

Sinteza nanokompozitnog ZnO fotokatalizatora; razgradnja Acid Blue 25 bojila

Vrban, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:128770>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Vrban

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Vrbanić

**SINTEZA NANOKOMPOZITNOG ZnO
KATALIZATORA; RAZGRADNJA ACID BLUE
25 BOJILA**

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT

dr. sc. Mark Žic, znan. suradnik, IRB

dr. sc. Zvonimir Katančić, FKIT

Zagreb, rujan 2017.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murgić na uloženom trudu pri izradi završnog rada. Zahvaljujem dr. sc. Marku Žicu sa Instituta Ruđer Bošković, kao neposrednom voditelju rada, na pomoći i stručnim savjetima. Također, veliko hvala i Vanji Gilja, mag. ing. oecoing pomoći, trudu i savjetima tijekom obrade podataka.

Veliko hvala mojim roditeljima i sestri, obitelji i prijateljima na ukazanoj podršci.

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

SAŽETAK

Polianilin/cinkov oksid (PANI/ZnO) nanokompozitni fotokatalizatori sintetizirani su *in-situ*, kemijskom oksidativnom polimerizacijom monomera anilina uz prisustvo ZnO nanočestica. Sinteza PANI/ZnO nanokompozitnih fotokatalizatora provodila se u kiselom vodenom mediju i u neutralnom mediju s određenim udjelom organskog otapala (dietilen glikol). Pri sintezi PANI/ZnO nanokompozitnih fotokatalizatora u kiselom mediju modificiran je maseni odnos monomera anilina i cinkovog oksida (50%, 100%, 200%) te su dobiveni uzorci PANI/0,5ZnO, PANI/1ZnO i PANI/2ZnO. Sinteza PANI/ZnO nanokompozitnih fotokatalizatora u neutralnom mediju provodila se s različitim koncentracijama dietilen glikola (0,02 mol/dm³, 0,024 mol/dm³, 0,04 mol/dm³). Maseni odnos monomera anilina i cinkova oksida pri sintezi u neutralnom mediju iznosio je 75 %. Sintezom u neutralnom mediju s određenim udjelom organskog otapala dobivena su tri uzorka (15PANI/ZnO/0,02DEG, 15PANI/ZnO/0,024DEG, 15PANI/ZnO/0,04DEG). Čisti ZnO i sintetizirani PANI/ZnO nanokompozitni fotokatalizatori karakterizirani su FTIR spektroskopijom te određivanjem elektrovodljivosti. Fotokatalitička učinkovitost PANI/ZnO nanokompozitnih fotokatalizatora je bila ispitivana razgradnjom Acid Blue 25 bojila pod djelovanjem simulirane Sunčeve svjetlosti i mjerenjem apsorbancije na UV/Vis spektrometru. Rezultati istraživanja pokazuju da PANI/ZnO nanokompozitni fotokatalizatori sintetizirani u kiselom vodenom mediju pokazuju značajnu adsorpcijsku moć i manju efikasnost fotokatalitičke razgradnje AB25 bojila, a PANI/ZnO nanokompoziti fotokatalizatori sintetizirani u vodenom mediju s određenim udjelom organskog otapala slabiju adsorpcijsku moć te znatno višu efikasnost fotokatalitičke razgradnje AB25 bojila.

Ključne riječi: PANI/ZnO nanokompozitni fotokatalizatori, FTIR spektroskopija, fotokatalitička efikasnost, Acid Blue 25 bojilo

SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITE ZnO PHOTOCATALYST; DEGRADATION OF ACID BLUE 25 DYE

SUMMARY

Polyaniline/zinc oxide (PANI/ZnO) nanocomposites were synthesized by the chemical oxidative *in-situ* polymerization of monomer aniline with the presence of ZnO nanoparticles. Synthesis has been carried out in acidic aqueous solution and in neutral aqueous solution with predefined percentage of organic solvent (Diethylene glycol). Samples PANI/0,5ZnO, PANI/1ZnO and PANI/2ZnO were synthesized in the acidic medium and the mass ratio of aniline monomer and zinc oxide was modified (50%, 100%, 200%). Synthesis of the PANI/ZnO nanocomposite photocatalysts in the neutral medium was carried out with different concentrations of diethylene glycol (0,02 mol / dm³, 0,024 mol / dm³, 0,04 mol / dm³). The mass ratio of aniline and zinc oxide monomers in neutral media was 75%. Three samples (15PAN / ZnO / 0.02DEG, 15PAN / ZnO / 0.024DEG, 15PAN / ZnO / 0.04DEG) were synthesized in a neutral medium with a specific amount of organic solvent. Pure ZnO and PANI/ZnO nanocomposite photocatalysts were characterized by FTIR spectroscopy and electroconductivity. Photocatalytic efficiency of PANI/ZnO nanocomposite photocatalysts were investigated by the degradation of Acid Blue 25 dye under simulated solar irradiation and by measuring the absorbance with the UV/Vis spectrometer. The results of the research show that PANI / ZnO nanocomposite photocatalysts synthesized in acidic aqueous medium exhibit significant adsorption ability and lower efficiency of photocatalytic degradation of AB25 dye and PANI / ZnO nanocomposites synthesized in aqueous medium with a certain amount of organic solvent lower adsorption ability and significantly more efficiency of photocatalytic degradation of AB25 dye.

Keywords: PANI/ZnO nanocomposite photocatalyst, FTIR spectroscopy, Photocatalytic efficiency, Acid Blue 25 dye

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. FOTOKATALIZA	3
2.1.1. <i>Mehanizam djelovanja fotokatalizatora</i>	4
2.1.2. <i>Oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja otpadnih voda.....</i>	6
2.2. CINKOV OKSID	8
2.3. VODLJIVI POLIMERI.....	9
2.3.1. <i>Polianilin</i>	10
2.4. ORGANSKA BOJILA	14
2.5. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA	16
2.5.1. <i>FTIR spektroskopija</i>	16
2.5.2. <i>Elektrovodljivost.....</i>	17
2.5.4. <i>UV/Vis spektroskopija</i>	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
3.1. MATERIJALI	20
3.2. SINTEZA PANI/ZNO FOTOKATALIZATORA.....	21
3.2.1. <i>Sinteza u vodenoj otopini organskog otapala</i>	21
3.2.2. <i>Sinteza u vodenom kiselom mediju</i>	22
3.4. METODE KARAKTERIZACIJE	23
3.4.1. <i>FTIR spektroskopija</i>	23
3.4.2. <i>Elektrovodljivost.....</i>	23
3.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST	24
3.3.1. <i>Adsorpcija</i>	24
3.3.2. <i>Fotokataliza.....</i>	24
4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. ANALIZA REZULTATA FTIR SPEKTROSKOPIJE	26
4.2. ANALIZA REZULTATA ELEKTROVODLJIVOSTI.....	29
4.3. ANALIZA REZULTATA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI	31
4.3.1. <i>Adsorpcija Acid Blue 25 bojila na fotokatalizator</i>	31
4.3.2. <i>Fotokatalitička razgradnja Acid Blue 25 bojila.....</i>	34
5. ZAKLJUČCI	37
6. SIMBOLI	38
7. LITERATURA.....	39
8. ŽIVOTOPIS	41

1. UVOD

Važnost razvoja novih metoda obrade otpadnih voda je sve veća pošto se povećava složenost organskih onečišćenja u otpadnim vodama koje mogu naštetiti zdravlju ljudi i biološkim procesima u prirodi. Osobito industrijske otpadne vode mogu sadržavati razne spojeve koji se ne mogu razgraditi biološkim procesima u prirodi već dolazi do akumulacije takvih spojeva.

U ovom radu obrađuje se razgradnja organskih bojila koja su jedna od najupotrebljavanijih umjetnih bojila, a koriste se pri bojanju papira, kože, izradi ambalaža i drugih proizvoda. Organska bojila su ksenobiotici koji su podložni bioakumulaciji, a zbog alergijskih, kancerogenih, mutagenih i teratogenih svojstava nerijetko su prijetnja zdravlju ljudi i očuvanju okoliša [1]. Procesi pročišćavanja otpadnih voda dijele se na biološke, kemijske, fizikalne i fizikalno-kemijske procese. Konvencionalne metode pročišćavanja otpadnih voda, u koje se ubrajaju kemijska koagulacija, adsorpcija i aktivni mulj imaju svoja ograničenja. Najveće ograničenje ovih metoda su visoki troškovi rada. Stoga se proučavaju alternativne metode pročišćavanja otpadnih voda [2]. Jedna od uspješnih alternativnih metoda prevođenja organskih onečišćenja u spojeve bezopasne za okoliš je poluvodička fotokatalitička razgradnja [3]. Najkorišteniji fotokatalizatori su TiO_2 i ZnO zbog svoje reaktivnosti i stabilnosti pri različitim vrijednostima pH. ZnO je slične reaktivnosti kao TiO_2 budući da imaju slične vrijednosti energije zabranjene zone [4]. Zbog prisutnosti unutrašnjih nečistoća elektronska mobilnost ZnO ($200 - 300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) je mnogo veća od elektronske mobilnosti TiO_2 ($0,1 - 4,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) što smanjuje električni otpor i povećava efikasnost prijenosa elektrona. Osim toga, ZnO apsorbira veliki dio svjetlosti iz UV spektra te pokazuje bolje rezultate u pročišćavanju vode pod UV zračenjem u uspoređi s TiO_2 . Također, velika prednost ZnO je niska cijena u uspoređbi s drugim poluvodičima što bitno utječe na isplativost pročišćavanja većih količina otpadnih voda. [5]

Nedostatak ZnO je fotokorozivnost te velika topljivost u kiselom i lužnatom mediju. Fotokatalitička aktivnost ZnO je ograničena na UV dio spektra jer je ZnO poluvodič s energijom zabranjene zone od 3.37 eV i može se aktivirati zračenjem valne duljine koja je manja od 387 nm što čini samo 5% Sunčeva zračenja [4]. Kako bi se povećavala aktivnost ZnO čestica u vidljivom dijelu spektra može ga se dopirati s vodljivim polimerom. U našem slučaju vodljivi polimer biti će polianilin (PANI) koji s ZnO čini nanokompozit PANI/ ZnO . Nanokompozit će se prirediti

pomoću kemijske oksidativne *in-situ* polimerizacije anilina uz dodatak ZnO nanočestica. Prisustvo vodljivog polimera na ZnO može uvelike smanjiti proces rekombinacije fotoinduciranih elektrona sa šupljinama što za posljedicu ima veći broj slobodnih elektrona i šupljina koji svojim djelovanjem dalje razgrađuju organske spojeve [3]. Dopiranjem ZnO polianilinom želi se postići veća fotokatalitička aktivnost na širem području vidljivog dijela spektra.

Stoga, cilj ovoga rada bio je *in-situ* sintezom kod različitih uvjeta pripremiti PANI/ZnO nanokompozitni fotokatalizator, kemijskom oksidativnom polimerizacijom i ocijeniti njegovu fotokatalitičku aktivnost tijekom procesa pročišćavanja otpadnih voda, tj. razgradnjom Acid Blue 25 bojila (AB25) pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja.

2. OPĆI DIO

2.1. FOTOKATALIZA

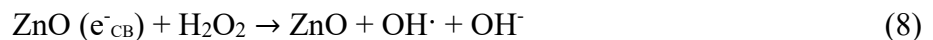
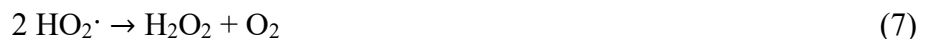
Fotokataliza je proces u kojemu dolazi do pokretanja i ubrzavanja kemijskih reakcija u prisustvu katalizatora i svjetlosti. Fotokatalizator je tvar koja apsorbira kvant svjetlosti pri čemu se aktivira i na taj način inicira reakciju te značajno utječe na brzinu iste te kemijske reakcije. Fotokataliza se može provoditi u jednoj fazi (plinovitoj ili kapljevitoj) te tada govorimo o homogenoj fotokatalizi. U koliko se fotokataliza odvija u prisustvu čvrstoga fotokatalizatora tada je riječ o heterogenoj fotokatalizi. Fotokatalitički proces započinje kada foton jednake ili veće energije od energije zabranjene zone poluvodičkog fotokatalizatora dođe u kontakt s fotokatalizatora. Tada dolazi do pobuđivanja elektrona koji prelazi u vodljivu vrpcu poluvodiča, a u valentnoj vrpici ostaje pozitivna šupljina [4]. Pobuđeni elektroni i pozitivne šupljine reagiraju s molekulama adsorbiranim na površini katalizatora te dolazi do stvaranja OH^\cdot i $\text{O}_2^{\cdot-}$ radikala koji reagiraju s organskim spojevima te ih prevode u manje štetne međuprodukte ili ih u potpunosti mineraliziraju. U poluvodičkoj fotokatalizi najbitniji su OH^\cdot radikali jer imaju velik oksidacijski potencijal (2.8 V) i jako brzo reagiraju s organskim spojevima. Druga značajna reakcija je između elektrona u vodljivoj vrpici i adsorbiranoga O_2 jer sprječava rekombinaciju elektrona u vodljivoj vrpici i pozitivnih šupljina u valentnoj vrpici, te u reakciji nastaje $\text{O}_2^{\cdot-}$ koji sudjeluje u degradaciji organskih spojeva u manje štetne spojeve [6]. Na efikasnost heterogenog fotokatalizatora utječu i morfološka obilježja čestica, energija zabranjene zone poluvodiča te brzina rekombinacije. Na većinu gore navedenih svojstva poluvodičkoga fotokatalizatora može se utjecati dopiranjem s vodljivim polimerima. Homogena fotokataliza je bitna za prirodno pročišćavanje voda. U pročišćavanju vode dobra fotokatalitička svojstva pokazuje Fentonov reagens koji je smjesa iona željeza i vodikovog peroksida. Djelovanjem UV svjetlosti na Fentonov reagens dolazi do stvaranja OH^\cdot radikala koji sudjeluju u mineralizaciji organskih tvari. Na fotokatalitička svojstva Fentonovog reagensa utječe pH otopine, koncentracija H_2O_2 , željezovih iona i temperatura [7]. Prva su fotokatalitička istraživanja izvedena 1911. u Njemačkoj gdje se proučavalo obezbojenje Berlinsko modre boje s poluvodičkim ZnO fotokatalizatorom. Današnja primjena i istraživanja fotokatalize većinom su bazirana na poluvodičke fotokatalizatore jer su se pokazali učinkoviti pri razgradnji raznih organskih tvari u otpadnim vodama. Prednost fotokatalize u odnosu na klasičnu katalizu je mogućnost korištenja svjetlosne energije Sunca za aktivaciju fotokatalizatora, dok se u klasičnoj katalizi mora dovesti energija u obliku topline što bitno utječe na ekonomičnost.

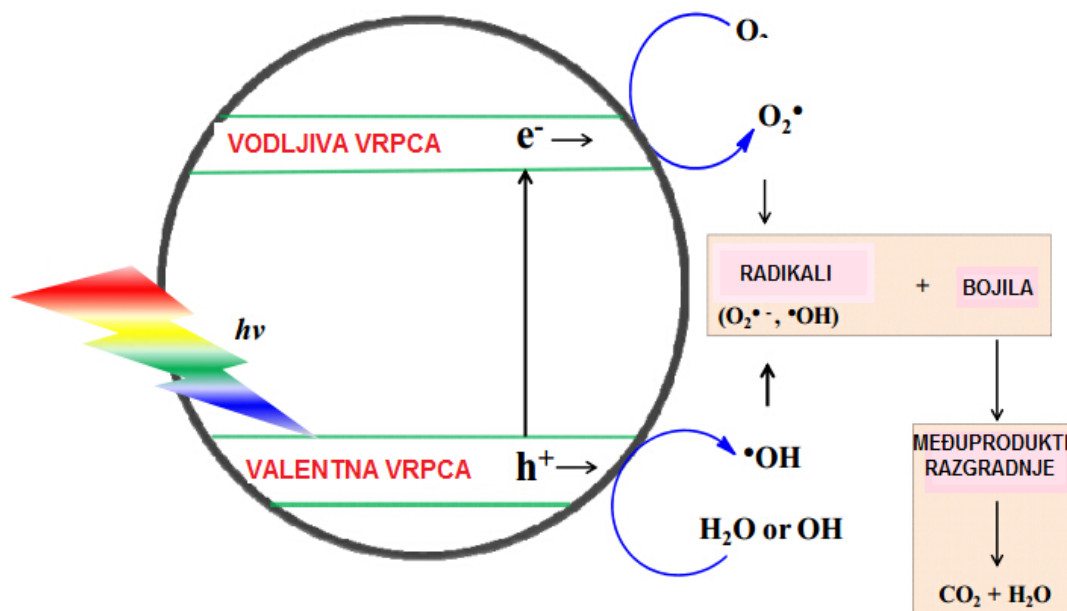
2.1.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora

Fotokatalitička reakcija započinje kada poluvodički fotokatalizator (npr. ZnO) apsorbira svjetlo iz UV ili vidljivog dijela spektra čija je energija jednaka energiji foton što dovodi do prijelaza elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu katalizatora te pritom dolazi do stvaranja šupljine u valentnoj vrpci (Slika 2.1.).



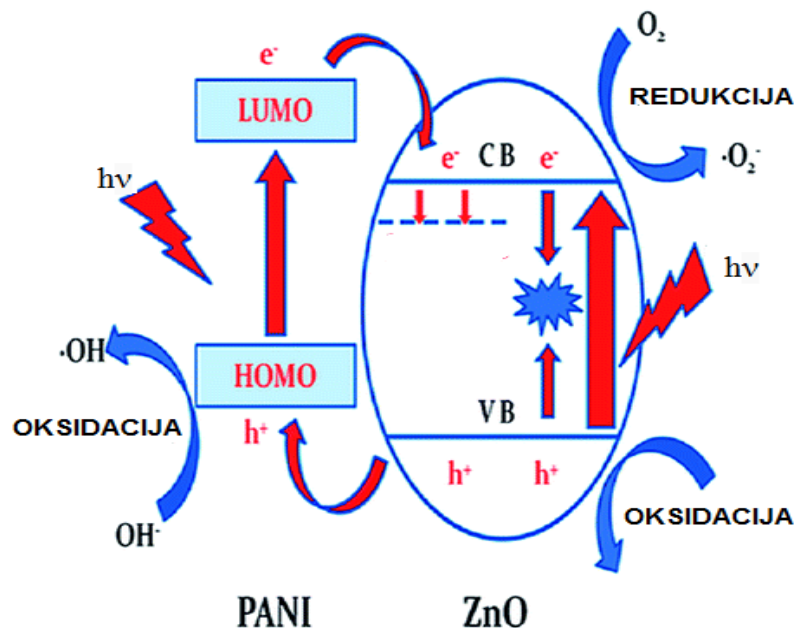
Pozitivne šupljine (h^+_{VB}) i elektroni (e^-_{CB}) u reakcijama s adsorbiranim H_2O i O_2 tvore superoksid i hidroksil radikale koji potom reagiraju s bojilima te ih prevode u manje štetne međuprodukte ili dolazi do potpune mineralizacije organskih bojila. Superoksidni radikal može se protonirati do hidroperoksid radikala ($\text{HOO}\cdot$). Superoksidni i hidroperoksid radikal se ponašaju kao elektron skupljači, jer sprečavaju da se elektron vrati u vodljivu vrpcu i na taj način sprečavaju rekombinacijski proces [8].





Slika 2.1. Mehanizam fotokatalitičke aktivnosti ZnO uz prisustvo UV zračenja, gdje je prikazano formiranje parova elektron-šupljina.

Kako bi se poboljšala fotokatalitička aktivnost ZnO fotokatalizatora pod djelovanjem UV/Vis zračenja, ZnO se oblaže slojem vodljivog polimera polianilina (PANI). Dodatkom PANI na ZnO površini dobiva se kompozit koji apsorbira i vidljivi dio spektra što je iznimno bitno za fotokatalizu. Naime, produljuje se vrijeme rekombinacije šupljina i elektrona u odnosu na čisti ZnO te dolazi do brže razgradnje bojila fotokatalizom pod utjecajem UV/Vis zračenja (Slika 2.2).



Slika 2.2. Fotokatalitički mehanizam djelovanja PANI/ZnO nanokompozitnog fotokatalizatora.

Kada je kompozit ZnO/PANI ozračen UV/Vis zračenjem, PANI apsorbira foton te pobuđeni elektron prelazi iz najniže nepopunjene orbitale (LUMO) PANI polimera u vodljivu vrpću ZnO. U isto vrijeme dolazi i do premještanja h^+_{VB} s ZnO u najvišu popunjenu orbitalu (HOMO) PANI. (Slika 2.2). Adsorbirani O_2 na površini kompozita reagira s elektronima iz vodljive vrpce ZnO što uvelike utječe na proces rekombinacije šupljina i elektrona [5].

2.1.2. Oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja otpadnih voda

Napredni oksidacijski procesi (engl. Advanced Oxidation Processes, AOPs) su se počeli koristiti u 1980-ima za pročišćavanje vode onečišćene raznim organskim tvarima. Napredni oksidacijski procesi temelje se na stvaranju dovoljne količine, npr. hidroksil radikala ($OH\cdot$) i sulfatnih radikala ($SO_4^{\cdot-}$) koji oksidiraju organska onečišćenja u manje štetne spojeve.

Najčešći procesi koji se temelje na stvaranju hidroksil radikala ($OH\cdot$) su procesi u kojima se koristi O_3 i H_2O_2 , poluvodiči kao fotokatalizator, te Fentonov reagens. Proces u kojima se koristi sustav O_3 / H_2O_2 dolazi do stvaranja hidroperoksida ($HO_2\cdot$) raspadom H_2O_2 . Reakcijom $HO_2\cdot$ i O_3 dolazi do stvaranja $OH\cdot$. [9]



Poluvodička fotokataliza pokazala se kao uspješna metoda pročišćavanja voda, ali najveći problem u upotrebi ove metode u industrijskom mjerilu čine problemi sa separacijom kapljevine i krute faze jer čestice fotokatalizatora čine stabilnu suspenziju. Stoga se uvode procesi membranske separacije koji bitno poskupljuju proces [10].

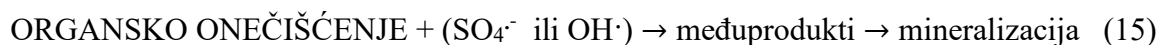
Druga skupina naprednih oksidacijskih procesa se temelji na stvaranju sulfatnih radikala (SO_4^\cdot) koji nastaju raspadnom $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pod utjecajem UV zračenja ili topline.



SO_4^\cdot radikali su također iznimno reaktivni, te imaju kratko vrijeme života. Treba naglasiti da iz SO_4^\cdot radikala mogu nastati i OH^\cdot radikali. Takvom procesu pogotovo pogoduje lužnati medij [9].



Reakcijom SO_4^\cdot i OH^\cdot radikala s organskim onečišćenjima dolazi do nastajanja manje štetnih međuprodukata i do moguće potpune mineralizacije organskih tvari (prevođenje organskih tvari u CO_2 i H_2O prema jednadžbi 15).



2.2. CINKOV OKSID

Cinkov oksid (ZnO) je metalni poluvodič sa specifičnim optičkim, električnim i toplinskim svojstvima koja su interesantna za različite primjene u industriji. ZnO se zbog svoga indeksa loma svjetlosti koristi kao pigment u bojama već u 18. stoljeću, a u 19. stoljeću koristio se kao sredstvo za skraćivanje vremena vulkanizacije u proizvodnji gume. U suvremenoj industriji koristi se u proizvodnji električnih otpornika, kozmetičkih proizvoda, pigmenata, plastike, keramike, gume itd. [11] Pojavljuje se u tri različite kristalne strukture forme: heksagonalnoj (wurtzit), kubičnoj (zinc – blande) i jako rijetko u kubičnoj tipa kamene soli. Pri normalnim uvjetima najstabilnija je heksagonalna wurtzit (cinkit), dok je zinc – blande metastabilna. ZnO se može upotrijebiti i u elektroničkim i mjernim uređajima jer pod djelovanjem naprezanja dolazi do stvaranja napona unutar ZnO, tj. ZnO pokazuje piezoelektrična svojstva i ima veliki elektromehanički kopulacijski koeficijent.

Poluvodička svojstva ZnO su značajna i za fotokatalitičke procese u kojima se ZnO koristi kao fotokatalizator. Zbog svoje relativno velike zabranjene zone ($E_g = 3.37$ eV) potrebno ga je dopirati s drugim poluvodičima ili vodljivim polimerima kako bi mu se povećala aktivnost, te povećalo vrijeme rekombinacije šupljina i elektrona. ZnO je topljiv u lužnatom i kiselom mediju što dovodi do problema pri fotokatalitičkom pročišćavanju vode jer otpadne vode iz industrije najčešće nisu neutralne ($pH = 7$). Cinkovi ioni (Zn^{2+}) predstavlja problem i za živa bića u vodi jer ga se smatra ekotoksičnim, dok za ljude i životinje ne predstavlja opasnost. Stoga se ne smije dozvoliti da tijekom fotokatalitičkoga pročišćavanja vode dođe do otapanja ZnO i ugrožavanja živoga svijeta u vodi [12].

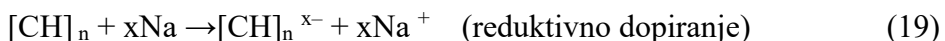
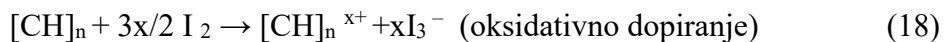
2.3. VODLJIVI POLIMERI

Vodljivi polimeri su organski polimeri koji imaju velike vrijednosti električne vodljivosti i vrlo su stabilni. Smatraju se podgrupom veće skupine poluvodiča (koji mogu biti organski i anorganski). Prve vodljive polimere sintetizirao je H. Letheby već 1862. godine, ali razvoj i primjena vodljivih polimera počinje tek u 1970 – im godinama kada su Shirakawa i suradnici razvili metodu sinteze definiranih filmova poliacetilena [13]. Glavno Shirakawino otkriće je bilo mogućnost sinteze vodljivog polimera na površini katalizatora u inertnom otapalu. Sinteza se sastojala iz dva koraka. Prvi korak je bio sinteza čvrstoga katalizatora na stjenkama reaktora iz $Ti(OBu)_4$ i Et_3Al te male količine toluena u inertnoj atmosferi. Reakcijska smjesa je zadržana u reaktoru 45 minuta te je potom ohlađena na $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Potom je uklonjena reakcijska smjesa i u reaktor je uveden plinoviti aceten. Reakcija acetilena s katalizatorom na stjenkama reaktora je trenutna, te dolazi do nastajanja tankoga filma poliacetilena na katalizatoru [13]. U suradnji A. J. Heeger, A. MacDiarmid i Shirakawa usavršavaju dopiranje poliacetilena s jodom i AlF_5 . Posebno dobre rezultate je pokazalo dopiranje s AlF_5 koje je povećalo vodljivost polimera za jedanaest redova veličine. Za istraživanja vodljivih polimera A. J. Heeger, A. MacDiarmid i Shirakawa su 2000. godine dobili Nobelovu nagradu[13].

Nedopirani polimeri se zbog svoje male električne vodljivosti smatraju izolatorima. Dopiranjem takvih polimera njihova se konduktivnost mijenja, te postaju vodljivi. Električna vodljivost (σ) poluvodiča proporcionalna je koncentracija nosača naboja (n), te pokretljivosti nosača (μ) i naboju (e) [14].

$$\sigma = e n \mu \quad (17)$$

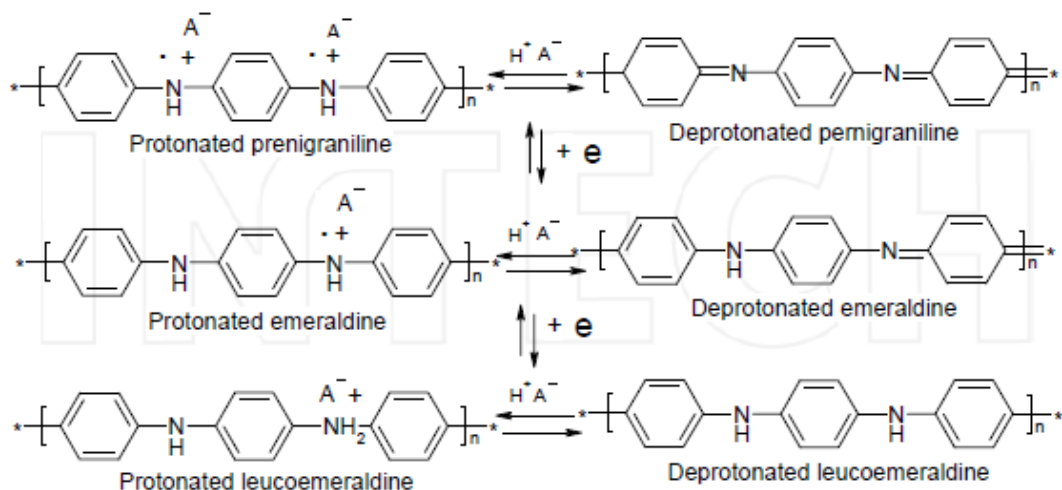
Dopiranjem konjugiranih polimera dolazi do nastajanja većeg broja nosača naboja što rezultira povećanjem konduktivnosti. U slučaju dopiranja polimera s elektron-akceptorom dolazi do oksidacije polimernoga lanca (uklanjanje elektrona), te dolazi do stvaranja šupljina (jednadžba 18). Kretanje tako nastalih šupljina duž polimernoga lanca doprinosi povećanju vodljivosti. Tako dopirani polimeri se nazivaju polimeri p-tipa [14].



Polimeri n–tipa nastaju dopiranjem polimera s elektron-donorom (jednadžba 19). Elektron-donor je redukcijsko sredstvo koje predaje elektrone polimernom lancu, te se tako povećava broj nosača naboja i vodljivost polimera [14].

2.3.1. Polianilin

PANI je vodljivi polimer s konjugiranim vezama, a ako ga se dopira dobiva se polimer velike električne vodljivosti. Takav polimer može se koristiti u elektronskim uređajima (tranzistorima, ekranima, sensorima, baterijama), te kao inhibitor korozije i katalizator. Pogodan je za korištenje jer nije toksičan, termički je stabilan i jeftin za proizvodnju [15]. PANI polimerni lanac je izgrađen od uzastopno ponovljenih fenilnih prstena i dušičnih skupina. Polimerni lanac leži u jednoj ravnini, te se π – elektronski oblaci preklapaju ispod i iznad ravnine u kojoj leži polimerni lanac. Slobodni elektronski par dušika ponaša se kao π -elektroni i uspostavlja se polikonjugacija duž polimernoga lanca. Takav sustav osigurava kretanje nosača naboja, te dobru vodljivost. Vodljivi lanac PANI sastoji se od 95% para – supstituiranih anilina. Deformacije pravilno strukturiranog lanca jako smanjuju vodljivost polimera. Deformacije se očituju u nastajanju –orto i –meta supstituiranih skupina [15].

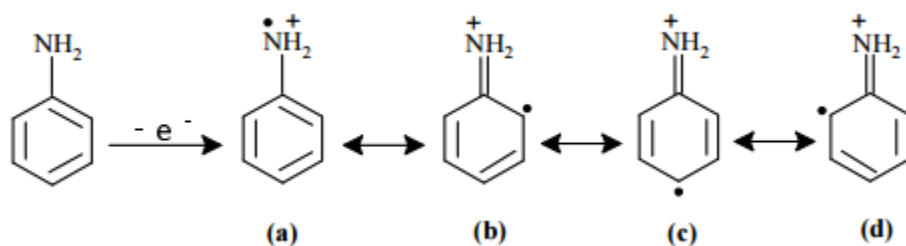


Slika 2.3. Različite strukture molekule polianilina koje nastaju tijekom sinteze.

PANI dolazi u više oblika. Najstabilniji oblik PANI je emeraldin u kojemu je svaki drugi atom dušika oksidiran, te je jednak broj oksidiranih i reduciranih jedinka u lancu. Potpuno reducirani oblik PANI je leukoemeraldin, a potpuno oksidirani pernigranilin. Oba oblika spontano prelaze u emeraldin i u nedostatku vanjskoga napona (Slika 2.3.) [15].

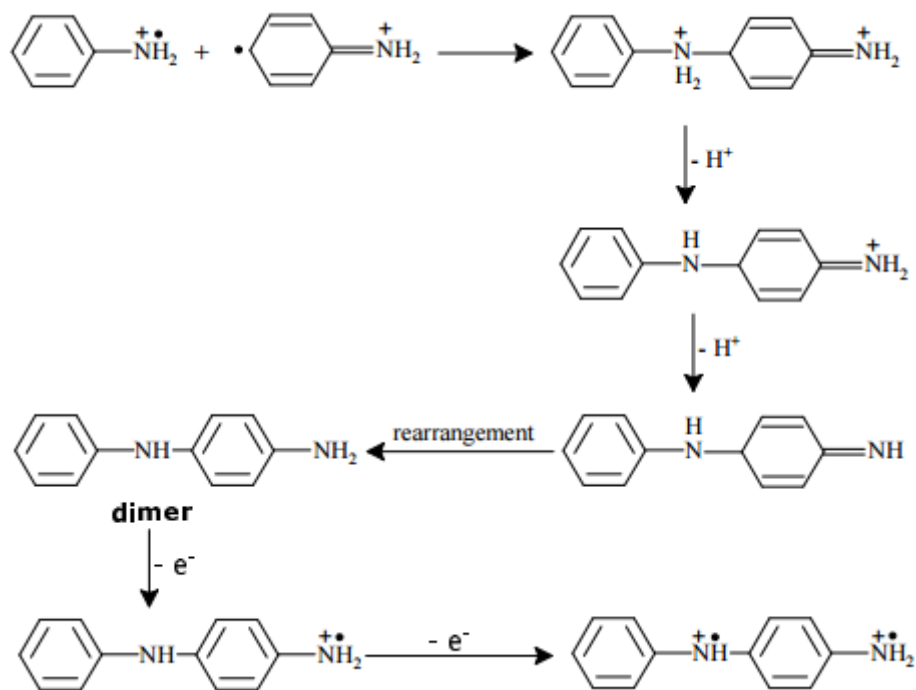
Vodljivost, optička, magnetska i ostala svojstva PANI ovise o oksidacijskom stanju i stupnju protoniranosti lanca. U reduciranom obliku polimerni lanac ima jako malo vodljivost ($10^{-8} - 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) jer nema nosača naboja. Oksidiranjem takvoga polimernoga lanca dolazi do porasta koncentracije polarona. S porastom koncentracije polarona raste i vodljivost, te se apsorbancija PANI pomiče sve više u ViS i malim dijelom u IR dio spektra. Najvodljiviji i najstabilniji oblik PANI (emeraldin) ima vodljivost $10^0 - 10^1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Poželjan je i visok stupanj protoniranosti lanca jer deprotonacijom dolazi do opadanja vodljivosti i paramagnetičnosti PANI [15].

Najčešći postupak dobivanja PANI je kemijska oksidativna polimerizacija anilina. Oksidativna polimerizacija uključuje nekoliko koraka. U prvom (indukcijskom) koraku dolazi do stvaranja kationskih radikala anilina. Kationski radikal dolazi u četiri rezonantne strukture. Radikal prikazan na Slici 4c je najreaktivniji zbog induktivnog efekta i najmanjih steričkih smetnji [16].



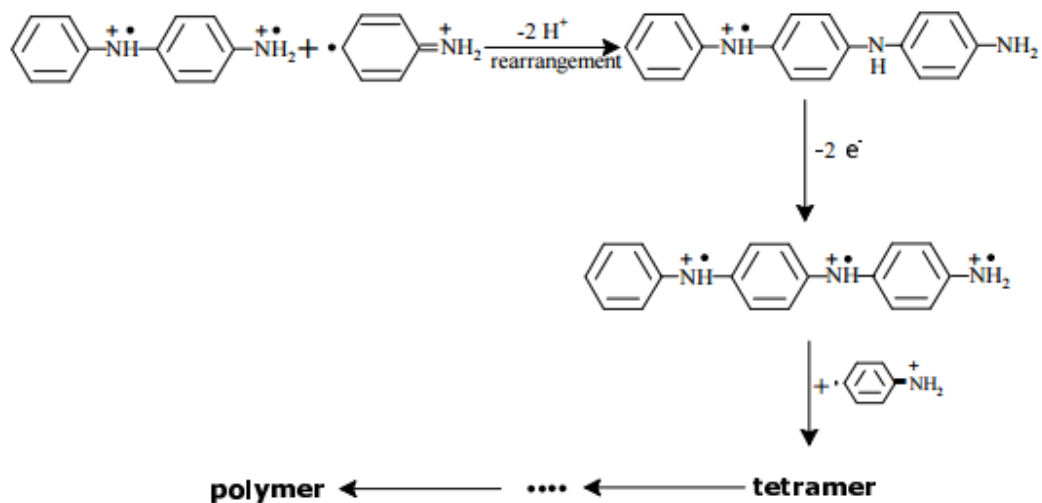
Slika 2.4. Rezonantne strukture kationskoga radikala anilina.

Slijedeći korak je formiranje dimerne molekule „head to tail“ reakcijom dvaju kationskih radikala u kiselom mediju. Nastali dimer se oksidira i nastaje dimerni kationski radikal (Slika 2.5.) [16].



Slika 2.5. Nastajanje dimernog kationskog radikala.

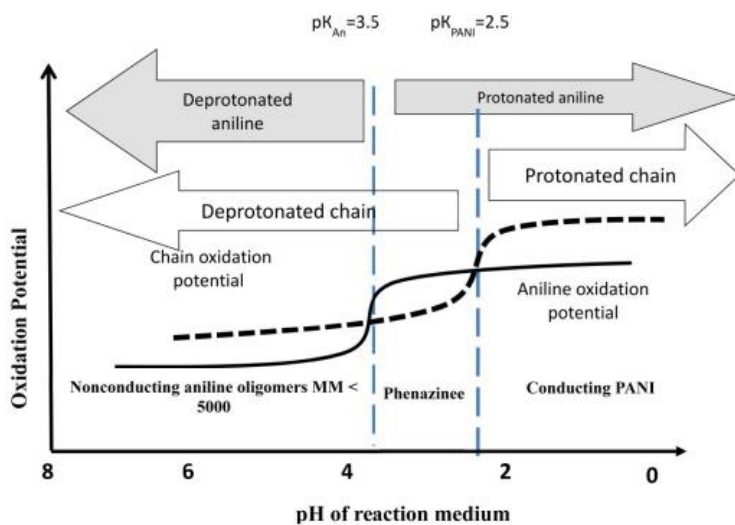
Tako formirani dimerni radikal reagira s monomernim ili dimernim radikalom, te tvori trimer ili tetramer. Nastavkom ovakve propagacije lanca u konačnici dolazi do stvaranja polimernoga lanca polianilina (Slika 2.6) [16].



Slika 2.6. Mehanizam nastajanja PANI.

Na strukturu PANI bitno utječe pH medija u kojemu se odvija sinteza (Slika2.7):

- pri $\text{pH} > 3.5$ sve skupine koje sadrže dušik su deprotonirane, te dolazi do stvaranja nepravilnih polimernih lanaca s molekulskom masom do 5000 g/mol,
- pri $3.5 < \text{pH} < 2.5$ svi monomeri su protonirani, dok imino grupe lanaca nisu što dovodi do neuravnoteženosti redoks procesa, te nastaju ciklički dimeri sa strukturom fenazina i
- pri $\text{pH} < 2.5$ su monomeri i imino grupe lanaca protonirani, te je uspostavljena ravnoteža izmjene elektrona između lanaca i monomera. Provođenjem sinteze pri ovim uvjeta nastaje poželjna para – substituirana struktura PANI [15].



Slika 2.7. Utjecaj kiselosti medija tijekom sinteze na strukturu PANI.

2.4. ORGANSKA BOJILA

Organska bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra (400 – 700 nm), te se koriste za bojenje tekstila i drugih materijala. Organska bojila moraju imati najmanje jednu kromofornu skupinu, te konjugirani sustav unutar svoje strukture i rezonanciju koja ih stabilizira. Nedostatkom jednog od ovih uvjeta dolazi do obezbojenja bojila. U strukturi bojila mogu se nalaziti i auksokromne skupine koje modificiraju apsorpciju svjetlosti i utječu na topljivost organskoga bojila. Najčešće auksokromne skupine su: hidroksilne skupine, amino skupine, karboksilna kiselina [17].

Tablica 2.1. Valne duljine svjetlosti u VIS području koje apsorbiranu boja.

Valna duljina /nm	Apsorbirana boja	Boja
400 – 435	Ljubičasta	Žuto – Zelena
435 – 480	Plava	Žuta
480 – 490	Zelena – Plava	Narančasta
490 – 500	Plavo – Zelena	Crvena
500 – 560	Zelena	Purpurna
560 – 580	Žuto – Zelena	Ljubičasta
580 – 595	Žuta	Plava
595 – 605	Narančasta	Zelena – Plava
605 – 700	Crvena	Plavo – Zelena

Direktnim ispuštanjem otpadne vode iz tekstilne industrije u okoliš unose se i organska bojila. Velike koncentracije organskih bojila u vodotocima mogu zaustaviti reoksidaciju, smanjiti apsorpciju Sunčeve svjetlosti, te tako poremetiti proces fotosinteze vodenih biljaka i algi. Također, može doći i do akumulacije bojila u sedimentu i živim organizmima u vodi. Većina organskih bojila nije razgradiva biološkim putem i ima kancerogen utjecaj, te uzrokuje različite alergije i iritaciju kože. Stoga je potrebno uklanjati i razvijati metode uklanjanja organskih bojila iz otpadnih industrijskih tokova [18].

Azo bojila su spojevi koji sadrže azo skupinu (-N=N-) vezanu na aromatsku jezgru uz prisutnost auksokromnih skupina. Prema broju azo veza dijele se na: monoazo, diazo, tetraazo i poliazo bojila. Azo bojila su najkorištenija vrsta organskih sintetskih bojila koja se koristi u širokoj

industrijskoj primjeni, a ponajprije u tekstilnoj industriji.

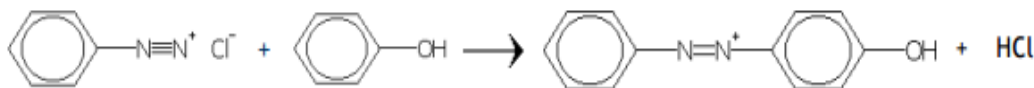
S obzirnom na način primjene dijele se na one koje se:

- Otapaju u vodi (bazične, kisele, supstantivne ili direktne, kiselomoćilske, reaktivne, metalkompleksne, leuko-estere),
- ne otapaju u vodi (redukcijske, disperzne, pigmentne, topljive u mastima i ulju, obojene lakove) i
- priređuju na vlaknu (bojila tipa naftola AS, oksidacijska bojila i bojila za fotografije u boji) [1].

Sinteza azo bojila provodi se u dva stupnja. Prvi stupanj je diazotacija aromatskoga ili heteroaromatskoga primarnog amina. U procesu nastaje diazonijeva sol u reakciji aromatskoga amina s natrijevim nitratom u kiselom mediju [19].



Drugi korak sinteze je azo kopulacija. Azo kopulacija je reakcija diazonijeve soli s nukleofilnim supstratom u elektrofilnoj aromatskoj supstituciji (Slika 2.8.)[19].



Slika 2.8. Azo kopulacija dijazonijeve soli s nukleofilnim supstratom.

Većina bojanja u tekstilnoj industriji vrši se adsorpcijom azo bojila iz otopine na vlaknaste materijale. Tijekom procesa bojanja više od 10 % azo bojila ne uspije se adsorbirati na vlakna tkanine, te goleme količine teško biorazgradivih tvari dospijeva u okoliš i uzrokuje velike ekološke probleme. Jedan od mogućih načina rješavanja ovoga problema je putem naprednih oksidacijskih procesa, tj. fotokatalitičkom razgradnjom bojila prije ispuštanja u vodotoke [1].

2.5. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA

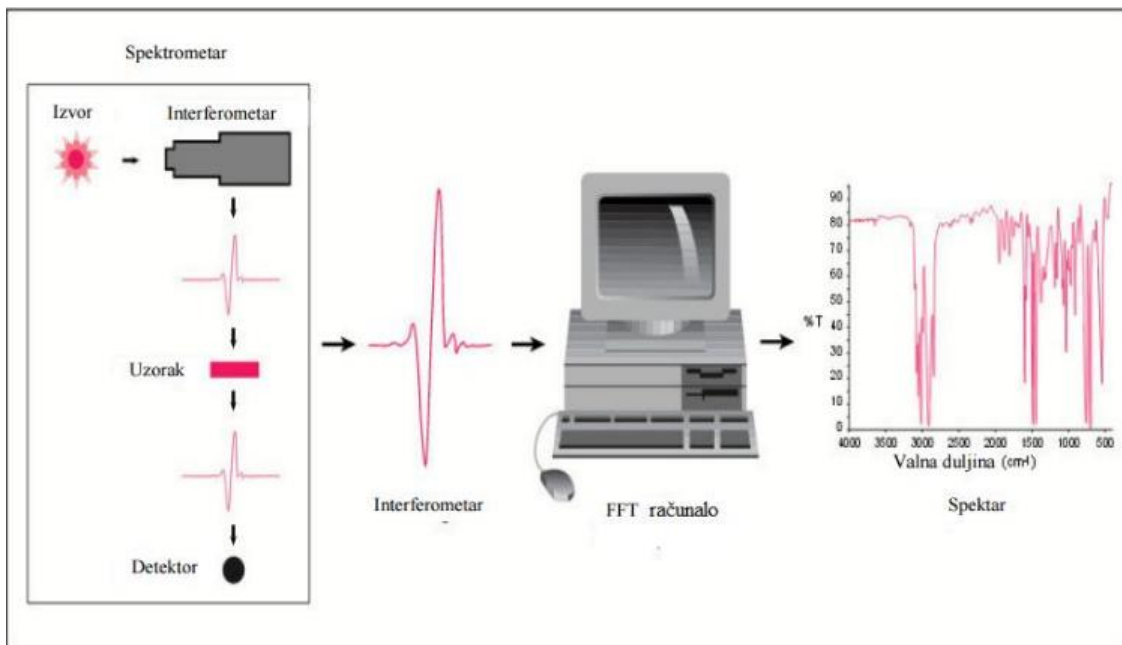
Karakterizacija fotokatalizatora provodi se instrumentalnim metodama. Karakterizacijom fotokatalizatora utvrđuje se struktura, sastav i morfologija katalizatora, te vodljivost i ostala bitna svojstva za fotokatalizu.

Najčešće instrumentalne metode koje se koriste pri karakterizaciji fotokatalizatora su:

- 1) spektroskopske metode (infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), UV-Vis spektroskopija),
- 2) metode koje se temelje na mjerenju konduktivnosti,
- 3) mikroskopske metode (transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), pretražna elektronska mikroskopija (SEM)) i
- 4) toplinske metode analize (termogravimetrijska analiza (TGA)).

2.5.1. FTIR spektroskopija

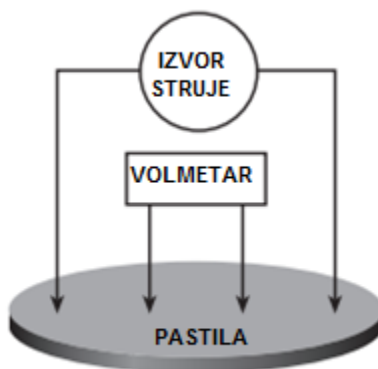
FTIR (infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom) je metoda u kojoj se IR zračenje propušta kroz uzorak. Dio IR zračenja apsorbira uzorak, a dio zračenja se propušta. U IR području pojavljuju se vibracijske apsorpcije jer je u tom području energija zračenja nedostatna za pobuđivanje elektronskih prijelaza. Dobiveni IR spektar predstavlja „otisak“ uzorka s apsorpcijskim vrhovima koji odgovaraju frekvenciji vibracija između veza atoma koji čine uzorak. FTIR je pogodan za identifikaciju raznih uzoraka, jer svaki spoj ima različit apsorpcijski spektar. Velika prednost FTIR – a nad drugim metodama koje se koriste za IR spektroskopiju je mjerenje svih frekvencija IR zračenja istovremeno što bitno ubrzava analize. Mjerenje svih frekvencija IR zračenja istovremeno se postiglo ugradnjom jednostavnoga optičkog uređaja, interferometra. Interferometar proizvodi posebnu vrstu signala koja se dobije interferencijom dviju zraka. Jedna zraka imam stalan put, a drugoj se put konstantno mijenja. Izlazni signal dobiven interferencijom takvih dvaju zraka naziva se interferogram, te ga je potrebno prevesti u frekvencijski spektar pomoću Fourierovih transformacija [20].



Slika 9. Princip rada FTIR spektrometar.

2.5.2. Elektrovodljivost

Elektrovodljivost je fizikalna veličina koja je proporcionalna količini nosača naboja u materijalu i njihovoj pokretljivosti, te je obrnuto proporcionalna električnoj otpornosti. Mjerenje elektrovodljivosti može se ostvariti cikličkom voltametrijom ili metodom četiri točke, slika 2.10. Metoda četiri točke je najčešće korištena metoda mjerenja električne otpornosti poluvodiča.



Slika 2.10. Mjerenje električnog otpora metodom četiri točke.

Mjerni instrument sastoji se od četiri žice i multimetra. Dvije žice služe kao izvor električne struje, a dvije za mjerenje napona. Korištenjem četiri žice eliminiraju se mjerne pogreške zbog el. otpora žica. Mjerenja otpornosti ovom metodom provode se na prethodno pripremljenim pastilama kako bi se ostvario što bolji kontakt [21].

Električna otpornost računa se prema jednadžbi:

$$\rho = \frac{2\pi dR}{\ln 2} \quad (21)$$

R – električni otpor (Ω),

ρ – električna otpornost ($\Omega \text{ cm}$) i

d – debljina pastile (cm).

Recipročna vrijednost električne otpornosti je električna provodnost, κ :

$$\kappa = 1/\rho \quad (22)$$

Mjerna jedinica električne provodnosti (κ) je S cm^{-1} .

2.5.4. UV/Vis spektroskopija

Spektroskopske metode pružaju informaciju o količini tvari i njihovoj strukturi na temelju mjerenja energetske promjene u atomskim jezgrama, atomskom omotaču ili molekulama nakon njihove interakcije s energijom. UV/Vis spektroskopije su optičke apsorpcijske spektroskopske metode pri kojima se mjeri elektromagnetsko zračenje (UV/Vis dio spektra) nakon interakcije energije (elektromagnetskoga zračenja) i uzorka. U apsorpcijskim spektrometrijama mjeri se smanjenje intenziteta zračenja nakon prolaska elektromagnetskog zračenja kroz otopinu koja apsorbira zračenje. Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari c koja apsorbira zračenje, svjetlosnom putu kroz uzorak (b) i molarnom apsorpcijskom koeficijentu (ϵ). Odnos intenziteta prije i nakon prolaska elektromagnetskog zračenja kroz uzorak opisuje Lambert, Beer i Bourguier zakon apsorpcije [22]. Beer-Lambert-ov zakon vrijedi samo za zračenje određene valne duljine (monokromatsko zračenje) i niske koncentracije:

$$\log(I_0 / I) = A = \varepsilon * c * b. \quad (23)$$

UV/Vis spektroskopija pogodna je za kvantitativno određivanje prijelaznih metala i organskih spojeva. Organske tvari apsorbiraju svjetlost u Vis i u UV dijelu spektra. Stoga ovom metodom možemo pratiti koncentraciju organskoga onečišćenja u vodi kao na primjer bojila. Razgradnjom molekule organskog bojila dolazi do razgradnje i njegove kromoforne skupine koja pokazuje apsorbanciju na točno određenoj valnoj duljini u UV-Vis području te smanjenjem koncentracija kromoforne skupine smanjuje se apsorbancija.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Za eksperimentalni dio rada, korištene su sljedeće kemikalije:

a) monomer anilin, $C_6H_5NH_2$, 99%, Acros organics

- gustoća: $1,02 \text{ gcm}^{-3}$
- molekulska masa: $93,13 \text{ g mol}^{-1}$

b) sumporna kiselina, H_2SO_4 , Kemika

- gustoća: $1,83 \text{ gcm}^{-3}$
- molekulska masa: $98,06 \text{ g mol}^{-1}$

c) amonijev persulfat, $(NH_4)_2S_2O_8$, Acros organics,

- gustoća: $1,98 \text{ gcm}^{-3}$
- molekulska masa: $228,18 \text{ g mol}^{-1}$

d) cink oksid, ZnO , Sigma-Aldrich

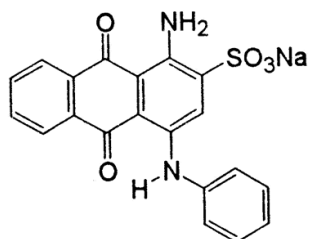
- gustoća: $5,61 \text{ gcm}^{-3}$
- molekulska masa: $81,41 \text{ g mol}^{-1}$
- veličina čestica $< 100\text{nm}$

e) dietilen glikol, $C_4H_{10}O_3$

- gustoća: $1,12 \text{ gcm}^{-3}$
- molekulska masa: $106,12 \text{ g mol}^{-1}$

f) demineralizirana voda, – pripremljena na Miliporu Millipak, Direct Q-3 UV

g) Acide Blue 25, C.I.62055, CIBA, komercijalna boja



Slika 3.1. Struktura formula Acid Blue 25 (AB25).

3.2. SINTEZA PANI/ZnO FOTOKATALIZATORA

3.2.1 Sinteza u vodenoj otopini organskog otapala

Sinteza nanokompozitnog PANI/ZnO fotokatalizatora je provedena *in-situ* polimerizacijom monomera anilina kemijskom oksidacijskom u smijesi vode i organskog otapala (dietilen glikol). Za sintezu je upotrijebljen komercijalni ZnO, te amonijev persulfat (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) kao oksidans. Sintetizirana su tri uzorka sa različitim koncentracijama (0,02, 0,024 i 0,04 M) dietilen glikola. Molarni omjer monomera anilina i oksidansa (APS) iznosio je 1:0,25. Maseni omjer anilina i cinkova oksida ($w(\text{ANI}/\text{ZnO})$) iznosio je 75% i bio je jednak za sve priređene uzorke: 15PANI/ZnO/0,02DEG, 15PANI/ZnO/0,024DEG i 15PANI/ZnO/0,04DEG. Postupak sinteze nanokompozitnog PANI/ZnO fotokatalizatora u smjesi organskog otapala i vode dan je za uzorak 15PANI/ZnO/0,02DEG.

Otopina A: 0,8 g nanočestica ZnO, 0,386 mL dietilen glikola i 0,588 mL anilina dodalo se u 25 mL destilirane vode te se tako pripremljena otopina miješa u ultrasoničnoj kupelji u vremenu od 15 minuta. Otopina B: 0,367 g APS otopljeno je u 25 mL destilirane vode.

Nakon miješanja otopine A u ultrasoničnoj kupelji otopina se prenosi na magnetsku miješalicu, te se miješa 15 minuta pri 250 o/min kako bi došlo do stabilizacije čestica ZnO i anilina. Kemijska oksidacijska polimerizacija započinje dodavanjem otopine B u otopinu A. Reakcija se vodi daljnjih 2 h uz konstantno miješanje na sobnoj temperaturi. Nastali kompozit smeđe je boje, te se odvaja centrifugiranjem od otopine u više navrata pomoću centrifuge (3 minute pri 3000 o/min.) i potom suši 24 h pri 60 °C.

Tablica 3.1. Koncentracija komponenti za sintezu PANI/ZnO fotokatalizatora u organskom otapalu.

	15PANI/ZnO/0,02DEG	15PANI/ZnO/0,024DEG	15PANI/ZnO/0,04DEG
	n(ANI):n(APS) = 1:0,25		
w(ANI/ZnO)/%	75	75	75
m(ZnO)/g	0,800	0,800	0,800
V(ANI)/ml	0,588	0,588	0,588
m(APS)/g	0,367	0,367	0,367
V(DEG)/ml	0,386	0,466	0,777

3.2.2 Sinteza u vodenom kiselom mediju

Sinteza nanokompozitnog PANI/ZnO fotokatalizatora provedena je kemijskom *in-situ* oksidacijskom polimerizacijom monomera anilina u kiselom vodenom mediju. Pri sintetiziranju koristio se kupovni ZnO, te amonijev persulfat (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) kao oksidans. Sintetizirana su tri uzorka sa različitim masenim omjerima anilina i ZnO. Molarni omjer monomera anilina i oksidansa (APS) iznosio je 1:0.30. Maseni omjeri anilina i cinkova oksida ($w(\text{ANI}/\text{ZnO})$) iznosili su 200%, 100% i 50 % za sintetizirane uzorke: PANI/0,5ZnO, PANI/1ZnO, PANI/2ZnO.

Postupak sinteze nanokompozitnog PANI/ZnO fotokatalizatora u kiselom mediju dan je za uzorak PANI/0,5ZnO.

0,1 g ZnO, 0,979 mL anilina i 0,278 mL H_2SO_4 doda se u 50 mL destilirane vode te se tako pripremljena otopina miješa 15 minuta na magnetskoj miješalici pri 250 o/min. Nakon stabilizacije otopine dodaje se 0,735 g APS oksidansa nakon čega započinje oksidacijska polimerizacija. Reakcija se vodi 2h uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici. Nastali kompozit je tamno zelene boje, te se odvaja centrifugiranjem od otopine u više navrata pomoću centrifuge (3 minute pri 3000 o/min.) i suši se 24 h pri 60 °C.

Tablica 3.2. Koncentracija komponenti za sintezu PANI/ZnO fotokatalizatora u kiselom mediju.

	PANI/0,5ZnO	PANI/1ZnO	PANI/2ZnO
	$n(\text{ANI}):n(\text{APS}) = 1:0,30$		
w(ANI/ZnO)/%	200	100	50
m(ZnO)/g	0,100	0,200	0,400
V(ANI)/ml	0,979	0,979	0,979
m(APS)/g	0,735	0,735	0,735
V(H₂SO₄)/ml	0,278	0,278	0,278

3.4. METODE KARAKTERIZACIJE

3.4.1. FTIR spektroskopija

Uzorci nanokompozitnog PANI/ZnO fotokatalizatora (PANI/0,5ZnO, PANI/1ZnO, PANI/2ZnO, 15PANI/ZnO/0,02DEG, 15PANI/ZnO/0,024DEG, 15PANI/ZnO/0,04DEG) i čisti ZnO karakterizirani su FTIR spektroskopijom. Uzorci su snimani na FTIR spektrometru, *Perkin Elmer Spectrum One*, korištenjem ATR komore. Područje mjerenja snimanja bilo je $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, a rezolucija 4 cm^{-1} . Uzorci su snimani u svom osnovnom praškastom obliku.



Slika 3.2. Uređaj *Perkin Elmer Spectrum One*.

3.4.2. Elektrovodljivost

Električni otpor sintetiziranih uzoraka određen je uređajem *Keysight 34461 6_{1/2} Digit Multimeter*. Prethodno samom mjerenju uzorci su pripremljeni u obliku pastila, te se mjerio njihov otpor pomoću metode četiri točke. Debljina pastila izmjerena je pomičnim mjerilom.



Slika 3.3. Uređaj *Keysight 34461 6_{1/2} Digit Multimeter*.

Električni otpor je za svaki uzorak mjereno nekoliko puta. Srednja vrijednost dobivenih otpora uzeta je kao električni otpor određenog uzorka. Električna otpornost izračunata je prema jednadžbi (21), a električna provodnost kao recipročna vrijednost električne otpornosti.

3.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

Fotokatalitička aktivnost nanokompozitnog PANI/ZnO fotokatalizatora određena je razgradnjom Acid Blue 25 (AB25) bojila u vodi pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja, lampe Oriel Newport *Osram XBO 450W* tijekom procesa pročišćavanja otpadnih voda praćenjem obezbojenja uslijed promjene koncentracije bojila u otopini na UV/VIS spektrometru, *Lambda EZ 201, Perkin Elmer*. Koncentracija onečišćenja organskog bojila Acid Blue 25 bila je 30 mg/L, a koncentracija sintetiziranih PANI/ZnO fotokatalizatora iznosi 1 g/L.

3.3.1. Adsorpcija

Proces adsorpcije bojila Acid Blue 25 (AB25) na fotokatalizatore: PANI/1ZnO, PANI/2ZnO, 15PANI/ZnO/0,02DEG, 15PANI/ZnO/0,024DEG, 15PANI/ZnO/0,04DEG te čisti ZnO prethodio je procesu fotokatalize kako bi se uspostavila termodinamička ravnoteža adsorpcija - desorpcija. U 50 mL vodene suspenzije AB25 bojila dodano je 50 mg fotokatalizatora, a pH suspenzije bojila bio je podešen na 7. Priređene suspenzije miješane su 30 minuta na magnetskoj miješalici (250 o/min). Suspenzije su ostavljene u mraku stajati da se spriječi proces fotokatalize. Svakih 5 minuta uziman je alikvot uzorka, kojemu je određena apsorbancija na UV/Vis spektrometru, tj. pratila se promjena obezbojenje vodene suspenzije. Alikvot je potom vraćen u reaktor. Obezbojenje otopine izračunato je prema jednadžbi:

$$\text{obezbojenje} = \left[1 - \frac{A_t}{A_0}\right], \quad (22)$$

gdje je A_t predstavlja apsorbancija u vremenu t i A_0 početna apsorbancija.

3.3.2. Fotokataliza

Za praćenje fotokatalitičke razgradnje AB25 bojila pripremljene su suspenzije 50 mL, pH=7 i dodano im je 50 mg fotokatalizatora. Prethodno samom procesu fotokatalitičke razgradnje onečišćenja provedena je adsorpcija AB25 bojila u trajanju od 30 minuta. Nakon adsorpcije uzorci su izloženi simuliranom Sunčevom zračenju s Oriel Newport lampom (*Osram XBO 450W*

lampa) (slika 15.). Tijekom procesa fotokatalize suspenzija je miješana na magnetsku miješalicu (250 o/min), a proces je razgradnje praćen je u vremenu od 60 min.

Fotokatalitička razgradnja bojila, tj. obezbojenje vodene suspenzije praćeno je mjerenjem apsorbancije otopine na UV/Vis spektrometru.

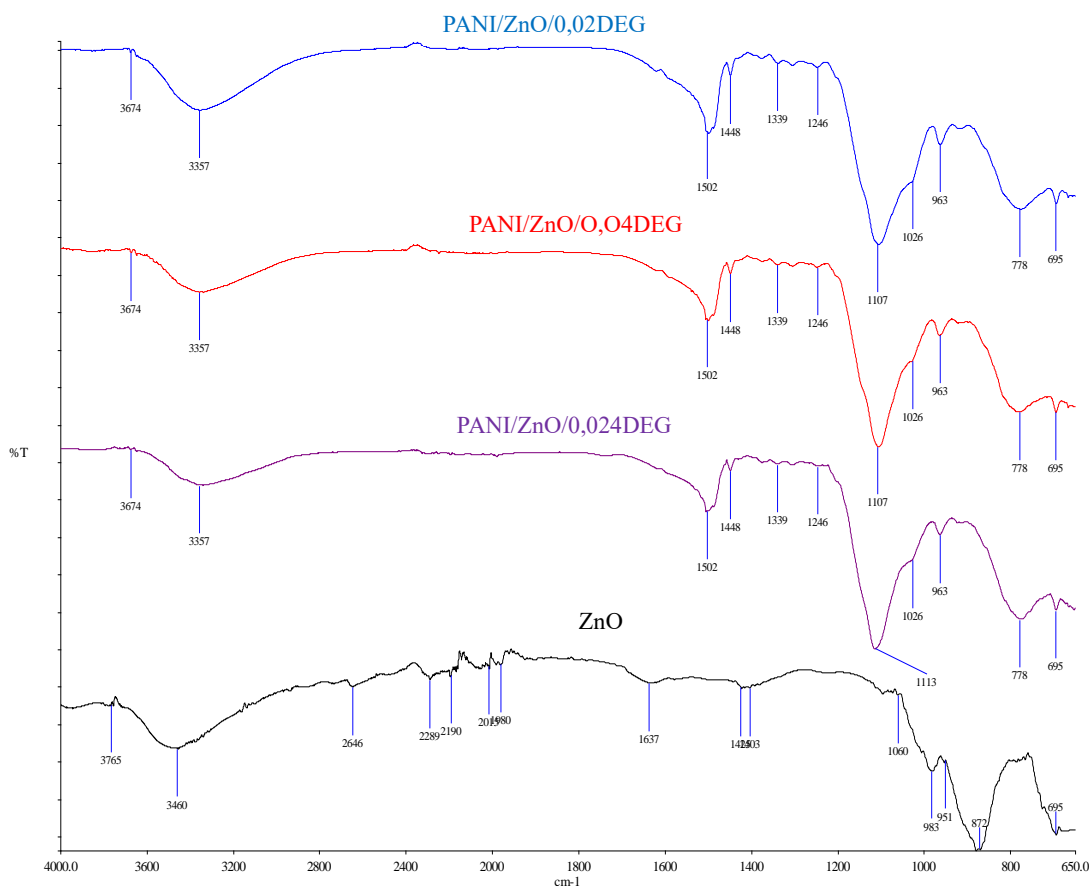


Slika 3.4. *Oriel Newport (Osram XBO 450W lampa).*

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. ANALIZA REZULTATA FTIR SPEKTROSKOPIJE

Na slici 4.1. prikazani su FTIR spektri sintetiziranih PANI/ZnO nanokompozita u kiselom mediju. Karakteristične vibracijske vrpce veza u pojedinih skupina dane su u tablici 4.1. Vidljive su vibracije veza na 3460 cm^{-1} koje odgovaraju N-H aromatskom aminu u strukturi molekule PANI polimera, na 1577 cm^{-1} i 1435 cm^{-1} nalaze se vibracije veza za C=N i C=C skupine kinoidnog, odnosno benzoidnog prstena. Vidljiv je odnos intenziteta kinoidne i benzoidne skupine u omjeru 1:3 što ukazuje da je sintetizirani PANI polimer vodljiv. Također, na 1228 cm^{-1} i 1296 cm^{-1} nalaze se vibracije za C-N veze od benzoidnog prstena, koje su karakteristične za vodljivi PANI polimer.



Slika 4.1. FTIR spektri čistog ZnO i PANI/ZnO nanokompozita sintetiziranih u kiselom mediju.

Proučavanjem FTIR spektra za PANI_1ZnO i PANI_2ZnO nanokompozite možemo uočiti vibracijsku vrpce za C=O, ketonsku skupinu na 1740 cm^{-1} koja je karakteristična za aceton koji u ovom slučaju predstavlja onečišćenje. Na FTIR spektrima nanokompozita možemo uočiti izostanak karakteristične vrpce za ZnO katalizator na 695 cm^{-1} što ukazuje na njegovu vrlo nisku koncentraciju. Pretpostavlja se da je došlo do otapanja većeg dijela ZnO u tijekom *in-situ* oksidacijske polimerizacije monomera anilina u polianilim budući da je sinteza provedena u kiselom mediju. Stoga, na FTIR spektrima vidljive su karakteristične vibracijske vrpce samo za PANI polimera.

Tablica 4.1. Valne duljine vibracijskih vrpce karakterističnih skupina za čisti ZnO i PANI/ZnO nanokompozite sintetizirane u kiselom mediju.

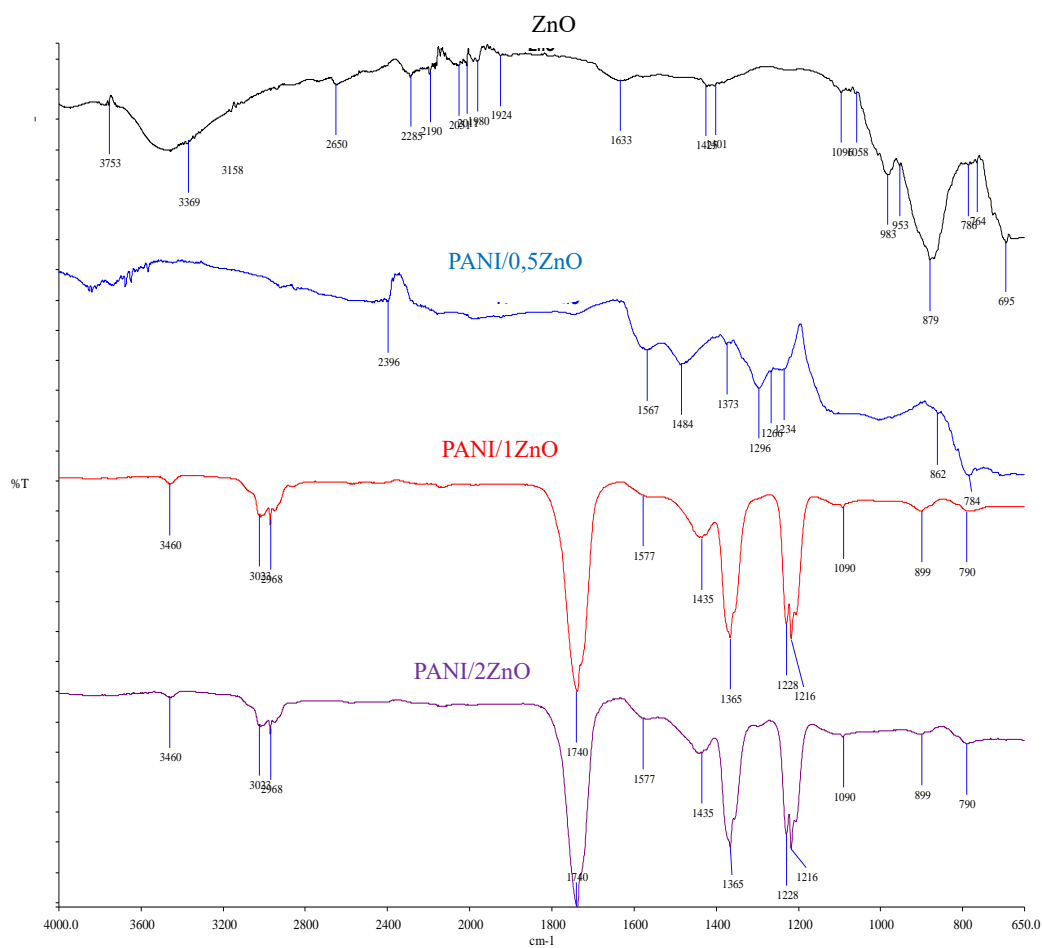
Skupine	Valne duljine
N-H	3460 cm^{-1}
C=N	1577 cm^{-1}
C=C	1435 cm^{-1}
C-N	1296 cm^{-1}

U tablici 4.2. i na slici 4.2. prikazani su rezultati FTIR analize za sintetizirane PANI/ZnO nanokompozitne fotokatalizatore u neutralnom mediju koji je postignut dodatkom organskog otapala (dietilen glikola). Na FTIR spektrima, također su uglavnom vidljive vrpce karakterističnih skupina PANI polimera, a omjer kinoidnih i benzoidnih skupina nije 1:3 što ukazuje na nisku vodljivost sintetiziranih molekula PANI polimera.

Tablica 4.2. Valne duljine vibracijskih vrpce veza pojedinih karakterističnih skupina.

Skupine	Valne duljine
N-H	3357 cm^{-1}
C=N	1502 cm^{-1}
C=C	1448 cm^{-1}
C-N	1246 cm^{-1}
Zn - O	695 cm^{-1}

No, važno je primijetiti da je na FTIR spektrima vidljiva karakteristična vrpca ZnO katalizatora na 695 cm^{-1} , što ukazuje na njegovu prisutnost u nanokompozitu u znatno većoj koncentraciji, odnosno zaključuje se da je topljivost ZnO znatno niža ili uopće ne dolazi do otapanja tijekom sinteze PANI polimera u neutralnom mediju.



Slika 4.2. FTIR spektri PANI/ZnO nanokompozita sintetiziranih u neutralnom mediju.

4.2. ANALIZA REZULTATA ELEKTROVODLJIVOSTI

PANI/ZnO nanokompozitnim fotokatalizatorima sintetiziranim u neutralnom mediju, s dietilen glikolom određen je električni otpor metodom četiri točke kako bi im se odredila elektrovodljivost. Određene vrijednosti električnog otpora nanokompozita i čistoga ZnO dane su u tablici 4.3 i vidljivo je da čisti cinkov oksid ima najveću vrijednost, odnosno znatno višu od PANI/ZnO nanokompozita.

Tablica 4.3. Vrijednosti otpora (R) za čisti ZnO i PANI/ZnO nanokompozite.

Uzorak	Otpor (R), $M\Omega$
15PANI_ZnO_0,02DEG	0,108
15PANI_ZnO_0,024DEG	0,092
15PANI_ZnO_0,04DEG	0,104
ZnO	7,047

Iz tako dobivenih vrijednosti električnog otpora (R) izračunata je električna vodljivost PANI/ZnO nanokompozita i čistoga ZnO prema jednadžbi (22) dobivene vrijednosti dane su u tablici 4.4.

Tablica 4.4. Vrijednosti elektrovodljivosti (κ) za čisti ZnO i PANI/ZnO nanokompozite.

Uzorak	Elektrovodljivost (κ), $S\text{ cm}^{-1}$
15PANI_ZnO_0,02DEG	$1,862 \cdot 10^{-6}$
15PANI_ZnO_0,024DEG	$1,935 \cdot 10^{-6}$
15PANI_ZnO_0,04DEG	$1,691 \cdot 10^{-6}$
ZnO	$2,955 \cdot 10^{-7}$

Iz dobivenih rezultata elektrovodljivosti može se zaključiti da prisutnost vodljivog PANI polimera znatno povećava vodljivost nanokompozita u odnosu na čisti ZnO katalizator. Povećanje vodljivosti potvrđuje da je moguće sintetizirati relativno vodljivi PANI polimer u neutralnom vodenom mediju uz dodatak dietil glikola budući da je poznato iz literature da je PANI sintetiziran u neutralnom mediju slabo vodljiv. Dodatak dietil glikola je očito doprinijelo boljem otapanju anilina u neutralnoj otopini što je i rezultiralo sintezom PANI veće vodljivosti. Također, za očekivati je da će povećanje vodljivosti nanokompozita sigurno doprinijeti sinergijskom efektu PANI-ZnO, tj. povećanoj fotokatalitičkoj aktivnosti.

4.3. ANALIZA REZULTATA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI

4.3.1. Adsorpcija Acid Blue 25 bojila na fotokatalizator

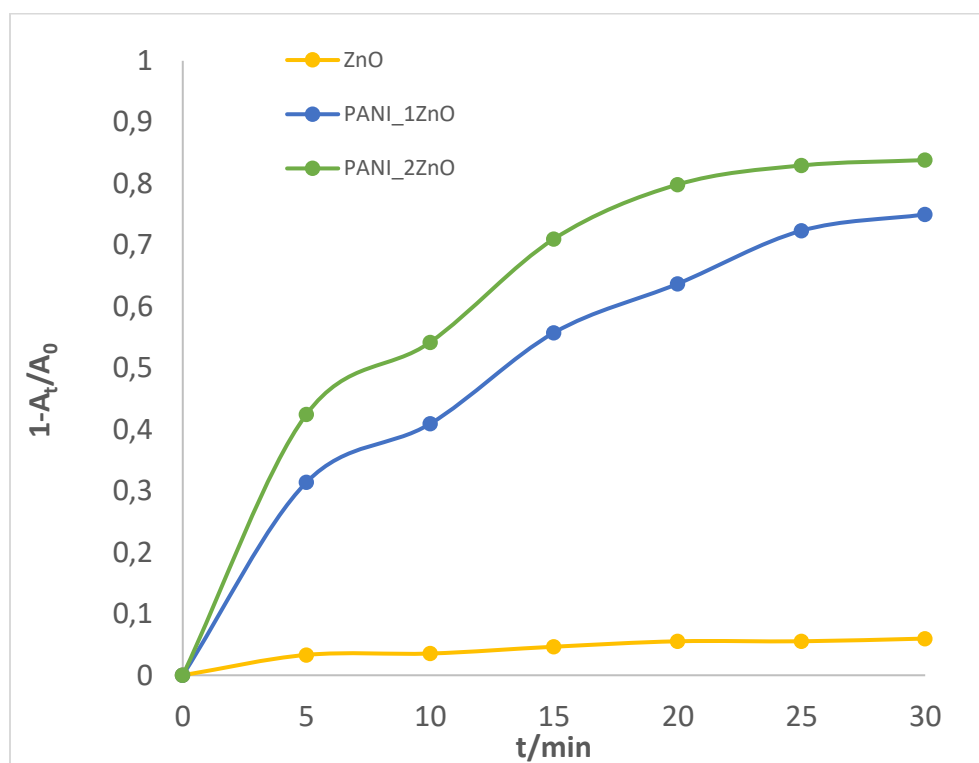
Kako bi se ocijenila fotokatalitička aktivnost sintetiziranih PANI/ZnO nanokompozita prvo je proveden proces adsorpcije koji omogućuje uspostavljanje termodinamičke ravnoteže adsorpcija-desorpcija. Uspostava ravnotežnog stanja adsorpcija-desorpcija (katalizator – AB 25 bojilo) važna je kako bi se tijekom fotokatalize, tj. solar zračenja mogla pratiti samo fotokatalitička razgradnja AB25 bojila. Za provedbu eksperimenta koncentracija AB25 bojila bila je 30 mg/L, koncentracija fotokatalizatora iznosila 1 g/L, a pH bio je podešen na 7. Pripremljene suspenzije ostavljene su stajati u mraku 30 minuta kako ne bi došlo do fotokatalitičke razgradnje, a uz neprekidno miješanje na magnetskoj miješalici. Svakih 5 minuta uziman je uzorak suspenzije (aliquot) i određena mu je apsorbancija kod $\lambda_{\max} = 622$ nm UV/Vis spektrometrijski, tablica 4.5 i slika 4. 3, budući da promjena apsorbancije određuje promjenu koncentraciju AB25 bojila u suspenziji.

Tablica 4.5. Vrijednosti apsorbancije tijekom procesa adsorpcije AB25 bojila na PANI/ZnO nanokompozite katalizatore i čisti ZnO ($\gamma = 1$ g/l, pri pH= 7, γ (AB25)= 30 mg/l).

Vrijeme/min	0	5	10	15	20	25	30
	APSORBANCIJA						
ZnO	0,452	0,437	0,436	0,431	0,427	0,427	0,425
15PANI_ZnO_0,02DEG	0,452	0,396	0,399	0,396	0,401	0,394	0,391
15PANI_ZnO_0,024DEG	0,452	0,403	0,398	0,393	0,405	0,387	0,387
15PANI_ZnO_0,04DEG	0,452	0,429	0,419	0,402	0,406	0,393	0,387
PANI_1ZnO	0,452	0,310	0,267	0,200	0,164	0,125	0,113
PANI_2ZnO	0,452	0,26	0,207	0,131	0,091	0,077	0,073

Do adsorbancije AB25 bojila na površinu fotokatalizatora dolazi iz dva razloga. Prvi je taj da dolazi do uspostavljanja međusobnih interakcija i povezivanja bojila i katalizatora, tj. dolazi do uspostavljanja međusobnih sekundarnih veza. Drugi je razlog veličina čestica katalizatora, poznato je iz literature da što su čestice katalizatora manje to je adsorbancija onečišćenja veća [23].

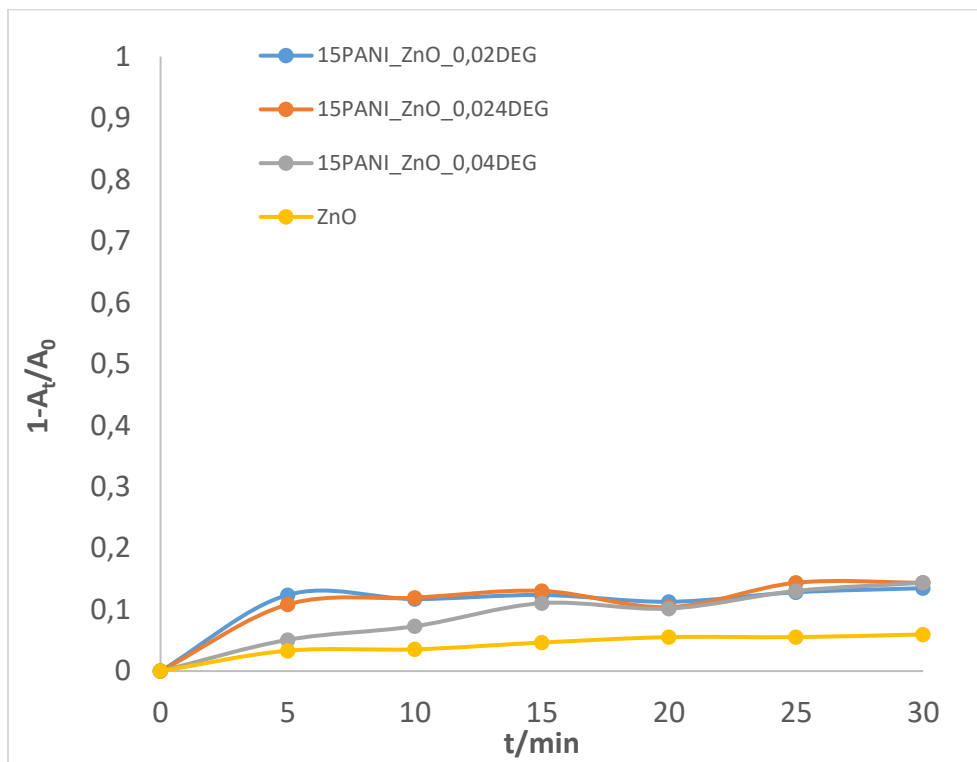
Na slici 4.3 vidljivo je da je adsorpcija AB25 bojila najveća za uzorak PANI_2ZnO, a najmanja za čisti ZnO. Također, vidljivo je da adsorpcija bojila znatno raste s vremenom za nanokompozitne katalizatore i iznosi 84% nakon 30 minuta za PANI_2ZnO uzorak dok je za čisti ZnO tek 6%. Dobiveni rezultati ukazuju da sintetizirani PANI povećava adsorpcijska sposobnost fotokatalizatora uslijed povećanja površine koja je posljedica prisutnih nanočestica PANI polimera. Pretpostavlja se da je u nanokompozitu uglavnom prisutan PANI polimer i vrlo mali udio ZnO kojeg nije bilo moguće detektirati na FTIR spektru.



Slika 4.3. Adsorpcija Acid Blue 25 bojila na čisti ZnO i PANI/ZnO nanokompozite fotokatalizatore u kiselom mediju.

PANI/ZnO nanokompoziti koji su sintetizirani u neutralnom mediju pokazuju znatno nižu adsorpcijsku moć, koja je gotov jednaka onoj za čisti ZnO, slika 4.4. Iz rezultat je vidljivo da tijekom 30 minuta dolazi do uspostavljanja termodinamičke ravnoteže adsorpcija- desorpcija i adsorpcija AB 25 bojila iznosi 14 % za PANI/ZnO nanokompozitne uzorke. Tako niska adsorpcija AB25 bojila na fotokatalizatore objašnjava se znatno nižom koncentracijom PANI polimera u kompozitu što podrazumijeva da je došlo do adsorpcije AB 25 bojila uglavnom od

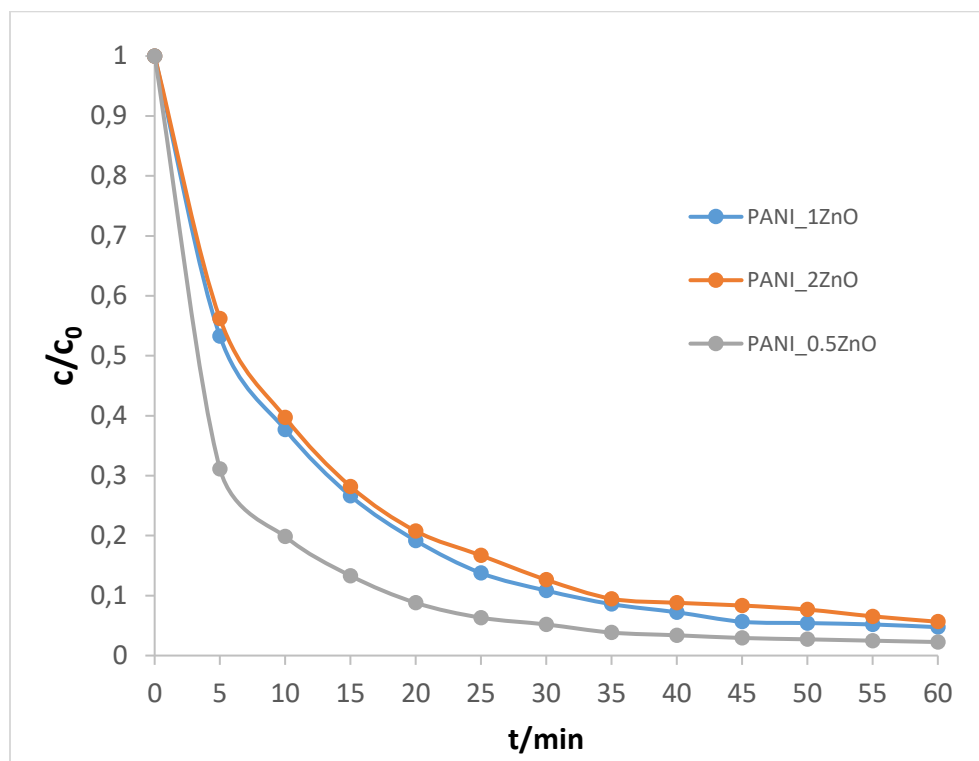
strane čestice ZnO katalizatora.



Slika 4.4. Adsorpcija bojila Acid blue 25 na čisti ZnO i PANI/ZnO nanokompozite fotokatalizatore sintetizirane u neutralnom mediju.

4.3.2. Fotokatalitička razgradnja Acid Blue 25 bojila

Kako je proces adsorbancije AB25 bojila bio značajan za PANI/0.5ZnO, PANI/1ZnO, PANI/2ZnO fotokatalizatore sintetizirane u kiselom mediju, tj. većina AB25 bojila uklonila se adsorpcijom, to je proces fotokatalize proveden zasebno bez uspostavljanja termodinamičke ravnoteže, slika 4.5. Proces fotokatalize provodio se 60 minuta uz opterećenje voda bojom u koncentraciji od 30 m/L, koncentraciji katalizatora od 1g/L te pH 7.



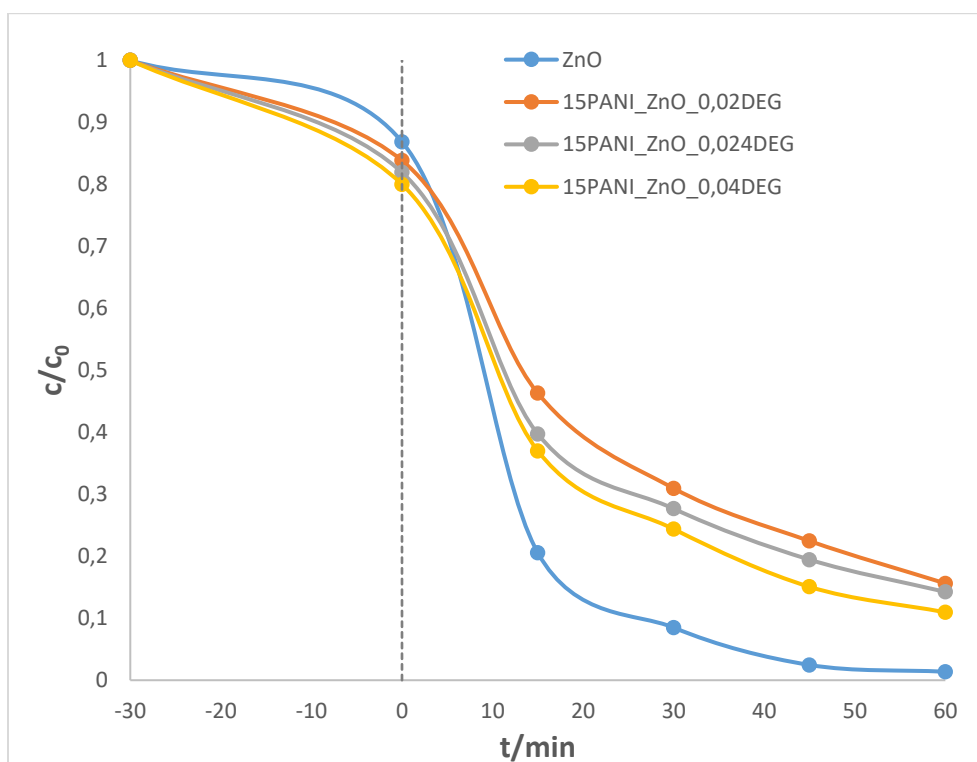
Slika 4.5. Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih PANI/ZnO nanokompozita u kiselom mediju.

PANI/ZnO fotokatalizatori sintetizirani u kiselom mediju pokazuju dobra fotokatalitička svojstva budući da je došlo do skoro potpunog obezbojenja za sat vremena. Dobra fotokatalitička svojstva PANI/ZnO nanokompozita su očekivana zbog visoke vodljivosti PANI polimera iako se većina ZnO otopila tijekom sinteze PANI polimera. Uzorci koji su sintetizirani s većim udjelom ZnO (PANI_2ZnO) priređeni su pri većem pH te pokazuju slabija fotokatalitička svojstva dok uzorak s najmanjim udjelom ZnO pokazuje najbolja fotokatalitička svojstva. Porastom pH tijekom sinteze polimera povećava se topljivost ZnO i smanjuje se dopiranost/protoniranosti polimera kao i duljina PANI molekula što bitno utječe na fotokatalitička svojstva PANI/ZnO nanokompozita.

Za PANI/ZnO nanokompozitne fotokatalizatore sintetizirane u neutralnom mediju proces fotokatalize proveden je kontinuirano nakon procesa adsorpcije, a rezultati su dani u tablici 4.6. i na slici 4.6. Iz rezultat je vidljivo da PANI/ZnO nanokompozitni fotokatalizatori imaju neznatno manju fotokatalitičku aktivnost od čistoga ZnO katalizatora. Proces fotokatalize bio je vrlo brz jer je nakon 60 minuta zaostalo svega 10 do 14 % bojila za nanokompozitne fotokatalizatore i svega 1 % za čisti ZnO katalizator.

Tablica 4.6. Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih nanokompozita i čistoga ZnO

Vrijeme/min	-30	0	15	30	45	60
	APSORBANCIJA					
ZnO	0,365	0,317	0,075	0,031	0,009	0,005
15PANI_ZnO_0,02DEG	0,365	0,306	0,169	0,113	0,082	0,057
15PANI_ZnO_0,024DEG	0,365	0,299	0,145	0,101	0,071	0,052
15PANI_ZnO_0,04DEG	0,365	0,292	0,135	0,089	0,055	0,04



Slika 4.6. Fotokatalitička aktivnost čistoga ZnO i PANI/ZnO sintetiziranih nanokompozita u neutralnom mediju.

Do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti PANI/ZnO nanokompozita došlo je zbog prekrivanja površine čestica ZnO katalizatora pretežito PANI oligomerima te njihove slabe dopiranosti. Poznato je da je proces sinteze PANI polimera u neutralnom mediju usporen što ima za posljedicu stvaranje polimernih molekula nižih molekulskih masa (oligomeri). PANI oligomeri imaju manju električnu provodnost od PANI polimera, npr. emeraldinska sol, što bitno utječe na sinergijski odnos PANI-ZnO tijekom fotokatalize te izmjene fotoinduciranih elektrona i šupljina. Također, prevelika pokrivenost površine ZnO katalizatora usporava proces fotokatalize budući da je uloga PANI polimera da uslijed sinergističkog efekta inicira aktivaciju ZnO katalizatora i na taj način ubrza proces fotorazgradnje onečišćenja u vodi.

5. ZAKLJUČCI

- Iz rezultata karakterizacije sintetiziranih PANI/ZnO nanokompozitnih fotokatalizatora može se zaključiti da je PANI polimer *in-situ* sintetiziran u kiselom mediju većih molekulskih masa, veće elektrovodljivosti i obrnuto da je PANI polimer sintetiziran *in-situ* u neutralnom mediju nižih molekulskih masa, niže elektrovodljivosti.
- Iz FTIR spektara, također je zaključeno da se ZnO katalizator u kiselom mediju tijekom sinteze PANI polimera gotovo u potpunosti otopio i u PANI/ZnO nanokompozitu prisutan je u vrlo niskim koncentracijama dok je ZnO prisutan u visokim koncentracijama kad je PANI sintetiziran u neutralnom mediju uz prisustvo etilen glikola.
- Iz ocjene fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih fotokatalizatora može se zaključiti da PANI/ZnO nanokompoziti sintetizirani u kiselom mediju imaju značajnu adsorpcijsku moć, a manju efikasnost fotokatalitičke razgradnje AB 25 bojila.
- PANI/ZnO nanokompoziti sintetizirani u neutralnom mediju imaju značajno nižu adsorpcijsku moć te znatno višu efikasnost fotokatalitičke razgradnje AB25 bojila.
- Nedostatak *in-situ* sinteze PANI/ZnO nanokompozitnih fotokatalizatora u neutralnom mediju je sinteza PANI polimera niskih molekulskih masa, tj. uglavnom se sintetiziraju oligomeri jer je proces sinteze značajno usporen.

6. SIMBOLI

A – apsorbancija

A_0 – početna apsorbancija

DEG – dietilen glikol

PANI – polianilin

APS - amonijev persulfat

λ – valna duljina

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

UV – ultraljubičasto zračenje

Vis – vidljiva svjetlost

ZnO – cinkov oksid

κ – elektrovodljivost

7. LITERATURA

- [1] I. Gudelj, J. Hrenović, T. L. Dragičević, F. Delaš, V. Soljan, and H. Gudelj, "Azo dyes, their environmental effects, and defining a strategy for their biodegradation and detoxification," *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, **62** (2011) 91-101.
- [2] J. Dhote, S. Pradeep Ingole, A. Chavhan, "Review on Waste Water Treatment Technologies," *IJERT*, **1** (2012) 1-10.
- [3] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Res.*, **44** (2010) 2997–3027.
- [4] H. Benhebal, "Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol-gel process," *Alexandria Eng. J.*, **52** (2013) 517–523.
- [5] S. G. Kumar, K. S. R. K. Rao, "Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications," *RSC Adv.*, **5** (2015) 3306–3351.
- [6] A. O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, M. Sciences, C. Road, C. Innovation, and C. T. Park, "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications," *Catalysts*, **3** (2013) 1–29.
- [7] R. V. Prihod'ko, N. M. Soboleva, "Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment," *J. Chem.*, **2013** (2013) 1-8.
- [8] K. M. Lee, S. Bee, A. Hamid, and C. W. Lai, "Mechanism and Kinetics Study for Photocatalytic Oxidation Degradation: A Case Study for Phenoxyacetic Acid Organic Pollutant," *J. Nanomaterials*, **2015** (2015) 1-9.
- [9] S. K. A. Vogelpohl, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment.," *J. Ind. Eng. Chem.*, **10** (2004) 33–40.
- [10] Y. T. Xiao, "Progress of applied research on TiO₂ photocatalysis-membrane separation coupling technology in water and wastewater treatments," *Chinese Sci. Bull.*, **55** (2010.) 1345–1353.
- [11] M. Schonneck, F. Neumann, "History of Zinc, its Production and Usage," *RheinZink, Duisburg*, **1**, 2003., 1-16.

- [12] A. Moezzi, A. M. McDonagh, and M. B. Cortie, "Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications," *Chemical Engineering Journal*, **185-186** (2012) 1-22.
- [13] A. Heeger, A. G. MacDiarmid, and H. Shirakawa, "The Nobel Prize in chemistry, 2000: conductive polymers," *Stock. Sweden R. Swedish Acad. Sci.*, **1** (2000) 1-16.
- [14] K. M. Ziadan, "Conducting Polymers Application," u: A. D. S. Gomes (urednik), "New Polymers for Special Application," INTECH, London, **1**, 2012., 1-9
- [15] I. Y. Sapurina, M. A. Shishov, "Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures," *New Polym. Spec. Appl.*, **86** (2012) 251-312.
- [16] F. Yilmaz, "Polyaniline: Synthesis, Characterization, Solution Properties and Composites", doktorska disertacija, Middle East Technical University, Ankara, 2007.
- [17] A. Gürses, A. Açıkyıldız, M. Güneş, K. Gürses, "Dyes and Pigments", SpringerBriefs, Cham, **1**, 2016., 13-27.
- [18] Z. Carmen, S. Daniela, "Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation / Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview," *Org. Pollut. ten years after Stock. Conv. - Environ. Anal. Updat.*, **10** (2010) 55–86
- [19] H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. WILEY-VCH, **3** (2004) 166-173.
- [20] M. A. Ganzoury, N. K. Allam, T. Nicolet, C. All, "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **50** (2015) 1–8.
- [21] W. A. Keenan, C. P. Schneider, C. A. Pillus, "Type-All System for Determining Semiconductor Conductivity Type," *Solid State Technology*, **23** (1971) 51-56
- [22] D. Mutavdžić Pavlović, "Uvod u spektrometrijske metode" Sveučilište u Zagrebu, FKIT, prezentacija, Zagreb, 2014.
- [23] F. Zhang, X. Chen, F. Wu, and Y. Ji, "Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **509** (2016) 474–483.

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Ivan Vrban



Obrazovanje:

- 2014. Preddiplomski studij kemijsko inženjerstvo,
Sveučilište u Zagrebu,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- 2010. – 2014. Prirodoslovno – matematička gimnazija, Požega

Stručna praksa:

- 2016. Plamen d.o.o.