

Fotokatalitičko uklanjanje bisfenola A kompozitnim katalizatorom na bazi elektrovodljivog polimera PEDOT

Turniški, Mihovil

Master's thesis / Diplomski 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:495764>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-12**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

MIHOVIL TURNIŠKI

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mihovil Turniški

**FOTOKATALITIČKO UKLANJANJE BISFENOLA A
KOMPOZITNIM KATALIZATOROM NA BAZI
ELEKTROVODLJIVOG POLIMERA PEDOT**

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murđić, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murđić, FKIT
izv. prof. dr. sc. Hrvoje Kušić, FKIT
dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, rujan 2018.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murđić na odabiru teme i stručnoj pomoći.

Iskrene zahvale dr. sc. Zvonimiru Katančiću na suradnji, stručnom vodstvu, na savjetima i posvećenom vremenu tijekom provođenja ispitivanja, oblikovanja i pisanja rada.

Zahvale i mojim prijateljima i kolegicama i kolegama iz firme ILI NET d.o.o. na podršci i razumijevanju.

Posebno hvala mojim roditeljima i bratu koji su me, svojom ljubavlju i podrškom ohrabrivali i uvijek vjerovali u mene. Hvala vam što ste mi omogućili bezbrižno odrastanje i školovanje.

Rad je izrađen u sklopu izvođenja znanstvenog projekta DePoNPhoto (IP-11-2013-5092) koji je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost.

FOTOKATALITIČKO UKLANJANJE BISFENOLA A KOMPOZITNIM KATALIZATOROM NA BAZI ELEKTROVODLJIVOG POLIMERA PEDOT

SAŽETAK

Otpadne vode ekološki su problem jer su vrlo često opterećene nepoželjnim, često i toksičnim organskim spojevima. Zbog toga ih je prije ispuštanja u okoliš potrebno obraditi različitim metodama. U današnje doba se sve više uz klasične mehaničke, fizikalne i biološke metode koriste napredni oksidacijski procesi. Fotokataliza, jedan od naprednih oksidacijskih procesa zasniva se na razgradnji onečišćavala uz prisutnost katalizatora čije djelovanje aktivira svjetlost.

Kao najčešći fotokatalizator u naprednim oksidacijskim procesima koristi se metalni poluvodič titanijev dioksid (TiO_2). Zbog velike energije zabranjene zone TiO_2 je aktivan samo pod UV svjetlom pa su u radu sintetizirani kompozitni fotokatalizatori na bazi elektrovodljivog polimera poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) koji zbog male energije zabranjene zone apsorbira vidljivo zračenje, te proširuje aktivnost u vidljivi dio spektra. Kemijskom polimerizacijom sintetizirani su kompozitni fotokatalizatori PEDOT-a i TiO_2 uz oksidanse željezov(III)klorid i amonijev persulfat (APS), te različite početne molarne udjele monomera EDOT-a od 2, 6 i 10 %.

Karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom, pretražnom elektronskom mikroskopijom, difuznom reflektancijskom spektroskopijom i plinskom adsorpcijsko-desorpcijskom analizom. Fotokatalitička aktivnost ispitana je praćenjem razgradnje modelnog onečišćivala bisfenola A (BPA) pod simuliranim Sunčevim zračenjem na tekućinskoj kromatografiji visoke učinkovitosti. U svrhu optimiranja uvjeta fotokatalize i pronalaska optimalnog pH, udjela PEDOT-a i koncentracije fotokatalizatora osmišljen je Box-Behnken plan eksperimenta.

Rezultati ispitivanja pokazali su da se sintetiziranim fotokatalizatorima koji su aktivni pod vidljivim zračenjem može ukloniti preko 50 % BPA u 60 minuta.

Ključne riječi: otpadne vode, fotokataliza, poli(3,4-etilendioksitiofen), titanijev dioksid, bisfenol A

PHOTOCATALYTIC REMOVAL OF BISPHENOL A BY COMPOSITE CATALYST BASED ON CONDUCTIVE POLYMER PEDOT

SUMMARY

Wastewaters are an ecologic problem as they are frequently polluted with undesired, often toxic, organic compounds. Therefore, before being discharged into the environment, they must be treated by various methods. Today, advanced oxidation processes are being used more often, in addition to the classical mechanical, physical and biological methods. Photocatalysis, one of the advanced oxidation processes, is based on pollutant degradation in the presence of a catalyst activated by light.

The most frequently used photocatalyst is the metallic semiconductor, titanium dioxide (TiO_2). Because of the high band gap energy, TiO_2 is active only under UV light. Therefore, composite photocatalysts based on conductive polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT), which due to low band gap energy absorbs visible irradiation and expands the activity to the visible part of the spectrum, was synthesized. The composite photocatalysts of PEDOT and TiO_2 , was synthesized by chemical polymerization with oxidants iron(III)chloride and ammonium persulfate (APS), and with different initial molar ratios of EDOT monomer (2, 6 and 10 %).

Composites were characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electronic microscopy, diffusion reflectance spectroscopy, and gas adsorption-desorption analysis. The photocatalytic activity was evaluated by monitoring the degradation of a model pollutant bisphenol A (BPA) under simulated solar irradiation using high-performance liquid chromatography. A Box-Behnken plan of experiment was used for finding optimal photocatalysis conditions in terms of pH, PEDOT share and photocatalyst concentration.

The results showed that it is possible to remove over 50% of BPA in 60 minutes, using synthesized, under visible irradiation active, photocatalysts.

Keywords: wastewater, photocatalysis, poly(3,4-ethylenedioxythiophene, titanium dioxide, bisphenol A

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA	2
2.1.1. BISFENOL A.....	3
2.2. OBRADA OTPADNIH VODA	4
2.2.1. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI	5
2.2.2. FOTOKATALIZA.....	7
2.2.3. TITANIJEV DIOKSID	10
2.3. VODLJIVI POLIMERI	14
2.3.1. POLI(3,4-ETILENDIOKSITIOFEN).....	18
2.4. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE	20
2.4.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA.....	20
2.4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA	21
2.4.3. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA.....	22
2.4.4. DIFUZNA REFLEKTANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA.....	23
2.4.5. PLINSKA ADSORPCIJSKO-DESORPCIJSKA ANALIZA	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	26
3.1. MATERIJALI	26
3.2. SINTEZA FOTOKATALIZATORA	26
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE	27
3.3.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJE S FOURIEROVIM TRANSFORMACIJAMA ..	27
3.3.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA	27
3.3.3. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA.....	28
3.3.4. DIFUZNA REFLEKTANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA.....	28
3.3.5. PLINSKA ADSORPCIJSKO-DESORPCIJSKA ANALIZA	29
3.4. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST	30
3.4.1. TEKUĆINSKA KROMATOGRAFIJA VISOKE UČINKOVITOSTI.....	30
3.4.2. DIZAJN EKSPERIMENTA	32
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	34
4.1. REZULTATI I DISKUSIJA INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE S FOURIEROVIM TRASFORMACIJAMA.....	34
4.2. REZULTATI I DISKUSIJA TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE.....	36
4.3. REZULTATI I DISKUSIJA PRETRAŽNE ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE	37

4.4.	REZULTATI I DISKUSIJA DIFUZNE REFLEKTANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE	39
4.5.	REZULTATI I DISKUSIJA PLINSKO ADSORPCIJSKO-DESORPCIJSKE ANALIZE ..	41
4.6.	REZULTATI I DISKUSIJA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI.....	42
5.	ZAKLJUČCI.....	52
6.	LITERATURA	53
7.	ŽIVOTOPIS.....	56

1. UVOD

Posljedica velikog tehnološkog i gospodarskog napretka je i stvaranje mnogih novih materijala i kemijskih spojeva. Prilikom njihove proizvodnje, preradbe i svakodnevne upotrebe koriste se velike količine pitke vode pri čemu dolazi do promjene njezinih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava. Takva voda je onečišćena i nazivamo ju otpadnom vodom.[1]

Klimatske promjene koje sve češće dovode do suša koje zahvaćaju sve veće prostore dovode do nestašica pitke vode. Zbog toga je zaštita voda postala globalni interes i briga. Mjere zaštite vodenih tokova kao i obaveza pročišćavanja otpadnih voda zakonski je regulirana, a sve kako bi se spriječio sve veći negativan utjecaj na okoliš.

Otpadne vode prije ispuštanja u vodene tokove moraju zadovoljiti zakonske propise o dozvoljenim koncentracijama organskih i anorganskih tvari. Razvile su se razne metode obrada otpadnih voda. Pored klasičnih metoda kao što su fizikalne, fizikalno-kemijske i biološke razvijaju se i nove metode kao što su napredni oksidacijski procesi. Njihova je prednost što prilikom pročišćavanja dolazi do razgradnje organskih onečišćavala do spojeva koji nisu štetni za okoliš i čovjeka (ugljični dioksid i voda).

U napredne oksidacijske procese ubrajamo i fotokatalizu koja uključuje upotrebu poluvodiča kao katalizatora. Zbog isplativosti, kemijske i toplinske stabilnosti, inertnosti i mogućnosti ponovnog korištenja dobar izbor za katalizator je titanijev dioksid (TiO_2). Dopiranjem TiO_2 različitim metalima nastoji se riješiti potreba da ga se aktivira pomoću ultraljubičastog zračenja. Dopiranje TiO_2 fotosenzibilnim elektrovodljivim polimerom omogućuje injektiranje elektrona iz valentne vrpce elektrovodljivog polimera u vodljivu vrpce TiO_2 i aktiviranje fotokatalizatora pomoću vidljivog dijela spektra elektromagnetnog zračenja te nastajanje radikala koji sudjeluju u razgradnji organskog onečišćenja. [2]

Cilj rada bio je ispitati efikasnost sintetiziranog kompozitnog fotokatalizatora PEDOT/ TiO_2 različitog sastava tijekom razgradnje organskog onečišćavala bisfenola A uz simulirano sunčevo zračenje, te optimirati uvjete fotokatalize.

2. OPĆI DIO

2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA

Svakom upotrebom vode za različite namjene dolazi do promjene njezinih fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava. Kao posljedica današnjeg tehnološkog i gospodarskog napretka nastaju velike količine otpadnih voda koje remete prirodni hranidbeni lanaca te narušavaju vodene ekosustave.

Izvori onečišćenja se prema načinu dospijevanja u okoliš dijele na prirodne i antropogene, a antropogena se prema podrijetlu mogu podijeliti na kućanske odnosno komunalne, industrijske odnosno tehnološke i oborinske (Zakon o vodama, NN 56/13). Ovisno o opterećenju mogu biti slabo, srednje i jako opterećene, a prema biološkoj razgradivosti lako, srednje, teško razgradive i toksične. Onečišćenje u vodenome okolišu najčešće potječe od točkastih ili difuznih izvora. Točkasto (koncentrirano) onečišćenje ispušta se u vodu na određenome mjestu, a mogući su izvori istjecanje ispusta iz uređaja za obradu gradskih i industrijskih otpadnih voda, elektrana, odlagališta otpada, ribogojilišta te istjecanje nafte iz cjevovoda. Kada se odredi mjesto izvora točkastog onečišćenja, ispuštanje treba spriječiti trenutačnim zahvatom ili dugoročnim ulaganjem u nadzor i obradu otpadnih ispusta. Difuzno (raspršeno) onečišćenje javlja se tamo gdje se štetna tvar rabi u velikim količinama i raspršena je na većem području. Primjeri difuznog onečišćenja su prodor onečišćivala sa urbanih površina te cesta, gnojiva i pesticida za poljodjelstvo i šumarstvo u površinske i podzemne vode, te taloženje industrijskih onečišćivala iz zraka. Takve je izvore mnogo teže odrediti, a zaustavljanje onečišćenja zahtijeva znatne promjene načina uporabe i upravljanja zemljištem

Otpadne vode prije ispuštanja u vodotoke moraju zadovoljiti zakonske propise o dozvoljenim koncentracijama prisutnih organskih i anorganskih tvari stoga ih treba obraditi prije ispuštanja u vodene tokove. Postupci obrade ovise o količini i sastavu otpadne vode. [3]

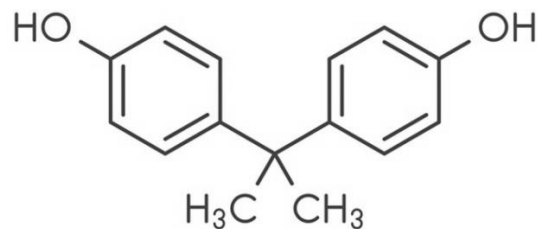
Postoje različite vrste onečišćenja voda, od kojih svaka ima različit utjecaj na okoliš i ljude:

- hranjivima (spojevi dušika i fosfora) i organskim tvarima koje uzrokuju pojačani rast aerobnih algi te iscrpljuju kisik iz vode
- mineralnim solima (kloridi, sulfati) i mineralnim otrovima za vodeni svijet, poput riba i školjaka, preko kojih mogu utjecati i na ostatak hranidbenog lanca

- organskim (mikro)onečišćivalima, otrovnim spojevima koji su opasni za vodenu faunu i one koji se njome hrane. Neka onečišćivala mogu utjecati na razmnožavanje morskog svijeta i stoga poremetiti strukturu žive zajednice u vodenom okolišu
- mikroorganizmima iz otpada koji često uzrokuju zarazne bolesti vodenih i kopnenih bića (preko pojilišta)
- radioaktivnim tvarima
- suspendiranim česticama u vodi, koje mogu smanjiti prodiranje sunčeva svjetla u vodu i time poremetiti rast biljaka i mikroorganizama koji fotosintetiziraju
- fizikalno–kemijskim promjenama, poput toplinskog onečišćenja (npr. ispuštanje vruće vode), promjene kiselosti ili boje vode. [4]

2.1.1. BISFENOL A

Bisfenol A je organski sintetski spoj formule $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, a njegova strukturna formula prikazana je na slici 2.1. Ubraja se u grupu derivata difenilmetana i bisfenola s dvije hidroksifenilne grupe. To je bezbojna krutina topiva u organskim otapalima i slabo topiva u vodi. U komercijalnoj je upotrebi od 1957. godine kao primarna sirovina u proizvodnji polikarbonata i epoksi smola te nekih polisulfona i njima sličnih spojeva. Polimerne proizvode na bazi BPA karakteriziraju prozirnost i tvrdoća. [5]



Slika 2.1. Strukturna formula 4,4'-dihidroksi-2,2-difenilpropana (Bisfenola A)

BPA je važna industrijska kemijska tvar koja se godišnje proizvodi u tonama, a upotrebljava se ne samo kao monomer za proizvodnju polikarbonatne plastike, kao što su bočice za bebe, ambalaža za hranu, piće i dentalne ispune, već također kao antioksidans u omekšivačima, fungicidima i sličnim proizvodima. Polimeri na bazi BPA, pod kiselim ili bazičnim uvjetima, mogu se oslobađati iz proizvoda hidrolizom esterskih veza. Pronađeni su u različitim ekološkim matricama uključujući zrak, vodu, kanalizacijski mulj, tlo, prašinu, prehrambene proizvode i bezalkoholna pića.

Zbog snažnog učinka poremećaja na endokrino izlučivanje estrogena BPA je toksičan za organizme. Ljudska dnevna izloženost BPA je neizbježna iako je količina relativno niska. Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država i Europska agencija za sigurnost hrane postavile su oralnu referentnu dozu za BPA koja je 50 µg/kg tjelesne težine po danu. U ljudskim biološkim tekućinama prisutnost BPA već je dokazana stoga je potreban kontinuirani tehnički razvoj metoda za uklanjanje BPA iz okoliša. [6]

Za uklanjanje BPA danas postoje razne metode kao što su fizikalna adsorpcija, kemijska oksidacija i biološke obrade. Te metode djelomično mogu ukloniti toksični BPA, međutim neki ključni problemi ostaju neriješeni. To su visoke cijene postupaka obrade, toksični nusproizvodi i dugotrajnost postupaka.

2.2. OBRADA OTPADNIH VODA

Otpadne vode prije ispuštanja u vodotoke moraju zadovoljiti zakonske propise o dozvoljenim koncentracijama prisutnih organskih i anorganskih tvari stoga su se razvile razne metode obrada otpadnih voda. Postupci obrade ovise o količini i sastavu otpadne vode.

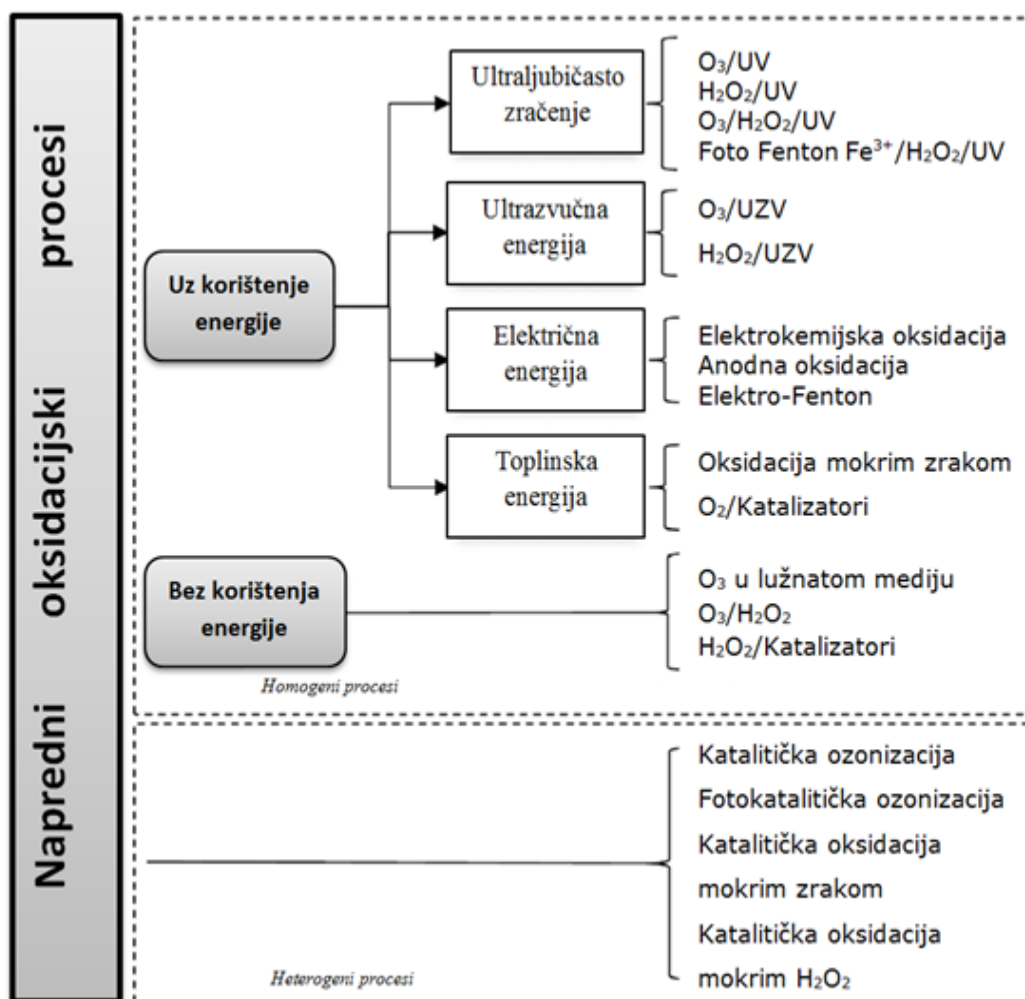
Svrha klasične obrade otpadne vode je smanjiti vrijednost biokemijske potrošnje kisika (BPK), ukloniti suspendirane tvari i patogene mikroorganizme. Dodatna obrada služi za uklanjanje otopljenih i toksičnih tvari te nerazgradivih spojeva. Metode obrade dijelimo na primarne, sekundarne i tercijarne. Primarna obrada uključuje fizikalno-kemijske procese kojima se uklanja 50-70 % ukupnih suspendiranih tvari i 65 % ulja i masti. [7] One predstavljaju prijenos onečišćenja iz jednog medija u drugi, pa su često nedovoljno učinkovite i skupe, dok rješavanje problema zbrinjavanja sekundarnog otpada i regeneracija adsorbensa dodatno smanjuju ekonomsku isplativost tih procesa. Te metode obrade otpadnih voda obuhvaćaju procese kao što su sedimentacija, adsorpcija, koagulacija, flokulacija, ionska izmjena itd. Sekundarna ili biološka obrada otpadne vode obuhvaća biološke postupke u kojima se djelovanjem mikroorganizama razgrađuju otopljene organske i anorganske tvari kao i zaostale suspendirane čestice iz primarnog procesa. Otpadna voda može se biološki obraditi aerobno (s aktivnim muljem, u biološkom filtru, aeriranim lagunama, konstruiranim močvarnim staništima) i anaerobno. Najveća prednost ovih procesa je što imaju široku primjenu i ekonomski su prihvatljivi. Nedostatak je da se biološkim procesima ne mogu razgraditi sva onečišćivala uključujući posebice toksične organske spojeve a često su i neprikladni za upotrebu zbog malih brzina reakcija biološke razgradnje. Tercijarna obrada

uključuje primjenu klasičnih kemijskih procesa kao i naprednih oksidacijskih procesa kojima se uklanjaju preostale suspendirane tvari, otopljene organske i anorganske tvari te bakterije i virusi. Klasični procesi kemijske oksidacije sastoje se od dodatka oksidacijskog sredstva u otpadnu vodu kako bi se oksidiralo, tj. razgradilo prisutno onečišćenje a najčešće se koriste procesi s klorom, kalijevim permanganatom i vodikovim peroksidom kao oksidansom. Napredni oksidacijski procesi temelje se na stvaranju •OH radikala i njegove reakcije s organskim tvarima. Prednost oksidacijskih metoda s •OH radikalom je što mogu oksidirati široki spektar organskih spojeva kao što su organske kiseline, alkoholi, aldehidi, ketoni, amini, eteri i dr.

2.2.1. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski procesi (engl. Advanced Oxidation Processes, *AOPs*) su procesi u kojima u različitim kemijskim reakcijskim sustavima sa ili bez utjecaja dodatne energije (električne, mehaničke ili energije zračenja) dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala (•OH) koji imaju visok oksidacijski potencijal (2,80 V) i mogu brzo oksidirati većinu složenih organskih spojeva pri uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. [8]

Glavna podjela naprednih oksidacijskih procesa prikazana je na slici 2.2. Napredni oksidacijski procesi vrlo često uključuju kombinaciju s jakim oksidansima (npr. O_3 i H_2O_2), katalizatorima (prijelazni metalni ioni) te UV zračenjem ili ultrazvukom, ili kombinaciju UV zračenja i (foto)katalizatora, a OH radikali mogu nastati i in-situ (direktno) pod utjecajem električne ili energije zračenja (visokonaponsko električno pražnjenje, radioliza, itd). Najveća prednost AOP-a u usporedbi s ostalim procesima obrade voda je činjenica da se to razgradni procesi kojima se može postići mineralizacija organskih onečišćivala u otpadnim vodama uz malo ili gotovo nikakvo nastajanje sekundarnog otpada.



Slika 2.2. Glavna podjela naprednih oksidacijskih procesa (AOP)

Prednost AOP-a u odnosu na klasične metode obrade je vrlo visok redoks potencijal HO radikala (Tablica 2.1.) kao i njihova neselektivnost naspram organskih zagađivala. Nedostatak im je što su slabo djelotvorni pri obradi jako onečišćenih otpadnih voda, tj. onih čija je koncentracija organskih tvari veća od 100 – 1000 mgC/l, [10] a imaju i veće ukupne troškove u odnosu na konkurentne, konvencionalne tehnologije obrade (aeracija i adsorpcija na aktivnomu ugljenu). To je jedan od glavnih razloga zašto AOP-i imaju veću važnost kao metode za pročišćavanje onečišćenih prirodnih voda, nego kao tehnologije za obradu industrijskih jako opterećenih otpadnih voda.

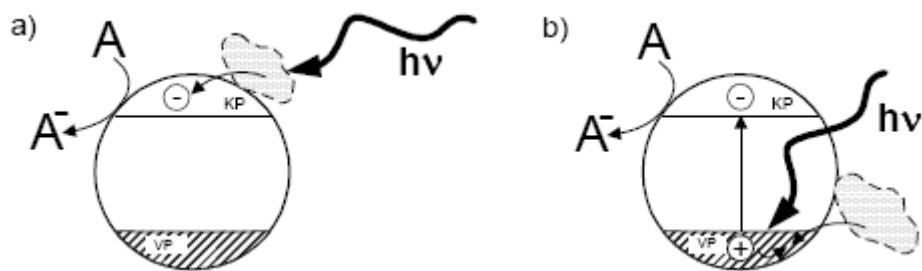
Tablica 2.1. Oksidacijski potencijal nekih oksidansa

Oksidans	Oksidacijski potencijal, V
Hidroksilni radikal	2,80
Atomarni kisik	2,42
Ozon	2,07
Vodikov peroksid	1,77
Permanganat	1,67
Klorov(IV) oksid	1,50
Klor	1,36

2.2.2. FOTOKATALIZA

Porijeklo riječi fotokataliza dolazi od grčkog prefiksa foto (*phos*: svjetlo) i kataliza (*katalyo*: rastavljanje, raspad). Fotokataliza je proces u kojem uz pomoć svjetla i uz prisustvo tvari-fotokatalizatora dolazi do pokretanja kemijskih reakcija bez njihovog sudjelovanja u samoj kemijskoj reakciji. Ona predstavlja granu kemije koja se bavi katalitičkim reakcijama pod utjecajem svjetlosti kada fotokatalizatori postaju aktivne tvari te iniciraju i/ili ubrzavaju kemijske reakcije u procesima. Te reakcije nazivamo fotoinducirane reakcije.

Fotoinducirane reakcije postižu se apsorpcijom fotona dovoljne energije, koja je jednaka ili viša od energije zabranjene zone. Apsorpcija fotona dovodi do razdvajanja naboja pri čemu dolazi do pomaka elektrona (e^-) iz valentne vrpce (VB) poluvodičkog fotokatalizatora u vodljivu vrpcu, te do nastajanja šupljine (h^+) u valentnoj vrpici. Fotokatalitičkim reakcijama u obradi otpadnih voda organski spojevi se mineraliziraju direktno u reakciji s h^+ ili $\bullet OH$ radikalima nastalim reakcijama na površini fotokatalizatora. Razlika između uobičajenog katalizatora i fotokatalizatora je u tome što se uobičajeni katalizator aktivira toplinom dok se fotokatalizator aktivira uz pomoć fotona odgovarajuće energije (Slika 2.3.). [11] Upotrebu odgovarajućeg fotokatalizatora određuju: veličina čestica, energija zabranjene zone, aktivna površina te fizikalna i kemijska svojstva. Većina poluvodiča pokazuje dobru fotokatalitičku aktivnost (ZnO, TiO₂, ZnS, Fe₂O₃ i dr.). Zbog niza prednosti kao što su netoksičnost, kemijska i toplinska stabilnost, prihvatljivost za okoliš i dr. najviše se upotrebljava titanijev dioksid (TiO₂).



Slika 2.3. Osnovni oblici fotokatalitičkih procesa: a) katalizirana fotoreakcija, b) pobuđena fotoreakcija [11]

Poluvodička fotokataliza vrlo je učinkovita za fotokatalitičku razgradnju organskih onečišćavala te je idealna za obradu ili fotokonverziju štetnih i toksičnih anorganskih supstrata u manje štetne spojeve. Problem je što pri poluvodičkoj fotokatalizi može doći do nepoželjnih oštećenja ili uništenja staničnih stijenki biološkog materijala, fotosterilizacije ili fotodezinfekcije.

Fotokatalitičke reakcije mogu se podijeliti na homogene i heterogene. Moderne homogene i heterogene fotokatalitičke metode pročišćavanja otpadnih voda od organskih onečišćavala prirodnog ili antropogenog podrijetla, temelje se na oksidaciji molekula kisika, ozona i vodikovog peroksida pod utjecajem ultraljubičastog zračenja solarnog spektra ili iz izvora umjetnog zračenja. Prednosti takvih metoda su jednostavnost, učinkovitost i mogućnost korištenja sunčevog svjetla. [12]

Proces homogene fotokatalize zahtjeva pripremu suspenzije katalizatora i otopine. Fotokataliza se odvija u homogenoj fazi. Svi sudionici reakcije uključujući i sam katalizator nalaze se u istoj fazi (plinskoj ili kapljevitog). Proces ima značajnu važnost za pročišćavanje otpadnih voda korištenjem UV dijela spektra sunčevog zračenja pri čemu se hidrokompleski (Fe, Cu, Cr i dr.) prijelaznih metala prevode u više oksidacijsko stanje. Generirani $\bullet\text{OH}$ radikali u tom procesu reagiraju sa organskim supstratom što u otopini rezultira nakupljanje različitih organskih radikala. To je jednokanalni protočni fotokemijski proces u kojem se dešava oksidacija organskog supstrata pomoću $\bullet\text{OH}$ radikala nastalih fotoprijenosom naboja u hidrauličkom području unutar metalnog iona u višem valentnom stanju.

Heterogena fotokataliza je fotokataliza koja se odvija na površinskoj granici između dviju faza (čvrsto-kapjevito; čvrsto-plinovito; kapjevito-plinovito), odnosno sudionici reakcije, uključujući i katalizator nalaze se u različitim fazama. Pri provedbi heterogenih fotokatalitičkih reakcija fotokatalizator može biti prisutan u obliku sitnih granula ili nanesen na čvrstu površinu. [12] Heterogena UV fotokataliza zasniva se na fotokatalitičkim

svojstvima poluvodičkih materijala koji apsorbiraju svjetlo u UV dijelu spektra elektromagnetnog zračenja. U procesima obrade otpadnih voda fotokatalitičkom oksidacijom najčešće se koriste čisti ili dopirani poluvodiči metalnih oksida. Najčešće su bazirani na TiO_2 u anatasnoj ili rutilnoj kristalnoj formi. Primjenom heterogene poluvodičke fotokatalize mogu se iz otpadne vode ukloniti teški metali poput Hg, Cr, Pb, Cd, Ni, Cu i dr. [13]

Fotokatalitička reakcija značajno ovisi o apsorpciji UV/Vis zračenja na površini katalizatora, a brzina reakcije ovisi o intenzitetu zračenja. S povećanjem intenziteta zračenja raste i brzina reakcije. Vrsta zračenja ne utječe na sam mehanizam reakcije. Potrebno je samo da valna duljina zračenja bude dovoljna za pobudu, odnosno da kvant energije zračenja $h\nu$ bude veći od širine zabranjene zone (E_g). Kada je širina zabranjene zone fotokatalizatora između 2,8 i 3,2 eV prikladna valna duljina nalazi se u UV području ($\lambda = 300 - 390 \text{ nm}$).

UV dio spektra Sunčevog zračenja nedovoljan je da aktivira proces degradacije organskih tvari u vodi. U međudjelovanju s poluvodičkim heterogenim fotokatalizatorima uspijeva aktivirati proces degradacije organskih tvari putem različitih mehanizama.

Kod Vis zračenja samo 5 % ima dovoljnu energiju za fotoindukciju. Ostala energija gubi se transmisijom, refleksijom i pretvorbom u toplinu. Iz ekoloških i ekonomskih razloga danas usmjeravamo pozornost na korištenje Vis dijela Sunčeva spektra. Kako Vis dio spektra ima manju energiju ($< 2,8 \text{ eV}$) nedovoljnu da se potakne proces degradacije organskih tvari u vodi poluvodičke heterogene fotokatalizatore moguće je modificirati vodljivim polimerima. [14]

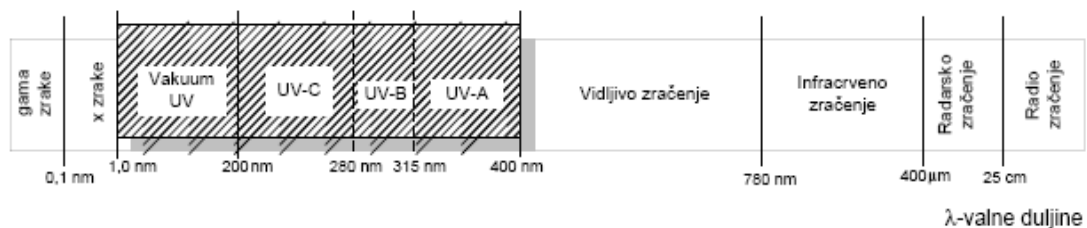
Kod kemijskih procesa kod kojih se upotrebljava UV zračenje nastaju slobodni radikali – jaka oksidacijska sredstva. Oni služe za oksidaciju onečišćivala. Molekule se pobude pomoću UV zračenja, odnosno prelaze u stanje više energije, kratko ostaju u pobuđenom stanju, a zatim se vraćaju u početno stanje ili se razgrađuju. UV zračenje najčešću primjenu ima kod dezinfekcije vode koristeći zračenje za uklanjanje patogenih tvari.

Heterogeni fotokatalitički procesi sa Suncem kao izvorom zračenja mogu se koristiti u svim područjima obrade voda gdje je potrebno razgraditi ili degradirati organske tvari iz vode bilo da je riječ o prirodnim organskim tvarima ili organskim tvarima antropogenog podrijetla (npr. otpadne tvari iz organsko-kemijskih postrojenja za proizvodnju polimernih masa).

2.2.3. TITANIJEV DIOKSID

Titanijev dioksid, kemijske formule TiO_2 , je metalni oksid sa svojstvima poluvodiča. Uglavnom se koristi u obliku praha koji se može raspršiti u suspenziji te tretirati zračenjem. Čest je u industriji kao fotokatalizator, u solarnim ćelijama, elektronici, elektrokemijskim uređajima itd. za pročišćavanje zraka, solarne energetske pretvorbe te pročišćavanje otpadnih voda.

Prednost upotrebe TiO_2 u fotokatalitičkim materijalima je njegova niska cijena, netoksičnost, kemijska i fotokatalitička stabilnost i dobra sposobnost oksidacije. Fotokatalitička aktivnost TiO_2 otkrivena je 1972. Godine kada su Fujisima i Honda upotrijebili TiO_2 kao elektrodu pri fotoelektrokemijskom procesu raspada molekule vode na vodik i kisik. [15] Velika fotokatalitička aktivnost u konvencionalnom postupku obrade otpadne vode proizlazi iz velike slobodne površine nanočestica TiO_2 . Za sintetiziranje nanostrukture koriste se metode poput precipitacije, sol-gel sinteze, hidrotermalne ili solvotermalne metode.



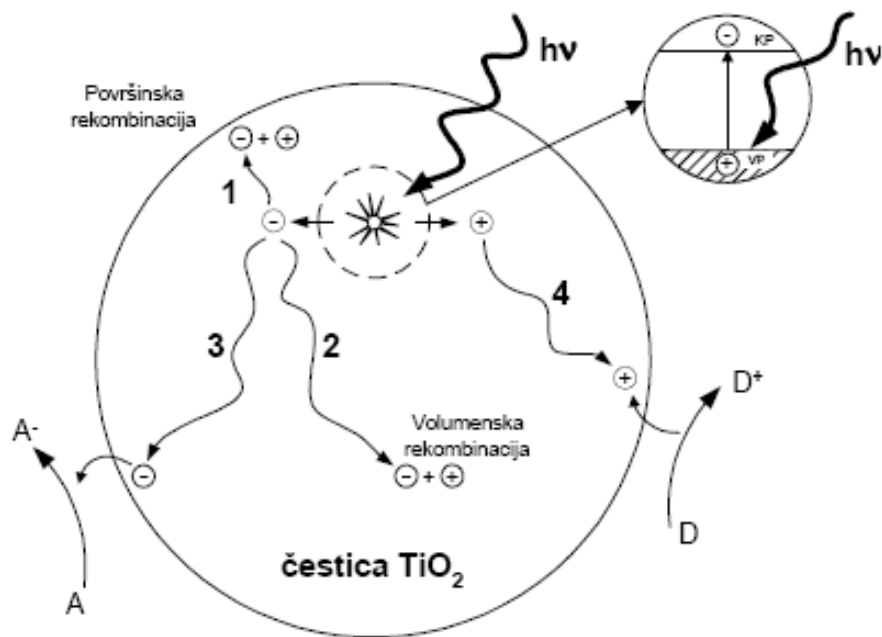
Slika 2.4. Spektar elektromagnetnog zračenja (EMZ)

Spektralna apsorpcijska karakteristika TiO_2 omogućava njegovu aktivaciju u svim UV područjima (od A do C). To znači da se za njegovo korištenje kao fotokatalizatora može primijeniti dijelom i vidljivo zračenje (Slika 2.4.), kao i umjetni UV izvori zračenja – UV svjetiljke. Proces se može voditi i kombinacijom oba izvora zračenja pri čemu Vis ne iziskuje materijalni trošak u procesu. Energija zabranjene zone za TiO_2 iznosi 3,20 eV. Elektromagnetno zračenje koje ima jednaku ili veću energiju može se procijeniti na temelju Planckovog zakona. [16]

Na fotokatalitičko ponašanje TiO_2 značajno utječe njegova mikrostruktura i metode pripreme i sinteze. Morfologija i struktura ovise najviše o prekursoru koji se koristi prilikom sinteze i parametrima reakcije (reakcijska temperatura i vrijeme te pH otopine prilikom sinteze).

TiO₂ prirodno nalazimo u tri alotropske modifikacije (u tri kristalna oblika) – rutil (engl. *Rutile*), anatas (engl. *Anatase*) i brukit (engl. *Brookite*). U fotokatalitičkim procesima najčešće se primjenjuju prva dva oblika. Rutil je termodinamički najstabilniji dok anatas pokazuje veću kinetičku stabilnost. Anatasni kristalni oblik TiO₂ ima veću fotokatalitičku aktivnost od rutila i brukita. TiO₂ u obliku anatasa najčešći je poluvodič upotrebljavan u komercijalnom fotokatalitičkom sustavu za pročišćavanje otpadnih voda. Ima energiju zabranjene zone od 3,23 eV što odgovara apsorpciji elektromagnetnog zračenja u UV dijelu spektra ($300 < \lambda < 390$ nm), a rutilni oblik od 3,02 eV ($300 < \lambda < 411$ nm). Anatasni oblik je znatno aktivniji, ali mu pri $\lambda > 385$ nm aktivnost opada. Najčešće korišteni materijali su nano- i mikrostrukturirane čestice koje imaju veliku specifičnu površinu, veliki volumen i veličinu pora. Glavni problem korištenja nanočestica je njihovo uklanjanje kada su suspendirane u vodi. To stvara sekundarno onečišćenje i povećanje operativnih troškova zbog potrebe provođenja fine filtracije. [17]

Događanja na površini TiO₂ prikazana su na Slici 2.5.



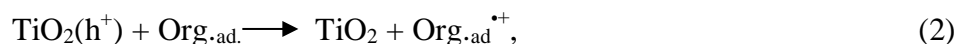
Slika 2.5. Događanja na čestici TiO₂ u vodenoj suspenziji pri UV zračenju

Javlja se jak oksidacijski potencijal između stvorenih parova elektron (e^-)-šupljina (h^+):

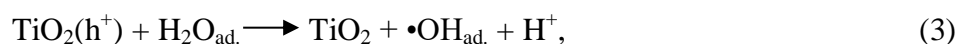


Nakon pobude događaju se oksidacijski procesi:

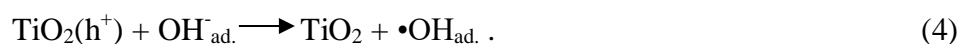
- adsorbiranih organskih tvari, odnosno tvari otopljenih ili dispergiranih u vodi:



- adsorbiranih molekula vode (H_2O):



- adsorbiranih hidroksidnih iona (OH^-):

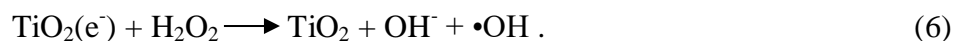


Jednadžba (2) predstavlja primarnu oksidaciju onečišćavala, odnosno direktno primanje elektrona iz onečišćavala od strane oksidativnih šupljina na površini katalizatora TiO_2 . Oksidacija adsorbiranih molekula vode pri čemu nastaje $\bullet\text{OH}$ radikal koji dalje oksidira onečišćavalo može se okarakterizirati kao sekundarni oblik oksidacije onečišćavala.

Kako bi se povećala učinkovitost procesa oksidacije onečišćavala potrebno je odvoditi elektrone s površine TiO_2 , odnosno „zatvoriti“ male strujne krugove na njegovoj površini. Time se oksidacija onečišćavala može kontinuirano odvijati (Slika 2.5. (3-4)). U vodenim otopinama molekularni kisik (O_2) je ta čestica koja se reducira primajući na sebe elektron iz vodljivog područja TiO_2 i stvarajući super oksid anion:



Vodikov peroksid (H_2O_2) dodan u suspenziju ima dvostruku ulogu – prima elektron s površine TiO_2 i pri tome stvara visoko reaktivni $\bullet\text{OH}$ radikal:



Prikazani redosljed procesa koji se odvijaju na površini TiO_2 smatraju se korisnim dijelom reakcije (Slika 2.5. (3-4)). U stvarnosti događa se i nekoliko aktivacija i deaktivacija koje nisu korisne za uspješnost procesa oksidacije onečišćavala. Npr. može se dogoditi da se parovi elektron-šupljina rekombiniraju, bilo na površini (Slika 2.5. (1)) ili cijelim volumenom TiO_2 (Slika 2.5. (2)) otpuštajući energiju u obliku topline.

TiO_2 fotokatalizator uglavnom apsorbira fotone UV zračenja zbog svoje široke zabranjene zone. Zbog male količine UV zračenja u elektromagnetnom spektru Sunčeve svjetlosti nastoji se promijeniti prag apsorpcije TiO_2 iz UV dijela spektra u područje vidljivog dijela spektra Sunčevog zračenja. To se postiže različitim postupcima kao što su dopiranje TiO_2 metalnim spojevima, uparivanje TiO_2 s bliskim poluvodičima, dopiranje TiO_2 kationima i anionima.

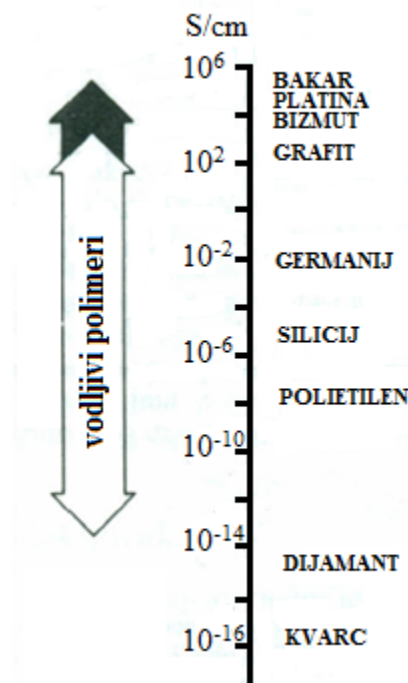
Niz prednosti TiO_2 kao što su: visoka fotoosjetljivost, kemijska i biološka inertnost, stabilna fotokatalitička aktivnost, adekvatan koeficijent apsorpcije, dostupnost, relativno niske cijene, lako se proizvodi i koristi čine ga pogodnim za primjenu i sveprisutnim poluvodičem. Ne ugrožava ljudsko zdravlje niti je prijatna ostatku okoliša jer prilikom poluvodičke fotokatalize ne nastaju nusprodukti kemijske reakcije. [18]

Radi ekonomičnosti procesa u sustavima obrade otpadnih voda primjenom fotokatalizatora TiO_2 mora postojati učinkovit sustav odvajanja njegovih čestica iz vode. time se sprječava gubitak mase TiO_2 i njegova distribucija u vodene tokove. Kao najperspektivnije tehnike izdvajanja TiO_2 su taloženje uz dodatak koagulanata (na bazi Fe ili Al), fiksacija čestica na staklenim pločama ili na gelovima i izrada tankih filmova od TiO_2 . [19]

Jedan od glavnih nedostataka TiO_2 jest to što se ne fotoinicira vidljivom svjetlošću već samo djelovanjem UV zračenja. Razvoj mehanizma sinteze modificiranog TiO_2 s vodljivim polimerima imat će veliki utjecaj na razvoj sustava za pročišćavanje otpadnih voda.

2.3. VODLJIVI POLIMERI

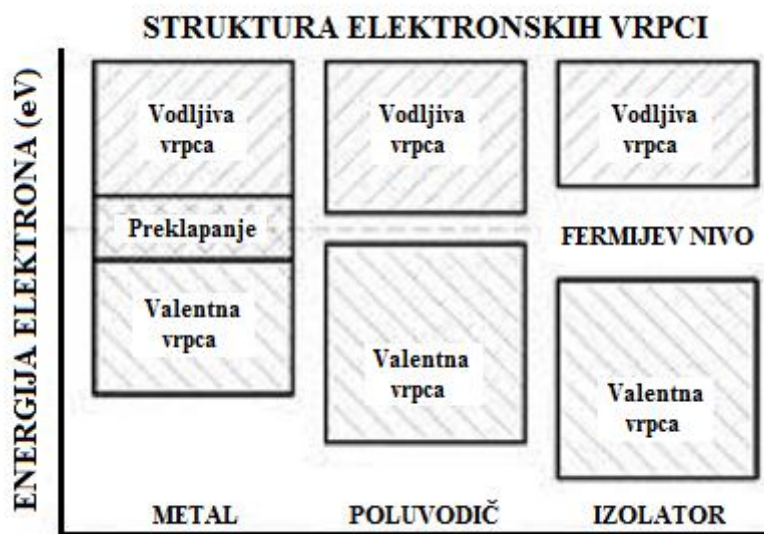
Odlikama polimernih materijala smatraju se njihova čvrstoća, plastičnost i trajnost. Obzirom na njihova električna svojstva dobri su izolatori. Prije nekoliko desetljeća prvi puta sintetizirani su vodljivi polimeri čija je glavna karakteristika električna vodljivost koja pokriva područje od silicija do bakra (Slika 2.6.). [20] Vodljivi polimeri ujedanjuju pozitivna svojstva metala i konvencionalnih polimera – sposobnost provođenja naboja, izvrsna električna, optička i magnetska svojstva uz fleksibilnost prilikom obrade i jednostavnost njihove sinteze. Elektrovodljivi polimeri mogu provoditi naboj zahvaljujući lakoći kojom elektroni skaču unutar i između lanaca polimera. Vodljivost proizlazi iz kombinacije raznih faktora.



Slika 2.6. Područje provodnosti vodljivih polimera u usporedbi s drugim materijalima

Polimeri posjeduju konjugirani glavni lanac formiran od niza izmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza. Njegove jednostruke i dvostruke veze sadrže kemijski jaku lokaliziranu σ -vezu dok dvostruke veze također sadrže i slabije lokaliziranu π -vezu. p -orbitale se preklapaju u seriji π -veza što omogućava elektronima da se lakše premještaju i slobodno kreću između atoma. Vodljivosti ovim polimerima daje dopant. Polimer je sintetiziran u svom oksidirajućem, vodljivom stanju samo uz prisutnost molekule dopanta (u većini slučajeva to je negativno nabijeni ion – anion). [21] U tom slučaju glavni lanac je stabiliziran, a naboj je neutraliziran. Dopant istovremeno uvodi nosač naboja u sustav uklanjajući ili dodavajući

elektrone iz ili u polimerni lanac i delokalizira ih kao polarone ili bipolarone (slabo učvršćeni lokalizirani elektroni okruženi deformiranom kristalnom rešetkom polimera). Primjenom električnog potencijala dopanti se počinju kretati unutar ili izvan polimera (ovisno o polarnosti), ometajući pri tome stabilni glavni lanac i omogućujući prijenos naboja kroz polimer u obliku polarona i bipolarona. Dopiranje je proces koji uvodi nosioce naboja u polimer i time ga čini vodljivim. Može se dogoditi na dva načina: p-doping gdje se polimer oksidira i imat će pozitivan naboj i n-doping gdje se polimer reducira i imat će negativan naboj. Provodi se tijekom sinteze polimera kemijski, elektrokemijski ili fotodopiranjem.

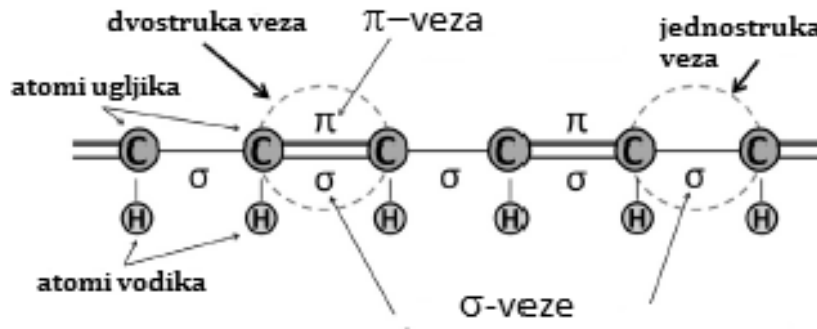


Slika 2.7. Shematski prikaz zabranjenih zona metala, poluvodiča i izolatora

Prema teoriji valentne i vodljive vrpce najviša popunjena vrpca je valentna, a najniža nepopunjena vrpca predstavlja vodljivu. Energetska razlika između valentne i vodljive vrpce naziva se zabranjenom zonom. Elektroni moraju imati određenu energiju da zauzmu određenu vrpca. Potrebna im je i dodatna energija za prijelaz iz valentne u vodljivu vrpca (Slika 2.7.). Vrpce trebaju biti djelomično popunjene da bi materijal bio električki vodljiv. Niti prazne niti pune vrpce ne mogu provoditi struju. [22]

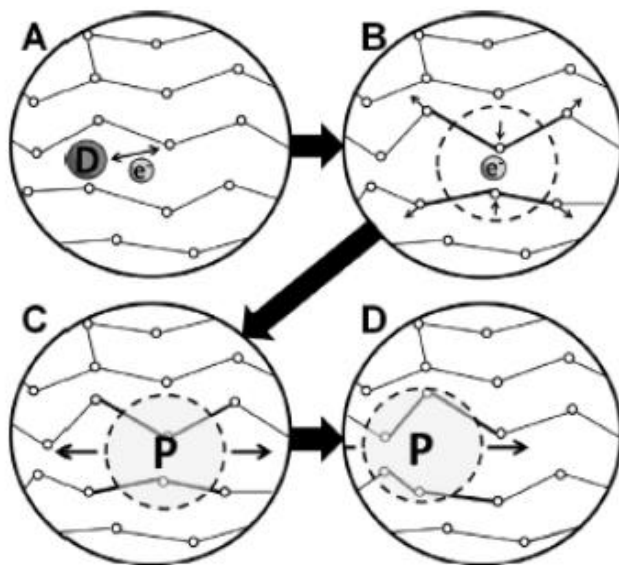
Energetske vrpce izolatora i poluvodiča su ili potpuno ispunjene ili potpuno prazne. Konjugirani polimeri (Slika 2.8.) imaju užu zabranjenu zonu i dopiranjem se može promijeniti položaj elektrona u vrpca uzimanjem elektrona iz valentne vrpce (p-doping) ili dodavanjem elektrona u vodljivu vrpca (n-doping). Kada se elektron doda (ukloni) na dno vodljive vrpce (s vrha valentne vrpce) konjugiranog polimera vodljiva (valentna) vrpca biva djelomično popunjena i nastaje radikalni anion (kation) – polaron koji ima spin i naboj. Dodavanje

(uklanjanje) drugog elektrona iz lanca koji već ima negativni (pozitivni) polaron rezultira formiranjem bipolarona koji nema spin, kroz dimerizaciju dva polarona što može smanjiti ukupnu energiju (Slika 2.9.). Broj polarona i bipolarona raste s razinom dopiranja. [21]



Slika 2.8. Konjugirana struktura polimera – naizmjenične jednostruke i dvostruke veze

Postoje dvije glavne metode za sintezu vodljivih polimera: kemijska i elektrokemijska. Tijekom kemijske sinteze otopina monomera pomiješa se s oksidirajućim sredstvom (npr. željezo(III)klorid (FeCl_3), amonij persulfat (APS)). Tim postupkom dobiva se prašak ili široki film polimera i omogućuje njegova masovna proizvodnja. Dodatna prednost kemijske sinteze je što se može upotrijebiti za stvaranje svih vrsta vodljivih polimera, uključujući i neke nove polimere koji se ne mogu sintetizirati elektrokemijskom metodom. Vodljivost polimera sintetiziranih kemijskom metodom uvijek je niža od njihovih elektrokemijski sintetiziranih ekvivalenata. Poznato je da je vodljivost nastalog polimera vrlo osjetljiva na izbor i čistoću otapala, oksidansa, relativnu koncentraciju reagensa, vrijeme reakcije, temperaturu, brzinu miješanje i sl.



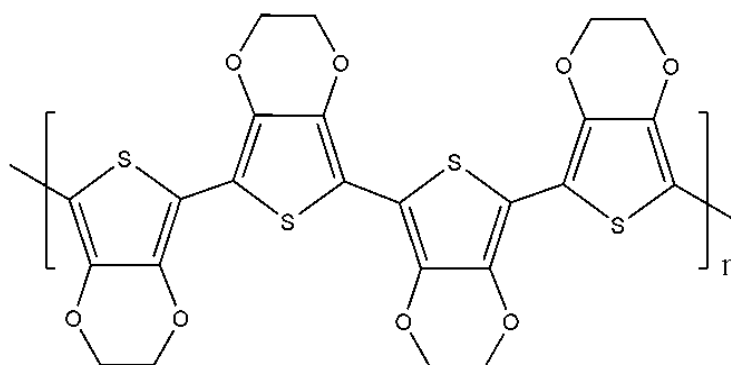
Slika 2.9. Objašnjenje električne provodljivosti vodljivih polimera [21]

- A** – dopant uklanja ili dodaje elektron iz ili u polimerni lanac stvarajući pri tome delokalizirani naboj
- B** – energetski je povoljno lokalizirati naboj i okružiti ga lokalnim iskrivljenjem kristalne rešetke
- C** – naboj koji je okružen iskrivljenjem kristalne rešetke naziva se polaron
- D** – polaron može putovati duž lanca konjugiranog polimera čime se provodi struja

Do elektrokemijske sinteze dolazi primjenom električne struje kroz elektrode smještene u otopinu koja sadrži monomer polimera, otapalo i dopirajuće sredstvo. Ova metoda omogućava taloženje tankog filma polimera s dobro kontroliranom debljinom (do 20 nm) i morfologijom. Električna struja uzrokuje taloženje i oksidaciju monomera na pozitivno nabijenoj radnoj elektrodi stvarajući netopljive polimerne lance. Svojstva sintetiziranog filma biti će određena nabojem i vremenom, temperaturom, otapalom, dopirajućim sredstvom i elektrodnom sustavom. Elektrokemijska sinteza omogućuje sintezu polimera samo ako se njegov monomer može podvrgnuti oksidaciji u prisustvu električnog naboja. Svi glavni vodljivi polimeri koji se danas upotrebljavaju (npr. PPy, PANI, PEDOT) ispunjavaju ovaj kriterij. [23] Elektrokemijska sinteza može se izvesti pomoću tri tehnike: galvanostatičkom, potenciostatskom i potenciodinamičkom metodom.

2.3.1. POLI(3,4-ETILENDIOKSITIOFEN)

Konjugirani polimer poli(3,4-etilendioksitiofen), skraćeno PEDOT, derivat je politiofena (PTh). Njegova strukturna formula prikazana je na slici 2.10. PEDOT nastaje polimerizacijom bicikličkog monomera 3,4-etilendioksitiofen (EDOT). U usporedbi s PTh, PEDOT ima dioksialkilensku skupinu za premošćivanje na položajima 3 i 4 svojeg heterocikličkog prstena čime se znatno smanjuje razmak između slojeva te redukcijski i oksidacijski potencijal. Zbog toga PEDOT ima dobru električnu i kemijsku stabilnost te bolju vodljivost i toplinsku stabilnost od polipirola (PPy). Ekološki je prihvatljiviji. Zbog niskog oksidacijskog potencijala i relativno uske zabranjene zone ima i odlična spektroskopska svojstva koja drugi polimeri nemaju. Budući da je zabranjena zona PEDOT-a blizu prijelaza iz infracrvenog (IR) u vidljiv dio spektra elektromagnetnog zračenja on pokazuje veliku propusnost za vidljivu svjetlost sunčevog zračenja. [24]



Slika 2.10. Strukturna formula poli(3,4-etilendioksitiofen)-a (PEDOT-a)

Može se sintetizirati kemijski standardnim oksidacijskim reagensima ili elektrokemijskom metodom polimerizacije. U svom oksidiranom stanju PEDOT ima vrlo visoku provodljivost (oko 300 Scm^{-1}). Najčešći oksidansi u kemijskoj polimerizaciji EDOT monomera su željezo(III)klorid ili amonijev persulfat (APS). Reynolds i Kumar [25] su došli do zaključka da se omjerom $[\text{FeCl}_3]/[\text{monomer}]$ koji je veći od 2, dobiva PEDOT djelomično netopiv u organskim otapalima. To je rezultat umrežavanja tijekom polimerizacije. Netopivi PEDOT dobiva se ako je omjer oksidansa i monomera iznad 5. Osim FeCl_3 kao oksidacijsko sredstvo može se upotrijebiti i $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ koristeći imidazol kao bazu. Tako sintetiziran PEDOT je crn i netopiv, a vodljivost mu iznosi čak do 550 Scm^{-1} nakon ispiranja vodom i n-butanolom.

Prednosti elektrokemijske polimerizacije nad kemijskom su debljina polimernog filma, odsustvo oksidacijskih i redukcijskih reagensa te kraći period polimerizacije. Na taj način dobiveni PEDOT je plavo-ljubičaste boje, stabilan u kiselj i alkalnoj sredini i dobre vodljivosti od 300 Scm^{-1} .

Obzirom na širinu zabranjene zone od 1,6 do 1,7 eV PEDOT se nalazi u plavom spektru vidljive svjetlosti ($\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$). Na širinu zabranjene zone moguće je utjecati mijenjanjem stupnja preklapanja π -orbitala uzduž lanca steričkim interakcijama kao i kontroliranjem električnog karaktera π -veza u odnosu na elektron donorske ili elektron akceptorske supstituente koji utječu na HOMO i LUMO π -veze. Takvi polimeri na bazi EDOT-a su plave, ljubičaste, crvene, narančaste, zelene i žute boje. Među reagensima kojima se kontrolira širina zabranjene zone su bifenil, vinilen i karbazol. Pored već navedenih svojstava PEDOT karakterizira i optičko svojstvo elektrokromizma što je povratni optički proces kod materijala s redoks formom različitog UV/Vis apsorpcijskog spektra. Primjenom vanjskog izvora napona na takve materijale njihova obojanost se mijenja ovisno o oksidiranom ili reduciranom stanju materijala. [22] Pošto brzina promjene obojenosti PEDOT-a nije velika komercijalno je neisplativ. Problem je moguće riješiti sintezom nano cijevi definiranih struktura debljine 10 – 20 nm i brzine promjene obojenosti 10 ms.

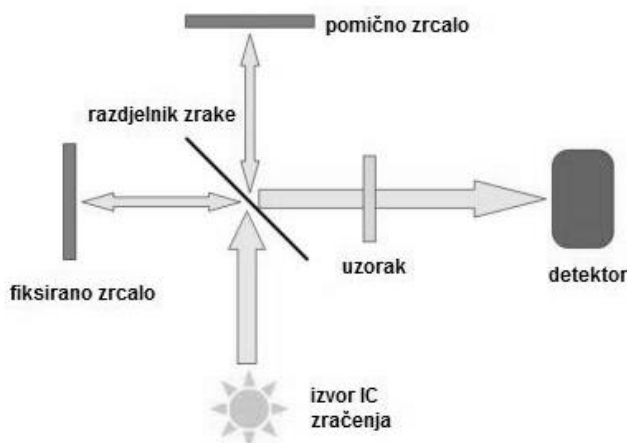
Danas PEDOT ima veliku primjenu u biosenzorici i bioinženjeringu npr. u neutralnim elektrodama, živčanim graftovima i zakrpama za srčani mišić. [26]

2.4. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

Tehnike karakterizacije koriste se kako bi se dobio uvid u molekulska i makromolekulska struktura polimernih materijala, ali i samog fotokatalizatora. Postoje razne metode kojima se određuje sastav i struktura željenog uzorka. Najčešće su to spektroskopske metode kao što je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), toplinske metode kao što je termogravimetrijska analiza (TGA) te metode za određivanje površinske strukture i strukture pora kao što su pretražna elektronska mikroskopija (SEM), difuzna reflektancijska spektroskopija (DRS) i plinska adsorpcijsko-desorpcijska analiza.

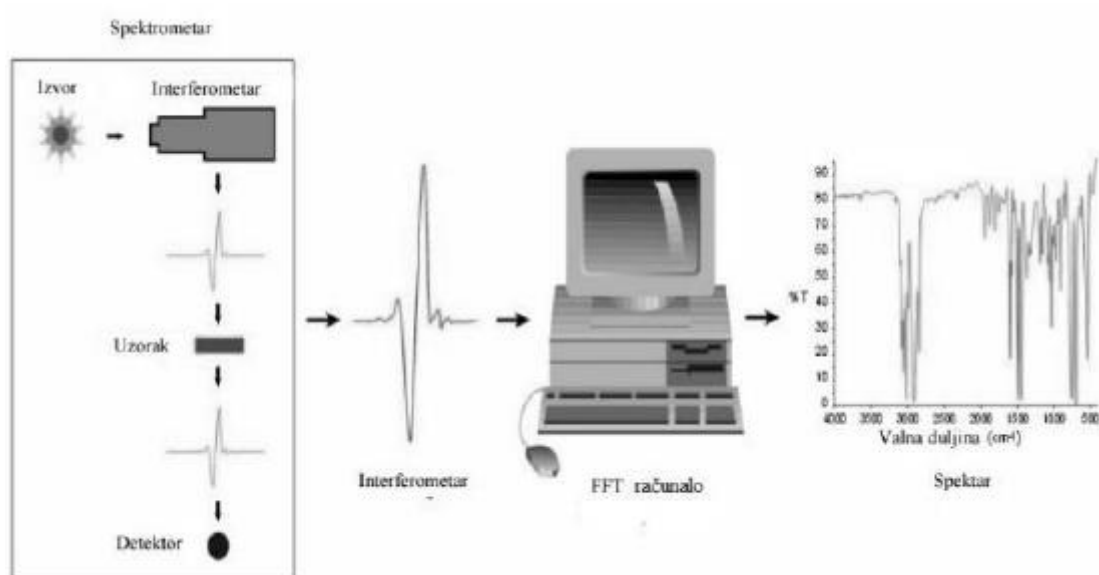
2.4.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) je metoda spektroskopije koja služi za određivanje kemijskog sastava materijala, daje informacije o njegovoj strukturi i konformaciji, a pri tome omogućava snimanje spektra u cijelom infracrvenom (IR) području. Rezultat takvog snimanja je veći broj apsorpcijskih vrpca koje su energetske bliske. Kod FTIR metode uzorak apsorbira infracrvene zrake ili one prolaze kroz njega (Slika 2.11.). Dobiveni spektar predstavlja molekularnu apsorpciju – stvara molekularni otisak karakterističan za taj uzorak. FTIR spektroskopija temelji se na činjenici da molekule apsorbiraju IR zračenje na frekvencijama koje su karakteristične za njihove molekulske strukture. Energija apsorpcije bilježi se kao funkcija smanjivanja frekvencije s lijeva na desno. Mjerenja se vrše pomoću uređaja interferometra. Mjerenjima se dobivaju interferogrami.[27] Valni brojevi su proporcionalni frekvenciji, a izražavaju se u cm^{-1} (Slika 2.12.).



Slika 2.11. Shematski prikaz rada spektrofotometra s Fourierovom transformacijom

Spektrofotometri s Fourierovom transformacijom uređaji su velike osjetljivosti. Podatke cijelog spektra moguće je dobiti u vrlo kratkom vremenu (1 sekunda). Ne sadrže disperzni element, a sve se valne duljine detektiraju i mjere simultano.



Slika 2.12. Princip rada FTIR spektroskopije

Ova spektroskopska metoda primjenjuje se kada je potrebno identificirati nepoznate materijale, odrediti kvalitetu ili postojanost uzorka, odrediti količinu komponenata u mješavinama ili za površinsku karakterizaciju poluvodičkih materijala. [28]

2.4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Termogravimetrijska analiza (TGA) je analitička metoda kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Dobivene informacije govore o termičkoj stabilnosti i sastavu uzorka, međuproduktima i produktima razgradnje. [17]

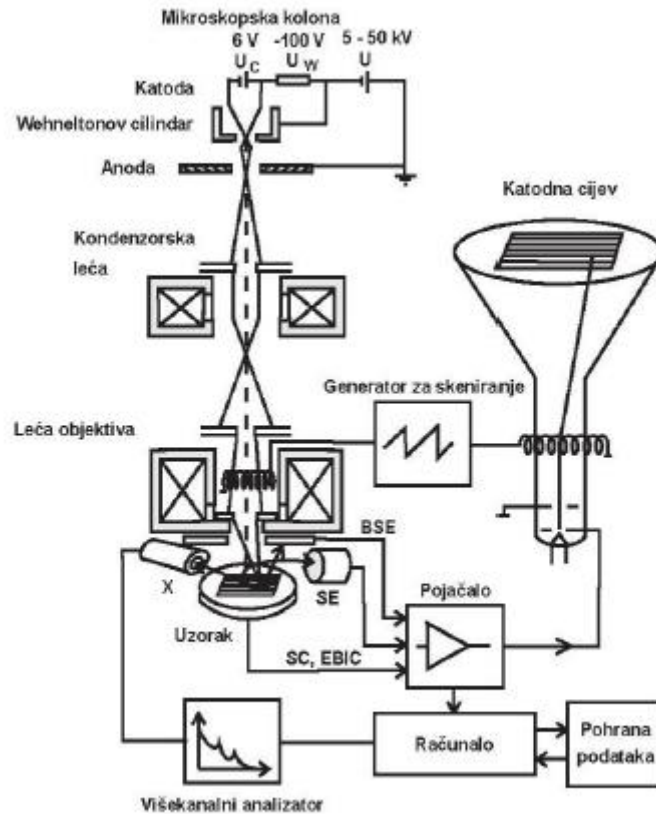
Zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru dolazi do reakcije dekompozicije uzorka. Pri tome nastaju kruti i plinoviti produkti. Isparavanjem plinovitih produkata dolazi do gubitka dijela mase uzorka što rezultira padom mase na gravimetrijskoj krivulji.

Termogravimetrijski analizator sastoji se od grijaćeg prostora unutar kojeg je nosač uzorka – mikrovaga, optičkog senzora i pretvarača. Promjena mase uzorka uzrokuje pomak

nosača uzorka koji se bilježi pomoću optičkog senzora i pretvara u električni signal. Električni signal pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi ili vremenu. Temperaturno područje rada termogravimetrijskog analizatora najčešće se kreće od sobne temperature do 1600 °C. To omogućava praćenje termičke razgradnje svih organskih i većine anorganskih materijala. [29] Mikrovaga omogućava kontinuirano praćenje mase uzorka u funkciji temperature. Uzorak se može zagrijavati ili hladiti ili pak pratiti pri konstantnoj temperaturi, izotermno. TGA krivulja daje informacije o termičkoj stabilnosti i kompoziciji uzorka, međuprodukata i ostataka.

2.4.3. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

Elektronsku mikroskopiju možemo podijeliti na dva osnovna tipa mikroskopije: transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) i pretražna elektronska mikroskopija (SEM). SEM ima prednost pred ostalim mikroskopima u području mjerenja i metoda. Prednosti su rezolucija, dubina polja i mikroanaliza uzorka. Princip rada (Slika 2.13.) zasniva se na mjerenju intenziteta svjetla koje je prošlo kroz ispitivani uzorak te usporedba tog intenziteta s intenzitetom upadne svjetlosti. Elektronski snop pada na površinu uzorka pri čemu elektroni koju imaju veliku energiju prodiru unutar uzorka. Mogućnost prodiranja ovisi o prisutnim komponentama u uzorku, odnosno o atomskim brojevima tih komponenata. Prilikom prolaska kroz površinu materijala elektroni gube dio svoje energije, dolazi do interakcije između elektrona iz snopa i atoma uzorka te se emitira nekoliko vrsta signala. Izvor elektrona koji tvore elektronski snop je najčešće užarena volframova nit. Kontrolu smjera elektronskog snopa i širinu njegovog poprečnog presjeka vrši magnetna leća. Ona utječe na konačnu oštrinu slike. Uzorak kojeg analiziramo smješten je u komori uz više detektora koji detektiraju više vrsta signala i prosljeđuju ih na računalo koje stvara virtualnu sliku. [30]



Slika 2.13. Shematski prikaz rada SEM uređaja [17]

U svakom trenutku procesa snop elektrona osvjetljava samo jednu točku na predlošku. Kako se snop elektrona pomiče od točke do točke signali koji se stvaraju variraju snagom reflektirajući tako različitosti u uzorku. Izlazni signal je stoga periodički tok podataka. Uređaji imaju mogućnost digitalne obrade, odnosno pretvaranje analognih signala iz detektora u skup numeričkih vrijednosti kojima se naknadno koristi na željeni način. Da bi kvaliteta slike bila zadovoljavajuća uzorak mora biti pripremljen nanošenjem na vodljivu površinu čime se sprječava elektriziranje površine uzorka koje negativno djeluje na kvalitetu konačne slike.

2.4.4. DIFUZNA REFLEKTANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Difuzna reflektancijska spektroskopija (engl. *Diffuse Reflectance Spectroscopy* - DRS) u ultraljubičastom, vidljivom i bliskom infracrvenom spektralnom području je metoda koja daje informacije o koordinacijskom okruženju i oksidacijskom stanju iona prijelaznih metala praškastim uzorcima. Kod kapljevityh uzoraka koriste se kvarcne kivete, a kod praškastih

uzoraka koriste se tzv. integrirajuće sfere. Kada se praškasti uzorak koji sadrži čestice veličine od 0,2 do 0,3 μm izloži izvoru zračenja dolazi do raspršenja svjetlosti koje može biti spekularno i difuzno. [31]

Kubelka i Munk su pokazali da je u slučaju difuznog raspršenja svjetlosti s praškastih uzoraka difuzna reflektancija određena izrazom:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S}, \quad (7)$$

gdje je $F(R)$ tzv. reemisiona ili Kubelka-Munkova funkcija, K apsorpcija uzorka, a S koeficijent raspršenja uzorka. Reflektancija (R) eksperimentalno se mjeri kao omjer intenziteta reflektirane svjetlosti s površine praškastog uzorka i intenziteta reflektirane svjetlosti sa savršeno bijelog, referentnog standardnog materijala (npr. MgO i BaSO_4). [32]

U parabolichnoj strukturi vrpce zabranjena zona (E_g) i apsorpcijski koeficijent (α) direktne zabranjene zone kod poluvodiča su povezani jednadžbom:

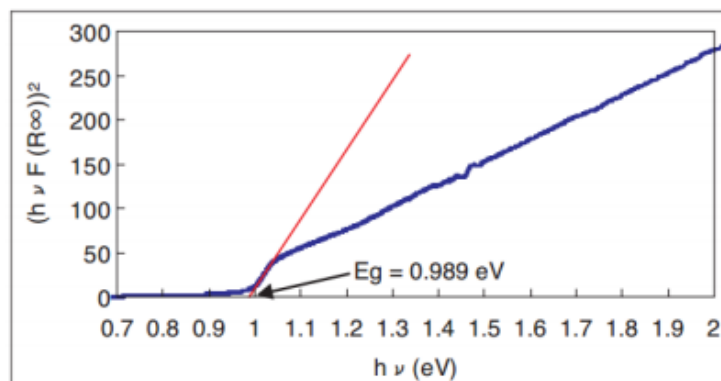
$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (8)$$

gdje je α linearni apsorpcijski koeficijent uzorka, $h\nu$ energija fotona, a C_1 konstanta proporcionalnosti.

Kada se praškasti uzorak raspršuje savršeno difuzno apsorpcijski koeficijent K postaje jednak 2α ($K = 2\alpha$). U tom se slučaju, uzimajući u obzir da je koeficijent raspršenja S konstantan za određenu valnu duljinu može izvesti izraz:

$$[F(R)h\nu]^2 = C_2 (h\nu - E_g). \quad (9)$$

Tako se na temelju jednadžbe (9) iz ovisnosti $[F(R)h\nu]^2$ o $h\nu$ može odrediti širina zabranjene zone E_g iz tzv. Tauc-ovog grafa prikazanog na slici 2.14. [33]



Slika 2.14. Primjer Tauc-ovog grafa

2.4.5. PLINSKA ADSORPCIJSKO-DESORPCIJSKA ANALIZA

Plinska adsorpcijsko-desorpcijska analiza koristi se za određivanje specifične površine uzoraka. Analiza se provodi na temelju teorije Brunauer-Emmett-Teller (BET). Cilj BET teorije je objasniti fizičku adsorpciju molekula plina na čvrstoj površini. Odnosi se na sustave višeslojne adsorpcije. U analizi koriste se inertni plinovi koji kemijski ne reagiraju s uzorkom. Najčešće korišteni plin je dušik (N_2). Standardna BET analiza se najčešće provodi pri temperaturi vrenja dušika ($-196,15\text{ }^\circ\text{C}$). U analizi se također koriste i plinovi kao što su argon i ugljični dioksid. Volumen plina adsorbiranog pri određenom tlaku i konstantnoj temperaturi definira adsorpcijsku izotermu. Na temelju adsorpcijske izoterme određuje se količina plina potrebnog da stvori monomolekulski sloj na površini uzorka i unutar njegovih pora. [17]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Tijekom eksperimentalnog djela diplomskog rada korištene su sljedeće kemikalije:

- Titanijev dioksid (TiO_2), Aeroxide® P25: *Evonik*
Molekulska masa: 79,87 g/mol
- 3,4-etilendioksitiofen (EDOT): *AcrosOrganic*, 99 %
Molekulska masa: 142,18 g/mol
- Klorovodična kiselina (HCl): *CarloErbaReagents*, 37%
Molekulska masa: 36,46 g/mol
- Željezov(III)klorid (FeCl_3): *Sigma-Aldrich*, 97 %
Molekulska masa: 162,21 g/mol
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): *Gram-mol*, 96 %
Molekulska masa: 46,07 g/mol
- Amonijev persulfat (APS)[$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$]: *Kemika*
Molekulska masa: 228.20 g/mol
- Bisfenol A [$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$]: *Sigma Aldrich*
Molekulska masa: 228,29 g/mol
- Demineralizirana voda (H_2O): pripremljena u MiliporMillipack, Direct Q-3

3.2. SINTEZA FOTOKATALIZATORA

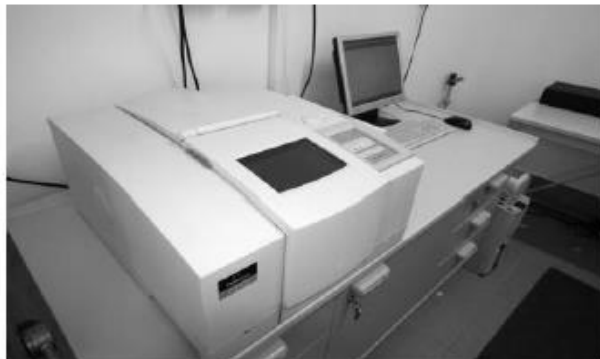
Sinteza kompozita PEDOT/ TiO_2 provedena je kemijskom oksidacijskom polimerizacijom uz pomoć oksidansa željezovog(III)klorida i amonijevog persulfata u omjeru monomera EDOT-a i oksidansa 1:1. Pri tome su se mijenjali molarni udjeli monomera EDOTA-a za oba oksidansa od 2, 6 i 10 %. Reakcije polimerizacija provedene su u šaržnom reaktoru od 500 mL. Monomer EDOT i nanočestice TiO_2 dispergirani su u 450 mL 0,1 M HCl. Kako bi započela reakcija polimerizacije nakon 30 min miješanja na 300 min^{-1} u reaktor je postepeno dodano 50 mL oksidansa otopljenog u 1,0 M HCl. Reakcija polimerizacije provodila se 96 sati pri sobnoj temperaturi (cca $25 \text{ }^\circ\text{C}$) u struji dušika uz neprekidno miješanje

na 300 min⁻¹. Nakon provedene reakcije polimerizacije čestice kompozita PEDOT/TiO₂, odnosno fotokatalizatora dekantirane su i odvojene centrifugiranjem te isprane demineraliziranom vodom i etanolom kako bi se uklonili suvišni (neizreagirani) oksidans i monomer. Nakon toga su čestice fotokatalizatora sušene u sušioniku 24 sata na 60 °C. Isti postupak primijenjen je za oba oksidansa i za sve molarne udjele EDOT-a.

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJE S FOURIEROVIM TRANSFORMACIJAMA

Kemijski sastav uzoraka kompozita PEDOT/TiO₂ karakteriziran je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom. Mjerenja su provedena na FTIR spektrofotometru FTIR Spectrum One, *Perkin Elmer* (Slika 3.1.), korištenjem ATR komore (engl. *Attenuated Total Reflectance*). Za potrebe analize uzorci su u ATR komori bili u praškastom obliku bez prethodne pripreme. Konačni spektrogrami snimljeni su u području valnih duljina $\lambda = 4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.



Slika 3.1. FTIR spektrofotometar Spectrum One, *Perkin Elmer*

3.3.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Za određivanje toplinske stabilnosti kompozitnog fotokatalizatora i korišten je termogravimetar Q500, *TA Instruments* (Slika 3.2.). Uzorci mase cca 10 mg analizirani su u struji zraka brzinom zagrijavanja od 10 °Cmin⁻¹ u temperaturnom području od 25 do 600 °C.



Slika 3.2. Termogravimetar Q500, *TA Instruments*

3.3.3. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

Morfološka struktura kompozita određena je pretražnom elektronskom mikroskopijom na Philips XL30S FEG uređaju (Slika 3.3.) uz napon 5-10 kV. Radi bolje vodljivosti uzorka i uspješnosti analize površina je naparena u plazmi Au/Pd slojem. EDX analiza je provedena uz SiLi detektor.



Slika 3.3. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) XL30S FEG, *Philips*

3.3.4. DIFUZNA REFLEKTANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

UV/Vis refleksija mjerena je za PEDOT/TiO₂ kompozite u području valnih duljina od 250 do 900 nm, rezolucija pri snimanju bila je 1 nm. Mjerenja su provedena na UV/Vis

spektrometru Shimadzu UV-2600u režimu potpune refleksije, u integriranoj sferi uređaja, koristeći BaSO₄ kao standard.



Slika 3.4. UV/Vis spektrofotometar UV-2600, *Shimadzu*

3.3.5. PLINSKA ADSORPCIJSKO-DESORPCIJSKA ANALIZA

Kako bi se odredila specifična površina sintetiziranih kompozitnih fotokatalizatora provedena je plinska adsorpcijsko-desorpcijsko analiza na uređaju Micromeritics Gemini 2380 (Slika 3.5.). Adsorpcija dušika je provedena na temperaturi od 60 °C kako ne bi došlo do razgradnje PEDOT polimera. Specifična površina uzoraka je izračunata po Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodi.



Slika 3.5. Uređaj za plinsku adsorpcijsko-desorpcijsku analizu Gemini 2380, *Micromeritics*

3.4. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

Za sve sintetizirane uzorke provedeno je ispitivanje njihove fotokatalitičke aktivnosti. U tu svrhu bila je pripremljena onečišćena vodena modelna otopina, a kao onečišćenje korišten je Bisfenol A, koncentracije 30 mg/L. Fotokataliza se provodila uz simulirano Sunčevo zračenje s uređajem Oriel Newport (Osram XBO 450W Xe lampa) prikazanim na slici 3.6. Svi eksperimenti su provedeni tako da se otopina BPA ostavila 60 min u mraku kako bi se adsorbirala na površinu katalizatora, nakon čega se 60 min provodila fotokataliza uz uzimanje alikvota uzoraka (2,5 ml) za analizu svakih 15 min. koji su se analizirali na tekućinskom kromatografu visoke učinkovitosti Shimadzu LC-10 serije uz omjer protoka mobilne faze metanol/voda 60/40 i valnom duljinom SPD-M10A UV/DAD detektora od 276 nm (Slika 3.7.). Prije injektiranja uzorci su profiltrirani na Chromafil XTRA RC (0.45 μm) filterima.



Slika 3.6. Simulator Sunčevog zračenja, *Oriel Newport* (lampa: *Osram XBO 450W*)

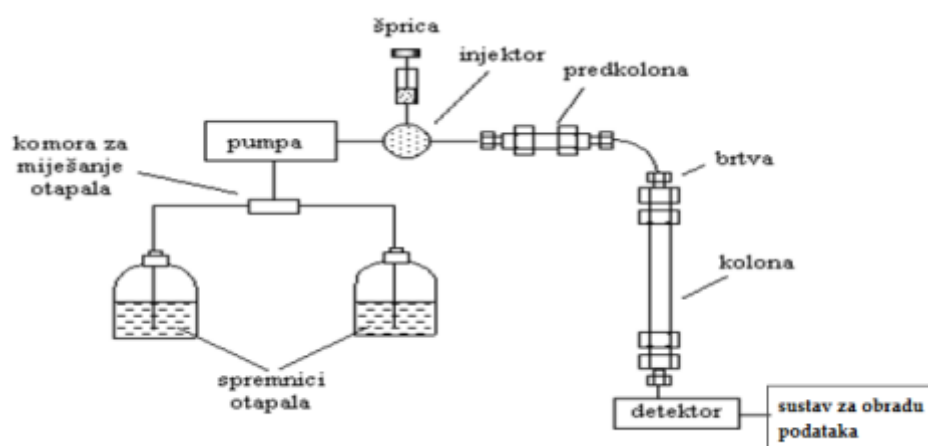


Slika 3.7. Tekućinski kromatograf visoke učinkovitosti LC-10, *Shimadzu*

3.4.1. TEKUĆINSKA KROMATOGRAFIJA VISOKE UČINKOVITOSTI

Tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti (engl. *High Pressure Liquid Chromatography*– HPLC) je metoda odjeljivanja u kojoj tekuća mobilna faza prolazi pod tlakom kroz čeličnu kolonu ispunjenu česticama stacionarne faze noseći molekule uzorka za analizu. Pri tome se uspostavlja ravnoteža između mobilne i stacionarne faze. Čestice

stacionarne faze su veličine od 3 do 10 μm . [34] Tekuća mobilna faza djeluje kao nosač za tekući uzorak. Povišeni tlak uz koji injektirani uzorak prolazi kroz stacionarnu fazu dodatno povećava efikasnost odvajanja. Razdvojene komponente uzorka u koloni identificiraju se na temelju vremena zadržavanja (vremena potrebnog da pojedina komponenta prođe kroz kolonu). Vrijeme zadržavanja (engl. *Retention Time* – R_t) ovisi o prirodi komponente koja se analizira, stacionarnoj fazi i sastavu mobilne faze. HPLC sustav čine spremnik mobilne faze (otapala), pumpa, sustav za unošenje uzorka, kolona, detektor i računalo (Slika 3.8.).



Slika 3.8. Shematski prikaz HPLC uređaja

Razdvajanje supstanci može se provoditi izokratnom ili gradijentnom eluacijom. Bolji kromatogram dobiva se gradijentnom eluacijom pri kojoj se koriste dva ili više otapala različite polarnosti. Nakon što uzorak nošen mobilnom fazom prođe kroz kolonu detektira se u detektoru. Detektorski sustav u HPLC-u nije univerzalan. Ovisno o prirodi uzorka i svojstvima analiziranog spoja koriste se UV, fluorescentni ili ELSD detektori. [35] Detektor je spojen s računalom koje prima električni signal i bilježi ga u obliku kromatograma. Kromatogram predstavlja niz simetričnih elucijskih krivulja (pikova) koji nastaju nakon prolaska analita kroz kolonu i detektor. Odziv detektora ovisan je o koncentraciji sastojka u uzorku i bilježi se kao funkcija vremena zadržavanja čime se na kromatogramu dobivaju pikovi različite površine, odnosno visine i položaja na vremenskoj osi. Svaki pik predstavlja odziv detektora za drugačiji spoj, a njegov položaj na vremenskoj osi služi za identifikaciju sastojka (kvalitativnog sastava uzorka). Na temelju površine ispod pika ili njegove visine dobiva se kvantitativna procjena sastojka u uzorku.

3.4.2. DIZAJN EKSPERIMENTA

Radi poboljšanja učinkovitosti nekog procesa i dobivanja maksimalno mogućih količina informacija iz relativno malog broja eksperimentalnih podataka treba izvršiti statističko planiranje eksperimenta. Za planiranje koristi se statistička metoda planiranja eksperimenata (engl. *Design of Experiments*, DOE). To je metoda koja osigurava podatke o međudjelovanju faktora i djelovanju cijelog sustava. Njom se predviđa ponašanje povezanih faktora u širokom rasponu vrijednosti pa nije potrebno ispitivati sve moguće kombinacije. Za pravilnu upotrebu DOE metode potrebno je dobro poznavati problem, jednostavno planiranje i analizu, prepoznavati i razlike između praktične i statističke važnosti i provoditi eksperimente određenim redoslijedom. Vrijednosti dobivene mjerenjima opisuju se matematičkim jednadžbama koje predstavljaju model. Metodom odzivnih površina (RSM) prikazuje se veza između zavisnih varijabli i niza neovisnih varijabli. Pri tome se koristi kvadratna jednadžba:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3$$

Pri čemu je: Y – odabrani odziv procesa (zavisna varijabla)

β_0 – nulti član („*offset term*“)

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ – koeficijenti linearnog utjecaja (prvog reda)

$\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$ – koeficijenti kvadratnog utjecaja (drugog reda)

$\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ – koeficijenti interakcije

X_1, X_2, X_3 – kodirane nezavisne varijable

Primjenom programskog paketa Design Expert 10.0 (StatEase, SAD) osmišljen je eksperimentalni plan od 14 eksperimenata koji su ispitivali utjecaj procesnih parametara; pH, udio PEDOT-a i koncentracije katalizatora kroz nezavisne varijable X_1, X_2 i X_3 na uklanjanje BPA (Y). Primijenjen je Box-Behnken plan eksperimenta 3^3 s 3 numerička faktora (X_1, X_2, X_3) i 3 razine, a prikazan je u tablici 3.1. Točnost modela izračunata je koeficijentom determinacije R-kvadrat (R^2) te analizom varijance (ANOVA) provedene korištenjem programskog paketa STATISTICA 12.7 (StatSoft&Dell, SAD).

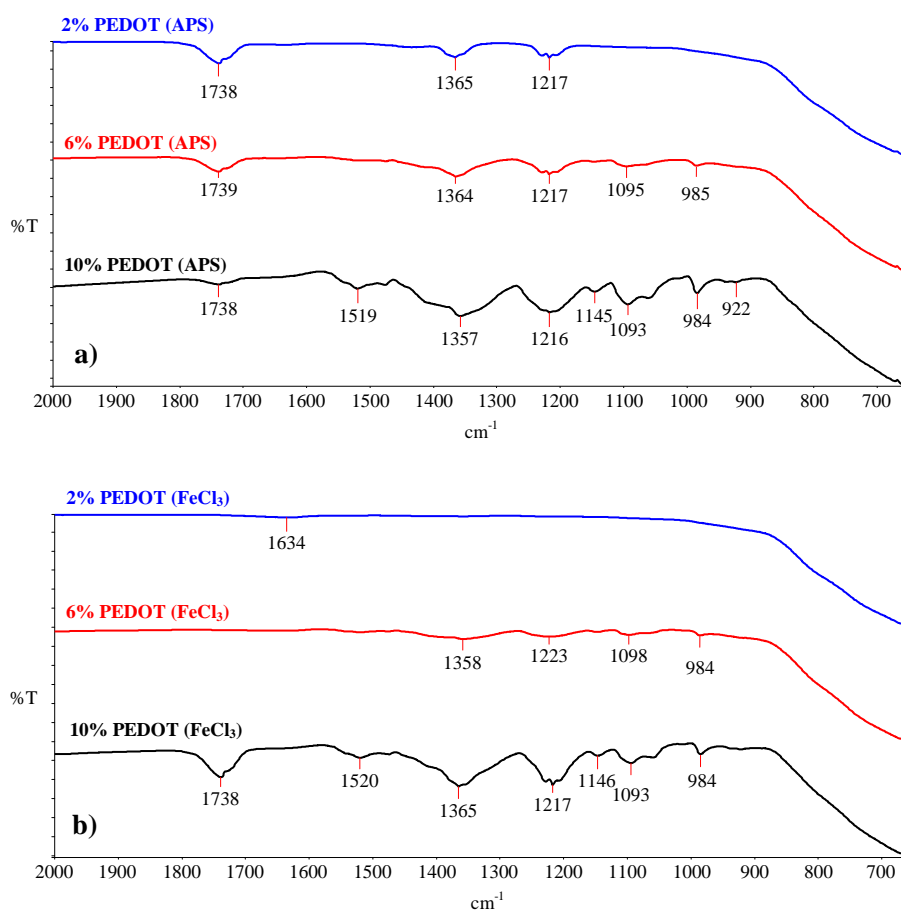
Tablica 3.1. Eksperimentalni raspon i razine nezavisnih varijabli plana eksperimenata

Procesni parametar	Nezavisna varijabla	Razina		
		-1	0	1
pH	X_1	4	7	10
% PEDOT	X_2	2	6	10
γ (fotokat.)/g L ⁻¹	X_3	0,2	1,1	2

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. REZULTATI I DISKUSIJA INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE S FOURIEROVIM TRASFORMACIJAMA

Na slici 4.1. prikazani su rezultati FTIR spektroskopije za sintetizirane polimerne kompozite TiO_2 -PEDOT pri molarnim udjelima monomera EDOT-a od 2, 6, i 10 % uz prisutnost APS i FeCl_3 , koji su kod polimerizacije korišteni kao oksidansi. Na FTIR spektrima za ispitivane kompozitne uzorke vidljive su karakteristične vibracijske vrpce za PEDOT vodljivi polimer i za titanijev dioksid (TiO_2).



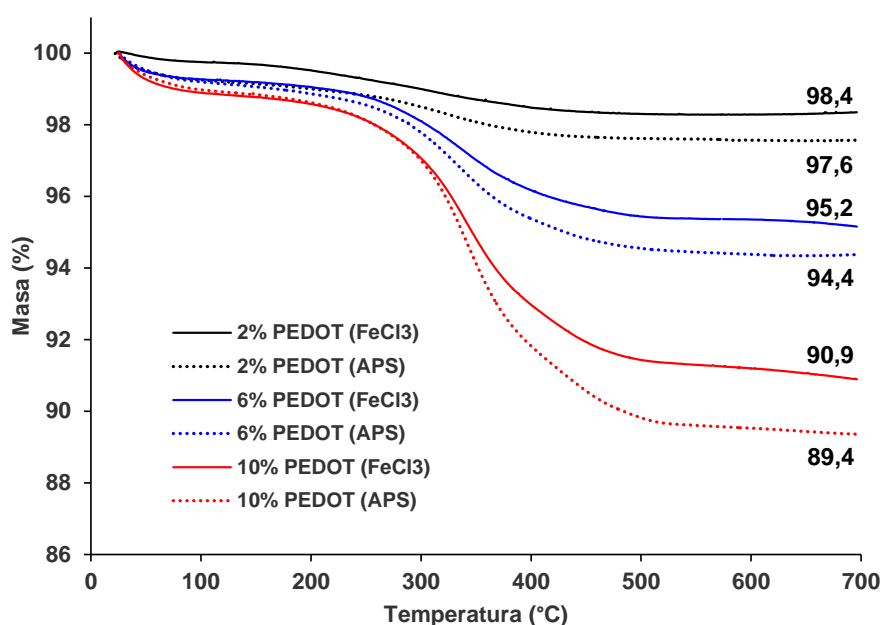
Slika 4.1. FTIR spektri sintetiziranih TiO_2 -PEDOT kompozitnih fotokatalizatora pripremljenih s a) APS oksidansom i b) FeCl_3 oksidansom

Sintetizirani uzorci imaju vidljive karakteristične vibracije PEDOT polimera u području između 1800 cm^{-1} i 900 cm^{-1} te svi uzorci imaju pad transmisije ispod 900 cm^{-1} što ukazuje na

prisutnost TiO_2 . Karakterističan odziv TiO_2 nije vidljiv jer se vibracije Ti-O-Ti veze nalaze na oko 550 cm^{-1} što je izvan prikazanog mjernog područja. Međutim, može se pretpostaviti da upravo za taj pad transmisije ispod 900 cm^{-1} predstavlja Ti-O-Ti vibracijsku vrpcu koja se ne vidi u cijelosti jer je odsječena. Iz toga je moguće zaključiti da je proces polimerizacije bio uspješan i da svi uzorci sadrže obje komponente katalizatora (i PEDOT i TiO_2). Karakteristične vibracije polimera vidljive na 1738 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} i 1365 cm^{-1} te predstavljaju C-C i C=C veze u tiofenskom prstenu. Na valnim duljinama od 1217 cm^{-1} i 1093 cm^{-1} nalaze se vibracije veza istezanja etilen dioksi skupina (C-O-C), a vibracije na 984 cm^{-1} ukazuju na C-S vezu u tiofenskom prstenu. Porastom udjela PEDOT-a očekivano se povećava izraženost vibracijskih vrpca koje odgovaraju polimeru pa iz tog razloga uzorci s 2 % polimera sadrže samo neke od vrpca.

4.2. REZULTATI I DISKUSIJA TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE

Kako bi se ispitala toplinska stabilnost sintetiziranih uzoraka TiO_2 -PEDOT i maseni udio polimera u kompozitu provedena su termogravimetrijska mjerenja u struji zraka. Na slici 4.2. prikazane su TG krivulje za ispitivane uzorke. Vidljivo je da je pri temperaturi do $100\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do gubitka 1 – 1,5 % ukupne mase što se može pripisati izlasku zaostale vode u uzorcima. Glavni stupanj razgradnje svih uzoraka je između 200 i $500\text{ }^\circ\text{C}$ što odgovara razgradnji PEDOT-a. Ostatna masa odgovara udjelu TiO_2 u kompozitu jer je on toplinski stabilan u mjernom području tako da se cjelokupni gubitak mase može pripisati polimeru tj. potpunoj degradaciji organske komponente kompozitnog fotokatalizatora.

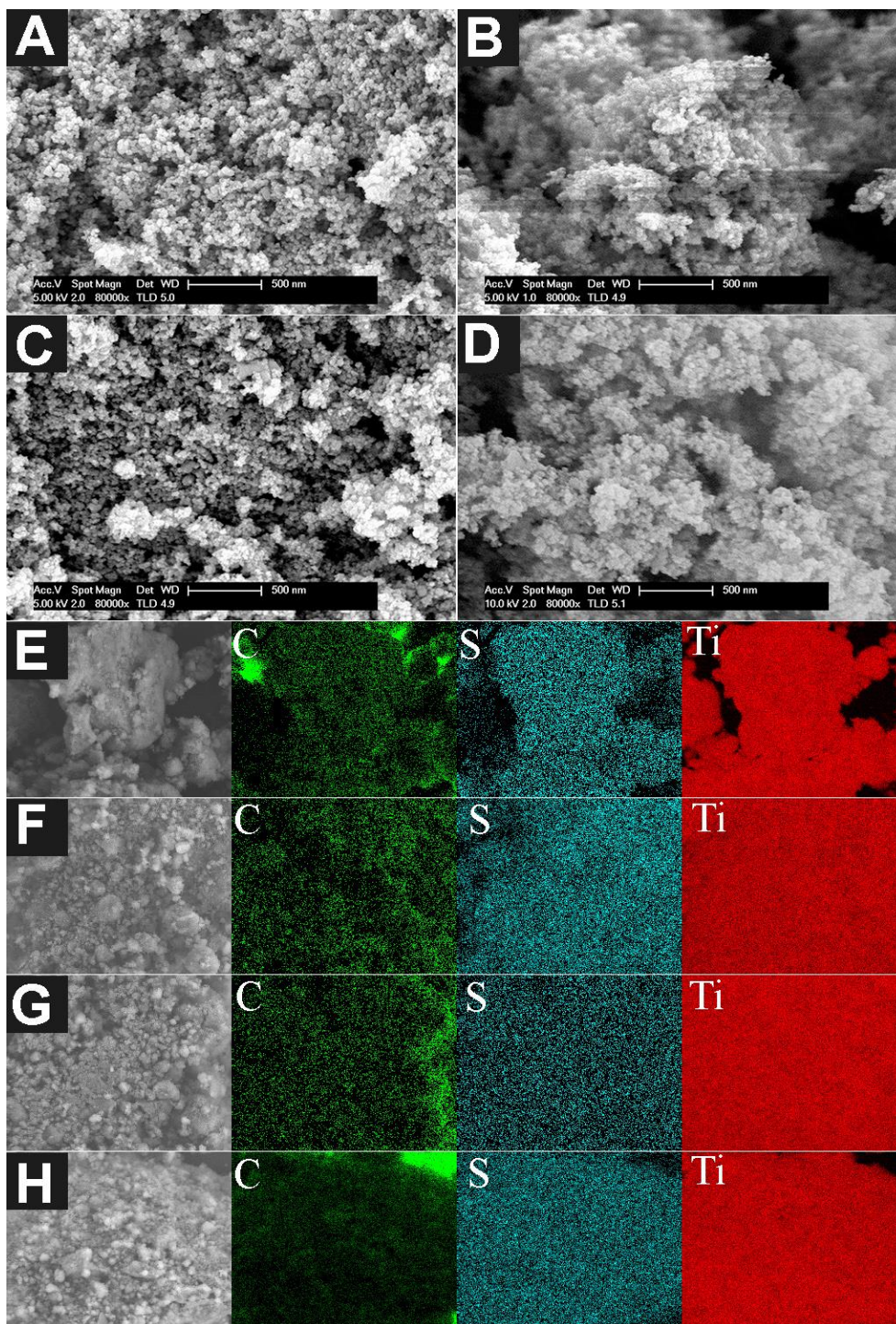


Slika 4.2. TG krivulje sintetiziranih TiO_2 -PEDOT kompozitnih fotokatalizatora i ostatna masa na $700\text{ }^\circ\text{C}$

Pad ostatne mase povećanjem udjela polimera u kompozitu potvrđuje početne molarne udjele EDOT monomera od 2, 6 i 10 % što ukazuje da je proces polimerizacije proveden uspješno i vrlo kontrolirano kod svih uzoraka. Primjetno je da uzorci sintetizirani uz APS imaju oko 1 % veći udio polimera u odnosu na odgovarajuće uzorke sintetizirane uz FeCl_3 što je posljedica malo veće konverzije monomera zbog prisutnosti jačeg oksidansa APS-a.

4.3. REZULTATI I DISKUSIJA PRETRAŽNE ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE

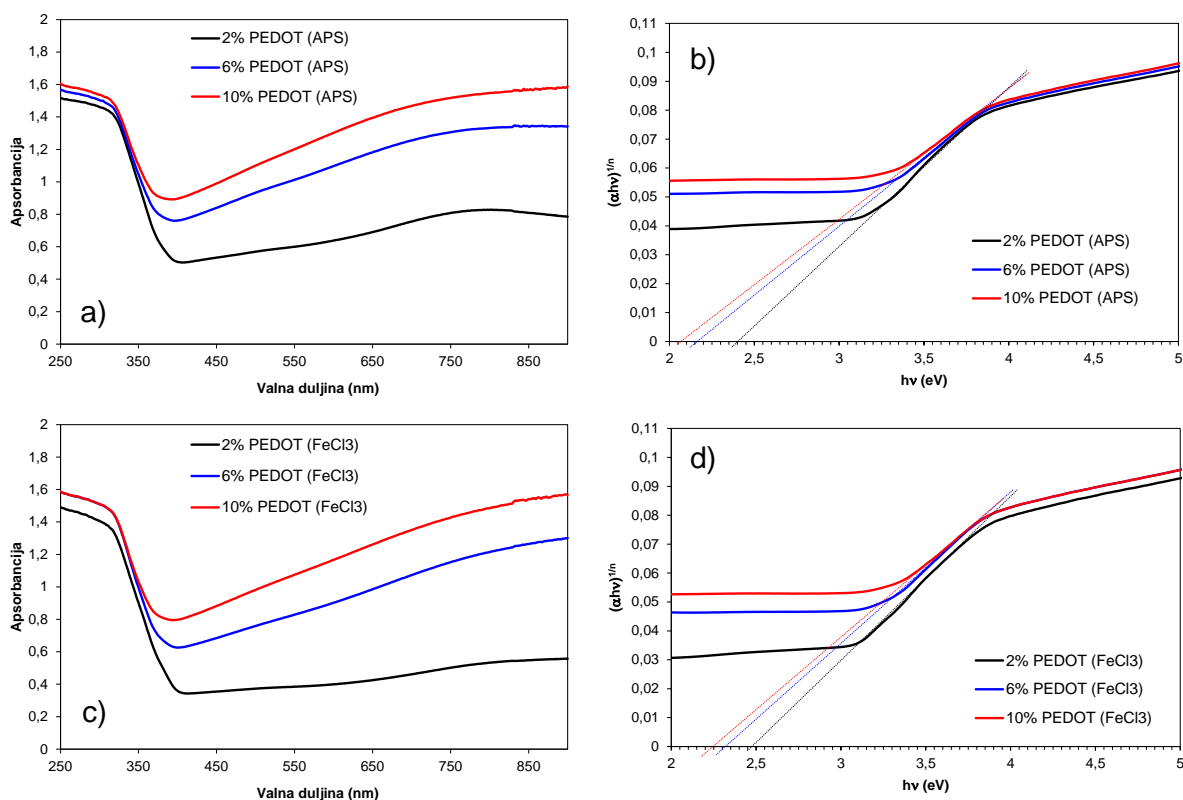
Kako bi se utvrdila morfološka struktura sintetiziranih uzoraka napravljen je niz snimaka pri povećanju 80000x na pretražnom elektronskom mikroskopu, a dobivene snimke prikazane su na slici 4.3. Snimke su napravljene za uzorke s 2 i 10 % PEDOT-a budući da su se za njih očekivale najveće razlike. Kompoziti sintetizirani uz APS oksidans prikazani su na (A) i (C), a sintetizirani uz FeCl_3 na (B) i (D). Na slici (A) vidljiva je vrlo fina struktura sitnih, pretežno sferičnih čestica nalik strukturi čistog TiO_2 što je očekivano jer uzorak sadrži samo 2% PEDOT-a. Na slici (C) vidljiv je blagi porast veličine čestica zbog nastanka veće količine polimera na površini TiO_2 . Kod uzoraka sintetiziranih uz FeCl_3 vidljiva je nešto drugačija struktura čestica za oba udjela PEDOT-a. Vidljivi su veći aglomerati čestica nego uz APS oksidans, a same čestice se čine nepravilnijeg, kristalnijeg oblika što je u skladu s ranijim istraživanjima koja su pokazala da slabiji oksidansi potiču nastanak kristalne strukture [36]. Osim morfologije uzoraka određen je i kemijski sastav EDX analizom kako bi se utvrdila jednolikost prekrivanja površine TiO_2 polimerom, a rezultati su prikazani na slikama (E) do (H). Prikazani su rezultati mapiranja pozicija atoma C i S koji se nalaze u polimeru i Ti koji potječe iz TiO_2 . Vidljiva je jednolika raspodjela atoma C i S kod svih uzoraka koja ukazuje da je površina TiO_2 vrlo jednoliko prekrivena slojem polimera, tj. da nema razdvajanja faza polimera i TiO_2 . Na slici (E) i (H) vidljiva su područja veće koncentracije C atoma ali u ovom slučaju to nije posljedica gomilanja polimera na tom djelu jer se ne vidi povećana koncentracija S atoma već je djelomično vidljiva ugljikova traka kojom se uzorci vežu na površinu nosača uzoraka.



Slika 4.3. SEM slike TiO_2 -PEDOT kompozita: a) PEDOT 2% (APS), b) PEDOT 2% (FeCl_3), c) PEDOT 10% (APS) i d) PEDOT 10% (FeCl_3), i njihovo pripadajuće EDX mapiranje (e, f, g i h)

4.4. REZULTATI I DISKUSIJA DIFUZNE REFLEKTANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE

Rezultati UV/Vis-DRS spektroskopije prikazani su na slici 4.4. u obliku ovisnosti apsorpcije zračenja o valnoj duljini, te odgovarajućih Tauc-ovih grafova dobivenih Kubelka-Munk (K-M) transformacijom UV/Vis spektra. Za sve uzorke vidljivo je da je apsorpcija visoka ispod 300 nm nakon čega dolazi do njenog naglog pada između cca 325 i 400 nm, te ponovnog, kontinuiranog, rasta iznad 400 nm. Vidljivo je da što je veći udio PEDOT-a u kompozitu, to je apsorpcija zračenja u vidljivom djelu spektra veća zbog fotosenzibilnosti polimera. Apsorpcija zračenja ukazuje na fotoaktivnost materijala u određenim dijelovima UV/Vis spektra dok odgovarajuće energije zabranjene zone daju direktnu povezanost. Čisti TiO_2 ima energiju zabranjene zone (E_g) od 3,23 eV [37] što odgovara apsorpciji elektromagnetnog zračenja u UV dijelu spektra, a vidljivo je iz visokih apsorpcija pri valnim duljinama 250 – 350 nm za sve uzorke (Slika 4.4.a i 4.4.b).



Slika 4.4. Difuzni reflektancijski spektri a) TiO_2 -PEDOT(APS) i c) TiO_2 -PEDOT (FeCl_3) kompozita s različitim udjelom PEDOT-a te pripadajući Tauc-ovi grafovi Kubelka-Munk funkcija v. energija fotona (b i d)

K-M transformacije apsorbancija prikazane su na slici 4.4.b) i 4.4.d), te sjecište tangente povučene iz ravnog dijela krivulje i horizontalne osi ($h\nu$) predstavlja širinu zabranjene izražene u eV koja je prikazana u tablici 4.1.

Tablica 4.1. Energija zabranjene zone sintetiziranih kompozitnih fotokatalizatora

katalizator	PEDOT (%)	E_g (eV)
TiO ₂ -PEDOT (APS)	2	2,40
	6	2,20
	10	2,09
TiO ₂ -PEDOT (FeCl ₃)	2	2,49
	6	2,32
	10	2,24

Vidljivo je da svi uzorci imaju znatno niže vrijednosti od čistog TiO₂ te se kreću između 2,09 i 2,49 eV. Porastom udjela PEDOT-a pravilno se smanjuje E_g pri čemu uzorci sintetizirani uz APS oksidans imaju 0,1 – 0,15 eV nižu vrijednost E_g , vjerojatno kao posljedica malo većeg udjela polimera u fotokatalizatoru. Ove vrijednosti energije zabranjene zone ukazuju da se kompozitni fotokatalizator može aktivirati već djelovanjem vidljivog dijela Sunčevog zračenja jer fotoni vidljivog zračenja imaju energiju manju od 3,1 eV, dok to nije moguće uz čisti TiO₂ zbog njegove, ranije navedene, veće energije zabranjene zone.

4.5. REZULTATI I DISKUSIJA PLINSKO ADSORPCIJSKO-DESORPCIJSKE ANALIZE

Specifična površina sintetiziranih kompozitnih fotokatalizatora TiO₂-PEDOT odredila se plinskom adsorpcijsko-desorpcijskom analizom, te su rezultati površine dobiveni BET modelom prikazani u tablici 4.2. Kod oba seta uzoraka specifična površina se smanjuje s povećanjem udjela polimera što je vjerojatno posljedica porasta prosječne veličine čestica budući da su većinom veličina čestica i površina obrnuto proporcionalne. [38] Do smanjenja površine dolazi zbog djelomičnog prekrivanja površine TiO₂ slojem polimera što uzrokuje porast njihove veličine.

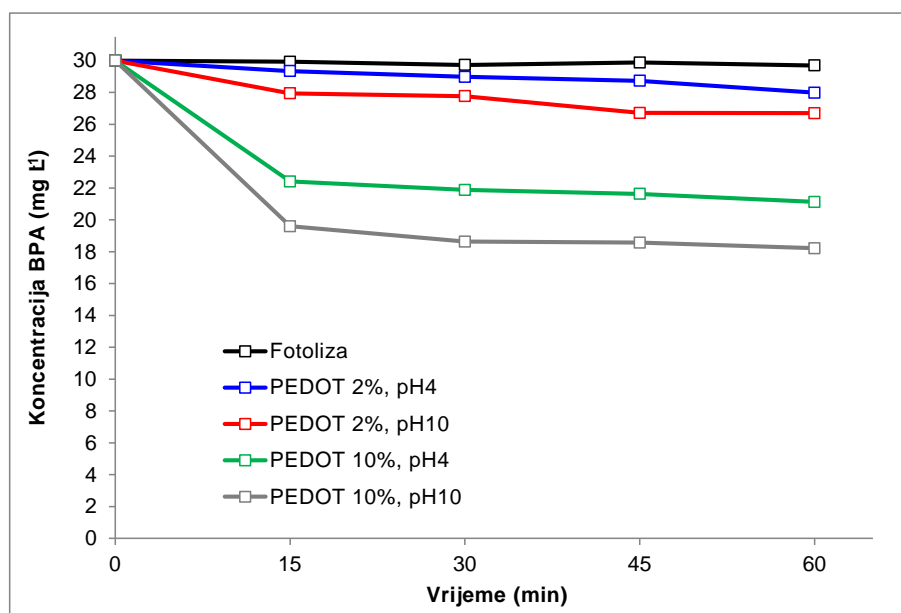
Tablica 4.2. Specifična površina sintetiziranih kompozitnih fotokatalizatora

katalizator	PEDOT (%)	BET (m ² g ⁻¹)
TiO ₂ -PEDOT(APS)	2	45,99
	6	42,61
	10	41,94
TiO ₂ -PEDOT(FeCl ₃)	2	65,72
	6	56,69
	10	44,40

Vidljivo je da su vrijednosti specifične površine kod kompozita nastalog uz prisutnost APS-a manje u odnosu na vrijednosti specifičnih površina kod kompozita nastalog uz FeCl₃. To je vjerojatno posljedica toga što uz prisutnost APS-a kao oksidansa nastaje nešto veća količina polimera kao što je bilo vidljivo iz TGA rezultata pa time i veće čestice. Međutim osim same veličine čestica vrlo je bitan i njihov oblik a iz SEM snimki se vidjelo da uz APS nastaju više pravilne sferične čestice dok uz FeCl₃ nastaju čestice nepravilnijeg oblika što također znatno utječe na povećanje površine. Prema literaturnim podacima za čisti komercijalni Aeroxide® P25 TiO₂ koji se koristio u sintezi njegova površina iznosi 35 – 65 m²g⁻¹ [39] što pokazuje da svi sintetizirani fotokatalizatori imaju specifičnu površinu u potpunosti istog reda veličine kao i čisti TiO₂ što je jedan od ključnih uvjeta za dobar katalizator.

4.6. REZULTATI I DISKUSIJA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI

Prije početka fotokatalitičkih eksperimenata bilo je potrebno utvrditi dolazi li do fotolize BPA tj. njegove razgradnje već samim izlaganjem Sunčevom zračenju bez prisutnosti fotokatalizatora. Također je bilo potrebno utvrditi koliko vremena je potrebno da se u mraku uspostavi adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža molekula BPA na površini sintetiziranih fotokatalizatora, te su rezultati za ta mjerenje prikazani na slici 4.5.



Slika 4.5. Testiranje adsorpcije BPA na fotokatalizatore TiO_2 -PEDOT (APS) u mraku (pH 4 i 10, $\gamma(\text{BPA}) = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $\gamma(\text{TiO}_2) = 2,0 \text{ g L}^{-1}$) i razgradnja BPA izravnom solarnom fotolizom ($\gamma(\text{BPA}) = 30 \text{ mg L}^{-1}$)

Vidljivo je da kod fotolize nema promjene početne koncentraciju BPA tijekom svih 60 min što dokazuje da ne dolazi do razgradnje BPA djelovanjem samo svjetlosti.

Testiranje adsorpcije provedeno je uz uzorke sintetizirane uz APS oksidans pri kombiniranim uvjetima najmanjeg i najvećeg udjela PEDOT-a (2 i 10%), te uz najniži i najviši pH iz plana eksperimenta (4 i 10) i uz najveću koncentraciju fotokatalizatora ($2,0 \text{ g L}^{-1}$). Za sve uzorke najveći dio adsorpcije se dešava već u prvih 15 minuta međutim vidljiv je lagani daljnji pad koncentracije i nakon toga što govori da ravnoteža nije bila u potpunosti uspostavljena tako da se odlučilo miješati 60 min u mraku kako bi se izbjegle moguće pogreške.

Kako bi se ispitala fotokatalitička aktivnost sintetiziranih uzoraka, u skladu s Box-Behnken planom eksperimenta, proveden je niz od 14 eksperimenata s 3 varijable u 3 razine u

skladu s tablicom 3.1. Dvije varijable su uzimale u obzir uvjete fotokatalize (pH i koncentracija fotokatalizatora), a jedna je bila vezana uz sastav fotokatalizatora, tj. udio PEDOT polimera u kompozitu. Kodirane i stvarne vrijednosti varijabli, te rezultati uklanjanja BPA adsorpcijom u mraku, te ukupnim procesom dan je u tablici 4.3. za uzorke TiO₂-PEDOT (APS) i tablici 4.4. za uzorke TiO₂-PEDOT (FeCl₃). Grafički prikaz uklanjanja BPA adsorpcijom i fotokatalizom dan je na slici 4.6. Iz tablice 4.3. vidljivo je da je najveći postotak uklanjanja (jedini > 50 %) postignuto u eksperimentu #1 koji se odvijao uz najniži pH i udio PEDOT-a uz srednju koncentraciju katalizatora. Postotak uklanjanja između 40 i 50% postignut je u eksperimentima #2, #3, #4, #8, #11 i #12 (Tablica 4.3., slika 4.6.) dok su najmanju učinkovitost (< 20 %) pokazali eksperimenti uz najnižu koncentraciju katalizatora pri čemu je proces pri najnižem pH i uz srednji udio PEDOT-a jedini imao učinkovitost manju od 10 %.

Tablica 4.3. Box-Behnken matrica dizajna s tri nezavisne varijable izražene u kodiranim jedinicama i stvarnim vrijednostima, te postotak uklanjanja BPA nakon perioda adsorpcije u mraku i ukupno za uzorke TiO₂-PEDOT (APS)

Eks #	Varijable						Eksperiment	
	Varijabla 1, X ₁		Varijabla 2, X ₂		Varijabla 3, X ₃		Adsorpcija	Ukupno
	kodirano	pH	kodirano	PEDOT, %	kodirano	γ(katalizator) mg L ⁻¹	Uklanjanje, %	
1	-1	4	-1	2	0	1.1	3,60	56,20
2	1	10	-1	2	0	1.1	17,73	45,30
3	-1	4	1	10	0	1.1	30,17	44,90
4	1	10	1	10	0	1.1	33,90	44,53
5	-1	4	0	6	-1	0.2	0,50	9,37
6	1	10	0	6	-1	0.2	12,47	18,93
7	-1	4	0	6	1	2.0	16,47	34,20
8	1	10	0	6	1	2.0	33,00	41,40
9	0	7	-1	2	-1	0.2	9,00	18,17
10	0	7	1	10	-1	0.2	8,67	13,67
11	0	7	-1	2	1	2.0	4,30	41,73
12	0	7	1	10	1	2.0	33,57	46,10
13	0	7	0	6	0	1.1	22,57	27,87
14	0	7	0	6	0	1.1	19,83	28,73

Također se može uočiti da s porastom udjela PEDOT-a u kompozitu raste adsorpcija pa su tako uzorci s 10 % PEDOT-a u kompozitu pri koncentracijama 1,1 i 2,0 g L⁻¹ uklonili preko 30 % BPA već samom adsorpcijom.

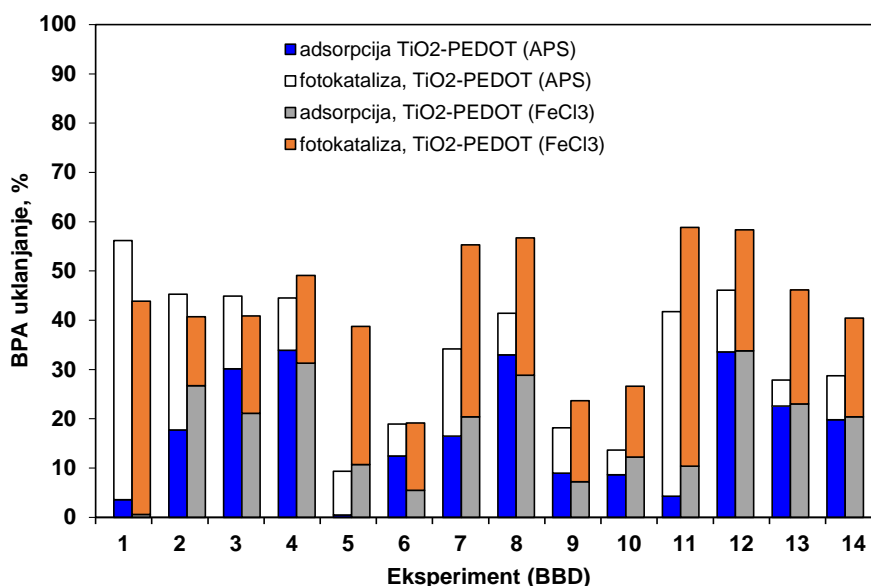
Iz tablice 4.4. i slike 4.6. vidljivo je da je kod uzoraka sintetiziranih uz FeCl₃ oksidans prisutno nešto veće uklanjanje pa tako samo eksperiment #6 ima učinkovitost manju od 20 %, a preko 50 % učinkovitosti je postignuto u eksperimentima #7, #8, #11 i #12. Najučinkovitiji procesi su se pokazali #11 i #12 koji su provedeni pri neutralnom pH, uz najveću koncentraciju katalizatora pri čemu su gotovo jednako učinkoviti bili usprkos tome što je jedan imao 2 a drugi 10 % PEDOT-a u sastavu. I u ovom slučaju je najveća adsorpcija (> 30 %) zabilježena za uzorke s 10 % polimera pri pH7 i pH10 uz koncentracije 1,1 i 2,0 g L⁻¹.

Kako na ovaj način nije bilo moguće utvrditi jasnu pravilnost ponašanja oba sustava, dobiveni rezultati uklanjanja su modelirani koristeći Metodu odzivnih površina (RSM) za adsorpciju u mraku i ukupni proces.

Tablica 4.4. Box-Behnken matrica dizajna s tri nezavisne varijable izražene u kodiranim jedinicama i stvarnim vrijednostima, te postotak uklanjanja BPA nakon perioda adsorpcije u mraku i ukupno za uzorke TiO₂-PEDOT (FeCl₃)

Eks #	Varijable						Eksperiment	
	Varijabla 1, X ₁		Varijabla 2, X ₂		Varijabla 3, X ₃		Adsorpcija	Ukupno
	kodirano	pH	kodirano	PEDOT, %	kodirano	γ(katalizator) mg L ⁻¹	Uklanjanje, %	
1	-1	4	-1	2	0	1.1	0,57	43,90
2	1	10	-1	2	0	1.1	26,73	40,70
3	-1	4	1	10	0	1.1	21,13	40,90
4	1	10	1	10	0	1.1	31,30	49,10
5	-1	4	0	6	-1	0.2	10,70	38,77
6	1	10	0	6	-1	0.2	5,47	19,13
7	-1	4	0	6	1	2.0	20,40	55,33
8	1	10	0	6	1	2.0	28,87	56,70
9	0	7	-1	2	-1	0.2	7,23	23,70
10	0	7	1	10	-1	0.2	12,23	26,60
11	0	7	-1	2	1	2.0	10,40	58,87
12	0	7	1	10	1	2.0	33,80	58,33
13	0	7	0	6	0	1.1	23,00	46,17
14	0	7	0	6	0	1.1	20,40	40,47

Koristeći ovaj pristup moguće je dobiti informaciju o utjecaju procesnih parametara fotokatalitičkog procesa izbjegavajući nepouzdanu podatke koji bi se mogli dobiti koristeći pristup „jednog po jednog parametra“. [40] Za to je potrebno imati točne, značajne (signifikantne) i predviđajuće modele tako da se procjena RSM modela temelji na statističkim parametrima dobivenih analizom varijance (ANOVA) kao što su: Fisherov F -test (F), vjerojatnost (p) i regresijski koeficijenti (R i R^2). Zbog toga je provedena višeregresijska analiza BB matrice dizajna i dobivenih vrijednosti uklanjanje BPA nakon perioda adsorpcije i ukupnog procesa te su dobiveni polinomi prikazani u Tablici 4.5. Tako dobiveni modeli M1 – M4 okarakterizirani su ANOVA-om, a statistički parametri prikazani su u tablici 4.6. za uzorke TiO_2 -PEDOT (APS) i tablici 4.7. za TiO_2 -PEDOT (FeCl_3). Vidljivo je da su svi modeli značajni ($0,0003 < p < 0,0059$) i točni što je vidljivo iz dosta visokih i bliskih vrijednosti R^2 i R_{adj}^2 ($0,956 < R^2 < 0,988$ i $0,884 < R_{adj}^2 < 0,967$). Za uzorke TiO_2 -PEDOT (APS) jedini linearni utjecajni parametar ukupnog procesa je koncentracija katalizatora jer p vrijednost člana modela povezanog s koncentracijom, X_3 , iznosi $<0,0001$, dok su za TiO_2 -PEDOT (FeCl_3) utjecajna sva tri linearna parametra jer su p vrijednosti između 0,0202 i 0,0282. Za proces adsorpcije u mraku za oba seta uzoraka signifikantni su svi linearni parametri.



Slika 4.6. Usporedba uklanjanja BPA uzorcima PEDOT/TiO₂(APS) i PEDOT/TiO₂(FeCl₃) tijekom adsorpcije u mraku i fotokatalize pod simuliranim sunčevim zračenjem

Tablica 4.5. Jednadžbe izvedenih RSM modela za predviđanje uklanjanja BPA uzorcima TiO₂-PEDOT (APS) i TiO₂-PEDOT (FeCl₃) nakon adsorpcije u mraku i ukupnog procesa fotokatalize

Uzorak	Proces	Model #	Jednadžba modela
TiO ₂ -PEDOT (APS)	Adsorpcija u mraku	M1	$Y_1 = 21,20 + 5,79 \times X_1 + 0,94 \times X_1^2 + 8,96 \times X_2 - 0,79 \times X_2^2 + 7,09 \times X_3 - 6,53 \times X_3^2 - 2,60 \times X_1 \times X_2 + 1,14 \times X_1 \times X_3 + 7,40 \times X_2 \times X_3$
	Ukupno	M2	$Y_2 = 28,30 + 1,06 \times X_1 + 8,87 \times X_1^2 - 0,78 \times X_2 + 12,06 \times X_2^2 + 13,29 \times X_3 - 10,45 \times X_3^2 + 4,13 \times X_1 \times X_2 - 1,34 \times X_1 \times X_3 + 2,22 \times X_2 \times X_3$
TiO ₂ -PEDOT (FeCl ₃)	Adsorpcija u mraku	M3	$Y_3 = 22,37 + 4,91 \times X_1 - 0,91 \times X_1^2 + 7,11 \times X_2 - 1,11 \times X_2^2 + 7,61 \times X_3 - 6,10 \times X_3^2 - 2,41 \times X_1 \times X_2 + 2,42 \times X_1 \times X_3 + 3,85 \times X_2 \times X_3$
	Ukupno	M4	$Y_4 = 45,32 + 2,59 \times X_1 - 3,41 \times X_1^2 + 2,84 \times X_2 - 0,76 \times X_2^2 + 16,50 \times X_3 - 3,93 \times X_3^2 - 0,35 \times X_1 \times X_2 - 0,25 \times X_1 \times X_3 + 0,39 \times X_2 \times X_3$

Tablica 4.6. Analiza varijance (ANOVA) RSM modela **M1** i **M2** za predviđanje uklanjanja BPA uzorcima TiO₂-PEDOT (APS) nakon adsorpcije u mraku i ukupnog procesa fotokatalize

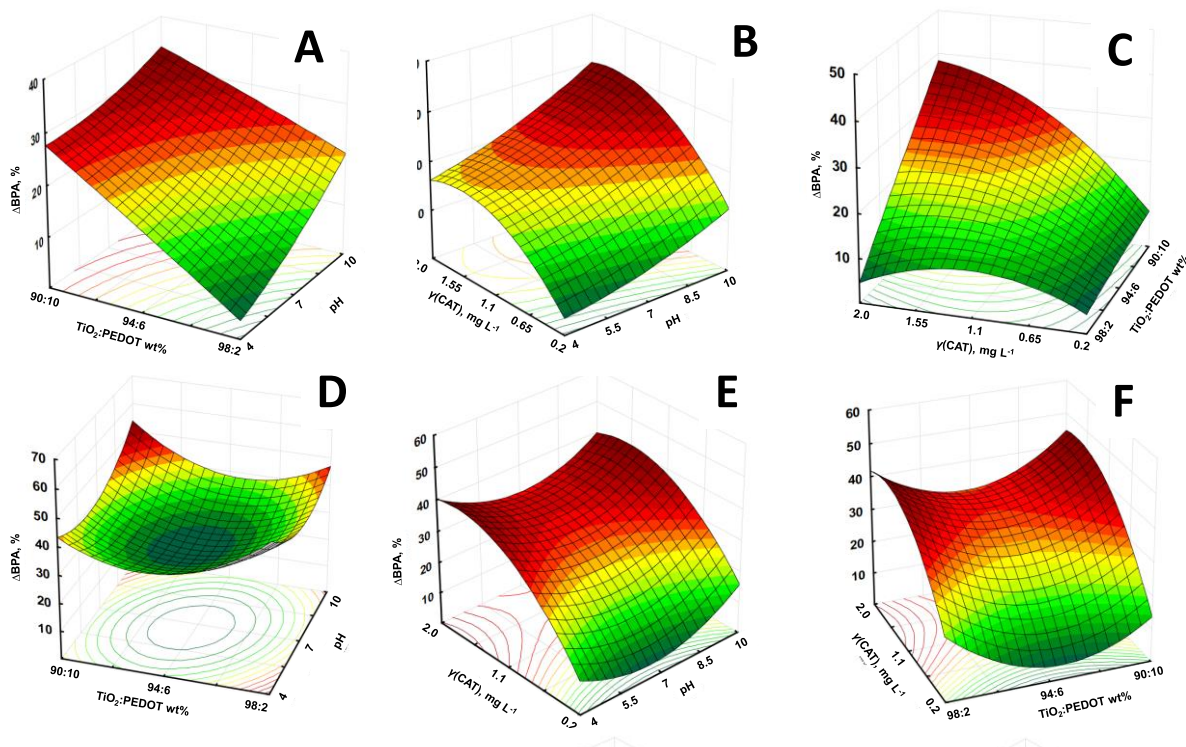
Faktor (kodirano)	Statistička analiza									
	Suma kvadrata		Stupnjevi slobode		Srednja suma kvadrata		<i>F</i>		<i>p</i>	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2
Model	1729,63	2824,96	9	9	192,18	313,88	12,83	29,01	0,0059*	0,0009*
X_1	268,66	9,01	1	1	268,66	9,01	17,93	0,83	0,0082*	0,4033
X_1^2	3,25	290,50	1	1	3,25	290,50	0,22	26,85	0,6612	0,0035*
X_2	642,25	4,81	1	1	642,25	4,81	42,86	0,44	0,0012*	0,5346
X_2^2	2,29	537,25	1	1	2,29	537,25	0,15	49,66	0,7120	0,0009*
X_3	401,86	1412,20	1	1	401,86	1412,20	26,82	130,53	0,0035*	<0,0001*
X_3^2	157,32	402,82	1	1	157,32	402,82	10,50	37,23	0,0229*	0,0017*
$X_1 \times X_2$	27,04	68,31	1	1	27,04	68,31	1,80	6,31	0,2369	0,0536
$X_1 \times X_3$	5,20	7,18	1	1	5,20	7,18	0,35	0,66	0,5815	0,4522
$X_2 \times X_3$	219,04	19,67	1	1	219,04	19,67	14,62	1,82	0,0123*	0,2354
Ostatak	74,92	54,09	5	5	14,98	10,82				
Ukupno	1804,55	2879,05	14	14						

* $p < 0,05$ se smatraju signifikantnim; R^2 (M1 = 0,956; M2 = 0,981); R_{adj}^2 (M1 = 0,884 ; M2 = 0,947)

Tablica 4.7. Analiza varijance (ANOVA) RSM modela **M3** i **M4** za predviđanje uklanjanja BPA uzorcima TiO₂-PEDOT (FeCl₃) nakon adsorpcije u mraku i ukupnog procesa fotokatalize

Faktor (kodirano)	Statistička analiza									
	Suma kvadrata		Stupnjevi slobode		Srednja suma kvadrata		<i>F</i>		<i>p</i>	
	M3	M4	M3	M4	M3	M4	M3	M4	M3	M4
Model	1304,73	2391,86	9	9	144,97	265,76	16,49	46,25	0,0033*	0,0003*
X_1	192,47	53,72	1	1	192,47	53,72	21,89	9,35	0,0054*	0,0282*
X_1^2	3,06	42,84	1	1	3,06	42,84	0,35	7,45	0,5807	0,0413*
X_2	404,13	64,75	1	1	404,13	64,75	45,97	11,27	0,0011*	0,0202*
X_2^2	4,52	2,15	1	1	4,52	2,15	0,51	0,37	0,5057	0,5672
X_3	462,69	2178,99	1	1	462,69	2178,99	52,63	379,17	0,0008*	<0,0001*
X_3^2	137,20	57,06	1	1	137,20	57,06	15,61	9,93	0,0108*	0,0253*
$X_1 \times X_2$	23,33	0,49	1	1	23,33	0,49	2,65	0,09	0,1643	0,7820
$X_1 \times X_3$	23,52	0,25	1	1	23,52	0,25	2,68	0,04	0,1628	0,8446
$X_2 \times X_3$	59,29	0,61	1	1	59,29	0,61	6,74	0,11	0,0484*	0,7581
Ostatak	43,96	28,73	5	5	8,79	5,75				
Ukupno	1348,69	2420,60	14	14						

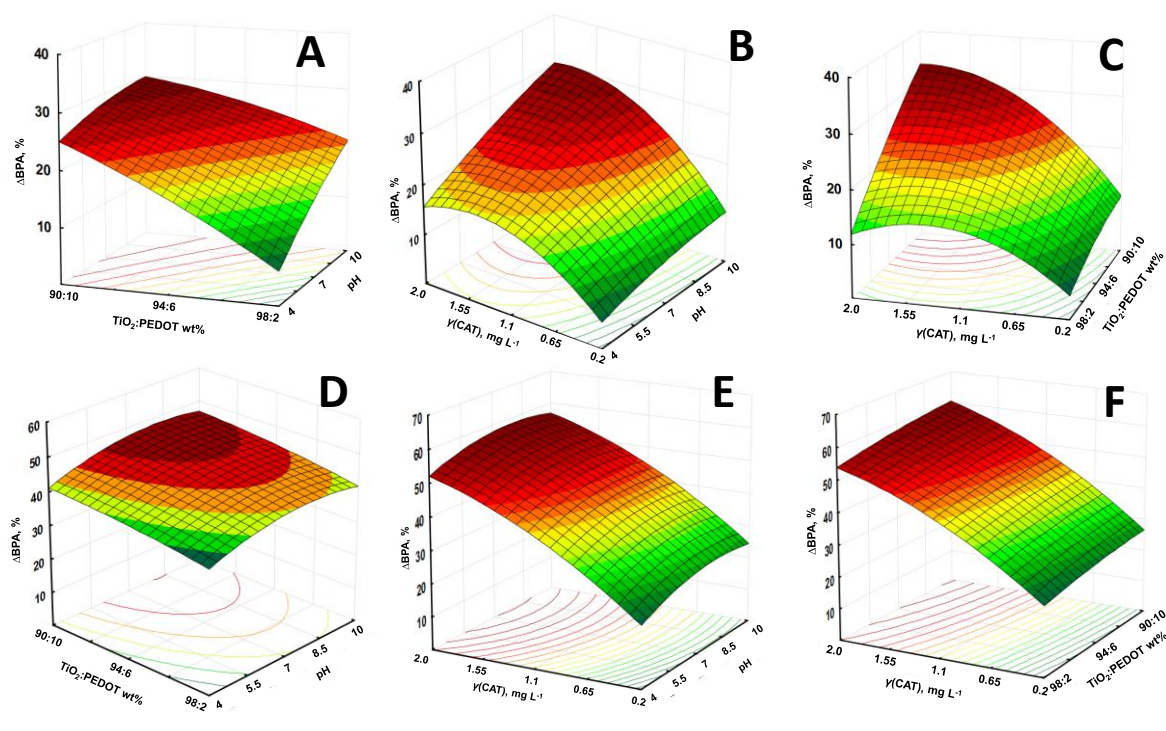
* $p < 0,05$ se smatraju signifikantnim R^2 (M3 = 0,967; M4 = 0,988), R_{adj}^2 (M3 = 0,909 ; M4 = 0,967)



Slika 4.7. 3D odzivne površine i konturni dijagrami koji pokazuju efekte međusobne interakcije početnog pH i udjela PEDOT-a (A i D), pH i γ (katalizatora) (B i E), i udjela PEDOT-a i γ (katalizatora) (C i F) na uklanjanje BPA tijekom adsorpcije u mraku (gornji red) i ukupnog procesa fotokatalize (donji red) uz uzorke TiO₂-PEDOT (APS)

Na slici 4.7. prikazani su 3D grafički prikaz međusobne ovisnosti procesnih parametara dobivenih modelima M1 i M2, pri čemu su u gornjem redu prikazani rezultati uklanjanja BPA adsorpcijom u mraku, a u donjem ukupnim procesom. 3D površine za adsorpciju u mraku (A-C) su slične ali postoje manje razlike. U svim slučajevima učinkovitosti procesa odgovaraju najveće vrijednosti parametara pa se maksimum adsorpcije postiže uz najviši pH, najveći udio PEDOT-a i najveću koncentraciju fotokatalizatora. Međutim može se vidjeti da graf (A) ima „ravan“ oblik odzivne površine, dok u preostalim slučaju (B i C) ima više konveksni oblik što ukazuje da se uklanjanje BPA ne mijenja linearno s promjenom procesnih parametara kao što je bilo u slučaju (A). 3D površine za ukupni fotokatalitički proces pokazuju međusobno značajne razlike grafa (D) u odnosu na grafova (E) i (F). Tako graf (D) ima u potpunosti konkavni oblik s kružnim obrisom utjecaja i minimumom učinkovitost kod srednjih vrijednosti parametara i maksimumima kod svih ekstremnih vrijednosti. Također je vidljivo da za visoku učinkovitost procesa nije nužna visoka adsorpcija što se vidi iz usporedbe (A) i (D). To se moglo primijetiti i u eksperimentalnim rezultatima gdje je u eksperimentu #1

(tablica 4.3., slika 4.6.) postignut najviši postotak uklanjanja uz vrlo nisku adsorpciju. Konkavnost oblika vidljiva je i kod (E) i (F) gdje se također najveća učinkovitost postiže pri najnižem i najvišem pH odnosno udjelu PEDOT-a. Vidi se također i značajan utjecaj koncentracije katalizatora gdje se povećanjem koncentracije povećava i učinkovitost procesa, što potvrđuje rezultate ANOVA-e gdje je parametar koncentracije, X_3 , jedini bio signifikantan ($p < 0,0001$).



Slika 4.8. 3D odzivne površine i konturni dijagrami koji pokazuju efekte međusobne interakcije početnog pH i udjela PEDOT-a (A i D), pH i γ (katalizatora) (B i E), i udjela PEDOT-a i γ (katalizatora) (C i F) na uklanjanje BPA tijekom adsorpcije u mraku (gornji red) i ukupnog procesa fotokatalize (donji red) uz uzorke TiO_2 -PEDOT ($FeCl_3$)

Slika 4.8. prikazuje odzivne površine za eksperimente provedene uz uzorke TiO_2 -PEDOT ($FeCl_3$). Vrlo slično kao i za uzorke uz APS oksidans maksimumi uklanjanja adsorpcijom postižu se pri maksimalnim vrijednostima pH, udjela polimera i koncentracije fotokatalizatora. Oblik odzivnih površina također je vrlo sličan kao i na slici 4.7. pa tako (A) ima više ravni oblik, dok su (B) i (C) konkavni. Značajna promjena vrijednosti uklanjanja BPA s promjenom svakog procesnog parametra jasno ukazuje na njihovu značajnost što je bilo i vidljivo iz ANOVA-e gdje je za sve varijable p bio manji od 0,0054. 3D grafovi za ukupni proces fotokatalize se pak značajno razlikuju u odnosu na uzorke uz APS oksidans. Tako u ovom slučaju sve površine imaju blago konveksni oblik pri čemu se maksimumi

uklanjanja postižu uz najviše koncentracije fotokatalizatora i udjele PEDOT-a uz srednju vrijednost pH. Za razliku od uzoraka sintetiziranih uz APS oksidans gdje je jedini značajni parametar procesa bila koncentracija fotokatalizatora, u ovom slučaju svi parametri imaju veliki utjecaj na učinkovitost uklanjanja što je bilo i za očekivati jer su ANOVA-i svi linearni parametri bili signifikantni ($p \leq 0,0282$). Na temelju modela M2 i M4 određeni su optimalni uvjeti kod kojih je predviđa maksimalni postotak uklanjanja BPA pa se tako za uzorke TiO₂-PEDOT (APS) predviđa maksimalno uklanjanje od 58,44 % pri pH10 uz 10 % PEDOT-a i koncentraciji fotokatalizatora 1,71 g L⁻¹ dok se za uzorke TiO₂-PEDOT (FeCl₃) predviđa maksimalno uklanjanje od 60,65 % pri pH 7,88 uz 10 % PEDOT-a i koncentraciji fotokatalizatora od 2 g L⁻¹.

5. ZAKLJUČCI

Cilj ovog rada bio je ispitati efikasnost sintetiziranog kompozitnog fotokatalizatora PEDOT-TiO₂ različitog sastava tijekom razgradnje organskog onečišćavala bisfenola A uz simulirano Sunčevo zračenje, te optimirati uvjete fotokatalize.

- FTIR rezultati ukazuju da sintetizirani polimerni nanokompoziti sadrže karakteristične vibracijske vrpce za polimer PEDOT i za TiO₂ čime je potvrđena uspješna sinteza kompozitnih fotokatalizatora.
- TG analiza pokazuje pravilan porast udjela polimera u kompozitu povećanjem početnog molarnog udjela monomera EDOT-a, pri čemu uz jači oksidans APS dolazi do veće konverzije monomera.
- SEM analizom utvrđeno je da uz APS nastaje sferična dok uz FeCl₃ nastaje kristalnija morfologija kompozita. Također je EDX analizom potvrđeno da je površina TiO₂ jednoliko prekrivena slojem polimera te da nema razdvajanja polimera i TiO₂.
- UV/Vis-DRS spektroskopija pokazuje da što je veći udio PEDOT-a u kompozitu, to je apsorpcija zračenja u vidljivom dijelu spektra veća a to je vidljivo iz vrijednosti E_g , pri čemu uzorci sintetizirani uz APS oksidans imaju nižu vrijednost E_g .
- Plinskom adsorpcijsko-desorpcijskom analizom utvrđena je velika specifična površina uzoraka koja se smanjuje povećanjem udjela polimera, pri čemu su njene vrijednosti kod kompozita nastalog uz prisutnost APS-a manje.
- Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti pokazalo je da se nešto bolji rezultati uklanjanja BPA postižu kod uzoraka sintetiziranih uz FeCl₃ oksidans.
- Istraživan je utjecaj procesnih parametara (pH, udio PEDOT-a i koncentracija katalizatora) na učinkovitost obrade a u tu svrhu izrađen je Box-Behnken plan 3³ te je korištena metoda odzivnih površina (RSM). Svi razvijeni modeli su signifikantni i dobro opisuje ponašanje sustava u ispitivanom rasponu parametara. Određeni su i optimalni uvjeti pa se za uzorke TiO₂-PEDOT (APS) predviđa maksimalno uklanjanje od 58,44 % pri pH10 uz 10 % PEDOT-a i koncentraciji fotokatalizatora 1,71 g L⁻¹, dok se za uzorke TiO₂-PEDOT (FeCl₃) predviđa maksimalno uklanjanje od 60,65 % pri pH 7,88 uz 10 % PEDOT-a i koncentraciji fotokatalizatora od 2 g L⁻¹.

6. LITERATURA

1. M. Kaštelan-Macan, M. Petrović, *Analitika okoliša*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
2. K. Novaković, *Ocjena efikasnosti fotokatalitičke razgradnje bojila sa PANI/TiO₂ nanokompozitom*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
3. V. Grizelj Šimić, *Kontrola izvora onečišćenja voda*, Hrvatske vode, **24** (2016) 147-160.
4. M. Petrović, V. Tomašić, J. Macan, *Zagađenje okoliša*, M. Kaštela-Macan, M. Petrović, HINUS & Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013., 51-101.
5. S. Vogel, *The Politics of Plastics: The Making and Unmaking of Bisphenol A "Safety"*, American Journal of Public Health, **99** (2009) 559-566.
6. N. Lu, Y. Lu, F. Liu, K. Zhao, *H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ Catalyst-induced Photodegradation of Bisphenol A (BPA): Kinetics, Toxicity and Degradation Pathways*, Chemosphere, **91** (2013) 1266-1272.
7. A. Sonune, R. Ghate, *Developments in Wastewater Treatment Methodes*, Desalination, **167** (2004) 55-63.
8. W. Glaze, J. Kang, D. H. Chapin, *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*, Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, **9** (4) (1987) 335-352.
9. H. Juretić, *Napredni oksidacijski postupci u obradi brodskih balastnih voda*, doktorska disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2007.
10. D. Duprez, F. Cavani, *Handbook of Advanced Methods and Precesses in Oxidation Ctalysis: From Laboratory to Industry*, Imperial College Press, London, 2014.
11. D. Ljubas, *Tehnološka primjena Sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda*, magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000.
12. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surface, Principles, Mechanisms and Selected Results*, Chemical Reviews, **95** (1995) 735-758.
13. R. V. Prihod'ko, N. M. Soboleva, *Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment*, Jurnal of Chemistry, **2013** (2013) 1-8.
14. D. Kosir, *Utjecaj kemijske regeneracije TiO₂/FeZSM5 na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje diklofenaka u vodi pod simuliranim Sunčevim zračenjem*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.

15. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ Photokatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44** (2005) 8269-8285.
16. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija I. dio*, IX izdanje, Školska knjiga, Zagreb 1995.
17. I. Gavran, J. Smolković, *Sinteza novog fotokatalitičkog nanokompozita poli(3,4-etilendiokitiofen)/TiO₂ imobiliziranog na lebdećem pepelu i ispitivanje njegove učinkovitosti pod simuliranim sunčevim zračenjem*, rad za rektorovu nagradu, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
18. V. Tomašić, F. Jović, *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za pročišćavanje zraka*, *Kemija u industriji*, **60** (2011) 387-403.
19. P. Lei, F. Wang, X. Gao, Y. Ding, *Immobilization of TiO₂ Nanoparticles in Polymeric Substrates by Chemical Bonding for Multi-cycle Photodegradation of Organic Pollutants*, *Journal of Hazardous Materials*, **227-228** (2012) 185-194.
20. Lj. Duić, *Vodljivi polimeri*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 1992.
21. R. Balint, N. J. Cassidy, S. H. Cartmell, *Conductive Polymers: Towards a Smart Biomaterial for Tissue Engineering*, *Acta Biomaterialia*, **10** (2014) 2341-2353.
22. <http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/conducting-polymer-nanotubes-electrochemical-synthesis-and-applications-nanotechnology/> (pristup rujan 2018.)
23. E. Song, J.-W. Choi, *Conducting Polyaniline Nanowire and Its applications in Chemiresistive Sensing*, *Nanomaterials*, **3** (2013) 498-523.
24. T.-H. Le, Y. Kim, H. Yoon, *Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers*, *Polymers*, **9** (2017) 150-182.
25. J. R. Reynolds, A. Kumar, J. L. Reddinger, B. Sankaran, S. A. Sapp, G. A. Sotzing, *Unique variable-gap polyheterocycles for high-contrast dual polymer electrochromic devices*, *Synthetic Metals*, **85** (1-3) (1997) 1295-1298.
26. S. Krnjaić, *Povezanost medicine i tehnike u primjeni polimernih materijala*, Veleučilište u Karlovcu, Strojarski odjel proizvodno strojarstvo, Karlovac, 2017.
27. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
28. Z. Hrnjak-Murčić, *Karakterizacija materijala*, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.

29. D. Mutavdžić Pavlović, *Procesna i instrumentalna analiza*, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
30. G. Mršić, S. Žugaj, *Analiza GRS čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX)*, Policija i sigurnost, **16** (3-4) (2007) 179-200.
31. <https://www.ssi.shimadzu.com/products/uv-vis-spectrophotometers/diffuse-reflectance-measurement.html> (pristup kolovoz 2018.)
32. M. Vrankić, *Utjecaj odabranih dopanada na strukturu i mikrostrukturu cinkovoga i barijevoga aluminata*, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2014.
33. M. Tkalčević, *Određivanje energije zabranjene zone Taucovom metodom*, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
34. M. Zovko, *Određivanje udjela histamina u mariniranoj ribi Raman spektroskopijom i HPLC metodom*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2017.
35. J. Ostojić, *Optimizacija i validacija HPLC metode za određivanje aminokiselina*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2017.
36. M. Reza Nabid, S. J. Tabatabaei Rezaei, S. Z. Hosseini, *A novel template-free route to synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with fiber and sphere-like morphologies*, Materials Letters, **84** (2012) 128–131.
37. D. Yang, H. Li, Z. Zheng, Y. Yuan, J. Zhao, E. R. Waclawik, X. Ke, H. Zhu, *An efficient photocatalyst structure: TiO₂(B) nanofibers with a shell of anatase nanocrystals*, Journal of American Chemical Society, **131** (2009) 17885-17893.
38. F. Brandt, D. Bosbach, E. Krawczyk-Bärsch, G. Arnold, T. & Bernhard, 2003, *Chlorite dissolution in the acid pH-range: a combined microscopic and macroscopic approach*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **67** (8) (2003) 1451–1461.
39. <https://products-re.evonik.com/AEROXIDE-TiO2-P-25-EN.pdf> (pristup rujan 2018)
40. M. Kovacic, S. Salaeh, H. Kusic, A. Suligoj, M. Kete, M. Fanetti, U. Lavrencic Stangar, D. D. Dionysiou, A. Loncaric Bozic, *Solar-driven photocatalytic treatment of diclofenac using immobilized TiO₂-based zeolite composites*, Environmental Science Pollution Research, **23** (2016) 17982-17994.

7. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Mihovil Turniški

██

██

██

Obrazovanje:

- 2012. – 2016. Preddiplomski studij – Ekoinženjerstvo, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu
- 2008. – 2012. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga u Zagrebu

Osobne vještine i kompetencije:

Strani jezici: engleski i ruski jezik

Vozačka dozvola: B kategorija