

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

ZAVRŠNI RAD

**KEMIJSKA ANALIZA NANOČESTICA TITANOVOG DIOKSIDA U
PREVLAKAMA ZA TEKSTILNE MATERIJALE**

**Studentica:
LUCIJA MIŠETIĆ**

Zagreb, rujan 2019

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
Zavod za primijenjenu kemiju

ZAVRŠNI RAD

**KEMIJSKA ANALIZA NANOČESTICA TITANOVOG DIOKSIDA U
PREVLAKAMA ZA TEKSTILNE MATERIJALE**

Mentorica:

Izv. prof. dr. dr. sc. Iva Rezić

Studentica:

LUCIJA MIŠETIĆ

Zagreb, rujan 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Institucija u kojoj je izrađen završni rad:

Sveučilište u Zagrebu
Tekstilno – tehnološki fakultet
Zavod za primijenjenu kemiju

Jezik teksta: hrvatski

Broj stranica: 30

Broj slika: 13

Broj tablica: 0

Broj matematičkih formula: 0

Broj literaturnih izvora: 26

Voditelj završnog rada: izv. prof. dr. dr. sc. Iva Rezić

Članovi povjerenstva:

doc. dr. sc. Maja Somogyi Škoc, predsjednik

izv. prof. dr. dr. sc. Iva Rezić, član

doc. dr. sc. Karlo Lelas, član

prof. dr. sc. Mario Cetina, zamjenik člana

SAŽETAK

Nanočestice titanovog dioksida sve se više primjenjuju u tekstilnoj industriji zbog svojih zaštitnih svojstava, naročito antimikrobnih i UV zaštitnih svojstava. U ovom radu će biti opisane metode kemijske analize pogodne za praćenje nanočestica titanovog dioksida za vrijeme i nakon uporabe tekstilnih proizvoda sa filmom nanočestica. Poseban fokus će biti na spektrokemijskim metodama jer su te metode najpogodnije za analizu elemenata u tragovima, odnosno za analizu analita vrlo niskih koncentracija i analita vrlo malih dimenzija. Biti će opisani razni postupci analize titana, pogotovo u prisutnosti drugih elemenata (poput vanadija), te metode modifikacije tekstilnih materijala nanočesticama titana.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. KEMIJSKA ANALIZA.....	2
2.1. KVALITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA.....	2
2.2. KVANTITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA.....	3
2.2.1. GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE.....	4
2.2.2. VOLUMETRIJSKE METODE ANALIZE.....	5
2.3. INSTRUMENTALNE METODE ANALIZE.....	6
2.3.1. KROMATOGRAFIJA.....	6
2.3.2. POTENCIOMETRIJSKE METODE.....	8
2.3.3. VOLTAMetriJA.....	8
2.3.4. KULOMETRIJSKE METODE.....	9
2.3.5. SPEKTROSKOPSKE METODE.....	11
3. TITAN.....	12
3.1. TITANOV DIOKSID.....	14
3.2. KVALITATIVNA ANALIZA TITANA.....	16
3.3. DOKAZIVANJE TITANA (IV) U PRISUTSTVU VANADIJA (V).....	16
4. NANOTEHNOLOGIJA.....	16
4.1. POVIJEST NANOTEHNOLOGIJE.....	17
4.2. PREGLED NANOPROIZVODA I PRIMJENA NANOMATERIJALA.....	19
4.3. NANOTEHOLOGIJA U TEKSTILSTVU.....	21
4.4. NANOČESTICE TITANOVOG DIOKSIDA.....	23
4.4.1. SINTEZA NANOČESTICA TITANOVOG DIOKSIDA.....	24
4.4.2. NANOČESTICE TITANOVOG DIOKSIDA U TEKSTILSTVU.....	25
5. ZAKLJUČAK.....	27
6. LITERATURA.....	28

1. UVOD

Nanočestice titanovog dioksida sve se više primjenjuju u tekstilnoj industriji zbog svojih zaštitnih svojstava, antimikrobnih i UV zaštitnih svojstava. Tekstilna je industrija ostvarila veliki doprinos zaštiti ljudskog zdravlja uvođenjem i razvojem antibakterijskih materijala koji se dobivaju uporabom antimikrobnih djelatnih tvari poput nanočestica srebra, cinkovog oksida i titanijevog dioksida. Tekstilni materijali se danas u proizvodnji prekrivaju antimikrobnim slojevima zahvaljujući kojima ne dolazi do razvoja mikroorganizama (bakterija ili gljivica), čime se automatski sprječava razvoj štetnih mirisa i oboljenja. U ovom radu će biti opisane metode kemijske analize pogodne za praćenje nanočestica titanovog dioksida za vrijeme i nakon uporabe tekstilnih proizvoda sa filmom nanočestica. Poseban fokus će biti na spektrokemijskim metodama jer danas još uvijek nisu razvijene metode za određivanje malih količina nanočestica na antimikrobnim tekstilnim materijalima, pa je to izazov koji čeka kemičare ovog stoljeća. Stoga ovaj rad sa pregledom kemijskih metoda koje se mogu u tu svrhu koristiti predstavlja doprinos u području analitičke kemije i analize antimikrobnih tekstilnih materijala.

2. KEMIJSKA ANALIZA

Skup svih analitičkih tehnika te metoda za određivanje kemijskog sastava i strukture neke tvari naziva se kemijskom analizom. Ona se temelji na provođenju kemijskih reakcija ili na određivanju nekog fizikalno-kemijskog svojstva tvari pomoću potrebnih instrumenata [1]. Glavni postupci u tijeku kemijske analize su pravilno uzorkovanje te izbor metode kojom se ispituje određena tvar.

Analitička kemija obuhvaća dva velika područja, kvalitativnu i kvantitativnu kemijsku analizu, koja su usko povezana. Bez informacija o kvalitativnom sastavu određenog uzorka nemoguće je napraviti kvantitativnu analizu [2].

2.1. KVALITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA

Metode kvalitativne kemijske analize imaju za rezultat određivanje kemijskog sastava određene nepoznate tvari te se bazira na analiziranju pojava koje se događaju između reagensa i ispitivane tvari.

Kvalitativne analize se dijele u ovisnosti o količini, reagensu te masi uzorka [3]:

- gramaska metoda (makro analiza) – masa ispitivanog uzorka iznosi 0,5 – 1g, odnosno oko 20 mL volumena otopine. postupak se izvodi tako da se talog odvaja od otopine pomoću filter papira
- centigramaska metoda (semimikro analiza) – masa ispitivanog uzorka iznosi 0,01 – 0,1g odnosno oko 1mL volumena otopine. Za odvajanje taloga od tekućine prilikom izvođenja ovakve metode koristi se postupak centrifugiranja
- miligramaska metoda (mikro analiza) – masa ispitivanog uzorka iznosi 0,001 – 0,01g, dok je volumen otopine oko 0,1mL
- mikrogramaska metoda (ultramikro analiza) – masa ispitivanog uzorka iznosi do 0,001g, dok je volumen otopine do 0,01mL. Za praćenje ove vrste analize koristi se mikroskop.

Kvalitativne kemijske analize mogu se izvoditi na čvrstom uzorku, tzv. suhi postupak ili u otopini, tzv. mokri postupak. Suhi postupak se u većini slučajeva koristi kao pomoćna dokazna reakcija, dok su ispitivanja u otopini pouzdanija te se češće koriste [4].

Kvalitativne kemijske analize temelje se na ionskim reakcijama, ravnotežnim kemijskim reakcijama te na svojstvima spojeva nastalih reakcijama. ta svojstva mogu biti kemijska (topljivost, stabilnost, amfoternost i dr.) i fizikalna (boje taloga i otopine, miris, kristalna struktura taloga i dr.).

2.2. KVANTITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA

Kvantitativna kemijska analiza daje uvid u brojčane podatke o količinama ispitivanih uzoraka. Bitna karakteristika kvalitativne kemijske analize je ta što se rezultati dobivaju iz dvije vrste mjerenja. Jedna od njih je mjerenje mase ili volumena ispitivanog uzorka, a druga je mjerenje nekog svojstva u tom ispitivanom uzorku. Kada se govori o mjerenju mase analita ili nekog spoja koji je u poznatom kemijskom odnosu s analitom, tada se koriste gravimetrijske metode. volumetrijskim metodama mjeri se volumen otopine reagensa potrebnog kako bi došlo do potpune reakcije s analitom.

Kvantitativna kemijska analiza se sastoji od određenih stupnjeva, a to su:

- izbor analitičke metode
- uzimanje uzorka
- priprema uzorka
- definiranje uzorka za istovjetne analize
- otapanje uzorka
- uklanjanje interferencije
- završno mjerenje
- izračunavanje rezultata
- procjena pouzdanosti rezultata

Pojedini stupnjevi se mogu preskočiti, ukoliko je to procjena analitičara, no svi stupnjevi najčešće imaju važnu ulogu pri analizi određenog uzorka [4].

2.2.1. GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE

Gravimetrijske metode kemijske analize se baziraju na mjerenju mase uzorka. Glavne dvije vrste gravimetrijskih metoda su taložne metode i metode ishlapljivanja. Taložne metode se zasnivaju na prevođenju analita u slabo topljivi talog koji se filtrira, pere od onečišćenja te prikladnom termičkom obradom prevodi u produkt kojemu je sastav poznat. Produkt se zatim važe, što daje krajnji rezultat ove vrste gravimetrijske metode.

Talog mora zadovoljavati određena svojstva kako bi se metoda uspješno odradila. Mora biti slabo topljiv, u praksi to znači da ne bi trebao zaostajati u otopini više od 0,1 mg. Mora imati definiran stehiometrijski sastav, te bi trebao biti takve konzistencije da se lako i brzo odvajaju od matične otopine. Prilikom izvođenja metode ishlapljivanja, analit se ishlapi na određenoj temperaturi koja je prikladna. Zatim se sakuplja i važe ili se masa određuje direktno iz gubitka mase uzorka.

Taložni reagens koji je idealan za gravimetrijsku kemijsku analizu trebao bi reagirati s analitom specifično ili selektivno. Razlika između specifičnog i selektivnog reagensa je ta što specifični reagensi pokazuju reakciju samo s jednom kemijskom vrstom, dok selektivni reagiraju s ograničenim brojem kemijskih vrsta. U gravimetrijskoj analizi su prihvatljiviji talozi većih čestica jer se one lakše filtriraju i ispiru od onečišćenja [4].

Operacije koje su bitne u gravimetrijskoj analizi: taloženje, digeriranje, filtriranje, ispiranje taloga, prevođenje taloga u oblik pogodan za vaganje te vaganje i računanje dobivenih rezultata. Taloženje je proces kojim se stvara talog, uz uvjet da bude što manje onečišćen tijekom procesa. Talog se stvara na način da se u otopinu uzorka postupno dodaje taloženi reagens, sve dok se talog ne prestane stvarati. Nakon toga slijedi proces digeriranja, čišćenja taloga.

Digeriranje se obavlja na povišenoj temperaturi, na vodenoj kupelji. U proces digeriranja nisu uključeni želatinozni talozi. Sa završetkom digeriranja prelazi se na proces filtracije, kojim talog odvajamo od tekućine. Prema vrsti taloga može se za filtriranje upotrijebiti filter papir i filtarski lončić. Ispiranje taloga je potrebno kako bi se uklonile nečistoće i ostaci matične otopine. Otopina za ispiranje ne smije otapati talog, niti poticati nastajanje kemijskih promjena u talogu. Postupak sušenja ili žarenja se provodi kako bi se talog preveo u oblik koji je pogodan

za vaganje. Bitno je za napomenuti da taloge koji nisu pogodni za sušenje u obliku u kojem su istaloženi, njih se mora žariti i prevesti i u pogodan oblik [11].

Gravimetrijske metode su nerijetko kritizirane od strane struke. Kao i sve druge metode, imaju prednosti i nedostataka. Kao nedostaci se navode dugotrajnost izvršenja analize, no ukoliko se gleda u potpunosti utrošak vremena analitičara, ta dugotrajnost se smanjuje iz razloga što ne zahtijevaju svi koraci analize jednaku posvećenost analitičara. Također, ukoliko je potrebno analizirati samo nekoliko uzoraka, gravimetrijska metoda kojoj nije potrebno baždarenje zahtijeva manje vremena po uzorku za razliku od postupaka koji zahtijevaju baždarenje.

Točnost analitičkih metoda je jedan od najvažnijih faktora pri biranju metoda. U tom pogledu, gravimetrijsku metodu je najbolje izabrati kada uzorak sadrži više od 1% analita. Pogreška pri dobivanju rezultata se tada svodi na 1-2 ppt [4].

Gravimetrijske metode se svrstavaju u jedne od najviše korištenih analitičkih metoda, razvijene su za određivanje većinu anorganskih kationa i aniona te za neutralne vrste kao što voda, jod, ugljikov i sumporov dioksid za koje se primjenjuju metode ishlapljivanja [4].

2.2.2. VOLUMETRIJSKE METODE ANALIZE

Volumetrijska kemijska analize temelji se na određivanju volumena otopine koji je potreban kako bi došlo do potpune reakcije s analitom. Reagens u standardnoj otopini i tvar koja se nalazi u otopini uzorka reagiraju u ekvivalentnim količinama. Kako bi se pravilno izvela volumetrijska analiza potrebno je poznavati neke izraze, kao što su: standardna otopina, točka ekvivalencije.

Standardna otopina je otopina poznate koncentracije pomoću koje se izvodi titracija. To je reagens koji se dodaje u otopinu analita do kraja reakcije. Standardna otopina bi trebala zadovoljavati određena svojstva [4]:

- stabilnost
- vrijeme reakcije s analitom što kraće
- reakcija s analitom bi trebala biti selektivna, kako bi se što lakše opisala pripadajućim jednadžbama
- postizanje zadovoljavajuće završne točke

Primarni standardi su spojevi koji imaju visoku čistoću te služe kao referentne tvari u svim volumetrijskim metodama. Nedostaci su im visoka cijena te činjenica da veoma mali broj spojeva zadovoljava njihove uvjete. Zbog ograničenog broja primarnih standarda, ponekad se koriste spojevi manje čistoće – sekundarni standardi.

Točka ekvivalencije ili točka završetka titracije je teorijska točka koja se dobije kada se u otopinu koja se titrira doda ekvivalentna množina tvari kojom se titrira. Točka ekvivalencije se primjećuje isključivo opažanjem promjene nekog fizikalnog svojstva. Kako bi se dobro uočila promjena nekog fizikalnog svojstva, u otopinu koja se titrira dodaje se indikator. Kada se reakcija približava vrijednosti točke ekvivalencije, indikator mijenja svoja svojstva. Najčešće se to odražava kao obezbojenje ili obojenje otopine te zamućenje otopine [4].

Ovisno o vrsti kemijske reakcije volumetrijske metode zasnivaju se na [5]:

- kiselo–baznim reakcijama
 - acidimetrija
 - alkalimetrija
- redoks reakcijama
 - oksidometrija – permanganometrija
 - reduktometrija – jodometrija
- reakcijama taloženja
 - argentometrija
- reakcijama stvaranja kompleksa
 - kompleksometrija

2.3. INSTRUMENTALNE METODE ANALIZE

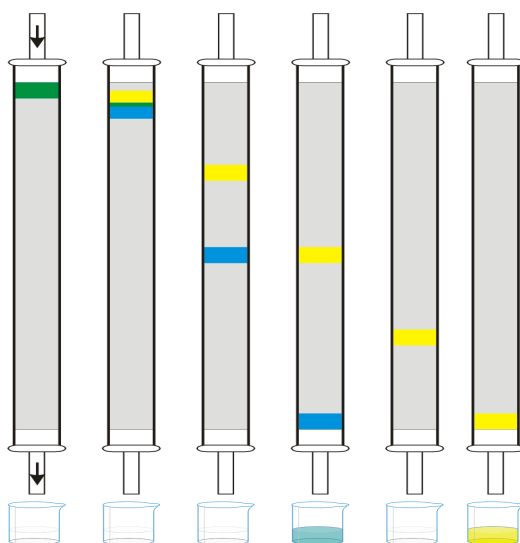
2.3.1. KROMATOGRAFIJA

Kromatografske metode analize služe kako bi se iz složenih smjesa moglo odijeliti, identificirati te kvantitativno odrediti sastojke u složenijim kemijskim smjesama. Kromatografija se smatra jednom od najmoćnijih metoda kemijske analiza zbog svestranih mogućnosti.

Iako je kromatografskih postupaka mnogo, svima je zajednička karakteristika posjedovanja mobilne (pokretne) i stacionarne (nepokretne) faze. Postoje dvije vrste kromatografije:

- kromatografija na stupcu
- plošna kromatografija

U kromatografiji na stupcu, mobilna faza se kreće pod utjecajem gravitacije kroz nepokretnu fazu koja se nalazi u uskoj cijevi, kako je prikazano na slici 1.



Slika 1. Kromatografija na stupcu [15]

U plošnoj kromatografiji, pokretna faza prolazi kroz nepokretnu fazu koja je nanescena na plohu ili u pore papira pod utjecajem kapilarnih sila.

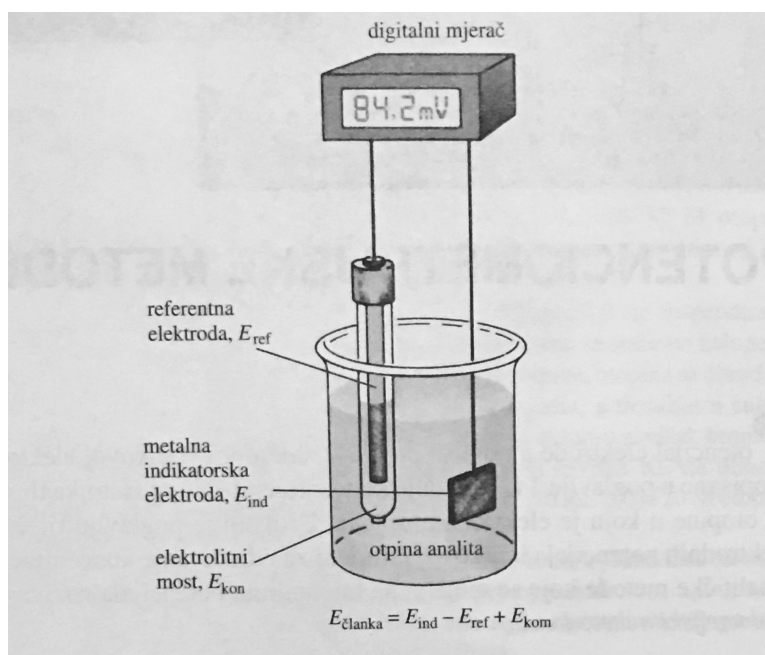
Prednost kromatografije je ta što se može primijeniti za kvalitativno određivanje kemijskih vrsta koje su odijeljene te za kvalitativno dokazivanje pomoću kromatograma. Svrshodna je u odjeljivanju spojeva koji su po kemijskom sastavu slični.

Razvoj kromatografije je posljedica njene jednostavnosti, brzine i malih troškova. Najveća prednost je što se mogu i kvantitativno analizirati uzorci uz usporedbu visine i površine analiziranih pikova s visinom i površinom pikova standarda.

2.3.2. POTENCIOMETRIJSKE METODE

Potenciometrijske metode su metode koje se baziraju na mjerenju potencijala.

Slika 1. prikazuje članak za potenciometrijske analize koji se sastoji od referentne elektrode, indikatorske elektrode te elektrolitnog mosta.



Slika 2. Članak za potenciometrijske analize [4]

Referentna elektroda ima poznat potencijal koji je stalan i neovisan o sastavu otopine analita. Referentna elektroda mora biti jednostavne izvedbe, ali uz zadržavanje konstantnog potencijala. Standardna vodikova elektroda je univerzalna referentna elektroda prema kojoj se izražavaju potencijali svih ostalih elektroda.

Indikatorska elektroda daje brz odaziv na promjene koncentracije iona analita. Dvije vrste indikatorskih elektroda se koriste: membranske i metalne [4].

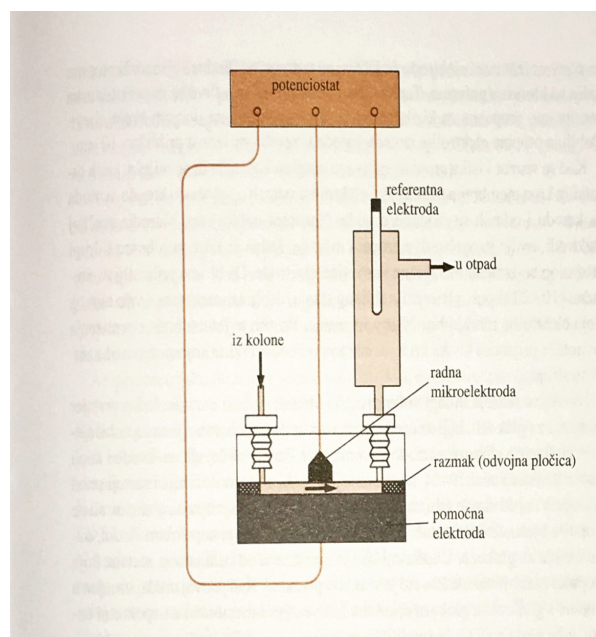
2.3.3. VOLTAMetriJA

Naziv koji obuhvaća skupinu elektroanalitičkih metoda kod kojih se podaci iščitavaju iz mjerenja jakosti struje u ovisnosti o naponu pri polarizaciji indikatorske ili radne elektrode. Razlika između voltametrije i potenciometrije je u tome što kod voltametrije mjerenje jakosti

struje događa pri potpunoj koncentracijskoj polarizaciji dok se kod potenciometrije mjerenja izvode pri struji približno jednakoj nuli i bez polarizacije. Voltametrijom se obavljaju proučavanja procesa oksidacije i redukcije u različitim sredstvima, obavljaju se adsorpcijski procesi na površinama te mehanizmi prijenosa elektrona na površinama elektroda.

Voltometrija se zasniva na strujnom odazivu kojeg stvara pobudni signal koji se dovodi na elektrokemijski članak. Standardan voltometrijski pobudni signal je linearan te se povećava s vremenom. Dvije su vrste voltetrije s linearnom promjenom potencijala, polarografija i hidrodinamička voltometrija.

Hidrodinamička voltometrija se može izvoditi na nekoliko načina, za identifikaciju analita koji se mogu reducirati ili oksidirati koristi se metoda u kojoj otopina analita protječe kroz cijev u kojoj se nalazi mikroelektroda (slika 3.) [4]



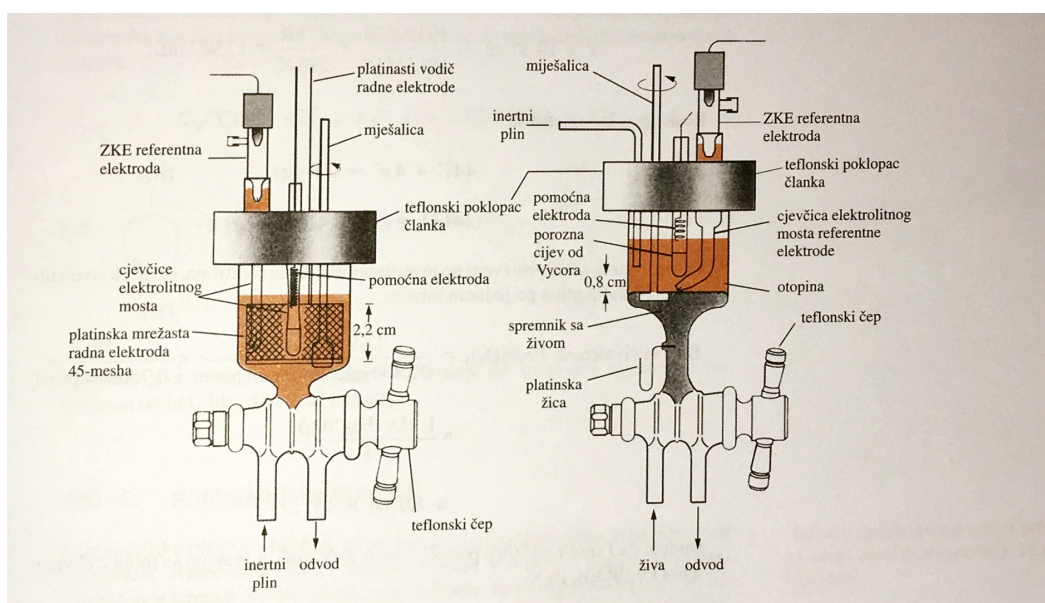
Slika 3. Voltametrijoski sustav za određivanje spojeva na izlasku iz kolone [4]

2.3.4. KULOMETRIJSKE METODE

Koristeći ovu vrstu metoda dobivaju se količine električnog naboja koja je potrebna kako bi se analit kvantitativno preveo u drugo oksidacijsko stanje. Prednost kulometrijskih metoda je u

tome što nije potrebno baždarenje instrumenata, nego se konstante proporcionalnosti između izmjerene veličine i mase analita dobije iz poznatih fizikalnih konstanti. Postupci mjerenja se izvode veoma brzo te je točnost postupaka ista kao i kod gravimetrije i volumetrije. Dvije metode koje se baziraju na količini naboja su amperostatička i potenciometrijska kulometrija.

Na slici 4 je prikazan elektrolitski članak za potenciometrijsku kulometriju koji se sastoji od dvije vrste članaka. Prva vrsta se sastoji od radne elektrode, pomoćne elektrode i zasićene referentne elektrode, dok druga vrsta članka koristi spremnik sa živom.



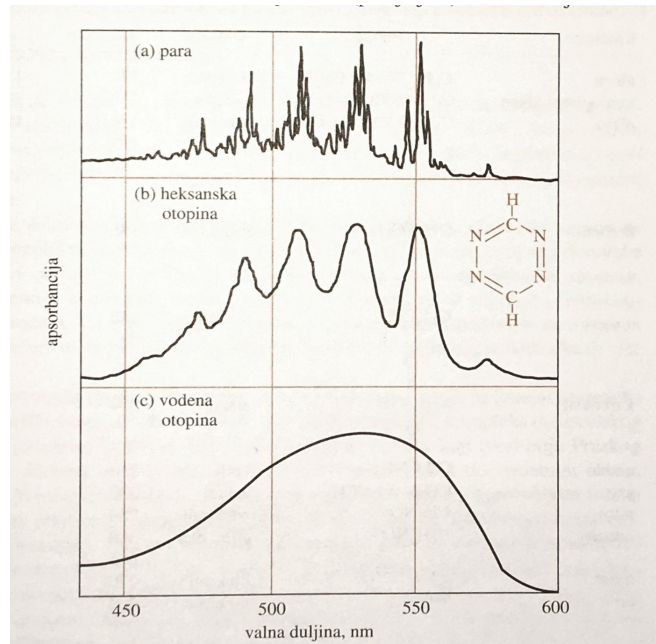
slika 4. Elektrolitički članak za potenciometrijsku kulometriju [4]

Kulometrijske titracije se ne razlikuju uvelike od ostalih titrimetrijskih metoda iz razloga što se i ona temelji na mjerenju količine analita koji je u reakciji sa standardnim reagensom. U kulometrijskim titracijama reagens je elektron, a konstantna struja poznate jakosti je standardna otopina. Konstantnu struju proizvodi amperostat koji bilježi smanjenje struje i izaziva povišenje napona sve dok jakost struje ne dosegne početnu razinu. Kulometrijske titracije imaju nekoliko prednosti u odnosu na ostale volumetrijske postupke. Pokazuju se pogodni za analiziranje malih količina analita iz razloga što uz odgovarajuću jakost struje nastaju male količine reagensa [4].

2.3.5. SPEKTROSKOPSKE METODE ANALIZE

Molekulska spektroskopija koja se temelji na vidljivom, UV i IC zračenju ima široku primjenu u identifikaciji organskih i anorganskih tvari. Za kvantitativnu analizu se ponajprije koristi molekulska UV i vidljiva apsorpcijska spektroskopija. ApSORPCIJA UV i vidljivog zračenja se prikazuje elektronskim apsorpcijskim vrpčama gdje linije prikazuju prijelaze elektrona iz osnovnog u pobuđeno elektronsko energijsko stanje. Boja otopine ovisi o prisutstvu određenih aniona i liganada.

Uređaji koji se koriste za UV i vidljivu apsorpcijsku spektroskopiju su fotometri i spektrofotometri. Fotometri su instrumenti kojima je cijena niska, jednostavna upotreba, lakoća održavanja te mogućnost prenošenja. Mane su mu nemogućnost dobivanja cijelog spektra i veće efektivne širine vrpce. Spektrofotometri su uređaji koji mjere intenzitet svjetla koji je prošao kroz uzorak te ga automatski uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Spektrofotometri za UV i VIS su uobičajeno uređaji koji imaju dva snopa zračenja te su predviđeni za rad od približno 190 nm do 750 nm [4]



slika 5. Tipični UV apsorpcijski spektri (1,2,4,5 – tetrazin) [4]

Infracrvena spektroskopija je metoda koja koristi područje između vidljivog dijela spektra te mikrovalnog područja. Infracrveni spektrofotometar (slika 6) je uređaj koji se koristi za

mjerenje rezultata ove metode. uređaj ima iste osnovne komponente kao i spektrofotometri za UV i VIS područje. Ovom metodom se mogu ispitivati sve tri agregatna stanja. Krutine se mogu snimati kada su u obliku filma ili pločice, te se za to koriste tehnike pastile ili guste paste. Tekući uzorci i otopine se snimaju u debljini sloja 0,01 do 1 mm, dok za plinove postoje standardne ćelije koje snimaju spektre pri dovoljno visokim koncentracijama.



slika 6. IR spektrofotometar [16]

3. TITAN

Titan pripada skupini najrasprostranjenijih elemenata u prirodi, maseni udio u Zemljinoj kori je 0,41%. Titana ima više nego uobičajenih elemenata kao što su sumpor, klor, ugljik i više nego velike većine metala, odmah iza aluminija, željeza, natrija, magnezija, kalcija i kalija. Usprkos tome, titan i njegovi spoji se ne nalaze često iz razloga što su njegova nalazišta u prirodi rijetko gdje koncentrirana u većim količinama. Glavne titanove rude su *ilemenit*, FeTiO_3 i *rutil*, TiO_2 [6].

Titan je vrlo tvrd metal i malene količine titana koje se dodaju drugim slitinama, povećavaju uvelike njihovu tvrdoću (slika 7.) Posjeduje veliku korozijsku otpornost. Vruće kiseline ga

otapaju, dok je otporan prema svim vrućim i hladnim lužinama te hladnim kiselinama izuzev fluorovodične kiseline. Titan ima gustoću $4,5 \text{ g/cm}^3$, a tali se na temperaturi od 1668°C [7].



Slika 7. Titan [23]

Dobivanje elementarnog titana je vrlo teško iz razloga što je veoma reaktivan te se lako spaja s ugljikom, kisikom te dušikom. Dobivanje se vrši redukcijom titanovog tetraklorida metalom, magnezijom ili natrijem. U tu svrhu se kao sirovine koriste ilemenit ili rutil koji se zagrijavanjem u struji klora prevede u TiCl_4 prema reakciji(1):



Plinoviti TiCl_4 se izdvaja hlađenjem ili ukapljivanjem iz smjese CO i CO_2 te ukoliko je potrebno provodi se frakcijska destilacija kako bi se produkti pročistili. TiCl_4 se pri visokoj temperature reducira pomoću magnezija ili natrija u elementarni titan prema reakciji(2):



Nakon hlađenja, smjesa se vadi iz reaktora te se uklanja magnezij i magnezijev klorid postupkom otapanja u razrijeđenim kiselinama.

Titan u spojevima se pojavljuje u oksidacijskim stupnjevima +II, +III i +IV. Najvažniji je titanov dioksid (TiO_2).

3.1. TITANOV DIOKSID

Titanov dioksid je prirodni mineral koji ima široku primjenu, nalazi se u proizvodima široke potrošnje kao što su kozmetika, boje i lakovi, papir, plastika i mnoge druge. Uglavnom se koristi kao pigment bijelog obojenja zbog visokog difrakcijskog indeksa te sposobnosti reflektiranja svjetlosti [8].

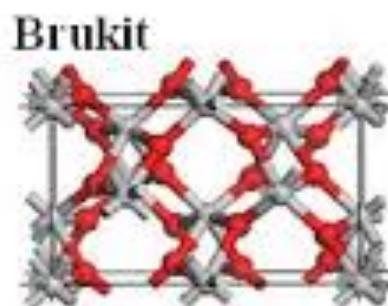
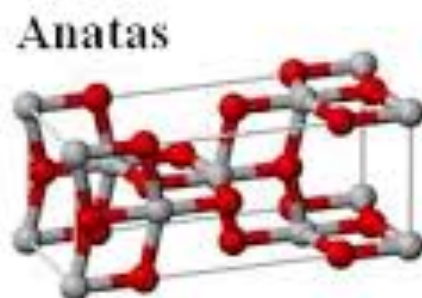
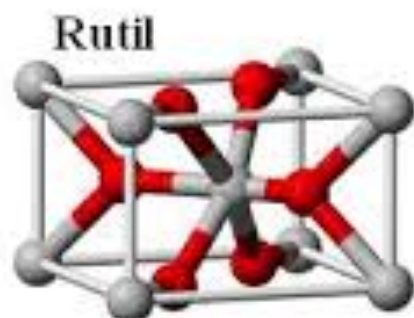
Titanov dioksid se pojavljuje u nekoliko amorfni kristaliničnih oblika od kojih su najznačajniji anatas, brukit i rutil, prikazanih na slici 8. Brukit se rijetko koristi, dok se anatas i rutil često koriste te imaju velik industrijski značaj. Između anatasa i rutila, korišteniji je anatas, a nažalost i toksičniji [19].

Brukit kristalizira u rompskom kristalnom sustavu dok anatas i rutil kristaliziraju u tetragonskom kristalnom sustavu. Termodinamički najstabilniji je rutil te je najčešći oblik titanovog dioksida u prirodi. Ukoliko se brukit ili anatas zagrijavaju na dovoljno visokoj temperaturi, prelaze u termodinamičku stabilniju modifikaciju, to jest rutil.

Anatas se primjenjuje u različitim granama industrije zbog svojih jedinstvenih svojstava. Služi kao pigment u bojama za zidove, kao aditiv u hrani, aditiv u kremama za sunčanje te je sastojak mnogih drugih proizvoda (npr. lijekova, paste za zube, perivih boja).

U procesu dobivanja nanočestica anatasa najbolja se pokazala metoda sol-gel iz razloga što je moguća dobra kontrola procesa sinteze [21].

Anatas je ocijenjen kao najkorisniji te najučinkovitiji fotokatalizator pod UV svjetlosti [22].



Slika 8. Kristalne modifikacije titanovog dioksida [17]

3.2. KVALITATIVNA ANALIZA TITANA; REAKCIJE TITANA

U reakciji s hidroksidnim ionom (OH^-) taloži s Ti^{3+} ljubičasto-crni $\text{Ti}(\text{OH})_3$, koji uz dodatak oksidativnog sredstva prelazi u bijeli titanov dioksid (TiO_2). Titanov dioksid ima amfoterna svojstva, jake lužine ga otapaju, a djelomično ga otapa i otopina CO_3^{2-} .

Vodikov peroksid (H_2O_2) boji sulfatno-kiselu otopinu $\text{Ti}(\text{IV})$ žuto do narančasto zbog nastajanja kiseline, perokso-disulfato-titanske kiseline ($\text{H}_2\text{TiO}_2(\text{SO}_4)$) [7].

3.3. DOKAZIVANJE TITANA (IV) U PRISUTNOSTI VANADIJA (V)

Titan (IV) moguće je istaložiti u obliku titanovog arsenata, u slabo kiselj otopini. Za to je potrebna prisutnost $\text{Zr}(\text{IV})$ koji potiče to taloženje. Tom reakcijom su uklonjeni svi ioni koji bi mogli predstavljati smetnju. U nastalom talogu se dokazuje Ti^{4+} s vodikovim peroksidom. Reagensi koji se koriste pritom su cirkonil-klorid, arsenatna kiselina (20% otopina), klorovodična kiselina, sulfatna kiselina te natrijev fluorid.

Titan se može dokazati i pomoću kromotropne kiseline koji zajedno s $\text{Ti}(\text{IV})$ tvori različito obojene komplekse, a obojenost je u ovisnosti od kiselosti otopine:

- u slabo kiselj otopini u području pH 1-3,5 nastaje vinsko crveni kompleks te u području pH 5,4-6 narančasti kompleks
- u otopini koncentrirane sumporne kiseline nastaje kompleks crveno-ljubičaste boje

4. NANOTEHNOLOGIJA

"Nanotehnologija je kreiranje funkcionalnih materijala, naprava i sustava kontrolom materijala na nanometarskoj skali (1-100 nm) te iskorištavanje novih fenomena i svojstava (fizikalnih, kemijskih i bioloških) koji se javljaju pri ovim dimenzijama (Nacionalna svemirska agencija, NASA, SAD)" [9].

Nanotehnologija uključuje mnoge druge grane industrije te industrijskih sektora. Cilj nanotehnologije je poboljšati kvalitetu života ljudi u različitim područjima pomoću razvoja novih proizvoda i tehnologija. Nanotehnologija podrazumijeva tehnologije koji imaju bar jednu dimenziju u nanometrima, kao npr. vlakna, prašci, slojevi itd.

Nanočestice su čestice koje su čvrste, mogu biti monokristalne ili polikristalne te veličine 1-100 nm. Mogu biti amorfne ili kristalinične. Nanokristalima se nazivaju monokristalne čestice veličine do 100 nm. Razlika između nanočestica i nanovlakana je u tome što nanočestice u sve tri prostorne koordinate imaju dimanzije do 100 nm, dok nanovlakna imaju u samo dvije prostorne koordinate.

Nanoslojevi su tvari koje se uglavnom nanose na različite supstrate, a debljina im ne prelazi 100 nm.

Nanomaterijalima se smatraju tvari kojima je jedna ili više dimenzija na nanoskali te da su im svojstva posljedica male veličine. Također, nanomaterijalima se smatraju tvari koje su nanostrukturirane, tj. da se sastoje od elemenata čije su dimenzije na nanoskali [9].

"Nanomaterijali mogu biti jednokomponentni ili višekomponentni materijali kod kojih je barem jedna dimenzija komponente u rasponu između 0,1 i 100 nm. Toj skupini pripadaju nanočestice, nanovlakna, nanocjevčice, nanokompoziti i nanostrukturirane površine. Drugu skupinu čine nanoalati. To su alati i tehnike za sintezu nanomaterijala, manipuliranje atomima i proizvodnju struktura za uređaje te za mjerenja i karakterizaciju materijala i uređaja na nanoskali. Treći dio pripada nanouređajima. To su naprave na nanoskali važne u mikroelektronici i optoelektronici." [18]

Posebnu pozornost u novije vrijeme pobuđuju stanični motori, koji bi trebali oponašati rad bioloških sustava

4.1. POVIJEST NANOTEHNOLOGIJE

Povijest korištenja nanomaterijala može se podijeliti na svjesnu i nesvjesnu primjenu. Nesvjesna primjena datira od vremena starih naroda, dakle već tisućama godina, što ne mora

značiti i za nanotehnologiju iz razloga što karakter nanomaterijala u to vrijeme nije mogao biti shvaćen [9].

Korištenjem metode “probe i pogreške” uočavala su se mnoga svojstva nekih materijala, a među prvima su bili bakar, drvo i kamen. Bakar se koristi unazad 10.000 godina te je se već tada znalo kako promjenom temperature i primjenom sile mogu mijenjati njegova fizička i mehanička svojstva. Naknadno su se usvajala saznanja o miješanju raznih metala te ispitivala njihova promijenjena mehanička i fizička svojstva. Likurgov pehar je primjer kojim se opisuje način primjene nanočestica za postizanje obojenja u staklarstvu (slika 9.).



Slika 9. Likurgov pehar [25]

Srebrne i zlatne čestice koje su dispergirane u staklu daju mu sposobnost mijenjanja boje ovisno o kutu gledanja te o položaju izvora svjetlosti. Zlatne nanočestice su zaslužne za crvenu boju pehara te ukoliko se predmet promatra u transmisiji, dok srebrne nanočestice izazivaju raspršenje svjetla pa je pehar u refleksiji zelene boje [9].

U 19. stoljeću su započela istraživanja mnogih slitina koja su bila u velikoj mjeri ovisna o načinu postupanja (sagorijevanje, lijevanje, kovanje itd.) te o nalazištima [24].

1917. godine Irving Langmuir izlaže rad u kojem opisuje monosloj, film tankoće jedne molekule, koji na površini vode tvore molekule lanaca s krajem koji je hidrofilan. 1931. godine

Ernst Ruska predstavlja transmisijski elektronski mikroskop (TEM) koji je mogao maksimalno povećati sliku za 17 puta. Prvi SEM mikroskop konstruiran je 1935. godine od strane Maxa Knolla [9].

U drugoj polovici 20. stoljeća dolazi do informacijske revolucije, razvoja poluvodiča te do razvoja supravodiča, a samim time do jakih magnetskih polja te do rješavanja pitanja energije u budućnosti. Krajem 20. stoljeća razvijaju se napredni magnetski materijali i to vrijeme se ujedno naziva i drugom informatičkom revolucijom. Također, razvijaju se područja biotehnologije te (bio)medicine [24].

U 21. stoljeću dolazi do potpune ekspanzije nanotehnologije i nanoznanosti. Pojavljuju se različiti proizvodi, poput nanohlača koje zahvaljujući načinu na koji se nanosi, veže te raspoređuje sloj nanovlakana na samu tkaninu, ne dolazi do upijanja tekućine u tkaninu. Takva vrsta tkanine ostane suha te je otporna na mrlje iz razloga što se kapljice kojima je izložena jednostavno otkotrljaju s njene površine, umjesto da se upiju. Nedugo nakon tog proizvoda, pojavljuju se mnogi drugi tekstilni proizvodi s istom sposobnosti. Razvijaju se nanosolarne ćelije, zlatom obložene nanoljuske koje se primjenjuju u liječenju karcinoma kod životinja i mnogi drugi proizvodi [9].

4.2. PREGLED NANOPROIZVODA I PRIMJENA NANOMATERIJALA

Popis nekih proizvoda koji sadrže neku vrstu nanomaterijala:

- Kreme za sunčanje i kozmetika koji sadrže titan dioksid i cinkov oksid koji apsorbiraju ili odbijaju UV svjetlost
- Vlakna koja se koriste za madrace, odjeću i druge proizvode te se proizvode na nanorazini i time dobivaju sposobnost vodonepropusnosti, prozračnosti
- Nanokompoziti koji se koriste u automobilskoj industriji kako bi se smanjila težina proizvoda, a samim time i potrošnja goriva
- Korištenje zeolita u svrhu pročišćavanja nafte
- Nano-flasteri koji ubrzavaju zacjeljivanje ozljeda
- Nano-sredstva za čišćenje

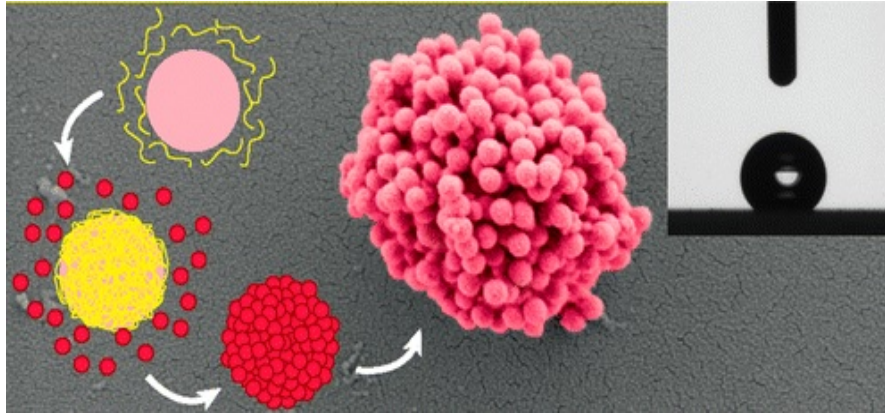
- Sredstva za mršavljenje, proizvodi za njegu kože i tijela, sredstva za čišćenje, presvlake za madrace, štapovi za golf
- Blokatori koji se koriste u stomatologiji koji se sastoje od nanočestica kalcijevog fosfata i proteina i mnogi drugi [24]

Nanoproizvodi imaju jedinstvena svojstva te veću trajnost od postojećih proizvoda. U energetici, primjena nanomaterijala se koristi u svrhe proizvodnje aditiva koji poboljšavaju učinkovitost motora, čvrstoću bušilica kojima se može doći do dubljih zaliha. Istraživanjem se došlo do zaključka kako su solarne ćelije nastale primjenom nanotehnologije uvelike bolje od onih dobivenih konvencionalnim postupkom. Znanstvenici sveučilišta Sjeverne Karoline napravili su strukturu nalik cvijetu od poluvodičkog materijala germanij sulfida koji predstavlja potencijalni napredak prema novoj generaciji uređaja za povećanje kapaciteta za superkondenzatore koji se koriste za pohranu energije.

Informacijska tehnologija uz medicinu čini područja u kojima se očekuje najveći utjecaj nanotehnologije. Konstantno se radi na smanjenju dimenzija čipova i povećanju gustoće skladištenja.

Tehnologija nanoboja koje u sebi imaju anorganske silikonske čestice povezane organskim polimerima primjenjuje se u automobilske industriji iz razloga što takve čestice sprječavaju ogrebotine. To se postiže na način da se te anorganske čestice pomoću nanotehnologije gusto povežu tako da površina laka bude iznimno tvrda i samim time otporna na grebanje. Još jedna prednost takvih nanoboja je veća otpornost na koroziju.

Materijal koji je otkriven u novije vrijeme je nanostrukturalna ljepljiva vrpca za kapljice vode koja pomoću "malina čestica" (slika 10.) onemogućuju klizanje kapljica vode po površini materijal, čak i ako je materijal okrenut naopako. Ovakvo otkriće ima izuzetno velik broj primjena.



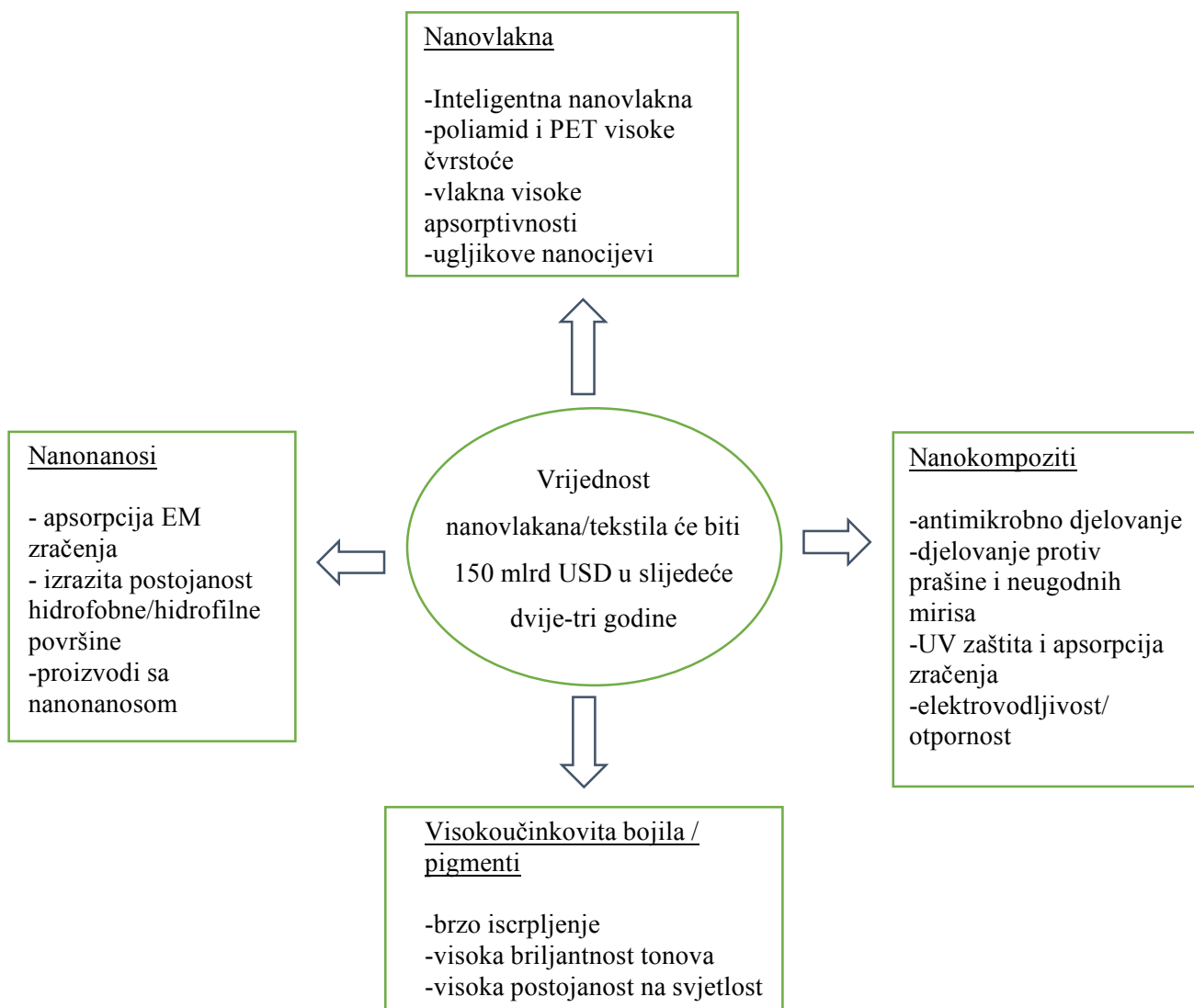
slika 10. Malina čestice [26]

4.3. NANOTEHNOLOGIJA U TEKSTILSTVU

Usprkos ograničenoj primjeni nanotehnologije, danas se u velikoj mjeri koristi u medicini, tekstilstvu, telekomunikaciji, sintezi kemikalija, aerodinamici, zaštiti okoliša te mnogim drugim granama industrije. Nanotehnologija u tekstilstvu donosi mnoge prednosti iz razloga što nanočestice imaju veliku površinu te samim time bolji afinitet prema materijalima što povećava postojanost obrada. Također, nanočestice u tekstilstvu utječu na opip materijala te udobnost.

Nanotehnologijom se poboljšavaju razna uporabna svojstva u tekstilstvu, kao npr. vodoodbojnost, uljeodbojnost, otpornost na prljanje, gužvanje, antimikrobno djelovanje itd. Segment koji je uz nanočestice, nanovlakna te nanonanose bitan u tekstilstvu je nano i pametni ili inteligentni tekstil, npr. tekstilna vlakna sa svojstvom elektrovodljivosti (metalna vlakna, polianilinski nanosi itd.).

Primjena nanotehnologije u tekstilstvu je prikazana na slici 11 [10].



Slika 11. Shematski prikaz primjene nanotehnologije u tekstilstvu [10]

U današnje vrijeme tekstilni materijali se modificiraju kako bi postigli multifunkcionalnost. Multifunkcionalnost se odnosi na kemijsku, toplinsku i mehaničku stabilnost, UV te antibakterijsku zaštitu. Postiže se pomoću modifikacije određenih anorganskih, organskih te biološko aktivnih spojeva.

4.4. NANOČESTICE TITANOVOG DIOKSIDA

Pojedini nanomaterijali proizvode se već niz godina: titanov dioksid i ostali oksidi (Si-, Al-, Zr-) proizvode se kao nanomaterijali više od pola stoljeća i koriste se kao tiksotropni agensi u pigmentima i kozmetici. U novijim industrijskim primjenama dolaze kao tvari u prašcima za poliranje koja je vrlo važna za industriju mikroelektronike.

Veličina površina i međupovršina ključna je u nanomaterijalima. Smanjenjem veličine čestica raste omjer između broja atoma na površini i onih u masi (volumenu) pa nanočestice mogu biti mnogo reaktivnije i djelotvornije kao npr. katalizatori ili kao punila/ojačavala u kompozitnim materijalima.

Istraživanja keramike, metala, koloida i polimera oduvijek su, zapravo, uključivala i nanorazinu pa se očekuje da će nanotehnika kao tehnička disciplina u tim područjima najranije imati (ili već ima) komercijalni učinak.

Polimerni nanokompoziti radikalna su alternativa klasičnim kompozitima. Zahvaljujući disperziji punila na nanorazini, oni pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili klasičnim kompozitima (povišeni moduli i čvrstoća, smanjena propusnost za plinove, poboljšana postojanost na otapala, toplinska postojanost, smanjena zapaljivost, električna i optička svojstva i dr.)

Primjenom nanomaterijala pri detekciji zagađivala u okolišu i njihovu uklanjanju te u projektiranju čistijih industrijskih procesa može se poboljšati stanje u okolišu. Svaka nova tehnika, proces ili materijal donosi i nove rizike. Uvođenje novih materijala u industriju i njihovu primjenu zahtjeva procjenu sigurnosti i razumijevanje utjecaja nanomaterijala na okoliš i ljudsko zdravlje.

Ugrađivanje nanočestica srebra u tekstilna vlakna postaje također sve raširenije te tako antibakterijska svojstva srebra dolaze do izražaja. Primjerice, nanočestice u čarapama eliminiraju bakterije i tako sprječavaju gljivične infekcije. Odjeća koja sadrži nanočestice može sprječavati razvoj neugodnih tjelesnih mirisa. Isto tako raznim se premazima može spriječiti prljanje tkanine, osigurati vodonepropusnost, zaštita od sunca i zapaljenja i slično.

Dva su svojstva uporabe nanočestica titanova dioksida najčešća, svojstvo fotokatalize pod UV zračenjem koji stvaranjem niza reaktivnih čestica koje su sposobne razgrađivati razne organske

i anorganske spojeve, šteto djeluju na bakterije, gljivice i viruse te iz tog razloga nanočestice titanovog dioksida imaju velik potencijal u pročišćavanju zraka i remedijaciji otpadnih voda. Drugo svojstvo je svojstvo superhidrofilnosti i samim time prevlake TiO_2 čine površinu hidrofilnom te potiču otjecanje vode i ubrzano sušenje [9].

Nanočestice titanovog dioksida zbog lakoće sinteze su se pokazale najboljima za dekontaminaciju i čišćenje. Posjeduju nisku toksičnost, što dokazuje više desetljeća stara tradicija korištenja nanočestica TiO_2 u kozmetičkoj industriji. Također, postoje mnoga istraživanja koja dokazuju da nanočestice TiO_2 nisu mutagene ni genotoksične za ljude.

4.4.1. SINTEZA NANOČESTICA TiO_2

Specifična površina, veličina, oblik te kristalna struktura određuju funkcionalnost nanočestica TiO_2 te navedena svojstva ovise o načinu sinteze nanočestica, a TiO_2 se može sintetizirati iz tekuće ili plinske faze [12].

Sinteza iz tekuće faze se dijeli na sol-gel, emulzijsku, oksidacijsku i sol metodu. Metode niskih temperatura su izuzetno cijenjene za sintezu visokokristalnih nanočestica TiO_2 . Tekstilni supstrati se uranjaju u reakcijsku smjesu te se nakon taloženja obrađuju na temperaturama nižima od 100°C kako bi se potaknula kristalizacija i uklonilo otapalo. Iz tog razloga se metode sol-gel sinteze koriste za obradu tekstila s svojstvom samočišćenja [10].

Sinteza iz plinovite faze se dijele na kemijsko neparavanje, fizičko neparavanje. Kemijsko neparavanje je proces koji se koristi u svrhu poboljšanja mehaničke, toplinske, korozijske i optičke otpornosti prilikom oblaganja materijala [13].

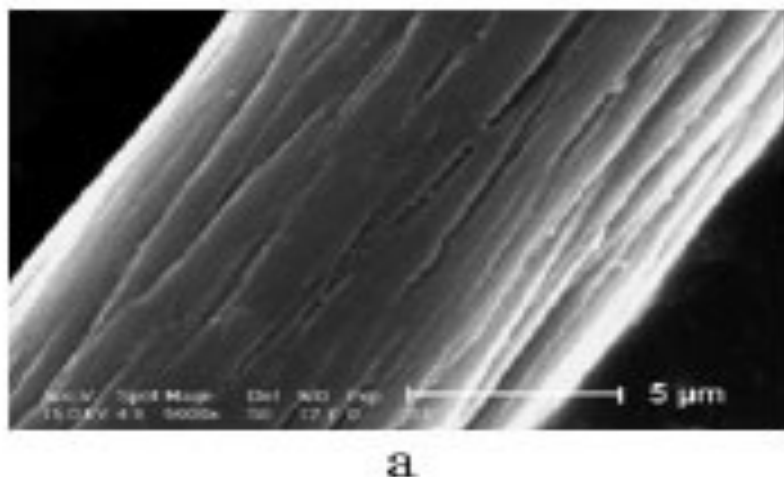
Fizičko neparavanje za razliku od kemijskog neparavanja nema nikakvu kemijsku reakciju, te se na taj način sintetiziraju tanki filmovi na čvrst supstrat [14].

4.4.2. NANOČESTICE TiO₂ U TEKSTILSTVU

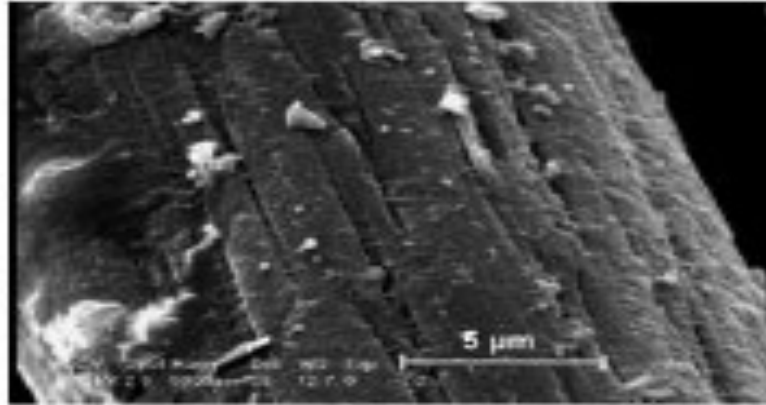
Kako bi se nanočestice TiO₂ primijenile, potrebno je postići najveću moguću kemijsku kompatibilnost između tekstilne površine i samih nanočestica TiO₂. U tom nastojanju najveći problem stvara čvrsto vezivanje nanočestica na površinu tkanine kako bi se produžila trajnost svojstava.

Povećanjem trajnosti ispunjavaju se ekološki zahtjevi jer se nanočestice ne ispuštaju u okoliš. Filmovi koji se dobiju sintezom, moraju biti nebojeni i optički prozirni, kako ne bi mijenjali izvorni izgled tkanine.

U studiji Moafi i sur. je na primjeru poliakrilonitrila prikazano naslojavanje nanočestica TiO₂ zbog njegovih povoljnih svojstava kao što su vrlo učinkovita fotoreaktivnost, niska toksičnosti, kemijska i biološka inertnost te stabilnost prema koroziji. Na slici 12. je prikazano PAN vlakno prije obrade nanočesticama titanovog dioksida te su na vlaknu vidljivi nabori.



Slika 12. Prikaz PAN vlakna prije obrade titanovim dioksidom [20]



Slika 13. Prikaz PAN vlakna nakon obrade nanočestice titanovim dioksidom [20]

Na slici 13. je prikazano PAN vlakno nakon obrade nanočesticama titanovog dioksida. Na vlaknu je vidljiv homogen i kontinuiran film nanočestica titanovog dioksida. SEM metodom je utvrđeno kako je veličina čestica naslojena na PAN vlakno manja od 50 nm [22]. SEM metoda se bazira na tome što elektronski mikroskop ima usmjeren snop elektrona koji se kreće po ispitivanom uzorku analizirajući liniju po liniju odabrane površine kvadratnog oblika osvjetljavajući jednu točku uzorka [9].

U proces vezivanja nanočestica i površine pojedini znanstvenici uključuju SiO_2 iz razloga što on sprječava degradiranje tekstila uslijed fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 . Samom obradom i nanošenjem nanočestica, mehanička svojstva moraju ostati netaknuta. Metode kojima se povećava kompatibilnost između nanočestica i površine tekstila su korištenje kovalentnih agensa za povezivanje, metoda sloj po sloj koja se nanosi pomoću elektrostatičke interakcije.

Dijelovi tekstila na koji se planira nanijeti sloj nanočestica, mora biti izložen zračenju jer u protivnom se ti nanoseni dijelovi ispiru. Iz razloga što nanošenje nanočestica mijenja površinska svojstva tekstila te mu daje određene tekstilne funkcije, potrebno je ispitati svojstva te funkcionalnost nakon modifikacije sa TiO_2 . Mehanička svojstva je potrebno provjeriti kako bi se utvrdilo da se ne mijenjaju izvorna svojstva vlakna, dok testiranje UV zaštite, antibakterijskih svojstava i svojstva samočišćenja daju dobru ocjenu fotokatalitičkih svojstava.

Mehanička svojstva se ispituju mjerenjem čvrstoće na kidanje, vlačne čvrstoće i savojne krutosti. Ispitivanje savojne krutosti daje objektivno mjerilo svojstva rukovanja tkaninom i

koliko je zahtjevno izazvati deformaciju na tkanini savijanjem. Funkcionalnost i prisutnost TiO_2 se može indirektno odrediti proučavanjem svojstva apsorpcije UV zračenja, jer je to glavni atribut TiO_2 .

5. ZAKLJUČAK

Ovaj rad prikazuje pregled analitičkih metoda kojima se analizira titan, a poseban je fokus usmjeren na analite titana koji se u obliku nanočestica mogu pronaći na tekstilnim materijalima. Nanočestice titanovog dioksida sve se više primjenjuju u tekstilnoj industriji zbog svojih zaštitnih svojstava, antimikrobnih i UV zaštitnih svojstava. Tekstilna je industrija ostvarila veliki doprinos razvoju tehnologije i znanstvenih istraživanja iz područja zaštite ljudskog zdravlja uvođenjem i razvojem antibakterijskih materijala koji se dobivaju uporabom antimikrobnih djelatnih tvari poput nanočestica srebra, cinkovog oksida i titanijevog dioksida. Tekstilni se materijali danas u proizvodnji prekrivaju antimikrobnim slojevima zahvaljujući kojima ne dolazi do razvoja mikroorganizama (bakterija ili gljivica), čime se automatski sprječava razvoj štetnih mirisa i oboljenja. U ovom radu su opisane metode kemijske analize pogodne za praćenje nanočestica titanovog dioksida za vrijeme i nakon uporabe tekstilnih proizvoda sa filmom nanočestica. Poseban je fokus na spektrokemijskim metodama jer danas još ove metode omogućuju određivanje analita u vrlo niskim koncentracijama. Može se zaključiti kako danas još nisu razvijene precizne i točne metode za određivanje malih količina nanočestica titanovog dioksida na antimikrobnim tekstilnim materijalima, pa je to izazov koji čeka tekstilne inženjere. Stoga ovaj rad sa pregledom kemijskih metoda koje se mogu u tu svrhu koristiti predstavlja doprinos u području analitičke kemije i analize antimikrobnih tekstilnih materijala.

6. LITERATURA:

- [1] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=31151>, pristupljeno: 09.08.2019.
- [2] Štrkalj, A.: Tehnike kemijske analize, Radni materijali s predavanja ak. god. 2014./2015., Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- [3] Radić, Nj., Kukoč Modun, L.: Uvod u analitičku kemiju, Školska knjiga, Zagreb, 2013.
- [4] Skoog, D. i sur: Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [5] https://www.periodni.com/enig/volumetrijske_metode_analize.html, pristupljeno: 09.08.2019.
- [6] Filipović I., Lipanović S.: Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [7] Šoljić, Z.: Kvalitativna kemijska analiza anorganskih tvari, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2003.
- [8] Watkins, C. C., Surface modification of titanium dioxide nanoparticles, Doctoral Thesis, Graduate School of The University of Alabama, Tuscaloosa, 2016.
- [9] Kurajica, S., Lučić Blagojević, S., Uvod u nanotehnologiju, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2017.
- [10] Grancarić, A. i sur.: Nanočestice srebra u antimikrobnoj obradi tekstila, *Tekstil*, **60** (2011.) (12) 629-639
- [11] Sakač, N., Matešić-Puač, R.: Praktikum analitičke kemije 2, Kvantitativna analiza, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2015.
- [12] Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A.: Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Ch.* 2004; 32: 33-177.

- [13] Seifried, S., Winterer, M., Hahn, H.: Nanocrystalline titania films and particles by chemical vapor synthesis. *Chem. Vap. Deposition* 2000; 6: 239-244
- [14] Wu, D., Long, M., Zhou, J., Cai, W., Zhu, X., Chen, C., Wu, J.: Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO₂ through a facile approach. *Surf. Coat. Tech* 2009; 203: 3728-3733.
- [15] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kromatografija+u+koloni>, pristupljeno: 22.08.2019.
- [16] <https://docplayer.gr/73436515-Infracrvena-spektroskopija-ir.html>, pristupljeno: 22.08.2019.
- [17] <http://majalah1000guru.net/2017/06/senyawa-tabir-surya/>, pristupljeno: 22.08.2019.
- [18] Špehar, M.: Zlato - od alkemije do nanočestica, Završni rad, Tekstilno – tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
- [19] Iswarya V, Bhuvaneshwari M, Alex SA, Iyer S, Chaudhuri G, Chandrasekaran PT, Bhalerao GM, Chakravarty S, Raichur AM, Chandrasekaran N, Mukherjee A. Combined toxicity of two crystalline phases (anatase and rutile) of Titania nanoparticles towards freshwater microalgae: *Chlorella* sp. *Aquat Toxicol*, 2015, 161, 154-169.
- [20] https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072011000100020, pristupljeno: 29.08.2019.
- [21] Pelegrin, I.: Priprava anatasa sol-gel postupkom, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2011.

- [22] Moafi, H.F., Shojaie, A. F., Zanjanchi, M. A.: Photoactive polyacrylonitrile fibers coated by nano-sized titanium dioxide: synthesis, characterization, thermal investigation. J. Chi. Chem. Soc., 2011, 56, 610-615
- [23] <https://solidengineers.nl/titaan/>, pristupljeno 01.09.2019.
- [24] Jerković, Z.: Ekološki aspekti primjene nanomaterijala-nanoekologija, Završni rad, Tekstilno - tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [25] <https://www.medias.rs/likurgova-casa-cudo-nanotehnologije-iz-doba-anticke-sparte>, pristupljeno 07.09.2019.
- [26] <https://geek.hr/znanost/clanak/nanostrukturna-ljepljiva-vrpca-za-kapljice-vode/>, pristupljeno 07.09.2019.