

Sinteza i karakterizacija nanokompozita polipirol/cinkov oksid

Husak, Andrea

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:149:983575>

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

Andrea Husak

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Andrea Husak

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOKOMPOZITA
POLIPIROL/CINKOV OKSID**

DIPLOMSKI R A D

Voditelj rada: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, FKIT

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ljerki Kratofil Krehula na stručnoj pomoći, korisnim savjetima i strpljenju prilikom izrade završnog rada.

Zahvaljujem svim djelatnicima Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na korisnim savjetima te susretljivosti i Vanji Gilja, mag. ing. oecoinj. na pomoći pri izvedbi eksperimentalnog dijela rada. Za UV/Vis karakterizaciju uzoraka kompozita zahvaljujem dr. sc. Stjepku Krehuli, višem zn. sur. Instituta „Ruđer Bošković“.

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

Zaručniku Danku, hvala ti što si bio uz mene kada je sve izgledalo nemoguće, što si daleke snove doveo do realnosti. Današnji dan ne bi imao smisao da nisi stao uz mene. Hvala tebi i tvojoj obitelji.

Isto tako, zahvaljujem svojim prijateljima koji su mi ove godine studiranja učinili nezaboravnima.

Rad je izrađen u sklopu projekta DePoNPhoto (IP-11-2013-5092) koji je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ), voditelj: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić.

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NANOKOMPOZITA POLIPIROL/CINKOV OKSID

SAŽETAK

U radu je provedena sinteza nanokompozita polipirol/cinkov oksid (PPy/ZnO), a reakcije polimerizacije monomera pirola u prisutnosti ZnO bile su različite duljine trajanja (90, 180 i 270 minuta).

Cilj rada bio je dobiti optimalnu količinu vodljivog polimera u kompozitnom materijalu koja će, u kombinaciji sa ZnO, omogućiti učinkovitu razgradnju organskih onečišćenja u vodi kako bi ih preveli u biorazgradljive spojeve ili ih u potpunosti mineralizirali. Djelotvornost vodljivih polimernih kompozitnih fotokatalizatora PPy/ZnO ispitana je tijekom fotokatalitičke razgradnje organskog azo bojila Reactive Red 45 na UV-A svjetlu. Metode koje su korištene za karakterizaciju kompozita PPy/ZnO bile su: FTIR spektroskopija, UV/Vis spektroskopija i pretražna elektronska mikroskopija (SEM). Uzorcima je određena i elektrovodljivost.

Iz rezultata je vidljivo da je u procesu razgradnje bojila Reactive Red 45 najučinkovitiji uzorak PPy/ZnO sintetiziran 90 min.

KLJUČNE RIJEČI

- Cinkov oksid
- Fotokataliza
- Kompoziti
- Polipirol

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE/ZINC OXIDE NANOCOMPOSITES

SUMMARY

This work involves a synthesis of polypyrrole/zinc oxide (PPy/ZnO) nanocomposites. Composites synthesis was carried out during a process of monomer pyrrole polymerization in the presence of ZnO with different polymerization time (90, 180 and 270 minutes).

The aim of the work was to get the optimal content of conductive polymer in the composite material which, in a combination with ZnO, will enable effective degradation of organic pollutants in water to make them biodegradable or completely mineralized. The effectiveness of conductive polymer composite photocatalyst PPy/ZnO is tested for photocatalytic decomposition of organic azo dye Reactive Red 45 under UV-A light. Methods used for characterization of PPy/ZnO composites were: FTIR spectroscopy, UV/Vis spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The electroconductivity of the samples was also determined.

The results show that in the process of Reactive Red 45 degradation the most effective photocatalyst is PPy/ZnO composite synthesized for 90 min.

KEY WORDS

- Composites
- Photocatalysis
- Polypyrrole
- Zinc oxide

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO..... | 3 |
| 2.1 Vodljivi polimeri..... | 3 |
| 2.1.1 Polipirol..... | 4 |
| 2.2. Polimerni kompoziti..... | 7 |
| 2.3. Cinkov oksid..... | 11 |
| 2.4. Fotokataliza..... | 13 |
| 2.5. Metode karakterizacije..... | 15 |
| 2.5.1 FTIR spektroskopija..... | 15 |
| 2.5.2 UV/VIS spektroskopija..... | 16 |
| 2.5.3 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)..... | 17 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 18 |
| 3.1. MATERIJALI..... | 18 |
| 3.2. PRIPREMA UZORAKA..... | 19 |
| 3.3.METODE KARAKTERIZACIJE..... | 19 |
| 3.3.1 FTIR spektroskopija..... | 19 |
| 3.3.2 UV/VIS spektroskopija..... | 20 |
| 3.3.3 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)..... | 20 |
| 3.3.4 Određivanje fotokatalitičke aktivnosti kompozita PPy/ZnO..... | 20 |
| 3.3.5 Analiza rezultata elektrovodljivosti..... | 21 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA..... | 22 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 32 |
| 6. SIMBOLI..... | 33 |
| 7. LITERATURA..... | 36 |
| ŽIVOTOPIS..... | 38 |

1. UVOD

Razvoj naselja i povećanje standarda života rezultiraju zagađenjem okoline, a među najteže oblike zagađenje svakako ubrajamo i zagađenje voda. Potrošnja vode za razne potrebe postaje sve veća što uzrokuje i porast količina otpadnih voda. Upotrijebljena voda onečišćena organskim i anorganskim tvarima ispušta se u vodotoke, jezera ili mora. Onečišćenja ugrožavaju biološku ravnotežu vodnih ekosustava, a ovisno o količini i vrsti onečišćenja, mogu dovesti u pitanje i njihov opstanak. Površinske vode napajaju podzemne vodonosne slojeve i tako obnavljaju zalihe podzemne vode koja je najvrijedniji izvor pitke vode za čovjeka. Narušena kakvoća površinske vode i sve veća potrošnja čiste podzemne vode ugrožavaju prirodne procese samopročišćavanja, odnosno kakvoću i opstanak izvora pitke vode. Zato je pročišćavanje otpadne vode već desetljećima nužnost koja daje poticaj istraživanju i razvoju novih tehnologija obrade.

Poznato je da najstariji ostatci kanala i dijelova za pročišćavanje otpadnih voda potječu čak iz 6000 godina prije n.e. Za vrijeme vladavine kralja Davida, Jeruzalem je imao sustav za odvodnju otpadnih voda sličan današnjoj kanalizaciji. Još u antičkim vremenima se pokušavalo pročititi otpadne vode upijanjem u porozna tla. Velike količine otpadne vode od stanovništva, industrija i oborinskih voda s urbanih površina odvodile su se u najbliži vodotok. Tako su se postizala dovoljna razrjeđenja pa se smatralo da je to najbolji i najjeftiniji način zbrinjavanja otpadne vode. Prvi uređaj za pročišćavanje vode za gradski vodovod Londona izgradio je James Simpson godine 1829.-1839., a radio je na principu procjeđivanja otpadne vode kroz pješčani filter. Početkom 19. stoljeća Engleska je bila zemlja s najvećim brojem stanovništva i najrazvijenijom industrijom. 1989. godine imenovana je Kraljevska komisija za uklanjanje otpadne tvari kojoj je bila zadaća utvrditi ključne pokazatelje koji određuju kakvoću vode te razvijati postupke pročišćavanja otpadne vode prije ispuštanja u vodotoke.

Briga za uklanjanje otpadnih tvari i otpadne vode još je uvijek jedna od važnih tema u današnjem društvu. Razvojem suvremenih instrumentalnih metoda moguće je detektirati prisutnost različitih organskih i anorganskih spojeva u vodi. O prisutnosti onečišćenja otpadnih voda saznaje se putem određenih fizičko-kemijskih pokazatelja kakvoće kao što su temperatura vode, prozirnost vode, boja, električna provodnost, pH, suspendiranost tvari, taložna tvar, biokemijska potreba za kisikom i kemijska potreba za kisikom.

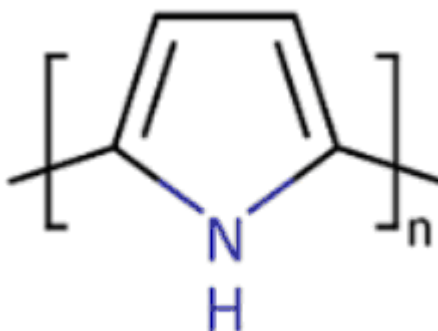
Cilj ovog rada bio je ispitati uvjete sinteze kompozita cinkovog oksida (ZnO) s vodljivim polimerom polipirrolom (PPy), s mogućom primjenom u fotokatalitičkom procesu razgradnje bojila RR45 koje je u radu korišteno kao modelno onečišćenje vode. Prisutnost vodljivog polimera omogućuje aktiviranje katalizatora ZnO koji je inače aktivan samo na ultraljubičastom (UV) svjetlu. Naime, apsorpcijom vidljivog dijela svjetla vodljivi polimer aktivira i predaje elektron u vodljivu vrpcu ZnO. Ovako započinje proces nastajanja hidroksilnih radikala koji zatim pokreću proces razgradnje organskog onečišćenja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Vodljivi polimeri

Intenzivan razvoj vodljivih polimera počeo je tek prije 15-ak godina godina, a do sada je toliko napredovao da postoji više od 25 vrsta takvih sustava. Na samom početku istraživanja vodljivih polimera glavni je cilj bio razumijevanje fundamentalnih procesa u njima dok je u današnje vrijeme glavni cilj istraživanja njihova tehnološka primjena. Razvija se novo područje mikroelektronike u kojoj se metali i poluvodiči nastoje zamijeniti polimerima. Izborom vrste polimera i njegovim dopiranjem pokriveno je područje od izolatora preko poluvodiča pa skoro do metala čime im je moguća tehnološka primjena vrlo široka.

Vodljivi polimeri kombiniraju svojstva konvencionalnih polimera (fleksibilnost u proizvodnji i lakoća sinteze) i metala (električna vodljivost, odlična električna i optička svojstva). Vodljivost je prvi puta primijećena kod poli(acetilena), ali on se teško sintetizira i nestabilan je na zraku pa su istraživanja rađena na poliheterocikličnim spojevima. Oni su postali najvažniji vodljivi polimeri zato što imaju visoku provodnost i dobru stabilnost, a najviše istraživani i primjenjivani vodljivi polimeri su polipirolo (slika 1.), polianilin i politiofeni.^[1]



Slika 1. Kemijska struktura polipirola ^[2]

Vodljivost je dobra zbog olakšanog prijenosa elektrona između polimernih lanaca. Polimerna struktura sadrži konjugirani „kostur“ koji se sastoji od naizmjeničnih jednostrukih i

dvostrukih veza koje sadrže kemijski jake lokalizirane σ -veze. Dvostruke veze uz σ -veze sadrže još i slabije, manje lokalizirane π -veze čije se p-orbitale međusobno preklapaju. Preklapanje p-orbitala pokazuje da elektron ne pripada samo jednom atomu, već više njih što omogućuje lakši prelazak elektrona između atoma. Konačni faktor vodljivosti takvih polimera je dopant (najčešće anion) koji je potreban za neutralizaciju naboja. Kada je polimer izložen električnom potencijalu, dopanti se počinju kretati unutar polimernog lanca i tako narušavaju stabilnost polimernog „kostura“ i na taj način prenose naboj. [3]

2.1.1. Polipirol

Važnost vodljivih polimera kao materijala za primjenu počela je otkrićem znanstvenika Shirakawe, MacDiarmida i Heegera koji su poliacetilen (P(Ac)) izložili parama joda i na taj način proizveli P(Ac) visoke vodljivosti. Tako se otvorio put sintezi vodljivih organskih materijala. Poliacetilen je u početku bio najproučavaniji vodljivi polimer sa znanstvenog i praktičnog stajališta. Međutim, zbog kemijske nestabilnosti na zraku, zanimanje za poliacetilen bilo je ograničeno na znanstvene aspekte. Daljnji pomak tom radu dao je Diaz koji je detaljnije objasnio elektrokemijsku polimerizaciju pirola koju je već prije opisao dall'Ollio. Polianilin, polipirol i politiofen ostali su najviše proučavani vodljivi polimeri. Polipirol je jedan od najistraživanijih vodljivih polimera. Koristi se u različitim područjima: za proizvodnju gorivih ćelija, sredstava za zaštitu od korozije, zaslona računala, mikrokirurških alata, biosenzora te kao biomaterijal za živčano tkivo, umjetne vene i sl. [3]

Svojstva polipirola:

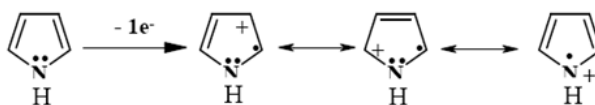
- dobra kemijska stabilnost u vodi i na zraku
- dobra vodljivost u fiziološkim uvjetima
- biokompatibilnost: u strukturu se mogu ugraditi određene bioaktivne molekule kako bi se poboljšala njegova biokompatibilnost
- mogućnost sinteze pri sobnoj temperaturi u različitim vrstama otapala (uključujući i vodu)
- nije termoplast što znači da se jednom dobivena struktura ne može dalje mijenjati te je netopljiv nakon sinteze
- podražljivost na različite stimulacije što olakšava dinamičku kontrolu njegovih svojstava promjenom električnog potencijala

- može se postići visoka specifična površina materijala s različitom poroznošću ^[4]

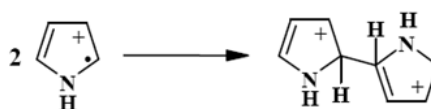
Vodljivi polimeri mogu se sintetizirati i dopirati kemijskim ili elektrokemijskim putem. U oba slučaja, istovremeno se zbiva oksidacija monomera, polimerizacija i dopiranje polimera. **Kemijskom polimerizacijom** dobivaju se polimeri u obliku amornog praha, a elektrokemijskom polimerizacijom nastaje polimerni sloj na anodi. Prednost ovakvog načina sinteze je što se može primijeniti na proizvodnju svih vodljivih polimera, a nedostatak je niža provodljivost takvih polimera. Provodljivost polimera dobivenih kemijskom sintezom iznimno ovisi o odabiru i čistoći otapala, koncentraciji reagensa, izboru oksidansa, vremenu reakcije, temperaturi, brzini miješanja itd. Ovakav način sinteze nepouzdan je te je teško dobiti vodljive polimere ponovljivih svojstava.

Pri kemijskoj sintezi polipirola monomer pirol potrebno je oksidirati da bi nastao kationski radikal (Slika 2a.) koji reagira s neutralnim monomerom (Slika 2b.). Reakcija je popraćena reakcijama deprotonacije i oksidacije (Slika 2c.) pri čemu nastaje dimer (oligomer dvaju monomera).

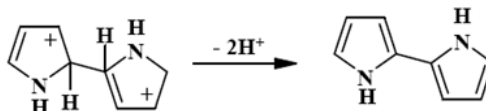
a) Oksidacija monomera pri čemu nastaje radikal kation:



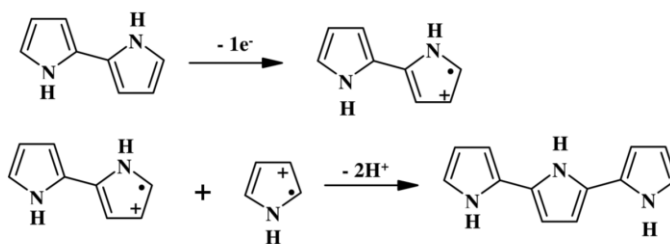
b) Reakcija dvaju radikal kationa:



c) Deprotonacija:



d) Propragacija lanca:



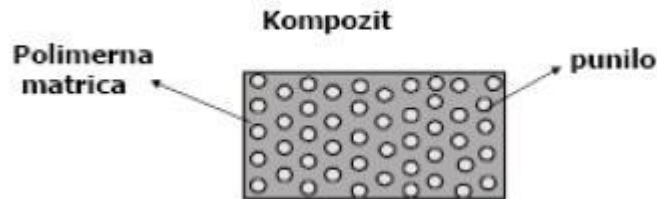
Slika 2. Kemijska sinteza polipirola

Nastali je dimer oksidiran zbog čega nastaje dimerski kationski radikal koji reagira s neutralnim monomerom pri čemu nastaje trimer (oligomer triju monomera) (Slika 2d). Reakcija se dalje nastavlja te dolazi do rasta polimernog lanca. Polipirol je nakon sinteze krh materijal. Da bi mu se poboljšala fleksibilnost, može se depozirati na sloj poliestera, npr. poli(etilen-tereftalata).^[5]

Elektrokemijska polimerizacija zahtijeva primjenu struje odnosno elektroda koje moraju biti smještene unutar otopine koja sadrži: monomer, otapalo i dopirajuće sredstvo. Ovom metodom dolazi do depozicije polimera na elektrodu u obliku tankog filma (debljina manja od 20 nm). Debljina i morfologija filma mogu se kontrolirati pomoću temperature, otapala, jačine struje i odabirom elektroda. Električna struja omogućuje depoziciju i oksidaciju monomera na pozitivnoj radnoj elektrodi. Elektrokemijska polimerizacija može se primijeniti za sintezu samo onih polimera čiji monomeri mogu podleći oksidaciji u prisustvu električnog potencijala. Nedostaci elektrokemijske polimerizacije vodljivih polimera: koncentracija bioaktivnih molekula koje se mogu ugraditi je ograničena, oblik i količina polimernog filma ovisi o obliku i veličini elektrode što otežava postupak izrade kompozita s vodljivim polimerima.^[6]

2.2. Polimerni kompoziti

Kompozitni materijali ili kompoziti nastaju spajanjem dvaju ili više materijala različitih svojstava s jasnom granicom između njih, a rezultat je dobivanje materijala takvih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe ili poboljšanje postojećih svojstava. Sastoje se od jedne kontinuirane faze (matrice) i jedne ili više diskontinuiranih faza (punila/ojačavala) (Slika 3.).^[7]



Slika 3. Prikaz polimernog kompozita

Svojstva kompozita ovise o svojstvima matrice i ojačala, veličini i rasporedu ojačala, volumnom udjelu komponentata, obliku komponentata, prirodi i jakosti veze među konstituentima. Polimerne matrice s obzirom na ponašanje pri visokim temperaturama mogu biti plastomerne ili duromerne.

Uloga matrice:

- povezivanje punila
- raspodjela i prijenos opterećenja na punilo
- zaštita punila od vanjskih utjecaja
- uklanjanje smičnog naprezanja kompozita

Uloga punila:

- poboljšanje mehaničkih svojstava kompozitnih materijala
- smanjenje cijene sirovine ili proizvoda

Toplinska stabilnost kompozita najčešće se istražuje termogravimetrijskom analizom (TGA) kojom se prati promjena mase s porastom temperature. Ukoliko se provodi u struji inertnog plina, govorimo o neoksidacijskoj degradaciji, a oksidacijska se degradacija provodi u struji kisika ili zraka. Dodatak nanopunila (ovisno o nanokompozitnom sustavu) može

smanjiti/povećati toplinsku stabilnost ili imati kompleksan utjecaj ovisno o različitim faktorima sustava.

Razgradnja polimernih materijala svaki je proces koji umanjuje uporabna svojstva polimernog materijala. Razgradnja je posljedica promjena u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi, a može biti izazvana kemijskim ili fizičkim čimbenicima. Obzirom na različite čimbenike (toplina, kisik, ozon, biološki čimbenici...) razlikujemo i različite tipove razgradnje: toplinska, oksidacijska, kemijska, mehanička itd.

Najčešći tip razgradnje je kemijski, cijepanjem primarnih ili sekundarnih valentnih veza. Razgradnja je ireverzibilna, a mehanizmi razgradnje su: cijepanje osnovnog lanca, cijepanje bočnih lanaca vezanih za osnovni lanac i ionska katalizacija bočnih skupina (lanaca).

Toplinska razgradnja događa se uslijed velike koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekula u jednoj od njenih kemijskih veza. Da bi došlo do kidanja veze, za većinu polimernih materijala potrebna je energija pri 200 - 300 °C. Toplinsko cijepanje može se odvijati po različitim reakcijskim mehanizmima, a uvijek rezultira nastajanjem niskomolekulskih produkata, molekulskih lanaca s nezasićenim krajnjim skupinama te granatim i umreženim strukturama.

Termooksidacijska razgradnja toplinski je proces razgradnje iniciran u prisutnosti kisika brzom oksidacijom. Odvija se pri temperaturama nižim od onih za toplinsku razgradnju. [8]

Razlikuju se kompoziti ojačani vlaknima (kratka ili kontinuirana) i kompoziti ojačani česticama punila. Kompoziti ojačani vlaknima djelotvorniji su od kompozita ojačanih česticama. Vlakna mogu biti kratka (viskeri, vlakna ili žice) i kontinuirana (jednosmjerno ili dvosmjerno). Najčešće korištena vlakna su staklena, aramidna i ugljična vlakna.

Staklena vlakna najjeftinija su i najčešće korištena vlaknasta ojačavala. Kompoziti koji su ojačani staklenim vlaknima, koriste se za trupove kućišta vozila, cijevi, plovila, spremnike i slično. Dobivaju se iz jeftinih sirovina za staklo: kremenog pijeska, vapnenca, borne kiseline i različitih mineralnih dodataka.

Aramidna vlakna (Kevlar) vlakna su velike rastezne čvrstoće i modula te odlične otpornosti na visoke temperature. Koriste se u proizvodnji guma, zaštitne opreme (neprobojni prsluci), užadi i slično. Podložna su degradaciji u prisutnosti jakih kiselina i baza, ali prema drugim otapalima relativno su inertna.

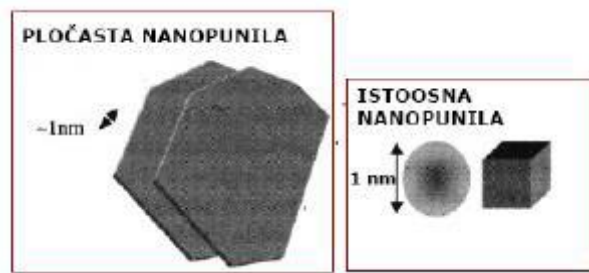
Ugljična vlakna imaju višu cijenu u odnosu na prethodne, a koriste se uglavnom za proizvodnju visokozahtjevne opreme (dijelovi zrakoplova, sportska i vojna oprema). Razvijena su zbog potrebe za vlaknima veće čvrstoće i modula od staklenih vlakana, a

najčešće se proizvode toplinskom obradom poli(akrilonitrila) (PAN) ili rejona (regenerirane celuloze).

Temeljna podjela kompozita, prema vrsti materijala matrice:

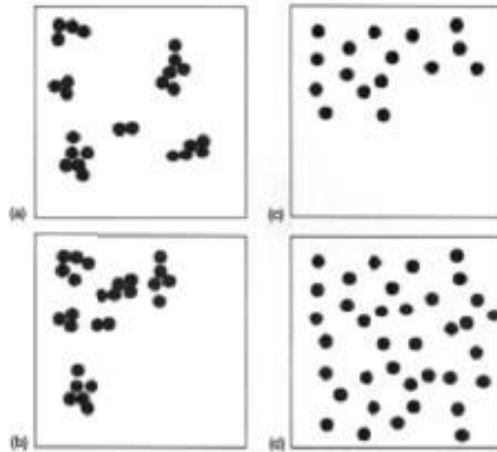
- polimerni (PMC, polymer matrix composite)
- metalni (MMC, metal matrix composite)
- keramički (CMC, ceramic matrix composite) ^[9]

Polimerni nanokompoziti sadrže punila ili ojačavala kojima je barem jedna dimenzija nanometarske veličine. Nanokompoziti se mogu pripremiti na dva načina: umješavanjem nanopunila u matricu ili monomer iz kojeg će matrica nastati ili nastajanjem punila unutar matrice. Nanopunila se prema obliku mogu podijeliti na: nanopraške (CaCO_3), lističaste minerale (glina, grafen) i nanocjevčice (ugljkove nanocjevčice). ^[10]



Slika 4. Različita nanopunila

Primarni cilj u pripremi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela čestica punila (homogenost) i dispergiranost punila (aglomeriranost). Da bi nanokompoziti imali dobra svojstva, nanopunila moraju biti dobro raspršena da ne dođe do aglomeracije što znači da svaka nanočestica punila mora biti okružena matricom. Dobru disperziju nanočestica jako je teško postići, zato što su nanočestice jako male i imaju veliku specifičnu površinu (Slika 5.).



Slika 5. Različite dispergiranosti i raspodjele punila u polimernoj matrici
 a) dobra raspodjela i slaba dispergiranost, b) slaba raspodjela i slaba dispergiranost
 c) slaba raspodjela i dobra dispergiranost, d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost

Najčešći način pripreme nanokompozita je umješavanjem, iako takav način pripreme ima određene nedostatke. Najkritičniji parametar procesa proizvodnje kompozita s nanocjevčicama je postizanje dobre dispergiranosti i raspodijeljenosti: teško je postići da faza bude nanometarskih dimenzija jer nastaju aglomerati koje je teško razbiti i zato je najčešći rezultat pripreme nanokompozita zapravo mikrokompozit punjen aglomeratima nanočestica. Nakupine punila ne poboljšavaju svojstva kompozita, već predstavljaju defekte na kojima se inicira popuštanje. Nečistoće također predstavljaju defekte na kojima se inicira popuštanje i smanjuju učinkovitost kojom nanocjevčice prenose naprezanje kroz sustav. Da bi se spriječila aglomeracija, površina nanočestica modificira se agensima za spajanje (organsko-anorganske molekule) koji mogu pospješiti adheziju na međupovršini nanočestice i matrice. Najčešće korišteni agensi su silani jer imaju centralni atom silicija na koji su povezane dvije reaktivne skupine (organska i anorganska) koje se vežu na česticu punila odnosno s polimerom.

Razlog upotrebe nanopunila je što se za isti volumni udio punila postiže puno veći dodir punila i matrice te time raste udio međufaze u kompozitnom materijalu, a to vodi do boljih uporabnih svojstava. Prednost nanokompozita u odnosu na konvencionalne kompozite: povišena čvrstoća i krutost te poboljšana nepropusnost koja pridonosi smanjenju gorivosti jer pridonosi otežanoj difuziji produkata gorenja te se na taj način usporava gorenje. ^[11]

2.3. Cinkov oksid

Cink(II)-oksid (Slika 6.) bijela je, praškasta, čvrsta tvar gotovo netopljiva u vodi, ali se otapa u kiselinama i lužinama s kojima gradi soli. ZnO mijenja boju iz bijele u žutu kada se zagrije, a kada se ohladi, ponovo postaje bijel, osjetljiv je na svjetlost. Koristi se kao pigment u bojama, a kako apsorbira UV svjetlost, ima raširenu primjenu i u kremama i losionima za sunčanje.



Slika 6. Cink(II)-oksid

ZnO se također puno koristi kao katalizator u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama i zaslužuje puno pažnje zbog dobrih osobina koje pokazuje u degradaciji i mineralizaciji organskih zagađivača. Kako ZnO posjeduje skoro identičnu energiju energetske vrpce (3,2 eV) kao i TiO₂, može se reći da je njegov fotokatalitički kapacitet sličan onome koji posjeduje TiO₂. ZnO posjeduje jedan veliki nedostatak: kada se ozračuje UV svjetlošću, dolazi do njegove fotokorozije i ova pojava je jedan od glavnih razloga koji dovodi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti ZnO u vodenim otopinama. Međutim, usprkos ovom fenomenu, neka istraživanja potvrđuju da ZnO pokazuje bolju efikasnost od TiO₂ u fotokatalitičkim degradacijama nekih boja u vodenim otopinama. ^[12]

Utjecaj početne koncentracije reaktanata

Početna koncentracija reaktanata ima veliki utjecaj na efikasnost heterogene fotokatalize, a može se predstaviti Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetičkim modelom koji pokazuje ovisnost brzine degradacije o početnoj koncentraciji reaktanata. Jednadžba dobro opisuje heterogenu fotokatalizu u slučaju kada se ona odvija na površini čestica katalizatora. Kako oksidacijski proces odmiče, sve manja i manja površina čestica ZnO pokrivena je supstratom

jer se onečišćenje degradira. Kod potpunog razlaganja, brzina degradacije je nula i smanjenje brzine degradacije očekivano je s povećanjem vremena zračenja.

Povećanje početne koncentracije onečišćenja uzrokuje smanjenje brzine reakcije. To se događa zato što koncentracija onečišćenja sve više raste i više organske tvari se adsorbira na čestice ZnO, ali intenzitet svjetlosti i vrijeme zračenja ostaju isti.

Utjecaj početne koncentracije katalizatora

Povećanjem koncentracije katalizatora povećava se i brzina reakcije, najveća brzina razlaganja postiže se pri određenoj koncentraciji katalizatora, a pri većim koncentracijama katalizatora od optimalne dolazi do smanjenja brzine reakcije. Brzina fotodegradacije raste s povećanjem koncentracije katalizatora sve dok se ne postigne optimalna koncentracija koja ovisi o uvjetima u reaktoru i geometriji reaktora. Teorijski, povećanje koncentracije katalizatora ne bi trebalo utjecati na efikasnost fotokatalize iz razloga što je sva dostupna svjetlost već iskorištena, ali u praksi prevelika koncentracija ZnO može dovesti do pojave agregacije čestica katalizatora što dovodi do smanjenja broja aktivnih mjesta na površini katalizatora.

Utjecaj pH vrijednosti

Smanjenje fotokatalitičke razgradnje u kiseloj sredini može biti izazvano razgradnjom ZnO u kiseloj sredini. Za ZnO je karakteristično da je početna brzina reakcije mala pri niskim ili visokim pH vrijednostima. ZnO pokazuje amfoterno ponašanje, odnosno u kiselim sredinama reagira s kiselinama i daje odgovarajuće soli, a u lužnatim sredinama može reagirati s bazama i formirati komplekse.

Utjecaj intenziteta svjetlosti

Povećanjem intenziteta svjetlosti povećava se stupanj fotodegradacije i postotak obezbojavanja onečišćenih voda.

Utjecaj temperature reakcije

Heterogena fotokataliza koja se događa u prisutnosti ZnO ne ovisi o temperaturi, ali povećanje temperature reakcije može poboljšati efikasnost reakcije. Ovisnost brzine reakcije fotokatalize o temperaturi može se prikazati Arrheniusovom jednadžbom. Temperaturni optimum za heterogene fotokatalitičke reakcije nalazi se u intervalu od 20 do 80 °C pri čemu

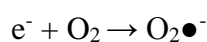
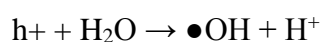
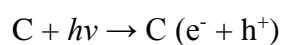
nije potrebno dodatno zagrijavanje jer se reakcija aktivira pomoću fotona svjetlosti i normalno se može odvijati na sobnoj temperaturi. [13]

2.4. Fotokataliza

Fotokataliza je kombinacija fotokemijskih i katalitičkih reakcija. Fotokatalizator je materijal koji djeluje kao katalizator (ubrzava kemijsku reakciju) kad je izložen svjetlu. Tijekom reakcije fotokatalize dolazi do fotokemijske transformacije molekula u strukture manje molekulske mase što je obično praćeno procesom oksidacije. Fotokatalizator djeluje samo na površini i ne može razgraditi tvari koje nisu blizu površine. Djelovanje fotokatalizatora proporcionalno je količini svjetla (UV) i području koje prima svjetlo. Fotokataliza se primjenjuje u pročišćavanju onečišćenih voda gdje dolazi do raspada tvari na neškodljive tvari, odnosno dolazi do potpune mineralizacije onečišćenja uz upotrebu UV ili sunčevog svjetla. Prednost takvog procesa: nema dodatnih kemikalija, moguć je rad na sobnoj temperaturi i cijena postupka je niska. [14]

Fotokatalitička degradacija označava cikličke fotoprocese u kojima se, na primjer, pesticidi fotodegradiraju, ali spontana regeneracija katalizatora koja se kontinualno događa dozvoljava daljnju degradaciju pesticida sve dok se sav supstrat, tj. pesticid ne razori. U fotokatalitičkim procesima najviše se koriste UV svjetlost, sunčeva svjetlost, simulirana sunčeva svjetlost, a izvori svjetlosti najčešće su živine lampe, ksenonove lampe i simulatori sunčeve svjetlosti. Kao fotokatalizatori koriste se: TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , Fe_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 i WO_3 . Od navedenih katalizatora najčešće se koriste TiO_2 i ZnO u obliku prahova, suspenzija ili nanoseni na nekim nosačima, na primjer na zeolitnim nosačima. Katalizatori TiO_2 i ZnO mogu se koristiti sami ili zajedno s O_2 , O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Heterogena fotokataliza odvija se na sobnoj temperaturi, a kisik neophodan za reakciju dobiva se iz atmosfere. Onečišćivala se adsorbiraju na površini katalizatora pa se pod utjecajem svjetlosti razgrađuju i konačni produkti nastaju CO_2 , voda i mineralne soli koji se desorbiraju s površine katalizatora što omogućava njegovo recikliranje. Osnovne jednadžbe heterogene katalize su sljedeće:



Nedostatak fotokatalitičkog procesa je što čestice katalizatora moraju biti uklonjene filtracijom, a to je spor i skup postupak i potrebni su specijalni mikrofilteri. Predložena je i sedimentacija čestica kao alternativna metoda.

Heterogena fotokataliza je primjena TiO_2 pod UV svjetlom i najčešći je oblik fotokatalitičkog procesa. Temelji se na adsorpciji fotona koji ima energiju veću od 3.2 eV (valne duljine niže od $\sim 390\text{nm}$) i to rezultira pobuđivanjem koje je povezano s pojavom razdvajanja naboja te nastaje prazna vrpca. Kada se poluvodiči ozrače energijom većom nego što je energija njihove prazne vrpce, dolazi do nakupljanja pobuđenih elektrona (koji sadrže visoku energiju) te nastanka šupljina. To dovodi do promocije elektrona vodljive vrpce (e_{VV^-}) i nastanka praznine u valentnoj vrpci (h_{VV^+}). h_{VV^+} i e_{VV^-} jaki su oksidirajući i reducirajući agensi pri čemu h_{VV^+} reagira s organskim komponentama te dolazi do oksidacije istih uz konačne produkte CO_2 i H_2O . h_{VV^+} može u reakciji s vodom oksidirati organske komponente tvoreći radikal $\bullet\text{OH}$. Nastali radikal ima drugi po jačini oksidacijski potencijal (ispred njega je samo fluoridni ion) koji iznosi 2.80 V. S obzirom na elektrofilnu prirodu $\bullet\text{OH}$ radikala, on može neselektivno oksidirati gotovo sve organske molekule bogate elektronima uz eventualnu transformaciju tih molekula u CO_2 i H_2O . Vodljiva vrpca može reagirati s O_2 tvoreći anionski radikal superoksid $\text{O}_2^{\bullet-}$. Daljnje reakcije mogu voditi do stvaranja hidrogen peroksida koji potom mogu voditi do formiranja $\bullet\text{OH}$ radikala.

Za uspješnu fotokatalitičku degradaciju organskih zagađivača, procesi redukcije kisika i oksidacije zagađivača moraju se odvijati simultano da bi se izbjeglo nakupljanje elektrona u vodljivoj vrpci te na taj način smanjio stupanj rekombinacije e_{VV^-} i h_{VV^+} .^[15]

2.5. Metode karakterizacije

Različite metode karakterizacije upotrebljavaju se da se odredi mogućnost primjene polimernih materijala te njihova svojstva. Karakterizacija polimernih materijala podrazumijeva primjenu različitih postupaka i metoda s ciljem opisivanja polimera (kemijski sastav, strukturna građa lanca, veličina i raspodjela molekulskih masa, kristalnost, amorfnost i morfologija). Za većinu metoda moramo pripremiti uzorak određenog oblika i zadanih dimenzija. Za toplinsku karakterizaciju materijala koristi se više metoda koje se razlikuju prema svojstvima koja se mjere: diferencijalna termička analiza (DTA) – mjeri se razlika temperature, diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) – mjeri se razlika topline, termogravimetrijska analiza (TGA) – mjeri se gubitak mase. Navedene metode služe kao dopunske metode za detaljnije karakteriziranje već poznatih uzoraka. Vrlo su prikladne za određivanje svojstava kao što su talište, staklište, toplinski kapacitet, toplinska postojanost materijala, itd.

Spektroskopske metode primjenjuju se za identifikaciju polimernih materijala. Najčešće korištene spektroskopske metode su: infracrvena spektroskopija (IR), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR), nuklearna magnetska rezonancija (NMR) te ultraljubičasta (UV) spektroskopija. ^[7]

2.5.1. FTIR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija, IR (engl. infra-red spectroscopy) i infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, FT-IR (engl. Fourier transform infra-red spectroscopy) daju informacije o kemijskom sastavu uzoraka te omogućuju praćenje određenih kemijskih reakcija i procesa kao što su sinteza i degradacija polimera.

Metode pripreme čvrstih uzorka za FTIR spektroskopiju ovise o prirodi ispitivane tvari. Za dobivanje tableta usitnjeni se i homogenizirani uzorak miješa s KBr-om u tarioniku, preša u kalupu iz kojeg se evakuirao zrak te se dobije potpuno prozirna tableta. Za dobivanje paste usitnjeni čvrsti uzorak pomiješa se s 1-2 kapi kapljevine pogodnog ineksa loma (najčešće parafinskog ulja). Za pripremu polimernih uzoraka pogodni su filmovi koji se mogu pripremiti na više načina (izlivanjem otopine uzorka na ravnu podlogu, vrućim prešanjem uzorka, rezanjem materijala). Kapljeviti uzorci i otopine ispituju se tako da se kap kapljevine raspoređi između dvije NaCl pločice. Plinovi se ispituju u plinskim ćelijama. ^[16]

IR područje odgovara energiji koja u molekuli izaziva vibracije veza između različitih atoma. Spoj izložen zračenju, uz kontinuiranu promjenu njegove valne duljine, apsorbira u spektrometru upadno zračenje koje po energiji odgovara pojedinim molekulskim vibracijama. Spektrometar obično obuhvaća područja apsorpcija valnih brojeva od 500 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} . Dio infracrvenog spektra između valnih brojeva 1200 i 1400 cm^{-1} služi za otkrivanje funkcionalnih skupina u organskim spojevima. Naziva se područjem funkcionalnih skupina jer je apsorpcija većine funkcionalnih skupina kod tih valnih duljina karakteristična i razmjerno stalna. U području infracrvenog spektra valnih brojeva manjih od 1600 cm^{-1} pojavljuje se puno signala koji su posljedica vibracija savijanja u molekuli te nekih gornjih tonova ili kombinacija (osim nekoliko karakterističnih vibracija rastezanja jednostrukih veza). Signali karakteriziraju određeni spoj pa se o tom dijelu spektra često govori kao o području otisaka prstiju. ^[17]

Signali istežanja C-veza su u sljedećim područjima:

- C–C, C–O, C–N $1300 - 1800\text{ cm}^{-1}$
- C=C, C=O, C=N, N=O $900 - 2000\text{ cm}^{-1}$
- CRC, CRN $2300 - 2000\text{ cm}^{-1}$
- C–H, O–H, N–H $3800 - 2700\text{ cm}^{-1}$

Danas se uglavnom koriste instrumenti za infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom (FT-IR), zbog bržeg snimanja i bolje rezolucije u odnosu na IR spektroskopiju. FT-IR-om se snima spektar cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. Izvor svjetlosti je polikromatski i mijenjanjem optičkog puta svjetlosti dolazi do interferencije za određene frekvencije. Interferogram kao funkcija pomaka preračuna se Fourierovom transformacijom u infracrveni spektar koji je funkcija frekvencije. ^[18]

2.5.2 UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektroskopija instrumentalna je metoda karakterizacije koja kao medij koristi ultraljubičasti i vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja. Ultraljubičasto zračenje (UV prema eng. ultraviolet) obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od

one koje ima vidljiva svjetlost, ali većim od onih koje imaju neke X-zrake. UV svjetlost u području je valnih duljina od 200 do 400 nm dok je Vis dio spektra u području valnih duljina od 400 do 800 nm.

UV/Vis spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla (I_0). Širenjem elektromagnetskog zračenja kroz neko sredstvo, intenzitet zračenja opada zbog apsorpcije tako da će uzorak apsorbirati samo zračenje određene frekvencije, koja odgovara energiji točno određene veze u spoju dok će ostalo zračenje proći nesmanjenog intenziteta.

Prema Beer-Lambertovom zakonu vrijedi da je apsorbancija jednaka [1]:

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon cL \quad [1]$$

gdje je: A apsorbancija, I_0 intenzitet upadnog svjetla, I intenzitet propuštenog svjetla, ϵ molarna apsortivnost (L/molcm), c koncentracija tvari u uzorku (mol/L) i L duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost (cm).

UV spektroskopija koristi se za kvantitativno određivanje različitih tvari npr. prijelaznih metala, visoko konjugiranih organskih tvari i bioloških makromolekula. Koristi se za identifikaciju nepoznatih komponenata u uzorku, za praćenje procesa degradacije polimera, određivanja aditiva i stabilizatora. Zbog relativno uskog ograničenog područja elektromagnetskog zračenja (EMZ) koje koristi ova tehnika, samo djelomično je pogodna metoda za karakterizaciju polimera. ^[17]

2.5.3 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

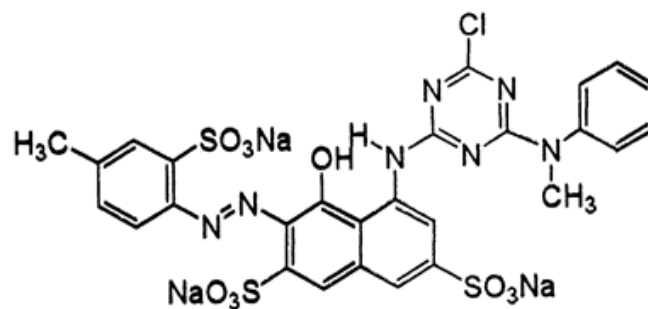
Pretražni elektronski mikroskop tip je elektronskog mikroskopa koji je sposoban stvarati slike površine snimanih uzoraka s visokom rezolucijom. SEM slike (SEM - engl. scanning electron microscopy) imaju karakteristični trodimenzionalni prikaz i korisne su za proučavanje površinske strukture uzorka. Pretražni elektronski mikroskop stvara trodimenzionalnu sliku uzorka detekcijom sekundarnih elektrona emitiranih s površine uzorka zbog pobuđenja uzrokovanog upadom elektronskog snopa. SEM-om se postiže rezolucija do 100 nm, a prednost SEM tehnike nad TEM tehnikom u jednostavnoj je pripremi uzorka za analizu. Pretražna elektronska mikroskopija, u odnosu na transmisijsku, daje više podataka (površina, mikropore, kristalne plohe i bridovi itd.) zbog trodimenzionalnog prikaza. ^[19]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su sljedeće kemikalije:

- **Pirol monomer:**
 - Proizvođač: Acros organics, New Jersey, SAD
 - Molekulska masa: 67,09 g/mol
- **Željezov klorid (FeCl₃):**
 - Proizvođač: Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
 - Molekulska masa: 162,2 g/mol
- **Demineralizirana voda** – pripremljena na uređaju za ultračistu vodu Milli-Q Millipore
- **Natrijev klorid (NaCl):**
 - Proizvođač: Merck KGaA, Njemačka
 - Molekulska masa: 58,44 g/mol
- **Cinkov-oksidi, ZnO**
 - Proizvođač: Sigma-Aldrich, Sjedinjene Američke Države
 - Molekulska masa: 81,40 g/mol
 - Veličina čestica: <100 nm
 - Specifična površina: 15-25 m²/g
- **Reactive Red 45 (RR45):** C. I. Reactive Red 45, C.I.18209, reaktivno organsko azo bojilo
 - Proizvođač: Ciba-Geigy, Švicarska
 - Molekulska formula: C₂₇H₁₉C₁N₇Na₃O₁₀S₃
 - Molekulska masa: 802.10 g/mol



Slika 7. Strukturna formula Reactive Red (RR45) bojila

3.2. PRIPREMA UZORAKA

Kompozit polipirol/ZnO (PPy/ZnO) sintetiziran je iz 50 mL monomera pirola (Py) u prisustvu 0,85g ZnO uz dodatak željezova klorida (FeCl_3 , 0,3M) kao oksidansa. Uzorci PPy pripremljeni su uz omjer koncentracija monomera i oksidansa 1:1. Uvjeti sinteze bili su: temperatura 5°C koja se održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, a vrijeme sinteze bilo je 90, 180 i 270 min uz neprekidno miješanje polimerizacijske smjese u reaktoru, 250 o/min.

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. FTIR spektroskopija

Karakterizacija ZnO i uzoraka kompozita PPy/ZnO provedena je FTIR spektrofotometrom *Spectrum One, Perkin Elmer*, u području valnih brojeva od 4000 do 450 cm^{-1} . Uzorci su za analizu pripremljeni u obliku pastila s KBr-om.



Slika 8. Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometar

3.3.2. UV/Vis spektroskopija

UV–Vis spektri praškastih uzoraka PPy/ZnO kompozita snimljeni su pri 20 °C korištenjem spektrofotometra *Shimadzu UV–Vis–NIR (model UV-3600)* s integriranom sferom. Kao referentni materijal korišten je barijev sulfat.

Organsko bojilo, Reactive red (RR45) koristilo se kao modelno onečišćenje vode te je njegova katalitička razgradnja s pripremljenim kompozitima praćena UV/Vis spektrofotometrom *Perkin Elmer Lambda EZ 201*. Kako RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži –N=N– grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom $\lambda_{\max} = 542$ nm, njezina se razgradnja može pratiti promjenom koncentracije bojila u vodi promjenom apsorbancije.



Slika 9. UV/Vis spektrofotometar

3.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Ispitivanje morfologije pripremljenih uzoraka provedeno je pretražnim elektronskim mikroskopom *Tescan VEGA 3 SEM*. Uzorci za snimanje nanoseni su na ljepljivu traku koja se nalazi na nosaču uzorka, a zatim je njihova površina presvučena vrlo tankim slojem zlata.

3.3.4. Određivanje fotokatalitičke aktivnosti

Kao modelno onečišćenje korištena je azo-boja *C.I. Reactive Red 45 (RR45)*, bez prethodnog pročišćavanja. Modelna otpadna voda dobivena je otapanjem 30 mg boje RR45 u 1 litri deionizirane vode (vodljivost $< 1 \mu\text{S cm}^{-1}$).

Svi su eksperimenti provedeni u staklenom reaktoru, uz 75 ml modelnog onečišćenja i 75 mg katalizatora. Kao izvor UV zračenja korištena je UV lampa (UV-A, 400 – 315 nm, UVP-Ultra Violet Products, Cambridge) koja je bila položena vertikalno u kvarcnu kivetu pa u reaktor s modelnim onečišćenjem.

Razgradnja boje RR45 praćena je UV/Vis spektrofotometrom Perkin Elmer Lambda EZ 201, mjerenjem apsorbancije u vidljivom dijelu spektra, praćenjem promjena valne duljine karakteristične za boju RR45 (max = 542 nm). Alikvoti uzoraka uzimani su svakih 15 minuta i mjerena je apsorbancija na UV/Vis spektrofotometru.

Prije određivanja fotokatalitičke aktivnosti ispitana je adsorpcija azo bojila Reactive Red RR45 na površinu katalizatora. Postupak je proveden tako da je u čašu od 100 mL stavljeno 75 mL onečišćene vodene otopine i to je ostavljeno stajati 90 minuta u mraku. Proces je vođen pri pH vrijednostima 4,40, 6,50 i 8,90. Svakih 15 minuta uzimani su alikvoti uzoraka i podvrgnuti su određivanju apsorbancije na UV/Vis spektrofotometru.

3.3.5. Određivanje elektrovdljivosti

Sintetiziranim je uzorcima električna otpornost određena na instrumentu *Keysight 34461 6_{1/2} Digit Multimeter*.

Uzorci su za mjerenje pripremljeni u obliku pastila. Na glatkoj površini uzorka uz pomoć žica mjernog instrumenta očitana je električni otpor (R). Debljina pastila izmjerena je uređajem za određivanje debljine listova.

Za svaki je uzorak električni otpor očitana nekoliko puta, a za izračun konačnog otpora uzeta je srednja vrijednost. Mjerenje elektrovdljivosti izvedeno je metodom četiri točke, a električna otpornost izračunata je prema jednadžbi [2]:

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

gdje je:

R – električni otpor, Ω

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

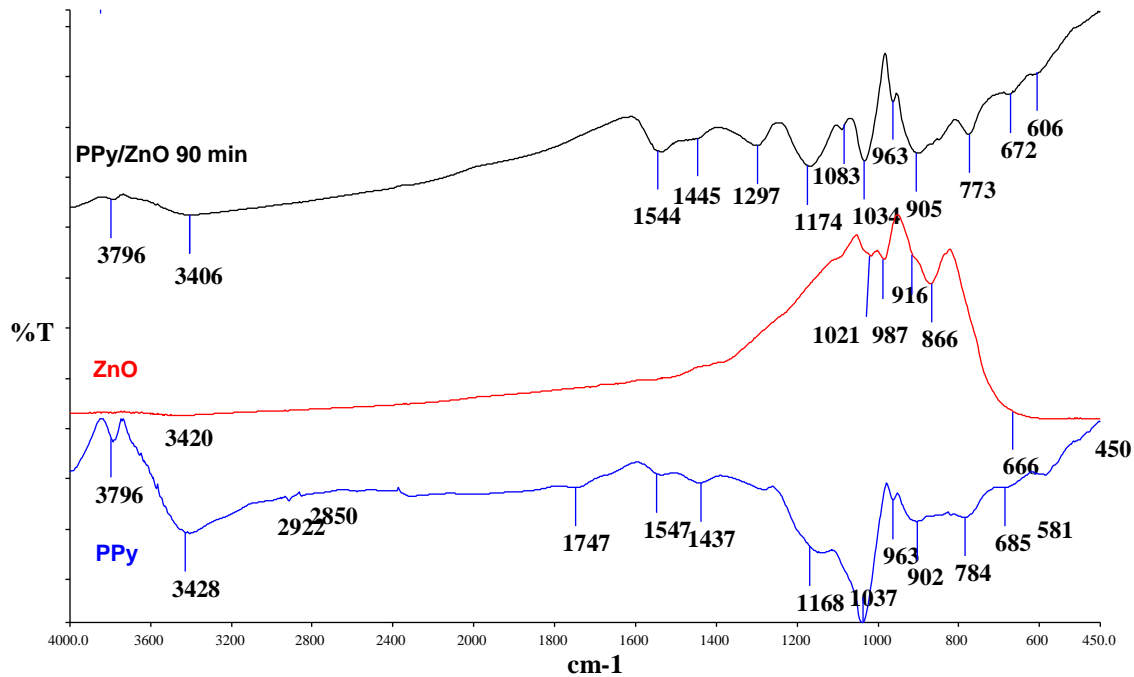
d – debljina listova, cm

Recipročna vrijednost električne otpornosti električna je provodnost, κ [3]:

$$\kappa = 1/\rho \quad (\text{S cm}^{-1}) \quad [3]$$

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. FTIR spektroskopija



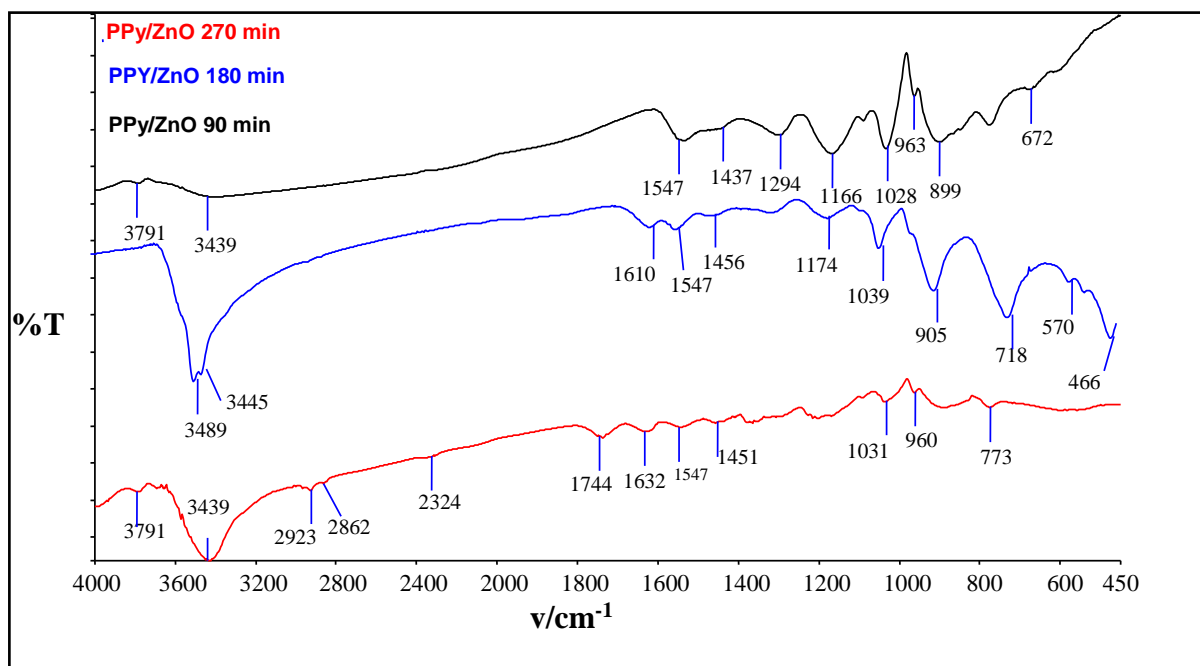
Slika 10. FTIR spektar polimera polipirola, ZnO i kompozita PPy/ZnO sintetiziranog 90 minuta

Slika 10. prikazuje FTIR spektar čistog polimera polipirola, ZnO i kompozita PPy/ZnO sintetiziranog 90 minuta. Kod polipirola vibracije na 1747 cm⁻¹ odgovaraju C=N i C-N vezama. Vibracije istezanja C-H grupa nalaze se na oko 2920 i 2850 cm⁻¹. C=C vibracije istezanja prstena pirola primjećuju se na 1547 i 1437 cm⁻¹, a na 1037 cm⁻¹ nalaze se N-H vibracije. Za ZnO su karakteristične ove vibracijske vrpce:

Karakteristične vibracijske vrpce za čisti ZnO su na spektru na oko 3420 cm⁻¹ i odgovaraju vibracijama istezanja OH grupa, zbog adsorbirane vode na površini ZnO. Vibracijske vrpce na 666 cm⁻¹ odgovaraju Zn-O vibracijama istezanja. Općenito, metalni oksidi imaju većinu karakterističnih vibracijskih vrpce u području ispod 1000 cm⁻¹ koje odgovaraju

međuatomskim interakcijama. Tako se Zn-O vibracije istezanja pojavljuju i na oko 450 cm^{-1} što je također vidljivo na slici.

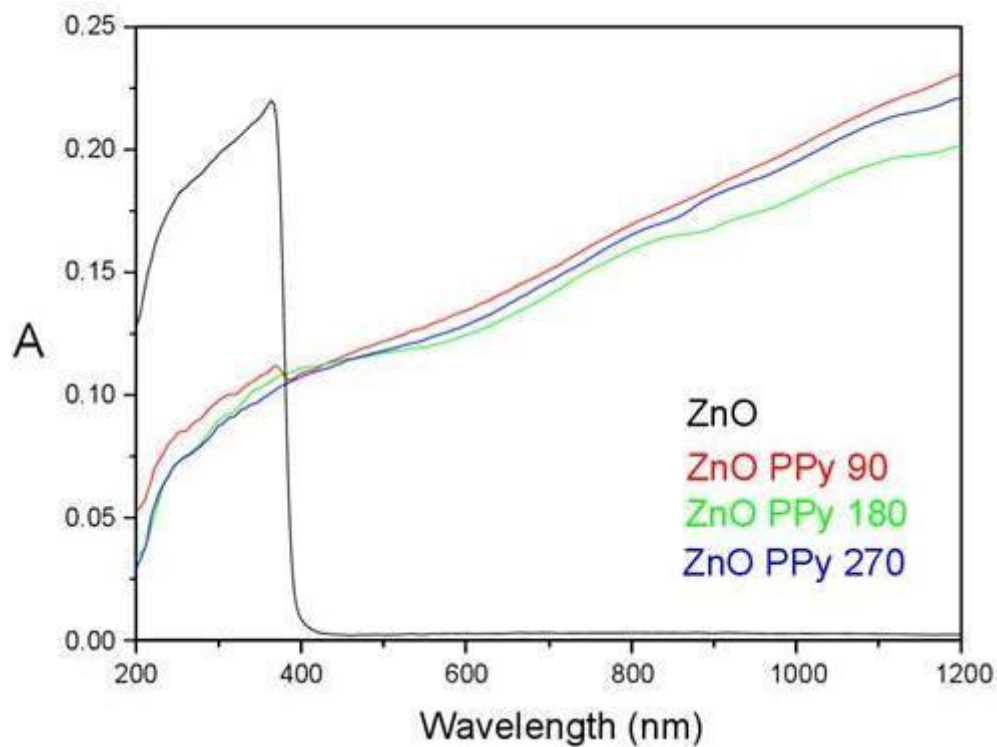
FTIR spektri kompozita PPy/ZnO prikazani su na slici 10. i pokazuju vrpce i za PPy i za ZnO. Nadalje, pojavljuju se vrpce karakteristične za PPy (~ 1295 , ~ 1440 , ~ 1540). Važno je napomenuti da izostanak pojedinih vrpca za PPy i pomak određenih vrpca u odnosu na spektar čistog PPy potvrđuje nastanak kompozita PPy/ ZnO.



Slika 11. FTIR spektri kompozita PPy/ZnO sintetiziranog 90, 180 i 270 minuta pri $\text{pH}=6,5$

Slika 11. prikazuje spektre kompozita PPy/TiO₂ pripremljene postupcima polimerizacije različitog trajanja: 90 min te 180 min i 270 min.

4.2. UV-Vis spektroskopija

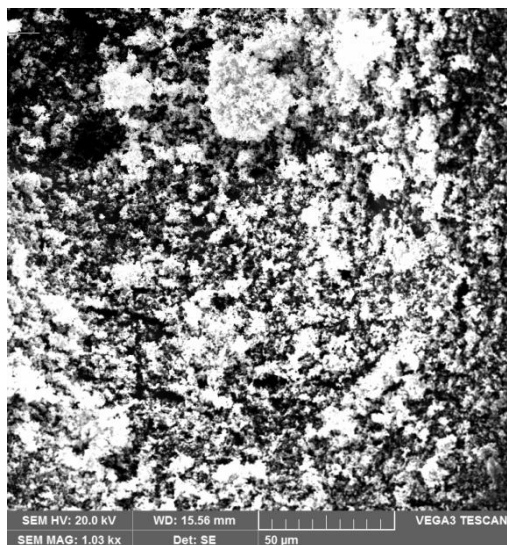


Slika 12. UV-Vis spektri ZnO i PPy/ZnO kompozita pripremljenih postupcima sinteze različite duljine trajanja

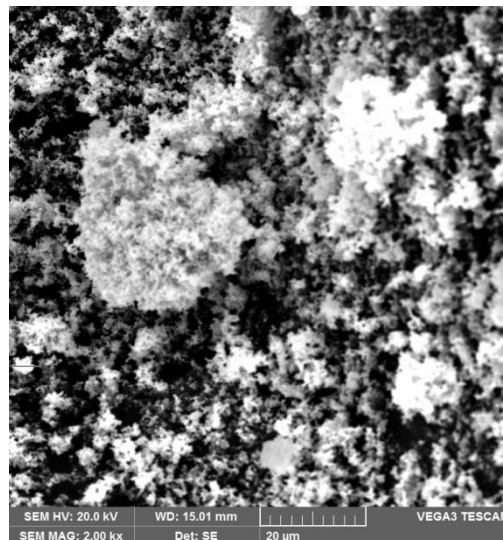
Slika 12. prikazuje UV-Vis spektre kompozita PPy/ZnO pripremljene postupcima polimerizacije različitog trajanja: 90 min, 180 min i 270 min. Jasno se vidi da je apsorbancija za PPy/ZnO kompozite u vidljivom području puno jača nego za čisti ZnO. Apsorbancija u vidljivom području najveća je za uzorak PPy/ZnO 90 min.

4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

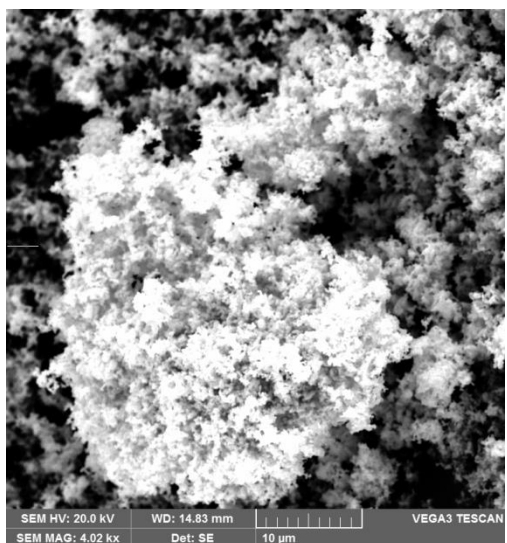
Pretražna elektronska mikroskopija korištena je za karakterizaciju morfologije ispitivanih uzoraka. Mikrografije uzoraka čistog ZnO te kompozita PPy/ZnO prikazane na slikama 13-16.



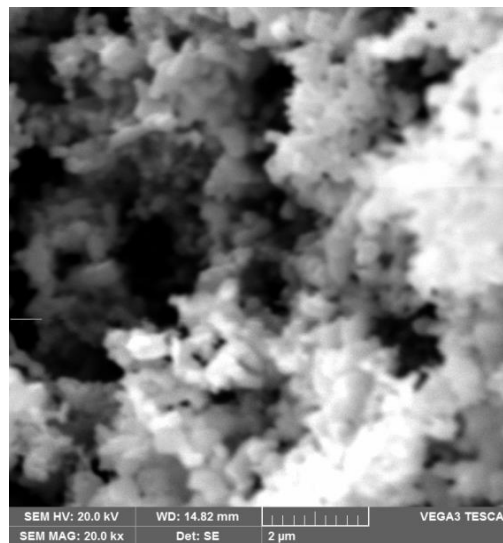
a)



b)



c)

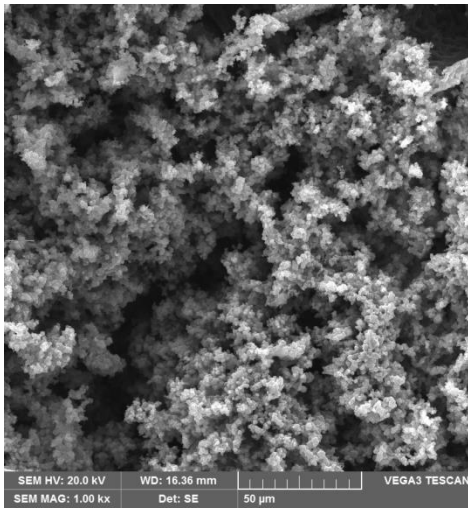


d)

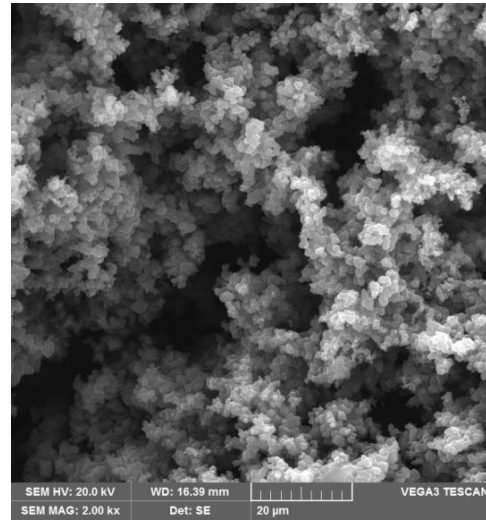
Slika 13. Mikrografije uzorka ZnO pri različitim povećanjima:

a) 1000 x, b) 2000 x, c) 4000 x, d) 20000 x

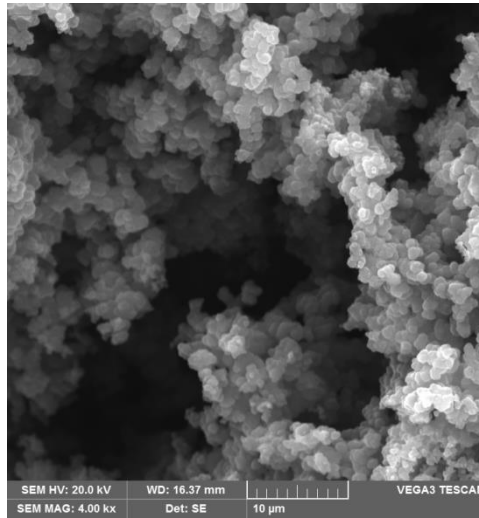
Iz rezultata pretražne elektronske mikroskopije vidljivo je da su dimenzije čestica ZnO ispod 0,2 µm, tj. 200 nm.



a)

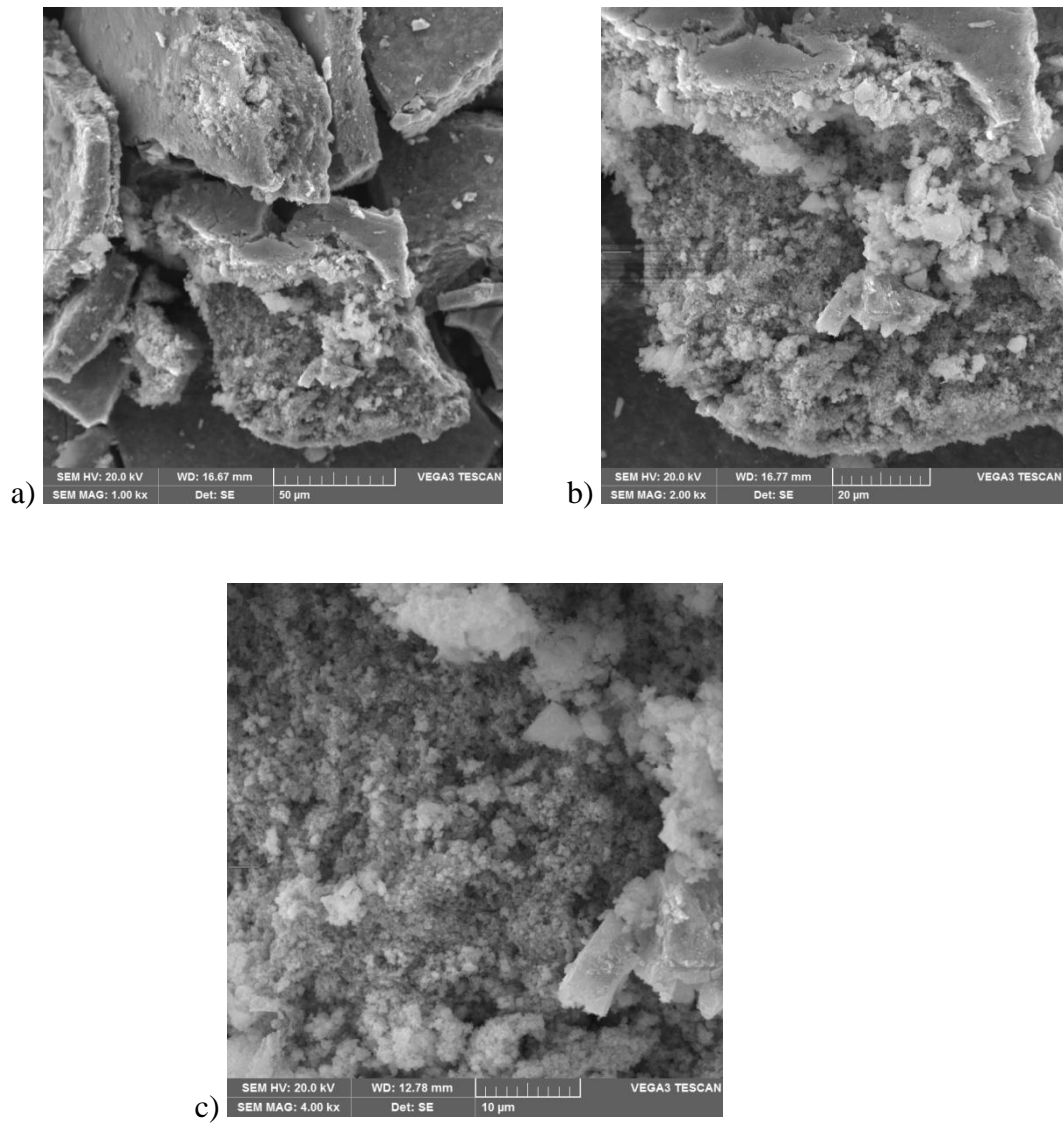


b)



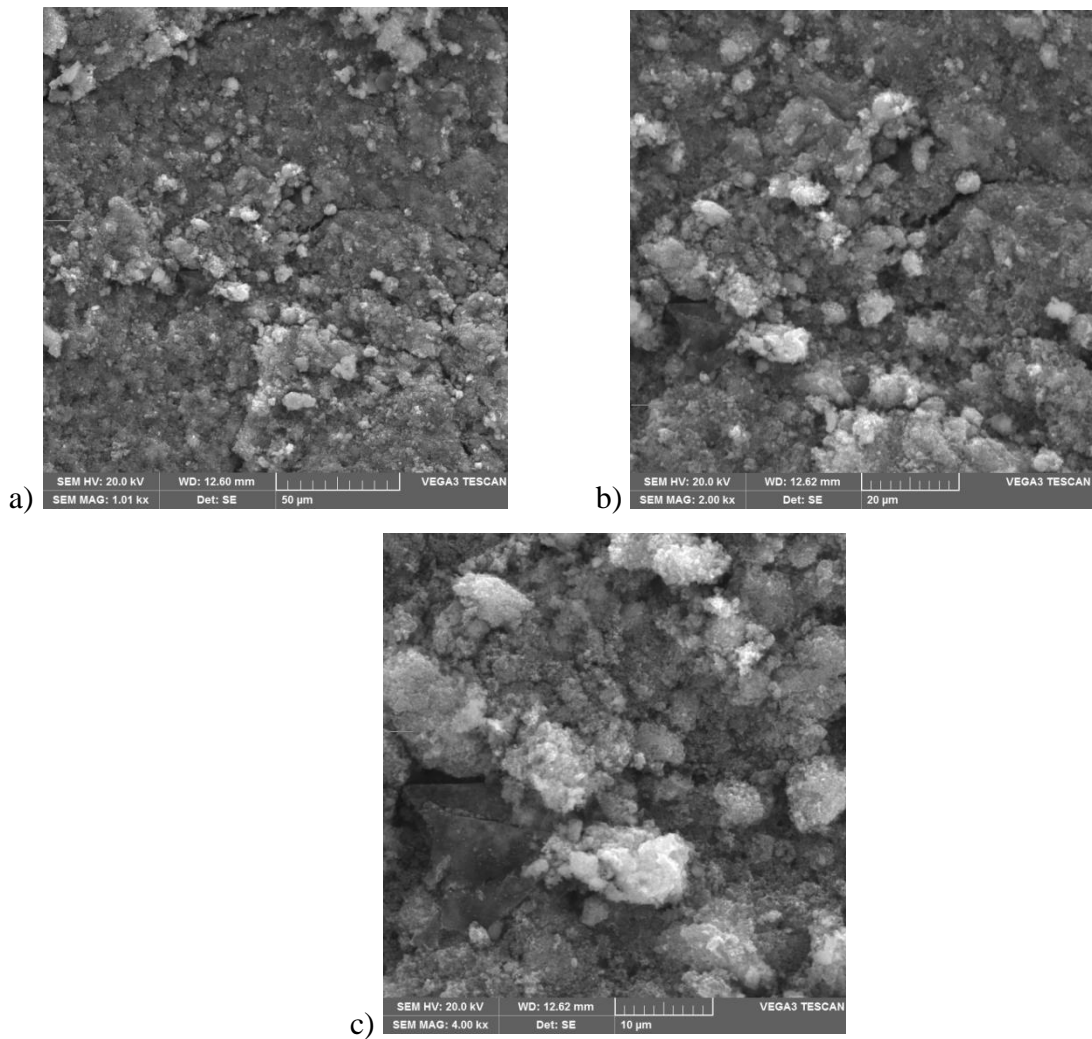
c)

Slika 14. Mikrografije uzorka PPy/ZnO kompozita sintetiziranog 90 minuta pri različitim povećanjima: a) 1000 x, b) 2000 x, c) 4000 x



Slika 15. Mikrografije uzorka PPy/ZnO sintetiziranog 180 minuta pri različitim povećanjima:

a) 1000 x, b) 2000 x, c) 4000 x



Slika 16. Mikrografije uzorka PPy/ZnO sintetiziranog 270 minuta pri različitim povećanjima:
a) 1000 x, b) 2000 x, c) 4000 x

Na mikrografijama kompozita vidljive su čestice ZnO na kojima polipirol čini površinski sloj. Sa slika je vidljivo da najuniformniju raspodjelu čestica pokazuje uzorak PPy/ZnO 90 min. Uzorci kompozita PPy/ZnO 180 min i PPy/ZnO 270 min pokazuju aglomerate čestica iako se na pojedinim mjestima na mikrografiji može zamijetiti i prisutnost sitnijih čestica nego kod uzorka PPy/ZnO 90 min. Prisutnost aglomerata utječe na smanjenje fotokatalitičke djelotvornosti kompozita. ^[20] Općenito, sva nanopunila teže aglomeriranju radi smanjenja površinske energije zbog svoje velike slobodne površine. ^[21]

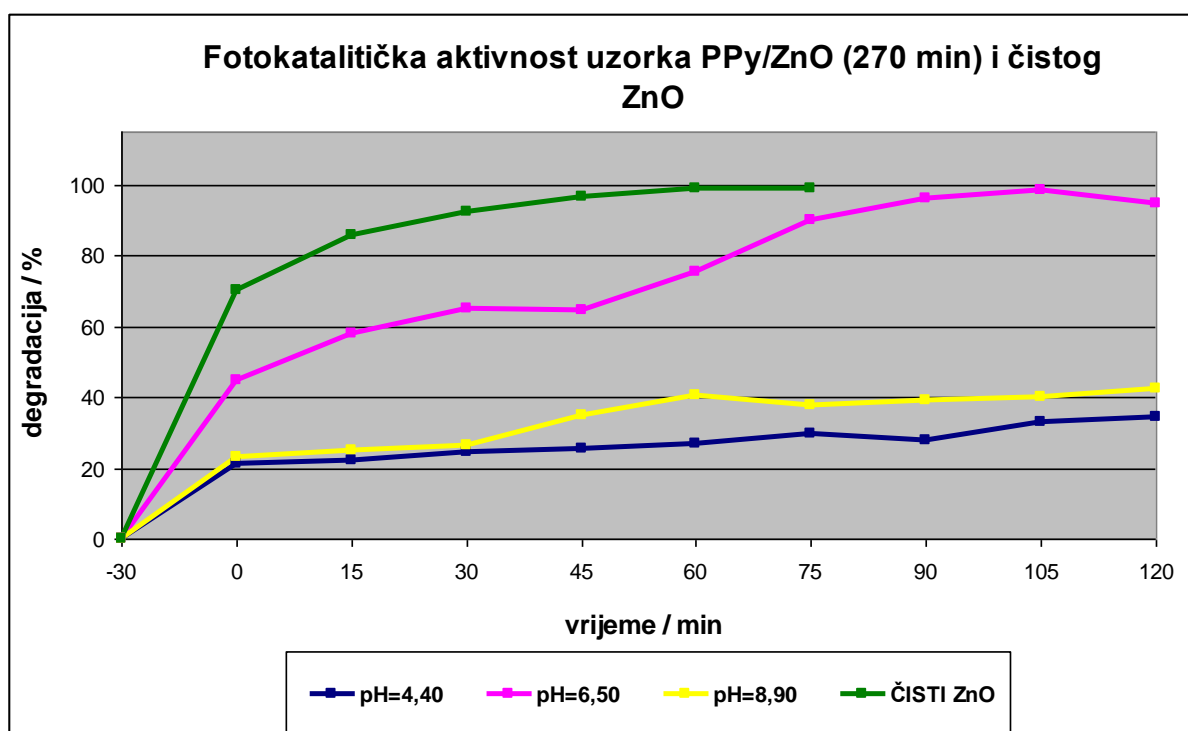
4.4. Određivanje fotokatalitičke aktivnosti kompozita PPy/ZnO

Fotokatalitičko djelovanje PPy/ZnO kompozita ispitano je u procesu razgradnje bojila Reactive Red 45. Stupanj degradacije boje Reactive Red 45 izračunat je prema izrazu (4):

$$\% \text{ degradacije} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (4)$$

gdje je c_0 – koncentracija boje na početku

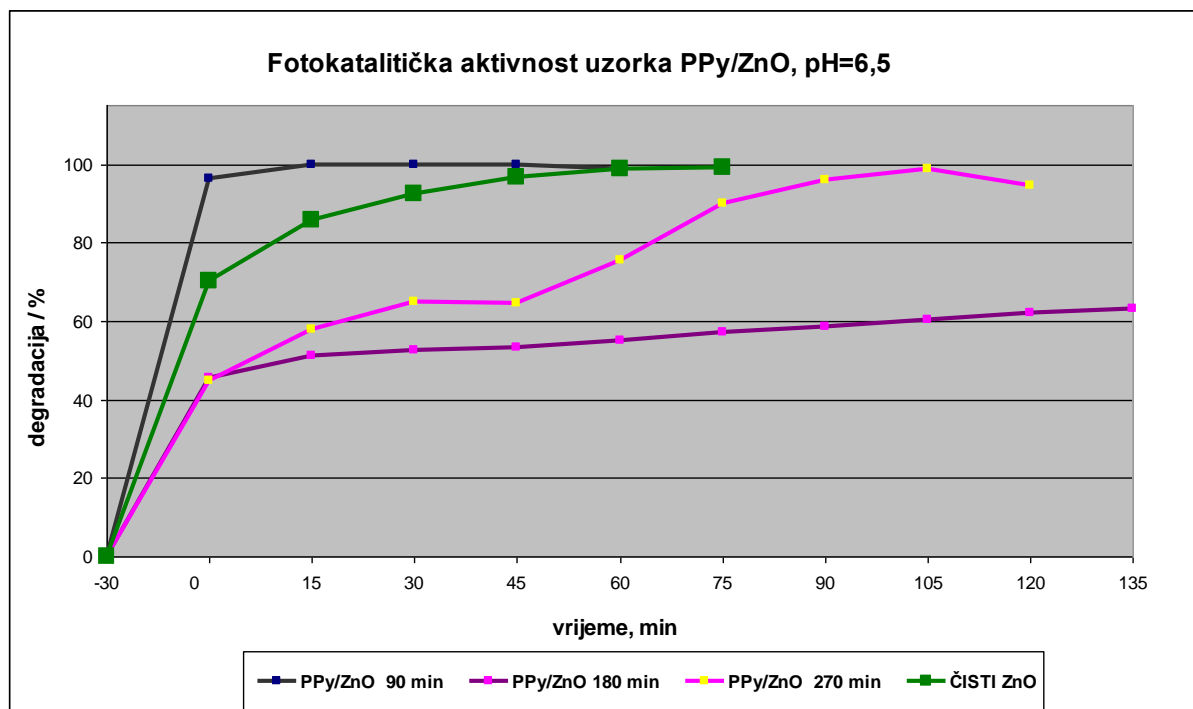
c_t – koncentracija boje nakon određenog vremena reakcije fotokatalize.



Slika 17. Rezultati fotokatalitičke razgradnje pri različitim pH vrijednostima, za uzorak PPy/ZnO sintetiziran 270 min i čisti ZnO

Kako bi se utvrdili optimalni uvjeti za fotokatalizu, najprije je ispitano fotokatalitičko djelovanje ZnO pri različitim pH vrijednostima. Rezultati su dani na slici 17. Prvotno je za sve uzorke ispitana adsorpcija boje na katalizator u trajanju od 30 min. Rezultati pokazuju da kod uzorka PPy/ZnO kompozita pri pH 8,9 uzorak djelomično adsorbira boju, a ostatak je učinkovito razgrađen nakon fotokatalitičkog procesa u trajanju od 120 min kada je degradiralo 42,61 % boje. Pri pH 4 (kiselu medij) fotokataliza nije bila učinkovita, tj. proces fotokatalize se sporije odvijao jer je nakon 120 min postotak razgrađene boje bio tek 34,59 %.

Najboljim se pokazao postupak fotokatalize pri pH 6,5 (gotovo neutralan medij) jer uzorak gotovo potpuno razgradi boju procesom fotokatalize koji je trajao 120 minuta (degradiralo je 94,67 % boje). Dakle, s obzirom da je utvrđeno da je pH vrijednost 6,5 optimalna vrijednost za ovaj fotokatalitički proces, svi su daljnji postupci fotokatalize provedeni upravo pri ovoj pH vrijednosti.



Slika 18. Stupanj degradacije bojila Reactive Red 45 na UV svjetlu pri pH=6,5 za ispitivane uzorke PPy/ZnO kompozita

Na slici 18. prikazani su usporedbeni rezultati za proces fotokatalize pri UV svjetlu, uz upotrebu fotokatalizatora sintetiziranih 90, 180 i 270 min. Iz rezultata je vidljivo da je u procesu razgradnje bojila Reactive Red 45 najučinkovitiji uzorak PPy/ZnO sintetiziran 90 min. Taj je uzorak čak učinkovitiji i od čistog ZnO. Sa slike 18 može se vidjeti da je u početku procesa fotokatalize ZnO najučinkovitiji, ali brzina fotokatalize za uzorak PPy/ZnO 90 min se povećava pa je ovaj fotokatalizator za svega 60 minuta uspio razgraditi svu boju. Ovakva veća fotokatalitička moć uzorka PPy/ZnO 90 min u odnosu na čisti ZnO može se objasniti činjenicom da mali udio polipirola na površini ZnO može spriječiti agregaciju čestica ZnO i time se povećava specifična površina katalizatora koja može stupiti u dodir s UV svjetlom i razgraditi onečišćenja. Nadalje, na međupovršini ZnO i polipirola postoje jake međusobne interakcije tako da konjugirana struktura polipirola i njegova vodljivost mogu

lako pridonijeti tome da počne rasti moć prijenosa elektrona u vodljivu vrpcu ZnO. Time započinje proces aktivacije ZnO fotokatalizatora, odnosno započinje proces nastajanja hidroksi radikala koji zatim iniciraju razgradnju organskog onečišćenja. [22]

4.5. ANALIZA REZULTATA ELEKTROVODLJIVOSTI

Za sintetizirane PPy/ZnO nanokompozite izmjerena je elektrovodljivost jer je PPy vodljivi polimer. Naime, za fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora važno je odrediti koji je od navedenih uzoraka kompozita PPy/ZnO najviše prekriven polipirolom. Moguće je da tijekom sinteze polimera kod nekih koncentracija ne dolazi u potpunosti do imobilizacije vodljivog polimera na površinu metalnog oksida, već dio zaostaje u otopini. Uspješna imobilizacija vodljivog polimera na površinu metalnog oksida ovisi o uvjetima sinteze, strukturi molekule vodljivog polimera te njegovom stupnju oksidacije.

Na uzorcima je mjereno otpor (R) (višestrukim uzastopnim mjerenjem), a zatim je izračunata njegova srednja vrijednost koja je dana kao rezultat u tablici 1. Nadalje, iz ovako određenog otpora (R) određena je električna otpornost (ρ), a dobivene vrijednosti prikazane su za svaki pojedini uzorak. Konačno je iz dobivenih vrijednosti električne otpornosti (ρ) izračunata elektrovodljivost (κ).

Tablica 1. Vrijednosti otpora, električne otpornosti i elektrovodljivosti PPy/ZnO kompozita

| Uzorak | Otpor (R), Ω | Električna otpornost (ρ), $\Omega \text{ cm}$ | Elektrovodljivost (κ), S cm^{-1} |
|------------------------|---------------------|--|--|
| PPy/ZnO 90 min | 37,38 | 9,04 | 0,1106 |
| PPy/ZnO 180 min | 56,00 | 12,74 | 0,0785 |
| PPy/ZnO 270 min | 18,12 | 3,76 | 0,2660 |

Iz rezultata danih u tablici 1. vidljivo je da svi uzorci pokazuju električnu provodnost i vodljivost što ukazuje na dobru raspodjelu polimera polipirola na površini ZnO. Najveću elektrovodljivost ima uzorak PPy/ZnO sintetiziran 270 min.

5. ZAKLJUČAK

- FTIR spektroskopijom utvrđen je nastanak kompozita PPy/ZnO.
- UV/Vis spektroskopijom utvrđeno je da uzorci kompozita PPy/ZnO pokazuju apsorbanciju u vidljivom području dok ZnO ne pokazuje apsorbanciju u vidljivom području.
- Fotokatalitičko djelovanje kompozita PPy/ZnO ispitano je u procesu razgradnje bojila RR 45 pri pH vrijednostima 4,40, 6,50 i 8,90, a najboljim se pokazao postupak fotokatalize na pH 6,5 jer uzorak adsorbira vrlo malu količinu boje, a gotovo se potpuno razgradi procesom fotokatalize.
- U procesu razgradnje bojila RR 45 najbolju fotokatalitičku aktivnost pokazuje uzorak PPy/ZnO sintetiziran 90 min. Slabije fotokatalitičko djelovanje imaju kompoziti sintetizirani 180 i 270 minuta što se može objasniti djelomičnim otapanjem ZnO tijekom postupka sinteze kompozita.
- Iz rezultata je vidljivo da svi uzorci kompozita PPy/ZnO pokazuju električnu provodnost i elektrovodljivost što ukazuje na dobru raspodjelu polimera polipirola na površini ZnO. Najveću elektrovodljivost ima uzorak PPy/ZnO sintetiziran 270 min.

6. SIMBOLI

| | |
|--------------------------------|--|
| A | apsorbancija |
| c | koncentracija tvari u uzorku |
| c ₀ | koncentracija boje na početku |
| c _t | koncentracija boje nakon određenog vremena reakcije fotokatalize |
| C | ugljik |
| CaCO ₃ | kalcijev karbonat |
| CdS | kadmijev sulfid |
| cm | centimetar |
| CMC | ceramic matrix composite (kompoziti s keramičkom matricom) |
| CO ₂ | ugljičkov dioksid |
| d | debljina listova, cm |
| DSC | diferencijalna pretražna kalorimetrija |
| DTA | diferencijalna termička analiza |
| e ⁻ | elektron |
| eV | elektron volt |
| EMZ | elektromagnetsko zračenje |
| Fe ₂ O ₃ | željezov oksid |
| FeCl ₃ | željezov klorid |
| FTIR | infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom |
| h ⁺ | šupljina |
| H | vodik |

| | |
|-------------------------------|--|
| H ₂ | molekula vodika |
| H ₂ O | molekula vode |
| H ₂ O ₂ | vodikov peroksid |
| hν | energija fotona |
| I | intenzitet propuštenog svjetla |
| I ₀ | intenzitet upadnog svjetla |
| IR | infracrveno zračenje |
| KBr | kalijev bromid |
| L | duljina |
| MMC | metal matrix composite (kompoziti s metalnom matricom) |
| n | cijeli broj |
| nm | nanometar |
| N | dušik |
| NaCl | natrijev klorid |
| NMR | nuklearna magnetska rezonancija |
| O ₂ | molekula kisika |
| O ₃ | ozon |
| P(Ac) | poliacetilen |
| PAN | poli(akrilonitril) |
| PMC | polymer matrix composite (kompoziti s polimernom matricom) |
| PPy | polipirol |

| | |
|-----------------|---|
| R | otpor |
| RR45 | Reactive Red 45 |
| $S_2O_8^{2-}$ | peroksidisulfat |
| SEM | scanning electron microscopy (pretražna elektronska mikroskopija) |
| SnO_2 | kositrov oksid |
| TEM | transmisijska elektronska mikroskopija |
| TGA | termogravimetrijska analiza |
| TiO_2 | titanijev dioksid |
| UV | ultraljubičasto zračenje |
| UV-A | dugovalno područje ultraljubičastog zračenja |
| V | volt |
| Vis | vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja |
| WO_3 | volframov oksid |
| ZnO | cinkov oksid |
| ZnS | cinkov sulfid |
| ZrO_2 | cirkonijev oksid |
| ε | molarna apsorptivnost |
| κ | električna provodnost |
| λ | valna duljina |
| λ_{max} | maksimalna valna duljina |
| ρ | električna otpornost |

7. LITERATURA

1. Bakhshi, A.K., Balla, G., Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century, *J. Sci. Ind. Res. India*, **63** (2014) 715–728.
2. <http://www.abc-sciany.pl> (pristup 10. rujna 2016.)
3. Balint, R., Cassidy, N. J., Cartmell, S. H., Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering, *Acta Biomaterialia* **10** (2014) 2341–2353
4. Kraljić Roković, M., Laboratorijske vježbe iz kolegija, Vodljivi polimeri – sintetski metali, Dio III. Kemijska sinteza polipirola, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
5. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
6. Totito, T.C., Photocatalytic activity of supported TiO₂ nanocrystals, Department of Chemistry, University of the Western Cape, Južnoafrička Republika, disertacija, 2013.
7. Hrnjak-Murgić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2004., str. 1-165
8. Ivanković, M., Polimerni nanokompoziti, časopis za plastiku i gumu, **28** (2007) 156-167
9. Čatić, I.: Polimerni kompoziti primjer suvremenog materijalstva, u: Materijali i tehnologijski razvoj, uredio T. Filetin, Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb, 2002., str 130-137
10. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Interna skripta, Sveučilište u Splitu, Split, 2010.
11. Ivanković, M., Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2011.
12. Neppolian B., Sakthivel S., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., *Environ J.. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **34** (1999) 1829
13. Tomašević A., Prilog proučavanju mehanizma fotodegradacije karbamatnih pesticida, Sveučilište u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, 2010.
14. Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D., Understanding TiO₂ Photocatalysis, Mechanisms and Materials, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 9919–9986.
15. Hoffmann, M., Scot, T., Martin, S., Choi, W., Bahnemann, D., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 69-96.

16. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 516.
17. Hrnjak - Murgić, Z., Karakterizacija materijala, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
18. Pine, S.H., Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994., str.1095.
19. Mršić, G., Žugaj, S., Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), Policija i sigurnost, **16** (2007) 179-200.
20. Jianzhong Ma, Chengzhu Zhu, Yongpeng Xu, Jun Lu, Li Huang, Zhe Yang, Photocatalytic degradation of gaseous benzene with H3PW12O40/TiO2/palygorskite composite catalyst, Journal of Saudi Chemical Society, u tisku, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2015.02.001>
21. Jian Li, Yueqiang Lin, Baogang Zhao, Spontaneous Agglomeration of Silver Nanoparticles Deposited on Carbon Film Surface, Journal of Nanoparticle Research, 4(4) (2002) 345–349
22. Luo, Q., Li, X., Wang, D., Wang, Y., An, J, Photocatalytic activity of polypyrrole/TiO2 nanocomposites under visible and UV light, J. Mater. Sci., **46** (2011) 1646-1654.

ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: **Andrea Husak**

Adresa stanovanja: **Daruvarski Brestovac 1, 43505 Končanica**

Datum rođenja: **30.08.1991.**

Državljanstvo: **hrvatsko**

Nacionalnost: **Čehinja**

Mail: aandreahusak@gmail.com

ŠKOLOVANJE

1998. - 2006. Češka osnovna škola Josip Ružička Končanica
2006. - 2010. Opća gimnazija Daruvar
2010. - 2014., Prediplomski studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Zagreb (smjer: kemija i inženjerstvo materijala)
2014. – 2016. Diplomski studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Zagreb (smjer: kemija i inženjerstvo materijala)

DODATNO OBRAZOVANJE I NATJECANJA

Stručna praksa – Zdenka – Mliječni proizvodi d.o.o. (kolovoz 2012.)

RADNO ISKUSTVO

Rad preko studentskog ugovora u: „dm-drogerie markt“ i Pliva d.o.o. te održavanje promocija proizvoda (MPG, Podravka, Dukat).

Triglav osiguranje: 8 mjeseci radnog staža.

STRANI JEZICI

češki jezik (vrlo dobro)
engleski jezik (osnovno)

INFORMATIČKO ZNANJE

MS Office

Origin