

# Modifikacija i karakterizacija PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnog fotokatalizatora

---

Šijaković, Anamarija

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:843959>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-17**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Anamarija Šijaković

**MODIFIKACIJA I KARAKTERIZACIJA PPy/TiO<sub>2</sub>  
NANOKOMPOZITNOG FOTOKATALIZATORA**

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Ljerka Kratožil Krehula, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, rujan 2018.

## *Zahvala*

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murgić na odabiru teme, pomoći i podršci tijekom izrade završnog rada. Također, zahvaljujem asistentici Vanji Gilji na savjetima i pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog kao i na savjetima pri pisanju rada i zahvaljujem joj na utrošenom vremenu.*

*Najveća hvala mojoj obitelji i svim prijateljima na potpori i strpljenju koje su mi pružili tijekom cijelog razdoblja studiranja.*

## SAŽETAK

U ovom radu provedena je *in situ* sinteza vodljivog polimera polipirola (PPy) uz prisustvo nanočestica titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) za pripremu nanokompozitnog fotokatalizatora (PPy/ $\text{TiO}_2$ ). Modificiranje PPy/ $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora provedeno je deprotoniranjem s amonijevim hidroksidom ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) dok je proces reprotoniranja proveden s klorovodičnom kiselinom ( $\text{HCl}$ ) s ciljem da se istraži utjecaj promijene vodljivosti PPy na katalitičku efikasnost tijekom procesa fotokatalize.

Postupci reprotoniranja i deprotoniranja provedni su u različitim vremenskim periodima. Uzorci su okarakterizirani infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) i mjerenjem elektrovodljivosti nultog i modificiranih PPy/ $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje organskog azo bojila Reactive Red 45 (RR45), koje je korišteno kao onečišćenje u vodi, odnosno stupanj njegovog uklanjanja praćen je mjerenjem apsorbancije UV/VIS spektroskopijom. Također, određena je i mineralizacija RR45 bojila, odnosno određena je koncentracija ukupnog organskog ugljika (TOC) koji je prisutan u otpadnoj vodi nakon fotokatalize.

Iz rezultata fotokatalitičke aktivnosti PPy/ $\text{TiO}_2$  katalizatora vidljivo je da se ona mijenja s modifikacijom, tj. s promjenom vodljivosti PPy odnosu na čiti sintetizirani fotokatalizator.

**Ključne riječi:** modifikacija polipirola, vodljivi polimeri, nanokompozitni fotokatalizatori, azo bojila, fotokataliza

# MODIFICATION AND CHARACTERIZATION PPy/TiO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITE PHOTOCATALYST

## SUMMARY

In this paper, *in situ* synthesis of conductive polymer polypyrrole (PPy) in the presence of nanoparticles titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) for the preparation of nanocomposite photocatalyst (PPy/TiO<sub>2</sub>) was performed. Modification of PPy/TiO<sub>2</sub> photocatalyst was carried out by deprotonation with the ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH) while the reprotonation process was carried out with hydrochloric acid (HCl) to explore the influence of PPy conductivity variation on catalytic efficiency during photocatalysis. Reprotonation and deprotonation procedures are performed for different period of time. Samples are characterized by Infrared Fourier Transform Transformation (FTIR) spectroscopy and by measurement conductivity of pure and modified PPy/TiO<sub>2</sub> photocatalysts. Efficacy of photocatalytic degradation of organic azo dye Reactive Red 45 (RR45) was followed, which was used as a water contaminant. The degree of RR45 removal was monitored by measuring the absorbance by UV/VIS spectroscopy. Also, the mineralization of RR45 was determined as it represents the concentration of total organic carbon (TOC) present in the wastewater after photocatalysis. From the photocatalytic activity of the PPy/TiO<sub>2</sub> catalyst, it is apparent that it changes with modification, i.e. with the change of conductivity of PPy compared to the synthesized photocatalyst.

**Keywords:** modification of polypyrrole , conductive polymers, nanocomposite photocatalysts, azo dyes, photocatalysis

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1. VODLJIVI POLIMERI</b> .....	<b>8</b>
2.1.1. Polipirol (PPy) .....	10
<b>2.2. TITANIJEV DIOKSID</b> .....	<b>12</b>
2.2.1. Sol-gel sinteza .....	13
<b>2.3. FOTOKATALIZA</b> .....	<b>14</b>
2.3.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora .....	15
2.3.2. Oksidacijski procesi u pročišćavanju otpadnih voda .....	17
<b>2.4. ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA</b> .....	<b>18</b>
2.4.1. Organska bojila .....	20
<b>2.5. KARAKTERIZACIJSKE TEHNIKE</b> .....	<b>21</b>
2.5.1. FTIR spektroskopija .....	21
2.5.2. UV/VIS spektroskopija .....	22
2.5.3. Elektrovodljivost .....	23
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1. MATERIJALI</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2. PRIPREMA FOTOKATALIZATORA</b> .....	<b>25</b>
3.2.1. Sinteza PPy/TiO <sub>2</sub> .....	25
3.2.2. Modifikacija katalizatora.....	25
<b>3.3. METODE KARAKTERIZACIJE</b> .....	<b>25</b>
3.3.1. FTIR spektroskopija .....	25
3.3.2. Elektrovodljivost .....	26
<b>3.4. FOTOKATALIZA</b> .....	<b>27</b>
3.4.1. Fotokatalitička razgradnja RR45 bojila .....	27
3.4.2. Ukupni organski ugljik.....	28
3.4.3. Određivanje točke nultog naboja .....	28
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1. FTIR spektroskopija</b> .....	<b>29</b>
<b>4.2. ELEKTROVODLJIVOST</b> .....	<b>32</b>
<b>4.3. FOTOKATALIZA</b> .....	<b>33</b>
4.3.1. Fotokatalitička aktivnost PPy/TiO <sub>2</sub> .....	33
4.3.2. Ukupni organski ugljik .....	37

4.3.3. Točke nultog naboja .....	38
<b>5. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>39</b>
<b>6. SIMBOLI .....</b>	<b>40</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>41</b>
<b>8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>45</b>

## 1. UVOD

Nagli i snažni tehnološki razvoj sa sobom donosi veliku količinu pozitivnih, ali i negativnih učinaka. Negativan učinak se posebno odnosi na onečišćenje okoliša, odnosno onečišćenje voda, tla i zraka, koje predstavlja problem na lokalnoj i globalnoj razini. Suvremene tehnologije omogućuju razvoj različitih industrija, kojima se uz povećanje proizvodnje ujedno povećavaju i količine otpada koje pri tom nastaju. Nusprodukti proizvodnje uglavnom predstavljaju otpad koji može biti plinoviti, tekući ili kruti (različiti materijali). Ukoliko bi se nusprodukti proizvodnje ispuštali/odlagali direktno u okoliš došlo bi do onečišćenja okoliša, stoga se istražuju i razvijaju procesi recikliranja i pročišćavanja. Tako, industrijske i komunalne vode neophodno je pročistiti prije ispuštanja u okoliš kao bi se spriječilo onečišćenje pitkih voda.

Procesi pročišćavanja otpadnih voda mogu biti biološki, fizikalni, mehaničko-fizikalni te kemijski i imaju izrazitu primjenu zbog dobre efikasnosti i ekološki su prihvatljiviji. Tako, kemijski procesi omogućavaju potpunu mineralizaciju organskih onečišćenja do neopasnih tvari, kao što su ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) i voda ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Fotokataliza je jedna od kemijskih procesa i predstavlja proces razgradnje organskog onečišćenja uz prisustvo fotokatalizatora i svjetla. Naročito široku primjenu kao fotokatalizatori imaju metalni oksidi koji su poluvodiči, poput titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) i cinkovog oksida ( $\text{ZnO}$ ). Poluvodiči svoju aktivnost pokazuju pod utjecajem UV zračenja, prilikom čega dolazi do karakterističnog prelaska elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. S obzirom na to da Sunčevo zračenje sadrži mali udio UV zračenja, prijelaz elektrona nije moguće ostvariti pod utjecajem samo Sunčeva svjetla već je neophodno koristiti dodatni izvor zračenja. Rješenje ovog nedostatka moguće je postići dopiranjem metalnih poluvodiča vodljivim polimerima koji su fotoosjetljivi u vidljivom dijelu spektra Sunčeva zračenja. Sintezom vodljivog polimera u prisustvu  $\text{TiO}_2$  nanočestica nastaje nanokompozitni fotokatalizator koji se aktivira apsorpcijom vidljivog dijela Sunčeva svjetla. Dolazi do prijelaza elektron iz vodljivog polimera, tj. vodljivi polimer predaje elektron u vodljivu vrpcu poluvodiča i time započinje njegova aktivacija i fotokatalitičko djelovanje. Aktivirani  $\text{TiO}_2$  u vodenom mediju razgrađuje vodu i nastaju hidroksilni radikali ( $\text{HO}\bullet$ ), koji su izuzetno efikasni u razgradnji organskih tvari u odnosu na druge oksidanse kao što su; ozon, klor, atomizirani kisik.

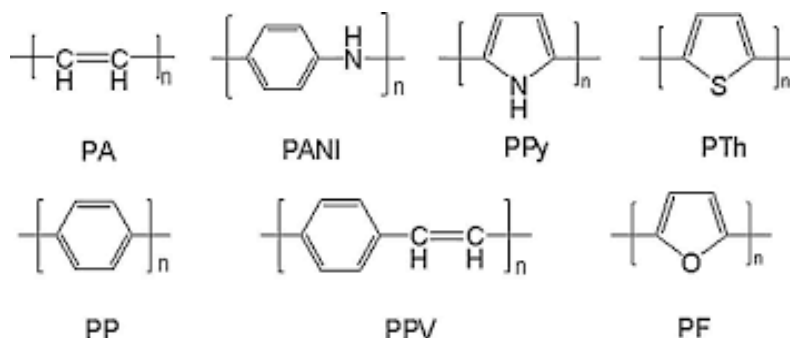
Stoga, cilj ovog rada bio je sintezom pripremiti nanokompozitni fotokatalizator iz vodljivog polimera polipirola (PPy) i titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) te istražiti utjecaj promijene vodljivosti PPy na katalitičku efikasnost tijekom procesa fotokatalize gdje je kao onečišćenje korišteno organsko azo bojilo Reactive Red 45 (RR45).



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. VODLJIVI POLIMERI

Vodljivi polimeri su organski spojevi s produženim  $\pi$  orbitalnim sustavom, odnosno strukturno su dopirani polimeri s alternirajućim (konjugiranim) dvostrukim vezama. Produžena konjugacija stvara put kroz koji se elektroni mogu pomicati s jednog kraja polimernog lanca na drugi, što ih čini električni vodljivim molekulama. [1] Prvi vodljivi polimer, poliacetilen otkriven je 80-ih godina 20. stoljeća od strane znanstvenika A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid i H. Shirakawa. Naime, početna istraživanja vodljivih polimera bila su potaknuta opažanjem vodljivosti poliacetilena, polimera kojem se vodljivost može povećati prilikom oksidacije s jodom. No, zbog svoje nestabilnosti na zraku i zahtjevnog procesa sinteze, poliacetilen ne pogoduje osobitoj tehničkoj primjeni što je dovelo do daljnjih istraživanja upravo na ovom području. Naime, otkriće da se poliacetilen može oksidirati ili reducirati i simultano dopirati različitim dopantima dovelo je do razvoja novih organskih polimera koji provode električnu struju i to skoro do razine vodljivosti metala. Danas poznati i istraživani vodljivi polimeri (slika 2.1.1) su: poliamid (PA), polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiofen (PTh), polipropilen (PP), polifenil-vinilen (PPV) i fenol-formaldehidni kopolimer (PF). [2,3]

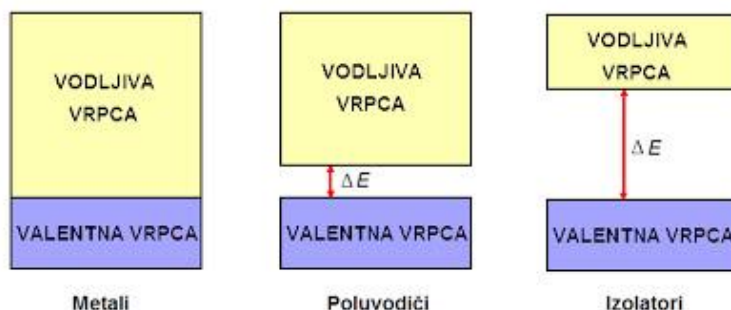


Slika 2.1.1. Prikaz vodljivih polimera [3]

Vodljivi polimeri upotrebljavaju se kao antistatički agensi, za obnovljive baterije, poput štitova od nepoželjnog elektromagnetskog zračenja, za diode koje emitiraju svjetlo, kao katalizatori, za sunčeve ćelije, za elektronske zaslone, kao dozatori lijekova nakon unosa u organizam, kao senzori ili za proizvodnju optičkih vlakana. [1]

Kod konvencionalnih polimera karakteristične građevne jedinice povezane su zasićenom kemijskom vezom, a za vodljive polimere karakteristična je konjugirana dvostruka veza. Vodljivi polimeri mogu provoditi naboj zahvaljujući lakoći prijenosa elektrona u i između lanaca. Međutim, konjugirani su polimeri u čistom stanju izolatori ili poluvodiči jer nemaju slobodne nositelje naboja, dok vodljivost zapravo proizlazi iz nekoliko faktora. Elektronski spektar se sastoji od potpuno

popunjene valentne vrpce i potpuno prazne vodljive vrpce između kojih se nalazi zabranjena zona kao što je definirano na slici 2.1.2. S obzirom na broj elektrona u vodljivoj vrpci, odnosno položaj Fermijeve energije materijal može biti vodič ili poluvodič, te izolator.

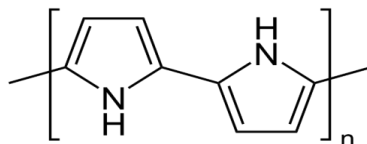


**Slika 2.1.2.** Prikaz elektronskih vrpca metala, poluvodiča i izolatora

Kako bi se konjugirani polimeri mogli prevesti u vodljivo stanje, unutar polimera se uvode slobodni nositelji naboja koji se prenose putovanjem uzduž segmenata konjugiranog polimernog lanca. Nositelji naboja nastaju redukcijom ili oksidacijom polimera, odnosno njihovim prevođenjem u polimerni kation ili anion ostvaruje se električna vodljivost. U oksidacijskom procesu se iz vrpce uklone dva elektrona, vrpca ostaje djelomično popunjena dok električna vodljivost postaje omogućena. Radikal ion koji nastaje delokaliziran je preko određenog dijela polimernog lanca čime je postignut strukturni defekt koji sadržava spin i pozitivni naboj, a naziva se polaron, odnosno šupljina ili elektron koji je lokaliziran u deformacijskom području kristalne rešetke. Polaron se daljnjom oksidacijom može oksidirati u dikation koji se naziva bipolaron. Naime, istovremeno se oksidacijom ili redukcijom ostvaruje ugradnja odgovarajućeg protuiona radi postizanja ukupne električne neutralnosti polimera. Tijekom oksidacije prijenos naboja se odvija od polimera prema akceptoru (A) pritom stvarajući polimer kation i akceptor anion ( $A^-$ ), dok za vrijeme redukcije od donora (D) prema polimeru dolazi do stvaranja protuiona ( $D^+$ ) i polimer aniona. Nakon toga se protuioni  $A^-$  i  $D^+$  ugrađuju u prostor između polimernih lanaca odnosno u elektronski sustav što rezultira promjenom kemijskog potencijala, ali i električne vodljivosti. Budući da je stvaranje slobodnih nositelja naboja i postizanje vodljivosti povezano s ugradnjom protuiona, proces se naziva dopiranje. Kod vodljivih polimera spomenuti proces dopiranja se odnosi na prijenos naboja (oksidaciju ili redukciju polimera), ali i ugradnju protuiona u prostor koji je smješten između oksidiranih ili reduciranih makromolekula u odnosu na poluvodič gdje se dopirani atom ugrađuje u kristalnu rešetku. Proces dopiranja se provodi tako da se polimer izloži oksidansu (elektron-akceptoru) ili reducensu (elektron-donoru), odnosno odvija se kemijskim prijenosom naboja u otopini te elektrokemijskom oksidacijom ili redukcijom. [4]

### 2.1.1. Polipirol

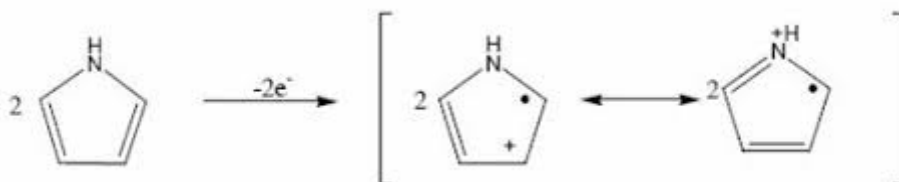
Polipirol (PPy) je organski polimer koji je otkriven 1963. godine (Weissa i suradnici) i jedan je od najviše ispitivanih polimera od svih poznatih vodljivih polimera. Polipirol posjeduje dugoročnu stabilnost električne vodljivosti te veliku mogućnost formiranja kopolimera optimalnih mehaničkih svojstava zbog čega ima izrazito široku primjenu.



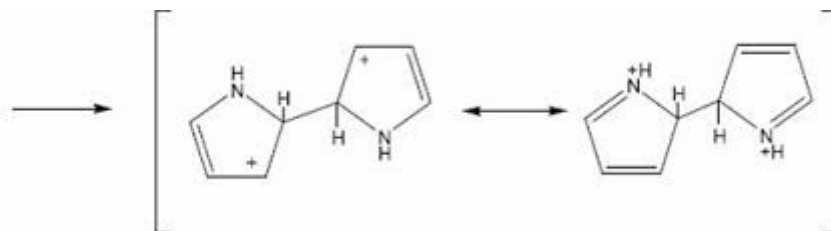
Slika 2.1.3. Strukturna formula polipirola (PPy) [3]

U zadnjih nekoliko godina istraživanja su usmjerena uglavnom na poboljšanje fizikalnih svojstava, njegovu preradu i stabilnost. Također, polipirol je ekonomski dostupan i ima relativno dobra redoks svojstva. Izuzetno dobra svojstva polipirola, kao i mogućnost konstantnog razvoja i poboljšavanja omogućuje mu da postane ozbiljan kandidat za uporabu u specifičnim proizvodima poput baterija, elektrokemijskih (bio)senzora, sustava za isporuku lijekova, antistatičkih premaza te vodljivih tekstilnih vlakana. Polipirol se može sintetizirati pomoću dvije metode, kemijskom i elektrokemijskom polimerizacijom. Proces kemijske oksidacijske polimerizacije provodi se uz oksidacijsko sredstvo kao što je željezov (III) klorid ( $\text{FeCl}_3$ ), dok se kod elektrokemijske sinteze oksidacija provodi tako da se elektroda anodno polarizira. Prednost kemijske polimerizacije je mogućnost masovne proizvodnje bez prevelikih ekonomskih troškova, dok to nije slučaj kod primjene elektrokemijskih metoda. S druge strane, elektrokemijske metode omogućavaju sintezu polimera s poboljšanom vodljivošću. [5] Mehanizam oksidacijske polimerizacije se može prikazati sljedećim jednadžbama:

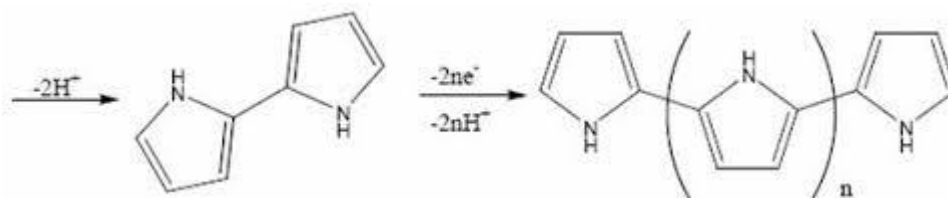
Sinteza polipirola se odvija prema sljedećem mehanizmu:



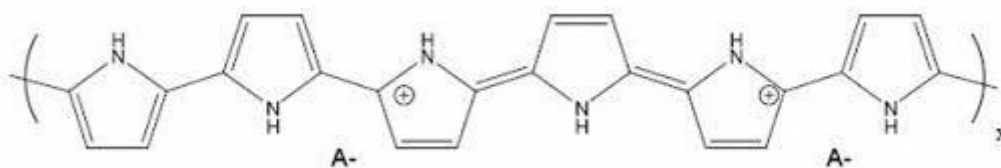
Monomer se oksidira otpuštanjem elektrona pri čemu nastaju dva nestabilna stanja u molekuli koja se povezuju i nastaje dimer.



Zatim, dolazi do otpuštanja vodikova iona i elektrona te nastaje molekula polimera.



Zadnji korak je zapravo ponavljanje prvog koraka koji započinje oksidacijom, u kojem se povezuju oba kraja polimera uz izdvajanje vodikova iona ( $H^+$  iona) i uklanjanje elektrona elektrokemijskom depozicijom ili redukcijom oksidacijskog sredstva. Polimerizacijom ne nastaje neutralna molekula polimera, kako je gore prikazano, nego nastaju molekule različitog naboja kako je prikazano na sljedećoj slici:



Ukupni broj transferiranih elektrona po molekuli monomera iznosi  $2 + \alpha$ , gdje je  $A^-$  anion ili dopant.

[6]

## 2.2. TITANIJEV DIOKSID

Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) je prirodni oksid titana, kruti bijeli prah čija je temperatura tališta na  $1830\text{ }^\circ\text{C}$ , a temperatura vrenja od  $2500\text{ }^\circ\text{C}$  do  $3000\text{ }^\circ\text{C}$  [5]. Najčešće se dobiva izdvajanjem iz titanijevog tetraklorida redukcijom s ugljikom. Titanijev dioksid je vrlo stabilan u vodenom, kiselom i lužnatom mediju te se javlja u tri kristalne modifikacije: tetragonska (mineral rutil i anatas) i romboedarska modifikacija u kojoj kristalizira mineral brukit. S termodinamičkog stajališta mineral rutil je najstabilniji pri svim temperaturama i srednjim vrijednostima tlaka, dok najveću fotokatalitičku aktivnost pokazuje anatas. Anatas svoju fotokatalitičku sposobnost pripisuje posebnoj strukturi kristalne rešetke jer ima veću sposobnost izvijanja zahvaljujući O-Ti-O vezama zbog čega je reducirana kristalna veza te su dimenzije jediničnih ćelija puno dulje. Treća modifikacija titanijeva dioksida, mineral brukit nema fotokatalitičku primjenu. [5,7]



**Slika 2.2.1.** Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) [5]

Titanijev dioksid je najčešće korišteni fotokatalizator u procesima pročišćavanja otpadnih voda zbog svoje velike fotokatalitičke aktivnosti, otpornosti na koroziju, biološke i kemijske inertnosti, izuzetno male toksičnosti, vrlo lake dostupnosti i velike ekonomičnosti. Prilikom djelovanja svjetlosti odgovarajuće valne duljine (UVA zračenje) na površinu  $\text{TiO}_2$  metalnog oksida, dolazi do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Upravo takvim prijelazom dolazi do stvaranja parova elektron-šupljina koji imaju sposobnost reagiranja s drugim molekulama koje su adsorbirane na površini poluvodiča pri čemu dolazi do nastanka radikala, vrlo jakih oksidansa. Problem upotrebe  $\text{TiO}_2$  u spomenutim procesima je nemogućnost fotokatalitičkog djelovanja bez prisutnosti UV svjetla. Međutim, djelovanje je moguće pomaknuti u vidljivo područje spektra spajanjem  $\text{TiO}_2$  s poluvodičima uske zabranjene zone, dopiranjem nemetalnim ili metalnim ionom, te kodopiranjem s dva ili više iona. U novije vrijeme razvijena su dva pristupa koja se temelje na fotokatalitičkoj aktivnosti u vidljivom dijelu spektra. Jedan od navedenih pristupa se odnosi na kompozite  $\text{TiO}_2$  s ugljikom (aktivni ugljen, fuleren, grafit), gdje aktivacija navedenih kompozita pomoću svjetlosti iz vidljivog dijela spektra proizlazi iz Ti-C i Ti-O-C veza. Drugi pristup se odnosi na kombinaciju  $\text{TiO}_2$  s vodljivim polimerima poput polipirola, polianilina. Vodljivi polimeri injektiraju elektrone u

vodljivu vrpcu  $\text{TiO}_2$  i time pokazuju visoku mobilnost naboja, stabilnost i potpunu biokompatibilnost. Osim u zaštiti okoliša,  $\text{TiO}_2$  veliku primjenu pronalazi i u mnogim kozmetičkim proizvodima (kreme za sunčanje, sapuni, paste za zube, ruževi za usne), prehrambenoj industriji kao umjetno bojilo ili bojilo za hranu, te u farmaciji. [7]

### 2.2.1. Sol-gel sinteza $\text{TiO}_2$

Sol-gel metoda je široko primjenjivana metoda sinteze različitih materijala, ekološki je prihvatljiva te poboljšava svojstva proizvodnih materijala. Za opisivanje sol-gel postupka na funkcionalnoj razini koriste se tri reakcije: hidroliza, kondenzacija alkohola i kondenzacija vode. Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksida prekursora uz kiselinu ili bazu kao katalizator. Prekursor je polazni materijal za sintezu koloida a sastoji se od metalnih iona okruženih rekativnim ligandima. Reakcija hidrolize i polikondenzacije titanovog alkoksida se zaustavlja prilikom uključivanja dvije molekule vode i tada hidrolizom prekursora nastaje otopina. Dodatkom vode dolazi do zamjene alkoksidne skupine (OR) sa hidroksilnom (OH) skupinom a zatim dolazi do odvijanja kondenzacije preko M-OH gdje nastaje veza M-O-M i nusprodukt  $\text{H}_2\text{O}$ . Dolazi do rasta broja veza M-O-M, pojedinačne molekule se grupiraju i jednoliko raspoređuju stvarajući tako sol. Polimerizacijom se čestice sola dalje međusobno formiraju u mrežu i formira se gel. Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod kojeg dobivene hlapive tvari (voda, alkohol), pod utjecajem visoke temperature se uklanjaju iz gela i mreža se skuplja kod idućih kondenzacija. Nakon toga sol može ići u dva procesa: geliranje ili direktno u postupke izrade određenih proizvoda.

Ukoliko je sadržaj vode nedovoljan tijekom sol-gel sinteze, hidroliza je vrlo spora i višak titanovog alkoksida u otapalu pospješuje stvaranje Ti-O-Ti lanaca. Upravo zbog toga što je svaki atom Ti vezan za četiri atoma kisika, dolazi do stvaranja trodimenzionalne strukture, odnosno vrlo složenog i gustog pakiranja. No, ukoliko je prisutan veliki višak vode, dolazi do kordiniranja molekula vode za  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , ali također nastaje gusto pakirana kristalna struktura iz dobro razvijenog trodimenzionalnog gela. Dakle, količina vode koja se koristi u postupku nastanka gela je jedan od glavnih faktora koji definira mehanizam kojim će se odvijati proces geliranja, odnosno količina aktivnih mjesta na materijalu je određena količinom vode koja je potrošena tijekom faze očvršćivanja gela tijekom procesa kondenzacije. Kondenzacija se nastavlja sve dok je struktura dovoljno fleksibilna i omogućuje dovoljno približavanje lanaca, dok se ne postigne određena veličina i najpovoljnija specifična površina gela. Posljednji korak tijekom sol-gel sinteze za dobijanje praškastog i kristalnog  $\text{TiO}_2$  je pečenje na različitim temperaturama kako bi suhi gel mogao prijeći u oblik potpuno kristalnog materijala. [8]

### 2.3. FOTOKATALIZA

Fotokataliza je proces tijekom kojeg se odvija kemijska reakcija koja koristi svjetlo za aktivaciju katalizatora koji pritom ostaje kemijski ne promijenjen. Riječ fotokataliza sastoji se od dvije riječi *foto* što znači svjetlo i *kataliza* što znači ubrzanje kemijske reakcije. Naime, fotokatalizator je tvar koja sudjeluje u kemijskoj pretvorbi reaktanata nakon apsorpcije svjetlosti pri čemu dolazi do nastanka reakcijskih međuprodukata, dok sam fotokatalizator ostaje potpuno nepromijenjen. Fotokatalizatori koji se najčešće upotrebljavaju su poluvodiči poput titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ), cinkovog sulfida ( $\text{ZnS}$ ) i cinkovog oksida ( $\text{ZnO}$ ).[9] Fotokatalitičke reakcije mogu biti homogene i heterogene, prilikom čega se prednost pridodaje heterogenim reakcijama zbog puno većeg opsega primjene (organske sinteze, procesi pročišćavanja zraka i vode).[10] Heterogena fotokataliza se odvija pomoću tvari u krutom agregatnom stanju, poput metala ili poluvodiča, koji djeluju na reaktante u plinovitom ili tekućem agregatnom stanju. Kinetika fotokatalitičkih reakcija se proučava na temelju osnovnih razmatranja koja vrijede i kod uobičajenih katalitičkih reakcija, samo su prisutne određene karakteristike i specifičnosti fotokatalitičkog procesa. Fotokatalizator se tijekom reakcije fotokatalize ne mijenja, a nužan proces koji se javlja je adsorpcija, odnosno kemisorpcija.

Heterogeni fotokatalitički sustav uključuje nekoliko stupnjeva, a oni su:

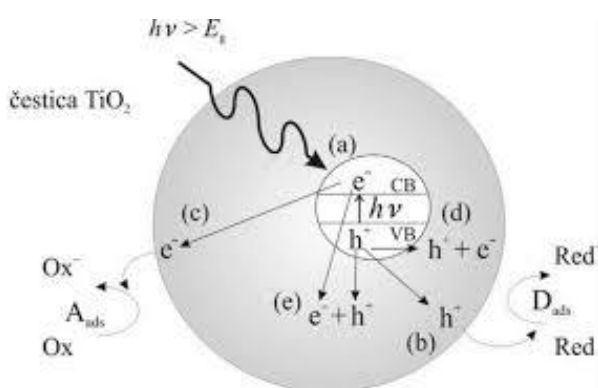
1. prijenos reaktanata iz mase fluida na površinu katalizatora međufaznom difuzijom
2. apsorpcija UV zračenja na površini fotokatalizatora, te nastanak parova elektron-šupljina
3. kemisorpcija ili fizička adsorpcija reaktanata na aktivnom mjestu fotokatalizatora gdje dolazi do stvaranja veze s aktivnim centrom na površini katalizatora nakon kidanja međumolekulskih veza
4. odvijanje reakcije na površini katalizatora
5. desorpcija produkata s površine katalizatora – oslobađanje aktivnih centara na površini fotokatalizatora radi poboljšanja daljnjega djelovanja
6. konačan prijenos produkata s površine katalizatora u masu fluida procesom međufazne difuzije.

Mnogi uvjeti poput koncentracije, kiselosti ili lužnatosti medija, izvedbe fotokatalizatora, temperature, te intenziteta i vrste zračenja utječu i definiraju brzinu heterogene fotokatalitičke reakcije. Naime, reakcija fotokatalize uvelike ovisi o apsorpciji UV zračenja na površini fotokatalizatora te shodno tomu s porastom intenziteta zračenja raste i brzina razgradnje prisutnoga onečišćavala.[10] Sunčevo svjetlo sadrži vrlo maleni dio UV zračenja, oko 5 %, što uzrokuje nepovratni gubitak djelotvornosti fotokatalitičkih procesa.[11] Veliki problem predstavljaju i neizbježni gubici Sunčeve energije pri svakoj fotokatalitičkoj razgradnji poput transmisije,

refleksije ili moguće pretvorbe u toplinu. Potrebna energija za odvijanje procesa fotokatalize u području vidljivog zračenja se može ostvariti simulacijom Sunčevog zračenja, odnosno upotrebom lampe uzimajući u obzir postizanje jednolike osvjetljenosti cjelokupne površine fotokatalizatora. [9] Zbog svoje jednostavnosti i niske cijene fotokataliza ima izuzetno široku primjenu. Područja primjene u kojima je proces fotokatalize najzastupljeniji se odnose na obradu otpadnih voda, pročišćavanje zraka, uklanjanje metala u tragovima, te razgradnju anorganskih i organskih spojeva. [12]

### 2.3.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora

Princip aktiviranja poluvodiča kao fotokatalizatora tijekom odvijanja fotokatalize se može definirati pomoću njihove elektronske strukture. Naime, poluvodiči imaju popunjenu valentnu vrpcu (VB) i praznu vodljivu vrpcu (CB), a vrpce su međusobno odvojene energetsom barijerom (energija zabranjene zone,  $E_g$ ). Za pobuđivanje i prelazak elektrona iz jedne zone u drugu potrebno je dovesti određenu količinu energije koja je veća ili jednaka od spomenute energije zabranjene zone.[13] Kada se poluvodič ( $\text{TiO}_2$ ) izloži djelovanju fotona čija je energija jednaka produktu Planckove konstante i frekvencije zračenja ( $h \cdot \nu$ ), koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone pripadnog poluvodiča, zbog prijelaza elektrona dolazi do stvaranja parova elektron ( $e^-$ ) – šupljina ( $h^+$ ) što se može prikazati sljedećom jednačbom:



**Slika 2.3.1.** Mehanizam fotokatalitičkog djelovanja  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora [13]

Parovi elektron – šupljina ( $h^+ - e^-$ ) se mogu rekombinirati uz oslobađanje topline, što ima negativan utjecaj na djelotvornost procesa:





kao i redukcija adsorbiranih hidroksilnih radikala s elektronima vodljive vrpce:



Parovi elektron-šupljina mogu reagirati s adsorbiranim molekulama na površini poluvodičkog fotokatalizatora. U slučaju da je poluvodič inertan, a prijenos naboja na adsorbirane molekule stalan, oslobađa se energija, odnosno dolazi do egzotermnog procesa. Takav proces naziva se heterogeni fotokatalitički proces, a temelji se na nastajanju para elektron-šupljina unutar poluvodiča. U slučaju da je na površini prisutan elektron akceptor A u reakciji njega s fotogeneriranim elektronima vodljive vrpce, nastat će  $A^-$ , a šupljina može primiti elektron od molekula donora koja se oksidira:



Šupljine valentne vrpce mogu reagirati s adsorbiranom vodom na površini  $\text{TiO}_2$  kao elektron donorom ili s  $\text{OH}^-$  pri čemu nastaju hidroksilni radikali:



Elektron akceptor ( $\text{O}_2$ ) na površini fotokatalizatora reagira s elektronima vodljive vrpce i pri tome nastaje superoksid radikal anion, odnosno hidroperoksidni radikal:



Razgradnja onečišćavala (S) može se odvijati indirektnom oksidacijom nastalim radikalima ili direktnom oksidacijom šupljinama na površini fotokatalizatora:



Iz priloženih koraka fotokatalitičke razgradnje onečišćavala istovremeno se odvijaju dvije reakcije; oksidacija na generiranoj površini i redukcija na generiranom elektronu u vodljivoj vrpci. Obje reakcije moraju biti dobro usklađene da ne dođe promjene samog katalizatora, te u oba slučaja potpune fotokatalitičke oksidacije krajnji produkti razgradnje su voda i ugljikov dioksid. [13,14]

### 2.3.2. Oksidacijski procesi u pročišćavanju otpadnih voda

Oksidacijski procesi, koji mogu biti napredni i klasični, su procesi pročišćavanja otpadnih voda koji se svrstavaju u kemijske postupke obrade. Klasični oksidacijski procesi koriste oksidacijsko sredstvo za razgradnju (oksidaciju) onečišćavala otpadnih voda.[15] U posljednje se vrijeme široko primjenjuju i upotrebljavaju napredni oksidacijski procesi, a radi se zapravo o skupu tehnologija, koje upotrebljavaju različite oksidacijske tvari sa sposobnošću potpune mineralizacije organskih tvari (razgradnja do  $\text{CO}_2$ ). Razgradnja onečišćavala temelji se na stvaranju hidroksilnih radikala ( $\text{HO}\bullet$ ), koji reagiraju s organskim tvarima, a nastali radikali su puno efikasniji od drugih oksidacijskih vrsta. Brzina oksidacije ovisi o koncentraciji radikala, koncentraciji kisika (oksidansa) i o koncentraciji onečišćivala. Kod fotokatalize, gdje kao fotokatalizator sudjeluje  $\text{TiO}_2$  u procesima pročišćavanja otpadnih voda mnogi organski spojevi mogu se brzo i potpuno mineralizirati otopljenim kisikom (fotomineralizacija alkana, bojila, pesticida, herbicida, tenzida, bakterija, virusa, plijesni). Titanijev dioksid također može prevesti toksične metale u njihove manje toksične ili netoksične oblike. [17]

Napredne oksidacijske procese možemo podijeliti s obzirom na vrstu procesa na homogene i heterogene oksidacijske procese. Homogeni se razlikuju po energiji, odnosno po tome da li je za proces potrebno ili nije potrebno uložiti energiju.[16] U slučaju kada je koncentracija organskih tvari veća od 100 mg ugljika/L, napredni oksidacijski procesi su izuzetno nedjelotvorni. Zbog toga se ti procesi puno više upotrebljavaju za čišćenje onečišćenih prirodnih voda, a ne kao procesi za obradu industrijskih otpadnih voda. Glavni nedostatak i problem navedenih procesa je njihova visoka cijena i posebni zahtjevi s obzirom na korištenje vrlo reaktivnih kemikalija ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), a k tome i veliki dio troškova otpada na izvore energije poput UV lampi i radioaktivnih izvora. [16]

## 2.4. ONEČIŠĆENJE OKOLIŠA

Svaki poremećaj određene količine kemijskih ili bioloških tvari koji se može definiranim fizikalnim, kemijskim ili biološkim putem vratiti u prvobitno stanje naziva se onečišćenjem okoliša, dok onečišćenje predstavlja trajan oblik promjene sastava i osobine okoliša. Onečišćenja su najvećim djelom rezultat djelovanja ljudske aktivnosti, a najčešće se onečišćuju voda, zrak i tlo.[18] Stoga, ukoliko je smanjenje kakvoće vode uzrokovano dodatkom otpadnih tvari tada se radi o onečišćenju vodenog okoliša. Kako otpadne tvari mogu biti različitog podrijetla, onečišćenje je ozbiljan problem na svjetskoj razini, kojem se tijekom prošlosti kao i danas uvelike poklanja visoka razina pažnje. Svakog se dana u svjetske vode ispušta oko 2 milijuna tona kanalizacije, poljoprivrednog i industrijskog otpada različitog sadržaja. Veliki problem predstavlja i nedostatak adekvatnog i moderniziranog kanalizacijskog sustava koji u najvećoj mjeri onečišćuje vodeni okoliš.[19] Vodeni okoliš onečišćuje se putem različitih tvari i spojeva koji ga zagađuju direktno ili indirektno. Naime, tvari organskog podrijetla uzrokuju pojačani rast aerobnih algi i iscrpljuju kisik iz vode, radioaktivne tvari ispuštene u vodu uzrokuju pomor vodenih životinja dom suspendirane čestice utječu na prodiranje svjetla u vodu i onemogućavaju rast biljaka i mikroorganizama kojima je svjetlost uvelike potrebna za odvijanje procesa fotosinteze. Mnoge grane industrije, poput kemijske, tekstilne i prehrambene industrije su 70.-ih godina 20. stoljeća počele zbrinjavati organski otpad koji se ispušta u okoliš te ih maksimalno reducirale. Stoga, do danas je postignut veliki napredak u tom pogledu, a za suzbijanje i redukciju onečišćenja uzrokovanih kemijskim tvarima, koja utječu na ekologiju i ljudsko zdravlje („nova onečišćavala“) još se traže optimalne tehnologije i rješenja. [20]

### 2.4.1. Organska bojila

Bojila su tvari koje imaju sposobnost selektivne apsorpcije svjetlosti u vidljivom dijelu spektra (400-700 nm), te mogućnost bojanja različitih materijala prilikom interakcije bojila s materijalom kada dolazi do stvaranja kemijskih veza ili vezanja fizikalnim vezama. U 19. stoljeću koristila su se prirodna bojila, poput anorganskih soli, prirodnih spojeva iz biljaka (indigo). Daljnji razvoj industrije bojila tekao je paralelno s otkrićem osnovnih kromogenih bojila zbog uvođenja sintetskih vlakana (najlona, poliestera). Istraživanja novih tipova reaktivnih bojila nisu prestala ni do danas, nego i dalje postoji značajna aktivnost u razvoju bojila za njihovu primjenu u suvremenim tehnologijama, osobito u tiskarskoj industriji. Istraživanje kemijske strukture organskih bojila potječe još iz 1868. godine kada su Graebe i Liebermann otkrili da su sva bojila izgrađena od dvostrukih konjugiranih veza. No, Witt je razvio pretpostavljenu teoriju te je zaključio da su bojila obojena zbog prisutnosti nezasićenih grupa, kromofora, a kemijske spojeve koji sadrže samo

kromofore nazvao je kromogenima. Kromofori su povezani u sustav konjugiranih dvostrukih veza, [21] a najvažnije kromoforne grupe su:

- etilenska (-C=H-)
- azometinska (-N=CH-)
- azo (-N=N-)
- karbonilna (-C=O-)
- nitrozo (-N=O-)
- azoksi (-N=N-O-)
- nitro (-NO<sub>2</sub>)
- antrakinonska (-C=O-)

Kromogeni su zapravo obojene tvari koje nemaju afinitet prema tekstilnom ili nekom drugom materijalu, te s toga se ne mogu upotrebljavati za bojanje. Kromogen postaje tehnički upotrebljivo bojilo kada mu se osim kromoforne doda i polarna grupa poput amino (-NH<sub>2</sub>) ili hidroksilne grupe (-OH) koja ima dvostruki utjecaj. Naime, uzrokuje pomak u vidljivom dijelu spektra i omogućuje da se bojilo veže na materijal. Da bi bojilo bilo topljivo u vodi, ono mora sadržavati hidrofilne grupe poput karboksilne (-COOH) ili sulfonske grupe (-SO<sub>3</sub>H) koje će se vezati s vodom.[21,22]

Danas je na tržištu poznato i dostupno oko deset tisuća raznovrsnih bojila koja su klasificirana prema svojem podrijetlu, te stoga razlikujemo prirodna i sintetska bojila. Prirodna bojila se dijele s obzirom na podrijetlo (biljna, životinjska i mineralna). U današnje vrijeme njihova primjena je gotovo u potpunosti zamijenjena upotrebom sintetskih bojila. Navedena bojila se dijele prema svojoj kemijskoj strukturi i području primjene pri čemu se te dvije podjele međusobno preklapaju. Kemijska klasifikacija podrazumijeva svrstavanje bojila prema kromofornim grupama koje su prisutne u strukturi molekule bojila. Najpoznatija organska bojila iz te skupine su azo bojila koja sadržavaju jednu ili više azo skupina (-N=N-) koja se nalaze unutar benzenskog ili naftalenskog prstena. Sadrže hidroksilne, sulfonske ili amino skupine kao auksokromne skupine, a kao produkt razgradnje tih bojila mogu nastati kancerogeni aromatski amini prilikom pucanja azo veze u živim organizmima koji dovode do ozbiljnih zdravstvenih problema, ali predstavljaju i značajan ekološki problem.[23] Azo bojila se uobičajeno dijele prema broju azo skupina u molekuli što ujedno i definira karakterističnu boju svakog pojedinog bojila. Za navedenu skupinu bojila je tipična upotreba u tekstilnoj, papirnoj, prehrambenoj, kozmetičkoj industriji pa čak i u medicini. Skupini azo bojila pripada *Reactiv Red 45* bojilo koje se fotokatalitički razgrađuje uz prisustvo TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora.

Sintetska bojila se dijele na bojila topljiva u vodi (bazna, kisela, reaktivna, metalkompleksna, supstrantivna ili direktna), bojila netopljiva u vodi (redukcijska, pigmentna, disperzna, boje i lakovi) te na bojila koja se izgrađuju na vlaknu (oksidacijska i bojila za fotografije u boji).[24] Posebnim tipovima modifikacije može se poništiti štetno djelovanje azo bojila te mogu poslužiti kao i nosači lijekova. [28]

Primjena organskih sintetskih bojila se može podijeliti s obzirom na materijale koji se boje ili pak na grane znanosti, tehnologije ili industrije u kojima se navedena bojila primjenjuju. Stoga, prema području primjene možemo podijeliti bojila na četiri skupine: tekstilna, ne-tekstilna, funkcionalna i optička bojila. U tablici 2.4.1. je prikazana navedena podjela bojila kao i osnovna obilježja i primjena pojedinih grupa bojila:

**Tablica 2.4.1.** Podjela i područje primjene organskih sintetskih bojila [21]

<b>GRUPA BOJILA</b>	<b>OBILJEŽJE</b>	<b>PRIMJENA</b>
<b>Tekstilna</b>	bojenje prirodnih i sintetskih tekstilnih vlakana	pamuk, vuna, svila, poliester, acetat, poliakril, poliamid
<b>Ne-tekstilna</b>	bojenje različitih materijala	koža, krzno, kosa, papir, hrana, fotografija, indikatori, guma, plastične mase, premazi, slikarske boje, ulja, mastu, voskovi, tinte, tuševi, krede, kozmetički i farmaceutski proizvodi
<b>Funkcionalna</b>	UV i IR aktivne molekule posebno dizajnirane za primjenu u visokim tehnologijama	slikovne tehnologije, laser, tisak i fotokopiranje, ink jet tisak, termički tisak, solarne ćelije, fluorescentni senzori, primjena u medicini (fotodinamička terapija)
<b>Optička bjelila</b>	slabo ili nebojeni organski spojevi koji u otopini ili na supstratu apsorbiraju UV svjetlo (300-430 nm) i reemitiraju većinu apsorbirane energije kao plavo fluorescentno svjetlo (400-500 nm)	primjena u industrijama tekstila, deterdženata, papira, plastike i sintetskih vlakana

## **2.5. KARAKTERIZACIJSKE TEHNIKE**

Karakterizacijom polimernih materijala moguće je odrediti karakteristična svojstva polimernih materijala poput strukturne građe polimernog lanca, veličine i raspodjele molekulskih masa, kristalnosti i amorfности, morfologije te mnogih drugih svojstava koja definiraju konačnu primjenu polimernog materijala. Karakterizacijom se dobiva uvid u molekulsku i nadmolekulsku strukturu polimera. Metode pomoću kojih se može prikupiti puno više detalja o sastavu i strukturi polimera najčešće su spektroskopske metode poput infracrvene spektroskopije (IR) ili infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR), UV/VIS spektroskopija te mnoge druge.

### **2.5.1. FTIR spektroskopija**

Spektroskopija je znanost koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i materije, a primjenjuje se u mnogim područjima prirodnih znanosti. Spektroskopija infracrvenog zračenja (IR spektroskopija) primjenjuje infracrveno zračenje kao medij proučavanja tako da apsorpcijom infracrvenog zračenja molekule počinju jače vibrirati zbog čega se još naziva i vibracijskom spektroskopijom.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) metoda je koja omogućuje jednostavnu karakterizaciju materijala, odnosno daje informacije o kemijskom sastavu tvari, njihovoj strukturi i konformacijama te omogućuje snimanje spektara cjelokupnog infracrvenog područja u vrlo kratkom vremenu. Kada se uzorak izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, on će apsorbirati svjetlo kada upadno zračenje bude odgovaralo i energiji neke molekulske vibracije. Atomi u molekuli titraju oko ravnotežnog položaja na različite načine, ali uvijek pri specifičnim kvantiziranim energetske razinama. Apsorpcija zračenja bilježi se i tako dobivamo infracrveni spektar uzorka. Na temelju dobivenih spektara i pripadajućih valnih duljina, mogu se odrediti karakteristične funkcionalne skupine prisutne u uzorku, odnosno ispitivanom uzorku može se odrediti struktura i tada se uzorak može vrlo jednostavno identificirati. [25]

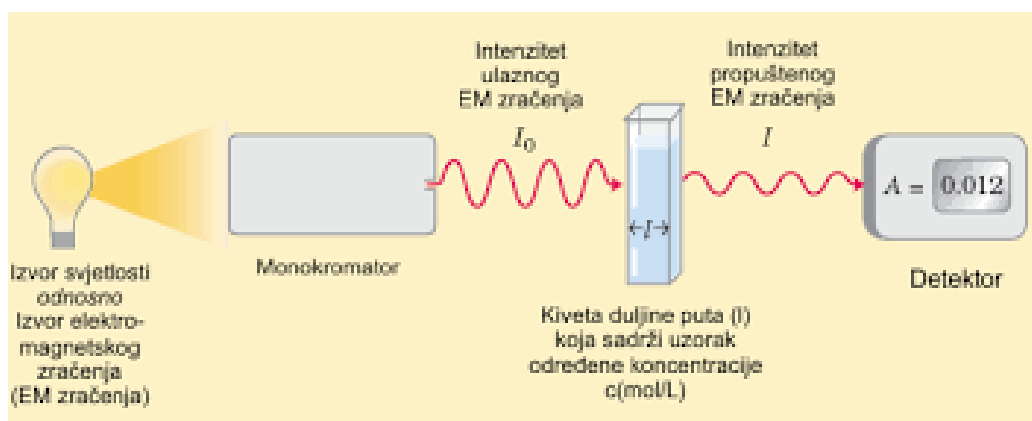
### **2.5.2. UV/VIS spektroskopija**

UV/VIS spektroskopija je instrumentalna metoda kojom se može dobiti uvid u molekulsku strukturu, a temelji se na analizama apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja na spojevima. Elektromagnetsko zračenje dvojne je prirode zbog čega se njegova svojstva definiraju valnom i čestičnom prirodom. Elektromagnestki valovi svrstani su u elektromagnetski spektar koji se sastoji

od valova maksimalne frekvencije i minimalne valne duljine te minimalne frekvencije i maksimalne valne duljine. Kod UV/VIS spektroskopije koristi se zračenje valnih duljina od 100 do 800 nm. Spektrofotometar se sastoji od sljedećih elemenata: izvor svjetlosti, držač uzorka, monokromator i detektor, a mjeri intenzitet svjetlosti koja je prošla kroz uzorak koji je smješten u kvarcnoj kiveti te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Navedenom metodom najčešće se analiziraju tekući uzorci iako se mogu analizirati i kruti i plinoviti uzorci, a apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra. Intenzitet elektromagnetskog zračenja,  $I_0$  se smanjuje prolaskom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Dakle, mjeri se intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak,  $I$ , te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla,  $I_0$ . Smanjenje intenziteta svjetlosti ovisi o koncentraciji tvari koja apsorbira zračenje, debljini sloja, svjetlosnom putu kroz uzorak te molarnom apsorpcijskom koeficijentu specifičnom za svaku pojedinu tvar. Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz uzorak, odnosno koncentracija analizirane tvari određuje se pomoću Lambert-Beerovog zakona koji se definira sljedećim izrazom:

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon cL \quad (12)$$

gdje je  $A$  apsorbanca na određenoj valnoj duljini svjetlosti,  $\epsilon$  molarni apsorpcijski koeficijent ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ),  $b$  je duljina svjetlosnog puta svjetlosti (cm), a  $c$  je koncentracija tvari u otopini ( $\text{mol L}^{-1}$ ).



**Slika 2.5.2.** Shema principa rada UV/VIS spektrofotometra [26]

### 2.5.3 Elektrovodljivost

Elektrovodljivost je svojstvo tvari ili materijala da provodi električnu energiju, a definira se Ohmovim zakonom prema izrazu:

$$U = I * R,$$

gdje je  $U$  napon (V),  $I$  struja (A) i  $R$  otpor ( $\Omega$ ). Ohmov zakon vrijedi za materijale koji imaju sposobnost provođenja električne energije (metali), dok nije primjenjiv kod poluvodiča i izolatora. Vodljivost ovisi o broju elektrona ( $n$ ), te njihovoj pokretljivosti unutar svakog pojedinog atoma ( $\mu$ ). Također, vodljivost ovisi i o temperaturi, većinom opada s porastom temperature kod metala, dok kod izolatora i poluvodiča proporcionalno raste s porastom temperature. [27]

Električna otpornost ( $\Omega/\text{cm}$ ) je svojstvo tvari da se opire protjecanju električne struje a izračunava se prema sljedećem izrazu:

$$\rho = R * d * \pi / \ln 2,$$

gdje je  $R$  električni otpor, a  $d$  je debljina krutog uzorka. Elektrovodljivost se određuje kao recipročna vrijednost električne otpornosti prema sljedećem izrazu:

$$S = 1/\rho \text{ (S/cm)}.$$

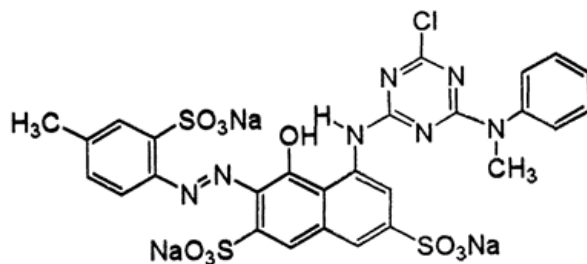


### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada korištene su sljedeće kemikalije:

- **pirol monomer (Py)**, 99% , Acros organics  
molekulska masa, 67,09 g/mol
- **željezov (III) klorid (FeCl<sub>3</sub>)**, 99,9%, Sigma-Aldrich  
molekulska masa, 162,21 g/mol
- **titanijev (IV) oksid (TiO<sub>2</sub>; P25)**, veličina čestica 21 nm, 99,5% , Aeroxide P25  
molekulska masa, 79,87 g/mol
- **natrijev klorid (NaCl)**, 99,9% , Merck KGaA  
molekulska masa, 58,44 g/mol
- **amonijev hidroksid (NH<sub>4</sub>OH)**, 25 % , Sigma-Aldrich  
molekulska masa, 35,05 g/mol  
gustoća, 0,91 g/cm<sup>3</sup>
- **demineralizirana voda**, otpornost kod 25°C; 18,2 MO hm/cm  
milipor uređaj za ultračistu vodu, Milli-Q-Millipore Direct Q-3
- **Reactive Red 45 (RR45)**, organsko azo bojilo , Ciba-Geigy  
molekulska masa, 802,10 g/mol



Slika 3.1.1.. Strukturna formula Reactive Red 45 (RR45) [28]

## 3.2. PRIPREMA FOTOKATALIZATORA

### 3.2.1. Sinteza PPy/TiO<sub>2</sub>

Kompozitni fotokatalizator pripremljen je *in-situ* sintezom vodljivog polimera polipirola (PPy) u prisustvu TiO<sub>2</sub>. 2,05 mL monomera pirola (Py) otopljeno je u 100 mL 0,5 M otopine natrijeva klorida (NaCl) u koju je potom dodano 1,7 g TiO<sub>2</sub>. Sinteza je provedena dokapavanjem 100 ml otopine 0,3 M željezovog (III) klorida (FeCl<sub>3</sub>) koji služi kao oksidans. Omjer monomera Py prema oksidansu FeCl<sub>3</sub> bio je 1:1, dok je omjer PPy : TiO<sub>2</sub> bio 1:100, a ukupni volumen otopine u reaktoru je bio 200 mL. Uvjeti sinteze bili su: temperatura 5 °C koja se neprekidno održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, vrijeme sinteze bilo je 270 minuta (4,5 h) uz neprekidno miješanje polimerizacijske smjese (250 okr/min).

### 3.2.2. Modifikacija katalizatora

Sintetizirani PPy/TiO<sub>2</sub> kompozitni fotokatalizator modificiran/ deprotoniran je namakanjem u amonijevom hidroksidu (NH<sub>4</sub>OH) različiti vremenski period kako bi mu se kontrolirano mijenjalo oksidacijsko stanje. Prva serija PPy/TiO<sub>2</sub> uzoraka modificirana je s 0,1 M otopinom NH<sub>4</sub>OH u vremenu: 5 min i 24 h, kako bi se odredili granični uvjeti procesa. Druga serija PPy/TiO<sub>2</sub> uzoraka modificirana je s 0,01 M otopinom amonijevog hidroksida u vremenu: 5 min, 30 min i 24 h.

Na uzorku koji je deprotoniran 24 sata proveden je postupak reprotoniranja namakanjem u 0,01 M klorovodičnoj kiselini (HCl) u vremenu: 5 min, 10 min i 15 min kako bi se ispitao postupak oporavka fotokatalizatora.

## 3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

### 3.3.1. FTIR spektroskopija

Sintetizirani i modificirani PPy/TiO<sub>2</sub> uzorci karakterizirani su FTIR spektroskopijom. Mjerenja su provedena na FTIR spektrofotometru, FTIR Spectrum One (Perkin Elmer) korištenjem ATR komore (eng. *Attenuated Total Reflectance*), s kristalnim dijamantom ZnSe u modu refleksije, slika 3.2.1. Uzorci su snimljeni u svom osnovnom praškastom obliku bez prethodne pripreme.



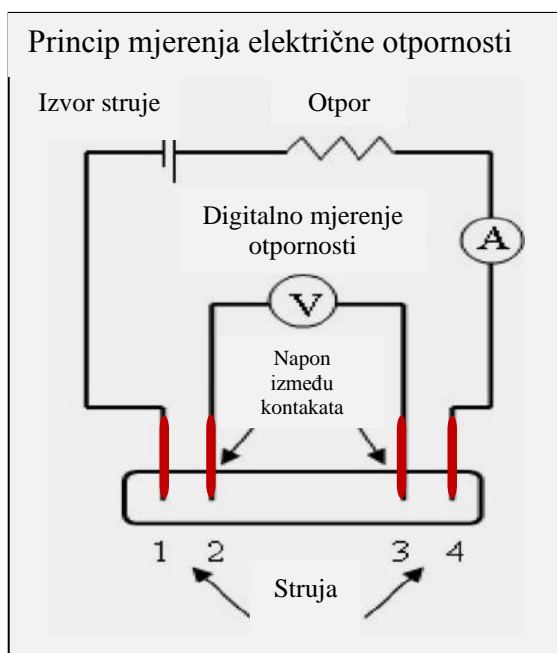
Slika 3.3.1. FTIR spektrometar Spectrum One (Perkin Elmer)

### 3.3.2. Elektrovodljivost

Električna otpornost PPy/TiO<sub>2</sub> kompozitnih fotokatalizatora mjerena je metodom sonde s 4 točke, shema je prikazan na slici 3.3.2. Uzorci su bili pripremljeni u obliku pastila da bi se na dobivenoj glatkoj površini pomoću sonde (žica) odredila vodljivost. Debljina pripremljenih pastila mjerila se mikrometrom za određivanje debljine listova u  $\mu\text{m}$ . Za svaki uzorak ponovljeno je nekoliko mjerenja za očitavanje električnog otpora pri čemu je za izračun konačnog otpora uzeta srednja vrijednost. Električna otpornost određena je prema jednadžbi :

$$\rho = R \cdot d \cdot \pi / \ln 2$$

gdje je  $R$ , električni otpor ( $\Omega$ ), a  $d$  je debljina krutog uzorka. Recipročna vrijednost električne otpornosti predstavlja električnu provodnost;  $\kappa$ .

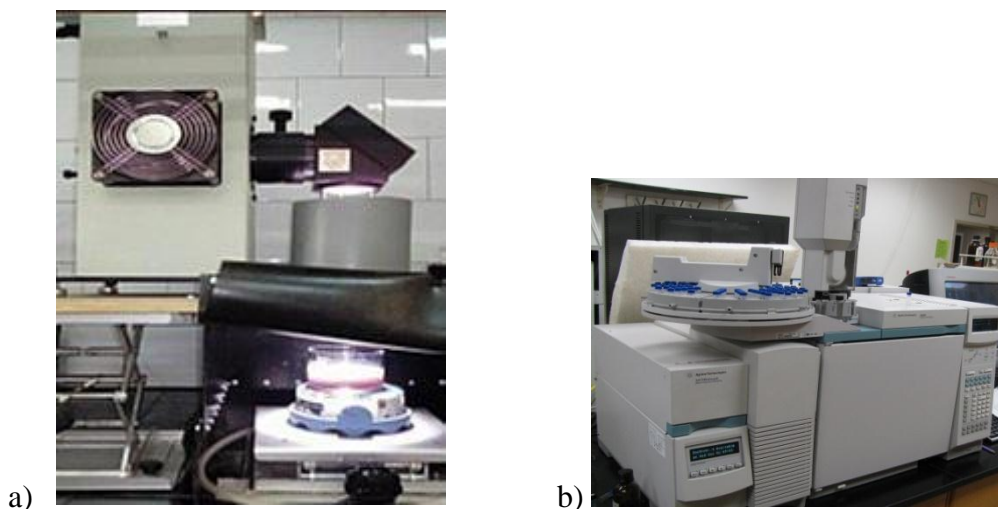


Slika 3.3.2. Mjerenje električnog otpora metodom sonde s 4 točke

### 3.4. FOTOKATALIZA

#### 3.4.1. Fotokatalitička razgradnja RR45 bojila

Fotokatalitička aktivnost pripremljenih PPy/TiO<sub>2</sub> kompozitnih fotokatalizatora određena je praćenjem razgradnje Reactive Red 45 (RR45) bojila u vodi, tj. praćenjem obezbojenja vode. Tijekom fotokatalize koncentracija onečišćavala (RR45) bila je 30 mg/L, koncentracija fotokatalizatora bila je 1 g/L, nepodešen pH iznosio je 3,4, a podešeni 6,5. Volumen korištenog onečišćenja RR45 bojila iznosio je 100 mL, a prije početka procesa fotokatalize provedene je adsorpcija. Uzorci su miješani u mraku (250 okr/min) u trajanju od 30 minuta kako bi se uspostavlja adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža između bojila i fotokatalizatora. Nakon adsorpcije ispitan je proces fotokatalize u trajanju od 60 minuta uz simulirano Sunčevo zračenje pomoću lampe Oriel Newport Osram XBO (450 W), slika 3.4.1. Svakih 15 minuta uzimao se alikvot uzorka za mjerenje obezbojenja vode na UV/VIS spektrofotometru. Razgradnja bojila pratila se preko apsorbancije za RR45 bojilo budući da RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži -N=N- grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom  $\lambda_{\max} = 542$  nm, tako da se njena razgradnja može pratiti promjenom koncentracije boje u vodi koja se odredi iz promjene intenziteta apsorbancije na UV/VIS spektrofotometru.



**Slika 3.4.1.** a) Simulator Sunčevog zračenja, lampa Oriol Newport Osram XBO b) UV/Vis spektrofotometar, Perkin Elmer Lambda EZ 201

### 3.4.2. Ukupni organski ugljik

Ukupni organski ugljik (TOC, eng. *Total Organic Carbon*) pokazuje koncentraciju ukupnog organskog ugljika koji je prisutan u otpadnoj vodi, a određen je korištenjem direktne metode NPOC (eng. *nonpurgeable organic carbon*). Vrijednost TOC-a ukazuje na stupanj mineralizacije RR45 bojila (onečišćivala u vodi) čime je ocjenjena efikasnost katalizatora i njegove fotokatalitičke aktivnosti pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja. Navedenom metodom tekućem se uzorku dodaje kiselina pomoću koje se anorganski ugljik (IC) prevodi u ugljikov dioksid. Nastali ugljikov dioksid se strujom zraka izvlači iz uzorka, a ostatak se spaljuje i oksidira u oksidacijskoj koloni visokih temperatura.[29] Nakon toga se određuje količina nastalog ugljikovog dioksida. U ovom radu korišten je uređaj TOC-V<sub>CPN</sub>, Shimadzu, slika 3.4.2.



**Slika 3.4.2.** Instrument za analizu ukupnog organskog ugljika, Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub>

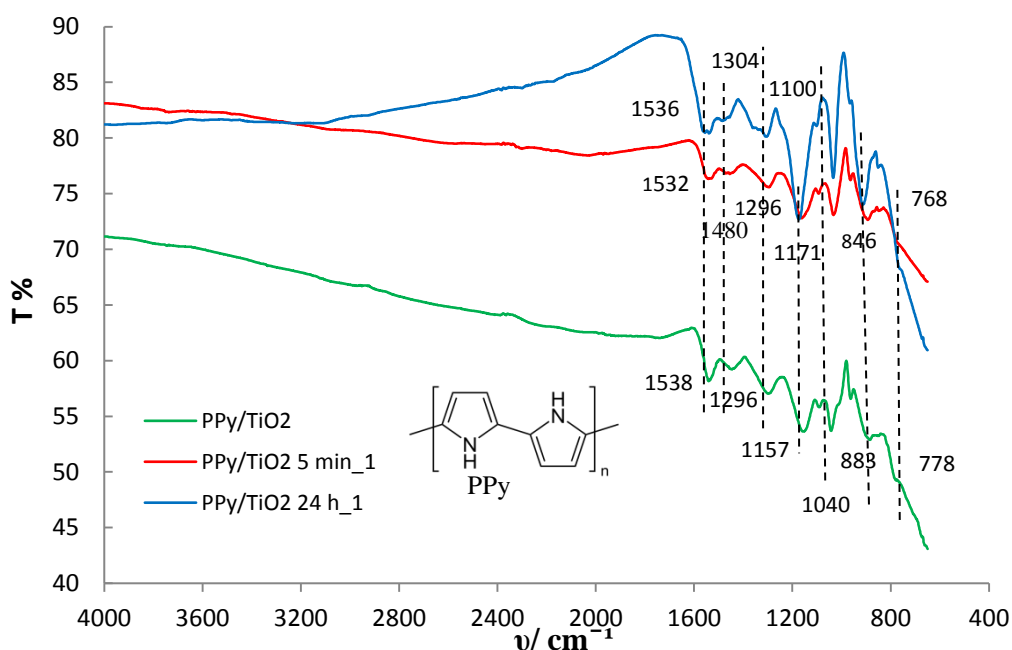
### 3.4.3. Određivanje točke nultog naboja

Točka nultog naboja (eng. *point of zero charge*, PZC) fotokatalizatora PPy/TiO<sub>2</sub> određena je potenciometrijskom titracijom. Tijekom potenciometrijske titracije pratila se promjena pH vrijednosti suspenzije fotokatalizatora tijekom dokapavanja lužine. Koncentracija fotokatalizatora u suspenziji bila je 1 g/L, kao i koncentracija dodane otopine kalijevog nitrata ( $c_{\text{KNO}_3} = 0,1 \text{ M}$ , 1 g/L). Otopina KNO<sub>3</sub> se dodaje u suspenziju da se održi ionska jakost. Kako bi se stabilizirala pH vrijednost na 3,5 suspenzija je zakiseljavana dodatkom 0,01 M HNO<sub>3</sub> te je miješana u trajanju od 1 h. Zatim, proveden je postupak titracije suspenzije s 0,005 M KOH lužinom. Vrijednost PZC fotokatalizatora određena je grafički kao sjecište krivulja potenciometrijske titracije slijepe probe, odnosno suspenzije fotokatalizatora.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

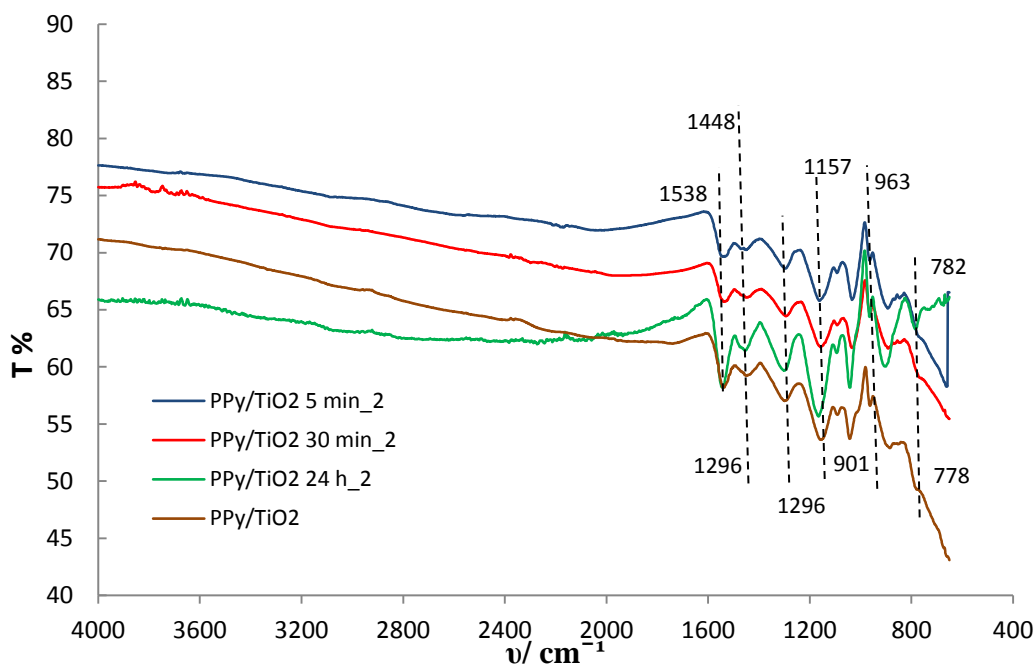
### 4.1. FTIR ANALIZA

*In-situ* sintetizirani uzorci PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnog fotokatalizatora karakterizirani su FTIR spektrofotometrom kako bi se utvrdila prisutnost polimera PPy nakon sinteze kao i nastale promjene nakon modifikacije. FTIR spektri nedomificiranog i modificiranih fotokatalizatora s 0,1M i s 0,01 M NH<sub>4</sub>OH dani su na slikama 4.1. i 4.2. Na FTIR spektrima uglavnom su vidljive karakteristične vibracijske vrpce polimera PPy nedomificiranog i modificiranih uzoraka PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora. Karakteristične vibracijske vrpce za TiO<sub>2</sub> fotokatalizator nalaze se u području od 450 do 850 cm<sup>-1</sup>, za Ti-O-Ti veze, [30] koje nisu vidljive na prikazanim spektrima zbog ograničenja instrumenta. Druge tipične vibracijske vrpce za TiO<sub>2</sub>, koje se javljaju zbog prisustva vode u kristalnoj strukturi, također nisu vidljive na spektrima zbog niske koncentrate. Uobičajeno, vidljive su na 3420 cm<sup>-1</sup> i na 1620 cm<sup>-1</sup> za vibracije veza Ti-OH, tj. za -OH skupine i vibracije vodikovih veza Ti-OH ... HO-Ti [31,33].



**Slika 4.1.** FTIR spektri nedomificiranog i PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora deprotoniranih

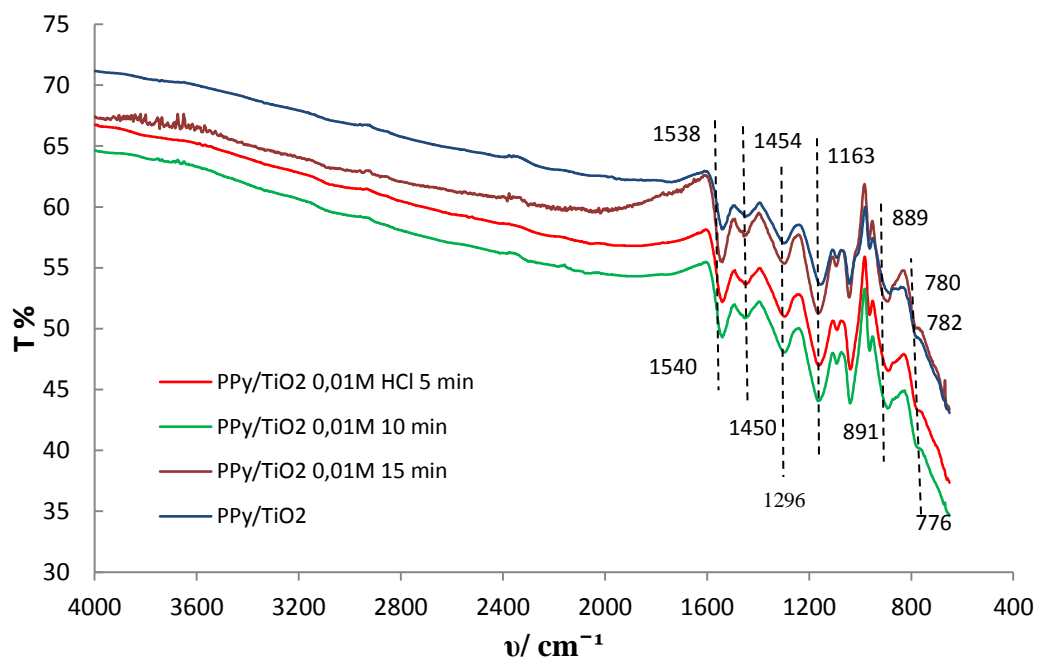
s 0,1M NH<sub>4</sub>OH u vremenu od 5 min i 24 sata, serija PPy/TiO<sub>2</sub> -1



**Slika 4.2.** FTIR spektri nemodificiranog i PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora deprotoniranih s 0,01M NH<sub>4</sub>OH u vremenu od 5; 30 min i 24 sata, serija PPy/TiO<sub>2</sub>-2

S obzirom na dobivene spektre može se zaključiti da apsorpcijski maksimumi na 1040 cm<sup>-1</sup>, 1296 i 1171 cm<sup>-1</sup> odgovaraju vibracijama C-N veza iz PPy. Nadalje, FTIR spektri PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnog fotokatalizatora pokazuju karakteristične apsorpcijske vrpece i to pri 1536 cm<sup>-1</sup> vibracije C=C veza i C=N veza u prstenu polipirola te na 1450, 962 i 768 cm<sup>-1</sup> za =C-CH i C-C veze. Pomak vibracijskih vrpci na 1538 cm<sup>-1</sup> i na 1449 cm<sup>-1</sup> nemodificiranog u odnosu na modificirane uzorke ukazuje na učinak modifikacije postignute deprotoniranjem, čime je sniženo oksidacijsko stanje polimera PPy u kompozitnom fotokatalizatoru.

Slika 4.3. prikazuje FTIR spektre PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnog fotokatalizatora, serije 2, koji su reprotonirani s 0,01M klorovodičnom kiselinom u različitim vremenskim intervalima. Na spektrima su vidljive karakteristične vibracijske vrpece za PPy i spektri su gotovo jednakim onima dobivenim kod deprotoniranja, tj. vidljiva su izuzetno mala odstupanja, tj. pomaci. Također, vidljiva je pojava intenzivnije vrpece u području valnih duljina od 1540 do 2300 cm<sup>-1</sup>, koje odgovaraju N-C=O vezana nastalih uslijed reprotoniranja PPy s klorovodičnom kiselinom [32], a što ukazuje na promjenu oksidacijskog stanja vodljivog polimera.



**Slika 4.3.** FTIR spektri nemodificiranog i uzorka PPy/TiO<sub>2</sub> 24h-2 fotokatalizatora reprotoniranog s 0,01M HCl u vremenu od 5; 10 i 15 min



## 4.2. ELEKTROVODLJIVOST

Elektrovodljivost sintetiziranih i modificiranih uzoraka PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora određena je iz rezultata mjerenja električne otpornosti metodom sonde s 4 točke [34a]. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablici 4.2. Za prvu seriju PPy/TiO<sub>2</sub> uzoraka proces deprotoniranja proveden je namakanjem fotokatalizatora u 0,1 M otopini NH<sub>4</sub>OH u vremenu od 5 minuta i 24 sata (PPy/TiO<sub>2</sub> 5min\_1, PPy/TiO<sub>2</sub> 24h\_1), a za seriju dva u 0,01 M otopini NH<sub>4</sub>OH u vremenu od 5; 30 minuta i 24 sata (PPy/TiO<sub>2</sub> 5min\_2, PPy/TiO<sub>2</sub> 30min\_2; PPy/TiO<sub>2</sub> 24h\_2). Najveću vrijednost elektrovodljivosti u iznosu od 14,49 S/cm ima nemodificirani uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora dok se vodljivost značajno smanjuje nakon procesa deprotoniranja.

**Tablica 4.2.** Elektrovodljivosti sintetiziranih i modificiranih uzoraka PPy/TiO<sub>2</sub>

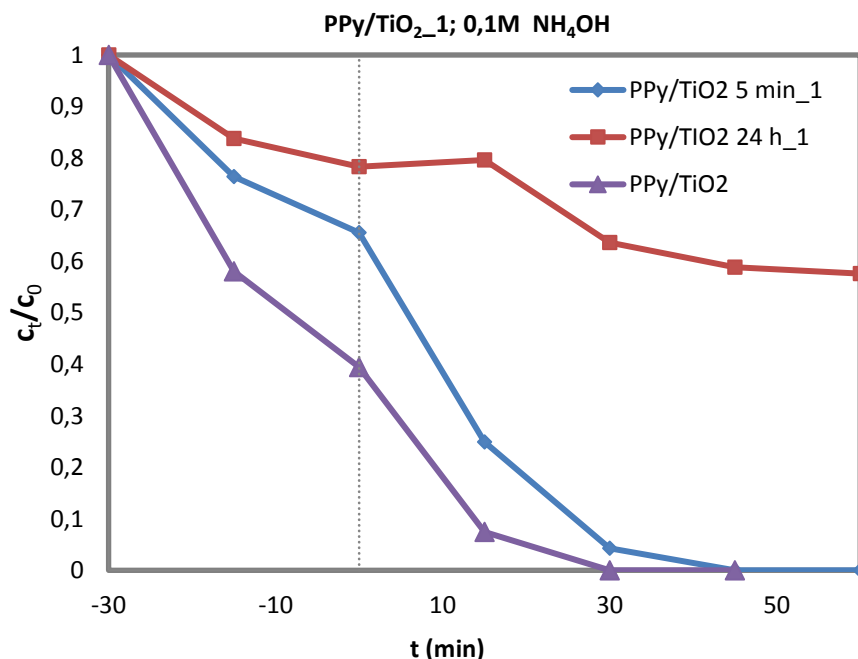
	Nemodificirani		Deprotoniranje s 0,1 M NH <sub>4</sub> OH	
<b>Uzorak</b>	PPy/TiO <sub>2</sub> nulti		PPy/TiO <sub>2</sub> 5min_1	PPy/TiO <sub>2</sub> 24h_1
<b>κ/ S/cm</b>	14,490		1,435	0,143
	<b>Deprotoniranje s 0,01 M NH<sub>4</sub>OH</b>			
<b>Uzorak</b>	PPy/TiO <sub>2</sub> 5min_2	PPy/TiO <sub>2</sub> 30min_2	PPy/TiO <sub>2</sub> 24h_2	
<b>κ/ S/cm</b>	4,812	3,349	0,847	
	<b>Reprotoniranje s 0,01 M HCl</b>			
<b>Uzorak</b>	PPy/TiO <sub>2</sub> _ 5 min	PPy/TiO <sub>2</sub> _ 10 min	PPy/TiO <sub>2</sub> _ 15 min	
<b>κ/ S/cm</b>	2,783	4,119	5,034	

Iz rezultata može se zaključiti da se namakanjem u lužini, duži vremenski period, elektrovodljivost PPy polimera u nanokompozitnom fotokatalizatoru značajno opada. Za uzorke prve serije 1 (0,1 M) elektrovodljivost opada za 10 puta u odnosu na nemodificirani, odnosno modificirani 5 minuta. Nadalje, vidljivo je da elektrovodljivost znatno sporije opada, kad se proces deprotoniranja provodi s nižom koncentracijom amonijeva hidroksida (0,01 M NH<sub>4</sub>OH) što je bilo prema očekivanju. Naime, željelo se utvrditi da li je moguće proces kontrolirano vodi i postupno snižavati kako bi se utvrdio utjecaj na fotokatalitičku aktivnost. Također, proveden je proces reprotoniranja namakanjem uzorka PPy/TiO<sub>2</sub> 24h\_2 fotokatalizatora u 0,01 M otopini HCl kako bi se vodljivi polimer PPy reprotonirao i time povećao svoje oksidacijsko stanje, tj. povećao elektrovodljivost. Iz rezultat je vidljivo da se je elektrovodljivost značajno porasla, već nakon 5 minuta namakanja u kiselinu budući da je vrijednost s 0,847 S/cm povećana na 2,783 S/cm. S povećanjem vremena namakanja povećava se elektrovodljivost iz čega se zaključuje da je moguće oporaviti fotokatalizator te da je moguće utjecati na fotokatalitičku efikasnost katalizatora ako se kontroliraju uvjeti fotokatalize.

### 4.3. FOTOKATALIZA

#### 4.3.1. Fotokatalitička razgradnja RR45 bojila

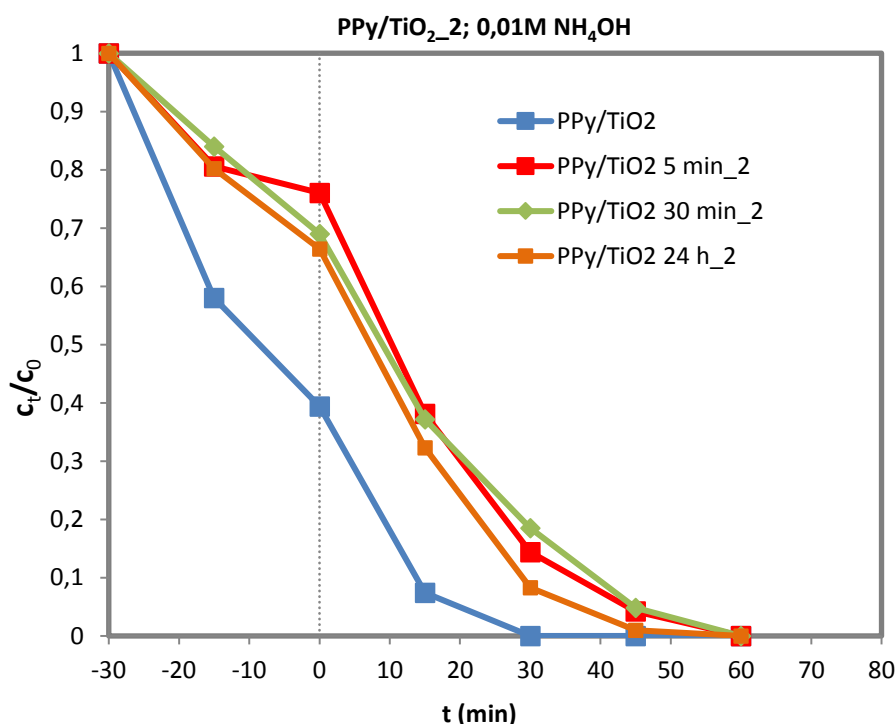
Učinkovitost razgradnje Reactive Red 45 (RR45) bojila ispitana je uz korištenje nemodificiranog i modificiranih PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora. Koncentracija RR45 bojila u vodenoj suspenziji iznosila  $\gamma = 30$  mg/L, katalizatora  $\gamma_{\text{kat}}=1$  g/l, pH bio je nepodešen i primijenjeno je simulirano Sunčevo zračenje. Rezultati su prikazani na slikama od 4.3.1. do 4.3.4., a izraženi kao omjer koncentracije ( $c_t$ ) u vremenu  $t$  i početne koncentracije ( $c_0$ ) bojila u ovisnosti o vremenu fotokatalize ( $t$ ). Svaki uzorak, prije nego što je izložen simuliranom Sunčevom zračenju, bio podvrgnut procesu adsorpcije tako što je uzorak ostavljen stajati u mraku, uz neprekidno miješanje pola sata, da se postigne adsorpcijsko - desorpcijska ravnoteža. Određena je koncentracija RR45 bojila prije i nakon adsorpcije te je u nastavku započet proces fotokatalize. Na slici 4.3.1. prikazani su rezultati za prvu seriju deprotoniranih PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora koji su namakani u 0,1 M otopini NH<sub>4</sub>OH 5 minuta i 24 sata. Rezultati pokazuju da je proces deprotoniranja znatno smanjio adsorpciju bojila u odnosu na nemodificirani fotokatalizator vrijednost se smanjila s 60% na 30 odnosno na 20%. To ukazuje na smanjene interakcije RR45 bojila i fotokatalizatora koje su neophodne za efikasan proces razgradnje budući se razgradnja dominantno odvija na površini katalizatora [35 - 37].



**Slika 4.3.1.** Uklanjanje bojila RR45 s vremenom fotokatalize uz primjenu PPy/TiO<sub>2</sub>\_1 fotokatalizatora; nemodificirani i modificirani 5 min i 24 h uz simulirano Sunčevo zračenje, ( $\gamma_{\text{RR45}}=30$  mg/l,  $\gamma_{\text{kat}}=1$  g/l, nepodešeni pH)

Proces fotokatalize za deprotonirane fotokatalizatore je sporiji, a naročito je usporen za uzorak deprotoniran 24 sata. Zapravo je zaustavljen nakon 45 minuta dok je nemodificirani katalizator postigao potpuno obezbojenje vode za 30, a katalizator modificiran 5 minuta za 45 minuta fotokatalize. Iz rezultat se zaključuje da iako je znatno smanjenja vodljivost PPy u katalizatoru s 14,5 na 4,8 S/cm fotokatalizator je pokazao veliku fotokatalitičku efikasnost. Fotokatalizator s visokim stupnjem deprotoniranja i sa značajno sniženom elektrovođljivošću (0,143 S/cm) pokazuje lošu fotokatalitičku aktivnost.

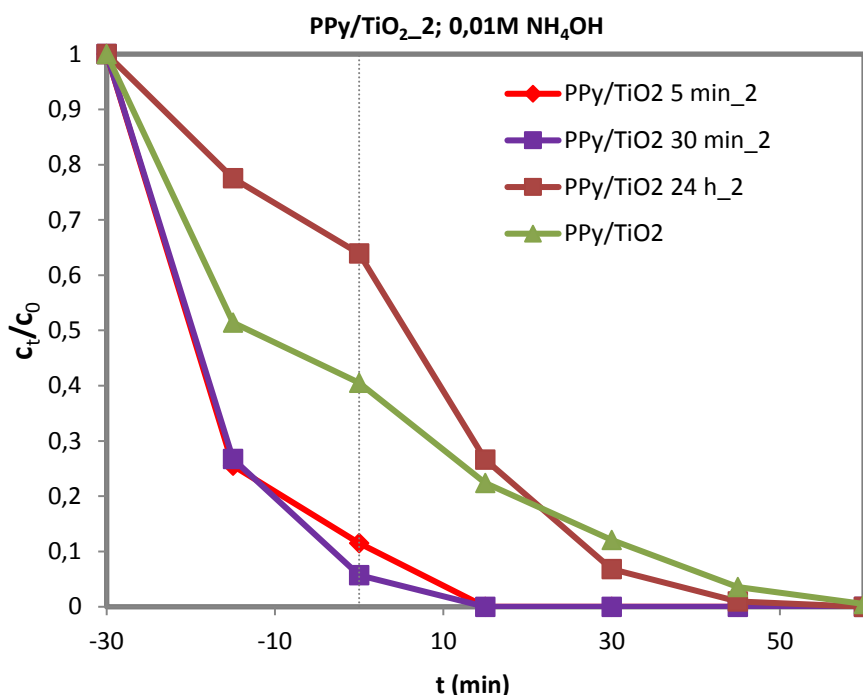
Za drugu seriju deprotoniranih PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora, slika 4.3.2 vidljivo je da je smanjena također adsorpcija bojila, a proces fotokatalize je usporen, ali ne značajno. Također, vidljivo je da sva tri uzorka koji su modificirani; 5, 30 minuta i 24 sata imaju gotov jednaku fotokatalitičku efikasno razgradnje RR45 bojila. To ukazuje da ukoliko je elektrovođljivost PPy u nanokompozitu dovoljno visoka i fotokatalitički proces razgradnje je uspješan jer je postignuto obezbojenje uslijed razgradnje RR45 bojila nakon 60 minuta fotokatalize.



**Slika 4.3.2.** Uklanjanje bojila RR45 s vremenom fotokatalize uz primjenu PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora; nemodificirani i modificirani 5; 30 min i 24 h uz simulirano Sunčevo zračenje, ( $\gamma_{RR45}=30$  mg/l,  $\gamma_{kat}=1$  g/l, nepodešeni pH)

Za uzorke PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora za prvu i drugu seriju (slike 4.3.1. i 4.3.2.) pH vrijednost medija fotokatalize nije podešavana stoga je provedena fotokataliza uz katalizatore druge serije uz podešeni pH=6,5, a rezultati su prikazani na slici 4.3.3. Fotokatalizator koji su

deprotonirani kraće vrijeme (5 i 30 min) pokazuju iznimno veliku moć adsorpcije RR45 bojila na površinu katalizatora budući da iznosi više od 90%. Nakon tako visoke adsorpcije bojila proces fotokatalize je bio kratak jer je došlo do obezbojenja vode za 15 minuta fotokatalize.

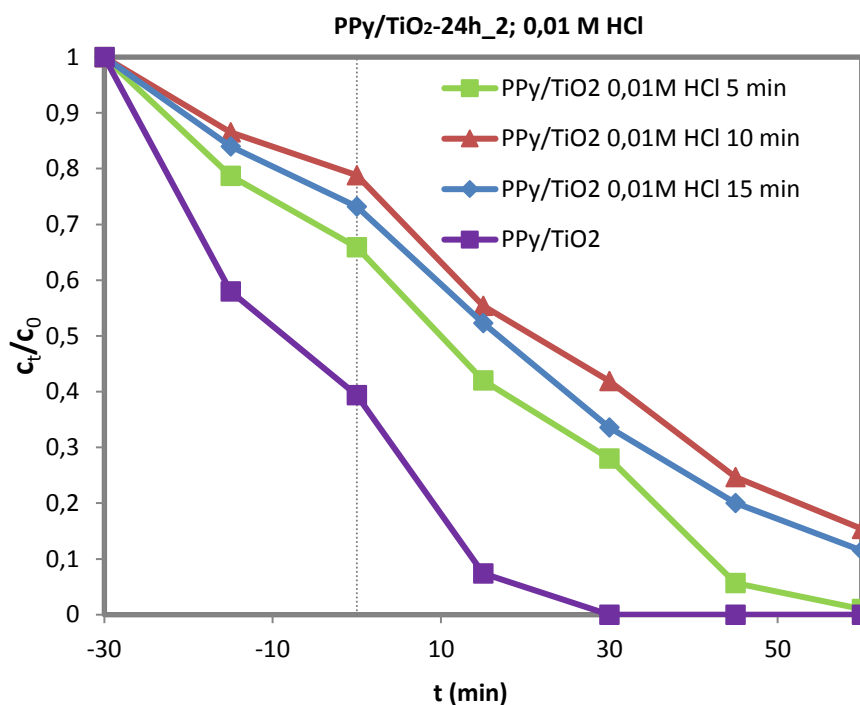


**4.3.3. Uklanjanje bojila RR45 s vremenom fotokatalize uz primjenu PPy/TiO<sub>2</sub>\_2 fotokatalizatora; nemodificirani i modificirani 5; 30 min i 24 h uz simulirano Sunčevo zračenje, ( $\gamma_{RR45}=30$  mg/l,  $\gamma_{kat}=1$  g/l, pH=6,5)**

Pri tom nije jasno da li je došlo do razgradnje bojila ili je došlo do daljnje adsorpcije bojila tijekom procesa fotokatalize. No, fotokatalizator deprotoniran 24 sata s 0,01 M otopinom NH<sub>4</sub>OH pokazuje niži stupanj adsorpcije bojila (cca 30%) i veliku katalitičku efikasnost budući da je došlo do potpunog obezbojenja vode za 45 minuta. Time se je PPy/TiO<sub>2</sub> snižene elektrovodljivosti (0,847 S/cm) u odnosu na nemodificirani fotokatalizator (14, 47 S/cm) pokazao kao vrlo efikasan, tj. vidljivo je da medij fotokatalize značajno utječe na efikasnost djelovanja fotokatalizatora i na sam proces katalize.

Za uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 24h\_2 proveden je proces reprotoniranja, namakanjem uzorka u 0,01 M otopini HCl, kako bi se povećao stupanj oksidacije, tj. povećala elektrovodljivost PPy polimera u kompozitu. Iz vrijednosti u tablici 4.1. vidljivo je da je došlo do značajnog povećanja elektrovodljivost s 0,847 na 2,78 S/cm što ukazuje na oporavak vodljivosti. No, proces fotokatalize, tj. efikasnost fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila nije se pokazala da slijedi povećanje elektrovodljivosti budući da je proces obezbojenja usporen za sva tri reprotonirana uzorka u odnosu

na početni deprotonirani uzorak PPy/TiO<sub>2</sub>\_2. Iz rezultata se zaključuje da elektrovodljivost PPy polimera u nankompozitnom fotokatalizator samo jedan je od parametara efikasne razgradnje RR45 bojila uz pH medij te ostale parametre kao što su debljina sloja PPy na površini TiO<sub>2</sub> katalizatora, izvor radijacije (solar ili UV zračenje) i dr.



**Slika 4.3.4.** Uklanjanje bojila RR45 s vremenom fotokatalize uz primjenu PPy/TiO<sub>2</sub>\_2 fotokatalizatora; nemodificirani i modificirani 5; 10; 15 min s 0,01 M HCl uz simulirano Sunčevo zračenje, ( $\gamma_{RR45}=30$  mg/l,  $\gamma_{kat}=1$  g/l, nepodešen pH)

### 4.3.2. Ukupni organski ugljik

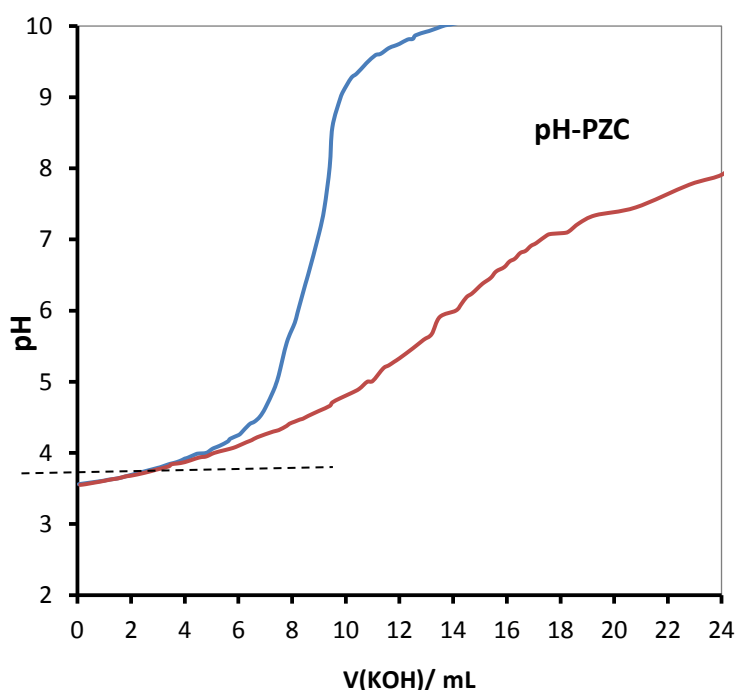
Na temelju dobivenih vrijednosti koncentracije totalnog organskog ugljika (TOC) možemo utvrditi postotak mineralizacije onečišćenja u vodi u ovom primjeru to podrazumijeva stupanj razgradnje RR45 bojila. U tablici 4.3.2. dane su vrijednosti TOCa za sve ispitivanje uzorke PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora, tj. za sve deprotonirane uzorke za koje je pH medij fotokatalize bio podešen i nepodešenim te za reprotonirane uzorke. Vrijednost TOCa u vodi za koncentraciju RR45 bojila od 30 mg/L ima najveću vrijednost i iznosi 8,13 mg/L dok se vrijednosti značajno smanjuju nakon procesa fotokatalize što ukazuje na potpunu razgradnju bojila. Tako se može vidjeti da vrijednost TOCA pala s 8,13 na 3,08 mg/L za nemodificirani PPy/TiO<sub>2</sub> katalizator čime je postignuta mineralizacija bojila veća od 60%. Značajan stupanj mineralizacije RR45 bojila postigli su uzorci druge serije deprotoniranja (PPy/TiO<sub>2</sub> 5 i 30 min) i on je približno jednak za fotokatalizu kod podešenog i nepodešenog pH medija (od 85 do 78%). Reprotonirani uzorci također imaju značajno niži TOC od početnog i on je na razini TOC vrijednosti za nemodificirani katalizator.

**Tablica 4.3.2.** Vrijednosti TOCa za RR45, PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatore; nemodificirani, deprotonirani u 0,01 M i 0,1 M NH<sub>4</sub>OH, te reprotonirani u 0,01 M HCl

Uzorci	mg/L
čisto RR45 bojilo	8,13
nemodificirani PPy/TiO <sub>2</sub>	3,08
<b>Uzorci deprotonirani, fotokataliza pH=3,4</b>	
PPy/TiO <sub>2</sub> 5min_1	3,46
PPy/TiO <sub>2</sub> 24h_1	5,18
PPy/TiO <sub>2</sub> 5min_2	1,23
PPy/TiO <sub>2</sub> 30min_2	1,87
PPy/TiO <sub>2</sub> 24h_2	3,18
<b>Uzorci deprotonirani, fotokataliza pH=6,5</b>	
PPy/TiO <sub>2</sub>	2,57
PPy/TiO <sub>2</sub> 5min_2	1,49
PPy/TiO <sub>2</sub> 30min_2	1,35
PPy/TiO <sub>2</sub> 24h_2	2,74
<b>Uzorak, reprotonirani, fotokataliza pH=3,4</b>	
PPy/TiO <sub>2</sub> 24 h_2, 0,01 M HCl 5min	2,45
PPy/TiO <sub>2</sub> 24 h_2, 0,01 M HCl 10min	3,15
PPy/TiO <sub>2</sub> 24 h_2, 0,01 M HCl 15min	3,32

### 4.3.3. Točke nultog naboja

Točka nultog naboja (PZC) fotokatalizatora PPy/TiO<sub>2</sub> određena je potenciometrijskom titracijom suspenzije fotokatalizatora u KNO<sub>3</sub> mediju s otopinom KOH lužine. Vrijednost PZC fotokatalizatora određena je grafički kao sjecište krivulja potenciometrijske titracije slijepe probe, odnosno suspenzije fotokatalizatora u otopini KNO<sub>3</sub>. Na temelju dobivenog grafičkog prikaza promjene pH vrijednosti u ovisnosti o utrošku KOH lužine tijekom titracije iz sjecišta krivulja o vrijednost točke nultog naboja (PZC) fotokatalizatora PPy/TiO<sub>2</sub> koja iznosi 3,65. Iz PZC vrijednosti vidljivo je da je površina pripremljenog PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora kisela što se objašnjava prisustvom PPy na površini TiO<sub>2</sub> budući se zna iz literature [38] da je PZC vrijednost komercijalnog TiO<sub>2</sub> iznosi 6,75. Točka nultog naboja izuzetno je važan parametar u fotokatalitičkim procesima, koji uvjetuje adsorpciju onečišćivala na površinu fotokatalizatora.



**Slika 4.3.3.** Određivanje točke nultog naboja fotokatalizatora PPy/TiO<sub>2</sub> potenciometrijskom titracijom s 0,005 M KOH lužinom u 0,1 M otopini KNO<sub>3</sub>

Tako, poznato je da negativno nabijene čestice onečišćivala adsorbirati će se na površinu katalizatora kad je ona pozitivno nabijena, odnosno kad je pH fotokatalize niži od PZC vrijednosti ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) dok će se pozitivno nabijene molekule onečišćivala adsorbirati na negativnu površinu fotokatalizatora, tj. kad je  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ . Iz navedenog je vidljivo da promjenom pH vrijednosti medija fotokatalize moguće je utjecati na efikasnost djelovanja fotokatalizatora, tj. na intenzitet fotorazgradnje, kako je to vidljivo iz rezultata provedenih fotokatalitičkih istraživanja, slike 4.3.2. i 4.3.3.

## 5. ZAKLJUČCI

- Iz rezultata dobivenih FTIR analizom može se zaključiti da je tijekom *in-situ* sinteze iz monomer pirola uspješno sintetiziran vodljivi polipirol i da je pripremljen PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitni fotokatalizator.
- Rezultati elektrovodljivosti pokazali su da namakanje u razrijeđenoj otopini amonijeva hidroksida proveden je proces deprotoniranja koji je značajno utjecao na elektrovodljivost PPy polimera, također je vidljivo da je važna koncentracija NH<sub>4</sub>OH kao i vrijeme deprotoniranja.
- Proces reprotoniranja koji je proveden s razrijeđenom otopinom klorovodične kiseline pokazao je da je moguće povećati stupanj oksidacije, tj. elektrovodljivosti PPy polimera kako bi se reaktivirao fotokatalizator.
- Procesom fotokatalize utvrđeno je da za efikasnost djelovanja fotokatalizatora, osim samog katalizatora iznimno je važan pH medija fotokatalize u kojem se ona provodi budući da se efikasnost PPy/TiO<sub>2</sub>\_2 24h povećala u odnosu na nemodificirani fotokatalizator s promjenom pH.
- Iz procesa fotokatalize vidljivo je da je za efikasnost fotokatalizatora važna elektrovodljivost, ali i da ona ne mora biti iznimno visoka, kako je to primijećeno za PPy/TiO<sub>2</sub>\_2 24h katalizator čija je vodljivost 0,847 S/cm.
- Nadalje, procesom fotokatalize utvrđeno je da proces reprotoniranja s povećanjem vodljivosti nije povećao fotokatalitičku efikasnost fotokatalizatora, tj. fotokatalizator nije uspješno reaktiviran.
- Iz dobivenih TOC vrijednosti nakon fotokatalize moguće je zaključiti da proces deprotoniranja i reprotoniranja nije utjecao na stupanj mineralizacije RR45 bojila u odnosu na nemodificirani fotokatalizator iako ima utjecaj na stupanj obezbojnja.



## 6. SIMBOLI

PPy – polipirol

TiO<sub>2</sub> – titanijev (II) oksid

FeCl<sub>3</sub> – željezov (III) klorid

RR45 – Reactive Red 45

$\lambda$  – valna duljina (nm)

A – apsorbancija

$\kappa$  – električna provodnost (Scm<sup>-1</sup>)

$\nu$  – valni broj (cm<sup>-1</sup>)

h – Planckova konstanta ( 6,626\*10<sup>-34</sup> J/s)

c<sub>t</sub> – koncentracija bojila u vremenu *t* (mol/dm<sup>3</sup>)

c<sub>o</sub> – početna koncentracija bojila (mol/dm<sup>3</sup>)

E<sub>g</sub> – energija zabranjene zone (mV)

UV zračenje – ultraljubičasto zračenje

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

VIS – vidljivi spektar zračenja

## 7. LITERATURA

- [1] Xiao, R., *Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanostructures and Electrochromism Property Study*, Philosophy dissertation, University of Maryland, Faculty of Graduate School, 2007.
- [2] Balint, R., Cassidy, N. J. , Cartmel, S. H. , *Conductive polymers: Towards a smart biomaterial fot tissue engineering*, *Acta Biomaterialia* **10** (2014) 2341-2353
- [3] Heeger, A., MacDiarmid, A. G., Shirakawa, H. , The Nobel Prize in chemistry 2000: *Conductive polymers*, The Royal Swedish Academy of Science, 2000. str. 1-16
- [4] Dai, L., *Conducting Polymers*, u: *Intelligent Macromolecules for Smart Devices From Materials Synthesis to Device Applications*, London, Springer-Verlag, 2004.
- [5] Totito, T. C., *Photocatalytic activity of supported TiO<sub>2</sub> nanocrystals*, Department of Chemistry, University of the Western Cape, diplomski rad, Cape Town, 2013. str. 50.
- [6] [https://mm.ece.ubc.ca/Polypyrrole\\_Depositions](https://mm.ece.ubc.ca/Polypyrrole_Depositions)
- [7] Thamaphat, K., Limsuwan, P. Ngotawornchai, B., *Phase Characterization of TiO<sub>2</sub> Powder by XRD and TEM*, *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* **42** (2008) 357-361
- [8] Mak, N, *Priprema i karakterizacija TiO<sub>2</sub> sol-gel prevlaka*, Završni projekt preddiplomskog studija , Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2010. str. 5-7.
- [9] Tomašić, V., Jović, F., *Heterogena fotokataliza: Osnove i primjena za pročišćavanje zraka*, *Kemija u industriji*, **60**, (2011) 387-403
- [10] Totito, T. T., *Photocatalytic activity of supported TiO<sub>2</sub> nanocrystals*, Department of Chemistry, University of the Western Cape, diplomski rad, Cape Town, 2013. str. 67.
- [11] Guo. J., F., Ma, B., Yin, B., Fan, K., Dai, W., L., *Highly stable and efficient Ag/AgCl/TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Preparation, characterization, and application in the treatment of aqueoush azardous pollutants*, *J of Hazardous Material*, **211-212** (2012) 77-82
- [12] Gerven, T. V., Mul, G., Mouljin, J., Stankiewicz, A., *A review of intensification of photocatalytic processes*, *Chem. Engin. Process.*, **46** (2007) 781-789
- [13] Lončarić-Božić, A., *Napredne oksidacijske tehnologije*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [14] Šoljić Jerbić, I., *Laboratorijske vježbe iz kolegija: Kemija prirodnih i sintetskih polimera, Dio III. Kemija sintetskih polimera*, Interna skripta; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [15] Sonune, A., Ghate, R., *Developments in wastewater treatment methods*, *Desalination*, **167** (2004) 55-63

- [16] Centi, G., Perathoner, S., *Advanced Oxidation Processes in Water Treatment*, Handbook Of Advanced Methods And Processes In Oxidation Catalysis, **10** (2014) 251-290
- [17] Briški, F., *Obrada industrijskih otpadnih voda-biološki procesi*, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Zagreb, 2012./2013.
- [18] <http://zaštita.okoliša.wikipedia.hr>
- [19] Geissena, V., Molb, H., Klumppc, E., Umlaufd G., Nadale, M., van der Ploega, M., van de Zeea, S., Ritsemaa, C. J., *Emerging, Pollutants In The Environment: A Challenge For WaterResource Management*, International Soiland Water Conservation research **3** (2015) 57-65
- [20] Petrović, M., Tomašić, V., Macan, J., *Zagađenje okoliša*, u: M. Kaštelan Macan, M. Petrović, *Analitika okoliša*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [21] Papić, S., *Kemija i tehnologija industrijskih bojila*, interna skripta, Sveučilište uz Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [22] Vujević, D., *Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [23] Gudelj Hrenović, J., Landeka Dragičević, T., Delaš, F., Šoljan, V., Gudelj, H., *Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju*, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, **62** (2011) 91-100
- [24] Lončarić Božić, A., Papić, S., Hrnjak-Murčić, Z., *Tehnologija bojila i pigmentata*, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [25] Phivilay, S. P., *Fundamental Characterization Studies Of Advanced Photocatalytic Materials*, Philosophy dissertation, Lenigh University, Rossin School of Engineering and Applied Science, 2013.
- [26] Marinović, V., *Fotokatalitička razgradnja azo bojila sol-gel filmovima titanijevog dioksida*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2012. str. 134
- [27] Heeger, A., MacDiarmid, A. G., Shirakawa, H., The Nobel Prize in chemistry 2000: *Conductive polymers*, The Royal Swedish Academy of Science, 2000. str. 1-16
- [28] Konieczny L, Piekarska B, Rybarska J, Stopa B, Krzykwa B, Noworolski J, Pawlicki R, Roterman I., *Bis azo dye liquid crystalline micelles as possible drug carriers in immunotargeting technique*, J. Phys. Pharm., **45(3)** (1994), 441-454
- [29] Zhou H., Smith D. W., *Advanced technologies in water and wastewater treatment*, J. Eng. Sci., **1(4)** (2002), 247-264
- [30] Rubio, J., Oteo, J. L., Villegas M. and Duran, P., *Characterization and sintering behaviour of*

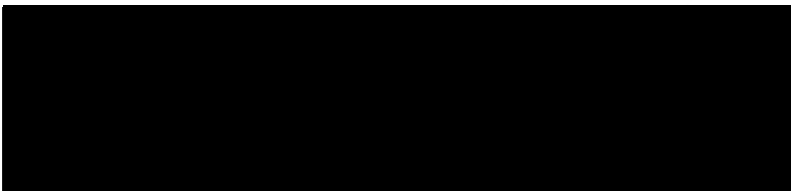
- submicrometre titanium dioxide spherical particles obtained by gas phase hydrolysis of titanium tetrabutoxide*, J. Chi. Chem. Soc., **32** (1997) 643-652
- [31] Erdem, B., Hunsicker, R. A., Simmons, G.W., Sudol, E. D., Dimonie, V.L., El-Aasser, M. S., *XPS and FTIR surface characterization of TiO<sub>2</sub> particles used in polymer encapsulation*, Langmuir **17**, **9** (2001) 2664-2669
- [32] Pine, S. H., Hendrickson, J. B., Cram, D. J., Hammond, G. S., *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1984., str. 158
- [33] Kamrannejad, M. M., Hasanzadeh, A., Nosoudi, N., Babaluo, L. Mai, A. A., *Photocatalytic Degradation of Polypropylene/TiO<sub>2</sub> Nano-composites*, Materials Research, **17** (2014), 1039-1046
- [34] Sacchidanand, S. Shinde, Jayant, A. Kher, „Chapter 1: Introduction". In Scholz, F. *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*. Monographs in Electrochemistry. Springer., pp. 1–6. ISBN 978-3-540-75929-4. Maharashtra, India, 2014.
- [35] Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A. R., *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters*, J. Photochem. Photobiol. A, **157** (2003) 111–116
- [36] Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A. R., *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>*, J. Photochem. Photobiol. A, **162** (2004) 317–322
- [37] Peternel, I., Koprivanac, N., Lončarić Božić, A., Kušić, H., *Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution*, J. Hazard Mat., **148** (2007) 477–484
- [38]. Sun Z., Forsling W., Rönngren L., Sjöberg S., Surface reaction in aqueous metal sulfide systems. 1. Fundamental surface reactions of hydrous PbD and ZnS, *Int. J. Miner. Process.* **33** (1991) 83.



## 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

*Ime i prezime:* Anamarija Šijaković



### Obrazovanje:

- ❖ 2014.-2018. Preddiplomski studij: Kemija i inženjerstvo materijala  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta Zagreb
- ❖ 2010.-2014. Opća gimnazija „Županja“, Županja

### Stručna praksa:

- ❖ 2017. 30 dana, Institut Ruđer Bošković, Zagreb  
Zavod za kemiju materijala

### Vještine i znanja

Jezici; govori, čita i piše: engleski, njemački

Poznavanje rada na računalu: Microsoft Office (word, excel, power point), Origin pro 8, Matlab