

# Priprema i karakterizacija polipirol/TiO<sub>2</sub> nanokompozita za fotokatalizu

---

Jurčić Vrđuka, Sandra

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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:149:301400>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-20**



**FKIT**MCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Sandra Jurčić Vrđuka

**PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA  
POLIPIROL/TiO<sub>2</sub> NANOKOMPOZITA ZA  
FOTOKATALIZU**

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitne komisije: prof.dr.sc. Zlata Hrnjak-Murgić, FKIT  
doc.dr.sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT  
doc.dr.sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT

Zagreb, rujan 2015.

*Zahvaljujem se prof.dr.sc. Zlati Hrnjak-Murgić i doc.dr.sc. Ljerki Kratofil Krehula na prenesenom znanju, stručnim savjetima, susretljivosti, srdačnosti i pomoći tijekom izrade ovog rada.*

*Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji, Matiji i prijateljima na podršci i razumjevanju tijekom cijelog studija.*

## **SAŽETAK**

U rada su istraživani uvjeti sinteze vodljivog polimera polipirola (PPy) te sinteze *in-situ* nankompozitnih fotokatalizatora (PPy/Ti), PPy uz prisustvo nanočestica titanijeva dioksida ( $TiO_2$ ). Uvjeti sinteze bili su jednaki onima za čisti PPy. Struktura molekula PPy modificirana je tako da su uzorci sintetizirani uz različitu koncentraciju oksidansa (željezova klorida), te različito vrijeme sinteze (90 i 180 min).

Efikasnost fotokatalitičke razgradnje organskog azo bojila (*Reactive Red 45*) kao onečišćenja vode, odnosno stupanj njegova uklanjanja iz vodene otopine praćena je mjerenjem apsorbancije UV/Vis spektroskopijom. Istraživani uzorci okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), cikličkom voltametrijom (CV) i termogravimetrijskom analizom (TGA) kojom je određen udio polimera u nanokompozitu.

Iz rezultata istraživanja uvjeta sinteze vodljivog polimera polipirola se može zaključiti da promjena uvjeta sinteze utječe na stupanj konverzije i strukturu molekula pirola, ali i na veličinu molekulskih masa što ima za posljedicu promjenu svojstava polipirola. Iz rezultata fotokatalitičke aktivnosti vidljivo je da veću fotokatalitičku aktivnost imaju sintetizirani uzorci nanokompozita PPy/ $TiO_2$  u usporedbi s čistim polipiroлом.

**Ključne riječi:** uvjeti sinteze,vodljivi polimer, polipirol (PPy), nanokompozit, titanijev dioksid ( $TiO_2$ )

# **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE/TiO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITES FOR PHOTOCATALYSIS**

## **SUMMARY**

In this work conditions of synthesis of conductive polymer polypyrrole (PPY) and in-situ synthesis of nanocomposites photocatalyst (PPY/Ti), PPY in the presence of nanoparticles of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) are investigated. The synthesis conditions were identical to those for pure PPY. The molecular structure of PPY was modified that the samples are synthesized with different concentration of the oxidant (iron chloride), and sample were synthesised for different times (90 and 180min).

The efficiency of decomposition of organic azo dyes (*Reactive Red 45*) as a model of water pollution, respectively the extent of its removal from aqueous solutions was monitored by measuring the absorbance of UV/Vis spectroscopy. Studied samples were characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), cyclic voltammetry (CV) and thermogravimetric analysis (TGA) which determines the proportion of the polymer in nanocomposites.

From the results of studied conditions of synthesis for the conducting polymer polypyrrole synthesis can be concluded that the change in conditions affects the degree of conversion, structure of pyrrole molecules and the size and molecular weight, which all results in a change of polypyrrole properties. From the results of photocatalytic activity it is evident that photocatalytic activity of the synthesized nanocomposites polypyrrole/TiO<sub>2</sub> samples is significantly higher compared to pure polypyrrole.

**Keywords:** synthesis conditions, conductive polymer, polypyrrole (PPY), nanocomposite, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. PROCESI PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA .....	2
2.2. POLIMERI I POLIMERNI NANOMATERIJALI.....	6
2.3. VODLJIVI POLIMERI .....	9
2.3.1. Polipirol.....	12
2.4. FOTOKATALIZA.....	14
2.4.1. Sinteza i svojstva TiO <sub>2</sub> fotokatalizatora .....	14
2.4.2. Fotokatalitičko djelovanje TiO <sub>2</sub> .....	16
2.5. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA.....	18
2.5.1. FTIR spektroskopija .....	18
2.5.2. Ciklička voltametrija .....	20
2.5.3. UV/Vis spektroskopija .....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	22
3.1. MATERIJALI .....	22
3.2. SINTEZA PIROL/TiO <sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA.....	23
3.2.1. Konverzija polimera.....	24
3.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST .....	25
3.3.1. Adsorpcija .....	25
3.3.2. Fotokatalitička razgradnja .....	25
3.4. METODE KARAKTERIZACIJE .....	26
3.4.1. FTIR spektroskopija .....	26
3.4.2. Ciklička voltametrija.....	27

3.4.3. UV/Vis spektroskopija.....	27
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	28
4.1. KONVERZIJA MONOMERA PIROLA .....	28
4.2. FTIR SPEKTROSKOPIJA.....	31
4.3. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA.....	37
4.4. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST .....	44
4.4.1. Adsorpcija RR45 bojila na polipirol .....	44
4.4.2. Fotokatalitička razgradnja RR45 bojila.....	51
4.4.3. Desorpcija bojila s fotokatalizatora .....	57
5. ZAKLJUČCI .....	61
6. SIMBOLI .....	63
7. LITERATURA.....	64
8. ŽIVOTOPIS .....	68

## **UVOD**

Voda je osnovni preduvjet života, no razvojem industrije i gospodarstva dolazi do sve učestalijeg onečišćenja zbog čega se sve više počinju istraživati i provoditi mjere zaštite s ciljem što uspješnijeg rješavanja nastalih problema odnosno sprečavanja mogućih onečišćenja. Novija istraživanja u području tehnologija obrade otpadnih voda sve više se usmjeravaju na poboljšanje ekonomičnosti postojećih procesa i njihovu ekološku prihvatljivost.

Postoji niz metoda koje se primjenjuju u postupcima obrade odnosno pročišćavanja otpadnih voda. Napredne oksidacijske tehnologije javljaju se kao alternativa tradicionalnim metodama obrade. U njih ubrajamo i fotokatalizu koja uključuje upotrebu poluvodiča, te predstavlja jednu od obećavajućih metoda za obradu voda. Titanov dioksid kao poluvodič smatra se dobrom izborom zbog svoje isplativosti, kemijske i toplinske stabilnosti, inertnosti u tom području primjene i mogućnosti ponovnog korištenja. No, kako bi se fotokatalizator  $TiO_2$  aktivirao potrebna mu je apsorbcijska energija UV zračenja, zato što energija zračenja vidljivog dijela spektra nije dovoljna da omogući prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. S ciljem rješavanja tog nedostatka teži se razvoju novih polimernih kompozita s fotokatalitičkim djelovanjem pomaknutim prema vodljivom dijelu sunčeva zračenja. Vodljivi polimeri su pogodni jer se njihova svojstva (kemijska, fizikalna, optička) mogu prilagoditi odgovarajućom strukturi. Dopiranje poluvodiča fotokatalizatora  $TiO_2$  vodljivim polimerom koji je fotosenzibilan, odnosno aktivira se apsorbcijom energije vidljivog dijela zračenja, te na taj način omogućuje injektiranje elektrona iz vodljivog polimera u vodljivu vrpcu  $TiO_2$ . Time se fotokatalizator  $TiO_2$  aktivira i moguće je nastajanje hidroksi radikala koji sudjeluju u razgradnji organskog onečišćenja do biorazgradivih spojeva ili potpune mineralizacije.

Vodeći se navedenim, cilj rada bio je istražiti uvjete sinteze vodljivog polimera polipirola i nanokompozita polipirol/titanov dioksid da se sintetizira fotokatalizator koji bi bio aktivan u vodljivom dijelu spektra sunčeva zračenja tijekom procesa pročišćavanja otpadnih voda.

## **1. OPĆI DIO**

### **2.1. PROCESI PROČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA**

Kruženje vode u prirodi stalan je proces koji omogućava život na Zemlji prilikom čega može doći do onečišćenja u bilo kojoj fazi. Glavni izvori onečišćenja su otpadne vode naselja i industrije, ispiranje poljoprivrednih površina i prometnica, procjedne vode divljih, narušenih i polulegalnih deponija i drugi. Ukoliko se otpadna voda kao neobrađena ispušta u prirodne prijamnike, opterećuje vodotok, ali i vodocrpilišta koja se mogu nalaziti u blizini.

Razvojem suvremenih analitičkih tehnika moguće je detektirati prisutnost različitih organskih i anorganskih spojeva u vodi. O prisutnosti onečišćenja otpadnih voda saznaće se putem određenih fizičko-kemijskih pokazatelja kakvoće kao što su temperatura vode, mutnoća, boja, električna provodnost, pH, suspendiranost tvari, taložna tvar, biokemijska potreba za kisikom (BPK5), kemijska potreba za kisikom (KPK) i potrošnja KMnO<sub>4</sub>. Standardi kakvoće voda često se razlikuju u zakonskim propisima pojedinih zemalja ili organizacija.<sup>1,2</sup>

Pročišćavanje otpadnih voda proces je smanjenja onečišćenja do onih količina ili koncentracija s kojima pročišćene otpadne vode ispuštene u prirodne vodotoke postaju neopasne za život i ljudsko zdravlje i ne uzrokuju neželjene promjene u okolišu. Za smanjenje koncentracije određenih onečišćivila u otpadnim vodama primjenjuju se biološki, fizikalni, fizikalno-kemijski i kemijski postupci kao što je prikazano u tablici 2.1.1., a izbor odgovarajućeg postupka ovisi nizu faktora kao što je koncentracija onečišćivila u vodi, ukupna količina otpadne vode koju treba obraditi, stupanj pročišćavanja koji se želi postići te o ekonomskim čimbenicima.

**Tablica 2.1.1.** Klasifikacija procesa obrade otpadnih voda.

Redoslijed obrade	Svrha stupnja obrade	Obrada	Glavna onečišćenja	Klasifikacija mehanizma obrade
<b>Prethodni</b>	zaštita sljedećih procesa	uklanjanje otpada-rešetke i pjeskolov	drvo, kamenje, papir, šljunak	fizikalni
<b>Prvi (primarni)</b>	ispuštanje efluenata u neosjetljiv recipijent i priprema za sekundarni	taloženje u primarnom taložniku taloženje uz flokulante	-suspendirane tvari -teški metali -fosfor -biorazgradljive organske tvari	fizikalni fizikalno-kemijski
<b>Drugi (sekundarni)</b>	obrada za ispuštanje u većinu recipijenata	-aktivni mulj -biološki filtri -anaerobno  -koagulacija i flokulacija	organska tvar  suspendirana tvar, dušik, fosfor	biološki fizikalno-kemijski
<b>Treći (tercijarni)</b>	Ispuštanje u "osjetljive" vodotoke	Filtracija  dezinfekcija (CL <sub>2</sub> , ozon)	suspendirane tvari, patogeni mikroorganizmi	fizikalni, kemijski
<b>Napredni</b>	uklanjanje specifičnih onečišćenja	ionska izmjena, membranska filtracija, adsorpcija	dušik, metali; anorganske tvari; nerazgradljive organske tvari	kemijski; fizikalni

Fizikalni procesi uključuju uklanjanje suspendiranih čestica postupcima taloženja, centrifugiranja ili filtracijom dok se biološka obrada otpadnih voda temelji na djelovanju mikroorganizama koji razgrađuju organske tvari u koloidnom i otopljenom stanju. Voda se može biološki obraditi aerobno (u prisutnosti kisika) u procesu s aktivnim muljem, u biološkom filteru, aeriranim lagunama i konstruiranim močvarnim staništima ili u anaerobnim uvjetima bez prisutstva kisika. Zbog svoje ekonomičnosti i dobrih rezultata biološka obrada predstavlja najprihvatljiviji proces.

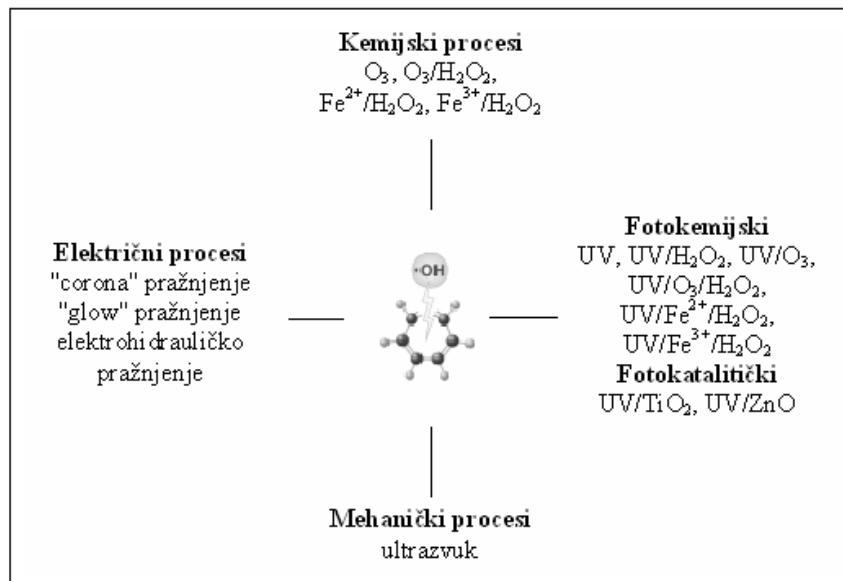
Fizikalno-kemijski postupci obrade odabiru se umjesto biološke obrade kada otpadna voda sadrži velik dio organskih bionerazgradljivih tvari, spojeve teških metala ili pesticide, a strogi standardi određuju kakvoću izlaznog toka, jako obojene sastojke, velike sezonske

promjene dotoka otpadne vode i kada nema dovoljno slobodnog prostora.<sup>3</sup>

Fizikalno-kemijske metode mogu se koristiti kao metode predobrade ili završne obrade (u kombinaciji s biološkim metodama) ili kao specifične, zasebne metode obrade. Ove metode uključuju primjenu odgovarajućih kemijskih sredstava kako bi se potaklo taloženje ili omogućilo odvajanje onečišćenja flotacijom, flokulacijom ili adsorpcijom, a temelje se na transferu onečišćivila iz jednog medijau drugi. Nedostatak je nužnost obrade nastalog sekundarnog otpada (talog/a/mulja) i zbrinjavanje čvrstog otpada.<sup>3,4</sup>

Kemijske metode obrade voda uključuju kemijske pretvorbe tvari, razgradnju prisutnih onečišćivila, tj. procese oksidacije i redukcije. Prethodno navedene metode ekonomski su neprihvatljive zbog velike potrošnje kemikalija, a produkti oksidacije i redukcije mogu biti toksični. Kao alternativa tome javljaju se napredni oksidacijski procesi čiji je cilj potpuna mineralizacija do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Mogu se definirati kao procesi u kojima pod utjecajem energije (kemijske, električne, energije zračenja) dolazi do nastajanja vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala koji sudjeluju u razgradnji većine organskih i anorganskih spojeva prisutnih u otpadnim vodama. Prednost ovakvih procesa je mogućnost potpune razgradnje organske tvari, bez nastajanja sekundarnog otpada, te provođenje pri atmosferskom tlaku i temperaturi.<sup>5</sup>

Tipovi naprednih oksidacijskih pocesa mogu se podijeliti prema načinu nastajanja hidroksilnih radikala kao što je prikazano na slici 2.1.1. Hidroksilni radikali (OH•) reaktivne su čestice s vrlo visokim oksidacijskim potencijalom te brzo i neselektivno reagiraju s većinom složenih organskih spojeva koje se nalaze u industrijskim otpadnim vodama.<sup>4</sup>



**Slika 2.1.1.**Postupci obrade otpadnih voda.

Voda je u ekološkom smislu najopterećeniji i najugroženiji, ali ujedno i najvažniji dio ekosustava, stoga se provode brojna istraživanja sa ciljem pronalaženja novih tehnologija za što djelotvornije pročišćavanje onečišćenih voda.

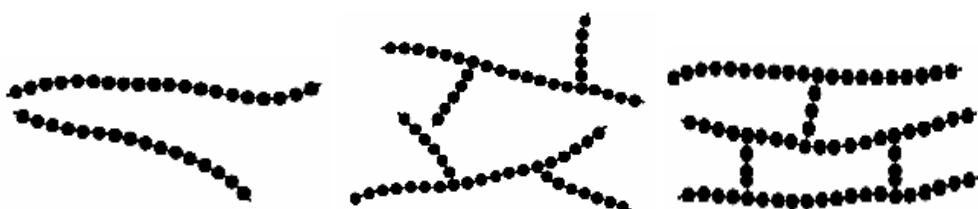
## 2.2. POLIMERI I POLIMERNI NANOMATERIJALI

Polimeri su ugljikovodici velikih molekulske masa koji se sastoje od ponavljačih jedinica odnosno mera međusobno povezanih kovalentnim vezama. Molekulske mase kreću se u rasponu od nekoliko tisuća sve do nekoliko milijuna, a međusobno ih se može razlikovati prema strukturnoj građi monomernih jedinica, građi, veličini i različitoj molekulskoj građi što su ujedno i osnovne značajke polimera. Polimeri se mogu podijeliti prema podrijetlu na prirodne i sintetske polimere te prema svojstvima na poliplaste i elastomere. Osnovno svojstvo elastomera je elastičnost zbog čega se nakon djelovanja deformacije vraćaju u prvobitni oblik. Poliplasti se dijele na termoplaste i termosete, a glavna karakteristika je trajna (plastična) deformacija. S obzirom na strukturnu građu lanca razlikuju se umreženi i neumreženi polimeri. Kod umreženih polimera polimerni lanci međusobno su povezani kemijskim vezama u trodimenzionalnu mrežu dok je za neumrežene polimere karakterističan linearan, razgranat, cijepljeni ili kopolimerni lanac.

Obzirom na broj tipova ponavljačih jedinica razlikuju se dvije vrste polimera:

- homopolimeri - polimeri kod kojih su molekule izgrađene od samo jednog tipa ponavljačih jedinica
- kopolimeri - polimeri koji su izgrađeni različiti tipovi ponavljačih jedinica.

Raspored i veličina bočnih lanaca određuju svojstva makromolekule. Ako su bočni lanci kratki u usporedbi s glavnim lancem, makromolekula zadržava većinu svojstava linearne makromolekule što se gubi kad je ukupna duljina grana veća od duljine glavnog lanca.<sup>7</sup>



**Slika 2.2.1.** Shematski prikaz linearnih makromolekula, razgranatih i umreženih makromolekula<sup>7</sup>

Fizička stanja polimera posljedica su gibanja jedinica, segmenata ili čitavih makromolekula zbog djelovanja topline. Sukladno tome, ovisno o temperaturi, moguća su tri fizička stanja polimera:

- **staklasto, kristalno** - ne postoji pokretljivost ni segmenata niti čitavih makromolekula, moguće je samo vibracijsko gibanje atoma oko ravnotežnog položaja
- **viskoelastično, gumasto** - polimerni lanac postaje fleksibilan što rezultira promjenom konformacije makromolekule
- **viskofluidno, kapljevito** - zbog povećanog toplinskog utjecaja moguća su velika gibanja segmenata i makromolekula

Staklasto i viskoelastično fizičko stanje odgovaraju čvrstom dok viskofluidno stanje odgovara kapljevitom faznom stanju. Prijelazi između stanja mogući su pri odgovarajućoj temperaturi koja ovisi o konfiguraciji, konformaciji i međudjelovanju molekula.<sup>7</sup>

Jedno od svojstava polimera koje ima najveći utjecaj na primjenska svojstva njihove su molekulske mase. Mehanička svojstva kao i druga primjenska svojstva (indeks viskoznosti, toplinska postojanost, rastezna i udarna čvrstoća) polimernih materijala znatno ovise o molekulskoj masi polimera. Posebnost polimernih svojstava posljedica je veličina makromolekula. Promjene u obliku i širini raspodjele molekulskih masa izravno se odražavaju na makroskopska svojstva polimera.<sup>8</sup>

Polimerni kompoziti materijali su koji se dobivaju povezivanjem dva ili više različita materijala s ciljem dobivanja novog materijala određenih poboljšanih svojstava. To su višefazni sustavi s dvije ili više faza od kojih je jedna osnovni materijal (matrica), a ostale su punila (dodaci) diskontinuirana faza. Matrica ima ulogu povezivanja punila, raspodjele i prijenosa opterećenja na punila, štiti punilo od vanjskih utjecaja i uklanja smično naprezanje kompozita dok punilo utječe na mehanička svojstva materijala te smanjuje cijenu samog proizvoda.<sup>9</sup>

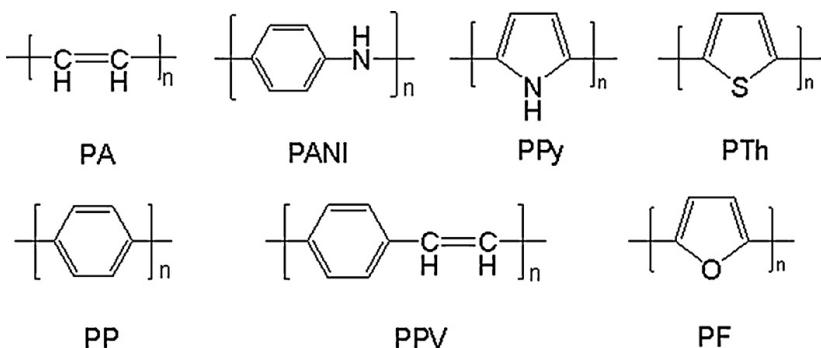
Nanočestice se definiraju kao tijela promjera manjeg od 100 nm. Naziv *nanokompozit* koristi se za opisivanje širokog spektra materijala u kojima barem jedna komponenta ima jednu ili više dimenzija manjih od 100 nm. Dispergiranjem nanočestica u polimernoj matrici nastaju polimerni nanokompoziti, te kao i polimerni kompoziti, moraju zadovoljavati uvjet homogene i termički stabilne disperzije punila u polimernoj matrici zbog čeka je važno osigurati jaka međudjelovanja na graničnoj površini polimer-punilo. U nanopunila se ubrajaju slojevita punila (s nanometarskom debljinom slojeva i pločastom strukturom), vlaknasta ojačavala (ugljikove nanocjevčice) i nanočestice (SiO<sub>2</sub> čestice i sl.).

Za pripravu polimernih nanokompozita upotrebljavaju se nanočestice metala (Al, Fe, Au, Ag...), oksida (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>), karbida (SiC) i dr.<sup>10</sup>

Polimerni nanokompoziti alternativa su klasičnim kompozitim. Zahvaljujući disperziji punila na nanorazini pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili kompozitom kao što su povišeni moduli i čvrstoća, smanjena propusnost za plinove, poboljšana postojanost na otapala, toplinska postojanost, smanjena zapaljivost, električna i optička aktivnost i drugi.<sup>11</sup>

## 2.3. VODLJIVI POLIMERI

Vodljivi polimeri po svojoj su strukturi dopirani polimeri s alternirajućim (konjugiranim) dvostrukim vezama. Prvi vodljivi polimer otkriven je 80-ih godina 20. stoljeća od strane znanstvenika A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid i H. Shirakawa. Početna istraživanja vodljivih polimera bila su potaknuta opažanjem vodljivosti poliacetilena, polimera kojem se vodljivost povećava prilikom oksidacije jodom. No, zbog svoje nestabilnosti na zraku i zahtjevnog procesa sinteze, poliacetilen ne pogoduje tehničkoj primjeni što dovodi do dalnjih istraživanja na ovom području. Naime, otkriće da se poliacetilen može oksidirati ili reducirati i simultano dopirati različitim dopantima dovelo je do razvoja novih organskih polimera koji provode električnu struju i to čak do razine vodljivosti metala. Za otkriće i razvoj vodljivih polimera dodijeljena je 2000. godine Nobelova nagrada znanstvenicima ključnim za ovo otkriće.<sup>12,14</sup>

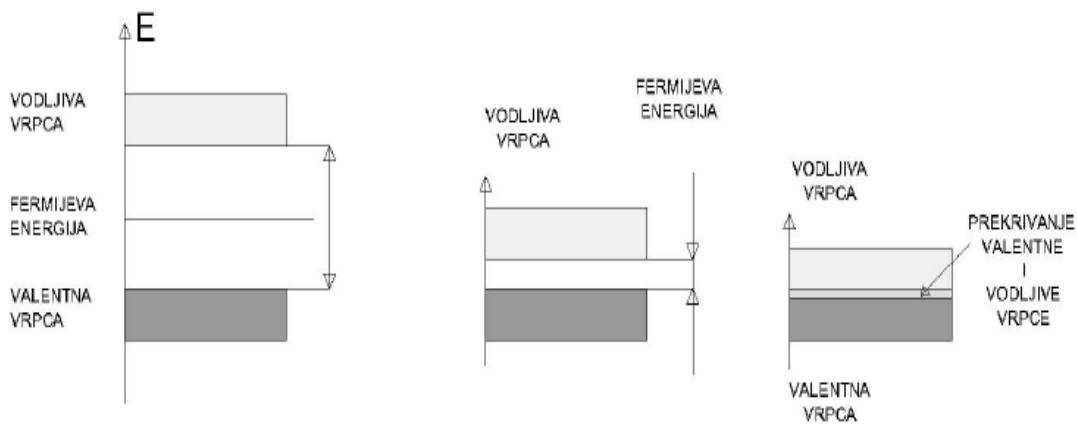


Slika 2.3.1. Prikaz vodljivih polimera<sup>14</sup>

Vodljivi polimeri upotrebljavaju se kao antistatički agensi, kao štitovi od nepoželjnog elektromagnetskog zračenja, za obnovljive baterije, za prozore koji štite od sunčevog svjetla, za diode koje emitiraju svjetlo, kao katalizatori, za sunčeve ćelije, za elektronske zaslone, za proizvodnju optičkih vlakana ili kao dozatori lijekova nakon unosa u organizam.

Kod konvencionalnih polimera građevne jedinice povezane su zasićenom kemijskom vezom, a za vodljive polimere karakteristična je konjugirana dvostruka veza. Vodljivost tih polimera potječe od konjugiranih  $\pi$ -elektrona raspoređenih uzduž polimernog lanca. Vodljivi polimeri mogu provoditi naboj zahvaljujući lakoći prijenosa elektrona u i između polimernih

lanaca. Međutim, konjugirani su polimeri u čistom stanju izolatori ili poluvodiči jer nemaju slobodne nositelje naboja. Vodljivost zapravo proizlazi iz nekoliko faktora. Njihov elektronski spektar sastoji se od potpuno popunjene valentne vrpce i potpuno prazne vodljive vrpce između kojih se nalazi zabranjena zona kao što je prikazano na sljedećoj slici. Hoće li materijal biti izolator, poluvodič ili vodič, ovisi o broju elektrona u vodljivoj vrpcu, tj. o položaju Fermijeve energije.



**Slika 2.3.2.** Prikaz elektronskih vrpca izolatora, poluvodiča i metala.

Kako bi se konjugirani polimeri preveli u vodljivo stanje, u polimer se moraju uvesti slobodni nositelji naboja koji se prenose putovanjem uzduž segmenata konjugiranog polimernog lanca i tako se ostvaruje električna vodljivost, a nastaju oksidacijom ili redukcijom polimera, tj. njihovim prevođenjem u polimerni kation ili anion. U oksidacijskom procesu iz vrpce se uklone 2 elektrona, vrpcu ostaje djelomično popunjena i električna vodljivost postaje moguća. Radikal-ion koji nastaje delokaliziran je preko određenog dijela polimernog lanca čime se stvara strukturni defekt koji ima spin i pozitivni naboј, a naziva se polaron odnosno elektron ili šupljina lokalizirana u deformiranom području kristalne rešetke. Dalnjom oksidacijom polaron se može oksidirati u dikation nazvan bipolaron. Istovremeno s oksidacijom, odnosno redukcijom, događa se ugradnja odgovarajućeg protuionu radi postizanja ukupne električne neutralnosti polimera. Tijekom oksidacije prijenos naboja odvija se od polimera prema akceptoru A pritom stvarajući polimer-kation i A-, a za vrijeme redukcije od donora D prema polimeru stvarajući polimer-anion i D+. Zatim se A ili D+ protuioni ugrađuju u prostor

između polimernih lanaca odnosno u elektronski sustav što rezultira promjenom kemijskog potencijala i električnom vodljivošću. Budući da je stvaranje slobodnih nositelja naboja i postizanje vodljivosti povezano s ugradnjom protuiona, sam se proces naziva dopiranje. Kod vodljivih polimera proces dopiranja odnosi se na prijenos naboja (oksidaciju ili redukciju polimera), ugradnju protuiona u prostor između oksidiranih ili reduciranih makromolekula, za razliku od poluvodiča gdje se atom dopanta ugrađuje u kristalnu rešetku. Dopiranje se provodi izlaganjem polimera oksidansu (elektron akceptor) ili reducensu (elektron donor), kemijskim prijenosom naboja u otopini ili elektrokemijskom oksidacijom ili redukcijom.

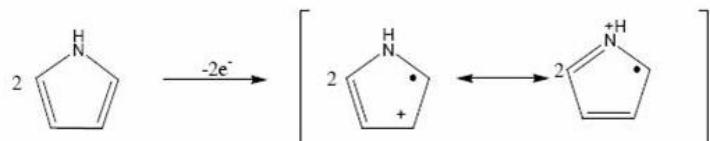
Najčešći kemijski dopanti za oksidacijski proces su Lewisove kiseline i halogeni kao  $\text{AsF}_5$  i  $\text{I}_2$ , a za redukciju alkalni metali Li i K. To nadalje mogu biti  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Br}_2$ , i dr.<sup>7,12</sup>

### 2.3.1. Polipirol

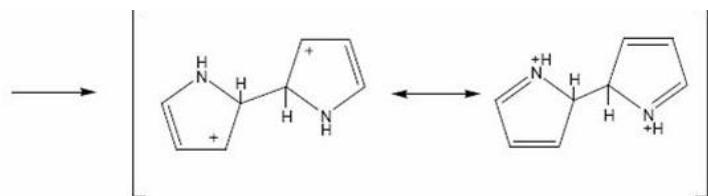
Polipirol je organski polimer koji se prvi put spominje 1963. godine od strane Weissa i suradnika. Od svih poznatih vodljivih polimera, polipirol (PPy) je jedan od najviše ispitivanih polimera. Često se koristi s obzirom na dugoročnu stabilnost električne vodljivosti i mogućnosti formiranja kopolimera s optimalnim mehaničkim svojstvima. Komercijalno je dostupan i ima dobra redoks svojstva. Posljednjih godina istraživanja su usmjerena uglavnom na poboljšanje fizikalnih svojstava polipirola, njegovu preradu i stabilnost. Dobra svojstva polipirola, no i mogućnost njihovog poboljšavanja čine ovaj materijal ozbiljnim kandidatom za uporabu u specifičnim proizvodima kao što su baterije, elektrokemijski (bio)senzori, vodljivi tekstili tkanine, anti-statički premazi, sustavi za isporuku lijekova i mnogi drugi.

Kemijska i elektrokemijska polimerizacija dvije su metode za sintezu polipirola. U kemijskom procesu polimerizacije, oksidacija se provodi uz pomoć oksidacijskog sredstva kao što je npr.  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , a kod elektrokemijske sinteze oksidacija se provodi na elektrodi tako što se ona anodno polarizira. Prednost kemijske sinteze je mogućnost masovne proizvodnje bez prevelikih troškova što nije slučaj kod primjene elektrokemijskih metoda. S druge strane, elektrokemijske metode nude mogućnosti sinteze polimera s boljom vodljivosti.<sup>17</sup> Mehanizam oksidacije i polimerizacije polipirola može se prikazati sljedećim jednadžbama:

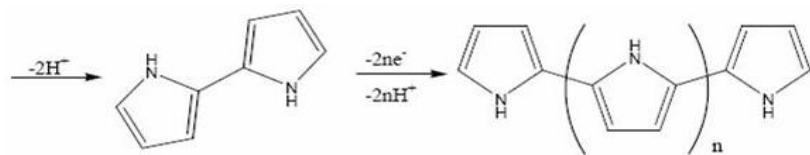
Sinteza polipirola odvija se prema sljedećem mehanizmu:



Monomer se oksidira otpuštanjem elektrona, nastaju 2 nestabilna stanja u molekuli koja se povezuju i nastaje dimer.



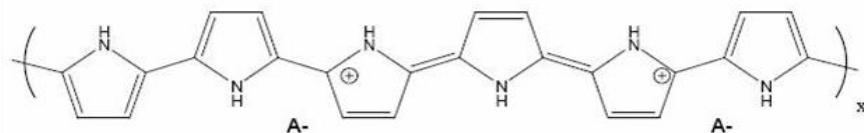
Dolazi do otpuštanja vodikova iona i elektrona i nastaje molekula polimera.



Zadnji korak je zapravo ponavljanje prvog koraka, koji započinje oksidacijom, u kojem se povezuju oba kraja polimera uz izdvajanje vodikova iona ( $\text{H}^+$ ) i uklanjanje elektrona elektrokemijskom depozicijom ili redukcijom oksidacijskog sredstva.



Polimerizacijom ne nastaje nužno neutralna molekula polimera, kako je to gore prikazano, već može nastati molekula različitog naboja kako je to prikazano dolje.



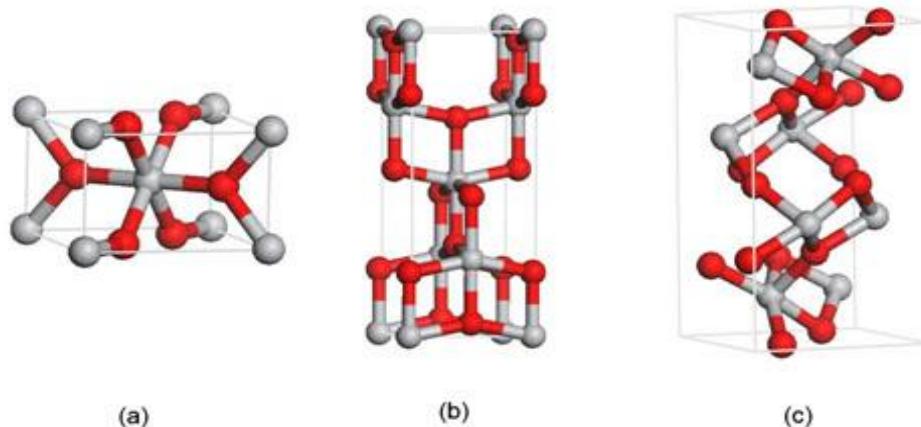
Tada je ukupni broj transferiranih elektrona po molekuli monomera  $2^+ a$ , gdje je  $A^-$  je anion ili dopant.<sup>13</sup>

## 2.4. FOTOKATALIZA

### 2.4.1. Sinteza i svojstva $\text{TiO}_2$ fotokatalizatora

Britanski svećenik i mineralog William Gregor 1791. godine pronašao je crnu pjeskovitu tvar. Nakon pomnog istraživanja zaključio je da se radi o novom mineralu kojeg je zatim nazvao *manaccanite*. Nekoliko godina nakon tog otkrića, Martin Heinrich Klaproth uočio je da se u tom mineralu nalazi novi kemijski element, kojeg je kasnije nazvao *Titanium*.

Titanov dioksid, poznat kao i titanov (IV) oksid,  $\text{TiO}_2$ , bijela je krutina molarne mase  $79,866 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Javlja se u tri kristalne modifikacije: tetragonskoj kao mineral rutil i anatas te romboedarskoj kao mineral brukit. Najčešći oblik titanovog dioksida u prirodi, a ujedno i termodinamički najstabilniji, je rutil. Zagrijavanjem anatasa ili brukita na visoku temperaturu oni prelaze u termodinamički stabilniju modifikaciju rutil. Prvi puta je komercijalno proizveden 1923. godine. Industrijski se titanov dioksid najčešće dobiva obradom ilmenitne ili rutilne sirovine kloridnom kiselinom. Nastali titanov tetraklorid (titanov (IV) klorid –  $\text{TiCl}_4$ ) potom se spaljuje pri čemu nastaje oksid.<sup>15,19</sup>



Slika 2.4.1. Prikaz struktura a) rutil b) anatas c) brukit<sup>16</sup>

Titanov dioksid karakterizira veoma široka primjena. Netoksičan je pa se koristi u mnogim kozmetičkim proizvodima kao što su krema za sunčanje, ruževi za usne, sapuni, paste za zube i drugi. Primjenjuje se i u farmaciji te prehrambenoj industriji gdje se koristi kao umjetno bijelo, bojilo za hranu E171, a može se pronaći i u omotima za pojedine mesne

prerađevine.

Fotokatalitičku aktivnost pokazuju dva kristalna oblika  $\text{TiO}_2$ , anatasni i rutilni. Anatasni oblik ima zabranjenu zonu od 3,2eV, što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom dijelu spektra ( $\lambda = 384 \text{ nm}$ ), a rutilni od 3,0 eV ( $\lambda = 411 \text{ nm}$ ).<sup>18,19</sup>

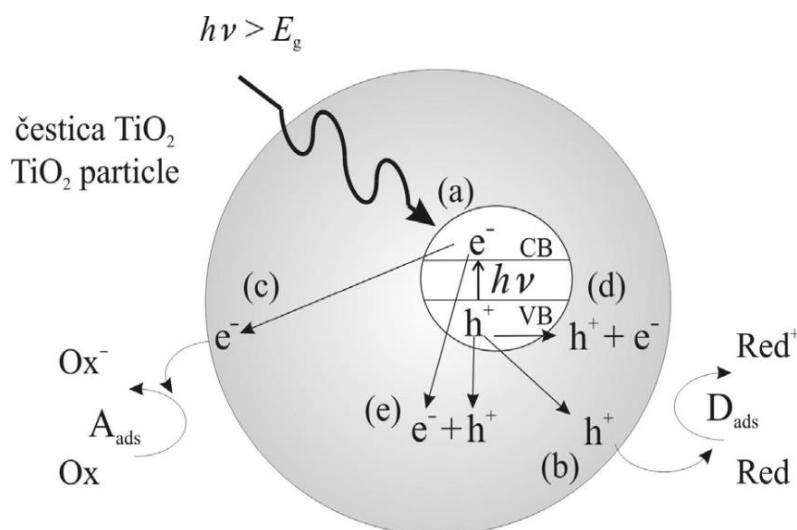
Istraživanja su pokazala kako je najčešće korišteni fotokatalizator, odnosno metalni oksid, u zaštiti okoliša upravo  $\text{TiO}_2$  zbog svojih prednosti koje posjeduje u odnosu na druge materijale, kao što je velika fotokatalitička aktivnost, biološka i kemijska inertnost, stabilnost i otpornost na koroziju, dostupnost, prihvatljiva cijena i niska toksičnost. Kada se površina poluvodičkog katalizatora osvijetli fotonima odgovarajuće valne duljine, dolazi do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu pri čemu nastaju parovi elektron-šupljina koji mogu zatim reagirati s adsorbiranim molekulama na površini poluvodiča pri čemu se stvaraju radikali koji su jaki oksidansi.<sup>6</sup>

Kako bi se premostila zabranjena zona pri vidljivom svjetlu, u literaturi se spominju dvije strategije. One uključuju spajanje  $\text{TiO}_2$  s poluvodičima uske zabranjene zone, dopiranje metalnim ionom ili nemetelnim ionom i kodopiranje pomoću dva ili više iona. Iako ovakvi načini daju rezultate u vidljivom dijelu spektra, ne poboljšavaju nužno fotokatalitičku aktivnost kompozita. U novije vrijeme razvijena su dva pristupa koja rezultiraju fotokatalitičkom aktivnošću na vidljivom dijelu spektra. Prvi se pristup odnosi na kompozite  $\text{TiO}_2$  s ugljikom, uključujući aktivni ugljik, ugljične nanocjevčice, fulerene i grafene. Aktivacija vidljivom svjetlošću ovih kompozita proizlazi uglavnom iz Ti-O-Cili Ti-C veza te sve pokazuju slično poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti  $\text{TiO}_2$ . U drugom se pristupu javljaju kompoziti vodljivih polimera i titanova dioksida. Vodljivi polimeri, kao što su polianilin, politiofen i polipirol i njihovi derivati, djeluju kao stabilni fotostabilizatori injektirajući elektrone u vodljivu vrpcu  $\text{TiO}_2$ . Usprkos njihovoj visokoj adsorpciji u vidljivom dijelu spektra, konjugirani polimeri pokazuju visoku mobilnost naboja, dobru stabilnost i biokompatibilnost. Sinteza ugljik- $\text{TiO}_2$  ili polimer- $\text{TiO}_2$  nanokompozita uključuje (foto)kemijske metode, elektrokemijske ili sol/gel postupke pri visokim temperaturama.<sup>20</sup>

## 2.4.2. Fotokatalitičko djelovanje TiO<sub>2</sub>

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 koriste TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i drugi. Zbog niza dobrih karakteristika kao što je stabilnost, netoksičnost i djelotvornost, TiO<sub>2</sub> u kristalnoj formi anatasa i rutila ima značajnu ulogu u procesima pročišćavanja otpadnih voda s ciljem prevođenja toksičnih organskih spojeva u netoksične spojeve (uglični dioksid, voda, amonijak). Provodi se pri sobnoj temperaturi, nije potrebna dodatna termička aktivacija, a za pokretanje reakcije potrebno je samo UV zračenje niskog intenziteta. Uloga odnosno svojstva poluvodiča kao fotosenzitivnih materijala u fotokatalitičkim procesima uvjetovana je njihovom strukturom.<sup>17,18</sup>

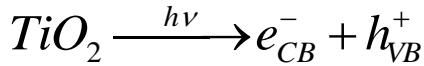
Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Vrpce su odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivo (zabranjena zona,  $E_g$ ). Energija koja je potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone.



- (a) nastajanje para elektron–šupljina,
- (b) oksidacija adsorbirane molekule D,
- (c) redukcija adsorbirane molekule A,
- (d) rekombinacija na površini čestice
- (e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice

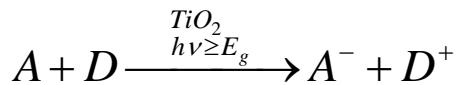
Slika 2.4.2. Glavni procesi u čestici poluvodiča TiO<sub>2</sub><sup>1</sup>

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

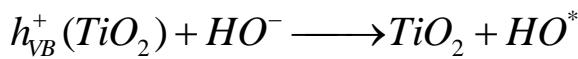
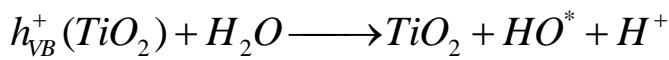


Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili može nastupiti rekombinacija i oslobođanje energije.

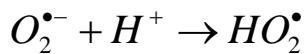
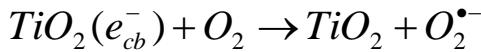
Kada dođe do pobuđivanja elektrona, nastali par ( $e^-_{CB}$ –  $h^+_{VB}$ ) može sudjelovati u prijenosu naboja na međupovršinu poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič inertan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzoternog procesa. Takav proces nazivase heterogeni fotokatalitički proces. Heterogena fotokataliza temelji se na nastajanju parova elektron–šupljina unutar poluvodiča kao što je prikazano na slici 2.4.2. 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 molekuledonora D koja se oksidira.<sup>6,8</sup>



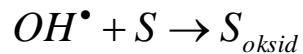
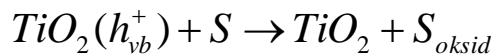
Šupljine valentne vrpce reagiraju s adsorbiranom vodom kao elektron donorom ili s  $OH^-$  pri čemu nastaju hidroksilni radikalni :



Na površini fotokatalizatora elektron akceptor  $O_2$  reagira s elektronima vodljive vrpce pri čemu nastaje superoksid radikal anion odnosno hidroperoksidni radikal:



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



## 2.5. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA

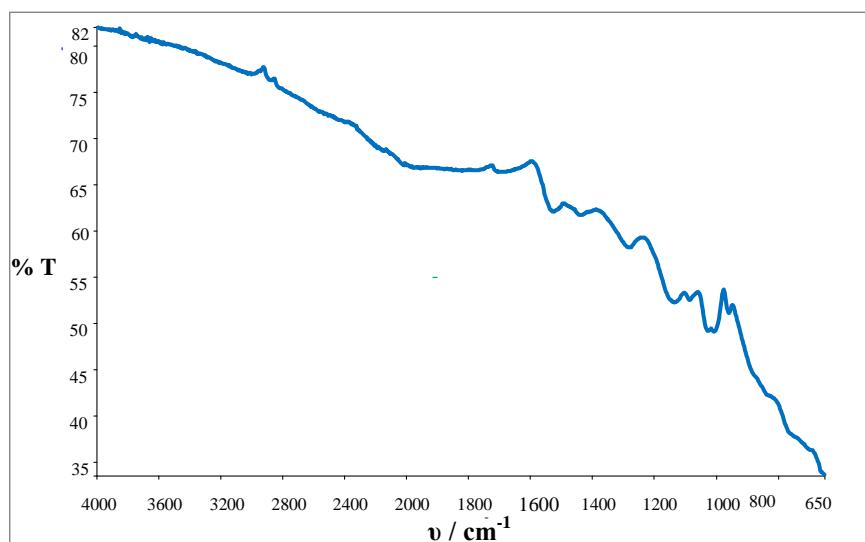
Karakterizacijom polimernih materijala moguće je odrediti karakteristična svojstva polimernih materijala kao što je strukturna građa polimernog lanca, veličina i raspodjela molekulske masa, kristalnost ili amorfnost, morfologija i druga koja su neizbjegljiva za njihovu primjenu. Karakterizacijom se dobiva uvid u molekulsku ili nadmolekulsku strukturu polimera. Metode putem kojih se doznaće više o sastavu i strukturi polimera najčešće su spektroskopske metode kao što je infracrvena spektroskopija (IR) ili infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), UV-Vis spektroskopija, nuklearna magnetska rezonanca (NMR) i druge. Nadalje, vrlo su raširene i toplinske metode karakterizacije: termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i diferencijalna termalna analiza (DTA) koje također omogućuju vrlo učinkovitu karakterizaciju polimernih materijala.

### 2.5.1. FTIR spektroskopija

Spektroskopija je znanost koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i materije, a primjenjuje se u mnogim područjima prirodnih znanosti. Spektroskopija infracrvenog zračenja (IR spektroskopija) primjenjuje infracrveno zračenje kao medij proučavanja, na način da apsorbacijom infracrvenog zračenja molekule počinju jače vibrirati zbog čega se još naziva i vibracijska spektroskopija.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) metoda je karakterizacije koja omogućuje jednostavnu karakterizaciju materijala, daje informacije o

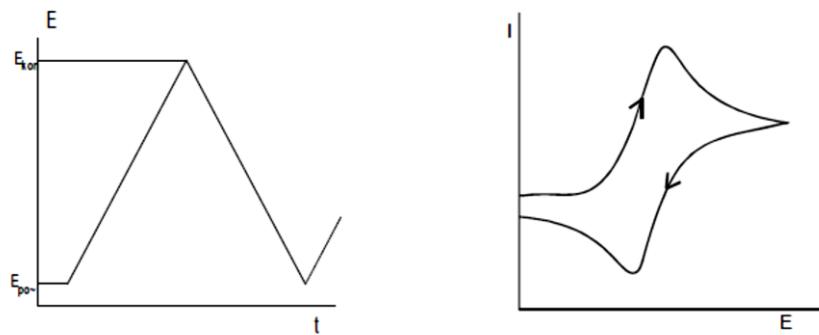
kemijskom sastavu tvari, njihovoj strukturi i konformacijama te omogućuje snimanje spektara cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. Kada se uzorak izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, on će apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje bude odgovaralo energiji neke molekulske vibracije. Atomi u molekuli titraju oko ravnotežnog položaja na različite načine, ali uvijek pri specifičnim kvantiziranim energetskim razinama. Apsorpcija zračenja bilježi se i tako dobivamo infracrveni spektar uzorka. Iz dobivenih spektara, na temelju pripadajućih valnih duljina, mogu se odrediti karakteristične funkcionalne skupine prisutne u uzorku, tj. ispitivanom uzorku može se odrediti struktura odnosno on se može identificirati.



**Slika 2.5.1.** FTIR spektar vodljivog polimera polipirola

## 2.5.2. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija pripada skupini elektroanalitičkih tehnika mjerena, u kojima je signal pobude linearno promjenjivi potencijal. Signal odziva je struja koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Osnovni princip je da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala do konačnog potencijala i natrag.



Slika 2.5.2. Signal pobude i odziva u cikličkoj voltametriji

Rezultat ovakve linearne pobude elektrokemijska je reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu pa se ovom tehnikom mogu ispitivati i spore i brze elektrodne reakcije. Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerena cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

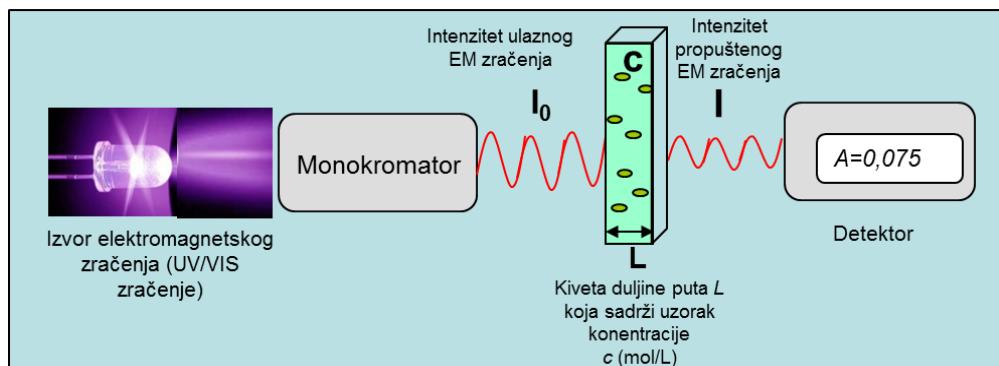
- Prijenos naboja puno je brži od difuzije pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom. Struja ovisiti o dopremi reaktanta do površine elektrode – reverzibilan proces.
- Prijenos naboja jako je spor u usporedbi s procesom difuzije. S obzirom da je izmjena naboja spora, struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku - ireverzibilan proces.
- Za procese koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja, naveden je pojma kvazireverzibilan proces.<sup>21</sup>

### 2.5.3. UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektroskopija instrumentalna je metoda kojom se dobiva uvid u molekulsku strukturu, a temelji se na analizama apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja na spojevima. Elektromagnetsko zračenje dualne je prirode zbog čega se njegova svojstva objašnjavaju valnom i čestičnom prirodom. Elektromagnetski valovi svrstani su u elektromagnetski spektar koji se sastoji od valova najveće frekvencije i najmanje valne duljine te najmanje frekvencije i najveće valne duljine. Kod UV/Vis spektroskopije koristi se zračenje valnih duljina od 100 do 800 nm. Spektrofotometar se sastoji od izvora svjetlosti, držača uzorka, monokromatora i detektora, a mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz uzorak smješten u kvarcnoj kiveti te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Ovom metodom najčešće se analiziraju tekući uzorci iako se mogu analizirati i kruti i plinoviti uzorci. Uzorci apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra. Intenzitet elektromagnetskog zračenja,  $I_0$ , smanjuje prolazom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Odnosno mjeri se intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak,  $I$ , te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla,  $I_0$ . Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari koja apsorbira zračenje, debljini sloja, svjetlosnom putu kroz uzorak, molarnom apsorpcijskom koeficijentu, specifičnom za svaku tvar. Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz uzorak, odnosno koncentracija analizirane vrste određuje se preko Beer-Lambertovog zakona :

$$A = -\log \left( \frac{I}{I_0} \right) = \epsilon c L \quad (1)$$

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



Slika 2.5.3. Shema principa rada UV/Vis spektrofotometra

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. MATERIJALI**

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su sljedeće kemikalije:

➤ **Pirol monomer:**

Proizvođač: Acros organics, New Jersey, Sjedinjene Američke Države  
Molekulska masa: 67,09 g/mol

➤ **Željezov klorid (FeCl<sub>3</sub>):**

Proizvođač: Sigma-Aldrich, St. Louis, Sjedinjene Američke Države  
Molekulska masa: 162,2 g/mol

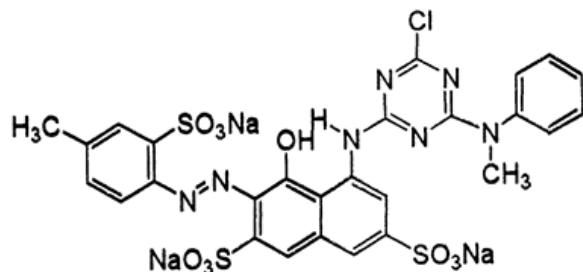
➤ **Demineralizirana voda – pripremljena na Miliporu**

➤ **Natrijev klorid (NaCl):**

Proizvođač: Merck KGaA, Njemačka  
Molekulska masa: 58,44 g/mol

➤ **Reactive red 45 (RR45):** C. I. Reactive Red 45, C.I.18209, azo reaktivno organsko bojilo

Proizvođač: Ciba-Geigy  
Molekulska masa: 802.10 g/mol  
Molekulska formula: C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>10</sub>S<sub>3</sub>



**Slika 3.1.1.** Strukturna formula RR45

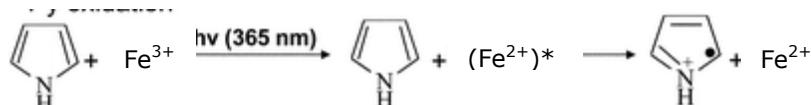
### 3.2. SINTEZA PIROL/TiO<sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA

Vodljivi polimer polipirol (PPy) pripremljen je u 0,5 M otopini natrijeva klorida (NaCl) iz monomera pirola (Py). Kao oksidans je korištena otopina željezova klorida (FeCl<sub>3</sub>). Uvjeti sinteze bili su; temperatura 5 °C, koja se održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, vrijeme sinteze bilo je 90 min za prvu seriju uzoraka polipirola i 180 min za drugu seriju uzoraka uz neprekidno miješanje polimerizacijske smjese na magnetskoj miješalici, 250 o/min. Uzorci PPy pripremljeni su uz različite omjere koncentracija monomera i oksidansa.

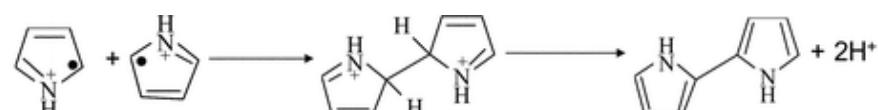
**Tablica 3.2.1.** Omjer koncentracije monomera i oksidansa.

Uzorak	Molarni omjer
Py / FeCl <sub>3</sub>	1:0,5
	1:1
	1:1,5
	1:2
	1:3
	1:5

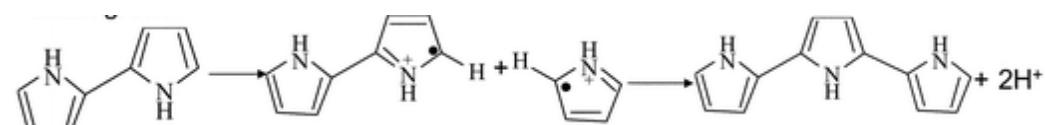
Py + oksidans



Dimerizacija



Rast lanca



**Slika 3.2.1.** Sinteza polipirola iz monomera pirola uz oksidans FeCl<sub>3</sub>

Nakon sinteze vodljivog polimera, provedena je sinteza kompozita polipirola i TiO<sub>2</sub>. Za sintezu kompozita odabrani su uzorci kod kojih je omjer koncentracije monomera i oksidansa 1:1 i 1:5.0,85g TiO<sub>2</sub> i 50 ml monomera pirola dodano je u reaktor, a 50 ml oksidansa postepeno je dokapano u polimerizacijsku smjesu. Sinteza je provedena tijekom 90 minuta i 180 minuta, uz održavanje konstantne temperature od 5°C dodavanjem leda u vodenu kupelj i konstantno miješanje brzinom 250 o/min.

### 3. 2.1. Konverzija polimera

Konverzija monomera predstavlja postotak monomera koji je iz reakcijske smjese, tijekom određenog vremena polimerizacije prešao u polimer. Konverzija se izračuna kao omjer mase polimera dobiven polimerizacijom i mase monomera koji sudjeluje u procesu polimerizacije, prema navedenoj jednadžbi:

$$konverzija = \frac{m(\text{polimer,eksp.})}{n(\text{monomer}) * M(\text{monomer})} * 100 \quad (2)$$

gdje je  $m$  masa dobivenog polimera,  $n$  broj molova monomera i  $M$  je molekulska masa monomera.

### **3.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST**

Za sve sintetizirane PPy uzorke provedena je validacija njihove fotokatalitičke aktivnosti.U tu svrhu bila je pripremljena onečišćena vodena modelna otopina, a kao onečišćenje korišteno je azo reaktivno organsko bojilo RR45, koncentracija bojila bila je 30 mg/L, sintetizirani uzorci PPy fotokatalizatora dodani su u koncentraciji od 1 g/L.

#### **3.3.1. Adsorpcija**

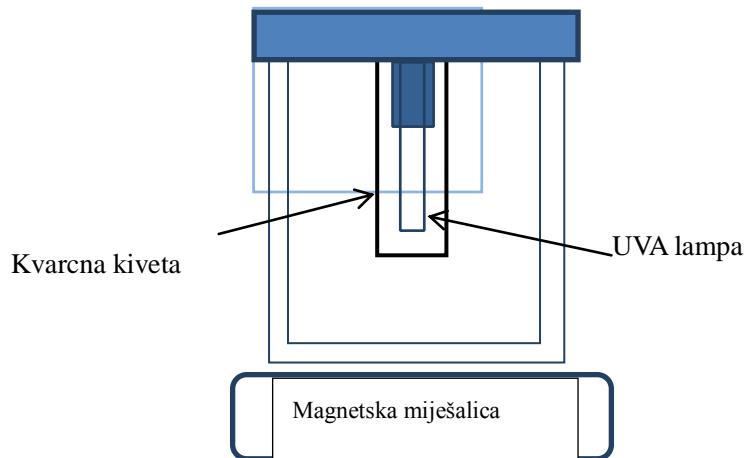
Adsorpcija azo bojila *Reactive Red* RR45, ispitana je tako da se 75 mL onečišćene vodene otopine doda u čašu od 100 mL, ostavi se stajati u mraku, time se utvrđuje moć adsorpcije bojila na površinu katalizatora. Proces je vođen 90 min, pri pH 3,8, alikvoti uzoraka uzimani su svakih 15 min te su bili podvrgnuti određivanju apsorbancije na UV/Vis spektrometru budući da se adsorpcija očituje kao promjena koncentracije bojila u vodi (pad obezbojenja otopine). Izračun obezbojenja određen je prema izrazu:

$$\% \text{ obezbojenja} = \left[ 1 - \frac{A_t}{A_0} \right] \times 100 \quad (3)$$

$A_t$  apsorpcija u vremenu  $t$ ,  $A_0$  početna apsorpcija (prije procesa adsorpcije).

#### **3.3.2. Fotokatalitička razgradnja**

Fotokatalitička razgradnja bojila provodi se nakon postupka adsorpcije. Potom se u istu vodenu modelnu otopinu u reaktoru (čaša od 100 mL) uroni kvarcna kiveta s UVA lampom. Izvor zračenja bila je živina UVA lampa, *Pen-Raylamp UVP-Ultra Violet Products, UK*(UVA, 400 nm – 315 nm), koja se nalazi u kvarcnoj kiveti, udaljenost lampe od svih rubova reaktora bila je jednaka (2 cm). Za praćenje procesa fotokatalitičke razgradnje, svakih 15 minuta uzimani su alikvoti uzoraka otopine (2,5 mL), a ukupno trajanje reakcije razgradnje bilo je 180 min, tj. svakih 15 minuta određena je apsorbancija na UV/Vis spektrofotometru.



**Slika 3.3.1.** Shematski prikaz aparature za fotokatalizu

## 3.4. METODE KARAKTERIZACIJE

### 3.4.1. FTIR spektroskopija

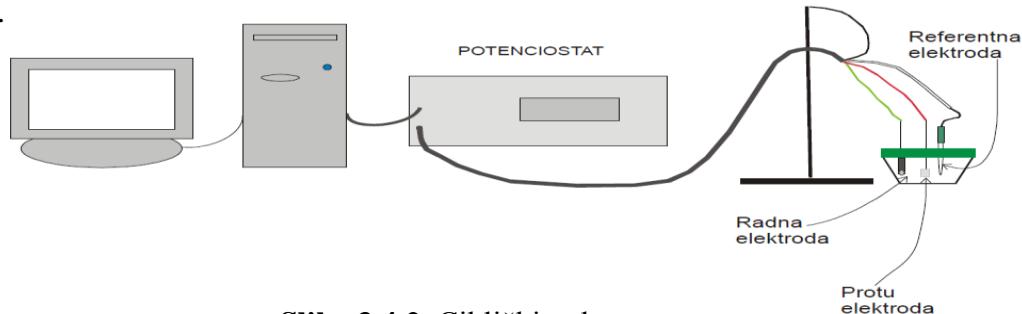
Sintetizirani uzorci PPy karakterizirani su FTIR spektroskopijom. Mjerenja su provedena na FTIR spektrofometru, FTIR Spectrum One, PERKIN ELMER, korištenjem ATR komore (eng. *Attenuated Total Reflectance*). Uzorci su snimljeni u svom osnovnom praškastom obliku bez prethodne pripreme, u području valnih duljina od 4000 do  $600\text{ cm}^{-1}$ .



**Slika 3.4.1.** Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometar

### 3.4.2. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija snimljena je za sve sintetizirane uzorke PPy, uzorci su snimljeni na potenciostat/galvanostatu, *PAR Model 263*, u rasponu potencijala od -0,8 do 0,6 V te brzini skeniranja od  $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ . Mjerenje je provedeno u 0,5 M otopini NaCl pomoću troelektrodnog sustava koji se sastoji od: radne Au elektrode ( $A = 0,07 \text{ cm}^2$ ), referentne zasićene kalomel elektrode i protu elektrode, Pt pločica. Uzorci su prethodno pripremljeni tako da su pomiješani s ugljikovom pastom u omjeru 1:3, a potom naneseni na podlogu Au radne elektrode.



Slika 3.4.2. Ciklički voltametar

### 3.4.3. UV/Vis spektroskopija

Azo reactive organsko bojilo RR45 koristilo se kao modelno onečišćenje vode te je njegova katalitička razgradnja s PPy polimerom kao katalizatorom praćena UV/Vis spektrofotometrom, *Perkin Elmer Lambda EZ 201*. Kako RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži  $-\text{N}=\text{N}-$  grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom  $\lambda_{\max} = 542 \text{ nm}$ , tako se njezina razgradnja može pratiti promjenom koncentracije bojila u vodi promjenom apsorbancije.



Slika 3.4.3. UV/Vis spektrofotometar

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. KONVERZIJA MONOMERA PIROLA

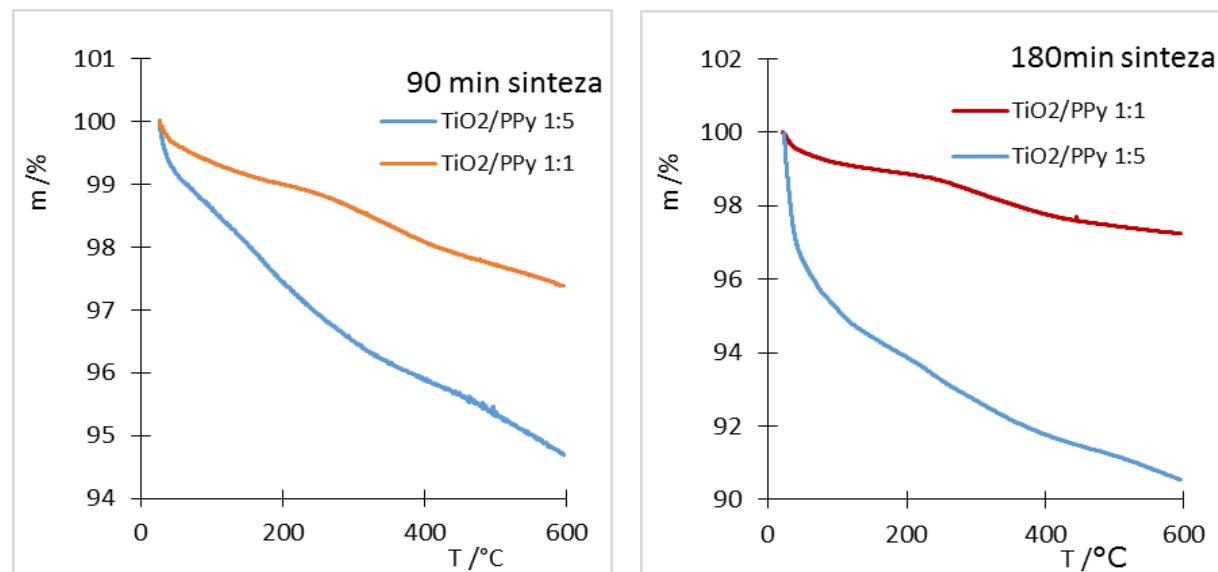
Tijekom sinteze vodljivog polimera polipirola kod različitih uvjeta sinteze praćena je konverzija monomera pirola u polimer. Za uzorke čistog polipirola vrijednosti konverzije dana su u tablici 4.1.1. Iz rezultata se može zaključiti da na stupanj konverzije značajno utječe koncentracija oksidansa gdje je vidljivo da za isto vrijeme reakcije sinteze značajno se mijenja postotak konverzije. Vrlo niski stupanj konverzije (15,6%) je dobiven za uzorak kad omjer monomera pirola i oksidansa željezova korida stoji u odnosu 1:0,5 (PPy1:0,5) dok je za isto vrijeme sinteze konverzija 76,11% za uzorka kad je omjer monomer/oksidans jednak 1/5 (PPy 1:5).

**Tablica 4.1.1.** Konverzija monomera pirola tijekom sinteze polipirola (PPy) pri različitim omjerima monomera pirola i oksidansa željezova klorida te različitog vremena sinteze (90 i 180 min)

	Uzorci	Konverzija, %
<b>90 minuta sinteza</b>	PPy 1:0,5	15,60
	PPy 1:1	24,99
	PPy 1:1,5	28,02
	PPy 1:2	41,54
	PPy 1:3	68,66
	PPy 1:5	76,11
<b>180 minuta sinteza</b>	PPy 1:1	41,70
	PPy 1:1,5	40,94
	PPy 1:2	51,77
	PPy 1:5	92,71

Nadalje, vidljivo je da produljeno vrijeme sinteze, također značajno utječe na stupanj polimerizacije, tj. na stupanj konverzije. Usporedbom vrijednosti konverzije uzorka istih omjera monomer/oksidans PPy 1:1 čije je vrijeme sinteze bilo različito, 90 i 180 minuta vidljivo je da je konverzija s 25 % porasla na 41 % što je povećanje za 60%. Razlika u stupnju konverzije je nešto manja kod većih omjera monomer/oksidans PPy 1:5 gdje je vidljivo da je konverzija porasla za 22 % s vremenom sinteze, tj. sa 76% na 92%.

Za uzorke polipirola uz prisutstvo nanočestica  $\text{TiO}_2$  sinteza je provedena *in-situ*, a udio polimera u ukupnoj masi polimernog nanokompozita određen termogravimetrijski. Iz TGA krivulja, slika 4.1.1. koje prikazuju razgradnju uzorka s povišenjem temperature određen je udio razgrađene komponente u nanokompozitu. Temperaturno područje snimanja bio je od sobne temperature do 600 °C. Kako je polipirol organski polimer, a organske tvari se razgrađuju na znatno nižim temperaturam do 600 °C to pad krivulja označava razgradnju. Za razliku od anorganskih tvari, kakav je na primjer  $\text{TiO}_2$ , koje se razgrađuju od znatno viših temperatura 800 °C i više.



Slika 4.1.1. TGA krivulje uzoraka  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  fotokatalizatora sintetiziranih 90 i 180 minuta

Točne vrijednosti udjela polimera u nanokompozitima dane su u tablici 4.1.2. gdje je vidljivo da s produljenim vremenom sinteze, ali i s različitim omjerima monomer/oksidans

udio polimera u nanokompozitu se znatno povećava. Za uzorak PPy 1 :5, koji je sintetiziran 90 min, u nanokompozitu je prisutno 5 % polimera dok s produljenim vremenom sinteze od 3 sata udio je 9,45 % što je povećanje od 80 %. Za uzorak PPy 1:1, koji je sintetiziran 90 min, u nanokompozitu je prisutno 2,6 % polimera dok s produljenim vremenom sinteze od 3 sata svega 2,76 % što se tumači kao pogreška u eksperimentu.

Tijekom sinteze u reakcijsku smjesu dodan je udio monomera na osnovi stupnja sinteze čistog polipirola, a namjera je bila postići udio polimera u nanokompozitu do maksimalno 15 %. Naime, željelo se je sintetizirati polimerni nanokompozit gdje je polimer sadržan u vrlo malom udjelu, odgovarajuće strukture, budući da on služi kao inicijator u fotokatalitičkom procesu gdje je TiO<sub>2</sub> fotokatalizator. U tom slučaju polipirol ne smije prekriti značajnije površinu nanočestica TiO<sub>2</sub> i tako umanjiti njegovo fotokatalitičko djelovanje.

**Tablica 4.1.2.** Maseni postotak gubitka mase razgrađenog polipirola (PPy) i maseni postotak nerazgrađenog uzorka u uzorcima TiO<sub>2</sub>/PPy dobiveni TGA analizom

Uzorci	Razgrađeno / %	Ostatak / %
<b>90 min</b>		
<b>TiO<sub>2</sub>/PPy 1:1</b>	2,61 (0,146 mg)	97,39 (5,465 mg)
<b>TiO<sub>2</sub>/PPy 1:5</b>	5,30 (0,299 mg)	94,70 (5,347 mg)
<b>180 min</b>		
<b>TiO<sub>2</sub>/PPy 1:1</b>	2,76 (0,158 mg)	97,24 (5,572 mg)
<b>TiO<sub>2</sub>/PPy 1:5</b>	9,45 (0,522 mg)	90,55 (5,001 mg)

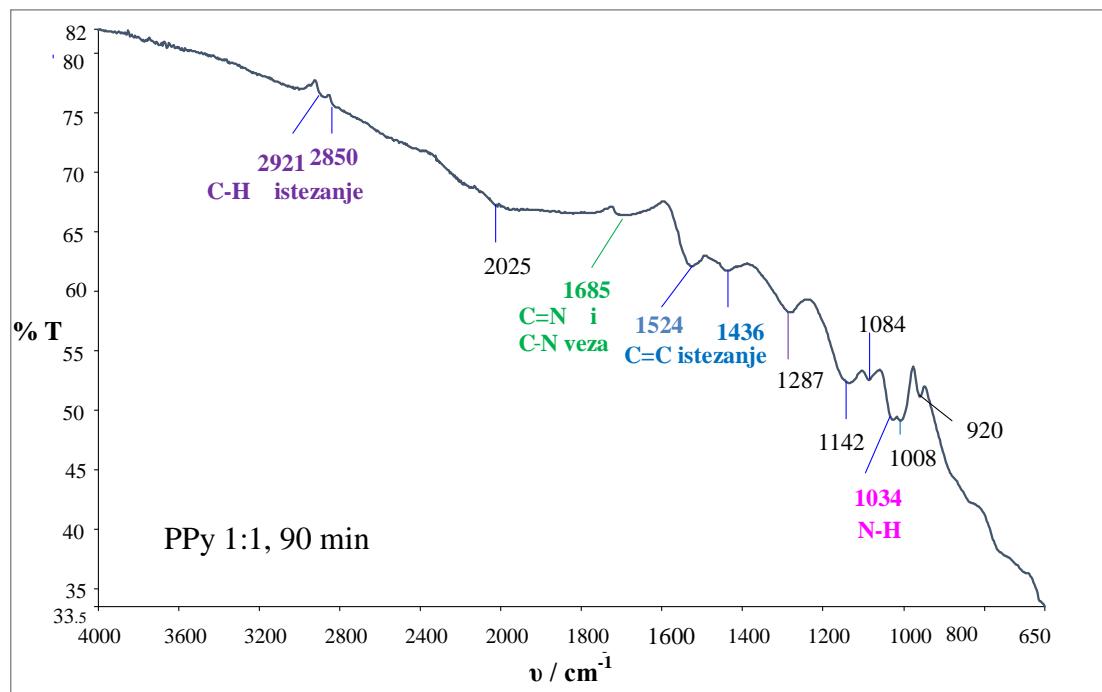
Kako je poznato iz literature <sup>24, 25</sup> uvjeti sinteze značajno utječu na strukturu vodljivog polimera, a time i na svojstva (elektro, kemijska....). S produljenim vremenom sinteze nastaje polipirol većih molekulske masa, što je poznato iz mehanizma rasta lanaca. No, produljeno vrijeme može utjecati i na nastajanje razgranatog polimernog lanca što, na primjer doprinosi smanjenju vodljivosti polimera. Uloga prisutnog oksidansa tijekom sinteze je da omogući

sintezu polimera jer oksidira monomer i tako inicira rast polimernog lanca, ali i oksidaciju (dopiranje) samog polimera koji time prelazi iz poluvodljivog polimera u vodljivi polimer. Elektronska i optička svojstva vodljivih polimera preko čitavog područja od izolatora do metala mogu se kontrolirati dopiranjem. Dopiranje je proces oksidacije vodljivih polimera uz interkalaciju aniona ili redukciju uz interkalaciju kationa.<sup>22,23</sup> Anioni i kationi koji se ugrađuju unutar sloja nazivaju se dopanti, a do dopiranja može doći tijekom sinteze ili nakon nje.

#### 4.2. FTIR SPEKTROSKOPIJA

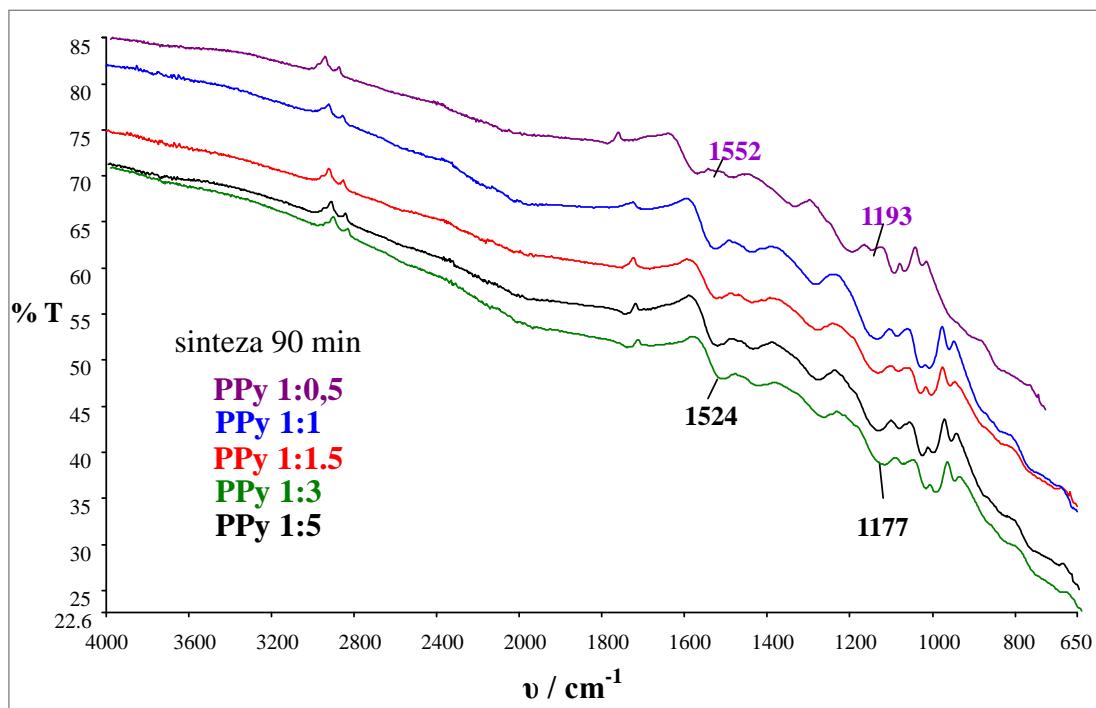
Slika 4.2.1. prikazuje FTIR spektar vodljivog polimera polipirola s označenim karakterističnim vibracijskim vrpcama.

Vibracije na  $1685\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju C=N i C-N vezama. Na  $2921\text{ cm}^{-1}$  i  $2850\text{ cm}^{-1}$  nalaze se vibracije istezanja C-H grupa. Na  $1524\text{ cm}^{-1}$  i  $1436\text{ cm}^{-1}$  nalaze se vibracije C=C istezanja prstena pirola, te na  $1034\text{ cm}^{-1}$  N-H vibracije.



**Slika 4.2.1.** FTIR spektar vodljivog polimera polipirola, sintetiziranog reakcijom u trajanju od 90 minuta

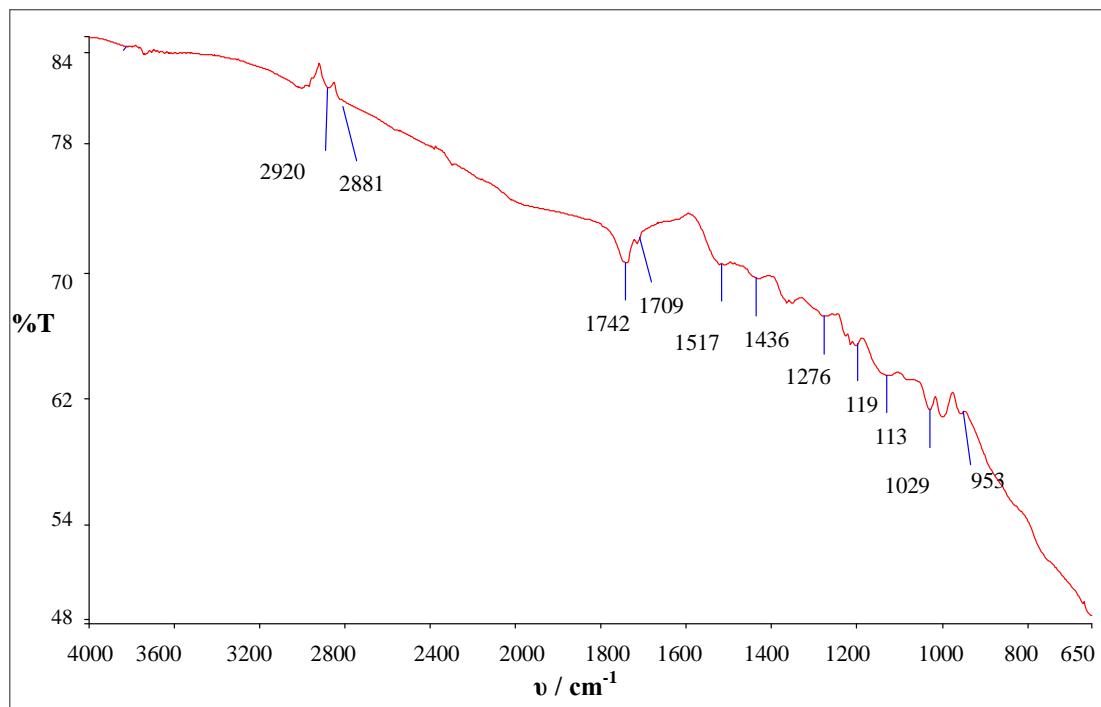
FTIR spektri polimera polipirola, sintetiziranog 90 minuta, pri različitim omjerima monomer pirol-oksidans  $\text{FeCl}_3$  nalaze se na slici 4.2.2.



**Slika 4.2.2.** FTIR spektri polimera polipirola, sintetizirani 90 minuta, pri različitim omjerima monomer-oksidans

Rezultati pokazuju da svojstva polimera polipirola ovise o uvjetima sinteze. Niži omjer monomer/oksidans utječe na nastanak kraćih polimernih lanaca, a viši omjer na nastanak dužih polimernih lanaca. Ako su vibracijske vrpce na  $\approx 1520 \text{ cm}^{-1}$  i  $\approx 1170 \text{ cm}^{-1}$  pomaknute k višim valnim brojevima, onda se takav polimer sastoji od kraćih polimernih lanaca i nižeg je stupnja oksidacije. Upravo su to pokazali rezultati FTIR spektroskopije gdje je, uspoređujući uzorke PPy 1:5 i PPy 1:0,5, vidljivo da postoji razlika u položaju vibracijskih vrpcu: vrpca za Ppy 1:5 nalazi se na  $1524 \text{ cm}^{-1}$ , a na  $1552 \text{ cm}^{-1}$  za PPy 1:0,5. To je također vidljivo i za vrpcu na  $1177 \text{ cm}^{-1}$  za PPy 1:5 koja se za PPy 1:0,5 nalazi na  $1193 \text{ cm}^{-1}$ . Može se zaključiti da je položaj ovih vrpcu povezan s duljinom polimernog lanca. Pomak prema višim valnim brojevima označava manju duljinu lanca, nastalu tijekom sinteze polimera polipirola, u prisutnosti odgovarajućeg oksidansa.<sup>26</sup>

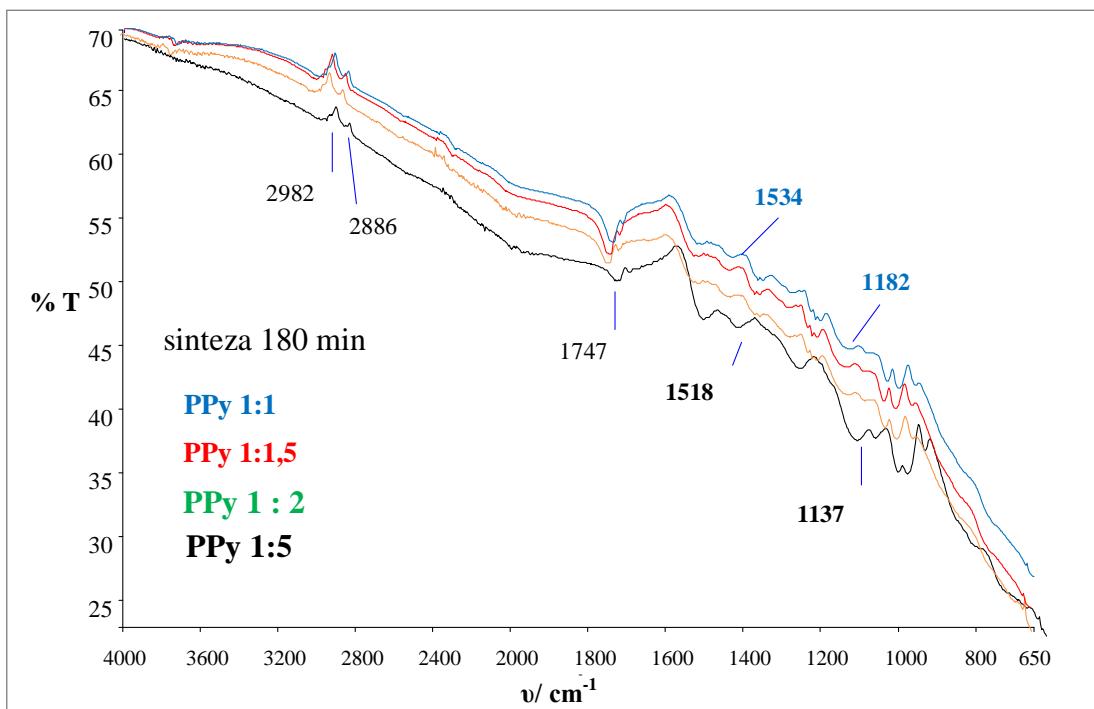
Spektar polimera polipirola, sintetiziranog 180 minuta, prikazan je na slici 4.2.3. Vidljive su iste vibracijske vrpce za polimer polipirol kao i kod uzorka na slici 4.2.1., sintetiziranog 90 minuta.



**Slika 4.2.3.** FTIR spektar vodljivog polimera polipirola, sintetiziranog reakcijom u trajanju od 180 minuta

FTIR spektri uzoraka polimera polipirola, sintetiziranih u trajanju od 180 minuta, pri različitim omjerima monomer-oksidans  $\text{FeCl}_3$  prikazuje slika 4.2.4.

Opet je vidljivo da se vibracijske vrpce kod polipirola većeg stupnja oksidacije (PPy 1:5) nalaze na nižim valnim brojevima (vrpce na  $1518 \text{ cm}^{-1}$  i  $1137 \text{ cm}^{-1}$ ) dok se kod polipirola nižeg stupnja oksidacije (PPy 1:1) ove vrpce pomiču prema višim valnim brojevima (vrpce na  $1534 \text{ cm}^{-1}$  i  $1182 \text{ cm}^{-1}$ ).



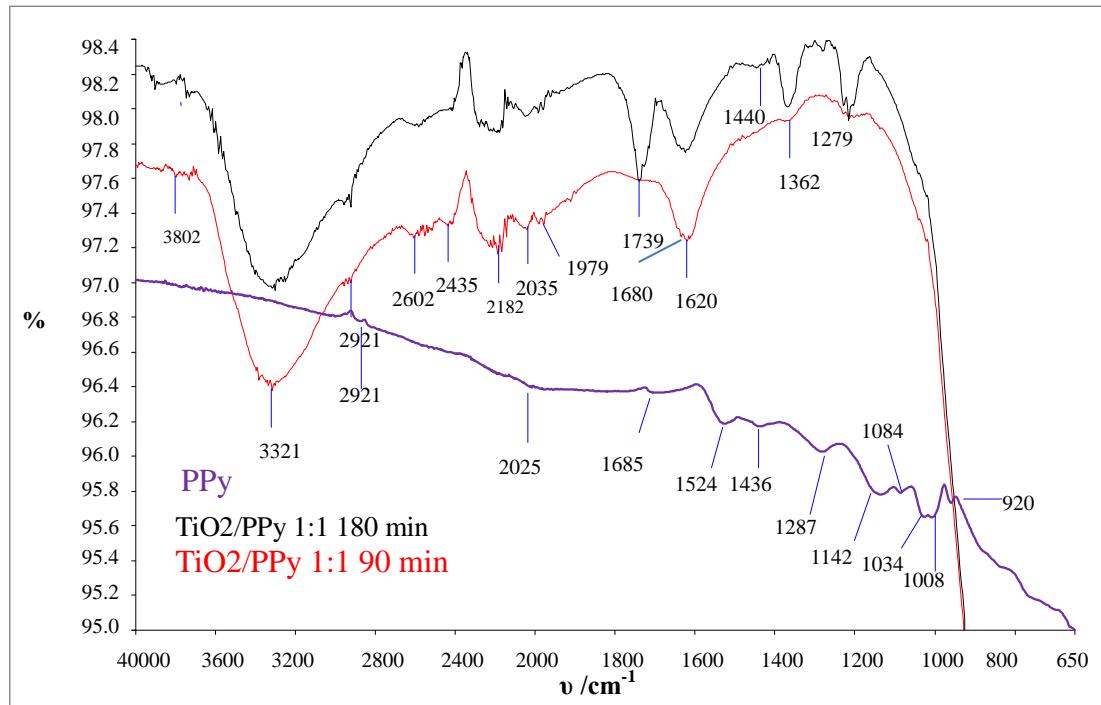
**Slika 4.2.4.** FTIR spektri polimera polipirola, sintetizirani 180 minuta, pri različitim omjerima monomer-oksidans

Slika 4.2.5.prikazuje FTIR spektre uzoraka kompozita polimera polipirola s  $\text{TiO}_2$ , molarnog omjera monomer-oksidans 1:1, sintetiziranih u trajanju od 90 i 180 minuta. Kao što je i očekivano, FTIR spektri PPy/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita pokazuju karakteristične vrpce i za PPy i za  $\text{TiO}_2$ . Apsorpcijske vrpce na oko  $1600 \text{ cm}^{-1}$  potječu od Ti-OH veza. Pojavljuju se vrpce karakteristične za PPy ( $\sim 1280$ ,  $\sim 1440$ ,  $\sim 1685 \text{ cm}^{-1}$ ). Dakle, postojanje ovih veza upućuje da  $\text{TiO}_2$  i PPy, kao komponente kompozita imaju istu kemijsku strukturu. Ipak, izostanak pojedinih vrpci za PPy ( $1142$ ,  $1034$ ,  $1008$ ,  $920 \text{ cm}^{-1}$ ) i pomak određenih vrpci u odnosu na spektar čistog PPy (slika 4.2.1.) potvrđuje nastanak kompozita PPy/ $\text{TiO}_2$ .<sup>27</sup>

Razlika u spektrima uzoraka kompozita PPy/ $\text{TiO}_2$ , sintetiziranih u trajanju od 90 i 180 minuta upućuje na razlike u strukturi polimernih lanaca. Uzorak sintetiziran u dužem vremenskom periodu (180 min) rezultira nastajanjem duljih polimernih lanaca.

Pojava vibracijske vrpce na  $1739 \text{ cm}^{-1}$  odgovara karbonilnim ( $\text{C=O}$ ) grupama. Može se primjetiti da se ova vibracijska vrpca ne pojavljuje na spektru čistog polipirola, kao ni na

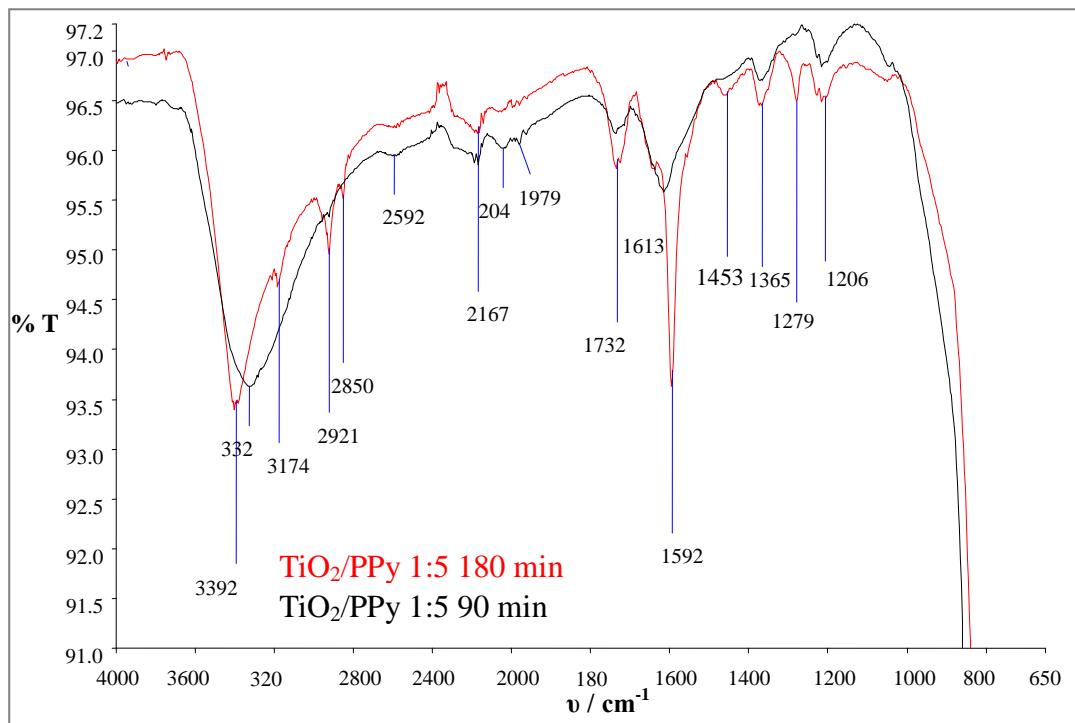
spektru PPy/TiO<sub>2</sub> kompozita sintetiziranog u trajanju od 90 minuta. Pojava ove vibracijske vrpce, za uzorak kompozita sintetiziranog u trajanju od 180 minuta, može upućivati na određeni stupanj degradacije polimera pirola u ovom kompozitu.<sup>28</sup>



**Slika 4.2.5.** FTIR spektri polipirola te kompozita TiO<sub>2</sub>/PPy 1:1 sintetiziranih 90 i 180 minuta

Na slici 4.2.6. također se može zamijetiti pojava karbonilnih grupa, na 1732 cm<sup>-1</sup>, i to za oba uzorka, sintetizirana u trajanju od 90 i 180 minuta, za molarni omjer monomer-oksidans 1:5. To se može pripisati tome da su određeni oblici polipirola, ovisno o stupnju dopiranja, podložni oksidaciji na zraku.<sup>29</sup>

Iz rezultata se može zaključiti da su uzorci, pripremljeni s većim udjelom oksidansa FeCl<sub>3</sub>, podložniji oksidaciji.

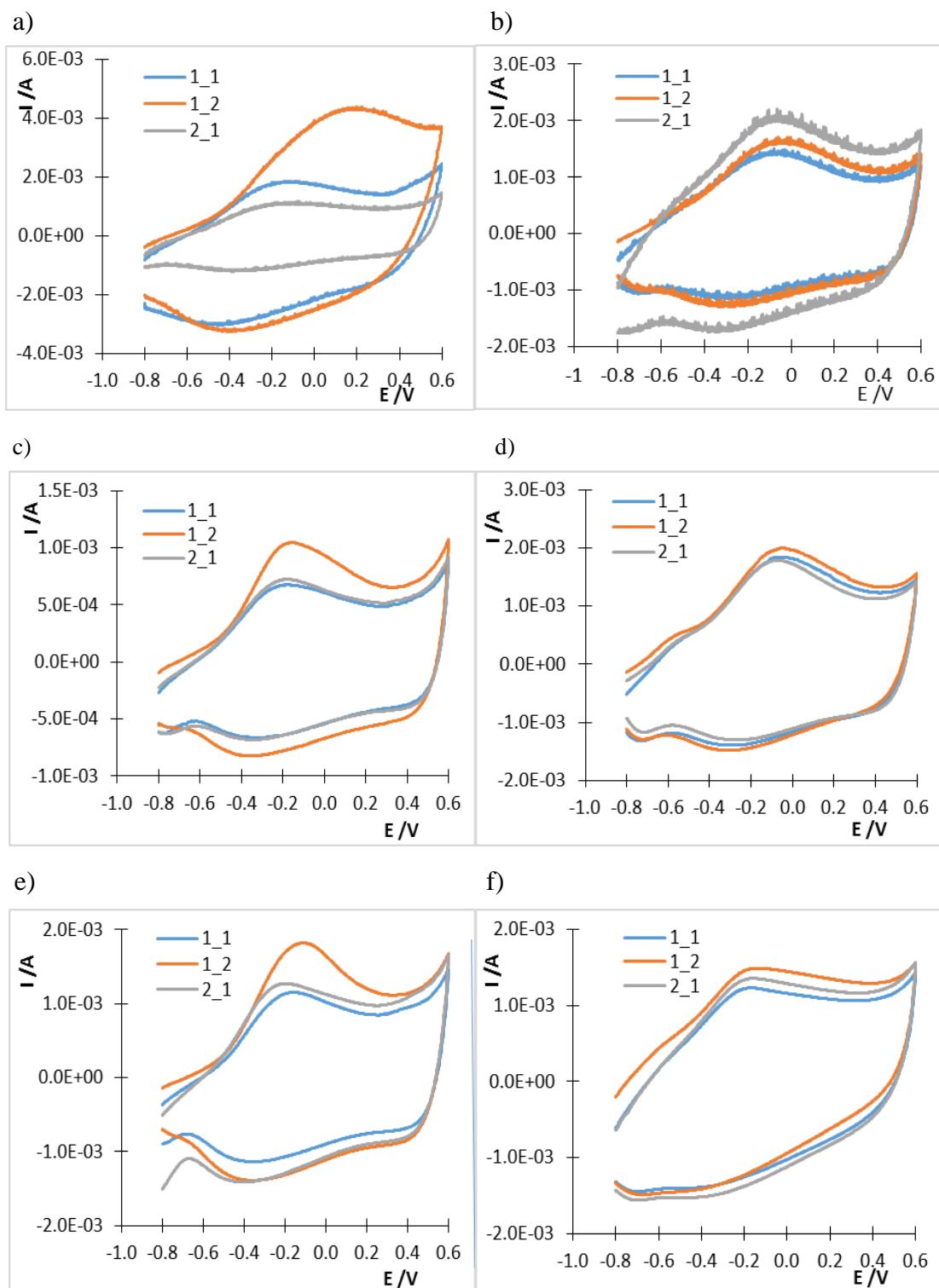


Slika 4.2.6. FTIR spektri polipirola te kompozita  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  1:5 sintetiziranih 90 i 180 minuta

### **4.3. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA**

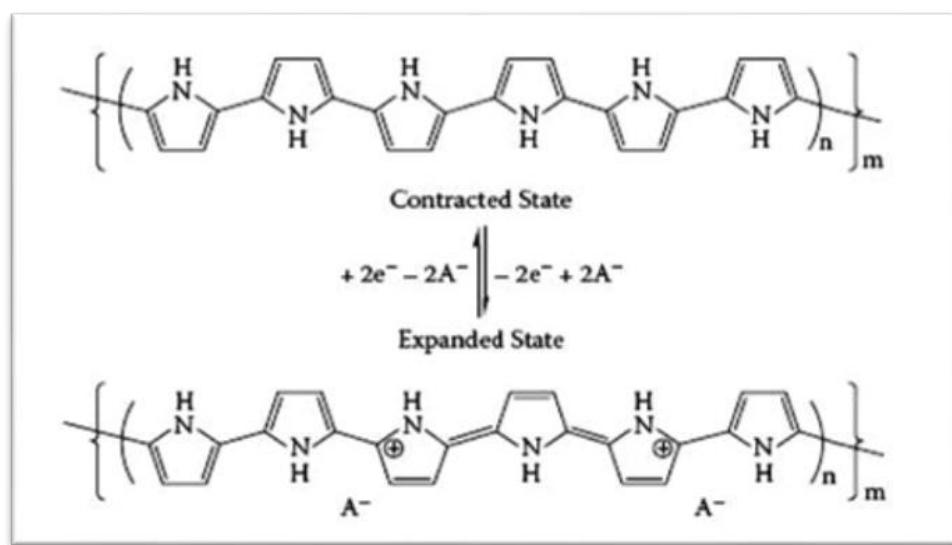
Ciklička voltametrija se primjenjuje za istraživanje u procesima prijenosa elektrona u različitim sustavima. Kapacitivno ponašanje koje se dobiva uslijed nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja može se, također opisati ovom metodom.<sup>31</sup> Korištenjem ove metode moguće je provesti ispitivanje aktivnih vrsta koje se nalaze u otopini ili su istaložene na površini elektrode. U slučaju kad je elektroaktivna vrsta istaložena na površini elektrode i ako sustav pokazuje reverzibilno ponašanje, odnosno ako je brzina reakcije dovoljno velika, tada se strujni odzivi u polaznom i povratnom dijelu cikličkog voltamograma odnose kao predmet i zrcalna slika. Kod vodljivih polimera istaloženih na površini elektrode očekuje se slično ponašanje. Prilikom promjene potencijala elektrode vodljivi polimer se prevodi iz jednog oksidacijskog stanja u drugo pri čemu se dobivaju visoke struje u širokom području potencijala, a uz to na određenim potencijalima se formiraju strujni vrhovi.<sup>32</sup> Zbog otpora prisutnih u sustavu može doći do deformacije idealnog odziva i tada se potencijali strujnih vrhova u polaznom i povratnom dijelu razlikuju kao na slikama 4.3.1. do 4.3.5.

U ovom radu kemijski priređeni polipirol je nanesen na površinu zlatne elektrode i ispitana metodom cikličke voltametrije. Polipirol je prije nanošenja miješan s ugljikovom pastom u omjeru 1:3 da bi se osigurala dobra prionjivost uzorka na podlogu odnosno dobar kontakt između polipirola i podloge od zlata. Ispitana je i ugljikova pasta bez polipirola kad su zabilježene puno manje struje u odnosu kad je dodan polipirol pa je stoga zaključeno da su struje odziva paste zanemarive te neće značajnije utjecati na odziv polipirolnih slojeva. Ciklički voltamogrami dobiveni ispitivanjem polipirola PPy sintetiziranih 90 min u različitim molarnim omjerima, monomer/oksidans: a) 1:0,5, b) 1:1, c) 1:1,5, d) 1:2, e) 1:3 i f) 1:5 u 0,5 M otopini NaCl prikazani su na slici 4.3.1.. Uzorci pokazuju dobro izraženi anodni strujni vrh u intervalu potencijala od -0,1 do -0,2 V te slabo izraženi katodni strujni vrh u intervalu potencijalu od -0,3 do -0,4 V. Svi uzorci pokazuju dobro izražen anodni strujni vrh osim uzorka PPy 1:0,5 i PPy 1:5 koji imaju vrlo slabo izražen i katodni strujni vrh. Najošttriji anodnih i katodnih strujnih vrhova vidljiv je za uzorce: PPy 1:1,5; 1:2 i 1:3.



**Slika 4.3.1.** Pojedinačni ciklički voltamogrami vodljivih polimera PPy sintetizirani u različitim omjerima monomer/oksidans: a) 1:0,5; b) 1:1; c) 1:1,5, d) 1:2; e) 1:3; i f) 1:5, sintetizirani 90min

Dobiveni porast struje je posljedica odvijanja redoks reakcije i dobiva se kod potencijala koji je znatno pozitivniji (oksidacijski procesi) ili negativniji (reduksijski procesi) od standardnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste ( $E^0$ ). Što je pozitivniji potencijal elektrode, raste brzina reakcije oksidacije te počinje teći mjerljiva struja kroz čeliju, a na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode dosegne dovoljnu pozitivnu vrijednost dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica. Tijekom procesa oksidacije sve se više iscrpljuje elektroaktivna vrsta na elektrodi pa se postupno smanjuje i struja odziva. Kad dolazi do promjene smjera signala pobude oksidacijski proces još uvijek traje jer je potencijal elektrode pozitivniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks-sustava ( $E^0$ ). Tada započinje proces redukcije oksidiranog oblika koji je na površini elektrode stvoren procesom redukcije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije.<sup>30</sup>



**Slika 4.3.2.** Tijekom redoks procesa PPy neutralna molekula polimera prelazi u oksidirani oblik

Na dobivenim voltamogramima, važno je analizirati razliku potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha. Za istraživane uzorke polipirola on iznosi oko 0,2 V dok se samo za uzorak polipirolaPPy 1:1,5 može se reći da je on manji, približno 0,15 V. Razlika potencijala strujnih vrhova ukazuje na reverzibilnost procesa. U slučaju reverzibilnih procesa strujni anodni i katodni strujni vrhovi će biti zabilježeni kod istog potencijala. Ako je kinetika

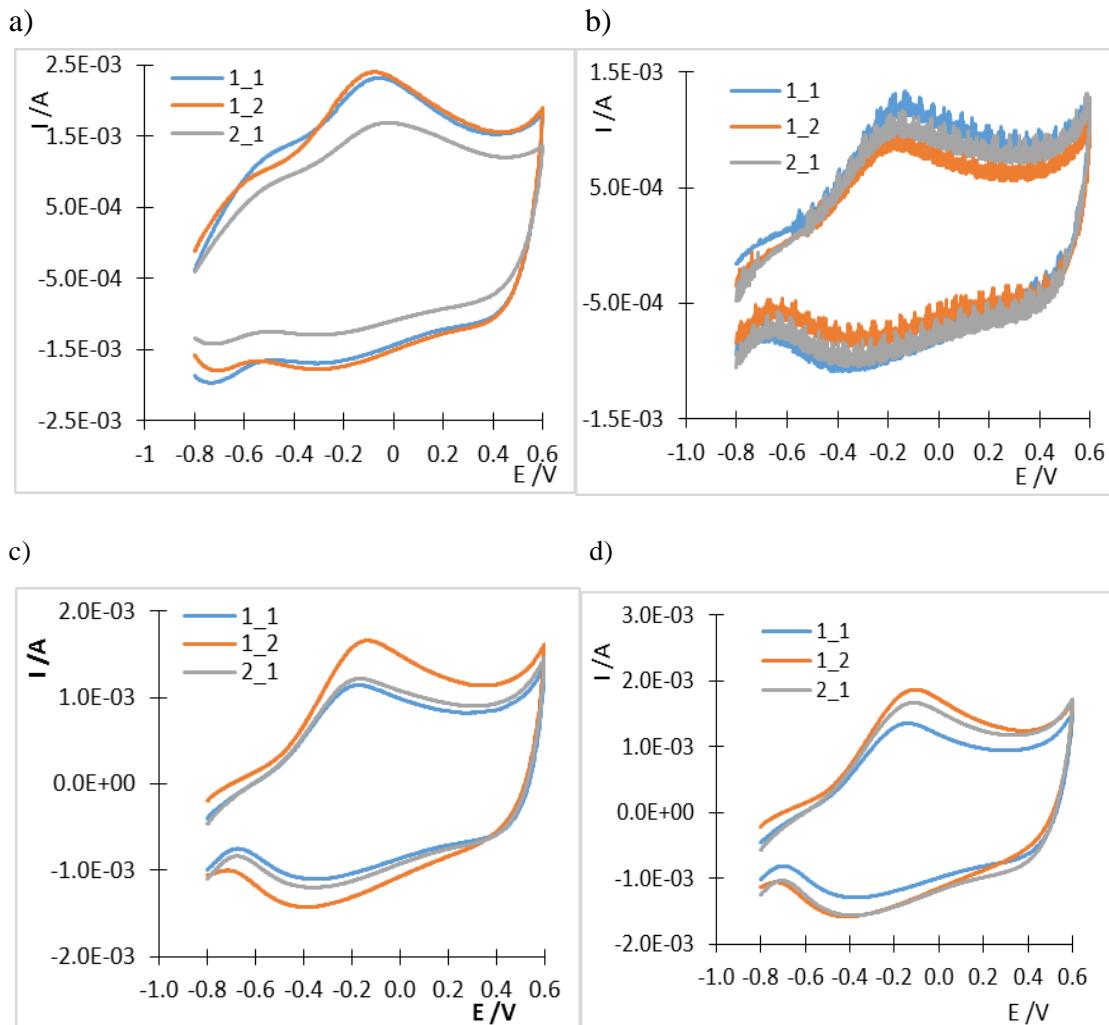
procesa otežana dolazi do pomaka vrhova i to katodnog strujnog vrha u katodnom smjeru, a anodnog strujnog vrha u anodnom smjeru. Što je kinetika više otežana manja je konstanta brzine prijelaza elektrona ( $k_0$ ) i to će pomak strujnih vrhova i njihov međusobni razmak biti veći. Kad se za uzorke sintetiziranog polipirola analizira njihova reverzibilnost može se reći da je dobiven visok stupanj reverzibilnosti.

Kako je u radu kemijski sintetiziran polipriol uz različite molarne omjere monomera pirola i oksidansa, željezova klorida to su uvjeti sinteze znatno utjecali na formiranje molekularne strukture i mikrostrukture dobivenog polipirola. Svojstava polimera međusobno (električna, kemijska, mehanička) su povezana, a određena su struktrom nastalog polimera.<sup>33</sup>

Dobiveni rezultati ukazuju da su pri različitim omjerima monomer/oksidans formirani slojevi različitih karakteristika. S obzirom da su kod omjera 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:3; dobiveni oštriji vrhovi (slika 4.3.1. b, c, d, e,) odnosno bolja reverzibilnost može se zaključiti da su u tim slučajevima kinetika reakcije brža. To može biti posljedica bolje električne provodnosti polimera ili olakšane izmjene protuionica (slika 4.3.2.) u reakciji. U procesu oksidacije polimera generira se pozitivan naboј koji je kompenziran interkalacijom negativnih iona u sloj pa izmjena protuionica može imati odlučujuću ulogu za brzinu reakcije.

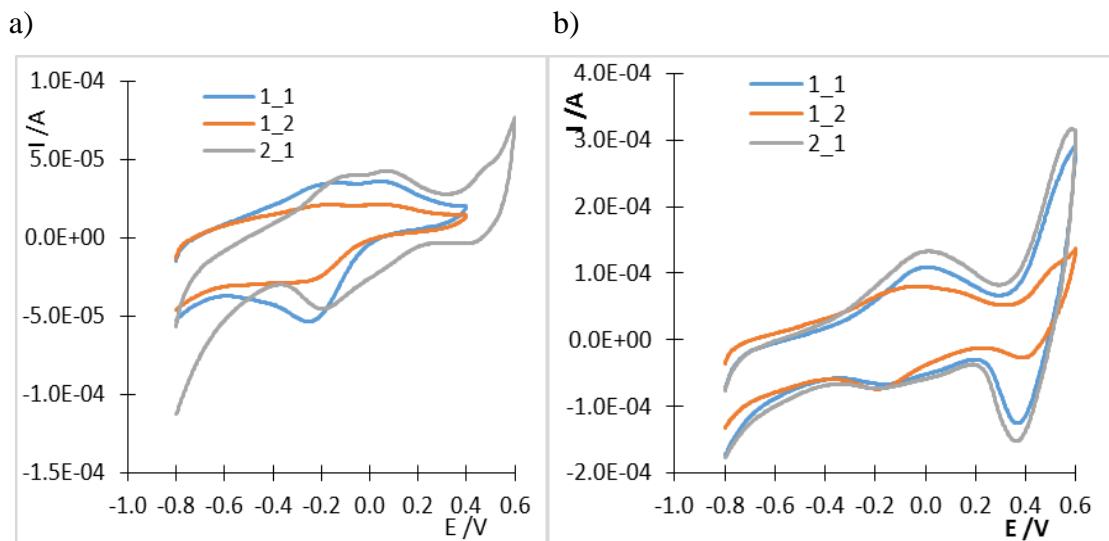
Na slici 4.3.3.prikazani su voltamogrami mjereni u 0,5 M otopini NaCl za uzorke polipirola sintetiziranog kod različitih omjera monomer/oksidans, te kod produljenog vremena polimerizacije (180 minuta). Iz voltamogramskih krivulja vidljivo je da svi uzorci pokazuju dobro izraženi anodni strujni vrh u području potencijalu od -0,1 V do -0,2 V te dobro izraženi katodni strujni vrh u području potencijalu od -0,35 V do -0,4V. Znatno slabije izražen katodni strujni vrh primjećen je za uzorak PPy 1:1 dok su katodni strujni vrhovi ostalih uzoraka vrlo dobro izražene. Razmak anodnog i katodnog strujnog vrha, za istraživane uzorke polipirola sintetizirane 180 minuta, iznosi približno 0,1 V, a vrhovi su zabilježeni u području potencijala od -0,2 V do -0,4 V, osim za uzorak PPy 1:1 kod kojeg su zabilježeni od -0,1 V do -0,4 V. Nadalje, može se vidjeti da je postignut visok stupanj reverzibilnosti za ispitivane uzorke. Usporedbom uzoraka polipirola sintetiziranih 90 i 180 minuta može se vidjeti da uzorke PPy (180 min) sintetizirane tijekom duljeg vremena karakteriziraju oštriji strujni vrhovi u odnosu na uzorke koji su sintetizirani kraće vrijeme (90 min). Najmanju razliku potencijala strujnih vrhova pokazuju uzorci:PPy 1:1,5 i PPy 1:2 (180 min). Iz ovih rezultata

može se zaključiti da je dulje vrijeme sinteze utjecalo pozitivno na kinetiku reakcije na elektrodi što se, također može povezati, kao i u prethodnom slučaju, s boljom vodljivošću sloja ili olakšanom izmjenom protuionica.



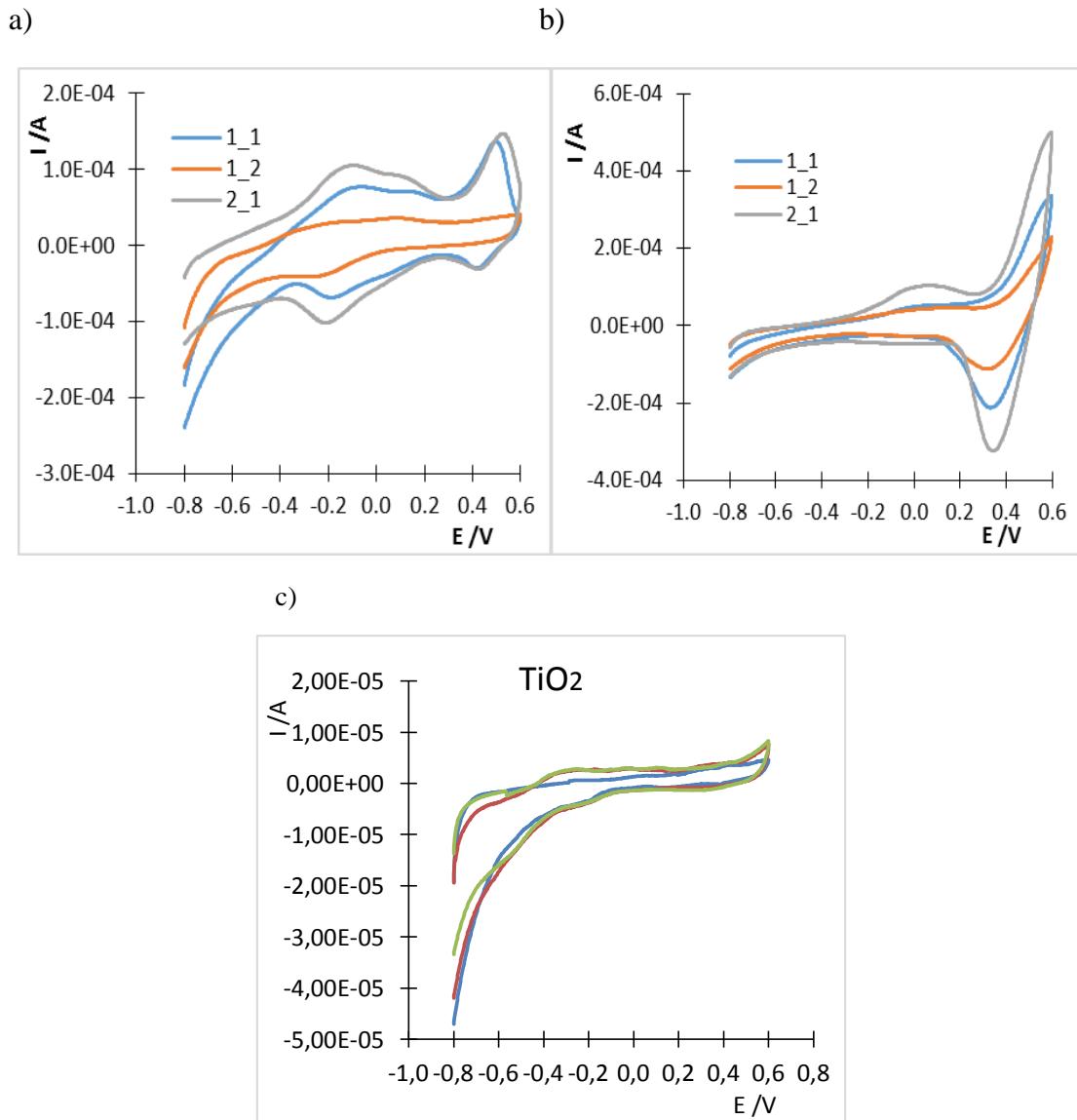
**Slika 4.3.3.** Pojedinačni ciklički voltamogrami vodljivih polimera PPy sintetizirani u različitim omjerima monomer/oksidans: a) 1:1; b) 1:1,5; c) 1:2, d) 1:5, sintetizirani 180 minuta

Osim ispitivanja čistih uzoraka polipirola ispitivani su i nanokompozitni uzorci  $TiO_2/PPy$  *in-situ* sintetizirani 90 min, gdje je konačni udio PPy bio 2,5% i 5,3 %, ( $TiO_2/PPy$  1:1 odnosno  $TiO_2/PPy$  1:5) voltamogrami su dani na slici 4.3.4.



**Slika 4.3.4.** Pojedinačni ciklički voltamogrami uzoraka: a)  $\text{TiO}_2/\text{PPy}1:1$  i b)  $\text{TiO}_2/\text{PPy}1:5$  sintetizirani 90 minuta

Ciklički votamogrami značajno se razlikuju od voltamograma za čisti pirol, odnosno pokazuju manje struje te formiranje dodatnog strujnog vrha iznad 0,2 V. Slično ponašanje se može opaziti za nanokompozitne uzorake  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  insitu sintetizirane 180 minuta, gdje je krajnji udio PPy bio 2,8% i 9,5 % ( $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  1:1 odnosno  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  1:5), a voltamogrami su dani na slici 4.3.5. zajedno s votamogramom za čisti  $\text{TiO}_2$ , radi usporedbe.



**Slika 4.3.5.** Pojedinačni ciklički voltamogrami uzoraka: a)  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  1:1 i  
b)  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  1:5 sintetizirani 180 minuta i c) čisti  $\text{TiO}_2$

Kad je ispitana čista  $\text{TiO}_2$  nisu dobivene značajne struje što znači da nije došlo do redoks reakcije  $\text{TiO}_2$  koji je nanesen na elektrodu. Struje su reda veličine  $10^{-5} \text{ A}$  što je znatno manje u odnosu na struje koje su zabilježene kad je ispitana PPy ( $\sim 10^{-3} \text{ A}$ ). Sa slike 4.3.4. i slike 4.3.5., se vidi da je došlo do pomaka potencijala kod kojih su formirani strujni vrhovi, da je formiran dodatni strujni vrh iznad 0,2 V, a isto tako se vidi da su strujni vrhovi bolje izraženi. S obzirom da je mali udio polipirola struje su niže ( $10^{-4} \text{ A}$ ) nego kad je ispitana čista PPy. Razlike u potencijalima vrhova i različiti broj vrhova ukazuju na interakciju polipirola i  $\text{TiO}_2$  u slučaju kad su priređeni kompoziti  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$ .

## **4.4. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST**

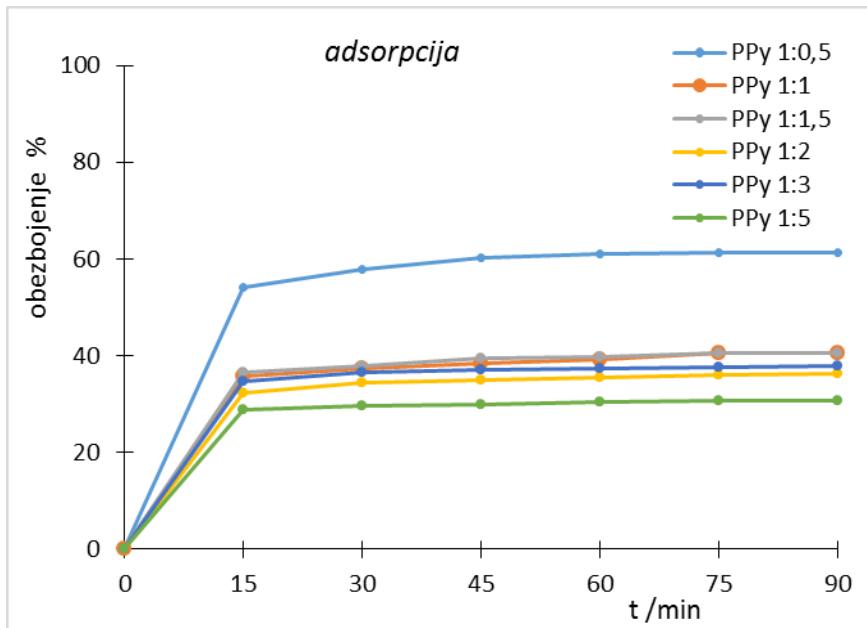
### **4.4.1. Adsorpcija RR45 bojila na polipirol**

Različito sintetiziranim uzorcima poliprola određena je fotokatalitička aktivnost budući da su fotoosjetljivi, tj.apsorbiraju dio zračenja iz vidljivog djela sunčeva spektra. To svojstvo im određuje fotokatalitičko djelovanje. U tu svrhu priređena jemodelna vodena otopina s RR45 azo bojilom (30 mg/L) u odmjerne tikvici od 1000 mL, za svaki eksperiment korišteno je 75 mL otopine, a koncentracija PPy fotokatalizatora bila je 1 g/L. Prije ocjene fotokatalitičke aktivnosti ispitivanih sintetiziranih katalizatora (PPy) neophodno je provesti postupak adsorpcije RR45 bojila na fotokatalizator budući da se proces adsorpcije onečišćenja iz vodne otopine, također koristi kao postupka uklanjanja onečišćenja. Dakle, proces adsorpcije onečišćenja zaseban je proces uklanjanja bojila iz vode, a bazira se na u potpunosti drugom principu uklanjanja od fotokatalitičke razgradnje bojila. Intenzitet adsorpcije bojila na fotokatalizator praćen je tako da se ispitivana otopina s katalizatorom ostavi stajati u mraku, kako se ne bi aktivirao fotokatalizator pod utjecajem svjetla. Prije početka procesa adsorpcije i nakon svakih 15 minuta uziman je uzorak, alikvota od 2,5 mL, kojem je određena apsorbancija na UV/Vis spektrofotometru, vrijednosti su dane u tablici 4.4.1. Promjena apsorbancije s vremenom adsorpcije, za ispitivane fotokatalizatore praćena je sve dok se vrijednosti nisu ustalile nakon 90 minuta procesa adsorbcije.

**Tablica 4.4.1.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije za proces adsorpcije RR45 bojila na uzorke PPy sintetizirane 90 min

	PPy 1:0,5	PPy 1:1	PPy 1:1,5	PPy 1:2	PPy 1:3	PPy 1:5
<i>t/min</i>	<i>Apsorbancija</i>					
0	0,795	0,802	0,805	0,813	0,803	0,802
15	0,365	0,516	0,510	0,550	0,524	0,570
30	0,336	0,502	0,500	0,534	0,509	0,564
45	0,316	0,494	0,488	0,529	0,506	0,562
60	0,309	0,487	0,486	0,524	0,504	0,559
75	0,307	0,478	0,478	0,520	0,501	0,556
90	0,307	0,476	0,478	0,519	0,498	0,556

Iz dobivenih rezultata je vidljivo da je adsorpcija RR45 bojila na sve sintetizirane PPy fotokatalizatora je značajna. Naime, vrijednosti apsorbancije promijenile od početne (0,80) kad je maksimalno obojenje vodene otopine (koncentracija bojila 30 mg/L) na približno 0,50, osim za uzorak PPy 1:0,5 čija je apsorbancija snižena na 0,3. To ukazuje na značajno obezbojenje vodne otopine nakon 90 minuta procesa adsorpcije RR45 bojila, tj. uзорци fotokatalizatora (PPy) vezali su na sebe značajnu količinu bojila. Postotak obezbojenja vodene otopine, odnosno postotak uklonjenog bojila iz vode izračunat je iz određenih vrijednosti apsorbancija i prikazan na slici 4.4.1.



**Slika 4.4.1.** Postotak obezbojenja u ovisnosti o vremenu adsorpcije za uzorke PPy vodljivih polimera sintetiziranih 90 minuta

Iz vrijednosti postotka obezbojenja može se zaključiti da se proces adsorpcije RR45 bojila odvija u prvih 15 minuta kod svih uzoraka PPy, a potom je proces gotovo konstantan. Također, vidljivo je da najnižu adsorpcijsku moć ima uzorak polipirola PPy 1:5 koja iznosi 29 do 30 %, a značajno veću adsorpcijsku moć ima uzorak polipirola PPy 1:0,5 koja iznosi 50 % nakon 15 min i 61% nakon 90 minuta. Zatim, slijede uzorci PPy 1:1 i PPy 1:1,5 od 36 do 40 % u vremenu od 90 minuta. Ova razlika u adsorpcijskoj moći pojedinih uzorak fotokatalizatora polipirola pretpostavlja se da je posljedica različite strukture i veličine molekulske masu sintetiziranih uzoraka. Naime, za strukturu, ali i veličinu molekulske masu polimera, pirola od presudnog je značaja udio oksidansa, željezova korida. U uzorcima PPy 1:0,5; PPy 1:1 i PPy 1:1,5 omjer udjela monomera/oksidansa je 1:0,5; 1:1, odnosno 1:1,5 što je znatno manje od udjela oksidansa kod uzorka PPy 1:5 gdje je omjer monomer/oksidans jednak 1:5. Pretpostavlja se da je zbog znatno nižeg udjela oksidansa i molekulska masa polipirola manja, a posljedica je veća specifična površina polipirola (BET) koja je na nanorazini.<sup>36</sup> Za proces adsorpcije od iznimnog je značaja specifična površina (BET) katalizatora/adsorbensa, površina je veća što su čestice katalizatora/adsorbensa manje. Proces adsorpcije bojila/onečišćenja vezan je za sposobnost katalizatora/adsorbensa da na sebe veže

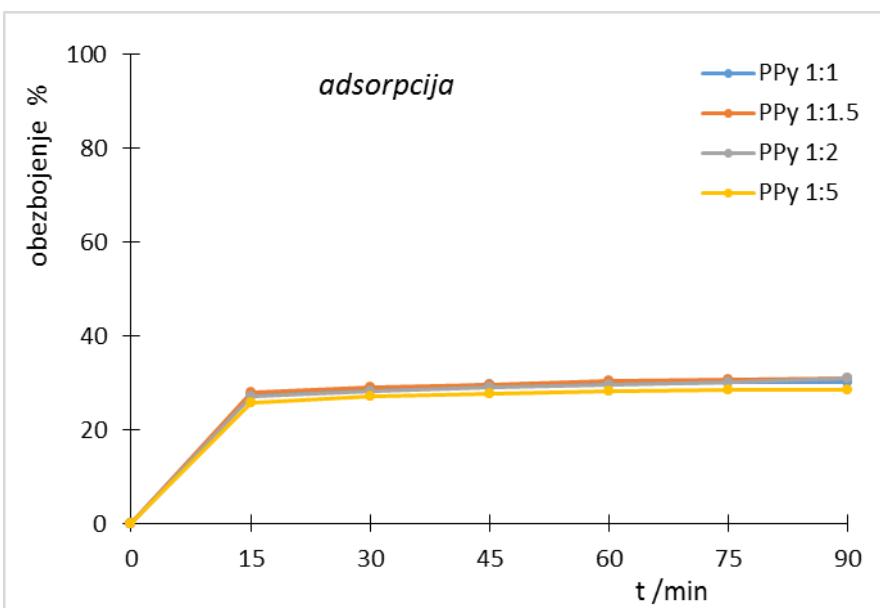
bojilo/onečišćenje, odnosno da se uspostave interakcije adsorbens - bojilo/onečišćenja. Pojava adsorpcije posljedica je djelovanja privlačnih sila između površine adsorbensa i molekula u otopini.<sup>35</sup>

Nadalje, proces adsorpcije proveden je i za uzorce polipirola čije je vrijeme sinteze produljeno na 3 sata, a omjeri monomer pirola/oksidans su zadržani isti kao i kod uzorka koji su sintetizirani 90 minuta. Iz određenih vrijednosti apsorbancije vidljivo je da je proces adsorpcije i kod ovih sintetiziranih uzorka PPy značajan, vrijednosti su snižene, od početne 0,80 do približno 0,55, tablica 4.4.2.

**Tablica 4.4.2.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije za proces adsorpcije RR45 bojila na uzorce PPy sintetizirane 180 min

	PPy 1:1	PPy 1:1,5	PPy 1:2	PPy 1:5
t/min	Apsorbancija			
0	0,827	0,795	0,795	0,795
15	0,600	0,573	0,580	0,590
30	0,591	0,563	0,570	0,579
45	0,582	0,559	0,564	0,574
60	0,581	0,554	0,559	0,570
75	0,578	0,551	0,555	0,569
90	0,578	0,548	0,549	0,568

Izračunate vrijednosti postotaka obezbojenja vodene otopine za navedene uzorce prikazane su na slici 4.4.2. gdje je vidljivo da do adsorpcije dolazi u prvih 15 minuta i da je daljnji proces adsorpcije konstantan za sve ispitivane uzorce PPy fotokatalizatora sintetizirane 180 minuta. Vrijednosti postotaka obezbojenja se kreću od 26 % nakon 15 minuta do 28,5 % nakon 90 minuta za uzorak PPy 1:5 dok za uzorak PPy 1:1 se kreće od 28% do 31%. Navedene vrijednosti obezbojenja ukazuju da uzorak PPy 1:5 ima nešto nižu moć adsorpcije RR45 bojila u odnosu na uzorak PPy 1:1 koji sadrži znatno nižu koncentraciju oksidansa.



**Slika 4.4.2.** Postotak obezbojenja u ovisnosti o vremenu adsorpcije RR45 bojila na uzorke PPy sintetiziranih 180 min

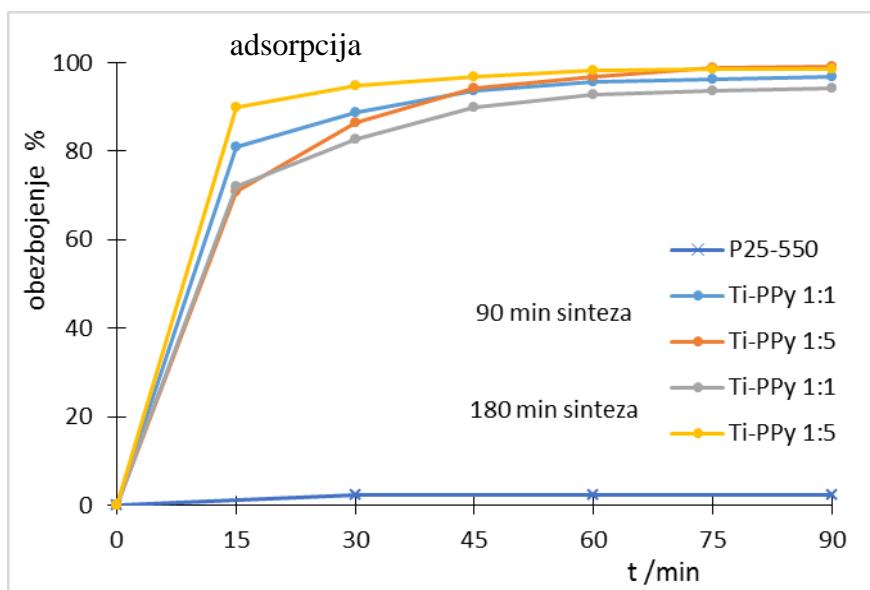
Navedene vrijednosti obezbojenja ukazuju na različitu strukturu sintetiziranih uzorka polipirola, tj. pretpostavlja se da uzorci niže molekulske mase imaju veću moć adsorpcije. Ukoliko se usporede vrijednosti obezbojenja za uzorke polipirola sintetizirane 90 i 180 minuta, vidljivo je da svi uzorci polipirola sintetizirani 90 minuta imaju veću adsorpcijsku moć od uzoraka koji su sintetizirani 180 minuta.

Nakon sinteze čistih PPy fotokatalizatora sintetizirani su *in-situ* katalizatori PPy uz prisustvo nanočestica TiO<sub>2</sub>, uvjeti sinteze bili su jednaki onima za čisti PPy. Udio polipirola u nanokompozitu za pojedine fotokatalizatore je određen termogravimetrijski i iznosi: 2,61 % i 2,76% za uzorke PPy 1:1, 90 min, odnosno 180 min te 5,30 % i 9,45 % PPy 1:5, 90 min, odnosno 180 min. Vrijednosti apsorbancija za navedene uzorke određene su svakih 15 minuta tijekom 90 minuta procesa i dane su u tablici 4.4.3. Vrijednosti apsorbancija pokazuju da je došlo do adsorpcije značajne količine RR45 bojila na fotokatalizatore i to već u prvih 15 minuta. Dalnjih 75 minuta proces adsorpcije se i dalje odvijao, ali sporo.

**Tablica 4.4.3.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije za proces adsorpcije RR45 bojila na uzorke TiO<sub>2</sub>/PPy sintetizirane 90 i 180 minuta

	90 minuta sinteza		180 minuta sinteza		TiO <sub>2</sub>
	TiO <sub>2</sub> /PPy 1:1	TiO <sub>2</sub> /PPy 1:5	TiO <sub>2</sub> /PPy 1:1	TiO <sub>2</sub> /PPy 1:5	
t/min	Apsorbancija				
0	0,824	0,824	0,813	0,813	0,820
15	0,158	0,240	0,277	0,083	
30	0,093	0,111	0,141	0,042	0,801
45	0,052	0,048	0,083	0,025	
60	0,037	0,027	0,059	0,015	0,801
75	0,030	0,009	0,051	0,011	
90	0,026	0,007	0,048	0,011	0,802

Izračunate vrijednosti postotka obezbojenja vodene otopine za navedene uzorke prikazane su na slici 4.4.3. gdje je vidljivo da nakon prvih 15 minuta daljnji proces adsorpcije je konstantan za sve ispitivane uzorke. Vrijednosti postotka obezbojenja se kreću od 72 % nakon 15 minuta do 90 % nakon 90 minuta za uzorak TiO<sub>2</sub>/PPy 1:1 koji je pokazao najnižu adsorpcijsku moć dok se vrijednosti za uzorak TiO<sub>2</sub>/PPy 1:5 se kreću od 90% do 91 %. Iz navedenih vrijednosti obezbojenja može se zaključiti da je nakon procesa adsorpcije za sve fotokataliatore došlo do gotovo do potpunog uklanjanja bojila budući da se bojilo vezalo na katalizatore. Najveću adsorpcijsku moć pokazao je katalizator s najvećim udjelom polipirola, uzorak TiO<sub>2</sub>/PPy 1:5, sintetiziran 180 minuta, a najmanju uzorak TiO<sub>2</sub>/PPy 1:1, sintetiziran 180 minuta. Iako je u uzorcima nanokompozita TiO<sub>2</sub>/PPy najveći udio TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora od 90,5 % do 97,5 % na adsorpcijska moć bojilana katalizator dominantno je utjecao prisutni polipirol. To je vidljivo kad se usporede apsorbancije za čisti TiO<sub>2</sub> i sintetizirane katalizatore TiO<sub>2</sub>/PPy.



**Slika 4.4.3.** Postotak obezbojenja u ovisnosti o vremenu adsorpcije RR45 bojila na uzorce čistim  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  fotokatalizatora sintetiziranim 90 i 180 minuta

Prepostavlja se da uzorak  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  1:5 (180 min) ima najmanje molekulske mase i najveću specifičnu površinu te ima zato najveću moć adsorpcije. Naime iz literature<sup>36</sup> je poznato da ukoliko dolazi do nastajanja  ${}^{\bullet}\text{OH}$  radikala tijekom sinteze u nedovoljno kiselom mediju, a posljedica je razgradnja sintetiziranog polimera, uslijed duljeg vremena polimerizacije. Nadalje, može se zaključiti da je nastala različita struktura polipirola ne samo u uzorcima  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  nanokompozita već i u odnosu na čisti polipirol fotokatalizator, iako su bili isti uvjeti sinteze.

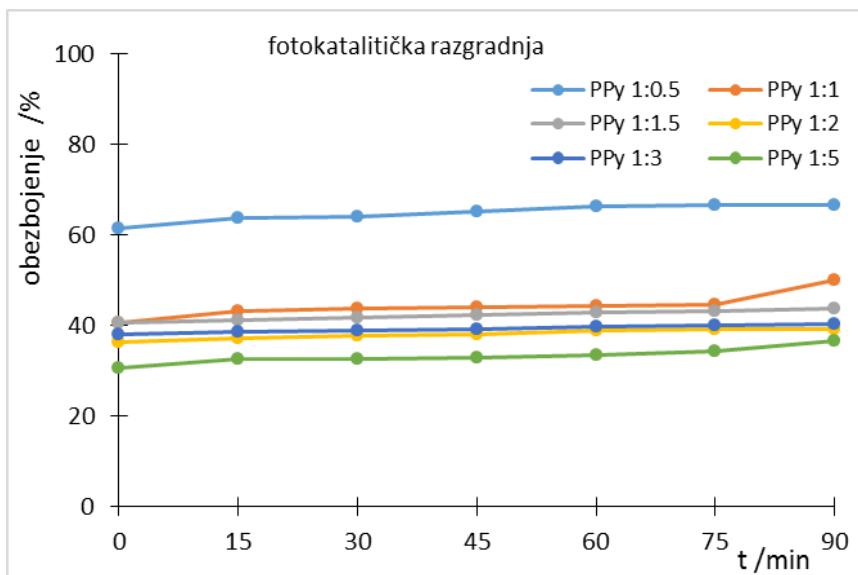
#### **4.4.2. Fotokatalitička razgradnja RR45 bojila**

Nakon procesa adsorpcije RR45 bojila na PPy fotokatalizatore proveden je postupak fotokatalitičke razgradnje bojila/onečišćenja, kao nastavak procesa s istim uzorcima. Namjera je bila utvrditi fotokatalitičku aktivnost uzoraka polipirola pod utjecajem UVA zračenja, odnosno utvrditi odnos fotokatalitička aktivnost – struktura PPy fotokatalizatora. Struktura uzoraka modificirana je tako da su uzorci sintetizirani uz različitu koncentraciju oksidansa (željezova klorida) te različito vrijeme sinteze (90 i 180 min). Efikasnost razgradnje bojila, tj. stupanj njegova uklanja iz vodne otopine praćen je mjerenjem apsorbancije, tablica 4.4.4. Kako RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži  $-N=N-$  grupu, koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom  $\lambda_{max} = 542$  nm, razgradnja bojila pratila se promjenom koncentracije bojila u vodi promjenom apsorbancije.

**Tablica 4.4.4.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije tijekom procesa fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila uz PPy sintetizirane 90 min

	<b>PPy 1:0,5</b>	<b>PPy 1:1</b>	<b>PPy 1:1,5</b>	<b>PPy 1:2</b>	<b>PPy 1:3</b>	<b>PPy 1:5</b>
<i>t/min</i>	<i>Apsorbancija</i>					
0	0,307	0,476	0,478	0,519	0,498	0,556
15	0,288	0,456	0,473	0,512	0,493	0,542
30	0,286	0,451	0,469	0,507	0,490	0,540
45	0,278	0,449	0,464	0,503	0,489	0,538
60	0,269	0,446	0,461	0,498	0,484	0,534
75	0,266	0,444	0,457	0,496	0,481	0,526
90	0,265	0,400	0,454	0,495	0,479	0,509

Iz vrijednosti apsorbancija vidljivo je da je proces fotokatalitičke razgradnje započeo sa znatno sniženom koncentracijom bojila u otopini budući da se je veliki dio bojila adsorbirao na PPy katalizatore. Stoga je početna vrijednost apsorbancije prije početka razgradnje 0,476 za uzorak PPy 1:1, a približno jednake vrijednosti opažene su za ostale uzorke, osim za uzorak PPy 1:0,5 koja iznosi 0,307. Proces katalitičke razgradnje vođen je 90 minuta i primjećeno je za sve PPy katalizatore da vrijednosti nisu značajnije smanjene. Iz vrijednosti apsorbancija određen je postotak obezbojenja čije su vrijednosti dane na slici 4.4.4., vrijednosti se odnose na ukupni postotak obezbojenja, nakon procesa adsorpcije i nakon procesa fotokatalitičke razgradnje. Tako se iz rezultata obezbojenja može opaziti da nakon 15 minuta fotokatalitičke razgradnje dodatno je uklonjeno približno 3% bojila za PPy 1:0,5 i PPy 1:1 katalizatore i približno 7% nakon 90 minuta. Dakle, ukupno je uklonjeno 66% odnosno 50% bojila i vidljivo je da s vremenom fotokatalitičke razgradnje ono sporo raste.



**Slika 4.4.4.** Postotak obezbojenja u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila uz PPy fotokatalizatore sintetizirane 90 min

Ujedno se može primjetiti da su navedni uzorci fotokatalitički najefikasniji budući da svi ostali uzorci pokazuju znatno nižu fotokatalitičku aktivnost. Tako, uzorak PPy 1:5, pokazuje porast obezbojenja za 2 % nakon 15 minuta to ukupno čini obezbojenje od 32,5 %, a nakon 90 minuta uklonjeno je 6 % bojila (ukupno 36,5 %). Za uzorke PPy 1:1,5 i PPy 1:2 može se

ustvrdit da su fotokatalitički najmanje efikasni u području UVA zračenja, obezbojenje je poraslo za 3 % za oba uzorka, odnosno njihovo ukupno obezbojenje je 43,6% i 39,1% nakon 90 minuta.

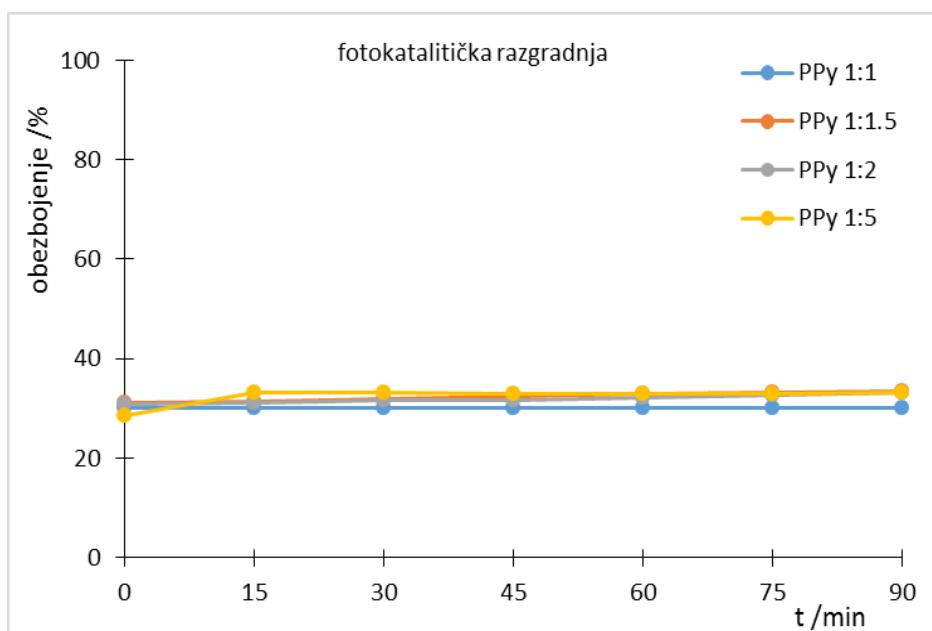
Optička svojstva polipirola vidljiva su na UV-Vis spektru u području od 300 nm do 900 nm. UV-Vis spektar za ne dopirani PPy pokazuje tri karakteristična pika, prvi je između 305 nm do 350 nm koji odgovara internom prijelaz elektrona između vrpci, odgovara prijelazu  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektrona. To je prijelaz elektrona iz najviše popunjene orbitale u najnižu popunjenu orbitalu i karakterističan je prijelaz elektrona za sve vodljive polimere. Drugi pik PPy javlja se u području od 419 nm do 460 nm i treći od 750 nm do 900 nm koji odgovaraju prijelazu elektrona u polarnu i bipolarnu vrpcu.<sup>38,39</sup> Ovisno o metodi sinteze<sup>37</sup>, ali i o stupnju dopiranja polipirola maksimumi se mijenjaju u navedenim intervalima valnih duljina, tj. pikovi se pomiču k većim valnim duljinama.

Vrijednosti apsorbancija za fotokatalitičku razgradnju RR45 bojila uz prisutstvo PPy katalizatora sintetiziranih 180 minuta dane su u tablici 4.4.5., gdje je vidljivo da se vrijednosti gotovo ne mijenjaju. Tako se može opaziti da za uzorak PPy 1:1 vrijednost apsorbancije je konstantna tijekom cijelog procesa fotokatalitičke razgradnje tijekom 90 minuta. Za uzorke PPy 1:1,5, PPy 1:2 te uzorak PPy 1:5 vrijednosti blago padaju.

**Tablica 4.4.5.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije tijekom procesa fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila uz PPy sintetiziran 180 min

	PPy 1:1	PPy 1:1,5	PPy 1:2	PPy 1:5
<i>t</i> /min	Apsorbancija			
0	0,578	0,548	0,549	0,568
15	0,578	0,546	0,548	0,531
30	0,579	0,541	0,544	0,532
45	0,579	0,537	0,544	0,533
60	0,578	0,534	0,539	0,533
75	0,578	0,532	0,536	0,533
90	0,578	0,529	0,531	0,532

Postotak obezbojenja za PPy fotokatalizatore sintetizirane 180 minuta ukazuje da nakon procesa adsorpcije nije uopće došlo do daljnje fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila u vodi s katalizatorom PPy 1:1. S katalizatorima PPy 1:1,5 i PPy 1:2 došlo je do neznatne razgradnje, obezbojenje se povećalo svega 2%, ukupno iznosi 33% nakon 90 minuta. Kod uzorka PPy 1:5 vidljivo je da je nakon prvog povećanja obezbojenja potom došlo do pada obezbojenja uslijed otpuštanja bojila s katalizatora ili uslijed otpuštanja obojenih razradnih produkata u vodu.



**Slika 4.4.5.** Postotak obezbojenja u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje  
RR45 bojila uz PPy fotokatalizatore sintetizirane 180min

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da PPy fotokatalizatori sintetizirani 180 minuta ne pokazuju fotokatalitičku aktivnost, a postotak ukupnog obezbojenja je posljedica procesa adsorpcije RR45 bojila na fotokatalizatore. Razlog tome može biti što struktura PPy nije optički aktivna u području UVA zračenja budući da se optička aktivnost polipirola pomiče ka većim valnim duljinama uslijed povećane okisidacije, tj. povećane vodljivosti.

Za uzorke fotokatalizatora  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  koji su pripremljeni kao nanokompoziti vrijednosti apsorbancija tijekom fotokatalitičke razgradnje dane su u tablici 4.4.6. Iz rezultata apsorbancija, prije samog početka razgradnje bojila može se vidjeti da su vrijednosti minimalne i da se je bojilo gotovo u potpunosti uklonilo tijekom adsorpcije. Također, može se primijetiti da je u početku fotokatalitičke razgradnje došlo do povećanja apsorbancije uslijed otpuštanja bojila s katalizatora ili do otpuštanja obojenih razradnih produkata, a potom do njegove razgradnje. Za čisti  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator može se opaziti u potpunosti obrnuto ponašanje, tijekom adsorpcije minimalno se veže bojilo na katalizator, a tijekom fotokatalize maksimalna razgradnja, odnosno znatno smanjenje vrijednosti apsorbancija.

**Tablica 4.4.6.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije tijekom procesa fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila uz  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  sintetizirane 90 i 180 minuta

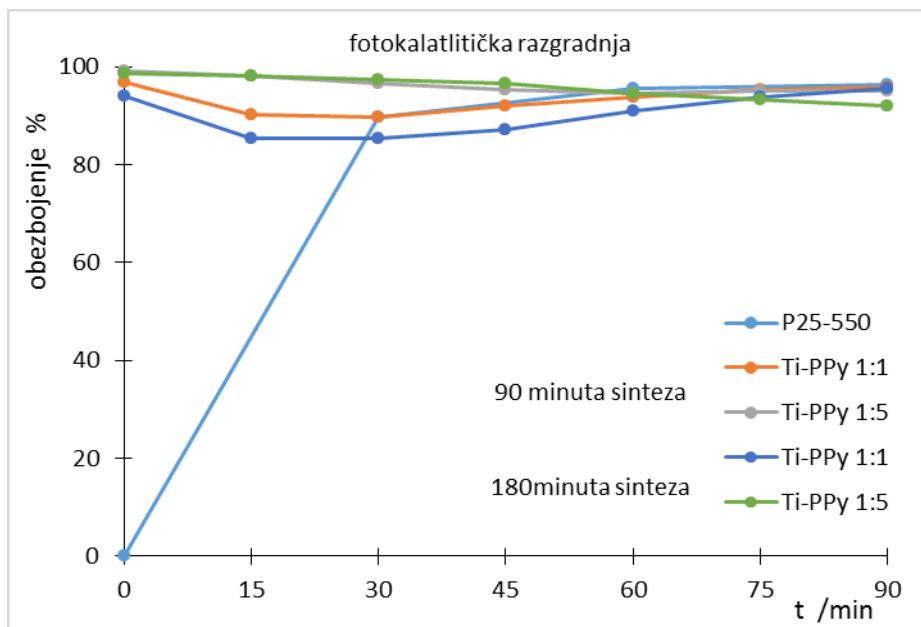
	90 minuta sinteza		180 minuta sinteza			
	$\text{TiO}_2/\text{PPy } 1:1$	$\text{TiO}_2/\text{PPy } 1:5$	$\text{TiO}_2/\text{PPy } 1:1$	$\text{TiO}_2/\text{PPy } 1:5$	$\text{TiO}_2$	
<i>t/min</i>	Apsorbancija					
0	0,026	0,007	0,048	0,011	0,820	
15	0,080	0,015	0,119	0,014		
30	0,085	0,028	0,118	0,021	0,084	
45	0,066	0,039	0,105	0,027		
60	0,050	0,044	0,074	0,044	0,035	
75	0,039	0,040	0,051	0,054		
90	0,034	0,040	0,036	0,064	0,030	

Iz vrijednosti obezbojenja koja su prikazane na slici 4.4.6. vidljivo je da svi nanokompositni fotokatalizatori tijekom procesa fotokatalize otpuštaju bojilo u vodu i da dolazi do pada obezbojenja za sve uzorke. Dolazi do pada obezbojenja u iznosu od približno 10% za oba katalizatora  $\text{TiO}_2/\text{PPy } 1:1$  (90 i 180 minuta), a nakon 60 minuta fotokatalize dolazi ponovo do porasta obezbojenja. Za oba uzorka  $\text{TiO}_2/\text{PPy } 1:5$  (90 i 180 minuta) tijekom

cijelog procesa fotokatalize dolazi do pada obezbojenja i to za 4 % za uzorak sintetiziran 180 minuta, a 3% za uzorak sintetiziran 90 minuta. Nakon 90 minuta fotokatalize postotak obezbojenja je gotovo isti za sve uzroke kao i za čisti  $\text{TiO}_2$  (95,5%) osim za katalizator  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  1:5 (180 minuta) čije obezbojenje iznosi 92%.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je došlo do visokog stupnja uklanjanja bojila uz sve ispitivane uzorce, te da su nanokompozitni fotokatalizatori pokazali u potpunosti različit mehanizam djelovanja od čistog  $\text{TiO}_2$  katalizatora. Naime, nankompozitni fotokatalizatori prvo su adsorbirali 94 % – 98 % bojila koje se je potom razgrađivalo na površini katalizatora, a manjim dijelom je otpušteno natrag u vodu.

Usporednom fotokatalitičke djelotvornosti između nanokompozitnih fotokatalizatora, također se može primjetiti razlika u njihovu mehanizmu razgradnje. Uzorak koji je najviše bojila adsorbirao,  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  1:5 (180 min), vrlo malo bojila je otpustio natrag u otopinu tijekom fotokatalize i na kraju je pokazao neznatno niže obezbojenje (95%). Uzorak koji je najmanje bojila adsorbirao  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  1:5 (90 min) pokazao je identičan mehanizam razgradnje, ali u konačnici s nešto većim obezbojenjem 96%.



**Slika 4.4.6.** Postotak obezbojenja u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje

RR45 bojila uz čistim  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2/\text{PPy}$  i fotokatalizatorom

Za razliku od nanokompozitnih fotokatalizatora sintetiziranih 90 minuta koji su pokazali nešto drukčiji mehanizam razgradnje, na početku procesa fotokatalize otpustili su boju i došlo je do pada obezbojenja za približno 10% da bi nakon 45 minuta fotokatalize započela razgradnja bojila. Na kraju procesa od 90 minuta obazbojenje je iznosilo gotovo isto 95,6 %.

#### **4.4.3. Desorpcija bojila s fotokatalizatora**

U tablicama 4.4.7.do 4.4.9. dane su vrijednosti apsorbancije tijekom procesa desorpcije RR45 azo bojila s istraživanih fotokatalizatora. Proces desoprcije proveden je na svim uzorcima nakon fotokatalitičke razgradnje bojila, ali kao odvojeni proces. Naime, na kraju procesa fotokatalitičke razgradnje namjera je bila utvrditi da li je adsorbirano RR45 bojilo zaostalo na fotokatalizatoru ili se razgradilo tijekom fotokatalize. Da bi se uspješno proveo postupak desorpcije bojila promjenjena je pH vrijednost vodenog medija budući da je znatno veća topljivost bojila u lužnatom mediju i to kod vrijednost pH približno 9, što je također utvrđeno eksperimentalno.

**Tablica 4.4.7.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije tijekom procesa desorpcije RR45 bojila sa PPy fotokatalizatora sintetiziranih 90min

90 minuta sinteza		PPy 1:0,5	PPy 1:1	PPy 1:1,5	PPy 1:2	PPy 1:3	PPy 1:5
		Apsorbancija					
	t /min	pH=9,03	pH=8,84	pH=8,94	pH=8,94	pH=8,92	pH=9,12
	0	0,079	0,038	0,044	0,023	0,043	0,043
	30	0,106	0,048	0,064	0,034	0,056	0,048
	60	0,123	0,048	0,072	0,041	0,066	0,043
	90	0,127	0,048	0,078	0,042	0,068	0,043
% zaostalog bojila u otopini							
		15,9	5,9	9,7	5,2	8,5	5,4

Iz vrijednosti apsorbancija u tablici 4.4.7. vidljivo je da su one niske što podrazumijeva niski sadržaj bojila koji se nalazi na istraživanim fotokatalizatorima. Najniža apsorbancija primjećena je kod uzorka PPy 1:2, a indicira najniži sadržaj bojila. No, s vremenom desorpcije vrijednosti apsorbancije se povećavaju kod svih uzorka što ukazuje na otpuštanje bojila s fotokatalizator. Postotak zaostalog bojila nakon procesa desorpcije je približno 16 % za uzorak PPy 1:0,5 i gotovo 9% za uzorak PPy 1:1,5 i PPy 1:3, dok za ostale katalizatore iznosi približno 5% to ukazuje da je u otopini ostalo 4,8 mg/L RR45 bojila, odnosno 2,7 mg/L, odnosno 1,5 mg/L. Iz navedenog se može zaključiti da se je najveći dio adsorbiranog bojila razgradio tijekom procesa fotokatalize s površine PPy katalizatora.

Rezultati apsorbancije za proces desorpcije za uzorke PPy fotokatalizatore koji su sintetizirani 180 minuta dani su u tablici 4.4.8. Vrijednosti ukazuju da su prisutne niske koncentracije bojila i da se s vremenom desorpcije dio bojila dodatno otapa (otpušta) u vodu na što ukazuju povećane vrijednosti apsorbancije.

**Tablica 4.4.8.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije tijekom procesa desorpcije RR45 bojila sa PPy fotokatalizatora sintetiziranih 180min

180 minuta sinteza		PPy 1:1	PPy 1:1,5	PPy 1:2	PPy 1:5
	Apsorbancija				
t /min	pH=8,95	pH=8,99	pH=8,97	pH=8,95	
0	0,062	0,036	0,031	0,052	
30	0,080	0,056	0,045	0,057	
60	0,088	0,064	0,052	0,064	
90	0,093	0,074	0,058	0,069	
% zaostalog bojila u otopini					
	12,5	8,1	7,3	8,7	

Iz vrijednosti apsorbancija izračunat je postotak zaostalog bojila u vodi nakon procesa desorpcije, gdje je vidljivo da je najveći udio ne razgrađenog bojila zaostao s PPy 1:1

katalizatorom, 12,5%. Za ostale katalizatore to je približno 8% što znači da je zaostao u otopini 2,4 mg/L u odnosu na početnu koncentraciju koja je iznosila 30 mg/L, odnosno 3,75 mg/L za PPy 1:1. Iz navedenog se može zaključiti da se je najveći dio adsorbiranog bojila s površine PPy katalizatora razgradio tijekom procesa fotokatalitičke razgradnje. Također, može se zaključiti da PPy katalizatori sintetizirani 180 minuta imaju nižu fotokatalitičku aktivnost u UVA području zračenja. Tijekom procesa fotokatalitičke razgradnje, proces razgradnje uglavnom se je odvijao na površini katalizatora, a ne u vodenoj otopini.

Iz vrijednosti apsorbancija za nanokompozitne fotokatalizatore u tablici 4.4.9.da su vrijednosti niske što upućuje na niski sadržaj bojila na katalizatorima. Nakon izračuna postotka bojila koje se desorbirano s površine katalizatora može se primjeti da je najviše bojila zaostalo na uzorku TiO<sub>2</sub>/PPy 1:5 (180 min), 10%, a najmanje na uzorku katalizatora TiO<sub>2</sub>/PPy 1:5 (90 min), 4,9%. Ostala dva uzorka su pokazala približno isti postotak desorpcije bojila, približno 6%.

**Tablica 4.4.9.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije tijekom procesa desorpcije RR45 bojila sa TiO<sub>2</sub>/PPy fotokatalizatore sintetiziranih 90 i 180 minuta

	90 minuta sinteza		180 minuta sinteza	
	TiO <sub>2</sub> /PPy 1:1	TiO <sub>2</sub> /PPy 1:5	TiO <sub>2</sub> /PPy 1:1	TiO <sub>2</sub> /PPy 1:5
	Apsorbancija		Apsorbancija	
t /min	pH=9,09	pH=8,96	pH=9,11	pH=9,08
0	0,020	0,025	0,044	0,076
30	0,044	0,041	0,050	0,082
60	0,046	0,041	0,053	0,082
90	0,046	0,040	0,054	0,083
% zaostalog bojila u otopini				
	5,6	4,9	6,6	10,2

Usporedbom fotokatalitičkog djelovanja triju različitih serija uzoraka: čisti polipirolni katalizatori sintetizirani 90 minuta, čisti polipirolni katalizatori sintetizirani 180 minuta te nanokompoziti polipirola s TiO<sub>2</sub> ukazuju da najveću efikasnost imaju nanokompozitni uzorci budući da uklanjaju od 95% do 98% bojila jednako kao čisti TiO<sub>2</sub>. Usporedbom djelovanja čistih polipirolnih fotokatalizatora sintetiziranih različito vrijeme može se zaključiti da uzorci PPy sintetizirani 90 minuta fotokatalitički su efikasniji u uklanjanju bojila (obezbojenje od 50% do 60%) od uzoraka PPy sintetiziranih dulje vrijeme (obezbojenje 30%).

## 5. ZAKLJUČCI

- Iz rezultata istraživanja uvjeta sinteze vodljivog polimera polipirola može se zaključiti da na stupanj konverzije značajno utječe koncentracija oksidansa gdje je vidljivo da za isto vrijeme reakcije sinteze značajno se mijenja postotak konverzije. Tako, rezultati pokazuju da kad je omjer monomera pirola i oksidansa željezova korida u odnosu 1:1 konverzija iznosi 25 % (PPy1:1), a kad je omjer u odnosu 1:5 konverzija iznosi 68 % (PPy1:5).
- Manji, ali još uvijek značajan utjecaj na konverziju ima i vrijeme reakcije sinteze što je vidljivo iz rezultata konverzije koja iznosi 25 % za uzorak PPy1:1 sintetiziran 90 minuta i 42 % kad je uzorak sintetiziran 180 minuta.
- Rezultati FTIR analize pokazuju da se promjenom uvjeta sinteze utječe na strukturu molekula pirola, ali i na veličinu molekulskih masa što ima za posljedicu promjenu svostava polimer polipirola.
- Iz rezultatacikličke votametrije može se zaključiti da su kod različitih uvjeta sinteze polipirola (različiti omjeri oksidansa i različito vrijeme sinteze) vidljive razlike u strujnim vrhovima (slabije ili jače izraženi katodni i anodni strujni vrhovi) i nastajanju struja različite jačine.
- Tako dobivene struje za čisti TiO<sub>2</sub>(10<sup>-5</sup> A) značajno su niže u odnosu na struje koje su zabilježene kad je ispitana čisti PPy (~10<sup>-3</sup> A).
- Za nanokompozitne uzorake TiO<sub>2</sub>/PPy razlike u potencijalima vrhova i različiti broj vrhova ukazuju na interakciju polipirola i TiO<sub>2</sub>.
- Iz vrijednosti adsorpcije za uzorke čistog PPy sintetiziranih kod različitih uvjeta vidljivo je da im je moć adsorpcije bojila RR45 znatno različita. Tako uzorak PPy 1:0,5 (90 minuta) adsorbira 60 % bojila iz vode dok uzorak PPy 1:5 (90 minuta) adsorbira 30 %. S druge strane uzorci PPy koji su sintetizirani 180 minuta svi pokazuju približno jedanku moć adsorpcije bojila oko 30 % što se tumači kao posljedica različite strukture i veličine molekulskih masa sintetiziranih uzoraka.
- Iz vrijednosti adsorpcije za uzorke nanokompozita TiO<sub>2</sub>/PPy sintetiziranih kod različitih uvjeta vidljivo je da im je moć adsorpcije bojila RR45 za sve uzorke iznimno velika i kreće se od 90 % do 97 % nakon 90 minuta vođenja procesa adsorpcije.

- Tako se iz rezultata fotokatalitičke razgradnje može zaključiti da je razgradnjom dodatno uklonjeno 3 % bojila za PPy 1:0,5 i PPy 1:1 katalizatore i približno 7 % nakon 90 minuta. Dakle, ukupno je uklonjeno 66 % odnosno 50 % bojila i vidljivo je da s vremenom fotokatalitičke razgradnje obezbojenje sporo raste za uzorke čistog PPy.
- Za uzorke nanokompozita TiO<sub>2</sub>/PPy sintetiziranih kod različitih uvjeta vidljivo je da je process fotokatalitičke razgradnje vrlo uspješan i da je nakon 90 minuta procesa fotokatalize došlo do razgradnje od 92 % do 95 % bojila RR45 koji adsorbiran na katalizator i onog koji je zaostao u otopini.
- Iz vrijednosti apsorbancije nakon procesa desorpcije bojila RR45 s ispitivanih katalizatora vidljivo je da se desorbiralo 5 % do 16 % bojila nakon procesa fotokatalitičke razgradnje.

## **6. SIMBOLI**

Py - pirol

PPy – polipirol

TiO<sub>2</sub>– titanov dioksid

NaCl – natrijev klorid

FeCl<sub>3</sub> – željezov klorid

RR45 – reactive red 45

$\lambda$  – valna duljina (nm)

A – apsorbancija

A<sub>t</sub> – apsorpcija u vremenu t

A<sub>0</sub> – početna apsorpcija

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

TGA – termogravimetrijska analiza

UV – ultraljubičasto zračenje

Vis – vidljiva svjetlost

E<sup>0</sup> – standardni elektrodní potencijal

## 7. LITERATURA

- 1) Sipos, L., *Procesi pročišćavanja pitkih voda*, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2012.
- 2) Margeta, K., Pavlović, D.M., Ašperger, D., Ukić, Š., *Analitička kemija u zaštiti okoliša*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (preuzeto: <http://pierre.fkit.hr>, 20.3.2015.)
- 3) Briški, F., *Obrada industrijskih otpadnih voda-biološki procesi*, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2012./2013.
- 4) Lončarić Božić, A., *Obrada industrijskih otpadnih voda*, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2014.
- 5) Koprivanac, N., *Inženjerstvo u zaštiti okoliša*, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013.
- 6) Lončarić-Božić, A., *Napredne oksidacijske tehnologije*, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2014.
- 7) Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
- 8) Šoljić Jerbić, I., Laboratorijske vježbe iz kolegija, *Kemija prirodnih i sintetskih polimera*, Dio III. Kemija sintetskih polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- 9) Pokos,M., *Istraživanje i razvoj dvoslojnog poli(vinil-kloridnog) nanokompozita*, diolomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije , 2014.
- 10) Ivanković, M., *Polimerni nanokompoziti*, časopis za plastiku i gumu, **28**(2007) 156-167
- 11) Ivanković, M., *Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici*, Sveučilište u Zagrebu,Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2011.
- 12) Balint, R., Cassidy, N. J. , Cartmel, S. H., *Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*, Acta Biomaterialia **10** (2014) 2341–2353
- 13) [https://mm.ece.ubc.ca/Polypyrrole\\_Depositions](https://mm.ece.ubc.ca/Polypyrrole_Depositions) (pristup 20.6.2015.)
- 14) Xiaofeng Lua, Wanjin Zhang, Ce Wang, Ten-Chin Wen, Yen

- Weic, *One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications*, Progress in Polymer Science **36** (2011) 671–712
- 15) <http://www.titanexport.com/eng/manufacture/>(pristup 15.4.2015.)
- 16) <http://www.gassensorlab.com>(pristup 25.6.2015.)
- 17) Thandiwe Crystal Totito: *Photocatalytic activity of supported TiO<sub>2</sub> nanocrystals*, Department of Chemistry, University of the Western Cape, 2013.
- 18) Jović, F., Tomašić, V.: *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka*, Kem. Ind.**60**(2011) 387–403
- 19) Thamaphat, K., Limsuwan, P., Ngotawornchai, B., *Phase Characterization of TiO<sub>2</sub> Powder by XRD and TEM*, Kasetsart J. (Nat. Sci.) **42**(2008) 357 - 361
- 20) Dimitrijevic, N.M., Tepavcevic, S., Liu, Y., Rajh, T., Silver, S.C., Tiede, D.M., *Nanostructured TiO<sub>2</sub>/Polypyrrole for Visible light Photocatalysis*, J.Phys.Chem.C, **117** (2013) 15540-15544
- 21) Kraljić Roković, M., *Vježba 1. Ciklička voltametrija*, KT\_vježbe, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- 22) Balint, R., Cassidy, N. J., Cartmell, S. H., *Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*, Acta Biomaterialia **10** (2014) 2341–2353
- 23) Ramos, M. M.D., Stoneham, A.M., *Mesoscopic modelling of charge evolution in conducting polymers*, Computational Materials Science **17** (2000) 260–264
- 24) Wallace, G. G., et al., *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*, CRC Press, Boca Raton, 2008.
- 25) Kizilcan, N., Ustamehmetoglu, B., *Chemical polymerization of pyrrole in the presence of ketone-formaldehyde resins*, Journal of Applied Polymer Science, **96**(2005) 618-624
- 26) Turcu, R., Bica, D., Vekas, L., Aldea, N., Macovei, D., , A., Pana, O., Marinica, O., Grecu, R., Pop, C.V.L., *Synthesis and characterization of nanostructured polypyrrole-magnetic particles hybrid material*, Romanian Reports in Physics, **58** (2006) 359–367
- 27) Yuvaraj,H., Park,E. J., Gal,Y.-S., Lim, K. T,*Synthesis and characterization of polypyrrole-TiO<sub>2</sub> nanocomposites in supercritical CO<sub>2</sub>*, Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects 313–314 (2008) 300–303

- 28) Kamrannejad, M. M., Hasanzadeh, A., Nosoudi, L. Mai, Babaluo, A.A., *Photocatalytic Degradation of Polypropylene/TiO<sub>2</sub> Nano-composites*, Materials Research **17**(2014) 1039-1046
- 29) Ji-Ye Jin, Kumi.T., Ando, Teramae N., Haraguchi H., *FT-IR Spectroscopy of Electrochemically Synthesized Polypyrrole*, Analytical Sciences **7**(1991) 1593-1594
- 30) Bjelobradić, M., Vukić, P., *Upotreba grafena i vodljivog polimera za pripravu aktivnih elektrodnih materijala kod superkondenzatora*, FKIT, Zagreb, Rad za Rektorovu nagradu, 2015.
- 31) Ramya.R., Sivasubramanian.R., Sangaranarayanan, M.V., *Conducting polymers –based electrochemical supercapacitors- Progress and prospects*, Electrochimica Acta **101** (2013) 109-129
- 32) Wallace, G. G., et al., *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*, CRC Press, Boca Raton, 2008.
- 33) Ramanavicius, A., Oztekin, Y., Balevicius, Z., Kausaite-Mikstimiene, A., Krikstolaityte, V., Baleviciute, I., Ratautaite, V., *Conducting and Electrochemically Generated Polymers in Sensor Design (Mini Review)*, Procedia Engineering **47** (2012) 825 – 828
- 34) Gadipelli, S., Guo, Z. X., *Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation*, Progress in Materials Science **69** (2015) 1–60
- 35) Tomlinson, A. A. G., *Modern Zeolites : Structure and Function in Detergents and Petrochemicals*, Material science fundations **3** (1998) 23-73
- 36) Rui Xiao, *Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanostructures and Electrochromism Property Study*, University of Maryland, Dissertation, 2007.
- 37) Lei, J., Cai, Z. and Martin, C.R., *Effect of reagent concentrations used to synthesize polypyrrole on the chemical characteristics and optical and electronic properties of the resulting polymer*, Synthetic Metals, **46**(1992) 53-69
- 38) Abdia, M. M., Ekramul Mahmud, H.N.M., Luqman Chuah Abdulla, Kassimc, A., Mohamad Zaki Ab. Rahmanc, Liew, J., Ying Chyi, *Optical Band Gap And Conductivity Measurements Of Polypyrrole-Chitosan Composite Thin Films*, Chinese Journal of

Polymer Science **30** (2012) 93-100

- 39) Hasoon Salah Abdulla, Abdullah Ibrahim Abbo,*Optical and Electrical Properties of Thin Films of Polyaniline and Polypyrrole* , Int. J. Electrochem. Sci.,7 (2012) 10666 – 10678

## **8. ŽIVOTOPIS**

### **Osnovni podaci:**

*Ime i prezime:* Sandra Jurčić Vrđuka

*Datum i mjesto rođenja:* 26.3.1991., Zagreb

*Adresa:* Vrh 11B, 47201 Draganić

*e-mail:* jurcic.sandra@gmail.com

### **Obrazovanje:**

- 2013. Diplomski studij: Kemijsko inženjerstvo;  
Modul: Kemijsko inženjerstvo u zaštiti okoliša,  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
  
- 2009.-2013. Preddiplomski studij: Kemijsko inženjerstvo,  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
  
- 2005.-2009. Opća gimnazija Jastrebarsko