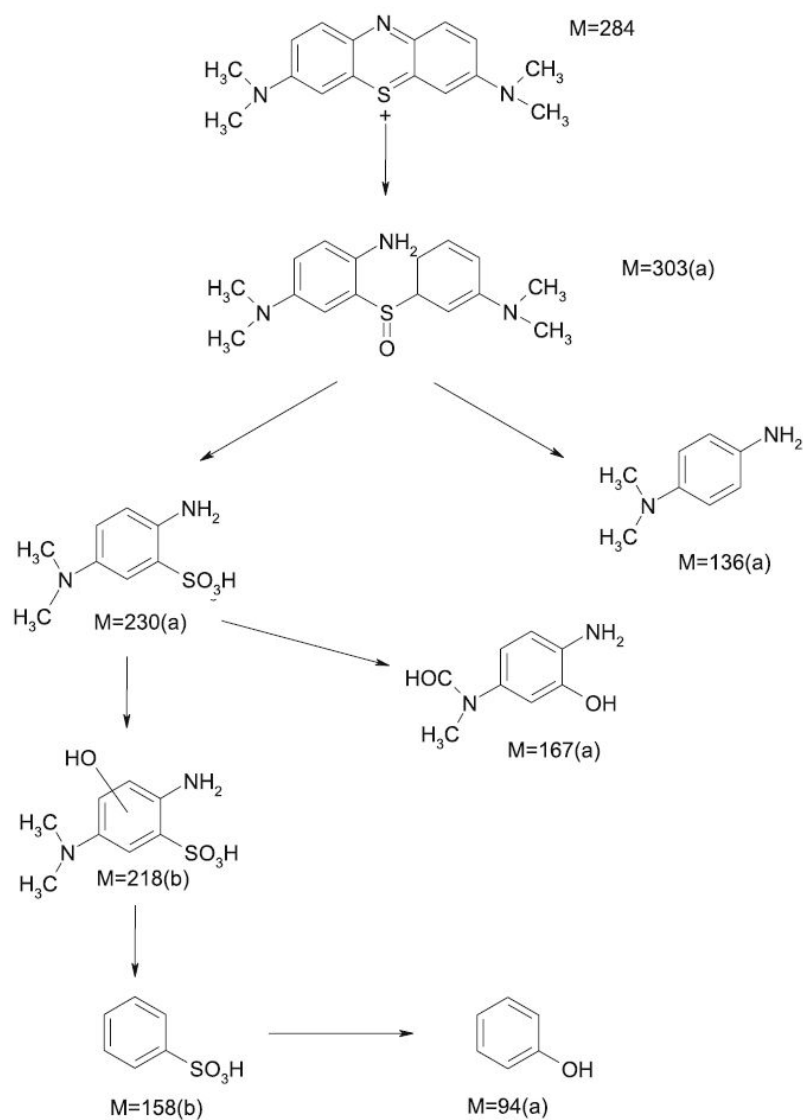
Brojni radovi se bave fotokatalizom niza monoazo i diazo boja, kao što su *C.I. Acid Red 18*, *C.I. Reactive Black 5*, *C.I. Reactive Yellow 17*, metil oranž i druge, u kojima je TiO_2 fotokatalizator [70, 74-76]. Wawrzyniak i Morawski [76] su zaključili da diazo boje sporije podležu fotodegradaciji od monoazo boja. I u ovom slučaju identifikovani su intermedijeri koji imaju strukturu aromatićnih amina, fenolnih jedinjenja i organskih kiseline. Sahel i saradnici [74] su pokazali da je prilikom fotodegradacije stepen adsorpcije boje jedan od najbitnijih faktora koji utiču na brzinu degradacije, ali su takođe važni i supstituenti u molekulu boje, oblik fotokatalizatora, pH rastvora itd.



Slika 1.12. Predloženi mehanizam degradacije boje *C.I. Acid Orange 7* [65, 67, 68, 77]

Bazne boje su katjonska ili pozitivno naelektrisana jedinjenja. U svom molekulu imaju katjonske funkcionalne grupe, kao što su $-\text{NR}_3^+$ ili $=\text{NR}_2^+$, pa mogu da formiraju veze sa negativno naelektrisanim jedinjenjima koja sadrže anjonske grupe. Tipičan predstavnik ove grupe boja je metilensko plavo. Do sada je najčešće ispitivana fotodegradacija metilenskog plavog, kao model molekula [78]. Prema Mills-u i saradnicima [79] molekul metilenskog plavog je „nejasan“ sistem, jer se istovremeno odigrava redukcija boje do bezbojnog leuko oblika i fotokatalitička oksidacija. Houas i

saradnici [80] su ispitali mehanizam degradacije boje metilensko plavo i zaključili da se na početku dešava raskidanje dvostruke veze između azota i ugljenika, a zatim dolazi do reakcije hidroksil radikala sa aromatskim prstenom sporednih proizvoda (slika 1.13).



Slika 1.13. Predloženi mehanizam fotokatalitičke degradacije boje metilensko plavo [78]

1.3.4. Imobilizacija nanočestica TiO₂ tokom fotokatalitičkih procesa

Komercijalni titan-dioksid je uglavnom dostupan u obliku praha i za prečišćavanje otpadnih voda se primenjuje u formi suspenzije [28, 81]. Praškasti TiO₂ ima veliku specifičnu površinu i dobru efikasnost, ali sa aspekta praktične primene postoje određeni nedostaci [82]:

- Kada je fotokatalizator suspendovan u otpadnim vodama veoma je slabo iskorišćenje svetlosti jer dolazi do njenog rasipanja. Samo 1% UV svetlosti ili 20% vidljive svetlosti, neophodne za iniciranje procesa fotokatalize, može da prođe do dubine od 0,5 m ispod površine vode [83].
- Potrebna je naknadna separacija fotokatalizatora nakon tretmana, što je dugotrajan i veoma skup proces, a dolazi i do gubitka TiO₂ praha tokom odvajanja od prečišćene vode [84].
- Usled rukovanja sa prahom TiO₂ može doći do određenih nepoželjnih zdravstvenih problema kod ljudi [85, 86].

Da bi se prevazišli pomenuti nedostaci, u toku je niz istraživanja koja se bave imobilizacijom i vezivanjem nanočestica TiO₂ na pogodan nosač. Prednosti imobilizacije nanočestica TiO₂ su brojne jer je u ovom slučaju mnogo bolja iskorišćenost svetlosne energije u poređenju sa praškastim TiO₂. Naknadni tretman i odvajanje je pojednostavljeno, a cena operativnih troškova je smanjena. Takođe je značajno manji gubitak fotokatalizatora [82].

Za imobilizaciju nanočestica TiO₂ su do sada ispitani različiti materijali (transparentni i neprozirni). Sa praktične tačke gledišta, nosač fotokatalizatora treba da ispuni sledeće kriterijume:

- Veoma je bitno da se formira čvrsta veza između nosača i fotokatalizatora jer u suprotnom dolazi do gubitka TiO₂ tokom tretmana otpadnih voda;
- Imobilizacijom se ne sme smanjiti fotokatalitička efikasnost TiO₂;
- Poželjno je da nosač ima veliku specifičnu površinu;
- Poželjno je da nosač pokazuje afinitet ka sorpciji organskih zagađivača i

- Nastali kompozit TiO_2 /nosač mora da bude stabilan tokom primene, odnosno da ne podleže degradaciji usled UV ozračivanja [87, 88].

Nosači koji se najviše koriste za imobilizaciju TiO_2 su staklo [89, 90], aktivni ugalj [91-93], silika gel [94, 95] i različiti polimerni materijali [88, 96-98]. U daljem tekstu biće više reči o polimernim nosačima, jer su tokom izrade ove disertacije nanočestice TiO_2 imobilisane na hidrogelove na bazi polimera hitozana, natrijum-alginata, poli(metakrilne kiseline) i poli(itakonske kiseline).

Poslednjih godina se polimerni nosači sve više upotrebljavaju za imobilizaciju nanočestica TiO_2 pošto su hemijski inertni, a poseduju dobra mehanička svojstva [99, 100]. Podešavanjem hidrofilnih i hidrofobnih svojstava polimernih nosača može se povećati efikasnost sorpcije organskih zagađivača, pa samim tim i efikasnost oksidacije. Uglavnom su jeftini i lako dostupni materijali [82]. Veliki broj polimera je otporan na UV zračenje i ne oksiduju se lako u prisustvu jakih oksidacionih radikala koji se stvaraju tokom procesa fotokatalize [88]. Većina polimera je dostupna u širokom opsegu gustina ($0,9-2 \text{ g cm}^{-3}$). Zbog toga je sve veća pažnja istraživača posvećena ispitivanju nosača koji plutaju na površini vode koja se tretira, čime se postiže mnogo bolja iskorišćenost svetlosne energije [101, 102].

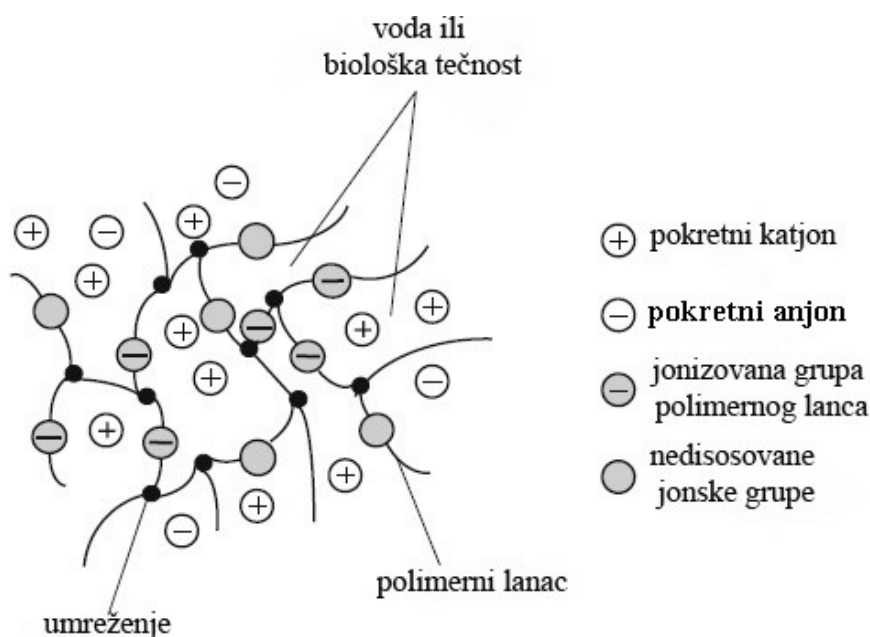
Izbor metode za imobilizaciju nanočestica TiO_2 u velikoj meri utiče na fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora. U literaturi je opisan niz metoda: metoda potapanja (*eng.* „dip-coating“), metoda nanošenja na nosač (*eng.* „spread-coating“) [103, 104], termički postupak [88], hemijska depozicija iz parne faze [93], elektroforetsko taloženje [105], itd. Najčešće se koristi metoda potapanja i metoda nanošenja kao dve jednostavne tehnike koje ne zahtevaju skupu opremu. Glavne prednosti ovih metoda su relativno niska cena i mogućnost imobilizacije nanočestica TiO_2 na veliki broj polimernih nosača različitog oblika i veličine. Metodom potapanja se dobija tanak sloj fotokatalizatora kontrolisane debljine, dok se metoda nanošenja koristi za dobijanje debljih slojeva [100]. Ostale nabrojane tehnike se ne upotrebljavaju za imobilizaciju TiO_2 na polimerne nosače, jer se izvode na visokim temperaturama. Pošto su tokom izrade doktorske teze korišćeni hidrogelovi kao nosači nanočestica TiO_2 , o njima će biti više reči.

2. HIDROGELOVI

Pojam hidrogel se prvi put pojavio sredinom prošlog veka kada su naučnici Wichterle i Lim sintetisali novi, prozirni materijal, odnosno umreženi gel koji je apsorbovao 40% vode, a istovremeno je posedovao i dobra mehanička svojstva. Novi materijal je bio poli(2-hidroksietil metakrilat) (pHEMA), koji su patentirali 1953. godine. Kasnije, šezdesetih godina dvadesetog veka oni su utvrdili da je pogodan za izradu kontaktnih sočiva i na taj način skrenuli pažnju na hidrogelove čime je započeto opsežno istraživanje na njima [106].

Hidrogelovi su trodimenzionalne, hidrofilne polimerne mreže koje mogu da apsorbuju veliku zapreminu vode i drugih tečnosti. Sastavljeni su od homopolimera ili kopolimera i nerastvorni su usled prisustva: (a) hemijskog umreženja čija je osnovna odlika da prilikom sinteze dolazi do formiranja kovalentnih veza između polimernih lanaca; (b) fizičkog umreženja kod kog dolazi do uspostavljanja fizičkih interakcija koje se javljaju između različitih polimernih lanaca [106, 107].

U okviru mreže hidrogelova javljaju se tri različite faze: čvrsta matrica polimerne mreže, voda ili druge tečnosti i jonske vrste [107]. Shematski prikaz makroskopske strukture hidrogela je prikazan na slici 2.1.



Slika 2.1. Shematski prikaz strukture hidrogela

Čvrstu fazu hidrogela čini mreža polimernih lanaca koja je uglavnom ispunjena vodom ili drugim tečnostima. Čvrstina hidrogela potiče od elastične sile [108, 109]. Fluidi u hidrogelu ispunjavaju pore mreže i čine da hidrogel bude vlažan i mek, pa se usled tih svojstava ponaša slično kao biološka tkiva. Jonske vrste koje su prisutne u hidrogelu uglavnom potiču od jonizovanih grupa na polimernim lancima i određenog broja pokretnih jona iz rastvarača koji okružuje hidrogel [110].

2.1. Bubrenje hidrogelova

Jedno od najvažnijih svojstava hidrogelova pri kontaktu sa vodom je bubrenje usled apsorpcije vode, pri čemu im se povećava zapremina [111, 112]. Kada se suv uzorak (kserogel) potopi u vodu, dolazi do interakcije između makromolekulskih lanaca i molekula vode koje su dovoljno jake da izduže lance između čvorova mreže, ali ne i da raskinu veze kojima su umreženi makromolekulski lanci. Pogonska sila za bubrenje hidrogela je osmotski pritisak, koji izaziva istežanje polimernih lanaca i širenje mreže, čemu se suprotstavljaju kovalentna i fizička umreženja, odnosno sila otpora elastičnom istežanju lanaca. Ova sila teži da zadrži konformaciju sa najnižim sadržajem energije i dovodi do skupljanja elastične mreže. Razlika sila uslovljava da se gel skuplja ili širi, dok se njihovim izjednačavanjem uspostavlja ravnotežno stanje i dostiže ravnotežni stepen bubrenja. U slučaju jonskih hidrogelova u obzir se mora uzeti i uticaj interakcija jona sa rastvaračem, kao i disocijacija bočnih grupa [113].

Kako hidrogelovi nemaju homogenu strukturu, u njima postoje područja koja više bubre jer su manje umrežena i gusto umrežena područja koja apsorbuju male količine vode. Samim tim, na stepen bubrenja utiče struktura mreže, njena hidrofilnost i stepen umreženja [114]. Ganji i saradnici [115] su zaključili da poroznost i tip strukture pora najviše utiču na mehanizam i brzinu bubrenja. Utvrdili su da se sa povećanjem veličina pora (od neporoznih do superporoznih hidrogelova) povećava brzina bubrenja i menja se mehanizam transporta vode kroz ili u hidrogel (Tabela 2.1).

Tabela 2. 1. Uticaj veličine pora na brzinu i mehanizama bubrenja hidrogelova [115]

Tip hidrogela	Mehanizam bubrenja	Brzina bubrenja	Primena
Neporozni	Difuzija kroz slobodnu zapreminu	Veoma spora, zavisi od veličine uzorka	Višestruka, od kontaktnih sočiva do veštačkih mišića
Mikroporozni	Kombinacija molekulske difuzije i konvekcije u porama ispunjenim vodom	Spora, zavisi od veličine uzorka	Biomedicinska primena i kontrolisano otpuštanje supstanci
Makroporozni	Difuzija u porama koje su ispunjenje vodom	Brza, zavisi od veličine uzorka	Uglavnom kao supersorbenti u pelenama za decu itd.
Superporozni	Kapilarne sile	Veoma brza, nezavisi od veličine uzorka	Kontrolisano otpuštanje (uglavnom u gastrointestinalnom traktu), inženjerstvo tkiva, supersorbenti u pelenama za decu itd.

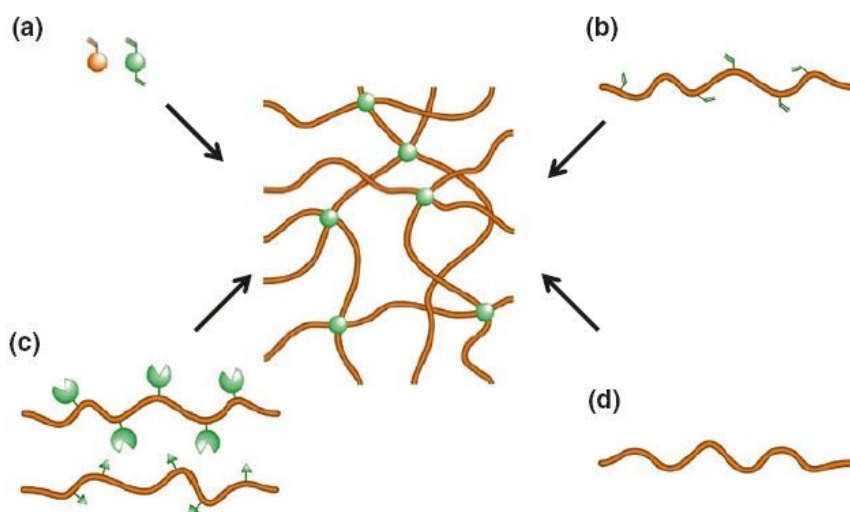
2.2. Metode sinteze hidrogelova

Po definiciji, hidrogelovi su polimerne mreže koje poseduju hidrofилna svojstva. Iako su uglavnom izgrađeni od hidrofилnih monomera, nekada se prilikom sinteze koriste i hidrofobni monomeri da bi se bolje kontrolisala neophodna svojstva za specifičnu primenu [116].

Hidrogelovi se mogu dobiti umrežavanjem sintetskih i/ili prirodnih polimera [107]. Sintetski polimeri imaju bolja mehanička svojstva u poređenju sa prirodnim, ali u većini slučajeva i slabije bubrenje. Prema tome, prilikom sinteze hidrogelova bi trebalo naći odgovarajući odnos između ova dva svojstva [110].

Hemijskim umrežavanjem se formiraju mreže sa relativno dobrom mehaničkom jačinom i, u zavisnosti od vrste hemijskih veza, dugim vremenom degradacije. Hemijske, kovalentne veze se formiraju dodatkom malih molekula umreživača tokom sinteze hidrogela (slika 2.2a) [109, 117]. Primer je dobijanje hidrogelova na bazi *N*-izopropilakrilamida u prisustvu inicijatora amonijum-peroksidisufata (APS) i ubrzivača

N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TEMED). TEMED ubrzava formiranje slobodnih radikala iz peroksidisulfata, koji monomere prevode u aktivne centre, odnosno konvertuju u slobodne radikale. Ovako nastali aktivni centri reaguju sa neaktiviranim monomerima i započinju reakciju polimerizacije. Potom se polimerni lanci nasumično umrežavaju pomoću umreživača, što rezultira stvaranjem gela [118].



Slika 2.2. Shematski prikaz metoda za formiranje hemijski umreženih hidrogelova pomoću radikalne polimerizacije (a) vinilnih monomera i (b) makromonomera, (c) reakcija bočnih funkcionalnih grupa, (d) upotreba jonizujućeg zračenja [117]

Hemijski umreženi hidrogelovi se dobijaju i radikalnom polimerizacijom makromonomera koji imaju bočne grupe podložne polimerizaciji (slika 2.2b). Na primer, metakrilne bočne grupe se mogu ugraditi u lance polimera koji su rastvorni u vodi (na primer, dekstran). Hidrogel se sintetiše dodavanjem APS/TEMED para u vodeni rastvor polimera koji sadrži *N,N'*-metilenbisakrilamid (MBA) što dovodi do umrežavanja i obrazovanja hidrogela. Osim dekstrana, i drugi polimeri rastvorni u vodi (albumin, poli(vinil alkohol), hijaluronska kiselina itd.) se mogu funkcionalizovati metakrilnim grupama [119-121].

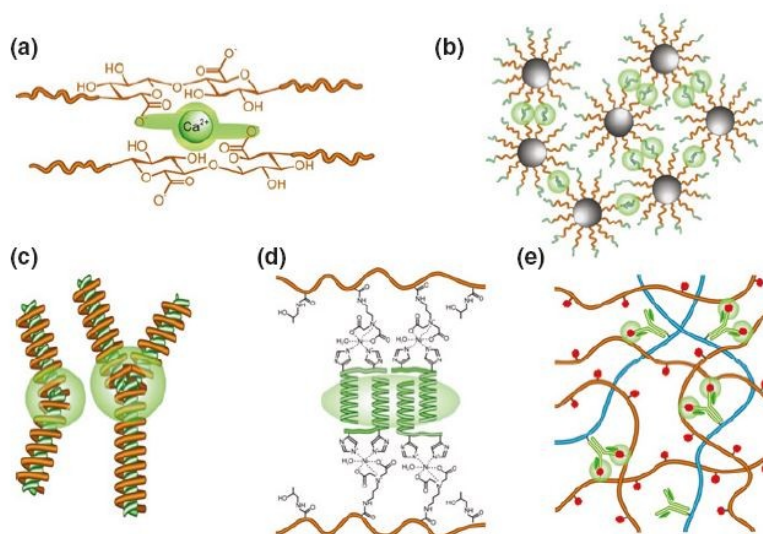
Ako su u polimernom lancu već prisutne bočne grupe ($-OH$, $-COOH$ i $-NH_2$), reakcijom komplementarnih funkcionalnih grupa se uspostavljaju kovalentne veze između lanaca (amino grupa sa karboksilnom ili reakcija izocijanata sa $-OH/NH_2$) (slika

2.2c) [122]. Pošto se polimeri koji imaju bočne amino grupe umrežavaju pomoću glutaraldehida, ovaj princip je iskorišćen za umrežavanje proteina [123-125].

Upotreba jonizujućeg zračenja, kao što je γ zračenje ili snop elektrona, koristi se za polimerizaciju nezasićenih jedinjenja (slika 2.2d). Ukoliko je rastvor polimera izložen zračenju, obrazuju se radikali na polimernom lancu (npr. dolazi do cepanja C–H veze). Istovremeno se cepaju molekuli vode uz formiranje hidroksil radikala koji mogu da napadnu polimerni lanac i obrazuju makroradikale [126]. Rekombinacijom makroradikala sa drugim polimernim lancima nastaju kovalentne veze između njih i umrežena struktura hidrogela. Poznato je da se poli(vinil alkohol) [127], poli(etilen glikol) [128] i poli(akrilamid) [129] umrežavaju u prisustvu jonizujućeg zračenja. Bubrežje dobijenih hidrogelova zavisi od stepena polimerizacije koji je u direktnoj funkciji doze radijacije [130].

Poslednjih godina su postali interesantni fizički umreženi hidrogelovi zato što se prilikom umrežavanja ne koriste toksične materije. Ispitane su različite metode za dobijanje hidrogelova umreženih fizičkim interakcijama. Natrijum-alginat je jedan od najpoznatijih polimera koji u prisustvu jona kalcijuma formira gelove fizičkim umreženjem (slika 2.3a) [131, 132]. Kako se umrežavanje izvodi na sobnoj temperaturi, gelovi alginata se mogu koristiti za inkapsulaciju živih ćelija i kontrolisano otpuštanje proteina [133].

Fizički umreženi hidrogelovi mogu nastati kao rezultat hidrofobnih interakcija. Amfifilni blok i kalemljeni kopolimeri u vodi formiraju strukture koje podsećaju na polimerne micelle i hidrogelove kod kojih se spajaju hidrofobni segmenti [134]. Blende želatin-agar, škrob-karboksimetil celuloza, hijaluronska kiselina – metilceluloza umrežavanjem vodoničnim vezama formiraju strukture koje podsećaju na gelove. Umrežavanje stereokompleksiranjem se postiže uspostavljanjem interakcija između polimernih lanaca istog hemijskog sastava, ali različite stereohemije (na primer, poli(mlečna kiselina), slika 2.3c) [135, 136].



Slika 2.3. Shematski prikaz metoda za formiranje fizički umreženih hidrogelova putem (a) jonskih interakcija, (b) hidrofobnih interakcija, (c) stereokompleksiranjem, (d) kalemljenjem kopolimera i (e) spajanjem specifičnih molekula [117]

Trodimenzionalne polimerne mreže nastaju i formiranjem agregata kalemljenih polimera u vodenim rastvorima, u kojima segmenti polielektrolita zadržavaju rastvarač i sprečavaju taloženje polimernih lanaca. Stewart i saradnici [137] su utvrdili da se hidrogelovi prirodnih proteina dobijaju kalemljenjem u prisustvu umreživača poli(*N*-(2-hidroksipropil)metakriamida). Miyata i saradnici [118] su sintetisali hidrogel uparavanjem specifičnih molekula kalemljenjem antigena i odgovarajućeg antitela u polimernu mrežu (vezivanje antigen-antitelo, slika 2.3e). Vezivanje slobodnog antitela izaziva promenu zapremine hidrogela usled raskidanja nekovalentnih veza. Ukoliko se hidrogel potopi u rastvore koji sadrže, odnosno ne sadrže antigen, dolazi do reverzibilnog bubrenja i kontrahovanja [138].

2.3. Klasifikacija hidrogelova

Klasifikacija hidrogelova se može izvesti na više načina. Osnovna podela je na prirodne i sintetske hidrogelove, kao i kombinacija ove dve vrste. Prirodni hidrogelovi nastaju umrežavanjem prirodnih polimera (hitozan, alginat, škrob, pektin itd.). Njihova glavna prednost je biokompatibilnost, biodegradabilnost i odsustvo toksičnih sporednih materija. Međutim, prirodni hidrogelovi nemaju dobra mehanička svojstva i mogu da sadrže mutagene mikroorganizme. Sintetski hidrogelovi se dobijaju reakcijama polimerizacije ili polikondenzacije. Variranjem velikog broja mogućih kombinacija monomera i načina izvođenja reakcije polimerizacije dobijaju se hidrogelovi sa širokim rasponom željenih svojstava [107].

Klasifikacija se može izvesti prema broju monomera i polimera koji grade mreže:

- a) Homopolimerni hidrogelovi su hidrogelovi kod kojih je polimerna mreža izgrađena od jednog monomera, koji čini osnovnu strukturnu jedinicu [139].
- b) Kopolimerni hidrogelovi se sastoje od dva ili više različitih monomera (od kojih je barem jedan hidrofilna komponenta) koji u polimernom lancu mogu biti vezani nasumično, naizmenično ili kao blok kopolimeri (blokovi polimera uređeni naizmenično).
- c) Interpenetrirajuće polimerne mreže (IPM) sačinjene su od dva nezavisna umrežena sintetska i/ili prirodna polimera. U semi-IPM jedna komponenta je umreženi polimer, dok je druga komponenta neumreženi polimer [106].

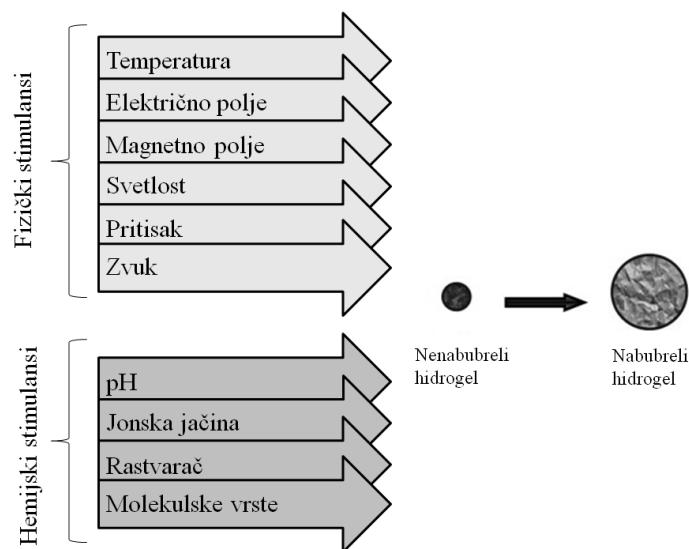
U zavisnosti od fizičke strukture i hemijskog sastava, hidrogelovi se mogu klasifikovati kao amorfni (nekristalni) i semikristalinični (imaju određeni udeo amorfni i kristalnih faza) [106]. Kao što je ranije pomenuto, prema prirodi umreženja hidrogelovi se dele u dve grupe: (a) hemijski umreženi i (b) fizički umreženi.

Na osnovu veličine pora, hidrogelovi se mogu podeliti na neporozne (1-10 nm), mikroporozne (10-100 nm), makroporozne (0.1-1 μm) i superporozne ($>1 \mu\text{m}$) [107].

U zavisnosti od prisutnog naelektrisanja, hidrogelovi mogu biti:

- a) Nejonski (neutralni)
- b) Jonski (anjonski ili katjonski)
- c) Amfolitni (sadrže i kisele i bazne grupe) i
- d) Cviterjonski, sadrže i anjonske i katjonske grupe u svakoj strukturnoj jedinici [140].

Sledeća važna podela je na konvencionalne (ne reaguju na spoljne stimulanse) i hidrogelove osetljive na spoljne stimulanse, takozvane „inteligentne“ hidrogelove. Kod ovih hidrogelova se dešava značajna promena zapremine kao odgovor na niz različitih fizičkih i hemijskih stimulansa. Fizički stimulanse uključuju temperaturu, električno polje, magnetno polje, svetlost, pritisak i zvuk, a u hemijske stimulanse se ubrajaju pH, jonska jačina, vrsta rastvarača i prisustvo molekularnih vrsta (npr. urea) (slika 2.4) [106].



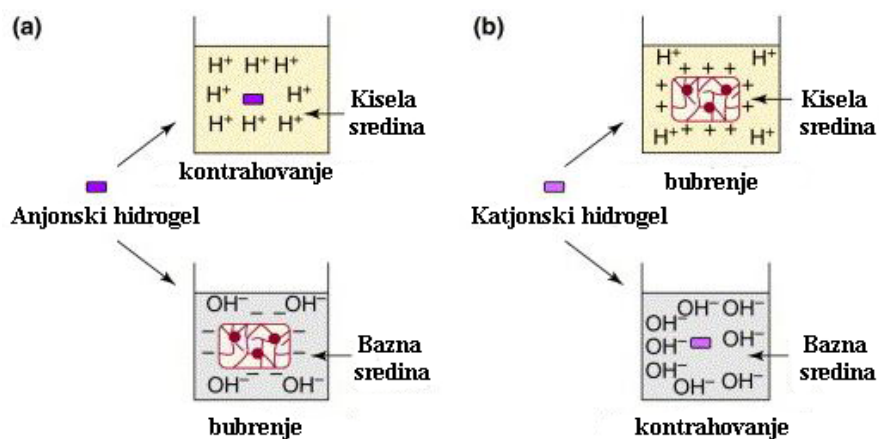
Slika 2.4. Stimulanse koji utiču na bubrenje hidrogelova

Posebno interesovanje naučnika je usmereno ka pH- i temperaturno-osetljivim hidrogelovima, jer su pH sredine i temperatura dva faktora koji se najčešće menjaju u fiziološkim, biološkim i hemijskim sistemima [141]. U ovom radu su sintetisani pH-osetljivi hidrogelovi i o njima će biti više reči.

2.3.1. pH-osetljivi hidrogelovi

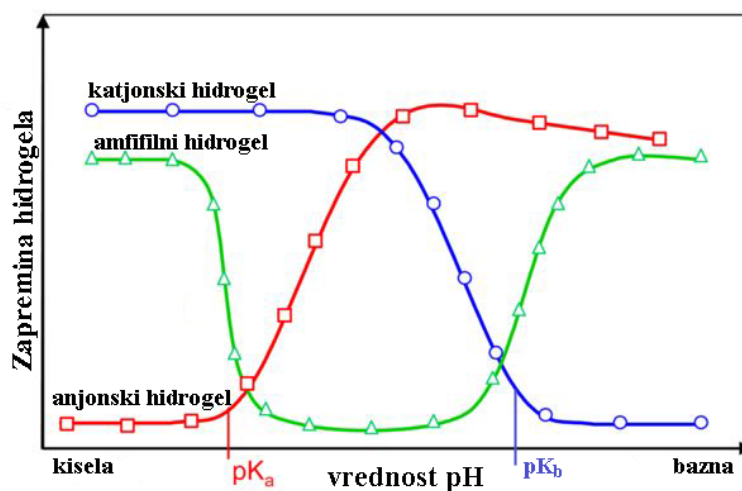
Pri veoma malim promenama pH vrednosti sredine, pH-osetljivi hidrogelovi značajno menjaju zapreminu i veličinu pora, odnosno stepen bubrenja. U svojoj mreži oni imaju bočne grupe sposobne da primaju ili otpuštaju protone kao odgovor na promenu pH i jonske jačine okolnog medijuma. Anjonski pH osetljivi hidrogelovi najčešće imaju karboksilne ili sulfonske bočne grupe, katjonski imaju bočne amino grupe, dok amfolitni sadrže i anjonske i katjonske bočne grupe [142].

Bočne grupe pH-osetljivih hidrogelova jonizuju u vodenom rastvoru određene pH vrednosti i jonske jačine i tada nastaje fiksno naelektrisanje na polimernoj mreži. Kao rezultat odbijanja istoimenog naelektrisanja i povećanja rastojanja između delova lanaca, dolazi do povećanja apsorpcije vode i stepena bubrenja. Bočne grupe anjonskih hidrogelova su jonizovane kada je $\text{pH} > \text{pK}_a$ vrednosti za datu polimernu mrežu i tada hidrogel bubri, a do kontrakcije hidrogela dolazi na pH vrednostima nižim od pK_a . U slučaju katjonskih hidrogelova važi obratno: oni bubre kada je pH vrednost ispod pK_b , a pri pH vrednostima iznad pK_b se kontrahuju. Bubrenje jonskih hidrogelova u kiseloj i baznoj sredini je prikazano na slici 2.5 [143, 144].



Slika 2.5. Bubrenje pH-osetljivih hidrogelova: a) anjonski hidrogel, b) katjonski hidrogel [142]

Stepen bubrenja amfolitnih hidrogelova zavisi od odnosa katjonskih i anjonskih grupa u polimernom lancu. Na vrednosti izoelektrične tačke, odnosno pH vrednosti na kojoj je ukupno naelektrisanje hidrogela jednako nuli, stepen bubrenja amfifilnih hidrogelova je najmanji. Promena zapremine jonskih hidrogelova u funkciji od pH je pokazana na slici 2.6 [143].



Slika 2.6. Uticaj pH na zapreminu anjonskih, katjonskih i amfifilnih hidrogelova [143]

2.4. Mehnička svojstva hidrogelova

Za primenu hidrogelova je veoma važno da oni poseduju dobra mehanička svojstva, odnosno da zadrže dobru fizičku i mehaničku stabilnost tokom primene. Usled dejstva različitih sila i okoline, mehanička svojstva utiču na polje primene hidrogelova [106, 145].

Poznato je da hidrogelovi imaju slaba mehanička svojstva, pa su istraživanja poslednjih godina usmerena ka pronalaženju novih načina da se ona poboljšaju [146]. Mehanička svojstva se mogu kontrolisati promenom stepena umreženja, izborom monomera i/ili polimera koji učestvuju u izgradnji polimerne matrice i podešavanjem njihovog odnosa, kao i promenom uslova reakcije [145].

Povećanje stepena umreženja jedan je od najvažnijih načina za poboljšanje mehaničkih svojstava i homo- i kopolimernih hidrogelova. Tako se obezbeđuju bolja mehanička svojstva hidrogelova i povećava se temperatura prelaska u staklasto stanje

hidrogela, ali se takođe utiče i na smanjenje elastičnosti mreže i smanjenje stepena bubrenja. Takođe, za svaki hidrogel postoji optimalni stepen umreženja preko kog ne treba prelaziti, jer u suprotnom može doći do značajnog povećanja krtosti. Prema tome, optimalni stepen umreženja daje polimernoj mreži zadovoljavajuća mehanička svojstva i stepen bubrenja [145].

Na mehanička svojstva kopolimernih hidrogelova se može uticati promenom sastava, odnosno sadržaja komonomera. Povećavanjem količine komponente sa boljim mehaničkim svojstvima poboljšava se i mehanička jačina hidrogela. Jedan od načina na koji se to može ostvariti je dodatak komponente koja gradi vodonične veze koje deluju kao dodatno, fizičko umreženje. S druge strane, dodatak hidrofilne komponente podstiče bubrenje hidrogela, pa mehanička svojstva slabe. Zatim, poboljšanje mehaničkih svojstava se može ostvariti prepletajima sekundarnih polimera unutar umreženog polimera (interpenetrirajuće, IPM i semi- interpenetrirajuće mreže, semi-IPM), kao i međusobnim umrežavanjem strukturnih jedinica dva različita polimerna lanca (hibridne polimene mreže) [106, 147].

Promenom reakcionih uslova se takođe može uticati na mehanička svojstva hidrogelova. Uslovi pod kojima se odvija reakcija, kao što su vreme reakcije, temperatura, vrsta i količina rastvarača, neki su od faktora kojima se mogu poboljšati ili promeniti ova svojstva. Na primer, do slabijeg umreženja hidrogela, pa i slabijih mehaničkih svojstava, doći će ako se reakcija odigrava u većoj zapremini rastvarača [148]. Tip rastvarača takođe utiče na strukturu polimerne mreže. Na reaktivnost monomera se može uticati promenom jonske jačine i pH vrednosti rastvora, dok se na strukturu mreže i željena svojstva hidrogelova može uticati variranjem i kombinacijom svih ovih parametara [147, 149].

Za ispitivanje mehaničkih svojstava hidrogelova postoji više metoda, ali najčešće se koriste ogledi istežanja i dinamičko mehanička analiza (viskoelastično ponašanje) [145]. Dve teorije se koriste za objašnjavanje mehaničkih svojstava hidrogelova: teorija gumolike elastičnosti i teorija viskoelastičnosti koje se zasnivaju na vremenski nezavisnom i vremenski zavisnom oporavku polimernih lanaca i strukture mreže. Primenom ovih teorija moguće je analizirati strukturu hidrogelova i odrediti efektivnu molarnu masu između dve tačke umreženja. S obzirom da nije uvek moguće testirati

hidrogelove u realnim uslovima, druga prednost ovih teorija je mogućnost da se može predvideti njihovo ponašanje ekstrapolacijom mehaničkih svojstava na uslove u kojima se hidrogelovi primenjuju [145].

2.5. Primena hidrogelova

Nakon što su Wichterle i Lim 1954. godine dobili prvi sintetski hidrogel [150], njihova primena je značajno proširena na različite sfere ljudskog života. Hidrogelovi se danas koriste u proizvodima za higijenu [151], poljoprivredi [152, 153], sistemima za kontrolisano otpuštanje lekova [154], dehidraciji uglja [155], za uklanjanje organskih boja i jona teških metala iz vode [156, 157], kao nosači za nanočestice [158], veštački sneg [106], aditivi za hranu [159], u farmaceutskim proizvodima [160]. Našli su biomedicinsku primenu, primenu u inženjerstvu tkiva i regenerativnoj medicini, tretmanu rana, kao biosenzori itd [106].

Ranijih godina su kao sorbenti u poljoprivredi korišćeni hidrogelovi na bazi prirodnih polimera (dobijeni kalemljenjem hidrofilnih monomera na skrob i druge polisaharide) [161, 162] ili sintetski hidrogelovi na bazi akrilamida [151], dok se hidrogelovi akrilne kiseline i njenih soli uglavnom dodaju proizvodima za higijenu [106].

I dalje se najveći broj publikacija vezanih za hidrogelove bavi njihovom primenom u farmaciji gde imaju funkciju nosača aktivnih supstanci koje treba kontrolisano otpustiti. U te svrhe su veoma značajni pH- i temperaturno-osetljivi hidrogelovi, za koje je ujedno poželjno da budu biodegradabilni, kao i da se njihovim razlaganjem formiraju netoksični proizvodi. Aktivna supstanca se inkapsulira ili bubrenjem hidrogelova u rastvoru aktivne supstance ili njenim dodatkom u mrežu hidrogela prilikom sinteze (pre umrežavanja). Hidrogelovi sa inkorporiranom aktivnom supstancom se mogu različito primenjivati: nazalno, peroralno, bukalno, vaginalno, rektalno, transdermalno, parenteralno i oftalmološki [107, 163-165].

Poslednjih godina sve više se istražuje sorpcija jona teških metala i organskih boja pomoću hidrogelova. Hidrogelovi se koriste kao selektivni adsorbensi za uklanjanje

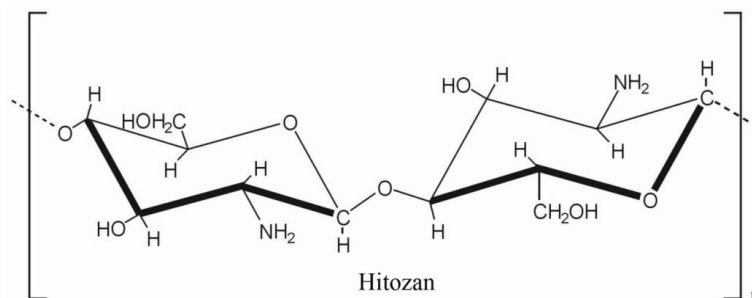
zagađivača iz otpadnih voda, jer mogu da sadrže atome ili grupe koje se ponašaju kao Lewis-ove kiseline ili baze i imaju sposobnost građenja kompleksa sa molekulima zagađivača. Zahvaljujući ovim kompleksima, hidrogelovi elektrostatičkim silama vezuju jone teških metala ili jone boja na svojoj površini, pa se stoga koriste za njihovo izdvajanje iz vodenih rastvora. Prednost primene hidrogelova u ove svrhe je i njihova biorazgradivost. Takođe, lako se regenerišu i mogu se više puta upotrebljavati što je veoma važno kod praktične primene [156, 166, 167].

3. POLISAHARIDI KOJI SE KORISTE ZA SINTEZU HIDROGELOVA

Jedna od najrasprostranjenijih grupa prirodnih polimera su polisaharidi. Pored njih, u prirodne polimere se ubrajaju još proteini, lipidi i nukleinske kiseline [168]. Klasifikacija polisaharida se može izvesti na osnovu sekvenci koje se javljaju duž polimernog lanca i veza koje se formiraju između glavnih monosaharidnih jedinica, kao i konfiguracije anomerne veze, veličine prstena (furanozni ili piranozni prsten), apsolutne konfiguracije (D- ili L-) i na osnovu supstituenata prisutnih u lancu polimera. Određene strukturne karakteristike, kao što su konformacija lanaca i intermolekulske veze, utiču na fizičko-hemijska svojstva polisaharida. Polisaharidi učestvuju u brojnim funkcijama kod živih organizama: skladištenje i transport energije kod biljaka (skrob) i životinja (glikogen), ulaze u gradivne komponente ćelijskog zida biljaka (celuloza i pektin) ili čvrsti spoljašnji skelet insekata i drugih životinja (hitin) [169, 170]. Polisaharidi koji se najviše koriste u industriji su skrob i njegovi derivati, celuloza, alginat, hitozan i pektin. U ovom radu su sintetisani hidrogelovi na bazi hitozana i natrijum-alginata, pa će u nastavku oni biti detaljnije opisani.

3.1. Hitozan

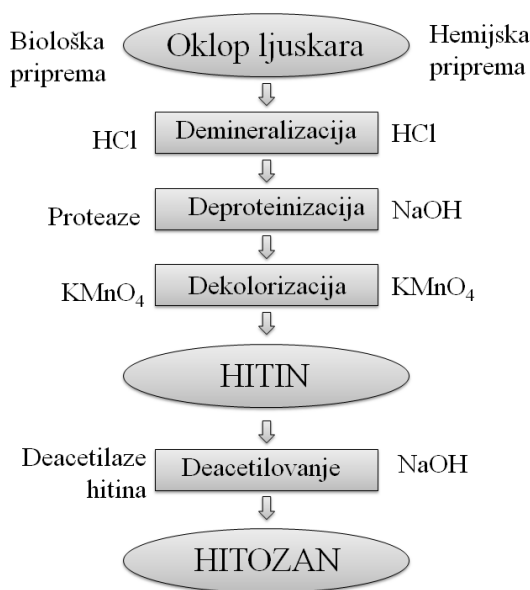
Hitozan je prvi otkrio Rouget 1859. godine. To je linearan polikatjonski heteropolisaharid velike molarne mase koji se sastoji od dva monosaharida, *N*-acetil-D-glukozamina i D-glukozamina, povezanih β -(1→4) glikozidnim vezama (slika 3.1) [171]. Odnos ova dva monosaharida u hitozanu može da se menja, čime se dobija hitozan različitog stepena deacetilovanja (75-95%), molarne mase (50-2000 kg mol⁻¹), viskoznosti, p*K*_a vrednosti itd. Samim tim, termin hitozan se ne odnosi na jedinjenje koje je strogo definisano, već na grupu kopolimera sa različitim udelom deacetilovanih jedinica [172, 173].



Slika 3.1. Molekulska struktura hitozana

Hitozan se komercijalno dobija alkalnim deacetilovanjem hitina. Hitin je veoma rasprostranjen u prirodi kao strukturna komponenta u egzoskeletima ljuskara (rakova, škampa, jastoga, lignji i kozica) i kutikulama insekata, u pojedinim morskim algama i u ćelijskim zidovima nekih gljiva. To je nerastvoran linearni polisaharid koji se sastoji od ponavljajućih jedinica *N*-acetil-D-glukozamina, povezanih β -(1 \rightarrow 4) glikozidnim vezama.

Schema proizvodnje hitozana je prikazana na slici 3.2. U toku procesa deacetilovanja, dolazi do reakcije hitina sa 40-50% vodenim rastvorom NaOH na temperaturi od 100 do 140 °C, kako bi se hidrolizovale *N*-acetil veze [174]. Pošto se proces deacetilovanja gotovo nikad ne odigra u potpunosti, hitozan se smatra delimično *N*-deacetilovanim derivatom hitina [175].



Slika 3.2. Shema dobijanja hitozana iz hitina

Hitozan se takođe nalazi u prirodi u ćelijskom zidu gljiva iz klase *Zygomycetes*, u zelenim algama *Chlorella*, kvascima i protozoama, kao i u kutikuli insekata. Istraživanja su pokazala da se hitozan može dobiti kultivacijom gljiva *Aspergillus niger* [176]. Međutim, hitozan dobijen preradom hitina i hitozan koji se nalazi u prirodi se donekle razlikuju: dok su acetamidne grupe u hitozanu dobijenom deacetilovanjem hitina ravnomerno raspoređene duž lanca polimera, hitozan sličnog stepena deacetilovanja izolovan iz ćelijskih zidova gljiva poseduje acetamidne grupe grupisane u klastere duž lanca. Za razliku od većine prirodnih polisaharida (npr. celuloze, dekstrana, pektina, alginske kiseline i karagena) koji su neutralni ili kiseli po prirodi, hitozan je bazni polisaharid. Sadržaj azota u hitozanu varira od 5 do 8% u zavisnosti od stepena deacetilovanja i uglavnom se nalazi u obliku primarnih amino grupa [171, 177].

3.1.1. Fizičko-hemijska svojstva hitozana

Kao što je pomenuto, termin „hitozan“ opisuje heterogenu grupu polimera. Hitozan koji je komercijalno dostupan ima različit stepen čistoće, molarnu masu i raspodelu molarnih masa, dužinu lanca, stepen deacetilovanja, različitu gustinu naelektrisanja i raspodelu naelektrisanja i viskoznost. Ova svojstva u velikoj meri utiču na njegove fizičko-hemijske karakteristike koje određuju njegovu primenu.

➤ Molarna masa hitozana: Veliki broj dosadašnjih istraživanja je pokazao da fizička i hemijska svojstva zavise od molarne mase. Molarna masa hitozana se određuje metodom rasipanja svetlosti [178], gel-propusnom hromatografijom [179] i viskozimetrijom [180, 181].

➤ Stepen deacetilovanja hitozana: Stepem deacetilovanja se definiše kao prosečan broj jedinica *D*-glukozamina na 100 strukturnih jedinica monomera duž polimernog lanca, izražen u procentima. On određuje sadržaj slobodnih $-NH_2$ grupa u hitozanu i predstavlja jedan od najvažnijih faktora koji utiču na fizičko-hemijska i biološka svojstva, antibakterijsku aktivnost i na primenu hitozana [172].

U hitinu dominiraju acetamidne jedinice, a postupak prerade i dobijanja utiče na stepen deacetilovanja hitozana; na primer, stepen deacetilovanja se proporcionalno povećava sa produženjem trajanja prerade. Od stepena deacetilovanja zavisi i stepen

apsorpcije vlage, raspodela naelektrisanja, viskoznost i rastvorljivost hitozana u vodenim rastvorima [175]. Veliki broj metoda se koristi za određivanje stepena deacetilovanja: FTIR spektroskopija [182, 183], UV spektrofotometrija [184], $^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopija u čvrstom stanju [185, 186], titracija [187, 188] i elementarna analiza [183].

➤ Rastvorljivost hitozana: Glavna razlika između hitina i hitozana leži u njihovoj rastvorljivosti. Procesom deacetilovanja, nerastvorni hitin se prevodi u hitozan koji je rastvoran u rastvoru slabih kiselina ili u vodi kada je njegova molarna masa mala [173].

Čist, prirodni hitozan ($\text{p}K_a \approx 6-6,5$) je nerastvoran u vodi, baznim rastvorima i organskim rastvaračima [189]. Zavisnost rastvorljivosti hitozana od pH vrednosti pripisuje se prisustvu amino grupa ($-\text{NH}_2$), koje su protonovane ispod $\text{p}K_a$ vrednosti ($-\text{NH}_3^+$). U ovom slučaju hitozan postaje rastvoran polikatjonski polisaharid. Sa druge strane, pri visokim pH vrednostima hitozan gubi svoje naelektrisanje i taloži se iz rastvora usled deprotonovanja amino grupa [190].

➤ Viskoznost hitozana: Prilikom rastvaranja hitozana dobija se viskozni rastvor. Zbog ovog svojstva hitozan se koristi kao ugušćivač, stabilizator ili suspenzioni agens. Rastvor hitozana pokazuje pseudoplastična viskoelastična svojstva. Na viskoznost rastvora utiče stepen deacetilovanja, molarna masa i koncentracija, vrsta rastvarača, pH vrednost rastvora, jonska jačina i temperatura. Opseg viskoznosti komercijalno dostupnih hitozana iznosi od 10 do 1000 mPa·s (u 1 mas.% rastvor sirćetne kiseline na 25 °C) [175]

3.1.2. Hemijska reaktivnost i preradljivost hitozana

Hitozan ima tri tipa reaktivnih funkcionalnih grupa na svakoj ponavljajućoj jedinici: amino grupu na poziciji C-2 deacetilovane jedinice i primarnu i sekundarnu hidroksilnu grupu na poziciji C-6 i C-3 (slika 3.1). Ove grupe su podložne hemijskoj modifikaciji pod blagim uslovima. Zbog dobre rastvorljivosti, primena hitozana je dosta olakšana u poređenju sa hitinom. On se može preraditi u gelove, membrane, filmove, vlakna i čestice [175].

3.1.3. Biološka svojstva hitozana

Veći deo komercijalnog interesa vezanog za hitozan i njegove derivate tokom protekle dve decenije proističe iz činjenice da oni poseduju poželjna biološka svojstva koja čine prirodne polimere poželjnim u odnosu na današnje sintetske polimere: biorazgradivost, biokompatibilnost i netoksičnost. Upravo ova svojstva ih izdvajaju kao pogodne materijale za farmaceutsku, medicinsku i industrijsku primenu [191, 192]. Hitozan je biorazgradiv pod uticajem enzima iz različitih izvora, uključujući lizozime, hitinaze, celulaze ili hemicelulaze, proteaze, lipaze itd i na taj način se mogu dobiti oligomeri hitozana [193].

Biokompatibilnost je jedno od najvažnijih bioloških svojstava biomaterijala koji se implantira u žive organizme. Zbog ovog svojstva domaćin ne odbacuje biomaterijal nakon umetanja. Hitozan je biokompatibilan sa živim tkivima: kožom, očnim membranama i nazalnim epitelom, i istovremeno ne izaziva nikakve neželjene lokalne ili sistemske pojave, pa zbog toga ima širok spektar biomedicinskih primena. Njegova bezbednost u pogledu inertnosti i netoksičnosti je dokazana *in vivo* eksperimentima [171].

3.1.4. Primena hitozana

Iako je do sada izvedeno dosta istraživanja vezanih za preradu hitozana i njegovu primenu, tek je u poslednje dve decenije došlo do ozbiljnijeg razvoja tehnologija za komercijalnu primenu. Hitozan, njegovi oligomeri i brojni derivati pojavili su se kao novi biomaterijali i trenutno se koriste ili se razmatra mogućnost njihove primene u brojnim sferama svakodnevnog života.

Hitozan se u poljoprivredi koristi za kontrolisano otpuštanje pesticida [194], za zaštitu biljaka i porast prinosa useva (prevlake za semena i listove kako bi se sprečile mikrobne infekcije) [195, 196] i kao oplemenjivač đubriva i semena i obogaćivač zemljišta [197].

U prehrambenoj industriji se primenjuje za pripremu dijetalne hrane, a takođe vezuje holesterol, masne kiseline i monogliceride [198]. Zbog svojih antibakterijskih svojstava se koristi za zaštitu hrane od bakterija i dobijanje biodegradabilnih filmova za

pakovanje [199, 200]. Primenjuje se kao emulzioni agens i stabilizator boje [201, 202], a u hrani za životinje ima ulogu aditiva [203]. Hitozan ulazi u sastav kozmetičkih proizvoda: pasti za zube, krema za ruke i telo, šampona, sprejeva za kosu i losiona [175].

Primena hitozana u tekstilnoj industriji je bazirana na činjenici da hitozan odbija vodu i poseduje antibakterijska svojstva, pa se on umešava u blende i prevlake nekih tekstilnih materijala kao što su svila, vuna, viskoza, pamuk i drugi [190, 204]. U industriji papira se koristi za impregniranje papira za kopiranje i za površinski tretman i inkorporiranje u fotografski papir [190, 205].

Primena hidrogelova hitozana u biomedicinskom inženjerstvu i farmaciji je raznovrsna. Mnoštvo publikacija se bavi hidrogelovima hitozana kao sistemima za kontrolisano otpuštanje lekova [206-208] jer se mogu sintetisati na različite načine pri čemu se mogu podešavati svojstva koja su neophodna za produženo otpuštanje. Hidrogelovi hitozana se upotrebljavaju i u inženjerstvu tkiva, za imobilizaciju enzima i ćelija [209-211], a koriste se i kao materijal za dobijanje kontaktnih sočiva ili zavoja za oči [212, 213]. Veoma su interesantni za biomedicinsko inženjerstvo zbog odlične biološke aktivnosti (antibakterijska, antiinflamatorna) [214, 215], a poboljšavaju i koagulaciju krvi [216]. Pošto podstiču rast tkiva primenjuju se kod tretmana rana [217, 218], a hitozan se sve više koristi i kao veštačka koža [219].

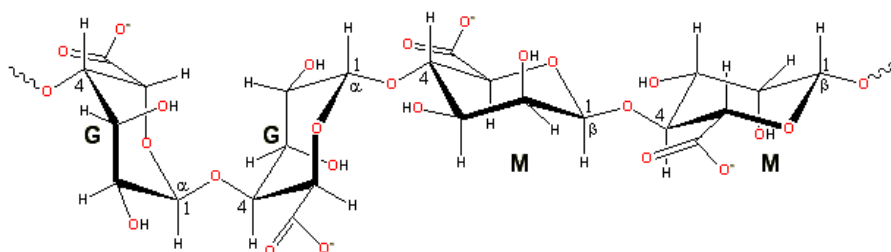
Hitozan se koristi prilikom reverzne osmoze, a membrane za filtraciju mogu biti napravljene od ovog polimera [220]. Guibal [221] je pokazao da hitozan pokazuje jak afinitet prema prelaznim metalima i zato se koristi kao nosač za pripremu heterogenih katalizatora u obliku vlakana, perlica, ljuspica itd. Lakoća modifikacije njegovih fizičkih i hemijskih svojstava otvara put za sintezu brojnih katalizatora i njihovu primenu u oblasti hidrogenovanja, oksidacije i sinteze finih hemikalija.

Važno svojstvo hidrogelova hitozana je njegova sposobnost da sorbuje različite organske i neorganske zagađivače iz otpadnih voda, pa se oni koriste za prečišćavanje voda (uklanjanje jona teških metala, flokulacija, filtracija i adsorpcija) i uklanjanje organskih boja [156, 222]. Vakili i saradnici [223] iskoristili su prisustvo protonovanih amino grupa u hitozana za uklanjanje negativno naelektrisanih azo boja iz otpadnih

voda. S druge strane, Milosavljević i saradnici [224-226] su uspešno uklonili jone teških metala (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) pomoću hidrogelova hitozana i pokazali da se hidrogelovi hitozana mogu koristiti više puta uz očuvanje efikasnosti.

3.2. Alginat

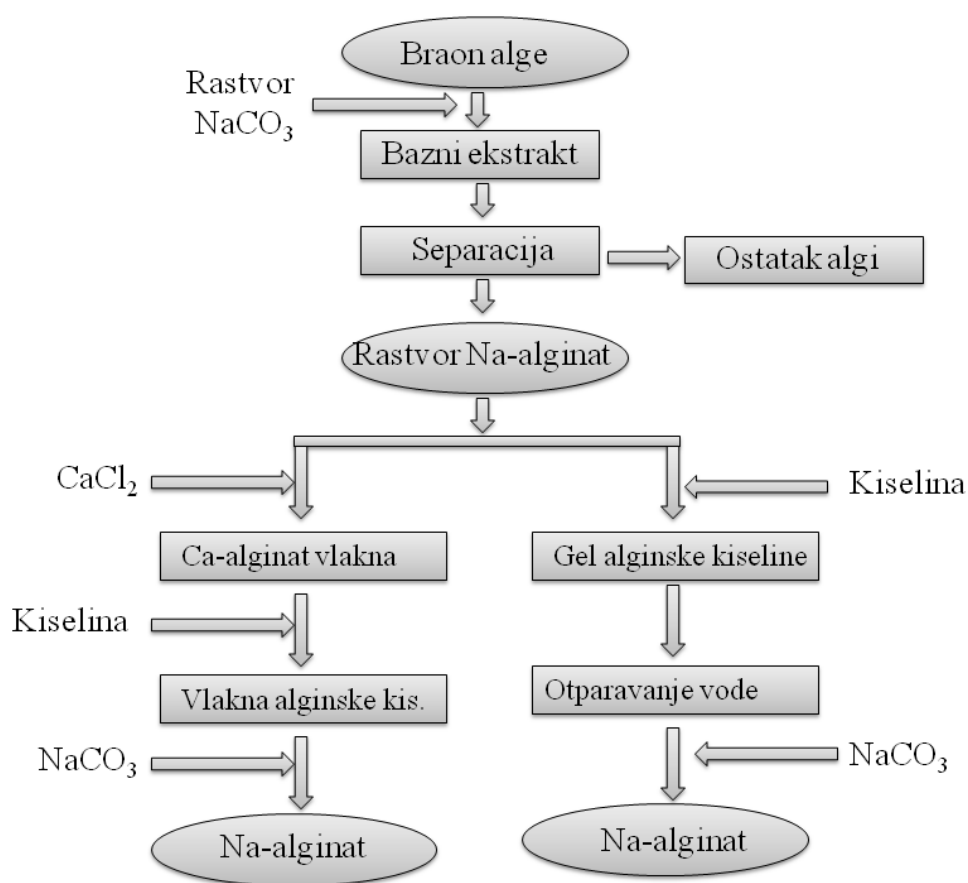
Natrijum-alginat je prvi put opisao britanski naučnik E. C. Stanford 1881. godine. Stanford je otkrio da ovaj polisaharid ima sposobnost ugušćivanja rastvora i formiranja gelova i filmova. Haug i saradnici [227] su dali prve informacije o sekvencijalnoj strukturi alginata. Oni su zaključili da su alginati linearni nerazgranati kopolimeri koji se sastoje od β -D-manuronske (M) i α -L-guluronske kiseline (G). Molekulska struktura alginata je prikazana na slici 3.3.



Slika 3. 3. Struktra alginata (G-ostatak guluronske kiseline, M-ostatak manuronske kiseline)

Hemijska struktura alginata se menja u zavisnosti od vrste algi, pa čak i u zavisnosti od različitog dela iste biljke iz koje se ekstrahuje. Sastoji se od segmenata izgrađenih od manuronske kiseline i guluronske kiseline, nazvanih M-blok i G-blok, i od oblasti gde se ove kiseline nalaze naizmenično (MG-blok). Oblasti u kojima preovladava M-blok imaju trakastu strukturu, dok savijene lance formiraju delovi u kojima je G-blok dominantna jedinica. Udeo i raspodela ovih blokova, kao i molarna masa i rastvorljivost, utiču na fizička i hemijska svojstva alginata [228].

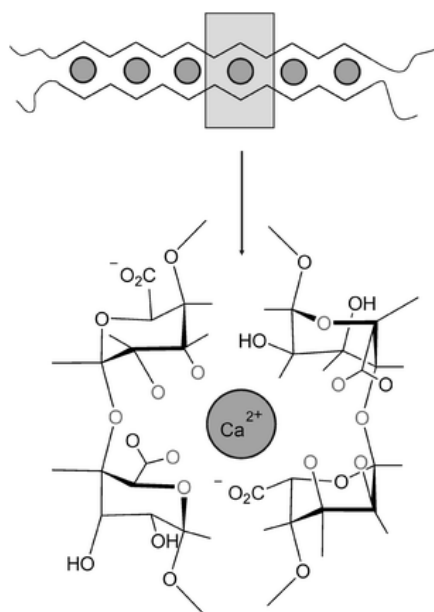
Alginat se može naći u zidu ćelija i međućelijskom prostoru braon algi *Phacophyceae* i *Laminaira hyperborea*. Struktura i svojstva alginata variraju u zavisnosti od vrste braon algi iz kojih se dobijaju. Alginat obezbeđuje mehaničku jačinu i fleksibilnost algi što je neophodno za njihov rast u moru. Do sada su pronađena dva roda bakterija, *Pseudomonas* i *Azotobacter*, koja proizvode polimerni materijal koji podseća na alginat. Međutim, alginska kiselina se komercijalno dobija ekstrakcijom iz braon algi. Pošto je ona nestabilna, uglavnom se prevodi u so natrijum-alginat (slika 3.3). Natrijum-alginat može da zadržava vodu, želira i povećava viskoznost okolnog rastvora, pa je zbog toga atraktivan za primenu u industriji [229].



Slika 3. 4. Postupak dobijanja natrijum-alginata iz braon algi

3.2.1. Formiranje gela natrijum-alginata

Želiranje alginata proizilazi iz njegove sposobnosti da vezuje jone metala. Natrijum-alginat sa monovalentnim jonima formira soli rastvorne u vodi, dok sa divalentnim ili multivalentnim katjonima (osim Mg^{2+} -jona) lako obrazuje gelove ili talog [132]. Do želiranja dolazi prilikom izmene polivalentnih katjona sa postojećim jonima natrijuma, pri čemu dolazi do umrežavanja i stvaranja strukture u obliku kutije za jaja (tzv. „egg-box“ model, slika 3.5). Joni natrijuma iz G-bloka se izmenjuju sa dvovalentnim katjonima, zatim dolazi do elektrostatičke interakcije sa atomima kiseonika iz guluronskih ostataka i stvaranja karakteristične strukture prikazane na slici 3.5. Natrijum-alginat sa većim sadržajem G-bloka daje jake, čvrste gelove, dok oni sa manjim sadržajem G-bloka formiraju slabije, ali fleksibilnije gelove. Svaki alginatni lanac može da dimerizuje i formira čvorove sa drugim lancima što zajedno sa van der Waals-ovim interakcijama između lanaca dovodi do formiranja mreže, a ne do izdvajanja taloga [230, 231].



Slika 3.5. „Egg-box“ model – umrežavanje alginata dvovalentnim katjonima

3.2.2. Primena alginata

Poslednjih 50 godina alginati se primenjuju u više industrijskih grana, pri čemu se najčešće koristi natrijum-alginat. Druga važna jedinjenja alginata su njegove soli (kalijum-, amonijum-, magnezijum- i kalcijum-alginat, kao i alginska kiselina i propilen glikol alginat (PGA)). Alginati rastvorni u vodi se koriste kao stabilizatori i agensi za ugušćavanje [232, 233].

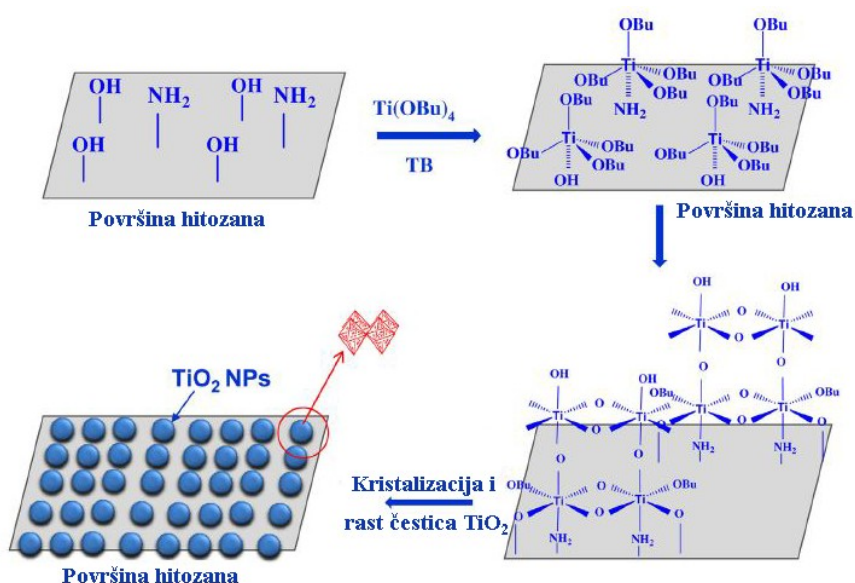
Prethodnih godina, alginat i njegovi gelovi su se najviše primenjivali u industriji hrane kao emulgatori, ali i zbog sposobnosti uspostavljanja interakcija sa proteinima, mastima i vlaknima. Koristi se i kao agens za želiranje u proizvodnji hrane, pošto smeše alginat-pektin želiraju nezavisno od sadržaja šećera. Takođe, upotrebom alginata se dobijaju prehrambeni proizvodi sa niskim sadržajem kalorija. Sposobnost alginatnog gela da sušenjem formira tanak film se koristi prilikom prerade papira. Alginat se takođe upotrebljava i u tekstilnoj industriji kao ugušnjivač u pasti za štampanje i za fiksiranje boja na tkanini [234-236].

Zbog svoje netoksičnosti, alginat se primenjuje u farmaceutskoj industriji kao nosač za inkapsulaciju aktivnih supstanci i kontrolisano otpuštanje lekova, materijal za uzimanje otisaka zuba, tretiranje rana i pravljenje tableta [237, 238]. Brojne prednosti alginata uključuju biokompatibilnost i sposobnost da želira u blagim uslovima, što omogućava imobilizaciju različitih supstanci sa minimalnim negativnim uticajem. Hemijski modifikovan alginat se trenutno klinički koristi kao matrica za otpuštanje proteina koji podstiču regeneraciju tkiva [239]. Glavni nedostatak alginata je što ne degradira pod dejstvom enzima kod sisara i što nema mukoadhezivna svojstva (ne vezuje se za ćelije). U prethodnoj deceniji je izvedeno dosta istraživanja kako bi se ovi nedostaci prevazišli i da se povećao obim primene alginatnih hidrogelova u biomedicinske svrhe [240, 241].

Više naučnika je razmatralo primenu hidrogelova alginata za uklanjanje boja iz otpadnih voda [242-245]. Utvrdili su da je adsorpcija boja pomoću hidrogelova alginata veoma efikasan metod za uklanjanje boja iz otpadne vode zbog niske cene, netoksičnosti, jednostavnog procesa i lakog rukovanja, što je usmerilo naučnu zajednicu na dalja istraživanja u okviru ove oblasti [245, 246].

4. PRIMENA HIDROGELOVA ZA IMOBILIZACIJU NANOČESTICA TITAN-DIOKSIDA

Proteklih nekoliko godina se povećao broj radova u literaturi koji se bave imobilizacijom nanočestica TiO_2 na različite nosače, a među njima i na hidrogelove. Imobilizacija nanočestica TiO_2 se može izvesti njihovom sintezom u prisutvu hidrogelova [247, 248]. Hamden i saradnici [249] su sintetisali hibridni hitozan- TiO_2 fotokatalizator sol-gel metodom, a TiO_2 nanočestice su dobijene *in situ* sintezom. Tokom sinteze su koristili tetrabutil titanat ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) kao prekursor, rastvarač terc-butanol (TB) i hitozan u obliku filma (slika 4.1). Sintetisali su nanočestice TiO_2 anatas i amorfne forme, veličine od 5 do 15 nm. Pokazali su da je *in situ* metoda za dobijanje i imobilizaciju nanočestica TiO_2 na površinu hitozana veoma efikasna, jer je obezbeđena dobra kontrola procesa kristalizacije uz istovremeno sprečavanje aglomeracije nanočestica tokom termalnog postupka. Takođe, ovakav način sinteze je omogućio smanjenje temperature kristalizacije anatas nanočestica TiO_2 na 150 °C.

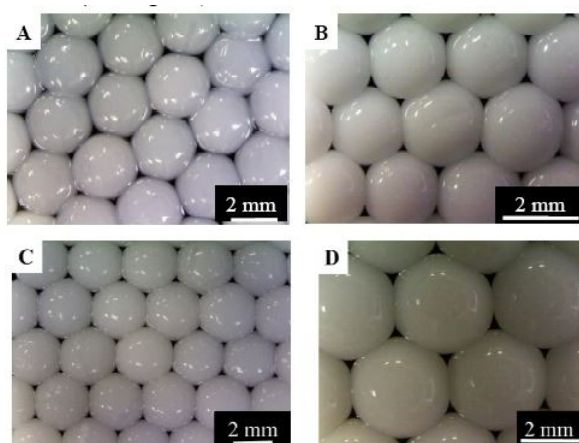


Slika 4.1. Ilustracija rasta nanočestica TiO_2 na hitozanu u obliku filma sol-gel metodom [249]

Zhang i saradnici [250] su hidrotermalnim postupkom razvili multifunkcionalni TiO_2 /grafen hidrogel nanokompozit i ispitali njegovu primenu u cilju zaštite životne sredine (fotokatalizator, adsorbent za višekratnu upotrebu) i kao superkondenzator.

Tokom hidrotermalne reakcije, sloj grafena i nanočestice TiO_2 su formirali trodimenzionalnu mrežu, u kojoj su sferične nanočestice TiO_2 uniformne veličine bile gusto raspoređene po sloju grafena. Dobijeni hidrogel je imao jedinstvena fizička i hemijska svojstva usled sinergetskog doprinosa obe komponente (kapacitet adsorpcije, poboljšana fotokatalitička aktivnost, povećana kapacit u poređenju sa čistim hidrogelom grafena i nanočesticama TiO_2).

Drugi način imobilizacije TiO_2 je dodavanje nanočestica u reakcionu smešu prilikom sinteze hidrogelova i tada su nanočestice inkorporirane u polimernu mrežu, a nalaze se i na njenoj površini. Huang i saradnici [251] su prvo sintetisali nanočestice TiO_2 hidrolizom TiCl_4 u vodenom rastvoru, a potom su ih dodali u reakcionu smešu prilikom sinteze hidrogela. Imobilizacijom na ovaj način nanočestice TiO_2 su stabilisane i dispergovane u polimernoj matrici hitozana. Oni su dobili beličaste sfere nanokompozita koje se mogu koristiti kao baktericidi (slika 4.2).



Slika 4.2. Fotografije sfera hitozana sa i bez nanočestica TiO_2 . Prilikom sinteze je varirana koncentracija hitozana u rastvoru: (A) 2% hitozan, (B) nanočestice TiO_2 u 2% hitozanu, (C) 3% hitozan, (D) nanočestice TiO_2 u 3% hitozanu [251]

Harikumar i saradnici [252] su nanočestice TiO_2 sintetisali jednostavnom metodom taloženja na pH vrednosti 5,0, a potom ih imobilisali u hidrogel kalcijum-alginata i koristili za heterogenu fotodegradaciju više boja za tekstil. Njihovi rezultati su pokazali da je degradacija boja u reaktoru izvedena uspešno i da se ovaj sistem može razviti za tretman otpadnih voda velikih razmera jer je imobilizacijom obezbeđeno lako rukovanje i naknadni tretman fotokatalizatora.

Međutim, i dalje je u fokusu najvećeg broja publikacija imobilizacija komercijalno dostupnih nanočestica TiO_2 (uglavnom Degussa P25), pošto je za njih poznato da imaju odličnu fotokatalitičku aktivnost [97, 98, 253-255]. Kangwansupamonkon i saradnici [98] su ispitali fotokatalitičku efikasnost komercijalnih nanočestica TiO_2 (Degussa P25) imobilisanih na poli(akrilamid-*ko*-akrilna kiselina), poli(AAm-*ko*-AAc), hidrogel metodom potapanja. TiO_2 /hidrogel je upotrebljen za uklanjanje boje metilensko plavo iz vode. TiO_2 /poli(AAm-*ko*-AAc) kompozit je uspešno degradirao 91% boje iz rastvora i pokazao dobru reproduktivnost nakon četiri ciklusa uklanjanja boje. Yun i saradnici [256] su koristili pH osetljivi hidrogel za imobilizaciju nanočestica TiO_2 . Komercijalni fotokatalizatori su imobilisani na poli(vinil alkohol-*ko*-akrilna kiselina) hidrogel u obliku diska i nanovlakna. Uočili su da se fotokatalitička efikasnost poboljšava ukoliko se pH vrednosti menja ka baznoj sredini. Takođe, upotrebom nanovlakana je bila dostupna veća površina za vezivanje nanočestica TiO_2 , pa je i fotodegradacija bila uspešnija.

Wang i saradnici [257] su sintetisali TiO_2 /poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilna kiselina) kompozit radikalnom polimerizacijom koja je inicirana UV zračenjem. Uočili su da u slučaju ovog nanokompozita dolazi do porasta fotokatalitičke aktivnosti sa snižavanjem pH vrednosti i povećanjem temperature iznad donje kritične temperature rastvora.

U okviru ove teze nanočestice TiO_2 su sintetisane kiselom hirolizom TiCl_4 , pri čemu su one imale manji prečnik (≈ 6 nm) u odnosu na komercijalne nanočestice (veličina čestica Degussa P25 ≈ 30 nm). Stoga je fotokatalitička aktivnost sintetisanih nanočestica TiO_2 ispitana i upoređena sa fotokatalitičkom efikasnošću komercijalnih nanočestica. Sintetisane čestice su imobilisane na hidrogelove hitozana i natrijum-alginata, a takođe je ispitan uticaj oblika i dimenzija hidrogelova na fotokatalitičku aktivnost nanočestica TiO_2 [256]. Iz tog razloga su pripremljeni nosači u dva različita oblika: a) hidrogelovi hitozana i natrijum-alginata u obliku diska prečnika 5 mm i b) sferične mikročestice hitozana prečnika ≈ 350 μm . Važno je napomenuti da su mikročestice hitozana i poli(metakrilne kiseline) sintetisane inverznom suspenzionom polimerizacijom koja do sada nije bila objavljena u literaturi.

Poglavlje III

EKSPERIMENTALNI DEO

Reaktanti za sintezu hidrogelova

Fotokatalizator

Sinteza hidrogelova i imobilizacija nanočestica TiO₂

Karakterizacija hidrogelova i TiO₂/hidrogel nanokompozita

Uklanjanje boja za tekstil iz vodenih rastvora

5. REAKTANTI ZA SINTEZU HIDROGELOVA

Za sinteze hidrogelova korišćeni su sledeći reaktanti:

- Prirodni polimeri: hitozan i natrijum-alginat
- Monomeri: itakonska i metakrilna kiselina
- Inicijator i ubrzivači: kalijum-peroksidisulfat, kalijum-pirosulfat i *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin
- Umreživači: *N,N'*-metilenbisakrilamid i kalcijum-hlorid
- Emulgator: Tween[®] 80

5.1. Prirodni polimeri

Hitozan

U sintezama je korišćen hitozan, Ch (Sigma A.G), kopolimer β -[1→4]-vezane 2-acetamido-2-deoksi-D-glukopiranoze i 2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoze, dobijen iz oklopa račića u ljustastom obliku, viskoziteta 200-400 mPa·s (1 mas.% u 1% sirćetnoj kiselini na 25 °C) i molarne mase 1537 kg mol⁻¹. [258]. Konstanta jonizacije hitozana se nalazi u oblasti između 6-6,5 [189].

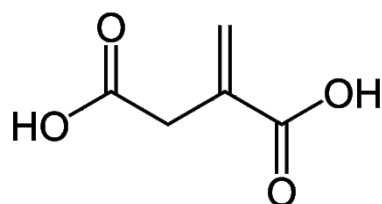
Natrijum-alginat

Natrijum-alginat, A (Sigma-Aldrich) je anjonski polisaharid molarne mase 192 kg mol⁻¹. Korišćeni natrijum-alginat je dobijen iz mrkih algi. Smeđe je boje, a vrednost p*K*_a iznosi između 3,4-4,4 [259, 260].

5.2. Monomeri

Itakonska kiselina

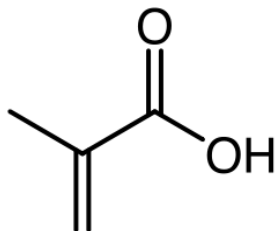
Itakonska kiselina (IA, Fluka), metilen-sukcinska kiselina, nezasićena je dikarbonska organska kiselina. To je bela kristalna supstanca, rastvorna u vodi. Konstante jonizacije iznose $pK_{a,1}=3,85$ i $pK_{a,2}=5,44$ [260]. Molarna masa iznosi $130,1 \text{ g mol}^{-1}$. Itakonska kiselina nije toksična i biodegradabilna je. Struktura itakonske kiseline je predstavljena na slici 5.1.



Slika 5.1. Struktura itakonske kiseline

Metakrilna kiselina

Metakrilna kiselina, MA (Fluka, p.a.) 2-metil-2-propenska kiselina, organska je kiselina koja je rastvorna u vodi i mešljiva sa većinom organskih rastvarača (slika 5.2). To je bezbojna, viskozna tečnost neprijatnog mirisa. MA je monokarboksilna kiselina sa konstantom jonizacije $pK_a=4,66$ [260]. Molarna masa iznosi $86,06 \text{ g mol}^{-1}$. Za prečišćavanje metakrilne kiseline je korišćena vakuum destilacija da bi se uklonio inhibitor.

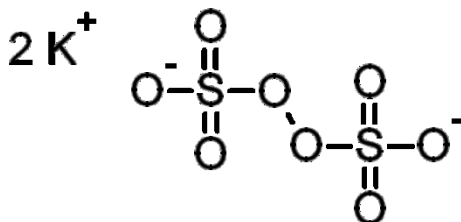


Slika 5.2. Struktura metakrilne kiseline

5.3. Inicijator i ubrzivači

Kalijum-peroksidisulfat

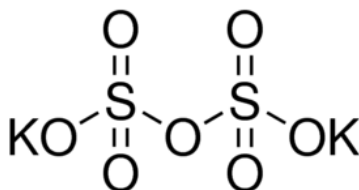
Kao inicijator u sintezama korišćen je kalijum-peroksidisulfat, KPS (SERVA, p.a, $K_2S_2O_8$). To je bela, kristalna supstanca, rastvorna u vodi, molarne mase $270,3 \text{ g mol}^{-1}$ (slika 5.3).



Slika 5.3. Struktura kalijum-peroksidisulfata

Kalijum-pirosulfat

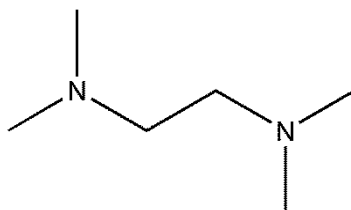
Kalijum-pirosulfat, KPyS (Merck, p.a., $K_2S_2O_7$) korišćen je kao ubrzivač u reakcijama radikalne polimerizacije. Molarna masa iznosi $254,33 \text{ g mol}^{-1}$. KPyS je bela kristalna supstanca, rastvorna u vodi (slika 5.4).



Slika 5.4. Struktura kalijum-pirosulfata

N,N,N',N'-tetrametiletildiamin

N,N,N',N'-tetrametiletildiamin, TEMED (Acros Organics, p.a.) korišćen je kao ubrzivač u reakcijama inverzne suspenzije polimerizacije (slika 5.5). Bruto formula je $C_6H_{16}N_2$. Molarna masa iznosi $116,2 \text{ g mol}^{-1}$. To je bezbojna tečnost veoma neprijatnog mirisa.

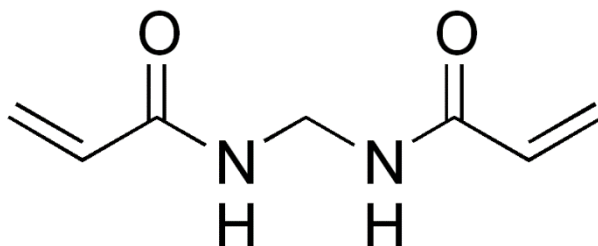


Slika 5.5. Struktura tetrametiletilendiamina

5.4. Umreživač

N,N'-metilenbisakrilamid

N,N'-metilenbisakrilamid, $C_7H_{10}N_2O_2$, MBA (SERVA, p.a.), korišćen je kao umreživač u reakcijama sinteze hidrogelova. Na sobnoj temperaturi je bela, kristalna supstanca koja se rastvara u vodi. Njegova molarna masa iznosi $154,1 \text{ g mol}^{-1}$. Na slici 5.6 je prikazana strukturna formula MBA.

Slika 5.6. Struktura *N,N'*-metilenbisakrilamida

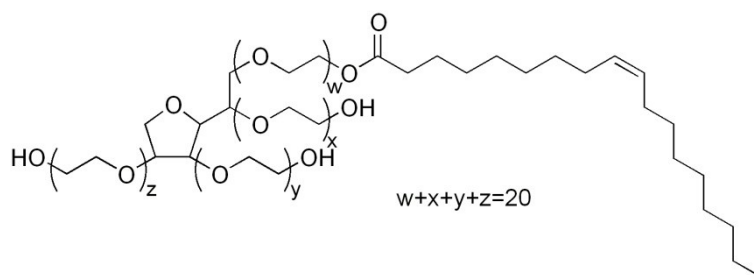
Kalcijum-hlorid

Kao dodatni umreživač u reakcijama sinteze interpenetrirajućih mreža korišćen je kalcijum-hlorid $CaCl_2$ (NRK inženjering, p.a). To je bela, praškasta supstanca, rastvorna u vodi, molarne mase $111,0 \text{ g mol}^{-1}$.

5.5. Emulgator

Tween[®] 80

Tween[®] 80, C₆₄H₁₂₄O₂₆ (Riedel de Haën, p.a.), korišćen je kao emulgator u reakciji sinteze mikročestica hitozana i poli(metakrilne kiseline). Na sobnoj temperaturi je viskozna tečnost tamno žute boje. Njegova molarna masa iznosi 154,1 g mol⁻¹. Na slici 5.7 je prikazana strukturna formula *Tween*[®] 80.



Slika 5.7. Struktura *Tween*[®] 80

6. FOTOKATALIZATOR

U tezi su kao fotokatalizator korišćene sintetisane i komercijalno dostupne nanočestice TiO_2 , različitih veličina i strukture. Sintetisane nanočestice TiO_2 su dobijene kiselom hidrolizom titan-tetrahlorida, dok su kao komercijalno dostupne nanočestice TiO_2 korišćene nanočestice Degussa P25.

6.1. Sinteza nanočestica TiO_2

Koloidni rastvori nanočestica TiO_2 sintetisani su procesom kisele hidrolize titan-tetrahlorida (TiCl_4) [261]. Rastvor TiCl_4 u vodi, ohlađen na $-20\text{ }^\circ\text{C}$, ukapavan je u dejonizovanu vodu čija je temperatura iznosila $4\text{ }^\circ\text{C}$ i intenzivno mešan 30 min. U zavisnosti od koncentracije TiCl_4 , pH vrednost rastvora se kretala u intervalu od 0 do 1. Spor rast čestica je postignut dijalizom na $4\text{ }^\circ\text{C}$ sve dok pH vrednost rastvora nije dostigla 2,5. Koncentracija koloidnog rastvora TiO_2 je određena preko vrednosti koncentracije peroksidnog kompleksa sa titanom koji se formira nakon rastvaranja nanočestica TiO_2 u koncentrovanj H_2SO_4 [262]. Da bi se povećala kristaliničnost i sveukupna efikasnost dobijenih TiO_2 nanočestica, koloidni rastvor je dalje termički tretiran na $60\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 16 h. Dobijeni koloidni rastvor se sastojao od kristalnih čestica anatas kristalne strukture čije su prosečne dimenzije oko 6 nm [263]. U eksperimentima su korišćeni 0,1 M i 0,2 M koloidni rastvori nanočestica TiO_2 . Sintetisane nanočestice će u daljem tekstu biti označene sa *C*.

6.2. Komercijalno dostupne nanočestice TiO_2

U cilju poređenja fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih nanočestica, analizirane su komercijalno dostupne nanočestice TiO_2 (Degussa P25, Degussa Corporation, Nemačka) u daljem tekstu označene sa *D*. Prema specifikaciji proizvođača, prosečna veličina ovih čestica iznosi 30 nm, a specifična površina $50 \pm 10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. To je beli prah, bez mirisa i nerastvoran je u vodi. Molarna masa iznosi $79,87\text{ g mol}^{-1}$.

7. SINTEZA HIDROGELOVA I IMOBILIZACIJA NANOČESTICA TiO₂

Hidrogelovi hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline su sintetisani polimerizacijom preko slobodnih radikala u rastvoru, dok su mikročestice hitozana i poli(metakrilne kiseline) sintetisane inverznom suspenzionom polimerizacijom. Interpenetrirajuće mreže natrijum-alginata i delimično neutralisane poli(metakrilne kiseline) sintetisane su radikalnom polimerizacijom u rastvoru, a potom je izvedeno dodatno umrežavanje Ca²⁺-jonima. Nanočestice TiO₂ su imobilisane na dobijene hidrogelove metodom potapanja i direktnim dodavanjem u reakcionu smešu.

7.1. Sinteza hidrogelova hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline

Hidrogelovi hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline sintetisani su polimerizacijom preko slobodnih radikala na 50 °C tokom 3 h. Odnos monomera u toku reakcije polimerizacije bio je Ch/IA/MA = 1:1,56:10 u svim sintetisanim uzorcima. Koncentracija umreživača (MBA) i redoks para (KPS/KPyS) je iznosila 0,2 mas.% u odnosu na ukupnu masu reakcione smeše.

0,2 g Ch rastvoreno je u 6,25 ml 5 mas.% rastvora itakonske kiseline, a zatim je dodato još 2 ml MA. Istovremeno je rastvoreno 0,02 g MBA i 0,02 g/0,02 g KPS/KPyS u odgovarajućoj zapremini vode (ukupno 6 ml), koji su dodati u rastvor. Potom je reakciona smeša prođuvana azotom tokom 15 min i izlivena u stakleni kalup zaptiven PVC crevom. Polimerizacija je izvedena u sušnici koja je temperirana na 50 °C tokom 3 h, nakon čega je dobijeni hidrogel isečen na diskove prečnika 10 mm i debljine 2 mm, koji su ostavljeni u destilovanoj vodi kako bi se uklonile sve neproreagovale materije. Voda je svakodnevno menjana tokom 3 dana. Potom su diskovi ostavljeni da se suše na temperaturi od 25 °C do konstantne mase. Suvi uzorci su bili prečnika 5±0,03 mm i debljine 1±0,01 mm.

7.1.1. Imobilizacija nanočestica TiO_2 na/u hidrogelove hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline

U radu su sintetisane tri serije uzoraka koje su dobijene imobilizacijom nanočestica TiO_2 na hidrogel hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline. Na taj način su dobijeni TiO_2 /hidrogel nanokompoziti.

Prva serija uzoraka pripremljena je metodom potapanja (eng. „dip-coating“). Referentni hidrogel (B_{hg}) je potopljen u 20 ml 0,1 M i 0,2 M koloidnog rastvora koji je sadržao TiO_2 nanočestice (uzorci su označeni $0.1C_i$ i $0.2C_i$) i u suspenziju koja je sadržala nanočestice TiO_2 Degusse P25 koncentracije 0,1 M i 0,2 M (uzorci $0.1D_i$ i $0.2D_i$). Diskovi su ostavljeni da bubre 2 h, a zatim su sušeni na 25 °C dok nije postignuta konstantna masa. Nakon sušenja na sobnoj temperaturi uzorci su termički obrađeni na 80 °C u vremenu od 30 min, pa isprani dva puta po 5 min dejonizovanom vodom i ponovo osušeni do konstantne mase.

Uzorci iz druge serije su pripremljeni dodavanjem fotokatalizatora direktno u reakcionu smešu pre sinteze hidrogela. Sinteza hidrogela je izvedena na prethodno opisani način, ali ovaj put je 5 ml 0,1 M ($0.1C_s$) i 0,2 M ($0.2C_s$) koloidnog rastvora, koji je sadržao TiO_2 nanočestice, polako dodat u reakcionu smešu neposredno pre reakcije polimerizacije. Ista procedura je izvedena i sa 0,1 M i 0,2 M suspenzijom nanočestica TiO_2 Degussa P25 ($0.1D_s$ i $0.2D_s$).

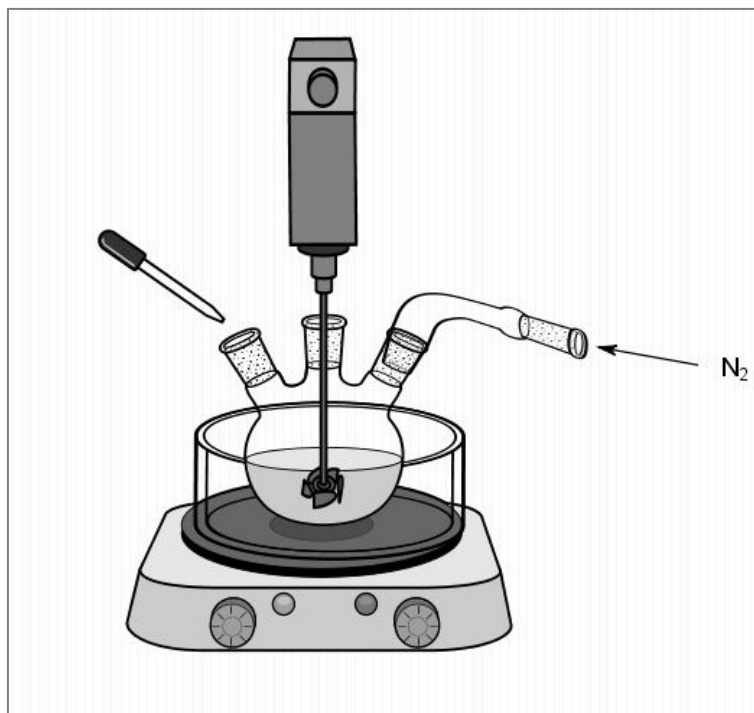
Treća serija uzoraka je pripremljena tako što su uzorci iz druge serije potopljani u odgovarajuću suspenziju/koloidni rastvor nanočestica TiO_2 i ostavljeni da bubre 2 h. Potom je ponovljeno isto ispiranje kao što je izvedeno i u prvoj seriji. Uzorci iz ove serije su označeni kao $0.1C_{s,i}$, $0.2C_{s,i}$, $0.1D_{s,i}$ i $0.2D_{s,i}$. U tabeli 7.1 je predstavljen pregled pripremljenih TiO_2 /hidrogel nanokompozita iz sve tri serije, zajedno sa vrstom imobilisanih nanočestica TiO_2 i metodom imobilizacije.

Tabela 7.1. Pregled sintetisanih uzoraka (referentni i TiO₂/hidrogel nanokompozita)

<i>B_{hg}</i> -referentni uzorak														
TiO ₂ /hidrogel nanokompoziti														
1. serija			2. serija			3. serija								
Uzorak	TiO ₂				Uzorak	TiO ₂				Uzorak	TiO ₂			
	C	D	i	s		C	D	i	s		C	D	i	s
0.1C_i	✓		✓		0.1C_s	✓		✓		0.1C_{s,i}	✓		✓	✓
0.2C_i	✓		✓		0.2C_s	✓		✓		0.2C_{s,i}	✓		✓	✓
0.1D_i			✓	✓	0.1D_s			✓	✓	0.1D_{s,i}			✓	✓
0.2D_i			✓	✓	0.2D_s			✓	✓	0.2D_{s,i}			✓	✓

7.2. Sinteza mikročestica na bazi hitozana i poli(metakrilne kiseline) inverznom suspenzionom polimerizacijom

Mikročestice na bazi hitozana (Ch) i poli(metakrilne kiseline) (PMA) sintetisane su inverznom suspenzionom polimerizacijom. Polimerizacija je izvedena u troglrom balonu zapremine 250 ml u vodenom kupatilu na 50 °C, koji je bio opremljen mehaničkom mešalicom, dovodom azota i otvorom za dodavanje reaktanata (slika 7.1). U balon je prvo sipano 100 ml parafinskog ulja i 1 ml emulgatora Tween[®] 80, koji su produvani azotom 30 min i mešani brzinom od 450 o min⁻¹. Istovremeno je na magnetnoj mešalici rastvoreno 0,2 g Ch u 2 ml MA i 6 ml destilovane vode, a u drugoj čaši 0,04 g KPS u 2 ml destilovane vode. Kada se hitozan potpuno rastvorio, rastvor KPS je polako ukapan, a zatim je reakciona smeša produvana azotom 15 min. Potom je vodeni rastvor premešten u balon sa uljem i ostavljen da se meša 5 min da bi se dispergovala vodena faza u uljanoj, pa je dodato 0,1 ml TEMED. Reakcija polimerizacije je trajala 3 h na 50 °C, uz mešanje brzinom od 450 o min⁻¹.



Slika 7.1. Shematski prikaz aparature za dobijanje mikročestica

Po završetku polimerizacije mikročestice su odvojene i prečišćene od ulja. Prvo je iz balona dekantovan višak uljane faze, a zatim je sipano 100 ml destilovane vode. Potom su ceđenjem kroz Bihnerov levak u kom se nalazila čelična mrežica čestice odvojene od vodene faze i ispirane sa 100 ml petrol-etra i konstantnim mlazom vode naredna 3 h. Nakon toga su Ch/PMA mikročestice ostavljene preko noći u destilovanoj vodi, pa osušene u sušnici na 37 °C.

7.2.1. Imobilizacija nanočestica TiO_2 na mikročestice hitozana i poli(metakrilne kiseline)

Imobilizacija nanočestica TiO_2 na sintetisane mikročestice hitozana i metakrilne kiseline je izvedena metodom potapanja. Za dobijanje nanokompozita korišćen je 0,1 M rastvor nanočestica TiO_2 . Mikročestice su potopljene u koloidni rastvor nanočestica TiO_2 i ostavljene tokom 2 h, nakon čega su isprane i osušene do konstantne mase. Potom su uzorci stavljeni u sušnicu na 80 °C u vremenu od 30 min, pa isprani dva puta po 5 min dejonizovanom vodom i sušeni na sobnoj temperaturi do konstantne mase. U

daljem tekstu, Ch/PMA uzorak (bez imobilisanih nanočestica TiO_2) biće označen B_{mic} , dok će Ch/PMA/ TiO_2 (uzorak sa imobilisanim mikročesticama) biti označen $B-0.1\text{TiO}_2$.

7.3. Sinteza interpenetrirajućih mreža na bazi natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline

Sinteza interpenetrirajućih mreža (IPM) izvedena je polimerizacijom preko slobodnih radikala, a naknadno umrežavanje izvedeno je Ca^{2+} -jonima. Sintetisane su dve serije IPM natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline. U prvoj seriji koncentracija umreživača je iznosila 5 mas.%, a u drugoj 10 mas.% u odnosu na ukupnu masu reakcione smeše. U obe serije je variran i stepen neutralizacije metakrilne kiseline (10, 20 i 30%).

Za sintezu IPM je rastvoreno 0,2 g natrijum-alginata u 7 ml vode. MA je neutralisana natrijum-hidroksidom, da bi se postigao željeni stepen neutralizacije. Odgovarajuća masa natrijum-hidroksida (0,0935 g, 0,1886 g i 0,2830 g) rastvorena je u 2 ml metakrilne kiseline i 1 ml destilovane vode. Zatim su napravljene rastvori umreživača (MBA), gde je za 5 mas.% bilo rastvoreno 0,1 g MBA u 7 ml destilovane vode, dok je za 10 mas.% 0,2 g MBA rastvoreno u istoj zapremini vode. Redoks par (0,02 g KPS/0,02 g KPyS) je rastvoren u 2 ml vode.

U rastvoren natrijum-alginat je dodata delimično neutralisana MA, zatim rastvor umreživača i na kraju redoks par. Reakciona smeša je potom izlivena u stakleni kalup koji je ostavljen u sušnicu temperiranu na 50 °C tokom 24 h kako bi se reakcija polimerizacije odigrala do kraja.

Po završetku sinteze, dobijeni gel je isečen na diskove prečnika 10 mm i debljine 2 mm. Dobijeni diskovi su potom potopljeni u destilovanu vodu kako bi se uklonile neproreagovale materije. Voda je svakodnevno menjana naredna tri dana. Posle ispiranja uzorci su osušeni do konstantne mase.

Dodatno umrežavanje IPM izvedeno je potapanjem dobijenih diskova u 0,1 M rastvor kalcijum-hlorida u kom su ostavljeni 24 h. Nakon toga su ponovo isprani destilovanom vodom i osušeni do konstantne mase. U tabeli 7.2 prikazan je pregled svih

sintetisanih interpenetrirajućih mreža na bazi natrijum-alginata. Prvo slovo u nazivu uzorka se odnosi na natrijum-alginat, dok se prvi broj odnosi na stepen neutralizacije MA, a drugi na koncentraciju umreživača.

Tabela 7.2. Pregled sintetisanih IPM

Uzorak	Sadržaj Na-alginata (g)	Stepen neutralizacije MA (%)	Koncentracija MBA (mas.%)	Koncentracija redoks para (mas.%)
A/10/5		10	5	
A/20/5		20	5	
A/30/5	0,2	30	5	0,2
A/10/10		10	10	
A/20/10		20	10	
A/30/10		30	10	

7.3.1. Imobilizacija nanočestica TiO_2 na interpenetrirajuće mreže natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline

TiO_2 nanočestice su imobilisane na IPM metodom potapanja, pri čemu su dobijeni TiO_2 /IPM nanokompoziti. Suvi diskovi IPM su potopljeni u 0,2 M koloidni rastvor nanočestica TiO_2 i ostavljeni da bubre 2 h, a zatim su osušeni do konstantne mase na sobnoj temperaturi. Nakon toga, uzorci su stavljeni u sušnicu na 80 °C tokom 30 min, isprani dva puta dejonizovanom vodom (po 5 min) i osušeni na sobnoj temperaturi.

8. KARAKTERIZACIJA HIDROGELOVA I TiO₂/HIDROGEL NANOKOMPOZITA

8.1. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama

FTIR spektri uzoraka snimljeni su spektrofotometrom Bomem MB 100 FTIR u opsegu talasnog broja od 4000-400 cm⁻¹. Uzorci su snimani u formi KBr pastila (KBr : Uzorak = 50 : 1) na 25 °C, a merenja su izvedena u transmisionom režimu.

8.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija i Energetska disperziona spektroskopija sintetisanih uzoraka

Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom polja (FE-SEM, Tescan Mira 3XMU) korišćena je za analizu morfologije površine i poprečnog preseka uzoraka koji su prethodno nabubreni do ravnoteže i po potrebi liofilizovani.

Hidrogelovi hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline, sa i bez nanočestica TiO₂, i interpenetrirajuće mreže natrijum-aginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline su pre SEM analize prvo nabubreni do ravnoteže u odgovarajućem puferskom rastvoru (hidrogelovi na bazi hitozana na pH 5,6, a IPM na bazi natrijum-alginata na pH 7,5, jer ove vrednosti odgovaraju vrednostima pH vodenih rastvora koja čija je fotodegradacija ispitana). Uzorci su nakon bubrenja liofilizovani. Potom su potopljeni u tečni azot da bi se očuvala struktura uzorka i izbegle deformacije strukture prilikom sečenja. Mikročestice na bazi hitozana su snimane u suvom stanju. Pre SEM analize, uzorci su napareni provodnim slojem Au/Pd legure pod vakuumom. Prisustvo titana u uzorcima je određeno energetskom disperzionom spektroskopijom (EDX, JEOL JSM-5800).

8.3. Ispitivanje mehaničkih svojstava nanokompozita na bazi hidrogelova hitozana i interpenetrirajućih mreža natrijum-alginata

Mehanička svojstva hidrogelova na bazi hitozana i interpenetrirajućih mreža na bazi natrijum-alginata su ispitana na mehaničkom spektrometru Rheotec, Haake MARS Thermo Fischer, koji je opremljen sa Rheo Win softverom. Korišćena je geometrija paralelnih ploča, prečnika 20 mm. Deformacija u ovim ogledima je iznosila 1%, a frekvencija je menjana u intervalu od 0,1 do 15 Hz. Određivana su mehanička svojstva hidrogelova nabubrelih do stanja ravnoteže u puferu odgovarajuće vrednosti pH na 25 °C.

8.4. Termička analiza nanokompozita na bazi hidrogelova hitozana i interpenetrirajućih mreža natrijum-alginata

Termogravimetrijska analiza hidrogelova na bazi hitozana i interpenetrirajućih mreža na bazi natrijum-alginata (TGA) je izvedena na aparatu Netzsch GmbH TG 209C u atmosferi azota u temperaturnom intervalu od 25 to 850 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C min⁻¹. Sve analize su izvedene u Al₂O₃ kalupima, a masa uzorka bila je oko 12 mg.

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je urađena na instrumentu DSC 7 opremljenim sa TAC 7/DX i CCA 2 (Perkin Elmer, Waltham, USA). DSC krive su snimljene pri protoku azota od 30 ml min⁻¹ i sa linearnim povećanjem temperature od 5 °C min⁻¹. Za analizu su korišćeni suvi uzorci (kserogelovi). Masa uzorka za analizu je iznosila 12 mg.

8.5. Optička mikroskopija nanokompozita na bazi mikročestica hitozana

Makroskopska struktura mikročestica hitozana i metakrilne kiseline je snimana pomoću optičkog mikroskopa AxioImager A1 sa AxioVision softverom za obradu mikrografija (Carl Zeiss, Nemačka). Ch/PMA mikročestice su ispitane odmah nakon

sinteze, u suvom stanju i nakon bubrenja (bubrenje je izvedeno u puferskom rastvoru pH vrednosti 2,00 do dostizanja ravnoteže). Ovaj pufer je odabran pošto je na toj vrednosti izvedena i imobilizacija nanočestica TiO₂. Takođe su ispitane i Ch/PMA/TiO₂ mikročestice u suvom i nabubreloom stanju. Prosečan prečnik mikročestica je određen pomoću softvera *ImageJ*.

8.6. Određivanje specifične površine nanokompozita na bazi mikročestica hitozana

Specifična površina uzoraka (S_{BET}), zapremina pora i raspodela veličina pora mikročestica na bazi hitozana i poli(metakrilne kiseline), sa i bez imobilisanih nanočestica TiO₂, određena je na osnovu adsorpcionih izoterma azota na temperaturi tečnog azota (Micrometrics ASAP 2020). Uzorci su degazirani u vakuumu, na temperaturi od 105 °C u toku 12 časova, pa je na oslobođenu površinu sorbovan azot čistoće 99,9%. Specifična površina uzoraka je određena iz linearnog dela adsorpcione izoterme primenom Brunauer-Emmet-Teller (BET) metode. Ukupna zapremina pora određena je pri $p/p_0 = 0,998$, zapremina mikropora na osnovu desorpcione izoterme po metodi BJH (Barrett, Joyner, Halenda) [264], dok je zapremina mikropora određena primenom Dubinin–Radushkevich metode [265].

8.7. Ispitivanje bubrenja nanokompozita na bazi hidrogelova hitozana i interpenetrirajućih mreža natrijum-alginata

Ispitivanje bubrenja hidrogelova na bazi hitozana i interpenetrirajućih mreža na bazi natrijum-alginata su izvedena korišćenjem suvih uzoraka (kserogelova), koji su bili potopljeni u 50 ml rastvora određene pH vrednosti. Proces bubrenja je praćen gravimetrijski do dostizanja ravnoteže. Uzorci su vađeni iz rastvora u tačno određenim vremenskim intervalima (prvi dan na pola sata, a drugi i treći na sat vremena), višak pufera je uklanjn sa površine hidrogela, a zatim je merena masa nabubrelog gela. Stepn bubrenja je računat prema sledećoj jednačini:

$$q = \frac{m_t}{m_0} \quad (8.1)$$

gde m_0 i m_t predstavljaju početnu masu kserogela i masu nabubrelog hidrogela u trenutku t , redom. Ravnotežni stepen bubrenja je računat kao odnos mase hidrogela nakon dostizanja ravnoteže i početne mase:

$$q_e = \frac{m_e}{m_0} \quad (8.2)$$

gde je m_e masa hidrogela nabubrelog do ravnoteže.

Bubrenje hidrogelova na bazi hitozana je ispitano na osnovnim pH vrednostima rastvora boja čija je fotodegradacija ispitana (pH 5,6, 6,2 i 7,5), dok je bubrenje interpenetrirajućih mreža na bazi natrijum-alginata ispitano na pH vrednosti rastvora boje metilensko plavo (pH 7,5). Sva bubrenja su izvedena u fosfatnim puferima. Fosfatni puferi su pripremljeni sa natrijum-hidrogenfosfatom (Na_2HPO_4 , Lach-Ner p.a.) i natrijum-dihidrogenfosfatom (NaH_2PO_4 , Lach-Ner p.a.).

8.7.1. Parametri mreže hidrogelova

Struktura hidrogela ima veliki uticaj na njegove fizičko-hemijske i mehaničke karakteristike. Podešavanjem sastava, kao i parametara mreže, mogu se dobiti hidrogelovi odgovarajućih svojstava za željenu primenu. Za karakterizaciju polimerne mreže neophodno je odrediti molarnu masu polimernih lanaca između dve susedne tačke umreženja (M_c), veličinu pora (ξ), zapreminski udeo polimera u nabubrelom stanju ($v_{2,s}$), parametar interakcije polimer-rastvarač (χ) i efektivnu gustinu umreženja (V_e).

Molarna masa između dve tačke umreženja se izračunava pomoću Flory-Rehner-ove jednačine [266]:

$$M_c = - \frac{d_p \cdot V_s^{1/3}}{\ln(1-v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi v_{2,s}^2} \quad (8.3)$$

d_p – gustina polimera,

V_s – molarna zapremina rastvarača,

χ – Flory-Huggins-ov parametar interakcije polimer-rastvarač [266]:

$$\chi = \frac{\ln(1-v_{2,s})+v_{2,s}}{v_{2,s}^2} \quad (8.4)$$

Zapreminski udeo polimera u nabubrelom stanju, $v_{2,s}$, računa se pomoću sledeće jednačine:

$$v_{2,s} = \frac{1}{1 + \left(\frac{d_p \cdot m_a}{d_s \cdot m_b} \cdot \frac{d_p}{d_s} \right)} \quad (8.5)$$

d_s – gustina rastvarača,

m_a – masa polimera posle bubrenja,

m_b – masa polimera pre bubrenja.

Efektivna gustina umreženja se računa prema sledećoj formuli:

$$V_e = \frac{d_p \cdot N_A}{M_c} \quad (8.6)$$

gde je N_A Avogadrov broj.

Veličina pora, ξ , može se izračunati pomoću sledeće jednačine [267]:

$$\xi = \alpha \cdot (r_0^{-2})^{1/2} \quad (8.7)$$

gde je α stepen izduženja polimernih lanaca u bilo kom pravcu, a $(r_0^{-2})^{1/2}$ je kvadratni koren srednjeg kvadrata rastojanja krajeva neporemećenog lanca između dva susedna mesta umreženja. Za izotropne nabubrele hidrogelove α se može izračunati iz jednačine:

$$\alpha = v_{2,s}^{-1/3} \quad (8.8)$$

gde je $v_{2,s}$ zapreminski udeo polimera u nabubrelom stanju: $v_{2,s} = V_p / V_{gel} = 1 / q_e$, V_p je zapremina polimera, V_{gel} zapremina nabubrelog gela, a q_e je ravnotežni stepen bubrenja gela.

Kvadratni koren srednjeg kvadrata rastojanja krajeva neporemećenog lanca između dva susedna mesta umreženja, $(r_0^{-2})^{1/2}$ se računa se na osnovu sledeće jednačine:

$$(r_0^{-2})^{1/2} = l \cdot (C_n \cdot N)^{1/2} \quad (8.9)$$

$$N = \frac{2M_c}{M_r} \quad (8.10)$$

Kombinacijom gornjih jednačina dobija se izraz za proračun veličine pora [267]:

$$\xi = v_{2,s}^{-1/3} \cdot l \cdot \left(\frac{2C_n M_c}{M_r} \right)^{1/2} \quad (8.11)$$

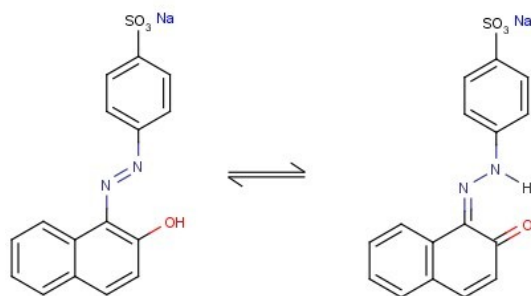
gde je M_r molarna masa osnovnih jedinica od kojih je polimerni lanac sastavljen, M_c molarna masa polimernih lanaca između dve susedne tačke umreženja, C_n je karakterističan odnos koji definiše konformaciju polimera i konstantan je za dati sistem polimer-rastvarač, N je broj umreženja po lancu, l dužina C-C veze ($1,54 \text{ \AA} = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

9. UKLANJANJE BOJA ZA TEKSTIL IZ VODENIH RASTVORA

U ovom radu je ispitana mogućnost uklanjanja boja za tekstil iz vodenih rastvora pomoću dobijenih nanokompozita. Za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti nanočestica TiO₂ imobilisanih na hidrogelove hitozana i natrijum-alginata korišćene su sledeće boje za tekstil: kisele boje *C.I. Acid Orange 7*, *C.I. Acid Red 18* i *C.I. Acid Blue 113*, reaktivne boje *C.I. Reactive Yellow 17* i *C.I. Reactive Black 5*, direktna boja *C.I. Direct Blue 78* i najčešće ispitivana test boja, bazna boja metilensko plavo.

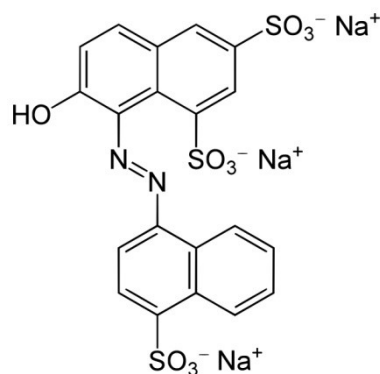
9.1. Kisele boje za tekstil

C.I. Acid Orange 7 (AO7, Cassela) je takođe poznata kao boja *Orange II*. Primenjuje se za bojenje različitih vrsta prirodnih vlakana kao što su vuna, pamuk i svila, kao i sintetičkih vlakana. Molekulska formula je C₁₆H₁₁N₂NaO₄S, a molarna masa iznosi 350,3 g mol⁻¹. Tautomerna formula je prikazana na slici 9.1. Maksimum u UV/Vis spektru (λ_{\max}) se javlja na talasnoj dužini 486 nm, dok pH vrednost rastvora boje iznosi 5,6.



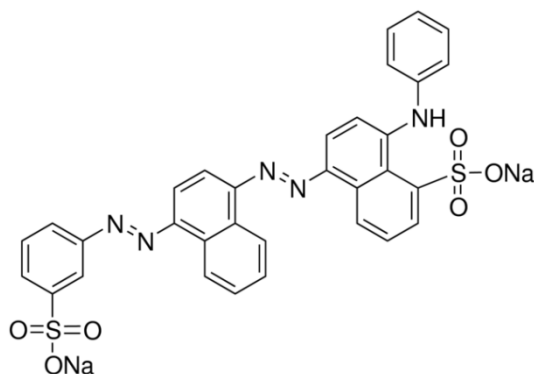
Slika 9.1. Tautomerna formula boje *C.I. Acid Orange 7*

C.I. Acid Red 18 (AR18, Cassela) je monoazo boja koja se koristi za bojenje vune, najlona, svile, kao boja za mastila, bojenje papira i kože (slika 9.2). Molekulska formula je C₂₀H₁₁N₂Na₃O₁₀S₃ i molarna masa 604,5 g mol⁻¹. Maksimum u UV/Vis spektru (λ_{\max}) se javlja na talasnoj dužini 507 nm. Izmerena pH vrednost rastvora boje je 6,1.



Slika 9.2. Strukturna formula boje C.I. Acid Red 18

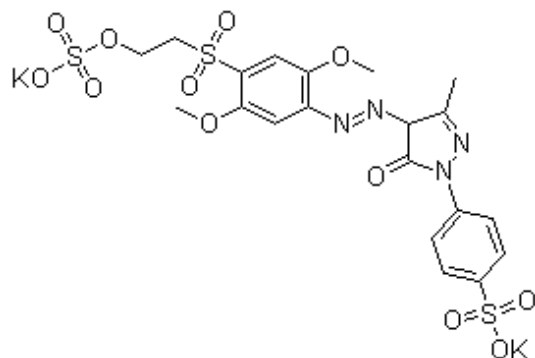
C.I. Acid Blue 113 (AB113, Cassela) je diazo boja koja se koristi za bojenje vune, poliamidnih vlakana i svile, kože i papira. Lako se rastvara u vodi i pH rastvora je 6,3. Molekulska formula ove boje je $C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$ (slika 9.3). Molarna masa AB113 iznosi 681,8. Maksimum u UV/Vis spektru (λ_{max}) se javlja na talasnoj dužini 567 nm.



Slika 9.3. Strukturna formula boje C.I. Acid Blue 113

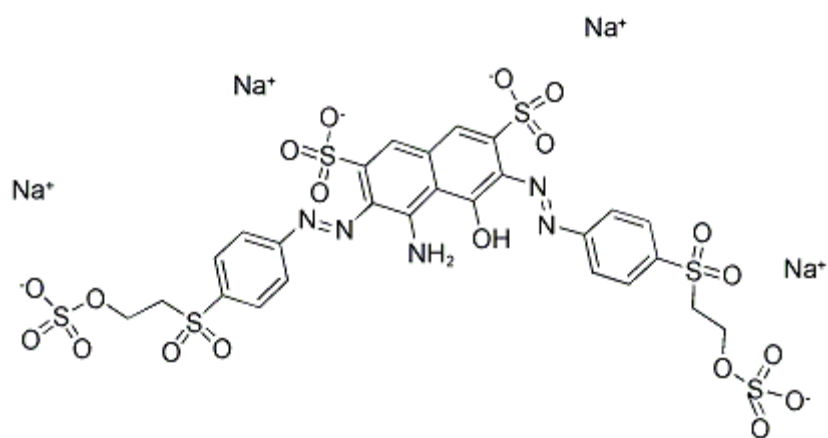
9.2. Reaktivne boje za tekstil

Boja C.I. Reactive Yellow 17 (RY17, Höchst AG.) spada u reaktivne vinilsulfonske boje i uglavnom se koristi za bojenje celuloznih vlakana, pamuka, viskoze i svile. To je aromatično jedinjenje molekulske formule $C_{20}H_{20}K_2N_4O_{12}S_3$ i molarne mase 682,8 g mol^{-1} . Maksimum u UV/Vis spektru (λ_{max}) se javlja na talasnoj dužini 430 nm, dok pH vrednost rastvora boje iznosi 7,5. Strukturna formula boje RY17 prikazana je na slici 9.4.



Slika 9.4. Strukturna formula boje *C.I. Reactive Yellow 17*

C.I. Reactive Black 5 (RB5, Höchst AG.) je diazo vinilsulfonska boja. Koristi se za bojenje pamuka, viskoze, vune i poliamidnih vlakana. Molekulska formula je $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ (slika 9.5), a molarna masa iznosi $991,8 \text{ g mol}^{-1}$. Maksimum u UV/Vis spektru (λ_{max}) se javlja na talasnoj dužini 590 nm, dok pH vrednost rastvora boje iznosi 6,2.

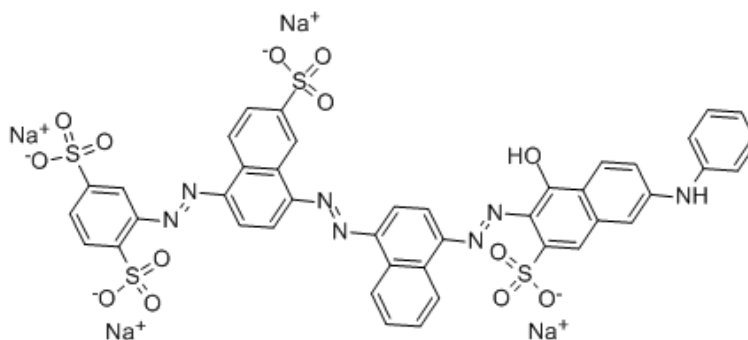


Slika 9.5. Strukturna formula boje *C.I. Reactive Black 5*

9.3. Direktne boje za tekstil

C.I. Direct Blue 78 (DB78, Bezema AG.) ima tri azo grupe. Rastvorna je u vodi (pH=5,6). Molarna masa iznosi 1056 g mol^{-1} , a molekulska formula $C_{42}H_{25}N_7Na_4O_{13}S_4$. Uglavnom se koristi za bojenje pamuka i viskoze, kao i za bojenje mešavine poliestar/pamuk. Maksimum u UV/Vis spektru (λ_{max}) se javlja na talasnoj dužini 603

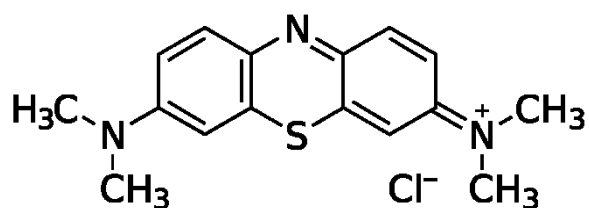
nm. Može se koristiti za bojenje papira i kože. Strukturna formula je prikazana na slici 9.6.



Slika 9.6. Strukturna formula boje *C.I. Direct Blue 78*

9.4. Katjonske boje

Boja iz ove grupe koja je korišćena je metilensko plavo (MP). Metilensko plavo je heterociklično aromatično hemijsko jedinjenje, molekulske formule $C_{16}H_{18}N_3SCl$ i molarne mase $319,8 \text{ g mol}^{-1}$ (slika 9.7). Na sobnoj temperaturi se javlja kao čvrsta supstanca bez mirisa, tamno zelene boje u prahu, dok je njen rastvor plave boje ($\text{pH} = 7,5$). U vidljivom delu UV/Vis spektra boje metilensko plavo javljaju se dva maksimuma u UV/Vis spektru na 663 i 613 nm. U radu je praćen maksimum na 663 nm zbog jačeg intenziteta.



Slika 9.7. Strukturna formula boje metilensko plavo

9.5. Uklanjenje boja iz vodenih rastvora

Pre uklanjanja boja iz vodenih rastvora ispitana je njihova stabilnost pri UV osvetljavanju (fotoliza). Potom su zbog prirode uzoraka (mogućnosti simultane sorpcije i fotodegradacije) izvedeni eksperimenti u mraku i pri osvetljavanju lampom koja simulira sunčevo zračenje. Dalje je ispitana ponovna upotreba pripremljenih uzoraka.

9.5.1. Fotoliza

Prvo je ispitano da li su korišćene boje za tekstil sklone fotodegradaciji pri UV osvetljavanju, odnosno da li ove boje podležu fotolizi. Tokom ovog eksperimenta samo je rastvor boje, bez dodatka fotokatalizatora, osvetljavao lampom koja simulira sunčevu svetlost u opsegu talasnih dužina od 300 do 1700 nm. Za osvetljavanje je korišćena lampla Ultra-Vitaluks 300 W, Osram. 25 ml rastvora boje ($C_0 = 10 \text{ mg l}^{-1}$) je osvetljeno i promena koncentracije je praćena UV/Vis spektrofotometrom (Cary 100 Scan, Varian).

9.5.2. Uklanjanje boja za tekstil pomoću nanokompozita

Fotokatalitička efikasnost pripremljenih uzorka ispitana je pomoću fotodegradacije boja za tekstil. Uklanjanje boja za tekstil iz vodenih rastvora izvedeno je u laboratorijskom vodenom kupatilu sa mehaničkim mešanjem (WNB 14, Memmert, Nemačka).

0,20 g uzorka je stavljena u čašu sa 25 ml rastvora boje koncentracije 10 mg l^{-1} , koja je prebaćena u vodeno kupatilo. Promena koncentracije boje u rastvoru je praćena tokom prvih 8 h trajanja eksperimenta (1, 2, 3, 4, 6 i 8 h) i nakon 24 h. U svakom vremenskom intervalu je alikvot rastvora (3 ml) prebacivan u polistirenske kivete, u kojima je zatim merena koncentracija boje na UV/Vis spektrofotometru Cary 100 Scan (Varian) za svaku boju. Alikvot je zatim vraćan u čašu. Nakon prvih 8 h merenja, uzorci su ostavljeni još 16 h pod istim uslovim. Procenat uklonjene boje iz rastvora je računat prema sledećoj formuli:

$$D(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (9.1)$$

gde su C_0 (mg l^{-1}) početna koncentracija i C_t (mg l^{-1}) koncentracija boje u rastvoru nakon vremena t .

Pošto pripremljeni uzorci mogu da sorbuju i fotodegradiraju boju istovremeno, uklanjanje boje je izvedeno u mraku i osvetljavanjem lampom koja simulira sunčevu svetlost. Eksperimenti (na pH vrednosti rastvora boje) su izvedeni na sledeći način:

(i) Eksperiment u mraku je izveden zatvaranjem poklopca na vodenom kupatilu u kom je izvođen eksperiment. Cilj ovog ispitivanja je bio da se odredi sposobnost pripremljenih uzoraka da sorbuju boje;

(ii) Osvetljavanje je obezbeđeno Ultra-Vitaluks lampom, 300W (Osram). Rastojanje između lampe i čaše sa rastvorom boje i uzorkom je bilo 30 cm. Optička snaga lampe je izmerena pomoću R-752 Universal Radiometer Readout sa senzorom PH-30, DIGIRAD i iznosila je 30 mW cm^{-2} .

S obzirom da pH vrednost otpadnih voda iz tekstile industrije može značajno da se menja (od kisele ka baznoj) u zavisnosti od boja i procesa koji se primenjuju u preradi tekstila, u okviru disertacije je ispitan i uticaj pH vrednosti rastvora boje na fotokatalitičku efikasnost nanočestica TiO_2 imobilisanih na mikročestice hitozana i poli(metakrilne kiseline). Za ispitivanje uticaja pH je odabrana boja koja je najefikasnije uklonjena iz rastvora nakon prvog ciklusa fotodegradacije na osnovnom pH rastvora boje. Odabrane su dve vrednosti pH: 2,00 i 8,00, odnosno uticaj kisele i bazne sredine na fotokatalitičku efikasnost nanočestica TiO_2 . Vrednosti pH rastvora boje na 2,00 i 8,00 su podešene pomoću 0,1 M HNO_3 i 0,1 M NaOH rastvora.

9.5.3. Ponovna upotreba

U cilju ispitivanja produžene fotokatalitičke aktivnosti pripremljenih nanokompozita i mikročestica sa imobilisanim nanočesticama TiO_2 , ispitana je njihova ponovna upotreba za fotodegradaciju boja za tekstil. Nakon što je završen prvi ciklus fotodegradacije, uzorci su odvojeni od rastvora i ostavljeni da se osuše do konstantne mase. Osušeni uzorci su zatim ponovo korišćeni pod istim uslovima kao u prvom ciklusu da bi se ispitalo da li dolazi do promena u fotokatalitičkoj aktivnosti nanokompozita.

Poglavlje IV

REZULTATI I DISKUSIJA

Nanokompoziti dobijeni imobilizacijom nanočestica TiO_2 na hidrogel hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline

Nanokompoziti dobijeni imobilizacijom nanočestica TiO_2 na mikročesticama hitozana i poli(metakrilne kiseline)

Nanokompoziti dobijeni imobilizacijom nanočestica TiO_2 na interpenetrirajuće mreže natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline

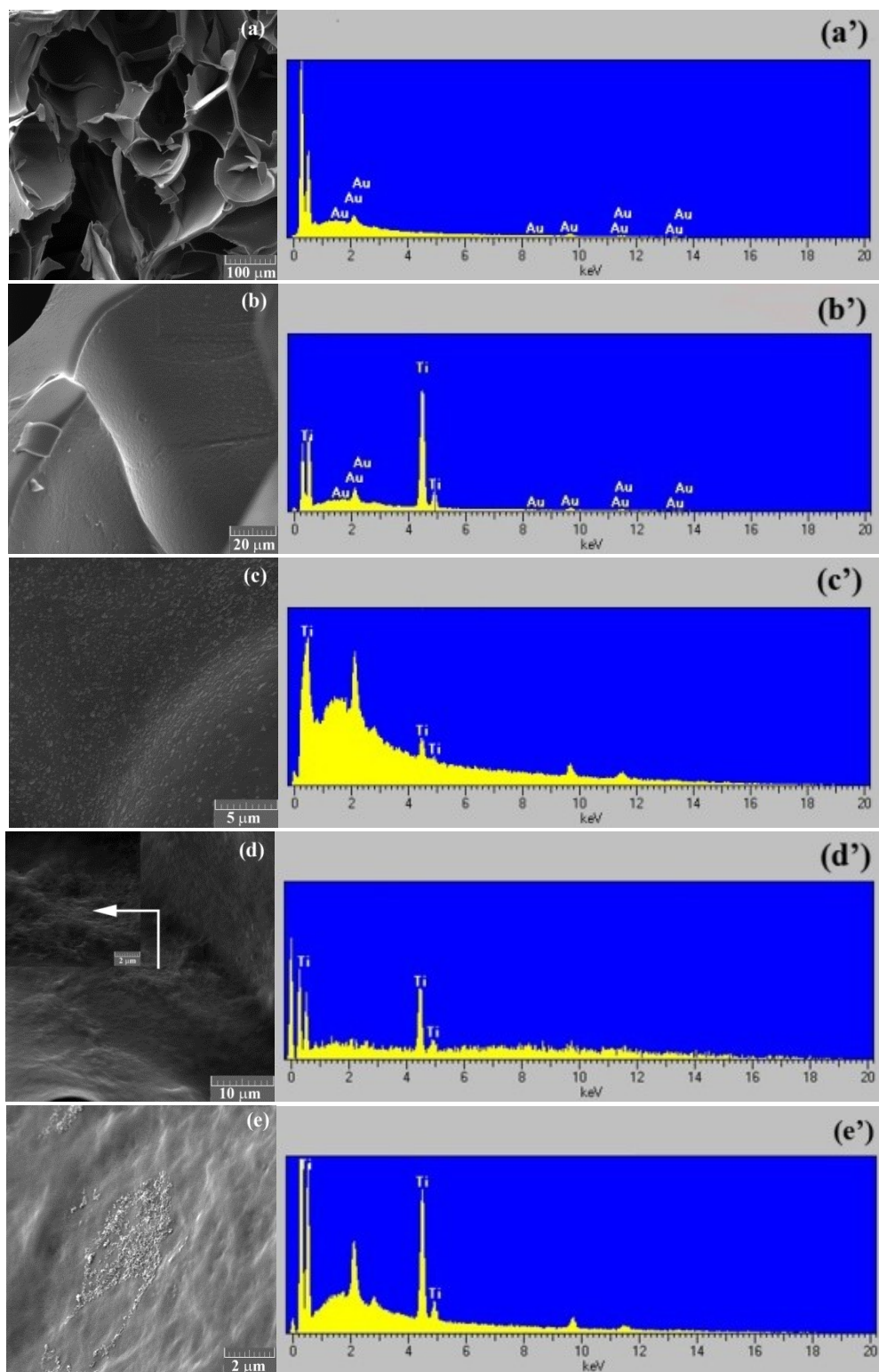
10. NANOKOMPOZITI DOBIJENI IMOBILIZACIJOM NANOČESTICA TiO_2 NA HIDROGEL HITAZANA, ITAKONSKE KISELINE I METAKRILNE KISELINE

Nanokompoziti $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ su dobijeni imobilizacijom nanočestica TiO_2 na hidrogelove na bazi hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline. Pošto je hitozan prirodni polikatjonski polimer, ovi nanokompoziti su korišćeni za uklanjanje anjonskih boja za tekstil iz vodenih rastvora.

10.1. Karakterizacija $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita

10.1.1. FE-SEM i EDX analiza $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita

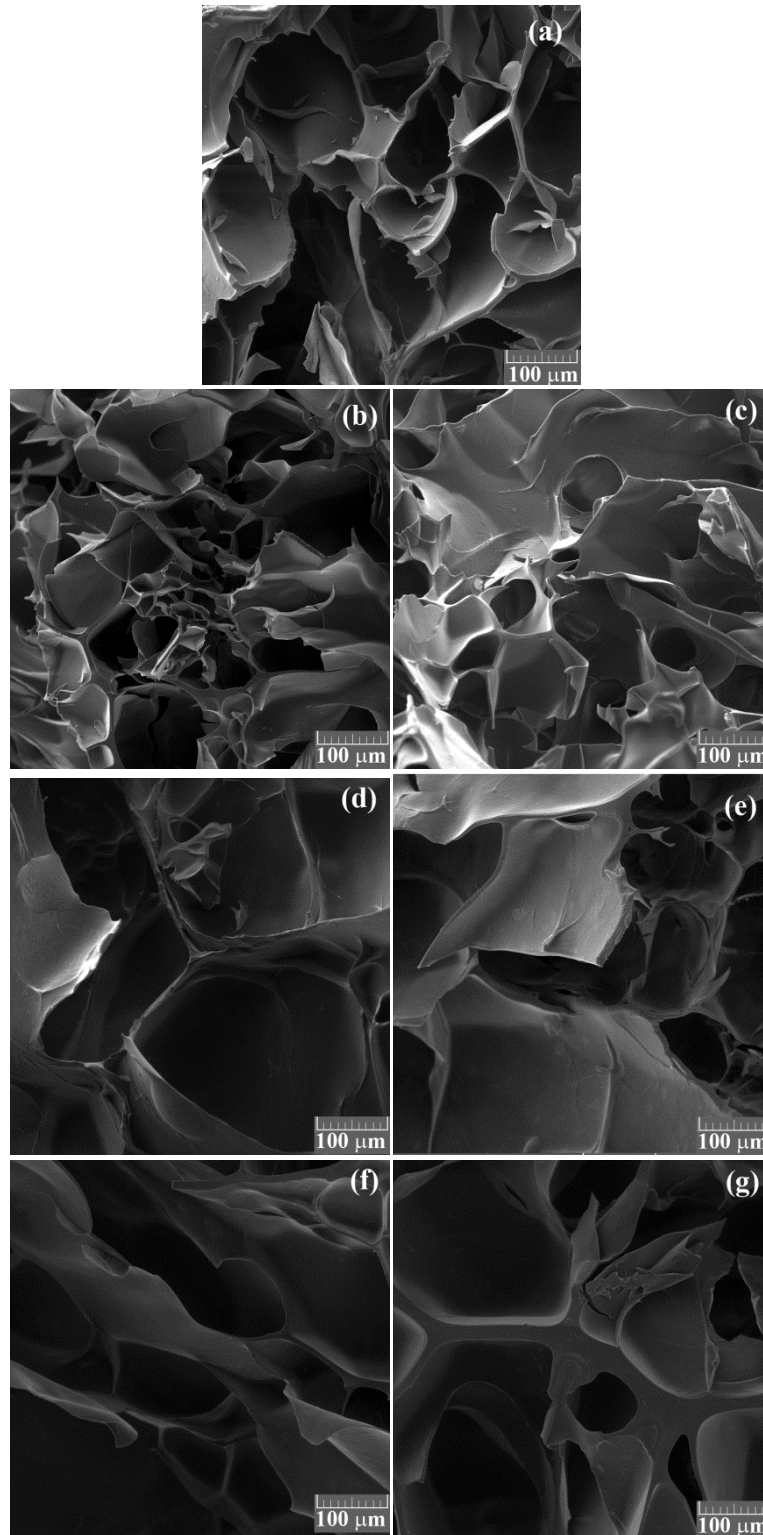
Da bi se ispitalo prisustvo titana u hidrogelovima, urađena je EDX analiza uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$, $0.2D_i$, $0.2C_s$ i $0.2D_s$. Rezultati EDX analize sa SEM mikrografijama prikazani su na slici 10.1.



Slika 10.1. SEM mikrografije uzorka sa i bez nanočestica TiO_2 i odgovarajući EDX spektri: (a, a') B_{hg} (poprečni presek, uvećanje x500), (b, b') $0.2C_i$ (površina, x1000), (c, c') $0.2D_i$ (površina, x10000), (d, d') $0.2C_s$ (poprečni presek, x5000) i (e, e') $0.2D_s$ (poprečni presek, x10000)

EDX spektar referentnog uzorka nije pokazao karakterističan pik koji potiče od Ti (slika 10.1a'). S druge strane, u EDX spektrima $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita prisutni su pikovi koji potiču od Ti, čime je potvrđeno njegovo prisustvo [268]. Sa slike 10.1b i 10.1c se može primetiti da su nanočestice TiO_2 prisutne na površini uzoraka. Unutrašnja površina zidova pora uzorka $0.2C_s$, gde su nanočestice fotokatalizatora dodate tokom sinteze, uniformno je pokrivena nanočesticama TiO_2 (slika 10.1d). Nasuprot tome, uočeno je da su kod uzorka $0.2D_s$ komercijalne nanočestice TiO_2 u vidu aglomerata koji su neravnomerno raspoređeni (slika 10.1e).

FE-SEM analiza je izvedena da bi se ispitala morfologija sintetisanih hidrogelova. SEM mikrografije poprečnog preseka referentnog uzorka i $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita prikazane su na slici 10.2. Na slici se može videti da pripremljeni uzorci poseduju poroznu strukturu. Takođe je uočeno da metoda imobilizacije nanočestica TiO_2 na/u hidrogel utiče na poroznost uzoraka. Veličina pora uzorka $0.2C_i$ i $0.2D_i$ manja je u odnosu na uzorak B_{hg} , što ukazuje da se veličina pora smanjuje kada se nanočestice TiO_2 imobilizuju na hidrogel metodom potapanja. Do smanjenja pora u hidrogelu verovatno dolazi usled uspostavljanja interakcija između slobodnih karboksilnih grupa iz itakonske i metakrilne kiseline i hidroksilnih grupa iz hitozana koje se nalaze na površini hidrogela sa hidroksilnim grupama na površini nanočestica TiO_2 [261, 269]. S druge strane, veličina pora unutar nanokompozita se povećava kada se nanočestice TiO_2 , sintetisane i komercijalne, dodaju tokom sinteze hidrogela. Uzorci u trećoj seriji su dobijeni potapanjem uzoraka iz druge serije u koloidni rastvor/suspenciju nanočestica TiO_2 . Pore se smanjuju i u ovom slučaju u poređenju sa uzorcima iz druge serije usled stvaranja interakcija između grupa koje se nalaze na površini hidrogela i nanočestica TiO_2 (slika 10.2f i 10.2g). Na osnovu prikazanih slika se može jasno videti da metoda imobilizacije i vrsta imobilisanih čestica značajno utiču na poroznost mreže.

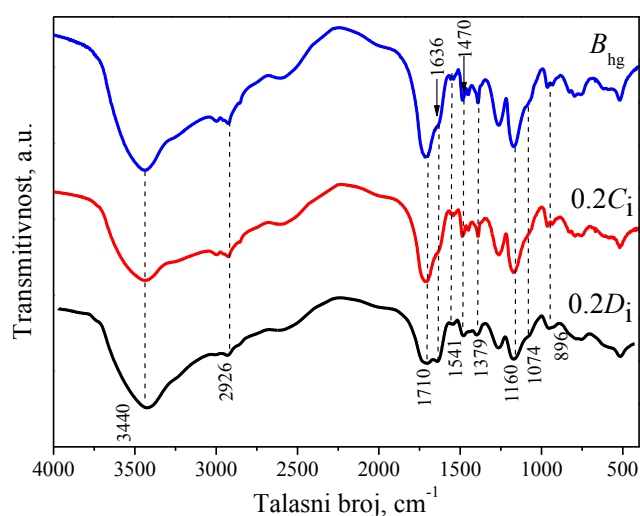


Slika 10.2. SEM mikrografije poprečnog preseka uzoraka: (a) B_{hg} ; (b) $0.2C_i$; (c) $0.2D_i$; (d) $0.2C_s$; (e) $0.2D_s$; (f) $0.2C_{s,i}$ i (g) $0.2D_{s,i}$ (sve mikrografije su snimljene pri uvećanju x500)

Na osnovu preliminarnih eksperimenata, najbolju efikasnost fotodegradacije je pokazivao uzorak $0.2C_i$, pa su za dalju karakterizaciju izabrani sledeći uzorci: B_{hg} kao referentni uzorak, $0.2C_i$ zbog najbolje fotokatalitičke efikasnosti i $0.2D_i$ radi poređenja efikasnosti i svojstva komercijalno dostupnih nanočestica fotokatalizatora sa sintetisanim nanočesticama fotokatalizatora.

10.1.2. FTIR analiza $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita

Na slici 10.3 prikazani su FTIR spektri uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$. Široka traka oko 3440 cm^{-1} u FTIR spektru uzorka B_{hg} odgovara vibraciji istezanja OH i/ili NH [270], dok pik na 2927 cm^{-1} potiče od vibracija CH_2 grupe, koje su prisutne u hitozanu, itakonskoj i metakrilnoj kiselini [271]. Karakterističan pik karboksilne grupe se nalazi na 1710 cm^{-1} . Koleno koje se javlja na 1636 cm^{-1} u spektru uzorka B_{hg} pripisuje se $C=O$ vibracijama istezanja (amidna traka I). Pik na 1541 cm^{-1} odgovara asimetričnoj vibraciji istezanja COO^- grupa iz metakrilne kiseline [272]. Oštri pikovi na 1470 i 1379 cm^{-1} potiču od simetrične deformacije CH_3 grupe iz metakrilne kiseline, dok se pik na 1074 cm^{-1} pripisuje $C-O$ vibraciji istezanja u hitozanu [273]. Pikovi na 1160 i 896 cm^{-1} se pripisuju asimetričnom istezanju $C-O-C$ mosta, koji odgovaraju strukturi saharida [270, 273].

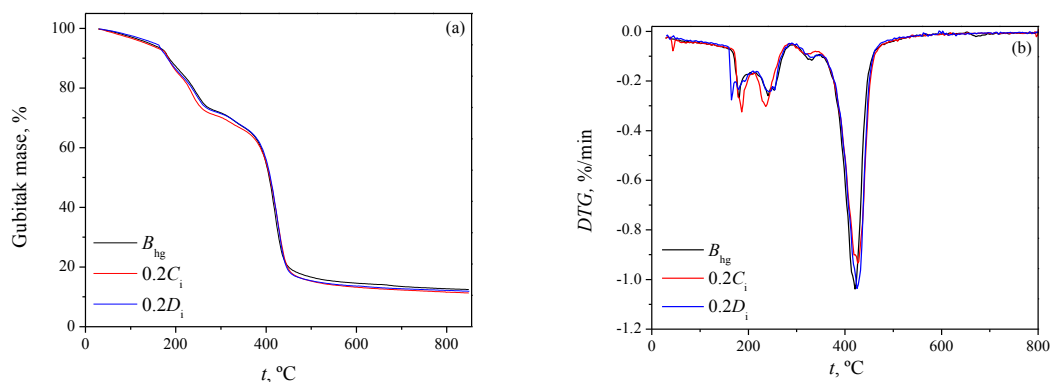


Slika 10.3. FTIR spektri uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$

Poređenjem FTIR spektra uzorka B_{hg} i uzoraka kod kojih su nanočestice TiO_2 imobilisane metodom potapanja ne primećuju se značajne promene u položajima traka, odnosno u FTIR spektrima uzoraka nakon imobilizacije nanočestica TiO_2 nije došlo do pomeranja karakterističnih pikova. Ovaj rezultat ukazuje da prisustvo nanočestica TiO_2 nije ometalo već formiranu mrežu unutar hidrogela.

10.1.3. Termička svojstva $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita

Uticaj prisustva nanočestica TiO_2 na termička svojstva nanokompozita ispitan je pomoću TGA i DSC analize u inertnoj atmosferi azota. Termička stabilnost $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita upoređena je sa termičkom stabilnošću referentnog uzorka B_{hg} . Termogravimetrijske (TG) i diferencijalne termogravimetrijske (DTG) krive uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$ prikazane su na slici 10.4.

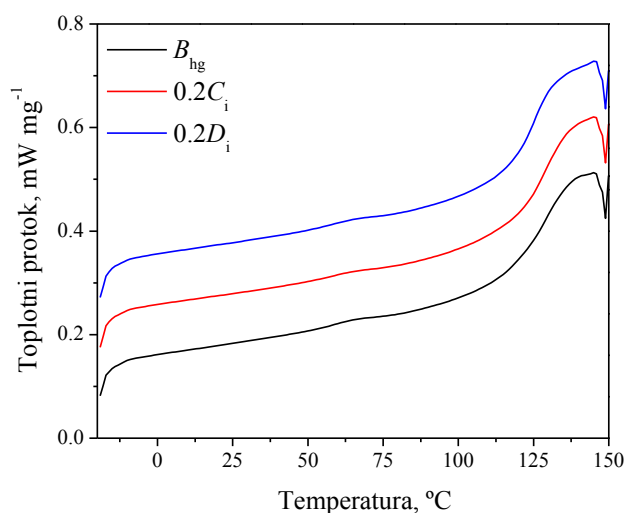


Slika 10.4. TGA (a) i DTG (b) krive za uzorke B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$

Mehanizam termičke degradacije referentnog uzorka i $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita sastoji se od tri koraka. Gubitak mase koji se javlja na oko 180 °C posledica je gubitka apsorbirane vlage u polimernoj mreži [274]. Druga faza degradacije se odigrava u temperaturnom intervalu između 245 i 255 °C i potiče od degradacije lanca poli(metakrilne kiseline) i poli(itakonske kiseline) [275, 276]. Degradacija referentnog uzorka i $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita se dešava u temperaturnom opsegu između 420 i 445 °C, gde gubitak mase iznosi oko 45%, kada se

paralelno odigrava termička razgradnja hitozana i degradacija lanca poli(itakonske kiseline). Piroлиза polisaharida, odnosno hitozana, počinje nasumičnim raskidanjem glikozidnih veza, a praćena je daljom degradacijom i formiranjem sirćetne i buterne kiseline i serijom nižih masnih kiselina [277]. Na DTG dijagramu (slika 10.4b) se vidi da nije došlo do pomeranja maksimuma, što ukazuje da prisustvo nanočestica TiO_2 nije uticalo na termičku stabilnost nanokompozita.

DSC termogrami uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$ snimani su u temperaturnom intervalu između -20 i 150 °C (slika 10.5).



Slika 10.5. DSC termogrami uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$

Temperature ostakljivanja (T_g) uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$ iznosile su $59,6$, $59,0$ i $58,7$ °C. Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da je vrednost T_g nanokompozita neznatno smanjena dodatkom nanočestica TiO_2 . Međutim, to smanjenje je zanemarljivo što ukazuje da prisustvo nanočestica TiO_2 ne utiče na promenu temperature ostakljivanja.

10.1.4. Bubrenje TiO₂/Ch/IA/MA nanokompozita

Kinetika bubrenja referentnog hidrogela i TiO₂/Ch/IA/MA nanokompozita ispitana je na tri različite vrednosti pH: 5,6, 6,2 i 7,5, koje su odabrane jer su se pH vrednosti vodenih rastvora ispitivanih boja nalazile u ovom opsegu. Prema literaturnim podacima, pK_a hitozana se nalazi u opsegu od 6 do 6,5 [189]. Cilj je bio da se ispita uticaj amino grupa hitozana na kinetiku bubrenja uzoraka jer u datom opsegu pH vrednosti dolazi do promene naelektrisanja amino grupa. U ispitanom intervalu pH menja se i naelektrisanje na površini nanočestica TiO₂ (vrednost izoelektrične tačke, pH_{pzc}, TiO₂ iznosi 6,2 [278]), pa je zbog toga ispitano bubrenje TiO₂/Ch/IA/MA nanokompozita pri 6,2.

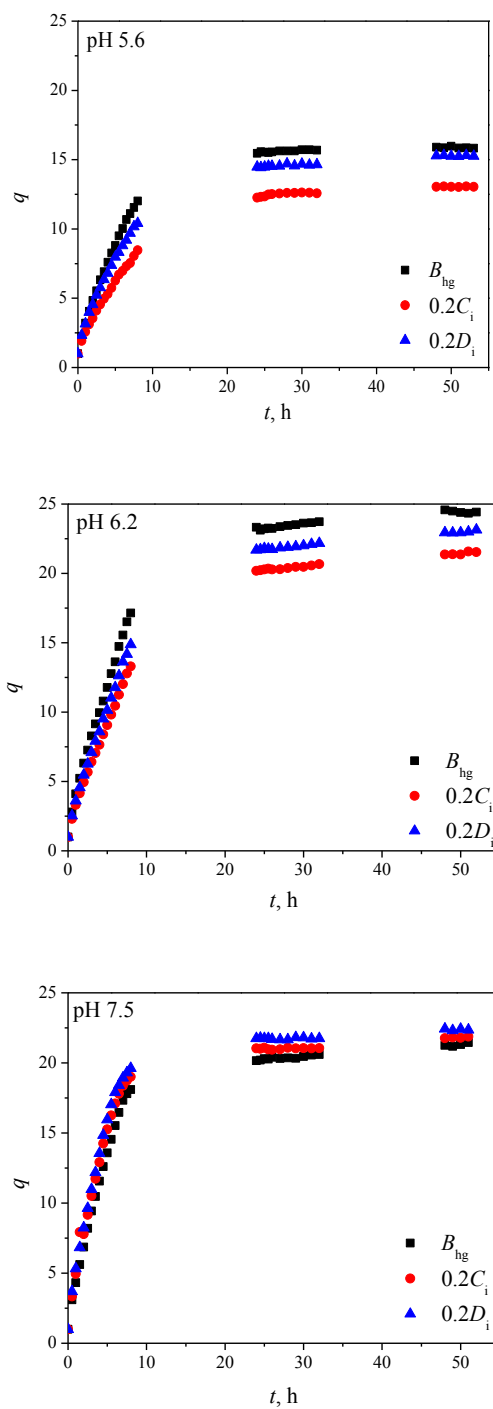
Itakonska kiselina ima dve karboksilne grupe koje jonizuju pri pH većem od 3,85 i 5,44 (pK_{a1} i pK_{a2} za IA), dok metakrilna kiselina ima jednu karboksilnu grupu koja jonizuje iznad pH 4,66 (pK_a za MA) [260]. Stoga, na ispitanim vrednostima pH karboksilne grupe iz obe kiseline se nalaze u COO⁻ obliku. Podaci u tabeli 10.1 pokazuju u kom obliku su prisutne grupe u hitozanu, metakrilnoj i itakonskoj kiselini i nanočesticama TiO₂ prisutne pri različitim pH vrednostima rastvora.

Tabela 10.1. Uticaj pH vrednosti rastvora na grupe prisutne u hitozanu, metakrilnoj i itakonskoj kiselini i nanočesticama TiO₂.

pH	Hidrogel		Grupe na površini nanočestica TiO ₂
	Hitozan	Kiseline	
5,6	Pretežno NH ₃ ⁺	COO ⁻	OH ₂ ⁺
6,2	NH ₂ ; NH ₃ ⁺	COO ⁻	OH
7,5	Pretežno NH ₂	COO ⁻	O ⁻

Promena naelektrisanja na površini nanočestica TiO₂ takođe se odvija u ispitanom opsegu pH (tabela 10.1), pa je pH ispod pH_{pzc} površina TiO₂ je pozitivno naelektrisana, dok je pri pH iznad pH_{pzc} površina negativno naelektrisana. Međutim, pri pH vrednosti 6,2 na površini nanočestica TiO₂ su prisutne hidroksilne grupe i ovo stanje se naziva „stanje nultog naelektrisanja“.

Na slici 10.6 se vidi da kinetika bubrenja uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$ na pH 5,6 i 6,2 prati isti trend, gde je određeni broj amino grupa i dalje protonovan, a naelektrisanje na površini čestice TiO_2 je pozitivno ili neutralno. Na ovim pH vrednostima stepen bubrenja uzorka B_{hg} je veći u poređenju sa uzorcima $0.2C_i$ i $0.2D_i$. Prilikom imobilizacije nanočestica TiO_2 na površinu hidrogela pore se prekrivaju i zatvaraju usled uspostavljanja interakcija između nanočestica i karboksilnih grupa hidrogela [261, 279]. Iz ovog razloga otežano je prodiranje molekula vode u unutrašnjost nanokompozita, pa samim tim i bubrenje je slabije, što je potvrđeno SEM analizom (slika 10.2). Na SEM mikrogafijama se vidi da se pore smanjuju kod uzoraka gde su nanočestice imobilisane na površinu $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita metodom potapanja. S druge strane, kinetika bubrenja se menja pri pH vrednosti iznad pK_a hitozana. Na pH 7,5 stepen bubrenja sva tri uzorka je približno isti. Pri ovoj vrednosti pH, većina amino grupa hitozana se nalazi u neprotonovanom obliku, a površina nanočestica je negativno naelektrisana. Karboksilne grupe su u anjonskom obliku u ispitanom opsegu pH, tako da je njihov doprinos bubrenju isti u sva tri slučaja. Dobijeni rezultati pokazuju da amino grupe iz hitozana i naelektrisanje na površini nanočestica TiO_2 imaju značajan uticaj na bubrenje hidrogelova.



Slika 10. 6. Krive bubrenja uzorka B_{hg} i $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita pri pH 5,6, 6,2 i 7,5

Izračunati su ravnotežni stepen bubrenja i veličina pora ispitivanih hidrogelova prema jednačinama 8.2 i 8.11 (tabela 10.2). Kao što je očekivano, veličina pora referentnog hidrogela je najveća pri pH 6,2, jer je i ravnotežni stepen bubrenja najveći.

Može se primetiti da veličina pora $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita zavisi od dva faktora: pH vrednosti sredine koji utiče na naelektrisanje na površini uzorka i vrste imobilisanih nanočestica (sintetisane koloidne nanočestice TiO_2 i Degussa P25). Pore u uzorku B_{hg} i $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozitima su najmanje na pH 5,6. Manje pore u uzorku B_{hg} se objašnjavaju prisustvom interakcija između protonovanih amino grupa hitozana i karboksilnih grupa kiselina. Takođe, dodatne interakcije između pozitivno naelektrisane površine nanočestica TiO_2 i negativno naelektrisanih karboksilnih grupa utiču na smanjenje pora.

Tabela 10.2. Ravnotežni stepen bubrenja i veličina pora referentnog uzorka i $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita

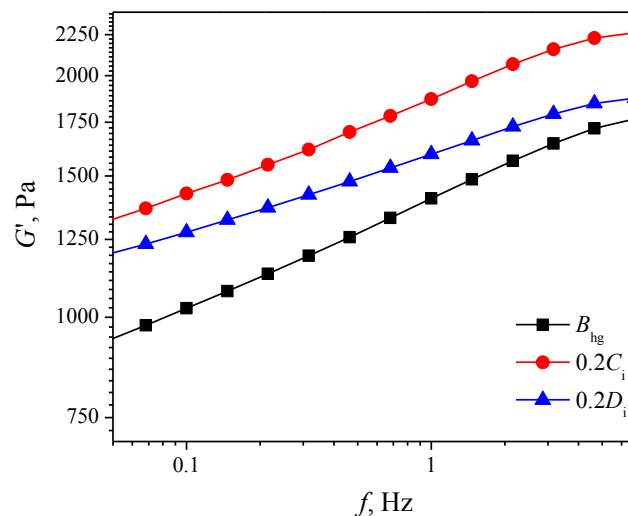
Uzorak	pH	q_e	ξ (nm)
B_{hg}	5,6	15,8	12,6
	6,2	25,2	22,0
	7,5	21,3	17,9
0.2C _i	5,6	13,0	10,0
	6,2	21,8	18,3
	7,5	21,5	18,1
0.2D _i	5,6	15,3	12,1
	6,2	23,0	19,6
	7,5	22,4	19,0

Ravnotežni stepen bubrenja i veličina pora oba ispitana $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita su najveći pri pH 6,2. Međutim, može se uočiti da je razlika između ova dva parametra na pH 6,2 i 7,5 manja u poređenju sa razlikom uočenom kod uzorka B_{hg} . Na pH 6,2, nanočestice TiO_2 se nalaze u stanju nultog naelektrisanja, tako da ne postoji interakcija između njih i negativno naelektrisanih karboksilnih grupa ili pozitivno

naelektrisanih amino grupa u hidrogelu. Međutim, pri pH 7,5, na površini TiO_2 nanočestica su prisutni O^- joni čime se potpomaže bubrenje hidrogela. Pored toga, veličina pora $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita se povećava u poređenju sa referentnim uzorkom zbog dodatnog naelektrisanja koje potiče od TiO_2 (O^- joni). U isto vreme, ovi O^- reaguju sa preostalim NH_3^+ grupama hitozana, a bubrenje se suzbija. Na osnovu prethodno date podele hidrogelova prema veličini pora, ispitani hidrogelovi se klasifikuju kao mikroporozni [280, 281].

10.1.5. Mehanička svojstva $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita

Modul sačuvane energije (G') meren je u funkciji frekvencije (f), pri konstantnoj deformaciji. Zavisnost G' od f za uzorke B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$, nabubrele do ravnoteže u rastvoru pH vrednosti 5,6 je prikazana na slici 10.7.



Slika 10.7. Modul sačuvane energije (G') u zavisnosti od frekvencije (f) za uzorke B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$ nabubrele do ravnoteže u rastvoru pH vrednosti 5,6 na $25\text{ }^\circ\text{C}$

U poređenju sa uzorkom B_{hg} , usled imobilizacije nanočestica TiO_2 na hidrogel metodom potapanja povećava se G' i poboljšavaju se mehanička svojstva nanokompozita. Pored toga, očigledno je da G' takođe zavisi od tipa korišćenih

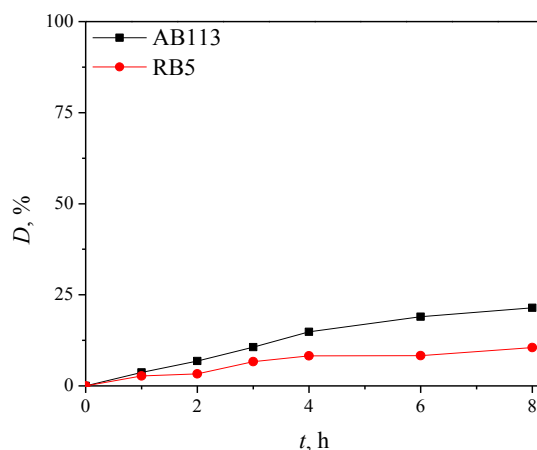
nanočestica. Vrednosti G' su veće za uzorke sa koloidnim nanočesticama TiO_2 nego za uzorke modifikovane komercijalnim nanočesticama (Degussa P25). Dobijeni rezultati su u skladu sa SEM analizom i eksperimentima bubrenja, gde je utvrđeno da se veličina pora i stepen bubrenja smanjuju zbog imobilizacije nanočestica fotokatalizatora, ali im se mehanička svojstva poboljšavaju.

10.2. Primena $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita za uklanjanje boja za tekstil

Značajan deo eksperimentalnog rada u tezi je posvećen ispitivanju uklanjanja boja za tekstil pomoću $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita koji su dobijeni imobilizacijom nanočestica TiO_2 na/u hidrogel hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline. Fotokatalitička aktivnost svih sintetisanih nanokompozita ispitana je kroz fotodegradaciju boje AO7, a na osnovu dobijenih rezultata su odabrani uzorci sa najboljom fotokatalitičkom efikasnošću za dalje eksperimente. Tokom uklanjanja boja za tekstil pomoću $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita odigravaju se dva paralelna procesa: sorpcija boja na nanokompozite i fotodegradacija boja usled prisustva nanočestica TiO_2 . Stoga su izvedeni eksperimenti u mraku da bi se utvrdio stepen sorpcije boje iz rastvora, a fotokatalitička efikasnost dobijenih nanokompozita je ispitana tokom osvetljavanja.

10.2.1. Fotoliza azo boja

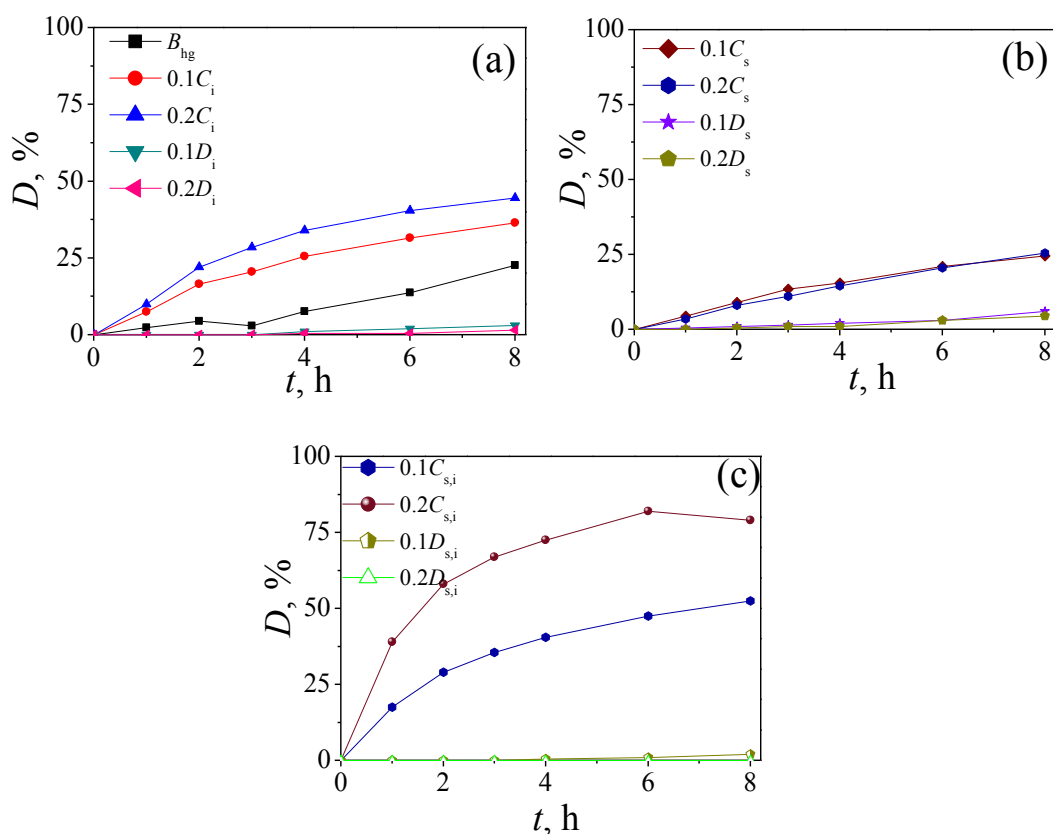
Pre eksperimenata fotodegradacije, ispitano je da li dolazi do degradacije boje usled osvetljavanja lampom koja simulira sunčevu svetlost. Ispitivanje je izvedeno u istim uslovima kao i fotodegradacija boja, ali bez prisustva nanokompozita. Smanjenje koncentracije boje je uočeno za boje RB5 i AB113, dok je fotoliza boja AO7, AR18, RY17, DB78 i MP neznatna i iznosi manje od 1% nakon 24 h. Utvrđeno je da je posle 24 h osvetljavanja stepen fotolitičke degradacije boja RB5 i AB113 iznosio oko 10 i 21%, redom (slika 10.8) [282].



Slika 10.8. Fotolitička degradacija boja RB5 i AB113 u zavisnosti od vremena

10.2.2. Uklanjanje boje *C.I. Acid Orange 7* iz vodenog rastvora pomoću $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita u mraku i tokom osvetljavanja

Rezultati eksperimenta u mraku predstavljeni su na slici 10.9. Uzorak B_{hg} apsorbovao je 22% boje iz rastvora tokom 8 h. Relativno nizak stepen sorpcije je očekivan pošto je mali broj amino grupa hitozana protonovan pri pH 5,6, a ove grupe su potencijalna mesta za vezivanje anjonskih grupa iz molekula boje [283].



Slika 10.9. Sorpcija boje AO7 iz rastvora u mraku tokom 8 h pomoću: (a) referentnog uzorka i nanokompozita dobijenih potapanjem u koloidni rastvor/suspenziju nanočestica TiO_2 ; (b) uzoraka kod kojih su nanočestice TiO_2 dodate tokom sinteze i (c) uzoraka kod kojih su nanočestice TiO_2 imobilisane tokom sinteze, a potom potapanjem (pH=5,6)

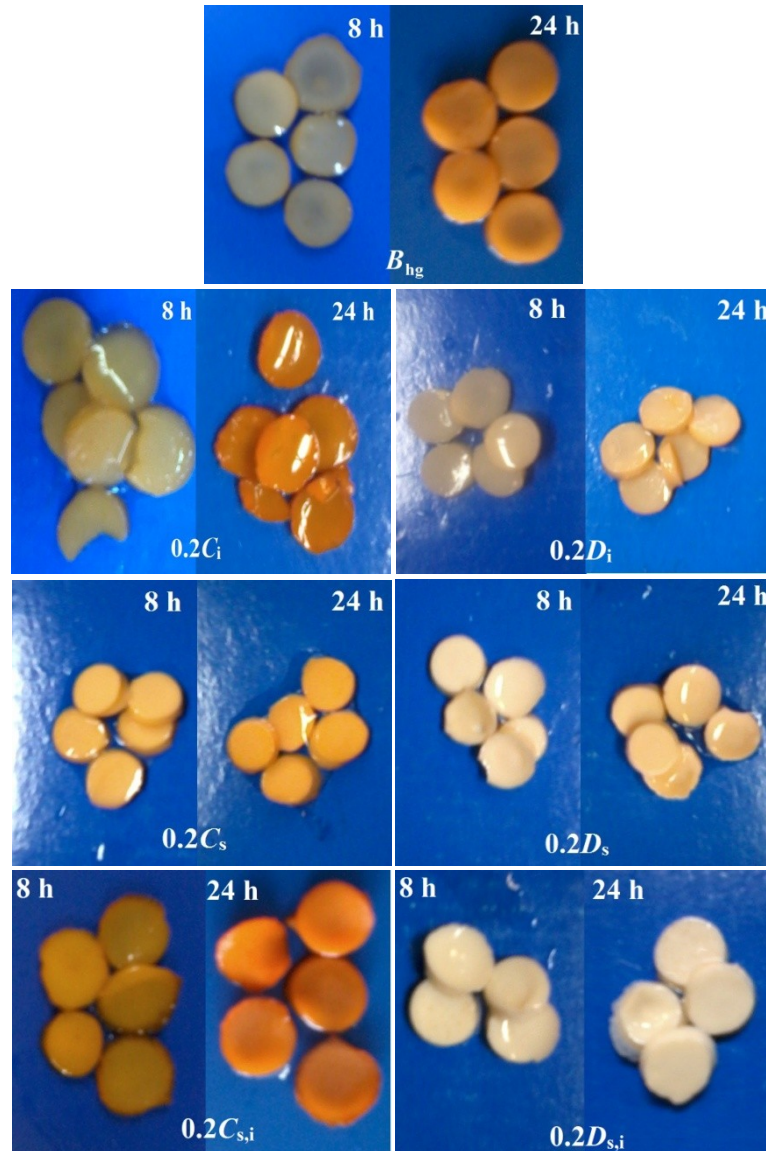
Očigledno je da svi uzorci modifikovani komercijalnim nanočesticama TiO_2 (Degussa P25), nezavisno od metode imobilizacije, pokazuju slabu sorpciju boje AO7. Uzorci kod kojih su komercijalne nanočestice TiO_2 imobilisane na sva tri načina su uklonili svega nekoliko procenata boje AO7 iz rastvora za 8 h.

S druge strane, uzorci sa imobilisanim koloidnim nanočesticama TiO_2 su apsorbovali značajno više boje za 8 h u odnosu na referentni uzorak i uzorke sa imobilisanim komercijalnim nanočesticama. Naročito visok stepen sorpcije je postignut sa uzorcima $0.1C_{s,i}$ i $0.2C_{s,i}$ (53% i 79%) zbog doprinosa koncentracije nanočestica TiO_2 (nanočestice TiO_2 se nalaze i na površini hidrogela i u njegovoj unutrašnjosti), odnosno

usled prisustva većeg broja dostupnih OH_2^+ grupa koje mogu da uspostave interakcije sa anjonima boje. Primećuje se da uzorci modifikovani 0,2 M rastvorom koloidnih nanočestica TiO_2 sorbuju više boje u poređenju sa uzorcima modifikovanim 0,1 M rastvorom koloidnih nanočestica TiO_2 , verovatno zbog veće količine deponovanih nanočestica TiO_2 i veće ukupne površine nanočestica za vezivanje boje.

Uzorci $0.1C_i$ i $0.2C_i$ su efikasnije sorbovali boju u poređenju sa $0.1C_s$ i $0.2C_s$. U prvom slučaju je imobilizacija izvedena potapanjem i većina nanočestica TiO_2 se nalazi na površini hidrogela, dok su u drugom slučaju (dodatak prilikom sinteze) one uglavnom raspoređene po unutrašnjosti hidrogela. Iz tog razloga, kod uzoraka $0.1C_i$ i $0.2C_i$ su nanočestice TiO_2 dostupne u većoj meri za sorpciju boje, za razliku od $0.1C_s$ i $0.2C_s$ gde su TiO_2 nanočestice iz unutrašnjosti manje pristupačne anjonima boje. Sa slike 10.9b se takođe vidi da nema značajne razlike u ponašanju prilikom sorpcije između uzoraka $0.1C_s$ i $0.2C_s$, jer su oba uzorka sorbovala približno 25% boje AO7 iz rastvora.

Izgled uzorka B_{hg} i $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita nakon 8 h i 24 h sorpcije u mraku je predstavljen na slici 10.10. Može se primetiti da su uzorak B_{hg} i uzorci sa imobilisanim koloidnim nanočesticama TiO_2 obojeni. Uzorci sa imobilisanim komercijalnim nanočesticama nisu obojeni, pošto je stepen sorpcije boje iz rastvora nakon 8 h samo 3% (slika 10.10). Na skoro svim uzorcima boja je intenzivnija nakon 24 h sorpcije nego nakon 8 h, što ukazuje da nakon 8 h ravnoteža nije dostignuta, pa se proces uklanjanja boje mora nastaviti do 24 h.

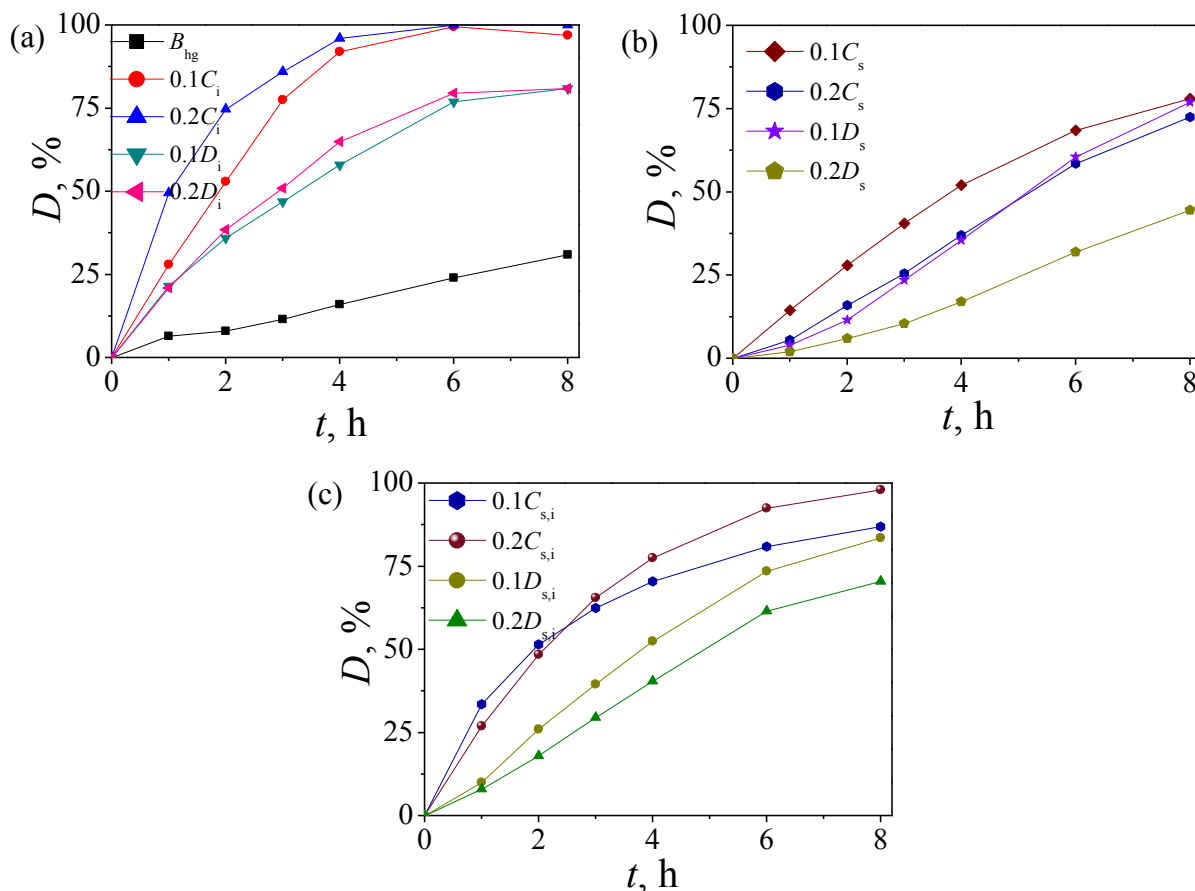


Slika 10.10. Izgled uzorka B_{hg} i $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita nakon sorpcije boje AO7 u mraku (8 h i 24 h)

U prisustvu nanočestica TiO_2 dolazi do fotodegradacije boje AO7 ukoliko je sistem izložen lampi koja simulira sunčevo zračenje sa definisanim udjelom UV svetlosti. Procenat uklanjanja boje u funkciji vremena osvetljavanja prikazan je na slici 10.11.

Procenat uklonjene boje iz rastvora pomoću uzorka B_{hg} je skoro isti u oba eksperimenta, prilikom osvetljenja (24%) i u mraku (22%). Ovaj rezultat je očekivan,

pošto uzorak B_{hg} ne sadrži nanočestice fotokatalizatora, što ukazuje da do uklanjanja boje dolazi samo usled sorpcije boje na hidrogelu.



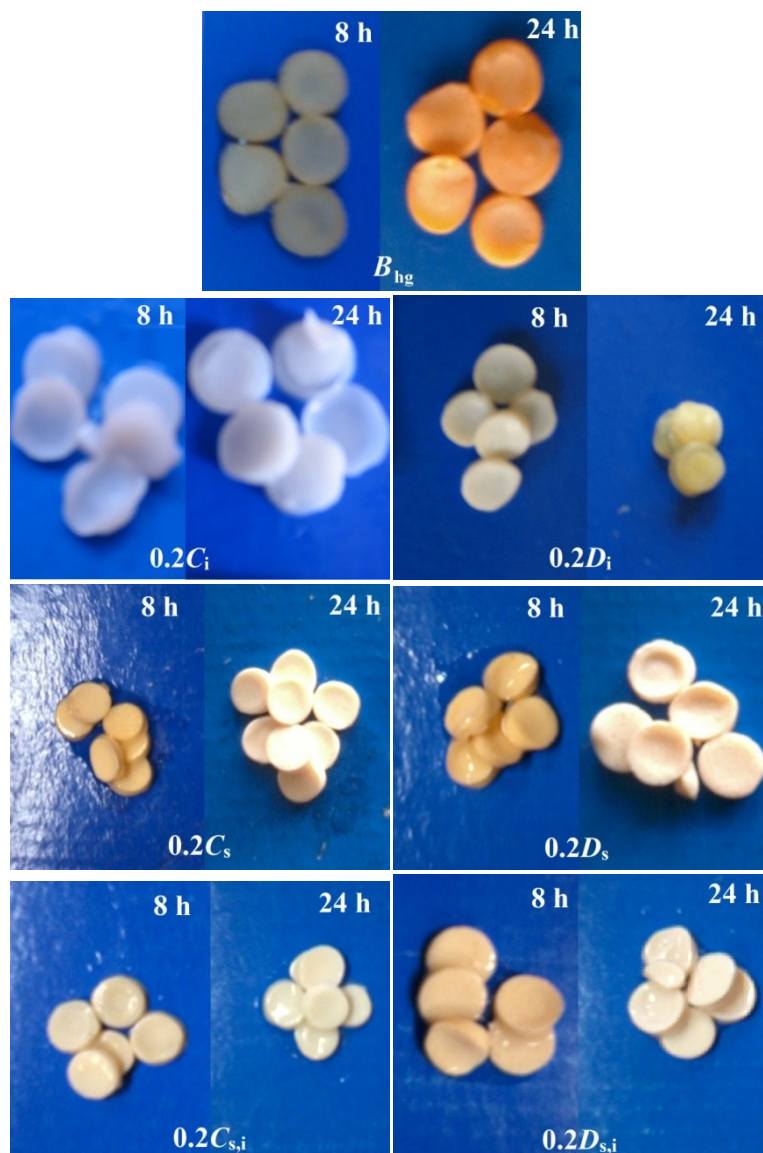
Slika 10.11. Uklanjanje boje AO7 iz rastvora pod UV svetlom tokom 8 h pomoću: (a) referentnog uzorka i nanokompozita dobijenih potapanjem u koloidni rastvor/suspenciju nanočestica TiO_2 ; (b) nanokompozita dobijenih dodatkom nanočestica TiO_2 tokom sinteze; (c) nanokompozita dobijenih dodatkom nanočestica TiO_2 tokom sinteze i potapanjem u koloidni rastvor/suspenciju nanočestica TiO_2 (pH=5,6)

Uzorci sa imobilisanim nanočesticama TiO_2 su fotodegradirali boju nakon 24 h osvetljavanja lampom. Sa slike 10.11 se uočava da su stepen fotodegradacije i efikasnost obezbojavanja rastvora veći kod uzoraka potapanih u koloidni rastvor nanočestica TiO_2 u odnosu na uzorke koji su potapani u suspenciju komercijalnih nanočestica (slika 10.11a). Na ovaj način, nanočestice TiO_2 su dostupnije anjonima boje. Uzorci kod kojih su TiO_2 nanočestice dodate u hidrogel tokom sinteze (slika

10.11b) su manje efikasni od uzoraka kod kojih su nanočestice TiO_2 imobilisane potapanjem, pošto je deo fotokatalizatora smešten u unutrašnjosti hidrogela, pa su te čestice manje izložene UV zračenju neophodnom za iniciranje procesa fotodegradacije. Kada se uporedi efikasnost uklanjanja uzoraka kod kojih je fotokatalizator dodat tokom sinteze sa uzorcima iz treće serije, može se uočiti da dolazi do povećanja uklanjanja jer se u tom slučaju određena količina nanočestica TiO_2 nalazi na površini uzoraka.

Povećanje koncentracije primenjenih koloidnih disperzija rastvora/suspenzija nanočestica TiO_2 nema značajan uticaj na efikasnost i kinetiku fotodegradacije (slika 10.11a). Step en uklanjanja boje za oba uzorka sa komercijalnim nanočesticama TiO_2 je iznosio 75%. Efikasnost fotodegradacije se smanjuje u slučaju uzoraka gde je dodata veća količina komercijalnih nanočestica tokom sinteze (slika 10.11b i 10.11c). Ovaj rezultat upućuje da je veći broj nanočestica TiO_2 zarobljen u unutrašnjosti hidrogela. Na osnovu prethodnog se može zaključiti da nanokompoziti kod kojih je imobilizacija nanočestica TiO_2 izvedena potapanje pokazuju najbolju efikasnost uklanjanja boja za tekstil, jer se u ovom slučaju fotokatalizator nalazi na površini hidrogela, za razliku od uzoraka iz preostale dve serije.

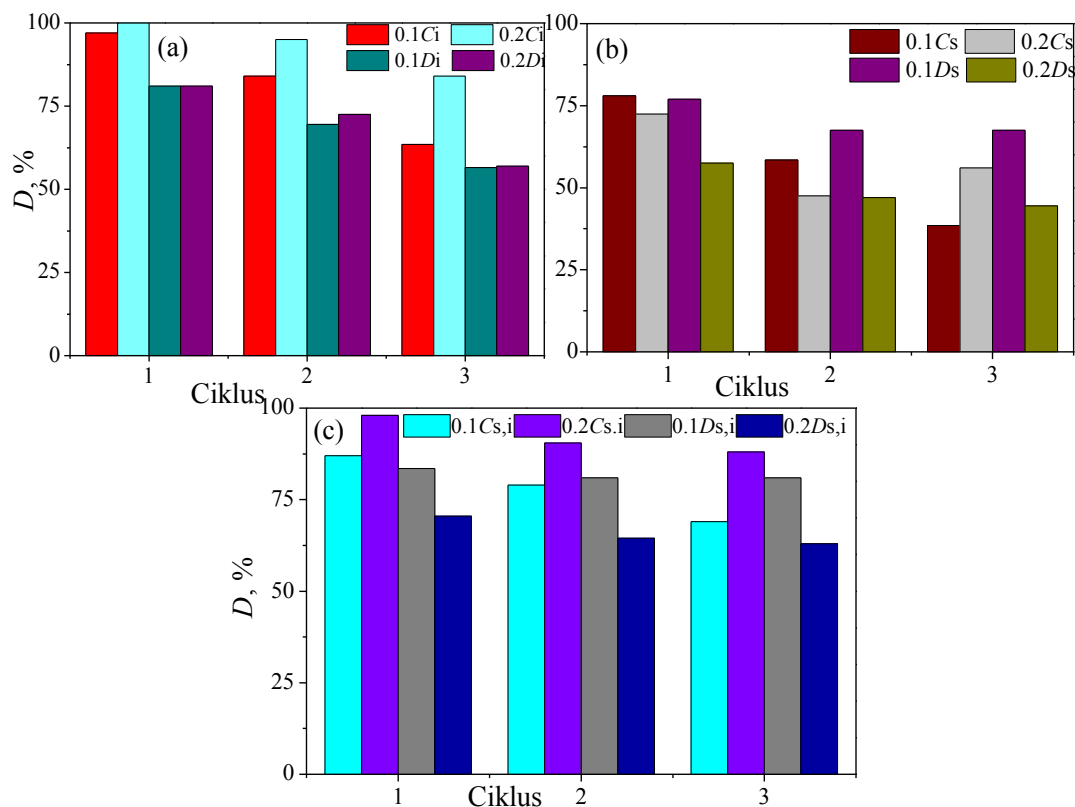
Izgled uzoraka posle 8 h i 24 h osvetljavanja lampom prikazan je na slici 10.12. Uzorak B_{hg} je obojen posle 8 h osvetljavanja, ali boja je intenzivnija nakon 24 h. Slike 10.11a i 10.12 pokazuju da je uzorak $0.2C_i$ potpuno uklonio boju iz rastvora za samo 6 h osvetljavanja. Štaviše, pomoću uzorka $0.2C_i$ nije samo obezbojen rastvor u roku od 6 h osvetljavanja, već je i boja sorbovana na hidrogelu potpuno fotodegradirana. Posle 24 h osvetljavanja, uzorak $0.2D_i$ je obojen više nego $0.2C_i$ što ilustruje i rezultat prikazan na slici 10.11a. Svi uzorci gde su nanočestice TiO_2 dodate tokom sinteze ($0.2C_s$, $0.2D_s$, $0.2C_{s,i}$ i $0.2D_{s,i}$) su obojeniji posle 8 h nego posle 24 h (slika 10.12).



Slika 10.12. Izgled uzorka B_{hg} i $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita nakon 8 h i 24 h uklanjanja boje AO7 u prisustvu lampe

Osnovna prednost imobilizacije nanočestica TiO_2 na hidrogel je jednostavno i jeftino uklanjanje fotokatalizatora iz vodenih rastvora nakon procesa prečišćavanja. Takođe je veoma bitno da se dobijeni nanokompoziti mogu koristiti više puta bez gubitka fotokatalitičke aktivnosti nanočestica TiO_2 . Ponovna upotreba fotokatalizatora je veoma važna i sa ekonomskog i industrijskog aspekta. Da bi se ispitala mogućnost višekratne upotrebe imobilisanih nanočestica TiO_2 na hidrogel, postupak fotodegradacije boje AO7 je ponovljen još dva puta pod istim eksperimentalnim

uslovima (slika 10.3). Očigledno je da je efikasnost fotokatalitičke degradacije ostala na zadovoljavajućem nivou, iako je u određenoj meri smanjena za sve uzorke.



Slika 10.13. Fotokatalitička efikasnost $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita nakon tri ciklusa osvetljavanja lampom ($t=8$ h, $\text{pH}=5,6$)

Uzorak $0.2C_i$ je pokazao najbolju fotokatalitičku efikasnost nakon tri uzastopna ciklusa osvetljavanja (slika 10.13a). Posle trećeg ciklusa, iz rastvora je uklonjeno 84% boje tokom 8 h osvetljavanja. Efikasnost uklanjanja drugih uzoraka iz ove serije je smanjena, ali je nakon trećeg ciklusa ostala iznad 60%. Takođe se primećuje da koncentracija komercijalnih nanočestica TiO_2 nema značajnog uticaja na efikasnost fotodegradacije u sva tri ciklusa. U slučaju uzoraka sa sintetisanim nanočesticama TiO_2 , tokom tri ciklusa je uzorak $0.2C_i$ uklonio više boje u odnosu na uzorak $0.1C_i$.

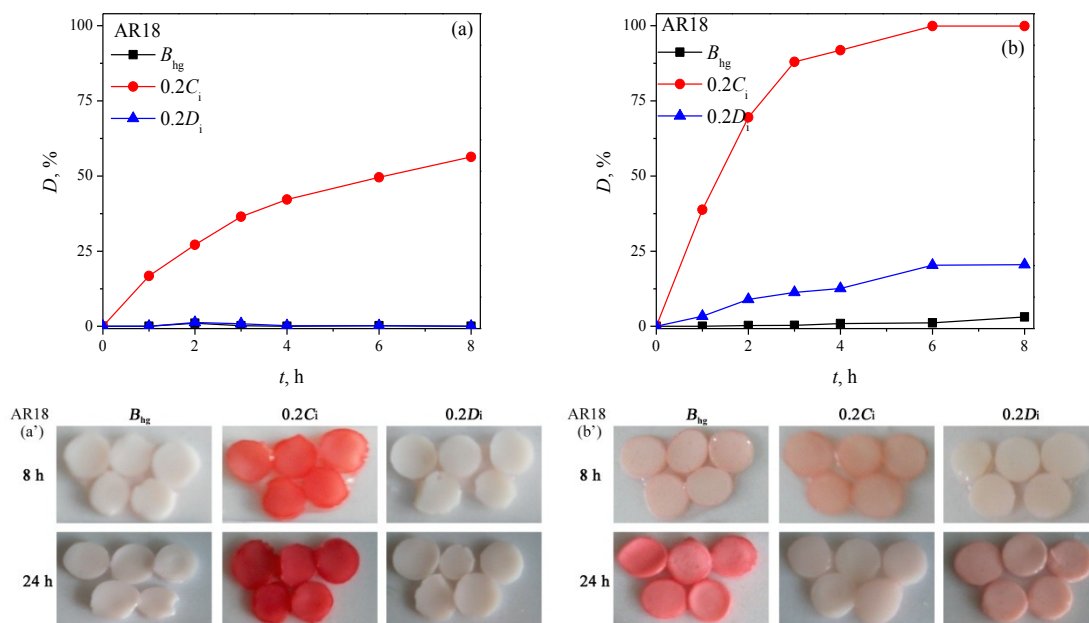
Slika 10.13c pokazuje efikasnost uklanjanja boja uzorcima $0.1C_{s,i}$, $0.2C_{s,i}$, $0.1D_{s,i}$ i $0.2D_{s,i}$. Ovi uzorci nisu u potpunosti uklonili boju u prvom ciklusu, ali procenat uklanjanja je gotovo konstantan u drugom i trećem ciklusu. Iako boja nije u potpunosti

uklonjena, dobijeni rezultati ukazuju da se efikasnost uklanjanja ovih uzoraka ne smanjuje ni posle tri ciklusa fotodegradacije.

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da uzorak $0.2C_i$ pokazuje najbolju fotokatalitičku aktivnost i odabran je za dalje eksperimente fotokatalitičke degradacije izabranih boja za tekstil. Uzorak B_{hg} je korišćen kao referentni uzorak, dok je uzorak $0.2D_i$ upotrebljen radi poređenja fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih i komercijalno dostupnih nanočestica TiO_2 .

10.2.3. Uklanjanje kiselih azo boja iz vodenih rastvora pomoću $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita u mraku i tokom osvetljavanja

Fotokatalitička aktivnost odabranih $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita dalje je praćena ispitivanjem degradacije kiselih azo boja *C.I. Acid Red 18* (AR18) i *C.I. Acid Blue 113* (AB113). Rezultati uklanjanja boje AR18 u mraku i tokom osvetljavanja prikazani su na slici 10.14 zajedno sa fotografijama uzoraka posle 8 h i 24 h.



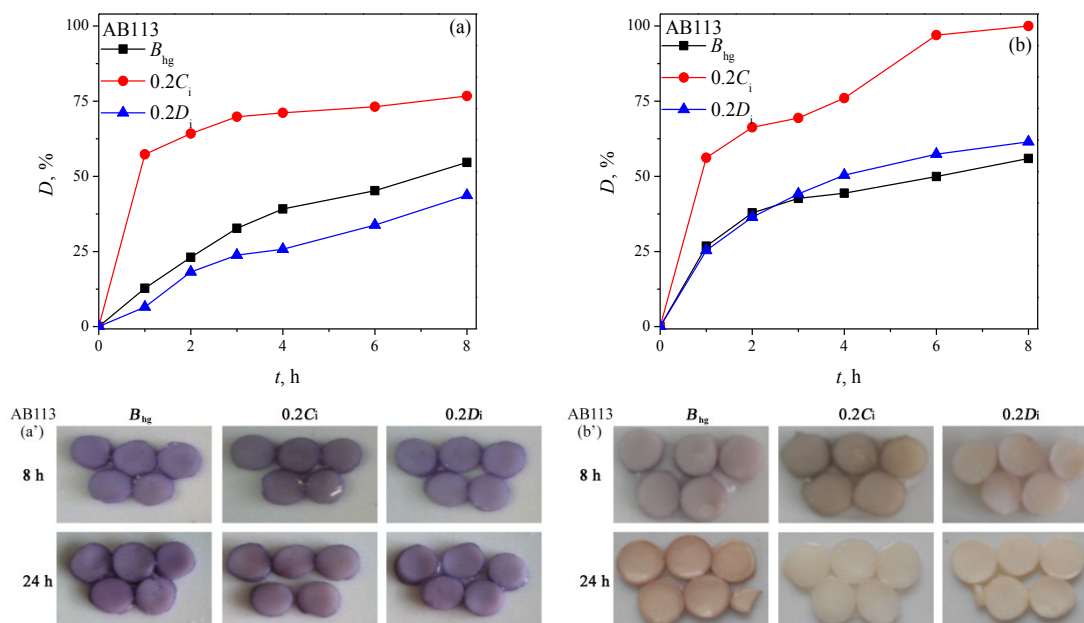
Slika 10.14. (a, a') Sorpcija boje AR18 u mraku i fotografije uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$ nakon 8 h i 24 h; (b, b') uklanjanje boje AR18 tokom osvetljavanja i fotografije uzoraka nakon 8 h i 24 h (pH = 6,1)

Referentni uzorak je pokazao veoma slabu sorpciju boje AR18 kako u mraku (slika 10.14a), tako i prilikom osvetljavanja (slika 10.14b). Kao što se očekivalo, uzorak B_{hg} nije degradirao boju (slika 10.14b'), što je potvrđeno fotografijama uzoraka nakon 8 i 24 h eksperimenta. Može se primetiti da je tokom osvetljavanja uzorak sorbovao više boje posle 24 h, ali boja nije degradirana pošto nije prisutan fotokatalizator.

Nasuprot uzorku B_{hg} , uzorci $0.2C_i$ i $0.2D_i$ koji sadrže nanočestice TiO_2 , potpuno se drugačije ponašaju prilikom sorpcije/fotodegradacije. Tokom eksperimenta u mraku, uzorak $0.2C_i$ je uklonio oko 50% boje iz rastvora, dok $0.2D_i$ gotovo uopšte ne uklanja boju. Takvo ponašanje je posledica veće aktivne površine koloidnih nanočestica TiO_2 dostupne za sorpciju boje AR18 nakon imobilizacije u poređenju sa komercijalnim nanočesticama.

Za razliku od eksperimenta u mraku, kada se uzorak $0.2D_i$ osvetli, 20% boje se ukloni iz rastvora fotodegradacijom, što potvrđuje fotografija uzorka nakon 8 h osvetljavanja (slika 10.14b'). Kao i u slučaju boje AO7, smatra se da do obezbojavanja rastvora boje AR18 u prisustvu nanočestica TiO_2 Degussa P25 dolazi usled kidanja – N=N– veze, koje je praćeno intenzivnom razgradnjom aromatičnih prstenova [284]. Potpuno obezbojavanje rastvora boje AR18 u prisustvu uzorka $0.2C_i$ se odigrava za 6 h osvetljavanja, ali se sa fotografija nanokompozita vidi da su diskovi blago obojeni. Nakon 24 h osvetljavanja, boja na nanokompozitima potpuno je fotodegradirana, pa se pretpostavlja da je sorpcija dominantan proces u prvih 6 h, a u narednih 16 h fotodegradacija postaje dominantna.

Sorpcija boje AB113 u mraku u prisustvu uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$ značajno je veća u odnosu na sorpciju boje AR18 (slika 10.15). Imajući u vidu da je pH rastvora obe boje veoma sličan (6,1 za AR18 i 6,3 za AB113), može se očekivati da je površinsko naelektrisanje nanokompozita približno isto (tabela 10.1). To ukazuje da razlika u efikasnosti fotokatalitičke razgradnje ovih boja potiče od različitih molekulskih struktura. Za razliku od AR18, boja AB113 ima jednu sulfonsku grupu manje i manji afinitet prema vodi u odnosu na AR18, pa se lakše uspostavljaju interakcije boje sa protonovanim amino grupama hitozana [34].



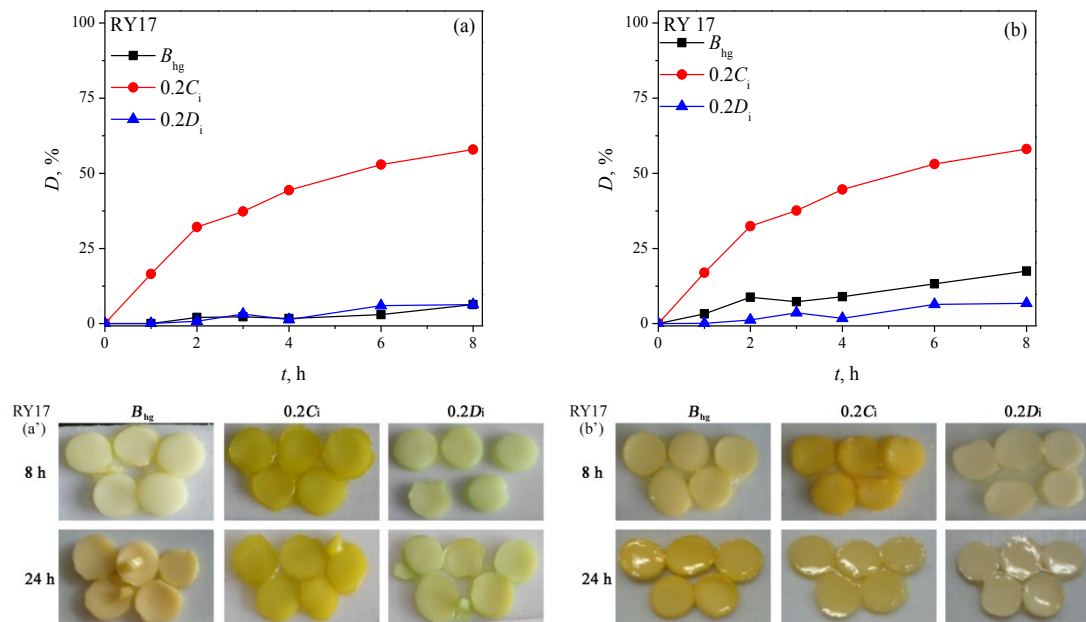
Slika 10.15. (a, a') Sorpcija boje AB113 u mraku i fotografije uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$ nakon 8 h i 24 h; (b, b') uklanjanje boje AB113 tokom osvetljavanja i fotografije uzoraka nakon 8 h i 24 h. (pH=6,3)

Međutim, kako je ova boja podložna fotolitičkoj degradaciji, tokom osvetljavanja se paralelno odvijaju proces fotolize, sorpcije i fotodegradacije boje. Uzorci B_{hg} i $0.2D_i$ su pokazali slično ponašanje u mraku i tokom osvetljavanja (uklonjeno je oko 50% boje). Uzorak $0.2C_i$ je u potpunosti uklonio boju AB113 tokom osvetljavanja kao rezultat sinergije navedena tri efekta.

10.2.4. Uklanjanje reaktivnih azo boja iz vodenih rastvora pomoću $TiO_2/Ch/IA/MA$ nanokompozita u mraku i tokom osvetljavanja

Trend uklanjanja boje RY17 u mraku i prilikom osvetljavanja je veoma sličan (slika 10.16). Procenat sorpcije boje RY17 na uzorku B_{hg} je nizak kako u mraku (8%), tako i prilikom osvetljavanja (13%). S obzirom da pH vrednost rastvora boje iznosi 7,5 veći deo amino grupa hitozana nije protonovan pa nije moguće uspostavljanje interakcija sa negativno naelektrisanim vinilsulfonskim grupama prisutnim u molekulu boje.

Istovremeno nanočestice TiO_2 su na ovom pH negativno naelektrisane, tako da do izražaja dolaze odbojne sile između površine nanočestica i molekula boje.

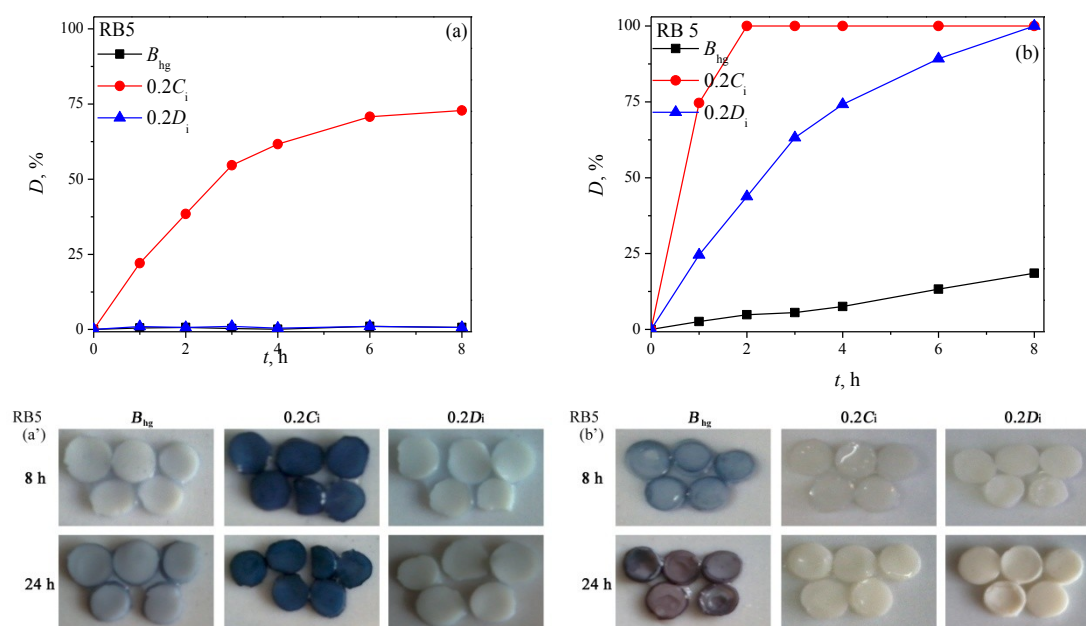


Slika 10.16. (a, a') Sorpcija boje RY17 u mraku i fotografije uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$ nakon 8 h i 24 h; (b, b') uklanjanje boje RY17 tokom osvetljavanja i fotografije uzoraka nakon 8 h i 24 h (pH=7,5)

Nanokompoziti sa obe vrste imobilisanih nanočestica TiO_2 (sintetisane i komercijalne) su uklonili isti procenat boje iz rastvora u mraku i prilikom osvetljavanja. Ovaj podatak ukazuje da je postignut maksimalni kapacitet uklanjanja boje RY17. Međutim, prilikom osvetljavanja određena količina boje na uzorku $0.2C_i$ fotodegradira, što je ilustrovano na fotografijama uzoraka posle 24 h osvetljavanja (slika 10.16b').

Ispitano je i uklanjanje reaktivne boje *C.I. Reactive Black 5*. Kao u slučaju boja AR18 i RY17, jedini uzorak koji je pokazao veliki afinitet prema boji RB5 u mraku je uzorak $0.2C_i$, dok ostali uzorci gotovo uopšte nisu uklonili boju RB5 iz rastvora (slika 10.17a'). Fotografije uzoraka nakon eksperimenta u mraku (10.17a') su u skladu sa rezultatima sorpcije boje RB5 (slika 10.17a). Evidentno je da je samo uzorak $0.2C_i$ intenzivno obojen, dok uzorci B_{hg} i $0.2D_i$ nisu obojeni.

Uklanjanje boje RB5 usled fotolize nakon 8 h osvetljavanja iznosi 10% (slika 10.8). Fotokatalitička degradacija boje RB5 u prisustvu uzorka $0.2C_i$ je izuzetno brza i potpuno uklanjanje boje se postiže već posle 2 h osvetljavanja. Efikasnost fotodegradacije je takođe potvrđena odsustvom boje na uzorku $0.2C_i$ (slika 10.17b'). Bolje uklanjanje ove boje u odnosu na RY17 se objašnjava uticajem površinskog naelektrisanja nanokompozita koje je u vezi sa pH vrednosti rastvora boje (tabela 10.1). U ovom slučaju hidroksilne grupe na površini nanočestica TiO_2 uspostavljaju interakciju sa OH i NH_2 grupama u molekulu boje RB5 i tako potpomažu uklanjanje. Drugi faktor koji utiče na bolje uklanjanje boje RB5 je doprinos degradacije usled fotolize funkcionalnih grupa u molekulu boje (dve azo i dve vinilsulfonske grupe) koje su osetljive na fotolitičku i fotokatalitičku degradaciju [35].

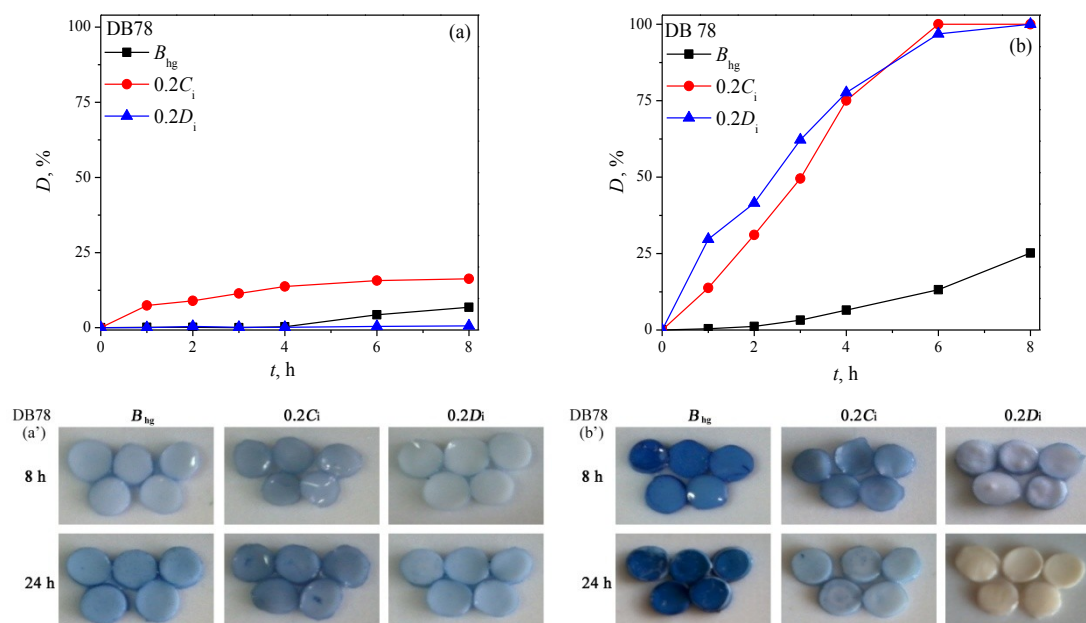


Slika 10.17. (a, a') Sorpcija boje RB5 u mraku i fotografije uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$ nakon 8 h i 24 h; (b, b') uklanjanje boje RB5 tokom osvetljavanja i fotografije uzoraka nakon 8 h i 24 h (pH=6,2)

10.2.5. Uklanjanje direktne azo boje iz vodenog rastvora pomoću $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompozita u mraku i tokom osvetljavanja

Eksperiment u mraku je pokazao da se boja DB78 ne može ukloniti bez osvetljavanja, jer je stepen sorpcije boje iz rastvora nizak za sve uzorke (slika 10.18a). U molekulu boje postoje 4 sulfonske grupe koje povećavaju afinitet prema vodi i smanjuju afinitet sorpcije na nanokompozitima. Slaba sorpcija se takođe može pripisati i veličini molekula boje DB78. Među svim ispitivanim bojama, molarna masa DB78 je najveća, pa je difuzija boje u polimernu mreže otežana.

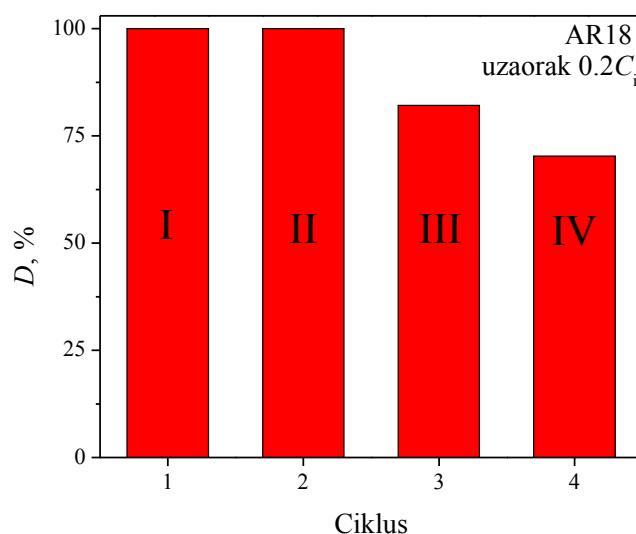
Uzorak B_{hg} je uklonio više boje tokom osvetljavanja (25%) u poređenju sa eksperimentima u mraku (10%), ali prema dosadašnjim saznanjima nije poznato objašnjenje za ovakvo ponašanje. Kada su osvetljeni, $\text{TiO}_2/\text{hidrogel}$ nanokompoziti su fotodegradirali boju DB78 (slika 10.18b), dok je uzorak B_{hg} samo sorbovao boju. Oba $\text{TiO}_2/\text{hidrogel}$ nanokompozita su uklonila približno istu količinu boje iz rastvora tokom 8 h osvetljavanja, ali nisu u potpunosti degradirali boju koja je bila sorbovana na hidrogel. Posle 24 h osvetljavanja $0.2D_i$ je obezbojen, dok je određena količina boje i dalje ostala na uzorku $0.2C_i$.



Slika 10.18. (a, a') Sorpcija boje DB78 u mraku i fotografije uzoraka B_{hg} , $0.2C_i$ i $0.2D_i$ nakon 8 h i 24 h; (b, b') uklanjanje boje DB78 tokom osvetljavanja i fotografije uzoraka nakon 8 h i 24 h (pH = 5,6)

10.2.6. Ponovna upotreba TiO₂/Ch/IA/MA nanokompozita

Najbolji rezultati fotodegradacije u prvom ciklusu su dobijeni za boju AR18 (nije bila podložna fotolizi) i ona je upotrebljena za ispitivanje višekratne fotokatalitičke efikasnosti uzorka 0.2C_i. Rezultati fotodegradacije boje AR18 u četiri uzastopna ciklusa su prikazani na slici 10.19. U prvom i drugom ciklusu fotodegradacije, rastvor boje je potpuno obezbojen, a boja sorbovana na hidrogel je degradirana.



Slika 10.19. Ponovna upotreba uzorka 0.2C_i i fotodegradacije boje AR18 u četiri uzastopna ciklusa osvetljavanja (t=8 h, pH=6,2)

Posle trećeg ciklusa je uočeno smanjenje efikasnosti fotodegradacije, ali je i dalje na zadovoljavajućem nivou (≈85%). Do daljeg smanjenja efikasnosti je došlo i u četvrtom ciklusu. Takav pad efikasnosti fotodegradacije se pripisuje stvaranju međuproizvoda i krajnjih proizvoda fotokatalize na površini nanokompozita u prethodnim ciklusima, koji su blokirali aktivnost nanočestica TiO₂.

11. NANOKOMPOZITI DOBIJENI IMOBILIZACIJOM NANOČESTICA TiO_2 NA MIKROČESTICE HITOZANA I POLI(METAKRILNE KISELINE)

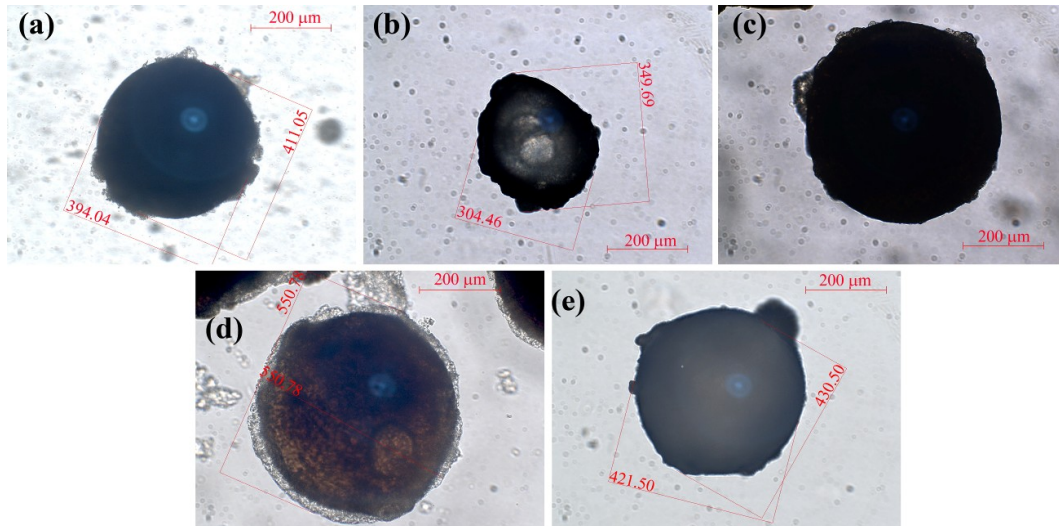
Mikročestice hitozana i poli(metakrilne kiseline) dobijene su inverznom suspenzionom polimerizacijom (Ch/PMA mikročestice). Ova metoda ranije nije korišćena u literaturi za dobijanje mikročestica hitozana. Na mikročestice su potom imobilisane koloidne nanočestice TiO_2 koje su sintetisane metodom kisele hidrolize TiCl_4 . U ovom delu teze je ispitana mogućnost primene $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{PMA}$ nanokompozita za prečišćavanje otpadnih voda iz tekstilne industrije, odnosno fotokatalitička aktivnost imobilisanih TiO_2 nanočestica kroz degradaciju tri različite grupe azo boja u vodenim rastvorima u prisustvu lampe koja simulira sunčevu svetlost, kao i uticaj veličine i oblika nosača na efikasnost uklanjanja boja.

11.1. Karakterizacija mikročestica Ch/PMA i $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{PMA}$ nanokompozita

11.1.1. Optička mikroskopija mikročestica Ch/PMA i $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{PMA}$ nanokompozita

Izgled mikročestica Ch/PMA (B_{mic}) i $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{PMA}$ nanokompozita ($B-0.1\text{TiO}_2$) ispitan je pomoću optičkog mikroskopa (slika 11.1).

Ch/PMA mikročestice su ispitane odmah nakon sinteze, u suvom i u nabubrelom stanju na pH 2,0 (slika 11.1a, 11.1b i 11.1c). Mikročestice su nakon sinteze imale sferičnu strukturu (slika 11.1a), sa prosečnim prečnikom oko 400 μm . Nakon sušenja sferična struktura Ch/PMA mikročestice je narušena, a prosečni prečnik je manji u poređenju sa mikročesticama neposredno nakon sinteze ($\approx 320 \mu\text{m}$, slika 11.2b), ali nije došlo do aglomeracije mikročestica. Nakon što su B_{mic} mikročestice potopljene u puferski rastvor (pH 2,00), sferična forma je ponovo uspostavljena (slika 11.2c). Prečnik rehidratiranih mikročestica ($\approx 550 \mu\text{m}$) je veći u odnosu na mikročestice nakon sinteze usled bubrenja u puferskom rastvoru.

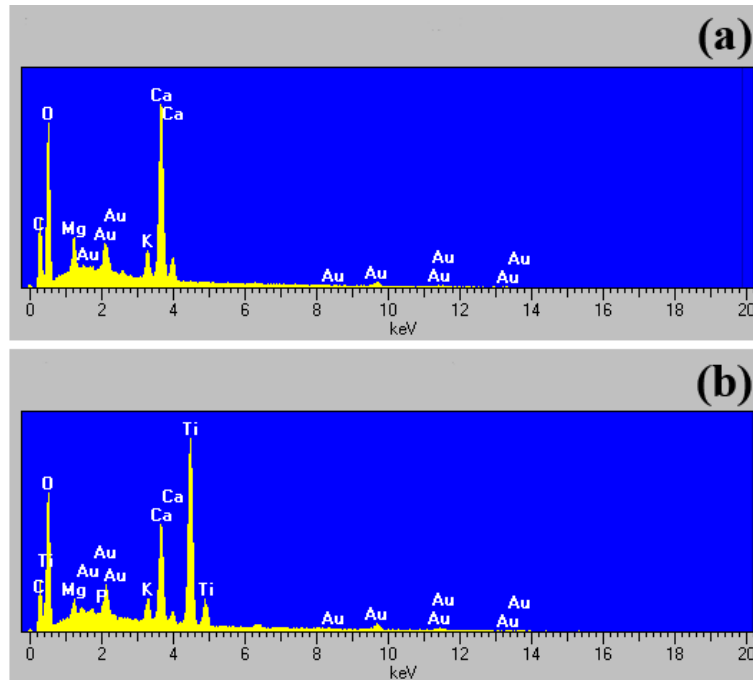


Slika 11.1. Mikrofotografije uzorka: (a) mikročestica B_{mic} nakon sinteze, (b) suva mikročestica B_{mic} i (c) nabubrela mikročestica B_{mic} (pH 2,0); (d) uzorak $B-0.1TiO_2$ nakon imobilizacije i (e) suva mikročestica $B-0.1TiO_2$.

$TiO_2/Ch/PMA$ nanokompozit je ispitan optičkim mikroskopom u nabubrelom stanju odmah nakon imobilizacije nanočestica TiO_2 , a zatim i u suvom stanju. Kao što se vidi sa slike 11.1d, nanokompizit ima sferičnu strukturu, prečnika približnog nabubrelim B_{mic} mikročesticama (pH koloidnog rastvora nanočestica TiO_2 je iznosio $\approx 2,0$). Nakon sušenja ovi uzorci su zadržali sferičnu strukturu (slika 11.1e) verovatno usled rehidratacije mikročestica u puferu pH vredosti 2,0 i bubrenja u koloidnom rastvoru nanočestica TiO_2 i ponovnog sušenja na kontrolisanim uslovima (37 °C).

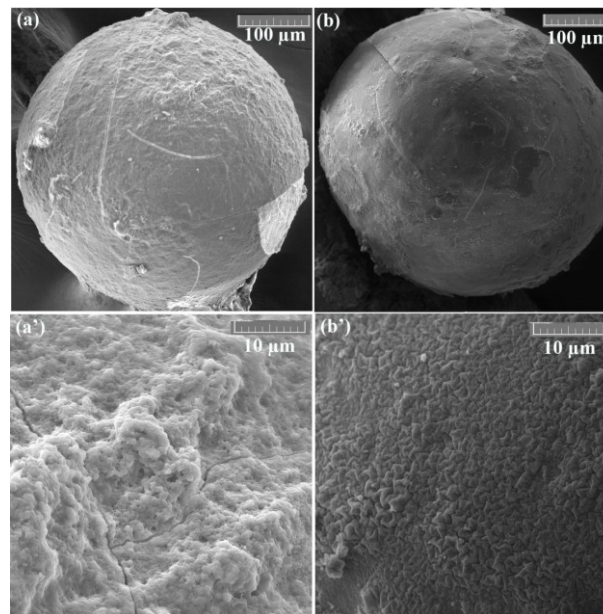
11.1.2. FE-SEM i EDX analiza mikročestica Ch/PMA i $TiO_2/Ch/PMA$ nanokompozita

EDX spektri uzoraka B_{mic} i $B-0.1TiO_2$ su snimljeni da bi se dokazalo prisustvo Ti (slika 11.2). Karakteristični pik koji potiče od Ti nije primećen u EDX spektru referentnog uzorka. Međutim, u EDX spektru uzorka $B-0.1TiO_2$ javljaju se pikovi koji potiču od Ti čime je potvrđeno njegovo prisustvo.



Slika 11.2. EDX spektri uzoraka (a) B_{mic} i (b) $B-0.1TiO_2$.

Morfologija površine mikročestica B_{mic} i $B-0.1TiO_2$ može se videti na slici 11.3 pri uveličanju x500, kao i njihove površine koje su snimljene na većim uveličanjima (x5000).

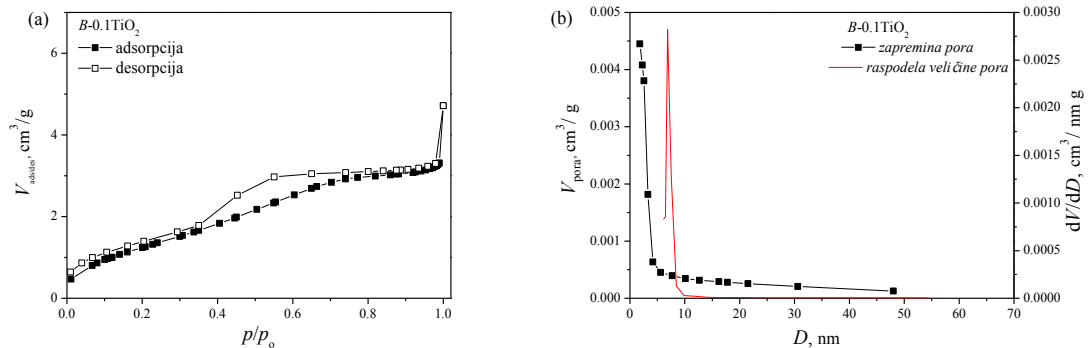


Slika 11.3. SEM mikrografije uzoraka: (a, a') B_{mic} i (b, b') $B-0.1TiO_2$ (uvećanja x500 i x5000)

Na SEM mikrografijama je još jednom potvrđeno da su mikročestice sfernog oblika (slika 11.3a i 11.3b). Snimanjem uzoraka pod velikim uvećanjima (x5000) uočeno je da uzorak B_{mic} pokazuje veoma slabu poroznost, dok uzorak $B-0.1TiO_2$ nije porozan (slika 11.3c). Prečnik čestica u oba slučaja je $\approx 400 \mu m$, što je u skladu sa rezultatima dobijenim optičkom mikroskopijom.

11.1.3. Adsorpciono-desorpciona izoterma azota mikročestica Ch/PMA i TiO_2 /Ch/PMA nanokompozita

Teksturalne karakteristike uzoraka B_{mic} i $B-0.1TiO_2$ (gustina, veličina pora i specifična površina) određene su pomoću adsorpciono-desorpcione izoterme azota. Potrebno je naglasiti da nije bilo moguće snimiti adsorpcione izoterme uzoraka B_{mic} , što ukazuje da su njegova specifična površina i poroznost izuzetno male. Takođe, pretpostavlja se da su u ovom uzorku prisutne makropore koje nije moguće meriti ovom metodom [285].



Slika 11.4. (a) Adsorpciona i desorpciona kriva za uzorak $B-0.1TiO_2$; (b) Zapremina i raspodela veličina pora pri adsorpciji azota na uzorku $B-0.1TiO_2$

Na slici 11.4 je prikazana adsorpciona i desorpciona kriva i raspodela veličina pora uzorka $B-0.1TiO_2$, dok je u tabeli 11.1 predstavljen zbirni prikaz teksturalnih karakteristika. Oblik N_2 izoterme ukazuje na veliku mezoporoznost ispitnog uzorka sa relativno velikom specifičnom površinom, što je potvrđeno razdvajanjem krivih adsorpcije i desorpcije. Specifična površina $B-0.1TiO_2$, određena primenom BET

metode, iznosi $1,67 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a zapremina mezopora $5,11 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Maksimum na krivoj raspodele veličine pora uočen je na 3,18 nm, a vrednost srednjeg prečnika pora iznosi 2,90 nm. Vrednost D_{max} je veoma bliska vrednosti srednjeg prečnika pora, što znači da su pore uglavnom uniformne.

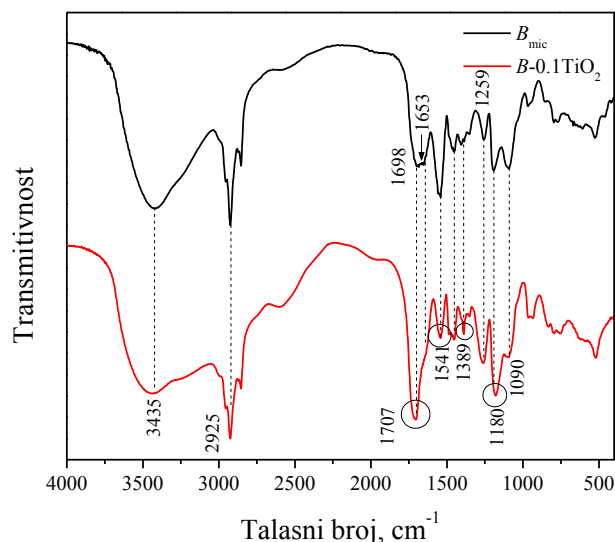
Tabela 11.1. Teksturalne karakteristike mikročestica B_{mic} i $B-0.1\text{TiO}_2$

Uzorak	S_{BET} (m^2g^{-1})	$V_{\text{ukupno}} \cdot 10^{-3}$ (cm^3g^{-1})	$V_{\text{mezo}} \cdot 10^{-3}$ (cm^3g^{-1})	$V_{\text{mikro}} \cdot 10^{-3}$ (cm^3g^{-1})	D_{sr} (nm)	D (nm)
B_{mic}	1,67	0,818	-	-	-	-
$B-0.1\text{TiO}_2$	5,04	5,11	4,45	10,0	3,18	2,90

Usled imobilizacije nanočestica TiO_2 dolazi do značajnog povećanja specifične površine mikročestica $B-0.1\text{TiO}_2$ u odnosu na uzorak B_{mic} (tabeli 11.1).

11.1.4. FTIR analiza mikročestica Ch/PMA i $\text{TiO}_2/\text{Ch/PMA}$ nanokompozita

FTIR spektri uzoraka B_{mic} i $B-0.1\text{TiO}_2$ predstavljeni su na slici 11.5. Traka koja se nalazi na 3424 cm^{-1} u spektru uzorka B_{mic} i na 3431 cm^{-1} u spektru uzorka $B-0.1\text{TiO}_2$ pripisuje se aksijalnim vibracijama istezanja -OH grupe koja se preklapa sa N-H vezama istezanja, kao i intermolekulske vodonične veze koje se formiraju između molekula polisaharida [270]. Istezanje C-H veze unutar- CH_2 grupa i vibracije savijanja metil grupe u hitozanu javljaju se na 2925 cm^{-1} u spektrima oba uzorka B_{mic} i $B-0.1\text{TiO}_2$ [271, 286]. Traka na 1653 cm^{-1} u spektru uzorka B_{mic} potiče od C=O vibracija istezanja (amidna traka I), dok traka na 1698 cm^{-1} potiče od karboksilne grupe iz metakrilne kiseline [287]. Traka koja se javlja na 1259 cm^{-1} u spektru uzorka B_{mic} je amidna traka II (C-N veze u hitozanu) [288]. Pik na 1072 cm^{-1} u spektru uzorka B_{mic} je karakterističan za polisaharide i potiče od C-O vibracije istezanja β (1→4) glikozidne veze. U spektru uzorka $B-0.1\text{TiO}_2$ ovaj pik je pomeren ka većim talasnim brojevima (1090 cm^{-1}) [287].



Slika 11.5. FTIR spektri uzoraka B_{mic} i $B-0.1TiO_2$

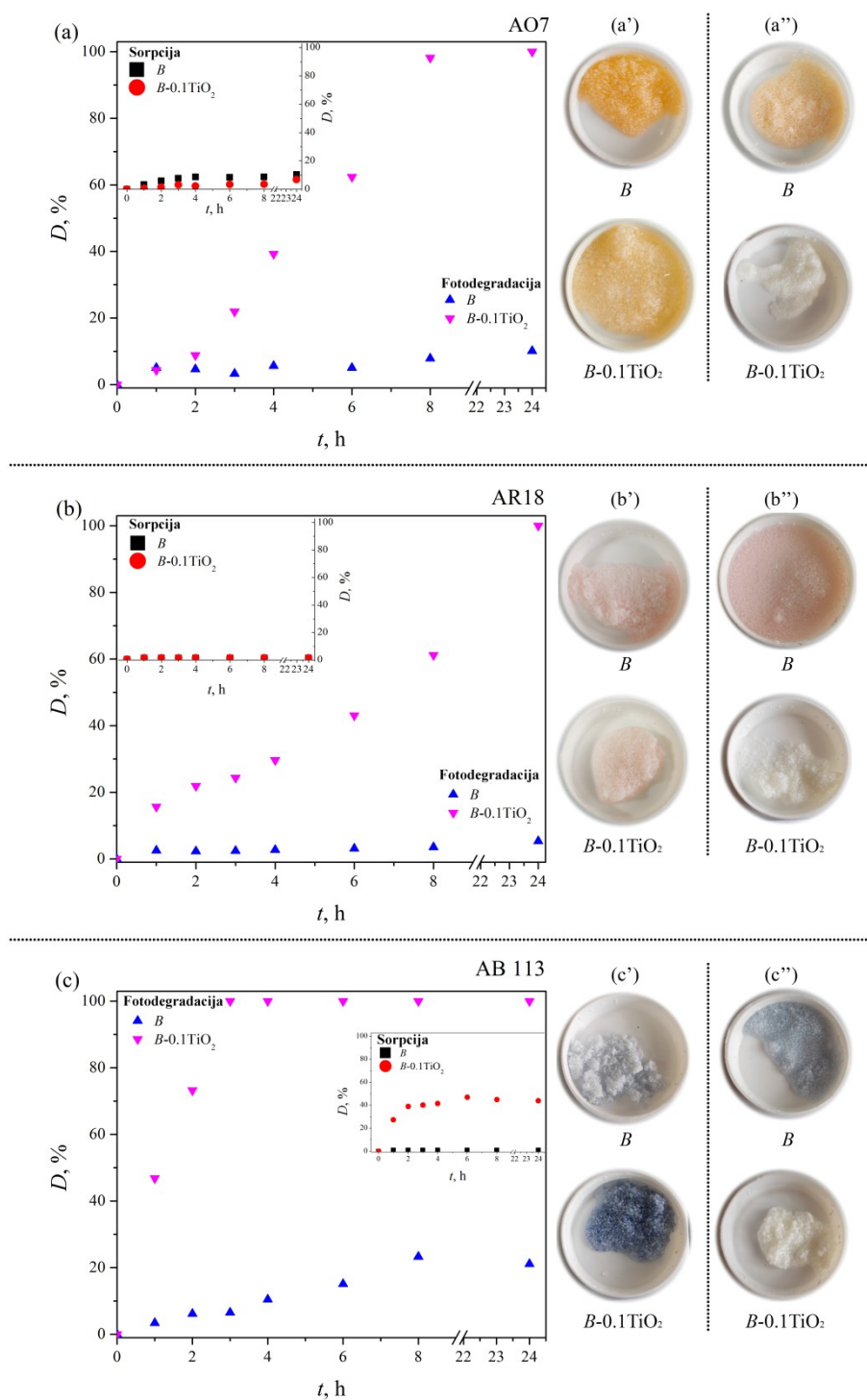
Poređenjem FTIR spektara mikročestica pre i posle imobilizacije nanočestica TiO_2 , može se uočiti nekoliko promena položaja pikova i njihovom intenzitetu u spektru uzorka $B-0.1TiO_2$ u odnosu na uzorak B_{mic} . Ove promene su posledica formiranja interakcija da se formiraju interakcije između funkcionalnih grupa iz mikročestica sa hidroksilnim grupama koje se nalaze na površini nanočestica TiO_2 . Intenzivan pik na 1707 cm^{-1} u spektru uzorka $B-0.1TiO_2$ ($C=O$ vibracije istežanja) ukazuje na formiranje estara, odnosno estarske veze ($-CO-O-$) između karboksilne grupe iz metakrilne kiseline i površinskih $-OH$ grupa iz nanočestica TiO_2 [287, 289]. Formiranje estarske veze je takođe potvrđeno i porastom intenziteta pika na 1180 cm^{-1} koji se pripisuje estarskim $C-O$ vibracijama istežanja [286] i slabljenjem intenziteta pika na 1541 cm^{-1} , odnosno asimetrične vibracije istežanja $COO-$ grupa iz metakrilne kiseline [289]. Konačno, traka slabog intenziteta koja se javlja u spektru $B-0.1TiO_2$ na 1389 cm^{-1} je karakteristično simetrično istežanje $C=O$ grupe iz formiranog unidentatnog karboksilata ($-CO-O-Ti-$) [289].

11.2. Uklanjanje anjonskih azo boja iz vodenih rastvora pomoću mikročestica Ch/PMA i TiO₂/Ch/PMA nanokompozita

11.2.1. Uklanjanje kiselih azo boja iz vodenih rastvora pomoću mikročestica Ch/PMA i TiO₂/Ch/PMA nanokompozita

Rezultati uklanjanja boje AO7, AR18 i AB113 u mraku i tokom osvetljavanja lampom koja simulira sunčevu svetlost su predstavljeni na slici 11.6 zajedno sa fotografijama uzoraka nakon 24 h.

Referentni uzorak je pokazao slabu sorpciju boje AO7 u mraku ($\approx 5\%$, slika 11.6a, isečak), dok je sorpcija boja AR18 i AB113 bila zanemarljiva (slika 11.6b i 11.6c, isečak). Struktura i naelektrisanje boje imaju veoma veliki uticaj na sorpciju kiselih boja pomoću hitozana [290]. Više istraživanja je pokazalo da pri stehiometrijskom odnosu između amino grupa hitozana i sulfonskih grupa kiselih boja može doći do sorpcije [290, 291]. Boja AO7 u svom molekulu ima samo jednu sulfonsku grupu, pa je njena sorpcija bolja u poređenju sa AR18 i AB113 koje imaju tri i dve sulfonske grupe, redom. Drugim rečima, afinitet sorpcije opada sa porastom stepena sulfonovanja boja i nakon prve sulfonske grupe, svaka naredna ima negativan uticaj na sorpciju, olakšavajući desorpciju boje [292].



Slika 11.6. Sorpcija boje (a) AO7, (b) AR18 i (c) AB113 iz vodenih rastvora i odgovarajuće fotografije uzoraka nakon 24 h eksperimenta u mraku (a', b', c') i uklanjanje boje prilikom osvetljavanja (a'', b'', c'') (pH=5,6; 6,2; 6,3 za rastvore boje AO7, AR18 i AB113, redom)

Tokom eksperimenta u mraku uzorak B_{mic} je pokazao samo zanemarljivu sorpciju kiselih azo boja. Ovi rezultati su potvrđeni fotografijama uzoraka nakon 24 h eksperimenta u mraku, posebno u slučaju boje AO7 (slika 11.6a'), gde se vidi da je uzorak B_{mic} neznatno sorbovao boju tokom eksperimenta u mraku, ali je ostao obojen po isteku 24 h jer se nije odigrala fotodegradacija. Stepenu uklanjanja boje AO7 tokom osvetljavanja je jednak stepenu uklanjanja u mraku. Međutim, uklanjanje boje AB113 tokom osvetljavanja je izmenjeno u poređenju sa uklanjanjem u mraku. Naime, uzorak B_{mic} je uklonio $\approx 20\%$ boje AB113 nakon 24 h osvetljavanja, što se može pripisati fotolizi, jer fotografije uzorka B_{mic} pokazuju da boja nije prisutna na mikročesticama (slika 11.6a'').

Uzorak $B-0.1TiO_2$ je tokom eksperimenta u mraku pokazao slično ponašanje prilikom sorpcije boja, kao i uzorak B_{mic} . I u ovom slučaju je došlo do slabe sorpcije boje AO7 (približno 4%), dok je sorpcija AR18 u mraku zanemarljiva (slika 11.6a i 11.6b, isečak). Izostanak sorpcije se povezuje sa pH rastvorom boja AO7 i AR18 i ponašanjem mikročestica na ispitanoj pH. Kako je pH boje AO7 5,6, a pK_a hitozana između 6–6,5 [189], na ovom pH je i dalje prisutan izvestan broj protonovanih amino grupa ($-NH_3^+$) u hitozanu, koje omogućavaju stvaranje interakcija između pozitivnih grupa u hitozanu i anjona boje, pa samim tim i izvesnu sorpciju.

U rastvoru boje AR18 (pH = 6,1) amino grupe u hitozanu prelaze iz protonovanog ($-NH_3^+$) u neprotonovani oblik ($-NH_2$), čime se gube dostupna mesta za sorpciju molekula boje. Takođe, pošto ova vrednost pH predstavlja izoelektričnu tačku za nanočestice TiO_2 [44], na površini nanočestica su prisutne $-OH$ grupe koje ne mogu da potpomognu sorpciju boje.

S druge strane, u poređenju sa AO7 i AR18, primećena je značajno veća sorpcija boje AB113 u mraku pomoću uzorka $B-0.1TiO_2$ kojije na kraju eksperimenta u mraku obojen (slika 11.6c'). Uočeno ponašanje je najverovatnije posledica strukture boje (slika 9.3). Naime, u molekulu boje AB113 se može očekivati da je negativno naelektrisanje ravnomernije raspoređeno, pa dolazi do efikasnije interakcije anjona boje sa grupama koje se nalaze na površini mikročestica Ch/PMA () i nanočestica TiO_2 .

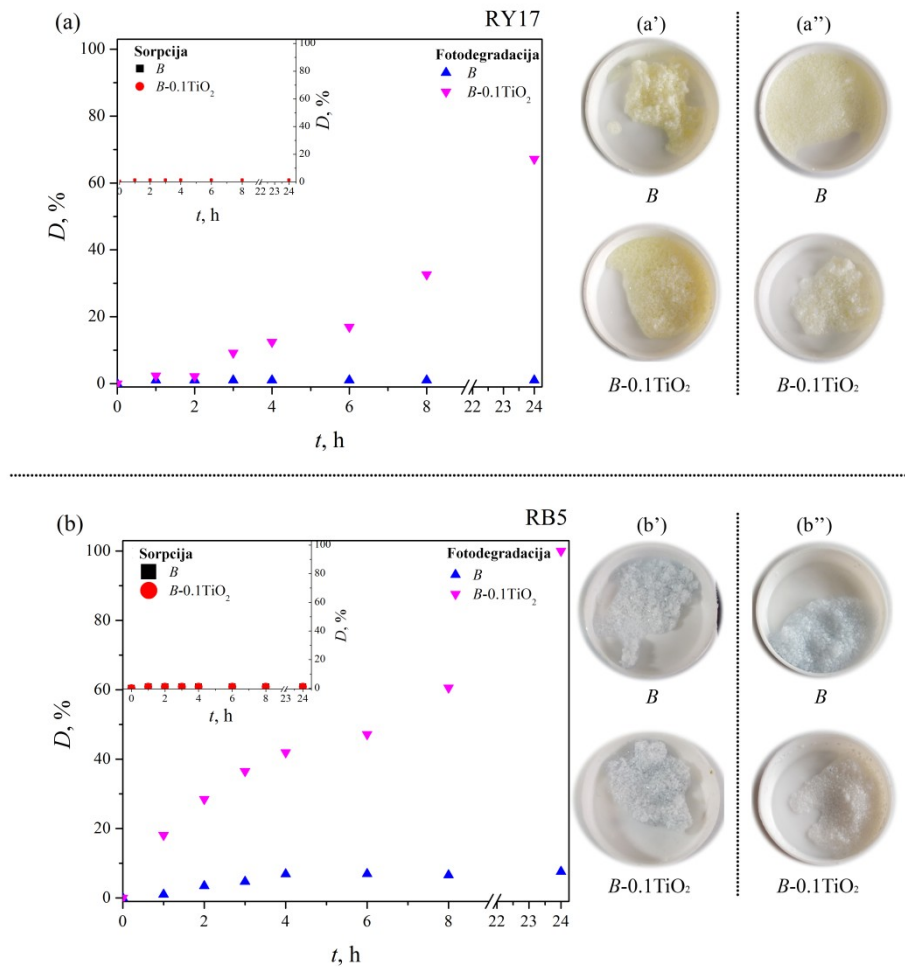
S druge strane, u poređenju sa AO7 i AR18, primećena je značajno veća sorpcija boje AB113 u mraku pomoću uzorka $B-0.1\text{TiO}_2$. Uzorak $B-0.1\text{TiO}_2$ je na kraju eksperimenta u mraku obojen (slika 11.6c'). Za objašnjenje ove pojave treba uzeti u razmatranje i strukturu boje (slika 9.3). Naime, u molekulu boje AB113 se može očekivati da je negativno naelektrisanje ravnomernije raspoređeno, pa dolazi do efikasnije interakcije anjona boje sa grupama koje se nalaze na površini mikročestica Ch/PMA ($-\text{NH}_3^+$) i nanočestica TiO_2 ($-\text{OH}_2^+$).

Nakon osvetljavanja, uzorak $B-0.1\text{TiO}_2$ je u potpunosti uklonio boju AO7 nakon 8 h. Fotografije uzorka takođe ukazuju da je fotodegradacija uspešna, jer pored potpunog obezbojavanja rastvora AO7 (slika 11.6a), boja nije prisutna na uzorku (slika 11.6a''). Stepenu uklanjanja boje AR18 iznosio je 60% za prvih 8 h. Sa slike 11.6b se vidi da je narednih 16 h osvetljavanja neophodno da bi se postiglo potpuno uklanjanje boje, što je potvrđeno i fotografijama uzorka (slika 11.6b''). Sporija fotodegradacija boje AR18 u poređenju sa AO7 se takođe objašnjava razlikom u strukturi boje. Stoga, ovakvo ponašanje se pripisuje sporijoj sorpciji AR18 i mogućoj desorpciji zbog prisustva tri sulfonske grupe u molekulu boje. Uzorak $B-0.1\text{TiO}_2$ je veoma brzo uklonio i degradirao 100% boje AB113 iz rastvora (potpuno uklanjanje je izvedeno za 3 h, slika 11.6c). Ovakvo brzo uklanjanje se može pripisati sinergetskom efektu fotolize, sorpcije i fotodegradacije boje usled osvetljavanja.

11.2.2. Uklanjanje reaktivnih boja iz vodenih rastvora pomoću mikročestica Ch/PMA i TiO_2 /Ch/PMA nanokompozita

Rezultati uklanjanja reaktivnih boja RY17 i RB5 iz rastvora su predstavljeni na slici 11.7. Tokom eksperimenta u mraku je došlo do zanemarljive sorpcije RY17 i RB5 pomoću oba uzorka, B_{mic} i $B-0.1\text{TiO}_2$ (slike 11.7a i 11.7b). Izostanak sorpcije je posledica većeg pH rastvora boje RY17 ($\text{pH} = 7,5$) u poređenju sa kiselim bojama. Na datom pH većina amino grupa hitozana se nalazi u $-\text{NH}_2$ obliku koji ne može da ostvari interakciju sa anjonima boje. Takođe, površina nanočestica TiO_2 je negativno naelektrisana jer su hidrosilne grupe u $-\text{O}^-$ obliku, što dodatno stvara odbojne sile između anjona boje i anjona prisutnih na površini nanočestica TiO_2 . Kako je pH

rastvora boje RB5 bio sličan kao pH AR18 ($\text{pH} = 5,8$), ni u ovom slučaju sorpcija nije bila favorizovan proces. Kao što je očekivano, uzorak B_{mic} nije uklanjao boju RY17 iz rastvora tokom fotodegradacije. Nasuprot tome, $B-0.1\text{TiO}_2$ mikoročestice su uklonile oko 40% boje za prvih 8 h osvetljavanja. Veći stepen uklanjanja je postignut u narednih 16 h, ali ne i potpuno uklanjanje boje (stepen uklanjanja boje iz rastvora nakon 24 h je iznosio 75%, a uzorak je ostao blago obojen po završetku eksperimenta (slika 11.7a'').

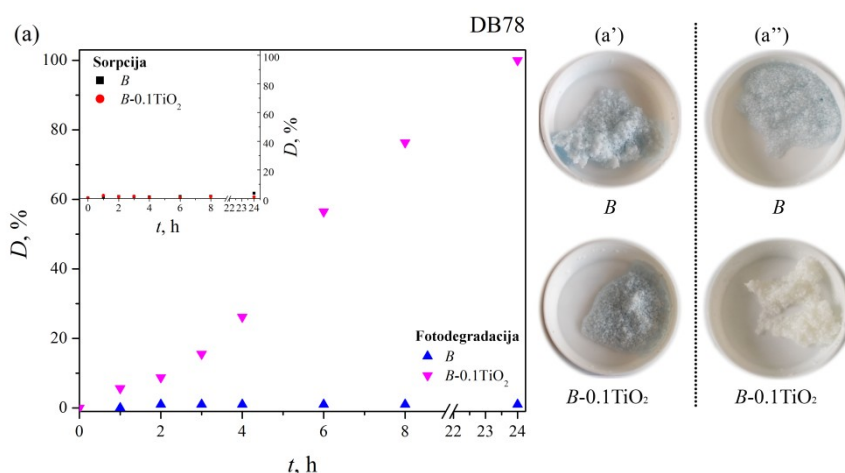


Slika 11.7. Sorpcija boje (a) RY17 i (b) RB5 iz vodenih rastvora i odgovarajuće fotografije uzoraka nakon 24 h eksperimenta u mraku (a', b') i uklanjanje boje prilikom osvetljavanja (a'', b'') ($\text{pH} = 7,5; 5,8$ za RY17 i RB5)

Tokom osvetljavanja, uzorak B_{mic} je uklonio 8% boje RB5 iz rastvora. Međutim, sa slike 11.7b'' se može videti da je intenzitet obojenja uzorka B_{mic} približno isti nakon 24 h osvetljavanja kao nakon istog vremena sorpcije u mraku iz čega se zaključuje da je porast stepena uklanjanja zapravo samo posledica fotolize, a ne sorpcije boje na mikročestice. Stepenu uklanjanja boje RB5 iz rastvora pomoću uzorka $B-0.1TiO_2$ tokom prvih 8 h eksperimenta je 60%, dok se potpuno uklanjanje se odvija u narednih 16 h osvetljavanja. Uspešno uklanjanje RB5 je potvrđeno obezbojavanjem uzorka $B-0.1TiO_2$ (slika 10.7b i 10.7b''). Bolje uklanjanje RB5 u poređenju sa RY17 potiče od razlike u strukturi molekula ove dve boje - boja RB5 ima jednu vinilsulfonsku grupu više od RY17 koja je podložna fotolitičkoj i fotokatalitičkoj degradaciji [282].

11.2.3. Uklanjanje direktne azo boje iz vodenog rastvora pomoću mikročestica Ch/PMA i TiO_2 /Ch/PMA nanokompozita

Na slici 11.8 predstavljeni su rezultati uklanjanja direktne boje DB78. Tokom eksperimenta u mraku dolazi do slabe sorpcije boje DB78 pomoću oba uzorka B_{mic} i $B-0.1TiO_2$ (slika 11.8a, isečak). Pošto boja DB78 ima četiri sulfonske grupe koje povećavaju njen afinitet ka vodi, ovo je očekivani rezultat. Kao i kod ranije prikazanih boja, uzorak B_{mic} ne uklanja boju ni tokom osvetljavanja za razliku od $B-0.1TiO_2$ koji je uklonio približno 80% boje za prvih 8 h. U narednih 16 h je boja potpuno uklonjena, tako da je nakon 24 h eksperimenta rastvor boje obezbojen, kao i sam uzorak (slika 11.8a'').



Slika 11.8. Sorpcija boje (a) DB78 iz vodenog rastvora i odgovarajuće fotografije uzoraka nakon 24 h eksperimenta u mraku (a') i uklanjanje boje prilikom osvetljavanja (a'') (pH=5,6)

11.3. Uticaj pH rastvora na uklanjanje boje *C.I. Acid Orange 7* iz vodenog rastvora pomoću mikročestica Ch/PMA i TiO₂/Ch/PMA nanokompozita

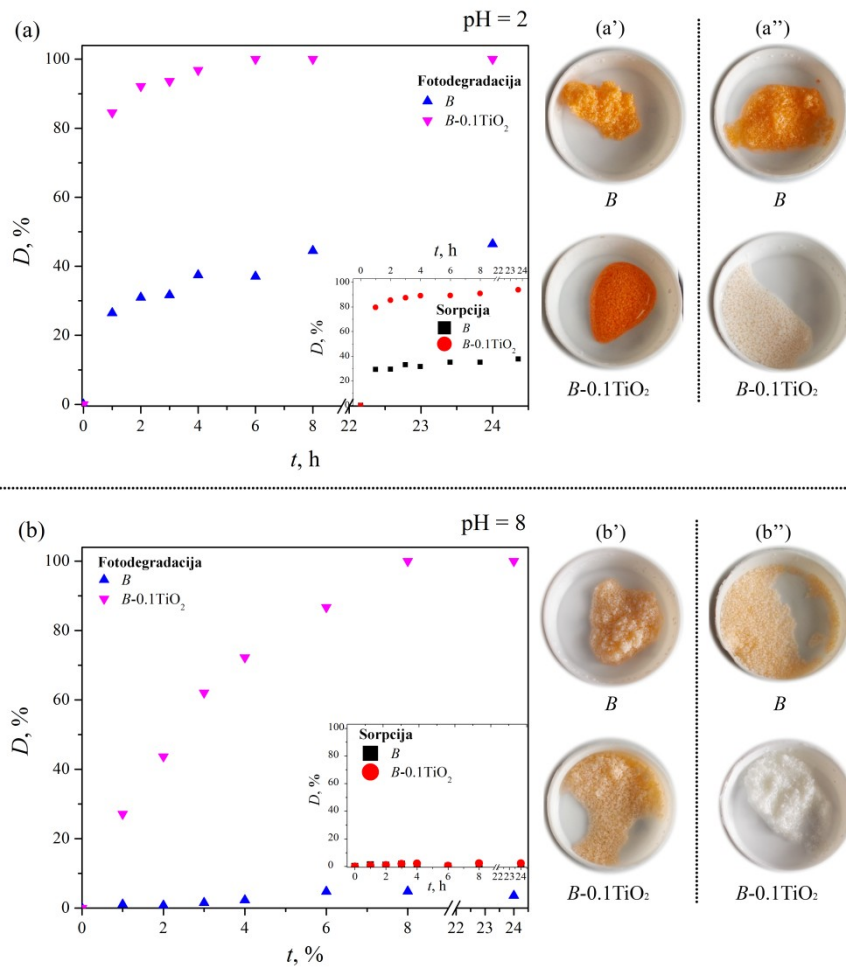
Vrednost pH otpadnih voda iz tekstilne industrije može značajno da varira (od kisele do bazne sredine) u zavisnosti od velikog broja različitih boja i procesa koji se koriste tokom obrade tekstilnih materijala. Takođe, pH vrednost rastvora u otpadnim vodama utiče i na proces fotodegradacije boja, pošto površinsko naelektrisanje TiO₂ nanočestica i kapacitet sorpcije nosača na koji su one imobilisane zavise od pH.

Za ispitivanje uticaja pH rastvora na stepen uklanjanja boje u ovom radu je odabrana boja AO7, jer su prethodna ispitivanja pokazala da je njena fotodegradacija bila najefikasnija. Uticaj pH je ispitan u kiseljoj i u baznoj sredini na dve pH vrednosti: 2,0 i 8,0, a dobijeni rezultati su predstavljeni na slici 11.9.

Kada je pH rastvora 2,0, uklanjanje boje pomoću mikročestica se značajno menja u poređenju sa uklanjanjem pri prirodnom pH rastvoru boje 5,6 (slika 11.6a). U ovom slučaju, oba uzorka su sorbovala značajnu količinu boje. Uzorak B_{mic} je sorbovao približno 40% boje za 24 h u mraku, dok je uzorak B-0.1TiO₂ uklonio više od 90%

(slika 11.9a, isečak). Do značajnog porasta sorpcije dolazi usled promene naelektrisanja amino grupa u hitozanu. Naime, na pH rastvora boje većina amino grupa je u neutralnom obliku, dok je na pH 2,0 najveći broj amino grupa u protonovanom obliku (NH_3^+). Na ovaj način je omogućeno da hitozan nagradi veze sa anjonima boje [293]. Pored toga, stepen uklonjene boje uzorkom $B-0.1\text{TiO}_2$ je veći što zahvaljujući pozitivnom naelektrisanju na nanočesticama TiO_2 . U kiseljoj sredini se na površini nanočestica TiO_2 nalaze OH_2^+ grupe koje dodatno ubrzavaju sorpciju boje u mraku [294]. Prisustvo obojenja na mikročesticama (slika 11.9a') potvrđuje dobijene rezultate, jer se poređenjem fotografija B_{mic} i $B-0.1\text{TiO}_2$ može primetiti da je boja drugog uzorka intenzivnija.

Kada je pH rastvora 8,0, uklanjanje boje je sličnije uklanjanju na pH rastvora boje AO7. Kao što je očekivano, tokom eksperimenta u mraku je došlo samo do neznatne sorpcije boje (slika 11.9b). Već je napomenuto da su na ovom pH sve amino grupe hitozana u $-\text{NH}_2$ obliku, a na površini nanočestica TiO_2 se nalazi negativno naelektrisanje ($-\text{O}^-$) koje dovodi do odbijanja anjona boje i negativno naelektrisanih grupa prisutnih u mikročesticama (slika 11.9b').



Slika 11.9. Sorpcija boje AO7 iz vodenog rastvora na (a) $\text{pH}_{\text{rastv}} = 2,0$ i (b) ($\text{pH}_{\text{rastv}} = 8,0$) i odgovarajuće fotografije uzoraka nakon 24 h eksperimenta u mraku (a', b') i uklanjanje boje prilikom osvetljavanja (a'', b'') ($\text{pH}=5,6$)

Tokom osvetljavanja, gotovo identično uklanjanje boje je ostvareno na $\text{pH } 2,0$ tokom uklanjanja u mraku (slika 11.9a). Uzorak B_{mic} je i u ovom slučaju uklonio 40% boje iz rastvora (uzorci su nakon 24 h bili intenzivno obojeni, slika 11.9a'), dok je potpuno uklanjanje boje iz rastvora pomoću uzorka $B-0.1\text{TiO}_2$ postignuto za samo 4 h. Međutim, sa slike 11.9b'' se može videti da je boja prisutna u mikročesticama nakon 8 h izlaganja svetlosti, što je pokazalo da fotodegradacija nije izvedena do kraja za ovaj vremenski period. U narednih 16 h je nastavljena degradacija boje AO7 sorbovane na/u $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{PMA}$ nanokompozit, ali je i po isteku 24 h mali procenat boje prisutan na

uzorku (slika 11.9a''). Moguće je da je boja zarobljena unutar $B-0.1\text{TiO}_2$ mikročestica zbog veoma brzog uklanjanja boje iz rastvora i na taj način zaklonjena od nanočestica TiO_2 , što je uslovalo da proces fotodegradacije bude sporiji i nepotpun.

Povećanje pH rastvora je dovelo do porasta brzine fotodegradacije. Brže početno uklanjanje je uočeno na pH 8,0 u poređenju sa pH 5,6. Potpuno uklanjanje boje iz rastvora i degradacija boje pomoću uzorka $B-0.1\text{TiO}_2$ su izvedeni za 8 h osvetljavanja. Usled postojanja nepogodnog negativnog naelektrisanja koje favorizuje odbijanje, boja ne može biti zarobljena u mikročesticama, kao što je bilo u slučaju pH 2,0. Jasno je uočljivo efikasnije uklanjanje boje na pH 2,0 već nakon 1 h u poređenju sa istim procesom na pH 8,0 (slika 11.9a i 11.9b), što je u skladu sa podacima u literaturi [62, 66, 295]. Ovaj rezultat je očekivan uzimajući u obzir površinsko naelektrisanje na uzorku $B-0.1\text{TiO}_2$, kao i strukturu i naelektrisanje boje na ovim pH vrednostima. Naime, brža fotodegradacija će se odigrati na nižim vrednostima pH rastvora boje pošto pozitivno naelektrisana površina nanočestica TiO_2 favorizuje adsorpciju anjona boje i obratno. Međutim, kada je u sistemu prisutan i hitozan, bitan doprinos uklanjanju potiče od sorpcije boje koja se nalazi u mikročesticama čime se otežava fotodegradacija. U tabeli 11.2 je sumiran zbirni uticaj promene pH rastvora AO7 na proces fotodegradacije pomoću $B-0.1\text{TiO}_2$ mikročestica.

Tabela 11.2. Uticaj pH rastvora boje AO7 na proces fotodegradacije pomoću $B-0.1\text{TiO}_2$ mikročestica

pH	Vreme trajanja procesa fotodegradacije	
	8h	24h
2,0	Potpuno uklanjanje boje iz rastvora (u roku od 2 h); Pretežno sorpcija	$B-0.1\text{TiO}_2$ je blago obojen, što ukazuje da fotodegradacija nije izvedena do kraja
5,6	Potpuna sorpcija i fotodegradacija	Potpuna sorpcija i fotodegradacija
8,0	Potpuna sorpcija i fotodegradacija; brži proces u poređenju sa pH 5,60	Potpuna sorpcija i fotodegradacija; brži proces u poređenju sa pH 5,60

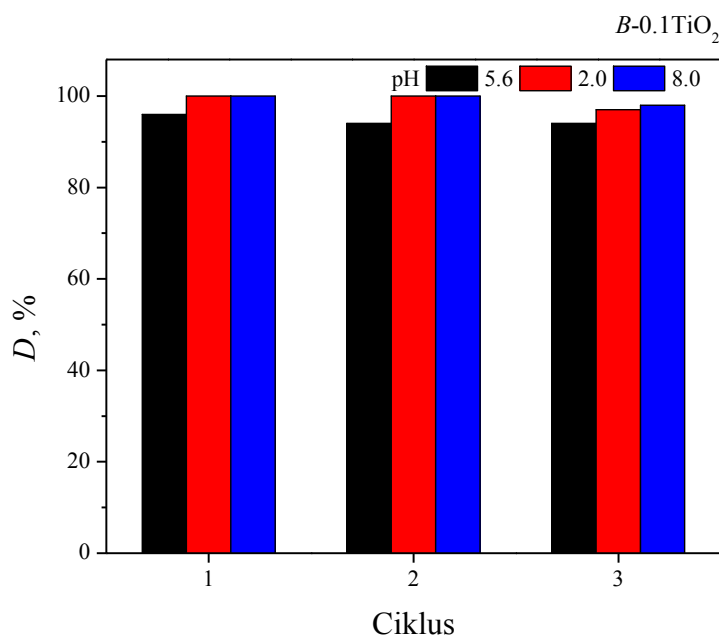
Na osnovu podataka iz literature i dobijenih rezultata, može se zaključiti da je uticaj pH na proces fotodegradacije složen i uključuje više faktora:

- (i) elektrostatičke interakcije između površinskog naelektrisanja na fotokatalizatoru i naelektrisanja u nosaču sa molekulima boje;
- (ii) reakciju superoksida i hidroksilnih radikala koji su formirani na površini katalizatora sa molekulima boje;
- (iii) uticaj pH na fotodegradaciju često zavisi i od prirode same boje [296-298].

Prema tome, bilo je očekivano da se proces fotodegradacije brže odigrava na nižim vrednostima pH rastvora boje, pošto su u tom slučaju koloidne čestice fotokatalizatora pozitivno naelektrisane što potpomaže adsorpciju negativnih jona boje i obrnuto, a takođe je pospešena i sorpcija boje pomoću nosača nanočestica TiO_2 . Ali, kada se hitozan koristi kao nosač, sama sorpcija boje na nosač je veoma važan činilac u celokupnom procesu uklanjanja, pa brzina i efikasnost uklanjanja zavise i od ovog činioca.

11.4. Ispitivanje ponovne upotrebe $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{PMA}$ nanokompozita za uklanjanje boje *C.I. Acid Orange 7* iz vodenog rastvora

Efikasnost uklanjanja boje AO7 pomoću uzorka $B-0.1\text{TiO}_2$ tokom tri ciklusa fotodegradacije za sve ispitane pH vrednosti rastvora je prikazana na slici 11.10. Primećuje se da je stepen uklanjanja ostao na izuzetno visokom nivou za sva tri ispitana pH rastvora. Kada je pH rastvora 8,0, nakon sva tri ciklusa boja je potpuno uklonjena iz rastvora i degradirana sa mikročesticama. Tokom dva dodatna ciklusa na pH 2,0, primećeno je 100% uklanjanje boje iz rastvora, ali kao što je prikazano u prvom ciklusu, određeni procenat boje je zaostao na uzorku $B-0.1\text{TiO}_2$. Blagi gubitak fotokatalitičke efikasnosti je primećen samo u slučaju pH rastvora boje AO7, ali je i nakon trećeg ciklusa došlo do potpune degradacije boje sa uzorka.



Slika 11.10. Ponovna upotreba uzorka $B-0.1\text{TiO}_2$ i efikasnost fotodegradacije nakon tri ciklusa osvetljavanja lampom na pH 2,0, 5,6 i 8,0 ($t=24$ h)

Prethodno je pokazano da su za uklanjanje boja za tekstil korišćeni i hidrogelovi na bazi hitozana, itakonske kiseline i metakrilne kiseline, sintetisani u formi diska, na koje su zatim imobilisane nanočestice TiO_2 (TiO_2 /hidrogel nanokompozit) [158], dok je u ovom delu nosač bio u obliku mikročestica. Prečnik i veličina mikročestica su značajno manji u poređenju sa diskovima, pa je veća specifična površina dostupna za imobilizaciju nanočestica TiO_2 . Kada se uporede rezultati fotodegradacije boje AO7 u prisustvu uzorka $B-0.1\text{TiO}_2$ sa rezultatima degradacije pomoću TiO_2 /Ch/IA/MA nanokompozita koji je modifikovan koloidnim rastvorom nanočestica TiO_2 iste koncentracije, primećuje se da je mnogo brža fotodegradacija postignuta u slučaju mikročestica, kao i da je kod njih očuvana bolja fotokatalitička aktivnost nakon tri ciklusa osvetljavanja.

Konačno, kada se posmatraju svi dobijeni rezultati, zaključuje se da više faktora utiče na fotokatalitičku degradaciju boja za tekstil iz vodenih rastvora nanočesticama TiO_2 imobilisanim na hidrogelove ili mikročestice:

- (a) veličina i oblik nosača nanočestica TiO_2 i sastav nosača;
- (b) vreme potrebno za proces sorpcije/fotodegradacije;
- (c) vrsta boje za tekstil;
- (d) pH vrednost rastvora boje;
- (e) naelektrisanje na površini nanočestica TiO_2 i na nosaču.

Dakle, brža fotodegradacija se postiže smanjenjem veličine i promenom oblika nosača nanočestica TiO_2 (od diskova do mikročestica). Takođe, pH rastvora utiče na naelektrisanje na površini nanočestice TiO_2 i naelektrisanje prisutno u nosaču, pa samim tim i na proces sorpcije/fotodegradacije boja za tekstil.

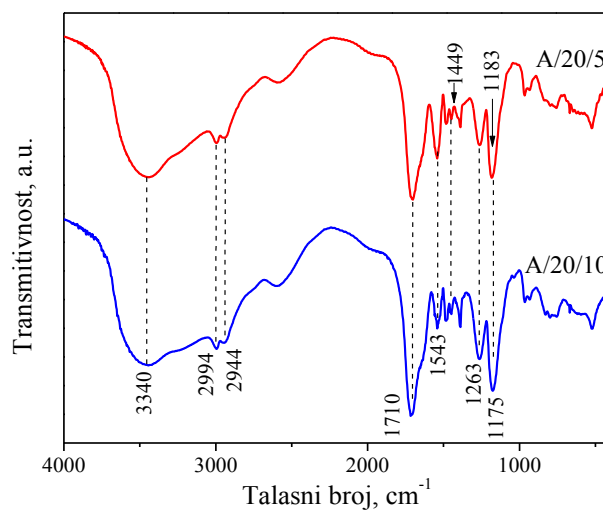
12.NANOKOMPOZITI DOBIJENI IMOBILIZACIJOM NANOČESTICA TiO₂ NA INTERPENETRIRAJUĆE MREŽE NATRIJUM-ALGINATA I DELIMIČNO NEUTRALISANE POLI(METAKRILNE KISELINE)

Osim hitozana, za dobijanje nosača za nanočestice TiO₂ je ispitan je i drugi polisaharid – natrijum-alginat. Cilj ovog ispitivanja je da se uporedi efikasnost imobilizacije nanočestica TiO₂ na dva različita polisaharida od kojih jedan poseduje polikatjonsku strukturu (hitozan), a drugi je polianjonski polisaharid (natrijum-alginat). U tu svrhu su sintetisane interpenetrirajuće mreže (IPM) natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline. Neutralizacija metakrilne kiseline je bio neophodan korak tokom sinteze IPM, jer kada se doda čista metakrilna kiselina dolazi do taloženja alginata usled izmene jona natrijuma sa vodonikom iz metakrilne kiseline.

12.1. Karakterizacija interpenetrirajućih mreža natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline

12.1.1. FTIR analiza IPM natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline

Da bi se dobile informacije o prirodi interakcija unutar polimerne mreže snimljeni su FTIR spektri uzoraka A/20/5 i A/20/10 u oblasti talasnog broja 4000-400 cm⁻¹ (slika 12.1).

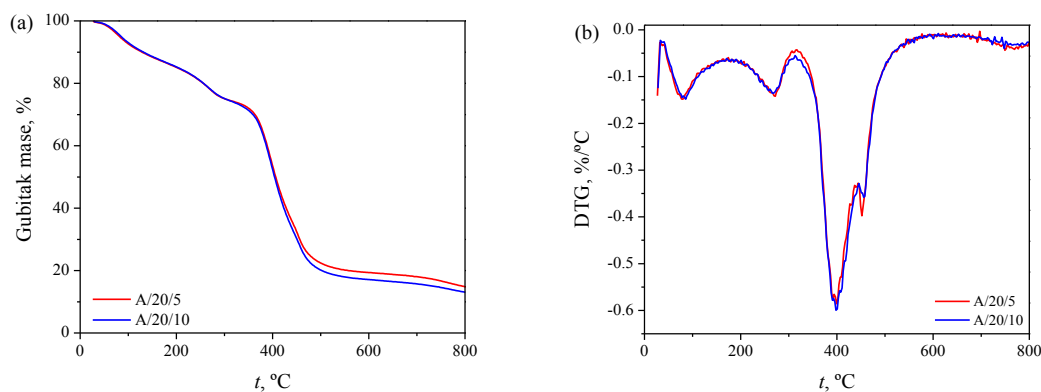


Slika 12.1. FTIR spektri uzoraka A/20/5 i A/20/10

Apsorpciona traka na talasnom broju oko 3340 cm^{-1} za uzorke A/20/5 i A/20/10 potiče od C–O–H vibracija istežanja hidroksilne grupe (slika 12.1) [270]. Pikovi na 2994 i 2944 cm^{-1} predstavljaju tipične C–H vibracije istežanja iz MA [271]. Pik na 1715 cm^{-1} za uzorak A/20/10 i 1705 cm^{-1} za A/20/5 odnosi se na C=O vibracije istežanja karboksilnih grupa metakrilne kiseline [299]. Pikovi na 1543 i 1449 cm^{-1} potiču od simetričnih i asimetričnih vibracija istežanja karboksilne (COO^-) grupe iz natrijum-alginata i delimično neutralisane MA [289, 300]. Karakterističan pik za asimetrično istežanje karboksilne (COO^-) grupe iz natrijum-alginata bi trebalo da se javi na 1640 cm^{-1} . Međutim, usled jakog intenziteta pika koji potiče od C=O vibracija istežanja, ova dva pika se preklapaju. Druga karakteristična traka u spektru natrijum-alginata odnosi se na vibracije C-OH grupe na 1183 i 1261 cm^{-1} za A/20/5 i 1175 i 1263 cm^{-1} za A/20/10 [301]. Navedeni pikovi koji se javljaju u FTIR spektrima ova dva uzorka potvrđuju prisustvo karboksilne kiseline i natrijum-alginata u IPM, odnosno da su dve komponente inkorporirane u polimernu mrežu.

12.1.2. Termogravimetrijska analiza IPM natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline

Ispitana su termička svojstva uzoraka A/20/5 i A/20/10 i odgovarajući TGA i DTG termogrami su predstavljeni na slici 12.2. Na slici 12.2a se uočava da je mehanizam degradacije ova dva uzorka približno isti, što ukazuje da povećanjem stepena umreženja ne dolazi do značajnog poboljšanja termičke stabilnosti dobijenih IPM. Utvrđeno je da se mehanizam termičke degradacije sintetisanih interpenetrirajućih mreža odvija u tri koraka. Gubitak mase koji se javlja na 80 °C posledica je gubitka apsorbirane vlage unutar polimerne mreže [302]. Druga faza degradacije se javlja u oblasti između 231 i 283 °C, a pripisuje se degradaciji lanaca poli(metakrilne kiseline) [275], kao i raskidanju segmenata manuronske kiseline i guluronske kiseline iz natrijum-alginata [303].

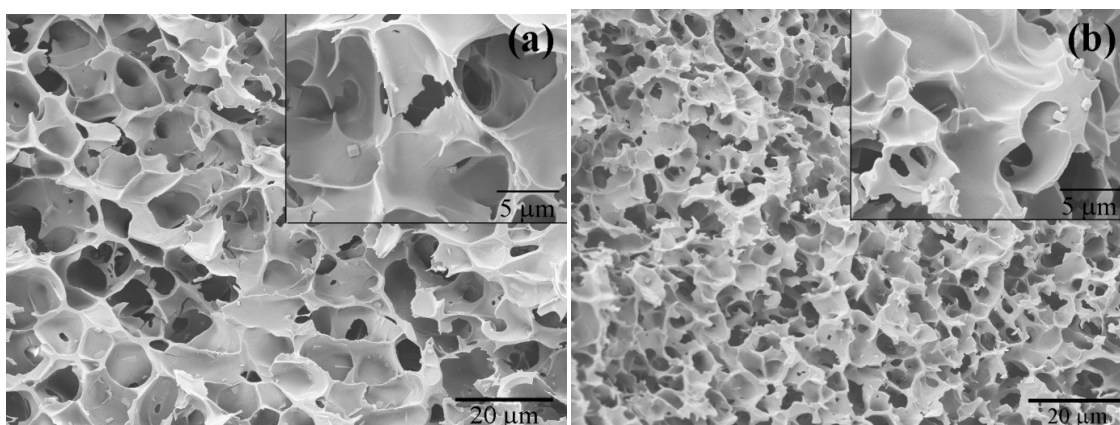


Slika 12.2. TGA (a) i DTG (b) krive uzoraka A/20/5 i A/20/10

Glavna degradacija se dešava u temperaturnom opsegu od 368 do 456 °C, za oba uzorka, sa gubitkom mase od približno 47%. Degradacija u trećoj fazi se javlja usled raskidanja polimernog lanca natrijum-alginata i poli(metakrilne kiseline) [302, 303]. Takođe se vidi da na DTG dijagramima ne dolazi do pomeranja maksimuma u trećoj fazi degradacije, što ponovo potvrđuje da povećanje stepena umreženja ne utiče na termičku stabilnost.

12.1.3. SEM analiza IPM natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline

Na slici 12.3 prikazane su SEM mikrografije poprečnog preseka uzoraka A/20/5 i A/20/10. Jasno se uočava da se porozna struktura javlja kod oba uzorka i da je veličina pora različita, što se objašnjava različitim stepenom umreženja. Veličina pora kod uzorka A/20/5 je značajno veća u poređenju sa uzorkom A/20/10. Očigledna razlika u veličini pora ukazuje da veća koncentracija umreživača za posledicu ima formiranje pora manjeg prečnika i veću gustinu mreže poroznih IPM. Na osnovu slika se zaključuje da se promenom koncentracije umreživača može uticati na veličinu pora i na svojstva IPM.



Slika 12.3. SEM mikrografije poprečnog preseka uzoraka (a) A/20/5 i (b) A/20/10

12.1.4. Ispitivanje bubrenja IPM natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline

Kinetika bubrenja uzoraka A/20/5 i A/20/10 je ispitana u fosfatnom puferu pH 7,5, koji odgovara prirodnom pH rastvoru boje metilensko plavo koja je korišćena kao model boja. Ispitan je uticaj stepena umreženja i stepena neutralizacije MA na kapacitet bubrenja IPM. Konstanta disocijacije (pK_a) natrijum-alginata se nalazi u intervalu od 3,4 do 4,4 [259, 304], a karboksilne grupe iz MA prelaze u jonizovan oblik iznad vrednosti $pK_a=4,66$ [260]. Prema tome, na pH 7,5 karboksilne grupe iz natrijum-alginata i metakrilne kiseline su prisutne u COO^- obliku.

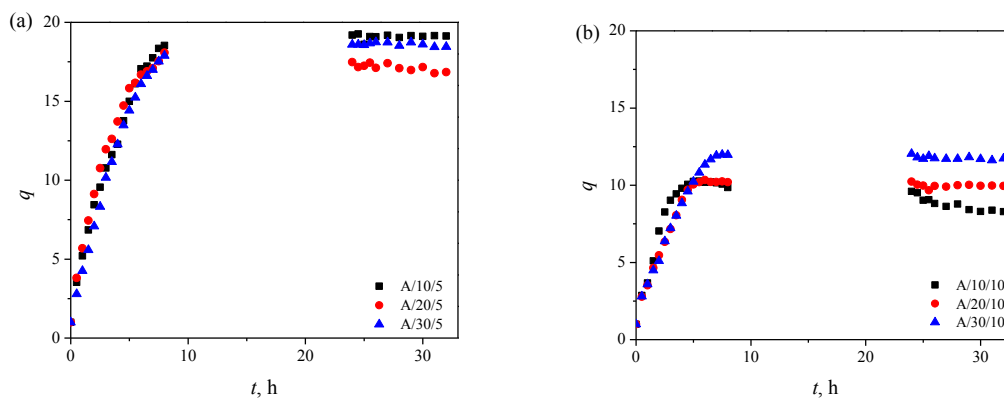
Na slici 12.4a je prikazana zavisnost stepena bubrenja od vremena za interpenetrirajuće mreže natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline sa 5 mas.% umreživača. Pri ovom stepenu umreženja IPM, kinetika bubrenja je za sve uzorke ista, što ukazuje da stepen neutralizacije MA nije imao značajan uticaj na bubrenje. Najveći ravnotežni stepen bubrenja ima uzorak A/10/5 ($q_{eq}=18,2$), potom A/30/5 ($q_{eq}=17,1$) i najmanji A/20/5 ($q_{eq}=15,6$). Ravnotežni stepen bubrenja dostiže se brzo, kao i kod uzoraka sa 10 mas.% umreživača.

Sa slike 12.4b se vidi da najveći ravnotežni stepen bubrenja ima IPM sa 30% neutralisanom MA ($q_{eq}=11,5$), nešto niži $q_{eq}=10,1$ ima uzorak A/20/10, dok najniži ima A/10/10 ($q_{eq}=6,5$). Dakle, sa porastom stepena neutralizacije MA raste i ravnotežni stepen bubrenja za uzorke sa 10 mas.% umreživača. Međutim, kod IPM sa 10% neutralisanom MA, uočava se anomalija u procesu bubrenja, tzv. „overshooting“ efekat. Na krivoj bubrenja javlja se maksimum, nakon koga stepen bubrenja opada, pa se zatim dostiže ravnotežni stepen bubrenja. „Overshooting“ efekat je posledica više faktora. Pepas i saradnici [305] su ispitali „overshooting“ efekat pri bubrenju umreženog polistirena u nepolarnom rastvaraču i u nejonskom, ali hidrofilnom rastvaraču. Utvrdili su da je „overshooting“ efekat posledica relaksacije makromolekulskih lanaca. Valencia i Pierola [306] su utvrdili da kod nekih hidrogelova dolazi do pojave ovog efekta usled uspostavljanja jonskih interakcija. Takođe, Díez-Peña i saradnici [307] su utvrdili da je kod hidrogela poli(NiPAAm-*ko*-MA) u kiseloj sredini „overshooting“ efekat posledica formiranja vodoničnih veza između karboksilnih i amidnih grupa u hidrofobnoj sredini. Kalagasidis Krušić i Filipović [308] su takođe izučavale ovaj efekat na sistemima poli(NiPAAm-*ko*-IA). Utvrdile su da do „overshooting“ efekta dolazi usled relaksacije polimera, jer je u tom slučaju difuzija rastvarača u hidrogel bila brža u odnosu sa relaksaciju polimernih lanaca. Na početku bubrenja hidrogel apsorbuje više vode nego što kasnije iznosi ravnotežna vrednost, a potom usled relaksacije polimernih lanaca u ravnotežnu konformaciju, jedan deo sorbovane vode biva otpušten.

Karboksilne grupe u IPM potiču i iz natrijum-alginata i iz MA, pa se pretpostavlja da do „overshooting“ efekta dolazi usled formiranja vodoničnih veza, koje pored hemijskog umreženja doprinose dodatnom fizičkom umreženju. Postoje dva suprotna procesa koja dovode do ovog efekta: s jedne strane postojanje deprotonovanih grupa

(COO-) doprinosi brzom bubrenju zbog postojanja odbojnih sila između karboksilnih jona, dok s druge strane susedne karboksilne grupe (COOH) formiraju vodonične veze koje usled dodatnog fizičkog umreženja utiču na smanjenje stepena bubrenja. Kada stepen bubrenja, koji je posledica prvog procesa, postane jednak stepenu bubrenja koji je posledica drugog procesa, uočava se maksimum na krivoj bubrenja. Posle toga sledi opadanje vrednosti stepena bubrenja sve do dostizanja ravnotežne vrednosti[309].

Uzorci sa nižom koncentracijom umreživača imaju veći stepen bubrenja. Dobijeni rezultati su takođe potvrđeni SEM analizom (slika 12.3). Dobijeni rezultat je očekivan, jer sa povećanjem koncentracije umreživača raste stepen umreženja IPM, veličina pora se smanjuje, pa ove mreže apsorbuju manju količinu vode. Pored toga, kod uzoraka sa većom koncentracijom umreživača, ravnotežni stepen bubrenja je dostignut za prvih 8 h bubrenja, za razliku od uzoraka sa manjim stepenom umreženja kod kojih se ravnoteža dostiže između osmog i dbvadesetčetvrtog sata [309].



Slika 12.4. Uticaj stepena umreženja i stepena neutralizacije MA na bubrenje sintetisanih IPM na pH 7,5: (a) uzorci sa 5 mas.% umreživača i
(b) uzorci sa 10 mas.% umreživača

Vrednosti parametara mreže IPM sa 5 mas.% i 10 mas.% umreživača su prikazani u tabeli 12.1.

Tabela 12.1. Vrednosti parametara mreže za IPM sa 5 mas.% i 10 mas.% umreživača

Uzorak	q_{eq}	$\chi \cdot 10^2$	$V_e \cdot 10^{-20}$ cm^{-3}	$M_c \cdot 10^{-2}$ g mol^{-1}	ζ , nm
A/10/5	18,2	-51,4	1,6	51,6	17,2
A/20/5	15,6	-51,5	1,9	44,1	15,6
A/30/5	17,1	-51,4	1,7	45,7	16,4
A/10/10	11,5	-53,4	7,0	11,4	6,2
A/20/10	10,1	-52,7	4,8	17,1	8,1
A/30/10	6,5	-52,3	3,6	22,7	9,7

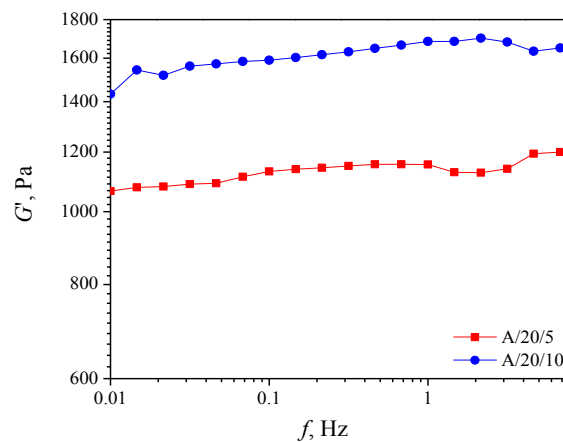
U zavisnosti od stepena neutralizacije MA (slika 11.4a), strukturni parametri za uzorke sa 5 mas.% umreživača su u skladu sa promenom stepena bubrenja (tabela 12.1). Uzorak A/10/5, čiji je ravnotežni stepen bubrenja najveći, ima najmanju vrednost efektivne gustine umreženja (V_e), a najveću vrednost molarne mase između dve susedne tačke umreženja (M_c) i veličinu pora (ζ). Vrednost parametra interakcije se ne menja značajno za sva tri uzorka, a negativna vrednost parametra interakcije ukazuje da je rastvorljivost bolja i bubrenje izraženije. S druge strane, uzorak A/20/5 ima najmanje pore.

Sa porastom stepena neutralizacije uzoraka sa 10 mas.% umreživača opada V_e , a raste M_c i ζ (tabela 12.1). Kao i u prethodnom slučaju, vrednost χ ne menja se značajno. Veličine pora raste sa porastom ravnotežnog stepena bubrenja (slika 11.4b). Takođe, sa porastom koncentracije umreživača opada vrednost molarne mase između dve susedne tačke umreženja (M_c), kao i veličina pora (ζ), dok vrednost efektivne gustine umreženja (V_e) raste.

12.1.5. Mehanička svojstva IPM natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline

Tokom uklanjanja boja iz rastvora IPM su u nabubrelom stanju, pa su njihova mehanička svojstva slabija u poređenju sa kserogelom (uzorci u suvom stanju) i može doći do oštećenja uzoraka ili loma što dovodi do promene svojstava i efikasnosti uklanjanja boje iz rastvora. Pošto hidrogelovi natrijum-alginata imaju slaba mehanička svojstva [310], dodatkom sintetskog polimera kao što je poli(metakrilna kiselina) tokom sinteze IPM ova svojstva se mogu poboljšati.

Praćena je zavisnost modula sačuvane energije (G') u funkciji frekvencije (f), konstantnoj deformaciji, a zavisnost G' vs. f za A/20/5 i A/20/10 uzorke, nabubrele do ravnoteže je prikazana na slici 12.5. Modul sačuvane energije ne zavisi od frekvencije za oba stepena umreženja (5 mas.% i 10 mas.%). Kada se uporede G' uzoraka A/20/5 i A/20/10, primećuje se da sa povećanjem stepena umreženja dolazi do porasta G' , što ukazuje da su mehanička svojstva A/20/10 poboljšana u poređenju sa A/20/5.



Slika 12.5. Modul sačuvane energije (G') u zavisnosti od frekvencije (f) za uzorke A/20/5 i A/20/10 na 25 °C nabubrene do ravnoteže u puferskom rastvoru pH vrednosti 7,5

Ostvareni rezultati su u dobroj korelaciji sa mikrografijama dobijenim SEM analizom i rezultatima bubrenja, gde veličina pora i stepen bubrenja opadaju sa porastom stepena umreženja. Iako se sa porastom stepena umreženja poboljšavaju

mehanička svojstva, uzorak sa 5 mas.% umreženja je pokazao zadovoljavajuću mehaničku jačinu neophodnu za predloženu primenu.

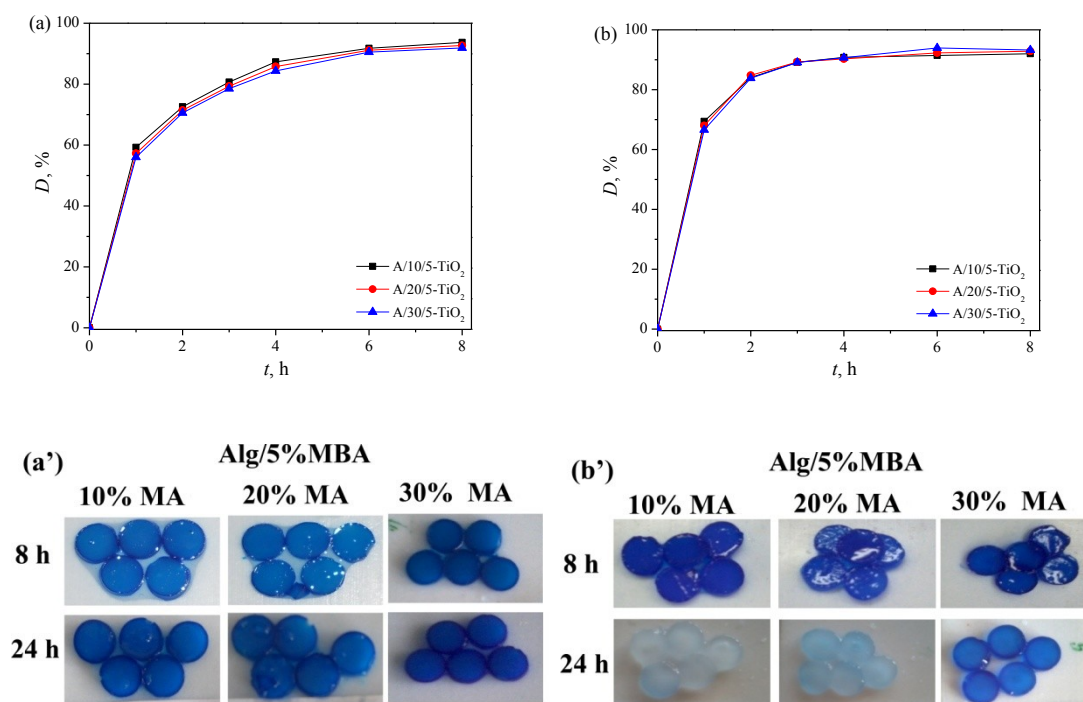
12.2. Uklanjanje boje metilensko plavo iz vodenog rastvora u prisustvu TiO₂/IPM nanokompozita

Interpenetrirajuće mreže natrijum-alginata i delimično neutralisane MA ne poseduju katjonske grupe, kao što ih poseduje hitozan, tako da to nije pogodan nosač za uklanjanje i fotodegradaciju do sada ispitanih anjonkih boja za tekstil jerdolazi do odbijanja negativno naelektrisanih IPM i anjona boja. Zbog toga je kao model boja za ova ispitivanja izabrana bazna boja metilensko plavo.

Procenat uklonjene boje iz vodenog rastvora je računat prema jednačini 9.1 (slika 12.6 i 12.7). Rezultati uklanjanja boje MP u mraku i prilikom osvetljavanja uzorcima koji su sadržali 5 mas.% umreživača su prikazani na slici 12.6 zajedno sa fotografijama uzoraka nakon 8 i 24 h. Procenat uklonjene boje MP iz rastvora je približno isti za sva tri uzorka i u mraku i tokom osvetljavanja, nezavisno od stepena neutralizacije MA. Stepenu uklanjanja iznosi $\approx 93\%$ za sve uzorke, što ukazuje da pripremljeni nanokompoziti imaju dobru sposobnost sorpcije MP. Pošto je izoelektrična tačka koloidnog rastvora nanočestica TiO₂ pH_{pzc} 6,2 [278], površina nanočestica TiO₂ je negativno naelektrisana u rastvoru boje MP ($pH = 7,5$). Efikasna sorpcija se pripisuje elektrostatičkoj interakciji između katjona MP i COO⁻ grupa iz IPM i negativno naelektrisane površine nanočestica TiO₂.

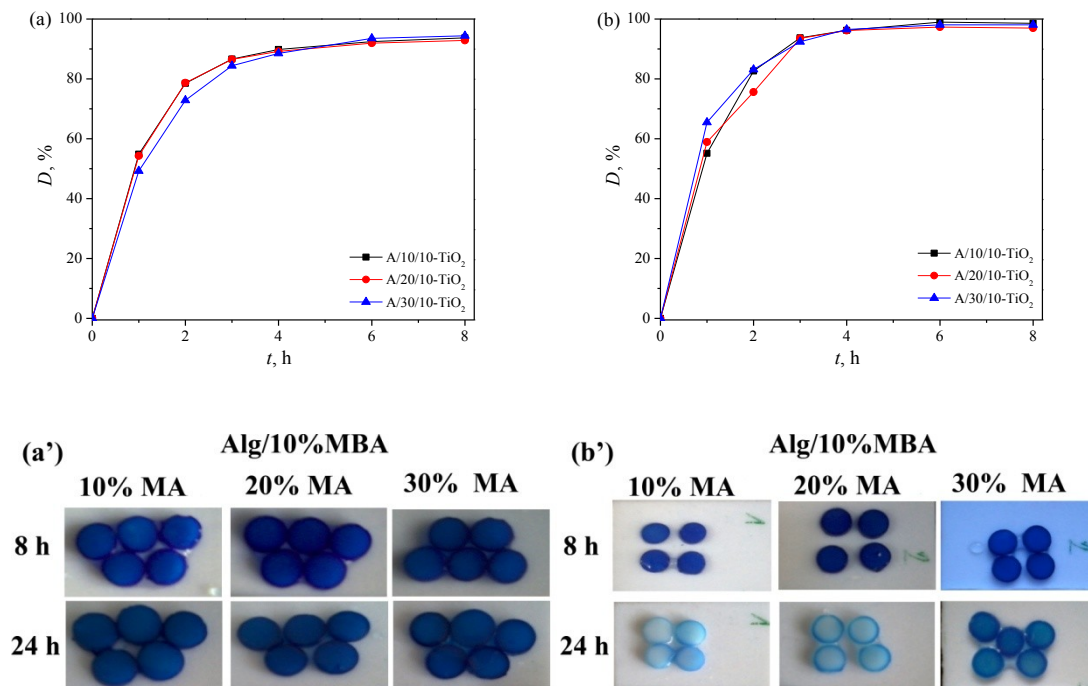
Međutim, ako se uporede fotografije uzoraka snimljene nakon eksperimenta u mraku i tokom osvetljavanja, vidi se značajna razlika između obojenja TiO₂/IPM nanokompozita. Tokom 24 h eksperimenta u mraku dolazi samo do sorpcije boje (slika 12.6a'), pa su TiO₂/IPM nanokompoziti su intenzivno plave boje nakon eksperimenta. S druge strane, tokom osvetljavanja se odigrava sorpcija u prvih 8 h, a u narednih 16 h fotodegradacija (slika 12.6b''). Velika količina boje MP je degradirana sa uzoraka A/10/5-TiO₂ i A/20/5-TiO₂, dok je određeni procenat boje ostao na A/30/5-TiO₂ nanokompozitu. Do ovoga dolazi usled manjeg sadržaja dostupnih karboksilnih grupa u uzorku A/30/5-TiO₂ kao posledica neutralizacije metakrilne kiseline, što je dovelo do

smanjenja broja potencijalnih mesta za interakciju sa nanočesticama TiO_2 . Samim tim, manje fotokatalizatora je vezano na IPM koji je neophodan za odigravanje reakcije fotodegradacije.



Slika 12.6. Uklanjanje boje MP uzorcima sa 5 mas.% umreživača: (a, a') sorpcija u mraku i odgovarajuće fotografije uzoraka nakon 8 i 24 h trajanja eksperimenta; (b, b') uklanjanje tokom osvetljavanja i odgovarajuće fotografije uzoraka nakon 8 i 24 h trajanja eksperimenta (pH = 7,5)

Slično ponašanje je primećeno i kod uzoraka gde je koncentracija umreživača iznosila 10 mas.% (slika 12.7). Sorpcija boje u mraku je bila značajna, pri čemu je stepen uklanjanja MP iznosio $\approx 93\%$ za uzorke $\text{A}/10/10\text{-TiO}_2$, $\text{A}/20/10\text{-TiO}_2$ i $\text{A}/30/10\text{-TiO}_2$. Brzina uklanjanja boje je nezavisna od stepena neutralizacije MA. Nešto više boje je uklonjeno prilikom osvetljavanja ($\approx 98\%$) sa sličnim trendom uklanjanja za sva tri uzorka.



Slika 12.7. Uklanjanje boje MP uzorcima sa 10 mas.% umreživača: (a, a') sorpcija u mraku i prateće fotografije uzoraka nakon 8 i 24 h trajanja eksperimenta; (b, b') uklanjanje tokom osvetljavanja i prateće fotografije uzoraka nakon 8 i 24 h trajanja eksperimenta (pH = 7,5)

Kao i u prethodnom slučaju, tokom eksperimenta u mraku se samo sorbovala boja na TiO₂/IPM nanokompozite (slika 12.7a'). Međutim, tokom fotokatalitičke degradacije, boja je skoro potpuno uklonjena sa uzoraka A/10/10-TiO₂ i A/20/10-TiO₂ nakon 24 h. Kao što je očekivano, najmanja fotodegradacija je postignuta uzorkom A/30/10-TiO₂.

Poglavlje V

ZAKLJUČAK

ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti imobilizacije koloidnih nanočestica TiO_2 , sintetisanih kiselom hidrolizom titan-tetrahlorida, na hidrogelove kao nosače. U radu je izvedena sinteza i karakterizacija sledećih hidrogelova:

- 1) Hidrogelovi na bazi hitozana, itakonske i metakrilne kiseline sintetisani radikalnom polimerizacijom (Ch/IA/MA);
- 2) Mikročestice na bazi hitozana i poli(metakrilne kiseline) sintetisane inverznom suspenzionom polimerizacijom (Ch/PMA);
- 3) Interpenetrirajuće mreže (IPM) na bazi natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline dobijene radikalnom polimerizacijom i naknadnim umrežavanjem Ca^{2+} jonima ($\text{TiO}_2/\text{A}/\text{MA}$).

Hidrogelovi hitozana, itakonske i metakrilne kiseline i interpenetrirajuće mreže natrijum-alginata i delimično neutralisane metakrilne kiseline su nakon sinteze isečeni na diskove i kao takvi korišćeni za imobilizaciju nanočestica TiO_2 . S druge strane, mikročestice su po prvi put sintetisane inverznom suspenzionom polimerizacijom, tako da su dobijeni uzorci značajno manjih dimenzija i sfernog oblika, a veće specifične površine u odnosu na diskove, pa je veća površina dostupna za imobilizaciju nanočestica TiO_2 .

Na hidrogelove su imobilisane sintetisane koloidne nanočestice TiO_2 i komercijalno dostupne nanočestice TiO_2 (Degusa P25), čime su dobijeni $\text{TiO}_2/\text{Ch}/\text{IA}/\text{MA}$ nanokompoziti. Imobilizacija je u slučaju Ch/IA/MA hidrogela izvedena na tri načina: a) potapanjem hidrogelova u koloidni rastvor sintetisanih nanočestica TiO_2 ili u suspenziju komercijalnih nanočestica TiO_2 (Degussa P25); b) dodatkom nanočestica tokom sinteze hidrogelova i c) dodatkom nanočestica tokom sinteze, a zatim potapanjem u koloidni rastvor sintetisanih ili suspenziju komercijalnih nanočestica TiO_2 . Pošto su dalja istraživanja pokazala da metoda imobilizacije utiče na fotokatalitičku efikasnost i da je najbolja fotokatalitička aktivnost upravo postignuta

metodom potapanja u koloidni rastvor sintetisanih nanočestica TiO_2 , za druga dva sistema je imobilizacija izvedena samo ovom metodom.

Ispitana je kinetika bubrenja sintetisanih nanokompozita, uticaj pH vrednosti rastvora na proces bubrenja, zatim njihova mehanička, termička svojstva i morfologija, kao i analiza interakcija formiranih unutar polimerne mreže infracrvenom spektroskopijom. U drugom delu rada je ispitana fotokatalitička efikasnost nanokompozita koji su korišćeni za degradaciju boja za tekstil iz vodenih rastvora. Na osnovu analize dobijenih rezultata došlo se do sledećih zaključaka:

- FTIR analizom je pokazano da su u polimerne mreže sva tri nosača nanočestica TiO_2 ugrađene sve komponente koje su prisutne u reakcionoj smeši tokom sinteze hidrogela.
- EDX analizom je potvrđeno prisustvo Ti u svim sintetisanim hidrogelovima. SEM analiza je pokazala da TiO_2 /hidrogel nanokompoziti na bazi Ch/IA/MA, kao i interpenetrirajuće polimerne mreže Alg/MA imaju poroznu strukturu. U prvom slučaju veličina pora zavisi od vrste imobilisanih nanočestica i metode imobilizacije, dok kod IPM veličina pora zavisi od sastava hidrogela, odnosno od stepena umreženja. SEM analiza i optička mikroskopija su pokazale da mikročestice Ch/PMA poseduju sferičnu strukturu i da je prosežna veličina čestica $350 \mu\text{m}$.
- Na stepen bubrenja TiO_2 /Ch/IA/MA nanokompozita utiče pH okolnog rastvora i prisustvo imobilisanih nanočestica. Imobilizacijom nanočestica fotokatalizatora se smanjuje ravnotežni stepen bubrenja. Kinetika bubrenja A/MA IPM zavisi od stepena umreženja i sa porastom koncentracije agensa za umrežavanje dolazi do opadanja ravnotežnog stepena bubrenja.
- Parametri mreže, molarna masa između dve tačke umreženja i veličina pora hidrogelova hitozana zavise od metode imobilizacije nanočestica TiO_2 i njihove vrste, a IPM od sastava mreže, stepena umreženja i stepena neutralizacije.
- Ispitivanjem mehaničkih svojstava utvrđeno je da se vrednost modula sačuvane energije TiO_2 /Ch/IA/MA nanokompozita povećava nakon imobilizacije nanočestica TiO_2 u poređenju sa hidrogelom bez nanočestica TiO_2 . U slučaju

IPM Alg/MA, modul sačuvane energije se povećava sa povećanjem koncentracije umreživača.

- Termogravimetrijskom analizom je utvrđeno da na termičku stabilnost sintetisanih sistema ne utiče prisustvo nanočestica TiO₂, stepen umreženja, kao ni sastav reakcione smeše.

U drugom delu rada je ispitana fotokatalitička degradacija sledećih boja za tekstil: kisele boje *C.I. Acid Orange 7*, *C.I. Acid Red 18* i *C.I. Acid Blue 113*, reaktivne boje *C.I. Reactive Yellow 17* i *C.I. Reactive Black 5*, direktna boja *C.I. Direct Blue 78* i najčešće ispitivana test boja, bazna boja metilensko plavo. Na osnovu rezultata fotodegradacije izvedeni su sledeći zaključci:

- Na osnovu fotokatalitičke degradacije boje *C.I. Acid Orange 7* zaključeno je da metoda imobilizacije utiče na fotokatalitičku aktivnost nanočestica TiO₂. Imobilizacijom nanočestica TiO₂ na hidrogelove potapanjem u koloidni rastvor/suspenciju fotokatalizatora obezbeđuje se njihova najbolja aktivnost, jer je u tom slučaju najveći broj nanočestica fotokatalizatora deponovan na površinu hidrogela.
- Koncentracija fotokatalizatora imobilisanog na Ch/IA/MA hidrogel utiče na brzinu degradacije boje *C.I. Acid Orange 7* i povećanjem koncentracije dolazi do brže fotodegradacije.
- Za dalje ispitivanje fotodegradacije odabrani su Ch/IA/MA hidrogelovi na koje je bio imobilisan 0,2 M koloidni rastvor nanočestica TiO₂ i 0,2 M suspencija komercijalnih nanočestica TiO₂ radi poređenja. Uzorak sa imobilisanim koloidnim nanočesticama TiO₂ uspešno je fotodegradirao boje *C.I. Acid Red 18*, *C.I. Acid Blue 113*, *C.I. Reactive Black 5* i *C.I. Direct Blue 78*, dok je stepen degradacije boje *C.I. Reactive Yellow 17* iznosio 55%. Uzorak sa komercijalnim nanočesticama TiO₂ nije u potpunosti fotodegradirao sve ispitane boje.
- Zaključeno je da vrsta korišćenog fotokatalizatora utiče na fotodegradaciju. Za sve ispitane boje je utvrđeno da je postignuta brža fotodegradacija pomoću koloidnih nanočestica TiO₂ u poređenju sa komercijalnim nanočesticama TiO₂.
- Ispitana je ponovna upotreba TiO₂/Ch/IA/MA nanokompozita kroz fotodegradaciju boje *C.I. Acid Orange 7* u tri ciklusa i boje *C.I. Acid Red 18* u četiri ciklusa. Ustanovljeno je da se pripremljeni nanokompoziti mogu koristiti

više puta bez značajnog gubitka fotokatalitičke aktivnosti. Takođe su i mikročestice sa imobilisanim nanočesticama TiO_2 više puta korišćene za fotodegradaciju boje *C.I. Acid Orange 7* (tri ciklusa). I u ovom slučaju je boja bila uklonjena i degradirana u svakom ciklusu čime je pokazana dobra fotokatalitička efikasnost pripremljenih nanokompozita.

- Utvrđeno je da sastav, oblik i dimenzije hidrogela na koji su imobilisane nanočestice TiO_2 takođe utiču na brzinu fotodegradacije.
- Poređenjem rezultata fotodegradacije boja mikročesticama Ch/PMA/ TiO_2 sa TiO_2 /Ch/IA/MA nanokompozitima, mnogo brža fotodegradacija postignuta je u slučaju mikročestica uz bolje očuvanje fotokatalitička aktivnost nakon tri ciklusa osvetljavanja.
- Na brzinu i uspešnost fotodegradacije utiče struktura i veličina molekula boje. Efikasnost uklanjanja boja iz rastvora se smanjuje sa povećanjem molarne mase boje i porastom broja sulfonskih grupa.
- Promenom pH vrednosti rastvora boje može se favorizovati ili sorpcija boje na hidrogel ili fotodegradacija boje nanočesticama TiO_2 .
- Utvrđeno je da se pripremljeni TiO_2 /Ch/PMA i TiO_2 /Ch/IA/MA nanokompoziti mogu koristiti više puta bez značajnog gubitka fotokatalitičke aktivnosti.
- Na fotodegradaciju boje metilensko plavo pomoću TiO_2 /A/MA nanokompozita utiče stepen neutralizacije metakrilne kiseline i stepen umreženja. Kada je stepen neutralizacije niži, postignut je veći stepen uklanjanja boje metilensko plavo iz rastvora.
- Vrsta nosača uslovljava koja se vrsta boje može uklanjati. Kada su u nosaču prisutne pozitivno naelektrisane grupe uspešno se uklanjaju anjonske boje, a dobro uklanjanje katjonskih boja se postiže nosačima sa negativno naelektrisanim grupama.

Na osnovu dobijenih rezultata se zaključuje da se hidrogelovi mogu koristiti za imobilizaciju nanočestica TiO_2 . Takođe, na fotokatalitičku efikasnost imobilisanih nanočestica TiO_2 utiču sastav, oblik i dimenzije hidrogelova. Imobilizacijom nanočestica TiO_2 postiže se laka, jednostavna i jeftina separacija fotokatalizatora iz prečišćene vode. Na ovaj način je omogućena višekratna upotreba nanokompozita uz dobro očuvanje fotokatalitičke aktivnosti. Na uspešnost uklanjanja boja za tekstil iz

vodenih rastvora pomoću TiO_2 /hidrogel nanokompozita se utiče promenom uslova u kojima se odigrava reakcija fotokatalitičke degradacije. Potencijalna primena dobijenih sistema leži u prečišćavanju otpadnih voda iz tekstilne industrije koje sadrže visok procenat različitih boja koje se koriste tokom prerade tkanina i materijala, ostalih rastvorenih i suspendovanih materija.

Poglavlje V

LITERATURA

LITERATURA

- [1] I. Savin, R. Butnaru, Wastewater characteristics in textile finishing mills, *Environ Eng Manag J* 7(2008) 859-864.
- [2] I. Bisschops, H. Spanjers, Literature review on textile wastewater characterisation, *Environ Technol*, 24 (2003) 1399-1411.
- [3] E. Balanosky, F. Herrera, A. Lopez, J. Kiwi, Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance, *Water Res*, 34 (2000) 582-596.
- [4] A.M. Kocabas, H. Yukseler, F.B. Dilek, U. Yetis, Adoption of European Union's IPPC Directive to a textile mill: Analysis of water and energy consumption, *J Environ Manag*, 91 (2009) 102-113.
- [5] N. Gómez, M.V. Sierra, A. Cortelezzi, A. Rodrigues Capítulo, Effects of discharges from the textile industry on the biotic integrity of benthic assemblages, *Ecotox Environ Safe*, 69 (2008) 472-479.
- [6] M. Haroun, A. Idris, Treatment of textile wastewater with an anaerobic fluidized bed reactor, *Desalination*, 237 (2009) 357-366.
- [7] P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies, *J Chem Technol Biot*, 72 (1998) 289-302.
- [8] S. Papadia, G. Rovero, F. Fava, D. Di Gioia, Comparison of different pilot scale bioreactors for the treatment of a real wastewater from the textile industry, *Int Biodeter Biodegr*, 65 (2011) 396-403.
- [9] C. Allegre, P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit, Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, *J Membrane Sci*, 269 (2006) 15-34.
- [10] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, D. Samuel Suman Raj, Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review, *Rev Environ Sci Biotechnol*, 4 (2005) 245-273.
- [11] Q. Husain, Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: A review, *Crit Rev Biotechnol*, 26 (2006) 201-221.

- [12] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technol*, 77 (2001) 247-255.
- [13] P.V.A. Padmanabhan, K.P. Sreekumar, T.K. Thiyagarajan, R.U. Satpute, K. Bhanumurthy, P. Sengupta, G.K. Dey, K.G.K. Warriar, Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis, *Vacuum*, 80 (2006) 1252-1255.
- [14] A. Alinsafi, M. Khemis, M.N. Pons, J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou, A. Nejmeddine, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chem Eng Process*, 44 (2005) 461-470.
- [15] M. Ceron-Rivera, M.M. Davila-Jimenez, M.P. Elizalde-Gonzalez, Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes, *Chemosphere*, 55 (2004) 1-10.
- [16] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J Photoch Photobio C*, 9 (2008) 1-12.
- [17] H. Suzuki, S. Araki, H. Yamamoto, Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water, *J Water Process Eng*, 7 (2015) 54-60.
- [18] M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chem Eng J*, 151 (2009) 10-18.
- [19] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Adv Environ Res*, 8 (2004) 553-597.
- [20] A.A. Essawy, A.E.H. Ali, M.S.A. Abdel-Mottaleb, Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization, *J Hazard Mater*, 157 (2008) 547-552.
- [21] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [22] R. Beranek, (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials, *Adv Phys Chem*, 2011 (2011).
- [23] A.O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts*, 3 (2013) 189-218.

- [24] O. Mounkachi, E. Salmani, M. Lakhal, H. Ez-Zahraouy, M. Hamedoun, M. Benaissa, A. Kara, A. Ennaoui, A. Benyoussef, Band-gap engineering of SnO₂, *Sol Energ Mater Sol Cel*, 148 (2016) 34-38.
- [25] M. Radoičić, Nanokompoziti na bazi polianilina i titan(IV)-oksida: sinteza, karakterizacija i primena u fotokatalizi, University of Belgrade, Belgrade, 2013, pp. 158.
- [26] O. Oda, Compound Semiconductor Bulk Materials and Characterizations, World Scientific Publishing Company, Singapore, 2012.
- [27] P.Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Springer, Berlin, 2005.
- [28] U.G. Akpan, B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review, *J Hazard Mater*, 170 (2009) 520-529.
- [29] J. Moellmann, S. Ehrlich, R. Tonner, S. Grimme, A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications, *J Phys-Condens Mat*, 24 (2012).
- [30] H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂, *The J Phys Chem B*, 104 (2000) 3481-3487.
- [31] A. Fujishima, X.T. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf Sci Rep*, 63 (2008) 515-582.
- [32] S.D. Burnside, V. Shklover, C. Barbé, P. Comte, F. Arendse, K. Brooks, M. Grätzel, Self-Organization of TiO₂ Nanoparticles in Thin Films, *Chem Mater*, 10 (1998) 2419-2425.
- [33] J. Augustynski, The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 43-46.
- [34] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog Solid State Ch*, 32 (2004) 33-177.
- [35] S. Kim, S.H. Ehrman, Photocatalytic activity of a surface-modified anatase and rutile titania nanoparticle mixture, *J Colloid Interf Sci*, 338 (2009) 304-307.
- [36] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J Photochem Photobiol C*, 1 (2000) 1-21.
- [37] H. Kazuhito, I. Hiroshi, F. Akira, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Jpn J Appl Phys*, 44 (2005) 8269.

- [38] X.Z. Wei, G.F. Zhu, J.F. Fang, J.Y. Chen, Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase TiO₂ Nanoparticles, *Int J Photoenergy*, (2013).
- [39] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?, *J Phys Chem*, 99 (1995) 16646-16654.
- [40] J.H. Lee, Y.S. Yang, Effect of HCl concentration and reaction time on the change in the crystalline state of TiO₂ prepared from aqueous TiCl₄ solution by precipitation, *J Eur Ceram Soc*, 25 (2005) 3573-3578.
- [41] Z. Abbas, J.P. Holmberg, A.K. Hellström, M. Hagström, J. Bergenholtz, M. Hassellöv, E. Ahlberg, Synthesis, characterization and particle size distribution of TiO₂ colloidal nanoparticles, *Colloid Surface A*, 384 (2011) 254-261.
- [42] Y. Chen, A. Lin, F. Gan, Preparation of nano-TiO₂ from TiCl₄ by dialysis hydrolysis, *Powder Technology*, 167 (2006) 109-116.
- [43] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. García-López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, Preparation and photoactivity of nanostructured TiO₂ particles obtained by hydrolysis of TiCl₄, *Colloid Surface A*, 265 (2005) 23-31.
- [44] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem Rev*, 95 (1995) 69-96.
- [45] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J Photoch Photobio C*, 9 (2008) 1-12.
- [46] D. Marković, Multifunkcionalna svojstva tekstilnih materijala modifikovanih nanočesticama titan-dioksida, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2011.
- [47] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chem Eng Proces*, 46 (2007) 781-789.
- [48] A.Y. Zakharov, Theory of the electronic structure of substitutional semiconductor alloys: Analytical approaches, *Semiconductor*, 49 (2015) 843-866.
- [49] A. Mills, S. LeHunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J Photoch Photobio A*, 108 (1997) 1-35.

- [50] C.-C. Wang, C.-K. Lee, M.-D. Lyu, L.-C. Juang, Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters, *Dyes Pigments*, 76 (2008) 817-824.
- [51] G.P. Lepore, L. Persaud, C.H. Langford, Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and hydrophobically modified silica gel, *J Photochem Photobiol A*, 98 (1996) 103-111.
- [52] J. Sun, L. Qiao, S. Sun, G. Wang, Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation, *J Hazard Mater*, 155 (2008) 312-319.
- [53] M.A. Rauf, S.B. Bukallah, A. Hamadi, A. Sulaiman, F. Hammadi, The effect of operational parameters on the photoinduced decoloration of dyes using a hybrid catalyst V₂O₅/TiO₂, *Chem Eng J*, 129 (2007) 167-172.
- [54] M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals, *Desalination*, 276 (2011) 13-27.
- [55] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Appl Catal B-Environ*, 39 (2002) 75-90.
- [56] J.H. Sun, X.L. Wang, J.Y. Sun, R.X. Sun, S.P. Sun, L.P. Qiao, Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn(IV)/TiO₂/AC photocatalyst, *J Mol Catal a-Chem*, 260 (2006) 241-246.
- [57] J.A. Davis, R.O. James, J.O. Leckie, Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes, *J Colloid Interf Sci*, 63 (1978) 480-499.
- [58] G.A. Parks, The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems, *Chem Rev*, 65 (1965) 177-198.
- [59] R. Solarska, I. Rutkowska, R. Morand, J. Augustynski, Photoanodic reactions occurring at nanostructured titanium dioxide films, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2230-2236.
- [60] A. Avraham-Shinman, Y. Paz, Photocatalysis by composite particles containing inert domains, *Israel J Chem*, 46 (2006) 33-43.

- [61] Y. Paz, Preferential photodegradation - why and how?, *Cr Chim*, 9 (2006) 774-787.
- [62] Z. Bouberka, K.A. Benabbou, A. Khenifi, U. Maschke, Degradation by irradiation of an Acid Orange 7 on colloidal TiO₂/(LDHs), *J Photochem Photobiol A*, 275 (2014) 21-29.
- [63] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Destruction of water contaminants, *Environ Sci Technol*, 25 (1991) 1523-1529.
- [64] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Sol Energ Mater Sol Cell*, 77 (2003) 65-82.
- [65] J. Bandara, V. Nadtochenko, J. Kiwi, C. Pulgarin, Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modelling of dye mineralization (Orange II) via advanced oxidation technologies, in: *Water Science and Technology*, 1997, pp. 87-93.
- [66] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations - A review, *Appl Catal B-Environ*, 49 (2004) 1-14.
- [67] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations, *Chemosphere*, 45 (2001) 997-1005.
- [68] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl Catal B-Environ*, 47 (2004) 189-201.
- [69] L. Lucarelli, V. Nadtochenko, J. Kiwi, Environmental Photochemistry: Quantitative Adsorption and FTIR Studies during the TiO₂-Photocatalyzed Degradation of Orange II, *Langmuir*, 16 (2000) 1102-1108.
- [70] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, *Water Res*, 34 (2000) 327-333.
- [71] K. Vinodgopal, D.E. Wynkoop, P.V. Kamat, Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: Photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO₂ particles using visible light, *Environ Sci Technol*, 30 (1996) 1660-1666.
- [72] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, *J Photochem Photobiol A*, 140 (2001) 87-92.

- [73] P. Bansal, D. Singh, D. Sud, Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS, *Sep Purif Technol*, 72 (2010) 357-365.
- [74] K. Sahel, N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, C. Guillard, Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B— Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization, *Appl Catal B*, 77 (2007) 100-109.
- [75] S. Mozia, M. Tomaszewska, A.W. Morawski, Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18, *Desalination*, 185 (2005) 449-456.
- [76] B. Wawrzyniak, A.W. Morawski, Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new TiO₂ photocatalyst containing nitrogen, *Appl Catal B*, 62 (2006) 150-158.
- [77] S. Garcia-Segura, S. Dosta, J.M. Guilemany, E. Brillas, Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO₂ photoanode synthesized by atmospheric plasma spray, *Appl Catal B: Environ*, 132–133 (2013) 142-150.
- [78] P.K.J. Robertson, D.W. Bahnemann, J.M.C. Robertson, F. Wood, Photocatalytic Detoxification of Water and Air, in: P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson (Eds.) *Environmental Photochemistry Part II*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 367-423.
- [79] A. Mills, J. Wang, Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO₂: an ambiguous system?, *J Photoch Photobiol A*, 127 (1999) 123-134.
- [80] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl Catal B*, 31 (2001) 145-157.
- [81] W.-C. Lin, W.-D. Yang, S.-Y. Jheng, Photocatalytic degradation of dyes in water using porous nanocrystalline titanium dioxide, *J Taiwan Inst Chem Eng*, 43 (2012) 269-274.
- [82] S. Singh, H. Mahalingam, P.K. Singh, Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review, *Appl Catal a-Gen*, 462 (2013) 178-195.

- [83] H. Han, R.B. Bai, Highly effective buoyant photocatalyst prepared with a novel layered-TiO₂ configuration on polypropylene fabric and the degradation performance for methyl orange dye under UV-Vis and Vis lights, *Sep Purif Technol*, 73 (2010) 142-150.
- [84] J. Krysa, G. Waldner, H. Mest'ankova, J. Jirkovsky, G. Grabner, Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO₂ layer - Roles of adsorption processes and mechanistic complexity, *Appl Catal B-Environ*, 64 (2006) 290-301.
- [85] C. Sriwong, S. Wongnawa, O. Patarapaiboolchai, Photocatalytic activity of rubber sheet impregnated with TiO₂ particles and its recyclability, *Catal Commun*, 9 (2008) 213-218.
- [86] T. Wang, H. Wang, P. Xu, X. Zhao, Y. Liu, S. Chao, The effect of properties of semiconductor oxide thin films on photocatalytic decomposition of dyeing waste water, *Thin Solid Film*, 334 (1998) 103-108.
- [87] R.L. Pozzo, M.A. Baltanas, A.E. Cassano, Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art, *Catal Today*, 39 (1997) 219-231.
- [88] M.E. Fabiyi, R.L. Skelton, Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads, *J Photoch Photobio A*, 132 (2000) 121-128.
- [89] S. Gelover, P. Mondragon, A. Jimenez, Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination, *J Photoch Photobio A*, 165 (2004) 241-246.
- [90] H.D. Mansilla, C. Bravo, R. Ferreyra, M.I. Litter, W.F. Jardim, C. Lizama, J. Freer, J. Fernandez, Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂, *J Photoch Photobio A*, 181 (2006) 188-194.
- [91] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, D. Uzcategui, J.L. Brito, Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation, *Appl Catal B-Environ*, 70 (2007) 461-469.
- [92] J.M. Dona, C. Garriga, J. Arana, J. Perez, G. Colon, M. Macias, J.A. Navio, The effect of dosage on the photocatalytic degradation of organic pollutants, *Res Chem Intermediat*, 33 (2007) 351-358.

- [93] A.H. El-Sheikh, Y.S. Al-Degs, A.P. Newman, D.E. Lynch, Oxidized activated carbon as support for titanium dioxide in UV-assisted degradation of 3-chlorophenol, *Sep Purif Technol*, 54 (2007) 117-123.
- [94] S. Shironita, K. Mori, H. Yamashita, Synthesis of nano-sized Pt metal particle on Ti-containing mesoporous silica and efficient catalytic application for hydrogenation of nitrobenzene, *Stud Surf Sci Catal*, 174 (2008) 1291-1294.
- [95] M.J. Lopez-Munoz, R. van Grieken, J. Aguado, J. Marugan, Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts, *Catal Today*, 101 (2005) 307-314.
- [96] R.A. Damodar, T. Swaminathan, Performance evaluation of a continuous flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (IRTPR) immobilized with TiO₂ catalyst for azo dye degradation, *Chem Eng J*, 144 (2008) 59-66.
- [97] H.S. Hafez, A.E.H. Ali, M.S.A. Abdel-Mottaleb, Photocatalytic efficiency of titanium dioxide immobilized on PVP/AAC hydrogel membranes: A comparative study for safe disposal of wastewater of Remazol Red RB-133 textile dye, *Int J Photoenergy*, 7 (2005) 181-185.
- [98] W. Kangwansupamonkon, W. Jitbunpot, S. Kiatkamjornwong, Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dye degradation, *Polym Degrad Stabil*, 95 (2010) 1894-1902.
- [99] H. Han, R. Bai, Buoyant Photocatalyst with Greatly Enhanced Visible-Light Activity Prepared through a Low Temperature Hydrothermal Method, *Industrial & Engineering Chem Res*, 48 (2009) 2891-2898.
- [100] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Appl Catal a-Gen*, 389 (2010) 1-8.
- [101] F. Magalhães, F.C.C. Moura, R.M. Lago, TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants, *Desalination*, 276 (2011) 266-271.
- [102] Y.J. Kim, S.Y. Chai, W.I. Lee, Control of TiO₂ Structures from Robust Hollow Microspheres to Highly Dispersible Nanoparticles in a Tetrabutylammonium Hydroxide Solution, *Langmuir*, 23 (2007) 9567-9571.

- [103] Z. Zainal, L.K. Hui, M.Z. Hussein, Y.H. Taufiq-Yap, A.H. Abdullah, I. Ramli, Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps, *J Hazard Mater*, 125 (2005) 113-120.
- [104] Y.X. Chen, K. Wang, L.P. Lou, Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation, *J Photoch Photobio A*, 163 (2004) 281-287.
- [105] M.S. Djošić, V.B. Mišković-Stanković, D.T. Janačković, Z.M. Kačarević-Popović, R.D. Petrović, Electrophoretic deposition and characterization of boehmite coatings on titanium substrate, *Colloid Surface A*, 274 (2006) 185-191.
- [106] E.M. Ahmed, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications, *J Adv Res*, (2013).
- [107] N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, Hydrogels in pharmaceutical formulations, *Eur J Pharm Biopharm*, 50 (2000) 27-46.
- [108] A.S. Hoffman, Hydrogels for biomedical applications, *Adv Drug Deliver Rev*, 64, Supplement (2012) 18-23.
- [109] W.E. Hennink, C.F. van Nostrum, Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Adv Drug Deliver Rev*, 64, Supplement (2012) 223-236.
- [110] H. Li, Introduction, in: *Smart Hydrogel Modelling*, Springer Berlin Heidelberg, 2009, pp. 1-55.
- [111] Y. Orlov, X. Xu, G. Maurer, Swelling of nonionic N-isopropyl acrylamide hydrogels in aqueous solutions of (acetic acid or pyridine), *Fluid Phase Equilibria*, 238 (2005) 87-94.
- [112] J. Chen, W.E. Blevins, H. Park, K. Park, Gastric retention properties of superporous hydrogel composites, *J Control Release*, 64 (2000) 39-51.
- [113] J.M. Rosiak, F. Yoshii, Hydrogels and their medical applications, *Nucl Instrum Meth B*, 151 (1999) 56-64.
- [114] A.S. Hoffman, Hydrogels for biomedical applications, *Adv Drug Deliver Rev*, 54 (2002) 3-12.
- [115] F. Ganji, S. Vasheghani-Farahani, E. Vasheghani-Farahani, Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review, *Iran Polym J*, 19 (2010) 375-398.
- [116] H. Omidian, J.G. Rocca, K. Park, Advances in superporous hydrogels, *J Control Release*, 102 (2005) 3-12.

- [117] M. Ebara, Y. Kotsuchibashi, K. Uto, T. Aoyagi, Y.-J. Kim, R. Narain, N. Idota, J.M. Hoffman, *Smart Hydrogels*, in: *Smart Biomaterials*, Springer Japan, Tokyo, 2014, pp. 9-65.
- [118] T. Miyata, N. Asami, T. Urugami, A reversibly antigen-responsive hydrogel, *Nature*, 399 (1999) 766.
- [119] K. Park, Enzyme-digestible swelling hydrogels as platforms for long-term oral drug delivery: synthesis and characterization, *Biomaterials*, 9 (1988) 435-441.
- [120] G. Giammona, G. Pitarresi, G. Cavallaro, S. Buscemi, F. Saiano, New biodegradable hydrogels based on a photocrosslinkable modified polyaspartamide: synthesis and characterization, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1428 (1999) 29-38.
- [121] Y. Jin, J. Yamanaka, S. Sato, I. Miyata, C. Yomota, M. Yonese, Recyclable characteristics of hyaluronate–polyhydroxyethyl acrylate blend hydrogel for controlled releases, *J Control Release*, 73 (2001) 173-181.
- [122] J. Long, A.Q. Jiao, B.X. Wei, Z.Z. Wu, Y.J. Zhang, X.M. Xu, Z.Y. Jin, A novel method for pullulanase immobilized onto magnetic chitosan/Fe₃O₄ composite nanoparticles by in situ preparation and evaluation of the enzyme stability, *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, 109 (2014) 53-61.
- [123] W.S. Dai, T.A. Barbari, Hydrogel membranes with mesh size asymmetry based on the gradient crosslinking of poly(vinyl alcohol), *J Membrane Sci*, 156 (1999) 67-79.
- [124] J.-P. Draye, B. Delaey, A. Van de Voorde, A. Van Den Bulcke, B. Bogdanov, E. Schacht, *In vitro* release characteristics of bioactive molecules from dextran dialdehyde cross-linked gelatin hydrogel films, *Biomaterials*, 19 (1998) 99-107.
- [125] J.-P. Draye, B. Delaey, A. Van de Voorde, A. Van Den Bulcke, B. De Reu, E. Schacht, *In vitro* and *in vivo* biocompatibility of dextran dialdehyde cross-linked gelatin hydrogel films, *Biomaterials*, 19 (1998) 1677-1687.
- [126] B. Fei, R.A. Wach, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, Hydrogel of biodegradable cellulose derivatives. I. Radiation-induced crosslinking of CMC, *J Appl Polym Sci*, 78 (2000) 278-283.
- [127] M.T.S. Alcântara, A.J.C. Brant, D.R. Giannini, J.O.C.P. Pessoa, A.B. Andrade, H.G. Riella, A.B. Lugão, Influence of dissolution processing of PVA blends on the

- characteristics of their hydrogels synthesized by radiation—Part I: Gel fraction, swelling, and mechanical properties, *Radiat Phys Chem*, 81 (2012) 1465-1470.
- [128] E. Suljovrujic, M. Micic, Smart poly(oligo(propylene glycol) methacrylate) hydrogel prepared by gamma radiation, *Nucl Instrum Meth B*, 342 (2015) 206-214.
- [129] S. Francis, D. Mitra, B.R. Dhanawade, L. Varshney, S. Sabharwal, Gamma radiation synthesis of rapid swelling superporous polyacrylamide hydrogels, *Radiat Phys Chem*, 78 (2009) 951-953.
- [130] J. Yang, X. Dong, Y. Gao, W. Zhang, One-step synthesis of methacrylated POSS cross-linked poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels by γ -irradiation, *Mater Lett*, 157 (2015) 81-84.
- [131] S. Benavides, R. Villalobos-Carvajal, J.E. Reyes, Physical, mechanical and antibacterial properties of alginate film: Effect of the crosslinking degree and oregano essential oil concentration, *J Food Eng*, 110 (2012) 232-239.
- [132] M. Davidovich-Pinhas, H. Bianco-Peled, A quantitative analysis of alginate swelling, *Carbohydr Polym*, 79 (2010) 1020-1027.
- [133] S. Mazzitelli, L. Capretto, F. Quinci, R. Piva, C. Nastruzzi, Preparation of cell-encapsulation devices in confined microenvironment, *Adv Drug Deliver Rev*, 65 (2013) 1533-1555.
- [134] D.C. Tuncaboylu, A. Argun, M. Sahin, M. Sari, O. Okay, Structure optimization of self-healing hydrogels formed via hydrophobic interactions, *Polymer*, 53 (2012) 5513-5522.
- [135] W.E. Hennink, S.J. De Jong, G.W. Bos, T.F.J. Veldhuis, C.F. van Nostrum, Biodegradable dextran hydrogels crosslinked by stereocomplex formation for the controlled release of pharmaceutical proteins, *Int J Pharm*, 277 (2004) 99-104.
- [136] A. Michalski, T. Makowski, T. Biedroń, M. Brzeziński, T. Biela, Controlling polylactide stereocomplex (sc-PLA) self-assembly: From microspheres to nanoparticles, *Polymer*, 90 (2016) 242-248.
- [137] L. Chen, J. Kopeček, R.J. Stewart, Responsive Hybrid Hydrogels with Volume Transitions Modulated by a Titin Immunoglobulin Module, *Bioconjugate Chem*, 11 (2000) 734-740.
- [138] T. Miyata, N. Asami, T. Urugami, Preparation of an antigen-sensitive hydrogel using antigen-antibody bindings, *Macromolecules*, 32 (1999) 2082-2084.

- [139] T. Iizawa, H. Taketa, M. Maruta, T. Ishido, T. Gotoh, S. Sakohara, Synthesis of porous poly(*N*-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology, *J Appl Polym Sci*, 104 (2007) 842-850.
- [140] T.R. Hoare, D.S. Kohane, Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges, *Polymer*, 49 (2008) 1993-2007.
- [141] Y. Qiu, K. Park, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Adv Drug Deliver Rev*, 53 (2001) 321-339.
- [142] P. Gupta, K. Vermani, S. Garg, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery, *Drug Discover Today*, 7 (2002) 569-579.
- [143] A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K.-F. Arndt, H.-J. Adler, Review on Hydrogel-based pH Sensors and Microsensors, *Sensors*, 8 (2008) 561.
- [144] T. Caykara, M. Dogmus, O. Kantoglu, Network structure and swelling-shrinking behaviors of pH-sensitive poly(acrylamide-*co*-itaconic acid) hydrogels, *J Polym Sci Pol Phys*, 42 (2004) 2586-2594.
- [145] K.S. Anseth, C.N. Bowman, L. BrannonPeppas, Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination, *Biomaterials*, 17 (1996) 1647-1657.
- [146] T. Huang, H.G. Xu, K.X. Jiao, L.P. Zhu, H.R. Brown, H.L. Wang, A Novel Hydrogel with High Mechanical Strength: A Macromolecular Microsphere Composite Hydrogel, *Adv Mater*, 19 (2007) 1622-1626.
- [147] M. Kalagasidis Krušić, Sinteza i svojstva hidrogelova osetljivih na spoljne stimulanse, in, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2005.
- [148] D. Žugić, P. Spasojević, Z. Petrović, J. Djonlagić, Semi-interpenetrating networks based on poly(*N*-isopropyl acrylamide) and poly(*N*-vinylpyrrolidone), *J Appl Polym Sci*, 113 (2009) 1593-1603.
- [149] N.B. Milosavljević, Sinteza, karakterizacija i primena hidrogelova za izdvajanje bakra, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2010.
- [150] O. Wichterle, D. Lím, Hydrophilic Gels for Biological Use, *Nature*, 185 (1960) 117-118.
- [151] A. Singh, P.K. Sharma, V.P. Garg, G. Garg, Hydrogels: A Review, *Int J Pharm Sci Rev Res*, 4 (2010) 97-105.

- [152] Z. Li, J. Guan, Thermosensitive hydrogels for drug delivery, *Expert Opin Drug Del*, 8 (2011) 991-1007.
- [153] M.R. Guilherme, F.A. Aouada, A.R. Fajardo, A.F. Martins, A.T. Paulino, M.F.T. Davi, A.F. Rubira, E.C. Muniz, Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review, *Eur Polym J*, 72 (2015) 365-385.
- [154] M. Leonard, M.R. De Boisseson, P. Hubert, F. Dalençon, E. Dellacherie, Hydrophobically modified alginate hydrogels as protein carriers with specific controlled release properties, *J Control Release*, 98 (2004) 395-405.
- [155] N. Dehbari, Y. Tang, Water swellable rubber composites: An update review from preparation to properties, *J Appl Polym Sci*, 132 (2015) n/a-n/a.
- [156] N.B. Milosavljević, M.Đ. Ristić, A.A. Perić-Grujić, J.M. Filipović, S.B. Štrbac, Z.L. Rakočević, M.T.K. Krušić, Removal of Cu^{2+} ions using hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study, *Colloid Surfaces A*, 388 (2011) 59-69.
- [157] C.S. Shen, Y. Shen, Y.Z. Wen, H.Y. Wang, W.P. Liu, Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe(III) hydrogel, *Water Res*, 45 (2011) 5200-5210.
- [158] L. Marija, M. Nedeljko, R. Maja, Š. Zoran, R. Marija, K.K. Melina, Photocatalytic degradation of C.I. Acid Orange 7 by TiO_2 nanoparticles immobilized onto/into chitosan-based hydrogel, *Polym Composite*, 35 (2014) 806-815.
- [159] X. Chen, B.D. Martin, T.K. Neubauer, R.J. Linhardt, J.S. Dordick, D.G. Rethwisch, Enzymatic and chemoenzymatic approaches to synthesis of sugar-based polymer and hydrogels, *Carbohydr Polym*, 28 (1995) 15-21.
- [160] F. Ullah, M.B.H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, H.M. Akil, Classification, processing and application of hydrogels: A review, *Materials Science and Engineering: C*, 57 (2015) 414-433.
- [161] J.H. Park, D. Kim, Preparation and characterization of water-swelling natural rubbers, *J Appl Polym Sci*, 80 (2001) 115-121.
- [162] A. Pourjavadi, A.M. Harzandi, H. Hosseinzadeh, Modified carrageenan 3. Synthesis of a novel polysaccharide-based superabsorbent hydrogel via graft

copolymerization of acrylic acid onto kappa-carrageenan in air, *Eur Polym J*, 40 (2004) 1363-1370.

[163] M.C. Koetting, J.F. Guido, M. Gupta, A.N. Zhang, N.A. Peppas, pH-responsive and enzymatically-responsive hydrogel microparticles for the oral delivery of therapeutic proteins: Effects of protein size, crosslinking density, and hydrogel degradation on protein delivery, *J Control Release*, 221 (2016) 18-25.

[164] M. Caldorera-Moore, K. Maass, R. Hegab, G. Fletcher, N. Peppas, Hybrid responsive hydrogel carriers for oral delivery of low molecular weight therapeutic agents, *J Drug Deliv Sci Tec*, 30 (2015) 352-359.

[165] O.Z. Fisher, N.A. Peppas, Quantifying tight junction disruption caused by biomimetic pH-sensitive hydrogel drug carriers, *J Drug Deliv Sci Tec*, 18 (2008) 47-50.

[166] R. González-Gómez, A. Ortega, L.M. Lazo, G. Burillo, Retention of heavy metal ions on comb-type hydrogels based on acrylic acid and 4-vinylpyridine, synthesized by gamma radiation, *Radiat Phys Chem*, 102 (2014) 117-123.

[167] R. Sharma, B.S. Kaith, S. Kalia, D. Pathania, A. Kumar, N. Sharma, R.M. Street, C. Schauer, Biodegradable and conducting hydrogels based on Guar gum polysaccharide for antibacterial and dye removal applications, *J Environ Managem*, 162 (2015) 37-45.

[168] A. Aravamudhan, D.M. Ramos, A.A. Nada, S.G. Kumbar, Chapter 4 - Natural Polymers: Polysaccharides and Their Derivatives for Biomedical Applications, in: S.G.K.T.L. Deng (Ed.) *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*, Elsevier, Oxford, 2014, pp. 67-89.

[169] C. Stylianopoulos, Carbohydrates: Chemistry and Classification, in: B. Caballero (Ed.) *Encyclopedia of Human Nutrition (Third Edition)*, Academic Press, Waltham, 2013, pp. 265-271.

[170] T.-S. Vo, S.-K. Kim, Chapter One - Marine-Derived Polysaccharides for Regulation of Allergic Responses, in: K. Se-Kwon (Ed.) *Advances in Food and Nutrition Research*, Academic Press, 2014, pp. 1-13.

[171] I.M. van der Lubben, J.C. Verhoef, G. Borchard, H.E. Junginger, Chitosan and its derivatives in mucosal drug and vaccine delivery, *Eur J Pharma Sci*, 14 (2001) 201-207.

[172] P.K. Dutta, J. Dutta, M.C. Chattopadhyaya, V.S. Tripathi, Chitin and chitosan: Novel biomaterials waiting for future developments, *J Polym Mater*, 21 (2004) 321-333.

- [173] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progr Polym Sci*, 31 (2006) 603-632.
- [174] Y.L. Yuan, B.M. Chesnutt, W.O. Haggard, J.D. Bumgardner, Deacetylation of Chitosan: Material Characterization and in vitro Evaluation via Albumin Adsorption and Pre-Osteoblastic Cell Cultures, *Materials*, 4 (2011) 1399-1416.
- [175] P.K. Dutta, J. Dutta, V.S. Tripathi, Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications, *J Sci Ind Res India*, 63 (2004) 20-31.
- [176] G. Muñoz, C. Valencia, N. Valderruten, E. Ruiz-Durántez, F. Zuluaga, Extraction of chitosan from *Aspergillus niger* mycelium and synthesis of hydrogels for controlled release of betahistine, *Reac Funct Polym*.
- [177] N. Mati-Baouche, P.-H. Elchinger, H. de Baynast, G. Pierre, C. Delattre, P. Michaud, Chitosan as an adhesive, *Eur Polym J*, 60 (2014) 198-212.
- [178] C. Augsten, K. Mäder, Characterizing molar mass distributions and molecule structures of different chitosans using asymmetrical flow field-flow fractionation combined with multi-angle light scattering, *Int J Pharm*, 351 (2008) 23-30.
- [179] M. Terbojevich, A. Cosani, B. Focher, E. Marsano, High-performance gel-permeation chromatography of chitosan samples, *Carbohydr Res*, 250 (1993) 301-314.
- [180] F. Hintzen, F. Laffleur, F. Sarti, G. Shahnaz, A. Bernkop-Schnürch, Thiomers: Influence of molar mass on in situ gelling properties, *Int J Pharm*, 436 (2012) 120-126.
- [181] M.Y. Abdelaal, E.A. Abdel-Razik, E.M. Abdel-Bary, I.M. El-Sherbiny, Chitosan-based interpolymeric pH-responsive hydrogels for in vitro drug release, *J Appl Polym Sci*, 103 (2007) 2864-2874.
- [182] I.K.D. Dimzon, T.P. Knepper, Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares, *Int J Biol Macromol*, 72 (2015) 939-945.
- [183] K.C. Gupta, F.H. Jabrail, Effects of degree of deacetylation and cross-linking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres, *Carbohydr Polym*, 66 (2006) 43-54.
- [184] S.C. Tan, E. Khor, T.K. Tan, S.M. Wong, The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination, *Talanta*, 45 (1998) 713-719.

- [185] M. Lavertu, Z. Xia, A.N. Serreqi, M. Berrada, A. Rodrigues, D. Wang, M.D. Buschmann, A. Gupta, A validated ^1H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan, *J Pharm Biomed Anal*, 32 (2003) 1149-1158.
- [186] E.S. de Alvarenga, C. Pereira de Oliveira, C. Roberto Bellato, An approach to understanding the deacetylation degree of chitosan, *Carbohydr Polym*, 80 (2010) 1155-1160.
- [187] Y. Zhang, X. Zhang, R. Ding, J. Zhang, J. Liu, Determination of the degree of deacetylation of chitosan by potentiometric titration preceded by enzymatic pretreatment, *Carbohydr Polym*, 83 (2011) 813-817.
- [188] C. Wang, F. Yuan, J. Pan, S. Jiao, L. Jin, H. Cai, A novel method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan by coulometric titration, *Int J Biol Macromol*, 70 (2014) 306-311.
- [189] P.O. Osifo, A. Webster, H. van der Merwe, H.W.J.P. Neomagus, M.A. van der Gun, D.M. Grant, The influence of the degree of cross-linking on the adsorption properties of chitosan beads, *Bioresource Technol*, 99 (2008) 7377-7382.
- [190] M.N.V.R. Kumar, A review of chitin and chitosan applications, *React Funct Polym*, 46 (2000) 1-27.
- [191] A.S. Berezin, Y.A. Skorik, Chitosan-isoniazid conjugates: Synthesis, evaluation of tuberculostatic activity, biodegradability and toxicity, *Carbohydr Polym*, 127 (2015) 309-315.
- [192] S.-H. Chang, J.-J. Huang, Biodegradability and anticoagulant properties of chitosan and sulfonated chitosan films coated on TiNi alloys, *Surf Coating Technol*, 206 (2012) 4959-4963.
- [193] H. Zhang, S.H. Neau, In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: effect of molecular weight and degree of deacetylation, *Biomaterials*, 22 (2001) 1653-1658.
- [194] B. Krajewska, Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials, *Sep Purif Technol*, 41 (2005) 305-312.
- [195] Mulawarman, J. Hallmann, D. Bell, B. Kopp-Holtwiesche, R.A. Sikora, Effects of natural products on soil organisms and plant health enhancement, *Meded Rijksuniv Gent Fak Landbouwkd Toegep Biol Wet*, 66 (2001) 609-617.

- [196] A. El Hadrami, L.R. Adam, I. El Hadrami, F. Daayf, Chitosan in Plant Protection, *Marine Drug*, 8 (2010) 968-987.
- [197] A. Hirai, H. Odani, A. Nakajima, Determination of degree of deacetylation of chitosan by ^1H NMR spectroscopy, *Polym Bull*, 26 (1991) 87-94.
- [198] N.A. Qinna, F.T. Akayleh, M.M. Al Remawi, B.S. Kamona, H. Taha, A.A. Badwan, Evaluation of a functional food preparation based on chitosan as a meal replacement diet, *J Funct Food*, 5 (2013) 1125-1134.
- [199] N.M. Soares, T.S. Mendes, A.A. Vicente, Effect of chitosan-based solutions applied as edible coatings and water glazing on frozen salmon preservation – A pilot-scale study, *J Food Eng*, 119 (2013) 316-323.
- [200] N. Suyatma, A. Copinet, L. Tighzert, V. Coma, Mechanical and Barrier Properties of Biodegradable Films Made from Chitosan and Poly (Lactic Acid) Blends, *J Polym Environ*, 12 (2004) 1-6.
- [201] S.P. Suman, R.A. Mancini, P. Joseph, R. Ramanathan, M.K.R. Konda, G. Dady, S. Yin, Packaging-specific influence of chitosan on color stability and lipid oxidation in refrigerated ground beef, *Meat Sci*, 86 (2010) 994-998.
- [202] X. Li, W. Xia, Effects of concentration, degree of deacetylation and molecular weight on emulsifying properties of chitosan, *Int J Biol Macromol*, 48 (2011) 768-772.
- [203] S. Swiatkiewicz, M. Swiatkiewicz, A. Arczewska-Wlosek, D. Jozefiak, Chitosan and its oligosaccharide derivatives (chito-oligosaccharides) as feed supplements in poultry and swine nutrition, *J Anim Phys Anim Nutr*, 99 (2015) 1-12.
- [204] K.F. El-tahlawy, M.A. El-bendary, A.G. Elhendawy, S.M. Hudson, The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan, *Carbohydr Polym*, 60 (2005) 421-430.
- [205] A. Bornet, P.L. Teissedre, Applications and interest of chitin, chitosan and their derivatives in enology, *J Int Sci Vigne Vin*, 39 (2005) 199-207.
- [206] Y. Luo, Z. Teng, Y. Li, Q. Wang, Solid lipid nanoparticles for oral drug delivery: Chitosan coating improves stability, controlled delivery, mucoadhesion and cellular uptake, *Carbohydr Polym*, 122 (2015) 221-229.
- [207] M. Rajan, V. Raj, Formation and characterization of chitosan-poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol)-gelatin nanoparticles: A novel biosystem for controlled drug delivery, *Carbohydr Polym*, 98 (2013) 951-958.

- [208] G. Rassu, A. Salis, E.P. Porcu, P. Giunchedi, M. Roldo, E. Gavini, Composite chitosan/alginate hydrogel for controlled release of deferoxamine: A system to potentially treat iron dysregulation diseases, *Carbohydr Polym*, 136 (2016) 1338-1347.
- [209] S.D. Nath, C. Abueva, B. Kim, B.T. Lee, Chitosan–hyaluronic acid polyelectrolyte complex scaffold crosslinked with genipin for immobilization and controlled release of BMP-2, *Carbohydr Polym*, 115 (2015) 160-169.
- [210] B. Krajewska, Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review, *Enzyme and Microbial Technology*, 35 (2004) 126-139.
- [211] J. Ma, Y. Sahai, Chitosan biopolymer for fuel cell applications, *Carbohydr Polym*, 92 (2013) 955-975.
- [212] G.G. Allan, L.C. Altman, R.E. Bensinger, D.K. Ghosh, Y. Hirabayashi, A.N. Neogi, S. Neogi, BIOMEDICAL APPLICATIONS OF CHITIN AND CHITOSAN, in: J.P. Zikakis, Editor (Eds.) *Chitin, Chitosan, and Related Enzymes*, Academic Press, 1984, pp. 119-133.
- [213] H. Gupta, M. Aqil, Contact lenses in ocular therapeutics, *Drug Discovery Today*, 17 (2012) 522-527.
- [214] L. Qi, Z. Xu, In vivo antitumor activity of chitosan nanoparticles, *Bioorg Medic Chem Lett*, 16 (2006) 4243-4245.
- [215] M.Y. Arancibia, M.E. López-Caballero, M.C. Gómez-Guillén, M. Fernández-García, F. Fernández-Martín, P. Montero, Antimicrobial and rheological properties of chitosan as affected by extracting conditions and humidity exposure, *LWT - Food Sci Technol*, 60 (2015) 802-810.
- [216] Y. Okamoto, R. Yano, K. Miyatake, I. Tomohiro, Y. Shigemasa, S. Minami, Effects of chitin and chitosan on blood coagulation, *Carbohydr Polym*, 53 (2003) 337-342.
- [217] V. Balan, L. Verestiuc, Strategies to improve chitosan hemocompatibility: A review, *Eur Polym J*, 53 (2014) 171-188.
- [218] S.-H. Chen, C.-T. Tsao, C.-H. Chang, Y.-T. Lai, M.-F. Wu, C.-N. Chuang, H.-C. Chou, C.-K. Wang, K.-H. Hsieh, Assessment of reinforced poly(ethylene glycol) chitosan hydrogels as dressings in a mouse skin wound defect model, *Mater Sci Eng C*, 33 (2013) 2584-2594.

- [219] J. Mao, L. Zhao, K. de Yao, Q. Shang, G. Yang, Y. Cao, Study of novel chitosan-gelatin artificial skin in vitro, *J Biomed Mater Res A*, 64A (2003) 301-308.
- [220] T. Yang, R.R. Zall, Chitosan Membranes for Reverse Osmosis Application, *J Food Sci*, 49 (1984) 91-93.
- [221] E. Guibal, Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review, *Prog Polym Sci*, 30 (2005) 71-109.
- [222] K. Yoon, K. Kim, X. Wang, D. Fang, B.S. Hsiao, B. Chu, High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating, *Polymer*, 47 (2006) 2434-2441.
- [223] M. Vakili, M. Rafatullah, M.H. Ibrahim, A.Z. Abdullah, B. Salamatinia, Z. Gholami, Chitosan hydrogel beads impregnated with hexadecylamine for improved reactive blue 4 adsorption, *Carbohydr Polym*, 137 (2016) 139-146.
- [224] M.K. Krusic, N. Milosavljevic, A. Debeljkovic, O.B. Uzum, E. Karadag, Removal of Pb²⁺ Ions from Water by Poly(Acrylamide-co-Sodium Methacrylate) Hydrogels, *Water Air Soil Poll*, 223 (2012) 4355-4368.
- [225] N.B. Milosavljevic, M.D. Ristic, A.A. Peric-Grujic, J.M. Filipovic, S.B. Strbac, Z.L. Rakocevic, M.T.K. Krusic, Hydrogel based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid as adsorbent of Cd²⁺ ions from aqueous solution, *Chem Eng J*, 165 (2010) 554-562.
- [226] N.B. Milosavljevic, M.D. Ristic, A.A. Peric-Grujic, J.M. Filipovic, S.B. Strbac, Z.L. Rakocevic, M.T.K. Krusic, Sorption of zinc by novel pH-sensitive hydrogels based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid, *J Hazard Mater*, 192 (2011) 846-854.
- [227] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrod, A Study of the Constitution of Alginic Acid by Partial Acid Hydrolysis, *Acta Chemica Scandinavica*, 20 (1966) 183-190.
- [228] E. Amici, G. Tetradis-Meris, C.P. de Torres, F. Jousse, Alginate gelation in microfluidic channels, *Food Hydrocolloid*, 22 (2008) 97-104.
- [229] A.M. Stephen, G.O. Phillips, P.A. Williams, *Food polysaccharides and their applications*, CRC Press, 2006.
- [230] W.R. Gombotz, S.F. Wee, Protein release from alginate matrices, *Adv Drug Deliver Rev*, 64 (2012) 194-205.
- [231] J.N. BeMiller, *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*, Second Edition, AACC International, 2007.

- [232] Y. Pranoto, V.M. Salokhe, S.K. Rakshit, Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil, *Food Res Int*, 38 (2005) 267-272.
- [233] M. George, T.E. Abraham, Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan — a review, *J Control Release*, 114 (2006) 1-14.
- [234] T.M. Stein, R.V. Greene, Amino Acids as Plasticizers for Starch-based Plastics, *Starch - Stärke*, 49 (1997) 245-249.
- [235] E.S. Abdel-Halim, H.E. Emam, M.H. El-Rafie, Utilization of hydroxypropyl cellulose and poly(acrylic acid)-hydroxypropyl cellulose composite as thickeners for textile printing, *Carbohydr Polym*, 74 (2008) 938-941.
- [236] E. Perrin Akcakoca Kumbasar, M. Bide, Reactive dye printing with mixed thickeners on viscose, *Dyes Pigments*, 47 (2000) 189-199.
- [237] K.Y. Lee, D.J. Mooney, Alginate: Properties and biomedical applications, *Prog Polym Sci*, 37 (2012) 106-126.
- [238] C.K. Kuo, P.X. Ma, Ionically crosslinked alginate hydrogels as scaffolds for tissue engineering: Part 1. Structure, gelation rate and mechanical properties, *Biomaterials*, 22 (2001) 511-521.
- [239] A.D. Augst, H.J. Kong, D.J. Mooney, Alginate Hydrogels as Biomaterials, *Macromol Biosci*, 6 (2006) 623-633.
- [240] K. Smetana, Cell biology of hydrogels, *Biomaterials*, 14 (1993) 1046-1050.
- [241] G. Bratthall, P. Lindberg, A. Havemose-Poulsen, P. Holmstrup, L. Bay, G. Söderholm, O. Norderyd, B. Andersson, B. Rickardsson, H. Hallström, B. Kullendorff, H. Sköld Bell, Comparison of ready-to-use EMDOGAIN®-gel and EMDOGAIN® in patients with chronic adult periodontitis, *J Clin Periodontol*, 28 (2001) 923-929.
- [242] X. Vecino, R. Devesa-Rey, J.M. Cruz, A.B. Moldes, Study of the physical properties of calcium alginate hydrogel beads containing vineyard pruning waste for dye removal, *Carbohydr Polym*, 115 (2015) 129-138.
- [243] N.M. Mahmoodi, Magnetic ferrite nanoparticle–alginate composite: Synthesis, characterization and binary system dye removal, *J Taiwan Instit Chem Eng*, 44 (2013) 322-330.

- [244] X. Vecino, R. Devesa-Rey, S. Villagrasa, J.M. Cruz, A.B. Moldes, Kinetic and morphology study of alginate-vineyard pruning waste biocomposite vs. non modified vineyard pruning waste for dye removal, *J Environ Sci*, 38 (2015) 158-167.
- [245] P. Geetha, M.S. Latha, M. Koshy, Biosorption of malachite green dye from aqueous solution by calcium alginate nanoparticles: Equilibrium study, *J Molecul Liquid*, 212 (2015) 723-730.
- [246] R.D. Ambashta, M. Sillanpää, Water purification using magnetic assistance: A review, *J Hazard Mater*, 180 (2010) 38-49.
- [247] K. Iketani, R.-D. Sun, M. Toki, K. Hirota, O. Yamaguchi, Sol-gel-derived TiO₂/poly(dimethylsiloxane) hybrid films and their photocatalytic activities, *J Phys Chem Solid*, 64 (2003) 507-513.
- [248] Y. Chen, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, Microstructure characterization and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ films with ultrafine anatase nanocrystallites, *Surf Coating Technol*, 202 (2008) 1944-1950.
- [249] Z. Hamden, S. Bouattour, A.M. Ferraria, D.P. Ferreira, L.F. Vieira Ferreira, A.M. Botelho do Rego, S. Boufi, In situ generation of TiO₂ nanoparticles using chitosan as a template and their photocatalytic activity, *J Photochem Photobiol A*, 321 (2016) 211-222.
- [250] Z. Zhang, F. Xiao, Y. Guo, S. Wang, Y. Liu, One-Pot Self-Assembled Three-Dimensional TiO₂-Graphene Hydrogel with Improved Adsorption Capacities and Photocatalytic and Electrochemical Activities, *ACS Appl Mater Interface*, 5 (2013) 2227-2233.
- [251] K.-S. Huang, A.M. Grumezescu, C.-Y. Chang, C.-H. Yang, C.-Y. Wang, Immobilization and stabilization of TiO₂ nanoparticles in alkaline-solificated chitosan spheres without cross-linking agent, 3 (2014) 174 - 178.
- [252] H. Ps, L. Joseph, D. A, Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles, *J Environ Eng Ecolog Sc*, 2 (2013).
- [253] J.S. Im, B.C. Bai, S.J. In, Y.-S. Lee, Improved photodegradation properties and kinetic models of a solar-light-responsive photocatalyst when incorporated into electrospun hydrogel fibers, *J Colloid Interf Sci*, 346 (2010) 216-221.

- [254] H.Y. Zhu, R. Jiang, Y.Q. Fu, Y.J. Guan, J. Yao, L. Xiao, G.M. Zeng, Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation, *Desalination*, 286 (2012) 41-48.
- [255] Z. Zainal, L.K. Hui, M.Z. Hussein, A.H. Abdullah, I.R. Hamadneh, Characterization of TiO₂-Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation-adsorption process, *J Hazard Mater*, 164 (2009) 138-145.
- [256] J. Yun, J.S. Im, A. Oh, D.H. Jin, T.S. Bae, Y.S. Lee, H.I. Kim, pH-sensitive photocatalytic activities of TiO₂/poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) composite hydrogels, *Mater Sci Eng B-Adv*, 176 (2011) 276-281.
- [257] S.Q. Wang, Q.L. Liu, A.M. Zhu, Preparation of multisensitive poly (*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylic acid)/TiO₂ composites for degradation of methyl orange, *Eur Polym J*, 47 (2011) 1168-1175.
- [258] N. Milosavljević, SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA HIDROGELOVA ZA IZDVAJANJE BAKRA, KADMIJUMA I CINKA IZ VODENIH RASTVORA, in, University of Belgrade, Belgrade, 2010.
- [259] U.A. Shinde, M.S. Nagarsenker, Characterization of gelatin-sodium alginate complex coacervation system, *Indian J Pharm Sci*, 71 (2009) 313-317.
- [260] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics 55th Edition 1974-1975*, CRC Press, Cleveland OH, 1974.
- [261] T. Rajh, D.M. Tiede, M.C. Thurnauer, Surface modification of TiO₂ nanoparticles with bidentate ligands studied by EPR spectroscopy, *J Non-Crysta Solid*, 205-207, Part 2 (1996) 815-820.
- [262] R.C. Thompson, Oxidation of peroxotitanium(IV) by chlorine and cerium(IV) in acidic perchlorate solution, *Inorg Chem*, 23 (1984) 1794-1798.
- [263] D. Mihailovic, Z. Saponjic, M. Radoicic, T. Radetic, P. Jovancic, J. Nedeljkovic, M. Radetic, Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO₂ nanoparticles, *Carbohydr Polym*, 79 (2010) 526-532.
- [264] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J Amer Chem Soc*, 73 (1951) 373-380.
- [265] M.M. Dubinin, *Progress in Surface and Membrane Science*, Academic Press, New York 1975.

- [266] J. Kopecek, Smart and genetically engineered biomaterials and drug delivery systems, *Europ J Pharm Sci*, 20 (2003) 1-16.
- [267] B. Narasimhan, N.A. Peppas, Molecular analysis of drug delivery systems controlled by dissolution of the polymer carrier, *J Pharm Sci*, 86 (1997) 297-304.
- [268] L. Yang, L. Jiang, D. Hu, Q. Yan, Z. Wang, S. Li, C. Chen, Q. Xue, Swelling induced regeneration of TiO₂-impregnated chitosan adsorbents under visible light, *Carbohydr Polym*, 140 (2016) 433-441.
- [269] K. Qi, J.H. Xin, W.A. Daoud, C.L. Mak, Functionalizing Polyester Fiber with a Self-Cleaning Property Using Anatase TiO₂ and Low-Temperature Plasma Treatment, *Int J Appl Ceram Technol*, 4 (2007) 554-563.
- [270] Y. Boonsongrit, B.W. Mueller, A. Mitrevej, Characterization of drug-chitosan interaction by ¹H NMR, FTIR and isothermal titration calorimetry, *Eur J Pharm Biopharm*, 69 (2008) 388-395.
- [271] A. Pawlak, M. Mucha, Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends, *Thermochimica Acta*, 396 (2003) 153-166.
- [272] S. S, C.P. Sharma, Interpolymer complex microparticles based on polymethacrylic acid-chitosan for oral insulin delivery, *J Appl Polym Sci*, 99 (2006) 506-512.
- [273] T. Wang, M. Turhan, S. Gunasekaran, Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel, *Polym Int*, 53 (2004) 911-918.
- [274] Z. Qi, J. Xu, Z. Wang, J. Nie, G. Ma, Preparation and properties of photocrosslinkable hydrogel based on photopolymerizable chitosan derivative, *Int J Biol Macromol*, 53 (2013) 144-149.
- [275] L. Solhi, M. Atai, A. Nodehi, M. Imani, A novel dentin bonding system containing poly(methacrylic acid) grafted nanoclay: Synthesis, characterization and properties, *Dental Mater*, 28 (2012) 1041-1050.
- [276] T. Çaykara, C. Özyürek, Ö. Kantoğlu, Investigation of thermal behavior of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-itaconic acid) networks, *J Appl Polym Sci*, 103 (2007) 1602-1607.
- [277] N.L.G.D. Souza, H.M. Brandao, L.F.C. de Oliveira, Spectroscopic and thermogravimetric study of chitosan after incubation in bovine rumen, *J Mol Struct*, 1005 (2011) 186-191.

- [278] J. Saien, A.R. Soleymani, Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study, *J Hazard Mater*, 144 (2007) 506-512.
- [279] Y. Lou, M. Liu, X. Miao, L. Zhang, X. Wang, Improvement of the mechanical properties of nano-TiO₂/poly(vinyl alcohol) composites by enhanced interaction between nanofiller and matrix, *Polym Composite*, 31 (2010) 1184-1193.
- [280] H. Omidian, J.G. Rocca, K. Park, Advances in superporous hydrogels, *J Control Release*, 102 (2005) 3 –12.
- [281] J. Chen, W.E. Blevins, H. Park, K. Park, Gastric retention properties of superporous hydrogel composites, *J Control Release*, 64 (2000) 39-51.
- [282] R.B.M. Bergamini, E.B. Azevedo, L.R.R. de Araujo, Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions: Decolorization kinetics, *Chem Eng J*, 149 (2009) 215-220.
- [283] N.B. Milosavljevic, N.Z. Milasinovic, I.G. Popovic, J.M. Filipovic, M.T.K. Krusic, Preparation and characterization of pH-sensitive hydrogels based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid, *Polym Int*, 60 (2011) 443-452.
- [284] S. Mozia, M. Tomaszewska, A.W. Morawski, Photodegradation of azo dye Acid Red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO₂ bed, *Dye Pigment*, 75 (2007) 60-66.
- [285] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [286] M.B.H. Othman, H. Md Akil, S.Z. Md Rasib, A. Khan, Z. Ahmad, Thermal properties and kinetic investigation of chitosan-PMAA based dual-responsive hydrogels, *Ind Crop Product*, 66 (2015) 178-187.
- [287] L. Huang, S. Yuan, L. Lv, G. Tan, B. Liang, S.O. Pehkonen, Poly(methacrylic acid)-grafted chitosan microspheres via surface-initiated ATRP for enhanced removal of Cd(II) ions from aqueous solution, *J Colloid Interf Sci*, 405 (2013) 171-182.
- [288] H.S. Mansur, A.A.P. Mansur, E. Curti, M.V. De Almeida, Functionalized-chitosan/quantum dot nano-hybrids for nanomedicine applications: towards biolabeling and biosorbing phosphate metabolites, *J Mater Chem B*, 1 (2013) 1696-1711.

- [289] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed., John Wiley & Sons Ltd, England, 2001.
- [290] G.G. Maghami, G.A.F. Roberts, Studies on the adsorption of anionic dyes on chitosan, *Die Makromolekulare Chemie*, 189 (1988) 2239-2243.
- [291] B.D. Gummow, G.A.F. Roberts, Studies on chitosan-induced metachromasy, 1. Metachromatic behaviour of sodium 2'-hydroxy-1,1'-azonaphthalene-4-sulfonate in the presence of chitosan, *Die Makromolekulare Chemie*, 186 (1985) 1239-1244.
- [292] C.H. Giles, A.S.A. Hassan, R.V.R. Subramanian, Adsorption at Organic Surfaces IV—Adsorption of Sulphonated Azo Dyes by Chitin from Aqueous Solution, *J Soc Dyer Colourist*, 74 (1958) 682-688.
- [293] T.K. Saha, N.C. Bhoumik, S. Karmaker, M.G. Ahmed, H. Ichikawa, Y. Fukumori, Adsorption of Methyl Orange onto Chitosan from Aqueous Solution, *J Water Res Prot*, 2 (2010) 898-906.
- [294] C. O'Rourke, A. Mills, Adsorption and photocatalytic bleaching of acid orange 7 on P25 titania, *J Photochem Photobiol A*, 216 (2010) 261-267.
- [295] Y.-n. Liu, H. Xu, S.-f. Zhu, M. Zhou, J. Miao, Enhanced Degradation of Acid Orange 7 Solution by Non-thermal Plasma Discharge with TiO₂, *Plasma Chem Plasma Process*, 34 (2014) 1403-1413.
- [296] P. Esparza, M.E. Borges, L. Díaz, M.C. Alvarez-Galván, J.L.G. Fierro, Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titania supported on volcanic ashes, *Appl Catal A*, 388 (2010) 7-14.
- [297] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, Y. Wang, Nanocomposites of TiO₂ and Reduced Graphene Oxide as Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution, *J Phys Chem C*, 115 (2011) 10694-10701.
- [298] P. Muthirulan, C.N. Devi, M.M. Sundaram, TiO₂ wrapped graphene as a high performance photocatalyst for acid orange 7 dye degradation under solar/UV light irradiations, *Ceram Int*, 40 (2014) 5945-5957.
- [299] J. Wang, K. Zhang, L. Zhao, W. Ma, T. Liu, Adsorption and polymerization of aniline on a carboxylic group-modified fibrous substrate, *Synth Metal*, 188 (2014) 6-12.
- [300] B. Mandal, S.K. Ray, Synthesis of interpenetrating network hydrogel from poly(acrylic acid-co-hydroxyethyl methacrylate) and sodium alginate: Modeling and

- kinetics study for removal of synthetic dyes from water, *Carbohydr Polym*, 98 (2013) 257-269.
- [301] L. Mei, R. Xie, C. Yang, X.-J. Ju, W. Wang, J.-Y. Wang, L.-Y. Chu, pH-responsive Ca-alginate-based capsule membranes with grafted poly(methacrylic acid) brushes for controllable enzyme reaction, *Chem Eng J*, 232 (2013) 573-581.
- [302] H. Daemi, M. Barikani, M. Barmar, A simple approach for morphology tailoring of alginate particles by manipulation ionic nature of polyurethanes, *Int J Biol Macromol*, 66 (2014) 212-220.
- [303] H.S. Samanta, S.K. Ray, Synthesis, characterization, swelling and drug release behavior of semi-interpenetrating network hydrogels of sodium alginate and polyacrylamide, *Carbohydr Polym*, 99 (2014) 666-678.
- [304] T. Harnsilawat, R. Pongsawatmanit, D.J. McClements, Characterization of β -lactoglobulin–sodium alginate interactions in aqueous solutions: A calorimetry, light scattering, electrophoretic mobility and solubility study, *Food Hydrocolloid*, 20 (2006) 577-585.
- [305] N.A. Peppas, K.G. Urdahl, Anomalous penetrant transport in glassy polymers—VIII. Solvent-induced cracking in polystyrene, *Eur Polym J*, 24 (1988) 13-20.
- [306] Y. Yin, X. Ji, H. Dong, Y. Ying, H. Zheng, Study of the swelling dynamics with overshooting effect of hydrogels based on sodium alginate-g-acrylic acid, *Carbohydr Polym*, 71 (2008) 682-689.
- [307] E. Díez-Peña, I. Quijada-Garrido, J.M. Barrales-Rienda, Analysis of the Swelling Dynamics of Cross-Linked P(N-iPAAm-co-MAA) Copolymers and Their Homopolymers under Acidic Medium. A Kinetics Interpretation of the Overshooting Effect, *Macromolecules*, 36 (2003) 2475-2483.
- [308] M.K. Krušić, J. Filipović, Copolymer hydrogels based on *N*-isopropylacrylamide and itaconic acid, *Polymer*, 47 (2006) 148-155.
- [309] X. Shi, W. Wang, A. Wang, pH-responsive sodium alginate-based superporous hydrogel generated by an anionic surfactant micelle templating, *Carbohydr Polym*, 94 (2013) 449-455.
- [310] J. Wang, X. Ying, J. Liu, X. Li, W. Zhang, Controlled mechanical and swelling properties of urethane acrylate grafted calcium alginate hydrogels, *Int J Biol Macromol*, 81 (2015) 11-16.

BIOGRAFIJA

Marija Lj. Lučić Škorić rođena je 25.08.1986. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu i srednju školu. Studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo, upisala je školske 2005/06. godine, a završila u septembru 2009. godine sa prosečnom ocenom 8,89. Završni rad „Ispitivanje mešljivosti polistirena sa cikloolefinskim kopolimerom“ odbranila je sa ocenom 10 pod rukovodstvom prof. dr Katarine Jeremić.

Školske 2009/2010. godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemijsko inženjerstvo. Ispite predviđene planom i programom doktorskih studija položila je sa prosečnom ocenom 9,92. Završni ispit na doktorskim studijama pod nazivom „Ispitivanje mogućnosti primene hidrogelova hitozana modifikovanih titan-dioksidom za uklanjanje i fotodegradaciju tekstilnih boja“ položila je u septembru 2011. godine.

Marija Lj. Lučić Škorić je od januara 2010. godine bila angažovana kao stipendista Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja na projektima TR 19047 i TR 34011. Od aprila 2012. godine angažovana je sa 12 istraživačkih meseci na projektu osnovnih istraživanja iz hemije „Sinteza i karakterisanje novih funkcionalnih polimera i nanokompozita“ (OI 172062) Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, na Katedri za organsku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu. U zvanje istraživač-pripravnik izabrana je u julu 2012. godine, a u zvanje istraživač-saradnik u februaru 2014. godine. Marija Lj. Lučić Škorić je učestvovala i u izradi eksperimentalnog dela dvadeset završnih, master i diplomskih radova u periodu od 2010. godine do danas.

Tokom 2012. godine bila je na stručnoj praksi u trajanju od 8 nedelja u Institutu za polimerna istraživanja, Teltov, Nemačka. Završila je obuku „How to Write a World Class Paper“ (2013.) koju je organizovao ELSEVIER i „Međunarodnu letnju školu transfera tehnologije i znanja“ (2014.) u organizaciji Centra za transfer tehnologije Univerziteta u Beogradu, Zajedničkog istraživačkog centra evropske komisije (European Commission Joint Center) i Zavoda za intelektualnu svojinu Republike Srbije. Trenutno učestvuje u realizaciji bilateralnog projekta između Srbije i Italije „Development and improvement of polysaccharide-based films for potential application in food packaging“.

Tečno govori engleski, a služi se nemačkim jezikom.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Марија Љ. Лучић Шкорић

број индекса ДС 4008/2009

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Уклањање боја за текстил из воде фотокаталитичком деградацијом у присуству наночестица титан-диоксида имобилисаних на хидрогелове хитозана и алгината

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 30.08.2016. године

Марија Љ. Лучић Шкорић

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора _____ Марија Љ. Лучић Шкорић _____

Број индекса _____ ДС 4008/2009 _____

Студијски програм _____ Хемијско инжењерство _____

Наслов рада Уклањање боја за текстил из воде фотокаталитичком деградацијом у присуству наночестица титан-диоксида имобилисаних на хидрогелове хитозана и алгината

Ментор _____ ван. проф. др Мелина Калагасидис Крушић _____

Потписани/а _____ Марија Љ. Лучић Шкорић _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 30.08.2016. године

Marija Lj. Lucic Skoric

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Уклањање боја за текстил из воде фотокаталитичком деградацијом у присуству наночестица титан-диоксида имобилисаних на хидрогелове хитозана и алгината

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 30.08.2016. године

Марија Уојис Скокић

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.