

»Mladi za napredek Maribora 2016«  
33. srečanje

## **Uspešnost naprednih oksidacijskih metod za razgradnjo organskih onesnažil in izdelava modela komore za fotokatalitski razkroj v prezračevalnih sistemih**

Raziskovalno področje: Kemija in kemijska tehnologija  
Inovacijski predlog

PROSTOR ZA NALEPKO

Avtor: KRIŠTOF KRIŽANEC, OSCAR KRIŽANEC  
Mentor: SANJA CVAR  
Šola: II. GIMNAZIJA MARIBOR

2016, Maribor

»Mladi za napredek Maribora 2016«  
33. srečanje

# **Uspešnost naprednih oksidacijskih metod, za razgradnjo organskih onesnažil in izdelava modela komore za fotokatalitski razkroj v prezračevalnih sistemih**

Raziskovalno področje: Kemija in kemijska tehnologija  
Inovacijski predlog

PROSTOR ZA NALEPKO

2016, Maribor

## **ZAHVALA**

Onesnažen zrak nam predstavlja zmeraj večji problem, zato sva se odločila, da raziščeva kaj lahko prispevava k čistejši naravi. Seveda sva pri najini nalogi potrebovala vzpodbudo in usmeritve, ki nama jih je dajala najina mentorica. Zato se ji iskreno zahvaljujema za vso podporo.

Zahvaljujema se še svojim staršem za vso potrpežljivost in vsem ostalim, ki jih nisva posebej omenila in so nama na kakršenkoli način pomagali pri izvedbi in pisanju raziskovalne naloge.

# KAZALA

## Kazalo vsebine

ZAHVALA.....	3
KAZALA .....	4
POVZETEK .....	7
1 UVOD .....	8
2 TEORETIČNO OZADJE.....	9
2.1 UV-VIS spektroskopija .....	9
2.1.1 Elektromagnetni spekter.....	9
2.1.2 Absorpcija in prepustnost (oz. transmitanca).....	10
2.1.3 Beer-Bouguer-Lambertov zakon.....	10
2.1.4 UV-VIS spektroskopija .....	13
2.2 Titanov dioksid in fotokataliza na TiO <sub>2</sub> .....	16
2.2.1 Splošno o titanovem dioksidu .....	16
2.2.2 Kristalna struktura .....	17
2.2.3 Polprevodniške lastnosti in tanke plasti TiO <sub>2</sub> .....	18
2.2.4 Fotokataliza na TiO <sub>2</sub> .....	19
3 EKSPERIMENTALNI DEL .....	21
3.1 Fotokatalitski razkroj toluena v vodnih raztopinah .....	21
3.1.1 Materiali .....	21
3.1.2 Obsevanje vzorcev toluena z UV-A svetlobo .....	22
3.1.3 Merjenje koncentracije toluena .....	24
3.2 Inovacijski predlog: model komore za fotokatalitski razkroj v prezračevalnih sistemih	
27	
4 RAZPRAVA .....	33

4.1	Uspešnost fotokatalitske razgradnje toluena .....	33
4.2	Kalkulacija stroškov za izdelavo realne komore za proces fotokatalize na TiO <sub>2</sub> .....	33
5	DRUŽBENA ODGOVORNOST.....	36
6	ZAKLJUČEK.....	36
7	LITERATURA.....	37

#### Kazalo slik

Slika 1:	Elektromagnetni spekter (Owen, 2000) .....	9
Slika 2:	Prikaz energije potrebne za prestop elektronov iz veznih in neveznih orbital v protivezne molekulske orbitale (Reusch, 2013).....	14
Slika 3:	Prikaz valovnih dolžin posameznih molekul (Reusch, 2013).....	15
Slika 4:	UV spektrometer (Reusch, 2013) .....	15
Slika 5:	Titanov dioksid v obliki prahu (vir: <a href="https://www.milnica.si/wp-content/uploads/2013/10/titanijev-oksidi.jpg">https://www.milnica.si/wp-content/uploads/2013/10/titanijev-oksidi.jpg</a> ).....	16
Slika 6:	Oblika kristalne strukture za A: anatas, B: rutil, C: brookit (Černigoj, 2007).....	17
Slika 7:	Energijska špranja med valenčnim in prevodnim pasom pri anatasu (Černigoj, 2007) .....	18
Slika 8:	Posplošeni prikaz fotokatalize na TiO <sub>2</sub> (Cinkarna Celje) .....	20
Slika 10:	Zaščita digestorija z alufolijo (lasten vir) .....	22
Slika 11:	Čaše z UV svetilko (lasten vir) .....	23
Slika 12:	Reaktor iz pleksi stekla (lasten vir).....	28
Slika 13:	Fiksno nameščeni aluminijasti trakovi (lasten vir) .....	29
Slika 14:	Aluminijasti trakovi nameščeni v spiralasti obliki (lasten vir) .....	30
Slika 15:	Komora s aluminijasto oblogo (lasten vir).....	31
Slika 16:	Zunanja zgradba komore z UV svetilko (lasten vir) .....	31
Slika 17:	Notranjost komore z reaktorjem (lasten vir) .....	32
Slika 19:	Shematski prikaz izdelka .....	34

## Kazalo tabel

Tabela 1: Absorpcija vzorcev toluena, $\lambda = 261 \text{ nm}$ .....	25
--	----

## Kazalo grafikonov

Grafikon 1: Transmitanca in dolžina poti - Bouguer-Lambertov zakon (Owen, 2000).....	11
Grafikon 2: Transmitanca in koncentracija – Beerov zakon (Owen, 2000).....	12
Grafikon 3: Beer-Bouguer-Lambertov zakon (Owen, 2000) .....	13
Grafikon 4: Umeritvena krivulja za toluen v destilirani vodi .....	25
Grafikon 5: Absorpcija vzorcev toluena, $\lambda = 261 \text{ nm}$ .....	26

## ***POVZETEK***

Dandanes je naše življenjsko okolje vse bolj onesnaženo. Odločila sva se, da se bova v raziskavi osredotočila na problem onesnaženosti zraka, saj so naša bivališča, šole in celo bolnišnice pogosto postavljene ob zelo prometnih cestah. Zanimajo naju napredne oksidacijske metode, s katerimi lahko razgradimo organska onesnažila. Preverila sva uspešnost premazov iz  $\text{TiO}_2$  pri razgradnji ogljikovodikov, kar sva preučila s poskusi razgradnje toluena v vodnih raztopinah z obsevanjem z UV-A svetlobo ob prisotnosti  $\text{TiO}_2$ .

Metodo oksidacijske razgradnje s  $\text{TiO}_2$  kot fotokatalizatorjem lahko uporabimo v prezračevalnih sistemih stavb. Izdelala sva modelno napravo - sistem za plinsko fotokatalizo, skozi katero potuje onesnažen zrak.

Število besed: 100

Ključne besede: organska onesnažila,  $\text{TiO}_2$ , UV, prezračevalni sistemi

# 1 UVOD

V današnjem času poznamo številne napredne oksidacijske metode za razgradnjo organskih onesnažil. Ena izmed najbolj problematičnih onesnažil so lahkohlapni ogljikovodiki, na katerih fotokatalitsko razgradnjo smo se še posebej osredotočili. Onesnaženje zraka se pojavlja vsakodnevno, od vožnje z avtomobilom, kurjenja zaradi segrevanja stavb, pa do industrijskih dimnih plinov. Takšno življenjsko okolje pogosto negativno vpliva na zdravje posameznika in na celotno naravo, zato je potrebno takojšnje ukrepanje.

Po brskanju na spletu in prebiranju razne literature sva se kaj hitro soočila z naprednimi oksidacijskimi metodami. Zaradi dostopnosti titanovega dioksida in možnosti izvedbe poskusa naju je pritegnila metoda oksidacije, ki temelji na fotokatalizi na  $\text{TiO}_2$ . Podrobneje sva se seznanila s procesom fotokatalize in ugotovila, da so osnovni materiali preprosti in ne predragi. Odločila sva se, da bova preučila, kako poteka fotokatalizna razgradnja organskih onesnažil na primeru lahko hlapnega ogljikovodika toluena.

Eksperiment sva nameravala izvesti z zrakom, ki bi bil onesnažen s toluenom. Spremembo koncentracije bi zasledovala s plinsko kromatografijo. Idejo sva morala opustiti zaradi premajhne občutljivosti šolskega plinskega kromatografa. Odločila sva se, da bova preučila razgradnjo toluena v nasičeni vodni raztopini, kjer lahko koncentracijo toluena merimo z UV spektroskopijo.

Hipoteza 1: Titanov dioksid ima merljiv fotokatalitični učinek. To pomeni, da bo koncentracija toluena v raztopinah, ki jih obsevamo z UV-A sijalko ob prisotnosti  $\text{TiO}_2$ , padala hitreje, kot v odsotnosti  $\text{TiO}_2$ .

Z modelom prezračevalne naprave smo hoteli našim poskusom dodati uporabno vrednost. Model je bil zasnovan na podlagi lastnih idej in literature, kjer smo proučili dejavnike, ki vplivajo na fotokatalitski učinek  $\text{TiO}_2$ . Model naprave smo naredili iz pleksi stekla, aluminija, vezane plošče in mu dodali UV-A sijalko.

Hipoteza 2: Model bi lahko služil kot pilotna naprava za načrtovanje realne naprave za prezračevanje stavb, v kateri bi razgradili organska onesnažila.

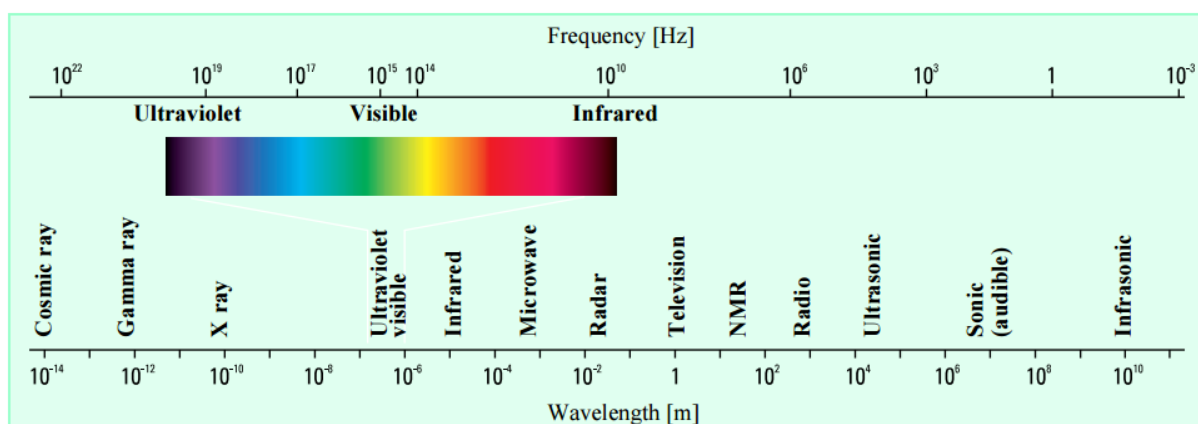


## 2 TEORETIČNO OZADJE

### 2.1 UV-VIS spektroskopija

#### 2.1.1 Elektromagnetni spekter

Elektromagnetni spekter je v celoti sestavljen iz valovnih dolžin oziroma frekvenc elektromagnetnih valov. Spekter se razteza vse od radijskih valov preko mikrovalov, infrardečih valov do vidne svetlobe, ultravijoličnih valov in rentgenskih žarkov in vse do gama žarkov, pri čemer ultravijolično sevanje zavzema le majhen del elektromagnetnega spektra. (Owen, 2000)



Slika 1: Elektromagnetni spekter (Owen, 2000)

Energija povezana z elektromagnetnim sevanjem je definirana po naslednji enačbi:

$$E = h\nu$$

pri čemer je  $E$  energija,  $h$  Planckova konstanta ( $6.62 \times 10^{-34}$  Js) in  $\nu$  frekvenca.

Za razumevanje elektromagnetnega sevanja je izjemno pomembno znanje o valovni dolžini in frekvenci. Elektromagnetno sevanje lahko definiramo kot kombinacijo izmenjujočih se električnih in magnetnih polj, ki potujejo skozi prostor z valovnim gibanjem. Ker sevanje deluje kot valovanje ga lahko izrazimo v obliki valovne dolžine ali frekvence. (Owen, 2000)

Valovna dolžina in frekvenca sta med seboj povezani z naslednjo enačbo:

$$v = c/\lambda$$

Pri čemer  $v$  predstavlja frekvenco,  $c$  svetlobno hitrost in  $\lambda$  valovno dolžino.

Iz zgornjih dveh enačb je razvidno, da imajo sevanja s kratko valovno dolžino večjo energijo, kot pa sevanja z dolgo valovno dolžino. V nekaterih primerih je ta energija zadostna, da povzroča zelene ali neželene fotokemične reakcije (na primer sončne opekline).

V primeru, ko sevanja reagirajo s snovjo, poteka mnogo procesov. Nekateri izmed njih so odboj, razpršitev, absorpcija, fosforescenca in fotokemične reakcije. Pri merjenju UV spektra želimo zgolj pojav absorpcije. (Owen, 2000)

### 2.1.2 Absorpcija in prepustnost (oz. transmitanca)

V primeru ko svetloba pada skozi ali pa se odbija od vzorca, je količina absorbirane svetlobe enaka razliki med vpadnim sevanjem ( $I_0$ ) in prepuščenim sevanjem svetlobe ( $I$ ). Količina absorbirane svetlobe je lahko izražena kot prepustnost ali absorpcija. Prepustnost oz. transmitanca ( $T$ ) je po navadi podana v obliki ulomka med intenziteto izstopajoče svetlobe ( $I$ ) in intenziteto svetlobe s katero vzorec osvetljujemo ( $I_0$ ) ali kot odstotek. Podana je z naslednjo enačbo. (Owen, 2000)

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ ali } \%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100$$

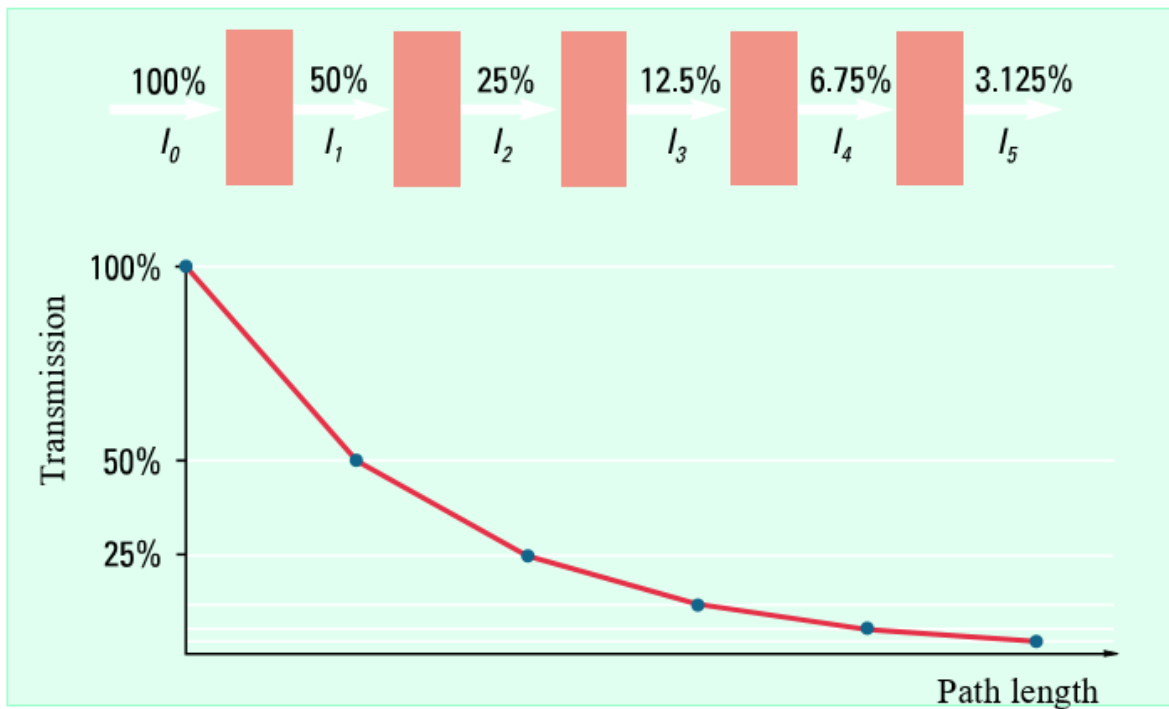
Absorpcija pa je enaka negativnemu logaritmu transmittance in je definirana z naslednjo enačbo.

$$A = -\log T$$

### 2.1.3 Beer-Bouguer-Lambertov zakon

Bouguer-Lambertov zakon pravi, da 100 fotonov svetlobe vstopi v celico in skozi njo pride zgolj 50 fotonov, lahko trdimo, da je prepustnost enaka 0.5 oziroma 50%. Če teh 50 fotonov ponovno vstopi v enako celico bo skozi njo prišlo 25 fotonov. (Owen, 2000)

Grafikon 1: Transmitanca in dolžina poti - Bouguer-Lambertov zakon (Owen, 2000)



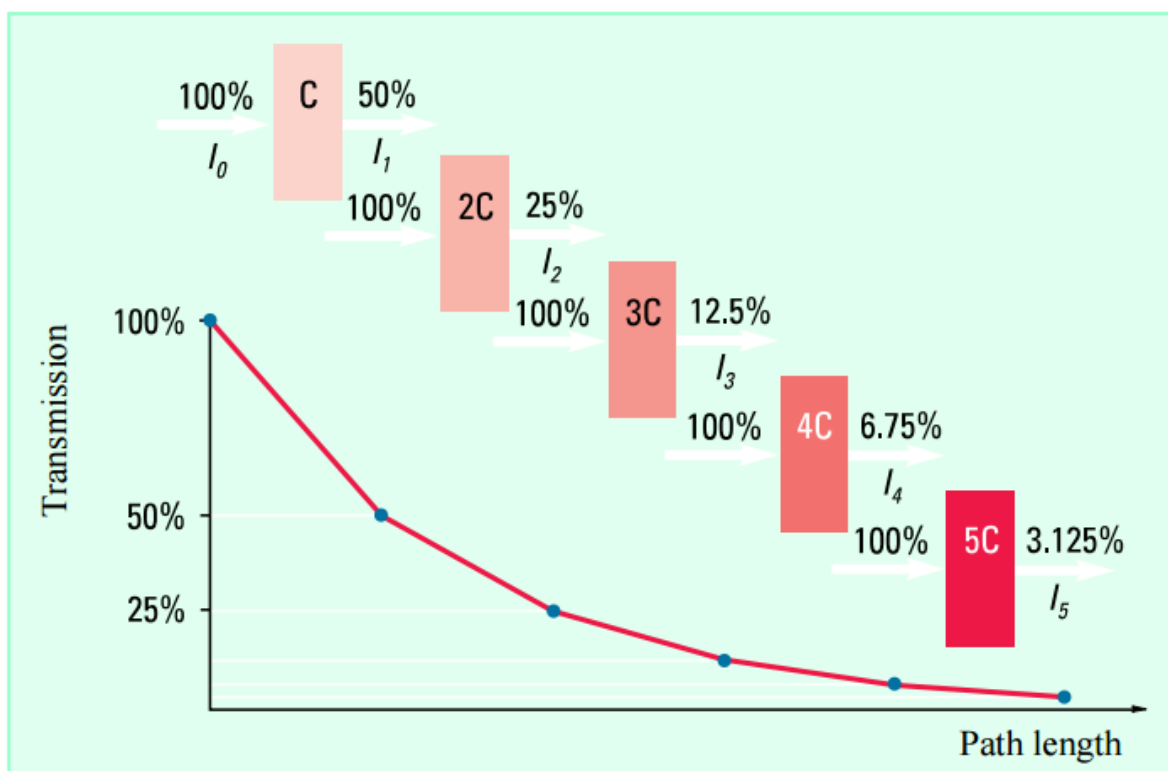
Lambert pa je bil prvi, ki je zaslužen, da je ta zakon zapisan v formuli, ki je takšna.

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-kb}$$

Za enačbo velja, da je  $I_0$  vpadno sevanje,  $I$  prepuščeno sevanje,  $e$  je baza naravnega logaritma,  $k$  je konstanta in  $b$  je dolžina poti, ki jo prepotuje svetlobo.

Beer je zakon Bougerja in Lamberta zgolj nekoliko spremenil, tako da je navajal koncentracije raztopine. Če oba zakona združimo dobimo naslednjo enačbo, pri kateri  $c$  predstavlja koncentracijo raztopine, ki absorbira svetlobo. (Owen, 2000)

Grafikon 2: Transmitanca in koncentracija – Beerov zakon (Owen, 2000)



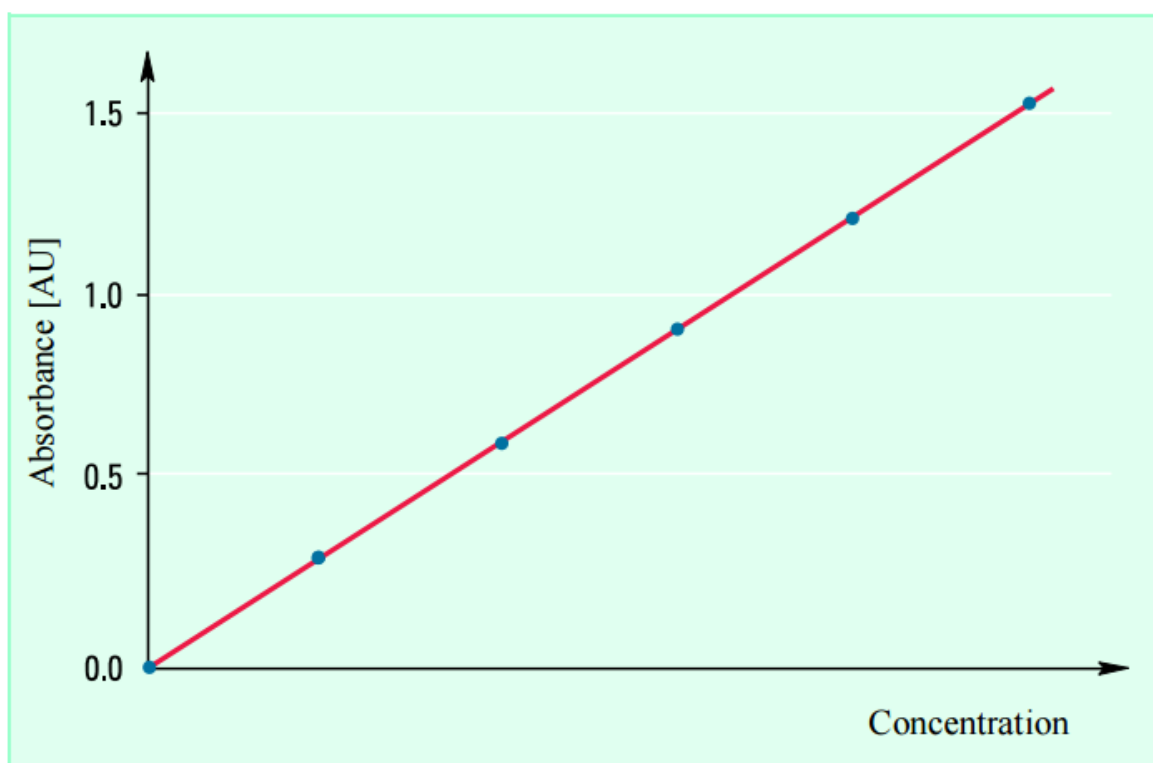
$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-kbc}$$

Enačbo lahko poenostavimo pri čemer uporabimo logaritmiranje, saj tako dobimo poenostavljen Beer-Bouguer-Lambertov zakon.

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

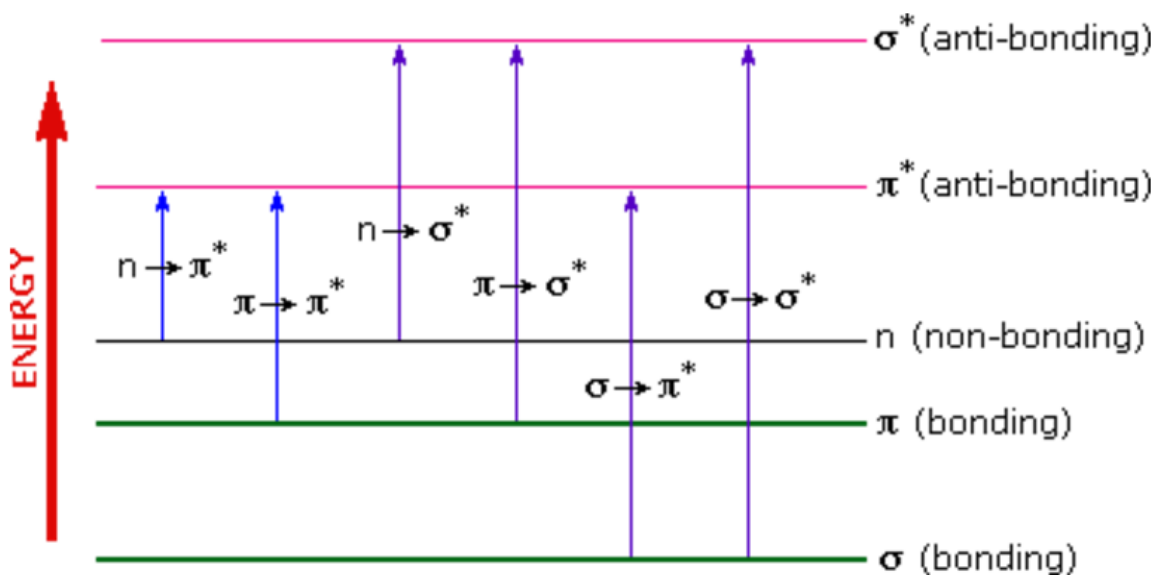
$\epsilon$  v enačbi predstavlja molarno absorpcijo. (Owen, 2000)

Grafikon 3: Beer-Bouguer-Lambertov zakon (Owen, 2000)



#### 2.1.4 UV-VIS spektroskopija

UV-spektroskopija je ena izmed tistih metod, ki se v kemiji uporabljajo vsakodnevno. Je metoda, pri kateri je snov, ki jo želimo preučiti, obsevana z monokromatsko UV-svetlobo, kar pomeni, da ima UV-svetloba zgolj eno valovno dolžino. Z obsevanjem pride do vzbujanja elektronov v orbitalah p, d in  $\pi$  (prav tako v  $\pi$ -konjugiranih sistemih-konjugirane dvojne vezi) s čimer lahko posledično to metodo uporabljamo za karakterizacijo snovi. (Kač, 2004) Ko govorimo o UV-spektroskopiji je nujno potrebno razumevanje sigma in pi orbital pri čemer govorimo o sigma orbitalah, ko je v molekuli prisotna ena kovalentna vez, o pi orbitalah pa, kadar govorimo o dvojnih ali trojnih kovalentnih vezeh. Zraven veznih orbital pa se tudi pojavijo razvezne orbitale, ki se nahajajo v energijskem nivoju, ki ni ugoden za molekulo in jih označimo s simboli  $\sigma^*$  in  $\pi^*$ . Orbitale, ki vsebujejo nevezne elektronske pare, so nevezne orbitale, in jih označimo z  $n$ . Stabilne, nevzbujene molekule imajo običajno svoje elektrone v veznih orbitalah in  $n$  orbitalah. Z absorbiranjem energije pa lahko ti elektroni preidejo v razvezne orbitale. (Clugston, 2000)



Slika 2: Prikaz energije potrebne za prestop elektronov iz veznih in neveznih orbital v protivezne molekulske orbitale (Reusch, 2013)

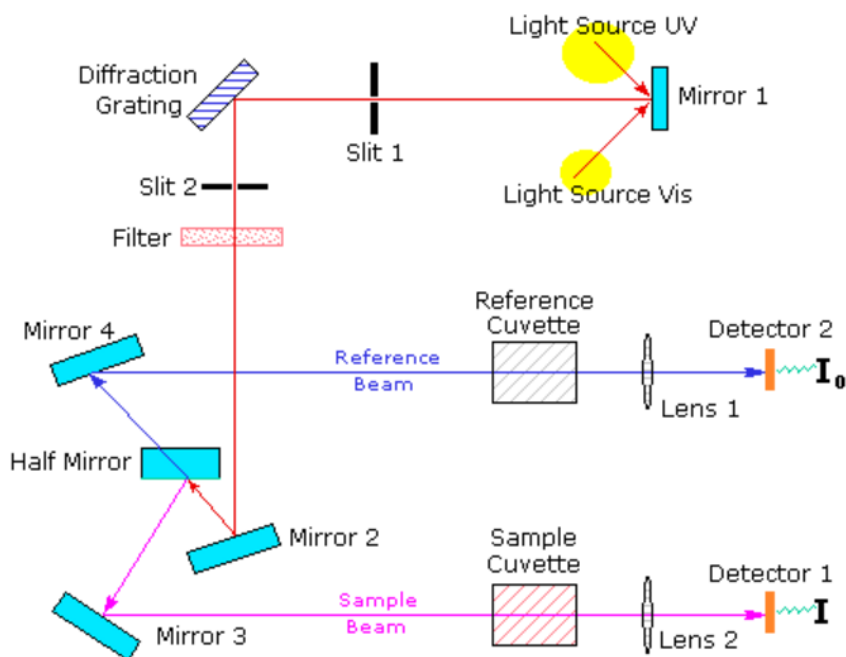
Energija, ki je potrebna za elektronsko vzbujanje v molekuli, je odvisna od tega, kako močno jedro veznih atomov privlači te elektrone. Ta energija se razlikuje pri posameznih atomih in je podobna pri posameznih skupinah atomov. Takšne skupine atomov s podobno karakteristiko imenujemo kromofore. (Clugston, 2000)

V posameznih kromoforih so mogoče različne tranzicije elektronov. Na primer v alkanih, ki vsebujejo zgolj enojno vez in nimajo nobenega neveznega elektronskega para, je možna le ena tranzicija in sicer iz  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Energija, potrebna za to tranzicijo, je relativno prevelika in zato predstavlja absorpcijo UV-svetlobe z valovno dolžino veliko premalo za detekcijo na večini inštrumentov. Čim so v molekuli prisotni nevezni elektronski pari ali dvojna vez, je tranzicija mogoča, saj je energija potrebna za tvorjenje razveznih orbital bistveno manjša. (Clugston, 2000)

Chromophore	Example	Excitation	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$	Solvent
C=C	Ethene	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15,000	hexane
C $\equiv$ C	1-Hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000	hexane
C=O	Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	290 180	15 10,000	hexane hexane
N=O	Nitromethane	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	275 200	17 5,000	ethanol ethanol
C-X X=Br X=I	Methyl bromide Methyl iodide	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$	205 255	200 360	hexane hexane

Slika 3: Prikaz valovnih dolžin posameznih molekul (Reusch, 2013)

Na podlagi diagrama je opisano delovanje tipičnega spektrometra. Najprej je UV žarek iz UV svetlobnega vira (rdeča puščica) ločen v komponentne valovne dolžine s pomočjo prizme ali uklonilne rešetke. Vsaka posamezna monokromatska UV valovna dolžina je nato ločena na dva enaka žarka s pomočjo pol zrcala. Posamezna žarka nato gresta eden skozi referenčno snov, drugi pa skozi raztopino katere absorpcijo želimo izmeriti. V relativno kratkem času spektrometer tako avtomatično izmeri vse komponentne valovne dolžine in jih običajno za UV območje prikaže na valovni dolžini med 200 in 400 nm. (Reusch, 2013)



Slika 4: UV spektrometer (Reusch, 2013)

## 2.2 Titanov dioksid in fotokataliza na TiO<sub>2</sub>

### 2.2.1 Splošno o titanovem dioksidu

Titanov dioksid spada v skupino oksidov prehodnih elementov in je eden izmed najbolj uporabnih anorganskih materialov na svetu. Poznamo več oblik titanovega dioksida, med katerimi je najbolj znana pigmentna oblika titanovega dioksida, v zadnjih letih pa se prav tako povečuje povpraševanje po ultrafini obliki. Večina njegovih lastnosti izhaja iz njegove polprevodniške narave in majhne velikosti delcev. Njegove raznovrstne aplikacije v vsakdanjem življenju se iz dneva v dan povečujejo, nekatere izmed njih so na primer UV absorpcijski transparentni premazi, UV zaščita in UV zaščita različnih komponent v elektroniki. Proizvodnjo TiO<sub>2</sub>, ki se iz leta v leto povečuje pa imamo tudi v Sloveniji in sicer v Cinkarni Celje. (Cinkarna Celje)



*Slika 5: Titanov dioksid v obliki prahu (vir: <https://www.milnica.si/wp-content/uploads/2013/10/titanijev-oksidi.jpg>)*

Proizvodnja titanovega dioksida poteka s pomočjo sulfatnega ali kloridnega procesa. Pri sulfatnem procesu ilmenit (FeTiO<sub>3</sub> mineral) reagira z žveplovno kislino v železo in titanov sulfat. Titanov hidroksid nato oborimo s pomočjo hidrolize, nato filtriramo in kalciniramo pri 900°C.

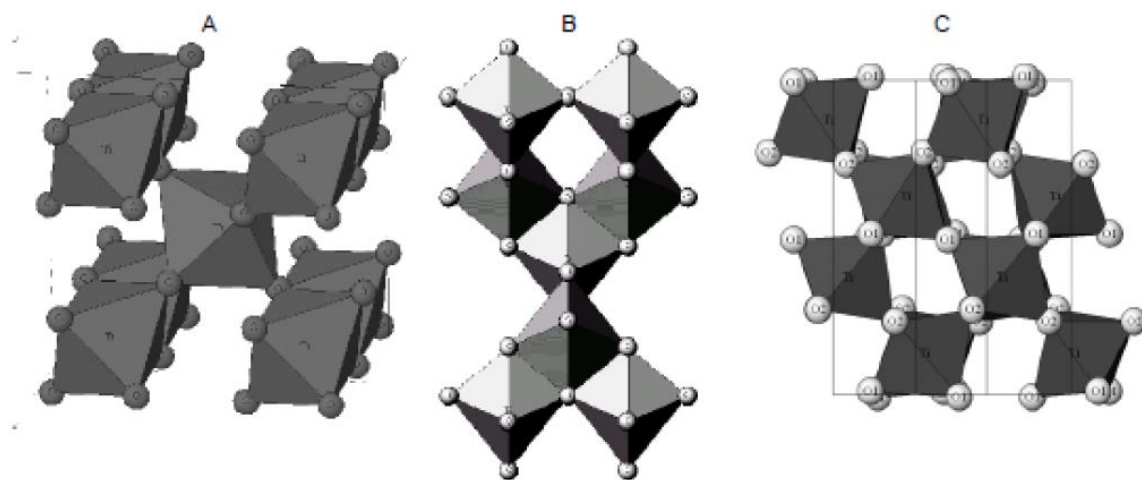


Pri procesu klorizacije uporabljamo rutil (eden izmed polimorfov, ki ga najdemo v naravi), ki reagira s klorom, s čimer pridobimo titanov tetraklorid, ki ga nato očistimo in oksidiramo. Tako dobimo zelo čist  $\text{TiO}_2$ . (Černigoj, 2007)

Titanov dioksid ne absorbira svetlobe v vidnem delu spektra, absorbira zgolj UV-svetlobo, zato je bele barve. Prvič so bile zaznane njegove fotokatalitske sposobnosti, ko so se pojavile določene spremembe na tkaninah, ki so vsebovale v pigmentih majhne delce  $\text{TiO}_2$  in so bile obsevane z UV-svetlobo. Podrobnejše preučevanje fotokatalitskih sposobnosti  $\text{TiO}_2$  se je začelo že v začetku 20. stoletja. Prav tako je bilo ugotovljeno, da lahko fotokatalitske sposobnosti še povečamo, če povečamo specifično površino, s čimer ustvarimo večje število aktivnih mest in posledično število interakcij med fotogeneriranimi oksidativnimi molekulami in organskimi hlapnimi onesnaževalci. (Račič, 2013)

### 2.2.2 Kristalna struktura

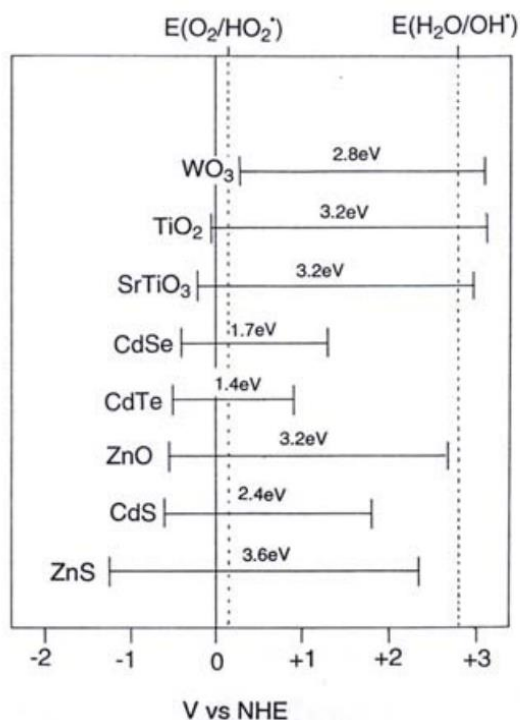
Titanov dioksid je material, ki ga najdemo v naravi v treh polimorfnih oblikah: anatas, rutil, brookit. Vse tri strukture imajo obliko oktaedra ( $\text{TiO}_6^{6-}$ ). (Černigoj, 2007) Osnovni gradniki  $\text{Ti}^{4+}$  centri, so obkroženi s šestimi  $\text{O}^{2-}$  ioni. Oktaedri so med seboj povezani preko skupnih robov in oglišč na različne načine. Med vsemi oblikami pa je najbolj stabilen pri vseh temperaturah in tlaku do 60 kbar rutil, ki je sestavljen iz oktaedrov, ki si delijo oglišča. (Račič, 2013)



Slika 6: Oblika kristalne strukture za A: anatas, B: rutil, C: brookit (Černigoj, 2007)

### 2.2.3 Polprevodniške lastnosti in tanke plasti TiO<sub>2</sub>

Material obravnavamo kot polprevodnik, če se pod vplivom energije vzbuja, kar pomeni, da elektroni prehajajo iz valenčnega v prevodni pas. Kot energija se po navadi uporablja UV sevanje. Eksperimentalno je bilo ugotovljeno, da ima anatas nekoliko večjo fotokatalitsko učinkovitost kot rutil. Energijska špranja med valenčnim in prevodnim pasom znaša pri anatasu  $E_g = 3,2$  eV. Iz tega sledi, da absorbira svetlobo pod 390 nm valovne dolžine. Da bi lahko za fotorazgradnjo uporabljali zgolj sončno svetlobo so potrebne nekatere optimizacije materiala, saj sončna svetloba vsebuje le okoli 10% UV območja. (Račič, 2013)



Slika 7: Energijska špranja med valenčnim in prevodnim pasom pri anatasu (Černigoj, 2007)

Titanov dioksid je prav tako zelo pomemben pri fotokataliznem učinkovanju saj je lahko nanešen na nosilni material v zelo tankih plasteh. Prav tako je lahko nanešen bistveno lažje s suspenzijo kot pa če bi bil zgolj v prahu. Nosilni material mora biti inerten, saj ne sme reagirati s plastjo. Pri našem poskusu smo uporabili silikagel v konstrukciji modela pa smo uporabili aluminij. Prav tako je pomembno, da so plasti tanke, saj je s tem katalizator imobiliziran in se ne meša z medijem. Če je nosilni material porozen, s tem povečamo površino katalizatorja in je tako stik z onesnažilom še učinkovitejši. (Račič, 2013)

## 2.2.4 Fotokataliza na TiO<sub>2</sub>

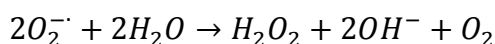
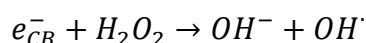
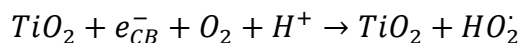
Prikazane so reakcije razgradnje lahko hlapnih organskih spojin z UV obsevanjem ob prisotnosti TiO<sub>2</sub> kot katalizatorja. (Račič, 2013)

Svetlobno vzbujena tvorba prostih elektronov in vrzeli:

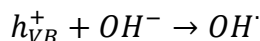
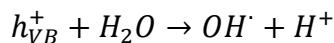


Z UV obsevanjem postane TiO<sub>2</sub> vzbujen delec, ki začne uspešno generirati pozitivno nabito vrzel v valenčnem pasu (VB-valence band), ki se porabi za uspešno razgradnjo organskih onesnažil. V procesu pa je prav tako potrebna poraba generiranih negativnih nabojev v prevodnem pasu (CB-conduction band) oziroma elektronov. (Račič, 2013)

Odstranitev elektrona iz prevodnega pasu:

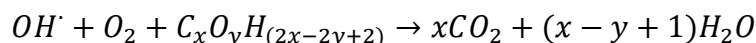


Reakcije vrzeli:

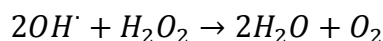
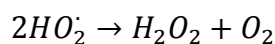
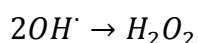
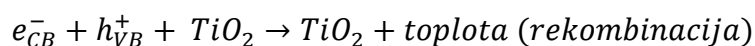


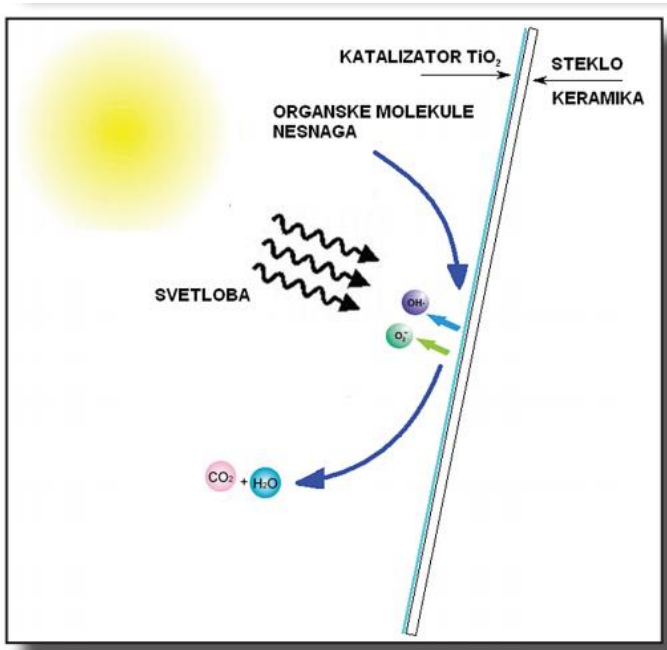
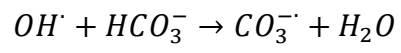
Pozitivne vrzeli in vzbujeni elektroni lahko narekujejo oksidacijske in redukcijske reakcije s spojinami, ki so absorbirane na površino katalizatorja. (Račič, 2013)

Oksidacija molekul organskih onesnažil:



Neproduktivne radikalske reakcije:





Slika 8: Posplošeni prikaz fotokatalize na  $\text{TiO}_2$  (Cinkarna Celje)

### **3 EKSPERIMENTALNI DEL**

#### **3.1 Fotokalitski razkroj toluena v vodnih raztopinah**

##### **3.1.1 Materiali**

Materiali:

- 5 čaš (500 mL),
- merilni valj (500 mL, 1 L),
- 2 bučki (1 L),
- stojala in epruvete,
- merilne pipete.

Kemikalije:

- toluen (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>; Sigma-Aldrich, ≥ 99,3 %),
- zidna barva Jupol (vinilacetatno vezivo, fina kalcitna in alumosilikatna polnila, titanov dioksid, celulozna gostila, voda),
- ploščice za tankoplastno kromatografijo - silikagel na alufoliji,
- deionizirana voda.

Laboratorijske aparature:

- UV-VIS spektrometer Perkin Elmer Lambda Bio,
- magnetni mešalnik WiseStir.

### 3.1.2 Obsevanje vzorcev toluena z UV-A svetlobo

Obsevanje vzorcev toluena v vodnih raztopinah z UV-A svetlobo smo izvajali v digestoriju, ki smo ga predhodno zaščitili z aluminijevo folijo, da ne bi bili izpostavljeni UV sevanju.



*Slika 9: Zaščita digestorija z alufolijo (lasten vir)*

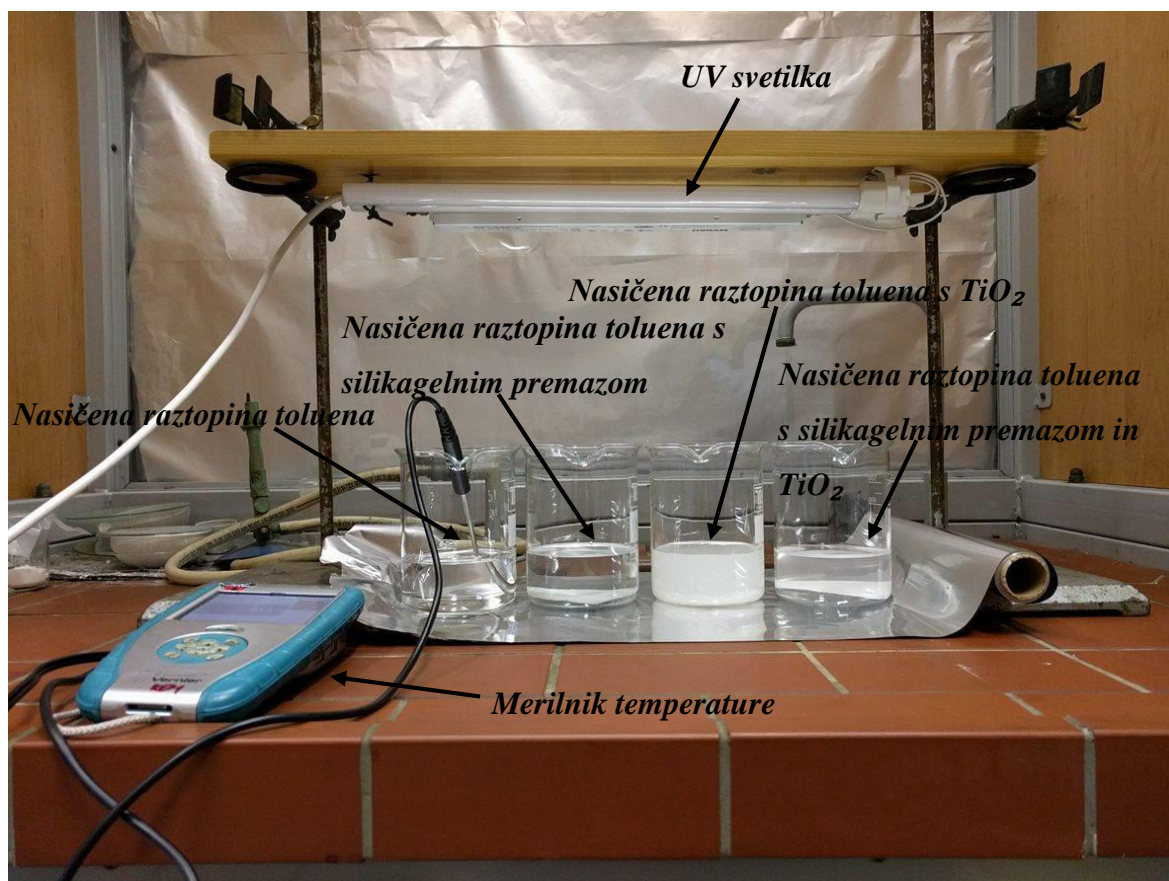
Najprej smo pripravili nasičeno raztopino toluena. 1,5 cm<sup>3</sup> toluena (v prebitku) smo stresali v bučki z 1 dm<sup>3</sup> deionizirane vode, nato smo jo pustili stati 1 dan. Tik pred uporabo smo jo prelili v lij ločnik, da smo odstranili prebitni toluen.

Vzporedno smo pripravili tudi premaz iz TiO<sub>2</sub> v eni izmed štirih čaš. Naredili smo tudi premaz TiO<sub>2</sub> z Jupolom na ploščico za tankoplastno kromatografijo in na eno ploščico za tankoplastno kromatografijo (oziroma silikagel) namazali samo z Jupolom.

Za poskus smo imeli pripravljenih pet čaš. Dve čaši sta vsebovali samo nasičeno raztopino toluena, ena je imela na ploščici za tankoplastno kromatografijo premaz iz Jupola in TiO<sub>2</sub>, ena pa je imela na ploščici za tankoplastno kromatografijo samo premaz iz Jupola. Peto čašo smo



pa pripravili že predhodni dan. Na njej je bil premaz iz Jupola in  $\text{TiO}_2$  namazan direktno na steklo. Nato smo v vsako čašo odmerili 200 ml nasičene raztopine toluena. V digestorij smo postavili štiri čaše in sicer čašo s nasičeno raztopino toluena v katero smo dodali tudi merilnik temperature in ostale tri čaše, ki so vsebovale premaze, kar prikazuje slika 11. Eno izmed petih čaš, kontrolno, smo postavili zunaj digestorija.



Slika 10: Čaše z UV svetilko (lasten vir)

Pripravili smo 21 navadnih laboratorijskih epruvet. Označili smo jih po enotnem sistemu. Nato smo digestorij zaprli in pripravili odštevalnik ter pričeli z obsevanjem vzorcev v skupnem trajanju 60 min. Vzorce smo iz čaš jemali s pipetami vsakih 10 minut. Motne vzorce smo centrifugirali 2 x 15 minut pri  $5000 \text{ min}^{-1}$ .

### 3.1.3 Merjenje koncentracije toluena

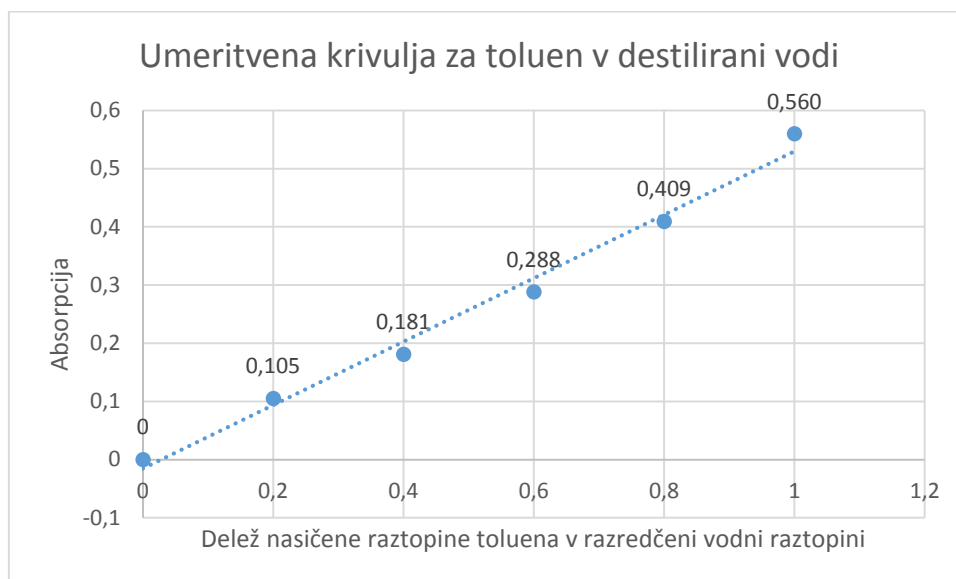
Koncentracijo toluena v vzorcih smo določali z merjenjem absorpcije z UV spektrometrom Perkin Elmer Lambda Bio. Najprej smo posneli absorpcijski spekter raztopine toluena pri vseh valovnih dolžinah, 200 – 900 nm. Ugotovili smo, da ima maksimum pri  $\lambda = 261$  nm, zato smo pri tej valovni dolžini opravili vse nadaljnje meritve. Delo je potekalo pa enakem postopku pri vseh vzorcih.

Kiveto smo pred merjenjem sprali z vzorcem, katerega absorpcijo smo kasneje merili. S tem smo kiveto pripravili za merjenje vzorca. Nato smo v kiveto nalili dovolj vzorca ter opravili merjenje.

Med možnostmi zapisa aparata najdemo možnost, ki nam prikaže krivuljo za eno samo valovno dolžino in nam poda podatke za absorpcijo. Pred merjenjem smo si pripravili umeritveno krivuljo. Za umeritveno krivuljo smo uporabili isto nasičeno raztopino toluena, kot za poskus s katerim smo dokazovali fotokalitski razkroj toluena v vodnih raztopinah. Pripravili smo pet 25 mL bučk. V eno smo odmerili natančno 25 mL nasičene raztopine. V naslednje pa po 20 mL, 15 mL, 10 mL in 5 mL in jih nato dopolnili z destilirano vodo do črte zarisane za 25 mL vsebine. Tako smo dobili pet bučk z redčeno raztopino toluena. Vzorce smo izmerili z UV-VIS spektrometrom Perkin Elmer Lambda Bio.



Grafikon 4: Umeritvena krivulja za toluen v destilirani vodi

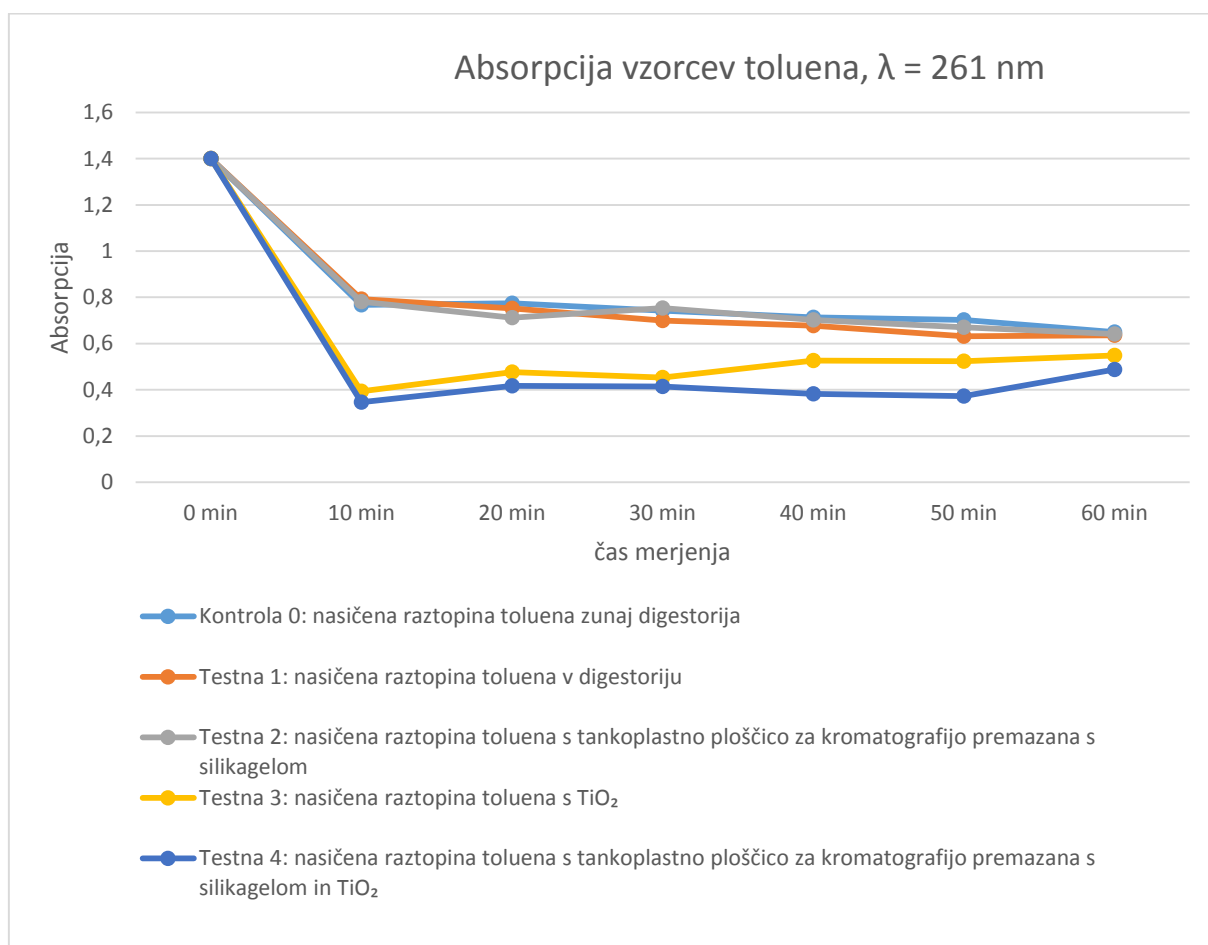


Grafikon 4 pokaže, da absorpcija narašča premo sorazmerno s koncentracijo toluena.

Tabela 1: Absorpcija vzorcev toluena,  $\lambda = 261 \text{ nm}$

Absorpcija ( $\lambda = 261 \text{ nm}$ )	Čas obsevanja (min)						
	0	10	20	30	40	50	60
Nasičena raztopina toluena zunaj digestorija Kontrolna 0 Brez UV, brez $\text{TiO}_2$	1,401	0,768	0,775	0,743	0,714	0,702	0,650
Nasičena raztopina toluena v digestoriju Testna 1 UV-A	1,401	0,793	0,752	0,700	0,677	0,632	0,636
Nasičena raztopina toluena s tankoplastno ploščico za kromatografijo premazana s silikagelom Testna 2 UV-A, silikagel ploščica	1,401	0,781	0,712	0,754	0,702	0,670	0,642
Nasičena raztopina toluena s $\text{TiO}_2$ (suspenzija) Testna 3 UV-A, $\text{TiO}_2$	1,401	0,393	0,477	0,453	0,527	0,524	0,548
Nasičena raztopina toluena s tankoplastno ploščico za kromatografijo premazana s silikagelom in $\text{TiO}_2$ Testna 4 UV-A, silikagel, $\text{TiO}_2$	1,401	0,347	0,417	0,414	0,383	0,372	0,487

Grafikon 5: Absorpcija vzorcev toluena,  $\lambda = 261 \text{ nm}$



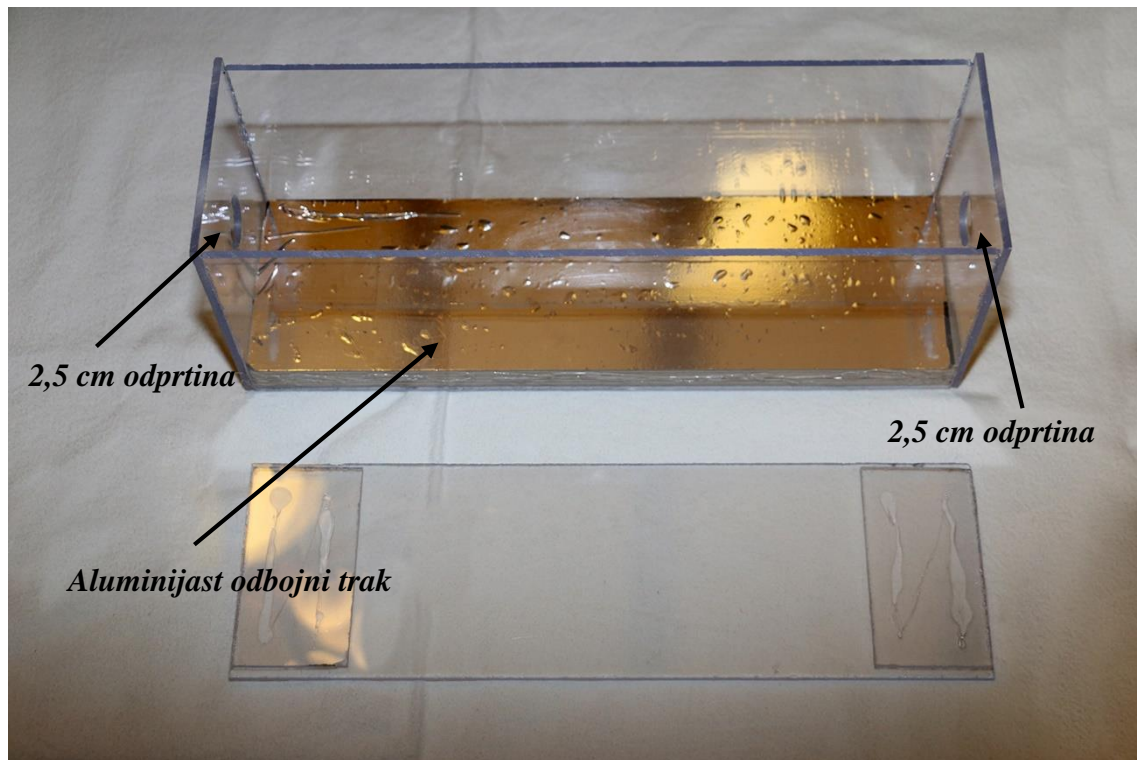
Absorpcija v vzorcih 0, 1 in 2 pada s časom v vseh treh primerih podobno. Ker je absorpcija premo sorazmerna s koncentracijo toluena, lahko sklepamo, da v teh vzorcih na tak način pada koncentracija toluena. UV obsevanje torej ni imelo vpliva na razkroj toluena, prav tako ne sam silikagel. Vzrok padanja absorpcije je le izhlapevanje toluena iz vodne raztopine. Pri vzorcih 3 in 4, to je v prisotnosti  $\text{TiO}_2$ , v prvih 10 minutah absorpcija izrazito pade, kasneje vidimo, da absorpcija počasi narašča. Toluen se razkroji, ker pri obsevanju poteka oksidacija, ki jo sprožijo radikali OH. Domnevali smo, da poteče popolna oksidacija, pri katerem sta produkta  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , ki ne absorbirata v UV območju. To pomeni, da bi morala absorpcija vzorcev ves čas obsevanja padati. Sklepamo, da pri našem poskusu ne poteče popolna oksidacija toluena in so produkti nepopolne oksidacije aldehidi in organske kisline, ki absorbirajo v UV območju.

### 3.2 Inovacijski predlog: model komore za fotokatalitski razkroj v prezračevalnih sistemih

V inovacijskem predlogu smo razvijali idejo, kako rezultatom, ki smo jih pridobili v laboratoriju, dodati uporabno vrednost v prezračevalnih sistemih zgradb.

Izdelali smo komoro, ki bi jo uporabili kot pilotno napravo za preučevanje razgradnje hlapnih ogljikovodikov v prezračevanem sistemu. En del komore je iz pleksi stekla in ponazarja reaktor v morebitnem realnem izdelku. Drugi del je iz vezane plošče, ki predstavlja ohišje komore, znotraj katere je UV-A svetilka.

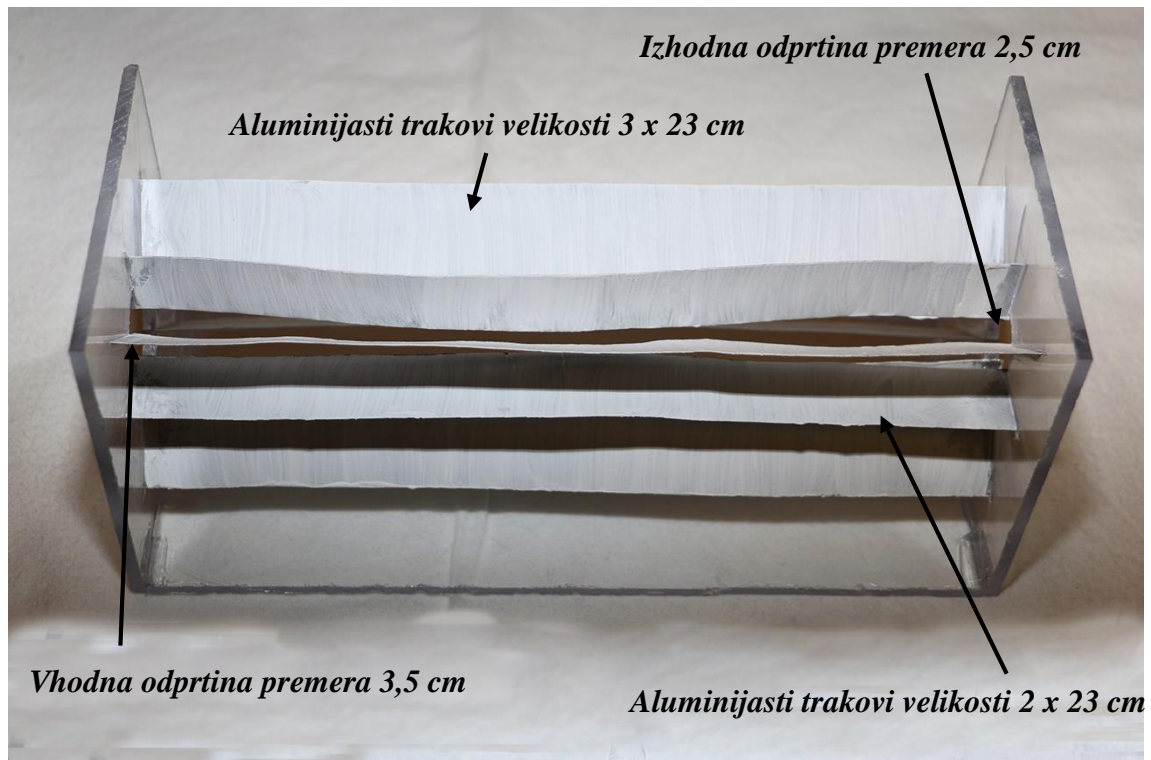
Reaktor iz pleksi stekla smo izdelali v merilu 10 x 10 x 35 cm. Za dno smo uporabili vezano ploščo z namenom, da je model trdnejši. To vezano ploščo smo prelepili z aluminijastim odbojnim trakom od katerega se odbija bodisi sončna svetloba bodisi UV svetloba svetilke. To smo naredili z namenom povečati učinkovitost vpliva UV svetlobe, ki se v celoti odbija in tako doseže tudi dele aluminijastih trakov, na katere svetloba neposredno ne posije. Dele pleksi stekla smo povezali z vročim silikonskim lepilom. Na obeh straneh smo naredili 2, 5 cm odprtino. Na eni strani skozi to odprtino dovajamo onesnažen zrak na drugi strani pa izhaja prečiščen zrak. V reaktor smo na osnovo iz pleksi stekla namestili aluminijaste trakove, ki smo jih premazali z Jupol barvo, ki v realnem izdelku predstavlja porozno plast  $\text{TiO}_2$ .



*Slika 11: Reaktor iz pleksi stekla (lasten vir)*

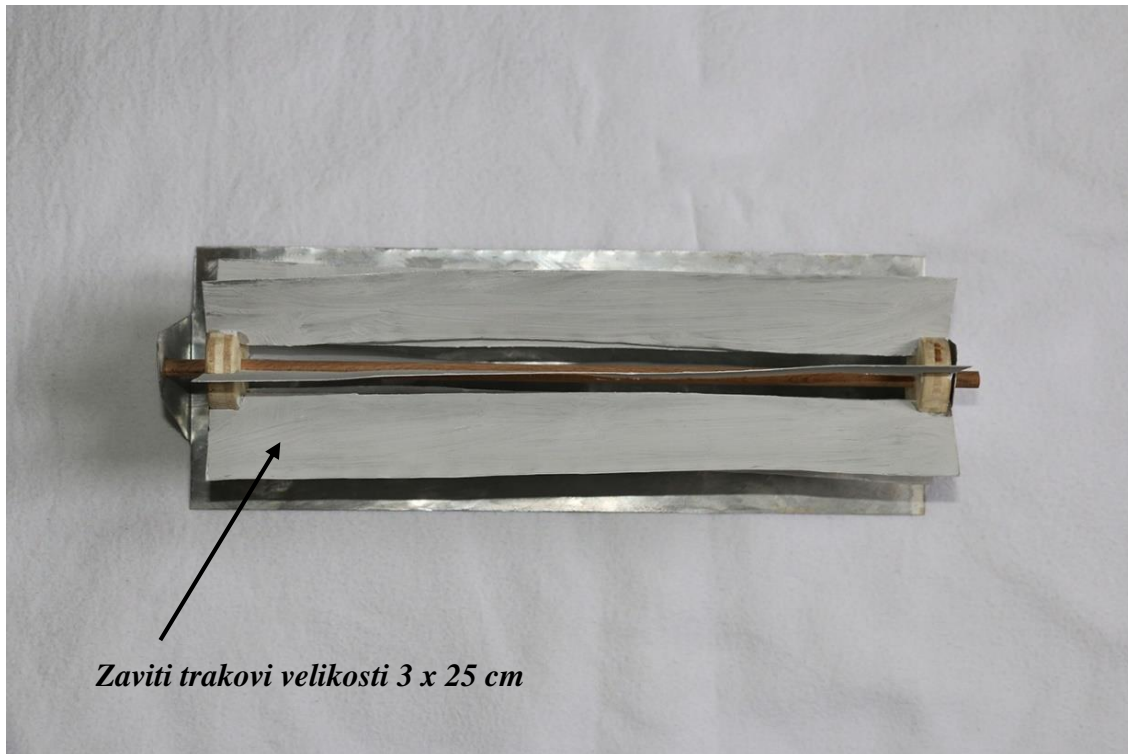
Aluminijaste trakove smo namestili na dva načina.

Prvič so aluminijasti trakovi nameščeni trdno na osnovo iz pleksi stekla. V zgradbo smo namestili osem aluminijastih trakov obdelanih z Jupol barvo. Štirje so veliki 3 x 23 cm, štirje pa 2 x 23 cm. Na vhodni strani je odprtina osnove iz pleksi stekla z odprtino 3,5 cm na izhodni pa 2,5 cm z namenom, da se pretok zraka upočasni.



*Slika 12: Fiksno nameščeni aluminijasti trakovi (lasten vir)*

Drugi način nameščanja aluminijastih trakov pa je na osnovo iz aluminija. Šest aluminijastih trakov velikosti 3 x 25 cm je nameščenih na leseno os premera 6 mm na katero je nameščena vezana plošča premera 3 cm, ki drži te trakove. Trakovi so zaviti v obliki spirale z namenom, da predstavljajo možnost vrtenja. To vrtenje bi v realnem izdelku povzročilo gibanje zraka skozi reaktor. To smo prikazali z namenom, da bi dosegli boljši stik molekul v onesnaženem zraku s  $\text{TiO}_2$  in tako omogočili večjo učinkovitost naprave.

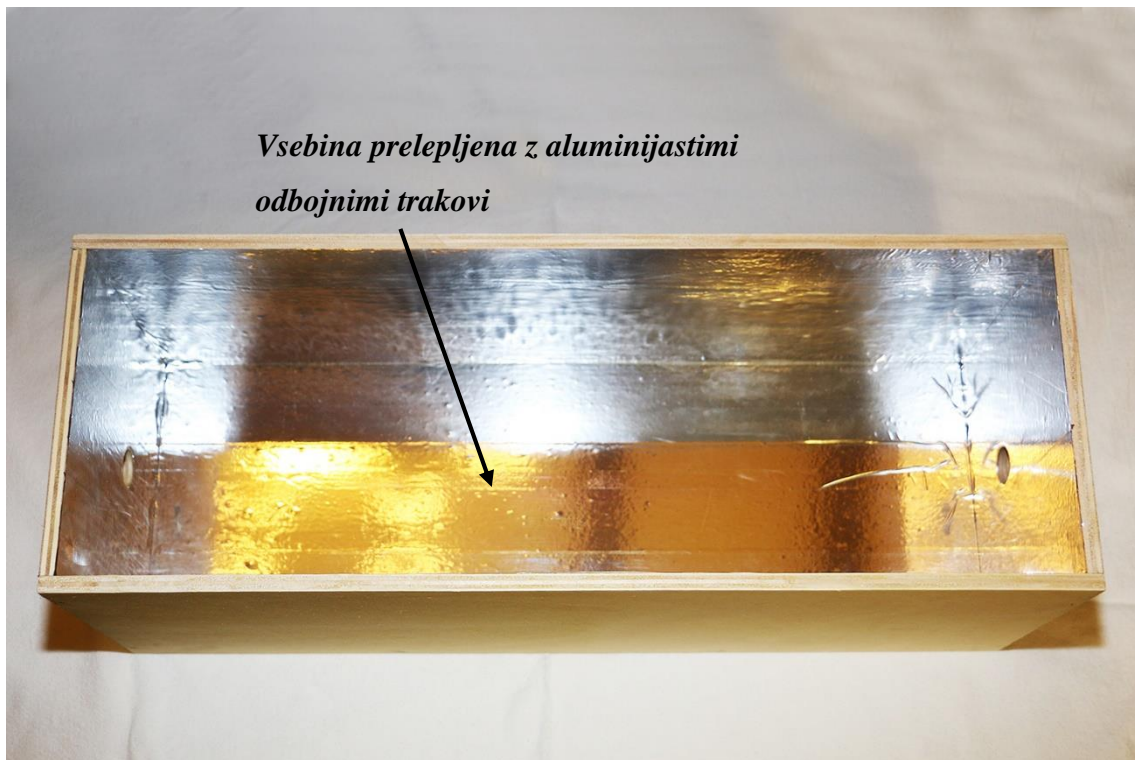


*Slika 13: Aluminijasti trakovi nameščeni v spiralasti obliki (lasten vir)*

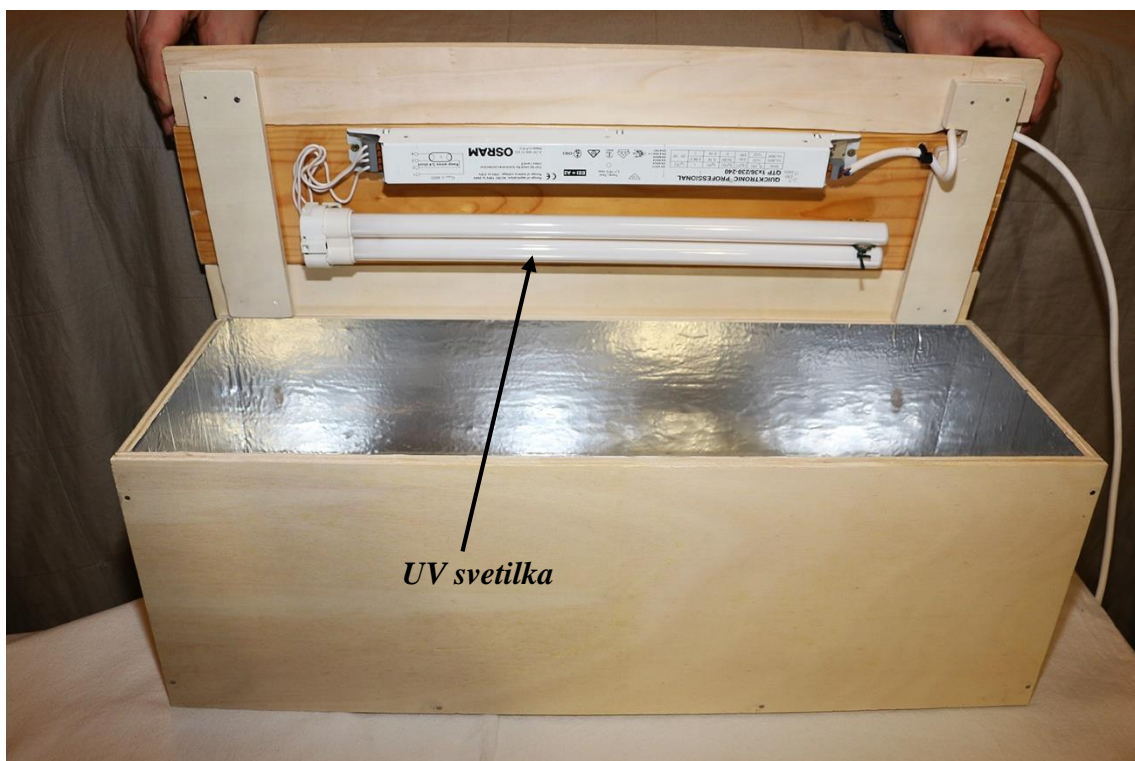
Če bi uporabili le pleksi reaktor z enim ali drugim načinom nameščanja aluminijastih trakov, bi ju bilo možno uporabiti le takrat, ko sije direktna sončna svetloba.

Ker bi to pomenilo omejitev uporabe čistilne naprave zraka, smo pripravili še ohišje, v katerega smo namestili UV-A sijalko, ki bi v realni napravi omogočala čiščenje zraka tudi ob oblačnih dnevih in ponoči. To komoro smo izdelali iz vezane plošče in je velika 22 x 20 x 60 cm. V njo je možno vstaviti reaktor iz pleksi stekla, v katerem so aluminijasti trakovi pobarvani z Jupol barvo. Lesena komora ima na eni strani 2,5 cm odprtino za vstop zraka in na drugi strani enako za izstop. Lesena komora je po celotni notranji površini oblepljena z aluminijastim odbojnim trakom od katerega se odbija UV-A svetloba sijalke. To je narejeno z namenom povečati vpliv UV-A svetlobe na učinkovitost naprave, kajti tako dosežemo, da UV-A svetloba pada na  $\text{TiO}_2$  tudi na mestih, ki jih drugače ne bi dosegla. V pokrov lesene komore smo namestili UV-A sijalko.

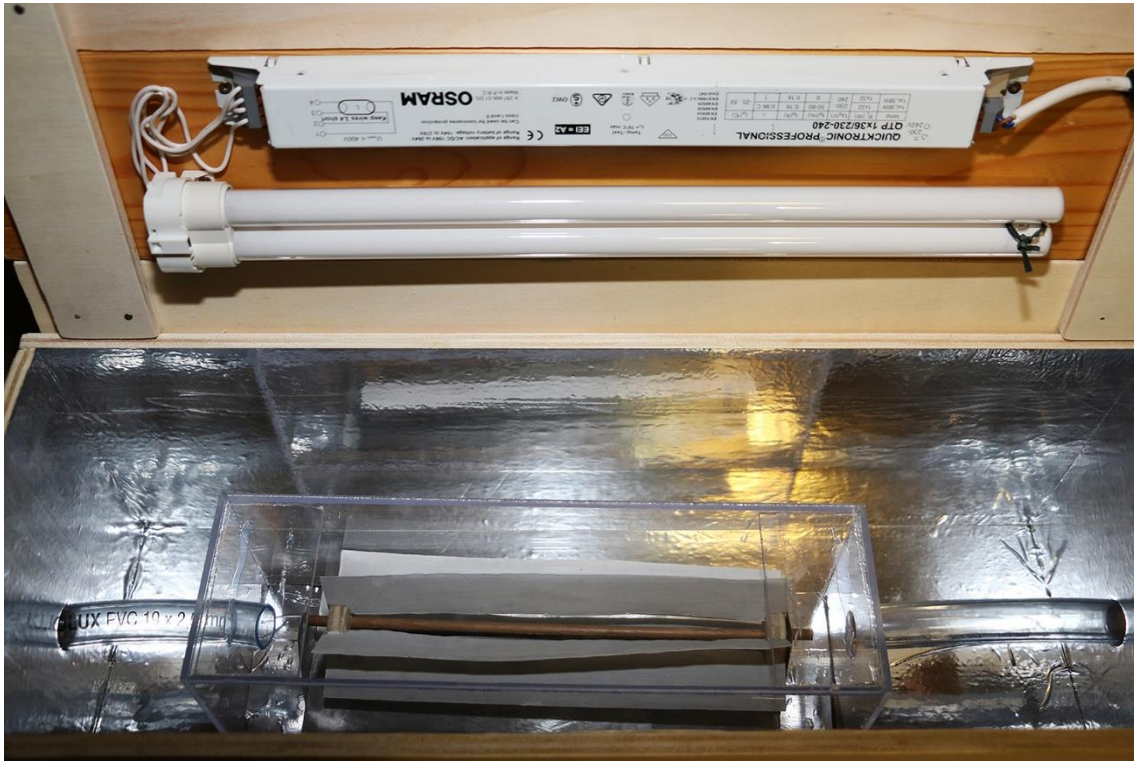




*Slika 14: Komora s aluminijasto oblogo (lasten vir)*



*Slika 15: Zunanja zgradba komore z UV svetilko (lasten vir)*



*Slika 16: Notranjost komore z reaktorjem (lasten vir)*



## 4 RAZPRAVA

### 4.1 Uspešnost fotokatalitske razgradnje toluena

Z eksperimentom smo potrdili, da se toluen hitreje razgradi, če ga obsevamo z UV-A ob prisotnosti TiO<sub>2</sub> za razliko od raztopin, ki smo jih obsevali brez TiO<sub>2</sub>. S tem smo potrdili hipotezo 1. Slabost naše metode je, da nismo mogli z gotovostjo izračunati hitrosti razgradnje toluena. Težava je bila v tem, da je toluen zelo hlapen, mi pa nismo imeli možnosti dela v zaprtem sistemu. Tako nam je toluen ob vsakem vzorčenju izhlapeval iz posod; hlapenje je potekalo hitreje kot naš proces analiziranja vzorcev. Padanje koncentracije toluena lahko deloma pripišemo hlapenju in deloma razkroju toluena, vendar težko ocenimo, v kakšnem deležu.

### 4.2 Kalkulacija stroškov za izdelavo realne komore za proces fotokatalize na TiO<sub>2</sub>

Za izdelavo pilotne naprave bi potrebovali najprej nosilce titanovega oksida, ki bi bil v našem primeru aluminij. Potrebovali bi ga približno v velikosti 750 × 1000 mm in debelini 1,00 mm. Okvirno smo izračunali ceno potrebnega aluminija na spletni strani Pločevine.si dostopne na spletnem naslovu: <http://www.plocevine.si/#sirina=1000&dolzina=2000>. Cena bi znašala 17 € po kosu. Iz tega aluminija bi prav tako izdelali ohišje celotne naprave, saj bi z dodatnim poliranjem aluminija dosegli veliko odbojnost UV svetlobe v notranjosti komore. Okvirna velikost izdelka 500\*150\*180 mm.

Naš model prav tako potrebuje cev, prepustno za UV-A. Idealna bi bila iz kremenčevega stekla, a stane okrog 80 € za dolžino 500 mm s premerom 100 mm, zato predlagamo uporabo navadnega stekla, saj je dovolj prepustno za UV-A. Cena takšne cevi ocenjujemo na 2 €. Cenik je dostopen na spletnem naslovu: [http://www.g-v-b.de/File/p\\_q\\_tubes\\_e\(1\).pdf](http://www.g-v-b.de/File/p_q_tubes_e(1).pdf)

Prav tako potrebujemo UV-A svetilko, ki bi omogočila fotokatalizo na delcih titanovega dioksida, ter hkrati uničila mikroorganizme, ki bi se znašli v zraku. Cena svetilke bi za 24 cm svetilko znašala okrog 10 €. Ponudbo smo našli na spletnem naslovu: <http://www.svetila.com/si/1032-uv-a-actinic>

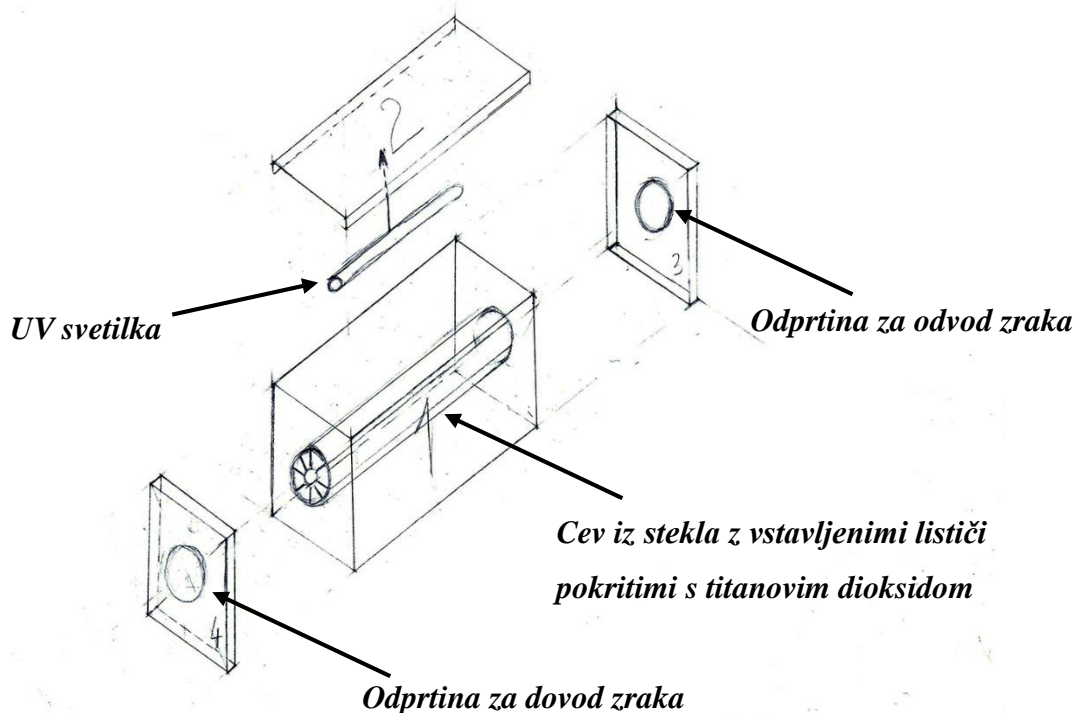
Najpomembnejša komponenta našega sistema je titanov dioksid. Nakup le tega je možen v obliki prahu. Cena različnih oblik titanovega dioksida se giblje med 99,00 in 345,00 € za

kilogram. Za en sistem bi porabili okrog 0.01 kg kar bi zneslo okrog 3 €. Cenik je dostopen na spletni strani: <http://www.nanomaterials.iolitec.de/Download-document/695-Price-List-Nano2015.html>

Če bi pa želeli namesto fiksne vrteči model bi potrebovali k temu še dva ležaja in os kar bi zneslo okoli 5 €. Ležaje bi bilo potrebno vtisniti v aluminijaste nosilce, ki bi jih vstavili v stekleno cev. Vrtenje bi povzročilo gibanje zraka skozi sistem.

Za delovanje našega sistema potrebujemo samo ventilator, ki nam vpihava onesnažen zrak skozi sistem in ti ventilatorji so razmeroma poceni, 15 do 20 €. Če ima stavba vgrajen rekuperacijski sistem ventilacije, bi našo napravo lahko priključili pred cevjo za dovod zraka.

V našem primeru bi porabljen material za pilotno napravo stal okoli 40 €.



Slika 17: Shematski prikaz izdelka

Domnevamo, da hipoteza 2 velja. S takšno pilotno napravo bi lahko opravljali nadaljnje meritve, s katerimi bi preučili razmerje med želenim pretokom onesnaženega zraka, površino katalizatorja, prostornino reaktorja ter učinkovitostjo razgradnje organskih onesnažil.

Predvidevamo, da bi za povečanje kapacitete naprave lahko namestili več reaktorskih cevi vzporedno okoli ene UV-A sijalke.

Nanos katalizatorja bi bilo potrebno opraviti na način, ki je opisan v diplomskem delu (Račič, 2013): na aluminijev nosilec nanese plast suspenzije  $\text{SiO}_2$  z vezivi, nato v več plasteh suspenzijo  $\text{TiO}_2$  ter segrevamo na  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Takšna naprava je trajna, saj se med delovanjem ne obrablja. Strošek je zgolj začetna investicija.

## **5 DRUŽBENA ODGOVORNOST**

Dandanes je naše življenjsko okolje vse bolj onesnaženo. Ljudje si moramo prizadevati, da preprečujemo nadaljnje onesnaženje. V primeru že onesnaženega okolja pa moramo delovati tako, da se stanje izboljšuje. Prav je, da pridobivamo znanje o možnih načinih razkroja onesnažil, saj s tem povečujemo možnost pravih odločitev za obnovo onesnaženega okolja. Upava, da je tudi najin inovacijski predlog prispevek k kvalitetnejšemu zraku v našem bivalnem okolju.

## **6 ZAKLJUČEK**

Z eksperimentom smo potrdili, da se toluen hitreje razgradi, če ga obsevamo z UV-A ob prisotnosti  $\text{TiO}_2$  za razliko od raztopin, ki smo jih obsevali brez  $\text{TiO}_2$ .

Izdelali smo model naprave za razgradnjo organskih onesnažil v zraku. Ocenjujemo, da bi bila cena materiala za realno pilotno napravo okoli 40 €.

Domnevamo, da hipoteza 2 velja. S takšno pilotno napravo bi lahko opravljali nadaljnje meritve, s katerimi bi preučili razmerje med želenim pretokom onesnaženega zraka, površino katalizatorja, prostornino reaktorja ter učinkovitostjo razgradnje organskih onesnažil.

## 7 LITERATURA

1. OWEN, Tony. 2000. Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy : Primer. Nemčija : Agilent Technologies 2000. ISBN 5980-1397E.
2. REUSCH, William. 2013. Visible and Ultraviolet Spectroscopy [online]. [citirano 31. feb. 2016; 12:50]. Dostopno na spletnem naslovu: <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/spectrum.htm>
3. KAČ, Milica. 2004. Kemija : Leksikon. Tržič : Učila International. ISBN 961-233-429-3
4. CLUGSTON, Michael, FLEMMING, Rosalind. 2000. Advanced chemistry. Oxford : Oxford University Press. ISBN 0-19-914633-0
5. RAČIČ, Matic. 2013. Fotokatalitsko čiščenje zraka s TiO<sub>2</sub> nanodelci na poroznem nosilcu. Nova Gorica : Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanosti o okolju.
6. ČERNIGOJ, Urh. 2007. Photodegradation of organic pollutants in aqueous solutions catalyzed by immobilized titanium dioxide: Novel routes towards higher efficiency. Nova Gorica : University of Nova Gorica Graduate school.
7. Cinkarna Celje. Ultrafini TiO<sub>2</sub> [online]. [citirano 31. feb. 2016; 13:50]. Dostopno na spletnem naslovu: [http://www.cinkarna.si/si/files/default/tio2/uftio2/cc\\_uftio2\\_broura.pdf](http://www.cinkarna.si/si/files/default/tio2/uftio2/cc_uftio2_broura.pdf)