

Svojstva močenja celuloznih materijala obloženih ZnO

Kraljiček, Tihana

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka / Sveučilište u Rijeci**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:194:691043>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-07**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Physics - PHYRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI,
FAKULTET ZA FIZIKU

Studijski program Fizika i znanost o okolišu

Tihana Kraljiček

SVOJSTVA MOČENJA CELULOZNIH MATERIJALA OBLOŽENIH ZnO

Završni preddiplomski rad

Mentorica: izv. prof.dr.sc. Gabriela Ambrožić
Komentorica: doc.dr.sc. Maria Kolympadi Markovic

Rijeka, 2023.

Zahvala i posveta

Najveća hvala izv.prof.dr.sc. Gabrieli Ambrožić za mentorstvo, beskrajnu podršku i vjeru u mene. Hvala puno i mojoj komentorici doc.dr.sc. Mariji Kolympadi Markovic za prve korake u svijetu eksperimenata. Hvala Vam objema za prenesenu ljubav prema znanosti.

Zahvaljujem se i svojoj obitelji: mami Svjetlani, tati Zlatku, braći Mateju i Josipu, bakama, djedovima, stricu Tihomiru i zaručniku Marku. Iako sam imala jako teške periode tokom svog fakultetskog obrazovanja, ovaj rad posvećujem svima vama jer ništa ne bih uspjela da me vi niste svakodnevno bodrili i navijali za mene. Posebnu posvetu upućujem svom anđelu djedu Mati i tati Zlatku jer sam od njih nasljedila ljubav prema prirodnim predmetima.

Također hvala svim mojim prijateljima za podršku i oprostite za svaki preskočeni izlazak jer je fakultet uvijek bio najbitniji.

Hvala svim mojim kolegicama i kolegama za suradnje, nesebično pomaganje i dijeljenje istih fakultetskih muka.

*Na kraju želim dodati da je **vjera u sebe** najvažnija te da uz malo rada, truda i volje sve se može uspjati.*

Vaša Tihana

SAŽETAK

Usljed ubrzanog rasta industrijalizacije, onečišćenje voda industrijskim organskim otpadima je postao jedan od vodećih problema suvremene civilizacije. U ovome radu naglasak je na ispitivanju svojstava potencijalnog pročišćivača koji bi omogućio razgradnju organskog polutanta na ekološki prihvatljive produkte, a da pritom bude ekonomski isplativ.

Izabrani materijal koji je korišten kao supstrat je celuloza, jedan od najrasprostranjenijih biopolimera. Na uzorke celuloze su putem ALD tehnike Depozicije atomskih slojeva (eng. ALD, atomic layer deposition) deponirani tanki slojevi cinkovog oksida (ZnO). Korištena su dva instrumentalna postava ove precizne tehnike: termički ALD i plazmom potpomognuti ALD. Radi sposobnosti stvaranja reaktivnih oksidanata pod utjecajem UV svjetlosti, ekonomičnosti i ekološke prihvatljivosti, cinkov oksid je upotrebljen kao fotokatalizator. Za određivanje kinetike razgradnje modelnog polutanta (metil oranž, MO) primjenjena je UV/VIS spektroskopija.

Nakon eksperimentalnog izvođenja, napravljena je statistička obrada te su ključni podatci prikazani grafički. U početku izlaganja uzoraka UV zračenju uočavaju se sličnosti između termičkog i plazmom potpomognutog ALD-a, a nakon perioda od 80 minuta izloženosti UV zračenju nastaju prve razlike između ova dva postava. Na temelju rezultata eksperimenta, neznatnu bržu razgradnju MO pokazala je metoda termičkog ALD s uzorkom celuloze.

Nadalje, kako bi se utvrdila apsorpcija celuloznog materijala rađen je eksperiment u kojem je mjerena masa uzoraka u istim vremenskim razmacima, a da su pritom uzorci bili uronjeni u vodu ili ulje. Preračunavanjem se dobio postotak apsorpcije uzoraka. Najveću hidrofilnost i oleofobnost pokazala je čista celuloza, dok je celuloza obložena termičkim putem ZnO pokazala najveću oleofilnost (40,48%) i najmanju hidrofilnost (72,00%) u odnosu na ta tri uzorka.

U konačnici celulozni materijal s cinkovim oksidom posjeduje značajan potencijal da uz preinake bude efikasan pročišćivač vode.

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Ultraljubičasta/vidljiva (UV/Vis) spektroskopija.....	2
2.1.1. Elektronski prijelazi	3
2.1.2. Beer-Lambertov zakon	5
2.2. Fotokataliza	6
2.2.1. Cinkov oksid.....	8
2.3. Celuloza	9
2.4. Metil oranž	10
2.5. Depozicija atomskih slojeva (ALD).....	10
3. EKSPERIMENTALNI POSTAV I MJERENJA.....	11
3.1 ALD depozicija ZnO na celuloznom supstratu	11
3.2. Priprema otopine MO	12
3.3 Mjerenja fotokatalitičkih svojstava	12
3.4. Mjerenja svojstva močenja	15
4. REZULTATI MJERENJA I RASPRAVA.....	16
4.1. Rezultati mjerenja s UV peći.....	16
4.2. Mjerenja sposobnosti upijanja vode i ulja	19
5. ZAKLJUČAK.....	21
POPIS LITERATURE.....	22
POPIS SLIKA	24

1.UVOD

Ubrzan rast industrijalizacije u suvremenom društvu doveo je do zabrinjavajućeg onečišćenja voda industrijskim organskim otpadima, predstavljajući jedan od najvažnijih ekoloških izazova današnjice. Ovaj rad istražuje svojstva potencijalnog pročišćivača koji bi omogućio razgradnju organskih polutanata u ekološki prihvatljive produkte, uz istodobno naglasak na ekonomske aspekte.

U teorijskom dijelu istraživanja, detaljno je objašnjeno što je UV/Vis spektroskopija, kako funkcionira i koje su njene glavne karakteristike. Također su opisani ključni materijali koji čine osnovu ispitivanih uzoraka - celuloza i cinkov oksid. Celulozni materijali su široko korišteni u različitim industrijama zbog svojih izvanrednih mehaničkih svojstava i ekološke prihvatljivosti. Međutim, kako bi se povećala njihova trajnost i otpornost na različite vanjske utjecaje, često se oblažu tankim slojem cinkovog oksida (ZnO). Cinkov oksid je materijal s izvanrednim svojstvima, uključujući visoku otpornost na koroziju, antibakterijske karakteristike i sposobnost apsorpcije ultraljubičastog zračenja. U okviru istraživanja, detaljno je objašnjena tehnika Depozicije atomskih slojeva ALD (eng. Atomic Layer Deposition), koja se koristi za oblaganje uzoraka celuloze tankim nanometarskim slojem cinkovog oksida. Ova tehnika omogućuje precizno kontroliranje debljine sloja i homogenost depozicije, što je od ključne važnosti za postizanje željenih svojstava materijala.

Uz to, fokusiralo se na istraživanje svojstava močenja celuloznih materijala obloženih cinkovim oksidom. Močenje ili sposobnost materijala da upija tekućinu, ključna je karakteristika u mnogim primjenama, uključujući filtraciju, medicinske tekstilne proizvode i ambalažu. Analiziralo se kako oblaganje celuloznih materijala s cinkovim oksidom utječe na njihovu sposobnost močenja polarnom vodom i nepolarnim uljem te kako ovo svojstvo može poboljšati ili prilagoditi različite aplikacije [1,2]. Osim toga, naveden je i utjecaj uvjeta oblaganja cinkovog oksida na konačne karakteristike materijala. Razumijevanje ovih svojstava može doprinijeti razvoju inovativnih materijala s poboljšanom funkcionalnošću i širom primjenom u različitim industrijama. Kako bi se analizirala mogućnost primjene cinkovog oksida obloženog na celulozi u razgradnji organskih polutanata, korištena je otopina metil oranža kao modelni organski polutant. Metil oranž spada u sintetička azo bojila i njegova prisutnost u tragovima može uzrokovati mutagene i kancerogene učinke na ljude ili život u vodi.

Eksperimenti su se sastojali od dva različita postava. Prvi eksperiment fokusirao se na

ispitivanje razlike u razgradnji metil oranža između termičkog i plazmom potpomognutog taloženja atomskog sloja cinkovog oksida na celulozi. Drugi eksperiment usmjeren je na analizu apsorpcijskih svojstava celuloze nakon oblaganja cinkovim oksidom. Svi koraci eksperimenata pažljivo su opisani, a rezultati su podvrgnuti statističkoj obradi kako bi se osigurala pouzdanost dobivenih podataka.

Na temelju analize rezultata eksperimenata, izračunatih podataka i statističke obrade, doneseni su zaključci koji pružaju vrijedan uvid u svojstva močenja celuloznih materijala obloženih cinkovim oksidom. Ovi zaključci mogu pružiti smjernice za daljnja istraživanja i primjenu ovih materijala u raznim industrijama, posebice u područjima ekološke zaštite i tehnologije za čišćenje okoliša.

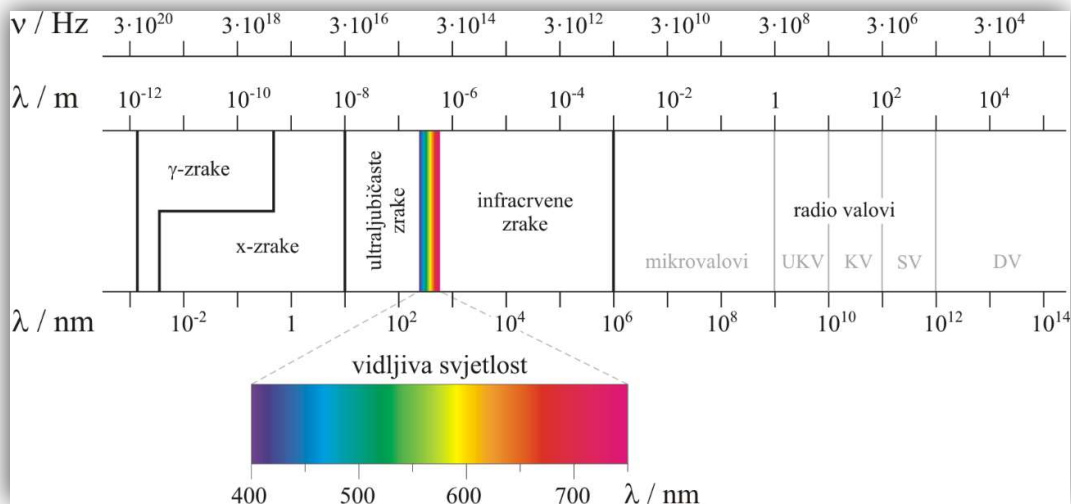
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Ultraljubičasta/vidljiva (UV/Vis) spektroskopija

Spektroskopija je znanstvena tehnika koja se koristi za proučavanje interakcije elektromagnetskog zračenja s materijom. Primjenjuje se u različitim područjima prirodnih znanosti kako bi pružila informacije o sastavu i strukturi tvari. Ultraljubičasta/vidljiva, tj. UV/Vis spektroskopija je apsorpcijska metoda pri kojoj se upotrebljava zračenje iz ultraljubičastog područja te vidljivog područja zračenja.

Vidljivo područje obično je raspona valnih duljina 400-750nm, dok ultraljubičasto područje seže između 200-400nm. [3]

Na slici 2.1. prikazan je cijeli elektromagnetski spektar.



Slika 2.1. Elektromagnetski spektar [4]

Osim valnih svojstava, elektromagnetsko zračenje se može predočiti i kao skup energetskih čestica koje se nazivaju fotoni. Svaki foton ima svoju specifičnu količinu energije. Upravo radi te energije, foton ima sposobnost pobuđivanja vanjskih (valentnih) elektrona u atomu ili molekuli. Proces u kojem molekula apsorbira kvant energije te prelazi iz stanja niže energije, poznatiju kao osnovno stanje (E_0), u stanje više energije (tkz. pobuđeno stanje) naziva se apsorpcija. [3]

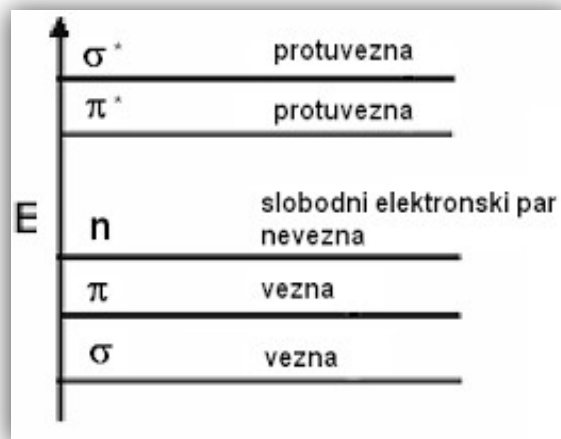
Za proces apsorpcije ključno je da energija fotona bude jednaka razlici energija između osnovnog i pobuđenog stanja. Prema 1.Bohrovom postulatu energija je „kvantizirana“, odnosno molekula posjeduje diskretni skup energetskih nivoa.

Energija fotona dana je relacijom umnoška Planckove konstante h čija je vrijednost $h=6,626 \cdot 10^{-34}$ Js i frekvencije :

$$E=h\nu \quad (1)$$

2.1.1. Elektronski prijelazi

Apsorpcijom određenih valnih duljina UV i vidljive svjetlosti događaju se elektronski prijelazi unutar molekule sa osnovne molekulske orbitale na višu molekulsku orbitalu. Molekulske orbitale obično navodimo sljedećim redoslijedom kao što je detaljnije prikazano na slici 2.1.1. : σ , π , n , σ^* i π^* (gdje simbol * predstavlja antiveznu orbitalu).



Slika 2.1.1. Molekulske orbitale [5]

Ukupna energija molekule zbroj je elektronske, vibracijske te rotacijske energije. S obzirom da je prijelaz elektrona vrlo brz te ne dolazi do promjene u položaju jezgre često se zanemaruje rotacijska energija. Svako elektronsko stanje sastoji se od niza vibracijskih razina. [5]

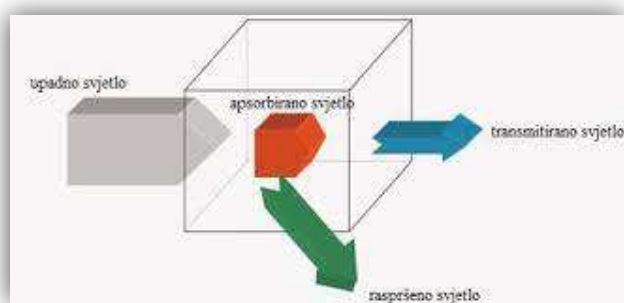
Apsorpcija zračenja povećava energiju molekule što uzrokuje prijelaz elektrona iz vezne u antiveznu orbitalu. Razlikujemo HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) te LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) orbitale. Prema samom nazivu HOMO orbitala je energetski najpopunjenija, dok je LUMO energetski najniže nepopunjena orbitala.

Mogući su sljedeći prijelazi : $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$. Za pobuđenje u σ orbitalama potrebno je uložiti puno energije stoga su ti prijelazi najmanje zastupljeni.

Karakteristični prijelazi za kvalitativnu analizu organskih molekula u području od 200 do 800 nm su $\pi \rightarrow \pi^*$ te $n \rightarrow \pi^*$ prijelazi jer zahtijevaju manje energije pa su ujedno takvi prijelazi najzastupljeniji. [5]

2.1.2. Beer-Lambertov zakon

Kvantitativna analiza UV/Vis spektroskopije bazire se na Beer-Lambertovom zakonu. Ako na uzorak pada svjetlosni snop, dio tog snopa se apsorbira, transmitira ili raspršuje. Transmisija se odnosi na prolazak svjetlosti kroz materiju, a da pri tome transimitirani snop zadržava smjer ulaznog snopa. U raspršenju dio svjetlosti mijenja svoj smjer širenja. Slika 2.1.2. prikazuje slikovito objašnjenje pojmova transmisije, raspršenja i apsorpcije. [6]



Slika 2.1.2. Prolazak svjetlosti [6]

Svaka molekula može upiti određenu količinu zračenja. Apsorpcija se povećava s brojem molekula koje upiju zračenje. Temeljem ovih činjenica dolazi se do Beer-Lambertovog zakona koji povezuje apsorbanciju (A), koncentraciju otopine (c), molarni apsorpcijski koeficijent (ϵ) i duljinu optičkog puta (d):

$$A = \epsilon cd \quad (2)$$

Svaka molekulska vrsta ima svoj univerzalni apsorpcijski koeficijent izražen u $\text{dm}^3/(\text{mol cm})$. Nadalje mjerne jedinice za koncentraciju otopine su mol/L, a duljina optičkoga puta najčešće je u centimetrima.

Pomoću definicije transmisiju se izražava omjerom snopa zračenja koji je prošao kroz uzorak (P) i početnog snopa zračenja (P_0):

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

Iz ovoga slijedi da je relacija:

$$A = -\log T \quad (4)$$

koja predstavlja vezu između apsorpcije i transmitacije.

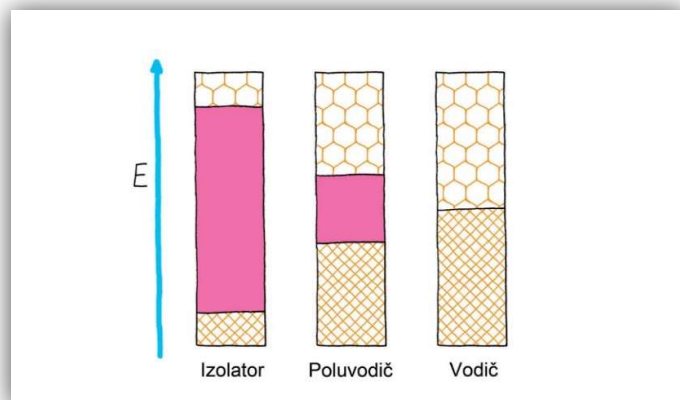
Iz mjerenja se stvara spektar (u ovom slučaju UV/Vis spektar) koji pokazuje razinu apsorpcije svjetla u ovisnosti o valnoj duljini. Analiziranjem spektra moguće je iščitati maksimum koji predstavlja najviši dio apsorpcije. Koncentracija otopine ispitivane tvari može se odrediti analitički korištenjem iskazanoga Beer-Lambertovog uz pomoć vrijednosti maksimuma.

2.2. Fotokataliza

Proces u kojem se kemijske reakcije pokreću ili ubrzavaju primjenom svjetlosti naziva se fotokataliza. Fotokatalizatori su materijali koji imaju sposobnost poticanja kemijske reakcije uz pomoć svjetlosti.

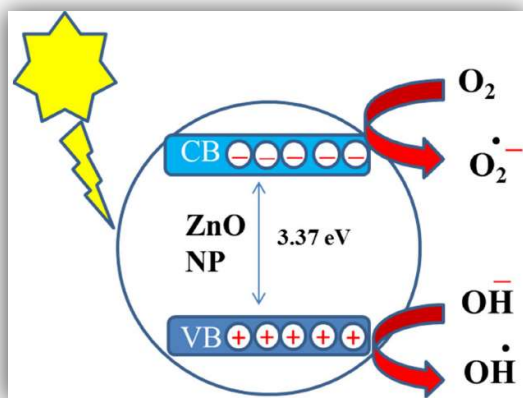
Najčešći fotokatalizatori su poluvodičke prirode poput titanijevog dioksida ili cinkovog oksida.

U eksperimentalnom dijelu korišten je upravo cinkov oksid (ZnO) koji apsorbira u ultraljubičastom području, a razlog tome je širina njegove zabranjene zone koja iznosi 3,37 eV. [7]



Slika 2.2.1. Širina zabranjene zone [8]

Na slici 2.2.1. prikazane su razlike u širini zabranjene zone (označena rozom bojom), kod: izolatora, poluvodiča i vodiča. Valentna vrpca prikazana je kosim crtama, a vodljive vrpce krugovima. Kako bi elektroni mogli doći iz valentne u vodljivu vrpcu, energija upadne svjetlosti mora biti veća od energije zabranjene zone. O širini zabranjene zone ovisi kakve je materijal prirode.



Slika 2.2.2. Širina zabranjene zone ZnO [9]

Dva su ključna koraka u fotokatalizi. Prvi korak je proces fotoekscitacije koji obično stvara parove elektrona i šupljina, ispod ili na površini poluvodičkog fotokatalizatora (npr ZnO, sl. 2.2.2.). Naime, energija iz svjetlosti potiče elektrone u fotokatalizatoru da „skoče“ na višu energetska razinu. Elektroni iza sebe ostavljaju pozitivno nabijenu prazninu, tkz. šupljinu. Oni elektroni i šupljine s višom energijom mogu reagirati s drugim molekulama što uzrokuje različite kemijske reakcije. Drugi korak uključuje procese kemijske reakcije inducirane ekscitonima tj. kvazičesticama koje međusobno interagiraju. [7]

Rezultat navedenih reakcija je da se tvari mijenjaju ili razgrađuju, često u ekološki prihvatljive produkte. Stoga je velika primjena kod pročišćivanja zraka i vode te u proizvodnji solarnih ćelija.

2.2.1. Cinkov oksid

Cinkov oksid je anorganski spoj koji se sastoji od atoma cinka i kisika, kemijske formule ZnO. U prirodi se pronalazi kao mineral *cinkit* koji je u obliku bijelih heksagonskih kristala.



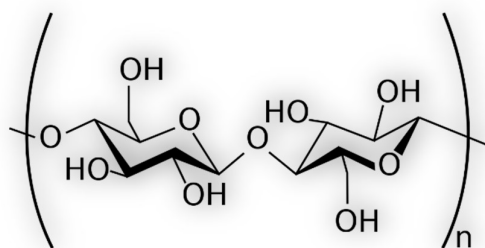
Slika 2.2.1. Prah cinkovog oksida [10]

Na sobnoj temperaturi je u obliku bijelog praha (sl. 2.2.1) Grijanjem na zraku postaje žute boje kao posljedica gubitka strukturnog kisika. Cinkov oksid ima amfoterno svojstvo što znači da se otapa u kiselinama i lužinama, ali je zato gotovo netopiv u vodi. Ističe se značajnom apsorpcijom ultraljubičastog zračenja zbog poluvodičkog karaktera.

Zbog raznolikosti metoda za proizvodnju ZnO, kao što su taloženje iz pare, taloženje u vodenoj otopini, hidrotermalna sinteza i dr., omogućeno je dobivanje proizvoda s česticama različitih oblika, veličine i prostorne strukture. Široke je primjene na područjima kemijske, elektroničke, farmaceutske, automobilske industrije itd. [10,11]

2.3. Celuloza

Celuloza je jedan od najvažnijih i najrasprostanjenijih prirodnih materijala na svijetu. Organski je polimer koji se sastoji od dugih lanaca glukoze. Strukura celuloze ilustrirana je na slici 2.3., gdje indeks n predstavlja niz dugih lanaca.



Slika 2.3. Struktura celuloza [12]

Celuloza je osnovni sastojak stijenki biljaka jer im pruža čvrstoću i izdržljivost. Glavni izvor celuloze su drveća te biljke poput pamuka, lana i konoplja. Proizvodnja celuloze započinje postupkom ekstrakcije vlakana iz tih biljaka, a zatim se obrađuje u različite proizvode. [13] Najpoznatija primjena celuloze je u proizvodnji papira. Široka uporaba celuloze je također u područjima: tekstilne, farmaceutske te prehrambene industrije.

U posljednjim desetljećima celulozni proizvodi postali su sve važniji u kontekstu održivosti i obnovljivih izvora energije. Takvi proizvodi postali su privlačni zbog svoje lake razgradivosti, niske cijene i mehaničke fleksibilnosti. [2]

Papirnati materijali već sada uvelike zamjenjuju plastiku te nastavljaju privlačiti pozornost za brojna istraživanja, npr. naprednih hibridnih materijala za dekontaminaciju vode. [14]

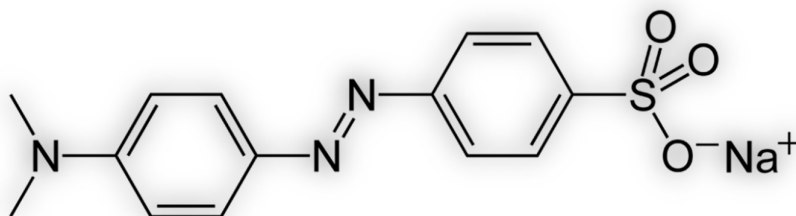
U nastavku eksperimentalnog dijela upotrebljena do kraja neobrađena celuloza, bijele boje

pod komercijalnim nazivom *Sodra Green*.

2.4. Metil oranž

Jedan od najpoznatijih indikatora koji se koristi u kiselo-bazičnoj titraciji je metil oranž (MO), čija je kemijska formula $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$.

Struktura metil oranža uključuje azo vezu (dvostruku vezu između dušikovih atoma) i aromatske prstene (slično sl. 2.4.) Pri sobnoj temperaturi MO je prah narančaste boje.



Slika 2.4. Struktura metil oranža [15]

Preferirani naziv prema IUPAC-u je

natrijev 4-[[[4(dimetilamino)fenil]diazetil]benzen-1-sulfonat. Stabilan je organski spoj koji ne reagira trajno s kiselinama ili bazama, već umjesto toga mijenja boju iz crvene u žutu vodenj kiselj otopini. Njegov efektivni raspon kao indikatora u vodenim otopinama je između 3,1 pH i 4,4 pH. [16]

Metil oranž je korišten kao reprezentativni azo-polutant budući da apsorbira UV/Vis svjetlost te se stoga može analizirati putem UV/Vis spektroskopije.

2.5. Depozicija atomskih slojeva (ALD)

Depozicija atomskih slojeva ili skraćeno ALD, je tehnika za precizno nanošenje tankih nanometarskih filmova na površine materijala (supstrata).

ALD je tehnika modifikacije površine supstrata u parnoj fazi koja se odvija sekvencijalnim reakcijama plinovitih reaktanata (prekursora) na površini čvrstog supstrata. Takvo pulzno uvođenje reaktanata rezultira depozicijom homogenog tankog filma čak i na poroznim materijalima kao što je složena i isprepletana struktura neobrađenog papira. [2]

Koristi se u proizvodnji poluvodičkih čipova, za zaštitu površina, poboljšanje fizičko-kemijskih svojstava materijala itd.

Najbitnija karakteristika je vrlo precizna kontrola debljine i sastava sloja.

Dvije glavne varijante ALD tehnike su termičko taloženje atomskih slojeva (ThALD) i plazmom potpomognuto taloženje atomskih slojeva (PEALD).

Kod termičke metode koristi se termička energija za aktivaciju reagensa i kemijske reakcije koja stvara tanki sloj materijala. Postiže se zagrijavanjem supstrata na temperaturi gdje se kemijski proces odvija. PEALD metoda koristi plazmu za aktivaciju reagensa i kemijske reakcije. Plazmu se definira kao visoko energično stanje materije koja se postiže izlaganjem plinova električnom polju. Koristi se za generiranje aktivnih radikala koji omogućuju formiranje tankih slojeva i na nižim temperaturama.

3. EKSPERIMENTALNI POSTAV I MJERENJA

Ispitivani su uzorci celuloze naziva *Sodra Green* čija je prosječna debljina diska 0,09 milimetara i promjer diska 0,6 milimetara. [17]

3.1 ALD depozicija ZnO na celuloznom supstratu

Na uzorke celuloze su putem opisan ALD tehnike (Beneq TFS 200ALD) nanešeni tanki slojevi ZnO. Proučavana je razlika u svojstvima između termičkog i plazmom

potpomognutom nanošenja. Za razgradnju upotrebljen je metil oranž.

Uvjeti pod kojima su rađena taloženja cinkovim oksidom na celulozu su sljedeći [17]:

1. Termički ALD ZnO:

250 izmjeničnih ciklusa dietil cinka (Et_2Zn) i vode pri temperaturi 130°C na obje strane celuloznog diska. Pulzna sekvencija: 200 ms $\text{Et}_2\text{Zn}/1\text{s N}_2/ 180\text{ ms voda}/1\text{s N}_2$.

2. Plazmom potpomognut ALD ZnO:

150 izmjeničnih ciklusa dietil cinka (Et_2Zn) i vode pri temperaturi 130°C na obje strane celuloznog diska. Pulzna sekvencija: 200 ms $\text{Et}_2\text{Zn}/1\text{s N}_2/ 180\text{ ms voda}/1\text{s N}_2$.

U drugom dijelu eksperimenta provjeravana su apsorpcijska svojstva vode i ulja uzoraka celuloze sa ZnO.

3.2. Priprema otopine MO

Izvagano je 1,07 miligrama metil oranža na analitičkoj vagi (sl. 3.1.1.), a zatim je otopljeno u 100 mililitara destilirane vode ($c_1=1,07 \cdot 10^{-2}$ g/mL). Otopina se razrijedila na način da se ispipetiralo 25 mililitara i dodalo 75 mililitara destilirane vode. Ovim postupkom smanjila se četiri puta koncentracija otopine ($c_2=2,675 \cdot 10^{-3}$ g/mL).

3.3 Mjerenja fotokatalitičkih svojstava

U dvije kvarcne kivete se pomoću mikropipete (sl. 3.1.2.) stavi 2,5 mililitra razrijeđene otopine MO i označi se razina. Potom se u jednu kivetu doda jedan uzorak celuloze na koju je nanesen ZnO termički putem, a u drugu uzorak celuloze s ZnO nanešenim plazmenim putem. Radi stabilizacije koncentracije ispočetka uzorci su bili u tami 20 minuta pa su napravljena prva mjerenja. Nakon toga uzorci su bili još 20 minuta u tami pa su započeta mjerenja u vremenskim intervalima od 40 minuta UV zračenja. Intenzitet svjetla unutar UV peći (sl. 3.1.4.) bio je namješten na 35%. Važno je napomenuti da se nakon svakih 40 minuta provjeravala oznaka razine MO. UV/Vis spektrofometar (sl. 3.1.5.) je uređaj pomoću kojeg se mjerio intenzitet apsorpcije svjetla u uzorcima. Zadnje mjerenje rađeno je nakon 240 minuta. S opisanim postupkom pokušao se razgraditi metil oranž i utvrditi postoji li razlika između ThALD i PEALD metode nanošenja ZnO.



Slika 3.1.1. Analitička vaga (*Mettler Toledo XA 105 Dual Range*)



Slika 3.1.2. Mikropipeta



Slika 3.1.3. Uzorci u kvarcnim kivetama i otopina MO



Slika 3.1.4. UV peć (*Intelli-Ray 600*)



Slika 3.1.5. UV/Vis spektrofotometar (*Thermo Scientific evolution*)



Slika 3.1.6. Peć za sušenje uzoraka (*Carbolite Gero*)

3.4. Mjerenja svojstva močenja

Kako bi se što bolje potvrdila apsorpcijska svojstva celuloze prvo su se uzorci grijali 20 sati u vakuumiziranoj peći. U toj peći uzorci su bili pod tlakom od 0,1 do 0,2 milibara gdje su se grijali sve dok nisu dosegli temperaturu od 100°C. Ovaj postupak se radi kako bi bili sigurni

da je naš uzorak isušen kako apsorbirana vlaga iz atmosfere ne bi utjecala na rezultate. Nakon hlađenja u peći, uzorci su stavljeni u zamračni eksikator i nakon 40 minuta uslijedilo je mjerenje.

Za svaki uzorak čiste celuloze, celuloze s ThALD-om i celuloze s PEALD-om, korišteno je pet primjera. Na analitičkoj vagi izvagala se masa samih uzoraka. Najvažniji korak je da su onda uzorci su bili stavljeni u male rešetke gdje je svaki bio potopljen u vodi od 300 μ L. Potom su se radila mjerenja mase celuloza s vodom u razmaku od 15, 30 i 60 minuta. Već se po samoj masi moglo utvrditi koji je uzorak upio najviše vode tj pokazao najvišu hidrofilnost no detalje je pokazala statistička interpretacija izmjerenih masa uzoraka prije i nakon izlaganja vodi i parafinskom ulju.

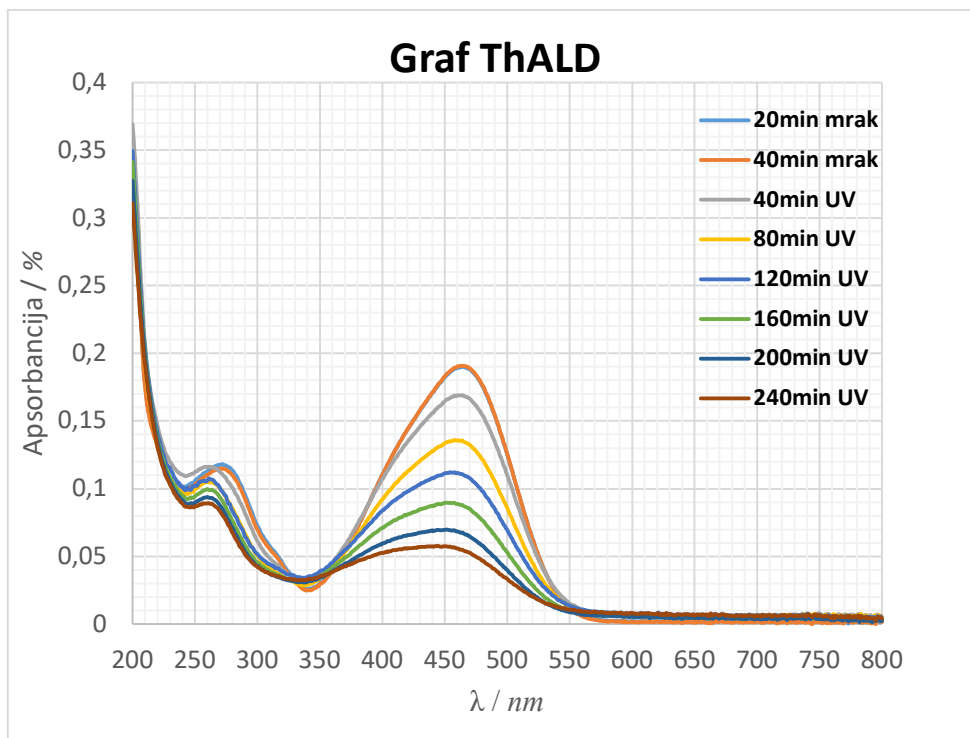
Slična mjerenja određena su i za apsorpciju ulja. Tri različita uzorka celuloze sa i bez ZnO, bila su potopljena u ulju od također 300 μ L. Ovdje se utvrđivala oleofilnost i oleofobnost.

4. REZULTATI MJERENJA I RASPRAVA

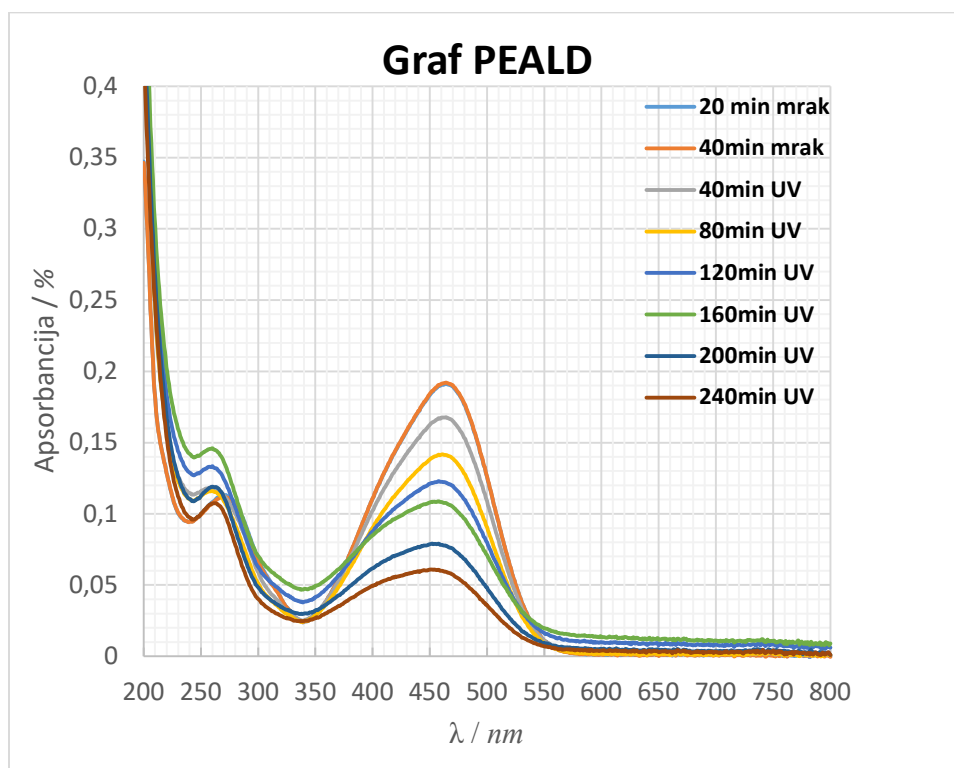
4.1. Rezultati mjerenja s UV peći

Za utvrđivanje koji je od uzoraka više razgradio metil oranž bilo je potrebno dobiti UV/Vis spektar pomoću UV/Vis spektrofotometra. Na slikama 4.1.1. i 4.1.2 nalaze se grafovi ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini za primjerak celuloze na koju je deponiran cinkov oksid termičkim ALD-om (sl. 4.1.1) i PEALD-om (sl.4.1.2.).

Iz dobivenih spektara uočava se stabilnost MO tokom 20 i 40 minuta izloženosti mraku budući da je visina signala s maksimumom $\lambda_0=462$ nm ostala nepromjenjena. Pod utjecajem UV zračenja kod oba uzorka visina signala se počela smanjivati s vremenom izlaganja UV zračenju što je potvrdilo fotokatalitičku razgradnju MO pomoću ZnO. Također primjećena je i dekolizacija korištene otopine MO. [18]



Slika 4.1.1. ThALD

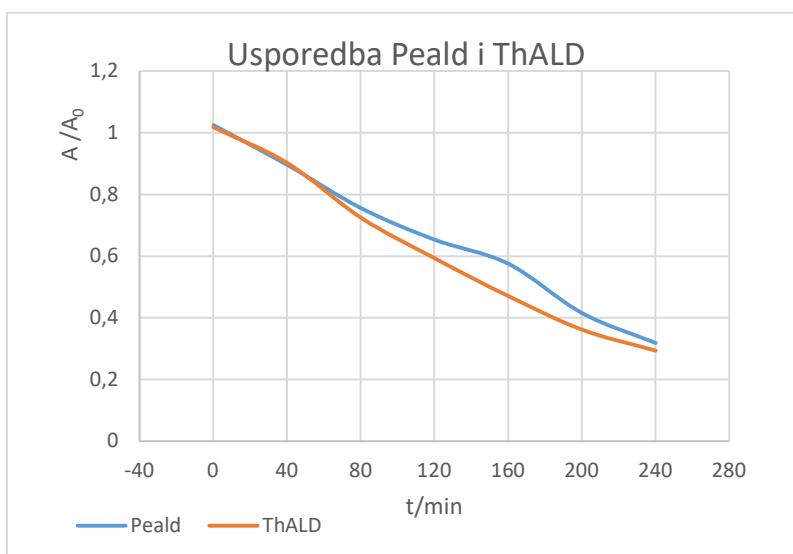


Slika 4.1.2 PEALD

Na temelju grafičkih podataka teško je zaključiti koja se tehnika ALD-a pokazala uspješnijom. U tu svrhu iščitavani su maksimumi signala pri $\lambda_0=462$ nm netretirane otopine metil oranž i uspoređivani s maksimumima signala kod otopina oba uzorka tretirana UV svjetlošću u prisutnosti ZnO. Kako bi se dobila razlika među uzorcima u degradaciji MO otopine korištena je relacija (3) potpoglavlja 2.1.2. Podatci su izračunati u ovisnosti o vremenu izlaganja uzoraka UV svjetlosti te prikazani u tablici 4.1.1. i grafički na slici 4.1.3.

Tablica 4.1.1.

t/min	Peald	ThALD
0	1,0251	1,0182
40	0,8961	0,9028
80	0,7567	0,7254
120	0,6535	0,5938
160	0,5757	0,4715
200	0,4159	0,3622
240	0,3183	0,2943



Slika 4.1.3. Usporedba dvije metode

Na grafu se može zapaziti mala razlika u razgradnji MO otopine između uzorka ThALD i PEALD. Celuloza s termičkim ZnO pokazala je nešto bolje rezultate degradacije u vremenskom intervalu od 80 do 240 minuta UV zračenja.

4.2. Mjerenja sposobnosti upijanja vode i ulja

U tablicama 4.2.1. i 4.2.2. prikazane su srednje vrijednosti izmjerenih masa čiste celuloze, celuloze s termičkim deponiranim ZnO (ThALD) i celuloze s ZnO deponiranim pomoću plazme (PEALD) nakon uranjanja u vodu ili ulje u navedenim vremenskim intervalima. Vrijeme 0 minuta, predstavlja početno vrijeme prije uranjanja uzoraka, vremena 15, 30 i 60 minuta podrazumijevaju dužine trajanja uranjanja masa sva tri uzorka u vodi (tablica 4.2.1.) ili ulju (tablica 4.2.2.).

Tablica 4.2.1. Vremenska ovisnost sposobnosti upijanja vode

H ₂ O			
t/min	Masa celuloze/g	Masa ThALD/g	PEALD/g
0	0,0178 ± 0,003	0,0196 ± 0,0008	0,0182 ± 0,0002
15	0,067 ± 0,04	0,048 ± 0,002	0,057 ± 0,002
30	0,07 ± 0,01	0,059 ± 0,002	0,069 ± 0,003
60	0,089 ± 0,002	0,07 ± 0,03	0,073 ± 0,004

Tablica 4.2.2. Vremenska ovisnost sposobnosti upijanja ulja

Ulje			
t/min	Masa celuloze/g	Masa ThALD/g	PEALD/g
0	0,019 ± 0,001	0,0197 ± 0,0009	0,0199 ± 0,0007
15	0,028 ± 0,001	0,0311 ± 0,0005	0,031 ± 0,002
30	0,029 ± 0,001	0,0315 ± 0,0006	0,031 ± 0,001
60	0,029 ± 0,001	0,0331 ± 0,0007	0,032 ± 0,001

Statistički podatci potvrđuju male varijacije u izmjerenim masama uzoraka obrađenim u istim vremenskim intervalima. Uspoređujući dvije tablice evidentno je da je veća masa prisutna kod uzoraka koji su bili namočeni u vodi.

Prema sljedeće dvije relacije izračunavaju se kapaciteti upijanja vode ili ulja (Tablice 4.2.3 i 4.3.4) :

$$m(\text{H}_2\text{O ili ulje}) = m(\text{celuloze} + \text{H}_2\text{O ili ulje}) - m(\text{celuloze, 0min}) \quad (5)$$

$$w(\text{H}_2\text{O ili ulje}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O ili ulje})}{m(\text{celuloze} + \text{H}_2\text{O ili ulje})} \cdot 100\% \quad (6)$$

Tablica 4.2.3. Vremenska ovisnost kapaciteta upijanja vode

H ₂ O			
t/min	Apsorpcija celuloze/%	Apsorpcija ThALD/%	Apsorpcija PEALD/%
15	73,43	59,17	68,07
30	74,57	66,78	73,62
60	80,00	72,00	75,07

Tablica 4.2.4 Vremenska ovisnost kapaciteta upijanja ulja

Ulje			
t/min	Apsorpcija celuloze/%	Apsorpcija ThALD/%	Apsorpcija PEALD/%
15	32,14	36,65	35,81
30	34,48	37,46	35,81
60	34,48	40,48	37,81

Iz tablica se može zaključiti da sva tri uzorka apsorbiraju više vode nego ulja. Najveću hidrofilnost pokazala je čista celuloza i to u visokom postotku 80,00% nakon sat vremena močenja. Najmanju hidrofilnost (72,00%) celuloza sa ZnO deponiranim putem ThALD-a. Analogno, najveću oleofilnost pokazala je celuloza sa ZnO deponiranim putem ThALD-a (40,48%) dok je najmanje ulja upila čista celuloza (34,38%).

5.ZAKLJUČAK

Tanki slojevi ZnO su uz pomoć tehnike taloženja atomskog sloja dobiveni na površini celuloze. Cilj je bio provjeriti postoji li razlika u kinetici razgradnje modelnog polutanta metil oranža između dvije osnovne varijante nanošenja ZnO, a to su termički ALD i plazmom potpomognuti ALD. Na temelju dobivenih rezultata ne vidi se velika razlika u brzini razgradnje. Najbržu razgradnju otopine MO pokazala je metoda ThALD. Potvrđena su dobra fotokatalitička svojstva ZnO, a najveću ulogu za fotokatalizu pripisuje se njegovoj kristaliničnoj strukturi. S obzirom da su oba uzorka ThALD i PEALD rađena pod istim uvjetima radi usporedbe, debljina filmova na svim celulozama nije bila jednaka. Ova činjenica daje još jedan važan zaključak, a to je da razgradnja ne ovisi o debljini deponiranih filmova.

U drugom dijelu eksperimenta ispitivala su se svojstva močivosti celuloznog materijala. Tri su uporabljena uzorka: celuloza, celuloza s ZnO deponiranim putem ThALD-a i celuloza s ZnO deponiranim putem PEALDO-a. Sva tri uzorka po masama više vežu vodu od ulja. Među uzorcima ne postoji drastična razlika u vezivanju vode ili ulja. ThALD pokazuje tendenciju manje hidrofilnosti(72%), ali veće oleofilnosti(40,38%) od druga dva uzorka. Najveću hidrofilnost(80,00%) i najmanju oleofilnost(34,48%) pokazala je čista celuloza. Ovim radom ispitana su svojstva koje ima celulozni materijal te svojstva razgradnje uz pomoć fotokatalizatora ZnO.

Radi ekonomičnog i ekološkog dijela, lake dostupnosti i apsorptivnih svojstava celuloza s tankim površinskim slojem ZnO posjeduje značajan potencijal da jednog dana bude efikasan pročišćivač vode s mogućnostima za daljnje unapređenje.

POPIS LITERATURE

- [1] Short, A.E., Pamidi, S.V., Bloomberg, Z.E. et al. Atomic layer deposition (ALD) of subnanometer inorganic layers on natural cotton to enhance oil sorption performance in marine environments. *Journal of Materials Research* 34, 563–570 (2019).
<https://doi.org/10.1557/jmr.2018.441>
- [2] Yi Li, Jamie P. Wooding, Emily K. McGuinness, Yici Sun, and Mark D. Losego Thermally Stimulated Wettability Transformations on One-Cycle Atomic Layer Deposition-Coated Cellulosic Paper: Applications for Droplet Manipulation and Heat Patterned Paper Fluidics. *ACS Applied Materials & Interfaces* 13 (11), 13802-13812 (2021)
- [3] Tomislav Jurkić, Dubravka Kotnik-Karuza, Mariza Sarta-Deković, N. Erceg, I. Kavre-Piltaver, V. Labinac, Lj. Špirić FIZIČKI PRAKTIKUM IV, 84-86 ,Rijeka (ožujak 2019)
- [4] <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=vidljivo+zra%C4%8Denje>
- [5] Rašić, A. (2020). Spektrofotometrijsko određivanje lijekova koji sadrže fenolnu skupinu (Završni rad). Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet.
<https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:197997>
- [6] Bajt, P. (2018). Lambert - Beerov zakon (Završni rad). Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju.
<https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:178747>
- [7] Cao, Y. Q., Chen, J., Zhou, H., Zhu, L., Li, X., Cao, Z. Y., ... & Li, A. D. Photocatalytic activity and photocorrosion of atomic layer deposited ZnO ultrathin films for the degradation of methylene blue. *Nanotechnology*, 26 (2), 024002. (2014)
- [8] https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/8d4144e4-a678-49f7-86f0-2a128fffd8f6/html/1256_Aktivnosti_za_samostalno_ucenje.html
- [9] <https://encyclopedia.pub/entry/19526>
- [10] https://www.wikiwand.com/hr/Cinkov_oksid
- [11] **Kołodziejczak-Radzimska A**, Jesionowski T. Zinc Oxide-From Synthesis to Application *Materials* (Basel). 9;7(4):2833-2881. (2014 Apr)
doi: 10.3390/ma7042833

- [12] <https://bs.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Cellulose-2D-skeletal.svg>
- [13] <https://sciencealpha.com/cellulose-properties-production-and-application/>
- [14] S. Mežnarić, I. Jelovica Badovinac, I. Šarić, R. Peter, M. Kolympadi Markovic, G. Ambrožić,* I. Gobin Superior UVA-photocatalytic antibacterial activity of a double-layer ZnO/Al₂O₃ thin film grown on cellulose by atomic layer deposition (ALD), *Journal of Environmental Chemical Engineering* **10** 108095. (2022)
- [15] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/54/Methyl-orange-2D-skeletal.png>
- [16] <https://www.chemicals.co.uk/blog/what-is-methyl-orange>
- [17] Radičić, R. (2020). Fotokatalitična svojstva cinkovog oksida pripremljenog termičkom razgradnjom celuloznog predloška (Diplomski rad). Rijeka: Sveučilište u Rijeci.
<https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:194:584787>
- [18] Radičić, R. (2018). UV/VIS spektroskopija i njena primjena u analizi fotokatalitičkih svojstava tankih filmova cinkovog oksida (Završni rad). Rijeka: Sveučilište u Rijeci.
<https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:194:733154>

POPIS SLIKA

Slika 2.1. Elektromagnetski spektar [4]	3
Slika 2.1.1. Molekulske orbitale [5]	4
Slika 2.1.2. Prolazak svjetlosti [6]	5
Slika 2.2.1. Širina zabranjene zone [8]	7
Slika 2.2.2. Širina zabranjene zone ZnO [9]	7
Slika 2.2.1. Prah cinkovog oksida [10]	8
Slika 2.3. Struktura celuloza [12]	9
Slika 2.4. Struktura metil oranža [15]	10
Slika 3.1.1. Analitička vaga (Mettler Toledo XA 105 Dual Range)	13
Slika 3.1.3. Uzorci u kvarcnim kivetama i otopina MO	14
Slika 3.1.4. UV peć (Intelli-Ray 600)	14
Slika 3.1.5. UV/Vis spektrofotometar (Thermo Scientific evolution)	15
Slika 3.1.6. Peć za sušenje uzoraka (Carbolite Gero)	15
Slika 4.1.1. ThALD	17
Slika 4.1.2 PEALD	17
Slika 4.1.3. Usporedba dvije metode	18