

# Ocjena efikasnosti fotokatalitičke razgradnje bojila PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitom

---

Novaković, Katarina

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:080355>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Novaković

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Novaković

**OCJENA EFIKASNOSTI FOTOKATALITIČKE  
RAZGRADNJE BOJILA SA PANI/TiO<sub>2</sub>  
NANOKOMPOZITOM**

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT  
dr. sc. Zvonimir Katančić, znan. suradnik, FKIT  
dr. sc. Mark Žic, znan. suradnik, IRB

Zagreb, srpanj 2016.

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murđić na uloženom trudu pri izradi diplomskog rada. Zahvaljujem dr. sc. Marku Žić sa Instituta Ruđer Bošković, kao neposrednom voditelju rada, na vođenju, pomoći i stručnim savjetima. Također, veliko hvala kolegici Vanji Gilja mag. ing. oecoiing na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada te na nesebičnoj pomoći, trudu i savjetima tijekom obrade podataka.*

*Također, zahvaljujem i drugim suradnicima sa Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na pomoći, prenesenom znanju i susretljivosti tijekom izrade ovoga diplomskog rada.*

*Veliko hvala mojim roditeljima i sestri, obitelji, i prijateljima na ukazanoj podršci, razumijevanju i beskrajnoj ljubavi. Bogu hvala!*

## SAŽETAK

Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) kao metalni poluvodič sve više se istražuje u procesima pročišćavanja otpadnih voda. U takvim procesima koristi se kao fotokatalizator, za fotokatalitičku razgradnju brojnih organskih onečišćenja u otpadnim vodama.  $\text{TiO}_2$  se pojavljuje u trima kristalnim oblicima: anatas, rutil i brukit; pri čemu fotokatalitičku aktivnost pokazuju anatas i rutil. Budući da vidljivi dio Sunčevog zračenja nema dovoljnu energiju da bi se aktivirao anatas oblik  $\text{TiO}_2$ , on se može aktivirati samo pod djelovanjem UV svjetla, koje čini svega oko 5% ukupnog Sunčevog zračenja. Upravo zbog toga, sintetiziraju se polimerni nanokompoziti s vodljivim polimerima, kako bi se povećala aktivnost  $\text{TiO}_2$  u vidljivom dijelu spektra Sunčevog zračenja. U radu su sintetizirani polimerni nanokompoziti s polianilinom (PANI) u prisustvu i  $\text{TiO}_2$  gdje je modificiran udio PANI polimera (1, 5, 10, 15, 20 i 25 %) tijekom polimerizacije, a kao oksidans korišten je amonijev persulfat (APS). Tako pripremljeni uzorci karakterizirani su; infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama (FTIR), UV/Vis spektroskopijski te im je određena elektrovodljivosti. Fotokatalitička učinkovitost sintetiziranih PANI/ $\text{TiO}_2$  polimernih nanokompozita praćena je fotokatalitičkom razgradnjom azo bojila *Reactive Red 45* (RR45) pod simulacijskim Sunčevim zračenjem i mjerenjem apsorbancije (A) na UV/Vis spektrometru. Ukupno organsko onečišćenje praćeno je TOC analizama. Rezultati istraživanja pokazuju da najveću fotokatalitičku učinkovitost ima sintetizirani 15PANI/ $\text{TiO}_2$  polimerni nanokompozit te je fotokatalitička djelotvornost navedenog polimernog nanokompozita pod vidljivim svjetlom učinkovitija u odnosu na čisti  $\text{TiO}_2$ .

**Ključne riječi:** titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ), vodljivi polimeri, polianilin (PANI), fotokatalitička aktivnost, *Reactive Red 45* azo bojilo.

# EFFICIENCY ASSESSMENT OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DYE WITH PANI/TiO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITES

## SUMMARY

Titanium dioxide, TiO<sub>2</sub> as metal semiconductor is increasingly being investigated in wastewater treatment processes. In such processes it is used as a photocatalyst for the photocatalytic decomposition of many organic pollutants in waste water. TiO<sub>2</sub> appears in three crystalline forms: anatase, rutile and brookite; where the photocatalytic activity shows anatase and rutile. The visible part of the solar irradiation does not enough sufficient energy to activate the TiO<sub>2</sub> anatase form; it can be activated only under UV light, which is only 5% of the total solar irradiation. Because of this, synthesized polymer nanocomposites with conductive polymers, increase the activity of TiO<sub>2</sub> in the visible part of the spectrum of solar irradiation. Polymer nanocomposites of various mass fraction of polyaniline (PANI), and TiO<sub>2</sub> were synthesized by chemical oxidation polymerization, where the oxidizing agent ammonium persulfate (APS) was used. The photocatalytic efficiency of the synthesized PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposites was followed by a photocatalytic degradation of azo dye Reactive Red 45 (RR45) under simulated solar irradiation and by measuring the absorbance (A) with the UV/Vis spectrometer. Characterization methods were electroconductivity, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV/Vis reflection. Total organic carbon was measured by TOC analysis. The research results show that the highest photocatalytic efficiency has synthesized polymer nanocomposite (w(PANI/TiO<sub>2</sub>) = 15%) 15PANI/TiO<sub>2</sub> and the photocatalytic efficiency of this polymer nanocomposite under visible light is more effective compared to pure TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), conductive polymers, polyaniline (PANI), photocatalytic activity, Reactive Red 45 azo dye.

# SADRŽAJ

---

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. FOTOKATALIZA.....	2
2.1.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora.....	4
2.1.2. Oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja otpadnih voda.....	8
2.2. TITANIJEV DIOKSID.....	10
2.2.1. Sol-gel sinteza.....	11
2.3. VODLJIVI POLIMERI.....	13
2.3.1. Polianilin.....	16
2.4. AZO BOJILA.....	22
2.5. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA.....	25
2.5.1. FTIR spektroskopija.....	25
2.5.2. Elektrovodljivost.....	26
2.5.3. UV/Vis spektroskopija.....	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	29
3.1. MATERIJALI.....	29
3.2. SINTEZA PANI/TiO <sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA.....	30
3.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST.....	32
3.3.1. Adsorpcija.....	32
3.3.2. Fotokatalitička razgradnja.....	32
3.3.3. Desorpcija RR45 bojila.....	33
3.4. METODE KARAKTERIZACIJE.....	34
3.4.1. FTIR spektroskopija.....	34
3.4.2. Elektrovodljivost.....	35
3.4.3. UV/Vis spektroskopija.....	36
3.4.4. Ocjena fotokatalitičke aktivnosti .....	37
3.4.5. Određivanje ukupnog organskog ugljika .....	38
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	39
4.1. ANALIZA REZULTATA FTIR SPEKTROSKOPIJE .....	39
4.2. ANALIZA REZULTATA ELEKTROVODLJIVOSTI .....	42
4.3. ANALIZA REZULTATA UV/Vis SPEKTROSKOPIJE.....	44
4.4. ANALIZA REZULTATA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI .....	45
4.4.1. Adsorpcija RR45 bojila na fotokatalizator .....	45
4.4.2. Fotokatalitička razgradnja RR45 bojila.....	46
4.4.3. Ukupni organski ugljik.....	47
4.4.4. Desorpcija RR45 bojila s fotokatalizatora.....	48
4.4.5. Optimiranje kiselosti medija kod fotokatalitička razgradnje .....	50
5. ZAKLJUČCI.....	53

6. SIMBOLI.....	55
7. LITERATURA .....	56
8. ŽIVOTOPIS.....	58



## 1. UVOD

Otpadne vode danas predstavljaju jedan od vodećih ekoloških problema. Posebno veliki problem su industrijske otpadne vode koje nastaju u industrijama nakon upotrebe vode u procesu proizvodnje. Industrijske otpadne vode mogu sadržavati razne štetne kemikalije, farmaceutike, kao i sve raširenije ksenobiotike poput azo bojila, koji se u prirodnim staništima vrlo teško razgrađuju. Azo bojila podložna su bioakumulaciji, a zbog alergijskih, kancerogenih, mutagenih i teratogenih svojstava nerijetko su prijetnja zdravlju ljudi i očuvanju okoliša<sup>1</sup>. Zbog kompleksnosti kemijskog sastava otpadnih voda sve veća je i potreba za razvojem novih postupaka obrade otpadnih voda, koja bi omogućila smanjenje koncentracije određenih onečišćivala primjenom bioloških, fizikalnih, fizikalno-kemijskih i kemijskih postupaka. Međutim, zbog velikih potrošnji kemikalija i ekonomske neisplativosti, danas se kao alternativa navedenim metodama koriste napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*). Fotokatalitički procesi (koji se smatraju naprednim oksidacijskim procesima), odnosno poluvodička fotokataliza, predstavljaju visoko djelotvorne tehnologije obrade voda i otpadnih voda za razgradnju različitih organskih onečišćivala. Nano titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) je najpopularniji fotokatalizator koji se koristi u poluvodičkoj fotokatalizi zbog visoke fotoosjetljivosti, kemijske stabilnosti, dostupnosti i prihvatljivosti za okoliš. Kako  $\text{TiO}_2$  ima energiju zabranjene zone  $E_{\text{bg}} = 3.0\text{-}3.2$  eV može se aktivirati jedino apsorpcijom fotona UVA zračenja ( $< 380$  nm) koji čine oko 5% sunčevog zračenja. Kako bi se povećala aktivnost  $\text{TiO}_2$  u vidljivom dijelu spektra (Vis) neophodno ga je dopirati s drugim metalnim ionima ili s vodljivim polimerima itd. Stoga su u radu sintetizirani nanokompoziti  $\text{TiO}_2$  s vodljivim polimerom polianilinom (PANI), tj. PANI/ $\text{TiO}_2$  nanokompoziti. Navedenom sintezom fotokatalitičkog nanokompozita omogućeno je da uslijed Vis zračenja dođe do fotoaktivacije prvo vodljivog polimera koji potom aktivira titanijev oksid ( $\text{TiO}_2$ ). Tako da u molekuli  $\text{TiO}_2$  započinje proces prijelaza elektrona iz valentne (VB) u vodljivu vrpce (CB), a nastale šupljine započinju proces oksidacije koji ima za posljedicu nastajanje vrlo reaktivnih hidrosil radikali koji dalje razgrađuju organska onečišćenja u vodi. Primjenom navedene napredne oksidacijske tehnologije može se postići potpuna ili djelomična mineralizacija organskih spojeva u vodi. Cilj ovog rada je ocjena efikasnosti fotokatalitičke razgradnje bojila pomoću sintetiziranih PANI/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita. Posebna pažnja posvećena je sintezi PANI/ $\text{TiO}_2$  jer prisustvo PANI-a omogućuje fotokatalitičku aktivnost nanokompozita i u vidljivom dijelu spektra Sunčevog zračenja što dodatno povećava razgradnju RR45 bojila.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. FOTOKATALIZA

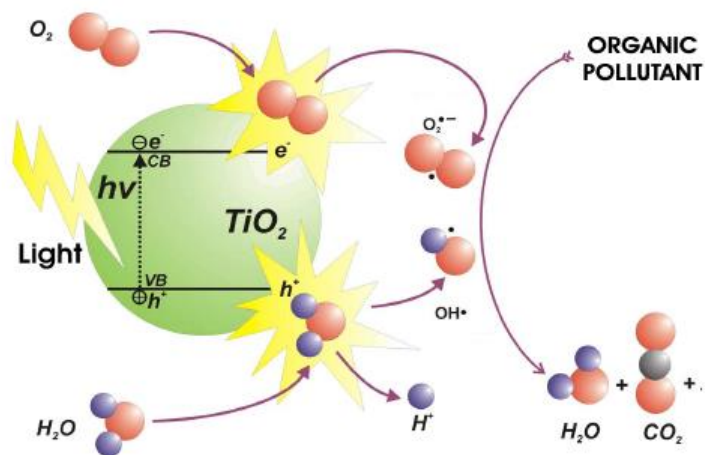
Porijeklo riječi fotokataliza dolazi od grčkog prefiksa foto (*phos*: svjetlo) i kataliza (*katalyo*: rastavljanje, raspad). Fotokataliza opisuje proces u kojemu uz pomoć svjetla i uz prisustvo tvari, fotokatalizatora, dolazi do pokretanja kemijskih reakcija bez njihovog sudjelovanja u samoj kemijskoj reakciji. Pojam fotokatalize pojavljuje se 1930-tih, a danas predstavlja granu kemije koja se bavi katalitičkim reakcijama pod utjecajem svjetlosti. Naime, upravo pod utjecajem svjetlosti fotokatalizatori postaju aktivne tvari, te iniciraju (fotoinducirane reakcije) i/ili ubrzavaju kemijske reakcije u procesima. Fotoinducirane reakcije postižu se apsorpcijom fotona dovoljne energije, koja je jednaka ili viša od energije zabranjene zone. Apsorpcija fotona dovodi do razdvajanja naboja, pri čemu dolazi do pomaka elektrona ( $e^-$ ) iz valentne vrpce (VB) poluvodičkog fotokatalizatora u vodljivu vrpcu, te do nastajanja šupljine ( $h^+$ ) u valentnoj vrpci<sup>2</sup>. Fotokatalitičkim reakcijama u obradi otpadnih voda, organski spojevi mineraliziraju se direktno u reakciji s  $h^+$  ili  $OH^\cdot$  radikalima nastalim reakcijama na površini fotokatalizatora. Glavna razlika između uobičajenog katalizatora i fotokatalizatora leži u činjenici da se uobičajeni fotokatalizator aktivira toplinom, dok se fotokatalizator aktivira uz pomoć fotona odgovarajuće energije<sup>3</sup>. Upotrebu odgovarajućeg fotokatalizatora određuju: veličina čestica, energija zabranjene zone, aktivna površina te fizikalna i kemijska svojstva. Većina poluvodiča pokazuje dobru fotokatalitičku aktivnost (ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZnS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> itd.), međutim zbog niza prednosti (netoksičnost, kemijska i toplinska stabilnost, prihvatljivost za okoliš, i drugo) najviše se upotrebljava TiO<sub>2</sub>. Energija zabranjene zone ( $E_{bg}$ ) TiO<sub>2</sub> (anatas) je 3.2 eV dok za rutil iznosi 3.0 eV. Valna duljina svjetla koja odgovara energiji zabranjene zone TiO<sub>2</sub> ( $\approx 3$  eV) je u području  $300 \text{ nm} < \lambda < 390 \text{ nm}$  (ultraljubičasto svjetlo, UV). Upravo zbog toga TiO<sub>2</sub> jedino može apsorbirati fotone UV svjetla ( $< 380 \text{ nm}$ ) te nije fotokatalitički aktivan u Vis području. Fotokatalitičke reakcije mogu se podijeliti na heterogene i homogene. Proces homogene fotokatalize zahtjeva pripremu suspenzije katalizatora i otopine, a pri provođenju heterogenih fotokatalitičkih reakcija fotokatalizator može biti prisutan u obliku granula ili nanesen na impregniranu čvrstu podlogu<sup>4</sup>. Heterogena fotokataliza može se dodatno definirati kao fotokataliza koja se odvija na površinskoj granici između dvije faze (čvrsto-kapljevito; čvrsto-plinovito; kapljevito-plinovito), tj. ako se sudionici reakcije, uključujući i katalizator nalaze u različitim fazama. Homogena fotokataliza se odvija u homogenoj fazi tj. svi sudionici reakcije (uključujući i katalizator) su u istoj fazi (plinskoj ili kapljevitoj)<sup>5</sup>. Heterogena UV fotokataliza se zasniva na

fotokatalitičkim svojstvima poluvodičkih materijala koji apsorbiraju svjetlo u ultraljubičastom (UV) dijelu spektra. U procesima obrade voda fotokatalitičkom oksidacijom najčešće se koriste čisti ili dopirani metalni oksidni poluvodiči. Oni se najčešće baziraju na  $\text{TiO}_2$  i to uglavnom na kristalnoj formi anatasa i rutila. UV/ $\text{TiO}_2$  proces ima brojne prednosti u odnosu na klasične oksidacijske metode. Provođi se pri sobnoj temperaturi, nije potrebna dodatna termička aktivacija, a za pokretanje reakcije potrebno je samo UV zračenje niskog intenziteta<sup>6</sup>. Heterogena poluvodička fotokataliza također ima značajnu ulogu u procesima pročišćavanja otpadnih voda, od strane onečišćivala prirodnog ili antropološkog podrijetla. Primjenom takve poluvodičke fotokatalize mogu se iz vode ukloniti teški metali poput: Hg, Cr, Pb, Cd, As, Ni, Cu<sup>7</sup> itd. Homogena poluvodička fotokataliza jest proces koji ima značajnu važnost u zaštiti okoliša, kao i u procesima pročišćavanja voda korištenjem UV svjetla sunčevog zračenja, pri čemu se hidrokompleski prijelaznih metala prevode u više oksidacijsko stanje. Moderne homogene i heterogene fotokatalitičke metode pročišćavanja voda od organskih onečišćivala prirodnog ili antropološkog podrijetla, temelje se na oksidaciji molekula kisika, ozona i vodikovog peroksida pod utjecajem UV svjetla solarnog spektra ili iz izvora umjetnog zračenja. Poznate prednosti takvih fotokatalitičkih metoda (heterogene i homogene fotokatalize) su: jednostavnost, učinkovitost i mogućnost korištenja sunčevog svjetla<sup>8</sup>. Poluvodička fotokataliza vrlo je učinkovita za fotokatalitičku razgradnju organskih onečišćivala, te je idealna za obradu ili fotokonverziju opasnih, toksičnih anorganskih supstrata u manje štetne spojeve. Primjenom poluvodičke fotokatalize može doći do oštećenja ili uništenja staničnih stjenki biološkog materijala, fotosterilizacije ili fotodezinfekcije.

### 2.1.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora

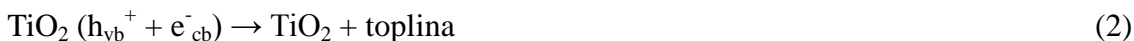
Fotokataliza upotrebljava UV zračenje iz solarnog spektra ili iz simulacijskog sunčevog zračenja u svrhu uklanjanja (uništenja) niza različitih tvari, tj. organske spojeve, estrogene, pesticide, bojila, sirovu naftu, mikrobe (uključujući i viruse), organizme otporne na klor, anorganske molekule (npr. dušikovi oksidi ( $\text{NO}_x$ )), a u kombinaciji s taloženjem ili filtracijom mogu se ukloniti metali poput žive. Zbog navedene široke primjene, poluvodička fotokataliza se koristi i za smanjenje onečišćenja zraka u građevnim materijalima i u pročišćavanju voda. Titanijev dioksid je najviše istraživani fotokatalizator, dok se manje istraživa  $\text{ZnO}$ , koji se također upotrebljava kao katalizator u pojedinim procesima. U svrhu provedbe homogene katalize tj. da se izbjegnu slobodno plutajuće čestice  $\text{TiO}_2$  u vodi,  $\text{TiO}_2$  nanočestice se mogu imobilizirati na supstratu ili na tankim filmovima. Da bi došlo do fotokatalitičke aktivnosti  $\text{TiO}_2$  potrebno je UV zračenje solarnog spektra ili simulacijskog sunčevog zračenja. Da bi došlo i do fotokatalitičke aktivnosti pod utjecajem vidljivog svjetla,  $\text{TiO}_2$  se može modificirati sa nekim drugim poluvodičem ili bojilom, te dopirati s dušikom, ugljikom ili sumporom. Primjerice,  $\text{TiO}_2$  dopiran s dušikom pokazao je učinkovitiju fotokatalitičku učinkovitost, usporedno sa nemodificiranim  $\text{TiO}_2$  nanočesticama u kemijskim i bakterijskim reakcijama. Mehanizam djelovanja  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora (slika 1.) započinje kada poluvodički materijal apsorbira UV zračenje (npr. iz Sunčevog zračenja što dolazi na Zemlju). Elektronsku strukturu poluvodiča, pri 0 K, čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Navedene vrpce su odvojene energijom zabranjene zone ( $E_{bg}$ ) u kojoj elektroni ne mogu postojati.  $\text{TiO}_2$  se odlikuje sposobnošću apsorpcije UV zračenja valnih duljina manjih od 385 nm. Osvjetljavanjem  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora energijom fotona većom ili jednakom energiji zabranjene zone dolazi do prelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. U poluvodičkom materijalu se zbog takvog prijelaza elektrona stvaraju parovi elektron ( $e^-$ )-šupljina ( $h^+$ ) (slika 1.), što se može prikazati jednadžbom:





**Slika 1.** Mehanizam fotokatalitičke aktivnosti  $\text{TiO}_2$  pomoću UV zračenja, gdje je prikazano formiranje parova elektron-šupljina

Parovi elektron-šupljina ( $h^+e^-$ ) mogu se rekombinirati uz oslobađanje topline, što ima negativan utjecaj na djelotvornost procesa:



kao i redukcija adsorbiranih hidroksilnih radikala s elektronima vodljive vrpce:



Parovi elektron-šupljina mogu reagirati s adsorbiranim molekulama na površini poluvodičkog fotokatalizatora. Ako je prisutan elektron donor D (adsorbiran na površini fotokatalizatora) tada u reakciji s fotogeneriranim šupljinama nastaje oksidirani produkt  $D^+$ . Slično, ako je na površini prisutan elektron akceptor A tada u reakciji s fotogeneriranim elektronima vodljive vrpce nastaje  $A^-$ . Cjelokupna reakcija elektron-šupljina para, A i D može se prikazati:



Kada se poluvodički fotokatalizator koristi za pročišćavanje voda, elektron akceptor A je uvijek otopljeni kisik ( $\text{O}_2$  ili  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a elektron donor D je onečišćivalo. Navedeni mehanizam djelovanja fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$ , tj. oksidacijska mineralizacija onečišćivala pomoću otopljenog kisika, možemo opisati jednadžbom:

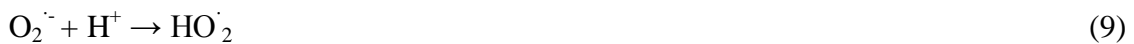


Fotogenerirani elektroni reduciraju kisik do vode i fotogenerirane šupljine mineraliziraju onečišćivalo, pri čemu kao konačni produkt nastaju ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) i voda ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Mehanizam nastajanja  $\text{OH}^\bullet$  radikala može se opisati sljedećim jednadžbama:





pri čemu šupljine valentne vrpce reagiraju s adsorbiranom vodom, H<sub>2</sub>O (elektron donor, D) ili OH<sup>-</sup>, pri čemu nastaju hidroksilni radikali (OH<sup>·</sup>). Takvi radikali su u mogućnosti vrlo brzo napasti onečišćivala na površini fotokatalizatora, i kao takvi su najvažniji radikali koji nastaju na površini fotokatalizatora. U slučaju kada elektron akceptor reagira s elektronima vodljive vrpce na površini fotokatalizatora, tada nastaje superoksid radikal anion, tj. hidroperoksilni radikal :



Razgradnja prisutnih onečišćivala, supstrata M, može se odvijati direktnom oksidacijom šupljina na površini fotokatalizatora (10) ili indirektnim mehanizmom (11). Oksidacija s nastalim hidroksilnim radikalima:

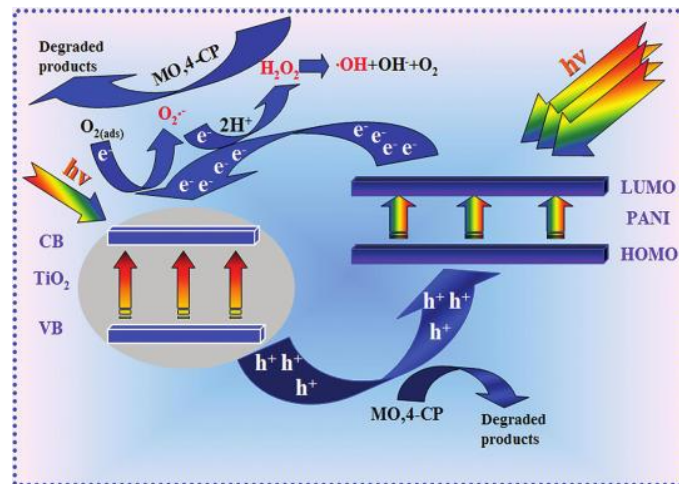


Gore raspravljani heterogeni fotokatalitički proces pomoću TiO<sub>2</sub>, sastoji se od pet reakcijskih koraka (s obzirom da aktivne kemijske vrste nastaju na površini fotokatalizatora, pa se smatra da do kemijskih reakcija dolazi u adsorbiranom sloju):

- 1) transfer reaktanata do površine poluvodiča,
- 2) adsorpcija barem jednog od reaktanata na površini poluvodiča,
- 3) reakcija u adsorbiranom sloju,
- 4) desorpcija produkata (s površine poluvodiča) i
- 5) uklanjanje produkata iz međufaznog područja.

Jedan od najvećih problema koji se javljaju za vrijeme fotokatalize putem TiO<sub>2</sub> je rekombinacija nastalog para elektron-šupljina uz oslobađanje energije. Navedeni proces se može dodatno spriječiti ukoliko se na TiO<sub>2</sub> nanese ili sintetizira PANI, tj. potrebno je prirediti PANI/TiO<sub>2</sub> kompozite. Budući da se vodljivost PANI temelji na šupljinama, PANI ima tendenciju da odvodi šupljine s TiO<sub>2</sub> i na taj način smanjuje proces rekombinacije para elektron-šupljina unutar TiO<sub>2</sub>. PANI je vodljiv u kiselom mediju, tj. do sinergijskog efekta može doći samo prilikom fotokatalize u kiselim otopinama. Također, važno je napomenuti da

Vis zračenje inducira prijelaz elektrona s PANI na površinu  $\text{TiO}_2$  gdje navedeni inducirani elektroni sudjeluju u daljnjoj generaciji radikala za fotokatalizu, što proširuje efikasnost kompozita i na Vis područje Sunčeva zračenja. U slučaju kada su potrebni uvjeti za fotokatalizu putem  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  zadovoljeni (pH, količina PANI-a), kompoziti bi trebali imati bolja fotokatalitička svojstva od čistog  $\text{TiO}_2$  pod Sunčevim zračenjem. Ukoliko kompoziti imaju poboljšana fotokatalitička svojstva, tada je omogućen  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  sinergijski efekt (slika 2.).

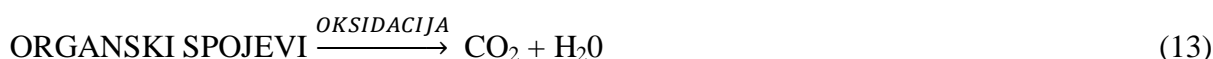
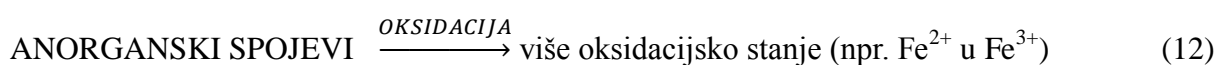


**Slika 2.** Sinergijski efekt  $\text{PANI}/\text{TiO}_2$  gdje je prikazano kako i vidljiv dio Sunčevog zračenja doprinosi fotokatalitičkoj razgradnji putem  $\text{TiO}_2$ .

### 2.1.2. Oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja otpadnih voda

Jedni od najpoznatijih oksidacijskih procesa u procesima pročišćavanja otpadnih voda, svakako su napredni oksidacijski procesi (engl. Advanced Oxidation Processes, AOPs). AOPs-i su procesi u kojima u različitim kemijskim reakcijskim sustavima, bez ili uz utjecaj energije (električne, mehaničke ili energije zračenja) dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala, koji imaju visok oksidacijski potencijal i mogu brzo oksidirati većinu složenih organskih spojeva u uvjetima atmosferskoga tlaka i temperature. Početak istraživanja i razvoja AOPs-a započeo je 1975. godine, kada se sve veća pažnja društva usmjerava zaštiti okoliša. Osim zaštite okoliša, danas se AOPs-i primjenjuju i kod obrade (pročišćavanja) otpadnih voda. Tradicionalnim separacijskim tehnologijama (adsorpcija, koagulacija, flokulacija itd.) nastaje sekundarni otpad koji se bolje tretira pomoću AOPs-a, nego pomoću tradicionalnih oksidacijskih procesa primjenjivanih u obradi voda<sup>9</sup>. Napredni oksidacijski procesi koji se najčešće primjenjuju uključuju različite izvedbe procesa s obzirom na način njihovog provođenja:

- a) procese koji se provode u prisutnosti UV zračenja (fotoliza),
- b) procese koji se zasnivaju na primjeni ozona, O<sub>3</sub> (ozonoliza),
- c) procese koji se zasnivaju na kombinaciji fotolize i ozonolize (UV/O<sub>3</sub>),
- d) fotokatalizu koja se zasniva na primjeni titanijevog dioksida (UV/TiO<sub>2</sub>),
- e) fotokatalizu uz vodikov preoksid (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i
- f) Fentonove procese (oksidacija s vodikovim preoksidom katalizirana željezovim solima, (Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe(O)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) itd.<sup>10</sup> Oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja otpadnih voda imaju za svrhu mineralizaciju onečišćivala do CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i anorganskih produkata ili fotokonverziju u manje bezopasne biološki razgradive produkte. Glavna karakteristika AOPs-a jest da u kemijskim reakcijama nastaju izuzetno reaktivne oksidacijske vrste s visokim oksidacijskim potencijalom (2,8 eV), koje brzo i neselektivno reagiraju s različitim organskim molekulama, a riječ je o hidroksil radikalima ( $\cdot\text{OH}$ ). Svrha oksidacije onečišćivala u vodi je njihova mineralizacija:





Brzina oksidacije ovisi o koncentraciji radikala, koncentraciji kisika (oksidansa) i o koncentraciji onečišćivala. Kod fotokatalize, gdje kao fotokatalizator sudjeluje  $\text{TiO}_2$  u procesima pročišćavanja otpadnih voda mnogi organski spojevi mogu se brzo i potpuno mineralizirati otopljenim kisikom (npr. fotomineralizacija alkana, bojila, pesticida, herbicida, tenzida, bakterija, virusa, plijesni itd.). Titanijev dioksid također može prevesti toksične metale u njihove manje toksične ili netoksične oblike. Prisutni metalni ioni, biti će reducirani elektronima generiranim u vodljivoj vrpci:



Napredni oksidacijski procesi (posebice poluvodička fotokataliza) imaju velik potencijal kao jeftina, djelotvorna i održiva tehnologija u procesima pročišćavanja otpadnih voda, te se može primijeniti pri obradi (pročišćavanju) industrijskih otpadnih voda i muljeva, komunalnih otpadnih voda i muljeva, kao i kod ostalih voda koje zahtijevaju pročišćavanje (podzemne vode, površinske vode, bazeni itd.).

## 2.2. TITANIJEV DIOKSID

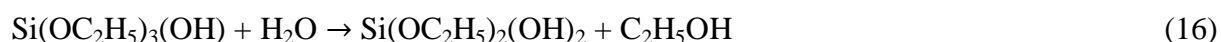
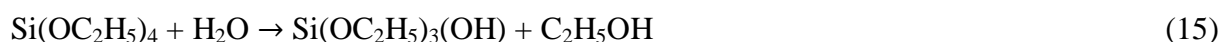
Titanijev dioksid je najpoznatiji poluvodički fotokatalizator, koji se uglavnom koristi u obliku praha koji se može raspršiti u suspenziji te tretirati pomoću zračenja. Fotokatalitička aktivnost toga kemijskog spoja otkrivena je 1972. godine, kada su Fujisima i Honda upotrijebili  $\text{TiO}_2$  kao elektrodu pri fotoelektrokemijskom procesu raspada molekule vode na vodik i kisik. Postoje tri kristalna oblika  $\text{TiO}_2$ : anatas, rutil i brukit. Rutil je termodinamički najstabilniji, dok anatas pokazuje veću kinetičku stabilnost. Anatasni kristalni oblik  $\text{TiO}_2$  ima veću fotokatalitičku aktivnost usporedno s rutilom ili brukitom<sup>11</sup>.  $\text{TiO}_2$  u obliku anatasa je najčešći poluvodič upotrebljavan u komercijalnom fotokatalitičkom sustavu za pročišćavanje voda ( $E_{\text{bg}}=3,2$  eV anatsnog oblika odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom dijelu sunčevog spektra od  $\lambda=384$  nm). Posljednjih godina ovaj fotokatalizator upotrebljava se za uklanjanje organskih i anorganskih onečišćivala iz kapljevih i plinovitih faznih sistema, pri pročišćavanju otpadnih voda u industrijama i medicini. Ova široka primjena  $\text{TiO}_2$  dokazuje niz njegovih prednosti kao što su: visoka fotoosjetljivost, kemijska i biološka inertnost, stabilna fotokatalitička aktivnost, adekvatan koeficijent apsorpcije, dostupan, relativno jeftin, lako se proizvodi i koristi. Osim što ne ugrožava ljudsko zdravlje, ne predstavlja prijetnju niti okolišu, jer prilikom poluvodičke fotokatalize ne nastaju sporedni produkti kemijske reakcije. Jedan od glavnih nedostataka  $\text{TiO}_2$  jest što se ne aktivira vidljivom svjetlošću, već samo djelovanjem UV zračenja. Razvoj mehanizma sinteze modificiranog  $\text{TiO}_2$  s primjerice PANI-em imat će veliki utjecaj na razvoj sustava za pročišćavanje voda/otpadnih voda.

### 2.2.1. Sol-gel sinteza

Sol-gel sinteza je pristupačan i prihvatljiv način pripreve krutih oksidnih materijala, pri niskim temperaturama. Ne zahtjeva sofisticiranu opremu i uređaje za provedbu procesa, a prihvatljiv je jer je moguće postići željena svojstva materijala na ekološki način, tj. uz uštedu energije. Prekursor za sol-gel sintezu sastoji se od metalnih iona okruženim reaktivnim ligandima. Razvoj sol-gel procesa započeo je oko 1970. godine, nakon objave nekoliko znanstvenih radova, gdje je dobivena specijalna keramika pri niskim temperaturama. Dakle, interes za ovu tehnologiju nastao je već krajem 20. st. kada se razvila potreba za posebnim materijalima u svrhu dinamičkog razvoja industrije. Neke od mogućnosti sol-gel procesa: proizvodnja materijala vrlo visoke čistoće i homogenosti, kontrola strukture i fizičkog oblika; dobivanje praha s nanočesticama do monolitnih materijala s visokim vrijednostima gustoće i čvrstoće te dobivanje materijala sa zadanom propusnošću, uz odabir veličine i oblik pora.

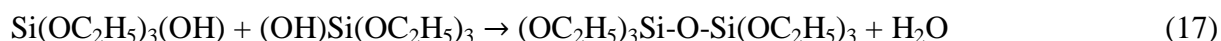
Prednosti sol-gel sinteze jest taj što se sintetizirani materijali ovim postupkom mogu koristiti u optici, elektronici, energetici, zaštiti okoliša, i ostalo<sup>12</sup>. Nedostatci sol-gel procesa su: polazni materijal je skup; proces je ograničen na oksidne i polimerne materijale (ne oksidne materijale moguće je ugraditi u sol-gel matricu i dobiti novi materijal); pojedini alkoksidi su prereaktivni (npr.  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ); poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu idealne homogenosti (različita je reaktivnost prekursora- kondenzacija ne ide istodobno za oba materijala). Ovom sintezom se sol (suspenzija sitnih čestica) kemijskim postupcima pretvara u gel (želatinoznu masu) koji se na višim temperaturama suši, pri čemu se stvaraju organsko-anorganski hibridi u obliku praha, vlakana, membrana i drugih oblika materijala. Sol-gel sinteza sastoji se od procesa hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida (primjer za silikatno staklo):

1. hidroliza prekursora (ovisno o procesnim uvjetima može se odvijati u više koraka):



Kao prekursori koriste se metalni alkoksidi jer su komercijalno dostupni i visoke su čistoće. Kemijskom reakcijom vode s alkoksidom nastaju hidroksidi, hidrati i oksidi.

2. kondenzacija prekursora u umreženu oksidnu strukturu:

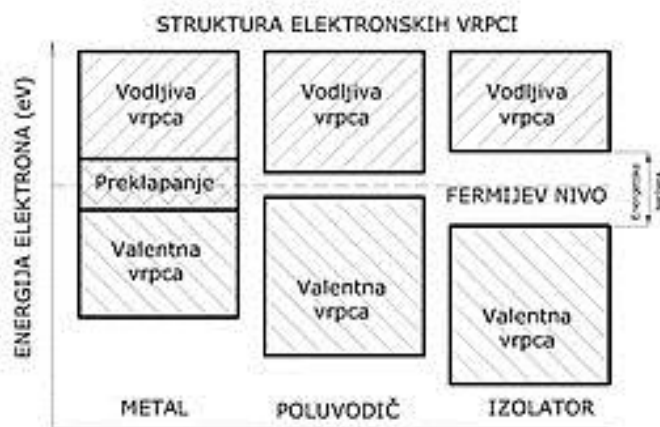


Sol se može nanijeti na podlogu u obliku filma. Priprava tankih filmova sol-gel postupkom jest važna tehnološka primjena sol-gel sinteze, a priprava se odvija iz sola. Koraci za pripremu tankih filmova sol-gel postupkom:

1. priprava otopine metalnog alkoksida,
2. presvlačenje supstrata sol-gel postupkom, više tehnika: uranjanje (dip coating), naštrcavanje (sprey coating), izlivanje (flow coating), rotiranje (spin coating), kemijsko prevlačenje (chemical coating), tiskanje (printing coating), kapilarno prevlačenje (capillary coating), valjanje (roll coating) i
3. sušenje tankog filma (je jeftinija i zahtijeva manje sofisticiranu opremu u usporedbi s uobičajenim tehnikama pripreme tankih filmova).

### 2.3. VODLJIVI POLIMERI

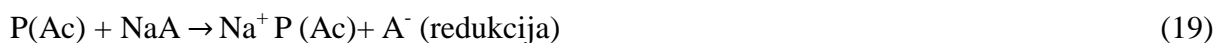
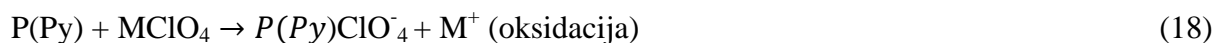
Polimeri (grč. podrijetlo riječi, *poli*-mnogo i *meros*-dio) su sve sintetske priređene i modificirane prirodne makromolekule, tj. tvari sastavljene od vrlo velikih molekula. Vodljivi polimeri su zapravo organski polimeri koji, za razliku od većine polimera, imaju sposobnost električne vodljivosti. Prvo značajnije otkriće u području vodljivih polimera zbilo se 1978. godine kada su Shirakawa, A. J. Heeger i A. MacDiarmid otkrili da se poliacetilen (PA, organski konjugirani polimer) povećava elektrovodljivost za 9 redova veličine ( $10^9$ ) ako se oksidira parama joda ili reducira pomoću alkalijskog metala. Takvi oksidacijski i redukcijski procesi koji izazivaju visoku vodljivost u PA označeni su kao p-dopiranje i n-dopiranje<sup>13</sup>. Za otkriće o provodljivosti PA, 2000. godine nagrađeni su Nobelovom nagradom za kemiju, za otkriće i razvoj elektrovodljivih polimera. Pri sobnoj temperaturi, materijale po električnoj vodljivosti možemo podijeliti u tri kategorije: izolatori, poluvodiči i vodiči (slika 3.).



**Slika 3.** Struktura elektronskih vrpca kod vodiča, poluvodiča i izolatora

Vodiči, izolatori i poluvodiči bitno se razlikuju u električnim svojstvima zbog postojanja ili nepostojanja zabranjene zone ( $E_{bg}$ ) ili barijere čija se energija izražava u elektronvoltima (eV). Zabranjena zona je energetska područje, između vodljive i valentne vrpce, u kojem elektroni ne mogu postojati. Kod vodiča vodljiva i valentna vrpca se preklapaju. Razlike između energetska stanja unutar vrpca su male, pa se prelazi zbivaju i uslijed malog vanjskog električnog polja. Slobodno gibanje elektrona s jednog stanja u vodljivoj vrpca na neko drugo stanje, metalima omogućuje provođenje struje, te su metali dobri vodiči. Što se tiče izolatora, valentna i vodljiva vrpca su razdvojene zabranjenom zonom. Budući da male promjene u vanjskom električnom polju nisu dovoljne da elektron iz valentne pređe u vodljivu vrpce, izolatori ne provode električnu struju. Razlikujemo intristične (nedopirane) i ekstrinistične

(dopirane) poluvodiče. Za poluvodiče je karakterističan nedostatak elektrona u vodljivoj vrpci ali za razliku od izolatora imaju manju energiju energetske zone (iznosi otprilike 1 eV). Tu barijeru moguće je savladati i pri sobnoj temperaturi, tj. elektron kao nositelj negativnog naboja prelazi iz valentne u vodljivu vrpcu i pri tome ostavlja u valentnoj vrpici prazno mjesto (šupljina koja je nosilac pozitivnog naboja). Šupljine imaju ulogu u provođenju struje isto kao i vodljivi elektron. Šupljine se „gibaju“, tako da neki drugi elektron iz valentne vrpce popuni to mjesto dok za sobom ostavlja šupljinu, itd. Ekstrinzični poluvodiči nastaju dodavanjem primjesa u kristalnu rešetku nekog intrinzičnog poluvodiča. Vodljivost takvih poluvodiča može se kontrolirati dodatkom primjesa. Takvi poluvodiči su dopirani s primjesama kako bi se modificirao broj i tip prisutnih slobodnih nositelja naboja. Svrha dopiranja n–tipa je da se stvori puno pokretnih elektrona u materijalu dok je svrha dopiranja p–tipa je stvaranje mnoštva šupljina. Jedno od karakterističnih svojstava vodljivih polimera jest prisutnost konjugiranih dvostrukih veza. Kod konjugacije, kemijske veze između C–atoma naizmjenice su jednostruke ili dvostruke. Svaka kemijska veza sadrži lokaliziranu „sigma“ ( $\sigma$ ) vezu, koja vezu čini jakom. Osim toga, svaka dvostruka veza sadrži i manje jaku lokaliziranu „pi“ ( $\pi$ ) vezu koja je slabija. Konjugirane veze nisu dovoljne, da bi polimerni materijal postao vodljivi, tj. vodljivost se u polimernim materijalima postiže i uz pomoć dopanta<sup>14</sup>. Kod elektronski vodljivih polimernih kompozita, vodljivo punilo pomiješa se nevodljivim polimerom, pri čemu se postiže poboljšana električna i toplinska vodljivost. Kemijskom ili elektrokemijskom oksidacijom, uklanjanju se elektroni iz valentne vrpce, što dovodi do prisustva naboja na vodljivim polimerima. Taj naboj je strogo delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinica u polimeru i uzrokuje relaksaciju geometrije polimera u najstabilniji oblik. Naboj se može donirati u vodljivu vrpcu i procesom redukcije vodljivih polimera.

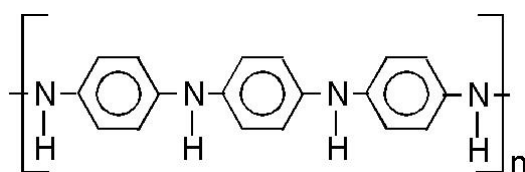


Oba navedena procesa omogućavaju vodljivost kod vodljivih polimera. Zbog analogije s nečistoćama koje uzrokuju povećanje vodljivosti kod anorganskih poluvodiča, kao što su silicij (Si) ili CdSe, oksidacija vodljivih polimera uz amine ili redukcija uz katione nazvana je dopiranje. Anioni, odnosno kationi su nazvani dopanti. Dopanti se mogu ugraditi u polimer tijekom sinteze ili se mogu ugraditi naknadno. Oni mogu biti anioni ili kationi, npr.  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Na}^+$  ili veća polimerna čestica, kao što su polielektroliti (poli(stiren-sulfonska kiselina) i poli(vinil-sulfonska kiselina)). Vodljivi polimeri dijele se na: dopirane polimere, intrinzičke vodljive

polimere, konjugirane polimere i sintetske metale<sup>15</sup>. Imaju malu širinu zabranjene zone (2-2.5 eV), pa elektroni polimera ispunjavaju vodljivu vrpcu fotokatalizatora pod djelovanjem vidljivog dijela spektra sunčevog zračenja. Vodljivi polimeri imaju značajnu primjenu u kemiji, fizici, elektrotehnici, optici, biomedicini, i koriste se za izradu raznih senzora, zaslona i solarnih ćelija.

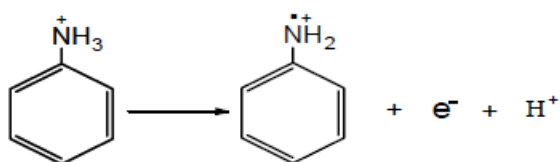
### 2.3.1. Polianilin

Polianilin (PANI) (engl. *polyaniline*) je polimer dobiven isključivo iz anilina. Djelomično oksidirani polianilin je konjugirani polimer, a ako se istodobno protonira, postaje i vodljivi polimer<sup>16</sup>. Ovaj polimer je izgrađen ponavljanjem različitog broja benzoidnih i kinoidnih jedinica koje čine osnovnu strukturu lanca sastavljenu od monomera (slika 4.).



**Slika 4.** Strukturna formula (poli(imino-1,4-fenilen)) polianilina

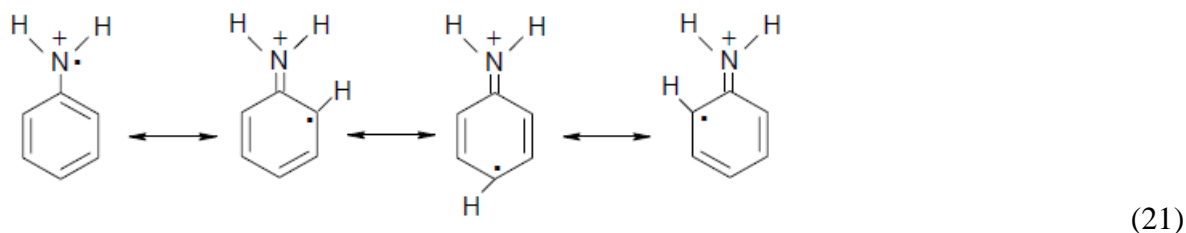
PANI je vodljivi polimer koji može postojati u tri osnovna oksidacijska stanja: leukoemeraldin, emeraldin i pernigranilin. Emeraldinsko stanje je energetski najstabilnije, a protonirani emeraldin je njegov jedini vodljivi oblik. Svaki od ovih oblika drugačije je boje, tj. leukoemeraldin je žuti, emeraldin zeleni, a pernigranilin ljubičasto plavi. Poznat je već od 1862. godine, a 1987. godine kad je A. MacDiarmid sa suradnicima PANI preveo u vodljivo stanje. PANI je jedan od najistraživanijih i najpoznatijih vodljivih polimera (uz polipirol). Kada je pronađen u 19. stoljeću imenovan je nazivom „anilinsko crnilo“, a pronalaskom njegova svojstva elektrovodljivosti, mnogi istraživači započinju s intenzivnijim proučavanjem njegovih svojstava. U početku se PANI proizvodio u obliku tankih filmova, da bi se kasnije otkrilo da se pod određenim uvjetima, može proizvesti i u obliku nano-žica. Protonacija polimera poznatija kao dopiranje, jest mehanizam kojim PANI postaje elektrovodljiv. Međutim, njegova vodljivost je također i pod utjecajem raznih čimbenika, poput: redoks stanja, pH, vlažnosti, temperature, vrsti aniona u otopini, itd. Postoje dva načina kojima polianilin može biti dopiran, jedan je dopirajući proces kod kojeg nema izmjene elektrona, a drugi je oksidacijom leukoemeraldina do emeraldina, što je redoks proces<sup>17</sup>. Mehanizam polimerizacije PANI u kiselom mediju, gdje je anilin protoniran, sastoji se od više koraka. Prvi korak je oksidacija anilina uz izdvajanje protona i nastajanje radikal kationa:



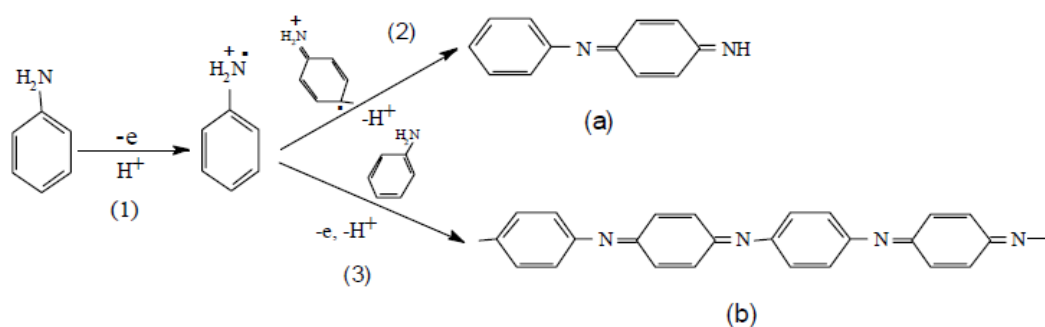
(20)



Radikal kation je rezonantno stabiliziran i može se predočiti sljedećim oblicima:

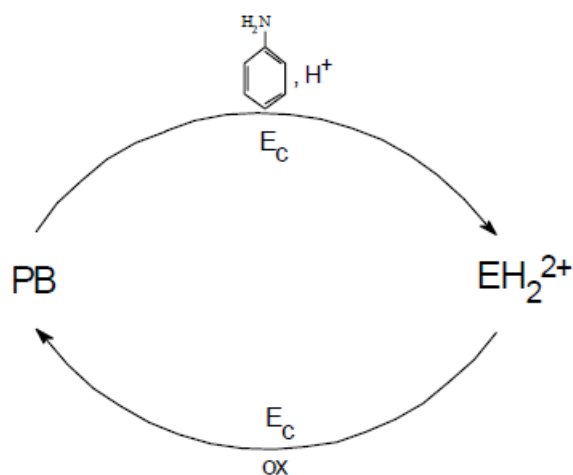


Nastali radikal kationi su vrlo reaktivni, pa mogu međusobno reagirati dajući različite produkte ovisno o mediju u kojem se reakcija odvija. Dva radikala najčešće reagiraju u poziciji glava-rep uz nastajanje para-aminodifenilamina kao konačnog produkta (slika 5. , produkt a)):



**Slika 5.** Reakcijska shema nastajanja produkata oksidacijom anilina u kiselom mediju

Također, radikal-kationi mogu napasti i neutralnu molekulu anilina dajući dimerni radikal kation, koji može nastaviti rasti reagirajući s novom molekulom anilina (slika 5., produkt b)). Slika 6. prikazuje daljnji rast PANI sloja, na već formiranoj strukturi polimera. Reakcija predstavlja autokatalitički rast polimernih lanaca koji se temelji na oksidaciji anilina prethodno nastalim pernigranilinskim oblikom PANI-a. Za odvijanje elektrokemijske sinteze PANI neophodno je održavati potencijal iznad 750 mV (vs. 3M Ag/AgCl). Na taj način posredstvom redoks reakcije emeraldin/pernigranilin, omogućen je prijelaz elektrona s anilina na elektrodu. Opisana reakcija se odvija, sve dok se potencijal elektrode održava u području nastajanja pernigranilina (oznaka PB na slici 6. predstavlja pernigranilinsku bazu,  $\text{EH}_2^{2+}$  protonirani emeraldin,  $E_c$  je potencijal na kojem PANI egzistira u pernigranilinskom obliku).



**Slika 6.** Shematski prikaz autokatalitičkog rasta PANI sloja

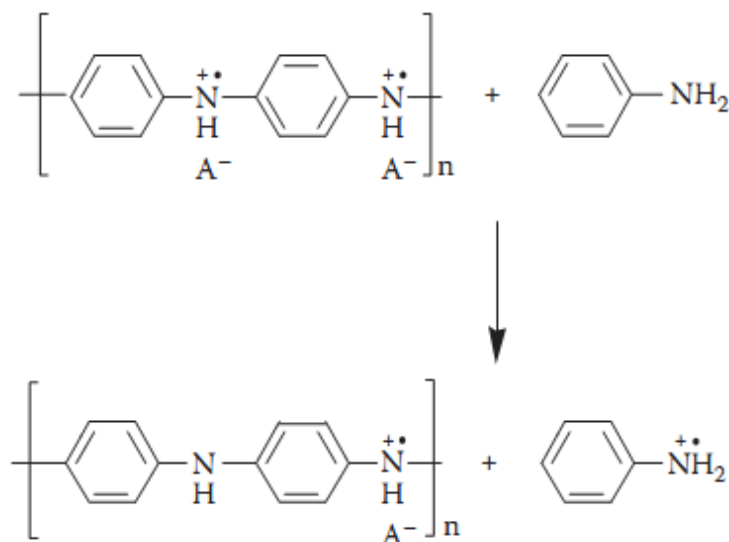
Sinteza PANI-a elektrokemijskim putem provodi se anodnom oksidacijom anilina iz kiselih vodenih otopina na elektrodi od inertnog materijala. Prednost elektrokemijske sinteze prema kemijskoj sintezi je u tome što se PANI sintetizira kao vodljivi sloj direktno na podlozi, pri čemu mu se debljina može kontrolirati putem količine propuštenog električnog naboja. Ovakav način sinteze pruža različite mogućnosti pripreve elektroda modificiranih vodljivim polimerima za primjenu u različitim djelatnostima znanosti i tehnike. Kemijska sinteza je jednostavniji proces (ne zahtijeva potencijostat i dodatne kemijske uređaje) i omogućava proizvodnju većih količina polianilina, provodi se u reakcijskoj posudi, gdje se kiseloj otopini anilina dodaje oksidans. Kao oksidans najčešće se koristi amonijev persulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Tablica 1.).

**Tablica 1.** Najčešće korišteni oksidansi i njihovi oksidacijski potencijali<sup>18</sup>

OKSIDANT	$E_0/\text{V}$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	1,94
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	1,72
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,23
$\text{FeCl}_3$	0,77

Kemijska polimerizacija anilina navedenim oksidansom u početnim fazama odvija se mehanizmom sličnim kao i elektrokemijska polimerizacija. Prvo se formira anilin radikal kation. U drugom koraku događa se sparivanje *N*- i *para*- radikal kationa uz rearomatizaciju oksidacijom nastaje diradikal dikation. Iako je sparivanje glava-rep dominantno, moguće je

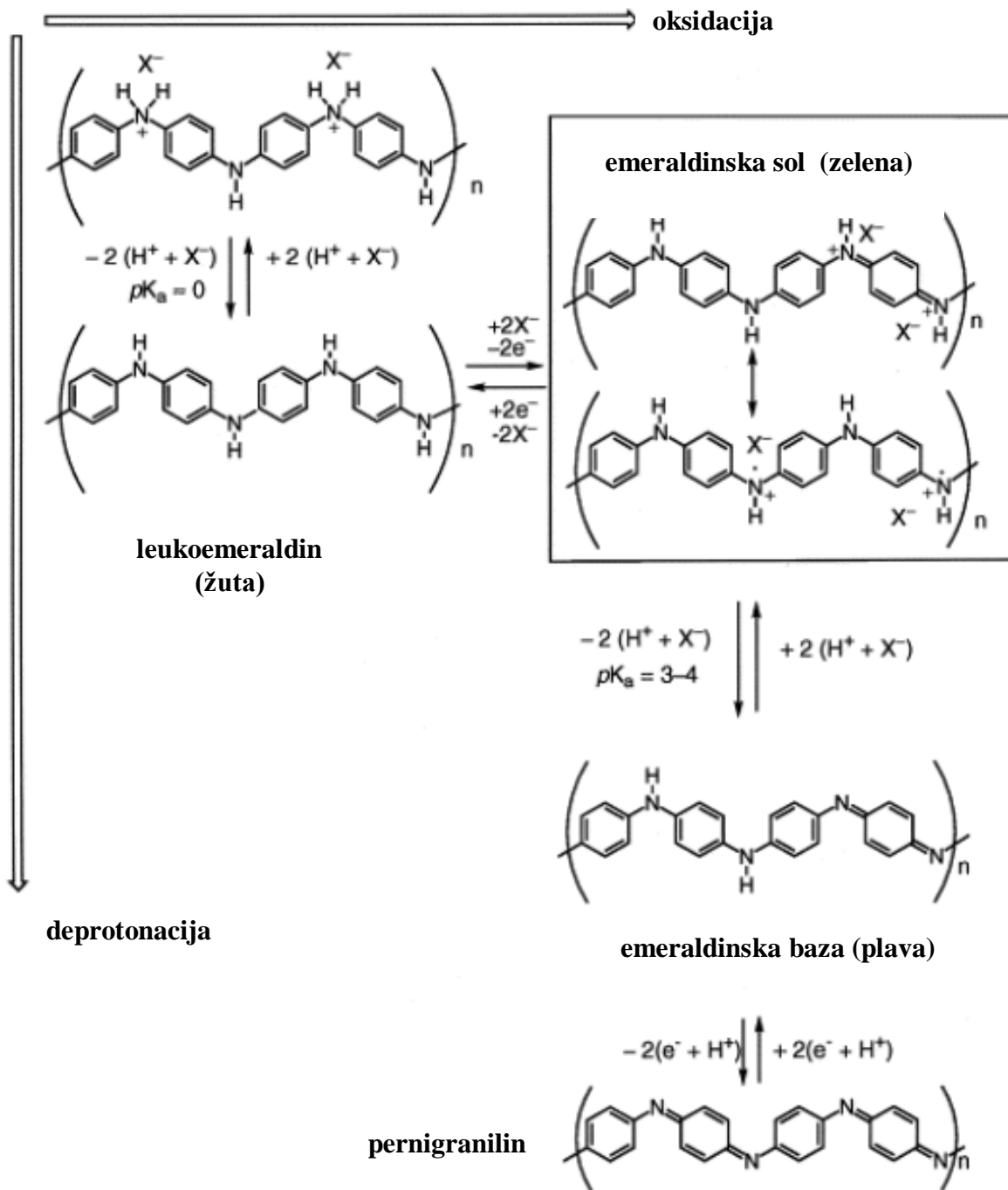
sparivanje u orto-položaju što dovodi do defekata u strukturi konačnog polimera. Spektroskopska ispitivanja su pokazala da je produkt potpuno oksidirana pernigranilinska sol, što nije iznenađujuće s obzirom na oksidacijsku moć amonijeveg persulfata. Kada se oksidans u potpunosti potroši, preostali anilin u otopini reducira pernigranilin u konačni produkt (slika 7), zeleni ES (četvrti korak). Reakciju prate promjene boje: tijekom drugog koraka otopina je ružičasta zbog p-aminodifenilamin (PADPA), u trećem koraku otopina postaje tamno plava zbog formiranja protoniranog pernigranilina a u posljednjem koraku taloži se zeleni ES.



**Slika 7.** Kemijska polimerizacija anilina<sup>18</sup>

Elektrokromizam je promjena boje materijala koja se javlja kao posljedica promjene oksidacijskog stanja materijala, i ima nekoliko važnih primjena u uređajima za optičko skladištenje podataka, za „pametne prozore i retrovizore u automobilima, itd. Takvi materijali, uključujući i vodljive polimere apsorbiraju elektromagnetsko zračenje u određenom dijelu vidljivog dijela sunčevog spektra, dok im se promjenom oksidacijskog stanja valna duljina maksimuma apsorpcije pomiče ili nastaju nove apsorpcijske vrpce. Kromofori su funkcionalne skupine ili dijelovi molekula koji apsorbiraju elektromagnetsko zračenje. Elektrokromatska svojstva polimernih materijala s konjugiranim dvostrukim vezama su posljedica oksidacije i redukcije polimernog lanca. Elektronska struktura neutralnih polimera s konjugiranim dvostrukim vezama je slična kao i kod konvencionalnih poluvodiča. Polimeri koji pokazuju dobra elektromagnetska svojstva imaju veliki kontrast između boja oksidacijskih i redukcijskih oblika polimera, brzi odziv prijelaza („switching time“) održavaju boju dugo vremena nakon što se isključi iz strujnog kruga, te su u stanju provesti veliki broj ciklusa promjene boja. Polianilinski slojevi su polikromatski budući da u ovisnosti o

potencijalu mogu proizvesti nekekoliko boja i to različitih nijansi. To je posljedica različitih redoksi i kiselinsko-baznih stanja polianilina (slika 8.). U ovisnosti potencijalu i pH otopine polianilin može biti žućkast, zelen, plav i crn. Spektri polianilina u vidljivom području valnih duljina pokazuju dva apsorpcijska maksimuma kod niskih valnih duljina (~ 330 i ~ 440 nm) koji se mogu pripisati  $\pi$ - $\pi^*$  prijelazu elektrona (~330 nm) vezano za aromatske jezgre, i radikal kationu koji nastaje u matrici polimernih lanaca (~ 440 nm). Oksidacijom polimera smanjuje se apsorpcijski maksimum na 330 nm a povećava apsorpcijski maksimum na 440 nm. Daljnjom oksidacijom polimernog lanca, apsorpcijska vrpca na 440 nm se smanjuje a pojavljuje se i kontinuirano raste široka apsorpcijska vrpca u crvenom dijelu spektra (~ 800 nm)<sup>15</sup>.



Slika 8. Različita oksidacijska i protonacijska stanja polianilina

## 2.4. AZO BOJILA

Azo bojila (prema franc., *azote*: dušik), su organska sintetska bojila koja sadrže najmanje jednu azo-skupinu,  $-N=N-$ , vezanu na aromatsku jezgru, te jednu aoksokromnu skupinu. Proizvode se diazotacijom nekoga aromatskog amina i vezanjem nastalog diazonijeva spoja na neku aktivnu koplacijsku komponentu. Procesi diazotacije i koplacije mogu se primjeniti na mnogo azo-spojeva koji sadrže amino-skupine ili slobodno mjesto za koplaciju, a mogu se i nekoliko puta ponavljati, što vodi do velikoga broja diazo-bojila i poliazo-bojila različite građe. Azo-bojila se uobičajeno dijele prema broju azo-skupina u molekuli, o čemu ovisi i njihova boja. Najbrojnija su skupina sintetskih organskih bojila, s najširokom primjenom, ponajprije za bojanje vune i pamuka, ali i svile, kemijskih vlakana i živežnih namirnica. Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra te su stoga obojene, a imaju sposobnost da obojaju tekstilna vlakna ili druge materijale manje ili više trajno, ulazeći s bojanim materijalom u kemijsku vezu, ili vežući se stalnim fizičkim silama. Tvar je obojena ako selektivno apsorbira vidljivo svjetlo, tj. ako apsorbira elektromagnetsko zračenje određenih valnih duljina izmjenu 380 i 760 nm, a propušta ili reflektira elektromagnetsko zračenje ostalih valnih duljina u tom dijelu spektra. Kada to zračenje djeluje na mrežnicu čovječjeg oka, ono izaziva osjet (kromatske) boje. Boja koju doživljava promatrač komplementarna je boji apsorbiranog svjetla, npr. ako tvar apsorbira modro svjetlo, valne dužine 480 nm, ona (osvijetljena bijelim svjetlom) izgleda narančasto žuta. Tvari čije molekule apsorbiraju fotone valnih duljina izvan područja vidljivog svjetla, bilo u ultraljubičastom (valna duljina ispod 380 nm), bilo u infracrvenom području (iznad 760nm), za ljudsko oko su bezbojne, ali se energija apsorpcije ili zračenja može mjeriti pogodnim instrumentima<sup>19</sup>. Godine 1868. njemački kemičari Carl Graebe i Carl Liebermann otkrili su korelaciju između konstitucije tvari i njezine obojenosti otkrivši da bojila sadrže nizove konjugiranih dvostrukih veza. Samo osam godina kasnije, njemački kemičar Otto Witt opazio je kako obojene tvari sadrže konjugirane sustave benzenskih prstenova s jednostavnim nezasićenim grupama vezanima manjih, a koje je nazvao kromofornim grupama<sup>20</sup>. Azo-bojila su bojila koja sadrže najmanje jednu  $-N=N-$  skupinu. Teorijski se izvode od azo-benzena  $C_6H_5-N=NC_6H_5$ , najjednostavnijeg aromatskog azo-spoja, koji se dobije redukcijom nitrobenzena i nema karakter bojila. Međutim, ako se u njegovu molekulu uvedu određeni supstituenti dobiju se spojevi s karakterom bojila. Azo-bojila se gotovo bez izuzetka proizvode načelno na isti način: vodena otopina ili suspenzija nekog aromatskog amina reagira sa otopinom natrijeva nitrita i kloridne kiseline (proces diazotacije). Ovako dobiven

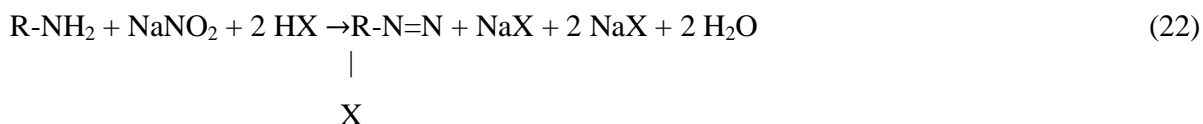
diazonijski spoj veže se na neku aktivnu kopulacijsku komponentu, tj. intermedijer (proces kopulacije). Kako u sintezi azo-bojila može sudjelovati niz azo-spojeva s više amino-skupina ili slobodnih mjesta za kopulaciju, to se reakcije diazotacije, odnosno kopulacije mogu ponavljati nekoliko puta a reakcijski produkti su diazo- i poliazobojila različite grane (sadrže dvije ili više azo-skupine) Azo-bojila su najbrojnija skupina sintetičkih bojila i imaju najširi spektar primjene. Sposobni su bojati svako vlakno, bilo prirodno bilo sintetičko, upotrebljavaju se kao pigmenti itd. Prilikom sinteze azo-bojila na kvalitetu konačnog produkta vrlo utječu sljedeći činitelji:

- čistoća reaktanta
- točna odvaga reaktanta
- konstantno i potpuno miješanje tokom procesa
- dobra svojstva diazo-spoja (svježe pripremljen u kiselj sredini, zaštićen od svjetla i topline).

Azo bojila dobivaju se sintezom u dva reakcijska stupnja:

### 1. Diazotacija

Proces diazotacije definira se kao reakcija primarnog aril-amina natrijevim nitritom u prisustvu kiseline, uz nastajanje diazonijske soli prema sljedećoj jednačbi:



Obično se radi s kloridnom kiselinom, jer ona s aromatskim aminima tvori topljive soli. Nitrit se mora upotrebljavati o točno teorijski potrebnoj količini, kiselina se dodaje uvijek u suvišku. U pravilu višak kiseline iznosi oko 0,5 molova na teorijski potrebna 2 mola. Pri diazotaciji slabo bazičnih amina, kojih soli vrlo lako hidroliziraju (npr. kloro- i nitro-anilini) potreban višak kiseline je 1-3 mola. U nekim slučajevima gdje je i ovaj veći suvišak kiseline nedovoljan za otapanje (nitrokloranilin) diazotacija se provodi u suspenziji. Tako se otopina baze u konc. sulfatnoj kiselini ulije u ledenu vodu, baza se odfiltrira, opere i ostavi u obliku paste. Treba naglasiti da konc. HCl reagira s nitritom dajući klor koji pospješuje sporedne reakcije. Zato reakcijska smjesa ne smije sadržavati više od 20% slobodnog HCl. Kod diazotacija koje se provode u razrijeđenim otopinama nije potrebno sporo dodavati otopinu nitrita. Naprotiv, poželjno je da se nitrit doda odjednom, kao što je to slučaj kod baza koje teže stvaraju azo-spojeve i kopulaciji samih sa sobom. Međutim, neophodno je dobro hlađenje, što se postiže izravnim dodavanjem leda diazotirajućoj smjesi.

## 2. Kopulacija

Kopulacija je reakcija aromatskog diazo-spoja s kopulacijskom komponentom (kuplerom). Zajedničko za sve kuplere koji se upotrebljavaju u sintezi azo-bojila je da imaju aktivni vodikov atom vezan na ugljikovu atomu. Takvi su npr.

- fenoli
- enolizirajući keto-spojevi alifatskog karaktera s reaktivnom metilenskom skupinom u ravnom lancu ili prstenu, bilo homocikličkom ili heterocikličkom



X = - COR, - CO<sub>2</sub> R, - CN, - SO<sub>2</sub>R itd.

- primarni, sekundarni i tercijarni aromatski amini s amino-skupinom direktno vezanom za prsten.
- pirol, indol i slični prstenasti sistemi.

Optimalni uvjeti kopulacije uvelike ovise o prirodi kuplera, ali i o prirodi azo-spojeva.

Prema mogućnostima primjene azo-bojila možemo podijeliti na one koje se:

- otapaju u vodi (bazične, kisele, supstantivne ili direktne, kiselomočilske, reaktivne, metalkompleksne, leuko-estere);
- ne otapaju u vodi (redukcijske, disperzne, pigmentne, topljive u mastima i ulju, obojene lakove)
- grade na vlaknu (oksidacijska bojila i bojila za fotografije u boji).

Azo-bojila su bojila najšireg spektra primjene, ponajprije u tekstilnoj industriji, a potom u industriji papira, kože, plastičnih masa i drugoga. Većina azo-bojila rabi se za bojanje tekstila i drugih vlaknastih materijala adsorpcijom iz vodenih otopina bojila. Sva se azo-bojila sintetiziraju tako da budu postojana tijekom pranja, na kemijsko i biološko djelovanje svjetlosti. Zahvaljujući svojstvima postojanosti, teško su biorazgradiva i sklona nakupljanju u prirodi. Mnoga azo-bojila su kancerogena, mutagena, intenzivna obojenja i izazivaju alergijske reakcije kod ljudi. Spojevi koji nastaju razgradnjom azo-bojila, osim što su estetski problem, pridonose mutagenosti tla, te podzemnih i površinskih voda s kojima dolaze u dodir.

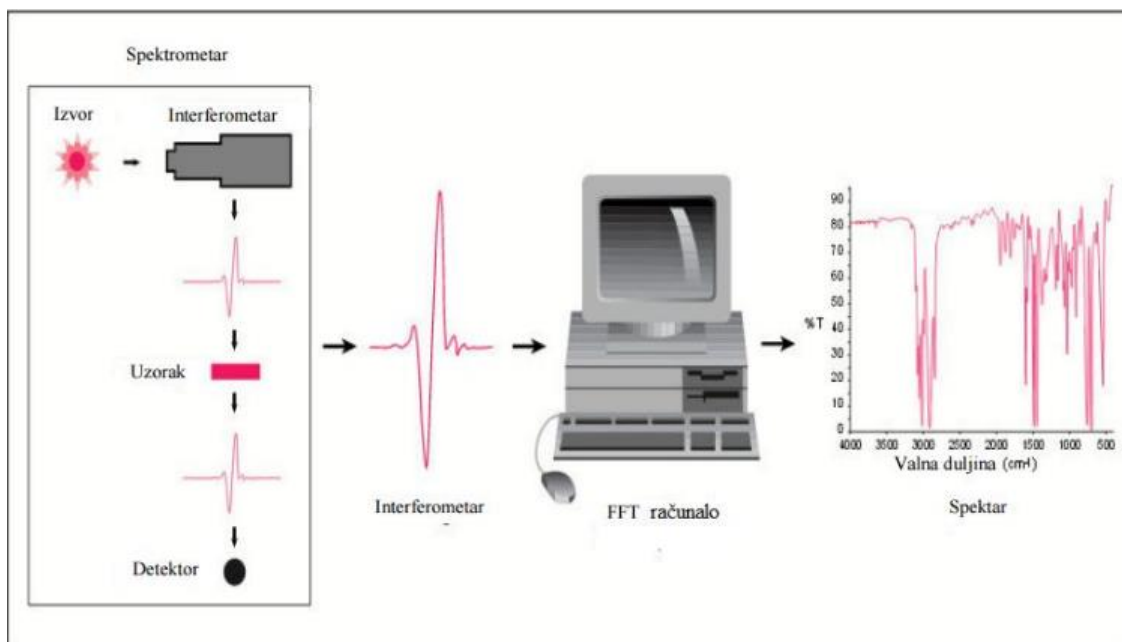


## 2.5. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA

Karakterizacija fotokatalizatora provodi se uz pomoć instrumentalnih metoda. Karakterizacijom fotokatalizatora mogu se odrediti karakteristična svojstva, kao što su kristalnost ili amorfnost, morfologija, sastav i struktura fotokatalizatora, veličina i raspodjela molekulskih masa, strukturna građa polimernog lanca i ostalo. Najraširenije metode karakterizacije su: 1) spektroskopske metode (kao što je infracrvena spektroskopija (IR) ili infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), UV-Vis spektroskopija, nuklearna magnetska rezonanca (NMR) i druge), 2) toplinske metode karakterizacije (termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i diferencijalna analiza (DTA)), 3) mikroskopske tehnike (transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), pretražna elektronska mikroskopija (SEM), pretražna tunelirajuća mikroskopija (STM), mikroskopija atomskih sila (AFM)) i 4) difrakcijske tehnike (rendgenska difrakcija (XRD)).

### 2.5.1. FTIR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom je spektroskopska metoda (slika 9.) koja koristi infracrvene zrake (najčešće se koriste  $300$  do  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) koje uzorak ili apsorbira ili prolaze kroz uzorak, a rezultira promjenama u napučenosti energetskih stanja molekule. Ova metoda se zasniva na apsorpciji ili transmisiji infracrvenog zračenja, te pomoću nje možemo detektirati karakteristične vibracijske vrpce pojedinih kemijskih veza. Analiza dobivenog spektra daje informacije o kemijskom sastavu tvari, njihovoj strukturi i konformacijama. FTIR spektroskopija se temelji na činjenici da molekule apsorbiraju infracrveno zračenje (koje je većih valnih duljina, a manje energije, nego vidljivo svjetlo) na specifičnim frekvencijama koje su karakteristične za njihove molekulske strukture. Interferometar bilježi energiju apsorpcije kao funkciju smanjivanja frekvencije (smanjivanja energije) slijeva nadesno. Valni brojevi su proporcionalni frekvenciji, a izražavaju se u  $\text{cm}^{-1}$ . Primjena ove spektroskopske metode je kada je potrebno identificirati nepoznate materijale, odrediti kvalitetu ili postojanost uzorka, odrediti količinu komponentata u mješavini ili za površinsku karakterizaciju poluvodičkih materijala.



**Slika 9.** Princip rada FTIR spektroskopije<sup>21</sup>

### 2.5.2. Elektrovodljivost

Fotokatalizator se može okarakterizirati i uz pomoć elektrovodljivosti. Mjerenje elektrovodljivost može se ostvariti cikličkom voltametrijom ili metodom četiri točke. Metoda četiri točke zasniva se na mjerenju električne otpornosti  $\rho$  ( $\Omega$  cm) uz pomoć sonde na kojoj se nalaze četiri žičice. Za tu metodu mjerenja elektrovodljivosti, prethodno je potrebno pripremiti uzorke u obliku pastila, kako bi se na glatkoj površini pastile ostvario što bolji kontakt žičica.

### 2.5.3. UV/Vis spektroskopija

Općenito, spektroskopske tehnike koriste se za određivanje koncentracije otopljenih tvari u otopini, mjerenjem količine svjetlosti koju apsorbira otopljena tvar. Različite tvari apsorbiraju na različitim valnim duljinama. Temelj ultraljubičaste/vidljive spektroskopije (UV/Vis) jest elektronska molekulska apsorpcija u otopini (postoji i u prahu), a glavna primjena je kvantitativno određivanje nezasićenih organskih spojeva. Koristi se za kvantitativno određivanje prijelaznih metala i organskih komponenti u otopini. Otopina u kojoj se nalaze

ioni prijelaznih metala može apsorbirati vidljivi dio spektra, budući da elektroni iz d-orbitala mogu biti pobuđeni iz jednog energetskog stanja u drugo. Ovisno o prisustvu aniona ili liganada, ovisi i boja otopine. Organske komponente apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra. Koncentracija analizirane vrste određuje se preko Beer-Lambertovog zakona:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon c L, \quad (24)$$

gdje je,

A- apsorbancija,

$I_0$  = intenzitet upadnog svjetla,

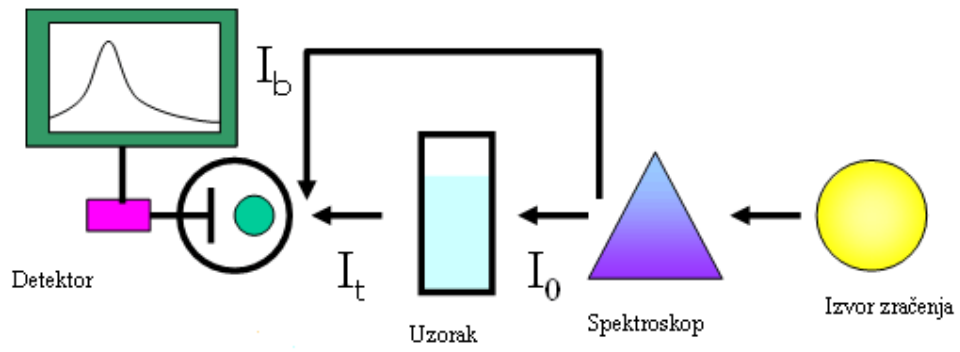
I = intenzitet propuštenog svjetla,

$\epsilon$  = konstanta (molarna apsorbivnost),

c = tražena koncentracija i

L = duljina puta svjetlosti kroz uzorak.

Za ovu instrumentalnu metodu određivanja molekulske strukture na temelju analize apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja na spojevima koristi se instrument UV/Vis spektrofotometar. Spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla ( $I_0$ ). Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor zračenja, spektroskop, držač uzorka, monokromator i detektor (slika 10.). Spektrofotometri mogu imati jedan ili dva snopa svjetlosti. Kod instrumenata s jednim snopom  $I_0$  se mjeri nakon što se uzorak izvadi iz držača. Kod instrumenata s dva snopa upadni snop se dijeli na dva prije prolaska kroz uzorak. Jedan služi kao referentni snop ( $I_0$ ), a drugi prolazi kroz uzorak (I). Najčešće se mjere tekući uzorci, iako se mogu mjeriti i kruti te plinoviti uzorci. Uzorak je smješten u prozirnoj posudi (kiveti) koja je najčešće širine 1 cm i načinjena je od kvarca.



$$T = \frac{I_t}{I_0} = \frac{I_t/I_b}{I_0/I_b} = F_b \frac{I_t}{I_b}$$

T: Propušteno svjetlo  
 $F_b$ : Korekcijski koeficijent

**Slika 10.** Shema rada UV/Vis spektrofotometra

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Za eksperimentalni dio rada, korištene su sljedeće kemikalije:

- Anilin monomer 99,8 % pure (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>): Acros organics, New Jersey, SAD

Molekulska masa: 93,13 g/mol

- Amonijev persulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>): Acros organics, New Jersey, SAD

Molekulska masa: 228,20 g/mol

- Titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>) AEROXIDE<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P 25: Evonik (Degussa), Essen, Njemačka

Molekulska masa: 79,87 g/mol

- Sumporna kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): Kemika, Zagreb, Hrvatska

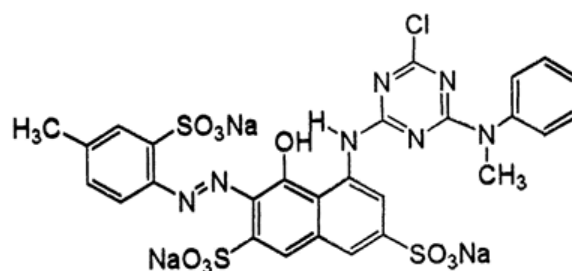
Molekulska masa: 98,079 g/mol

- Demineralizirana voda – pripravljena na Miliporu Millipak, Direct Q-3 UV

- Reactive red 45 (RR45): C.I. Reactive Red 45, C.I. 18209, azo reaktivno organsko bojilo, 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 11. Strukturna formula Reactive Red 45 (RR45)

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

Sinteza je provedena kemijskom oksidacijskom polimerizacijom uz pomoć oksidansa amonijevog persulfata (APS, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) i TiO<sub>2</sub> nanočesticama, prilikom čega je korišten kupovni TiO<sub>2</sub>. Sintetizirano je šest uzoraka sa različitim početnim masenim udjelima monomera anilina i titanijevog dioksida, a ovisno o masenim udjelima (w(ANI/TiO<sub>2</sub>)) uzorci su nazvani kako je prikazano u tablici 2. i tablici 3. Za sintezu vodljivog polimera polianilina (PANI-a), molarni omjer monomera anilina (ANI-a) i oksidansa APS-a iznosio je 1:1,25 (jednadžba 25.), a maseni omjeri anilina i titanijevog dioksida (w(ANI/TiO<sub>2</sub>)) iznosili su 1, 5, 10, 15, 20 i 25 za sintetizirane uzorke: 1PANI/TiO<sub>2</sub>, 5PANI/TiO<sub>2</sub>, 10PANI/TiO<sub>2</sub>, 15PANI/TiO<sub>2</sub>, 20PANI/TiO<sub>2</sub> i 25PANI/TiO<sub>2</sub>. Opisani postupak sinteze PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora prikazan je za w(ANI/TiO<sub>2</sub>)= 1%. Otopina A: 4 g TiO<sub>2</sub> (za sve sintetizirane polimerne nanokompozitne uzorke) i 55,5 μl koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dodano je u 50 ml re-destiliranom vodom te je sve skupa stavljeno u ultrazvučnu kupelj na 15 min. Otopina B: U odmjerenoj tikvici (50 ml) napravljena je otopina ANI u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dodano je 55,5 μl koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (za sve uzorke) i 0,039 ml ANI (ovisno o udjelu w(ANI/TiO<sub>2</sub>)). Otopina C: U odmjerenoj tikvici (50 ml) napravljena je otopina APS u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dodano je 55,5 μl koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 0,123 g APS (dodatak APS ovisio je dodanom anilinu tj. n(APS) = 1,25 n(ANI)). U reaktor je dodana otopina A (dispergirane nanočestice TiO<sub>2</sub>) i otopina B nakon čega je uslijedilo 15 minutno miješanje (500 o/min) zbog stabilizacije čestica TiO<sub>2</sub> i molekula ANI. Na početku polimerizacije u reaktor je dodana otopina C, a reakcija je trajala 24 h pri sobnoj temperaturi. Nakon 24 h nastale su čestice (nanokompoziti) zelenkaste boje, a intenzitet zelene boje ovisio je o količini PANI na TiO<sub>2</sub>. Pojava zelene boje karakteristična je za najstabilniji oblik PANI tj. emeraldin. Produkti su odvojeni centrifugiranjem (3 min, 300 o/min), isprani re-destiliranom vodom, a dobiveni talog sušen je 24 h pri 60°C. Dobiveni kompozitni uzorci nazvani su: 1PANI/TiO<sub>2</sub>, 5PANI/TiO<sub>2</sub>, 10PANI/TiO<sub>2</sub>, 15PANI/TiO<sub>2</sub>, 20PANI/TiO<sub>2</sub> i 25PANI/TiO<sub>2</sub>. Postupak pripreme sinteze PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora identičan je za svaki uzorak, jedino je potrebno voditi računa o masenim udjelima anilina i titanijevog dioksida, (masa monomera anilina prema masi TiO<sub>2</sub> budući da se time mijenjaju i mase APS-a i volumeni ANI-a).



**Tablica 2.** Koncentracija komponenti tijekom sinteze PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora

*TiO <sub>2</sub>	1PANI/TiO <sub>2</sub>	5PANI/TiO <sub>2</sub>	10PANI/TiO <sub>2</sub>
	n(ANI):n(APS) = 1:1,25		
w(ANI/TiO <sub>2</sub> )/%	1	5	10
m(TiO <sub>2</sub> )/g	4	4	4
V(ANI)/ml	0,039	0,196	0,392
m(APS)/g	0,123	0,613	1,225
V(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/ml	0,055	0,055	0,055

**Tablica 3.** Koncentracija komponenti tijekom sinteze PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora

TiO <sub>2</sub>	15PANI/TiO <sub>2</sub>	20PANI/TiO <sub>2</sub>	25PANI/TiO <sub>2</sub>
	n(ANI):n(APS) = 1:1,25		
w(ANI/TiO <sub>2</sub> )/%	15	20	25
m(TiO <sub>2</sub> )/g	4	4	4
V(ANI)/ml	0,588	0,784	0,979
m(APS)/g	1,838	2,450	3,063
V(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/ml	0,055	0,055	0,055

Sintetiziran je uzorak čistog polianilina prema jednadžbi 25.

**Tablica 4.** Koncentracija komponenti tijekom sinteze čistog PANI polimera

ANI monomer	PANI
	n(ANI):n(APS) = 1:1,25
V(ANI)/ml	0,392
m(APS)/g	1,225
V(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )/ml	0,055

### 3.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

Za praćenje fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih uzoraka PANI i PANI/TiO<sub>2</sub> pripremljena je vodena otopina modelnog onečišćenja, pri čemu se kao onečišćivalo koristilo azo reaktivno organsko bojilo RR45 (koncentracije 30 mg/l). Koncentracija dodanih sintetiziranih uzoraka PANI i PANI/TiO<sub>2</sub> iznosila je 1 g/l. Pod utjecajem simuliranog Sunčevog zračenja, praćena je fotokatalitička razgradnja RR45 azo bojila pomoću sintetiziranih polimernih nanokompozita PANI/TiO<sub>2</sub> i čistog PANI-a. Potom je mjerena apsorbancija alikvota sintetiziranih polimernih nanokompozita PANI-TiO<sub>2</sub>, čistog PANI-a, i čistog TiO<sub>2</sub> na UV/Vis spektrometru.

#### 3.3.1. Adsorpcija

Prilikom adsorpcije azo bojila Reactive Red 45 (RR45) ispitivani su sljedeći sintetizirani uzorci: 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% PANI/TiO<sub>2</sub>, čisti PANI i čisti TiO<sub>2</sub>. Navedeni uzorci dodani su u staklenu čašu (50 mg), a potom je dodana vodena otopina azo bojila RR45 (50 ml). Priređena otopina ostavljena je stajati u mraku, kako bi se utvrdila moć adsorpcije bojila na površinu katalizatora. Adsorpcija je ispitana u mraku u trajanju od 90 min uz miješanje na magnetskoj miješalici (250 o/min) te podešenim pH-vrijednostima koje su iznosile 3, 4 i 5. Svakih 15 min uzimani su alikvoti uzoraka (3 ml), kojima se određivala apsorbancija na UV/Vis spektrometru, odnosno praćeno je koliko se bojila adsorbiralo na površini fotokatalizatora. Adsorpcija je funkcija promjene koncentracije bojila u vodi, a izračun obezbojenja je pokazan jednadžbom 26 :

$$\% \text{ obezbojenja} = \left[ 1 - \frac{A_t}{A_0} \right] \times 100\%, \quad (26)$$

gdje je  $A_t$  apsorbancija u vremenu  $t$ ,  $A_0$  početna apsorbancija (prije procesa adsorpcije).



### 3.3.2. Fotokatalitička razgradnja

Nakon procesa adsorpcije proveden je proces fotokatalize kako bi se ocijenila fotokatalitička aktivnosti PANI/TiO<sub>2</sub>, čisti PANI i TiO<sub>2</sub> katalizatora. Proces adsorpcije i fotokatalize je kontinuirani što podrazumijeva korištenje istih uzorka koji su izloženi simuliranom Sunčevom zračenju s lampom Oriol Newport (*Osram XBO 450W lampa*) (slika 16.). Uzorci modelnog onečišćenja i fotokatalizatora su stavljeni na magnetsku miješalicu (250 o/min) i proces fotokatalitičke razgradnje praćen je u vremenskom trajanju od 90 min. Početna koncentracija RR45 iznosila je 30 mg/l uz koncentraciju fotokatalizatora 1 mg/l, a pH otopine podešen je na: 3, 4 i 5. Fotokatalitička razgradnja praćena je mjerenjem obezbojenja na UV/Vis spektrometru, tako da se uzimao alikvot (2,5 ml) i mjerila promjena apsorbancije.

### 3.3.3. Desorpcija RR45 bojila

Nakon završetka fotokatalitičke razgradnje fotokatalizatori ( PANI/TiO<sub>2</sub>, čisti PANI i TiO<sub>2</sub>) su osušeni u sušioniku na 60°C. Navedeni uzorci su nakon sušenja odvagani (50 mg) i dodana je destilirana voda (50 ml), kako bi se izmjerila desorpcija (koliko se bojila uistinu razgradilo tijekom fotokatalize, a koliko ga je ostalo adsorbirano na površini fotokatalizatora). Desorpcija je provedena na pH vrijednostima 10, 11 i 12, budući da se pokazalo da je desorpcija na tim pH vrijednostima najveća. Prilikom desorpcije (u vremenskom trajanju od 30 min) uzorci su miješani na magnetskoj miješalici (250 o/min), a proces desorpcije praćen je na UV/Vis spektrometru kao porast obojenja vode.

### 3.4. METODE KARAKTERIZACIJE

#### 3.4.1. FTIR spektroskopija

Sintetizirani uzorci 1%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25 % PANI-TiO<sub>2</sub>, čistog PANI-a i TiO<sub>2</sub> karakterizirani su FTIR spektroskopijom. Istraživanja su provedena na mjernom instrumentu *Perkin Elmer Spectrum One* (slika 12.). Koristila se ATR komora gdje je područje mjerenja iznosilo 4000-650 cm<sup>-1</sup>, a rezolucija 4 cm<sup>-1</sup>. Navedeni uzorci, snimljeni su u svom osnovnom praškastom obliku bez prethodne pripreme.



**Slika 12.** *Perkin Elmer Spectrum One*

### 3.4.2. Elektrovodljivost

Sintetiziranim uzorcima električna otpornost mjerena je na instrumentu *Keysight 34461 6<sub>1/2</sub> Digit Multimeter* (slika 13.).



**Slika 13.** Uređaj za mjerenje električnog otpora *Keysight 34461 6<sub>1/2</sub> Digit Multimeter*

Uzorci su prethodno pripremljeni u obliku pastila kako bi se na glatkoj površini uzorka uz pomoću žica mjernog instrumenta očitao električni otpor (R). Debljina pastila izmjerena je uređajem za određivanje debljine listova (slika 14.).



**Slika 14.** Uređaj za određivanje debljine listova

Električni otpor je za svaki uzorak očitao nekoliko puta i za izračun konačnog otpora uzeta je srednja izmjerena vrijednost. Mjerenje elektrovodljivosti određeno je metodom četiri točke, a električna otpornost računa se prema jednadžbi 27:

$$\rho = \frac{2\pi dR}{\ln 2} \quad (\Omega \text{ cm}) \quad (27)$$

R – električni otpor,  $\Omega$

$\rho$  – električna otpornost,  $\Omega \text{ cm}$

d – debljina listova, cm

Recipročna vrijednost električne otpornosti je električna provodnost,  $\kappa$ , prema izrazu (28):

$$\kappa = 1/\rho \quad (\text{S cm}^{-1}) \quad (28)$$

### 3.4.3. UV/Vis spektroskopija

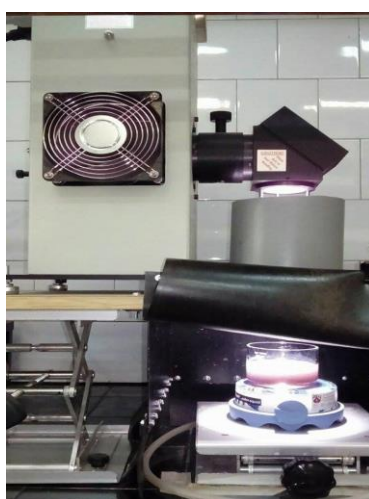
UV/Vis refleksija mjerena je za uzorke PANI/TiO<sub>2</sub> kompozite te za čisti PANI i čisti TiO<sub>2</sub> fotokatalizator u području valnih duljina od 400 do 800 nm (vidljivi dio spektra zračenja), rezolucija pri snimanju bila je ~0.3 – 10 nm. Mjerenja su provedena na UV/Vis spektrometru, Ocean Optics USB 2000 Spectrometer. Sintetizirani praškasti uzorci pripremljeni su u obliku pastila kako bi refleksija zračenja bila ravnomjernija na ravnoj površini.

### 3.4.4. Ocjena fotokatalitičke aktivnosti

Za određivanje koncentracije tvari u otopini, mogu se koristiti spektroskopske tehnike kojima se mjeri količina svjetlosti koju apsorbira prisutna tvar. Za praćenje fotokatalitičke razgradnje azo organskog bojila RR45 (korišteno kao modelno onečišćenje vode) pomoću sintetiziranih PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora uz simulirano Sunčevo zračenje s lampom Oriel Newport (*Osram XBO 450W lampa*) (slika 16.) korišten je UV/VIS spektrometar *Lambda EZ 201*, *Perkin Elmer* (slika 15.). Apsorbancija je mjerena pri valnoj duljini 542 nm, koja odgovara kromofornoj –N=N– skupini, prisutnoj u strukturi RR45 bojila. Razgradnjom kromoforne skupine dolazi do obezbojenja vode.



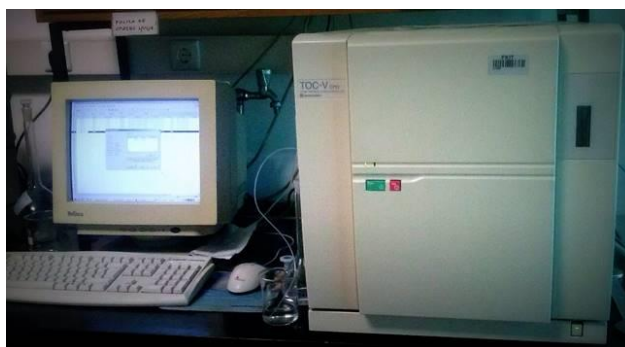
**Slika 15.** *Lambda EZ 201, Perkin Elmer*



**Slika 16.** *Oriel Newport (Osram XBO 450W lampa)*

### 3.4.5. Određivanje ukupnog organskog ugljika

Ukupni organski ugljik (TOC) (engl. Total Organic Carbon) je mjera sadržaja ukupnog organskog ugljika koji je određen u vodi nakon procesa fotokatalize, a kojim je praćen proces razgradnje (stupanj mineralizacije) RR45 bojila. Za mjerenje TOC-a korišten je instrument *TOC-V<sub>CPN</sub>*, *Schimadzu* (slika 17.), a pri mjerenju je korištena direktna metoda NPOC. Ovakvom metodom uklanja se anorganski ugljik (IC) iz uzorka. Potom se tekućem uzorku dodaje kiselina koja anorganski ugljik prevodi u ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ).  $\text{CO}_2$  se odvodi iz tekuće faze u struju sintetskog zraka čime se odvođe i organski visokohlapljivi spojevi. Preostali ugljik odvodi se u oksidacijsku kolonu (visokotemperaturni izgarajući reaktor) gdje se uzorak spaljuje pri čemu se određuje nastali ugljikov dioksid. Računalnim konverzijama u instrumentu dobivaju se rezultati sadržaja organskog ugljika koji se nalazi u uzorku,<sup>22</sup> tj. ukazuju da li je došlo do djelomične ili potpune mineralizacije RR45 bojila.

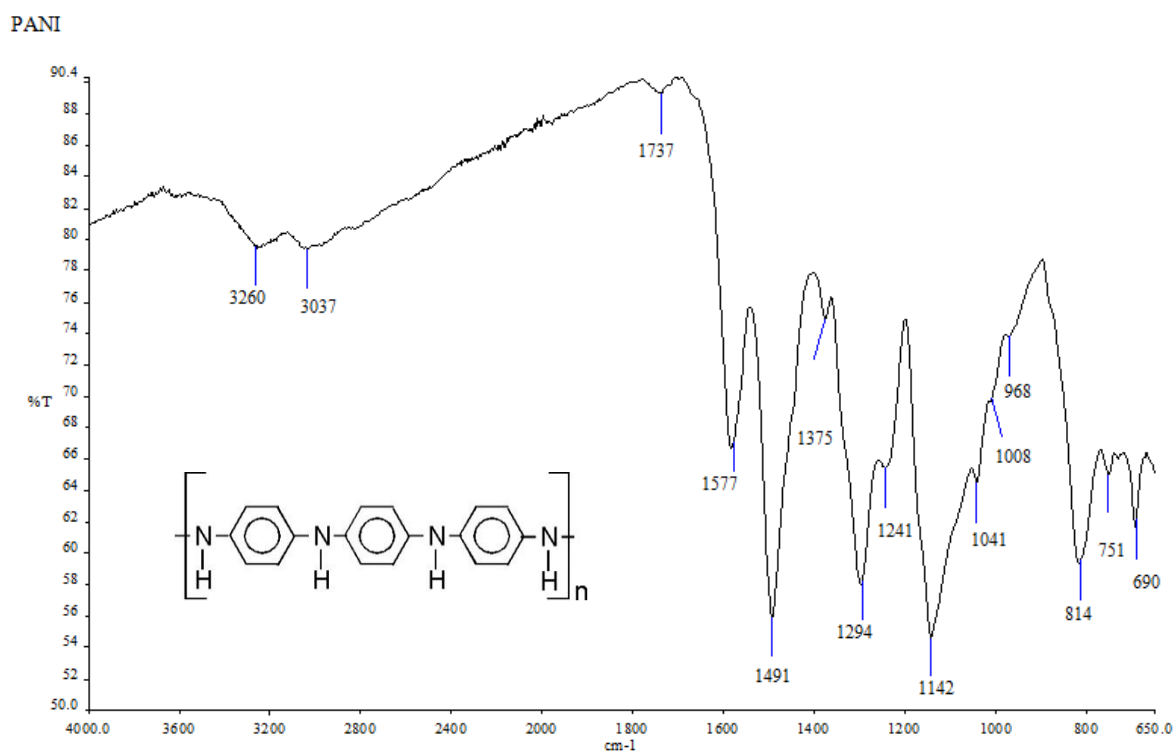


**Slika 17.** *TOC-V<sub>CPN</sub>*, *Schimadzu*

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

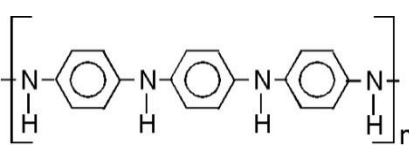
### 4.1. ANALIZA REZULTATA FTIR SPEKTROSKOPIJE

Slika 18. prikazuje FTIR spektar vodljivog polimera (čistog) polianilina (PANI) s označenim karakterističnim vibracijskim vrpčama veza pojedinih karakterističnih skupina u strukturi molekule. Tako, vibracije veza na  $3260\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju N-H aromatskom aminu u strukturi molekule, a na  $1577\text{ cm}^{-1}$  i  $1491\text{ cm}^{-1}$  nalaze se vibracije veza za C=N i C=C skupine kinoidnog i benzoidnog prstena. Na  $1294\text{ cm}^{-1}$  i  $1241\text{ cm}^{-1}$  nalaze se vibracije za C-N benzoidni prsten, karakteristične za vodljivi polimer PANI. Na  $1142\text{ cm}^{-1}$  i  $814\text{ cm}^{-1}$  nalaze se vibracije za C-H, a u području  $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  dobivene su vrpce koje karakteriziraju deformacije aromatskog prstena (tj.  $751\text{ cm}^{-1}$  i  $690\text{ cm}^{-1}$ ) i C-H vibracije izvan ravnine prstena ( $814\text{ cm}^{-1}$ )<sup>23</sup>. U tablici 5. sistematski je prikaz valne duljine vibracijskih vrpce koje se nalaze u molekularnoj strukturi PANI polimera. Na osnovi dobivenog spektra potvrđena je struktura molekule vodljiva polimer PANI, tj. čime se dokazuje uspješna sinteza PANI polimera.



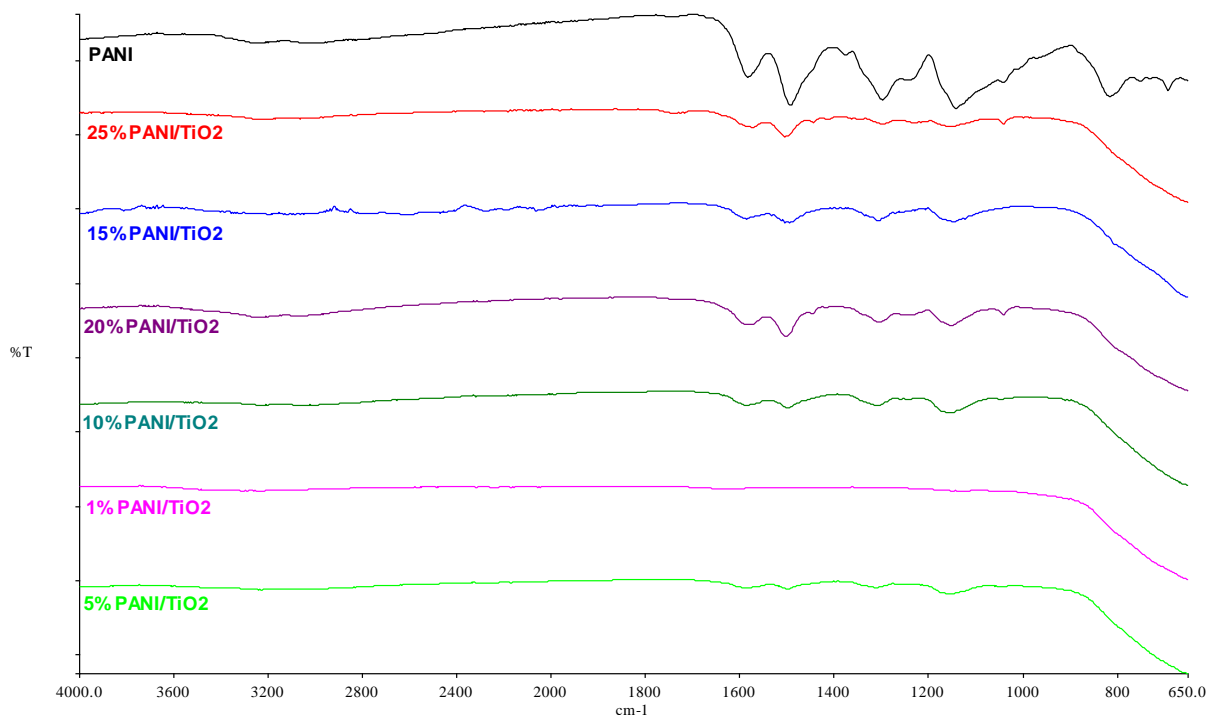
Slika 18. FTIR spektar vodljivog polimera čistog polianilina (PANI)

**Tablica 5.** Valne duljine vibracijskih vrpce veza pojedinih karakterističnih skupina u molekuli PANI polimera

Valne duljine $\lambda / \text{cm}^{-1}$	Veze atoma u molekuli	Strukturna formula PANI vodljivog polimera
3260	N-H	
1577 1491	C=N C=C	
1294 1241	C-N	
1142 814	C-H	
900-700	deformacije aromatskog prstena i C-H vibracije izvan ravnine prstena	

Osim čistog PANI polimera sintezom su pripremljeni uzorci fotokatalizatora i to tako da je PANI polimer sintetiziran u prisustvu titanijeva dioksida pri čemu su dobiveni PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompoziti. Sintetizirani PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompoziti međusobno se razlikuju s obzirom na udio sintetiziranog polimera pa je tako udio polimera: 1; 5; 10; 15; 20; 25 mas.%. PANI/TiO<sub>2</sub> kompozitni fotokatalizatori karakterizirani su, također FTIR analizom, a spektri su prikazani na slici 19. Na FTIR spektrima PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozita vidljive su karakteristične vrpce za čisti PANI i čisti TiO<sub>2</sub>, kao na primjer apsorpcijske vrpce na oko 1633 cm<sup>-1</sup> koje potječu od Ti-OH veza, tj. od nastalih H<sub>2</sub>O veza. Pojavljuju se i karakteristične vrpce za PANI (~3225, ~1585, ~1501, ~1241 cm<sup>-1</sup>). Uočljiv je i izostanak pojedinih vrpce za PANI (1142, 968 cm<sup>-1</sup>) i pomak određenih vrpce u odnosu na spektar čistog PANI-a. Pretpostavlja se da je to posljedica različite veličine molekulskih masa sintetiziranog PANI polimera.





**Slika 19.** FTIR spektri čistog PANI-a i sintetiziranih nanokompozita PANI/TiO<sub>2</sub>

Spektri sintetiziranih nanokompozita imaju karakteristične vibracije PANI polimera u području  $\sim 3225$ ,  $\sim 1585$ ,  $\sim 1501$ ,  $\sim 1241$   $\text{cm}^{-1}$ , kao i pad transmisije ispod  $800$   $\text{cm}^{-1}$  što ukazuje da sintetizirani uzorci sadrže PANI i TiO<sub>2</sub>. Potrebno je napomenuti da svi prikazani FTIR spektri pokazuju prisustvo i kinoidnih i benzoidnih skupina, te se može zaključiti da je PANI u oksidacijskom stanju emeraldina, što je i uvjet za PANI/TiO<sub>2</sub> sinergijski efekt potreban kod fotokatalize.

## 4.2. ANALIZA REZULTATA ELEKTROVODLJIVOSTI

Za sintetizirane PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozite željela se utvrditi elektrovodljivost budući da je PANI vodljivi polimer čime bi se istražio njegov stupanj oksidacije nakon sinteze. Na uzorcima je mjereno otpor (R) (višestrukim uzastopnim mjerenjem), a potom je izračunata njegova srednja vrijednost koja je dana kao krajnji rezultat u tablici 6.

**Tablica 6.** Vrijednosti otpora (R) PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozita

Uzorak	Otpor (R), MΩ
1PANI/TiO <sub>2</sub>	4,095±0,060
5PANI/TiO <sub>2</sub>	0,193±0,055
10PANI/TiO <sub>2</sub>	0,227±0,073
15PANI/TiO <sub>2</sub>	0,220±0,049
20PANI/TiO <sub>2</sub>	0,037±0,020
25PANI/TiO <sub>2</sub>	1,317±0,155

Iz tako određenog otpora (R) određena je električna otpornost ( $\rho$ ) prema jednadžbi 27, a dobivene vrijednosti prikazane su za svaki pojedini uzorka u tablici 7.

**Tablica 7.** Vrijednosti električne otpornosti ( $\rho$ ) PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozita

Uzorak	Električna otpornost ( $\rho$ ), Ω cm
1PANI/TiO <sub>2</sub>	$8,26 \cdot 10^5$
5PANI/TiO <sub>2</sub>	$3,65 \cdot 10^4$
10PANI/TiO <sub>2</sub>	$3,62 \cdot 10^4$
15PANI/TiO <sub>2</sub>	$2,67 \cdot 10^4$
20PANI/TiO <sub>2</sub>	$1,58 \cdot 10^4$
25PANI/TiO <sub>2</sub>	$5,87 \cdot 10^5$

Iz vrijednosti danih u tablici 7. može se zaključiti da povećanje početnog masenog udjela anilina do 20% načelno smanjuje električnu otpornost kompozitnih uzoraka. Daljnje povećanje početnog masenog udjela do 25% povećava otpor kompozitnog uzoraka. Najmanje vrijednosti otpornosti pokazuju uzorci s početnim udjelom anilina od 15 i 20 % (15PANI/TiO<sub>2</sub> i 20PANI/TiO<sub>2</sub>), što sugerira da su TiO<sub>2</sub> čestice prekrivene s PANI u najvećoj mjeri. Budući da prilikom sinteze kompozita može doći i do neravnomjerne raspodjele vodljivog polimera na površinu TiO<sub>2</sub>, iz vrijednosti otpornosti teško je procijeniti koji je od dva navedena kompozita bolje prekriven s PANI.

Iz dobivenih vrijednosti električne otpornosti ( $\rho$ ) dalje je izračunata elektrovodljivost ( $\kappa$ ) (jednadžba 28) za PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozitne fotokatalizatore, rezultati su dani u tablici 8.

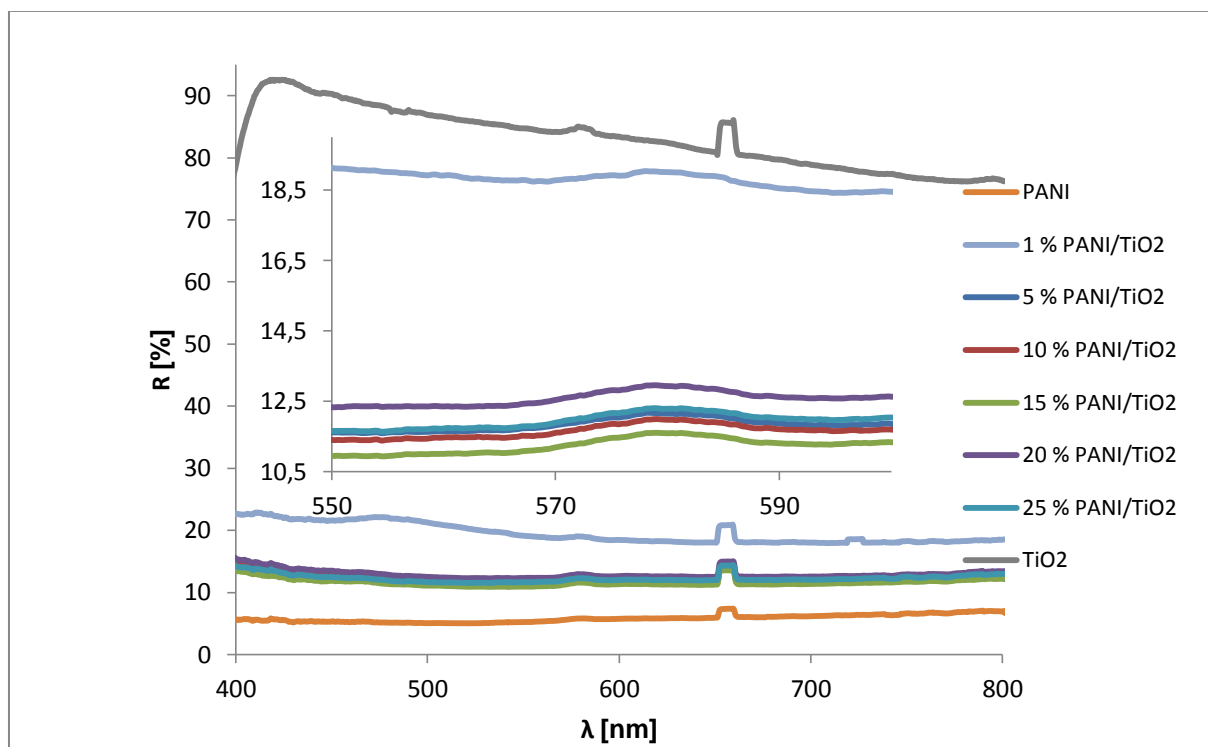
**Tablica 8.** Vrijednosti elektrovodljivosti ( $\kappa$ ) PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozita

Uzorak	Elektrovodljivost ( $\kappa$ ), S cm <sup>-1</sup>
<b>1PANI-TiO<sub>2</sub></b>	$1,21 \cdot 10^{-6}$
<b>5PANI-TiO<sub>2</sub></b>	$2,74 \cdot 10^{-5}$
<b>10PANI-TiO<sub>2</sub></b>	$2,76 \cdot 10^{-5}$
<b>15PANI-TiO<sub>2</sub></b>	$3,74 \cdot 10^{-5}$
<b>20PANI-TiO<sub>2</sub></b>	$6,33 \cdot 10^{-5}$
<b>25PANI-TiO<sub>2</sub></b>	$1,70 \cdot 10^{-6}$

Dobiveni rezultati (tablica 8.) pokazuju da najveću električnu provodnost imaju uzorci s 15 i 20% PANI polimera u PANI/TiO<sub>2</sub> kompozitu što, također pokazuje da u ostalim sintetiziranim uzorcima ima manje PANI-a na samoj površini TiO<sub>2</sub>. Za fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora važno je odrediti koji od navedena dva uzorka je najviše prekriven s PANI-om. Pretpostavlja se da tijekom sinteze polimera kod nekih koncentracija ne dolazi u potpunosti do imobilizacije PANI polimera na površinu TiO<sub>2</sub> već dio zaostaje u otopini. Da li će doći do uspješne imobilizacije PANI-a na površinu TiO<sub>2</sub> to najvećim dijelom ovisi o uvjetima sinteze, brzini sinteze, strukturi molekule nastalog vodljivog polimera, njegovom stupnju oksidacije.

### 4.3. ANALIZA REZULTATA UV/Vis SPEKTROSKOPIJE

Prikazani spektri na slici 20. pokazuju UV/Vis refleksiju sintetiziranih PANI/TiO<sub>2</sub> uzoraka s različitim udjelom sintetiziranog PANI polimera: 1, 5, 10, 15, 20 i 25 % te čistog PANI polimera i čistog TiO<sub>2</sub>. Mjerenja su provedena na instrumentu *UV – Vis – NIR Lightsource DH – 2000 Oceans Optics 2000*. Uzorci su pripremljeni u obliku pastila,  $\gamma = 1\text{g/l}$ . Dijagram prikazuje ovisnost promjene postotka refleksije svjetlosti o valnoj duljini u području od 400 do 800 nm dakle u području vidljivog dijela spektra.



**Slika 20.** UV/Vis spektri 1, 5, 10, 15, 20 i 25 % PANI/TiO<sub>2</sub>, čistog PANI-a i čistog TiO<sub>2</sub>.

Spektar čistog PANI-a pokazuje najmanji intenzitet refleksije zbog visoke apsorpcije vidljivog zračenja. S druge strane, spektar čistog TiO<sub>2</sub> uzorka pokazao je najveći intenzitet refleksije u vidljivom području iznad 400 nm, drugim riječima, to znači da se većina upadnog zračenja reflektira s površine TiO<sub>2</sub>. Dakle, smanjenje intenziteta refleksije kod kompozitnih uzoraka upućuje na to da je u kompozitima povećan dio površine koji je prekriven s PANI koji apsorbira Vis zračenje. Nadalje, slika 20. također pokazuje da povećanje početnog zadanog odnosa  $w(\text{ANI}/\text{TiO}_2)$  prilikom sinteze kompozita ne rezultira s linearnim smanjenjem intenziteta refleksije, što znači da sav anilin nije prešao u PANI tijekom pripreve PANI/TiO<sub>2</sub> kompozit već da se dio anilina polimerizirao i u samoj otopini. Također, primjećuje se da je najmanji intenzitet refleksije kompozita zamijećen kod 15PANi/TiO<sub>2</sub> uzorka te se može zaključiti da je ovaj kompozit najviše prekriven s PANI polimerom.

#### 4.4. ANALIZA REZULTATA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI

##### 4.4.1. Adsorpcija RR45 bojila na fotokatalizator

Uslijed adsorpcije RR45 bojila na površinu fotokatalizatora dolazi do promjene njezine koncentracije u vodi, stoga je u radu prvo određen stupanj adsorpcije RR45 bojila na PANI/TiO<sub>2</sub> kompozite, čisti TiO<sub>2</sub> i PANI polimer. Za provedbu eksperimenta uziman je uzorak vodne suspenzije od 50 ml koncentracije 30 mg/l bojila, koncentracija PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora iznosila je 1 g/l, a pH otopine bio je 4. Tako pripremljena suspenzija RR45 bojila s katalizatorom ostavljena je stajati u mraku 90 min, kako ne bi došlo do aktiviranja fotokatalizatora pod utjecajem svjetla. Svakih 15 min, uziman je alikvot od 2,5 ml uzorka, kojemu se na UV/Vis spektrometru određivala apsorbancija tijekom 90 min procesa adsorpcije, a vrijednosti apsorbancije dane su u tablici 9.

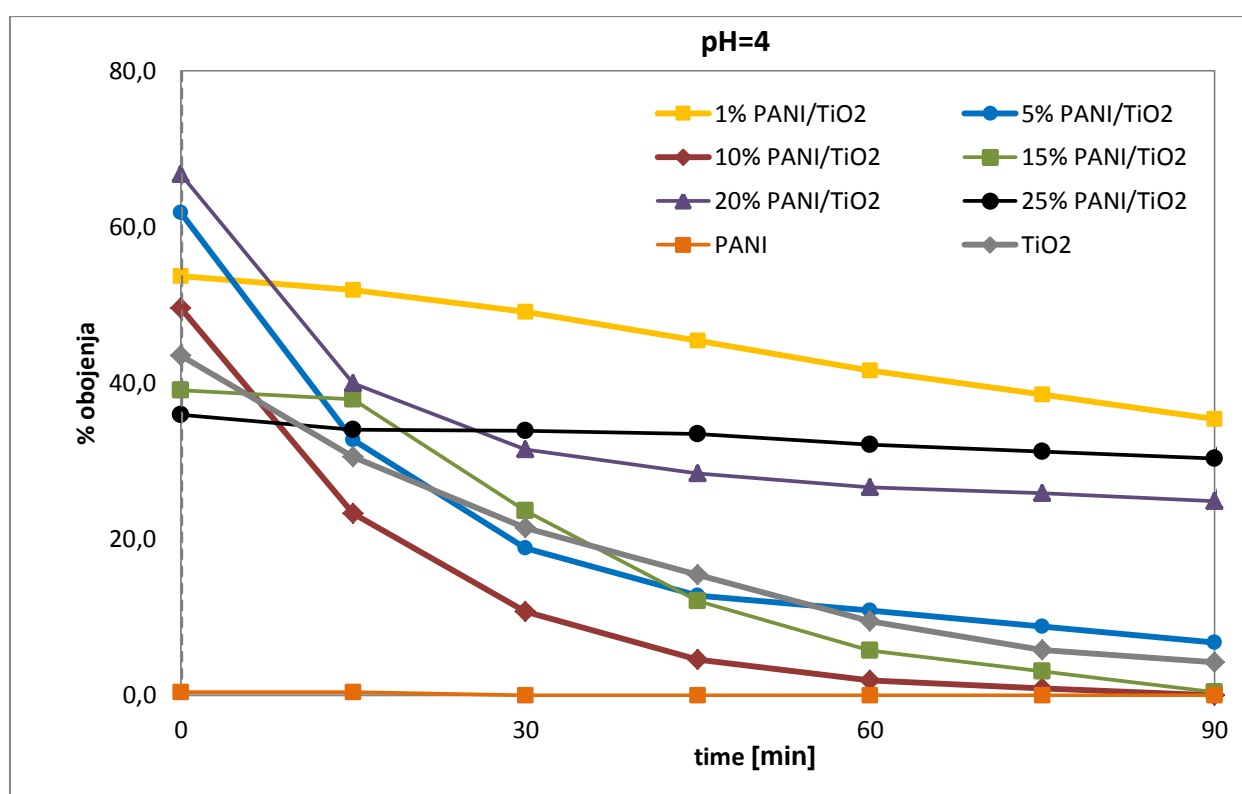
**Tablica 9.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije za proces adsorpcije RR45 bojila na PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozite, čisti PANI i čisti TiO<sub>2</sub> ( $\gamma = 1$  g/l, pri pH= 4,  $\gamma$  (RR45)= 30 mg/l)

Vrijeme/min	0	15	30	45	60	75	90
	<b>APSORBANCIA</b>						
TiO <sub>2</sub>	0,754	0,651	0,613	0,633	0,638	0,641	0,646
PANI	0,788	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
1PANI/TiO <sub>2</sub>	0,786	0,632	0,623	0,625	0,610	0,609	0,597
5PANI/TiO <sub>2</sub>	0,786	0,493	0,483	0,454	0,426	0,363	0,315
10PANI/TiO <sub>2</sub>	0,786	0,540	0,536	0,538	0,530	0,529	0,466
15PANI/TiO <sub>2</sub>	0,788	0,018	0,030	0,025	0,022	0,017	0,015
20PANI/TiO <sub>2</sub>	0,788	0,210	0,228	0,215	0,217	0,210	0,201
25PANI/TiO <sub>2</sub>	0,788	0,277	0,325	0,308	0,314	0,312	0,312

Iz vrijednosti danih u tablici 9. vidljivo je da nakon 90 min RR45 bojilo najmanje adsorbira na čisti TiO<sub>2</sub> uzorak, dok se na čisti PANI adsorbiralo najviše bojila. Adsorpcija bojila na nanokompozite je bila veća nego kod čistog TiO<sub>2</sub>, jer uzorci (kompoziti) sadrže PANI polimer. Tako, uzorak 15PANI/TiO<sub>2</sub> adsorbira najviše bojila u odnosu na ostale kompozite, što sugerira da je navedeni kompozit najviše prekriven PANI-em. Navedena tvrdnja dodatno je potvrđena s rezultatima UV-Vis refleksije, gdje je uzorak 15PANI/TiO<sub>2</sub> pokazao najmanji intenzitet refleksije od svih kompozita jer ima najviše PANI-a na površini TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora. Pretpostavlja se da je razlog povećane adsorpcije RR45 bojila na čiti PANI i PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozite zbog povećane specifične površine uzorka koja je posljedica prisustva PANI polimera.

#### 4.4.2. Fotokatalitička razgradnja RR45 bojila

Nakon procesa adsorpcije u nastavku su korišteni isti uzorci onečišćene vodne suspenzije koji su bili izloženi simuliranom Sunčevom zračenju čime je započeo proces fotokatalize uz primjenu PANI/TiO<sub>2</sub> kompozitnih katalizatora, čistog TiO<sub>2</sub> i čistog PANI polimera. Uvjeti procesa fotokatalize bili su: 30 mg/l azo bojila RR45, 1 g/l bila je koncentracija fotokatalizatora te pH 4. Na slici 21. prikazani su rezultati brzine obezbojenja vodene otopine tijekom procesa fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila. Razgradnja RR45 bojila, tj. obezbojenje je praćena putem UV/Vis spektroskopije tj. iz izmjerenih vrijednosti absorbancija izračunat je postotak obezbojenja. Iz rezultata je vidljivo da uzorak čistog PANI-a pokazuje potpuno obezbojenu vodu, ali kao posljedicu adsorpcije bojala na njegovu površinu (tablica 9.), a ne kao posljedicu fotorazgradnje. Zatim, vidljivo je da uzorak 10%PANI/TiO<sub>2</sub> pokazuje najveću brzinu obezbojenja budući da je obezbojenje na početku fotokatalize bilo 50%, a za 30 minuta je palo na svega 10%, a nakon 60 minuta na 2%. Kao jednako dobar fotokatalizator pokazao se je i uzorak 5%PANI/TiO<sub>2</sub> te uzorak 15%PANI/TiO<sub>2</sub> jer nakon 45 minuta fotokatalize pokazuju oba uzorka 12% obezbojenja.



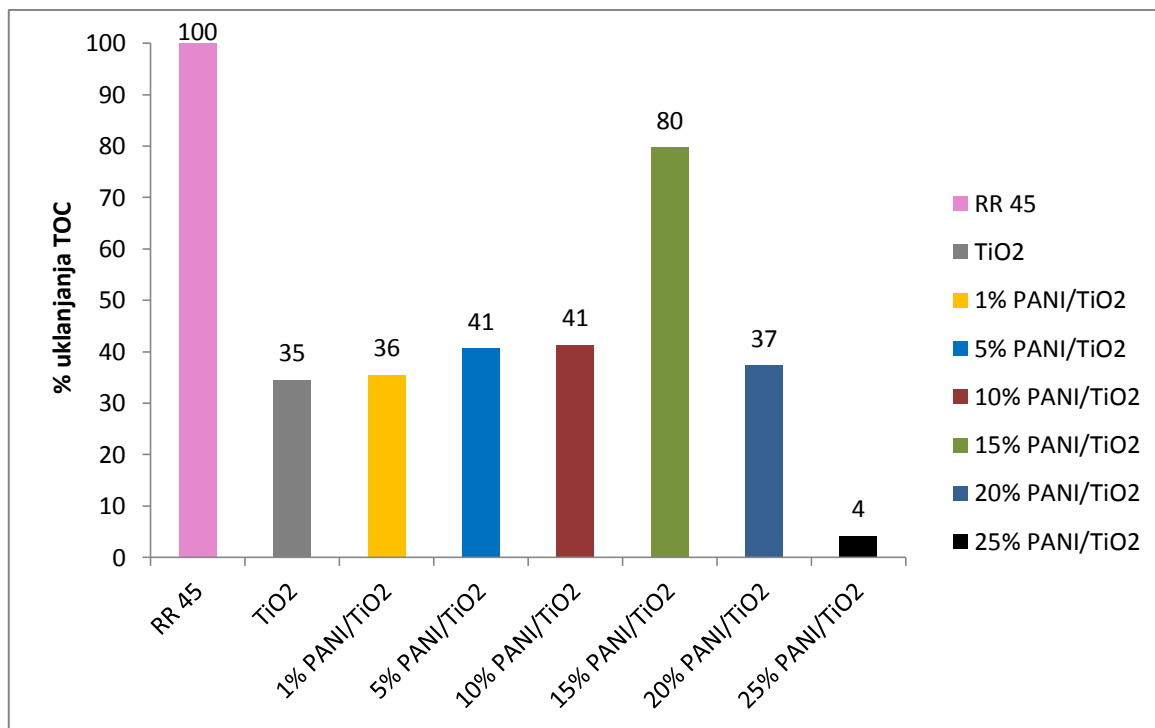
**Slika 21.** Fotokatalitička razgradnja (postotci obezbojenja) RR45 bojila u ovisnosti o vremenu za kompozitne PANI/TiO<sub>2</sub> uzorke, čisti TiO<sub>2</sub> i čisti PANI ( $\gamma = 1$  g/l pri pH= 4,  $\gamma$  (RR45)= 30 mg/l)

Nadalje, vidljivo je da je proces fotorazgradnje usporen za uzorak 5%PANI/TiO<sub>2</sub> i nakon 90 minuta iznosi 7%, a za uzorak 15%PANI/TiO<sub>2</sub> iznosi 0% obezbojenja. Iz rezultata se može zaključiti da uzorci 10%PANI/TiO<sub>2</sub> i 15%PANI/TiO<sub>2</sub> uspješno razgrađuju kormofornu skupinu (N=N) RR45 bojila što je vidljivo kao obezbojenje vodene suspenzije u vremenu od 60 odnosno 90 minuta. Potrebno je napomenuti da su 10PANI/TiO<sub>2</sub> i 15PANI/TiO<sub>2</sub> kompozitni fotokatalizatori uklonili više RR45 bojila od čistog TiO<sub>2</sub>, što upućuje na PANI/TiO<sub>2</sub> sinergijski efekt u vidljivom dijelu simuliranog Sunčeva zračenja.

Iz vrijednosti obezbojenja na slici 21., također je vidljivo da uzorci: 1%PANI/TiO<sub>2</sub>, 20%PANI/TiO<sub>2</sub> i 25%PANI/TiO<sub>2</sub> pokazuju iznimno niski postotak obezbojenja tijekom 90 minuta fotokatalize budući da je u vodenoj suspenziji zaostalo od 25 do 35% bojila. Također, neophodno je napomenuti da je veći dio bojila uklonjen procesom adsorpcije, a vrlo mali dio je uklonjen procesom fotokatalize. To je vidljivo iz početne i krajnje vrijednosti obezbojenja za navedene uzorke, npr. za uzorka 25%PANI/TiO<sub>2</sub>, početno obezbojenje je 35%, a krajnje 30%.

#### **4.4.3. Ukupni organski ugljik**

Provedena mjerenja ukupnog organskog ugljika (TOC), daju nam uvid u stupanj uklanjanja organskog azo bojila RR45 i njegovih razradnih produkata, čime se utvrđuje stupanj njegove mineralizacije. Na slici 22. dani su postoci vrijednosti uklonjenog TOC-a u odnosu na vrijednost TOC-a čiste RR45 boje. Tako, rezultati pokazuju da je najviše TOC-a uklonjeno pomoću uzorka 15PANI/TiO<sub>2</sub> 80%, što znači da se najviše organske tvari demineraliziralo u onečišćenoj vodi. Svi ostali fotokatalizatori pokazali uklanjanje TOC-a od 35 do 41% osim uzorka 25PANI/TiO<sub>2</sub> koji uklanja svega 4%. Zanimljivo je primijetiti da je 10PANI/TiO<sub>2</sub> uzorak pokazao veći stupanj obezbojenja dok je 15PANI/TiO<sub>2</sub> uzorak pokazao veći stupanj razgradnje molekule RR45 bojila, tj. veću fotokatalitičku aktivnost. 15PANI/TiO<sub>2</sub> uzorak pokazuje veću fotokatalitičku razgradnju i od čistog TiO<sub>2</sub> što potvrđuje PANI/TiO<sub>2</sub> sinergijski efekt pri pH= 4. Budući da sinergijski efekt ovisi o PANI-u, čija svojstva ovise o pH, fotokatalitička svojstva uzorka 15PANI/TiO<sub>2</sub> su dodatno ispitana i pri pH = 3 i 5. Na taj način će se odrediti optimalni uvjeti za fotokatalitičko uklanjanje RR45 bojila pomoću PANI/TiO<sub>2</sub> kompozita.



**Slika 22.** Grafički prikaz uklonjenog TOC, tj. RR45 bojila, nakon solar fotokatalize kompozitnih uzoraka i čistog TiO<sub>2</sub>,  $\gamma = 1$  g/l pri pH= 4,  $\gamma$  (RR45)= 30 mg/l

#### 4.4.4. Desorpcija RR45 bojila s fotokatalizatora

Nakon solar fotokatalize uzorci ispitivanih fotokatalizatora su izdvojeni iz vodene suspenzije i potom osušeni (60 °C) i potom je proveden postupak desorpcije bojila s njihove površine. Desorpcija je provedena tako da je osušenim uzorcima svakog pojedinog fotokatalizatora dodano je 50 ml čiste destilirane vode. Potom je podešen pH vode na pH = 11 budući da RR45 bojilo topljivo u lužnatom mediju, vrijeme desorpcije bilo je 30 minuta, a nakon 15 i 30 minuta određena je absorbancija kojom se pratila koncentracija bojila u vodi. Vrijednosti absorbancije za svaki ispitivani fotokatalizator dane su u tablici 10. Vrijednosti absorbancije u tablici 10. pokazuju da je više bojila desorbirao uzorak 10PANI/TiO<sub>2</sub>, pri pH = 11; tj. došlo je do većeg obojenja otopine (57,12 %). To znači da je uzorak 10PANI/TiO<sub>2</sub> adsorbirao više RR45 bojila za vrijeme adsorpcije i fotokatalize (slika 20.), što upućuje na činjenicu da 10PANI/TiO<sub>2</sub> nema nužno najbolja fotokatalitička svojstva. Da bi se utvrdilo koji od navedena dva kompozita ima bolja fotokatalitička svojstva, tj. koji fotokatalizator uklanja najviše organskog onečišćavala, određeno je iz TOC vrijednosti nakon fotokatalize.



**Tablica 10.** Postotak obezbojenja (%) uslijed desorpcije RR45 bojila s kompozitnih uzoraka, čistog PANI i čistog TiO<sub>2</sub> ( $\gamma = 1$  g/l, pri pH= 11,  $\gamma$  (RR45)= 30 mg/l)

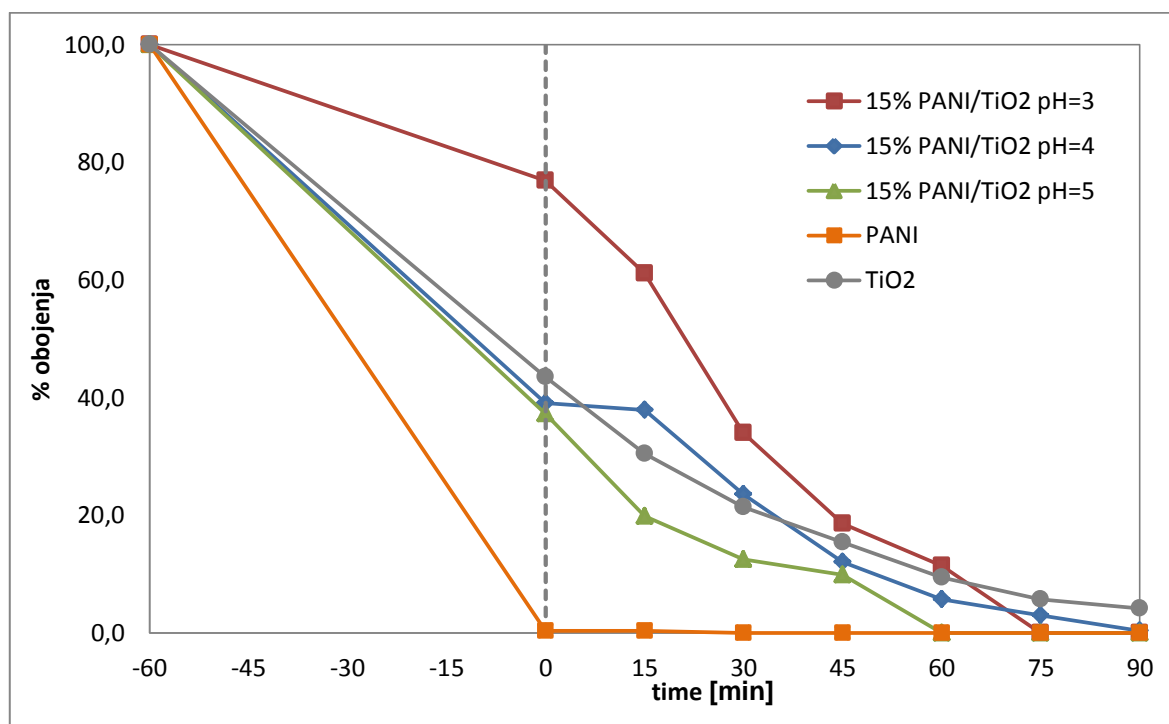
Vrijeme	15/min	30/min	% obojenja
<b>Uzorak</b>	<b>APSORBANCIJA</b>		
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,184	0,225	72,29
<b>PANI</b>	0,087	0,094	11,93
<b>1PANI/TiO<sub>2</sub></b>	0,396	0,466	59,29
<b>5PANI/TiO<sub>2</sub></b>	0,480	0,469	61,07
<b>10PANI/TiO<sub>2</sub></b>	0,421	0,449	57,12
<b>15PANI/TiO<sub>2</sub></b>	0,224	0,271	47,08
<b>20PANI/TiO<sub>2</sub></b>	0,522	0,540	68,53
<b>25PANI/TiO<sub>2</sub></b>	0,486	0,504	63,96

Iz vrijednosti apsorbancije nakon 15 i 30 minuta procesa desorpcije vidljivo je da se veći dio bojila otopio u prvih 15 minuta i može se zaključiti da fotokatalizatori adsorbiraju znatne količine RR45 bojila što upućuje dalje na zaključak da se razgradilo manji dio bojila tijekom fotokatalize. Na primjer, najveće obezbojenje postignuto je s 15PANI/TiO<sub>2</sub> (47%), ujedno je isti uzorak znatno manje desorbirao bojila svega 0.27, a uz sve to ima nisku vrijednost TOCa, odnosno visoki postotak uklonjenog TOCa (slika 22.).

Nadalje, zanimljivo je primijetiti da je uzorak čistog PANI-a koji je u procesu adsorpcije, adsorbirao gotovo svo bojilo u proces desorpcije otpustio je najnižu koncentraciju bojila. Moguće objašnjenje takvog ponašanja je u tome da se je bojilo kemijski vezalo na sam PANI polimer uslijed pozitivnog naboja PANI-a i negativnog naboja RR45 u kiselom mediju.

#### 4.4.5. Optimiranje kiselosti medija kod fotokatalitičke razgradnje

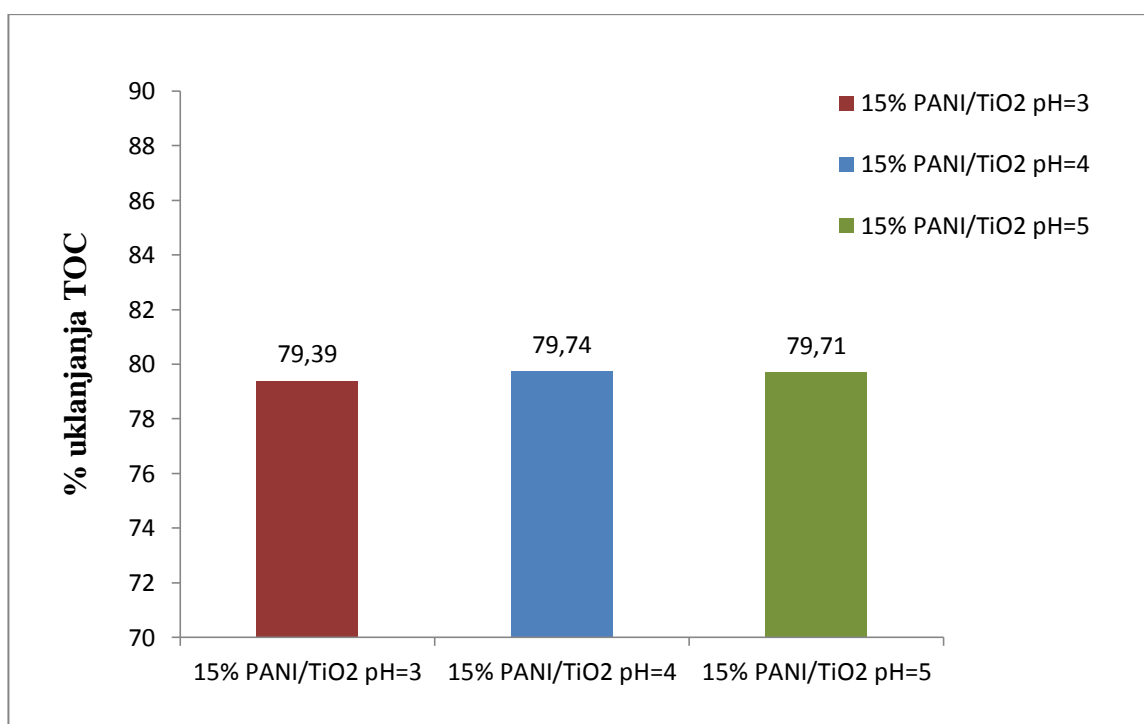
Kako je analizom rezultata tijekom i nakon fotokatalize utvrđeno da je uzorak 15PANI/TiO<sub>2</sub> najefikasniji u razgradnji RR45 bojila to je proveden postupak optimiranja kiselosti medija kod fotokatalitičke razgradnje bojila. Stoga je proveden dodatni proces fotokatalitičke razgradnje kod pH 3 i 5 uz već provedeni proces kod pH 4. Na slici 23. dane su vrijednosti obezbojenja tijekom procesa adsorpcije te tijekom fotokatalitičke razgradnje za različite pH vrijednosti. Za usporedbu provedeni su proces i s čistim PANI polimerom i s čistim TiO<sub>2</sub> fotokatalizatorom.



**Slika 23.** Fotokatalitička razgradnja (postotci obezbojenja) RR45 bojila u ovisnosti o vremenu za kompozit 15PANI/TiO<sub>2</sub> uzorke, čisti TiO<sub>2</sub> i čisti PANI, pri pH =3,4,5;  $\gamma = 1$  g/l pri pH = 4;  $\gamma$  (RR45) = 30 mg/l

Iz vrijednosti postotaka obezbojenja vidljivo je da najveću brzinu razgradnje kormoforne skupine pokazuje 15PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizator pri pH vrijednosti 5. Tako je, dalje vidljivo da je već nakon 30 minuta postignuto obojenje od svega 12%, a za 60 minuta obojenje je 0%. Također, vidljivo je da je najsporiji proces obezbojenja postignut kod najvišeg pH, kod pH3, na primjer nakon 30 minuta fotokatalize obojenje je još uvijek 35%. Nadalje, određene su TOC vrijednosti za ispitivani 15PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizator i vidljivo je iz slike 24. da je

postotak uklonjenog TOC-a kod svih pH vrijednosti vrlo visok, gotov jednak 79% na kraju procesa fotokatalize nakon 90 minuta. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je optimalna pH vrijednost fotokatalitičkog procesa uz simulirano Sunčevo zračenje 5. Sa stajališta zaštite okoliša znatno je povoljniji proces fotokatalize koji se provodi kod nižeg pH, odnosno čim bliže neutralnom mediju jer je kiseli medij nakon procesa pročišćavanja voda neophodno neutralizirati.



**Slika 24.** Grafički prikaz uklonjenog TOC, tj. RR45 bojila, nakon fotokatalitičkog ispitivanja 15PANI/TiO<sub>2</sub>, pri pH = 3, 4, i 5

Nakon procesa fotokatalize kod različitih pH vrijednosti za 15PANI/TiO<sub>2</sub> fotokatalizator provede je proces desorpcije RR45 bojila kod pH = 11, a vrijednosti apsorbancija dane su u tablici 11.

**Tablica 11.** Postotak intenziteta obezbojenja (%) uslijed desorpcije RR45 bojila s polimernog nanokompozita 15PANI-TiO<sub>2</sub>,  $\gamma = 1$  g/l, pri pH= 11,  $\gamma$  (RR45)= 30 mg/l

Vrijeme	15/min	30/min	% obojenja
<b>Uzorak</b>	<b>APSORBANCIJA</b>		
<b>15PANI/TiO<sub>2</sub> pH=3</b>	0,452	0,458	58,12
<b>15PANI/TiO<sub>2</sub> pH=4</b>	0,224	0,271	47,08
<b>15PANI/TiO<sub>2</sub> pH=5</b>	0,451	0,474	60,15

Može se zaključiti da je 15PANI/TiO<sub>2</sub> prilikom fotokatalize pri pH = 5 adsorbirao najviše bojila RR45. Upravo zbog toga, da se točno utvrdi pH pri kojem uzorak 15PANI/TiO<sub>2</sub> ima najbolja fotokatalitička svojstva potrebno je bilo odrediti TOC.

## 5. ZAKLJUČCI

- Cilj ovog diplomskog rada bio je povećati fotokatalitičku aktivnost  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora. Zbog toga su sintetizirani polimerni nanokompoziti s PANI vodljivim polimerom, koji je proširio djelovanje  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora i pod vidljivim dijelom Sunčevog zračenja. U tu svrhu kemijski sintetizirani su PANI/ $\text{TiO}_2$  kompoziti pri različitim udjelima  $m(\text{ANI})/m(\text{TiO}_2)$  sinteza je provedena u trajanju od 24 sata u kiseloj otopini  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kao oksidans koristio se APS.
- FTIR spektri pokazuju da sintetizirani polimerni nanokompoziti (1PANI/ $\text{TiO}_2$ , 5PANI/ $\text{TiO}_2$ , 10PANI/ $\text{TiO}_2$ , 15PANI/ $\text{TiO}_2$ , 20PANI/ $\text{TiO}_2$  i 25PANI/ $\text{TiO}_2$ ) sadrže karakteristične vibracijske vrpce za emeraldinski oblik PANI, čime se pokazalo da je PANI u kompozitima u vodljivom emeraldinskom obliku.
- Rezultati elektrovodljivosti upućuju da najmanju električnu otpornost pokazuju 15PANI/ $\text{TiO}_2$  i 20PANI/ $\text{TiO}_2$ , iz čega se zaključuje da je u navedenim kompozitima PANI najviše prekriva fotokatalitičku površinu  $\text{TiO}_2$ .
- Ispitivanje UV/Vis refleksije pokazalo je da uzorak 15PANI/ $\text{TiO}_2$  reflektira najmanje ulaznog zračenja u području od 400 do 800 nm što potvrđuje da je navedeni kompozit najbolje prekriven s PANI polimerom.
- Rezultati apsorpcije određeni s UV/Vis spektrometrom, tj. obezbojenje za proces adsorpcije RR45 bojila na polimerne nanokompozitne, na čisti PANI i na čisti  $\text{TiO}_2$ , pri  $\text{pH} = 4$ , pokazuju da je uzorak 15PANI/ $\text{TiO}_2$  adsorbirao najviše bojila. Navedena tvrdnja je u skladu s rezultatima UV/Vis refleksije, gdje je 15PANI/ $\text{TiO}_2$  zbog najviše prekrivenosti s PANI-om pokazao najmanji intenzitet refleksije.
- Fotokatalitičkom razgradnjom praćena je promjena koncentracije RR45 azo bojila u vodenoj suspenziji, promjenom apsorpcije na UV/Vis spektrometru. Najbolje rezultate obezbojenja RR45 azo bojila pokazali su polimerni nanokompoziti 10PANI/ $\text{TiO}_2$  i 15PANI/ $\text{TiO}_2$ . No, kako bi se utvrdilo koji uzorak (10PANI/ $\text{TiO}_2$  ili 15PANI/ $\text{TiO}_2$ ) ima bolju fotokatalitičku aktivnost, određena je desorpcija RR45 bojila s navedenih polimernih nanokompozita nakon solar fotokatalize ( $\text{pH} = 11$ ). Uzorak 10PANI/ $\text{TiO}_2$  adsorbira više RR45 bojila za vrijeme solar fotokatalize, što sugerira da ne mora nužno imati najbolja fotokatalitička svojstva.

- TOC analize uzoraka nakon fotokatalize pokazuje da je najviše ukupnog organskog onečišćenja uklonjeno pomoću polimernog nanokompozita 15PANI/TiO<sub>2</sub> čak 80% što je znatno bolje od ostalih kompozitnih fotokatalizatora i čistog TiO<sub>2</sub> katalizatora.
- Na temelju eksperimentalnih uvjeta sinteze kompozita i uvjeta fotokatalize, može se zaključiti da je najbolji PANI/TiO<sub>2</sub> sinergijski efekt uočen kada je početni maseni udio anilina za sintezu kompozita iznosio 15 % a pH otopine za katalizu bio 5.
- Prema tome, može se zaključiti da je najveća ocjena efikasnosti fotokatalitičke razgradnje azo bojila RR45 postignuta pri pH 4 kada je  $w(\text{ANI/TiO}_2) = 15 \%$ .

## 6. SIMBOLI

ANI – anilin

PANI – polianilin

TiO<sub>2</sub> – titanijev dioksid

APS - amonijev persulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)

RR45 – reactive red 45

$\lambda$  – valna duljina (nm)

A – apsorbancija

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

A<sub>0</sub> – početna apsorbancija

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

UV – ultraljubičasto zračenje

Vis – vidljiva svjetlost

## 7. LITERATURA

- 1) Gudelj, I., Hrenović, J., Landeka Dragičević, T., Delaš, F., Šoljan V., Gudelj, H., Azobojila, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, **62** (2011) 91-101.
- 2) Gerven, T. V., Mul, G., Moulijn, G., Stankiewicz, G., A review of intensification of photocatalytic processes, *Chemical Engineering and Processing*, **46** (2007) 781-789.
- 3) Styliidi, M., Kondarides, D. I., Verykios, X. E., Visible light-Induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Appl. Catal., B* **47** (2004) 189-201.
- 4) Choi, H., Al-Abed, S. R., Dionysiou, D.D., Stathatos, E., Lianos, P., TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, *Sustainability Science and Engineering*, **2** (2010) 229-254.
- 5) Parmon, V., Emeline, A. V., Serpone, N., Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis, **4** (2002) 91-131.
- 6) Lončarić-Božić, A., Napredne oksidacijske tehnologije, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014, 1-20.
- 7) Ibhaddon, A. O., Fitzpatrick, P., *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications*, **3** (2013) 189-218.
- 8) Prihod'ko, R. V., Soboleva, N. M., *Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment*, **2013** (2013) 1-8.
- 9) Papić, S., Napredne oksidacijske tehnologije, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014, 1-30.
- 10) Vujević, D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007, 48-54.
- 11) Banerjee, S., Pillai, S. C., Falaras, P., O'Shea, K. E., Byrne, J. A., Dionysiou, D. D., *New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis*, **5** (2014) 2543-2554.
- 12) Dabić, P., Novi anorganski materijali, Sol-gel procesi-novi materijali (predavanja), Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2008, 1-22.
- 13) Bakshshi, A. K., Bhalla, G., *Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century* **63** (2004) 715-728.



- 14) Shirakawa, H., Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch)X. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications **16** (1977) 578-580.
- 15) Kraljić Roković, M., Elektrokemija, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012, 1-14.
- 16) Jarm, V., Glosar razrednih imena polimera na osnovi kemijske strukture i molekularne arhitekture, Kem. ind. **61** (3) (2012) 145-176.
- 17) Song, E., Choi, J. W., Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing, **3** (2013) 498-523.
- 18) Burmas, B., Gergorić, M., Šarić, M., Priprava visokovodljivog polianilina za primjenu u savitljivim superkondenzatorima, Rad za rektorovu nagradu, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013, 13-15.
- 19) Stipanelov Vrandečić, N., Tehnološki procesi organske industrije (predavanja), Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2008, 15-32.
- 20) Gredelj, A., Organska sintetska bojila u odabranim proizvodima za osobnu higijenu – negativan utjecaj na zdravlje i okoliš, Rad za rektorovu nagradu, Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet Varaždin, 2013, 1-15.
- 21) Crnov, I., Gužvinac, A., Horvat, D., Vuger, N., Spektroskopija-vibrirajući atomi (FTIR, Raman), seminar, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet elektrotehnike i računarstva, 2015, 1-14.
- 22) [www.pbf.unizg.hr/content/download/18812/75260/.../1/.../TOC+ANALIZATOR.pdf](http://www.pbf.unizg.hr/content/download/18812/75260/.../1/.../TOC+ANALIZATOR.pdf) (pristup 28. lipnja 2016.)
- 23) Rajakani, P., Vedhi, C., Electrocatalytic properties of polyaniline-TiO<sub>2</sub> nanocomposites, Int. J. Ind. Chem, **6** (2015) 247-259.

## 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

*Ime i prezime:* Katarina Novaković

*Datum i mjesto rođenja:* 4.4.1988., Bjelovar, Republika Hrvatska

*e-mail:* kata.novakovic@gmail.com

### Obrazovanje:

- 2014.                      Diplomski studij ekoinženjerstva,  
Sveučilište u Zagrebu,  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- 2008. – 2014.            Preddiplomski studij ekoinženjerstva,  
Sveučilište u Zagrebu,  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- 2003.- 2007.            Opća gimnazija Bjelovar, Bjelovar