

# Priprema ZnO/PANI nanokompozita i njegova primjena u fotokatalitičkoj razgradnji bojila

---

Živković, Ivana

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:149:841308>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Živković

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Živković

DIPLOMSKI RAD

**PRIPREMA ZnO/PANI NANOKOMPOZITA I NJEGOVA  
PRIMJENA U FOTOKATALITIČKOJ RAZGRADNJI BOJILA**

Voditelj rada: prof.dr.sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Članovi ispitnog povjerenstva:      prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, FKIT  
   dr. sc. Mark Žic, znanstveni suradnik, IRB  
   dr. sc. Zvonimir Katančić, poslijedoktorand, FKIT

Zagreb, rujan 2017.

*Veliko hvala prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murđić na mentorstvu, strpljenju i pomoći pri izradi ovog rada te na prenesenom znanju tijekom studiranja.*

*Zahvaljujem znanstvenom suradniku dr. sc. Marku Žicu sa Instituta Ruđer Bošković na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela, na trudu, strpljenju i pomoći pri pisanju rada.*

*Zahvaljujem Vanji Gilja, mag. ing. oecoling. na pomoći pri izradi eksperimentalnoga dijela i na korisnim savjetima.*

*Veliko hvala svim djelatnicima Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na strpljenju, suradnji i ugodnom boravku na Zavodu.*

*Veliko hvala majci i sestri na podršci, razumijevanju, vjeri i pomoći tijekom svih godina školovanja.*

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

## SAŽETAK

U radu provedena je *in-situ* sinteza polianilina (PANI) u prisustvu ZnO katalizatora za pripremu ZnO/PANI nanokompozitnog fotokatalizatora za katalitičko pročišćavanje otpadnih voda. Sinteza PANI polimera provedena je na različitim uvjetima, tj. modificiran je postupak *in-situ* sinteze tako da je prvo kratko sintetiziran čisti PANI polimer, a kasnije je nastavljena *in-situ* sinteza u prisustvu ZnO nanočestica. Također, varirano je vrijeme polimerizacije; 90 min; 120 min i 180 min. Pripremljeni uzorci ZnO/PANI nanokompozitnih fotokatalizatora karakterizirani su visokorezolucijskom pretražnom elektronskom mikroskopijom (FE-SEM), FTIR spektroskopijskom analizom te im je određena elektrovodljivost čime je potvrđena uspješna *in-situ* sinteza nanokompozita ZnO/PANI. Provedena je ocjena fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih ZnO/PANI nanokompozitnih fotokatalizatora razgradnjom Acid Blue 25 (AB25) bojila kojim je bila onečišćena voda uz simulirano Sunčevo zračenje. UV/VIS spektrofotometrom praćeno je obezbojenje u vodi, određivanjem absorbancije na  $\lambda_{\max}=622$  nm za AB25 bojilo. Stupanj mineralizacije prisutnog bojila u vodi određen je mjerenjem vrijednosti ukupnog organskog ugljika (TOC) koji ukazuje na stupanj razgradnje cijele molekule bojila, a ne samo kromoforne skupine.

Rezultati fotokatalitičke aktivnosti ZnO/PANI uz simulirano Sunčevo zračenje pokazuju da su sintetizirani fotokatalizatori djelotvorni, ali nije uspostavljen sinergistički efekt djelovanja ZnO i PANI polimera koji bi omogućio veću efikasnost razgradnje AB25 bojila od čistog ZnO katalizatora.

**Ključne riječi:** nanokompozit, cinkov oksid, PANI, fotokataliza, simulirano Sunčevo zračenje, Acid blue 25 bojilo,

## **PREPARATION OF ZNO/ PANI NANOCOMPOSITES AND ITS APPLICATION IN PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF DYES**

### **SUMMARY**

The development of innovative waste water treatment technology also implies the development of new polymer nanocomposites with expanded photocatalytic activity, shifted towards the visible UV / VIS spectrum of solar radiation. For this reason, the quasi in situ synthesis was used to prepare the ZnO / PANI nanocomposite, which was used in photocatalysis with simulated solar radiation. High-resolution scanning electron microscopy (FE-SEM) confirmed the successful synthesis of the ZnO / PANI nanocomposite. FTIR analysis also showed the presence of the nanocomposite due to presence of characteristic vibrational tapes for PANI and ZnO. Evaluation of photocatalytic activity for prepared ZnO / PANI nanocomposite samples was carried out and purification of wastewater with Acid Blue 25 (AB25) dye was carried out. Discoloration of the wastewater was monitored by the UV / VIS spectrophotometer by determining absorbance ( $\lambda = 622$  nm for AB25). The degree of mineralization of the dye in wastewater was determined by measuring the value of total organic carbon (TOC).

The results of photocatalytic activity with simulated solar radiation show that photocatalyst is effective at low concentrations of contamination as confirmed by achieving a high percentage of cloudiness and relatively low (satisfactory) TOC values.

**Keywords:** nanocomposite, zinc oxide, PANI, photocatalysis, simulated solar radiation, Acid blue 25 colorant

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. ONEČIŠĆENJE VODA.....	2
2.2. ONEČIŠĆIVALA .....	3
2.2.1. Organska sintetska bojila .....	4
2.3. METODE OBRADE OTPADNIH VODA .....	10
2.3.1. Oksidacijski procesi pročišćavanja otpadnih voda .....	10
2.3.2. Fotokataliza.....	12
2.3.3. Fotokatalizatori .....	14
2.3.4. Cink oksid .....	15
2.3.5. Fotokatalitičko djelovanje cink oksida .....	17
2.3.6. Elektrovodljivi polimeri.....	18
2.3.7. Polianilin.....	20
2.4. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA .....	22
2.4.1. Visokorezolucijski pretražni elektronski mikroskop (FE-SEM) .....	22
2.4.2. Infracrvena spektroskopija.....	23
2.4.3. Elektrovodljivost.....	24
2.4.4. UV/VIS spektroskopija.....	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	27
3.1. MATERIJALI I KEMIČKE Tvari .....	27
3.2. PRIPREMA ZnO/PANI NANOKOMPOZITA.....	28
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE .....	29
3.3.1. FE-SEM analiza .....	29
3.3.2. Infracrvena spektroskopija.....	29
3.3.3. Elektrovodljivost.....	30
3.4. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST .....	31
3.4.1. Adsorpcija.....	31
3.4.2. Fotokataliza.....	31
3.4.3. Ukupni organski ugljik .....	32
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	33

4.1. FE-SEM MIKROSKOPIJA.....	33
4.2. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA .....	36
4.3. ELEKTROVODLJIVOST.....	38
4.4. FOTOKATALIZA.....	40
4.7. UKUPNI ORGANSKI UGLJIK.....	44
5.ZAKLJUČCI.....	46
6. POPIS KRATICA.....	47
7.LITERATURA .....	48
ŽIVOTOPIS.....	50



## 1. UVOD

Povećano onečišćenje okoliša javlja se kao posljedica snažnog industrijskog razvoja, razvojem gradova te velikim porastom broja stanovnika što je najviše izraženo onečišćenjem voda. Onečišćene vode negativno utječu na zdravlje ljudi i na cijeli biljni i životinjski svijet. Veliku opasnost predstavljaju industrijske otpadne vode zbog prisutnosti raznih opasnih onečišćivala. Neka od onečišćivala koja su najzastupljenija u industrijskim vodama su fenoli, bojila, herbicidi itd. Stoga je jako bitno ukloniti onečišćivala kako ona ne bi dospjela u površinske vode te na taj način ugrozila ljudsko zdravlje. Otpadne vode se najefikasnije obrađuju naprednim oksidacijskim procesima, od kojih je fotokataliza najvažniji proces gdje upotrebom poluvodiča dolazi do potpune razgradnje onečišćivala pomoću reaktivnih hidroksilnih radikala. Velika prednost naprednih oksidacijskih procesa je to što ne stvaraju sekundarni otpad. Fotokataliza podrazumijeva aktivaciju fotokatalizatora pod utjecajem svjetla pri čemu dolazi do stvaranja parova elektron-šupljina koji zatim reagiraju s molekulama vode pri čemu nastaju visoko reaktivni hidroksilni radikali koji razgrađuju onečišćenje u vodi. Poluvodiči metalnih oksida kao što su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  koriste se najčešće kao fotokatalizatori. Najvažnije prednosti fotokatalizatora su kemijska stabilnost, netoksičnost, otpornost prema koroziji i niska cijena, a jedan od glavnih nedostataka je to što uslijed vrlo široke energije zabranjene zone njihova aktivacija je moguća samo pod UV svjetlom jer zračenje u vidljivom dijelu spektra nema dovoljnu energiju da bi ih aktiviralo. Jedan od načina povećanja efikasnosti fotokatalizatora je modifikacija katalizatora metalnih oksida nekim od poluvodiča, bojama, elektrovodljivim polimerima kako bi se aktivacija fotokatalizatora pomaknula k nižim energijama aktivacije, tj. zračenjem većih valnih duljina. Tako, elektrovodljivi polimeri su dopirani konjugirani polimeri koji imaju dobra kemijska, elektrokemijska, fizikalna i optička svojstva. Da bi se koristili u fotokatalizi u kombinaciji s klasičnim fotokatalizatorima moraju biti kemijski stabilni pod utjecajem zračenja.

Stoga, cilj ovoga rada bio je *in-situ* sinteza PANI polimera tijekom pripreve  $\text{ZnO/PANI}$  nanokompozitnog fotokatalizatora za proces pročišćavanja otpadnih voda onečišćenih Acid Blue 25 (AB25) bojom pod simuliranog Sunčeva zračenja.

## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. ONEČIŠĆENJE VODA**

Onečišćenje vode je izravno ili neizravno unošenje tvari ili topline u vodu i u tlo izazvano ljudskom djelatnošću, što može biti štetno za ljudsko zdravlje ili kakvoću vodnih ekosustava ili kopnenih ekosustava izravno ovisnih o vodnim ekosustavima. Dovodi do štete po materijalnu imovinu, remeti značajke okoliša, zaštićene prirodne vrijednosti ili utječe na druge pravovaljane oblike korištenja okoliša. Onečišćenje vode utječe na sve aspekte okoliša te na sva živa bića. Povećanjem koncentracije štetnih tvari u vodi ona postaje onečišćena te uzrokuje onečišćenje drugih sastavnica okoliša, smanjenje količine ukupne pitke vode na Zemlji, mnoge bolesti i u najgorem slučaju smrt [1]. Onečišćenje vode možemo podijeliti na fizikalno, biološko, kemijsko (organsko i anorgansko) i radiološko onečišćenje.

FIZIKALNO ONEČIŠĆENJE je negativna promjena fizikalnih svojstava vode, te se manifestira kao povećanje temperature vode, pojava mutnoće vode, pojava boje, okusa i mirisa. Povećanje temperature vode najčešće je posljedica ispuštanja rashladne vode iz industrije i energetskih postrojenja bez prethodnog hlađenja a uzrokuje smanjenje koncentracije otopljenog kisika u vodi što uzrokuje smanjenu razgradnju organskih tvari. Pojava mutnoće posljedica je prisutnosti suspendiranih čestica u vodi koje s vodom čine suspenzije ili koloidne otopine. Promjena boje, okusa i mirisa samo su posljedica neke druge vrste onečišćenja.

BIOLOŠKO ONEČIŠĆENJE očituje se u prisutnosti patogenih bakterija i virusa te ostalih mikroorganizama koji mogu štetno utjecati na ljudsko zdravlje. Mikroorganizmi najčešće dospijevaju u površinske vode iz otpadnih voda ili protjecanja voda iz poljoprivrede, dok u podzemne vode mikroorganizmi dolaze iz propusne kanalizacije ili loše izvedenih sabirnih (septičkih) jama. Neadekvatnim postupcima obrade vode za piće mikroorganizmi mogu uzrokovati razne bolesti, pa se biološko onečišćenje smatra jednim od najopasnijih onečišćenja vode.

KEMIJSKO ONEČIŠĆENJE manifestira se kao prisutnost nekih iona, atoma ili molekula kojih u prirodnim vodama nema ili su prisutni u manjim koncentracijama, a njihovo postojanje uzrokuje negativne posljedice na okoliš i ljude. U vodi mogu biti prisutni brojni anorganski spojevi poput lužina, kiselina, soli, metala, praškastih materijala. Organski spojevi prisutni u vodi najčešće su otpatci iz domaćinstva, klaonica, šećerana, tvornica papira i raznih drugih

industrija [2]. To su najčešće razni ugljikohidrati, masti, sapuni, proteini, amidi, amino kiseline. [3].

RADIOLOŠKO ONEČIŠĆENJE je posljedica doticaja podzemne vode s različitim prirodnim radioaktivnim elementima ili umjetno priređenih radio-izotopa. Izvori takvog onečišćenja mogu biti ležišta uranskih ruda, nuklearne elektrane i odlagališta nuklearnog otpada [4].

## 2.2. ONEČIŠĆIVALA

Voda može bit onečišćena raznim onečišćivačima, a svaki od njih ima različiti utjecaj na okoliš i ljude:

- organskim i hranjivim (spojevi dušika i fosfora) tvarima koji uzrokuju pojačani rast aerobnih algi i iscrpljuju kisik iz vode,
- mineralnim solima (kloridi, sulfati) i metalima koji su otrovni za vodeni svijet poput riba i školjkaša, a njihovom bioakumulacijom ulaze u hranidbeni lanac i mogu utjecati i na druge organizme,
- organskim (mikro) onečišćivalima, otrovnim spojevima koji su opasni za vodenu faunu i one koji se njome hrane. Neka onečišćivala mogu utjecati na razmnožavanje vodenog svijeta i na taj način poremetiti strukturu životne zajednice,
- mikroorganizmima iz otpada koji često uzrokuju zarazne bolesti vodenih i kopnenih organizama,
- radioaktivnim tvarima,
- suspendiranim česticama u vodi koje mogu smanjiti prodiranje Sunčeva svjetla u vodu i na taj način poremetiti rast biljaka i mikroorganizama koji provode fotosintezu i
- fizikalno-kemijskim promjenama, poput toplinskog onečišćenja, promjene kiselosti ili boje i mirisa vode.

Do početka 21. stoljeća u središtu pozornosti bila su postojana organska onečišćivala i teški metali zbog naglog povećanja njihove koncentracije u prirodi zbog njihovog intenzivnog

korištenja. Radi rješavanja tog globalnog problema 2001. godine potpisana je Stockholmska konvencija prema kojoj zemlje potpisnice moraju smanjiti ili ukloniti proizvodnju, uporabu ili ispuštanje najopasnijih kemijskih spojeva. U tu skupinu spojeva ubrojeni su: aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mirex, toksafen, poliklorirani bifenili, poliklorirani dioksini i furani. To su većinom spojevi koji se koriste u poljoprivredi poput ranih vrsta pesticida i insekticida, te spojevi koji su produkti spaljivanja fosilnih goriva. Nakon potpisivanja konvencije kao posljedica prihvaćanja odgovarajućih mjera i uklanjanja glavnih izvora onečišćenja došlo je do smanjenja koncentracije i emisije spomenutih postojanijih organskih onečišćivala [5].

### **2.2.1. Organska sintetska bojila**

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra te su stoga obojene, a imaju sposobnost da oboje tekstilna vlakna ili druge materijale manje ili više trajno, ulazeći s bojanim materijalom u kemijsku vezu, ili vežući se stalnim fizičkim silama. Tvar je obojena ako selektivno apsorbira vidljivo svjetlo, tj. ako apsorbira elektromagnetsko zračenje stanovitih valnih duljina između 380 i 760 nm, a propušta ili reflektira elektromagnetsko zračenje ostalih valnih duljina u tom dijelu spektra. Kada to zračenje djeluje na mrežnicu ljudskog oka, ono izaziva osjet (kromatske) boje. Boja koju doživljava promatrač komplementarna je boji apsorbiranog svjetla, npr. ako tvar apsorbira modro svjetlo, valne dužine 480 nm, ona (osvijetljena bijelim svjetlom) izgleda narančasto žuta. Tvari čije molekule apsorbiraju fotone valnih duljina izvan područja vidljivog svjetla, bilo u ultraljubičastom (valna duljina ispod 380 nm), bilo u infracrvenom području (iznad 760nm ), za ljudsko oko su bezbojne, ali se energija apsorpcije ili zračenja može mjeriti pogodim instrumentima.

Osnovna podjela svih bojila je podjela prema podrijetlu. Prema toj podjeli se bojila dijele na prirodna i sintetska. Prirodna bojila se mogu podijeliti ovisno o podrijetlu na biljna, životinjska i mineralna. Njihova upotreba danas je gotovo u potpunosti zamijenjena sintetskim bojilima. Sintetska bojila mogu se klasificirati ovisno o njihovom kemijskom karakteru i prema svojstvima vezanima uz sam način bojenja. Sintetska bojila se prema kemijskoj klasifikaciji dijele u sljedeće grupe:

- nitrozo
- nitro
- azo: monoazo, diazo, poliazo
- pirazolonska
- tiazolna
- trifenilmetanska
- Ksantenska
- antrakinonska
- kinoniminska
- akridinska
- kinolinska
- sumporna
- indigoidna [6]

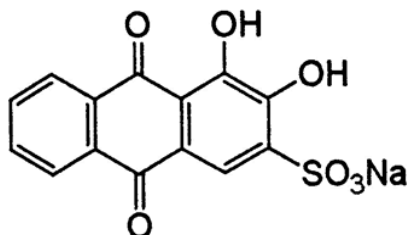
Organska sintetska bojila razvijena su ponajviše zahvaljujući tekstilnoj industriji i njezinom razvoju u 19. stoljeću. Međutim, danas se ova bojila upotrebljavaju u mnogim područjima poput kemijske industrije, medicine, u proizvodnji plastičnih masa, industriji bojila i tinte, u proizvodnji gume, farmaceutskoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji. Kao što je već spomenuto, proizvodnja gotovo svih komercijalnih proizvoda u nekoj fazi uključuje bojenje, zbog čega bi se moglo reći da su bojila prisutna u svim sferama života [7].

Početkom 20. stoljeća primijećeno je da pojedina sintetska bojila imaju nepovoljan utjecaj na ljudsko zdravlje te se započinje s izbacivanjem iz upotrebe nekih bojila koja su okarakterizirana kao štetna. Osim nepovoljnih učinaka na zdravlje, poput kancerogenosti ili mutagenosti, sintetska bojila dospjela u okoliš iz industrije ili iz naših domova, već pri niskim koncentracijama (10-50mg/L) utječu nepovoljno na okoliš. Osim što narušavaju estetiku vodotokova, njihova prisutnost istovremeno ometa prolazak sunčeve svjetlosti u vodenim ekosustavima smanjujući fotosintezu i topljivost kisika. Iz tih razloga vrlo je važno ukloniti bojila iz otpadnih voda te su razvijene razne metode njihovog uklanjanja: adsorpcija, sedimentacija, filtracija, koagulacija/flokulacija i napredni oksidacijski procesi, dok je samo manji dio bojila biorazgradiv [8].

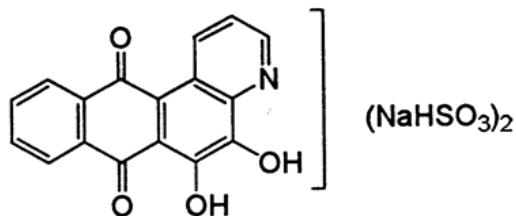
Opasnost od sintetskih bojila toliko je velika iz razloga što je teško kontrolirati upotrebu svih tih novih bojila koja se neprestano sintetiziraju. Za svako novo bojilo, budući da predstavlja potpuno novi spoj, nitko ne zna kako će točno utjecati na okoliš i ljudsko zdravlje. Potreban je niz godina da bi se u potpunosti prikazala i vidjela njegova štetnost. Sintetska bojila poznata su po tome da imaju aromatsku strukturu benzenskog i/ili naftalenskog tipa. Mnogi takvi spojevi su kancerogeni. Općenito se može reći da toksičnost spojeva raste zajedno s brojem benzenskih prstena u strukturi molekule [9].

## Antrakinonska bojila

Kromofor antrakininskih bojila je karbonilna grupa u strukturi antrakinona. Antrakinonska bojila su supstituirani ili kondenzirani derivati antrakinona, a po brojnosti slijede azo bojila. U Colour Indexu su klasificirana u dvije grupe : bojila koja ne sadrže heterocikličku jezgru spoenu na centralni sistem (npr. C.I. Mordant Red 3 ) i bojila s heterocikličkom jezgrom (npr. C.I. Mordant Blue 27).



*Slika 2.1.* Bojilo C.I. Mordant Red 3



*Slika 2.2.* Bojilo C.I. Mordant Blue 27

Najčešće prisutni aoksokromi u molekulama ovih bojila jesu amino(NH<sub>2</sub>) i hidroksilne (OH) grupe i njihovi supstituirani oblici NHR, NR<sub>2</sub>, NHCOR, OR. Uvođenje aoksokroma u gotovo bezbojni antrakinon daje spojeve različitih obojenja što ovisi o broju, vrsti i položaju aoksokromnih grupa. Batokromni pomak u jednostavnim antrakinonima raste s porastom bazičnosti supstituenata što je i prikazano apsorpcijskim maksimumima 1-supstituiranih antrakinona ( Tablica 2.1.).

**Tablica 2.1.** Apsorpcijski maksimumi 1- supstituiranih antrakinona

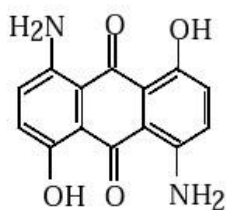
Supstituent	$\lambda_{\max}$ , nm
H	327
Cl	337
OCH <sub>3</sub>	380
OH	405
NHCOCH <sub>3</sub>	410
NHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	415
SCH <sub>3</sub>	438
NH <sub>2</sub>	465
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	504
NHCH <sub>3</sub>	508
NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	508

Valne duljine apsorpcijskih maksimuma hidroski- i aminoantrakinona ovise o položaju i broju OH i NH<sub>2</sub> grupa (tablica 2.2.).

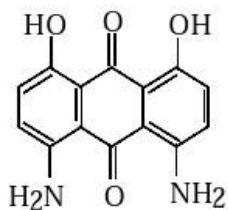
**Tablica 2.2.** Apsorpcijski maksimumi OH- i NH<sub>2</sub>- supstituiranih antrakinona

položaj	2	1	1,2	1,5	1,8	1,4
OH; $\lambda_{\max}$ , nm	365	405	416	428	430	476
NH <sub>2</sub> ; $\lambda_{\max}$ , nm	410	465	480	480	492	550

Mijenjanje obojenja u izomernim spojevima može se prikazati uspoređujući različite diaminohidroksiantrakinone.



plavo

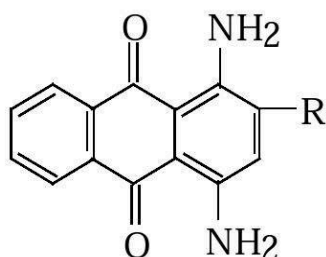


svijetlo zeleno – plavo



zeleno – plavo

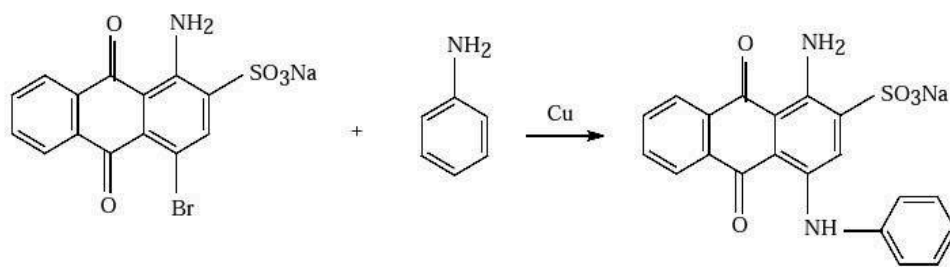
Efekt  $\beta$  supstituenata na nijansu najbolje se može prikazati na primjeru 1,4- diaminoantrakinona:



- R = OCH<sub>3</sub>, crveno- ljubičasto
- = OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, svijetlo- crveno ljubičasto
- = H, ljubičasto
- = SO<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, crveno-plavo
- = COOCH<sub>3</sub>, svijetlo crveno- plavo
- = NO<sub>2</sub>, zeleno

Nijansa se također može izrazito mijenjati vezanjem prstena reakcijama kondenzacije. Antrakinonska bojila se nalaze u sljedećim primjenskim skupinama: kisela, bazna, moćilska, disperzna, alkoholna i reduktivna. Važan intermedijer za proizvodnju kiselih antrakinonskih bojila je 1-amino-4-bromo-2-antrakinosulfonska kiselina. Kao primjer prikazana je proizvodnja bojila C.I. Acid Blue 25 (CN 62055) kondenzacijom spomenutog intermedijera s anilinom u vodenom mediju uz bakar kao katalizator [6].





C.I. Acid Blue 25 (62 055)

(2.1.)

## 2.3. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA

### 2.3.1. Oksidacijski procesi pročišćavanja otpadnih voda

Globalna zabrinutost za okoliš potaknula je znanstvenike na razvoj novih procesa za obradu otpadnih voda koji će biti u mogućnosti provesti potpunu mineralizaciju potencijalno toksičnih tvari i niskim troškovima samog procesa obrade. Zadnjih nekoliko godina napredni oksidacijski procesi intenzivno su se počeli istraživati. Utjecajem energije (kemijske, električne ili energije zračenja) dolazi do stvaranja reaktivnih vrsta; hidroksil radikala u dovoljnoj količini da oksidiraju većinu kompleksnih organskih spojeva koji su prisutni u otpadnoj vodi pod uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Hidroksil radikal ( $\cdot\text{OH}^-$ ) neutralna je forma hidroksid iona. Radikal je jako reaktivna i kratko živa forma slobodnog radikala. Nastaje pri raspadu hidroperoksida ili u atmosferi prilikom reakcije atomskog kisika sa vodom. Hidroksil radikal također nastaje i pri djelovanju UV zračenja na vodikov peroksid. Napredni oksidacijski procesi mogu se razvrstati u nekoliko kategorija s obzirom na način spomenutog hidroksil radikala. U kemijske procese spadaju procesi sa ozonom i/ili vodikovim peroksidom. Fotokemijski i fotokatalitički procesi uključuju nastajanje radikala UV zračenjem i uz prisutnost oksidansa (ozon i/ili vodikov peroksid) [10]. Rastući zahtjev društva za dezinfekcijom i detoksifikacijom onečišćenih voda različitog porijekla, ugrađeni u vrlo stroge pravilnike (npr., Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, N.N. 182/04), doveli su u posljednjih nekoliko desetljeća do razvoja novih i učinkovitijih tehnologija obrade voda. U većini slučajeva, antropogeno onečišćenje voda može se dovesti do zadovoljavajuće razine kvalitete primjenom konvencionalnih postupaka za obradu vode (koagulacija, flokulacija, taloženje, filtracija, oksidacija primjenom klora, ozona i kalijevog permanganata, biološka filtracija). Međutim u nekim slučajevima ovi postupci nisu dovoljni za postizanje zakonom propisane kvalitete obrađene vode. Na primjer uočeno je da se obojene otpadne vode ne mogu jednostavno obezbojiti nekim od ovih postupaka. Pored toga, recentna istraživanja upozoravaju na ogromnu količinu lijekova i medicinskih proizvoda (antibiotici, analgetici, kontracepcijska sredstva, antidepresivi, kemoterapeutici i dr.) otkrivenih u površinskim podzemnim i pitkim vodama. Kada se k tome pribroji sve veća opterećenost površinskih i podzemnih voda postojećim pesticidima jasno se vidi potreba za uvođenjem novih, djelotvornijih sustava za obradu vode [11]. Napredni oksidacijski postupci (NOP) učinkovita su alternativa konvencionalnim postupcima obrade vode jer pokazuju veliki

potencijal za uklanjanje mnogih onečišćivača te naravno boje. U proteklih 30-ak godina razvoj naprednih oksidacijskih tehnologija (NOT) prati i odgovarajući rast publiciranih znanstvenih radova iz područja naprednih oksidacijskih postupaka. Oksidacija je prijelaz jednog ili više elektrona s redukcijskog sredstva (elektron-donor) na oksidacijsko sredstvo (elektron-akceptor) koje ima veći afinitet prema elektronima. Ovi prijelazi elektrona dovode do kemijskih promjena kako oksidacijskog tako i redukcijskog sredstva (redoksreakcija), a u nekim slučajevima mogu nastati i kemijske vrste s neparnim brojem valentnih elektrona koje se nazivaju slobodnim radikalima. Slobodni radikal je svaka kemijska vrsta (atom ili skupina) koja ima jedan nespareni elektron ili više njih te su stoga vrlo nestabilni i vrlo reaktivni. Mogu biti električki nabijeni ioni ili nenabijene vrste. Međutim nisu svi slobodni radikali izrazito reaktivni. Kao dobar primjer za to može poslužiti molekula kisika. Kisik iz zraka je u svom osnovnom, nepobuđenom stanju slobodni radikal, budući da ima dva nesparena elektrona. Za molekulu u kojoj su dva nesparena elektrona kaže se da je u tripletnom stanju. Za dva nesparena elektrona različitih orbitala koji imaju paralelni spin, Hundovo pravilo implicira energetski najniže stanje. Stoga kisik u tripletnom stanju nije vrlo reaktivan, iako je diradikal. Ako se na primjer, dovođenjem energije, u obliku kvanta niskovalnog UV zračenja pobudi molekula kisika u tripletnom stanju, nastaje singletno stanje. Singletni kisik ima par elektrona sa suprotnim spinom i premda nije slobodni radikal izrazito je reaktivan [12]. Kad u nekoj reakciji oksidacije nastanu reaktivni slobodni radikali, slijede naknadne oksidacijske reakcije između nastalih radikala i drugih reaktanata sve dok se ne formiraju termodinamički stabilni oksidacijski produkti. Sposobnost nekog oksidacijskog sredstva da inicira kemijske reakcije mjeri se u njegovim oksidacijskim potencijalima. Prema tome, primjena naprednih oksidacijskih procesa uključuje:

1. inicijalno formiranje jakih oksidacijskih vrsta (npr.,  $\cdot\text{OH}^-$  radikala) i
2. njihovu naknadnu reakciju s raznim onečišćivačima u vodi.

Međutim, pojam napredni oksidacijski postupci odnosi se izričito na procese u kojima se oksidacija prvenstveno odvija posredstvom hidroksilnih radikala. Stoga se napredni oksidacijski postupci definiraju kao postupci koji uključuju stvaranje hidroksilnih radikala u dovoljnoj količini da utječu na pročišćavanje vode. Faktori koji utječu na efikasnost naprednih oksidacijskih procesa su:

- pH vrijednost vode,

- sadržaj prirodne i organske materije,
- prisustvo karbonata i bikarbonata,
- reaktivnost organskih sjedinjenja sa  $\cdot\text{OH}^-$  radikalima i
- apsorpcija UV zračenja [11].

### 2.3.2. Fotokataliza

Onečišćenje voda, zemlje i zraka predstavlja veliki problem u zaštiti okoliša. Spojevi kao što su halogenirani ugljikovodici te policiklički aromatski ugljikovodici nastaju ljudskom djelatnošću i nemaju prirodne izvore, a u okoliš dolaze uslijed uporabe pesticida ili kao rezultat industrijskih procesa. Sve veća prisutnost navedenih tvari i raznih boja te njihovo akumuliranje u okolišu potaknulo je brojna istraživanja vezana za pročišćavanje voda i obradu obojenih otpadnih voda. Ukoliko se takvi spojevi ne uklone iz otpadnih voda oni mogu, zbog svoje slabe razgradivosti dospjeti u površinske vode te time ugroziti opskrbu pitke vode. Novija istraživanja u području tehnologija obrade pitkih i otpadnih voda sve više se usmjeravaju na poboljšanje ekonomičnosti postojećih procesa i njihovu ekološku prihvatljivost. Primjena fotokatalitičkih procesa u zaštiti okoliša nova je metoda i još uvijek je u začecima. Međutim ova metoda pobuđuje stalan interes znanstvene i stručne javnosti te može se očekivati da će u skoroj budućnosti fotokatalitički procesi, koji se smatraju naprednim oksidacijskim procesima, imati sve važniju ulogu u ukupnoj strategiji zaštite okoliša. Metoda fotokatalize uglavnom je usko vezana s obradom otpadnih voda i onečišćenog zraka, kao metoda tako zvanog samočišćenja površina [13].

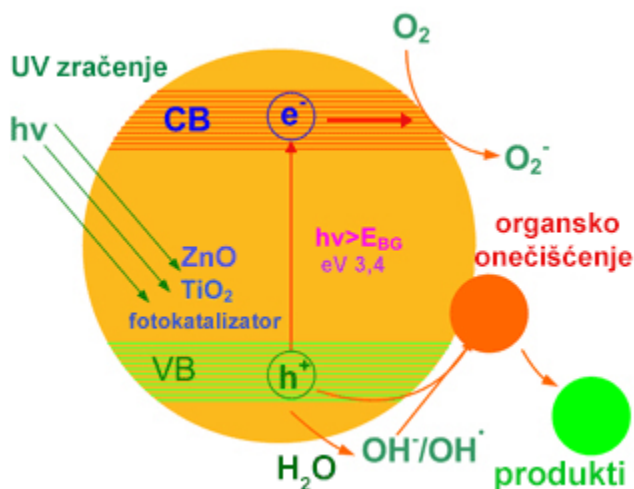
Prema definiciji, fotokataliza obuhvaća proces ubrzanja fotoinducirane reakcije u prisutnosti katalizatora.

Razlikujemo dvije vrste fotokatalize:

- **Homogena fotokataliza** – tip fotokatalize u kojoj su fotokatalizatori i reaktanti u istoj fazi. Tipičan primjer su reakcije hidrolize u prisutnosti kiselina ili baza koje su katalizatori.

- **Heterogena fotokataliza** – tip fotokatalize u kojoj su fotokatalizatori u jednoj, a reaktanti u drugoj fazi. Tipičan primjer su plinovite reakcije na čvrstim metalnim i drugim površinama.

Fotoinducirane reakcije postižu se apsorpcijom fotona dovoljne energije. Apsorpcija fotona dovodi do razdvajanja naboja, pri čemu dolazi do pomaka elektrona iz valentne vrpce poluvodičkog fotokatalizatora u vodljivu vrpcu te do nastajanja šupljine u valentnoj vrpci. Pritom nastaju parovi elektron-šupljina (slika 2.3).



**Slika 2.3.** Mehanizam fotokatalitičke reakcije u vodi

Da bi se omogućilo provođenje fotokatalitičke reakcije, mora doći do nastajanja međupovršine između, najčešće, poluvodičkog katalizatora u čvrstom stanju te kapljevite ili plinovite faze koja sadrži reaktante. Reakcije koje slijede na tako nastaloj međupovršini mogu biti rezultat aktivacije katalizatora primjenom odgovarajućeg izvora zračenja (npr. UV svjetla) što dovodi do aktivacije reaktanata ili mogu biti rezultat neposredne pobude reaktanata. Pritom dolazi do razgradnje tvari koje se adsorbiraju na površini katalizatora pod utjecajem pobude (zračenja). Oba navedena mehanizma mogu se odigravati istovremeno na međupovršini, a uglavnom se smatra da je prvi od spomenutih mehanizama dominantan pri reakcijama fotokatalitičke oksidacije. Jedan od osnovnih uvjeta uspješnosti fotokatalitičke reakcije je reakcija oksidansa ili reducensa s elektronom ili šupljinom, koja mora biti brža od reakcije rekombinacije. Fotokataliza ima vrlo široku primjenu, a najznačajnija područja primjene odnose se na obradu otpadnih voda, razgradnju neželjenih organskih i anorganskih spojeva, uklanjanjem metala u tragovima iz voda,

te razgradnja prirodnih i organskih spojeva. U otpadnim vodama mogu se nalaziti različiti teško razgradivi postojani organski spojevi, teški metali te ulja. Uklanjanje metalnih iona kao što su živa, platina, srebro, krom koji predstavljaju izuzetno veliku opasnost za zdravlje ljudi, provodi se u reakcijama redukcije pomoću generiranih elektrona u vodljivoj vrpici fotokatalizatora te se na taj način metalni ioni prevode u manje toksične ili netoksične tvari. Nadalje, alkoholi, karboksilne kiseline, fenolni derivati ili klorirani aromatski spojevi također se mogu fotokatalitički razgraditi, neovisno o njihovoj molekulskoj strukturi, na bezopasne produkte kao što su ugljikov dioksid, voda i jednostavne mineralne kiseline. Pritom je razgradnja spomenutih spojeva rezultat neselektivnog napada hidroksilnih radikala koji predstavljaju vrlo jak oksidans [14].

### **2.3.3. Fotokatalizatori**

Elektronske vrpce poluvodiča i izolatora su međusobno odijeljene tzv. zabranjenim zonama ( $E_g$ ). Zabranjene zone ne sadrže dopuštene energijske nivoe i elektroni ne mogu postojati u toj zoni. Energija zabranjene zone onemogućava slobodan prijelaz elektrona iz energijski niže u energijski višu vrpce. Djelomično popunjena energetska niža vrpca poluvodiča sadrži valentne elektrone i naziva se valentnom vrpcom. Prazna vrpca više energije naziva se vodljivom vrpcom ( $E_{VB}$ ). Elektroni potpuno popunjene vrpce ne mogu sudjelovati u električnoj vodljivosti, jer nemaju slobodne energijske nivoe, a zabranjena zona sprječava im prijelaz u višu vrpce. Električna i toplinska vodljivost zasniva se na prijelazu visokoenergijskih elektrona jedne vrpce u slobodne energijske nivoe druge vrpce. Neke čvrste tvari imaju malu električnu vodljivost pri sobnoj temperaturi, koja znatno poraste s dovođenjem energije (toplinska energija, energija zračenja). Takve tvari nazivaju se poluvodiči. Poluvodiči imaju praznu vodljivu vrpce, ali je ona odijeljena od potpuno popunjene valentne vrpce znatno užom zabranjenom zonom. Dovođenjem energije, u obliku topline ili energije zračenja, dodatno raste energija elektrona te oni u većoj količini mogu preko zabranjene zone prelaziti iz valentne u vodljivu vrpce [15]. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpce ovisi o širini zabranjene zone [15], [14]. Fotokatalitička svojstva određenih materijala primjenjuju se za pretvaranje

energije zračenja u kemijsku energiju koja onda uzrokuje oksidaciju odnosno redukciju tvari u svrhu dobivanja korisnih materijala ili u cilju uklanjanja onečišćivala i bakterija prisutnih u vodi i zraku [16]. Kao katalizatori u fotokatalitičkom procesu mogu se primijeniti različiti poluvodiči:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$  i dr.

Da bi neka tvar (npr. poluvodič) bila uspješan fotokatalizator mora zadovoljavati nekoliko osnovnih principa za primjenu:

- mora imati što je moguće niži energijski procjep  $E_g$ ,
- mora biti kemijski i biološki inertan,
- mora biti netopljiv u vodi,
- mora biti pogodan za aktivaciju što je moguće jeftinijim i standardnijim izvorima zračenja,
- mora biti otporan na koroziju i
- mora biti prihvatljiv cijenom [16].

U današnjim procesima fotokatalitičke oksidacije najviše se primjenjuje titanij (IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ) te cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ ) međutim, potrebno je napomenuti da je  $\text{TiO}_2$  puno stabilniji u kiselim i lužnatim otopinama.

Broj istraživanja u području fotokatalize naglo je porastao nakon otkrića fotokatalitičkih svojstava  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  te nakon utvrđivanja njihove učinkovitosti pri stvaranju hidroksilnih radikala u prisutnosti UV zračenja.

#### **2.3.4. Cink oksid**

Cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ ) je metalni poluvodič sa specifičnim optičkim, električnim i toplinskim svojstvima koja su interesantna za različite primjene u industriji. Kao elementarna tvar cink je plavkastobijel metal te je dobar vodič električne struje. Na zraku je prilično postojan jer na njegovoj površini nastaje sloj oksida ili karbonata koji ga štiti od daljnje korozije. Cink se upotrebljava kao anodni materijal pri izradi galvanskih članaka. Zbog negativnog redoks-potencijala cink se otapa u kiselinama, a može se otapati i u lužinama. Najznačajniji spojevi cinka su: cink-fluorid, cink-klorid, cink-bromid, cink-sulfid i cink-oksid. Cink-oksid ( $\text{ZnO}$ ) je pri

običnoj temperaturi bijeli prah (slika 2.4) i upotrebljava se kao uljana boja (cinkovo bjelilo), ali mu svojstva uvelike ovise o metodi dobivanja.



*Slika 2.4.* Cink oksid

Cink-oksidi je kovalentan spoj sa strukturom vrcita. U vodi je netopljiv, ali se otapa i u kiselinama i u lužinama te prema tome ima amfoteran karakter. Cink-oksidi kristalizira u tri forme: heksagonski (vurcit), kubični (cink-blenda) i rijetko kao kubični - struktura kamene soli. Na sobnoj temperaturi je najstabilnija struktura vrcita i zbog toga je najčešća. Cink-oksidi ima široku upotrebu, kao aditiv u brojnim materijalima i proizvodima, npr. plastika, keramika, staklo, cement, guma, lubrikanti, boje, masti, ljepila, pigmenti, hrana, baterije, usporivači gorenja, trake za prvu pomoć, itd. Cink-oksidi se često naziva poluvodičem II-VI grupe, zbog toga što cink i kisik pripadaju drugoj i šestoj grupi. Ovaj poluvodič ima nekoliko pogodnih svojstava: dobru transparentnost, visoku pokretljivost elektrona, široku razliku između energetske nivoa, itd.

Poluvodička svojstva ZnO su značajna i za fotokatalitičke procese u kojima se ZnO koristi kao fotokatalizator. Zbog svoje relativno velike zabranjene zone ( $E_g = 3.37 \text{ eV}$ ) potrebno ga je dopirati s drugim poluvodičima ili vodljivim polimerima kako bi mu se povećala aktivnost, te povećalo vrijeme rekombinacije šupljina i elektrona. ZnO je topljiv u lužnatom i kiselom mediju što dovodi do problema pri fotokatalitičkom pročišćavanju vode jer otpadne vode iz industrije najčešće nisu neutralne ( $\text{pH} = 7$ ) [17].



### 2.3.5. Fotokatalitičko djelovanje cink oksida

Fotokatalitičke reakcije katalitičke su reakcije koje uključuju apsorpciju svjetlosti od strane katalizatora ili supstrata te se često primjenjuju u procesima obrade otpadnih voda. Kao fotokatalizatori poluvodiči najčešće se primjenjuju  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ . Zbog dobrih karakteristika kao što su stabilnost, netoksičnost i djelotvornost,  $\text{ZnO}$  ima značajnu ulogu u procesima pročišćavanja otpadnih voda s ciljem prevođenja toksičnih organskih spojeva u netoksične spojeve. Pročišćavanje voda provodi se pri sobnoj temperaturi, nije potrebna dodatna termička aktivacija, a za pokretanje reakcije potrebno je samo UV zračenje niskog intenziteta.

Ukoliko se  $\text{ZnO}$  izloži djelovanju fotona energije  $h\nu$ , koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča, elektron ( $e^-$ ) se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpce, pri čemu nastaje šupljina  $h^+$ :



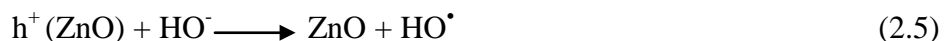
Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. Ukoliko dođe do pobuđivanja elektrona, nastali par (electron-šupljina), može sudjelovati u prijenosu naboja na međupovršinu poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič inertan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa. Takav proces naziva se heterogeni fotokatalitički proces.

Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča. Ako je na površini prisutan elektron akceptor A u reakciji s fotogeneriranim elektronima vodljive vrpce, nastaje  $A^-$ , a šupljina može primiti elektron od molekule donora D koja se oksidira.



Šupljine valentne vrpce reagiraju s adsorbiranom vodom kao electron donoom ili s  $\text{OH}^-$  pri čemu nastaju hidroksilni radikali:





Na površini fotokatalizatora elektron akceptor  $\text{O}_2$  reagira s induciranim elektronima vodljive vrpce pri čemu nastaje superoksid radikal anion odnosno hidroperoksidni radikal:



Razgradnja onečišćivala može se odvijati direktnom oksidacijom šupljinama na površini fotokatalizatora ili indirektnom oksidacijom nastalim hidroksilnim radikalima [18].

### 2.3.6. Elektrovodljivi polimeri

Prije otkrića vodljivosti kod električki vodljivih polimera, mnogi su vodljivi polimeri bili poznati u nevodljivom obliku, a oni koji su bili poznati u vodljivom obliku nisu bili dobro karakterizirani niti se puno pažnje posvećivalo njihovoj vodljivosti.

Električni vodljivi polimeri dobiveni iz pirola, tiofena i furana bili su karakterizirani 1967. godine, a 1969. godine naznačena je i električna vodljivost polianilina. Važnost vodljivih polimera kao materijala od interesa za primjenu počela je otkrićem u suradnji između Shirakawe, MacDiarmida i Heegera koji su poliacetilen (PAC) izložili parama joda i na taj način proizveli PAC visoke vodljivosti. Tako se otvorio put sintezi vodljivih organskih materijala. Daljnji pomak tom radu dao je Diaz koji je detaljnije objasnio elektrokemijsku polimerizaciju pirola, koju je već prije opisao dall'Olio, i karakterizirao polimer. Poliacetilen je u početku bio najproučavaniji vodljivi polimer sa znanstvenog i praktičnog stajališta. Međutim, zbog kemijske nestabilnosti na zraku zanimanje za poliacetilen bilo je ograničeno na znanstvene aspekte. Polianilin (PANI), polipirol i politiofen su najviše proučavani polimeri sa znanstvenog i praktičnog ili komercijalnog stajališta. Nobelovu nagradu iz područja kemije za otkriće i razvoj vodljivih polimera dobili su 2000. profesor Hideki Shirakawa, profesor Alan G. MacDiarmid i profesor Alan J. Heeger [19,20,21].

Vodljivi polimeri su u odgovarajućem oksidiranom ili reduciranom stanju vodiči kao rezultat njihove jedinstven  $\pi$ -konjugacije. Preklopljene  $\pi$ -orbitale tvore valentnu vrpcu, a  $\pi^*$ -orbitale tvore vodljivu vrpcu. Kod većine vodljivih polimera zabranjena energetska zona je veća od 1 eV. Karakteristika metalne vodljivosti je preklapanje valentne i vodljive vrpce.

Kemijskom ili elektrokemijskom oksidacijom vodljivih polimera uklanjaju se elektroni iz valentne vrpce, što dovodi do prisustva naboja na vodljivom polimeru, koji je delokaliziran preko nekoliko povezanih monomernih jedinki u polimeru i uzrokuje relaksaciju geometrije polimera u oblik koji je najstabilniji. Naboj se može dovoditi u vodljivu vrpcu i procesom redukcije vodljivog polimera. Oksidacija uzrokuje stvaranje pozitivnog naboja na polimeru, a uz pripadajući anion postiže se elektroneutralnost. Slično tome, redukcija uzrokuje stvaranje negativnog naboja na polimeru koji je povezan s pripadajućim kationima [19,20,21].

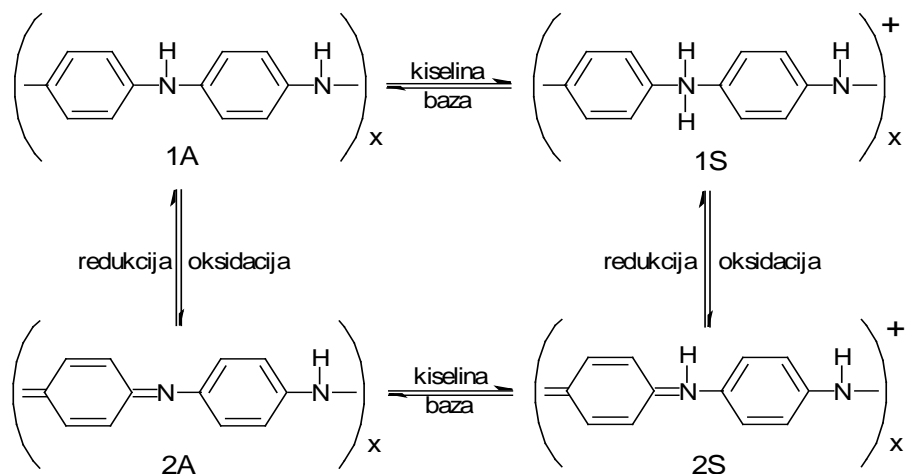
Oba procesa omogućuju vodljivost kod vodljivih polimera. Zbog analogije s nečistoćama koje uzrokuju povećanje vodljivosti kod anorganskih poluvodiča kao što su silicij ili germanij, oksidacija vodljivih polimera uz anione ili redukcija uz katione nazvana je dopiranje. Anioni, odnosno kationi (protuioni) nazivaju se dopanti. Dopanti se mogu ugraditi u polimer tijekom sinteze te se također mogu ugraditi naknadno. Oni mogu biti anioni ili kationi, npr.  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Na}^+$  ili veće polimerne čestice kao što su polielektroliti, npr. poli(stiren-sulfonska kiselina) i poli(vinil-sulfonska kiselina). Stupanj dopiranja predstavlja omjer protuiona i monomera u polimeru. Ako vodljivi polimer nije sintetiziran u dopiranom stanju, dopiranje se može provesti kemijski, izlaganjem parama ili otopini dopanta ili elektrokemijski, izlaganjem vodljivog polimera u otopini određenom potencijalu. Kada je primijenjen pozitivni potencijal, na polimer nanesen na elektrodu difundira protuion iz otopine da bi neutralizirao naboj u polimeru. U ovom slučaju dopant je anion. Ovakvo dopiranje se naziva anionsko ili p-tip dopiranja. Slično, ako na polimer nanesen na elektrodu primijenimo negativan potencijal, kationi će se gibati iz otopine prema elektrodi. Ovakvo dopiranje se naziva kationsko ili n-tip dopiranja. Jednadžbama su prikazani primjeri za anionsko i kationsko dopiranje ((P(Py)-polipirol, PP-polipropilen) [19,22,23].

### 2.3.7. Polianilin

Polianilin spada u grupu materijala koji se nazivaju električki vodljivi polimeri. Kod polianilina postoje tri osnovna oksidacijska stanja: leukoemeraldin, emeraldin i pernigranilin. Emeraldinsko stanje je najstabilniji oblik ovog polimera, a protonirani emeraldin je njegov jedini vodljivi oblik. Svaki od ovih oblika drugačije je boje, leukoemeraldin je žuti, emeraldin je zeleni, a pernigranilin je ljubičasto plavi.

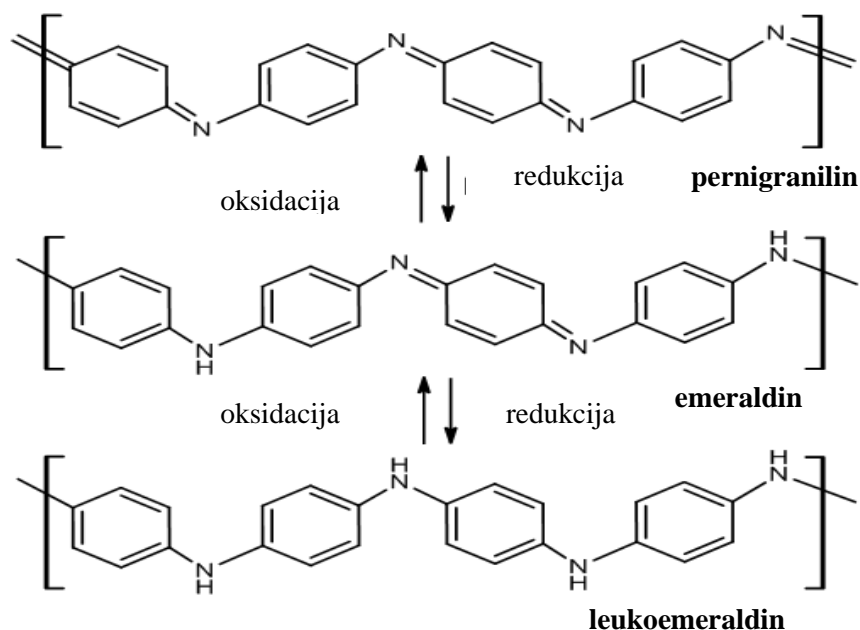
Među raznim vodljivim polimerima polianilin je detaljno istražen, vodljivost mu može varirati, ima izvrsnu stabilnost u okolišu i dobru vodljivost. Pridobio je značajnu pažnju u istraživanju zbog svoje jedinstvene elektronske strukture i optičkih svojstava te potencijalnoj primjeni poput elektronskih naprava i senzora [19,20,21,22,24].

Najjednostavnije jedinice, čijom je kombinacijom u različitim određenim omjerima izgrađena molekula polianilina, označene su s 1A i 2A i prikazane na slici 2.2. 1A jedinica je reducirani oblik osnovne jedinice i sadrži dvije benzenske jezgre, a 2A jedinica je oksidirani oblik i sastoji se od jedne benzenske i jedne kinoidne jezgre. Osnovne jedinice 1A i 2A mogu u kiselom mediju biti potpuno ili djelomično protonirane čineći soli 1S i 2S (slika 2.5). Elektrokemijskom oksidacijom i redukcijom prevode se osnovne jedinice 1A i 1S u 2A i 2S i obrnuto [19,25].



**Slika 2.5.** Četiri osnovne jedinice polianilina koje se međusobno mogu prevesti jedna u drugu elektrokemijskom oksidacijom ili redukcijom

Kombinacijom jedinki 1A i 2A mogu se opisati moguće forme polianilina, od kojih je potpuno reducirani oblik leukoemeraldin, a potpuno oksidirani pernigranilin. Iako je dušikov atom koji pripada amino skupini jača baza od imino dušika u kinoidnoj skupini smatra se da je proton vezan na imino, a ne na amino dušik, te da je najstabilnija forma polianilina protonirani emeraldin koji je sastavljen od 1A i 2S jedinice. Taj spoj je, kao i ostali oblici polianilina, rezonantno stabiliziran. U tom slučaju, svi dušikovi atomi u polimeru, sve benzenske jezgre i sve C-N veze su istovjetne [20,25].



*Slika 2.6.* Različite forme polianilina

## **2.4. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA**

### **2.4.1. Visokorezolucijski pretražni elektronski mikroskop (FE-SEM)**

Visokorezolucijski pretražni elektronski mikroskop ili FE-SEM (engl. Field Emission Scanning Electron Microscope) je sofisticirani uređaj namijenjen uvidu u strukturu površine materijala sve do nanometarske razine, uz povećanje do milijun puta. FE-SEM je klasični SEM, međutim njegove performanse su poboljšane jer bolje fokusira snop elektrona pomoću jakih polja. Na taj način, moguće je analizirati uzorke i pri nižim naponima (npr. 5 kV).

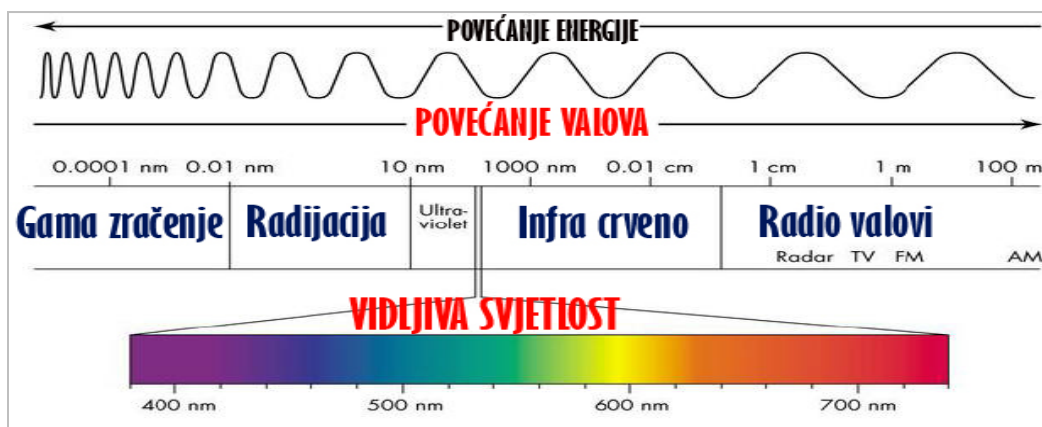
FE-SEM mikroskop opremljen je sljedećim detektorima:

- detektor sekundarnih elektrona za topografsku analizu površine uzoraka,
- detektor povratno raspršenih elektrona za prikaz kontrasta između područja s različitim kemijskim sastavom i
- detektor X-zraka za kvalitativnu i kvantitativnu kemijsku analizu uzoraka.

FE-SEM slika se dobiva pomoću skeniranja površine ispitivanog uzorka s vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Upadni elektronski snop izbija elektrone iz atoma uzorka (sekundarne elektrone) koji se detektiraju na fotomultiplikacijskom detektoru. Pomoću mikroprocesora ovi signali pretvaraju se u električne signale pri čemu na ekranu nastaje realna trodimenzionalna slika površine uzorka. Elementna mikroanaliza zasniva se na principu da su X-zrake emitirane iz uzorka karakteristične za svaki kemijski element prisutan u uzorku (kvalitativna kemijska analiza). Intenzitet karakterističnog X-zračenja proporcionalan je udjelu svakog pojedinog kemijskog elementa u uzorku (kvantitativna kemijska analiza) [26].

## 2.4.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (FTIR) je vrlo česta tehnika koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih materijala pa tako i polimera. Ona daje informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama (cis-, trans- položaj ). FTIR koristi infracrveno zračenje za prikupljane informacija o ispitivanom materijalu. Infracrveno zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama većim od valne duljine vidljive svjetlosti, a manjim od valne duljine radiovalova. To je raspon od približno  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .



Slika 2.7. Elektromagnetski spektar

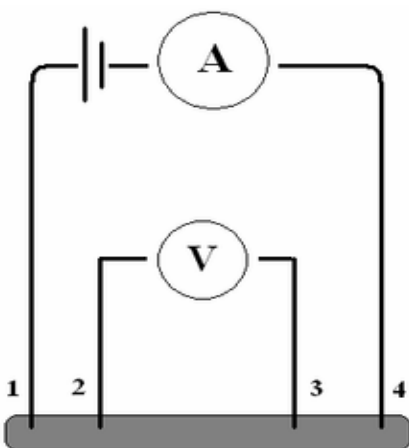
Nastajanje apsorpcijske vrpce u IR-spektru je posljedica apsorpcije zračenja molekula samo onda kada se frekvencija zračenja podudara sa frekvencijom jednog od osnovnih vibracija u molekuli. To znači da će se apsorpcijom povećati vibracijska gibanja malog dijela molekula, dok će gibanje u ostatku molekule biti nepromijenjena. Drugi uvjet za nastajanje apsorpcijske vrpce u IR – spektru je da se apsorpcijom IR zračenja mijenja dipolni moment molekule. Što je veća promjena dipolnog momenta, biti će veći intenzitet apsorpcijske vrpce. Slobodni atomi ne adsorbiraju infracrveno zračenje jer nemaju dipolni moment. Svaka molekula ima karakteristične vibracije, koje ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju. Ta činjenica daje infracrvenoj spektroskopiji velike analitičke mogućnosti jer je moguće odrediti od kojih se funkcionalnih skupina molekula sastoji. Budući da svaka molekula ima različiti infracrveni spektar, infracrvena spektroskopija se koristi i za identifikaciju tvari.

Prednosti FTIR tehnike su: brzina postupka, visoka rezolucija te je potrebna mala količina uzorka. Računalo koje se koristi prilikom rada s FTIR služi i za pohranu i obradu spektara.

Infracrveno zračenje ima široku primjenu. Koristi se u vojsci za aktivno otkrivanje ciljeva u mraku, za otkrivanje požara, u medicini, u astronomiji za otkrivanje objekata koji ne emitiraju vidljivu svjetlost ili je blokirana oblacima plina i prašine [27].

### 2.4.3. Elektrovodljivost

Kada postoji električno polje u vodiču dolazi do gibanja naboja preko nosioca naboja, odnosno do pojave prijenosa električne struje. Ovisno o svojstvima materijala kroz kojeg se odvije 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 načinu dopiranja, a može se mijenjati tijekom samog procesa. Otpor može utjecati na napon, kapacitivnost i druge parametre. Metodu koju koristimo za određivanje veličine otpora i konduktivnosti nazivamo (Four point probe) metodom četiri točaka. Metoda četiri točke 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, kako je i prikazano na slici 2.8.



*Slika 2.8.* Shema mjerenja elektrovodljivosti, metoda četiri točke



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

Električna otpornost računa se prema jednadžbi:

$$\rho = \frac{2\pi dR}{\ln 2} \quad (2.8)$$

$R$  – električni otpor ( $\Omega$ ),

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

$d$  – debljina pastile (cm).

Elektrovodljivost ( $\kappa$ ) je recipročna vrijednost električne otpornosti:

$$\kappa = 1/\rho \quad (2.9.)$$

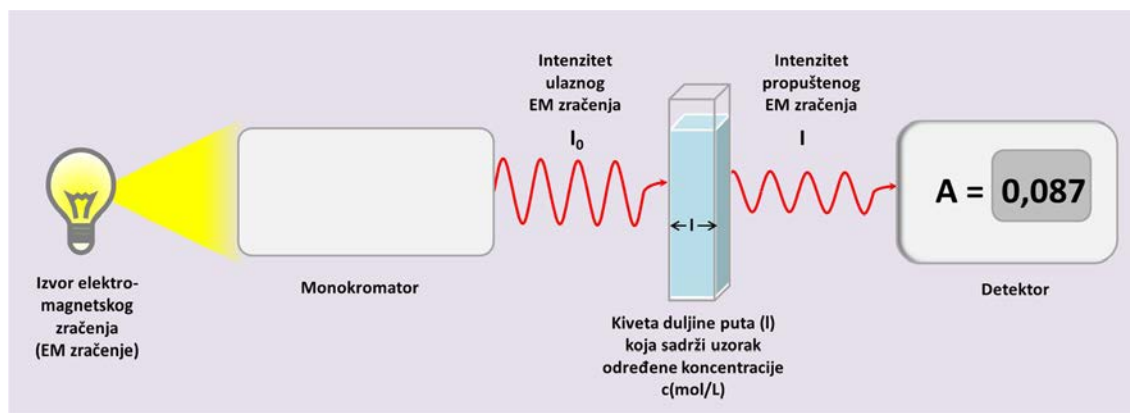
Mjerna jedinica električne provodnosti ( $\kappa$ ) je  $\text{S cm}^{-1}$  [28].

#### 2.4.4. UV/VIS spektroskopija

UV/VIS spektroskopija je instrumentalna metoda karakterizacije koja kao medij koristi vidljivi i/ili ultraljubičasti dio spektra elektromagnetskog zračenja. Organske tvari apsorbiraju svjetlost u vidljivom i u UV dijelu spektra Sunčeva zračenja gdje se uz pomoć spektrofotometra mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak ( $I$ ) te ga se uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla ( $I_0$ ). Iz teorije je poznato da je apsorbancija svjetla definirana Beer-Lambertovim zakonom prema jednadžbi:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon cL \quad (2.10.)$$

gdje je  $A$  apsorbancija,  $I_0$  intenzitet ulaznog svjetla,  $I$  intenzitet propuštenog svjetla,  $\varepsilon$  molarni apsorpcijski koeficijent,  $c$  koncentracija,  $L$  duljina puta pri prolasku svjetla kroz uzorak.



*Slika 2.9.* Shematski prikaz rada UV/VIS spektrofotometra

Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor svjetlosti, držač uzoraka, monokromator i detektor. Uzorak se smješta u kivetu načinjenu od kvarca. Instrumenti imaju obično jedan ili dva snopa. U instrumentima s jednim snopom zračenja intenzitet upadnog zračenja mjeri se kada se uzorak izvadi iz držača, a u instrumentima s dva snopa zračenja upadni snop se dijeli na dva snopa prije prolaska kroz uzorak. Pri tome jedan služi kao referentni, a drugi snop je mjereni snop [29].

### 3.EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE

Kemikalije korištene tijekom pripreme uzoraka i izvođenja eksperimenta su:

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

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

b) sumporna kiselina,  $H_2SO_4$ , Kemika

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

c) amonij persulfat,  $(NH_4)_2S_2O_8$ , (APS) Acros organics

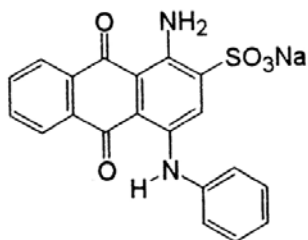
- gustoća:  $1,98 \text{ gcm}^{-3}$
- molekulska masa:  $228,18 \text{ g mol}^{-1}$

d) cink oksid,  $ZnO$ , Sigma-Aldrich

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

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

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



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

### 3.2. PRIPREMA ZnO/PANI NANOKOMPOZITA

Prilikom priprave cinkov oksid /polianilin (ZnO/PANI) nanokompozitnih fotokatalizatora dolazi do otapanja ZnO zbog kiselosti medija ( $\text{pH} < 2.5$ ). Stoga je sinteza monomera anilina (ANI) provedena na različitim uvjetima, tj. modificiran je postupak *in-situ* sinteze tako da je prvo kratko sintetiziran čisti PANI polimer (pri  $\text{pH}=2$ ), a kasnije je nastavljena *in-situ* sinteza u prisustvu ZnO nanočestica na sobnoj temperaturi (pri  $\text{pH}$  cca 7). Varirano je vrijeme polimerizacije čistog polimera 45, i 60 minuta, također je varirano vrijeme *in-situ* polimerizacije; 90 min; 120 min i 180 min (tablica 3.1.). Uzorci su označeni kao npr; U90PA45 gdje 90 označava ukupno vrijeme polimerizacije, gdje je 45 min vrijeme polimerizacije čistog polimera i 45 min *in-situ*. Sintetizirani uzorci fotokatalizatora su:

<u>Sinteza</u>	<u>90 min</u>	<u>120 min</u>	<u>180 min</u>
	U90PA45	U120PA45	U180PA45
	U90PA60	U120PA60	U180PA60

Polimerizacija monomera anilina provedena je kemijskom oksidacijskom polimerizacijom uz prisustvo oksidansa amonijeva persulfata (APS). Molarni omjer monomera anilina i oksidansa ( $n(\text{ANI})/n(\text{APS})$ ) iznosi je 1 : 1,25, a omjer anilina i ZnO ( $w(\text{ANI}/\text{ZnO})$ ) iznosio je 25% za sve uzorke. Volumen polimerizacijske smjese iznosio je 50 mL, a točan sastav smjese dan je u tablici 3.1. Po završetku procesa polimerizacije nastali kompozitni katalizatori bili su zelene ili plave boje, odvojeni su centrifugiranjem, sušeni 24 sata na 60 °C.

**Tablica 3.1.** Koncentracija komponenti za sintezu ZnO/PANI fotokatalizatora

KONCENTRACIJA KOMPONENTI	ZnO/ PANI KOMPOZITI
	$n(\text{ANI}):n(\text{APS}) = 1:1,25$
$m(\text{ZnO})/\text{g}$	1,0000
$V(\text{An})/\text{ml}$	0,0390
$m(\text{APS})/\text{g}$	0,1225
$V(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{ml}$	0,0935

### 3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

#### 3.3.1. FE-SEM analiza

Struktura i morfologija dobivenih uzoraka analizirala se i karakterizirala pomoću visokorezolucijskog pretražnog elektronskog mikroskopa (FE-SEM) Jeol, JSM 7000 F (slika 3.2.). Za analizu uzorci su bili u praškastom obliku i nisu posebno dalje pripremani.



*Slika 3.2.* Visokorezolucijski pretražni elektronski mikroskop

#### 3.3.2. Infracrvena spektroskopija

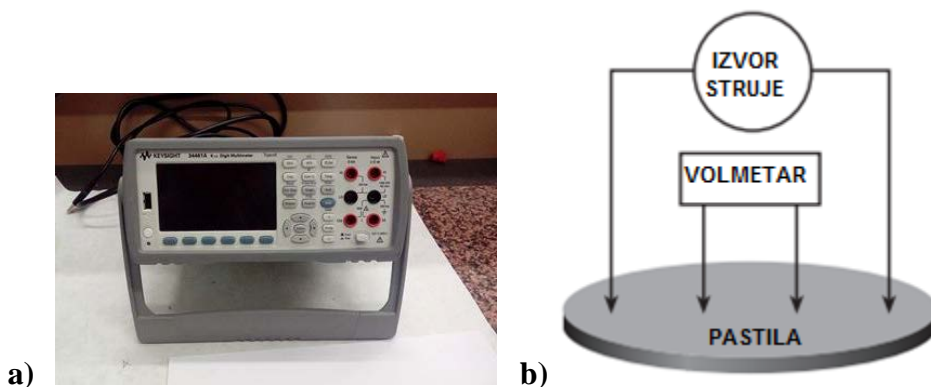
Uzorci nanokompozitnih ZnO/PANI fotokatalizatora i čisti ZnO karakterizirani su FTIR spektroskopijom. Uzorci su snimani na FTIR spektrometru, *Perkin Elmer Spectrum One* (slika 3.3.), korištenjem ATR komore. Područje mjerenja snimanja bilo je  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ , a rezolucija  $4\text{ cm}^{-1}$ . Uzorci su snimani u svom osnovnom praškastom obliku bez prethodne posebne pripreme.



*Slika 3.3. Perkin Elmer Spectrum One uređaj*

### 3.3.3. Elektrovodljivost

Električna otpornost sintetiziranih uzoraka mjerena je instrumentom *Keysight 34461 6<sub>1/2</sub> Digit Multimeter* (slika 3.4.). Uzorci su prethodno pripremljeni u obliku pastila kako bi se na glatkoj površini uzorka uz pomoć metode četiri točke na instrumentu mjerio i očitao otpor ( $R/\Omega$ ). Debljina pastila izmjerena je mikrometrom za određivanje debljine. Električni otpor je za svaki uzorak izmjeran nekoliko puta, a srednja vrijednost od najmanje 5 mjerenja uzeta je za izračun električne otpornosti ( $\rho/\Omega\text{cm}$ ). Elektrovodljivost ( $\kappa/\text{Scm}^{-1}$ ) dalje je izračunata kao recipročna vrijednost električne otpornosti.



*Slika 3.4. Mjerenje a) električnog otpora Keysight 34461 6<sub>1/2</sub> Digit Multimeter, b) metoda četiri točke*

### 3.4. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

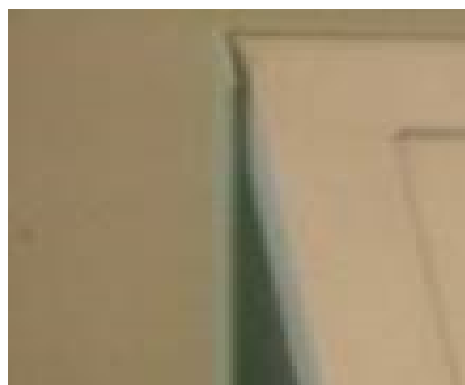
Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih nanokompozitnih fotokatalizatora određivana je praćenjem razgradnje Acid Blue 25 (AB25) bojila početne koncentracije 30 mg/ L u vodi pod djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja uz koncentraciju ZnO/PANI fotokatalizatora od 1 g/L.

#### 3.4.1. Adsorpcija

Kako bi došlo do uspostavljanja adsorpcijsko- desorpcijske ravnoteže, proces adsorpcije bojila Acid Blue 25 na pripremljene fotokatalizatore prethodio je procesu fotokatalize provodio se 40 minuta. 50 mg fotokatalizatora dodano je u 50 ml vodene suspenzije Acid Blue 25 bojila, pH je podešen na 7. Kako bi se spriječio proces fotokatalize pripremljene suspenzije miješaju se 40 minuta u mraku na magnetskoj miješalici (250 o/min). Kako bi se pratio proces adsorpcije na UV/ Vis spektrometru praćena je promjena boje te je svakih 10 minuta uziman alikvot uzorka kojemu je određena apsorbancija na  $\lambda_{\max}=622\text{nm}$ .

#### 3.4.2. Fotokataliza

Nakon prethodne adsorpcije AB25 bojila uzorci su podvrgnuti procesu fotokatalitičke razgradnje. Uzorci su bili izloženi simuliranom Sunčevom zračenju sa Oriel Newport lampom (Osram XBO 450 W lampa) ( slika 3.5.a)), a fotokataliza se provodila 60 minuta. Obezbojenje vodene suspenzije bojila te njegova fotokatalitička razgradnja praćena je mjerenjem apsorbancije svakih 10 minuta na UV/ Vis spektrometru Perkin Elmer Lambda EZ 201 (slika 3.5.b)), pri valnoj duljini od 622 nm.

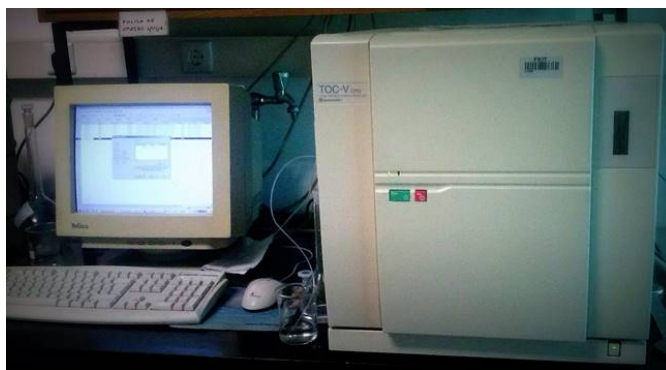


*Slika 3.5.* a) Simulator Sunčevog zračenja, b) UV/Vis spektrometar Perkin Elmer

Lambda EZ 201

### 3.4.3. Ukupni organski ugljik

TOC (*eng. Total Organic Carbon*) je ekološki pokazatelj koncentracije ukupnog organskog ugljika u otpadnoj vodi, odnosno koncentracija ugljika vezanog u organskim spojevima. Određuje se mjerenjem ugljikovog dioksida koji nastane oksidacijom organskog ugljika. Postoje dvije osnovne metode TOC analize kojima se određuje sadržaj ukupnog organskog ugljika u uzorku (tj. stupanj mineralizacije): direktna i indirektna. Prilikom analize našeg uzorka korištena je direktna metoda, odnosno NPOC (*eng. nonpurgeable organic carbon*). Tekućem uzorku se dodaje kiselina te se anorganski (IC) ugljik prevodi u ugljikov dioksid koji se izvlači iz tekuće faze strujom zraka. Preostali ugljik se oksidira u oksidacijskoj koloni pri visokim temperaturama pri čemu se uzorak spaljuje nakon čega se određuje nastali ugljikov dioksid [30]. Za određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC) korišten je TOC analizator, model TOC-V<sub>CPN</sub>, Shimadzu (slika 3.6).



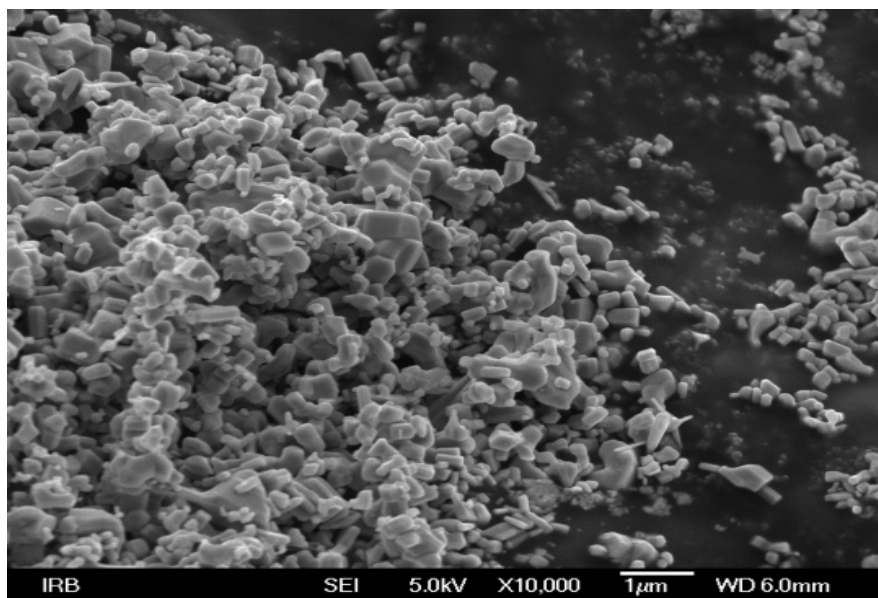
**Slika3.6.** Analizator ukupnog organskog ugljika Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub>



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

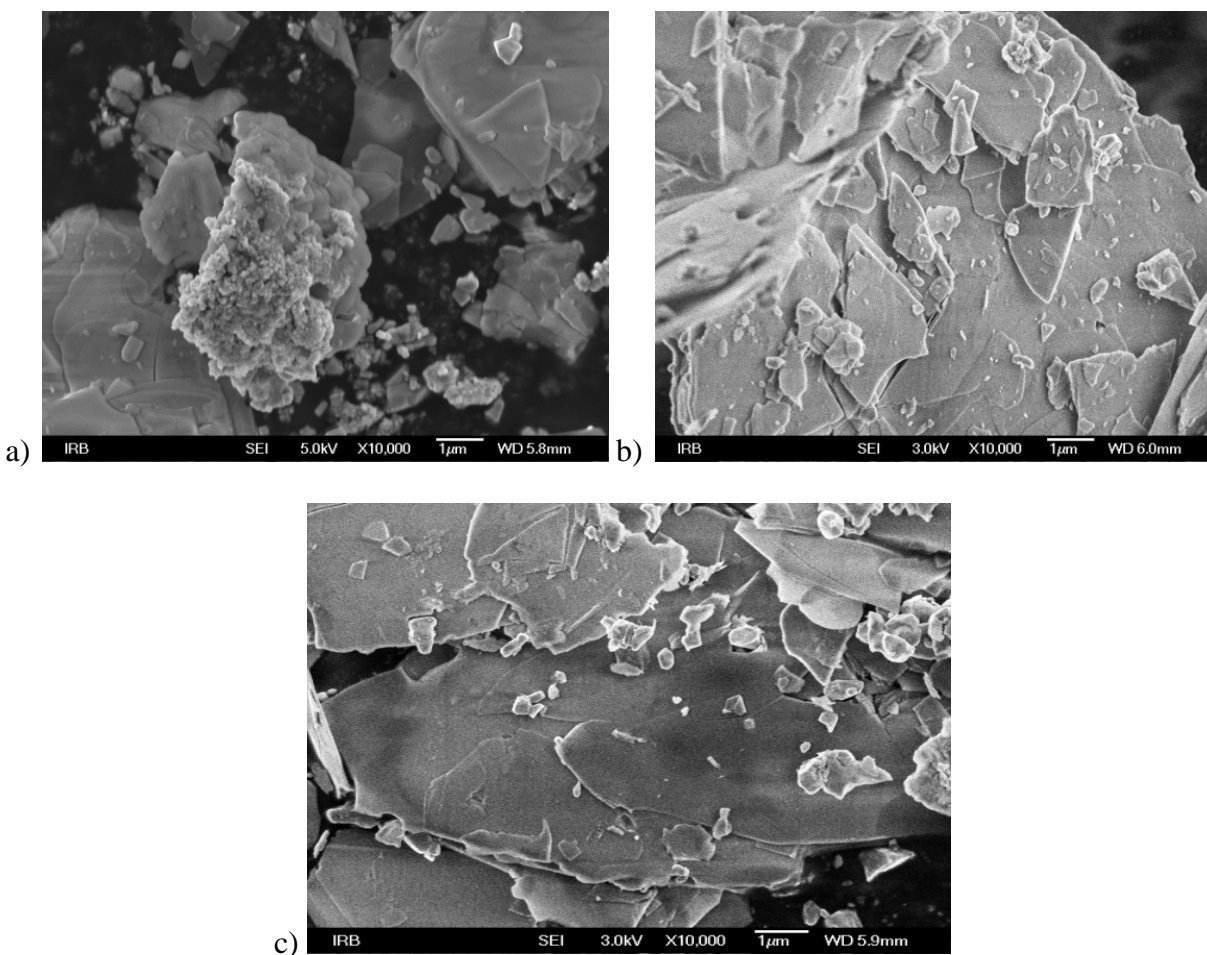
### 4.1. FE-SEM MIKROSKOPIJA

Visokorezolucijska pretražna elektronska mikroskopija (FE-SEM) pogodna je metoda kojom se analizira i karakterizira struktura i morfologija materijala. Zbog toga su snimljeni uzorci čistog ZnO fotokatalizatora (slika 4.1) te sintetiziranih nanokompozitni fotokatalizatora gdje je PANI polimer sintetiziran 45, odnosno 60 minuta (slike 4.2 - 4.3). Na slici 4.1 prikazan je mikrograf čistog cink oksida (ZnO) gdje je vidljiv štapićasti i šesterokutni oblik čestica, a veličina čestica uglavnom je  $< 100$  nm. No, na slici 4.1 vidljivo je da dolazi do djelomičnog agregiranja čestica ZnO pa tako se veličina agregata kreće između 200 -1000 nm.



*Slika 4.1.* FE-SEM mikrograf ZnO nanočestica

Nadalje, na slici 4.2. dani su mikrografi ZnO/PANI kompozitnih fotokatalizatora sintetizirani 90, 120 i 180 minuta uz prethodnu sintezu čistog PANI polimera u vremenu od 45 minuta. Na svim mikrografovima vidljiva je znatno izmijenjena morfologija u odnosu na čisti ZnO. Tijekom sinteze ZnO/PANI kompozita došlo je do agregacije i povećanja čestica fotokatalizatora. Zapravo je vidljivo da što je bilo dulje vrijeme sinteze došlo je do nastajanja lamela (listova) što je posebno vidljivo na mikrografu c) za uzorak U180PA45, ukupno sintetiziran 180 minuta.

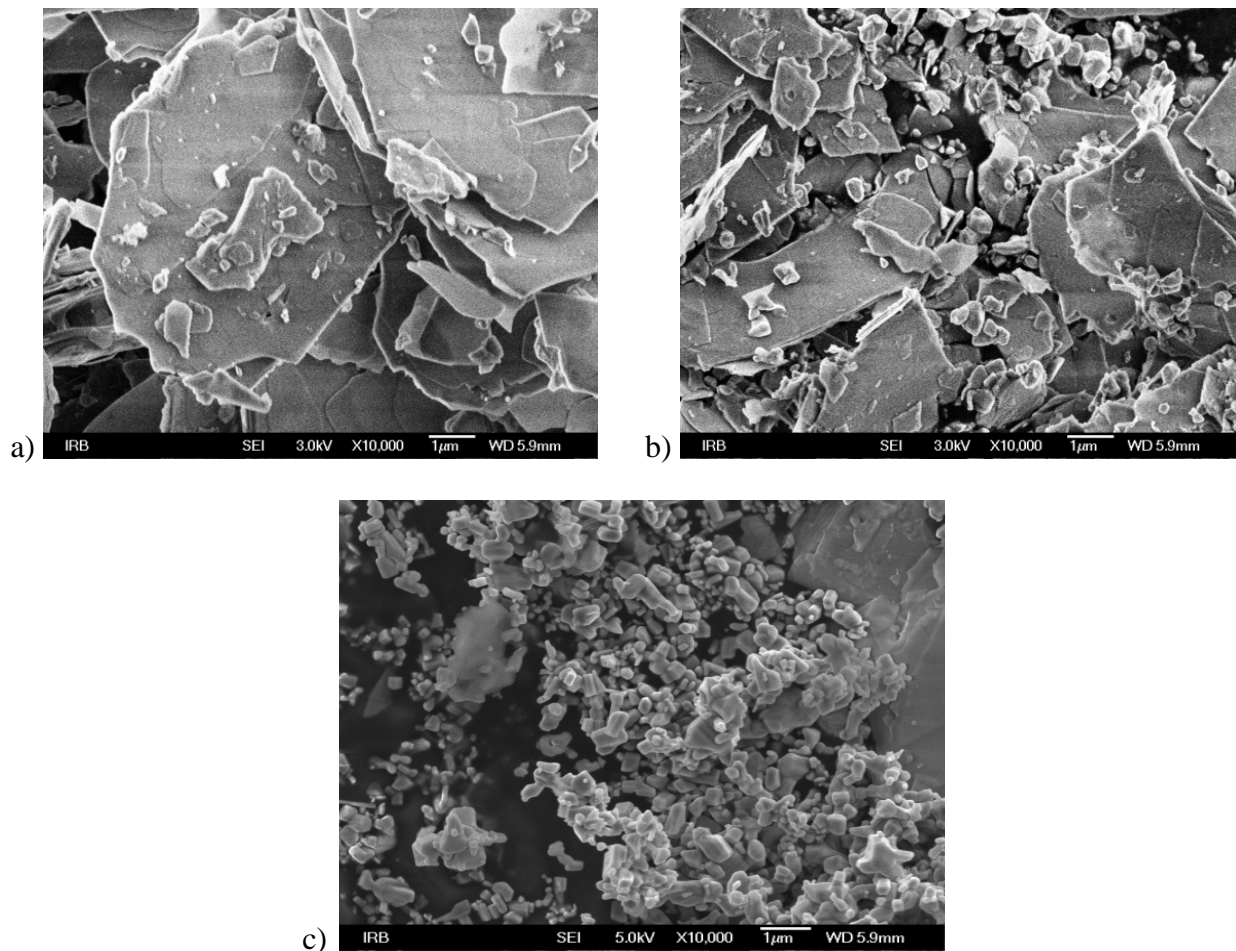


**Slika 4.2.** FE-SEM slike a) U90PA45, b) U120PA45 i c) U180PA45 fotokatalizatora

Iz oblika ZnO/PANI kompozita (slika 4.2 a-c) proizlazi da čestice ZnO i PANI tvore kompozitne „pakete“ čija veličina raste što je ukupno vrijeme reakcije polimerizacije dulje. Budući da čestice kompozita rastu s vremenom trajanja ukupne reakcije, može se zaključiti da je nakon 45 min sinteze čistog PANI ostalo dovoljno anilina i APS koji doprinose daljnjem rastu kompozita (tj. paketa). Također, rast veličine kompozitnih čestica potvrđuje da su kompoziti mehanički stabilni jer nije došlo do smanjenja veličine čestica uslijed produljenog miješanja.

Na slici 4.3 dani su mikrografi ZnO/PANI kompozitnih fotokatalizatora sintetizirani 90, 120 i 180 minuta uz prethodnu sintezu čistog PANI polimera u vremenu od 60 minuta. Dakle, željelo

se utvrditi kako će produljeno vrijeme polimerizacije čisto PANI polimera utjecati na morfologiju ZnO/PANI kompozita.

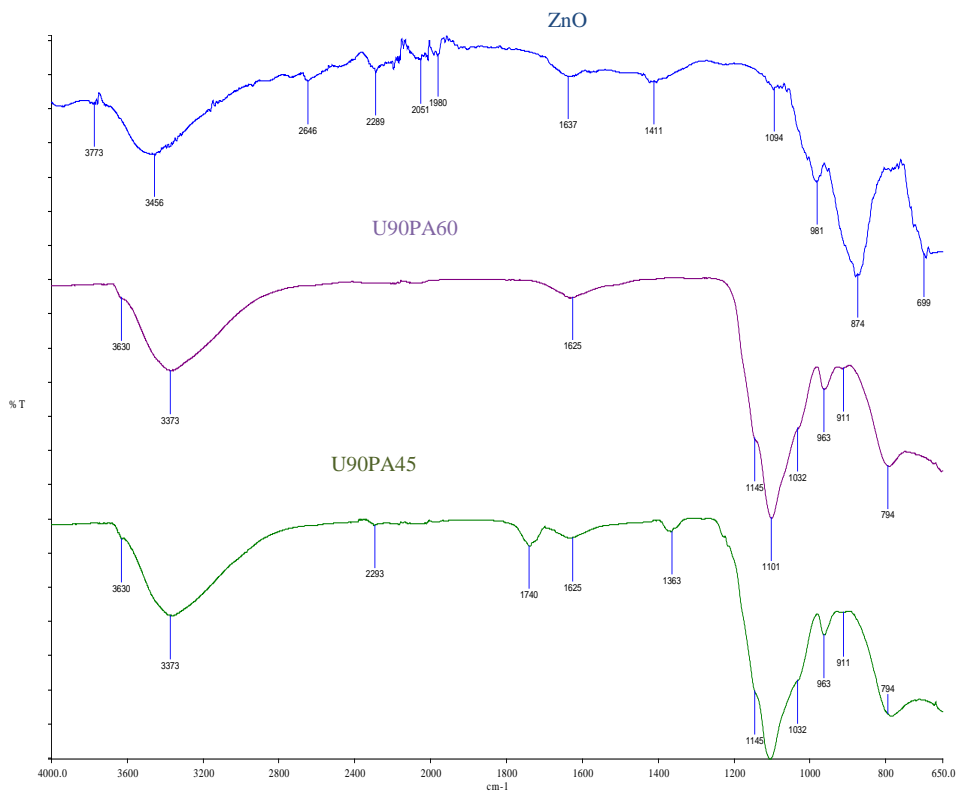


**Slika 4.3.** FE-SEM mikrografi a) U90PA60 b) U120PA60 i c) U180PA60 fotokatalizatora

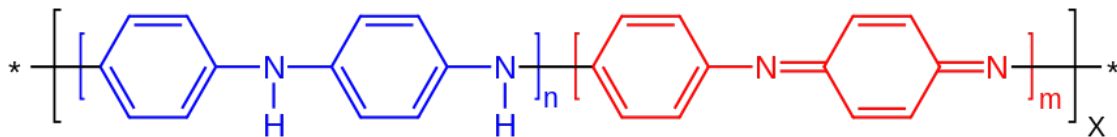
Iz mikrografa vidljivo je da je došlo do promjene morfologije u odnosu na uzorke gdje je PANI sintetiziran 45 minuta, tj. vidljivo je smanjenje veličine čestica ZnO/PANI kompozita s produljenim vremenom sinteze. Tako se za uzorka, koji je sintetiziran najdulje vrijeme (180 min), može vidjet znatno da je veličina čestica  $< 100$  nm. Nadalje, budući da veličina čestica ZnO/PANI kompozita opada s ukupnim vremenom reakcije, može se zaključiti da su kompoziti na slikama 4.3 a-c mehanički nestabilniji od uzoraka prikazanih na slici 4.2 jer se raspadaju uslijed produljenog miješanja.

## 4.2. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

Kako bi se potvrdila uspješna sinteza kompozita korištena je infracrvena spektroskopija s Forurierovim transformacijama (FTIR). Na slici 4.4. i 4.5. prikazani su FTIR spektri za ZnO i ZnO/PANI kompozitne uzorke koji su sintetizirani ukupno vrijeme od 90, 120 i 180 minuta. Na slici 4.4. vidljive su karakteristične vibracijske vrpce za ZnO, spektar čistog cinkova oksida i za ZnO/PANI kompozite gdje su vidljive vrpce obih komponenti. Za PANI polimer karakteristične veze u molekuli, prema Shemi 1, su: na  $3373\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju N-H aromatskom aminu u strukturi molekule PANI polimera, vibracije veza za C=N na  $1625\text{ cm}^{-1}$  i C=C na  $1363\text{ cm}^{-1}$  gdje se nalaze skupine kinoidnog, odnosno benzoidnog prstena. Karakteristične vrpce za vodljivi PANI polimer koje se nalaze pri  $1230\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju C-N vezama benzoidnog prstena.

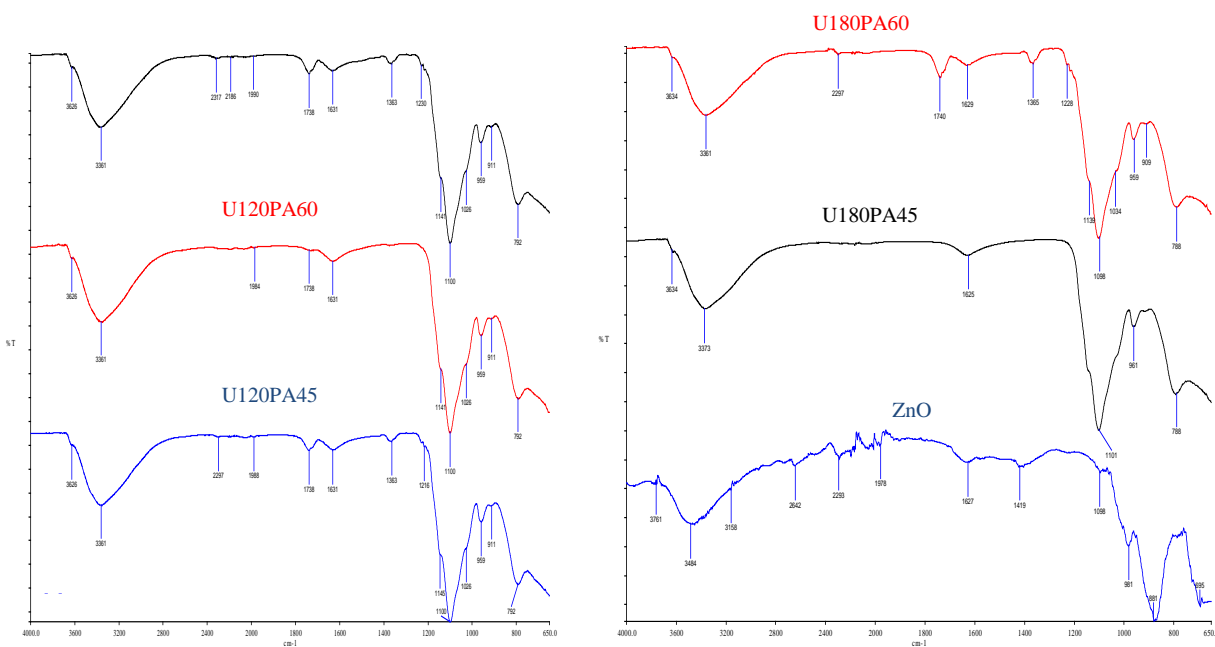


**Slika 4.4.** FTIR spektri uzoraka pripremljenih u ukupnom vremenu od 90 minuta



**Shema 1.** Strukturna formula molekule PANI polimera

Na slici 4.5. dani su FTIR spektri uzoraka pripremljenih u ukupnom vremenu polimerizacije od 120 i 180 minuta gdje se mogu primijetiti, također karakteristične vrpce za vodljivi PANI polimer i za cinkov oksid.



**Slika 4.5.** FTIR spektri uzoraka a) sintetiziranih u ukupnom vremenu od 120 minuta, b) u ukupnom vremenu od 180 minuta

Kod svih uzoraka na FTIR spektrima vidljiva je karakteristična ZnO vrpca na oko  $790\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje na njegovu prisutnost u kompozitu te dokazuje da tijekom *in-situ* sinteze nije došlo do otapanja ZnO.

### 4.3. ELEKTROVODLJIVOST

Sintetiziranim ZnO/PANI nanokompozitima i čistom ZnO određena je elektrovodljivost metodom četiri točke gdje je mjereno otpor, izmjerene vrijednosti dane su u tablici 4.1. Iz tablice je vidljivo da ZnO ima znatno veći otpor ( $R/\Omega$ ) u odnosu na otpor kompozitnih uzoraka. Iz izmjerenih vrijednosti otpora izračunata je električna otpornost ( $\rho$ ) prema jednadžbi 4.1, koja nam je omogućila određivanje elektrovodljivosti prema jednadžbi 4.2, rezultati za ispitivane ZnO/PANI kompozite su dani u tablici 4.2.

$$\rho = \frac{2 * \pi * d * R}{\ln 2} \quad (4.1)$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (4.2)$$

*Tablica 4.1.* Izmjerene vrijednosti debljine i otpora uzoraka

UZORAK	d/cm	$R_{sr}/M\Omega$
U90PA45	0,023	0,128
U90PA60	0,033	0,127
U120PA45	0,047	0,127
U120PA60	0,038	0,122
U180PA45	0,037	0,105
U180PA60	0,038	0,101
ZnO		7,047

Iz izračunatih vrijednosti elektrovodljivosti vidljivo je da ZnO/PANI kompozitni uzorci imaju znatno veću vrijednost elektrovodljivosti u odnosu na čisti ZnO. Iz toga se može zaključiti da prisutnost PANI-a u kompozitima znatno pridonosi njihovoj vodljivosti te ju povećava u odnosu na čisti ZnO. Iz rezultata elektrovodljivosti možemo zaključiti da je sintetizirani PANI vodljiv.

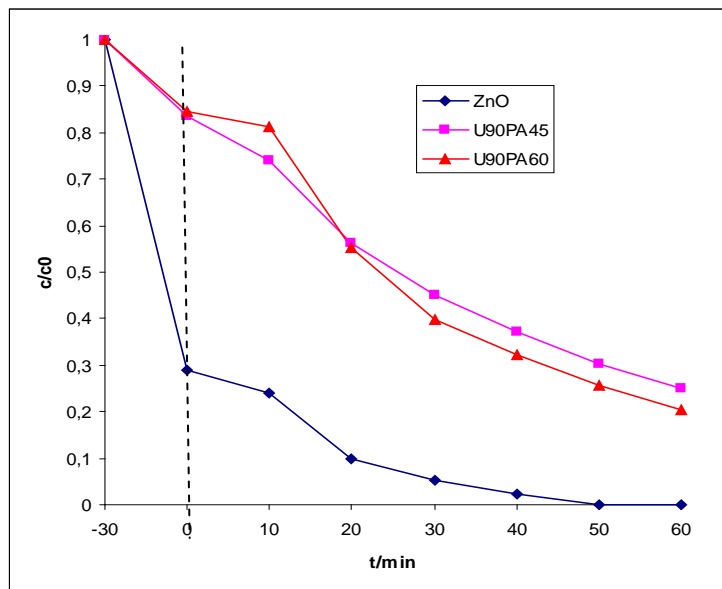
**Tablica 4.2.** Vrijednosti električne otpornosti i elektrovodljivosti ZnO/PANI kompozita

<b>UZORAK</b>	<b>Električna otpornost (<math>\rho/\Omega\text{cm}</math>)</b>	<b>Elektrovodljivost (<math>\kappa/\text{Scm}^{-1}</math>)</b>
<b>U90PA45</b>	26686,50	$3,747 \cdot 10^{-5}$
<b>U90PA60</b>	37990,24	$2,632 \cdot 10^{-5}$
<b>U120PA45</b>	54107,32	$1,848 \cdot 10^{-5}$
<b>U120PA60</b>	42024,04	$2,380 \cdot 10^{-5}$
<b>U180PA45</b>	35216,44	$2,840 \cdot 10^{-5}$
<b>U180PA60</b>	34790,40	$2,874 \cdot 10^{-5}$
<b>ZnO</b>		$2,955 \cdot 10^{-7}$

Najveću vrijednost elektrovodljivosti pokazuje uzorak U90PA45 koji je sintetiziran najkraće, tj vrijeme sinteze bilo je 90 minuta, a sintetiziran je 45 min čisti PANI i 45 min *in-situ* sa ZnO katalizatorom. Također, relativno visoku elektrovodljivost pokazuju uzorci sintetizirani 180 minuta dok uzorci sintetizirani 120 minuta pokazuju nešto niže vrijednosti.

#### 4.4. FOTOKATALIZA

Rezultati efikasnosti fotokatalitičke razgradnje AB25 bojila u vodi s sintetiziranim ZnO / PANI kompozitnim fotokatalizatorima uz simulirano Sunčevo zračenje dani su na slikama 4.6.- 4.8. Početna koncentracija onečišćenja u vodi iznosila je 30 mg/L AB25 bojila, pH je podešen na 7, a koncentracija katalizatora bila je 1 g/L. Proces ocjene efikasnosti fotokatalitičke razgradnje AB25 bojila u vodi započet je procesom adsorpcije u mraku do uspostave termodinamičke ravnoteže adsorpcija - desorpcija (bojila i katalizatora), potom, u nastavku proveden je proces fotokatalize pod djelovanjem simuliranog Sunčeva zračenja. Iz rezultata se vidi da je tijekom 30 minuta provođenja procesa adsorpcije u mraku došlo do adsorpcije bojila na površinu fotokatalizatora, ali neznatno kad se razmatraju uzorci ZnO/PANI sintetizirani 90 minuta u odnosu na čisti ZnO, slika 4.6. Tijekom procesa adsorpcije došlo je do uklanjanja čak 70% bojila koje se vezalo na površinu ZnO katalizatora što se tumači velikom interakcijom, tj. došlo je uspostavljanja sekundarnih veza između AB25 bojila i ZnO. S druge strane, kompozitni fotokatalizatori pokazuju znatno niži stupanj obezbojenja budući da se adsorbirao približno 18% AB25 bojila.

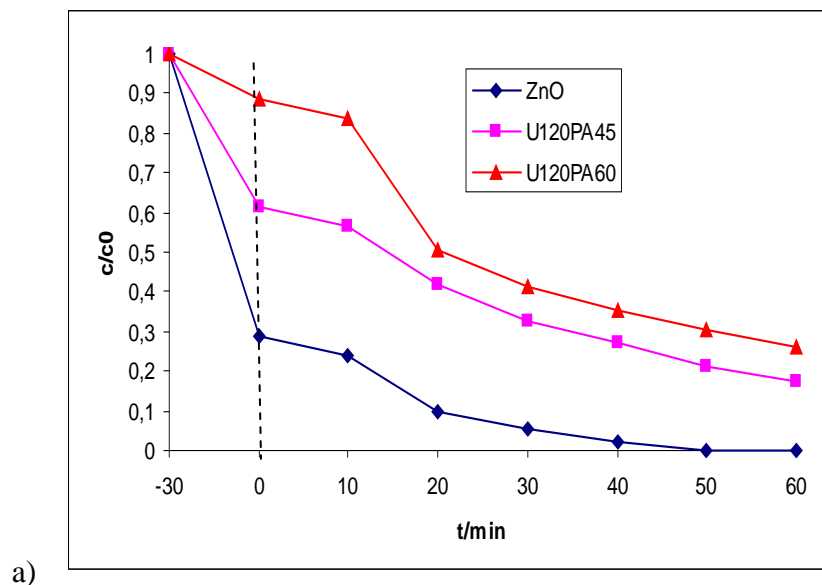


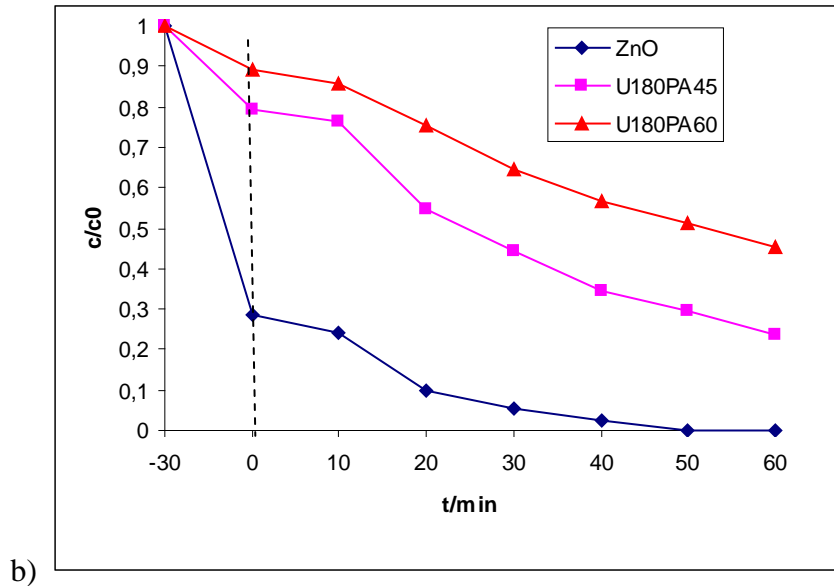
**Slika 4.6.** Ovisnost promjene koncentracije AB25 bojila u vodi o vremenu fotokatalize uz ZnO i ZnO/PANI kompozitne fotokatalizatore (sintetizirane 90 min) pri solar zračenju (konc. AB25, 30mg/L, konc. fotokatalizatora 1 g/L, pH=7)



Nakon procesa adsorpcije, daljnjih 60 minuta vođen je proces fotokatalize gdje je vidljivo da je došlo do obezbojenja, tj. do značajnog pada koncentracije AB25 bojila u vodi za sve katalizatore. Nadalje, vidljivo je da je obezbojenje značajno niže u prisustvo čistog ZnO katalizator budući da je obezbojenje nula posto postignuto za 40 minuta, dok je za ZnO/PANI kompozitne fotokatalizatore obezbojenje 22 % i nakon 60 minuta procesa. Iz navedenog se može zaključiti da je uklanjanje AB25 bojila iz vode uspješnije uz ZnO katalizator, ali procesom adsorpcije dok je proces fotokatalitičke razgradnje uspješniji za ZnO/PANI kompozitne fotokatalizatore.

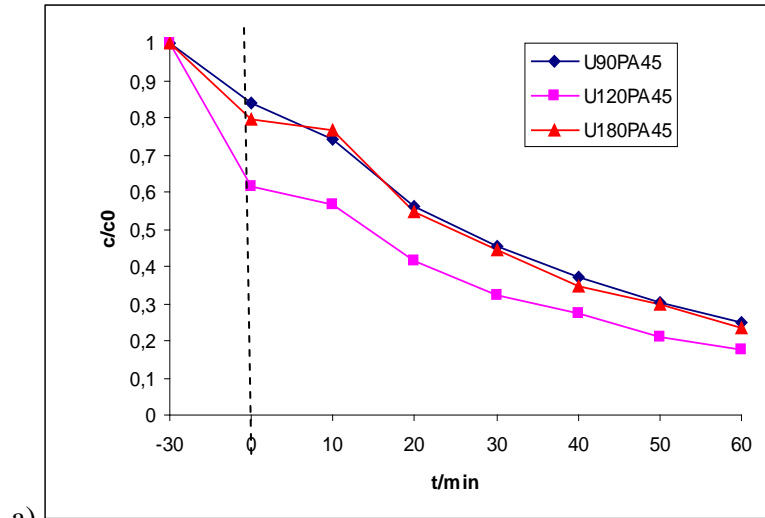
Na slici 4.7. rezultati fotokatalize pokazuju neznatno različit proces uz prisustvo ZnO/PANI kompozitne fotokatalizatore sintetiziranih 120 odnosno 180 minuta. gdje je vidljivo da je čisti ZnO katalizator efikasniji u uklanjanju AB25 bojila procesom adsorpcije dok kompozitni fotokatalizatori su uspješniji pri procesu fotokatalize tijekom simuliranog Sunčeva zračenja. Međusobnom usporedbom kompozitnih fotokatalizatora može se vidjeti da je stupanj uklanjanja AB25 bojila iz vode približno jednak za uzorke U90PA60, U120PA45, U180PA45 i iznosi oko 80% dok su za ostale uzorke rezultati neznatno lošiji, uklanjaju približno 75% bojila.



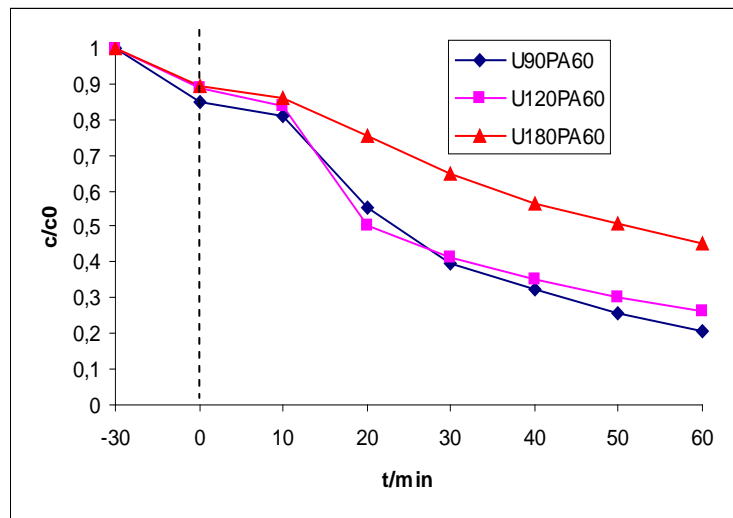


**Slika 4.7.** Ovisnost promjene koncentracije AB25 bojila u vodi o vremenu fotokatalize uz a) ZnO i ZnO/PANI kompozitne fotokatlizatore (sintetizirane 120 min) i b) ZnO i ZnO/PANI kompozitne fotokatlizatore (sintetizirane 180 min) pri solar zračenju (konc. AB25, 30mg/L, konc. fotokatalizatora 1 g/L, pH=7)

Na slici 4.8. dani su rezultati fotokatalize za uzorke ZnO/PANI kompozitnih fotokatlizatora kad je homopolimerizacija PANI polimera bila 45 minuta, a *in-situ* polimerizacija različito vrijeme (45, 75 i 135 minuta) gdje se može vidjeti da je najefikasniji katalizator bio U120PA45. Kod serije uzorka gdje je homopolimerizacija PANI polimera bila 60 minuta najefikasniji fotokatalizator se pokazao uzorak U90PA60. Rezultati fotokatalize za navedene uzorke dani su kako bi se analizirala njihova fotokatalitička efikasnost i morfologija karakterizirana FE-SEM mikroskopom, a mikrografi su dani na slici 4.2 i 4.3. Iz rezultat se može zaključiti da su ZnO/PANI kompozitni fotokatalizatori fotokatalitički najefikasniji kad je postignuta laminirana struktura.



a)

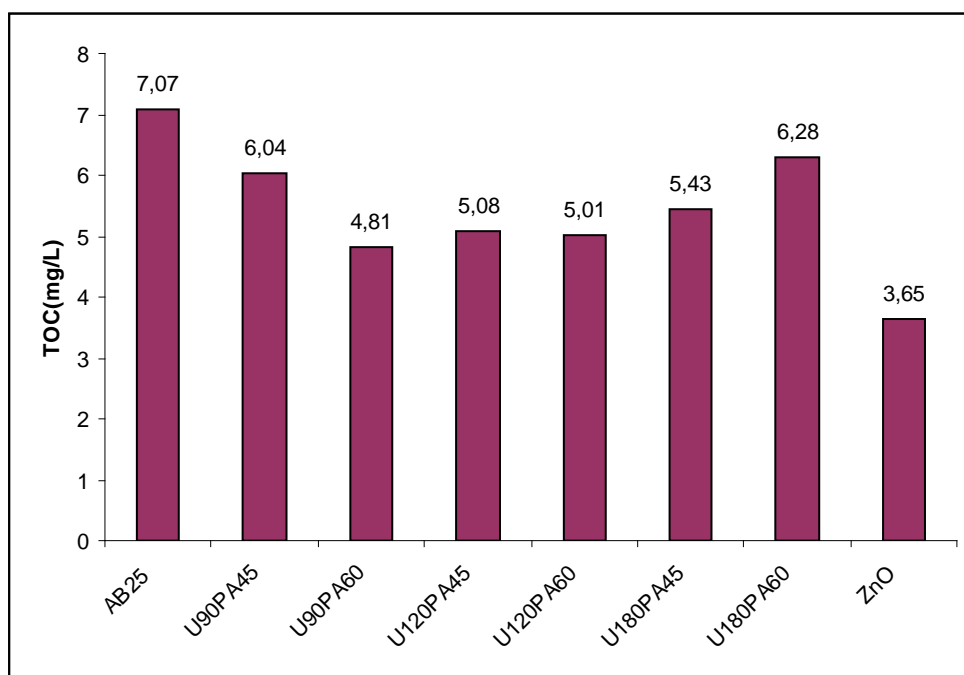


b)

**Slika 4.8.** Ovisnost promjene koncentracije AB25 bojila u vodi o vremenu fotokatalize uz a) ZnO i ZnO/PANI kompozitne fotokatalizatore (homopolimerizacije 45 min) i b) ZnO i ZnO/PANI kompozitne fotokatalizatore (homopolimerizacije 60 min) pri solar zračenju (konc. AB25, 30mg/L, konc. fotokatalizatora 1 g/L, pH=7)

#### 4.7. UKUPNI ORGANSKI UGLJIK

Ukupni organski ugljik (TOC) je mjera koja definira koncentraciju ukupnog ugljika vezanog u organskim tvarima, tj. to je količina ugljika prisutna u organskom spoju i često se koristi kao nespecifični pokazatelj kvalitete vode. TOC se određuje mjerenjem količine ugljikovog dioksida nastalog oksidacijom (razgradnjom) organskih tvari. Stoga, mjerenjem TOC-a moguće je pratiti proces razgradnje organskih tvari prisutnih u vodi, odnosno stupanj mineralizacije organske tvari (onečišćenja) što je ujedno mjera onečišćenja vode. Na slici 4.9. i u tablici 4.3 dane su TOC vrijednosti nakon procesa fotokatalize za ispitivane katalizatore.



*Slika 4.9.* TOC vrijednosti nakon fotokatalize provedene uz različite katalizatore

Razmatranjem TOC rezultata za ZnO/PANI kompozitne katalizatore vidljivo je da je najniža vrijednost dobivena za U90PA60 kompozitni fotokatalizator. Slične vrijednosti TOC-a postignute su i s uzorcima U120PA45, U180PA45 katalizatora što je vidljivo iz rezultata danim u tablici 4.3. gdje su vrijednosti izražene u postocima. Tako, može se zaključiti da navedeni uzorci su razgradili cca 30 % AB25 bojila dok je čisti ZnO katalizator uklonio cca 50% bojila, ali se smatra da je bojilo uklonjeno procesom adsorpcije, a ne tijekom katalitičke razgradnje.

**Tablica 4.3.** Postotak uklanjanja AB25 bojila iz vode nakon procesa fotokatalize određen prema TOC vrijednostima

UZORAK	TOC(mg/L)	TOC <sub>AB25</sub> / %
AB25	7,07	100,0
U90PA45	6,04	85,4
U90PA60	4,81	68,0
U120PA45	5,08	71,9
U120PA60	5,01	70,9
U180PA45	5,43	76,8
U180PA60	6,28	88,8
ZnO	3,65	51,6

Nadalje, zaključuje se da su kompozitni fotokatalizatori značajno razgradili kromofornu skupinu u molekuli AB25 bojila, a da su u vodi zaostali u velikom postotku njezini razgradni produkti. Također, iz rezultata fotokatalize i TOC vrijednosti može se zaključiti da na katalitičku efikasnost ZnO/PANI kompozitnih katalizatora značajan utjecaj ima morfologija katalizatora budući da su se kompoziti laminatne strukture pokazali najefikasniji. Za modifikaciju i katalitičku efikasnost ZnO katalizatora važna je vodljivost PANI polimera, ali se iz rezultata zaključuje da je morfologija imala dominantan učinak. To se objašnjava veličinom površine katalizatora koja je od velike važnosti budući da se proces razgradnje onečišćivala odvija na površini katalizatora, a površina određuje broj mjesta moguće razgradnje.

## 5.ZAKLJUČCI

Iz rezultata ispitivanja uvjeta sinteze ZnO/PANI kompozitnih fotokatalizatora za primjenu u procesu fotokatalize, koja se primjenjuje u procesu pročišćavanja otpadnih voda može se zaključiti.

- ✚ Da je došlo do sinteze PANI polimera kod svih kompozitnih uzoraka što je vidljivo iz FTIR spektara i karakterističnih vibracijskih vrpca veza u molekuli PANI polimera.
- ✚ Iz rezultata FTIR analize, također vidljivo je da je u kompozitima prisutan ZnO što pokazuje da nije došlo do njegova otapanja tijekom sinteze PANI polimera.
- ✚ FE-SEM analiza pokazala je u potpunosti izmijenjenu morfologiju kompozitnih uzoraka u odnosu na čisti cinkov oksid i tako, također potvrdila da je došlo do uspješne *in-situ* sinteze ZnO/PANI kompozita.
- ✚ FE-SEM analizom utvrđena je laminatna morfologija pojedinih kompozitnih katalizatora što se je odrazilo na povećanu fotokatalitičku razgradnju AB25 bojila.
- ✚ Iz rezultata elektrovodljivosti može se zaključiti da je u kompozitima sintetiziran vodljiv PANI polimer što je važno svojstvo za proces fotokatalize i modifikacije katalizatora ZnO.
- ✚ Rezultati procesa adsorpcije i fotokatalize ukazuju da je proces adsorpcije značajan kod čistog ZnO katalizatora, a proces fotokatalize kod ZnO/PANI kompozitnih katalizatora.
- ✚ Rezultati TOC vrijednosti upućuju na isti zaključak kao i rezultati fotokatalize da je najveće uklanjanje AB25 bojila postignuto sa sljedećim uzorcima kompozitnih fotokatalizatora: U90PA60, U120PA45, U180PA45, koji imaju laminatnu strukturu.

## **6. POPIS KRATICA**

**UV-** ultraljubičasto

**NOT-** napredne oksidacijske tehnologije

**Eg-** energija zabranjene zone

**PANI-** polianilin

**FE-SEM-** visokorezolucijska pretražna elektronska mikroskopija

**FTIR-** infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

**TGA-** termogravimetrijska analiza

**XRD-** rendgenska difrakcijska analiza

**AB25-** Acid Blue 25

**TOC-** ukupni organski ugljik

## 7. LITERATURA

1. Zakon o vodama, NN 153/09, 2009.
2. Jurac, Z., Otpadne vode, Veleučilište u Karlovcu, Interna skripta, Karlovac, 2009.
3. Briški, F., Zaštita okoliša, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Interna skripta, Zagreb, 2012.
4. <http://www.eoearth.org/view/article/156920/> ( pristup 12.06.2017.)
5. Kaštelan- Macan, M., Petrović, M., Analitika okoliša, HINUS i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
6. Papić, S., Kemija i tehnologija industrijskih bojila, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Interna skripta, Zagreb, 2014.
7. Gudelj, I., Hrenović, J., Landeka Dragičević, T., Delaš, F., Šoljan, V., Gudelj, H., Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, **62** (2011) 91-100.
8. [http://hr.swewe.net/word\\_show.htm/?87271\\_1&Sinteti%C4%8Dke\\_boje](http://hr.swewe.net/word_show.htm/?87271_1&Sinteti%C4%8Dke_boje)(pristup 12.06.2017.)
9. [http://hr.wikipedia.org/wiki/Prehrambeni\\_aditivi](http://hr.wikipedia.org/wiki/Prehrambeni_aditivi) (pristup 12.06.2017.)
10. Prihod'ko, R. V., Soboleva, N. M., Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment, *J. Chem.*, **2013** (2013) 1-8.
11. Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.*, **60** (7-8), (2011) 387- 403.
12. Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija I. dio, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
13. Ibhaddon, A. O., Fitzpatrick, P., Sciences, M., Road, C., Innovation, C., and Park, C. T., Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts*, **3** (2013) 1–29.
14. Nakata, K., Fujishima, A., TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13** (2012) 169-189
15. Choi, H., Al-Abed, S. R., Dionysiou, D. D., Stathatos, E., Lianos, P., TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, *Sustainability Science and Engeneering*, **2**(2010)229-254.



16. Birnie, M., Riffat, S., Gillot, M., Photocatalytic reactors: design for effective air purification, *International Journal of Low Carbon Technologies*, **1** (2006) 47-58.
17. Moezzi, A., Mcdonagh, M., and Cortie, M. B., Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chemical Engineering Journal*, **185-186** (2012) 1-22.
18. Xiao, Y. T., Progress of applied research on TiO<sub>2</sub> photocatalysis-membrane separation coupling technology in water and wastewater treatments, *Chinese Sci. Bull.*, **55** (2010.) 1345–1353.
19. Balint, R., Cassidy, N. J., Cartmel, S. H., Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering, *Acta Biomaterialia*, **10** (2014) 2341–2353
20. Wallace, G.G., Spinks, G.M., Kane-Maguire, L.A.P., Teasdale, P.R., Conductive Electroactive Polymers – Intelligent Polymer Systems, *CRC press*, Boca Raton, 2009
21. Duić Lj., *Polimeri*, **13** (1992) 20-25
22. Badhra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., Lee, J. H., *Progress in Polymer Science*, **34** (2009) 783-810
23. Baćani, M., Babić, D., Novak, M., Kokanović, I., Fazinić, S., *Synthetic Metals*, **159** (2009) 2584-2589
24. Xing, S., Zhao, C., Jing, S., Wang, Z., *Polymer*, **47** (2006) 2305-2313
25. Yilmaz, F., Polyaniline: Synthesis, Characterization, Solution Properties and Composite, doktorska disertacija, Middle East Technical University, Ankara, 2007.
26. <http://www.irb.hr/Istrazivanja/Kapitalna-oprema/Pretrazni-elektronski-mikroskop-JSM-7000F> (pristup 16.08.2017.)
27. Gavran, I., Smolković, J., Sinteza novog fotokatalitičkog nanokompozita poli(3,4-etilendioksitiofen)/TiO<sub>2</sub> imobiliziranog na lebdećem pepelu i ispitivanje njegove učinkovitosti pod simuliranim sunčevim zračenjem, rad za rektorovu nagradu, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
28. Keenan, W. A., Schneider, C. P., C. A. Pillus, Type-All System for Determining Semiconductor
29. Hrnjak-Murčić, Z., Karakterizacija i identifikacija proizvoda, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2009, str.19.
30. Papić, S., *TOC*, Kolegij Moderne analitičke tehnike u analizi okoliša, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.

## ŽIVOTOPIS

Ivana Živković [REDACTED] Osnovnu školu pohađala sam u Brestovcu, a srednju (Opću gimnaziju) završila 2011. u Požegi. Iste godine upisala je studij Kemiju i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Preddiplomski studij završila je 2015., završni rad izradila je pod naslovom „Morfologija i dimenzijska stabilnost mješavine EPDM kaučuka i reciklirane gume“. Aktivno govori engleski jezik i pasivno njemački jezik. Stručnu praksu radila je na Zavodu za javno zdravstvo u Požegi (Laboratorij za ekologiju). Iste godine upisala je diplomski studij Kemiju i inženjerstvo materijala na istom fakultetu.

Koautorje posterskih priopćenja na znanstvenim skupovima:

1. Živković, I., Katančić, Z., Morfologija i dimenzijska stabilnost mješavine EPDM kaučuka i reciklirane gume, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, veljača 2016.
2. Gilja, V.; Tomić, A.; Živković, I.; Katančić, Z.; Peternel, I.; Hrnjak- Murgić, Z., Optimization of photocatalytic activity of waste fly ash/TiO<sub>2</sub> composite in wastewater polluted by C.I. Reactive Red 45 // The 22th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil / Hussain Al-Ekabi (ur.). London, Ontario, 2016.