

Ispitivanje efikasnosti PEDOT/TiO₂ kompozitnog fotokatalizatora pri različitim koncentracijama katalizatora tijekom razgradnje Acid Blue 25 bojila

Nascimento Mrakovčić, Nikolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:543198>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-01**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Nascimento Mrakovčić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Nascimento Mrakovčić

**ISPITIVANJE EFIKASNOSTI PEDOT/TiO₂ KOMPOZITNOG
FOTOKATALIZATORA PRI RAZLIČITIM
KONCENTRACIJAMA KATALIZATORA TIJEKOM
RAZGRADNJE ACID BLUE 25 BOJILA**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

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

Dr. sc. Zvonimir Katančić, poslijedoktorand, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Dr. sc. Suzana Sopčić, poslijedoktorand, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, rujan 2017.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murđić na odabiru teme i pruženoj stručnoj pomoći tijekom izrade završnog rada. Iskrene zahvale dr. sc. Zvonimiru Katančiću na suradnji, stručnom vodstvu, savjetima te posvećenom vremenu tijekom pisanja ovog rada.

Zahvale i mojim dragim prijateljima, cimerici te roditeljima koji su bili uz mene tijekom studija i bili mi velika podrška.

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

**ISPITIVANJE EFIKASNOSTI PEDOT/TiO₂ KOMPOZITNOG
FOTOKATALIZATORA PRI RAZLIČITIM KONCENTRACIJAMA KATALIZATORA
TIJEKOM RAZGRADNJE ACID BLUE 25 BOJILA**

SAŽETAK:

Otpadne vode ekološki su problem zbog različitih organskih spojeva čija prisutnost nije poželjna. Stoga se prije ispuštanja u okoliš moraju obraditi različitim metodama i procesima – mehaničkim uklanjanjem onečišćenja, fizikalnim, biološkim i kemijskim metodama. Napredni oksidacijski procesi (AOP) jedna su od mogućnosti obrade otpadnih voda. Među njima je i fotokataliza, koja uključuje razgradnju onečišćenja katalizatorima pod utjecajem svjetla.

Kako TiO₂ ima ograničeno djelovanje pod vidljivom svjetlošću zbog velike širine zabranjene zone, kemijskom oksidacijskom polimerizacijom sintetizirani su kompozitni fotokatalizatori vodljivog polimera poli(3,4-etilendioksitiofena) (PEDOT) i TiO₂ uz oksidans FeCl₃. Kompoziti su sadržavali različite omjere PEDOT-a i TiO₂ jer su sintetizirani uz omjere monomera i nanočestica TiO₂ 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:10 i 1:20. Kompozitni fotokatalizatori su karakterizirani FTIR spektroskopijom te UV/Vis spektroskopijom. Fotokatalitička aktivnost ispitana je praćenjem razgradnje Acid Blue 25 (AB25) bojila u vodi uz simulirano Sunčevo zračenje. Tijekom procesa fotokatalize obezbojenje je praćeno određivanjem promjene apsorbancije korištenjem UV/Vis spektrofotometra, a proces mineralizacije AB25 bojila praćen je mjerenjem ukupnog organskog ugljika (TOC).

Rezultati ispitivanja pokazali su kako se povećanjem koncentracije katalizatora povećava učinkovitost fotokatalize i povećava se prividna brzina razgradnje. Daljnje povećanje koncentracije fotokatalizatora nema učinka na aktivnost fotokatalizatora zbog povećanja mutnoće suspenzije jer dolazi do smanjenja transmisije svjetlosti što ima negativan učinak na razgradnju bojila.

Ključne riječi: fotokataliza, napredni oksidacijski procesi, poli(3,4-etilendioksitiofen), titanijev dioksid, Acid Blue 25

TESTING THE EFFICIENCY OF PEDOT/TiO₂ COMPOSITE PHOTOCATALYST AT DIFFERENT CONCENTRATION OF THE CATALYST DURING THE DECOMPOSITION OF ACID BLUE 25 DYE

SUMMARY

Wastewaters are an ecological issue because of different organic compounds whose presence is not wanted. Before discharging them into the effluent they must be treated properly with different methods and processes, such as mechanical removal of impurities, physical, biological and chemical methods. Advanced oxidation processes (AOP) are one of the possibilities for wastewater treatment. Among them is photocatalysis, which involves catalyzed pollutant decomposition under the influence of solar irradiation.

Since TiO₂ has limited efficiency under visible light due to large band gap, composite photocatalysts of conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and TiO₂ with oxidant FeCl₃ were synthesized by chemical oxidative polymerization. Composites had different PEDOT:TiO₂ ratios as they were synthesized with the ratio of EDOT monomer and TiO₂ nanoparticles 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:10 and 1:20. Composite photocatalysts were characterized by FTIR spectroscopy and UV/Vis spectroscopy. The photocatalytic efficiency of the synthesized nanocomposite photocatalysts was examined by monitoring the removal of Acid Blue 25 (AB25) dye under the simulated solar irradiation. During the photocatalysis process the discoloration was monitored by measuring the absorbance with UV/VIS spectrophotometer, while the mineralization process was monitored by measuring the total organic carbon (TOC).

The results of the experiment showed that an increase of the concentration of the catalyst increases the efficiency of the photocatalysis and the apparent first-order rate constant. Further increase of the photocatalysts concentration does not have an effect on the photocatalyst activity since the turbidity increases which results in the reduction of light transmission that has a negative effect on the dye decomposition.

Key words: photocatalysis, advanced oxidation processes, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), titanium dioxide, Acid Blue 25

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO	2
2.1.	Onečišćenje vodenog okoliša	2
2.1.1.	Onečišćivala vodenog okoliša	3
2.1.2.	Organska bojila.....	4
2.2.	Metode obrade otpadnih voda	6
2.2.1.	Fotokataliza	7
2.2.2.	Mehanizam djelovanja fotokatalizatora	8
2.2.3.	Oksidacijski procesi u pročišćavanju otpadnih voda	9
2.2.4.	Titanijev oksid.....	11
2.2.5.	Vodljivi polimeri	12
2.2.6.	Poli(3,4-etilendioksitiofen).....	15
2.3.	Karakterizacija fotokatalizatora.....	17
2.3.1.	FTIR spektroskopija.....	17
2.3.2.	Elektrovodljivost	18
2.3.3.	UV/Vis spektroskopija	19
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1.	Materijali.....	21
3.2.	Sinteza PEDOT/TiO ₂ fotokatalizatora.....	22
3.3.	Metode karakterizacije.....	23
3.3.1.	FTIR spektroskopija.....	23
3.3.2.	UV/Vis spektroskopija	23
3.3.3.	Elektrovodljivost	23
3.4.	Fotokatalitička aktivnost.....	25
3.4.1.	Ukupni organski ugljik.....	26

4.	REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1.	FTIR spektroskopija	27
4.2.	UV/Vis spektroskopija.....	30
4.3.	Fotokatalitička aktivnost.....	34
4.3.1.	Ukupni organski ugljik.....	36
5.	ZAKLJUČCI.....	38
6.	LITERATURA	39
7.	ŽIVOTOPIS	42

1. UVOD

Razvojem industrije i gospodarstva dolazi do stvaranja mnogih novih materijala i kemijskih spojeva koji se svakodnevno upotrebljavaju. Posljedica tog tehnološkog i gospodarskog napretka je velika količina otpadne vode. Zbog toga se u današnje vrijeme sve više vodi briga o mjerama zaštite, ali i pročišćavanja vode kako bi se spriječio veći negativan utjecaj na okoliš. Novija istraživanja se usmjeravaju na poboljšanje ekonomičnosti postojećih procesa i na njihovu ekološku prihvatljivost. [1]

Otpadne vode prije ispuštanja u vodotoke moraju zadovoljiti zakonske propise o dozvoljenim koncentracijama organskih i anorganskih tvari, stoga su se razvile razne metode obrade otpadnih voda. Pored klasičnih metoda obrade voda, kao što su: biološke, fizikalne, fizikalno-mehaničke, kemijske razvijaju se i neke nove kao što su napredni oksidacijski procesi (AOP). Prednost AOP postupaka za pročišćavanje otpadnih voda je u tome što dolazi do razgradnje onečišćivala te nakon procesa nije potrebno daljnje zbrinjavanje otpada kao što je to slučaj kod tradicionalnim metodama. Nedostatak AOP metoda je što one ne mogu ukloniti i razgraditi visoke koncentracije onečišćenja, do cca 80 mg/l. U napredne oksidacijske procese ubrajamo i fotokatalizu koja uključuje upotrebu poluvodiča. Titanijev dioksid kao poluvodič dobar je izbor katalizatora svoje isplativosti, kemijske i toplinske stabilnosti, inertnosti i mogućnost ponovnog korištenja. Kako bi se fotokatalizator TiO_2 aktivirao potrebno ga je izložiti UV zračenju, zato što energija zračenja vidljivog dijela spektra nije dovoljna da omogući prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Taj nedostatak pokušava se riješiti dopiranjem TiO_2 različitim metalima, ali i razvojem polimernih kompozita s fotokatalitičkim djelovanjem u vidljivom dijelu spektra. Prednost vodljivih polimera je to što se njihova kemijska, fizikalna i optička svojstva mogu prilagoditi odgovarajućom strukturom. Također, mogu biti fotosenzibilni, što znači da se aktiviraju apsorpcijom energije iz vidljivog dijela zračenja. Dopiranje poluvodiča fotokatalizatora TiO_2 fotosenzibilnim vodljivim polimerom omogućuje se injektiranje elektrona iz vodljivog polimera u vodljivu vrpcu TiO_2 . Time se fotokatalizator aktivira te je moguće nastajanje radikala koji sudjeluju u razgradnji organskog onečišćenja. [2]

Cilj rada je bio je ispitati efikasnost sintetiziranog PEDOT/ TiO_2 fotokatalizatora tijekom razgradnje Acid Blue 25 bojila, gdje se mijenjala koncentracija fotokatalizatora, a koncentracija organskog onečišćenja bila konstantna.

2. OPĆI DIO

2.1. Onečišćenje vodenog okoliša

Razvojem industrijske proizvodnje u svijetu, sintezom raznih kemijskih tvari i proizvodnjom različitih pripravaka raste i opasnost od onečišćivala koja narušavaju kvalitetu vodenog okoliša. [3] Uzroci zagađenja površinskih i podzemnih voda značajno su se mijenjali u posljednja dva stoljeća, paralelno s industrijskim razvojem. [4] U onečišćenim vodama mogu biti prisutni brojni anorganski i organski spojevi koji umanjuju kvalitetu vode.

Postoje mnogi različiti načini onečišćenja vodenog okoliša. Organske tvari koje sadrže dušik i fosfor uzrokuju pojačani rast algi te iscrpljuju kisik iz vode. Mineralne soli i metali otrovni su za vodeni svijet, kao što su ribe i školjkaši, a njihovim trovanjem posljedice se mogu očitovati na ostatku hranidbenog lanca. Također postoje i organska mikro onečišćivala koji su opasni za vodenu faunu te onima koji se njome hrane. Neka zagađivala mogu utjecati i na samo razmnožavanje morske faune i posljedično se poremećuje struktura zajednice u vodenome svijetu. Mikroorganizmi iz otpada mogu uzrokovati zarazne bolesti vodenih i kopnenih bića. Vodeni okoliš može se onečistiti i radioaktivnim tvarima, suspendiranim česticama i fizikalno-kemijskim promjenama. Suspendirane čestice u vodi u prevelikoj koncentraciji smanjuju prodiranje svjetla u vodu te tako negativno utječu na rast biljaka i mikroorganizama koji fotosintetiziraju. Fizikalno-kemijske promjene mogu biti toplinsko onečišćenje, kao i promjena pH vrijednosti ili promjena boje, okusa i mirisa vode. [5]

Da bi se voda štitila od onečišćenja, potrebno je nadzirati onečišćenje voda, planirati i otklanjati uzročnike onečišćenja. Problemu onečišćenja vodenog okoliša treba pristupiti integralno te uskladiti djelatnosti vodoopskrbe, kontrole vodotoka, zaštite voda od zagađivanja privrednim i razvojnim djelatnostima, kao što su poljoprivreda, energetika i industrija.[4]

2.1.1. Onečišćivala vodenog okoliša

Onečišćivala mogu biti različitog porijekla budući da mogu doći iz domaćinstva (komunalni otpad) ili industrije, a mogu se dijeliti i prema kemijskom sastavu organska ili anorganska. Nadalje, s obzirom na to kako je onečišćenje dospjelo u okoliš dijele se na prirodne i androgene, a prema tome kako su ispušteni u vodu izvori onečišćenja mogu biti točkasta ili difuzna. Točkasto onečišćenje se ispušta u prirodu na određenom mjestu. Mogući izvori su istjecanje iz uređaja za obradu otpadnih voda, elektrana, odlagališta otpada, istjecanje nafte iz cjevovoda. Potrebno je spriječiti daljnje ispuštanje iz točkastog izvora onečišćenja ulaganjem u nadzor i obradu otpadnih ispusta. Difuzno onečišćenje javlja se tamo gdje se štetna tvar upotrebljava u velikim količinama pa se ona rasprši na većem području. Takve je izvore mnogo teže odrediti, a raspršenje se sprječava promjenom načina uporabe i upravljanjem zemljišta. Primjeri podrijetla onečišćenja i vrste onečišćenja nalaze se u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Podrijetlo onečišćenja i vrste onečišćenja [6]

PODRIJETLO	VRSTE ONEČIŠĆENJA
Kućanstva	masti, proteini, ugljikohidrati, suspendirane tvari
Klaonica	proteini, suspendirane tvari
Šećerana	ugljikohidrati, suspendirane tvari
Mljekarstvo	ugljikohidrati, proteini, masti
Destilerije	ugljikohidrati, proteini, suspendirane tvari
Tvornica celuloze	ugljikohidrati, lignin, sulfati, suspendirane tvari
Tekstilna industrija	bojila
Proizvodnja guma	organske tvari, aditivi
Kožarska industrija	proteini, sulfidi, suspendirane tvari
Škrobara	ugljikohidrati, proteini

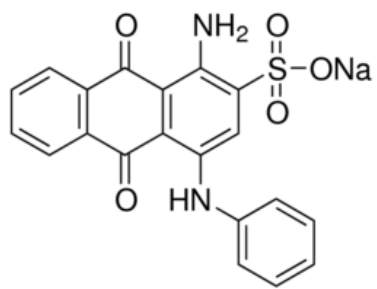
2.1.2. Organska bojila

Bojila su organski spojevi koji mogu selektivno apsorbirati svjetlost u vidljivom dijelu spektra te mogu obojiti različite materijale vežući se na njih fizičkim silama ili kemijskom vezama. [7] Svaka skupina organskih sintetskih bojila ima jednaku osnovnu strukturu, a razlikuju se u položaju, tipu i broju supstituenta vezanih na osnovnu strukturu. Njihovo je područje primjene veoma široko, pošto svaki materijal zahtjeva specifičnu vrstu bojila. Prema području primjene bojila su podijeljena u četiri skupine, kao što je prikazano u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Područja primjene organskih sintetskih bojila [7]

GRUPA BOJILA	OBILJEŽJE	PRIMJENA
Tekstilna	Bojenje prirodnih i sintetskih tekstilnih vlakana	Pamuk, vuna, svila, poliester, acetat, poliakril, poliamid, itd
Ne-tekstilna	Bojenje različitih materijala	Koža, krzno, kosa, papir, hrana, fotografija, guma, plastične mase, premazi, slikarske boje, ulja, masti
Funkcionalna	UV i IR aktivne molekule posebno dizajnirane za primjenu u visokim tehnologijama	Slikovne tehnologije, laser tisak i fotokopiranje, ink jet tisak, termički tisak, solarne ćelije, fluorescentni senzori
Optička bijelila	Slabo ili neobojeni organski spojevi koji u otopini ili na supstratu apsorbiraju UV svjetlo (300-430 nm) i reemitiraju većinu apsorbirane energije kao plavo fluorescentno svjetlo (400-500 nm)	Primjena u industrijama tekstila, deterdženata, papira, plastike i sintetskih vlakna

Neki spoj je obojen zbog prisutnosti određenih nezasićenih grupa, koje su nazvane kromofori ($-N=N-$, $-C=O$, $-N=O...$) i povezane su konjugiranim dvostrukim vezama. Acid Blue 25 je antrakinonsko bojilo, a kromofor je karbonilna grupa ($C=O$) u strukturi antrakinona te je u kiseloj primjenskoj grupi. Glavna primjena kiselih bojila je za bojenje vlakana životinjskog podrijetla, posebice vune i svile, koja se boje direktno iz kisele kupelji. Koriste se i za bojenje najlona i modificiranih akrilnih vlakana. U svojoj strukturi ima hidrofilnu grupu koja ga čini topljivim i određuje primjenska svojstva. [7]



Slika 2.1. Strukturna kemijska formula Acid Blue 25 bojila

2.2. Metode obrade otpadnih voda

Otpadne vode razlikuju se po svom podrijetlu te se ovisno o tome i različito obrađuju. Prema podrijetlu se mogu podijeliti na kućanske (komunalne), industrijske (tehnološke) i oborinske (Zakon o vodama, NN 56/13). Ovisno o opterećenju mogu biti slabo, srednje i jako opterećene, a prema biološkoj razgradivosti lako, srednje, teško razgradive i toksične. Svrha je klasične obrade otpadne vode smanjiti vrijednost biokemijske potrošnje kisika, ukloniti suspendirane tvari i patogene mikroorganizme. Dodatna obrada služi za uklanjanje toksičnih i otopljenih tvari te nerazgradivih spojeva. Postupci obrade ovise o količini i sastavu otpadne vode, a metode obrade dijelimo na primarne, sekundarne i tercijarne. [6]

Primarnom obradom uklanjaju se organske i anorganske taložne i plutajuće tvari sedimentacijom i flotacijom. Tim fizikalno-kemijskim procesima uklanja se 50-70% ukupnih suspendiranih tvari i 65% ulja i masti. Dio organskog dušika i fosfora te teških metala vezanih na krute tvari se ukloni tijekom primarne obrade voda, ali koloidni i otopljeni sastojci zaostaju. [8]

Sekundarna obrada odvija se primjenom bioprocesa u aerobnim ili anaerobnim uvjetima. Mikroorganizmi se kontrolirano dodavaju i rastu, te uz pomoć kisika oksidiraju organsko onečišćenje na prihvatljivu razinu. U tu svrhu koriste se filtri sa nasađenim mikroorganizmima, rotirajući biološki reaktori i procesi s aktivnim muljem. Ovi procesi imaju široku upotrebu i ekonomski su prihvatljivi, ali su relativno spori i ne uklanjaju toksične organske spojeve. [9]

Nakon sekundarne obrade ukoliko izlazna voda nije ispunila specifične zahtjeve kvalitete ide na tercijarnu obradu. Ona uključuje primjenu kemijskih procesa kojima se uklanjaju suspendirane tvari, otopljene organske i anorganske tvari te bakterije i virusi. Kemijski procesi mogu biti klasični procesi kemijske oksidacije (dodatak oksidacijskog sredstva u otpadnu vodu kako bi se prisutno onečišćivalo oksidiralo, odn. razgradilo) i napredni oksidacijski procesi.

Napredni oksidacijski procesi temelje se na upotrebi različitih oksidacijskih tvari koje mogu u potpunosti mineralizirati (razgraditi do CO_2) većinu organskih tvari. Ove tehnologije se temelje na stvaranju hidroksilnog ($\text{HO}\cdot$) radikala i njegove reakcije s organskim tvarima. Prednost oksidacijskih metoda sa hidroksilnim radikalom je što mogu oksidirati širok spektar organskih spojeva (kiseline, alkohole, aldehide, ketone, amine, etere, itd.). [10]

2.2.1. Fotokataliza

Riječ fotokataliza grčkog je podrijetla i sastoji se od dva dijela – prefiksa foto (grč. *phos*: svjetlo) i riječi kataliza (grč. *katalyo*: rastaviti). Pojmom fotokatalize opisuju se procesi u kojima se koristi svjetlost kako bi se aktivirala supstanca – fotokatalizator – koji mijenja brzinu kemijske reakcije bez da sudjeluje u njoj. Po IUPAC-u, fotokataliza je definirana kao katalitička reakcija u kojoj katalizator ili supstrat apsorbira svjetlo. Fotokatalitičke reakcije mogu biti homogene ili heterogene. Posebno je zanimljiva heterogena kataliza zbog svog potencijalnog korištenja u raznim ekološkim i energetski povezanim primjenama kao i u organskoj sintezi. [11][12]

Moderne homogene i heterogene fotokatalitičke metode pročišćavanja vode onečišćenih organskim tvarima baziraju se na oksidaciji. Organsko onečišćenje oksidira se molekularnim kisikom, ozonom i vodikovim peroksidom pod utjecajem UV ili sunčeve svjetlosti uz prisutnost otopljenog, suspendiranog ili imobiliziranog fotokatalizatora. Prednost ovakvog načina obrade otpadnih voda je jednostavnost, efikasnost i mogućnost korištenja sunčeve svjetlosti.

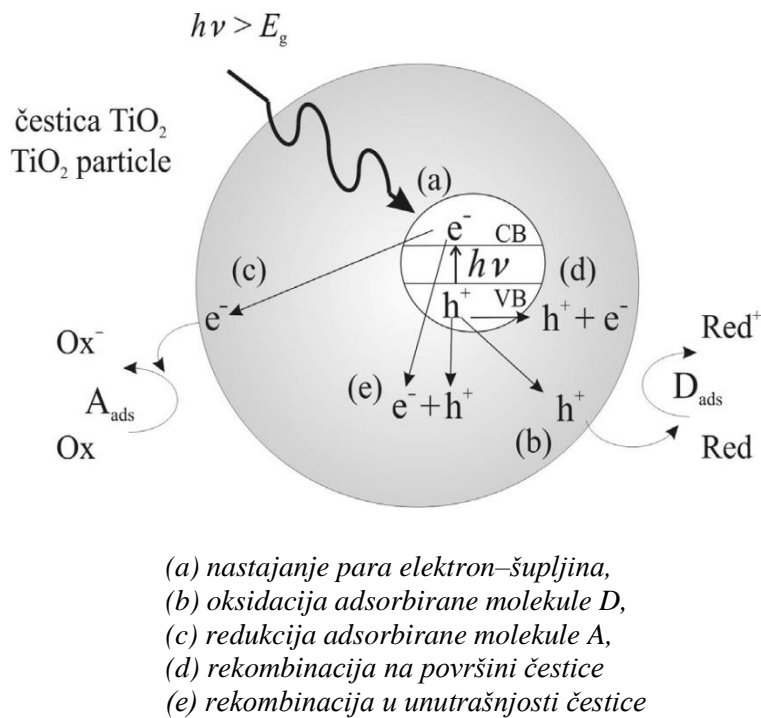
Homogena fotokataliza je fotokataliza koja se odvija u jednoj fazi. Takve procese možemo naći u prirodi. Primjer homogene fotokatalitičke reakcije je prirodno samopročišćavanje vode UV komponentom sunčeve svjetlosti na hidrokomplesima prijelaznih metala (željezo, bakar, krom, itd.) u višem oksidacijskom stanju.

Heterogena fotokataliza se odvija u najmanje dvije različite faze. Sve se više istražuje heterogena fotokataliza na poluvodičkim materijalima. Koristi se u procesima pročišćavanja vode od onečišćenja prirodnog i antropogenog podrijetla, umjetnoj fotosintezi, razvijanju metoda skladištenja sunčeve energije i fotokemijske razgradne vode, ali i mnogim drugim. [12]

Fotokatalitičko djelovanje može biti potaknuto UV ili VIS (vidljivom) svjetlošću. UV svjetlost je dio elektromagnetskog spektra koji obuhvaća valne duljine 100-400 nm, a zbog svoje visoke energije ima mogućnost raskidanja kemijskih veza unutar molekule. Prema tome koja je valna duljina UV zračenja, razlikujemo UV-a (dugovalno), UV-B (srednjevalno), UV-C (kratkovalno) i V-UV (vakuum). [14] Vidljiva svjetlost obuhvaća valne duljine od 400-700 nm. Samo 5% prirodnog sunčevog svjetla je UV zračenje koje je pogodno za proces fotokatalize, što dovodi do velikog smanjenja djelotvornosti procesa.

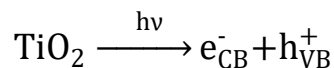
2.2.2. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). One su odijeljene energetske područjem koji ne sadrži za elektrone dopuštene energetske nivoe – tzv. zabranjena zona (E_g). Potrebna energija za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpca ovisi o širini zabranjene zone.



Slika 2.2.1.2. Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO_2 [14]

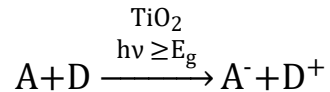
Ako se TiO_2 izloži djelovanju energije $h\nu$ koja je veća ili jednaka od energije zabranjene zone poluvodiča, elektron e^-_{CB} pobuđuje se iz valentne u vodljivu vrpca, pri čemu nastaje šupljina, h^+_{VB} :



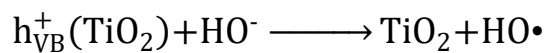
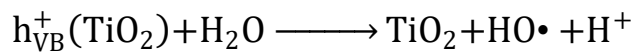
Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. Nastali par ($e^-_{\text{CB}} - h^+_{\text{VB}}$) može sudjelovati u prijenosu naboja 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.

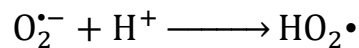
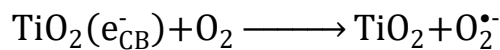
Heterogena se fotokataliza temelji na nastajanju parova elektron-šupljina, kao na slici 2. Ako je na površini prisutan elektron akceptor A u reakciji s fotogeneriranim elektronima vodljive vrpce, nastaje A⁻, a šupljina može primiti elektron od molekule donora D koja se oksidira.



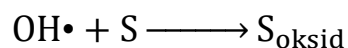
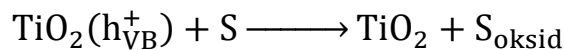
Šupljine valentne vrpce reagiraju s adsorbiranom vodom kao elektron donorom ili s OH⁻ pri čemu nastaju hidroksilni radikali :



Na površini fotokatalizatora elektron akceptor O₂ reagira s elektronima vodljive vrpce pri čemu nastaje superoksid radikal anion odnosno hidroperoksidni radikal:



Razgradnja onečišćivala (S) može se odvijati direktnom oksidacijom šupljinama na površini fotokatalizatora ili indirektnom oksidacijom nastalim hidroksilnim radikalima što je prikazano sljedećim jednadžbama.[15][16]



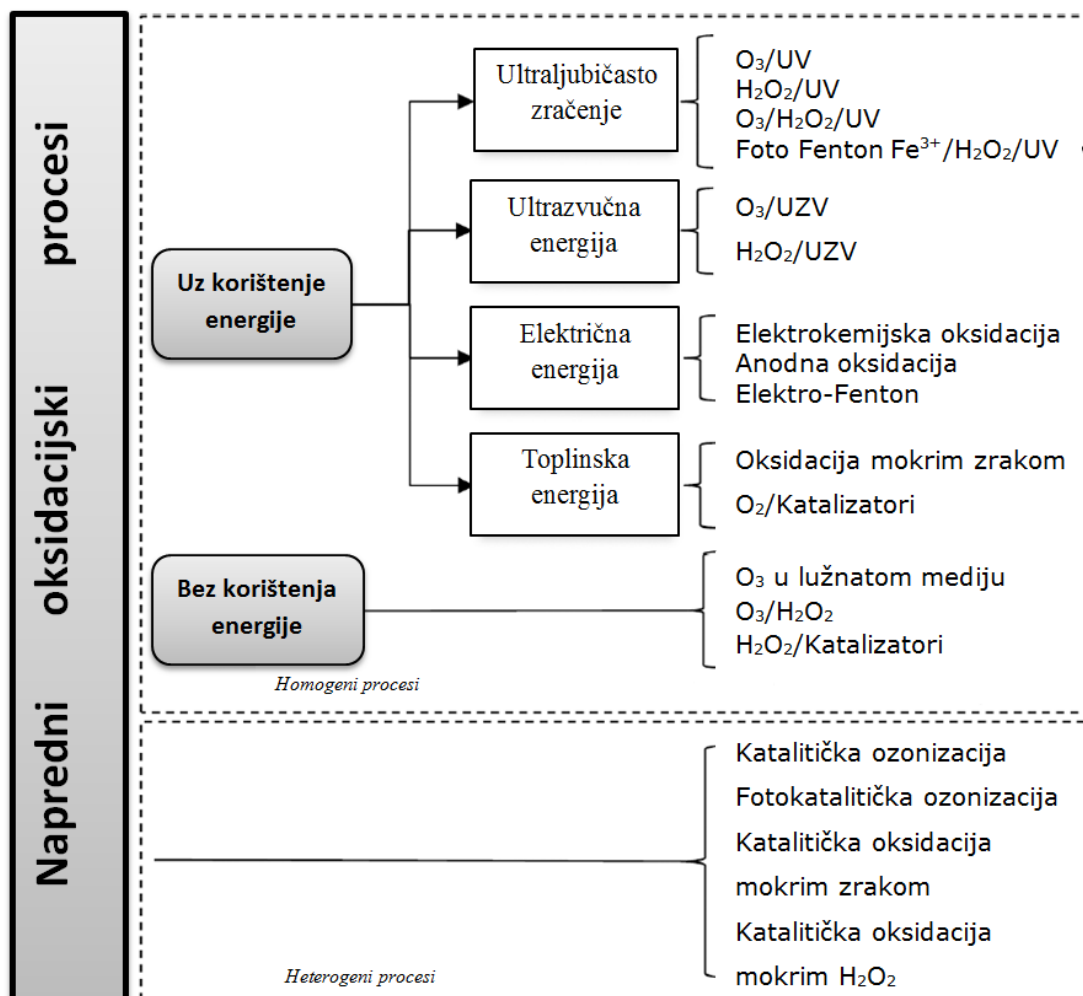
2.2.3. Oksidacijski procesi u pročišćavanju otpadnih voda

Razne organske tvari iz otpadnih voda prisutne su u niskim koncentracijama, ali se lako akumuliraju i nisu biorazgradive. Stoga se razvijaju nove metode uklanjanja onečišćivala, kao što su napredni oksidacijski procesi, čija se uporaba široko proučava i industrijski je primjenjiva, ali se još uvijek aktivno razvija.

Oksidacijski procesi temelje se na uporabi različitih oksidacijskih tvari koje mogu u potpunosti mineralizirati (razgradnjom do CO_2) većinu organskih tvari. Zajedničko je ovim tehnologijama to da stvaraju hidroksilni radikal ($\text{HO}\cdot$) koji potom reagira sa organskim tvarima. Radikali su reaktivniji nego druge oksidirajuće vrste koje se koriste u oksidativnom smanjenju onečišćivala u vodi za piće i otpadnim vodama, a mogu oksidirati različite organske spojeve poput kiselina, alkohola, aldehida, ketona, aromata, amina, etera i dr.

Oksidacijske procese razlikujemo po vrsti procesa koji se odvija: fotokemijski degradacijski proces (UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), fotokataliza (TiO_2/UV , foto-Fenton) ili kemijski oksidacijski proces (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Također razlikujemo i homogene i heterogene procese, a homogene procese dijelimo na one koji koriste vanjski izvor energije ili ne. (slika 2.3).

Nedostatak naprednih oksidacijskih procesa je visoka cijena takvih procesa. Također, postoje specijalni zahtjevi s obzirom na sigurnost jer se koriste vrlo reaktivne kemikalije (O_3 i H_2O_2) i jaki izvori energije (UV lampa). [10]



Slika 2.3. Klasifikacija naprednih oksidacijskih procesa

2.2.4. Titanijev oksid

Titanijev dioksid (TiO₂) koristi se za pročišćavanje zraka, solarne energetske pretvorbe, pročišćavanje otpadnih voda, zbog svoje visoke fotokatalitičke aktivnosti, niske cijene, netoksičnosti i izvrsne svjetlosne stabilnosti. Biološki je i kemijski inertan. Učinkovito ubrzava reakcije, nije opasan po ljude ni okoliš te je pristupačan cijenom. [17]

Velika fotokatalitička aktivnost u konvencionalnom postupku obrade vode proizlazi iz velike slobodne površine TiO₂ nanočestica. Glavni problem korištenja nanočestica je uklanjanje suspendiranih čestica u vodi, što stvara sekundarno onečišćenje te povećavanje operativnih troškova zbog provođenja filtracije.[18]

TiO₂ prirodno nalazimo u tri alotropske modifikacije - rutil, anatas i brukit, s time da posljednji nije fotokatalitički aktivan. Anatazni oblik ima energiju zabranjene zone od 3,23 eV što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u UV dijelu spektra ($300 < \lambda < 390$ nm), a rutilni od 3,02 eV ($300 < \lambda < 411$ nm). Anatazni oblik je znatno aktivniji, dok rutilni oblik ima određene prednosti u odnosu na anatazni. Kod anataznog oblika pri valnim duljinama iznad 385 nm dolazi do pada aktivnosti. Najčešće korišteni materijali su nano- i mikro- strukturirane čestice koje imaju veliku specifičnu površinu, veliki volumen i veličinu pora. [19][20]

TiO₂ fotokatalizator uglavnom apsorbira fotone UV-zračenja zbog svoje široke zabranjene zone. Zbog male količine UV zračenja u sunčevoj svjetlosti, nastoji se promjeniti prag apsorpcije TiO₂ iz UV u područje vidljivog spektra. To se postiže različitim postupcima kao što su dopiranje TiO₂ spojevima metala, uparivanje TiO₂ s bliskim poluvodičima, dopiranje TiO₂ kationima i anionima. [19]

2.2.5. Vodljivi polimeri

Električni vodljivi polimeri kombiniraju električna svojstva metala s prednostima polimera kao što su niža masa, jednostavnije oblikovanje, otpornost na koroziju, niža cijena. Stoga su našli primjenu u svakodnevnom životu sa širokim rasponom proizvoda.

Prvo veliko otkriće u polju elektriciteta vodljivih polimera (1978.god.) bio je poliacetilen (PA). Otkriveno je da pokazuje drastično povećanje vodljivosti nakon tretiranja, gdje dolazi do oksidacije i redukcije. Takve reakcije uključuju visoku vodljivost te se još zovu p- i n- dopiranje. Otkriće vodljivog konjugiranog PA potaknulo je različita istraživanja za nove vodljive polimerne sustave, pošto PA nije bio pogodan za tehničku primjenu zbog nestabilnosti na zraku i zahtjevne sinteze. Rezultati tih istraživanja su danas poznati mnogi vodljivi polimeri: polipirol (PPY), poliftalamid (PPA), poli(fenilen-sulfid) (PPS), poli(para-fenilen) (PPP), polifuran (PFU), poliakrilonitril (PAN) i njihovi derivati. Oni međusobno dijele mnoga zajednička svojstva: konjugiranu strukturu, planarnost i veliki anizotropni omjer (vodljivost unutarnjih lanaca je veća nego vodljivost vanjskih lanaca). Širok raspon vodljivosti ovisi o dopiranju, poravnanju polimernih lanaca, konjugiranoj duljini i čistoći uzoraka.

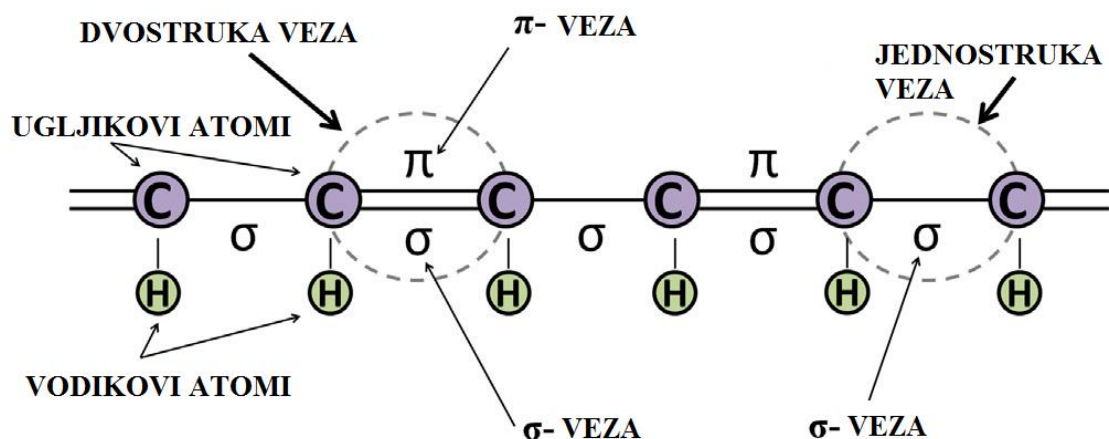
Električki vodljive polimere za razliku od anorganskih poluvodiča karakteriziraju njihove molekule koje nemaju pravilan, uređen poredak (strukturu). Molekularno svojstvo polimera omogućuje gibanje elektrona duž pojedine makromolekule, što znači da čak i ako je polimerni materijal savršeno kristalan, njihovo svojstvo vodljivosti bit će posljedica cjelokupnog osnovnog stanja molekula. [21]

Vodljivi polimeri po svojoj su strukturi dopirani polimeri s konjugiranim dvostrukim vezama, omogućuju izvrsnu kontrolu električnog podražaja, posjeduju vrlo dobra električna i optička svojstva. Prenose naboj u istoj mjeri kao električni vodiči i poluvodiči. Mogu biti biokompatibilni, biorazgradivi i porozni. Velika prednost vodljivih polimera su njihova kemijska, električna i fizikalna svojstva koja se mogu prilagoditi određenoj primjeni. [22]

U tradicionalnim polimerima kao što npr. polietilen, valentni elektroni su vezani u sp^3 hibridizirane kovalentne veze. Takvi elektroni nemaju „slobodu“ te ne doprinose elektrovodljivosti materijala. Polimer je vodljiv ukoliko ima konjugiran sustav π veza ili ako je dopiran.

Polimeri koji imaju konjugiran sustav π veza imaju sp^2 hibridizirane ugljikove atome. Jedan valentni elektron je u p_z orbitali, koja je okomita na ostale tri sigma veze. Te se p_z orbitale međusobno preklapaju u delokaliziran set orbitala duž cijele molekule. Ovakvi polimeri se smatraju poluvodičima. [23]

Način dobivanja vodljivog polimera povezana je s njegovom strukturom. Polimeri posjeduju konjugiranu strukturu, odnosno sastoje se od niza naizmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza. Jednostruka i dvostruka veza posjeduju kemijsku jaku, lokaliziranu σ -vezu, dok dvostruka veza uz σ -vezu sadrži i slabu lokaliziranu π – vezu. p -orbitale u π vezama se međusobno preklapaju te na taj način omogućuju elektronima delokalizaciju i slobodno kretanje između atoma.

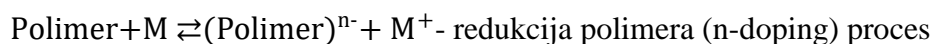


Slika 2.4. Konjugirana struktura – naizmjenične jednostruka i dvostruka veza [23]

Dopiranje polimera je postupak oduzimanja elektrona (oksidacija) ili dodavanje elektrona (redukcija) iz materijala. Postoje dva načina dopiranja – oksidacija halogenim elementom (p-dopiranje) ili redukcijom s alkalijskim metalom (n-dopiranje). Dopiranjem polimera stvaraju se šupljine u strukturi kojima se kreću elektroni, te tako prenose električnu struju. Ovi polimeri se smatraju vodičima.[23]

Ključni faktor vodljivosti polimera je dopiranje, tj. postupak oksidacije ili redukcije polimera, pošto se tim postupkom konjugirani polimeri dovode u vodljivo stanje. Reakcija dopiranja organskih konjugiranih polimera je reakcija prijenosa naboja, što za posljedicu ima djelomičnu oksidaciju ili redukciju polimera, umjesto stvaranja šupljina kao kod dopiranja anorganskih poluvodiča.

"Doping proces" u slučaju vodljivih polimera može se, dakle, svrstati u redoks procese sljedeće opće sheme:

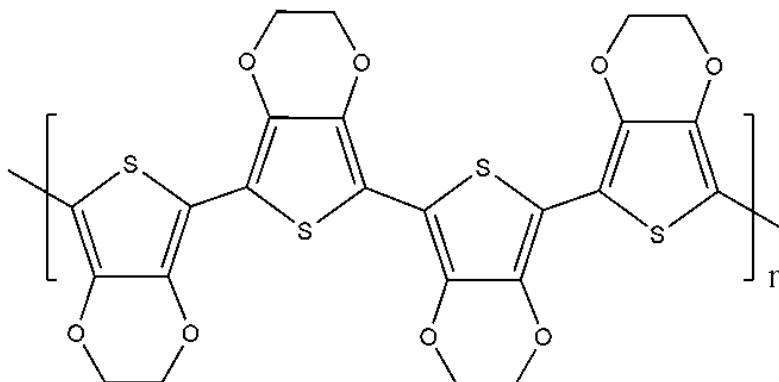


Polimer se sintetizira u oksidiranom odnosno vodljivom obliku i samo u prisustvu dopant molekule (negativnog naboja) njegova struktura se stabilizira i naboj elektrizira. Dopant (anion ili kation) se može ugraditi u polimer tijekom sinteze ili ugraditi naknadno.[23]

Ovisno o dopiranju konjugirani polimeri mogu se nalaziti u izolatorskom, poluvodičkom ili metalnom području vodljivosti.

2.2.6. Poli(3,4-etilendioksitiofen)

Kasnih 1980-ih znanstvenici u Bayer AG laboratoriju u njemaškoj sintetizirali su novi derivat – poli(3,4-etilendioksitiofen), koji ima osnovnu strukturu kao na slici 2.5.



Slika 2.5. Struktura PEDOT-a

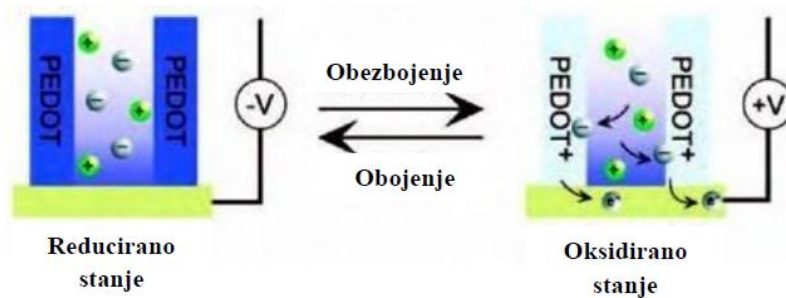
PEDOT se može sintetizirati kemijski ili elektrokemijski, pomoću oksidacijskih kemijskih reagensa ili elektrokemijskim polimerizacijskim metodama. PEDOT u svom oksidiranom stanju ima visoku vodljivost (300 S cm^{-1}). Sinteza PEDOT-a i njegovih derivata može se podijeliti na: oksidacijsku kemijsku polimerizaciju EDOT monomera i elektrokemijsku polimerizaciju EDOT monomera.

U klasičnoj kemijskoj polimerizaciji EDOT monomera koristi se oksidacijski agens, kao što je npr. FeCl_3 . Reynolds i Kumar su došli do zaključka da se omjerom $[\text{FeCl}_3]/[\text{monomer}]$ koji je veći od dva, dobiva PEDOT koji je djelomično netopiv u organskim otapalima što je rezultat *crosslinking-a* tijekom polimerizacije. Ukoliko je omjer $[\text{FeCl}_3]/[\text{monomer}]$ veći od pet, dobiva se netopiv polimer. Osim FeCl_3 kao oksidacijsko sredstvo može se upotrijebiti i $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ koristeći imidazol kao bazu. Tako sintetiziran PEDOT je crn i netopiv, a vodljivost mu iznosi čak i do 550 S cm^{-1} nakon ispiranja s vodom i n-butanolom. Prednosti elektrokemijske polimerizacije nad kemijskom su debljina polimernog filma, odsustvo oksidacijskih i redukcijskih reagensa te kraći period polimerizacije. Tako dobiveni PEDOT je plavo-ljubičaste boje, stabilan u kiselj i alkalnoj sredini i dobre vodljivosti od 300 S cm^{-1} .

Obzirom na širinu zabranjene zone od 1,6-1,7 eV PEDOT se nalazi u plavom spektru, sa $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$. Na širinu zabranjene zone moguće je utjecati mijenjenjem stupnja preklapanja π orbitala uzduž lanca steričkim interakcijama kao i kontroliranjem električnog

karaktera π veza u odnosu na elektron donorske ili akceptorske supstituente koji utječu na HOMO i LUMO π -veze. Kontroliranjem širine zabranjene zone sintetizirani su polimeri na bazi EDOT-a plave, ljubičaste, crvene, narančaste, zelene i žute boje. Među reagensima kojima se kontrolira zabranjena zona su biofenil, vinilen i karbazol.

Povratni optički proces kod materijala s redoks formom različitog UV/Vis apsorpcijskog spektra naziva se elektrokromizam. Primjenom vanjskog izvora napona na takve materijale obojenost materijala se mijenja ovisno o oksidiranom ili reduciranom stanju materijala.



Slika 2.6. Elektrokromizam PEDOT-a [34]

PEDOT karakteriziraju odlična mehanička svojstva, dobra vodljivost te optičko svojstvo elektrokromizma. Iznos brzine promjene obojenosti PEDOT-a nije velika što ga ne čini komercijalno isplativim. Problem se rješava sintezom nano-cijevi definiranih struktura, čija je debljina 10-20 nm, a brzina promjene obojenosti 10 ms. Najvažnije svojstvo PEDOT nano-cijevi je jak kontrast boja mikrometarske magnitude, te je tako sintetizirani PEDOT komercijalno isplativ. [24]

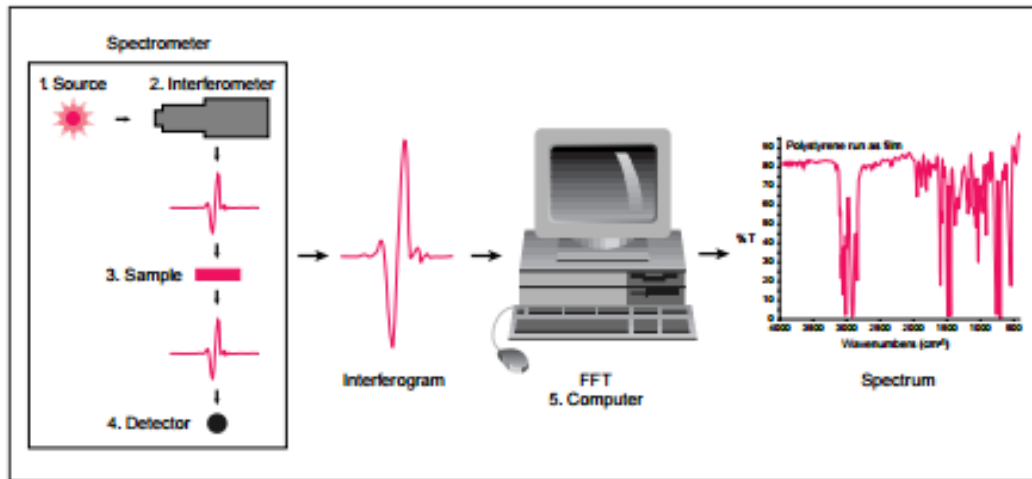
2.3. Karakterizacija fotokatalizatora

Svojstva polimernih materijala kao što su građa i struktura polimernog lanca, veličina i raspodjela molekulskih masa, kristalnost ili amorfnost i druga svojstva neizbježna za samu primjenu moguće je odrediti karakterizacijom. Tako se dobiva uvid u molekulsku i makromolekulsku strukturu polimera, ali i samog fotokatalizatora. Postoje razne metode kojima se doznaje više o sastavu i strukturi, a 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. Osim spektroskopskih metoda, raširene su i toplinske metode karakterizacije kao što su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i diferencijalna termalna analiza (DTA). Za karakterizaciju je važna i elektrovodljivost fotokatalizatora.

2.3.1. FTIR spektroskopija

FTIR spektroskopija, tj infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom je spektroskopija kojom se analiziraju sastavnice uzorka analizom apsorpcijskih ili emisijskih spektara infracrvenog zračenja. [25] Pomoću ove metode dobivaju se informacije o kemijskom sastavu i mikrostrukturi. Ova metoda omogućuje i praćenje određenih kemijskih reakcija i procesa kao što su sinteza i/ili degradacija polimera, te omogućuje kvantitativnu analizu polimera. [26]

Infracrveno zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje koje je veće od valne duljine vidljive svjetlosti, a manje valne duljine od radiovalova, što obuhvaća raspon valnih duljina od 620-780 nm. Infracrveno područje odgovara energiji koja u molekuli izaziva vibracije veza između različitih atoma. Kada je spoj izložen zračenju koje kontinuirano mijenja valnu duljinu, apsorbira u spektrometru upadno zračenje koje odgovara pojedinim molekulskim vibracijama. Vrijednosti maksimuma (pikova) ovise o malim promjenama strukture u molekuli (npr. cis- i trans- položaj, mijenja strukturu molekule te se tvari (spojevi) identificiraju međusobnim uspoređivanjem. Ovom tehnikom moguće je karakterizirati tvari koje su u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju.[27]



Slika 2.7. Princip rada FTIR spektroskopije

U suvremenim laboratorijima postoje tri osnovna tipa instrumenata za infracrvenu spektroskopiju: disperzni spektrometri (ili spektrofotometri), spektrofotometri s Fourierovom transformacijom (FTIR) te fotometri s filtrima. Prednost spektrofotometra s Fourierovom transformacijom za infracrveno područje je velika osjetljivost, razlučivanje te brzina sakupljanja podataka, dok je s druge strane nedostatak ovog spektrofotometra složenost instrumenta i visoka cijena. FTIR instrumenti ne sadrže disperzni element, te se sve valne duljine detektiraju i mjere simultano. [28][29]

2.3.2. Elektrovodljivost

Vodljivost se može jednostavno definirati iz Ohmovog zakona, $U=I \cdot R$, gdje je R otpor, I struja, a U napon prisutan u materijalu. Vodljivost ovisi o broju elektrona u materijalu te njihovoj pokretljivosti. Kod metala se pretpostavlja da su svi vanjski elektroni slobodni i prenose naboj.

Na vodljivost utječu sljedeći faktori: gustoća nosioca naboja, njihova pokretljivost, smjer, prisutnost aditiva koji povećavaju vodljivost i temperatura. Za PEDOT je potvrđeno da je veća elektrovodljivost povezana sa strukturom. Što je veća elektrovodljivost, to je veći stupanj kristaliničnosti i lanci su bolje usklađeni.

Elektrovodljivost se može izmjeriti cikličkom voltametrijom ili metodom četiri točke. Metoda četiri točke zasniva se na mjerenju električne otpornosti uz pomoć sonde na kojoj se

nalaze četiri žičice. Potrebno je prethodno napraviti uzorke u obliku pastila, na čijoj se površini ostvaruje kontakt žičica.

2.3.3. UV/Vis spektroskopija

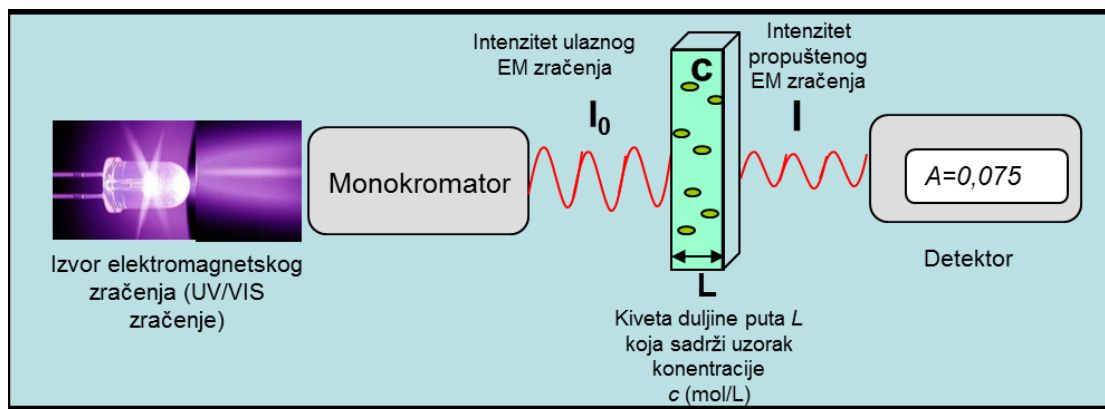
UV/Vis spektroskopija instrumentalna je metoda koja pruža informacije o kemijskom sastavu i strukturi tvari na temelju odjeljivanja, dokazivanja i mjerenja energijskih promjena u atomskim jezgrama, atomskom omotaču ili u molekulama nakon njihove interakcije s energijom. Ultraljubičasto zračenje (UV prema eng. ultraviolet) obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od one koje ima vidljiva svjetlost, ali većim od onih koje imaju neke X-zrake. UV svjetlost je u području valnih duljina od 200 do 400 nm, dok je Vis dio spektra u području valnih duljina od 400 do 800 nm.

UV/Vis spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz uzorak te ga uspoređuje s intenzitetom ulaznog zračenja. Prolaskom kroz uzorak intenzitet zračenja opada zbog apsorpcije zračenja određene frekvencije koja odgovara energiji točno određene veze u spoju dok će ostalo zračenje proći nesmanjenog intenziteta.

Prema Beer-Lambertovom zakonu vrijedi da je apsorbancija jednaka:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon c L$$

gdje je A apsorbancija, I_0 intenzitet upadnog svjetla, I intenzitet propuštenog svjetla, ϵ molarna apsorbivnost ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c koncentracija tvari u uzorku (mol L^{-1}) i L duljina kivete kroz koju prolazi svjetlost (cm).



Slika 2.8. Mjerenje apsorbancije UV/Vis spektrofotometrom

UV i Vis apsorpcijska spektrometrija primjenjuje se prvenstveno za kvantitativnu analizu. Prednost ove metode je široka primjenjivost za ogroman broj anorganskih, organskih i biokemijskih vrsta, a mnoge vrste koje ne apsorbiraju mogu se kemijskim reakcijama prevesti u derivate koji apsorbiraju. Koristi se za identifikaciju nepoznatih komponenata u uzorku, za praćenje procesa degradacije polimera, određivanja aditiva i stabilizatora.[27] Osjetljivost je do 10^{-5} M te velika selektivnost (često apsorbira samo jedna vrsta spoja), velika je točnost dobivenih podataka, jednostavna je i prikladne brzine. [29][30][31][33]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Tijekom eksperimentalnog rada korištne su sljedeće kemikalije:

3,4-etilendioksitiofen, EDOT	99%, Acros Organics molekulska masa: 142,18 g/mol
klorovodična kiselina, HCl	37%, Carlo Erba Reagents molekulska masa: 36,46 g/mol
željezov (III) klorid, FeCl₃	97%, Sigma-Aldrich molekulska masa: 162,21 g/mol
titanijev dioksid (TiO₂), Aeroxide P25	≥99,5%, Evonik nanoprah, veličina čestica: 21 nm molekulska masa: 97,87 g/mol
etanol, C₂H₆O	96%, Gram mol molekulska masa: 46,07 g/mol
Acid Blue 25 (AB25) C.I. 62055, C₂₀H₁₃N₂NaO₅S	Ciba Specialty Chemicals Inc molekulska masa: 461,38 g/mol
demineralizirana voda	pripremljena na Milipor Millipack, Direct Q-3 vodljivost < 1 μScm ⁻¹

3.2. Sinteza PEDOT/TiO₂ fotokatalizatora

Sinteza je provedena kemijskom oksidacijskom polimerizacijom s oksidansom FeCl₃ u omjeru monomera EDOT-a i oksidansa 1:1 ili 1:1,5 dok je omjer monomera i nanočestica TiO₂ bio 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:10, 1:20. Reakcije polimerizacije provedene su u šaržnom reaktoru volumena 500 mL. Nanočestice TiO₂ dispergirane su u otopini monomera u 450 mL 1,0 M HCl-a. Nakon 30 min miješanja na 300 min⁻¹ u reaktor je dodano 50 mL oksidansa otopljenog u 1,0 M HCl-u s kojim je započela polimerizacija. Reakcija se vodila 96 h na 25 °C u struji dušika uz konstantno miješanje. Nakon završetka polimerizacije čestice fotokatalizatora su odvojene centrifugiranjem, oprane su vodom i etanolom te nakon toga sušene 24 h na 60 °C. Podešavanjem količine TiO₂, monomera i oksidansa sintetizirani su kompozitni fotokatalizatori navedeni u tablici 3.1.

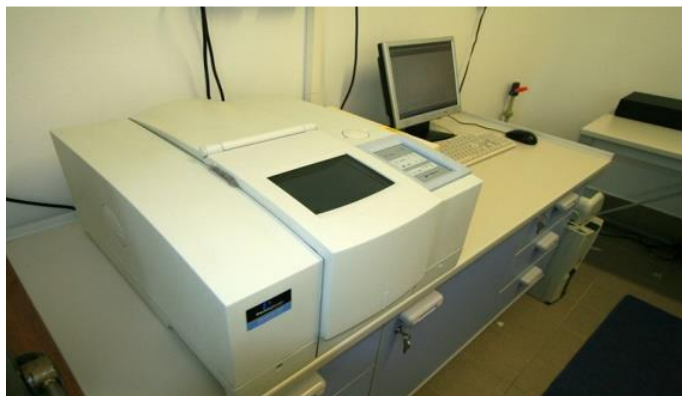
Tablica 3.1. Popis sintetiziranih kompozitnih fotokatalizatora

UZORAK	EDOT:TiO₂	EDOT:FeCl₃
PEDOT-TiO₂ 1:2	1:2	1:1
PEDOT-TiO₂ 1:3	1:3	1:1
PEDOT-TiO₂ 1:3 (1,5)	1:3	1:1,5
PEDOT-TiO₂ 1:4	1:4	1:1
PEDOT-TiO₂ 1:5	1:5	1:1
PEDOT-TiO₂ 1:10	1:10	1:1
PEDOT-TiO₂ 1:20	1:20	1:1

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. FTIR spektroskopija

Mjerenja su provedena na instrumentu *Perkin Elmer Spectrum One*. Korištena je ATR tehnika, područje mjerenja iznosilo je $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, rezolucija 4 cm^{-1} . Uzorci su snimljeni u svom osnovnom praškastom obliku bez prethodne pripreme, u području valnih duljina od $4000\text{ do }650\text{ cm}^{-1}$.



Slika 3.1. FTIR spektrofotometar *Perkin Elmer Spectrum One*

3.3.2. UV/Vis spektroskopija

UV/Vis refleksija mjerena je za uzorke PEDOT/TiO₂ kompozite u području valnih duljina od 400 do 800 nm (vidljivi dio spektra zračenja), rezolucija pri snimanju bila je $\sim 0.3\text{ -- }10\text{ nm}$. Mjerenja su provedena na UV/Vis spektrometru, *Ocean Optics USB 2000 Spectrometer*. Sintetizirani praškasti uzorci pripremljeni su u obliku pastila kako bi refleksija zračenja bila ravnomjernija na ravnoj površini.

3.3.3. Elektrovodljivost

Električna otpornost sintetiziranih uzoraka izmjerena je na instrumentu *Keysight 34461 6_{1/2} Digit Multimeter*. Uzorci su pripremljeni u obliku pastila kako bi se na površini uzorka pomoću žica mjernog instrumenta očitao vodljivost. Debljina pastila izmjerena je mikrometrom za određivanje debljine listova. Električni otpor za svaki uzorak se očitao nekoliko puta i za izračun otpora uzeta je srednja izmjerena vrijednost. Mjerenje

elektrovodljivosti određeno je metodom četiri točke, a električna otpornost računa se prema jednadžbi:

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

gdje je R – električni otpor (Ω), ρ – električna otpornost, (Ω cm), d – debljina listova, cm. Recipročna vrijednost električne otpornosti je električna provodnost, κ ($\kappa=1/\rho$).



Slika 3.2. Uređaj za mjerenje električnog otpora *Keysight 34461 6_{1/2} Digit Multimeter*

3.4. Fotokatalitička aktivnost

Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih PEDOT/TiO₂ kompozitnih fotokatalizatora određivana je praćenjem razgradnje Acid Blue 25 bojila (AB25) početne koncentracije 30 mg/L, pri koncentracijama fotokatalizatora 0,2 g/L, 0,5 g/L, 1 g/L te 1,5 g/L, a korišten je uzorak PEDOT-TiO₂ 1:20. Proces se provodio u šaržnom reaktoru volumena 75 mL s magnetskim miješanjem na sobnoj temperaturi. Kao izvor zračenja korišten je simulator sunčeva zračenja *Oriel Newport* (slika 3.5.) opremljen Xe lampom *Osram XBO 450 W*.



Slika 3.3. Simulator sunčeva zračenja

Prije fotokatalitičke razgradnje uzorci su bili miješani 30 minuta u mraku kako bi se uspostavila adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža između bojila i fotokatalizatora. Ukupno vrijeme trajanje fotokatalitičke razgradnje bilo je 90 minuta, tijekom koje se svakih 15 minuta uzimao alikvot otopine uzorka volumena 2,5 mL. Apsorbancija je mjerena na UV/Vis spektrofotomeru *Lambda EZ 201, Perkin Elmer* (slika 3.4.), pri valnoj duljini 622 nm. Budući da se uklanjanje očituje promjenom koncentracije bojila u vodi, izračunata je koncentracija, c u vremenu t prema izrazu:

$$c_t = (A_t / A_0) * 30 \text{ mg/L}$$

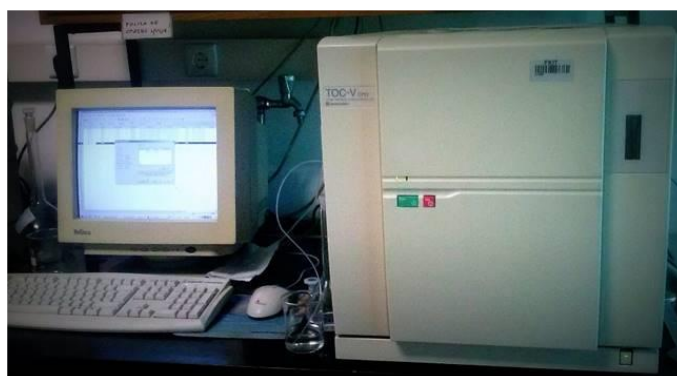
gdje je A_t apsorbancija u vremenu t , A_0 početna apsorbancija bojila.



Slika 3.4. UV/Vis spektrofotometar *Perkin Elmer Lambda EZ 201*

3.4.1. Ukupni organski ugljik

Ukupni organski ugljik (TOC iz eng. *Total Organic Carbon*) pokazatelj je organskog ugljika u vodi, tj. koncentracija ugljika vezanog u organskim spojevima. Određuje se mjerenjem ugljikovog dioksida koji nastaje oksidacijom organskog ugljika. Dvije osnovne TOC analize su indirektna i direktna, a uzorci su analizirani direktnom metodom, tj. NPOC (eng. *nonpurgeable organic carbon*). Tekućem uzorku dodaje se kiselina čime se anorganski (IC) ugljik prevodi u ugljikov dioksid koji se iz tekuće faze izvlači strujom zraka. Preostali ugljik se oksidira u oksidacijskoj koloni pri visokim temperaturama pri čemu se uzorak spaljuje, te se određuje nastali ugljikov dioksid. Za određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika korišten je TOC analizator, model *TOC-VC_{PN}*, *Shimadzu*.



Slika 3.4. Analizator ukupnog organskog ugljika *Shimadzu TOC-VC_{PN}*

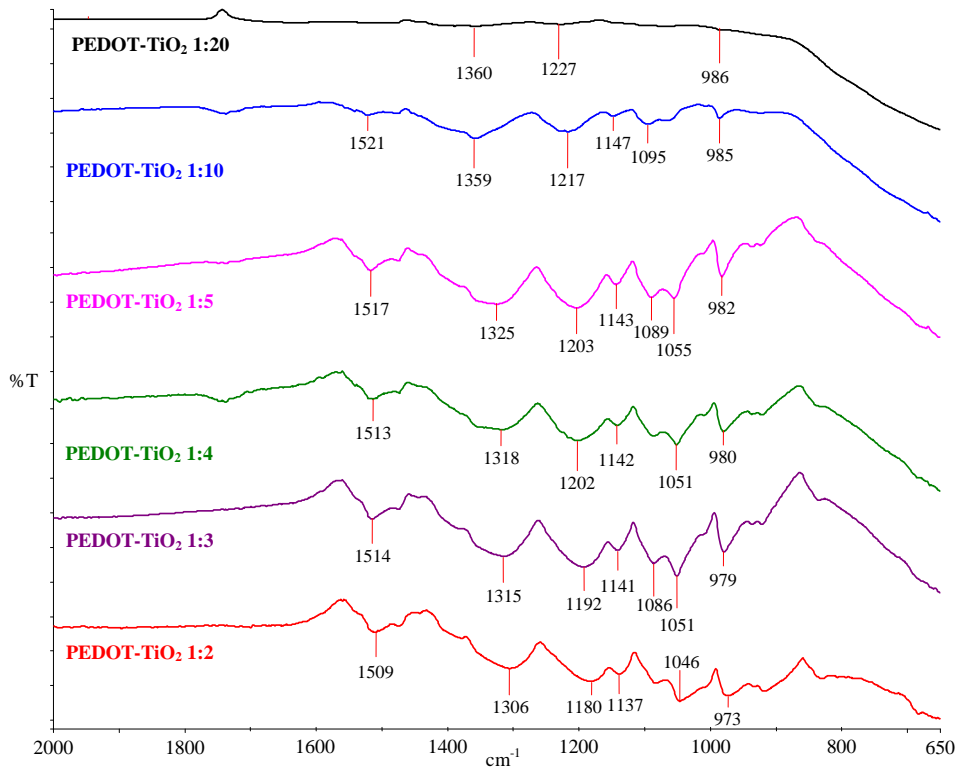
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. FTIR spektroskopija

Na slici 4.1. prikazani su rezultati FTIR spektroskopije za sintetizirane polimerne nanokompozitne fotokatalizatore PEDOT-TiO₂ u omjerima 1:20, 1:10, 1:5, 1:4, 1:3 i 1:2.

Vidljivo je da TiO₂ u mjernom području nema vibracijskih vrpca, pošto se Ti-O-Ti veza nalazi na oko 550 cm⁻¹ što je izvan mjernog područja samog instrumenta. Međutim, na samom rubu mjernog područja uočava se pad za koji se može pretpostaviti da predstavlja Ti-O-Ti vibracijsku vrpcu koja se ne vidi u cijelosti jer je odsječena.

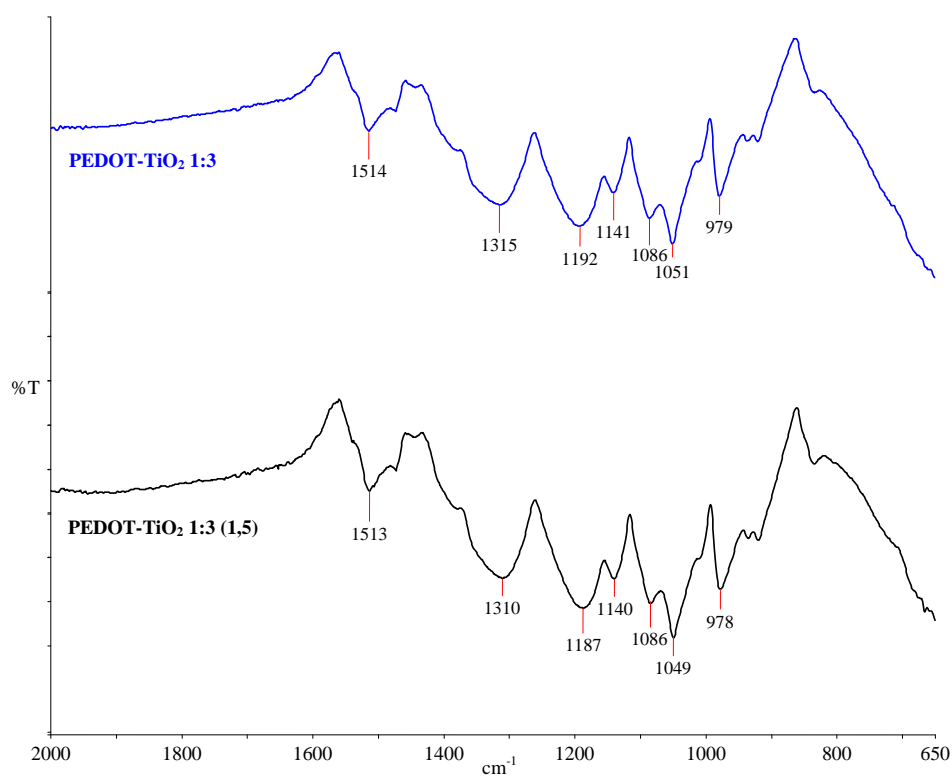
Sintetizirani uzorci imaju vidljive karakteristične vibracije PEDOT polimera u području između 1600 cm⁻¹ i 900 cm⁻¹ te svi uzorci imaju pad transmisije ispod 800 cm⁻¹ što ukazuje na prisutnost TiO₂. Iz toga je moguće zaključiti da je proces polimerizacije bio uspješan i da uzorci sadrže i PEDOT i TiO₂. Karakteristične vibracije polimera vidljive na 1515 cm⁻¹ i na ≈1333 cm⁻¹ predstavljaju C-C i C=C veze u tiofenskom prstenu. C-O-C vibracije se nalaze na ≈1210 cm⁻¹, ≈1140 cm⁻¹, ≈1090 cm⁻¹. Vibracije na ≈980 cm⁻¹ ukazuju na C-S vezu u tiofenskom prstenu. Također, vidljivo je da se porastom omjera PEDOT:TiO₂ smanjuje izraženost vibracijskih vrpca na grafovima na području koje odgovara vibracijama polimera (između 1600-900 cm⁻¹) što ukazuje na manji udio polimera, a veći udio TiO₂ u sintetiziranim kompozitima.



Slika 4.1. FTIR spektrogrami sintetiziranih nanokompozitnih fotokatalizatora

Na slici 4.2. prikazani su rezultati FTIR spektrogrami za sintetizirane polimerne nanokompozitne fotokatalizatore PEDOT-TiO₂ 1:3, uz različite omjere monomer:oksidans (1:1 i 1,5).

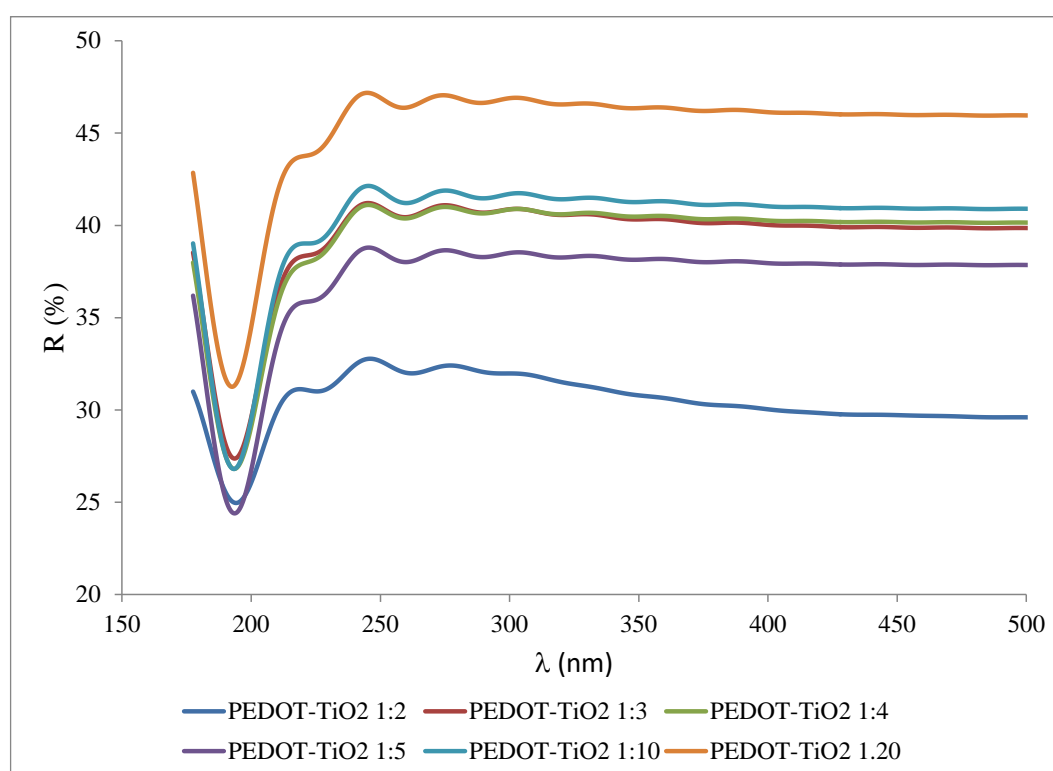
Na grafovima je vidljivo da različit omjer monomer:oksidans nije previše utjecao na dobivene polimerne nanokompozite pošto oba uzorka imaju gotovo jednake karakteristične vibracije PEDOT polimera u području između 1600 cm⁻¹ i 900 cm⁻¹ te pad transmisije nakon 800 cm⁻¹ (prisutnost TiO₂). Vibracije na 1514 cm⁻¹ i ~1312 cm⁻¹ predstavljaju C-C i C=C veze u tiofenskom prstenu, vibracije na ≈1190 cm⁻¹, 1140 cm⁻¹ predstavljaju C-O-C veze te konačno vibracije na 978 cm⁻¹ ukazuju na C-S vezu u tiofenskom prstenu.



Slika 4.2. FTIR spektrogrami nanokompozitnog fotokatalizatora PEDOT-TiO₂ 1:3 sintetiziranog uz omjere monomer:oksidans 1:1 i 1:1,5

4.2. UV/Vis spektroskopija

Rezultati refleksije dobiveni UV/Vis spektroskopijom praškastih uzoraka sintetiziranih fotokatalizatora prikazani su na slici 4.3. Dijagram prikazuje ovisnost promjene postotka refleksije svjetlosti o valnoj duljini u području od 175 nm do 500 nm što predstavlja UV (175 nm do 400 nm) i vidljivi dio spektra od 400 nm do 500 nm. Vidljivo je da svi uzorci imaju sličan oblik spektara gdje na oko 200 nm dolazi do značajnog pada refleksije što ukazuje na povećanu apsorpciju u UV spektru što je karakteristično za TiO_2 budući da se on aktivira apsorpcijom UV svjetla.



Slika 4.3. UV/Vis spektri sintetiziranih nanokompozitnih fotokatalizatora

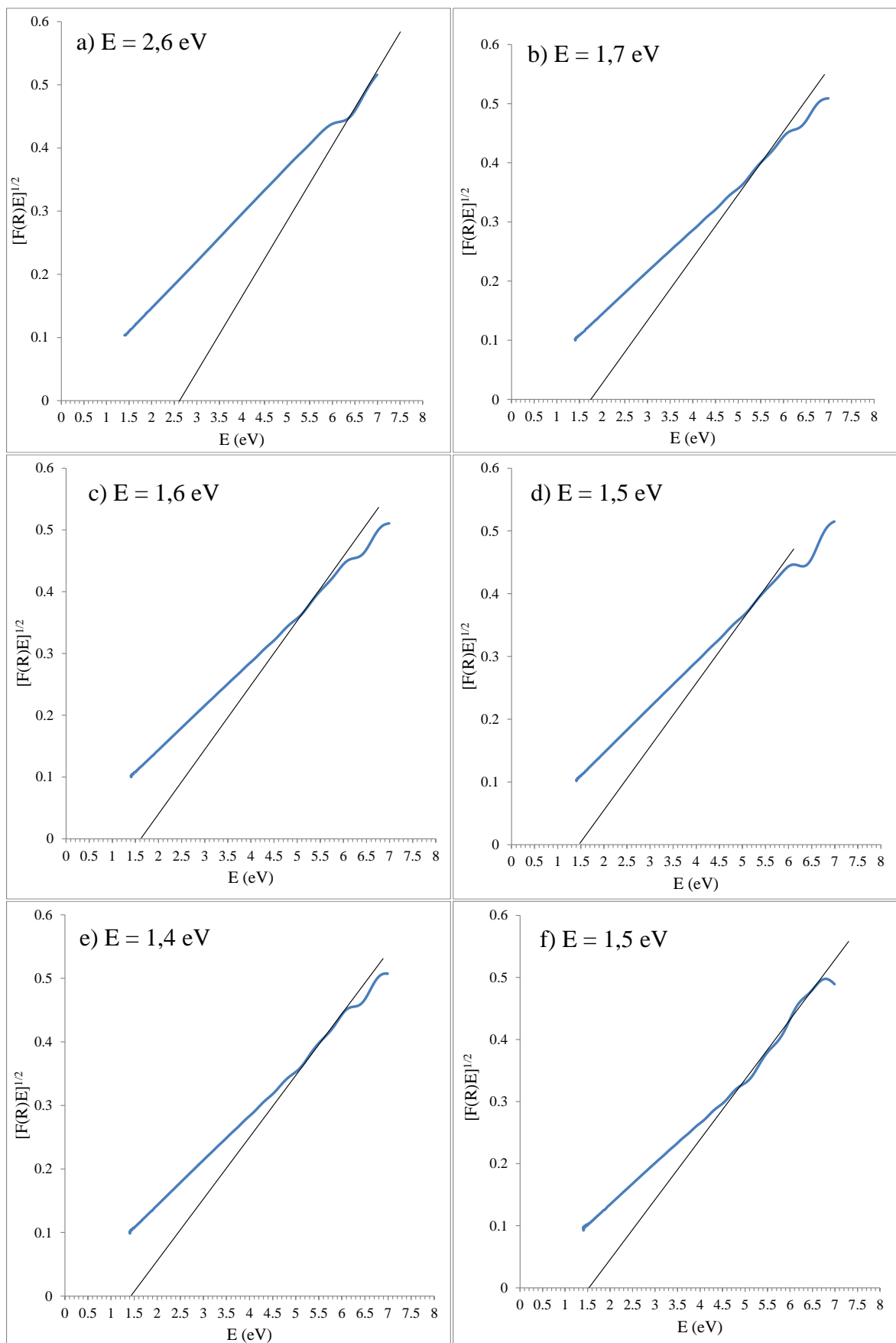
Iznad 300 nm refleksija je kod svih uzoraka jednolična bez značajnih promjena i relativno pravilno se mijenja s porastom omjera PEDOT- TiO_2 . Tako se za uzorak PEDOT- TiO_2 1:2 refleksija kreće oko 30 % dok za uzorak PEDOT- TiO_2 1:20 iznosi oko 45 %. Do razlike u refleksiji dolazi jer se porastom omjera PEDOT- TiO_2 smanjuje količina polimera u kompozitu, a PEDOT apsorbira zračenje u vidljivom dijelu spektra. Zbog toga uzorak 1:2 koji ima najveći udio polimera ima najmanju refleksiju tj. najveću apsorpciju, dok uzorak 1:20 ima najmanji udio polimera i time najveću refleksiju i najmanju apsorpciju zračenja.

Na slici 4.4. prikazani su grafovi dobiveni Kubelka-Munk transformacijama UV/Vis spektara iz kojih je moguće odrediti širinu zabranjene zone sintetiziranih uzoraka u eV. Izmjerena refleksija se transformira pomoću Kubelka-Munk jednadžbe

$$K = \frac{(1 - R)^2}{R^2}$$

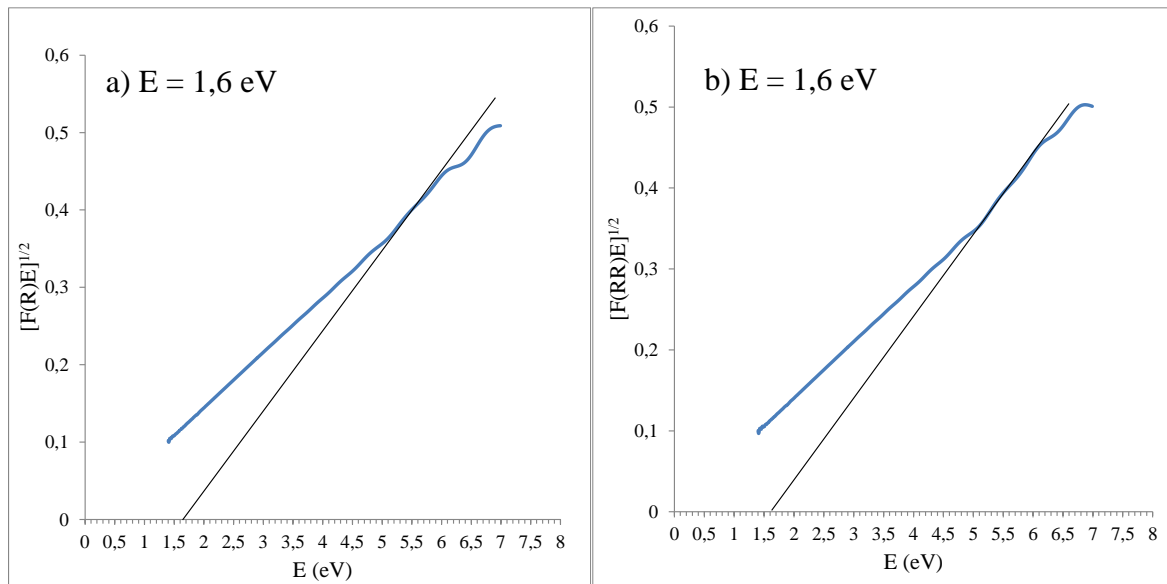
Gdje je R izmjerena refleksija u %.

Zatim se nacrtava graf $(K * h\nu)^{1/2} - h\nu$ poznat kao Taucov graf, te se povuče tangenta na mjesto promjene nagiba pravca a sjecište tangente i horizontalne osi ($h\nu$) predstavlja širinu zabranjene izražene u eV. Literaturno je poznato da TiO_2 ima zabranjenu zonu oko 3,2 eV dok PEDOT ima ispod oko 1,5-1,6 eV, te je bilo za očekivati da će sintetizirani fotokatalizatori imati vrijednosti između čistog TiO_2 i PEDOT-a. [14] Preračunate vrijednosti se kreću od 1,4 eV do 2,6 eV. Najveću vrijednost ima uzorak PEDOT- TiO_2 1:2 što nije očekivano budući da on ima najveći udio polimera u sastavu. Međutim ta vrijednost nije pouzdana jer je mjerenje refleksije imalo mnogo šuma što je moglo uzrokovati značajne pogreške tijekom transformacije podataka. Na mjernu pogrešku upućuje i to što se ostale vrijednosti zabranjene zone kreću od 1,4 eV do 1,7 eV. Vidljivo je da su zabranjene zone kompozita značajno manje nego čistog TiO_2 što bi mu trebalo omogućiti da bude fotokatalitički aktivan i pod vidljivim svjetlom.



Slika 4.4. Kubelka-Munk grafovi i procjena širine zabranjene sintetiziranih nanokompozitnih fotokatalizatora, a) 1:2, b) 1:3, c) 1:4, d) 1:5, e) 1:10, f) 1:20

Na slici 4.5. su prikazani Kubelka-Munk grafovi za uzorak PEDOT-TiO₂ 1:3 koji je sintetiziran uz različite molarne omjere monomera EDOT-a i oksidansa. Vidljivo je da je za oba uzorka vrijednost E_g identična iz čega se može zaključiti da količina oksidansa ne igra značajnu ulogu za vrijednost zabranjene zone.



Slika 4.5. Kubelka-Munk grafovi i procjena širine zabranjene nanokompozitnog fotokatalizatora PEDOT-TiO₂ 1:3 sintetiziranog uz omjer monomer:oksidans a) 1:1, b) 1:1,5

4.3. Fotokatalitička aktivnost

Rezultati fotokatalitičke učinkovitosti uklanjanja bojila AB25 sintetiziranim fotokatalizatorom PEDOT-TiO₂ 1:20 uz različite koncentracije fotokatalizatora pod simuliranim sunčevim zračenjem prikazani su na slici 4.6. Odabran je uzorak 1:20 pošto je kod kompozita s većim udjelom polimera nakon 30 minuta adsorpcija bila potpuna ili gotovo potpuna, što je vidljivo u tablici 4.1. Iz tog razloga za te uzorke nije bilo moguće odrediti fotokatalitičku aktivnost

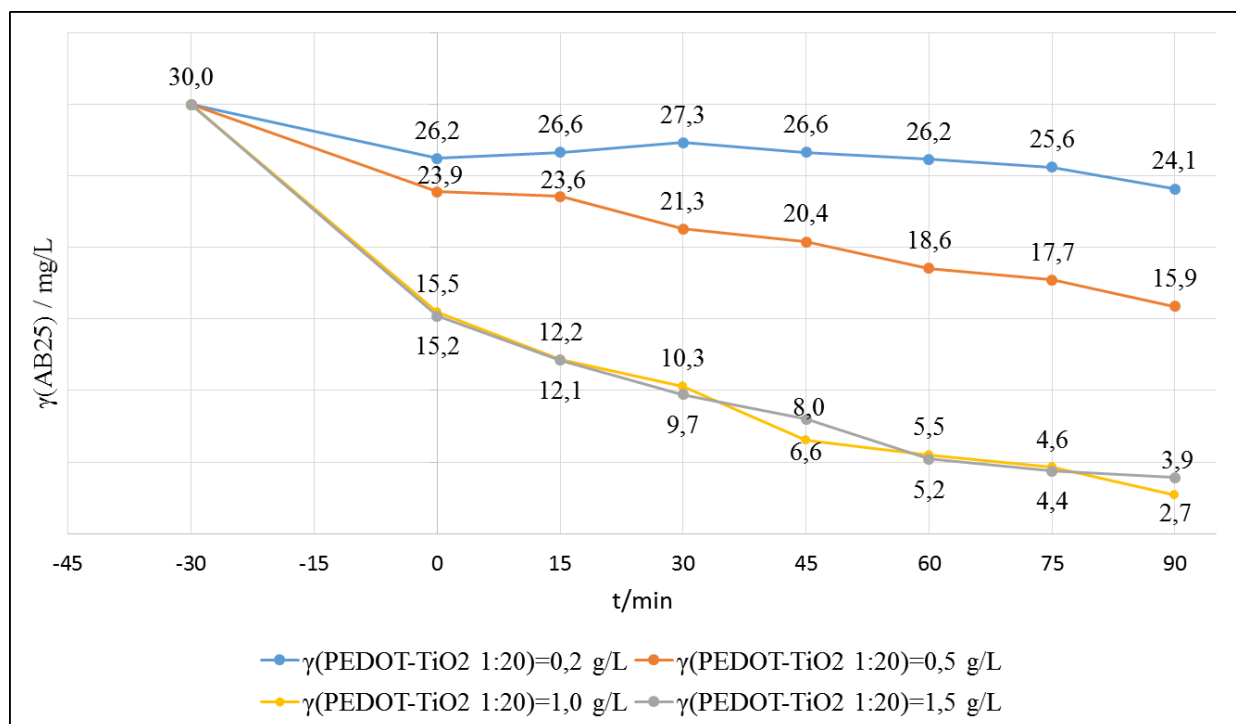
Tablica 4.1. Uklanjanje bojila AB25 sintetiziranim nanokompozitnim fotokatalizatorima

Uzorak	-30 min	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
	koncentracija bojila u vodi [mg/L]							
PEDOT-TiO₂ 1:2	30	0	0	0	0	0	0	0
PEDOT-TiO₂ 1:3	30	0	0	0	0	0	0	0
PEDOT-TiO₂ 1:4	30	0	0	0	0	0	0	0
PEDOT-TiO₂ 1:5	30	0	0	0	0	0	0	0
PEDOT-TiO₂ 1:10	30	0,78	0,51	0	0	0	0	0
PEDOT-TiO₂ 1:20	30	15,48	12,15	10,32	6,54	5,52	4,65	2,7

Koncentracija bojila kod svih uzoraka na početku je bila jednaka te je iznosila 30 mg/L, a mijenjala se koncentracija fotokatalizatora od 0,2 g/L do 1,5 g/L. pH vrijednost se nije posebno podešavala te je bila blago kisela (6,3) kao što je i samo bojilo. Prije izlaganja uzoraka zračenju suspenzije su bile 30 min miješane u mraku kako bi se uspostavila adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža, a nakon toga se provodila fotokataliza u trajanju od 90 minuta.

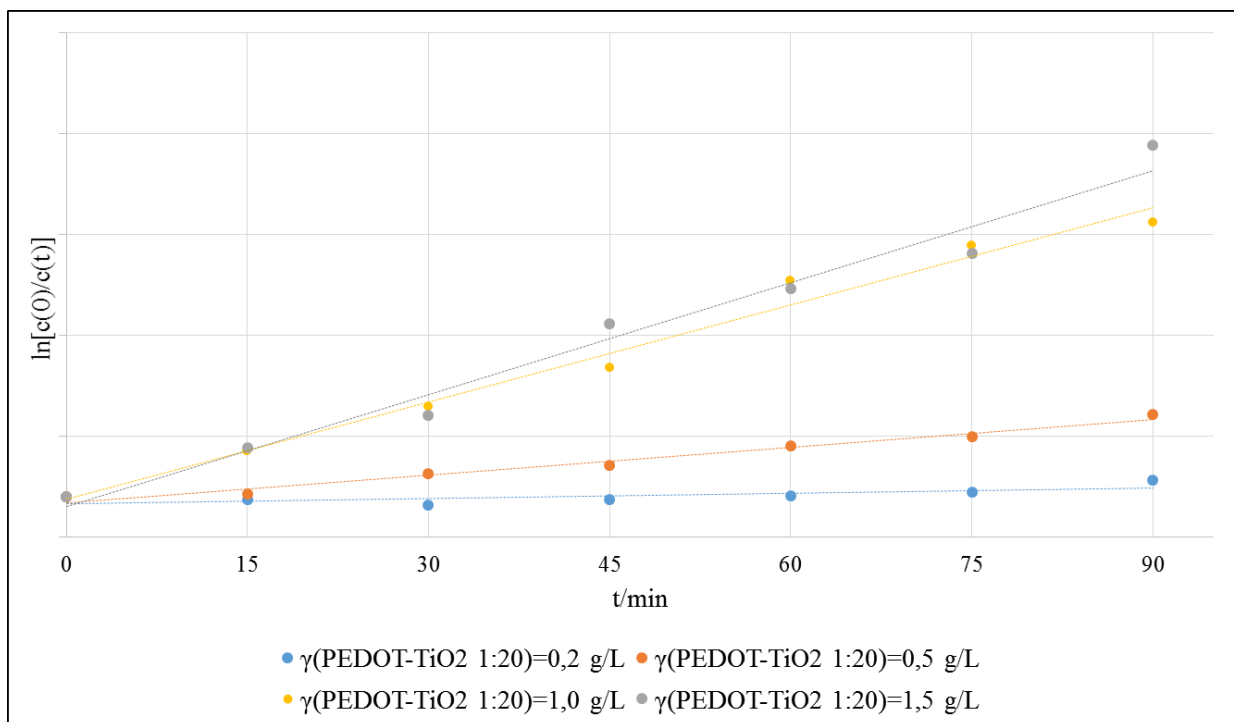
Vidljivo je da se povećanjem koncentracije fotokatalizatora povećava učinkovitost djelovanja fotokatalizatora pošto se smanjuje konačna koncentracija bojila na kraju fotokatalize. Blago povećanje koncentracije AB25 nakon 30 minuta adsorpcije pri koncentraciji fotokatalizatora 0,2 g/L vjerojatno je rezultat desorpcije bojila s površine katalizatora. Vidljivo je također da su rezultati za koncentracije 1,0 g/L i 1,5 g/L gotovo identični. Povećanje koncentracije fotokatalizatora nema učinka na aktivnost jer je moguće da

zbog povećanja mutnoće suspenzije dolazi do smanjenja transmisije svjetlosti što ima negativan učinak na razgradnju bojila. [35]



Slika 4.6. Uklanjanje bojila AB25 sintetiziranim fotokatalizatorom PEDOT-TiO₂ 1:20 uz različite koncentracije fotokatalizatora pod simuliranim sunčevim zračenjem

Na slici 4.7 prikazane se prividne konstante brzine razgradnje bojila AB25 sintetiziranim fotokatalizatorom PEDOT-TiO₂ 1:20 uz različite koncentracije fotokatalizatora pod simuliranim sunčevim zračenjem dok su prividne konstante brzine reakcije razgradnje bojila i regresijski koeficijenti iz grafa prikazani u tablici 4.2. Povećanjem koncentracije fotokatalizatora povećava se i brzina razgradnje. Za koncentraciju katalizatora od 1,5 g/L konstanta brzine razgradnje iznosi 0,0185 min⁻¹ što je oko 20 puta veće brzine razgradnje pri koncentraciji katalizatora od 0,2 g/L koja iznosi 0,009 min⁻¹. Također je vidljivo da povećanje koncentracije fotokatalizatora za duplo, s 0,5 g/L na 1,0 g/L uzrokuje porast brzine razgradnje za tri puta (s 0,046 min⁻¹ na 0,160 min⁻¹) dok je daljnje povećanje na 1,5 g/L uzrokuje porast brzine od samo 15 %.



Slika 4.7. Prividne konstante brzine razgradnje bojila AB25 sintetiziranim fotokatalizatorom PEDOT-TiO₂ 1:20 uz različite koncentracije fotokatalizatora pod simuliranim sunčevim zračenjem

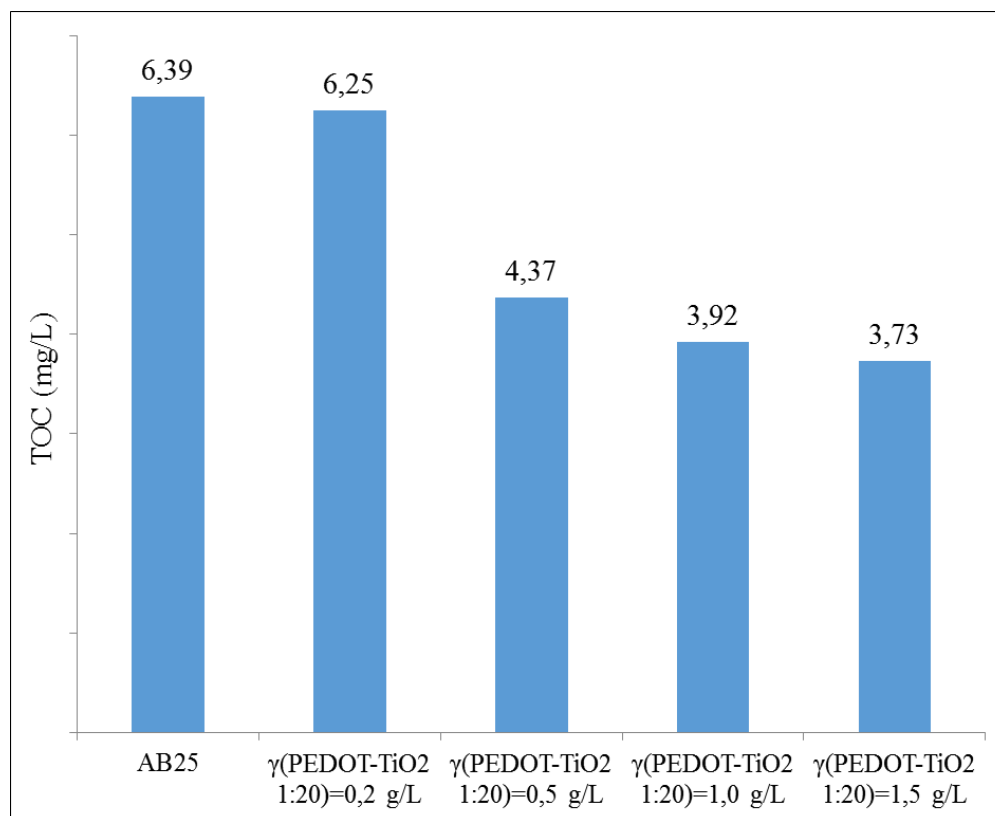
Tablica 4.2. Prividne konstante brzine reakcije (k_{app}) razgradnje bojila i regresijski koeficijenti iz grafa $\ln(C_0/C_t)$ – vrijeme za ispitivane uzorke

	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
0,2 mg/L	0,0009	0,52
0,5 mg/L	0,0046	0,98
1,0 mg/L	0,0160	0,98
1,5 mg/L	0,0185	0,98

4.3.1. Ukupni organski ugljik

Tijekom razgradnje bojila postupno se gubi obojenje, ali i dalje zaostaju kompleksni razgradni produkti. Riječ je uglavnom o alifatskim i aromatskim produktima koji predstavljaju organsko opterećenje koje može biti toksičnije od same molekule bojila. Potpunom razgradnjom bojila nastaju CO₂ i H₂O te se tada govori o njihovoj potpunoj

mineralizaciji. Kako bi se odredio postotak mineralizacije određena je koncentracija ukupnog organskog ugljika (TOC) na kraju svakog eksperimenta. Na slici 4.8. su prikazani rezultati.



Slika 4.8. Ukupni organski ugljik, početna vrijednost bojila AB25 i nakon 90 min fotokatalize uz različite koncentracije sintetiziranog fotokatalizatora PEDOT-TiO₂ 1:20

Bojilo koncentracije 30 mg/L prije fotokatalize ima TOC od 6,39 mg/L, a najniži TOC od 3,73 mg/L postignut je za uzorak s najvećom koncentracijom fotokatalizatora. Kod ostalih uzoraka se TOC kreće od 6,25 mg/L do 3,92 mg/L. Može se također primijetiti da se koncentracija od 0,2 g/L fotokatalizatora pokazala preniska jer dolazi do samo 2%-tne mineralizacije.

5. ZAKLJUČCI

Cilj ovog rada bio je ispitati efikasnost sintetiziranog PEDOT/TiO₂ fotokatalizatora tijekom razgradnje Acid Blue 25 bojila, gdje se mijenjala koncentracija fotokatalizatora, a koncentracija organskog onečišćenja bila konstantna.

- FTIR spektroskopija

FTIR spektri ukazuju da sintetizirani polimerni nanokompoziti sadrže karakteristične vibracijske vrpce za PEDOT polimer i TiO₂. Izraženost vibracijskih vrpca na području koje odgovara vibracijama polimera smanjuje se povećanjem udjela TiO₂.

- UV/Vis spektroskopija

Svi uzorci imaju specifični oblik spektra, gdje na 200 nm dolazi do pada refleksije zbog prisutnog TiO₂ koji se aktivira apsorpcijom UV svjetla. Iznad 300 nm refleksija je konstantna i relativno pravilno raste porastom omjera PEDOT-TiO₂ što je posljedica smanjenja apsorpcije svjetla uslijed smanjenja udjela PEDOT-a koji apsorbira u vidljivom dijelu spektra. Sintetizirani fotokatalizatori imaju vrijednosti širine zabranjene zone između čistog TiO₂ i PEDOT-a. Vidljivo je da su zabranjene zone kompozita značajno manje nego čistog TiO₂. Količina oksidansa ne igra značajnu ulogu za vrijednost zabranjene zone.

- Fotokatalitička aktivnost

Uzorci PEDOT-TiO₂ 1:2 do 1:10 su u potpunosti ili gotovo u potpunosti uklonili svu boju adsorpcijom te je zato za procjenu fotokatalitičke aktivnosti korišten uzorak PEDOT-TiO₂ 1:20 u rasponu koncentracija od 0,2 g/L do 1,5 g/L. Rezultati za koncentracije 1,0 g/L i 1,5 g/L gotovo identični jer zbog povećanja mutnoće suspenzije dolazi do smanjenja transmisije svjetlosti što ima negativan učinak na razgradnju bojila. Povećanje koncentracije fotokatalizatora za duplo, s 0,5 g/L na 1,0 g/L uzrokuje porast brzine razgradnje za tri puta (s 0,046 min⁻¹ na 0,160 min⁻¹) dok je daljnje povećanje na 1,5 g/L uzrokuje porast brzine od samo 15 %.

- Ukupni organski ugljik (TOC)

Najniži TOC postignut je za uzorak sa najvećom koncentracijom fotokatalizatora (1,5 mg/L). Koncentracija od 0,2 g/L fotokatalizatora pokazala se preniskom jer dolazi do samo 2%-tne mineralizacije.

6. LITERATURA

1. B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris, *Review Of Photochemical Reaction Constants Of Organic Micropollutants Required For UV Advanced Oxidation Processes In Water*, Delft University of Technology, Netherlands, 2012.
2. K. Novaković, *TiO₂ fotokataliza – održiva tehnologija obrade voda*, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
3. N. Bujas, J. Antolić, Đ. Medić, *Kontrola kemijskog onečišćenja površinskih voda u europskoj uniji*, Hrvatske vode, **18** (2010) 59-64.
4. Č. Benac, *Zaštita okoliša*, skripta, Građevinski fakultet, Sveučilište u Rijeci, 2013.
5. M. Petrović, V. Tomašić, J. Macan, *Zagađenje okoliša*, u: M. Kaštelan Macan, M. Petrović, *Analitika okoliša*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013
6. F. Briški, *Zaštita okoliša*, skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
7. S. Papić, *Kemija i tehnologija industrijskih bojila*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
8. A. Sonune, R. Ghate, *Developments In Wastewater Treatment Methods*, u: *Desalination* 167, 2004., 55-63
9. Z. Prelec, *Inženjerstvo zaštite okoliša*, predavanja, Tehnički fakultet Rijeka, Sveučilište u Rijeci,
http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zvd_teh_term_energ/katedra4/Inzenjerstvo_zastite_okolisa/8.pdf (pristup srpanj 2017.)
10. G. Centi, S. Perathoner, *Chapter 10: Advanced Oxidation Processes in Water Treatment*, u: *Handbook Of Advanced Methods And Processes In Oxidation Catalysis*, London, 2014.
11. D. I. Kondarides, *Photocatalysis* u: *Catalysis*, Ur: G. Centi, EOLSS Publishers, Oxford, 2009.
12. R. V. Prihod'ko, N. M. Soboleva, *Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment*, *Journal of Chemistry*, **2013** (2013) 1-8
13. M. Vurovec, *Fotooksidativna razgranja pesticida u vodi*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2016
14. F. Jovići, V. Tomašić, *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka*, *Kem. Ind.* **60** (2011) 387–403

15. A. Lončarić-Božić, *Napredne oksidacijske tehnologije*, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2014.
16. I. Šoljić Jerbić, Laboratorijske vježbe iz kolegija, *Kemija prirodnih i sintetskih polimera*, Dio III. Kemija sintetskih polimera, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
17. H. Choi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou, E. Stathatos, P. Lianos, *TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse*, Sustainability Science and Engeneering, **2** (2010) 229-254
18. P. Lei, F. Wang, X. Gao, Y. Ding, S. Zhang, J. Zhao, S. Liu, M. Yang, *Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants*, Journal of Hazardous Materials, **227-228** (2012) 185-194
19. J. Pađan, *Izvedba reaktora za pročišćavanje vode poluvodičkom fotokatalizom*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
20. K. Nakata, A. Fujishima, *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, **13** (2012) 169-189
21. A.K. Bakhshi, G. Balla, *Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century*, Journal of Scientific & Industrial Research, **63** (2014) 715 – 728
22. P.P. Jeeju, S.J. Varma, P.A.F. Xavier, A.M. Sajimol, S. Jayalekshmi, *Novel polypyrrole films with excellent crystallinity and good thermal stability*, Mater Chem Phys. **134**, (2012) 803-808.
23. R. Balint, N.J. Cassidy, S.H. Cartmel, *Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*, Acta Biomaterialia **10** (2014) 2341–2353
24. R. Xiao, *Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanostructures and Electrochromism Property Study*, Philosophy dissertation, University of Maryland, Faculty of Graduate School, 2007.
25. <http://struna.ihjj.hr/naziv/infracrvena-spektroskopija-s-fourierovom-transformacijom/18477/#naziv> (pristup srpanj 2017.)
26. T. Kovačić, *Struktura i svojstva polimera*, sveučilišni udžbenik, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
27. Z. Hrnjak-Murčić, *Karakterizacija materijala*, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
28. S.H. Pine, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994., str. 1095

29. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 516.
30. D.C. Haris, *Quantitative Chemical Analysis, Fifth Edition*, W.H. Freeman and Company, New York, 1998.
31. F. Rouessac, A. Rouessac, *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques*, Wiley and Sons, LTD, Chichester, 2000.
32. P.J. Haines, *Termal Methods of Analysis*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1995.
33. D. Maljković, *Spektrometrija*, Tehnička enciklopedija, Sv. 12, Leksikografski Zavod "Miroslav Krleža", Zagreb 1992., str 150-178.
34. <http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/conducting-polymer-nanotubes-electrochemical-synthesis-and-applications-nanotechnology/> (pristup srpanj 2017.)
35. S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **77** (2003) 65–82

