

# Ocjena fotokatalitičke aktivnosti PEDOT/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora tijekom razgradnje Acid Blue 25 bojila u vodi uz simulirano Sunčevo zračenje

---

Klarić, Petra

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:272441>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Petra Klarić

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj, 2017.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Petra Klarić

**OCJENA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI PEDOT/TiO<sub>2</sub>**  
**FOTOKATALIZATORA TIJEKOM RAZGRADNJE ACID BLUE 25**  
**BOJILA U VODI UZ SIMULIRANO SUNČEVO ZRAČENJE**

**DIPLOMSKI RAD**

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

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

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

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

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

Zagreb, srpanj, 2017.

### *Zahvala*

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murđić na mentorstvu, predloženoj temi, velikoj pomoći, razumijevanju i podršci. Također zahvaljujem dr. sc. Zvonimiru Katančiću na posvećenom vremenu, strpljenju, stručnom vodstvu i savjetima te nesebičnoj pomoći prilikom izrade ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem Josipu, Pauli i svim svojim prijateljima koji su uvijek bili uz mene i bez kojih cijeli tijek mog studiranja ne bi prošao tako lako i zabavno.*

*I na kraju, najveću zaslugu za ono što sam postigla pripisujem svojim roditeljima koji su uvijek bili tu uz mene i bez kojih sve ovo što sam postigla ne bi bilo moguće.*

**OCJENA FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI PEDOT/TiO<sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA  
TIJEKOM RAZGRADNJE ACID BLUE 25 BOJILA U VODI UZ SIMULIRANO  
SUNČEVO ZRAČENJE**

**SAŽETAK**

Pročišćavanje otpadnih voda moguće je na više načina, različitim metodama i procesima: mehaničkim uklanjanjem onečišćenja, fizikalnim, biološkim i kemijskim metodama. Fotokataliza je proces koji se ubraja u kemijske metode pročišćavanja otpadnih voda, a provodi se upotrebom fotokatalizatora od kojih su najčešći metalni oksidi (TiO<sub>2</sub>, ZnO...). Kako TiO<sub>2</sub> ima ograničeno djelovanje pod vidljivom svjetlošću zbog velike širine zabranjene zone, sintetizirani su kemijskom oksidacijskom polimerizacijom, kompozitni fotokatalizatori vodljivog polimera poli(3,4-etilendioksitiofena) (PEDOT) i TiO<sub>2</sub> uz oksidans FeCl<sub>3</sub>. Kompoziti su sadržavali razlite omjere PEDOT-a i TiO<sub>2</sub>.

Sintetizirani kompozitni fotokatalizatori su karakterizirani mjerenjem elektrovodljivosti metodom četiri točke te im je ispitana toplinska stabilnost termogravimetrijskom analizom. Njihova fotokatalitička aktivnost ispitana je praćenjem razgradnje Acid Blue 25 (AB25) bojila u vodi uz simulirano Sunčevo zračenje. Tijekom procesa fotokatalize praćeno je obezbojenje određivanjem promjene apsorbancije korištenjem UV/Vis spektrofotometra. Također, praćen je proces mineralizacije AB25 bojila mjerenjem ukupnog organskog ugljika (TOC). Nadalje, provedena je optimizacija uvjeta fotokatalize gdje se ispitivao utjecaj kiselosti/lužnatosti (pH) i utjecaj „scavengera“ (EDTA, metanol i 2-propanol). Rezultati su pokazali da veći udio polimera u kompozitu pokazuje veliku moć adsorpcije molekula boje, a veća fotokatalitička aktivnost postiže se uz mali udio polimera.

**Ključne riječi:**

Fotokataliza, otpadne vode, napredni oksidacijski procesi, nanokompozit, poli(3,4-etilendioksitiofen), titanijev dioksid

**VALIDATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF PEDOT/TiO<sub>2</sub>  
PHOTOCATALYST DURING DECOMPOSITION OF ACID BLUE 25 DYE IN  
WATER UNDER SIMULATED SOLAR IRRADIATION**

**SUMMARY**

Wastewater treatment is possible by different methods and processes: mechanical removal of impurities, physical, biological and chemical methods. Photocatalysis is one of the chemical methods of wastewater treatment and is carried out by using a photocatalysts such as metal oxides (TiO<sub>2</sub>, ZnO...). As TiO<sub>2</sub> has limited efficiency under visible light due to large band gap, composite photocatalysts of conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and TiO<sub>2</sub> with oxidant FeCl<sub>3</sub> were synthesized by chemical oxidative polymerization. Composites had different PEDOT:TiO<sub>2</sub> ratio.

Characterization of the photocatalysts was carried out by measuring conductivity with four point probe test and determination of thermal stability by thermogravimetric analysis. The photocatalytic efficiency of the synthesized nanocomposite photocatalysts was examined by monitoring the removal of Acid Blue 25 (AB25) dye under the simulated solar irradiation. The discoloration was followed by UV/Vis spectrophotometer and as a measure of dye mineralization total organic carbon (TOC) was determined. Optimization of photocatalytic conditions was carried out in terms of examining the impact of acidity/alkalinity (pH) and impact of scavengers (EDTA, methanol and 2-propanol). Results showed that in case of the higher ratio of polymer in composite dye molecules adsorption is high while better photocatalytic effect is achieved at lower polymer amount in composite.

**Keywords:**

Photocatalysis, Waste water, Advanced oxidation processes, Nanocomposite, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), titanium dioxide

## SADRŽAJ

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. UVOD.....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA .....</b>                      | <b>2</b>  |
| <b>2.1. ONEČIŠĆIVALA VODENOG OKOLIŠA .....</b>                   | <b>5</b>  |
| <b>2.2. ORGANSKA BOJILA .....</b>                                | <b>7</b>  |
| <b>2.3. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA.....</b>                    | <b>11</b> |
| 2.3.1. Fotokataliza .....  | 12        |
| 2.3.2. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora .....               | 14        |
| 2.3.3. Titanijev dioksid.....                                    | 16        |
| 2.3.4. Vodljivi polimeri .....                                   | 18        |
| <b>2.4. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA .....</b>               | <b>23</b> |
| 2.4.1. Elektrovodljivost .....                                   | 23        |
| 2.4.2. UV/Vis spektroskopija.....                                | 24        |
| 2.4.3. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....                   | 26        |
| <b>3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>                              | <b>28</b> |
| <b>3.1. MATERIJALI .....</b>                                     | <b>28</b> |
| <b>3.2. SINTEZA PEDOT/TiO<sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA .....</b> | <b>29</b> |
| <b>3.3. METODE KARAKTERIZACIJE.....</b>                          | <b>30</b> |
| 3.3.1. Elektrovodljivost .....                                   | 30        |
| 3.3.2. Termogravimetrijska analiza .....                         | 30        |
| <b>3.4. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST.....</b>                       | <b>32</b> |
| 3.4.1. Ukupni organski ugljik.....                               | 33        |
| <b>4. REZULTATI I DISKUSIJA.....</b>                             | <b>34</b> |
| <b>4.1. ELEKTROVODLJIVOST .....</b>                              | <b>34</b> |
| <b>4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA .....</b>                    | <b>35</b> |
| <b>4.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST .....</b>                      | <b>39</b> |
| 4.3.1. UV/Vis spektroskopija.....                                | 39        |
| 4.3.2. Ukupni organski ugljik (TOC) .....                        | 45        |
| <b>5. ZAKLJUČCI.....</b>   | <b>47</b> |
| <b>6. LITERATURA.....</b>  | <b>48</b> |

## 1. UVOD

Voda je osnovni preduvjet života, no razvojem industrije i gospodarstva dolazi do njenog sve učestalijeg onečišćenja. Industrijske otpadne vode sadrže teške metale, suspendirane tvari, masti i ulja, organska otapala, anorganske organske tvari te razna druga onečišćivala i ne mogu se ispuštati u okoliš bez prethodnog pročišćavanja. Njihovo uklanjanje jako je značajno jer mogu dospjeti u izvore pitke vode te ugroziti ljudsko zdravlje. Otpadne vode najefikasnije se obrađuju naprednim oksidacijskim procesima, od kojih je bitna fotokataliza gdje se upotrebom poluvodiča događa potpuna razgradnja onečišćivala, pomoću vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala. Korištenjem naprednih oksidacijskih sredstava cilj je osigurati potpunu mineralizaciju organskog onečišćenja do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . U novije vrijeme pozornost se stavlja na razvoj fotokatalitičkih procesa uz prisustvo fotokatalizatora titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) ili cinkova oksida ( $\text{ZnO}$ ), koji mogu značajno smanjiti ili potpuno ukloniti nastala organska onečišćenja. Neki od spojeva koji se uz  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  upotrebljavaju u takvim procesima su  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  itd. Fotokatalizator je tvar, velike fotoaktivnosti, koja apsorbira kvant energije zračenja i sudjeluje u kemijskim reakcijama s reaktantima, dajući međuprodukte. Kako bi fotokatalizator bio adekvatan za takve kemijske procese, mora biti kemijski inertan, otporan na fotokoroziju, netoksičan i ekonomski isplativ. No, kako bi se fotokatalizator  $\text{TiO}_2$  aktivirao potrebna mu je apsorpcija energije UV zračenja jer energija zračenja vidljivog dijela spektra nije dovoljna da omogući prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpce. S ciljem rješavanja tog nedostatka teži se razvoju novih polimernih kompozita s fotokatalitičkim djelovanjem pomaknutim prema vidljivom dijelu Sunčeva zračenja. Vodljivi polimeri su pogodni jer se njihova svojstva (kemijska, fizikalna, optička) mogu prilagoditi odgovarajućom strukturom. Kombiniranjem poluvodičkog fotokatalizatora  $\text{TiO}_2$  s vodljivim polimerom koji je fotosenzibilan, odnosno aktivira se apsorpcijom energije vidljivog dijela zračenja, dolazi do injektiranja elektrona iz valentne vrpce vodljivog polimera u vodljivu vrpce  $\text{TiO}_2$ . Time se fotokatalizator  $\text{TiO}_2$  aktivira i moguće je nastajanje hidroksi radikala koji sudjeluju u razgradnji organskog onečišćenja do biorazgradivih spojeva ili do potpune mineralizacije.

Cilj rada bio je istražiti kako struktura sintetiziranog elektrovodljivog polimera poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) u nanokompozitu s titanijevim dioksidom ( $\text{TiO}_2$ ) utječe na učinkovitost pročišćavanja otpadnih voda praćenjem razgradnje Acid Blue 25 bojila u vodi uz simulirano Sunčevo zračenje.



## 2. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA

Onečišćenje vodenog okoliša podrazumijeva unošenje, ispuštanje ili odlaganje u vodu opasnih tvari u koncentraciji iznad dozvoljene granične vrijednosti, tako da se dovodi u opasnost život i zdravlje ljudi i stanje okoliša. Razvoj naselja i povećanje standarda stanovništva uvjetuju onečišćenje čovjekove okoline, a među najteže oblike onečišćenja svakako ubrajamo i onečišćenje voda. Potrošnja vode za razne potrebe postaje sve veća što uzrokuje i porast količina otpadnih voda. Ovakvim trendom porasta onečišćenja voda značajno se ugrožava čovjekova životna sredina.

Postoje različiti načini onečišćenja vodenog okoliša:

- Organskim tvarima i hranjivima (spojevima dušika i fosfora) koji uzrokuju pojačani rast aerobnih algi i iscrpljuju kisik iz vode
- Mineralnim solima (kloridi, sulfati) i metalima otrovnima za vodeni svijet, poput riba i školjkaša, preko kojih mogu utjecati na ostatak hranidbenog lanca
- Organskim mikro onečišćivačima, otrovnim spojevima koji su opasni za vodenu faunu i one koji se njome hrane (neka zagađivala mogu utjecati na razmnožavanje morskog svijeta i stoga poremetiti strukturu žive zajednice u vodenome okolišu)
- Mikroorganizmima iz otpada koji često uzrokuju zarazne bolesti vodenih i kopnenih bića
- Radioaktivnim tvarima
- Suspendiranim česticama u vodi, koje mogu smanjiti prodiranje svjetla u vodu i time poremetiti rast biljaka i mikroorganizama koji fotosintetiziraju
- Fizikalno-kemijskim promjenama, poput toplinskog onečišćenja, promjene kiselosti ili boje vode.

Neke industrije, poput kemijske, tekstilne, prehrambene i papirne su već 1970-tih počele smanjivati ispuštanje organskih tvari u okoliš. Do danas je postignuto drastično smanjenje ispuštanja postojećih organskih onečišćivala, ali su se pojavila tzv. nova onečišćivala čija koncentracija u vodenom okolišu raste. U tijeku su istraživanja koja za cilj imaju određivanje izvora i mjesta ispuštanja novih onečišćivala, načine njihove detekcije i uklanjanja [1]. Izvori onečišćenja u vodenom okolišu dijele se prema načinu

dospijevanja u okoliš na prirodne i androgene, a prema načinu ispuštanja u vodu onečišćenje može biti točkasto ili difuzno.

Točkasto onečišćenje se ispušta u prirodu na određenom mjestu. Njegovi mogući izvori su istjecanje iz uređaja za obradu otpadnih voda, elektrana, odlagališta otpada, ribogojilišta te istjecanje nafte iz cjevovoda. Nakon određivanja mjesta izvora točkastog onečišćenja, potrebno je spriječiti daljnje ispuštanje ulaganjem u nadzor i obradu otpadnih ispusta.

Difuzno onečišćivanje javlja se tamo gdje se štetna tvar upotrebljava u velikim količinama pa se rasprši na većem području. Izvore ovakvog onečišćivanja je mnogo teže odrediti, a sprječavanje daljnjeg onečišćivanja zahtjeva promjene načina upotrebe i upravljanja zemljištem. Primjeri izvora onečišćenja i mogućih onečišćivala nalaze se u tablici 1.1 [1].

**Tablica 1.1.** Izvori onečišćenja vodenog okoliša [1].

| <b>Primjeri izvora onečišćenja</b>                          | <b>Vrste izvora</b>  | <b>Moguća onečišćivala</b>   |
|---|----------------------|--|
| <b>Ispust iz postrojenja za obradu kanalizacijskih voda</b> | Točkasti             | Dušik, fosfor, postojana organska onečišćivala, nova onečišćivala, patogeni organizmi, otpad, tvari koje smanjuju udio kisika, suspendirane i istaložene čestice |
| <b>Obrada industrijskih ispusta</b>                         | Točkasti             | Dušik, suspendirane čestice, različite kemikalije  |
| <b>Industrijski procesi</b>                                 | Točkasti             | Širok raspon kemikalija  |
| <b>Odlagališta otpada</b>                                   | Točkasti             | Dušik, amonijak, različite kemikalije  |
| <b>Uporaba pesticida</b>                                    | Difuzni              | Širok raspon kemijskih spojeva   |
| <b>Otpad s farma i silaža</b>                               | Točkasti/<br>Difuzni | Dušik, fosfor, tvari koje smanjuju udio kisika, patogeni organizmi, suspendirane i istaložene čestice, nova onečišćivala   |
| <b>Obradivanje tla</b>                                      | Difuzni              | Tlo, dušik, fosfor   |
| <b>Poljoprivredna gnojiva</b>                               | Difuzni              | Dušik, fosfor  |
| <b>Elektrane</b>  | Difuzni              | Dušik, sumpor, živa, toplinsko onečišćenje   |
| <b>Istjecanje iz septičkih jama</b>                         | Točkasti             | Fosfor, tvari koje smanjuju udio kisika, patogeni organizmi, suspendirane i istaložene čestice   |

Nakon što dospije u vodeni okoliš, na sudbinu i prijenos onečišćivala utječu brojni procesi, koji ovise o strukturi i svojstvima samog onečišćivala. Procesima kojima se onečišćivala razgrađuju i transformiraju u vodenom okolišu mogu biti abiotički (fotoliza, hidroliza) i biotički (biorazgradnja i bioakumulacija). Razgradnja pod utjecajem svjetlosti naziva se fotoliza. Svjetlost, posebno u UV dijelu elektromagnetskog spektra, može raskinuti kemijske veze i tako razgraditi onečišćivalo. Transformacija i razgradnja

onečišćivala zbog apsorpcije Sunčeva fotona je izravna fotoliza. Neizravna fotoliza uključuje transformaciju onečišćivala zbog prijenosa energije s prirodnih fotoosjetljivih spojeva ili uslijed reakcije s nepostojanim oksidansima, poput hidroksidnog radikala, molekularnog kisika u singletnom elektronskom stanju i peroksidnih radikala. Produkti fotolize onečišćivala mogu biti toksičniji od samog onečišćivala, zadržati svojstva jednaka svojstvima onečišćivala i izgubiti aktivnost ili toksičnost. Procesom hidrolize u molekulu onečišćivala ulazi kisikov atom, uz istovremeni gubitak nekog dijela molekule onečišćivala. Voda tako, u kombinaciji s svjetlosnom energijom ili toplinom, može raskinuti kemijske veze unutar molekule onečišćivala. Djelovanjem različitih mikroorganizama (bakterije, gljivice) može doći do razgradnje onečišćivala. Takvi procesi nazivaju se biorazgradni procesi. Odvijaju se preko enzima, pa su brži od abiotičke razgradnje. Biorazgradnja može biti :

- primarna (promjena kemijske strukture onečišćivala, čime se gubi njezino svojstvo)
- okolišno prihvatljiva (provodi se do uklanjanja nepoželjnih svojstva onečišćivala)
- potpuna (razlaganje onečišćivala u potpuno oksidirane ili potpuno reducirane jednostavne molekule).

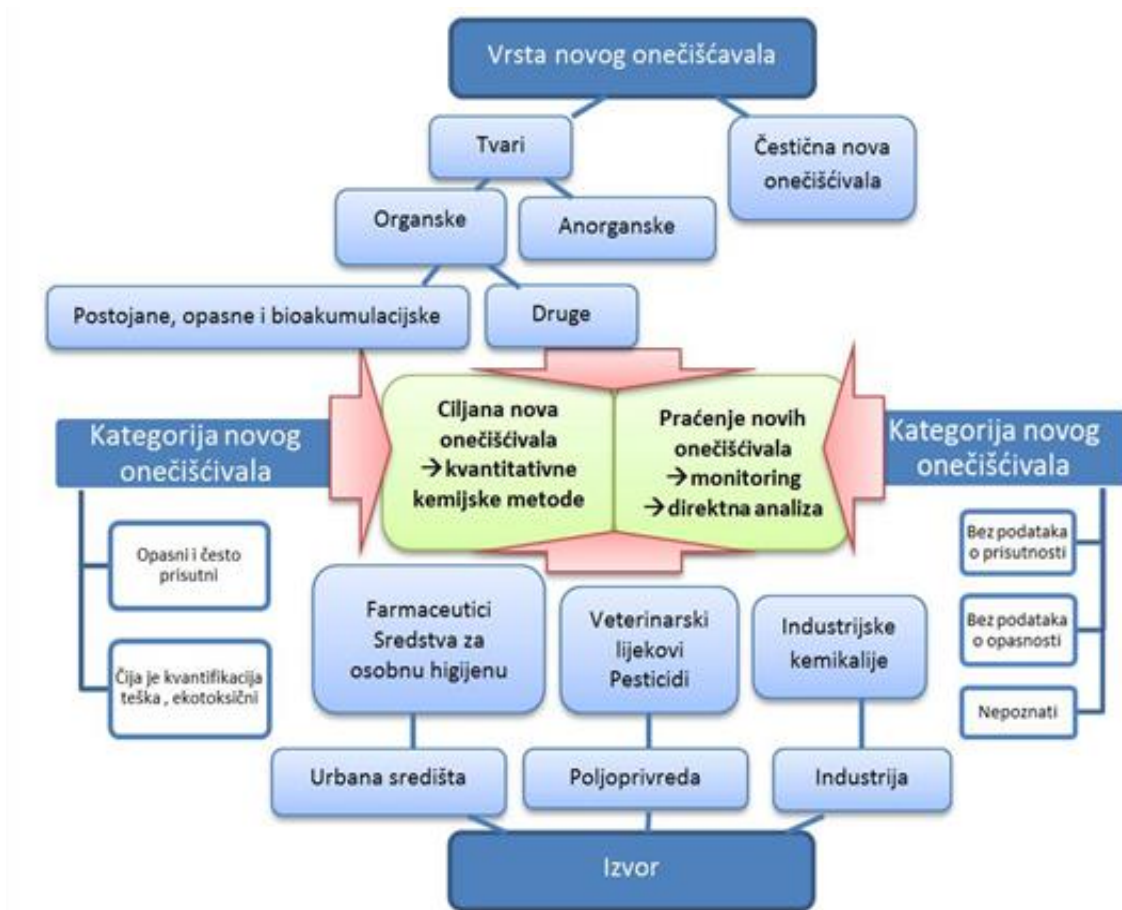
Produkti biorazgradnje onečišćivala mogu biti toksičniji od samog onečišćivala. Proces kojim organizmi nakupljaju onečišćivalo izravno iz abiotičkog okoliša (vode) te iz izvora hrane naziva se bioakumulacija. Onečišćivala ulaze u vodene organizme pasivnom difuzijom, a primarna mjesta unosa su membrane pluća, škrge i probavni trakt [1] .

## 2.1. ONEČIŠĆIVALA VODENOG OKOLIŠA

Nova onečišćivala se definiraju kao sintetske ili prirodne kemijske tvari koje se obično ne pojavljuju u okolišu, ali imaju mogućnost ulaska u okoliš čime mogu, poznato ili nepoznato, utjecati na ekologiju i/ili ljudsko zdravlje. Trenutno postoji više od 700 novih onečišćivala, njihovih metabolita i razgradnih produkata prisutnih u europskom vodenom okolišu [2]. U svrhu očuvanja kakvoće okoliša, Europska je komisija donijela prijedlog dopune Okvirne direktive o vodama (eng. *Water Framework Directive*), te Direktive 2000/60/EZ i 2008/105/EZ, koje utvrđuju tehničke specifikacije za kemijske analize i praćenje stanja voda. Iz tog razloga je Europska komisija donijela nove direktive (između ostaloga Direktivu 2013/39/EU) u kojima postoje liste prioriternih tvari što se tiče vode. Svrha je ove Strategije sprečavanje onečišćenja voda i ona sadrži listu od 33 prioritne tvari ili grupe tvari koje predstavljaju značajan učinak na okoliš. Kemijsko onečišćenje površinskih voda predstavlja opasnost za vodeni okoliš u cjelini zbog niza negativnih posljedica kao što su akutna i kronična toksičnost u vodenim organizmima, akumulacije onečišćujućih tvari u ekosustavima, gubitak stanovništva i bioraznolikosti, kao i opasnost za ljudsko zdravlje. Strategija obuhvaća niz spojeva kao što su sredstva za osobnu higijenu, teški metali, sredstva za zaštitu bilja i sl. U tu skupinu novih onečišćivala spadaju i farmaceutici iako im je primarna namjena sprečavanje i ublažavanje bolesti. Prilikom dopune direktive, predloženo je uvođenje 12 novih tvari, a to su:

- Aktivne tvari sredstava za zaštitu bilja: aklonifen, bifenoks, cipermetrin, dikofol, heptaklor, kinoksifen
- Aktivne tvari biocida: cibutrin, diklorvos, terbutrin
- Industrijske kemikalije: perfluorooktansulfonska kiselina (PFOS), heksabromciklododekan (HBCDD)
- Nus-produkti sagorijevanja: dioksini, poliklorirani bifenili (PCB) slični dioksinima.

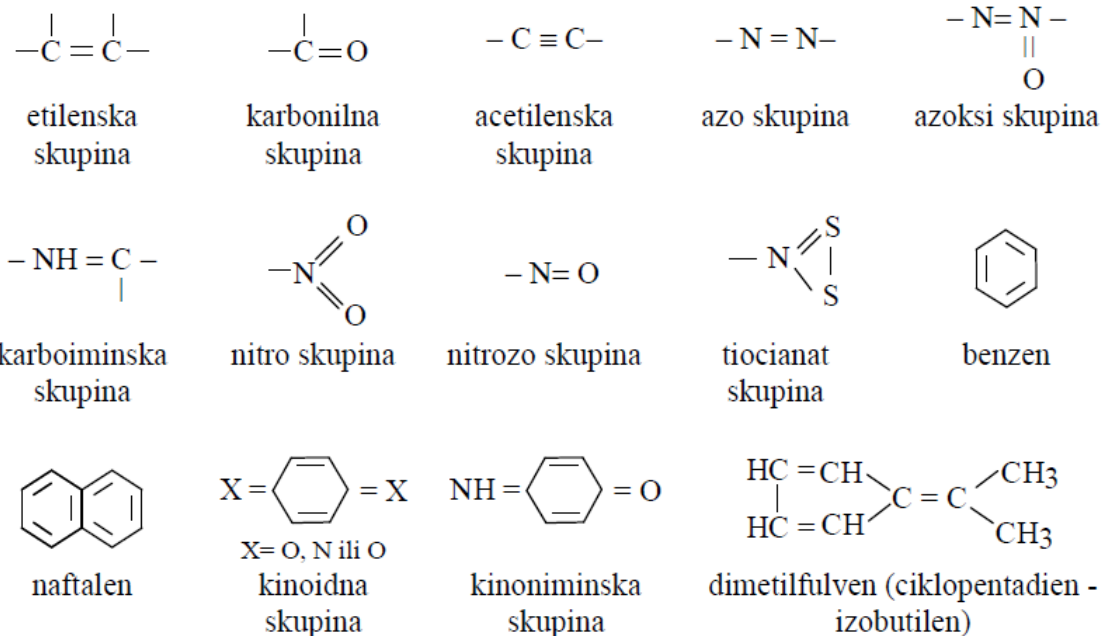
Od 12 novih, 6 tvari je označeno kao prioritne opasne: dikofol, heptaklor, kinoksifen, PFOS, HBCDD, dioksini i PCB slični dioksinima. Nova tvar na tzv. „watch listi“ je i diklofenak (DFC) [3].



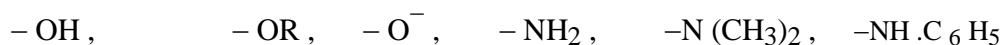
**Slika 2.1.** Izvori, vrste i načini tretiranja novih onečišćavala s obzirom na podjelu [4]

## 2.2. ORGANSKA BOJILA

Boja je u užem smislu osjet vida što ga izaziva nadražaj mrežnice oka elektromagnetskim zračenjem valne dužine između 380 i 760 nm. Prema ovoj definiciji boja nije svojstvo svjetla ni predmeta, tj. nije svojstvo fizičkog svijeta već psihički doživljaj izazvan fizičkim uzrokom. Ipak se u tehnici kao i u običnom životu govori i o boji svjetla, razumijevajući time njegov spektralni sastav, i o boji tijela, misleći pri tom na boju svjetla koja se od njih održava ili kroz njih prolazi. 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 stanovitih valnih duljina između 380 i 760 nm, a propušta ili reflektira elektromagnetsko zračenje ostalih valnih duljina u tom dijelu spektra. Kada to zračenje djeluje na mrežnicu 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 pogodim instrumentima. Jednu od najranijih teorija o vezi konstitucije bojila i boje iznio je 1878. godine O.Witt [5]. Prema toj teoriji, koja u modificiranom obliku i danas još vrijedi, apsorpcija svjetla u navedenom području, a prema tome i boja organskih spojeva, uvjetovana je prisutnošću određenih skupina, tzv. kromfora, kao što su:



Kromoforne skupine sadržavaju dvostruke i trostruke veze, što znači da su obojene tvari uvijek nezasićeni spojevi. Kasnije se spoznalo da molekule nekog organskog spoja, da bi on bio obojen, mora sadržavati određeni broj kromofora povezanih međusobno tako da su im dvostruke veze konjugirane. Tvari koje u molekuli sadrže kromofore nazvane su kromogenima. One ne moraju nužno biti obojene. Witt [5] je pokazao da neke skupine koje mogu tvoriti soli, kao npr.  $NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$ ,  $-OH$ , gdje je R alkilni ili arilni ostatak, ne mogu same po sebi uvjetovati obojenost, ali mogu izazvati obojenost bezbojnog kromogena ili produbiti obojenost nekog obojenog spoja. Ove su skupine nazvane auksokromima. Pozitivno djelovanje na dubinu obojenosti, tj. apsorpciju prema većim valnim duljinama naziva se batokromijom. Auksokromne skupine mogu se po rastućem kromnom utjecaju poredati u nizu:



Prema elektronskoj teoriji tim redom raste tendencija  $\pi$ -elektrona slobodnih elektronskih parova da sudjeluju u mezomeriji molekule. Naime, prema elektronskoj teoriji sposobnost molekule da apsorbira fotone energije zračenja zavisi od njene sposobnosti da pređe u pobuđeno stanje, tj. od mogućnosti da neki njen elektron pređe u orbitalu višeg energetskeg stanja. Za razliku od  $\sigma$ -elektrona koji su čvrsto vezani i koji zahtijevaju velike energetske iznose za skok u višu orbitalu (apsorpcija u ultraljubičastom području) raspoloživi energetske nivoi  $\pi$ -elektrona manje su udaljeni jedan od drugog, pa su za prijelaz u

eksicirano stanje potrebni manji iznosi energije. Hoće li doći do apsorpcije u vidljivom području spektra i koja valna duljina će biti apsorbirana ovisi o:

- broju dvostrukih veza
- broju konjugiranih dvostrukih veza
- broju konjugiranih benzenovih jezgri (veličina područja na kojem se nalaze konjugirane veze)
- prisustvu heteroatoma (N, O, S) u konjugiranom lancu
- račvanju konjugacije
- prisustvu metiliranih amino-skupina [6].

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

Kemijska klasifikacija uzima u obzir konstituciju, kromoforne grupe i postupak dobivanja te dijeli bojila u sljedeće grupe:

|                  |                              |
|------------------|------------------------------|
| nitrozo          | azo: monoazo, diazo, poliazo |
| nitro            | Irazolonska                  |
| trifenilmetanska | Tiazolna                     |
| ksantenska       | Ketonimidna                  |
| kinoniminska     | Antrakinsonska               |
| kinolinska       | Akridinska                   |
| indigoidna       | Sumporna                     |

Od svih nabrojanih skupina, azo bojila danas čine najveću i najraznovrsniju skupinu sintetskih organskih bojila [7].

Prema svojstvima bojenja, odnosno prema mogućnostima primjene, sintetska bojila se dijele na:

- Bojila topljiva u vodi (bazna, kisela, supstrantivna ili direktna, kiselomočilska, metalkompleksna, reaktivna i leuko-esterei)



- Bojila netopljiva u vodi (redukcijska, disperzna, bojila topljiva u mastima i uljima, pigmentna i bojena lakovi)
- Bojila koja se grade na vlaknu (bojila tipa naftola AS, oksidacijska bojila i bojila za fotografije u boji) [7]

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

### 2.3. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA

Količina nastalih otpadnih voda konstantno raste uslijed rasta ljudske populacije. Zbog toga se razvijaju različiti sustavi za oporavak otpadnih voda kako bi se ona mogla ponovno upotrijebiti. Otpadne vode obrađuju se da bi se uklonile toksične tvari, patogeni mikroorganizmi i da bi se povećala biorazgradnja prisutnog organskog opterećenja. Način obrade otpadnih voda ovisi o količini i sastavu otpadne vode, mogućnosti ponovne upotrebe ili otpuštanju u vodotoke te ekonomskoj isplativosti. Metode obrade otpadne vode mogu se podijeliti na primarne, sekundarne i tercijarne [4]. Prije obrade, otpadna voda može biti podvrgnuta procesu predobrade kojim se pomoću hvatača mehaničkih nečistoća, poput rešetka i mreže, otklanjanju komadne, krute i netopive tvari (poput komada drveća, plastike, smeća i papira), čime se sprječavaju oštećenja i začepljenja sustava obrade voda.

Primarnom obradom otpadne vode uklanjaju se organske i anorganske taložne i plutajuće tvari pomoću fizikalno-kemijskih procesa sedimentacije i flotacije. Njima se ukloni 50-70 % ukupnih suspendiranih tvari i 65% ulja i masti. Dio organskog dušika i fosfora te teških metala vezanih na krute tvari se ukloni tijekom primarne obrade voda, ali koloidni i otopljeni sastojci zaostaju.

Sekundarna obrada otpadnih voda odvija se primjenom bioloških procesa u aerobnim ili anaerobnim uvjetima. Kontroliranim dodavanjem i rastom posebnih mikroorganizama, uz dodavanje potrebnoga kisika za oksidaciju, smanjuju se organska onečišćenja na prihvatljivu razinu. U tu svrhu koriste se filtri sa nasadenim mikroorganizmima, rotirajući biološki reaktori i procesi s aktivnim muljem. Ovi procesi imaju široku upotrebu i ekonomski su prihvatljivi, ali su relativno spori i ne uklanjaju toksične organske spojeve.

Tercijarna obrada otpadnih voda uključuje različite procese obrade koji se izvode nakon sekundarne obrade da bi se ispunili specifični zahtjevi kvalitete izlazne vode (efluenta). Tercijarna obrada otpadnih voda uključuje primjenu kemijskih procesa kojima se uklanjaju suspendirane tvari, otopljene organske i anorganske tvari te bakterije i virusi. Ti kemijski procesi mogu biti klasični procesi kemijske oksidacije (dodatak oksidacijskog sredstva u otpadnu vodu kako bi se prisutno onečišćivalo oksidiralo, odn. razgradilo) i napredni oksidacijski procesi (engl. Advanced Oxidation Processes, AOPs) [4].

Općenito se metode obrade otpadnih voda dijele na biološke, fizikalne, fizikalno – kemijske, i kemijske metode obrade. Biološke metode obrade otpadnih voda uključuju

procesu u kojima mikroorganizmi kao izvor hranjivih tvari koriste organske tvari koje se nalaze u otpadnoj vodi. Time dolazi do razgradnje otpadnih tvari. Nedostatak ove metode kao metode za obradu otpadnih voda iz industrije proizvodnje i primjene bojila (sadrže znatne količine bojila i intermedijera koji se koriste u proizvodnji, npr. sulfanilana kiselina) je taj što bojila i intermedijeri za njihovu proizvodnju teško podliježu biorazgradnji. Naime, sama su bojila upravo i dizajnirana tako da budu otporna na djelovanje mikroorganizama. Osim toga često je vrijeme biorazgradnje dugotrajno. Nedavno je otkriven mikroorganizam koji može u potpunosti ukloniti sulfanilnu kiselinu iz otpadne vode te se radi na razvoju tog procesa. Adsorpcija je fizikalni proces pri kojem se tvari iz jedne faze (u ovom slučaju organske i anorganske tvari iz vode) vežu – adsorbiraju na površinu ili unutrašnjost druge faze – adsorbens (porozne čvrste čestice čija je specifična aktivna površina puno veća od geometrijske, npr. aktivni ugljen, zeoliti, silikagel, piljevina, glina, itd.).

Fizikalno – kemijske metode obrade poput koagulacije/flokulacije se ističu kao vrlo uspješne i djelotvorne u pročišćavanju otpadnih voda, no veliki im je nedostatak velika količina mulja koja pri tom nastaje (sekundarni otpad), a koji je također potrebno zbrinuti na odgovarajući način, što uvelike poskupljuje navedeni proces.

Kemijske metode obrade su prvenstveno procesi oksidacije i redukcije organskih tvari. Ograničavajući faktor je cijena potrebnih kemikalija, a nedostatak je i činjenica da su produkti ovih procesa često toksične tvari koje se ne mogu ispustiti u vodotok bez prethodnog uklanjanja. Fotokemijska razgradnja sama po sebi je vrlo spor proces, a često i neučinkovit, jer se u otpadnim vodama najčešće nalaze tvari otporne na fotorazgradnju.

Elektrokemijske metode (elektroliza, elektrokoagulacija/elektroflokulacija) se također koriste u obradi otpadnih voda. Kao posebna skupina kemijskih procesa obrade industrijskih otpadnih voda danas se sve više istražuju i komercijalno primjenjuju napredni oksidacijski procesi (AOPs). Njihova prednost u odnosu na klasične kemijske procese obrade voda je mogućnost potpune razgradnje organske tvari i to do vode, ugljikovog dioksida, nitrata, sulfata, klorida. [8].

### **2.3.1. Fotokataliza**

Fotokataliza ima vrlo široku primjenu, a najznačajnija područja primjene odnose se na pročišćavanje zraka, obradu otpadnih voda, razgradnju neželjenih organskih i anorganskih

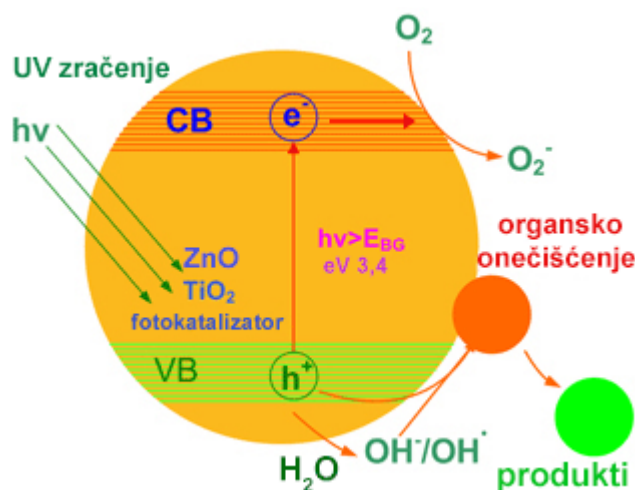
spojeva, uklanjanje metala u tragovima (iz voda) te razgradnju prirodnih organskih spojeva (npr. humusnih tvari). Vezano uz pročišćavanje zraka potrebno je istaknuti da se fotokatalitički mogu razgraditi različiti hlapljivi organski spojevi, VOC [9]. Velike su i mogućnosti primjene fotokatalize pri obradi otpadnih voda. U otpadnim vodama mogu se nalaziti različiti teško razgradljivi postojani organski spojevi, teški metali te ulja. Uklanjanje metalnih iona, kao što su Ag(I), Cr(VI), Hg(II), Pt(II)) koji predstavljaju izuzetno veliku opasnost za zdravlje ljudi, provodi se reakcijama redukcije pomoću generiranih elektrona u vodljivoj vrpici fotokatalizatora te se na taj način metalni ioni prevode u manje toksične ili netoksične tvari. Nadalje, alkoholi, karboksilne kiseline, fenolni derivati ili klorirani aromatski spojevi također se mogu fotokatalitički razgraditi, neovisno o njihovoj molekularnoj strukturi, na bezopasne produkte kao što su ugljikov dioksid, voda i jednostavne mineralne kiseline. Pritom je razgradnja spomenutih spojeva rezultat neselektivnog napada hidroksilnih radikala koji predstavljaju vrlo jak oksidans [10]. Fotokataliza je kemijski proces u kojem je reakcija potaknuta svjetlom uz prisustvo fotokatalizatora. Kada svjetlost odgovarajuće energije (energije koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone), odnosno fotoni određene valjne duljine stupe u interakciju sa katalizatorom, aktiviraju katalizator, što za posljedicu ima prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Prijelazom elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu nastaju elektron-šupljine u valentnoj ljusci ( $h^+$ ), što znači da dolazi do razdvajanja naboja, te se na tome temelji heterogena fotokataliza. Fotokataliza može biti homogena i heterogena, ali heterogena kataliza je prethodnih godina intenzivnije proučavana zbog potencijalne upotrebe u okolišnim i energetske procesima. Heterogeni fotokatalitički procesi koji koriste nanometarske poluvodičke fotokatalizatore postali su važna tehnologija koja vodi prema potpunoj mineralizaciji brojnih organskih onečišćenja s konačnim rezultatom formiranja ekološki prihvatljivih produkata, uz korištenje UV-zračenja, a pri tome nema upotrebe dodatnih kemikalija. Efikasnost nekih kemijskih procesa se značajno povećava upotrebom homogenih ili heterogenih katalizatora. Kod homogene katalize nužno je pripremiti suspenziju sastavljenu od katalizatora i otopine, odnosno imamo jednofazni sistem. Homogeni procesi mogu biti npr. reakcije ozona, vodikova peroksida ili Fenton reakcije, a mogu se odvijati sa ili bez prisustva UV i vidljivog zračenja. Za razliku od homogene, kod heterogene fotokatalize neophodno je imati izvor zračenja. Kod procesa heterogene fotokatalize dvo ili višefazni sustav, a koristimo poluvodiče kao što su  $TiO_2$  i  $ZnO$ . Fotokatalizator mora biti nanesen na čvrstu podlogu, a reakcije se odvijaju na površini između fotokatalizatora i druge faze koja može biti plinovita ili kapljevita. Kako kod heterogene

fotokatalize nastaju parovi elektron-šupljina, djelovanjem zračenja određene valne duljine fotoinducirani elektroni ili šupljine mogu doći na površinu poluvodiča.

Fotokatalitička reakcija značajno ovisi o apsorpciji UV/VIS zračenja na površini katalizatora. Brzina reakcije ovisi o intenzitetu zračenja, te s povećanjem intenziteta zračenja raste i brzina reakcije. Vrsta zračenja ne utječe na sam mehanizam reakcije, što znači da je neophodno samo to da valna duljina zračenja bude dovoljna za pobudu, odnosno da kvantum energije zračenja  $h\nu$  bude veći od širine zabranjene zone  $E_g$ . Kada je širina zabranjene zone fotokatalizatora od 2,8 do 3,2 eV, prikladna valna duljina nalazi se u UV području s valnom duljinom  $\lambda=300-390$  nm. Kod VIS zračenja samo 5% ima dovoljnu energiju za fotoindukciju, dok se ostala energija gubi transmisijom, refleksijom i pretvorbom u toplinu. Kod kemijskih procesa kod kojih se upotrebljava UV zračenje nastaju slobodni radikali, koji su jaka oksidacijska sredstva, te služe za oksidaciju tvari koja nam predstavlja onečišćenje. Molekule se pobude pomoću UV zračenja, odnosno prelaze u stanje više energije. Molekule kratko ostaju u pobuđenom stanju, nakon čega se vraćaju u početno stanje, ili se razgrađuju. UV zračenje najčešću primjenu ima kod dezinfekcije vode, koristeći zračenje za uklanjanje patogena [11].

### **2.3.2. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora**

Kod fotokatalitičkog procesa, koji je shematski prikazan na slici 2.2. , prvo dolazi do aktivacije  $TiO_2$  apsorpcijom svjetla koje mora imati energiju jednaku ili veću od energije zabranjene zone za  $TiO_2$  (cca 3,2 eV za anatas). To znači da apsorbira svjetlo valnih duljina ispod 390 nm, što podrazumijeva UV zračenje koje je dio spektra sunčeva svjetla, kako bi došlo do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Pritom u valentnoj vrpici zaostaje pozitivno nabijena šupljina, a u vodljivoj vrpici je negativni naboj zbog viška elektrona i tako se stvara par elektron - šupljina koja daje poluvodička svojstva  $TiO_2$  i sposobnost oksidacije organskih tvari. Naime, većina nastalih parova elektron-šupljina se ili rekombinira u masi otopine ili difundira na površinu  $TiO_2$  gdje dolazi do rekombinacije i oslobađanja topline [10].



**Slika 2.2.** Mehanizam fotokatalitičke reakcije

Elektron putuje do površine  $\text{TiO}_2$  gdje reagira s adsorbiranim kisikom i nastaju superoksidni ioni ( $\text{HO}_2^-$ ) koji se dalje raspadaju na hidoksilne ione i radikale. Do površine migriraju i šupljine koje oksidiraju vodu ili površinske hidrokسيدne ione. Hidroksilni radikali zatim reagiraju s adsorbiranim kisikom te s nečistoćama, odnosno organskim molekulama koje se razgrađuju na ugljikov dioksid i vodu. Mehanizam fotokatalitičkog djelovanja titanijevog dioksida dan je u sljedećim jednadžbama:

Formiranje slobodnih elektrona i šupljina:



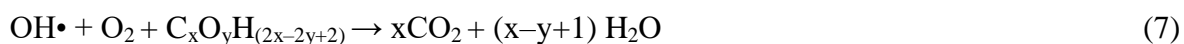
Uklanjanje elektrona iz vodljive vrpce :



Reakcije šupljina:



Oksidacija organskih molekula:



Neproduktivne radikalske reakcije:



### 2.3.3. Titanijev dioksid

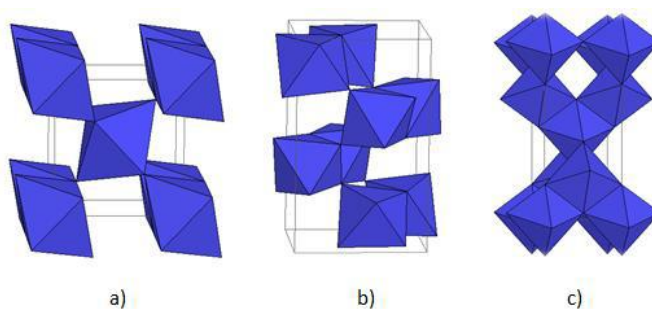
Titanijev dioksid (slika 2.3.), poznat kao i titanijev (IV) oksid,  $TiO_2$ , bijela je krutina molarne mase 79,866 g/mol. Titanijev dioksid karakterizira veoma široka primjena. Netoksičan je pa se koristi u mnogim kozmetičkim proizvodima kao što su kreme za sunčanje, ruževi za usne, sapuni, paste za zube i drugi. Primjenjuje se i u farmaciji te prehrambenoj industriji gdje se koristi kao umjetno bijelo, bojilo za hranu E171, a može se pronaći i u omotima za pojedine mesne prerađevine [12].



**Slika 2.3.** Titanijev (IV) oksid

Fotokatalitička aktivnost titanijeva dioksida ( $TiO_2$ ) otkrivena je krajem 1970tih i od tad se intenzivno istražuje njegova primjena u raznim fotokatalitičkim procesima.  $TiO_2$  se javlja u tri različite kristalne modifikacije; rutil, anatas i brukit. Termodinamički je najstabilnija modifikacija rutila (za oko  $1,2\text{--}2,8 \text{ kcalmol}^{-1}$  stabilniji nego anatas). Na temperaturama od  $700\text{--}1000^\circ\text{C}$  odvija se transformacija rutila u anatas, ovisno o veličini kristala i sadržaju nečistoća. Anatas je stabilniji na nižim temperaturama (javlja se u obliku piramidalne tetragonske kristalne strukture prikazanoj na slici 2.4.) te ima zabranjenu zonu od 3,23 eV, što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom dijelu spektra

( $\lambda = 380 \text{ nm}$ ). Rutil (igličast po obliku, također se javlja u tetragonskoj kristalnoj strukturi), ima zabranjenu zonu od  $3,02 \text{ eV}$  ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ). Brukit kristalizira u romboedarskoj strukturi, no on ne posjeduje fotokatalitičku djelotvornost. Rutil je dominantan kada je u pitanju sinteza pri visokim temperaturama, uključujući pojedinačne kristale. Smanjenje gustoće anatasa u usporedbi s rutilom ( $3,89 \text{ gcm}^{-3}$  prema  $4,26 \text{ gcm}^{-3}$ ) dovodi do značajnih razlika u mnogim fizičkim osobinama. Anatas ima prednost kada je u pitanju kemijska stabilnost, dostupnost i aktivnost kao fotokatalizatora koji prisustvuje u procesima oksidacije iako i rutil ima određene prednosti u odnosu na anatas, koji pri valnim duljinama iznad  $385 \text{ nm}$  pokazuje velik pad aktivnosti zbog deaktivacije [13].



**Slika 2.4.** Kristalne modifikacije TiO<sub>2</sub>: a) rutil, b) brukit, c) anatas

Zbog svoje učinkovitosti, niske cijene, netoksičnosti, stabilnosti i dostupnosti, titanijev dioksid ili titanijev (IV) oksid odličan je fotokatalizator. Titanijev (IV) oksid se upotrebljava za fotokatalitičko razlaganje organskih materijala u vodi preko radikalno inicirane lančane reakcije. Uglavnom se koristi u obliku praha koji je raspršen u onečišćenom vodenom mediju koji se dalje tretira zračenjem.

Titanijev (IV) oksid pokazuje stabilnu i neprekidnu fotokatalitičku aktivnost, adekvatan koeficijent apsorpcije, veliku efikasnost, kompatibilnost s različitim supstratima u reakcijama fotokatalizatora i supstrata, malu vjerojatnost rekombinacije nosioca fotokatalitičke aktivnosti [13]. Istraživanja su pokazala kako je najčešće korišten fotokatalizator, odnosno metalni oksid, u zaštiti okoliša upravo TiO<sub>2</sub> zbog svojih prednosti koje posjeduje u odnosu na druge materijale, kao što je velika fotokatalitička aktivnost, biološka i kemijska inertnost, stabilnost i otpornost na koroziju, dostupnost, prihvatljiva cijena i niska toksičnost. Kada se površina poluvodičkog katalizatora osvjetli fotonima odgovarajuće valne duljine, dolazi do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpču pri čemu nastaju parovi elektron-šupljina koji mogu zatim reagirati s adsorbiranim molekulama na površini poluvodiča pri čemu se stvaraju radikali koji su jaki oksidansi [12]. Kako bi se

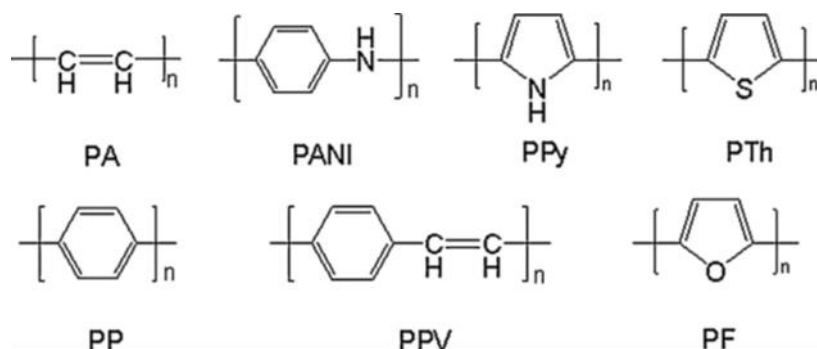


premostila zabranjena zona pri vidljivom svjetlu, u literaturi se spominju dvije strategije. One uključuju spajanje  $\text{TiO}_2$  s poluvodičima uske zabranjene zone, dopiranje metalnim ionom ili nemetelnim ionom i kodopiranje pomoću dva ili više iona. Iako ovakvi načini daju rezultate u vidljivom dijelu spektra, ne poboljšavaju nužno fotokatalitičku aktivnost kompozita. U novije vrijeme razvijena su dva pristupa koja rezultiraju fotokatalitičkom aktivnošću na vidljivom dijelu spektra. Prvi se pristup odnosi na kompozite  $\text{TiO}_2$  s ugljikom, uključujući aktivni ugljik, ugljične nanocjevčice, fulerene i grafene. Aktivacija vidljivom svjetlošću ovih kompozita proizlazi uglavnom iz Ti-O-C ili Ti-C veza te sve pokazuju slično poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti  $\text{TiO}_2$ . U drugom se pristupu javljaju kompoziti vodljivih polimera i titanova dioksida. Vodljivi polimeri, kao što su polianilin, politiofen i polipirol i njihovi derivati, djeluju kao stabilni fotostabilizatori injektirajući elektrone u vodljivu vrpцу  $\text{TiO}_2$ . Usprkos njihovoj visokoj adsorpciji u vidljivom dijelu spektra, konjugirani polimeri pokazuju visoku mobilnost naboja, dobru stabilnost i biokompatibilnost. Sinteza ugljik- $\text{TiO}_2$  ili polimer- $\text{TiO}_2$  nanokompozita uključuje (foto)kemijske metode, elektrokemijske ili sol/gel postupke pri visokim temperaturama [14].

#### **2.3.4. Vodljivi polimeri**

Vodljive polimere definiramo kao organske polimere koji imaju sposobnost električne provodljivosti. Unazad nekoliko godina, vodljivi polimeri su služili kao osnova za mnoge nove tehnologije kao što su elektrokemijski izvori energije, fotonaponski uređaji i biosenzori. Velika prednost vodljivih polimera je da se njihova kemijska, električna i fizička svojstva mogu prilagoditi specifičnim potrebama za njihovu primjenu. Vodljivi polimeri mogu provoditi naboj zahvaljujući lakoći s kojom elektroni skaču unutar i između lanaca polimera. Vodljivost proizlazi iz kombinacije raznih faktora. Polimeri posjeduju konjugiranu okosnicu, što znači da se izmjenjuju jednostruka i dvostruka veza. Elektrovodljivi polimeri se pojavljuju kao izolatori, kao poluvodiči ili se putem kemijskih ili elektrokemijskih redoks reakcija pojavljuju kao vodiči. Svojstva vodljivih polimera mogu se poboljšati dodavanjem nekog anorganskog elementa. Kemijskom ili elektrokemijskom oksidacijom vodljivih polimera uklanjaju se elektroni iz vodljive vrpce, pa dolazi do stvaranja naboja na elektrovodljivom polimeru. Naboj se može donirati i procesom redukcije vodljivog polimera. Razne nečistoće mogu uzrokovati dopiranje, odnosno mogu povećati vodljivost kod anorganskih poluvodiča, oksidacijom vodljivih polimera uz anione ili redukcijom uz katione [15]. *Dopiranje* je proces

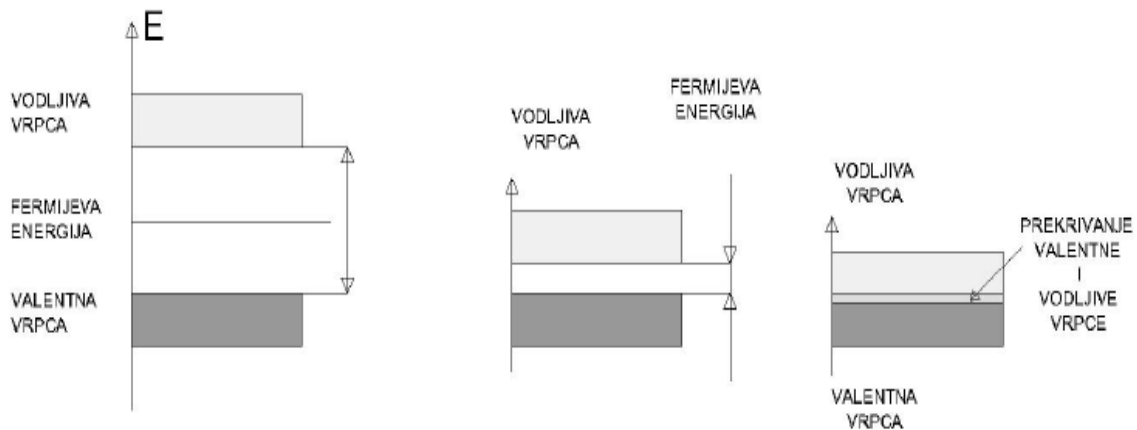
koji uvodi nosioce naboja u polimer i tako ga čini vodljivim. Dopiranje se odvija tijekom sinteze i može se provesti kemijski, elektrokemijski ili fotodopiranjem. *Dopantima* nazivamo anione ili katione koji se mogu ugraditi u polimer tijekom sinteze ili naknadno. Imaju malu širinu zabranjene zone (2 - 2,5 eV), pa elektroni polimera ispunjavaju vodljivu vrpcu fotokatalizatora pod djelovanjem vidljivog spektra. Vodljivi polimeri koriste se za izradu raznih senzora, separacijskih i ekstrakcijskih uređaja koji se koriste u modernim analitičkim znanostima, a posebice u analizama stanja okoliša. Vodljivi polimeri s elektrokromnim ili termokromnim svojstvima služe za izradu zaslona, inteligentnih prozora i solarnih ćelija jer propuštaju struju ili toplinu u jednom ili drugom smjeru, ovisno o željenoj funkciji. Neki elektrovodljivi polimeri pokazuju fluorescentna ili piezoelektrična svojstva. Za izradu elektrovodljivih polimera koriste se mnoge tehnike, od kojih su najkorištenije kemijske (kondenzacijska polimerizacija i adicijska polimerizacija) i elektrokemijske sinteze (proizvodnja tankih filmova, jednostavna i produktivna sinteza). Standardni elektrovodljivi polimeri kao što su polianilin (PANI), polipirol (PPy), i politiofen (PTh) polimeriziraju se kemijskim i elektrokemijskim metodama [16].



**Slika 2.5.** Strukturne formule vodljivih polimera [17]

Vodljivi polimeri upotrebljavaju se kao antistatički agensi, kao štitovi od nepoželjnog elektromagnetskog zračenja, za obnovljive baterije, za prozore koji štite od sunčevog svjetla, za diode koje emitiraju svjetlo, kao katalizatori, za sunčeve ćelije, za elektronske zaslone, za proizvodnju optičkih vlakana ili kao dozatori lijekova nakon unosa u organizam. Kod konvencionalnih polimera građevne jedinice povezane su zasićenom kemijskom vezom, a za vodljive polimere karakteristična je konjugirana dvostruka veza. Vodljivost tih polimera potječe od konjugiranih  $\pi$ -elektrona raspoređenih uzduž polimernog lanca. Vodljivi polimeri mogu provoditi naboj zahvaljujući lakoći prijenosa elektrona u i između polimernih lanaca. Međutim, konjugirani su polimeri u čistom stanju izolatori ili poluvodiči jer nemaju slobodne

nositelje naboja. Vodljivost zapravo proizlazi iz nekoliko faktora. Njihov elektronski spektar sastoji se od potpuno popunjene valentne vrpce i potpuno prazne vodljive vrpce između kojih se nalazi zabranjena zona kao što je prikazano na slici 2.6. Hoće li materijal biti izolator, poluvodič ili vodič, ovisi o broju elektrona u vodljivoj vrpci, tj. o položaju Fermijeve energije.



**Slika 2.6.** Elektronske vrpce izolatora, poluvodiča i metala.

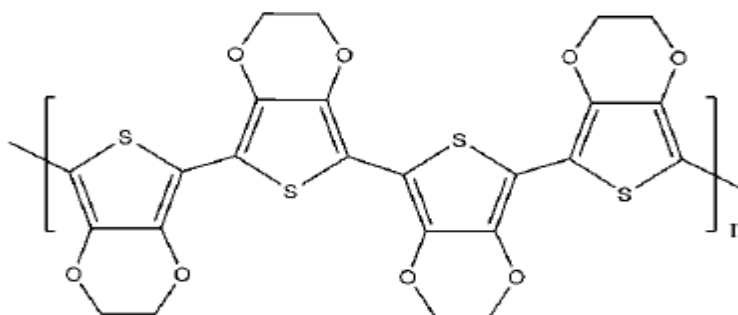
Kako bi se konjugirani polimeri preveli u vodljivo stanje, u polimer se moraju uvesti slobodni nositelji naboja koji se prenose putovanjem uzduž segmenata konjugiranog polimernog lanca i tako se ostvaruje električna vodljivost, a nastaju oksidacijom ili redukcijom polimera, tj. njihovim prevođenjem u polimerni kation ili anion. U oksidacijskom procesu iz vrpce se uklone 2 elektrona, vrpca ostaje djelomično popunjena i električna vodljivost postaje moguća. Radikal-ion koji nastaje delokaliziran je preko određenog dijela polimernog lanca čime se stvara strukturni defekt koji ima spin i pozitivni naboj, a naziva se polaron odnosno elektron ili šupljina lokalizirana u deformiranom području kristalne rešetke. Daljnjom oksidacijom polaron se može oksidirati u dikation nazvan bipolaron. Istovremeno s oksidacijom, odnosno redukcijom, događa se ugradnja odgovarajućeg protuiona radi postizanja ukupne električne neutralnosti polimera. Tijekom oksidacije prijenos naboja odvija se od polimera prema akceptoru A pritom stvarajući polimer-kation i A<sup>-</sup>, a za vrijeme redukcije od donora D prema polimeru stvarajući polimer-anion i D<sup>+</sup>. Zatim se A ili D<sup>+</sup> protuioni ugrađuju u prostor između polimernih lanaca odnosno u elektronski sustav što rezultira promjenom kemijskog potencijala i električnom vodljivošću. Budući da je stvaranje slobodnih nositelja naboja i postizanje vodljivosti povezano s ugradnjom protuiona, sam se proces naziva dopiranje. Kod vodljivih polimera proces dopiranja odnosi se na prijenos naboja (oksidaciju ili redukciju polimera), ugradnju protuiona u prostor između oksidiranih ili reduciranih makromolekula, za razliku od poluvodiča gdje se atom dopanta ugrađuje u

kristalnu rešetku. Dopiranje se provodi izlaganjem polimera oksidansu (elektron akceptor) ili reducensu (elektron donor), kemijskim prijenosom naboja u otopini ili elektrokemijskom oksidacijom ili redukcijom. Najčešći kemijski dopanti za oksidacijski proces su Lewisove kiseline i halogeni kao  $\text{AsF}_5$  i  $\text{I}_2$ , a za redukciju alkalni metali Li i K. To nadalje mogu biti  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Br}_2$ , i dr. [16]

#### 2.3.4.1. Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT)

Poli(3,4-etilendioksitiofen) ili PEDOT derivat je politiofena. To je vodljivi polimer s osnovnom ponavljajućom jedinicom 3,4-etilendioksitiofen (EDOT monomer). Konjugirani je polimer zbog prisutnosti izmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza.

Poli(3,4-etilendioksitiofen), PEDOT, sintetiziran je u Bayer AG laboratoriju u Njemačkoj, 1980-ih godina (slika 2.7.).



**Slika 2.7.** Molekula PEDOT-a

PEDOT se može sintetizirati kemijski standardnim oksidacijskim reagensima ili elektrokemijskom metodom polimerizacije. Ako se PEDOT reducira uz reducens ili elektrokemijskom metodom, boja mu se mijenja u tamno plavu do ljubičastu - svojstvo elektrokromizma. Kemijska polimerizacija EDOT monomera provodi se uz oksidans, najčešće željezov (III) klorid,  $\text{FeCl}_3$  ili amonijev peroksodisulfat, APS. Prednosti ovog polimera su optička transparentnost u odnosu na druge vodljive polimere, visoka toplinska stabilnost, visoka mobilnost naboja, biokompatibilnost te niski oksidacijski potencijal i mala širina zabranjene zone. Zbog niskog oksidacijskog potencijala i relativno uske zabranjene zone, PEDOT i njegovi derivati su pokazali odlična elektrokemijska i spektroskopska svojstva u odnosu na druge polimere. Budući da je zabranjena zona PEDOT-a blizu prijelaza iz

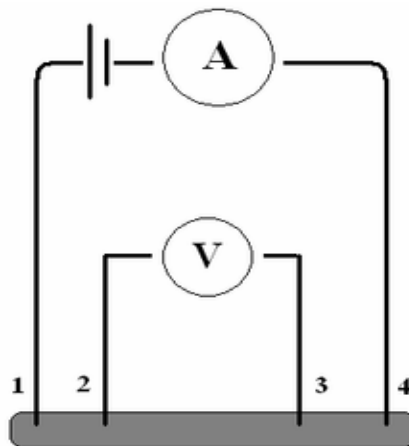
infracrvenog u vidljiv dio spektra, on pokazuje veliku propusnost za vidljivu svjetlost. Jedan od velikih nedostataka jest slaba topljivost. PEDOT i derivati politiofena značajni su zbog sve veće primjene kod proizvodnje antistatičkih premaza, organskih tranzistora, plastične elektronike, solarnih ćelija te senzora, a djeluje kao fotostabilizator injektirajući elektrone u vodljivu vrpcu poluvodičkih metalnih oksida [15]. Elektrokemijska polimerizacija derivata EDOT-a u usporedbi sa kemijskom polimerizacijom ima dosta prednosti. Kod elektrokemijske polimerizacije oksidirajući i reducirajući reagensi se ne upotrebljavaju, mogućnost kontroliranja debljine filma promjenom količine naboja, te kraće vrijeme polimerizacije. Elektrokemijska polimerizacija se očituje formiranjem prozirnog tamno ljubičastog dopiranog PEDOT-a na anodi. Elektrokemijski sintetiziran PEDOT je postojan u kiselom i bazičnom mediju, dobre provodljivosti oko 300 S/cm. Morfologija PEDOT-ovog tankog filma elektrokemijski sintetiziranog je gruba i porozna. Energija elektrona u vrpce iznosi 1,6-1,7 eV što odgovara maksimalnoj valnoj duljini zračenja od  $\lambda_{\max}=610\text{nm}$ , što PEDOT-u daje tamno ljubičastu boju. Kako PEDOT ima niski oksidacijski potencijal mora se pažljivo rukovati sa tankim filmom PEDOT-a kako ne bi došlo do brze oksidacije filma ako je u kontaktu sa zrakom. Mogućnost više načina sintetiziranja EDOT-a, učinila ga je istaknutom komponentom za dobivanje konjugiranih polimera. Zbog niskog oksidacijskog potencijala i relativno niske energije vrpce, PEDOT i njegovi derivati pokazuju odlična elektrokemijska i spektroskopska svojstva koja kod drugih vodljivih polimera ne nalazimo [18]. Kako je energija proporcionalna valnoj duljini zračenja koja se nalazi u području između IR i vidljivog zračenja, PEDOT ima veliku transmitivnost prema vidljivom zračenju, čiji je rezultat oksidacija dopirane površine [15]. Kada je u stanju vodljivosti, boja PEDOT filma je gotovo nebesko plava, a tamno ljubičasta kada mu je vodljivost jednaka izolatoru. Svojstva PEDOT-a ovise o debljini tankog filma, načinu pripreme polimera, te o morfologiji koja predstavlja ograničavajući faktor.

## 2.4. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA

Karakterizacijom materijala dolazimo do informacija o strukturi i svojstvima istraživnog materijala. Najprije dolazimo do informacija o kemijskom sastavu, o strukturi, a zatim iz nje možemo predvidjeti svojstva materijala. Karakterizirati materijal možemo instrumentalnim tehnikama poput spektrometrije (NMR, FTIR, XRD, UV/VIS), toplinskim tehnikama (DSC, TG), elektronskim mikroskopom (SEM, TEM) i dr.

### 2.4.1. Elektrovodljivost

Kada postoji električno polje u vodiču dolazi do gibanja naboja preko nosioca naboja, odnosno do pojave prijenosa električne struje. Ovisno o svojstvima materijala kroz kojeg se odvije prijenos javlja se i otpor. Otpor i vodljivost su temeljna svojstva nekih materijala poput poluvodiča, te predstavljaju kritične parametre u njihovom istraživanju. Otpor poluvodiča prvenstveno ovisi o načinu dopiranja, a može se mijenjati tijekom samog procesa. Otpor može utjecati na napon, kapacitativnost i druge parametre. Metodu koju koristimo za određivanje veličine otpora i konduktivnosti nazivamo (Four point probe) metodom četiri točaka. Metoda četiri točaka je najčešći način za mjerenje otpora poluvodičkog materijala. Koristimo je za mjerenje jako malih otpora kod kojih je potrebno izbjeći otpore koji se javljaju u sondama, vodovima itd. ukupni broj sonde koji se koristi za mjerenje je četiri, te one predstavljaju mjesta kontakta. Dvije sonde su spojene tako da mjere napon, dok su preostale dvije spojene kako bi mjerili jakost struje, kako je i prikazano na slici 2.8.



**Slika 2.8.** Shema mjerenja elektrovodljivosti, metoda četiri točke (Four point probe)

Uzorak materijala nepoznatog otpora spojen je na dvije sonde koje mjere jakost struje, a s dvije naponske sonde mjerimo nastali pad napona koji ovisi o uzorku materijala nepoznatog otpora. Sve četiri sonde su ravnomjerno raspoređene i dovode se u kontakt s uzorkom nepoznatog otpora tako da su smještene u centru materijala. Time postizemo da struja teče homogeno između naponskih kontakata, te izbjegavamo nastajanje pada napona u samim sondama, vodovima itd. ova metoda se koristi kada je uzorak nepoznatog otpora pravilnog oblika pa otpor određujemo prema jednadžbi:

$$R = \rho \cdot (l/A)$$

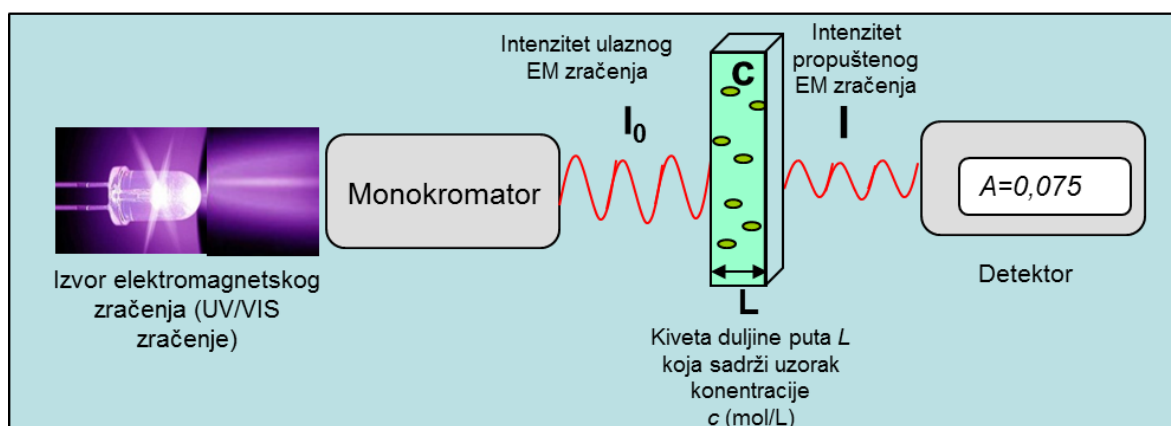
$\rho$ -otpornost,  $l$ -debljina uzorka,  $A$ -poprečni presjek materijala

Kada nemamo uzorak pravilnog oblika, tako ne možemo odrediti otpor uzorka. Za rješavanje otpora uzorka nepravilnog oblika metodu je iznio nizozemski fizičar L. J. van der Pauw. On je 1958.g. predstavio metodu za mjerenje otpora nepoznatog uzorka neovisno o obliku uzorka. Međutim definirano je da uzorak mora biti određene debljine, bez rupa, a da sonde za mjerenje moraju biti zanemarivog otpora naspram cijelog uzorka, te da su postavljene na rub uzorka. Ova metoda uz određivanje nepoznatog otpora uzorka može služiti i za određivanje drugih svojstva vodiča i poluvodiča (Hallow efekt). Metodu četiri točaka/kontakta koristimo za izdužene uzorke kod koje je tok struje homogen, a van der Pauw metodu za uzorke nepoznatog otpora nepravilnog oblika. Kao rezultat se dobije da otpornost pada povišenjem temperature.

#### **2.4.2. UV/Vis spektroskopija**

Apsorpcija elektromagnetskog zračenja ultraljubičastog (UV) i vidljivog područja (VIS) (200-700 nm) uzrokuje u molekuli prijelaz elektrona u više energijsko stanje. U ove prijelaze gotovo su uvijek uključeni  $\pi$  elektroni konjugiranih dvostrukih veza. Budući da te apsorpcije karakteriziraju same atome i nisu specifične za molekularnu strukturu, korelacija UV i VIS apsorpcijskih spektara i molekularne strukture nije dovoljno pouzdana i mora se kombinirati s IR spektrima te često i ostalim spektroskopskim metodama. Instrument se zove UV/VIS spektrofotometar, on mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor svjetlosti, držač uzorka, monokromator i detektor. Spektrofotometri mogu imati jedan ili dva

snopa svjetlosti. Kod instrumenata s jednim snopom intenzitet upadnog svjetla mjeri se nakon što se uzorak izvadi iz držača. Kod instrumenta s dva snopa upadni snop se dijeli na dva prije prolaska kroz uzorak. Jedan služi kao referentni snop, a drugi prolazi kroz uzorak. Najčešće se mjere tekući uzorci, iako se mogu mjeriti i kruti te plinoviti. Uzorak je smješten u prozirnoj posudi (kiveti) koja je najčešće širine 1 cm i načinjena je od kvarca.



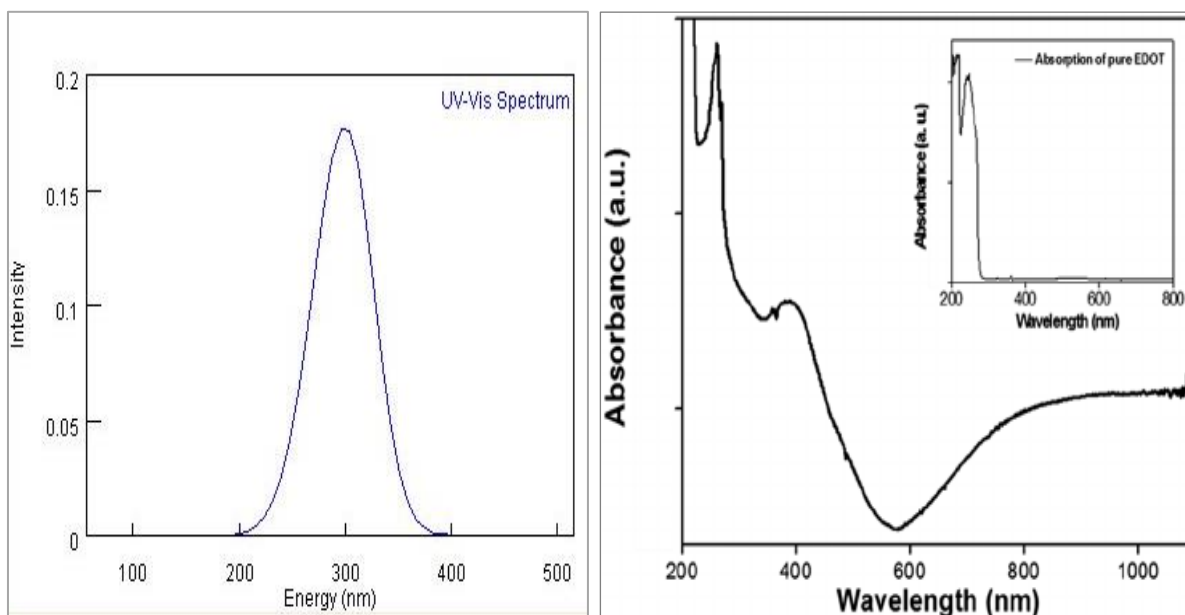
**Slika 2.9.** Shema principa rada UV/VIS spektrofotometra

Intenzitet elektromagnetskog zračenja,  $I_0$ , smanjuje prolazom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Odnosno mjeri se intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak,  $I$ , te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla,  $I_0$ . Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari koja apsorbira zračenje, debljini sloja, svjetlosnom putu kroz uzorak, molarnom apsorpcijskom koeficijentu, specifičnom za svaku tvar. Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz uzorak, odnosno koncentracija analizirane vrste određuje se preko Beer-Lambertovog zakona :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon cL$$

gdje je  $A$  apsorbanacija na danoj valnoj duljini svjetlosti,  $\epsilon$  je molarni apsorpcijski koeficijent ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $b$  je duljina puta svjetlosti kroz uzorak (cm), a  $c$  je koncentracija tvari u otopini ( $\text{mol L}^{-1}$ ). Kao rezultat analize dobije se UV/VIS spektrogram koji ukazuje na područje fotoaktivnosti neke tvari/spoja. Svaki spoj, tj. svaka veza u spoju ima točno određenu energiju, odnosno valnu duljinu, koju će apsorbirati i na taj način moguće je karakterizirati tvari, ali i odredit područje njihove aktivnosti. Dobar primjer fotokatalitičke aktivnosti je  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator, koji kad se ozrači svjetlom (elektromagnetskim zračenje) u području valnih duljina od 200 do 380 nm dolazi do apsorpcije UV zračenja i on postaje katalitički aktivan.



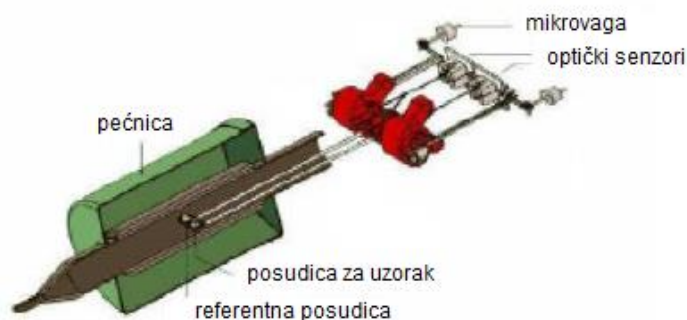


**Slika 2.10.** UV/VIS spektrogram  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatora i PEDOT polimera

Većina polimera ne pokazuju apsorpcijske vrpce u UV i VIS području. Ova metoda se može primijeniti za detekciju, identifikaciju i kvantitativnu analizu ostatnog monomera, dodataka polimeru, nečistoća, produkata pirolitičke razgradnje polimera ili nekih razgradnih struktura polimera, koje su najčešće konjugirani ili aromatski spojevi.

### 2.4.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je najčešće korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera. Mjeri se promjena mase uzorka u funkciji vremena ili temperature. Termogravimetrijski analizator sastoji se od grijaćeg prostora (tzv. pećnice) unutar kojeg je smješten nosač uzorka (tzv. mikrovaga), te optičkog senzora i pretvarača, koji su prikazani na slici 2.11.



**Slika 2.11.** Shematski prikaz osnovnog dijela TGA uređaja s horizontalnim nosačem, odnosno vagom

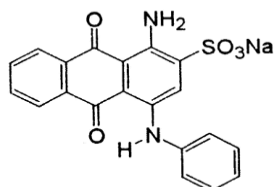
Osnovni dio uređaja je termovaga čije je jedan krak na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopeć. Otklon vage iz ravnoteže, nastao zbog promjene mase uzorka, kompenzira se automatski pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje izravno je proporcionalna promjeni mase uzorka. Kroz termovagu protječe inertni plin poput dušika (sprječavanje oksidacije ili nepoželjne reakcije) ili u struji zraka, a temperaturno područje rada može biti od sobne temperature sve do 1600 °C. Osim što se mjeri promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (dinamička termogravimetrija) ili u ovisnosti o vremenu (izotermna termogravimetrija) uređaj bilježi i prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi  $dm/dT$ , odnosno po vremenu  $dm/dt$  (diferencijalna dinamička odnosno izotermna krivulja). Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju manje ili više oštrih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima konstantne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini grijanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, primjerice sadržaj pojedine komponente u ispitnom materijalu (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal: pepeo, anorgansko punilo i sl.) ili udjel toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena. Diferencijalna krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari. Također se mjerenjem relativnih površina ispod maksimuma može procijeniti relativan gubitak mase pojedinih komponenti. Termogravimetrijska metoda omogućava praćenje fizikalnih pojava (npr. hlapljenje, sublimaciju, asorpciju) te kemijskih pojava i reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari. Karakterizacija polimera termogravimetrijskom analizom uključuje kvantitativnu i kvalitativnu analizu polimera, mješavina polimera, polimernih smjesa i niskomolekulskih komponenata te praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa u prvom redu toplinske i termooksidacijske razgradnje.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Tijekom eksperimentalnog rada korištene su slijedeće kemikalije:

- **3,4-etilendioksitiofen, EDOT**, 99%, Acros Organics
- Molekulska masa: 142,18 g/mol
- **Klorovodična kiselina, HCl**, 37%, Carlo Erba Reagents
- Molekulska masa: 36,46 g/mol
- **Željezov (III) klorid, FeCl<sub>3</sub>**, 97%, Sigma-Aldrich
- Molekulska masa: 162,21 g/mol
- **Titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>), Aeroxide P25**, ≥99.5 %, Evonik
- Nanoprah, veličina čestica: 21 nm
- Molekulska masa: 79,87 g/mol
- **Etanol, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O**, 96%, Gram mol
- Molekulska masa: 46,07 g/mol
- **Acid Blue 25 (AB25) C.I. 62055**, Ciba Specialty Chemicals Inc,
- Molekulska masa: 461,38 g/mol
- Formula: C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>5</sub>S



- **Etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA)**, Sigma-Aldrich
- Molekulska masa: 292,24 g/mol
- **Metanol, CH<sub>4</sub>O**, 99,8%, Sigma-Aldrich
- Molekulska masa: 32,04 g/mol
- **2-propanol, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O**, p.a., Gram mol
- Molekulska masa: 60,10 g/mol
- **Demineralizirana voda**, pripremljena na Milipor Millipack, Direct Q-3
- vodljivost < 1 μScm<sup>-1</sup>

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

Sinteza je provedena kemijskom oksidacijskom polimerizacijom s oksidansom FeCl<sub>3</sub> u omjeru monomera EDOT-a i oksidansa 1:1, 1:1,25 ili 1:1,5 dok je omjer monomera i nanočestica TiO<sub>2</sub> bio 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:10 i 1:20. Sve reakcije polimerizacije su provedene u šaržnom reaktori volumena 500 mL prikazanom na slici 3.2. Nanočestice TiO<sub>2</sub> dispergirane su u otopini monomera u 450 mL 1,0 M HCl-a. Nakon pola sata miješanja na 300 min<sup>-1</sup> u reaktor je dodano 50 mL oksidansa otopljenog u 1,0 M HCl-u s kojim je započela polimerizacija. Reakcija se vodila 96 h na 25 °C u struji dušika uz stalno miješanje. Nakon završetka polimerizacije čestice fotokatalizatora su odvojene centrifugiranjem, oprane vodom i etanolom i sušene 24 h na 60 °C. Podešavanjem količine TiO<sub>2</sub>, monomera i oksidansa sintetizirani su kompozitni fotokatalizatori navedeni u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Popis sintetiziranih kompozitnih fotokatalizatora

| Uzorak                            | EDOT:TiO <sub>2</sub> | EDOT:FeCl <sub>3</sub> |
|-----------------------------------|-----------------------|------------------------|
| PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:2        | 1:2                   | 1:1                    |
| PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:3        | 1:3                   | 1:1                    |
| PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:3 (1,25) | 1:3                   | 1:1,25                 |
| PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:3 (1,5)  | 1:3                   | 1:1,5                  |
| PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:4        | 1:4                   | 1:1                    |
| PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:5        | 1:5                   | 1:1                    |
| PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:10       | 1:10                  | 1:1                    |
| PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:20       | 1:20                  | 1:1                    |



Slika 3.2. Polimerizacija PEDOT/TiO<sub>2</sub> na početku i nakon 96 h

### 3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

#### 3.3.1. Elektrovodljivost

Sintetiziranim uzorcima električna otpornost mjerena je na instrumentu *Keysight 34461 6<sub>1/2</sub> Digit Multimeter* (slika 3.3.). Uzorci su prethodno pripremljeni u obliku pastila kako bi se na glatkoj površini uzorka uz pomoć žica mjernog instrumenta očitala vodljivost. Debljina pastila izmjerena je mikrometrom za određivanje debljine listova. Električni otpor je za svaki uzorak očitao nekoliko puta i za izračun otpora uzeta je srednja izmjerena vrijednost. Mjerenje elektrovodljivosti određeno je metodom četiri točke, a električna otpornost računa se prema jednadžbi:

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

R – električni otpor,  $\Omega$ ,  $\rho$  – električna otpornost,  $\Omega$  cm, d – debljina listova, cm.

Recipročna vrijednost električne otpornosti je električna provodnost,  $\kappa$  ( $\kappa=1/\rho$ )



**Slika 3.3.** Uređaj za mjerenje električnog otpora *Keysight 34461 6<sub>1/2</sub> Digit Multimeter*

#### 3.3.2. Termogravimetrijska analiza

Za određivanje toplinske stabilnosti uzoraka i konverzije EDOT-a u PEDOT korišten je TGA analizator Q500 (tvrtka TA Instruments, slika 3.4.). Uzorci od cca 10 mg analizirani su u struji zraka uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min, u temperaturnom području od 25 °C do 600°C.



**Slika 3.4.** Termogravimetar Q500 TA Instruments

### 3.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

Fotokatalitička aktivnost sintetiziranih polimernih fotokatalizatora određivana je praćenjem razgradnje bojila Acid Blue 25 (AB25) početne koncentracije 30 mg/L, uz prisutnost katalizatora koncentracije 1 g/L. U provedbi procesa se koristio šaržni reaktor volumena 0,1 L s magnetskim miješanjem u uvjetima sobne temperature. Kao izvor zračenja korišten je simulator sunčeva zračenja Oriol Newport ( prikazan je na slici 3.5.) opremljen Xe lampa Osram XBO 450 W. Za praćenje procesa fotokatalitičke razgradnje, svakih 15 minuta uzimani su alikvoti uzoraka otopine (2,5 mL) te je mjerena apsorbancija na UV/VIS spektrofotometru, a ukupno trajanje reakcije razgradnje bilo je 90 minuta. Svi eksperimenti provedeni su na način da su prije početka fotokatalize uzorci bili miješani 30 minuta u mraku kako bi se uspostavila adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža između bojila i fotokatalizatora.

Utjecaj pH na adsorpciju bojila AB25 ispitan je tako da je pH bojila, koncentracije 30 mg/L, podešen u rasponu od 2 do 10 uz koncentraciju fotokatalizatora 1 g/L. Ostavilo se stajati u mraku uz miješanje na magnetskoj miješalici i time se utvrdila moć adsorpcije bojila na površinu katalizatora. Proces je vođen 30 min, alikvoti uzoraka uzimani su nakon 0 min, 10 min, 20 min i 30 min te podvrgnuti određivanju apsorbancije na UV/VIS spektrometru budući da se adsorpcija očituje promjenom koncentracije bojila u vodi (pad obojenja otopine). Izračun obojenja određen je prema izrazu:

$$\% \text{ obojenja} = (A_t/A_0) * 100$$

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

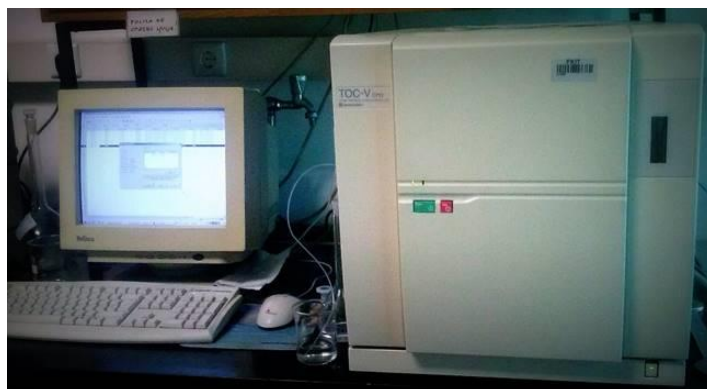
Za određivanje koncentracije otopljenih tvari u otopini, mogu se koristiti spektroskopijske tehnike, kojima se zapravo mjeri količina svjetlosti koju apsorbira otopljena tvar. Za praćenje fotokatalitičke razgradnje bojila AB25 (koje je korišteno kao onečišćenje vode) pomoću sintetiziranih uzoraka PEDOT/TiO<sub>2</sub> korišten je instrument Lambda EZ 201, Perkin Elmer (slika 3.5) pri valnoj duljini 622 nm.



**Slika 3.5.** Simulator sunčevog zračenja, UV/Vis spektrometar Perkin Elmer Lambda EZ 201

### 3.4.1. Ukupni organski ugljik

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



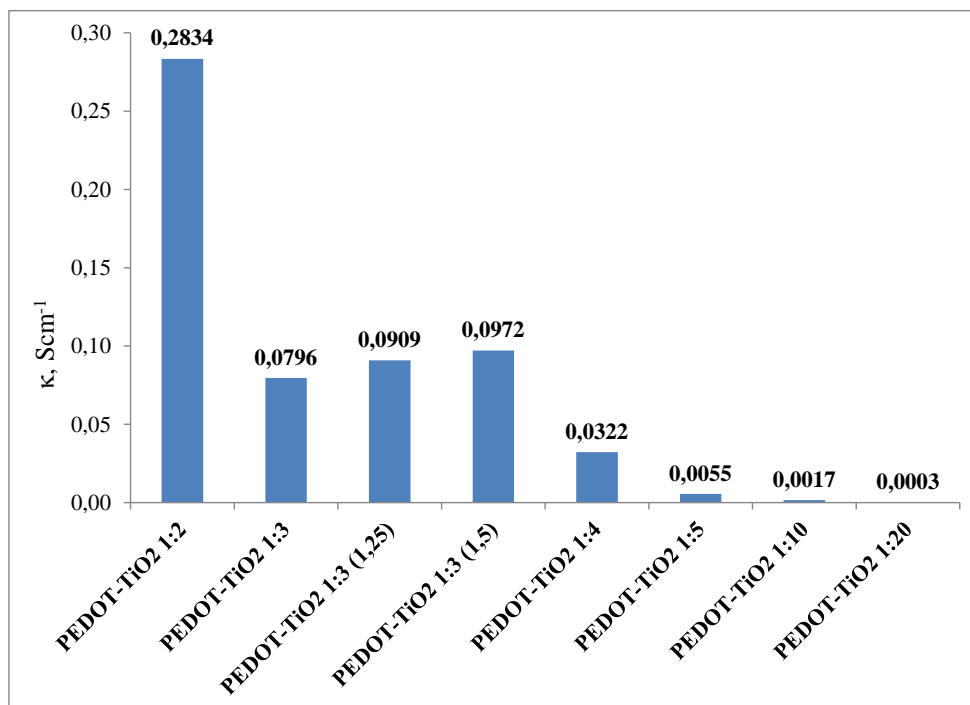
**Slika 3.6.** Analizator ukupnog organskog ugljika Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub>



## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. ELEKTROVODLJIVOST

Na slici 4.1. prikazane su elektrovodljivosti sintetiziranih PEDOT/TiO<sub>2</sub> uzoraka izmjerene metodom četiri točke. Vidljivo je da uzorak PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:2 koji je sintetiziran uz najmanju količinu TiO<sub>2</sub> ima najveću vodljivost dok povećanjem udjela TiO<sub>2</sub> vodljivost pada pa tako uzorak PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:20 ima vodljivost koja iznosi svega 0,1 % vodljivosti uzorka PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:2. Takvo ponašanje je u skladu s literaturom jer čisti PEDOT ima vodljivost od 10 do 1000 Scm<sup>-1</sup> [16] dok TiO<sub>2</sub> kao poluvodič ima vodljivost 10<sup>-5</sup> do 10<sup>-4</sup> Scm<sup>-1</sup> [19]. Uzorak PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:3 sintetiziran je uz 3 različita omjera monomera i oksidansa (1:1, 1:1,25 i 1:5) i vidljivo je da povećanjem količine oksidansa dolazi do porasta vodljivosti zbog porasta broja Cl<sup>-</sup> iona koji djeluju kao dopanti PEDOT-a i time mu povećavaju vodljivost. Također moguće je da i promjenom uvjeta sinteze dolazi i do nastanka molekula veće molekulske mase koja također za posljedicu ima povećanje vodljivosti.



**Slika 4.1.** Elektrovodljivost sintetiziranih uzoraka nanokompozitnog fotokatalizatora

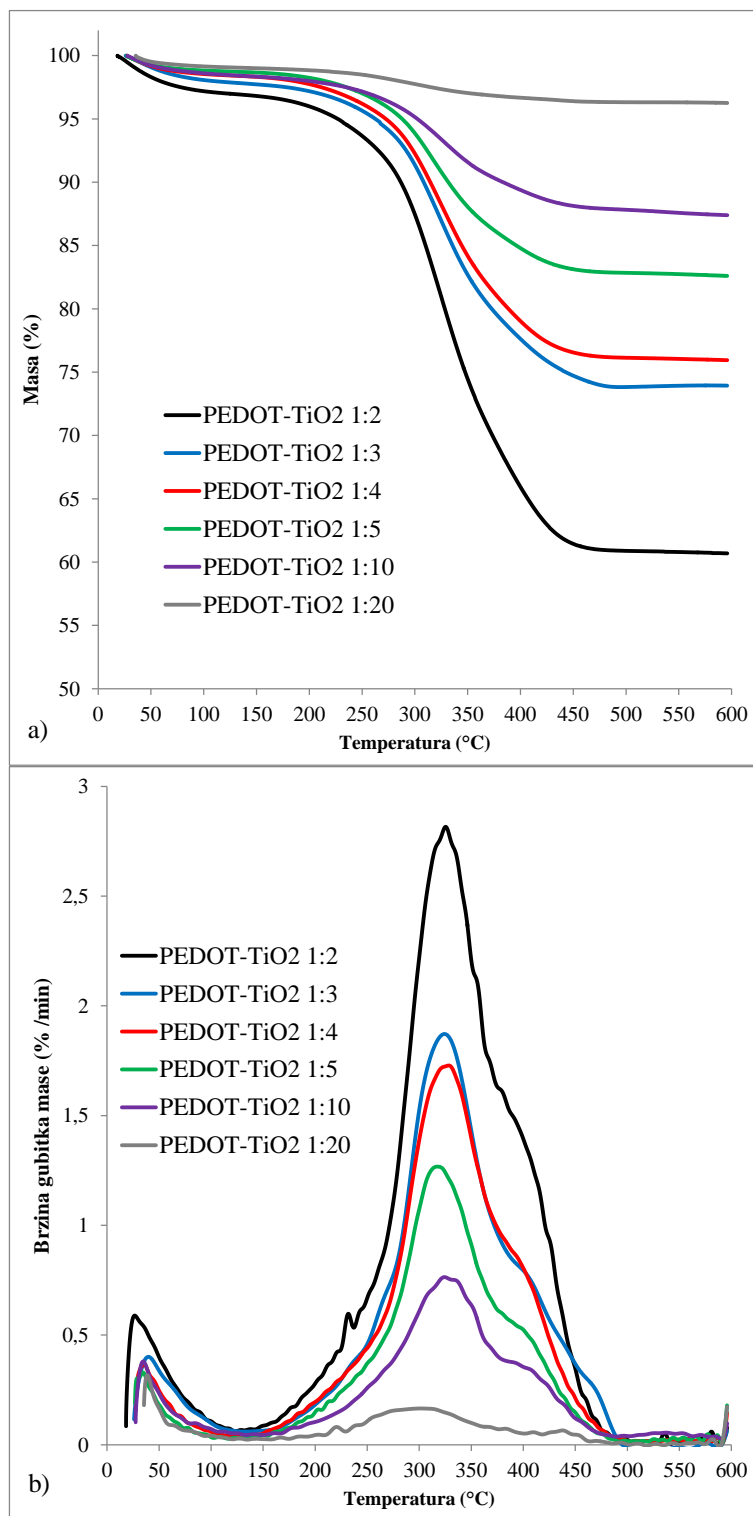
## 4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

U cilju određivanja toplinske stabilnosti sintetiziranih uzoraka PEDOT–TiO<sub>2</sub> provedena je termogravimetrijska analiza u struji zraka i rezultati su grafički prikazani na slikama 4.2. i 4.3. dok su u tablici 4.1. prikazane vrijednosti temperature na kojoj se izgubi 5 % mase ( $T_{95}$ ), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max}$ ), maksimalna brzina razgradnje ( $r_{max}$ ) i ostatak na 600 °C. Na slici 4.2. vidljivo je da porastom omjera PEDOT-TiO<sub>2</sub> povećava se ostatak pa tako uz omjer 1:2 ostatak je cca 61 % dok je uz omjer 1:20 ostatak oko 96 %. Kako je TiO<sub>2</sub> anorganski, toplinski stabilan, materijal sav gubitak mase u kompozitu potječe od razgradnje PEDOT polimera koji se do 600 °C u struji zraka u potpunosti razgradi.

Iz vrijednosti ostatka tako je onda vidljivo da je udio polimera u uzorku 1:2 bio 39 % dok je uzorak 1:20 sadržavao svega 4 % polimera u svom sastavu. Iz slike 4.2. također se vidi da se toplinska razgradnja odvija između 150 i 450 °C s maksimumom razgradnje oko 320 °C pri čemu je vidljivo iz DTG krivulja (slika 4.2.b.) da se PEDOT razgrađuje u 2 stupnja pri čemu je drugi stupanj manje izražen, a maksimum se nalazi na oko 380 °C.

**Tablica 4.1.** TGA podaci za sintetizirane kompozitne fotokatalizatore

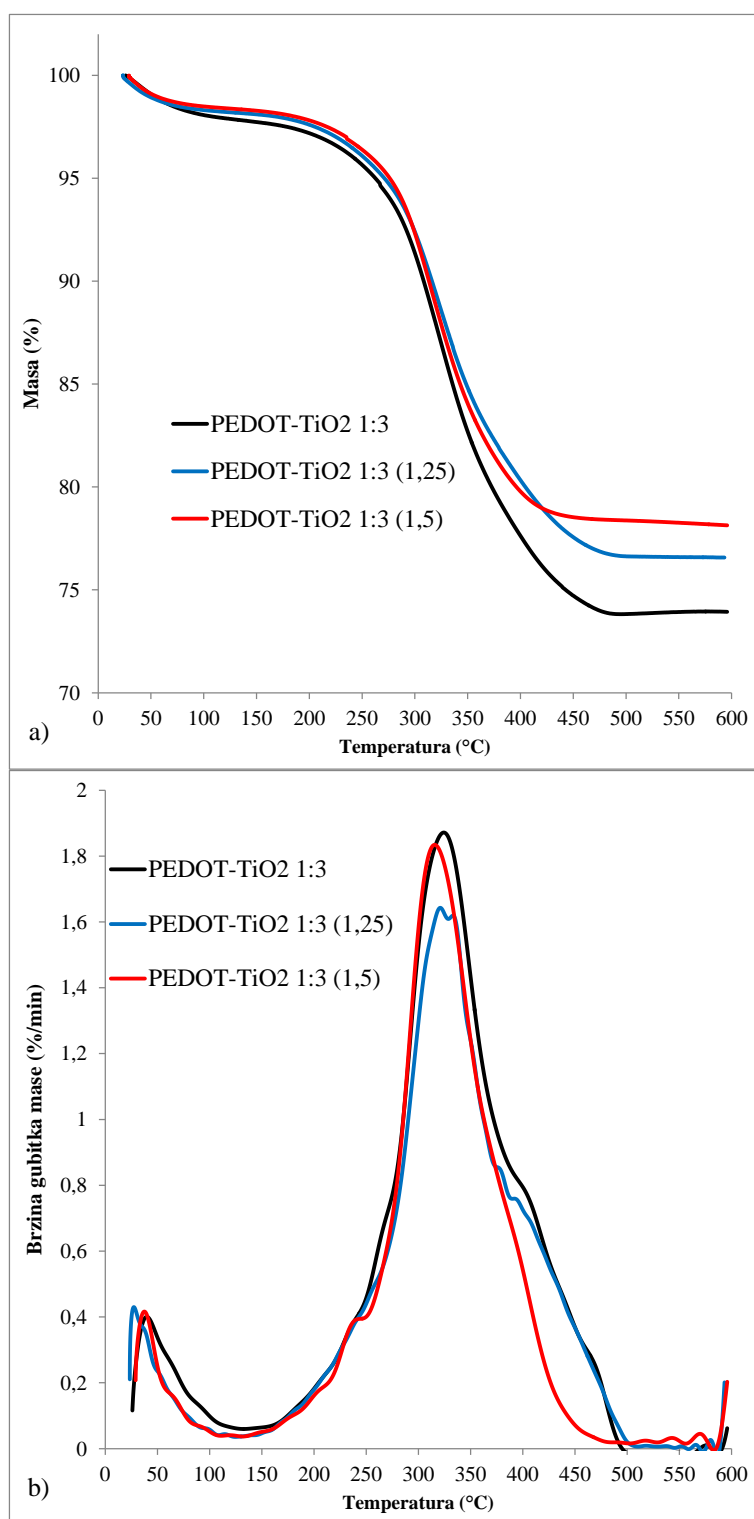
| Uzorak                                  | $T_{95}$ (°C) | $T_{max}$ (°C) | $r_{max}$ (%/min) | ostatak (%) |
|---|---------------|----------------|-------------------|-------------|
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:2</b>        | 227,0         | 325,4          | 2,9               | 60,7        |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:3</b>        | 260,0         | 321,6          | 1,9               | 73,9        |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:3 (1,25)</b> | 273,7         | 325,8          | 1,8               | 76,6        |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:3 (1,5)</b>  | 276,2         | 315,6          | 1,8               | 78,1        |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:4</b>        | 272,4         | 326,7          | 1,7               | 75,9        |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:5</b>        | 287,9         | 317,8          | 1,3               | 82,6        |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:10</b>       | 302,4         | 326,3          | 0,8               | 87,4        |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:20</b>       | -             | 311,4          | 0,4               | 96,3        |



**Slika 4.2.** a) TG krivulje i b) DTG krivulje sintetiziranih kompozitnih fotokatalizatora

Svi uzorci pokazuju i određeni gubitak mase ispod 100 °C (2-3 %) koji potječe od vode zaostale nakon sušenja pri čemu je najviše vode ostalo u uzorku 1:2 što je vidljivo iz temperature  $T_{95}$  koja je 50-ak °C niža nego kod ostalih uzoraka. Vrijednost  $T_{95}$  nije bilo moguće odrediti kod uzorka 1:20 jer je izgubio svega 4 % mase. U tablici 4.1. vidljivo je

također da se vrijednost maksimalne brzine razgradnje također smanjuje s povećanje omjera EDOT:TiO<sub>2</sub> što je očekivano zbog sve manjeg udjela polimera u kompozitu.



**Slika 4.3.** a) TG i b) DTG krivulje kompozitnog fotokatalizatora PEDOT- TiO<sub>2</sub> 1:3 pripremljenog uz različite omjere monomera i oksidansa

Dok su svi uzorci sintetizirani uz omjer monomera EDOT-a i oksidansa  $\text{FeCl}_3$  1:1, uzorak PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:3 je dodatno sintetiziran uz omjere 1:1,25 i 1:5 i rezultati termogravimetrijske analize su dani grafički na slici 4.3.. Vidljivo je da se povećanjem količine oksidansa povećava i ostatak što znači da se smanjuje konverzija monomera u PEDOT polimer tj. da više oksidansa od stehiometrijskog omjera ima negativan učinak na konverziju.

### 4.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

#### 4.3.1. UV/Vis spektroskopija

Rezultati fotokatalitičke učinkovitosti uklanjanja bojila Acid Blue 25 pod simuliranim Sunčevim zračenjem pomoću kompozitnih fotokatalizatora prikazani su u tablici 4.2. kao omjer koncentracije u vremenu  $t$  i početne koncentracije. Prije izlaganja uzoraka zračenju 30 min su suspenzije miješane u mraku kako bi se uspostavila adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža. pH vrijednost nije podešavana i bila je tek blago kisela (oko 6,3). Iz tablice je vidljivo da su uzorci 1:2 do 1:5 u potpunosti uklonili svu boju adsorpcijom već i prije početka fotokatalize. Kod uzorka PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:10 koncentracija nakon adsorpcije iznosila je svega 2,6 % početne dok je kod uzorka 1:20 koji je sadržavao svega oko 4 % polimera u sastavu adsorbirano oko 48 % boje te je jedino za taj uzorak bilo moguće odrediti fotokatalitičku učinkovitost uklanjanja bojila. Vidljivo je da je nakon 90 min fotokatalize preostalo 9 % početne koncentracije.

**Tablica 4.2.** Uklanjanje bojila AB25 sintetiziranim nanokompozitnim fotokatalizatorima bez podešavanja pH

| Uzorak                            | -30 min                        | 0 min | 15 min | 30 min | 45 min | 60 min | 75 min | 90 min |
|-----------------------------------|--------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                   | <b>c(t)/c(0) bojila u vodi</b> |       |        |        |        |        |        |        |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:2</b>  | 1                              | 0     | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:3</b>  | 1                              | 0     | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:4</b>  | 1                              | 0     | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:5</b>  | 1                              | 0     | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:10</b> | 1                              | 0,026 | 0,017  | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      |
| <b>PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:20</b> | 1                              | 0,516 | 0,405  | 0,344  | 0,218  | 0,184  | 0,155  | 0,090  |

Kako je kod uzoraka s većim udjelom polimera adsorpcija bila potpuna sintetiziran je uzorak PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:3, ali s različitim omjerima EDOT:oksidans. Dok je kod svih ostalih uzoraka taj omjer bio 1:1 u ovom slučaju su provedene još dvije sinteze uz omjer 1:1,25 i 1:5 te je testirana adsorpcija uz podešavanja pH vrijednosti. pH je pomoću H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odnosno NaOH podešen od 2 do 10 a rezultati su prikazani u tablici 4.3. Vidljivo je da se i kod ovih uzoraka već nakon 10 minuta adsorbiralo oko 90 % bojila neovisno o pH vrijednosti. Vidljivo

je da je kod uzorka s omjerom EDOT:oksidans 1:5 adsorpcija bila nešto sporija, ali nakon 30 min je za oba uzorka bila približno jednaka.

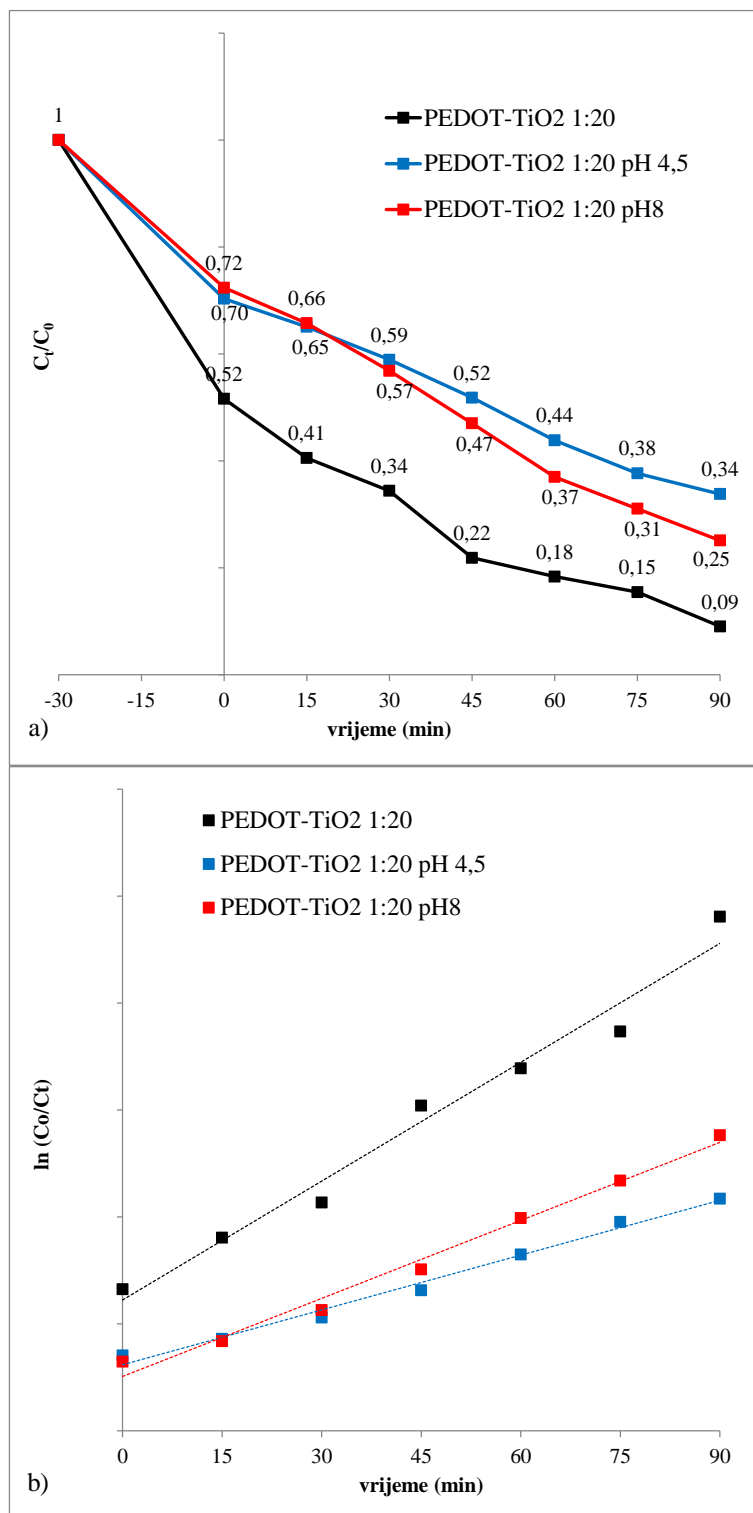
**Tablica 4.3.** Utjecaj pH na adsorpciju bojila kod uzoraka PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:3 (1,25) i PEDOT-TiO<sub>2</sub> (1,5)

|             | PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:3 (1,25) |        |        |        | PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:3 (1,5) |        |        |
|-------------|-----------------------------------|--------|--------|--------|----------------------------------|--------|--------|
|             | 0 min                             | 10 min | 20 min | 30 min | 10 min                           | 20 min | 30 min |
|             | <b>c(t)/c(0) bojila u vodi</b>    |        |        |        |                                  |        |        |
| <b>pH2</b>  | 1                                 | 0,129  | 0,104  | 0,096  | 0,143                            | 0,115  | 0,096  |
| <b>pH3</b>  | 1                                 | 0,110  | 0,101  | 0,093  | 0,160                            | 0,121  | 0,110  |
| <b>pH4</b>  | 1                                 | 0,096  | 0,090  | 0,087  | 0,152                            | 0,110  | 0,093  |
| <b>pH5</b>  | 1                                 | 0,093  | 0,087  | 0,084  | 0,152                            | 0,107  | 0,093  |
| <b>pH7</b>  | 1                                 | 0,087  | 0,087  | 0,081  | 0,111                            | 0,089  | 0,086  |
| <b>pH8</b>  | 1                                 | 0,084  | 0,084  | 0,084  | 0,156                            | 0,100  | 0,089  |
| <b>pH9</b>  | 1                                 | 0,090  | 0,084  | 0,084  | 0,173                            | 0,108  | 0,089  |
| <b>pH10</b> | 1                                 | 0,090  | 0,084  | 0,084  | 0,102                            | 0,092  | 0,089  |

Kako je kod svih ostalih uzoraka adsorpcija bila dominantna, te zbog toga nije bilo moguće ocijeniti fotokatalitičku učinkovitost, svi daljnji eksperimenti fotokatalize provedeni su uz uzorak PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:20.

Na slici 4.4. su prikazani rezultati fotokatalize provedene bez podešavanja pH (tada je pH sustava 6,3), te pri sniženom i povišenom pH (4,5 i 8). Vidljivo je da u ovom slučaju pH ima zamjetnu ulogu već kod adsorpcije koja je bila 48 % prije podešavanja, dok se i pri sniženom i povišenom pH ona smanjila na cca 30 %. Fotokatalitička učinkovitost se nije značajno mijenjala promjenom pH, te je daljnji set eksperimenata proveden bez podešavanja pH. Pretpostavlja se da neutralni medij pogoduje povoljnim interakcijama polimera i molekula boje.

Na slici 4.4.b. prikazana je kinetika fotokatalize, a kinetičke konstante i regresijski koeficijent su navedeni u tablici 4.4. Vrijednost prividne brzine razgradnje pri prirodnom pH sustava je iznosila 0,0185 min<sup>-1</sup> dok je pri pH 4,5 i 8 iznosila 0,0085 min<sup>-1</sup> tj. 0,0122 min<sup>-1</sup> čime je potvrđeno da je optimalan pH bez podešavanja.



**Slika 4.4.** a) Uklanjanje bojila AB25 sintetiziranim fotokatalizatorom PEDOT-TiO<sub>2</sub> pri različitim pH i b) prividne konstante brzine razgradnje bojila pod simuliranim sunčevim zračenjem,  $\gamma(\text{fotokat}) = 1 \text{ g/L}$ ,  $\gamma(\text{AB25}) = 30 \text{ mg/L}$

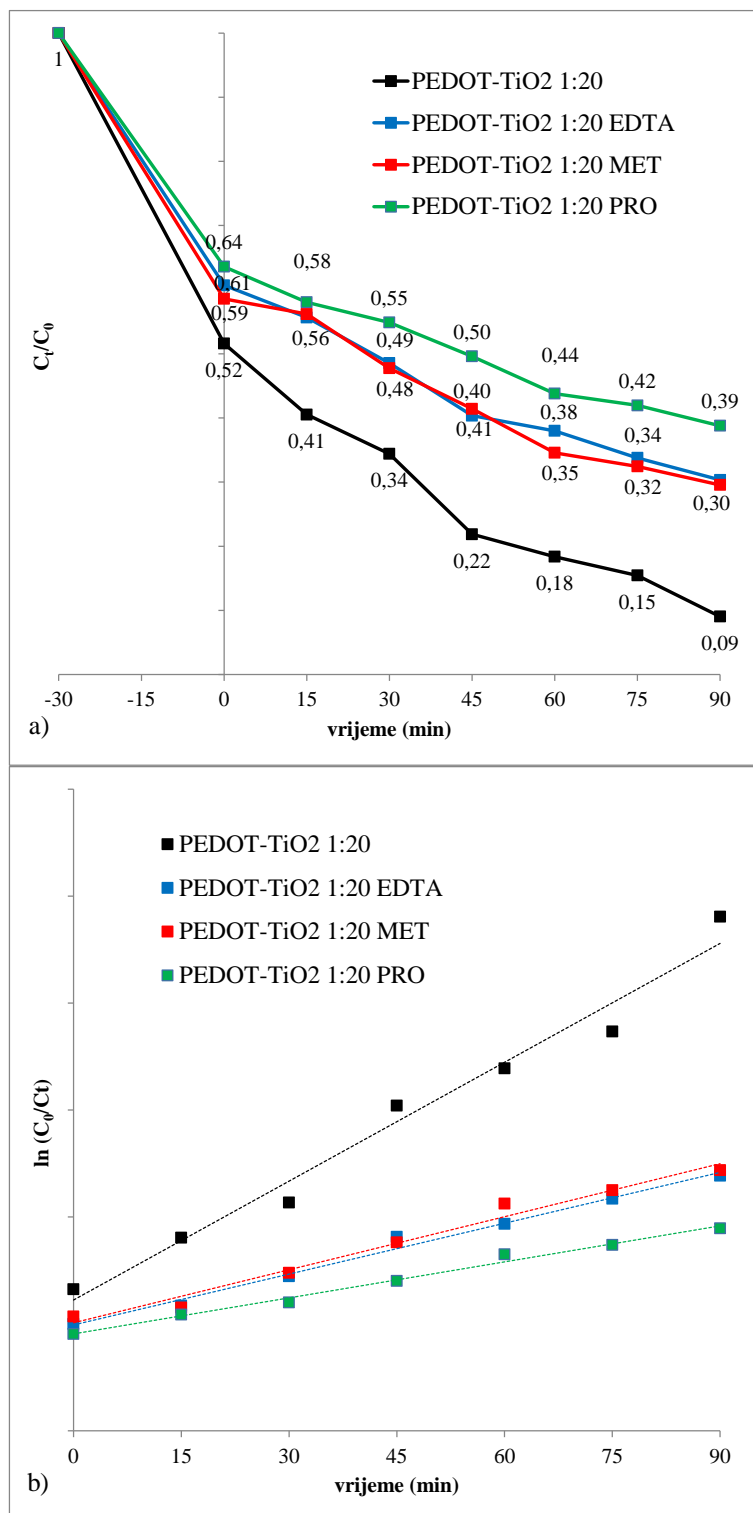


**Tablica 4.4.** Prividne konstante brzine reakcije ( $k_{app}$ ) razgradnje bojila i regresijski koeficijenti iz grafa  $\ln(C_0/C_t)$  – vrijeme za ispitivane uzorke

| Uzorak                                   | $k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$  |
|--|---------------------------------|--------|
| <b>TiO<sub>2</sub></b>                   | 0,0504                          | 0,8888 |
| <b>TiO<sub>2</sub> EDTA</b>              | 0,0155                          | 0,8976 |
| <b>TiO<sub>2</sub> MET</b>               | 0,1254                          | 0,9345 |
| <b>TiO<sub>2</sub> PRO</b>               | 0,0478                          | 0,9534 |
| <b>PEDOT- TiO<sub>2</sub> 1:20</b>       | 0,0185                          | 0,9763 |
| <b>PEDOT- TiO<sub>2</sub> 1:20 pH4,5</b> | 0,0085                          | 0,9886 |
| <b>PEDOT- TiO<sub>2</sub> 1:20 pH8</b>   | 0,0122                          | 0,9878 |
| <b>PEDOT- TiO<sub>2</sub> 1:20 EDTA</b>  | 0,0079                          | 0,9893 |
| <b>PEDOT- TiO<sub>2</sub> 1:20 MET</b>   | 0,0083                          | 0,9806 |
| <b>PEDOT- TiO<sub>2</sub> 1:20 PRO</b>   | 0,0056                          | 0,9903 |

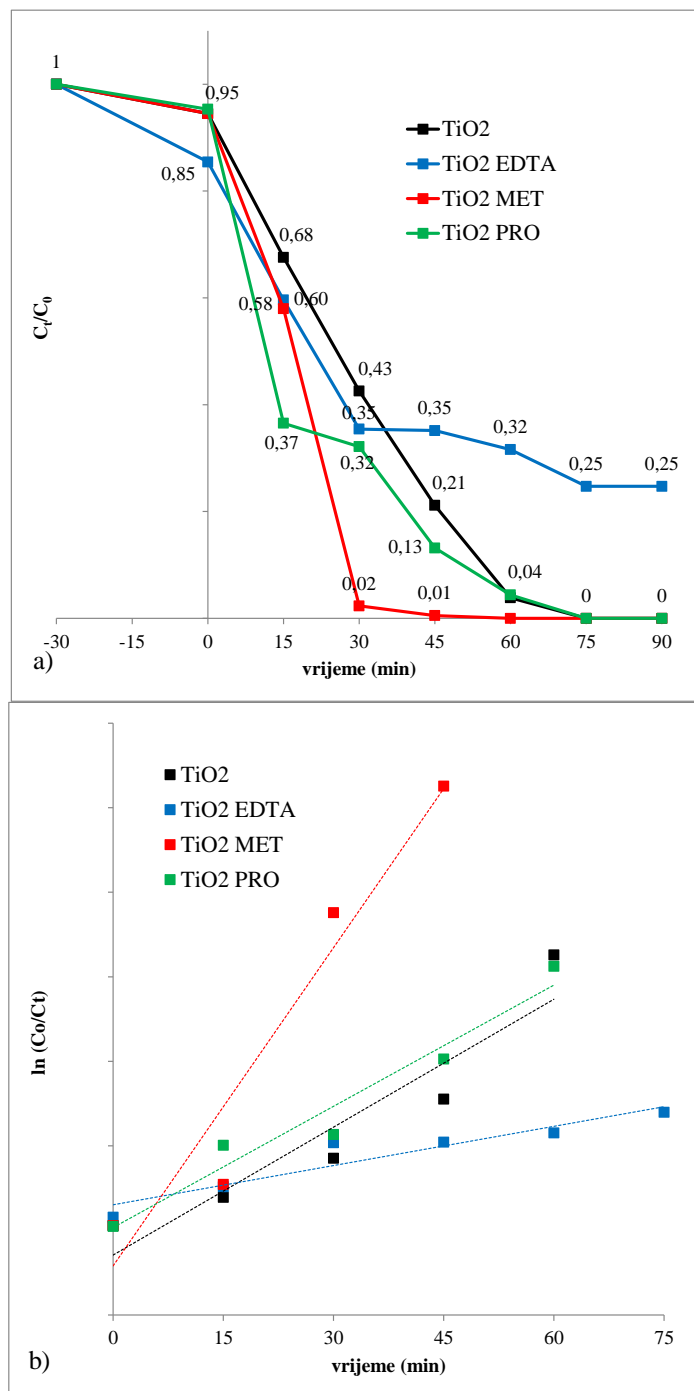
Općenito, fotokatalitičke reakcije su procesi nastajanja, prijenosa i potrošnje fotogeneriranih vrsti. Fotokatalizator najprije apsorbira upadni foton koji ima energiju iznad zabranjene zone poluvodiča te nastaju elektroni i ista količina šupljina. Šupljine oduzimaju elektron iz apsorbiranih onečišćenja ili reagiraju izravno s H<sub>2</sub>O te nastaju OH· radikali. S druge strane elektroni iz vodljive vrpce reduciraju apsorbirani O<sub>2</sub> i formiraju O<sub>2</sub><sup>-</sup> koji dalje može disproporcionirati i formirati OH· lančanim reakcijama. Kako bi se ustvrdio točni mehanizam razgradnje AB25 bojila provedeni su fotokatalitički eksperimenti s dodatkom etilen diamin tetraoctene kiseline (EDTA), metanola i 2-propanola koji su dodani prije početka fotokatalize u količini od 10 mM. Rezultati tih eksperimenata su prikazani na slici 4.5. EDTA se koristi kao tvar koja reagira sa šupljinama („*scavenger*“) [20], te ukoliko bi šupljine bile ključne u razgradnji AB25, EDTA bi značajno smanjio razgradnju bojila što se može i vidjeti iz rezultata. U eksperimentu s metanolom koji prevodi OH· u ·OOH/O<sub>2</sub><sup>-</sup> [20] također dolazi do smanjenja aktivnosti, slično kao i s EDTA. Još veći pad aktivnost vidljiv je uz dodatak 2-propanola koji učinkovito zaustavlja reakcije s OH· („*quencher*“) [21].

To je jasno vidljivo i iz konstanti razgradnje koja za uzorak PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:20 iznosi 0,0185 min<sup>-1</sup> dok se uz dodatak kemikalija smanjuje na 0,056 do 0,083 min<sup>-1</sup>. Iz takvih rezultata može se zaključiti da je OH· glavni oksidans u razgradnji AB25 i da primarno potječe iz reakcija šupljina i H<sub>2</sub>O ili onečišćivala.



**Slika 4.5.** a) Uklanjanje bojila AB25 sintetiziranim fotokatalizatorom PEDOT-TiO<sub>2</sub> uz dodatak EDTA, metanola i propanola i b) prividne konstante brzine razgradnje bojila pod simuliranim sunčevim zračenjem,  $\gamma(\text{fotokat}) = 1 \text{ g/L}$ ,  $\gamma(\text{AB25}) = 30 \text{ mg/L}$

Kao referenca za ocjenjivanje učinkovitosti sintetiziranog fotokatalizatora uzet je komercijalno dostupan  $\text{TiO}_2$  pod nazivom Aeroxide P25 proizvođača Evonik. Proveden je identičan set eksperimenata a rezultati su prikazani na slici 4.6. dok su konstante brzine razgradnje dane, kao i ranije, u tablici 4.4. Vidljivo je da čisti  $\text{TiO}_2$  ima nisku adsorpciju, svega 5% te da uspije u potpunosti obezbojiti otopinu boje nakon 75 min.

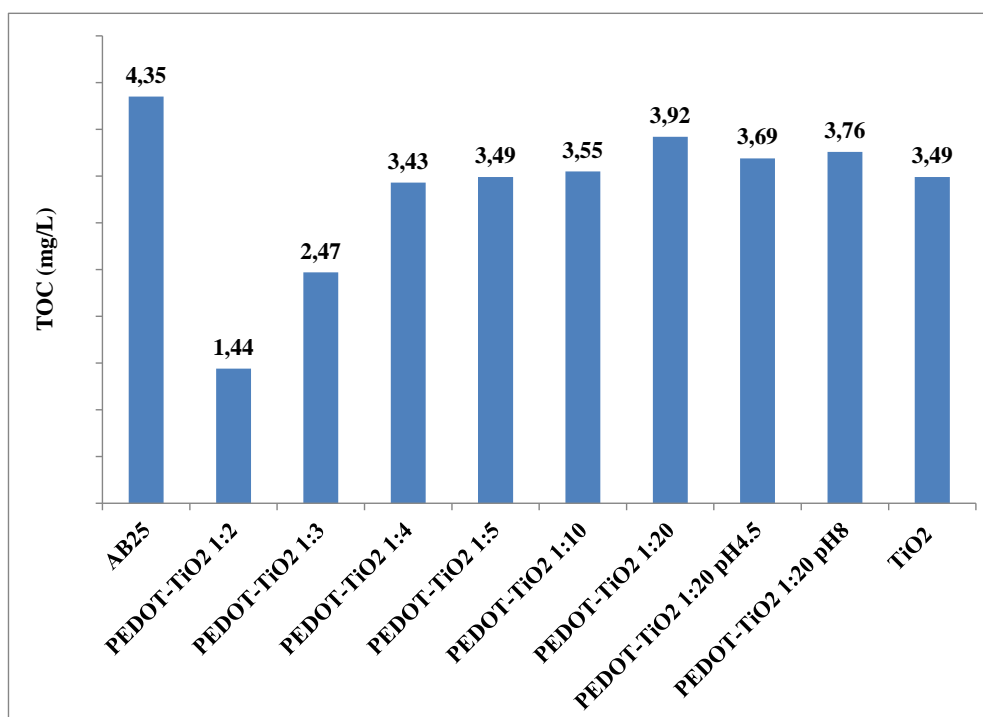


**Slika 4.6.** a) uklanjanje bojila AB25 komercijalnim  $\text{TiO}_2$  fotokatalizatorom i b) prividne konstante brzine razgradnje bojila pod simuliranim sunčevim zračenjem,  $\gamma(\text{fotokat}) = 1 \text{ g/L}$ ,  $\gamma(\text{AB25}) = 30 \text{ mg/L}$

Dodatak EDTA ima negativan utjecaj na učinkovitost iz čega se može zaključiti da i u ovom slučaju šupljine igraju značajnu ulogu u fotokatalizi. Vrlo slični rezultati kao kod čistog  $\text{TiO}_2$  postižu se uz dodatak 2-propanola što ukazuje da  $\text{OH}\cdot$  u ovom slučaju nije glavna vrsta u mehanizmu razgradnje već da je ovdje riječ o superoksid radikalu  $\text{O}_2\cdot^-$  što je i potvrđeno u eksperimentu s metanolom gdje je učinkovitost razgradnje znatno porasla jer do gotovo potpunog obezbojenja dolazi već nakon 30 minuta. Kao što je već rečeno metanol učinkovito prevodi  $\text{OH}\cdot$  u  $\cdot\text{OOH}/\text{O}_2\cdot^-$ . Dodatno je to potvrđeno iz izračunate prividne brzine razgradnje koja kod čistog  $\text{TiO}_2$  iznosi  $0,0504 \text{ min}^{-1}$ , dok je uz dodatak metanola porasla na  $0,1254 \text{ min}^{-1}$ .

#### 4.3.2. Ukupni organski ugljik (TOC)

Iako se tijekom razgradnje bojila postupno gubi obojenje otopine i dalje zaostaju kompleksni razgradni produkti. Uglavnom je riječ o alifatskim i aromatskim produktima, koji i dalje predstavljaju organsko opterećenje koje može biti i toksičnije od same molekule bojila. Potpunom razgradnjom bojila nastaju  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  te se tada govori o njihovoj potpunoj mineralizaciji. Kako bi se odredio postotak mineralizacije određena je koncentracija ukupnog organskog ugljika (TOC) na kraju svakog eksperimenta, a rezultati su prikazani na slici 4.7.



Slika 4.7. Ukupni organski ugljik nakon 90 min fotokatalize

Bojilo koncentracije 30 mg/L prije fotokatalize ima TOC od 4,35 mg/L, najniži TOC nakon fotokatalize postignut je za uzorke PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:2 i 1:3. Međutim u ovom slučaju niski je TOC postignut zbog toga što je najveći dio bojila uklonjen adsorpcijom pa je u ovom slučaju najveći dio onečišćenja prešao iz vode na površinu fotokatalizatora. Kod ostalih uzoraka TOC se kreće od 3,4 pa do 3,9 mg/L za uzorak 1:2 s kojim su izvedeni svi fotokatalitički eksperimenti. Vidljivo je da, iako je TiO<sub>2</sub> imao najveću učinkovitost uklanjanja boje, TOC nije značajno manji nego kod sintetiziranih uzoraka. Iz toga je vidljivo da razgradni produkti nisu u potpunosti uklonjeni i da je stupanj mineralizacije nizak.

## 5. ZAKLJUČCI

### ⚡ Elektrovodljivost

- Uzorak PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:2 koji je sintetiziran uz najmanju količinu TiO<sub>2</sub> ima najveću vodljivost dok povećanjem udjela TiO<sub>2</sub> vodljivost pada.

### ⚡ Termogravimetrijska analiza

- Porastom omjera PEDOT- TiO<sub>2</sub> povećava se ostatak na 600 °C što ukazuje na to da se povećava udio polimera u kompozitu.
- Povećanjem količine oksidansa povećava se i ostatak što znači da se smanjuje konverzija monomera u PEDOT polimer.

### ⚡ Fotokatalitička aktivnost (UV/VIS spektroskopija)

- Uzorci PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:2 do 1:10 su u potpunosti ili gotovo u potpunosti uklonili svu boju adsorpcijom, a uzorak 1:20 koji je sadržavao svega oko 4 % polimera u sastavu adsorbirao je 48 % boje, te je jedino za taj uzorak bilo moguće odrediti fotokatalitičku učinkovitost uklanjanja bojila.
- Testiranje fotokatalize pri povišenom (8) i sniženom (4,5) pH pokazalo je da dolazi do pada učinkovitosti u usporedbi s približno neutralnim pH.
- Kako bi se ustvrdio točni mehanizam razgradnje AB25 bojila provedeni su fotokatalitički eksperimenti s dodatkom etilen diamin tetraoctene kiseline (EDTA), metanola i 2-propanola koji su dodani kao tvari koje reagiraju sa šupljinama i OH<sup>•</sup> radikalima. Utvrđeno je da je OH<sup>•</sup> glavni oksidans u razgradnji AB25 i da primarno potječe iz reakcija šupljina i H<sub>2</sub>O.
- Čisti TiO<sub>2</sub> ima nisku adsorpciju, svega 5% te uspije u potpunosti obezbojiti otopinu boje nakon 75 min.

### ⚡ Ukupni organski ugljik (TOC)

- Najniži TOC nakon fotokatalize postignut je za uzorke PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:2 i 1:3 zbog toga što je najveći dio bojila uklonjen adsorpcijom boje na površinu fotokatalizatora.
- Iako je TiO<sub>2</sub> imao najveću učinkovitost uklanjanja boje, TOC nije značajno manji nego kod sintetiziranih uzoraka što ukazuje da je stupanj mineralizacije nizak.

## 6. LITERATURA

1. M. Petrović, V. Tomašić, J. Macan, Zagađenje okoliša, u: M. Kaštelan Macan, M. Petrović, *Analitika okoliša*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013.
2. V. Geissena, H. Molb, E. Klumppc, G. Umlaufd, M. Nadale, M. van der Ploega, S. van de Zeea, C. J. Ritsema, *Emerging Pollutants In The Environment: A Challenge For Water Resource Management*, International Soil and Water Conservation Research, **3** (2015)57-65.
3. N. Bujas, J. Antolić, Đ. Medić, *Prijedlog Europskog zakonodavstva o dopuni liste prioritetnih i prioritetnih opasnih tvari*, Hrvatske vode, **86** (2013) 328-332.
4. M. Vurovec, *Fotooksidativna razgradnja pesticida u vodi*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
5. O. N. Witt, *Ueber aromatische Nitrosamine*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, **11** (1878) 755–760.
6. I. Klarić, *Tehnološki procesi organske industrije*, Interna skripta, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za organsku kemiju, 2008.
7. S. Papić, *Kemija i tehnologija industrijskih bojila*, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2014.
8. Y. Rao, W. Chu, *Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/O<sub>3</sub> processes-Effect of anions and reaction mechanism*, Journal of hazardous materials **180** (2010) 514-523.
9. K. Nakata, A. Fujishima, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, **13** (2012) 169-189.
10. H. Choi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou, E. Stathatos, P. Lianos, *TiO<sub>2</sub>-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse*, Sustainability Science and Engeneering, **2** (2010) 229-254.
11. D. I. Kondarides, *Photocatalysis u: Catalysis*, Ur: G. Centi, EOLSS Publishers, Oxford, 2009.
12. V. Goudarzi, I. Shahabi-Ghahfarrokhi, A. Babaei-Ghazvini, *Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO<sub>2</sub> bio-nanocomposite: Characterization*, International Journal of Biological Macromolecules, **95** (2017) 306-313.
13. I. Peternel, N. Koprivanac, A. Lončarić Božić, Hrvoje Kušić, *Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution*, Journal of Hazardous Materials, **148** (2007) 477–484.

14. N. M. Dimitrijević, S. Tepavčević, Y. Liu, T. Rajh, S. C. Silver, D.M. Tiede, *Nanostructured TiO<sub>2</sub>/Polypyrrole for Visible light Photocatalysis*, Journal of Physical Chemistry C, **117** (2013) 15540-15544.
15. R. Xiao, *Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanostructures and Electrochromism Property Study*, disertacija, Sveučilište Maryland, SAD, 2007.
16. R. Balint, N.J. Cassidy, S.H. Cartmell, *Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*, Acta Biomaterialia, **10** (2014) 2343-2345.
17. X. Lua, W. Zhanga, C. Wanga,, T. C. Wenb, Y. Weic, *One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications*, Progress in Polymer Science, **36** (2011) 671–712.
18. E. Eren, G. Celik, A. Uygun, J. Tabaciarova, M. Omastova, *Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/titanium dioxide nanocomposites in the presence of surfactants and their properties*, Synthetic Metals, **162** (2012) 1451-1458.
19. M. A. Othman, N. F. Amat, B. H. Ahmad, J. Rajan, *Electrical Conductivity Characteristic of TiO<sub>2</sub> Nanowires From Hydrothermal Method*, Journal of Physics: Conference Series, **495** (2014) 1-7.
20. C. S. Pan, Y. F. Zhu, *New type of BiPO<sub>4</sub> oxy-acid salt photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of dye*. Environmental Science and Technology, **44** (2010) 5570–5574.
21. P. Kormali, A. Troupis, T. Triantis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Photocatalysis by polyoxometallates and TiO<sub>2</sub>: a comparative study*, Catalysis Today, **124** (2007) 149–155.



## ŽIVOTOPIS

**Petra  
Klarić**

Trenutno zvanje: Sveučilišna prvostupnica inženjerka  
kemijskog inženjerstva

---

|                    |   |   |
|--------------------|---|---|
| Obrazovanje        | 2015. - sada                            | Diplomski studij kemije i inženjerstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu     |
|                    | 2010. - 2015.                           | Preddiplomski studij kemije i inženjerstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu |
|                    | 2006. - 2010.                           | Medicinska škola Ante Kuzmanića Zadar   |
| Dodatne aktivnosti | 2000.-                                  | Gradska glazba Zadar  |
| Osobne vještine    | strani jezici:                          | engleski jezik - aktivan u govoru i pismu   |
|                    | poznavanje rada u programskim paketima: | Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint)<br>OriginPro.<br>Wolfram Mathematica<br>MatLab                                   |

---