

Ocjena efikasnosti TiO₂/PPy nanokompozitnog fotokatalizatora tijekom procesa pročišćavanja voda

Lukavski, Teodora

Master's thesis / Diplomski 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:149:825203>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-11**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Teodora Lukavski

**OCJENA EFIKASNOSTI TiO₂/PPY NANOKOMPOZITNOG
FOTOKATALIZATORA TIJEKOM PROCESA
PROČIŠĆAVANJA VODA**

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr.sc. Zlata Hrnjak-Murgić, FKIT

doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT

Zagreb, srpanj 2017.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murčić, na pruženoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada.

Posebno zahvaljujem Vanji Gilja, mag. ing. oecoing. i doc. dr. sc. Ljerki Kratofil Krehula na velikoj pomoći, zalaganju, stručnim savjetima te prijateljskom okruženju pri izradi i pisanju samog rada. Također najsrdnije zahvaljujem svim djelatnicima Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na korisnim savjetima i susretljivosti.

Zahvaljujem roditeljima koji su mi omogućili studiranje i pružali mi podršku tijekom cijelog vremena studiranja.

Zahvaljujem Marku na svim riječima koje bi me potaknule na učenje te svim prijateljima i kolegama na podršci i razumijevanju tijekom cijelog studija.

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

SAŽETAK

U ovom radu pripremljen je kompozitni fotokatalizator, *in situ* sintezom vodljivog polimera polipirola (PPy) u prisustvu titanijevog dioksida (TiO_2) kemijskom oksidacijskom polimerizacijom. Kao oksidans koristio se željezov (III) klorid (FeCl_3). Sinteza se odvijala pri temperaturi od 5°C u trajanju od 270 minuta. Sintetizirani uzorak PPy/ TiO_2 modificiran je namakanjem u amonijaku različite koncentracije i različito vrijeme. Prva serija uzoraka PPy/ TiO_2 modificirana je s 0,1M otopinom amonijaka (NH_4OH) a druga s 0,01M otopinom. Karakterizacija kompozitnih fotokatalizatora provedena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama (FTIR), uzorcima je određena elektrovodljivost te fotoaktivnost koja je određena UV/VIS spektroskopijom. Fotokatalitička učinkovitost sintetiziranih nanokompozitnih fotokatalizatora ispitana je praćenjem uklanjanja azo bojila Reactive Red 45 (RR45) pod simuliranim Sunčevim zračenjem. Stupanj obezbojenja vodene otopine praćen je mjerenjem promjene apsorbancije UV/Vis spektroskopijom dok je proces mineralizacije (potpune razgradnje) RR45 bojila određivan pomoću ukupnog organskog ugljika (TOC). Nadalje, provedena je optimizacija uvjeta fotokatalize određivanje konstanti brzine kinetičke razgradnje.

Rezultati su pokazali da je u prvoj seriji PPy/ TiO_2 kompozitnih uzorka utvrđena visoka vodljivost PPy u kompozitu, čime je potvrđena uspješna sinteza vodljivog polimera. Također, utvrđeno je opadanje vodljivosti s povećanjem vremena modificiranja kompozita s NH_4OH te smanjenje fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila u vodi, a proces fotokatalize je usporen.

Ključne riječi: fotokatalizator, otpadne vode, vodljivi polimeri, polipirrol, titanijev dioksid, fotokataliza

EFFICIENCY VALIDATION OF TiO₂ / PPY NANOCOMPOSITE PHOTOCATALYSTS FOR WATER TREATMENT PROCESSES

SUMMARY:

In this paper, a composite photocatalyst was prepared by *in situ* synthesis from conductive polymer polypyrrole (PPy) in the presence of titanium dioxide (TiO₂) by chemical oxidative polymerization. Iron (III) chloride (FeCl₃) was used as an oxidant and the synthesis took place at a temperature of 5°C for 270 minutes. The synthesized PPy/TiO₂ sample was modified by soaking in ammonium hydroxide solution at different concentrations and at different times. The first series of PPy/TiO₂ samples was modified with 0,1M NH₄OH and the second with 0,01M solution. The characterization was performed by infrared spectroscopy with Fourier transformations (FTIR). Samples were subjected to electrical conductivity and their photoactivity was determined by UV/Vis spectroscopy. The photocatalytic efficiency of synthesized nanocomposite photocatalysts was determined by monitoring Reactive Red 45 (RR45) azo dye degradation under simulated Solar radiation. The discoloration of aqueous solution was monitored by measuring the change in absorbance with UV/Vis spectroscopy, while the mineralization process (complete degradation) of color RR45 was determined by measuring the total organic carbon (TOC) content. Furthermore, photocatalysis conditions optimization was carried out by determination of the constants of kinetic degradation rate.

The results showed that in the first series of PPy/TiO₂ composite sample high conductivity of PPy in the composite was found, confirming the successful synthesis of the conductive polymer. Also, a decrease in conductivity with increased modification time of the composite with NH₄OH was observed and reduction of photocatalytic degradation of RR45 azo dye, and the process of photocatalysis is slowed down.

Keywords: photocatalyst, waste waters, conductive polymers, polypyrrole, titanium dioxide, photocatalysis

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA	3
2.1.1. Azo bojila	3
2.2. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA	6
2.2.1. Fotokataliza	6
2.2.2. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora	9
2.2.3. Titanijev dioksid	13
2.2.4. Vodljivi polimeri	14
2.2.5. Polipirol (PPy)	17
2.3. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA	22
2.3.1. FTIR spektroskopija	22
2.3.2. Elektrovodljivost	23
2.3.3. UV/Vis spektroskopija	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO	27
3.1. MATERIJALI	27
3.2. SINTEZA PPy/TiO ₂ KOMPOZITNOG FOTOKATALIZATORA	28
3.2.1. Modifikacija PPy/TiO ₂ kompozita	28
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE	29
3.3.1. FTIR spektroskopija	29
3.3.2. Elektrovodljivost	29
3.3.3. UV/Vis spektroskopija	30
3.4. OCJENA FOTOKATALITIČKOG DJELOVANJA	31
3.4.1. Fotokataliza	31
3.4.2. Ukupni organski ugljik	32
4. REZULTATI I RASPRAVA	33
4.1.1. Rezultati i rasprava elektrovodljivosti PPy/TiO ₂ -1 fotokatalizatora	33
4.1.2. Rezultati i rasprava FTIR spektroskopije PPy/TiO ₂ -1 fotokatalizatora	35
4.1.3. Rezultati i rasprava UV/VIS absorbancije PPy/TiO ₂ -1 fotokatalizatora	37
4.1.4. Rezultati i rasprava fotokatalize PPy/TiO ₂ -1 fotokatalizatora	39
4.1.5. Rezultati i rasprava kinetike fotokatalize PPy/TiO ₂ -1 fotokatalizatora	41

4.1.6. Rezultati i rasprava ukupnog organskog ugljika PPy/TiO ₂ -1 fotokatalizatora	43
4.2.1. Rezultati i rasprava elektrovodljivosti PPy/TiO ₂ -2 fotokatalizatora	45
4.2.2. Rezultati i rasprava FTIR spektroskopije PPy/TiO ₂ -2 fotokatalizatora.....	46
4.2.3. Rezultati i rasprava UV/VIS absorbancije PPy/TiO ₂ -2 fotokatalizatora	47
4.2.4. Rezultati i rasprava fotokatalize PPy/TiO ₂ -2 fotokatalizatora	48
4.2.5. Rezultati i rasprava kinetike fotokatalize PPy/TiO ₂ -2 fotokatalizatora	50
4.2.6. Rezultati i rasprava ukupnog organskog ugljika PPy/TiO ₂ -2 fotokatalizatora	52
5. ZAKLJUČCI	53
6. LITERATURA	54
7. ŽIVOTOPIS.....	59

1. UVOD

Otpadne vode industrija pod posebnim su nadzorom znanstvenika budući da predstavljaju ozbiljnu prijetnju vodi, zraku i tlu, odnosno okolišu koji nas okružuje te opasnost za zdravlje ljudi i životinja. One mogu sadržavati bojila, teške metale, uljne emulzije, postojane i tvrdokorne spojeve te anorganske i organske tvari koje je teško ukloniti s obzirom na njihovu topljivost u vodi. Granična onečišćenja otpadnih voda definirana su zakonom koji u zadnje vrijeme dopušta sve manju koncentraciju onečišćenja u vodi što dovodi do dubljeg i boljeg tretiranja otpadnih voda kako bi se što više smanjila koncentracija onečišćenja prije ispuštanja u prirodne prijamnike. [1] Otpadne vode industrije bojila i tekstilne industrije sadrže velike količine bojila te mogu izazvati ozbiljne probleme u vodenom okolišu kao što je visoka obojanost, visok KPK, biološka toksičnost i dr. Azo boje su najraznovrsnije i najrasprostranjenije umjetne boje te 80% tih boja karakteriziraju aromatske tvari sa jednom ili više azo skupina (-N=N-). Takve azo skupine s dvostrukim vezama su toksične i teško biorazgradljive u prirodi. Zbog toga uzrokuju ozbiljne probleme u okolišu i predstavljaju prijetnju ljudskom zdravlju što dovodi do činjenice da takve vode treba obraditi prije njihova ispuštanja u prirodne prijamnike. Postoje razne fizikalno – kemijske metode za obradu voda onečišćenih azo bojilima kao što su koagulacija, flokulacija, adsorpcija, membranska filtracija te napredni oksidacijski procesi. [2] Napredni oksidacijski procesi prepoznati su kao visoko efektivni u obradi otpadnih voda. Takvim procesima se razgrađuju organska onečišćenja stvaranjem hidrosilnih radikala pod utjecajem kemijske, električne ili energije zračenja, koji su visoko reaktivni i neselektivni. [3,4] Nastali radikali su prisutni u dovoljnoj koncentraciji da oksidiraju većinu organskih kompleksnih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Odlikuje ih, također, nastajanje gotovo zanemarivih količina sekundarnog otpada. [4] U napredne oksidacijske procese ubrajamo i fotokatalizu koja uključuje upotrebu poluvodiča te predstavlja jednu od obećavajućih metoda za obradu voda. Titanijev dioksid kao poluvodič smatra se dobrim izborom zbog svoje isplativosti, kemijske i toplinske stabilnosti, inertnosti u tom području primjene i mogućnosti ponovnog korištenja. No, kako bi se fotokatalizator TiO_2 aktivirao potrebna mu je apsorpcija energije UV zračenja budući da energija zračenja vidljivog dijela spektra nije dovoljna da omogući prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. S ciljem rješavanja tog nedostatka teži se razvoju novih polimernih kompozita s fotokatalitičkim djelovanjem pomaknutim prema vidljivom dijelu sunčeva zračenja. Dopiranje poluvodiča

fotokatalizatora TiO_2 vodljivim polimerom koji je fotosenzibilan, odnosno aktivira se apsorpcijom energije vidljivog dijela zračenja, na taj način omogućuje injektiranje elektrona iz vodljivog polimera u vodljivu vrpcu TiO_2 . Time se fotokatalizator TiO_2 aktivira i moguće je nastajanje hidroksi radikala koji sudjeluju u razgradnji organskog onečišćenja do biorazgradivih spojeva ili potpune mineralizacije. [5]

Cilj rada bio je istražiti utjecaj elektrovodljivosti vodljivog polimera polipirola (PPy) u PPy/ TiO_2 kompozitu na fotokatalitičku aktivnost tijekom pročišćavanja otpadnih voda, tj. tijekom razgradnje RR45 azo bojila pod simuliranim Sunčevim zračenjem.

2. OPĆI DIO

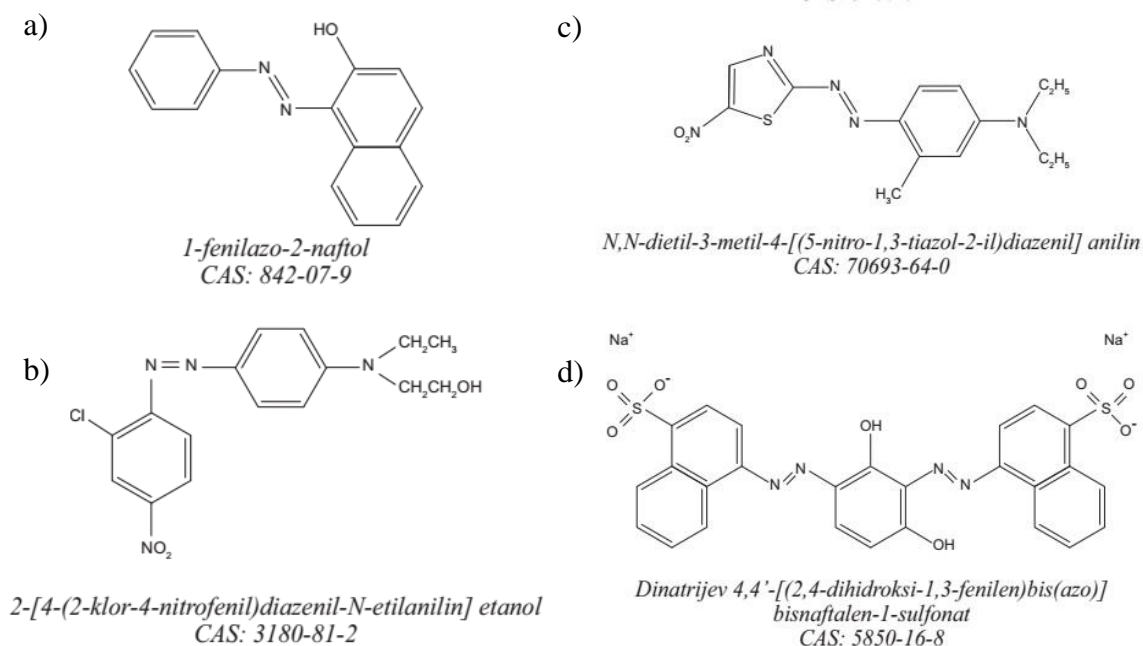
2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA

Onečišćenje vode ima štetan utjecaj na ljude, vodenu floru i faunu. Ono predstavlja propadanje fizikalnih, kemijskih i bioloških karakteristika vode koje je uzrokovano ljudskim ili nekim drugim djelatnostima. Neka od najvažnijih onečišćivala vodenog okoliša su industrijske i poljoprivredne otpadne vode, otpadne vode iz kućanstava, kanalizacijske vode, radioaktivni otpad, toplinsko onečišćenje te onečišćenje naftom. Onečišćenje voda utječe na vodene organizme budući da njihovo postojanje ovisi o kvaliteti vode. Onečišćena voda najčešće obiluje algama što uzrokuje manjak kisika, a time i smrt nektona i planktona. Toksične kemijske tvari različito utječu na fiziologiju živih organizama, remeteći tako rad endokrinog sustava ljudi i životinja. Industrije koje svojim radom ispuštaju različite onečišćujuće kemikalije imaju negativan utjecaj na poljoprivredu i stočarstvo uzrokujući tako onečišćenje jezera, rijeka, pitke vode koju koriste životinje na farmama, onečišćenje tla i atmosfere. Najčešće i najpoznatije skupine onečišćivala voda predstavljaju teški metali, pesticidi i bojila. Teški metali ulaze u vodeni okoliš na različite načine i postaju toksični za vodene organizme mijenjajući parametre kvalitete vode kao što su pH i količina kisika. Akumuliraju se u tijelima vodenih organizama te tako negativno utječu na hranidbeni lanac i mogu se prenijeti iz jednog organizma u drugi. Većina pesticida učinkovita je za ciljane organizme ali je također štetna za ne – ciljane organizme i za ljude. Posebno su štetni pesticidi koji sadrže organoklorin koji nije biorazgradiv, topljiv je u masnim tkivima te ima tendenciju akumulacije u mnogim ekosustavima čime postaje toksičan za vodeni okoliš. Ako je količina onečišćivala u vodi previsoka, rast vodene vegetacije je usporen zbog niskog stupnja fotosinteze. [6] Onečišćenje vodenog okoliša može biti uzrokovano i prisutnošću bojila (boja i pigmenta). Već i malena količina bojila u vodi može uzrokovati vidljivu razliku u boji te obojana otpadna voda ne utječe samo na estetiku i prozirnost vode već može imati toksične, karcinogene i mutagene učinke. Također ima negativan utjecaj na vodeni ekosustav smanjujući prodiranje i prolazak svjetla te otapanje plinova u jezerima, rijekama i ostalim vodenim površinama. [7]

2.1.1. Azo bojila

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra, a imaju sposobnost bojenja tekstilnih vlakana ili drugih materijala tvoreći s vlaknima kemijsku vezu

ili vežući se fizičkim silama. Azo bojila čine najveću i najraznovrsniju grupu sintetskih bojila. [8] Njihova boja posljedica je apsorpcije svjetlosti iz vidljivog dijela spektra, odnosno svjetlosnih valova valnih duljina od 400 do 700 nm. Pripadaju skupini umjetnih boja koju karakterizira prisutnost kromoforne skupine čije je svojstvo apsorpcija svjetla, a koja se sastoji od jedne ili više dušikovih veza (-N=N-) između aromatskih prstenova, uz prisutnost auksokromnih hidroksilnih, sulfonskih ili aminoskupina. Prema broju azo veza u molekularnoj strukturi dijele se na: monoazo, diazo, triazo, tetraazo i poliazo boje. Na slici 1. su prikazane kemijske strukture, kemijsko ime i CAS broj nekih često rabljenih azo boja.



Slika 1. Kemijske strukture, kemijsko ime i CAS broj nekih azo bojila; a) – žuta, b – crvena, c – plava, d – smeđa

Prema mogućnostima primjene azo-boje možemo podijeliti 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),
- grade na vlaknu (bojila tipa naftola AS, oksidacijska bojila i bojila za fotografije u boji). [9]

Azo bojila su sintetska bojila i čine više od 50% svih bojila proizvedenih godišnje budući da je njihov spektar boja najveći. Danas je u upotrebi preko 3000 različitih tipova azo bojila te su gotovo sva bojila korištena u tekstilnoj industriji azo bojila koja se također primjenjuju i u

proizvodnji tinte za tisak, u prehrambenoj industriji, tvornicama papira i u kozmetičkoj industriji. Prema procjeni iz 80-ih, 280,000 tona tekstilnih bojila se godišnje ispušta u industrijske otpadne vode širom svijeta. Iz činjenice da azo bojila čine 70% svih korištenih bojila u svijetu, slijedi da ona pripadaju u skupinu sintetskih bojila koja se najčešće ispuštaju u okoliš. [7] Sve se azo boje sintetiziraju tako da budu postojane tijekom pranja, na kemijsko i mikrobiološko djelovanje, kao i na djelovanje svjetlosti. Zahvaljujući svojstvima postojanosti, teško su biorazgradive i sklone nakupljanju u prirodi. Kako se više od 10 % azo boja tijekom procesa bojenja ne uspije vezati na vlakna, goleme količine tih boja dopijevaju u okoliš pa postaju velik ekološki problem. Mnoge azo boje su karcinogene, mutagene, intenzivna obojenja i izazivaju alergijske reakcije u čovjeka. Općenito vrijedi da toksičnost sastojaka raste s povećanjem broja benzenskih prstenova u strukturi. Karcinogenost azo boja direktno ovisi o strukturi molekule i mehanizmu razgradnje. Kao produkti razgradnje azo boja najčešće nastaju aromatski amini različitih struktura, koji također mogu imati karcinogena svojstva. Azo veze se u strukturi azo boja najčešće nalaze unutar benzenskog ili naftalenskog prstena, a u nekim slučajevima između aromatskih prstenova i na njih vezanih alifatskih enoliziranih skupina. Budući da su azo boje po svojoj prirodi ksenobiotici i teško razgradive, njihovo uklanjanje iz otpadnih voda privlači sve veću pozornost istraživača koji djeluju u području zaštite okoliša. Teško se razgrađuju i gube obojenje zbog svoga umjetnog podrijetla, izrazito složene strukture i izražene postojanosti, pa se nužno moraju ukloniti iz vode prije njezina ispuštanja u prirodu. Uklanjanje obojenja ne podrazumijeva uvijek i uklanjanje toksičnosti. Nepotpuna razgradnja i nastanak sastojaka razgradnje tu toksičnost mogu čak i povećati. Stoga je važno da se uspješnost razgradnje bojila provjeri provedbom ekotoksikoloških testova. Najvažniji načini negativnog djelovanja boja su ovi:

- ovisno o koncentraciji boje i trajanju izloženosti nekog organizma boji mogu nastupiti akutni i/ili toksični učinci,
- već i niske koncentracije tih tvari u vodi izazivaju intenzivno obojenje koje privlači veliku pozornost građana i vlasti,
- svojom prisutnošću u vodi i utjecajem na prijenos svjetla boje izazivaju promjene na organizmima koji čine početak hranidbenog lanca u prirodi. [9]

2.2. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA

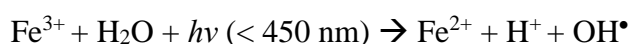
2.2.1. Fotokataliza

Riječ 'fotokataliza' grčkog je porijekla i sastoji se od dva člana: prefiksa 'foto' (*phos*: svjetlo) i riječi 'kataliza' (*katalyo*: razdvojiti, razgraditi). Pojam 'fotokataliza' se najčešće koristi kako bi se opisao proces u kojem se pomoću svjetla aktivira neka tvar, fotokatalizator, koji mijenja brzinu kemijske reakcije pri čemu ostaje kemijski nepromijenjen. [10] Danas pojam *fotokatalizator* označava tvar koja, nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti. Fotokatalizator se regenerira nakon svakog ciklusa. Prema tome, fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori. [11] Fotokatalizator djeluje samo na površini i ne može razgraditi tvari koje nisu blizu površine. Djelovanje fotokatalizatora proporcionalno je količini svjetla (UV) i području koje prima svjetlo. Fotokataliza se primjenjuje u pročišćavanju onečišćenih voda gdje dolazi do raspada tvari na neškodljive tvari, odnosno dolazi do potpune mineralizacije onečišćenja uz upotrebu UV ili Sunčevog svjetla. Prednost takvog procesa: nema dodatnih kemikalija, moguć je rad na sobnoj temperaturi i cijena postupka je niska. [12] Najznačajniji fotokatalizatori su poluvodiči (TiO_2 , ZnO) koji se primjenjuju u oksidacijskim procesima obrade otpadnih voda. [13] Poluvodiči se mogu pobuditi svjetlošću energije veće od energije zabranjene vrpce, pri čemu nastaju parovi elektron – šupljina. Ta se energija upotrebljava kao električna energija (solarne ćelije), kemijska (fotokemijska kataliza) ili se njome mijenja aktivna površina samog katalizatora (superhidrofilnost). Usprkos mnogim pokušajima pronalazjenja “idealnog” fotokatalizatora, titanijev dioksid (TiO_2) u anataznom obliku još uvijek je visoko na listi potencijalnih katalizatora koji se danas primjenjuju u fotokatalizi. [11]

Fotokatalitičke reakcije mogu biti homogene ili heterogene, pri čemu je područje heterogene fotokatalize više istraženo zbog njezine potencijalne primjene u okolišu, energetici i organskoj sintezi te zbog jednostavnije separacije nakon provedbe reakcije, stabilnosti i manje degradacije fotokatalizatora. [10,13] Homogena fotokataliza je katalitička reakcija u kojoj su reaktanti, produkti i katalizatori istog agregatnog stanja, odnosno u istoj fazi. Obično je katalizator pripremljen u obliku otopine. Heterogena fotokataliza je katalitička reakcija u kojoj su reaktanti i produkti različitog agregatnog stanja od katalizatora, odnosno, prisutan je višefazni sustav. [13] Moderne homogene i heterogene fotokatalitičke metode za

pročišćavanje voda od organskih tvari (onečišćenja prirodnog i ljudskog porijekla) temelje se na oksidaciji tih onečišćenja pomoću molekularnog kisika, ozona i vodikovog peroksida pod utjecajem umjetnog UV svjetla ili Sunčeve svjetlosti uz otopljene, suspendirane ili imobilizirane fotokatalizatore. [14]

Među homogenim fotokatalitičkim procesima koji su od velike važnosti za okoliš i igraju važnu ulogu u prirodnom samopročišćavanju vode pomoću ultraljubičastih (UV) komponenata Sunčevog svjetla su oni koji su proizašli iz TM hidrokomplesa (željezo, bakar, krom itd.) u višem stupnju oksidacije. U takve procese ubraja se i foto-Fenton proces koji se naširoko koristi u fotokemijskim metodama pročišćavanja vode. [14] Zadnjih godina Fenton proces se sve više upotrebljava za oksidaciju različitih vrsta organskih tvari zbog svoje sposobnosti da vrlo učinkovito generira hidroksi radikale. Fentonovom reakcijom željezo (II) katalizira raspad vodikovog peroksida pri čemu nastaju hidroksi radikali. Fentonov reagens je vrlo privlačan oksidacijski sustav koji generira hidroksi radikale na vrlo jednostavan način te se koristi za pročišćavanje otpadnih voda budući da je željezo element kojeg ima u izobilju i ne toksičan je, dok je vodikov peroksid siguran za okoliš i lako je njime rukovati. Nedostatak ovog procesa je taj da zahtijeva stehiometrijske količine Fe^{2+} . Međutim, ustanovljeno je da taj proces postaje katalitički uz primjenu UV – A/vidljivog svjetla (umjetnog ili prirodnog) reducirajući na taj način Fe^{3+} u Fe^{2+} te proizvodnjom dodatnih hidroksi radikala što naposljetku dovodi do regeneracije katalizatora (foto – Fenton proces). Takav fotokemijski proces odvija se kod samopročišćavanja atmosferskog i vodenog okoliša:



Glavna prednost ovog procesa je mogućnost korištenja Sunčeve svjetlosti osjetljivosti do 450 nm prilikom čega se izbjegava korištenje skupih UV lampi i električne energije. Nedostatak ovog procesa je potreba za niskim pH vrijednostima budući da su željezovi precipitati nešto viših pH vrijednosti te činjenica da se željezo nakon provedbe procesa mora ukloniti. [15]

Heterogena fotokataliza može se opisati kao ubrzavanje fotoreakcije u prisutnosti fotokatalizatora. Dvije najznačajnije primjene fotokatalize su solarno cijepanje vode i pročišćavanje zraka i vode koji sadrže niske koncentracije onečišćivala. Zanimanje za heterogenu fotokatalizu započelo je već 1972. kada su Fujishima i Honda otkrili fotokemijsko cijepanje vode na vodik i kisik uz prisutnost TiO_2 . Od tog vremena su se takve reakcije počele intenzivno istraživati kako bi se proizveo vodik iz vode u oksidacijsko redukcijskim

reakcijama koristeći se raznim poluvodičkim katalitičkim materijalima. Zadnjih godina se zanimanje za fotokatalizu fokusira na upotrebu poluvodičkih materijala kao fotokatalizatora za uklanjanje okolnih koncentracija organskih i anorganskih vrsta iz sustava vodene ili plinovite faze u čišćenju okoliša, tretiranju pitke vode, za primjenu u industriji i zdravstvu. Poluvodiči sa širokom zabranjenom zonom, kao što je TiO_2 , uvelike se ispituju u rutilnoj i anatasnoj fazi (širine zabranjene zone 3.0 eV za rutil i 3.2 eV za anatas) te reakcija TiO_2 na UV svjetlost nije dovela samo do proučavanja fotokatalize već i do intenzivnog istraživanja svojstva superhidrofilnosti koje TiO_2 posjeduje, a koja se koristi u remedijaciji okoliša i proizvodnji solarnog goriva. Pobuđivanje zabranjene zone TiO_2 uzrokuje razdvajanje naboja pri čemu dolazi do 'scaveng-anja' elektrona i šupljina od strane površinski adsorbiranih tvari. Fotokataliza u vidljivom dijelu spektra može se tako primijeniti pomoću dopiranja TiO_2 sa bojom koja je osjetljiva na taj dio spektra ili pomoću poluvodiča koji imaju kraću zabranjenu zonu. Međutim, usprkos intenzivnim naporima dopiranja TiO_2 sa C, N, S i prijelaznim metalnim ionima kao što su Ag, Au, Fe, Ru, fotokatalitička aktivnost TiO_2 u vidljivom dijelu spektra ostaje dosta niska. Općenito, dvije ili više faza uključene su u fotokatalitičku reakciju – izvor svjetla i poluvodički materijal koriste se za iniciranje foto reakcije dok se redoks reakcije odvijaju simultano pomoću katalitičkog sustava koristeći dulje valne duljine, UV svjetlo i Sunčevu svjetlost. Heterogena fotokataliza, kao metoda za kontrolu onečišćenja u vodi i zraku, koristi poluvodiče kao što je titanijev dioksid mnogo učinkovitije od konvencionalnih metoda. Iz toga proizlazi da se fotokatalitičkim procesom postepeno razbijaju molekule onečišćenja te zbog toga ne zaostaje nikakav talog, mulj od izvorne materije koji bi zahtijevao odlaganje na odlagalište. Katalizator ostaje nepromijenjen tijekom reakcije tako da nije potrebno ni koristiti kemikalije. Sve navedeno rezultira značajnom uštedom i jednostavnijom opremom za provedbu reakcija. Osim toga, budući da je onečišćujuća tvar snažno privučena na površinu katalizatora, proces je moguće provoditi s vrlo niskim koncentracijama. Kada se sve navedeno uzme u obzir, ove prednosti znače da će proces rezultirati značajnim uštedama kod obrade voda i da će održati okoliš čistim. Kako bi došlo do procesa degradacije, čisti TiO_2 pobuđuje se pomoću svjetlosti čije su valne duljine veće od zabranjene zone aktivne faze anatasa (3.2 eV), tj. valne duljine < 387 nm.

Udio UV zračenja u prirodnoj Sunčevoj svjetlosti iznosi tek 5% - 8% što dovodi do ograničene primjene i posezanja za umjetnom rasvjetom katalizatora kako bi se postigla degradacija organske tvari kod procesa obrade otpadnih voda. To uvelike ograničava upotrebu tehnologije na područjima koja imaju obilan dovod električne energije. Kako bi se postigla

značajna poboljšanja u katalitičkoj aktivnosti korištenjem vidljive svjetlosti, kritični faktori u razvijanju katalizatora uključuju: preciznu kontrolu stehiometrije katalitičkih metalnih oksida i miješanih metalnih oksida, dodatak primjesa za dopiranje, oblik čestica i topologiju pora. Prednosti upravljanja tvarima na nano razini omogućuju razvijanje potencijalnih rješenja za pročišćavanje vode na udaljenim lokacijama. Izmjenom zabranjene vrpce katalizatora određuje se koji dio spektra Sunčeve svjetlosti će katalizator apsorbirati i količina energije koja se konvertira u reaktivne tvari. Fotokatalizatori koji pokazuju visoku aktivnost u vidljivom dijelu spektra ($380 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$) koriste se u slučajevima veće dostupnosti energije (Sunčeva svjetlost doseže maksimum na valnim duljinama oko 460 nm). Dopiranjem TiO_2 s prijelaznim metalnim ionima (V, Cr, Mn, Fe, Ni), kao i s Ag, Au i Ru, postiže se pomak apsorpcijske vrpce TiO_2 iz UV u vidljivi dio spektra što rezultira visokom efikasnošću fotokatalize pod Sunčevim svjetlom.

Mnogi industrijski otpadni tokovi nisu pogodni za procese biološke obrade zbog prisutne toksičnosti tih voda. TiO_2 fotokatalizatori učinkovito razgrađuju organska onečišćenja u vodi zbog svoje snažne mogućnosti oksidacije koja se generira kada se TiO_2 ozrači svjetlošću odgovarajuće valne duljine. Procesima heterogene fotokatalize posvećuje se sve veća pozornost kako bi se razvile ekološki prihvatljive tehnologije za pročišćavanje onečišćenog zraka i vode bez električne energije ili drugih izvora koji troše električnu energiju. [16]

2.2.2. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora

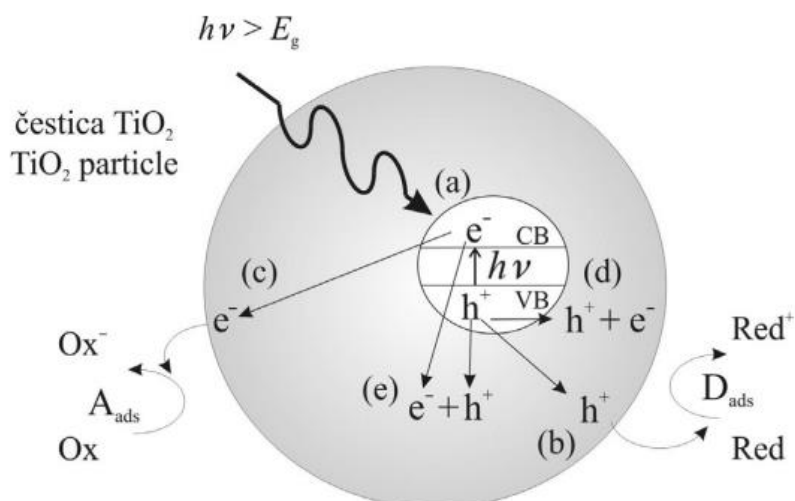
Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te su dvije vrpce odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energetske nivoe, a naziva se zabranjena zona, E_g . Pri sobnoj je temperaturi malo elektrona termički pobuđeno iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone. Određeni poluvodički materijali, npr. poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadni je E_g pri sobnoj temperaturi manji od 4 eV. [11] Fotokatalizator sakuplja UV zračenje iz Sunčeve svjetlosti ili umjetnog izvora svjetlosti i tu dobivenu energiju koristi za raspad različitih tvari uključujući organske materijale, organske kiseline, estrogene, pesticide, bojila, sirovu naftu, mikrobe (uključujući

viruse), organizme koji su otporni na klor, anorganske molekule kao što su dušikovi oksidi te, u kombinaciji s precipitacijom ili filtracijom, mogu također ukloniti metale poput žive. Zbog svoje univerzalne primjene, fotokataliza sa nanočesticama kao katalizatorima koristi se za smanjenje onečišćenja zraka, kod građevinskog materijala, za samopročišćavanje površina uz pročišćavanje vode. TiO_2 je najčešće upotrebljavani fotokatalizator dok se usporedno nešto manje ispitivanja izvršilo na cinkovom oksidu (ZnO) koji bi bio dobra alternativa za određene primjene. Kako bi se izbjegle slobodne nanočestice u vodi, nanočestice TiO_2 su obično imobilizirane na supstratu ili integrirane u tanke filmove i druge materijale. Za aktivaciju TiO_2 , potrebno je UV zračenje iz prirodnog ili umjetnog izvora svjetlosti, gdje je UVB mnogo učinkovitije od UVA. Da bi se omogućila aktivacija pomoću vidljivog svjetla, TiO_2 se može modificirati dodavanjem drugog poluvodiča, bojila, dušika, ugljika ili sumpora. [16] Kada se poluvodički materijal, npr. TiO_2 , izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča (npr. cca 3,2 eV za anatazni oblik TiO_2), elektron e^-_{CB} se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, h^+_{VB} :



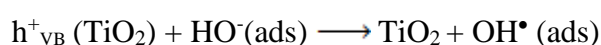
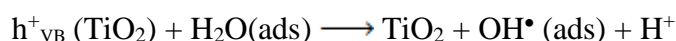
gdje CB označava vodljivu vrpcu, a VB valentnu vrpcu. [11,16]

Na slici 2. dan je shematski prikaz fotokatalitičkog procesa na TiO_2 katalizatoru. Kada dođe do fotoekscitacije elektrona (slika 2a), nastali par $e^-_{\text{CB}} - h^+_{\text{VB}}$ može reagirati na različite načine.

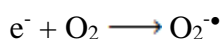


Slika 2. Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2 : (a) nastajanje para elektron - šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D, (c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice, i (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice

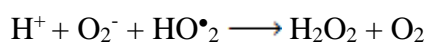
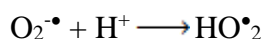
Može sudjelovati u prijenosu naboja na tvari adsorbirane na međupovršini poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič inertan, tj. kemijski neaktivan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa koji nazivamo heterogenim fotokatalitičkim procesom. Prvi korak u heterogenoj fotokatalizi na poluvodičima je nastajanje para elektron – šupljina unutar poluvodiča. Elektron i šupljina mogu nakon ekscitacije reagirati na nekoliko načina. Rekombinacija se može dogoditi na površini poluvodiča (slika 2d), unutar poluvodiča (slika 2e) ili do nje pak može doći oslobađanjem topline. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča. Na površini elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda) (slika 2c), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda) (slika 2b). Proces prijenosa elektrona je učinkovitiji ako su molekule adsorbirane na površinu poluvodiča. Vjerojatnost i brzina prijenosa naboja za elektrone i šupljine ovisi o energijskim granicama valentne i vodljive vrpce te o redoks potencijalu adsorbirane molekule. Dva su osnovna načina na koja mogu nastati hidroksi radikali (OH^\bullet): reakcijom šupljine s adsorbiranom molekulom vode ili s hidroksilnim ionom na površini TiO_2 :



Molekularni kisik također može djelovati kao elektron akceptor prilikom prijenosa elektrona:



Nastali superoksidni radikali ($\text{O}_2^{\bullet-}$) mogu biti uključeni u sljedeće reakcije:



Fotolizom vodikova peroksida mogu nastati dodatni hidroksi radikali. U razgradnji organskih spojeva hidroksi radikal je primarni oksidans, a kisik u velikoj koncentraciji može spriječiti rekombinaciju para elektron–šupljina. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti su CO_2 i H_2O . Heterogena poluvodička kataliza uglavnom se zasniva na TiO_2 , ali postoje i drugi poluvodički materijali koji se proučavaju kao potencijalni fotokatalizatori. [11] Istraživanja su pokazala da naboji mogu izravno reagirati sa adsorbiranim onečišćenjima ali ipak prevladavaju reakcije s vodom budući da molekula vode ima količinski više nego molekula onečišćujućih tvari. Kao posljedica oksidacije vode ili

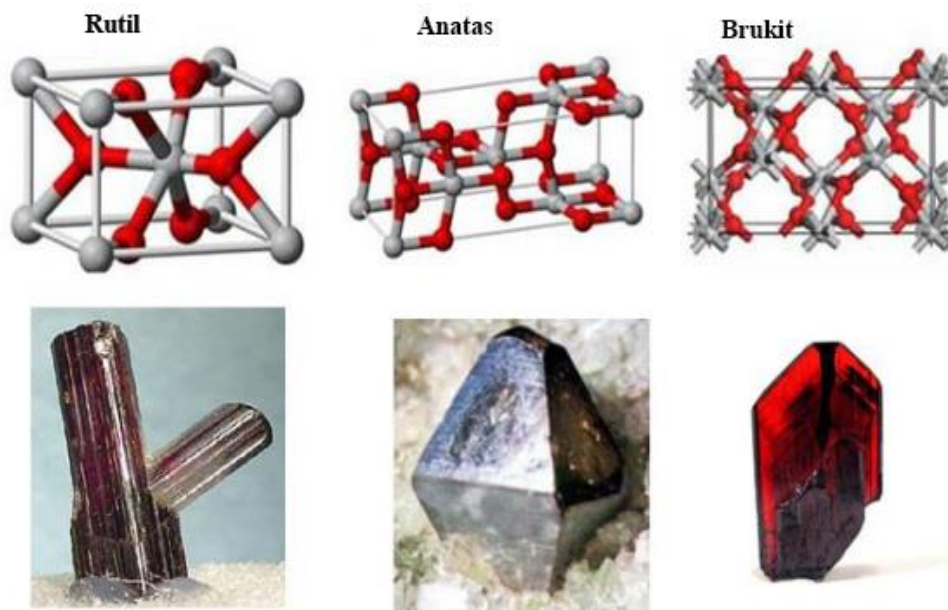
hidroksidnih iona (OH^-) pomoću šupljina nastaju hidroksi radikali (OH^\bullet) koji su po svojoj prirodi snažni oksidansi. Hidroksi radikali imaju sposobnost brze reakcije s onečišćenjima na površini poluvodiča i kao takvi predstavljaju najvažnije radikale koji nastaju u fotokatalizi s TiO_2 . Redukcija adsorbiranog kisika na kisikove radikale odvija se pomoću elektrona vodljive vrpce čime se sprječava rekombinacija elektrona sa šupljinom i rezultira u akumulaciji kisikovih radikala koji također sudjeluju u razgradnji onečišćenja u vodenoj otopini. [16] Postoje dva osnovna mehanizma fotokatalitičkih reakcija. Prema jednom od pretpostavljenih mehanizama, šupljine valentne vrpce poluvodičkog katalizatora izravno reagiraju s organskim spojevima, a prema drugom mehanizmu hlapljive organske spojeve oksidiraju hidroksi radikali vezani na površini. [11]

Fotokataliza s metalnim oksidima kao katalizatorima ubraja se u kemijske oksidacijske procese (AOP). Kemijskom oksidacijom postiže se mineralizacija onečišćenja do ugljikovog dioksida (CO_2), vode i anorganskih tvari ili bar njihova pretvorba u manje štetne i bezopasne produkte. [4] Posljednjih se godina također koristi i elektro – katalitička oksidacija kao ekološki prihvatljiv proces. Budući da konvencionalne metode za obradu otpadnih voda ne postižu potpunu razgradnju kompleksa i postojanih organskih tvari u otpadnim vodama te određene tvari čak blokiraju proces, napredni oksidacijski procesi su obećavajući i njihove mogućnosti učinkovite razgradnje onečišćenja su već dokazane. Učinkovitost naprednih oksidacijskih procesa ovisi o generiranju reaktivnih slobodnih radikala, u većini slučajeva hidroksi radikala (OH^\bullet). [17] Oksidacijsko – redukcijski potencijal OH^\bullet radikala iznosi 2.85 eV što je visoko u usporedbi s redoks potencijalom ozona (2.07 eV), vodikovog peroksida (1.77 eV) i hipoklorne kiseline (1.49 eV). Također, OH^\bullet radikali nisu dugo postojani u normalnim okolišnim uvjetima te nestaju nakon generacije, pa nema potrebe za sekundarnim tretmanom. [18] Hidroksi radikale također karakterizira njihova mala selektivnost što je korisna karakteristika za oksidanse koji se koriste kod pročišćavanja otpadnih voda. Raznolikost naprednih oksidacijskih procesa znači da takvi procesi nude različite načine nastajanja hidroksi radikala čime se udovoljavaju specifični zahtjevi tretmana otpadnih voda. [4]

Napredni oksidacijski procesi su slabo djelotvorni pri obradi jako onečišćenih otpadnih voda, koncentracije organskih tvari većih od 100 – 1000 mg/L ugljika. Iz tog se razloga više koriste u obradi onečišćenih prirodnih voda nego industrijskih otpadnih voda. Mogu se koristiti kao samostalni procesi obrade, kao dio integralne predobrade ili pak kao sekundarni procesi obrade. [13]

2.2.3. Titanijev dioksid

Titanijev dioksid (TiO_2) jedan je od najkorištenijih fotokatalizatora. Ima sposobnost oksidacije organskih i anorganskih tvari u zraku i vodi preko redoks procesa te se zbog svojih karakterističnih poluvodičkih i katalitičkih svojstava smatra jednim od najfascinantnijih materijala u homogenoj i heterogenoj fotokatalizi. Zbog svoje inertnosti, netoksičnosti i kemijske stabilnosti u okolišu te dugoročne fotostabilnosti TiO_2 je postao važan materijal u mnogim praktičnim primjenama, pročišćavanju onečišćene vode i zraka te čak i u komercijalnim proizvodima poput lijekova, hrane, kozmetike, katalizatora, boja, sredstva za sunčanje, solarnim ćelijama, i dr. [12,16] TiO_2 se pojavljuje u tri kristalna oblika – anatas (engl. anatase), rutil (engl. rutile) i brukit (engl. brookite), a u fotokatalitičkim procesima uglavnom se primjenjuju prva dva (slika 3). [19] Anatazni oblik ima zabranjenu zonu od 3,23 eV, što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u UV-dijelu spektra ($\lambda = 384 \text{ nm}$), a rutilni od 3,02 eV ($\lambda = 411 \text{ nm}$). Anatazni oblik se pokazao znatno aktivnijim. Unatoč tome, rutilni oblik ima određene prednosti u odnosu na anatazni, koji pri valnim duljinama iznad 385 nm pokazuje velik pad aktivnosti zbog deaktivacije.



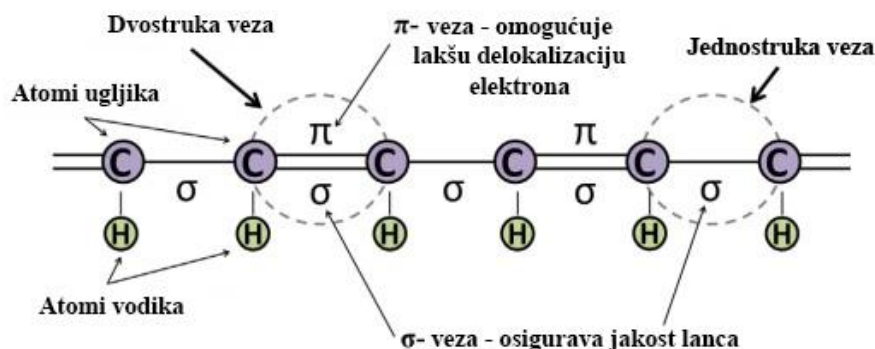
Slika 3. Kristalni oblici TiO_2 – rutil, anatas i brukit [22]

Treća kristalna forma TiO_2 , brukitna, nema primjenu u fotokatalizi. Zbog široke zabranjene zone TiO_2 fotokatalizator (anatazni i rutilni oblik) uglavnom apsorbira fotone UV zračenja. Kako Sunčeva svjetlost sadrži samo malu količinu UV zračenja, a i svjetiljke u kućama emitiraju uglavnom svjetlost vidljivog spektra, posljednjih godina se nastoji promijeniti prag

apsorpcije TiO₂ (uglavnom anataza) iz UV područja prema vidljivom dijelu spektra. Ovi napori uključuju različite postupke, kao što su: dopiranje TiO₂ spojevima metala, uparivanje TiO₂ s bliskim poluvodičima, dopiranje TiO₂ kationima i anionima i dr. Posljednjih nekoliko godina najviše pozornosti privlači dopiranje nemetalima i pri tom je postignut pomak apsorpcije TiO₂ u vidljivi dio spektra [11].

2.2.4. Vodljivi polimeri

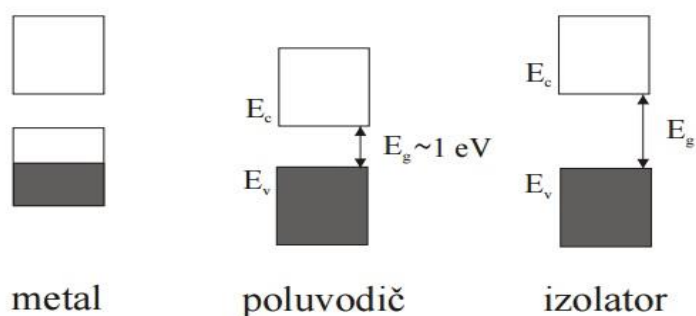
Glavnim odlikama polimernih materijala smatraju se njihova čvrstoća, plastičnost i trajnost, a s obzirom na svoja električna svojstva smatraju se dobrim izolatorima. Danas su, međutim, poznati polimeri kojih električna vodljivost pokriva područje od silicija do bakra. [20] Vodljivi polimeri objedinjuju pozitivna svojstva metala (sposobnost provođenja naboja, izvrsna električna i optička svojstva) i konvencionalnih polimera (fleksibilnost kod proizvodnje i lakoća sinteze). [21] Upotrebljavaju se kao antistatički agensi, kao štitovi od nepoželjnog elektromagnetskog zračenja, za baterije kao obnovljivi izvori, prozore koji štite od Sunčevog svjetla, diode koje emitiraju svjetlo, kao katalizatori, za solarne ćelije, elektronske zaslone, proizvodnju optičkih vlakana ili kao dozatori lijekova nakon unosa u organizam. [5] Najjednostavniji vodljivi polimer, poliacetilen, bio je sve do 1974. poznat kao amorfni crni prah. No, te iste godine Shirakawa uspijeva sintetizirati poliacetilen kao savitljiv film srebrnastog sjaja. [20] Za otkriće i razvoj vodljivih polimera dodijeljena je 2000. god. Nobelova nagrada znanstvenicima ključnim za ovo otkriće (A. J. Heeger, A. G. Mac Diarmid i H. Shirakawa). [5] Otkriće da se takav poliacetilen nakon sinteze može oksidirati ili reducirati i simultano dopirati različitim dopantima otvorilo je područje vodljivih polimera. To otkriće početak je procvata istraživanja koja su dovela do razvoja novih organskih polimera, materijala koji imaju svojstvo vodljivosti električne struje, i to razine koju pokazuju metali, te su zbog toga nazvani vodljivim polimerima. Usporedi li se molekularna struktura konvencionalnih polimera sa strukturom vodljivih polimera uočljiva je značajna razlika: povezanost monomernih jedinica kod konvencionalnih polimera ostvarena je zasićenom kemijskom vezom, a za vodljive polimere tipična je konjugirana dvostruka veza. Vodljivost tih materijala i potječe od konjugiranih π -elektrona raspoređenih uzduž polimernog lanca. [20] Polimerna struktura sadrži konjugirani „kostur“ (slika 4) koji se sastoji od naizmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza koje sadrže kemijski jake lokalizirane σ -veze.



Slika 4. Pojednostavljeni shematski prikaz konjugiranog „kostura“ (lanac koji sadržava naizmjenične jednostruke i dvostruke veze)

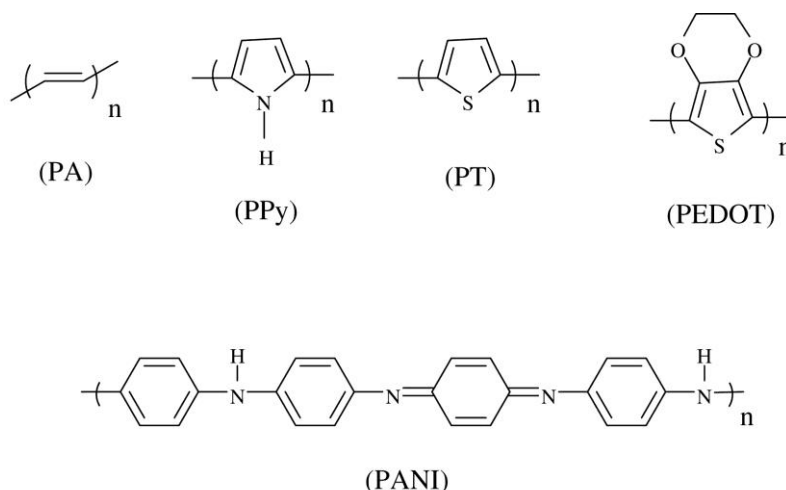
Dvostruke veze, uz σ -veze, sadrže još i slabije, manje lokalizirane π -veze čije se p-orbitale međusobno preklapaju. Preklapanje p-orbitala pokazuje da elektron ne pripada samo jednom atomu, već više njih što omogućuje lakši prelazak elektrona između atoma. Konačni faktor vodljivosti takvih polimera je dopant (najčešće anion) koji je potreban za neutralizaciju naboja. Kada je polimer izložen električnom potencijalu, dopanti se počinju kretati unutar ili izvan polimernog lanca (ovisno o polaritetu) i tako narušavaju stabilnost polimernog „kostura“ i na taj način prenose naboj. [21]

Neutralni konjugirani polimeri su izolatori ili poluvodiči. Nisu vodiči zbog nedostatka slobodnih nositelja naboja. Elektronski spektar takvih polimera sastoji se od potpuno popunjene valentne vrpce, i potpuno prazne vodljive vrpce između kojih se nalazi "zabranjena zona", tj. energijske razine na kojima elektroni ne mogu egzistirati (slika 5).



Slika 5. Elektronske vrpce metala, poluvodiča i izolatora

Da bi se preveli u vodljivo stanje, u polimer se moraju uvesti slobodni nositelji naboja kojima priroda ovisi o tipu polimera. Kod vodljivih polimera slobodni nositelji naboja mogu se kretati primarno uzduž lanca, tj. u jednoj dimenziji, pa se za taj tip vodljivosti upotrebljava naziv "jednodimenzionalna vodljivost". To ujedno znači da su vodljivi polimeri, za razliku od metala, električki anizotropni materijali. Stvaranje slobodnih nositelja naboja uključuje oksidaciju ili redukciju polimera, tj. prevođenje u polimer-kation ili u polimer-anion, praćeno ugradnjom odgovarajućeg protuiona radi postizanja ukupne električke neutralnosti polimera. Istovremeno dolazi do promjene Fermijeve razine, tj. kemijskog potencijala. Zbog toga što je stvaranje slobodnih nositelja naboja, tj. postizanje vodljivosti, praćeno ugradnjom protuiona, čitav se proces naziva dopiranjem, analogno postizanju vodljivosti dopiranjem kod poluvodiča. Dok se kod poluvodiča atom dopanta ugrađuje u kristalnu rešetku poluvodičkog materijala bez prateće oksidacije ili redukcije, ion-dopant uvodi se u prostor između lanaca polimera koji je oksidiran ili reduciran. Glavni predstavnici vodljivih polimera danas su poliacetilen, polipirol, politiofen i polianilin (slika 6).



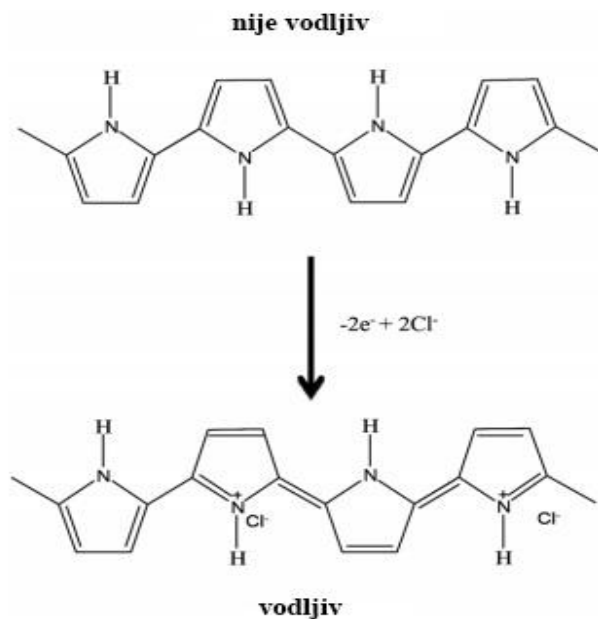
Slika 6. Strukture vodljivih polimera

Iako je svima zajedničko da je potrebno provesti dopiranje kako bi se postigla električna vodljivost, današnja istraživanja pokazuju da se po tipu vodljivosti vodljivi polimeri međusobno razlikuju. Dopiranje polimera podrazumijeva: (i) prijenos naboja (oksidacija ili redukcija polimera), (ii) istovremenu ugradnju protuiona i (iii) istodobnu kontrolu Fermijeve razine ili kemijskog potencijala. Dopiranjem se mogu kontrolirati elektronska i optička svojstva vodljivih polimera preko čitavog područja od izolatora do metala. Transformacija elektronske strukture time izazvana reverzibilna je proces. Dopiranje se može provesti (i) izlaganjem polimera parnoj fazi oksidansa (elektron-akceptora kao što je

jod) ili reducensa (elektron-donora, kao što su pare alkalijskih metala), (ii) kemijskim prijenosom naboja u otopini ili (iii) elektrokemijskom redukcijom ili oksidacijom. Za vrijeme oksidacije polimera prijenos naboja zbiva se od polimera prema akceptoru A, stvarajući polimer-kation i A^- , a za vrijeme redukcije od donora D prema polimeru, stvarajući polimer-anion i D^+ . A^- i D^+ protuioni istovremeno se ugrađuju u prostor između lanaca polimera. Na taj način dolazi do unošenja mobilnih nositelja naboja u elektronski sistem, posljedica čega je električna vodljivost polimera. [20]

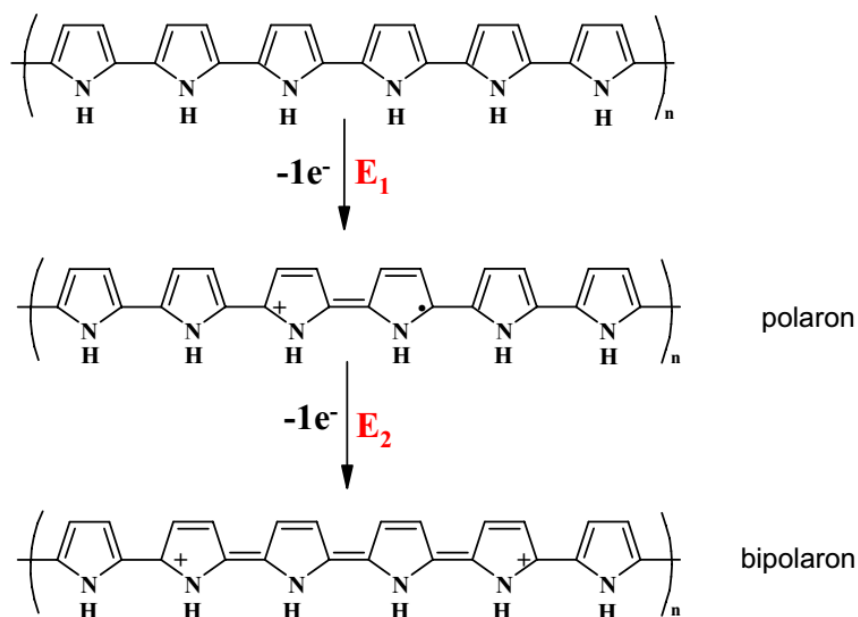
2.2.5. Polipirol (PPy)

Polipirol je organski polimer koji se prvi put spominje 1963. godine od strane Weissa i suradnika. Od svih poznatih vodljivih polimera, polipirol (PPy) je jedan od najviše ispitivanih polimera. Polipirol je produkt oksidacije pirola ili supstituiranog monomera pirola. [5,24] Često se koristi s obzirom na dugoročnu stabilnost električne vodljivosti i mogućnosti formiranja kopolimera s optimalnim mehaničkim svojstvima. Komercijalno je dostupan i ima dobra redoks svojstva. Posljednjih godina istraživanja su usmjerena uglavnom na poboljšanje fizikalnih svojstava polipirola, njegovu preradu i stabilnost. Dobra svojstva polipirola, no i mogućnost njihovog poboljšavanja čine ovaj materijal ozbiljnim kandidatom za uporabu u specifičnim proizvodima kao što su baterije, elektrokemijski (bio)senzori, vodljivi tekstil i tkanine, anti-statički premazi, sustavi za isporuku lijekova i mnogi drugi. [5] Molekularna struktura i mikrostruktura dobivenog polipirola određena je sintezom. Kemijska, električna i mehanička svojstava međusobno su povezana tako da je nemoguće optimirati samo jedno svojstvo, a određena su strukturom polimera. Sinteza (polimerizacija) vodljivih polimera može se provesti kemijskim, fotokemijskim ili elektrokemijskim metodama. [23] Kemijskom ili elektrokemijskom oksidacijom vodljivih polimera uklanjaju se elektroni iz valentne vrpce, što dovodi do prisustva naboja na vodljivom polimeru. Taj naboj je strogo delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinki u polimeru i uzrokuje relaksaciju geometrije polimera u oblik koji je najstabilniji. Naboj se može donirati u vodljivu vrpcu i procesom redukcije vodljivog polimera. [24] Elektrokemijska sinteza polipirola uključuje oksidaciju monomera na elektrodi, dok kemijske metode koriste jaka oksidacijska sredstva poput $FeCl_3$, $NH_4S_2O_8$, $KMnO_4$ ili $K_2Cr_2O_7$. [23] Oksidacijska polimerizacija završava oksidiranjem neizreagiralog pirola kako bi se postiglo njegovo dopiranje, odnosno vodljivost. Željezov (III) klorid djeluje kao oksidans i omogućava ugradnju Cl^- protuiona u *p* – dopirani prsten polipirola (slika 7). [25]



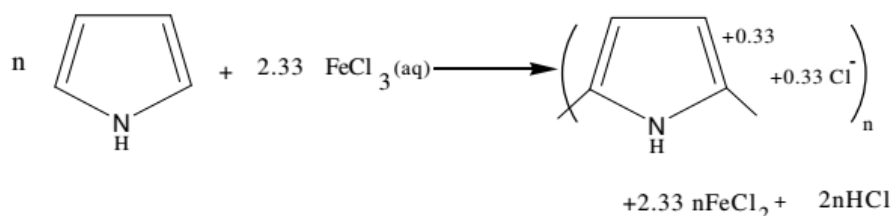
Slika 7. Reducirani (ne – vodljivi) i oksidirani (vodljivi) oblici polipirola kemijski sintetizirani pomoću FeCl_3

Polipirol postaje vodljiv oksidacijom tj. odstranjivanjem elektrona iz polimerne strukture. Oksidacijom neutralnog polimernog lanca polipirola dobiva se konjugirani radikal kation, koji je delokaliziran preko određenog dijela polimernog lanca stvarajući strukturni defekt. Taj defekt zovemo polaron. Kada je polimerni lanac pozitivno nabijen, u njegovu strukturu ulazi protuion tj. anion kako bi se zadovoljio uvjet elektroneutralnosti. Postupak ugradnje protuiona u polimerni lanac naziva se dopiranje. Daljnom oksidacijom polaron se može oksidirati u dikationsku vrstu nazvanu bipolaron i upravo ti pozitivni naboji su nositelji električne vodljivosti. Mehanizmi stvaranja polarona i bipolarona prikazani na slici 8. [26]



Slika 8. Mehanizmi stvaranja polarona i bipolarona

Kemijska polimerizacija jednostavan je i brz proces. Moguća je proizvodnja velikih količina polipirola (PPy) u obliku finih prašaka korištenjem oksidacijske polimerizacije monomera uz kemijske oksidanse u vodenim ili ne – vodenim otapalima ili pomoću kemijskog taloženja isparine. Međutim, upotreba kemijske polimerizacije ograničava raspon proizvodnje vodljivih polimera budući da je moguć unos samo određenog broja protuiona. Željezov (III) klorid pokazao se kao najbolji kemijski oksidans, a voda kao najbolje otapalo za kemijsku polimerizaciju (slika 9).



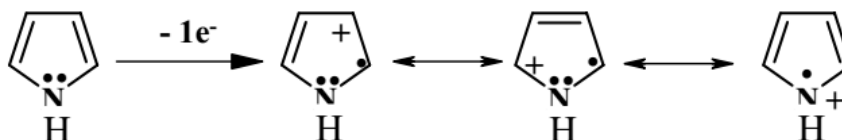
Slika 9. Kemijska oksidacijska polimerizacija polipirola

Elektroneutralnost polimerne matrice tijekom kemijske polimerizacije polipirola održava se ugradnjom aniona iz reakcijske otopine. Ti protuioni su obično anioni kemijskih oksidansa ili pak reducirani produkti oksidansa. Na oksidacijski potencijal otopine utječu vrsta otapala,

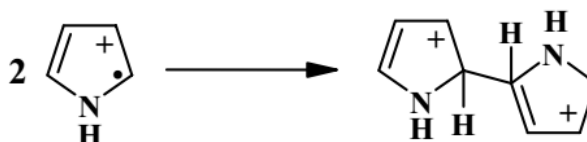
temperatura i vrijeme reakcije, priroda i koncentracija oksidansa. Oni utječu na krajnju vodljivost kemijski sintetiziranog polipirola. Elementarne analize podataka pokazale su da je sastav polipirola koji je dobiven kemijskom sintezom skoro identičan sastavu polipirola koji je dobiven elektrokemijski. [27]

Mehanizam oksidacije i polimerizacije polipirola može se prikazati sljedećim jednadžbama:

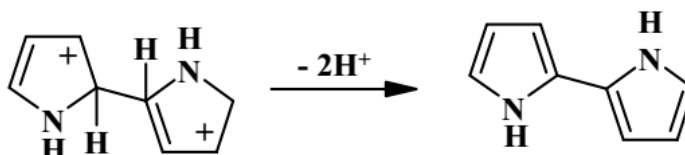
1. Oksidacija monomera pri čemu nastaje radikal kation:



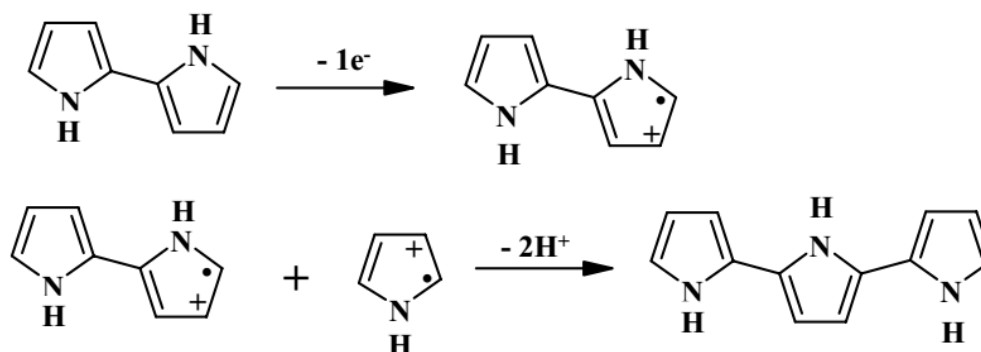
2. Reakcija dvaju radikal kationa:



1. Deprotonacija:



2. Propragacija lanca:



Slika10. Mehanizam oksidacije i polimerizacije polipirola

Elektrokemijska polimerizacija omogućuje dobivanje vodljivih filmova sa različitim svojstvima, ovisno o uvjetima sinteze. Elektrosinteza također omogućuje i lakšu kontrolu debljine polimera. Reakcija polimerizacije dosta je komplicirana i mehanizam elektropolimerizacije još uvijek nije istražen u cijelosti. Generalno prihvaćeni mehanizam je onaj u kojem u prvom koraku dolazi do oksidacije neutralnog monomera do radikalnog kationa što je popraćeno aromatizacijom i oksidacijom dimera. Radikalni kationi koji se formiraju tijekom procesa elektropolimerizacije brzo reagiraju sa jakim nukleofilima sprječavajući tako rast polimera. [26]

Konjugirani tanki filmovi proučavani su zbog svojih specifičnih električnih svojstava, znatne termičke stabilnosti te otpornosti na oksidaciju. Ta svojstva poželjna su kod primjene u optoelektronici, biosenzorima, elektrokromatskim retrovizorima i kemijskim sensorima, elektrodnim materijalima u elektro katalizi sa pretvorbom Sunčeve energije. [28]

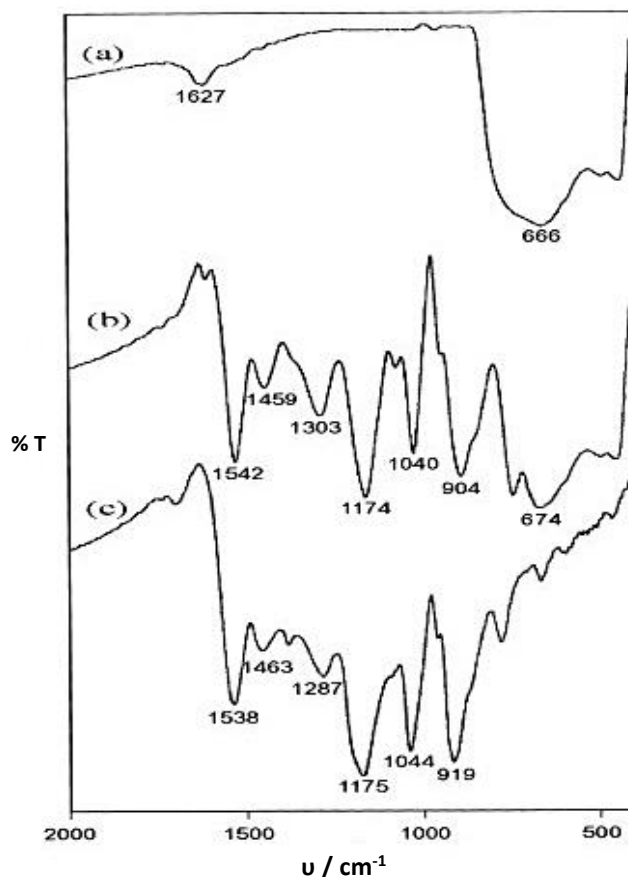
2.3. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA

Karakterizacija materijala podrazumijeva određivanje svojstava materijala, a koja su posljedica kemijskog sastava, strukture molekule, morfologije te veličine molekulskih masa kod polimernih materijala. Metode putem kojih se doznaje više o sastavu i strukturi polimera najčešće su spektroskopske metode kao što je infracrvena spektroskopija (IR) ili infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), UV-Vis spektroskopija, nuklearna magnetska rezonanca (NMR) i druge. Nadalje, vrlo su raširene i toplinske metode karakterizacije: termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i diferencijalna termalna analiza (DTA) koje također omogućuju vrlo učinkovitu karakterizaciju polimernih materijala. Zatim, mehanička svojstva materijala su jedna od osnovnih svojstava važnih za njegovu primjenu.

2.3.1. FTIR spektroskopija

Fotospektroskopija je područje znanosti koje proučava interakcije elektromagnetnog zračenja i materije. Spektroskopija infracrvenog zračenja (IR spektroskopija) primjenjuje infracrveno zračenje kao medij proučavanja, gdje dolazi do apsorpcije infracrvenog zračenja od strane molekula u nekoj tvari (materijalu) i dolazi do vibracija molekula zbog čega se još naziva i vibracijska spektroskopija.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) metoda je karakterizacije koja omogućuje jednostavnu karakterizaciju materijala, daje informacije o kemijskom sastavu tvari, njihovoj strukturi i konformacijama te omogućuje snimanje spektara cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. Kada se uzorak izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, on će apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje bude odgovaralo energiji veze u molekuli. Atomi u molekuli titraju oko ravnotežnog položaja na različite načine, ali uvijek pri specifičnim kvantiziranim energetske razinama. Kako se apsorpcija zračenja bilježi to dobivamo FTIR spektar (slika 11). Iz dobivenih spektara, na temelju pripadajućih valnih duljina, mogu se odrediti karakteristične vibracije veza u molekulama, kao i veze funkcionalnih skupina, tj. ispitivanom uzorku može se odrediti kemijski sastav i struktura i na taj način provodi se identifikacija tvari.



Slika 11. FTIR spektri (a) čistog TiO_2 , (b) PPy/ TiO_2 nanokompozita i (c) čistog PPy

2.3.2. Elektrovodljivost

Električna vodljivost (provodljivost) mjeri je sposobnosti materijala da provodi električnu struju, odnosno specifična vodljivost je mjerenje električne vodljivosti po jedinici udaljenosti u vodenoj otopini (elektrolitskoj otopini). Ovisi o koncentraciji iona prisutnih u vodi, njihovoj pokretljivosti, vrsti i temperaturi na kojoj se određuje. Otopine većine anorganskih spojeva relativno su dobro provodljive te samim time i dobri vodiči. Standardna jedinica elektrovodljivosti je siemens po metru [S/m] ili milisiemens po metru [mS/m]. Određivanje elektrovodljivosti uključuje i mjerenje njezine recipročne vrijednosti – električnog otpora (R). prema tome se elektrovodljivost može definirati i kao recipročna vrijednost otpora u ohmima mjerena između dviju suprotnih strana kocke jednoga kubičnog centimetra vodene otopine pri određenoj temperaturi. Izmjerenom vrijednošću električne

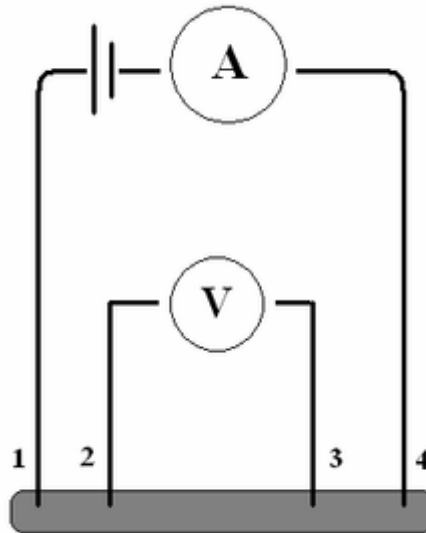
vodljivosti možemo procijeniti stupanj mineralizacije vode i tako ocijeniti o kojoj je vrsti vode riječ.

Tablica 1. Vrijednosti elektrovodljivosti za različite vrste tekućina

Vrsta otopine	Elektrovodljivost [mS/m]
Destilirana voda	0,2-0,1
Slatka i pročišćena voda	5-50
Visoko mineralizirana voda	>100
Industrijska otpadna voda	>1000

Navedene vrijednosti prikazane u tablici 1. se povećavaju i do dva puta apsorpcijom atmosferskog ugljikovog dioksida. Također, smanjenjem pH vrijednosti u otpadnoj vodi ukazuje se na velike vrijednosti elektrovodljivosti zbog visoke ekvivalentne vrijednosti vodikovih iona.

Uz prisutnost električnog polja u vodiču dolazi do gibanja naboja preko nosioca naboja odnosno, do pojave prijenosa električne struje. Ovisno o svojstvima materijala kroz kojeg se odvija prijenos, javlja se i otpor. Otpor i vodljivost su temeljna svojstva nekih materijala poput poluvodiča te predstavljaju kritične parametre u njihovom istraživanju. Otpor poluvodiča prvenstveno ovisi o bačinu dopiranja, a može se mijenjati tijekom samog procesa. Otpor može utjecati na napon, kapacitivnost i druge parametre. Metoda koju koristimo za određivanje veličine otpora i konduktivnosti nazivamo metodom četiri točaka (Four point probe). Metoda četiri točaka je najčešći način za mjerenje otpora poluvodičkog materijala. Koristimo je za mjerenje jako malih otpora kod kojih je potrebno izbjeći otpore koji se javljaju u sondama, vodovima itd. ukupni broj sonde koji se koristi za mjerenje je četiri te one predstavljaju mjesta kontakta. Dvije sonde su spojene tako da mjere napon, dok su preostale dvije spojene kako bi mjerili jakost struje što je prikazano na slici 12.



Slika 12. Shematski prikaz metode četiri točaka (Four point probe)

Uzorak materijala nepoznatog otpora spojen je na dvije sonde koje mjere jakost struje, a s dvije naponske sonde mjerimo nastali pad napona koji ovisi o uzorku materijala nepoznatog otpora. Sve četiri sonde su ravnomjerno raspoređene i dovode se u kontakt s uzorkom nepoznatog otporatako da su smještene u centru materijala. Time postižemo da struja teče homogeno između naponskih kontakata te izbjegavamo nastajanje pada napona u samim sondama, vodovima itd. Ova metoda koristi se kada je uzorak nepoznatog otpora pravilnog oblika pa otpor određujemo:

$$R = \rho \times \left(\frac{l}{A}\right)$$

gdje je ρ otpornost, l debljina uzorka, A poprečni presjek materijala.

Kada nemamo uzorak pravilnog oblika, ne možemo odrediti otpor uzorka na taj način. Metodu za određivanje otpora uzorka nepravilnog oblika iznio je nizozemski fizičar L. J. Van der Pauw. On je 1958. godine predstavio metodu za mjerenje otpora nepoznatog uzorka neovisno o njegovom obliku. Međutim, definirano je da uzorak mora biti određene debljine, bez rupa, da sonde za mjerenje moraju biti zanemarivog otpora naspram cijelog uzorka te da moraju biti postavljene na rub uzorka. Ova metoda, uz određivanje nepoznatog otpora uzorka, može služiti i za određivanje drugih svojstava vodiča i poluvodiča (Hallow efekt). Metodu četiri točaka koristimo za izdužene uzorke kod kojih je tok struje homogen, a Van der Pauw metodu za mjerenje nepoznatog otpora uzoraka nepravilnog oblika. Kao rezultat se dobije da otpornost pada s povišenjem temperature.

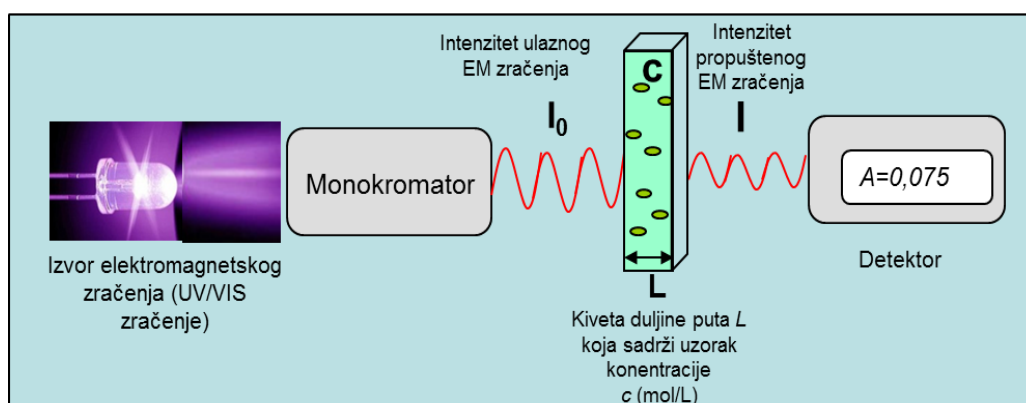
2.3.3. UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektroskopija instrumentalna je metoda kojom se dobiva uvid u molekulska strukturu, a temelji se na analizama apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja na spojevima. Elektromagnetsko zračenje dualne je prirode zbog čega se njegova svojstva objašnjavaju valnom i čestičnom prirodom. Elektromagnetski valovi svrstani su u elektromagnetski spektar koji se sastoji od valova najveće frekvencije i najmanje valne duljine te najmanje frekvencije i najveće valne duljine. Kod UV/Vis spektroskopije koristi se zračenje valnih duljina od 200 do 800 nm. Spektrofotometar se sastoji od izvora svjetlosti, držača uzorka, monokromatora i detektora, a mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz uzorak smješten u kvarcnoj kiveti te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Ovom metodom najčešće se analiziraju tekući uzorci iako se mogu analizirati i kruti i plinoviti uzorci. Uzorci apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra. Intenzitet elektromagnetskog zračenja, I_0 , smanjuje prolazom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Odnosno mjeri se intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak, I , te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla, I_0 .

Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari koja apsorpira zračenje, debljini sloja, svjetlosnom putu kroz uzorak, molarnom apsorpcijskom koeficijentu, specifičnom za svaku tvar. Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz uzorak, odnosno koncentracija analizirane vrste određuje se preko Beer-Lambertovog zakona:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon cL$$

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



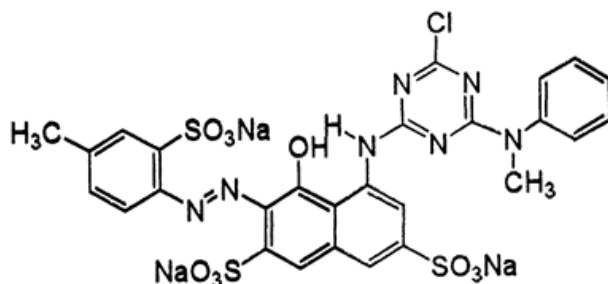
Slika 13. Shema principa rada UV/Vis spektrofotometra

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su ove kemikalije:

- ✓ **Pirol monomer (Py) (C₄H₅N):**
 - tekućina, 99%, Acros organics
 - Molekulska masa: 67,09 g/mol
- ✓ **Željezov (III) klorid (FeCl₃):**
 - prah, 99,9%; Sigma-Aldrich
 - molekulska masa: 162,2 g/mol
- ✓ **Titanijev (IV) oksid (TiO₂, Aeroxide P25):**
 - nanoprah, 21 nm, 99,5%; Evonik
 - molekulska masa: 79,87 g/mol
- ✓ **Demineralizirana voda**
 - pripremljena na uređaju za ultračistu vodu Milli-Q Millipore
- ✓ **Natrijev klorid (NaCl):**
 - prah, 99,9%, Merck KGaA,
 - molekulska masa: 58,44 g/mol
- ✓ **Reactive Red 45 (RR45):** C. I. Reactive Red 45, C.I.18209, organsko azo bojilo
 - prah, Ciba-Geigy
 - molekulska masa: 802.10 g/mol



Slika 14. Strukturna formula RR45

3.2. SINTEZA PPy/TiO₂ KOMPOZITNOG FOTOKATALIZATORA

Kompozitni fotokatalizator pripremljen je *in situ* sintezom vodljivog polimera polipirol (PPy) u prisustvu TiO₂. 5 mL monomera pirola (Py) razrijeđeno je s 80 mL 0,5 M otopini natrijeva klorida (NaCl) u koju je dodano 1,7 g TiO₂, a 0,3 M otopina željezova klorida, oksidansa, polagano dodavana, kap po kap, tijekom sinteze. Omjer monomera Py naprema oksidantu FeCl₃ bio je 1 : 1, dok je omjer Py : TiO₂ bio 1 : 100; ukupni volumen otopine u reaktoru bio je 100 mL. Uvjeti sinteze bili su: temperatura 5°C, koja se održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, vrijeme sinteze bilo je 270 minuta uz neprekidno miješanje polimerizacijske smjese na magnetskoj miješalici, 250 o/min.

3.2.1. Modifikacija PPy/TiO₂ kompozita

Sintetizirani uzorak PPy/TiO₂ kompozita modificiran je namakanjem u amonijaku kako bi mu se kontrolirano mijenjalo oksidacijsko stanje, a time i krajnja svojstva.

Prva serija PPy/TiO₂ uzoraka modificirana je s 0,1 M otopinom amonijaka u vremenu: 15 min, 1, 15, 24 i 48 sati. Uzorci su označeni kao (npr.) PPy/TiO₂ 15min.

Druga serija PPy/TiO₂ uzoraka modificirana je s 0,01 M otopinom amonijaka u vremenu: 5, 10, 20, 30, i 40 minuta. Uzorci su označeni kao (npr.) PPy/TiO₂ 5min_2.

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. FTIR spektroskopija

Sintetizirani uzorci PPy/TiO₂ kompozita karakterizirani su FTIR spektroskopijom, mjerenja su provedena na FTIR spektrofotometru, FTIR Spectrum One, PERKIN ELMER, korištenjem ATR komore (eng. *Attenuated Total Reflectance*). Uzorci su snimljeni u prethodno pripremljenom obliku pastila, u području valnih duljina od 4000 do 650 cm⁻¹.



Slika 15. FTIR spektrometar

3.3.2. Elektrovodljivost

Ispitivanim PPy/TiO₂ kompozitnim uzorcima određena je električna otpornost (R), a u tu svrhu provedena su mjerenja elektrovodljivosti metodom četiri točke na instrumentu *Keysight 34461 6_{1/2} Digit Multimeter*. Za izračun električnog otpora uzeta je srednja vrijednost deset mjerenja, a električna otpornost izračunata je prema jednadžbi:

$$\rho = \frac{2\pi dR}{\ln 2}$$

R – električni otpor, Ω

ρ – električna otpornost, Ω cm

d – debljina listova, cm

Recipročna vrijednost električne otpornosti je električna provodnost (κ) (S cm⁻¹) prema izrazu:

$$\kappa = 1/\rho$$



Slika 16. Digit Multimeter

Uzorci su prethodno pripremljeni u obliku pastila kako bi se na glatkoj površini uzorka odredila elektrovodljivost. Debljina pastila izmjerena je mikrometrom, uređajem za određivanje debljine filmova.



Slika 17. Mikrometar

3.3.3. UV/Vis spektroskopija

Kako bi se okarakterizirala fotoaktivnost PPy/TiO₂ kompozitnih uzoraka određena im je absorbancija u UV/Vis području u rasponu od 200-800 nm s UV-Vis spektrometrom, Ocean Optics USB 2000+, spektralne rezolucije 10 nm.

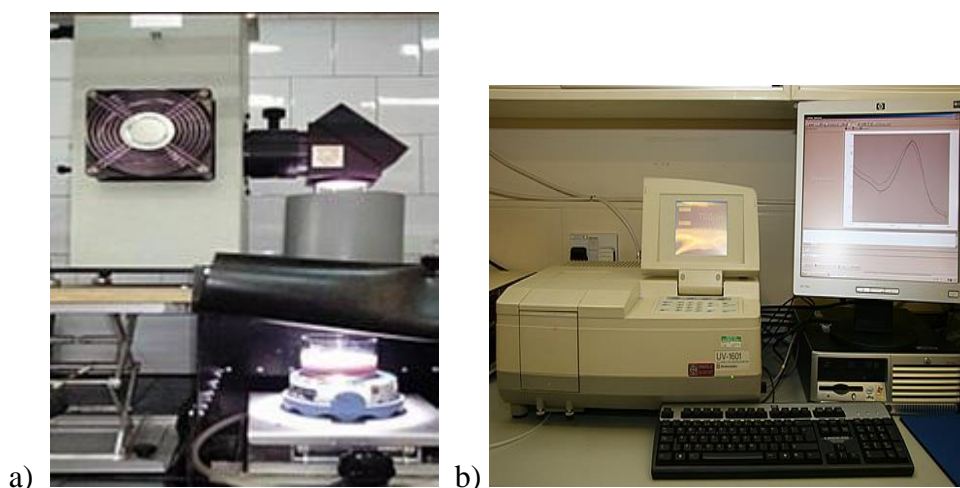


Slika 18. UV-Vis spektrofotometar

3.4. OCJENA FOTOKATALITIČKOG DJELOVANJA

3.4.1. Fotokataliza

Za sintetizirani PPy/TiO₂ uzorak i njegove modifikacije provedena je ocjena njihove fotokatalitičke aktivnosti. U tu svrhu pripremljena je vodena suspenzija (100 mL) onečišćena azo organskim bojilom Reactive Red 45 (RR45) koncentracije 30 mg/L uz PPy/TiO₂ kompozit kao katalizator koji je dodan u koncentraciji od 1 g/L, dok je pH vrijednost suspenzije podešena na 6,5. Kao izvor zračenja korištena je lampa za simulirano Sunčevo zračenje s uređajem Oriol Newport (Osram XBO 450W Xe lampa) prikazanim na slici 19. Prije samog procesa fotokatalize proveden je proces adsorpcije/desorpcije bojila na površinu katalizatora da se uspostavi termodinamička ravnoteža, pri čemu je suspenzija ostavljena stajati u mraku 30 minuta. Potom se provodio proces fotokatalize 90, odnosno 45 minuta, a svakih 5 minuta uziman je alikvot suspenzije (2,5 ml) koji je filtriran kroz membranski filter od 0,45 μm da bi se uklonile preostale čestice. Proces fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila praćen je UV/Vis spektrometrom, Perkin Elmer Lambda EZ 201, određivanjem apsorbancije na 542 nm, tj. pratilo se obezbojenje suspenzije s vremenom. Kako RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži -N = N- grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom $\lambda_{\max} = 542$ nm, tako se njezina razgradnja može pratiti promjenom koncentracije bojila u suspenziji promjenom apsorbancije.



Slika 19. a) Lampa za solarno zračenje i b) UV/Vis spektrofotometar

3.4.2. Ukupni organski ugljik

TOC se određuje mjerenjem količine ugljikovog dioksida nastalog oksidacijom organskog ugljika. Razlikujemo dvije osnovne metode TOC analize: direktnu i indirektnu. U radu je korištena direktna metoda, odnosno NPOC (engl. Non Purgable Organic Carbon). Metodom se uklanja anorganski ugljik (IC) iz uzorka, dodajući tekućem uzorku kiselinu te se tako anorganski ugljik prevodi u ugljikov dioksid (CO_2) koji se odvodi iz tekuće faze u struji sintetskog zraka čime se odvođe i organski visokohlapljivi spojevi. Preostali ugljik odvodi se u oksidacijsku kolonu (visokotemperaturni izgarajući reaktor) gdje se uzorak spaljuje nakon čega se određuje nastali ugljikov dioksid. Na slici 20. prikazan je TOC analizator (*TOC-V_{CPN}*, *Shimadzu*) korišten za određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika.



Slika 20. TOC analizator

Ukupni organski ugljik ili TOC analiza (engl. Total Organic Carbon) podrazumijeva određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika prisutnog nakon provedenog procesa pročišćavanja (fotokatalize) voda, tj. mjera je stupnja mineralizacije onečišćenja u vodi. Drugim riječima, predstavlja mjeru kontaminacije otpadne vode budući da tijekom fotokatalize može doći do djelomične razgradnje onečišćenja, tj. može zaostati visoka koncentracija razgradnih nus produkata onečišćivala. Dakle, ovom metodom utvrđuje se učinkovitost potpune razgradnje onečišćivala u vodi.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1.1. Rezultati i rasprava elektrovodljivosti PPy/TiO₂-1 fotokatalizatora

Vodljivi polimer polipirol (PPy) u PPy/TiO₂ kompozitu sintetiziran je *in situ* kemijskom oksidacijskom polimerizacijom. Tijekom procesa sinteze kao oksidacijsko sredstvo upotrijebljen je željezov (III) klorid (FeCl₃) koji omogućuje proces sinteze monomera pirola u polimer i dodan je u omjeru 1 : 1, monomer : oksidans. Ukoliko se oksidans dodaje u višem omjeru omogućen je proces oksidacije polimera i nastajanje vodljivog polimera. Prednost kemijske sinteze je mogućnost masovne proizvodnje u odnosu na elektrokemijske metode koje nude mogućnosti sinteze polimera s boljom vodljivošću [22]. Drugim riječima, u elektrokemijskom procesu sinteze proces je bolje kontroliran, tj. nastajanje molekule polimera ciljane strukture, a to ima za posljedicu poboljšana svojstva. Iz navedenog se može zaključiti da je kemijskom sintezom teže upravljati, odnosno sintetizirati ciljano strukturu polimera željenih svojstava jer nastaju defekti u strukturi kao što su; razgranatost, umreženje, koje utječu na promjenu svojstva pa onda i vodljivosti. Rezultati mjerenja elektrovodljivosti ispitivanih PPy/TiO₂-1 kompozita (1. serije) te rezultati mjerenja nakon modifikacije s 0,1 M NH₄OH u različitim vremenskim intervalima dani su u tablici 2.

Tablica 2. Elektrovodljivost (κ) sintetiziranih PPy/TiO₂ -1 kompozitnih foto-katalizatora modificiranih s 0,1 M NH₄OH u vremenu od 15 min, 1, 15, 24, 48 i 72 sata

Uzorak	PPy/TiO₂ 1.	PPy/TiO₂ 2.	PPy/TiO₂ mix
κ [S/cm]	15,09	17,60	12,42
Uzorak	PPy/TiO₂ 15 min	PPy/TiO₂ 1h	PPy/TiO₂ 15h
κ [S/cm]	1,164*10 ⁻²	1,27*10 ⁻²	1,91*10 ⁻³
Uzorak	PPy/TiO₂ 24h	PPy/TiO₂ 48h	PPy/TiO₂ 72h
κ [S/cm]	6,07*10 ⁻³	4,608*10 ⁻⁴	7,06*10 ⁻⁵

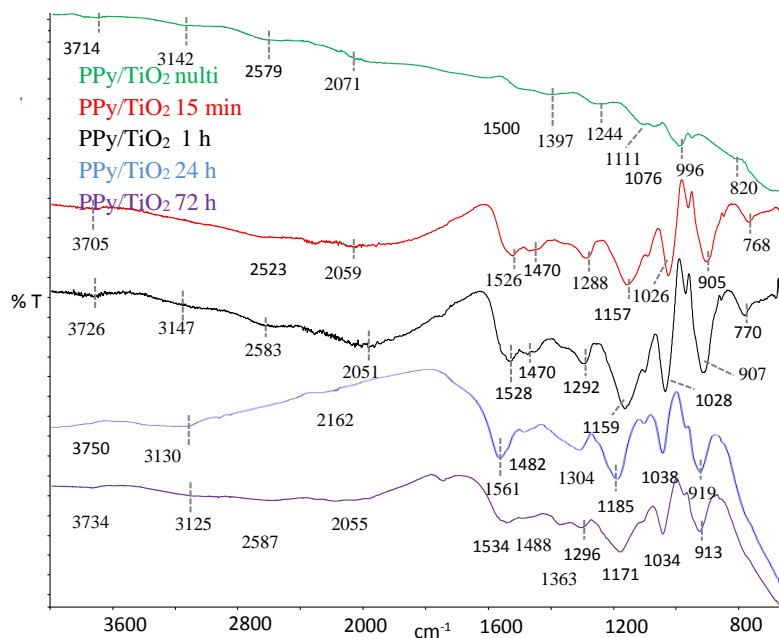
Rezultati ukazuju na relativno nisku vodljivost kompozita koja je određena nakon sinteze i može se vidjeti da je vodljivost kompozita od 17 do 12 Scm⁻¹. PPy/TiO₂ 1. i 2. su kompoziti

pripremljeni u dvije odvojene sinteze, ali kod istih uvjeta gdje je vidljiva dobra ponovljivost tijekom sinteze. Uzorak PPy/TiO₂ mix je mješavina dvaju sintetiziranih kompozita koja je dalje modificirana tako da je ostavljena stajati u 0,1M otopini NH₄OH u vremenu od 15 min, 1, 15, 24, 48 i 72 sata. Rezultati pokazuju da je došlo do opadanja elektrovodljivosti s vremenom tretiranja pri čemu je došlo do značajnog pada budući da je vodljivost pala s 12,42 na 7,06*10⁻⁵ Scm⁻¹. Tijekom tretiranja kompozita s NH₄OH dolazi do deprotoniranja PPy polimera, tj. dolazi do vezivanja OH⁻ skupine na polimerni kation, tj. na šupljine.

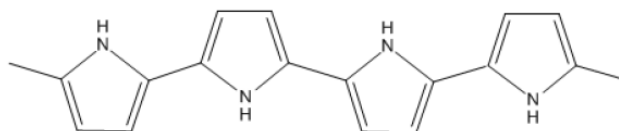
Poznato je da su vodljivi polimeri konjugirani polimeri, a njihova vodljivost potječe od konjugiranih π -elektrona raspoređenih uzduž polimernog lanca. Kako bi se konjugirani polimeri preveli u vodljivo stanje, u polimer se moraju uvesti slobodni nositelji naboja koji mogu prenositi naboj u i između polimernih lanaca i njihovih segmenata. Tada se ostvaruje električna vodljivost, koja nastaje uslijed oksidacije ili redukcije molekule polimera, tj. njihovim prevođenjem u polimerni kation (+ naboj) ili anion (-naboj). U oksidacijskom procesu iz vrpce se uklone 2 elektrona, vrpca ostaje djelomično popunjena i nastaje radikal-ion čime se stvara strukturni defekt koji ima spin i pozitivni naboj, a naziva se polaron, odnosno šupljina. Daljnjom oksidacijom polaron se može oksidirati u dikation nazvan bipolaron. Istovremeno s oksidacijom, odnosno redukcijom, događa se ugradnja odgovarajućeg protuiona iz oksidansa/reducensa radi postizanja ukupne električne neutralnosti polimera. Protuioni se ugrađuju u prostor između polimernih lanaca odnosno u elektronski sustav što rezultira promjenom kemijskog potencijala i električnom vodljivošću. Budući da je stvaranje slobodnih nositelja naboja i postizanje vodljivosti povezano s ugradnjom protuiona, sam se proces naziva dopiranje. Kod vodljivih polimera proces dopiranja odnosi se na prijenos naboja (oksidacija ili redukcija polimera), ugradnju protuiona u prostor između oksidiranih ili reduciranih makromolekula, za razliku od poluvodiča gdje se atom dopanta ugrađuje u kristalnu rešetku. Dopiranje se provodi izlaganjem polimera oksidansu (elektron akceptor) ili reducensu (elektron donor) te kemijskim prijenosom naboja u otopini [21,29].

4.1.2. Rezultati i rasprava FTIR spektroskopije PPy/TiO₂-1 fotokatalizatora

Na slici 21. prikazani su FTIR spektri PPy/TiO₂-1 kompozita prije i nakon modifikacije s 0,1 M NH₄OH u različitom vremenskom razdoblju gdje se mogu vidjeti vibracijske vrpce za PPy i TiO₂. Tipične vibracijske vrpce za TiO₂ (Ti – O i Ti-O-Ti) nalaze se na nižim valnim duljinama od 850 do 450cm⁻¹ i nisu vidljive na danim spektrima već je vidljiv široki pik u tom području [30]. Međutim, vibracijske vrpce koje odgovaraju vibracijama veze u -OH skupinama nalaze se na 3420 cm⁻¹, a na 1620 cm⁻¹ nalaze se vibracije veza Ti-OH (koje su posljedica adsorpcije vode na površini TiO₂) [31,38].



Slika 21. FTIR spektri sintetiziranih PPy/TiO₂-1 kompozitnih fotokatalizatora modificiranih s 0,1 M NH₄OH u vremenu od 15 min, 1, 15, 24, 48 i 72 sata



Shema 1. Strukturna formula polipirola (PPy)

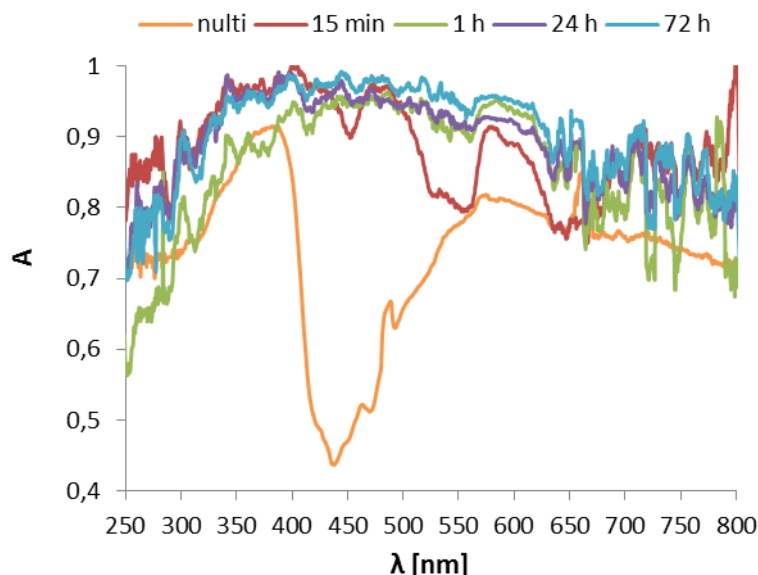
Za PPy polimer vidljive su vibracije veza na 1528 cm^{-1} koje odgovaraju C=C i -C=N vezama u prstenu pirola [32] dok pik nižeg intenziteta na 1436 cm^{-1} odgovara vibracijama =C-CH veza u ravnini i 929 i 770 cm^{-1} vibracijama =C-CH i -CH veza izvan ravnine [33]. Pik većeg intenziteta na 1043 cm^{-1} i nižeg na 1292 cm^{-1} odgovara C-N vibracijama veza u ravnini, a na 1170 cm^{-1} C-N vibracijama veza izvan ravnine u prstenu polipirolu. U intervalu valnih duljina 3350 do 3500 cm^{-1} u ravnini kao i od 730 do 770 cm^{-1} nalaze se vibracijske vrpce izvan ravnine za veze N-H skupine. U tablici 3. navedene su karakteristične vibracijske vrpce za čisti polipirol su; 1559 , 1480 , 1290 , 1170 , 1040 , 929 i na 789 cm^{-1} [39], a stanje dopiranosti karakteriziraju vibracije na cca 2100 , 1170 i na 929 cm^{-1} [34]. Interakcije TiO_2 i PPy vidljive su kroz pomak vibracijskih vrpce karakterističnih za PPy k višim valnim duljinama, ali do pomicanja apsorpcijskih vrpce dolazi i uslijed nižeg stupnja oksidacije [35, 38]. Pojava vrpce u području valnih duljina od 2000 do 2600 cm^{-1} odgovaraju N-C=O vezana nastalih uslijed tretiranja i deprotoniranja PPy s amonijevim hidroksidom [36].

Tablica 3. Karakteristične valne duljine funkcionalnih grupa FTIR spektra za PPy/ TiO_2 kompozite

Valne duljine apsorpcije [cm^{-1}]	Funkcionalne skupine
3400 i 735-770	N-H
3420	OH i H - H
1620	Ti-OH
1528	C=C i -C=N
1436, 929 i 770	=C-CH, C-C
1292, 1170, 1043	C-N
cca 2100, 1170 i 929	stanje dopiranosti
2000 do 2500	N-C=O

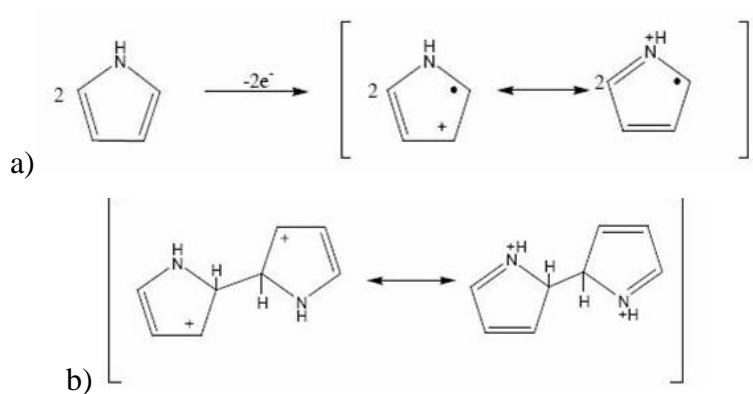
4.1.3. Rezultati i rasprava UV/VIS absorbancije PPy/TiO₂-1 fotokatalizatora

Na slici 22. prikazani su UV-Vis absorbancijski spektri PPy/TiO₂-1 kompozita koji su modificirani s 0,1 M NH₄OH u vremenu od 15 min, 1, 15, 24, 48 i 72 sata. Usporedbom UV-Vis spektara ne modificiranog i modificiranih kompozita željela se utvrditi promjena fotokatalitičke aktivnosti u području UV i vidljivog dijela spektra zračenja. UV-Vis spektri ispitivanih kompozita pokazuju absorbancijski maksimum u području od 250 do 410 nm koji se pripisuje TiO₂. Absorbancijske vrpce za modificirane kompozite se razlikuju od ne modificiranog uzorka koji ima jasne maksimume na 385 nm i na 565nm.



Slika 22. UV-Vis spektri absorbancije za PPy/TiO₂-1 kompozitne fotokatalizatore modificirane s 0,1 M NH₄OH u vremenu od 15 min, 1, 15, 24, 48 i 72 sata

Karakteristični apsorpcijski maksimum PPy na 334 nm ugrađen je u glavni široki maksimum koji je vidljiv kao rame, a koji se pripisuje prijelazu elektrona za ne dopirani polipirol koji odgovara prijelazu $\pi \rightarrow \pi^*$ unutar vrpce. Ostali maksimumi u području od 450 do 640 i u području 700 do 780 nm ukazuju na prisustvo polarona, odnosno šupljina (radikal-iona) i bipolarona (dikation), oksidirani polaroni [40-43], shema 2.

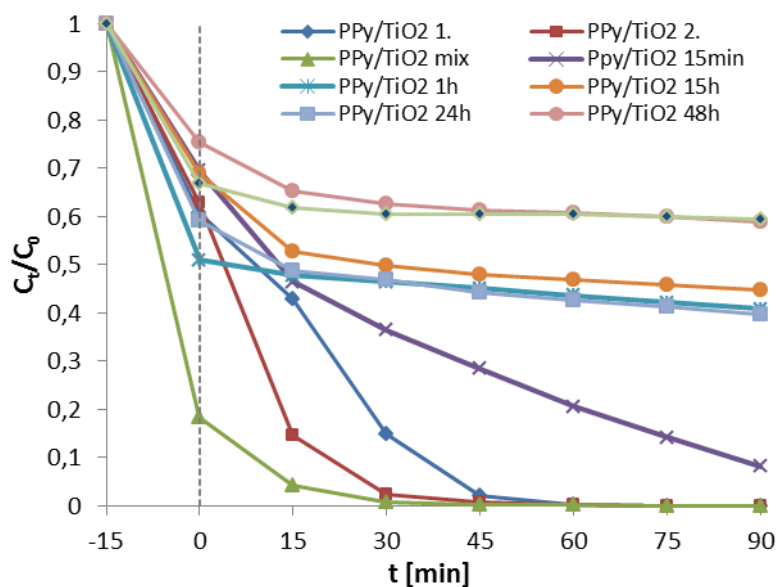


Shema 2. a) Radikal-ion (polaron) nastao otpuštanjem 2 elektrona,
 b) dikation (bipolaron) nastao povezivanjem 2 radikal-iona

Kod modificiranih kompozitnih uzorka apsorpcijske vrpce su manje izražene i značajno se razlikuju od onih dobivenih za ne tretirani uzorak. Mogu se podijeliti u 3 područja fotoaktivnosti i to u području od 250 do 550 nm, zatim od 560 do 630 nm te na područje od 700 do 780 nm. Proširenje apsorpcijske vrpce u području od 250 do 550 nm ukazuje na smanjenje dopiranosti PPy u kompozitu nakon tretiranja s amonijakom, tj. na uklanjanje protuiona iz kompozita. Tako se iz dobivenih UV-Vis spektara može zaključiti da je tijekom *in situ* sintetize PPy dopiran, tj. da je došlo do ugradnje odgovarajućeg protuiona i prijelaza elektrona između molekula polimera što ima za posljedicu promjenu kemijskog potencijala i fotoaktivnosti te nastanak elektrovodljivosti, vidljivo za ne tretirani uzorak. Za povećanu fotoaktivnost u području zračenja vidljivog spektra odgovaran je PPy prisutan u kompozitu, ali su ključne interakcije između dopiranog PPy i TiO_2 (Ti^{2+}). [44]

4.1.4. Rezultati i rasprava fotokatalitičke aktivnosti PPy/TiO₂-1 fotokatalizatora

Fotokatalitička aktivnost ispitivanih PPy/TiO₂ kompozita ocijenjena je tijekom fotokatalize, razgradnjom RR45 azo bojila, odnosno tijekom pročišćavanja onečišćene vode. U tu svrhu pripremljena je bila vodena suspenzija s opterećenjem vode od 30 mg/L RR45 bojila, pH suspenzije je podešen na 6,5, a katalizator je dodan u količini od 1 g/L, vrijeme fotokatalize bilo je 90 minuta uz Solarno zračenje. Kao katalizator upotrijebljeni su PPy/TiO₂ kompoziti koji su pripremljeni u dva odvojena postupka sinteze (PPy/TiO₂ 1 i 2) kako bi se dobila zadovoljavajuća količina katalizatora, a njihova mješavina označena je kao uzorak PPy/TiO₂ mix. Fotokataliza je provedena sa sva tri katalizatora budući da su se razlikovali po vodljivosti. Modifikacija PPy/TiO₂ kompozita s 0,1 M NH₄OH provedena je na uzorku PPy/TiO₂ mix u različitom vremenu. Prije same fotokatalize proveden je proces adsorpcije/desorpcije bojila na površinu katalizatora u vremenu od 15 minuta da se uspostavi termodinamička ravnoteža, tj. da katalitički proces kod svih eksperimenata započne od stanja termodinamičke ravnoteže (slika 23).



Slika 23. Koncentracija RR45 bojila ovisno o vremenu fotokatalitičke razgradnje kod Solarnog zračenja za PPy/TiO₂-1 kompozitne fotokatalizatore modificirane s 0,1 M NH₄OH u vremenu od 5 min, 1, 15, 24 i 48 sati ($\gamma_{RR45}=30$ mg/l, $\gamma_{kat}=1$ g/l, pH =6,5)

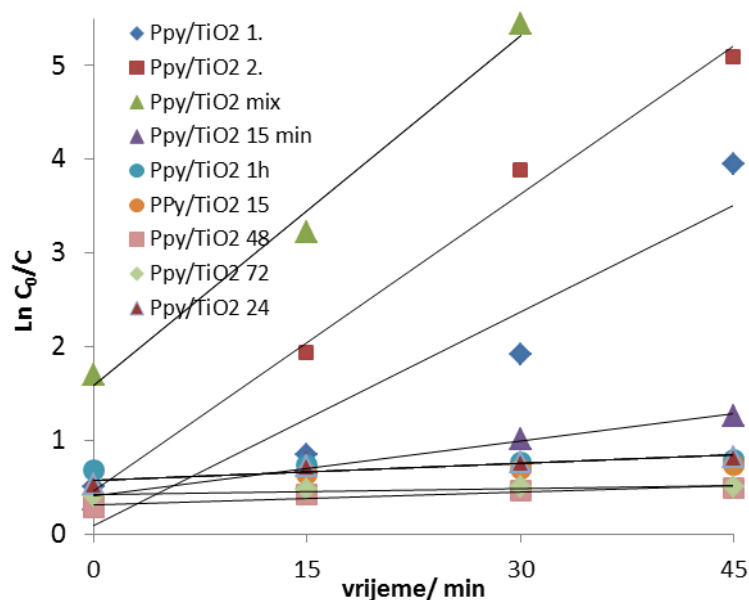
Iz rezultata adsorpcije vidljivo je došlo do relativno velike adsorpcije RR45 bojila na površinu katalizatora od 40 do 50% dok za uzorak PPy/TiO₂ mix ona iznosi čak 80%. Do adsorpcije bojila dolazi zbog uspostavljanja interakcija bojila – katalizator, a kod katalizatora PPy/TiO₂ mix pretpostavlja se da je došlo do smanjenja veličine čestica katalizatora, kao posljedica homogenizacije katalizatora mehaničkim usitnjavanjem. Za sam proces fotokatalize važno je da se uspostave interakcije katalizator – bojilo budući da se razgradnja bojila odvija na površini katalizatora. No, prevelika koncentracija bojila na površini katalizatora može imati i negativne posljedice kao zagušenje katalizatora, što je vidljivo kroz odgođeni proces katalize u vremenu ili kontinuirano usporavanje procesa. Iz rezultata fotokatalize pod Solarnim zračenjem vidljivo je da se proces razgradnje bojila, odnosno obezbojenje onečišćene vode, odvijao vrlo brzo jer je došlo do značajnog smanjenja obezbojenja već nakon 15 minuta za sve katalizatore. Posebno veliko obezbojenje postignuto je za katalizatore PPy/TiO₂ mix i PPy/TiO₂ 1. koje iznosi 5%, odnosno 15%. Katalizatori PPy/TiO₂ kompozita koji su deprotonirani s 0,1 M NH₄OH u različitim vremenima pokazuju znatno lošiju fotokatalitičku aktivnost, a katalizatori koji su tretirani dulje od 15 minuta pokazuju obezbojenje od svega 40%, odnosno 60% nakon 90 minuta.

4.1.5. Rezultati i rasprava kinetike fotokatalize PPy/TiO₂-1 fotokatalizatora

Kako bi se detaljnije razmotrio proces fotorazgradnje organskog bojila razmotrena je kinetika procesa razgradnje s poluvodičkim katalizatorima koja se opisuje Langmuir-Hinshelwoodim modelom [45] koji definira reakciju prvoga reda. Langmuir-Hinshelwoodov model je dan jednačinom:

$$\ln(c_0/c_t) = k_{app} t$$

gdje je k_{app} konstanta prividne brzine razgradnje, c_0 koncentracija boje nakon procesa adsorpcije od 15 minuta i c_t je koncentracija boje u vremenu t . Na slici 24. prikazan je odnos vremena fotokatalize kod Solarnog zračenja i brzine fotorazgradnje RR45 bojila gdje je vidljiv linearni odnos koji ukazuje na reakciju pseudo prvog reda. Fotokatalitička aktivnost PPy/TiO₂ kompozitnih katalizatora (tretiranih s 0,1 M NH₄OH u različitim vremenima) tijekom Solarnog zračenja može se ocijeniti usporedbom konstanti (k_{app}) prividne brzine razgradnje, tablica 4.



Slika 24. Funkcijska ovisnost $\ln(c_0/c)$ o vremenu fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila kod Solarnog zračenja za PPy/TiO₂-1 kompozitne fotokatalizatore

Iz vrijednosti konstanti vidljivo je da su konstante prividne brzine razgradnje za netretirane katalizatore (PPy/TiO₂ 2. i mix) istog reda veličine cca 0,1 min⁻¹, dok je za uzorak PPy/TiO₂ 1. ta vrijednost nešto niža. Konstante prividne brzine razgradnje tretiranih uzoraka katalizatora znatno su niže i kreću se od 0,02 do 0,0021 min⁻¹.

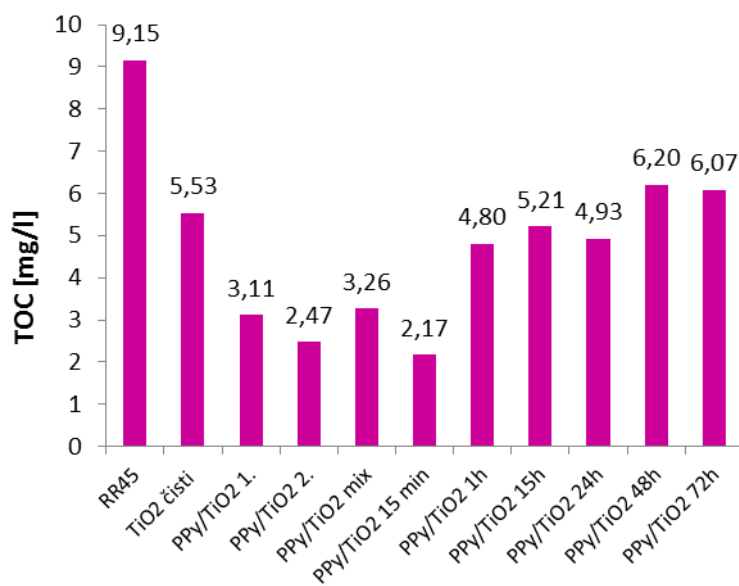
Tablica 4. Konstante (k_{app}) prividne brzine razgradnje RR45 bojila tijekom Solarne fotokatalize za različite PPy/TiO₂ kompozitne katalizatore

	PPy/TiO ₂ 1.	PPy/TiO ₂ 2.	PPy/TiO ₂ mix	Ppy/TiO ₂ 15min	PPy/TiO ₂ 1h
k_{app}	0,0759	0,1054	0,1247	0,0196	0,0093
R	0,9012	0,993	0,988	0,9831	0,9494
	PPy/TiO ₂ 15h	PPy/TiO ₂ 24h	PPy/TiO ₂ 48h	PPy/TiO ₂ 72h	
k_{app}	0,0076	0,0061	0,0044	0,0021	
R	0,811	0,8765	0,8433	0,7694	

Dani rezultati pokazuju da se deprotoniranjem vodljivog polimera u kompozitu (vezivanjem OH⁻ skupine iz amonijaka na šupljine u molekuli PPy kao i uklanjanjem protuiona Cl⁻) znatno smanjuje fotokatalitička aktivnost katalizatora kod solarnog zračenja, kao što se smanjuje i elektrovodljivost, tablica 2. Na dalje, može se zaključiti da je visoka fotokatalitička aktivnost PPy/TiO₂ katalizatora posljedica sinergističkog efekta TiO₂ i PPy polimera uslijed visoke vodljivosti, tj. visokog prijenosa naboja.

4.1.6. Rezultati i rasprava ukupnog organskog ugljika PPy/TiO₂-1 fotokatalizatora

Vrijednosti ukupnog organskog ugljika (TOC) određene na kraju fotokatalize (90 minuta) za ispitivane kompozitne fotokatalizatore modificirane s 0,1M NH₄OH u različitim vremenima prikazane su na slici 25. Za usporedbu i lakšu procjenu efikasnosti katalizatora određene su TOC vrijednosti i za čisti TiO₂ katalizator. Maksimalno onečišćenje vode RR45 bojilom daje TOC vrijednost 9.15 mg/L i to se uzima kao 100% onečišćenje, a efikasnost katalizatora određuje se u odnosu na maksimalnu vrijednost za RR45 bojilo u vodi. TOC rezultati pokazuju da su netretirani fotokatalizatori iznimno efikasni u razgradnji RR45 bojila gdje je vidljivo da su u potpunosti uklonili od 64 do 73% bojila iz onečišćene vode nakon 90 minuta. Istovremeno tretirani uzorci PPy/TiO₂ katalizatora uklonili su svega 30 do 40% bojila čime je vidljiva njihova značajno smanjena katalitička moć razgradnje. Usporedbom TOC vrijednosti za PPy/TiO₂ kompozitne katalizatore i čisti TiO₂ katalizator potvrđen je sinergistički efekt nastao uslijed interakcija PPy polimer TiO₂ budući da su vrijednosti znatno niže, tj. fotokatalitička aktivnost je veća kod kompozitnih katalizatora. TiO₂ je na kraju procesa kod Solar zračenjem uklonio svega 40% RR45 bojila.



Slika 25. TOC vrijednosti nakon fotokatalize kod Solarnog zračenja za PPy/TiO₂-1 kompozitne fotokatalizatore modificirane s 0,1M NH₄OH u usporedbi s čistim TiO₂

Na dalje, poznato je da tijekom procesa fotorazgradnje RR45 bojila, tj. tijekom procesa pročišćavanja vode dolazi prvo do razgradnje kromoforne skupine N=N prisutne u RR45 azo

bojilu što je moguće pratiti mjerenjem obezbojenja. Razgradnja kromoforne skupine ne podrazumijeva potpunu razgradnju molekule bojila. Potpuno uklanjanje RR45 bojila zajedno s razradnim produktima praćeno je određivanjem TOC vrijednosti [46]. Dobiveni rezultati ukazuju na zaključak da su PPy/TiO₂ kompozitni katalizatori visoke elektrovodljivosti iznimno učinkoviti fotokatalizatori budući da imaju tako visoki stupanj razgradnje kod Solarnog zračenja.

4.2.1. Rezultati i rasprava elektrovodljivosti PPy/TiO₂-2 kompozitnih fotokatalizatora

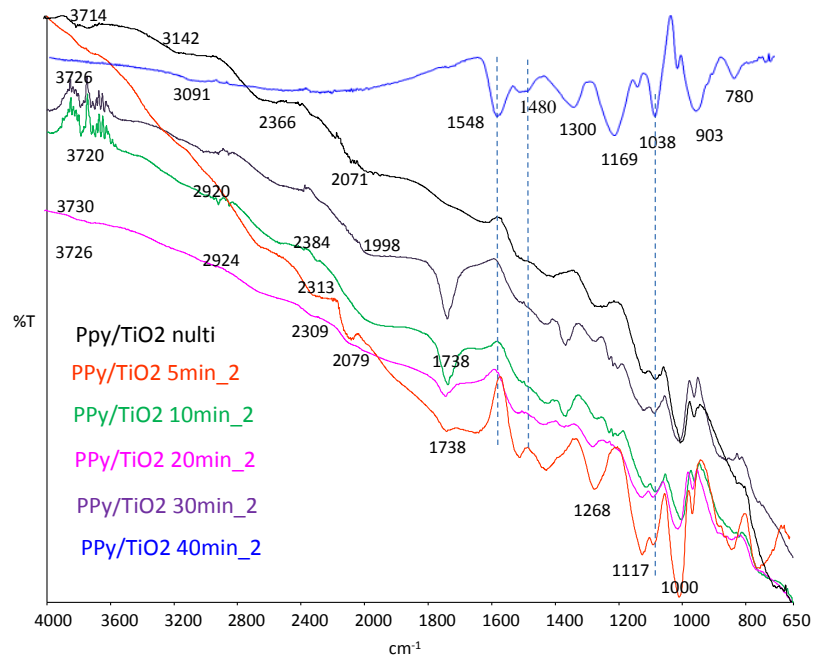
Rezultati mjerenja elektrovodljivosti PPy/TiO₂-2 kompozita modificiranih s 0,01M NH₄OH u vremenu od 5, 10, 20, 30 i 40 minuta (2. serija uzoraka) dani su u tablici 5. Iz rezultata mjerenja elektrovodljivosti kompozita nakon modifikacije s amonijakom (10 puta niže koncentracije i znatno kraće vrijeme tretiranja) može se vidjeti da vodljivost postupno opada s vremenom tretiranja. Tako je vodljivost za netretirani uzorak izmjerena 10,929 Scm⁻¹, a najniža za tretirani kompozit je 0,779 Scm⁻¹. To pokazuje da je stupanj deprotoniranja vodljivog PPy postupan i znatno niži u odnosu na katalizatore tretirane u prvoj seriji, tablica 2.

Tablica 5. Elektrovodljivost, (κ) sintetiziranih PPy/TiO₂ -2 kompozitnih fotokatalizatora modificiranih s 0,01M NH₄OH u trajanju od 5, 10, 20, 30 i 40 minuta

Uzorak	PPy/TiO₂ nulti	PPy/TiO₂ 5min_2	PPy/TiO₂ 10min_2
κ/ S/cm	10,929	3,009	2,269
Uzorak	PPy/TiO₂ 20min_2	PPy/TiO₂ 30min_2	PPy/TiO₂ 40min_2
κ/ S/cm	1,223	0,779	2,437

4.2.2. Rezultati i rasprava FTIR spektroskopije PPy/TiO₂-2 kompozitnih fotokatalizatora

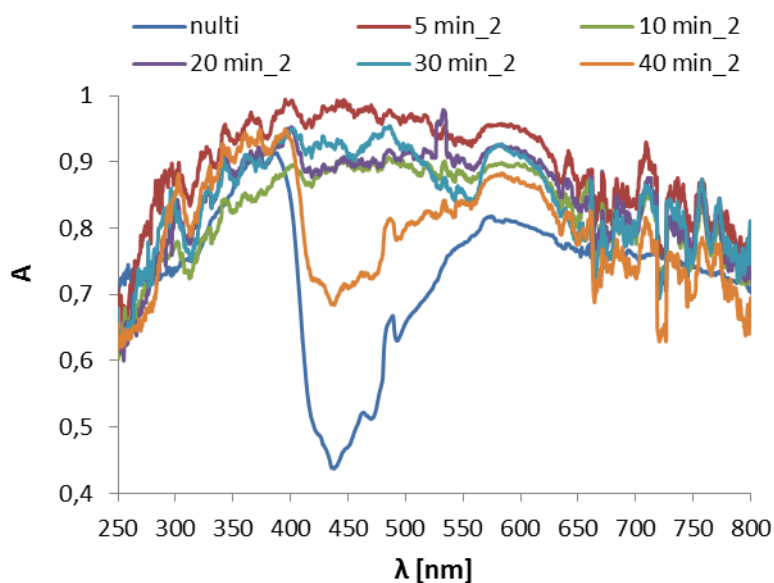
Na slici 26. prikazani su FTIR spektri PPy/TiO₂-2 kompozita prije i nakon tretiranja s 0,01 M NH₄OH u vremenskom periodu od 5, 10, 20, 30 i 40 minuta gdje se mogu vidjeti vibracijske vrpce karakteristične za PPy i TiO₂, koje su navedene za 1. seriju. Promjene vibracijskih vrpca koje su vidljive nakon tretiranja kompozita gotovo su jednake onima dobivenim za uzorke 1. serije. Također, interakcije TiO₂ i PPy vidljive su kroz pomak vibracijskih vrpca karakterističnih za PPy k višim valnim duljinama, ali do pomicanja apsorpcijskih vrpca dolazi i uslijed nižeg stupnja oksidacije [35, 38]. Pojava vrpca u području valnih duljina od 2000 do 2500 cm⁻¹ odgovaraju N-C=O vezama nastalih uslijed tretiranja i deprotoniranja PPy s amonijevim hidroksidom. [36]



Slika 26. FTIR spektri sintetiziranih PPy/TiO₂-2 kompozitnih fotokatalizatora modificiranih s 0,01 M NH₄OH u vremenu od 5, 10, 15, 20, 30 i 40 minuta

4.2.3. Rezultati i rasprava UV/VIS absorbancije PPy/TiO₂-2 kompozitnih fotokatalizatora

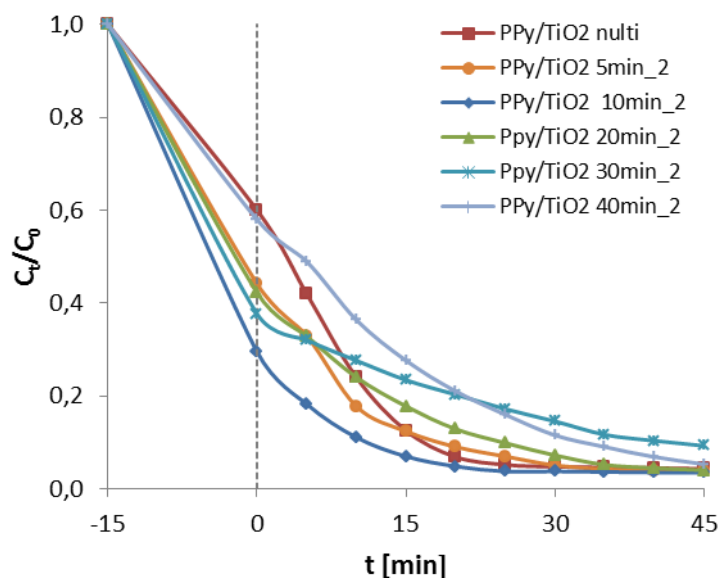
Na slici 27. prikazani su UV-Vis absorbancijski spektri PPy/TiO₂-2 kompozita koji su modificirani s 0,01 M NH₄OH u vremenu od 5, 10, 15, 20, 30 i 40 minuta. Usporedbom UV-Vis spektara ne modificiranog i modificiranih kompozita željela se utvrditi promjena fotokatalitičke aktivnosti u području UV i vidljivog dijela spektra zračenja. UV-Vis spektri ispitivanih kompozita pokazuju manji absorbancijski maksimum u području od 250 do 300 nm koji se pripisuje TiO₂. Absorbancijske vrpce za modificirane kompozite se razlikuju od ne modificiranog uzorka koji ima jasne maksimume na 385 nm i na 565nm. Apsorpcijske vrpce na UV-Vis spektrima gotovo su jednake kao i kod uzoraka tretiranih kod 1. serije. Vidljivo je da se ne tretirani uzorak razlikuje od tretiranih gdje se vide jasne vrpce za netretirani uzorak. Ostali uzorci pokazuju proširenje prvog maksimuma u području od 250 do 550 nm, zatim je vidljiva vrpca u području od 550 do 620 nm te u području 680 do 780 nm.



Slika 27. UV-Vis spektri absorbancije za PPy/TiO₂-2 kompozitne fotokatalizatore modificirane s 0,01 M NH₄OH u vremenu od 5, 10, 15, 20, 30 i 40 minuta

4.2.4. Rezultati i rasprava fotokatalitičke aktivnosti PPy/TiO₂-2 kompozitnih fotokatalizatora

Rezultati procesa fotokatalitičke razgradnje RR45 azo bojila s PPy/TiO₂-2 kompozitnim katalizatorima tretiranim s 0,01 M amonijakom u vremenu od 5, 10, 20, 30 i 40 minuta prikazan su na slici 28. Uvjeti fotokatalize za ovu seriju katalizatora (PPy/TiO₂-2) bili su jednaki onima za katalizatore 1. serije. Koncentracija bojila u suspenziji bila je 30 mg/L, koncentracija katalizatora 1 g/L, pH je bio podešen na 6,5 dok je vrijeme fotokatalize skraćeno na 45 minuta budući da je u tom vremenu postignuto obezbojenje niže od 1% za sve katalizatore.



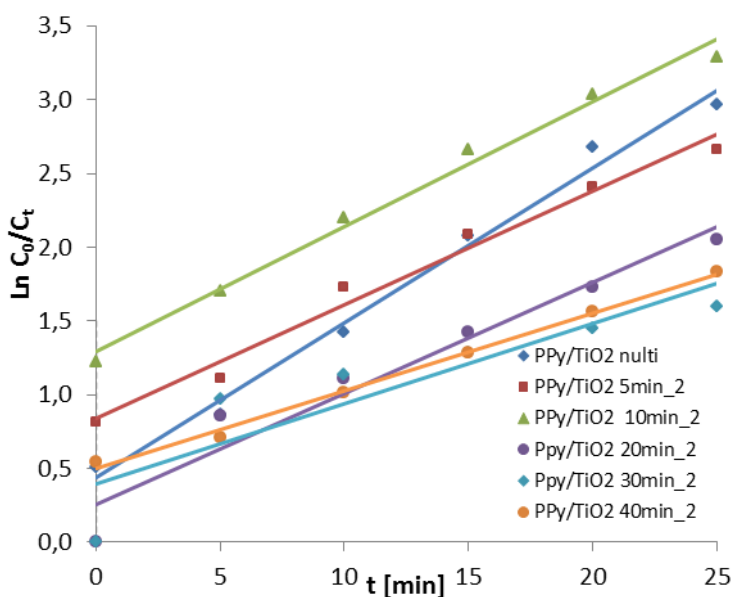
Slika 28. Koncentracija RR45 bojila ovisno o vremenu fotokatalitičke razgradnje kod Solarnog zračenja za PPy/TiO₂-2 kompozitne fotokatalizatore modificirane s 0,01 M NH₄OH u trajanju od 5, 10, 20, 30 i 40 minuta ($\gamma_{RR45}=30$ mg/l, $\gamma_{kat}=1$ g/l, pH =6,5)

Prvo je uspostavljen i određen proces termodinamičke ravnoteže adsorpcije/ desorpcije u vremenu od 15 minuta gdje je primijećena adsorpcija RR45 bojila na površinu katalizatora od 40 do 70%. Za netretirani katalizator adsorpcija je najniža (30%) što ukazuje da se postupkom tretiranja povećava, pretpostavlja se uslijed povećanih interakcija katalizatora s RR45 bojilom. Iz literature je poznato da je TiO₂ u kiselom mediju pozitivnog naboja [47, 48], a RR45 je organsko azo bojilo koje u svojoj strukturi sadrži negativno nabije sulfonske skupine. [49] Stoga, u kiselom mediju dolazi do veće adsorpcije RR45 bojila na površinu katalizatora. Iz rezultata obezbojenja vodene suspenzije vidljivo je da je proces fotokatalize vrlo brz za sve

razmatrane fotokatalizatore budući da je za 15 minuta postignuto obezbojenje od 70 pa čak do 90%. Na dalje, može se primijetiti da je obezbojenje u prvih 15 minuta za modificirane katalizatore od 5 i 10 minuta niže od nultoga netretiranog katalizatora. To je neočekivano s obzirom da se fotokatalitička razgradnja dovodi u vezu s elektrovodljivošću PPy polimera u kompozitu, tj. raste s povećanjem vodljivosti. Također, visoki postotak adsorbiranog RR45 bojila može značajno usporiti proces fotorazgradnje. Pretpostavlja se da je vodljivost polimera dovoljno velika jer je postignut niski stupanj deprotoniranja te da je proces fotokatalize značajan. S druge strane, rezultati fotokatalize s katalizatorima koji sadrže visoku koncentraciju OH skupina (katalizatori tretirani 30 i 40 minuta) znatno su niže fotokatalitičke aktivnosti. Vidljivo je da je za netretirani katalizator, npr., obezbojenje 88 % nakon 15 minuta dok je za uzorak tretiran 5 minuta obezbojenje 93%, a za uzorak tretiran 40 minuta obezbojenje iznosi 28%.

4.2.5. Rezultati i rasprava kinetike fotokatalitičke razgradnje PPy/TiO₂-2 kompozitnih fotokatalizatora

Rezultati kinetičke fotorazgradnje RR45 organskog azo bojila s PPy/TiO₂ kompozitnim katalizatorima (tretirani s 0,1 M NH₄OH u različitim vremenima) tijekom Solarnog zračenja prikazani su na slici 29. Vidljiv je linearni odnos smanjenja obezbojenja povećanjem razgradnje bojila s vremenom katalize, koji ukazuje na reakciju pseudo prvog reda razgradnje boje.



Slika 29. Funkcijska ovisnost log (c_0/c_t) o vremenu fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila kod Solarnog zračenja za PPy/TiO₂-2 kompozitne fotokatalizatore

Vrijednosti konstanti (k_{app}) prividne brzine razgradnje za ispitivane katalizatore dane su u tablici 6., a njihovom usporedbom može se ocijeniti njihova fotokatalitička efikasnost razgradnje s obzirom na vrijeme tretiranja s amonijakom.

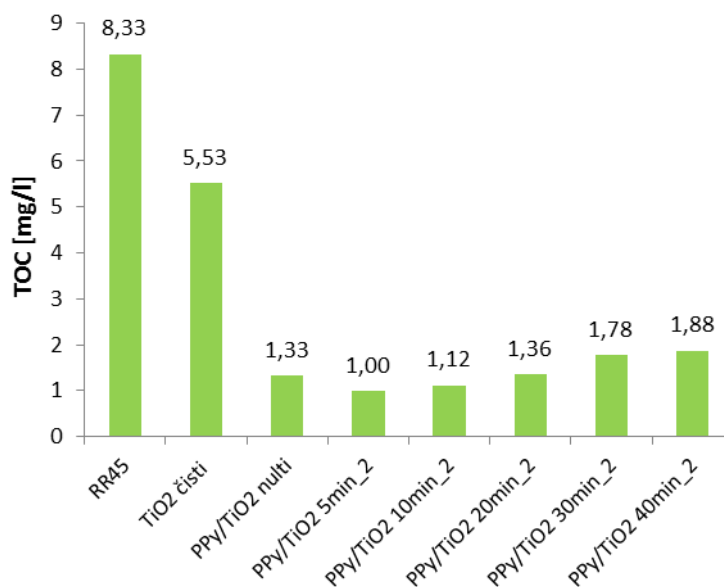
Tablica 6. Konstante (k_{app}) prividne brzine razgradnje RR45 bojila tijekom Solarne fotokatalize za različite PPy/TiO₂-2 kompozitne katalizatore

	PPy/TiO ₂ nulti	PPy/TiO ₂ 5min_2	PPy/TiO ₂ 10min_2	Ppy/TiO ₂ 20min_2	Ppy/TiO ₂ 30min_2	PPy/TiO ₂ 40min_2
k_{app}	0,1049	0,0771	0,0847	0,0753	0,0546	0,0529
R	0,989	0,9819	0,9885	0,947	0,8014	0,9959

Iz vrijednosti konstanti prividne brzine razgradnje vidljivo je da je konstanta za netretirani, nulti uzorak najviša, $0,1049 \text{ Scm}^{-1}$, i da vrijednost konstanti postupno opada s porastom vremena tretiranja, tj. kako raste stupanj deprotoniranja PPy u kompozitu. Nadalje, vrijednosti konstanti ukazuju da je brzina razgradnje RR45 bojila niža s porastom vremena tretiranja, iako vrijednosti koncentracije obezbojenja pokazuju drukčije. Značajno smanjenje obezbojenja objašnjava se velikom adsorpcijom bojila na površinu fotokatalizatora nakon tretiranja koja iznosi i do 70% te se pretpostavlja da je došlo do blagog zagušenja katalizatora.

4.2.6. Rezultati i rasprava ukupnog organskog ugljika PPy/TiO₂-2 kompozitnih fotokatalizatora

Na kraju procesa fotokatalize nakon 45 minuta za PPy/TiO₂-2 kompozitne fotokatalizatore, modificirane s 0,01M NH₄OH u različitim vremenima, određene su TOC vrijednosti koje su prikazane su na slici 30.



Slika 30. TOC vrijednosti nakon fotokatalize kod Solarnog zračenja za PPy/TiO₂-2 kompozitne fotokatalizatore modificirane s 0,01M NH₄OH u usporedbi s čistim TiO₂

TOC rezultati pokazuju da fotokatalizatori tretirani 5 i 10 minuta s 0,01 M NH₄OH pokazuju najniže vrijednosti i najveći postotak uklanjanja RR45 bojila, od 88% i 87%, odnosno ukazuju na iznimno dobro uklanjanje bojila te dobru fotokatalitičku aktivnost. Fotokatalizatori tretirani 20, 30 i 40 minuta pokazuju rast TOC vrijednosti s produljenim vremenom tretiranja gdje postotak uklanjanja RR45 bojila iznosi od 84 do 77,5%. Čisti TiO₂ katalizator pokazuje najvišu TOC vrijednost, tj. najnižu fotokatalitičku aktivnost kod Solarnog zračenja. Drugim riječima, kompozitni fotokatalizatori potvrđuju sinergistički efekt uslijed povećane fotokatalitičke aktivnosti koja je posljedica uspostavljenih interakcija PPy polimer i TiO₂ u kompozitu.

5. ZAKLJUČCI

Na osnovi rezultata dobivenih istraživanjem utjecaja vodljivosti polimera polipirola (PPy) u PPy/TiO₂ kompozitu na fotokatalitičku aktivnost tijekom razgradnje RR45 azo bojila pod simuliranim Sunčevim zračenjem dobiveni su slijedeći zaključci:

- U prvoj seriji PPy/TiO₂-1 kompozitnih uzorka mjerenjem elektrovodljivosti utvrđeno je visoka vodljivost PPy u kompozitu nakon provedene in situ sinteze, čime je potvrđena uspješna sinteza vodljivog polimera. Zatim, iz rezultata je vidljivo opadanje vodljivosti s povećanjem vremena modificiranja kompozita s 0,1 M NH₄OH.
- FTIR spektroskopijski potvrđena je sinteza PPy polimera kroz prisutnost karakterističnih vibracijskih vrpca za PPy i za TiO₂. Pomaci vrpca karakterističnih za PPy dokazali su također promjene stupnja oksidacije tijekom procesa modifikacije, tj. tijekom deprotoniranja PPy.
- Iz UV-Vis rezultata također je vidljiva promjena fotoaktivnosti PPy/TiO₂ kompozita prije i nakon postupka tretiranja s 0,1 M NH₄OH, odnosno rezultati ukazuju na smanjenje fotoaktivnosti s modifikacijom.
- Nakon procesa fotokatalize tijekom kojeg je došlo do obezbojenja i degradacije RR45 bojila u vodi uz PPy/TiO₂ kompozitne katalizatore vidljivo je da je proces uspješan uz Solarno zračenje, a nakon deprotoniranja kompozita proces je znatno usporen.
- Efikasnost PPy/TiO₂ fotokatalizatora vidljiva je iz kinetičke brzine razgradnje, tj. iz usporedbe prividne brzine razgradnje (k_{app}) gdje je vidljivo da uzorak PPy/TiO₂ mix ima najveću brzinu razgradnje, 0,127 min⁻¹, a najniža brzina razgradnje iznosi 0,0033 min⁻¹, nakon 72 sata tretiranja.
- Iz TOC vrijednosti koje ukazuju na postotak uklanjanja bojila iz vode vidljivo je da je najveće uklanjanje boje postignuto uz katalizator PPy/TiO₂ mix, 73%.
- Rezultati dobiveni za uzorke PPy/TiO₂-2 druge serije koji su tretirani s 0,01 M otopinom NH₄OH, dakle 10 puta niže koncentracije, dobiveni su slični rezultati gdje je vidljivo da tijekom modificiranja kompozita dolazi do smanjenja vodljivosti i fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila u vodi, a proces fotokatalize je usporen.

6. LITERATURA

- [1] G. Boczkaj, A. Fernandes, *Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic Ph conditions: A review*, Chemical Engineering Journal, **320** (2017) 608-633
- [2] H. Zou, Y. Wang, *Azo dyes wastewater treatment and simultaneous electricity generation in a novel process of electrolysis cell combined with microbial fuel cell*, Bioresource Technology, **235** (2017) 167-175
- [3] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review*, Science of the Total Environment, **409** (2011) 4141–4166
- [4] R. Andrezzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, Catalisys Today, **53** (1999) 51-59
- [5] S. Jurčić Vrđuka, *Priprema i karakterizacija polipirol/TiO₂ nanokompozita za fotokatalizu*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [6] S. Yakan, G. Raluca Kerkmann and T. Yanik, *Investigation effects environmental pollution on aquatic life*, Research Journal of Applied Sciences **10** (2015) 25-27
- [7] F. Maria Drumond Chequer, D. Junqueira Dorta and D. Palma de Oliviera, *Azo Dyes And Their Metabolites: Does the Discharge of the Azo Dye into Water Bodies Represent Human and Ecological Risk?*, Advances in Treating Textile Effluent, InTech , Brazil, 2011.
- [8] H. Zaninović, *Utjecaj UV zračenja na Fenton i Fenton-like procese pri razgradnji sulfanilne kiseline*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2005.
- [9] I. Gudelj, J. Hrenović, T. Landeka Dragičević, F. Delaš, V. Šoljan i H. Gudelj, *Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnološke strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju*, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, **62** (2011) 91-101
- [10] D. I. Kondarides, *Photocatalysis*, Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Copyright 2002 - 2017, <http://www.eolss.net/Eolss-sampleAllChapter.aspx>
- [11] F. Jović i V. Tomašić, *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka*, Kem. Ind., **60** (2011) 387–403

- [12] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D., *Understanding TiO₂ Photocatalysis, Mechanisms and Materials*, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 9919–9986
- [13] R. Perković, *Sinteza poli(3,4 – etilendioksitiofen)/TiO₂ nanokompozitnog fotokatalizatora i ispitivanje učinkovitosti UV – A fotokatalize*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [14] R. V. Prihod'ko and Nely M. Soboleva, *Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment*, *Journal of Chemistry*, **2013** (2013) 1-8
- [15] V. Kitsiou, N. Filippidis, D. Mantzavinos, I. Poullos, *Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions*, *Applied Catalysis B: Environmental* **86** (2009) 27–35
- [16] A. Omo Ibadon and P. Fitzpatrick, *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications*, *Catalysts* **3** (2013) 189-218
- [17] A. Klancar, J. Trontelj, A. Kristl, A. Meglic, T. Rozina, M. Zupančič Justin, R. Roskar, *An advanced oxidation process for wastewater treatment to reduce the ecological burden from pharmacotherapy and the agricultural use of pesticides*, *Ecological Engineering*, **97** (2016) 186–195
- [18] H. Suzuki, S. Araki, H. Yamamoto, *Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water*, *Journal of Water Process Engineering* **7** (2015) 54–60
- [19] D. Ljubas, *Tehnološka primjena Sunčeva zračenja za razgradnju organskih tvari površinskih voda*, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2000.
- [20] Lj. Duić, *Vodljivi polimeri*, *Polimeri*, **13** (1992) 20-25
- [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] T. C. Totito, *Photocatalytic activity of supported TiO₂ nanocrystals*, A thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Magister Scientiae in Chemistry Department of Chemistry, University of the Western Cape, 2013.

- [23] M. Bjelobradić i P. Vukić, *Upotreba grafena i vodljivog polimera za pripremu aktivnih elektrodnih materijala kod superkondenzatora*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [24] https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/VP_12_predavanje.pdf (pristup: 2.6.2017.)
- [25] R. Buitrago-Sierra, M. J. García-Fernández, M. M. Pastor-Blas and A. Sepúlveda-Escribano, *Environmentally friendly reduction of a platinum catalyst precursor supported on polypyrrole*, *Green Chem.*, **15** (2013) 1981
- [26] https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/VJEZBA_3_KEMIJSKA_SINTEZA_POLIPIROLA%5B1%5D.pdf (pristup: 7.6.2017.)
- [27] R. Ansari, *Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies*, *E-Journal of Chemistry*, **3** (2006) 186-201
- [28] H. S. Abdulla and A. I. Abbo, *Optical and Electrical Properties of Thin Films of Polyaniline and Polypyrrole*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7** (2012) 10666 - 10678
- [29] X. Lua, W. Zhanga, C. Wanga,, T. Wenb, Y. Weic, *One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications*, *Progress in Polymer Science*, **36** (2011) 671–712
- [30] J. Rubio, J. L. Oteo, M. Villegas and P. Duran, *Characterization and sintering behaviour of submicrometre titanium dioxide spherical particles obtained by gas phase hydrolysis of titanium tetrabutoxide*, *J. Chi. Chem. Soc.*, **32** (1997) 643-652
- [31] B. Erdem, R.A. Hunsicker, G.W. Simmons, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, *XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation*, *Langmuir* **17**, **9** (2001) 2664-2669
- [32] S. Radhakrishnan, N. Sonawane and C. R. Siju, *Epoxy powder coatings containing polyaniline for enhanced corrosion protection*, *Progress in Organic Coatings*, **64** (2009) 383-386
- [33] K. Saravanan, S. Sathiyarayan, S. Muralidharan, S. S. Azim and G. Venkatachari, *Performance evaluation of polyaniline pigmented epoxy coating for corrosion protection of steel in concrete environment*, *Progress in Organic Coatings*, **59** (2007) 160-167

- [34] T. Dai, X. Yang and Y. Lu, *Conductive composites of polypyrrole and sulfonic-functionalized silica spheres*, *Material Letters*, **61** (2007) 3142
- [35] R. Turcu, D. Bica, L. Vekas, N. Aldea, D. A. Macovei, O. Pana, O. Marinica, R. Grecu, C. V. L. Pop, *Synthesis and characterization of nanostructured polypyrrole-magnetic particles hybrid material*, *Romanian Reports in Physics*, **58** (2006) 359–367
- [36] S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organska kemija, Školska knjiga*, Zagreb, 1984., str. 158
- [37] H. Yuvaraj, E. J. Park, Y. S. Gal, K. T. Lim, *Synthesis and characterization of polypyrrole–TiO₂ nanocomposites in supercritical CO₂*, *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects*, **313–314** (2008) 300–303
- [38] M. M. Kamrannejad, A. Hasanzadeh, N. Nosoudi, L. Mai, A. A. Babaluo, *Photocatalytic Degradation of Polypropylene/TiO₂ Nano-composites*, *Materials Research*, **17** (2014), 1039-1046
- [39] H. P. de Oliveira, S. A. Sydlik, T. M. Swager, *Supercapacitors from Free-Standing Polypyrrole/Graphene Nanocomposites*, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 10270–10276
- [40] Z. L. Wang, X. Y. Kong, Y. Ding, P. Gao, W. L. Hughes, R. Yang, Z. L. Wang, X. Y. Kong and Y. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **14** (2004) 943
- [41] H. Shiigi, M. Kishimoto, H. Yakabe, B. Deore and T. Nagaoka, *Anal. Sci.*, **18** (2002), 41
- [42] C. C. Bof Bufon, J. Vollmer, T. Heinzl, P. Espindola, H. John and J. Heinze, *J. Phys. Chem.*, B **109** (2005) 19191
- [43] M. R. Nabid and A. A. Entezami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94** (2004) 254
- [44] S. Li, P. Du, X. Yang, L. Yao, K. Cao, *RSC Adv.*, **6** (2016) 13670–13679
- [45] K. Vasanth Kumara, K. Porkodib, F. Rochaa, *Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study*, *Catalysis Communications*, **9** (2008) 82–84
- [46] Y. Lin, D. Li, J. Hu, G. Xiao, J. Wang, W. Li and X. Fu, *Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants by PANI-Modified TiO₂ Composite*, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 5764–5772
- [47] N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters*, *J. Photochem. Photobiol. A*, **157** (2003) 111–116

[48] N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂*, J. Photochem. Photobiol. A, **162** (2004) 317–322

[49] I. Peternel, N. Koprivanac, A. Lončarić Božić, H. Kušić, *Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution*, J. Hazard Mat., **148** (2007) 477–484

7. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

- Ime i prezime: Teodora Lukavski

■ [REDACTED]

■ [REDACTED]

■ [REDACTED]

Obrazovanje:

- 2015. - Diplomski studij – Ekoinženjerstvo
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišta u Zagrebu
- 2008. – 2015. Prediplomski studij – Ekoinženjerstvo
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišta u Zagrebu
- 2004. – 2008. Srednja škola Koprivnica – Farmaceutski tehničar

Dodatno obrazovanje:

- rujan 2013. – Stručna praksa, Zavod za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar – odjel za analizu voda

Strani jezici:

- engleski jezik, u govoru i pismu (izvrsno)

Informatičko znanje:

- Microsoft Word, Excel, PowerPoint, te programski paketi Mathematica, Matlab i Scientist