

Utjecaj uvjeta sinteze na fotokatalitičku djelotvornost kompozita polipirol/cinkov oksid

Perlog, Martina

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:100932>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Martina Perlog

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Martina Perlog

UTJECAJ UVJETA SINTEZE NA FOTOKATALITIČKU
DJELOTVORNOST KOMPOZITA POLIPIROL/CINKOV OKSID

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Ljerka Kratožil Krehula

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Ljerka Kratožil Krehula, FKIT

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak – Murgić, FKIT

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, FKIT

Zagreb, rujan 2017.

UTJECAJ UVJETA SINTEZE NA FOTOKATALITIČKU DJELOTVORNOST KOMPOZITA POLIPIROL/CINKOV OKSID

SAŽETAK

Cinkov oksid smatra se jednim od najboljih fotokatalizatora s obzirom na njegovu efikasnost i cijenu. Pokazuje veliku učinkovitost na ultraljubičastom (UV) zračenju pa se nastoji modificirati da bi se dobio novi fotokatalitički materijal koji bi apsorbirao cijeli ili barem veći dio Sunčeva zračenja, a ne samo ultraljubičasti dio.

Cilj ovog rada bio je dobiti optimalnu količinu vodljivog polimera u kompozitnom materijalu koja će, u kombinaciji sa ZnO, omogućiti učinkovitu razgradnju organskih onečišćenja u vodi kako bi ih preveli u biorazgradljive spojeve ili ih u potpunosti mineralizirali. Provedena je sinteza kompozita polipirol/cinkov oksid (PPy/ZnO), polimerizacijom monomera pirola u prisutnosti ZnO, uz različitu duljinu trajanja reakcije polimerizacije (30, 45, 60 i 75 minuta).

Fotokatalitičko djelovanje PPy/ZnO kompozita ispitano je u procesu razgradnje bojila Acid Blue 25 (AB 25). Kompoziti PPy/ZnO okarakterizirani su FTIR spektroskopijom, UV/Vis spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom (TGA). Uzorcima je određena i elektrovodljivost.

Utvrđeno je da kompoziti uspješno razgrađuju uzorke vode onečišćene bojom AB 25. Sintetizirani fotokatalitički kompoziti PPy/ZnO imaju prošireno fotokatalitičko djelovanje, pomaknuto prema vidljivom području UV/Vis spektra Sunčeva zračenja.

Ključne riječi: cinkov oksid, fotokataliza, kompozit, polipirol

THE INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PHOTOCATALYTIC EFFICIENCY OF POLYPYRROLE/ZINC OXIDE COMPOSITES

SUMMARY

Zinc oxide is considered to be one of the best photocatalysts in terms of its efficiency and price. It shows high efficiency under ultraviolet (UV) radiation, but there are many efforts in order to modify ZnO to obtain a new photocatalytic material that would absorb whole or at least most of the sun's radiation, not just the ultraviolet part.

The aim of this paper was to obtain the optimum amount of conductive polymer in composite material that will, in combination with ZnO, enable efficient decomposition of organic pollutants in water to transform them into biodegradable compounds or fully mineralize them.

The synthesis of the composite polypyrrole/zinc oxide (PPy/ZnO) has been carried out by polymerization of pyrrole monomer in the presence of ZnO, with various duration of polymerization (30, 45, 60 and 75 minutes).

The photocatalytic activity of PPy/ZnO composites was tested in the process of degradation of the dye Acid Blue 25 (AB 25). PPy/ZnO composites are characterized by FTIR spectroscopy, UV/Vis spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). Electrical conductivity was also determined.

It has been determined that PPy/ZnO composites successfully decompose pollution caused by AB 25. Synthesized PPy/ZnO composites have enhanced photocatalytic activity in the visible region of solar radiation.

Keywords: zinc oxide, photocatalysis, composite, polypyrrole

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. POLIMERNI MATERIJALI	2
2.2. VODLJIVI POLIMERI	4
2.2.1. Polipirol	7
2.3. FOTOKATALIZA	9
2.3.1. Cinkov oksid	10
2.4. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA	13
2.4.1. FTIR spektroskopija	13
2.4.2. Termogravimetrijska analiza	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. MATERIJALI	16
3.2. PRIPREMA UZORAKA	17
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE	17
3.3.1. FTIR spektroskopija	17
3.3.2. Termogravimetrijska analiza	17
3.3.3. Određivanje elektrovodljivosti	18
3.3.4. UV/Vis spektroskopija	19
3.4. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI	20
3.4.1. Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. KARAKTERIZACIJA UZORAKA	21
4.1.1. FTIR spektroskopija	21
4.1.2. Termogravimetrijska analiza	22
4.1.3. Određivanje elektrovodljivosti	24
4.1.4. UV/Vis spektroskopija	25
4.2. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI	26
4.2.1. Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika	30
5. ZAKLJUČCI	32
6. SIMBOLI	33
7. LITERATURA	35
8. ŽIVOTOPIS	37

Zahvala

Zahvaljujem doc. dr. sc. Ljerki Kratožil Krehula na mentorstvu, predloženoj temi, velikoj pomoći, razumijevanju i podršci, na posvećenom vremenu, strpljenju, stručnom vodstvu i savjetima prilikom izrade diplomskog rada te na sveukupnoj suradnji tokom studiranja.

Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na ukazanoj pomoći prilikom mjerenja elektrovodljivosti. Također, zahvaljujem asistenticama Vanji Gilji te Ani Peršić na velikodušnoj pomoći te stručnim savjetima prilikom rada u laboratoriju.

Zahvaljujem dr. sc. Stjepku Krehuli, sa Zavoda za kemiju materijala, Institut „Ruđer Bošković“, na provedenim UV/Vis analizama.

Zahvaljujem Ilonki na kratkim zimama i Marini na dugim ljetima te svim svojim prijateljima koji su uvijek bili uz mene i bez kojih tijekom mog studiranja ne bi prošao tako lako i zabavno.

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

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

1. UVOD

Otpadne vode veliki su globalni problem. Porastom broja stanovništva te porastom standarda života, povećali su se i zahtjevi u proizvodnji. Otpadne vode, ispuštene iz industrija poput onih koje proizvode tekstil, kožu, kozmetiku ili farmaceutike, sadrže razna obojenja i to u iznosu od 10 do 15% te najčešće sadrže azo boje. Ovi problemi naročito su izraženi u Indiji. Azo boje smatraju se najštetnijim ksenobioticima za okoliš, stvaraju štetu za floru i faunu u vodotocima. Otpuštanje ovakvih onečišćenih otpadnih voda u obližnje vodene sustave vodi do toga da Sunce ne može prodrijeti svojim zračenjem u dublje slojeve i na taj način odumiru biljni, a time i životinjski organizmi¹.

Postoje razne fizikalne i kemijske metode pročišćavanja otpadnih voda poput adsorpcije, elektrolize, membranskih tehnologija, oksidacije te naprednih oksidacijskih metoda¹. Napredni oksidacijski procesi jedni su od najpovoljnijih procesa pročišćavanja otpadnih voda budući da razgrađuju onečišćenja do bezopasnih tvari ili do ugljikovog dioksida i vode. Fotodegradacija jedna je od poželjnijih metoda jer je, za razliku od adsorpcije ili membrana, poprilično jeftinija i brža. ZnO se smatra za jednog od najboljih fotokatalizatora kad se uzme u obzir efikasnost i cijena. Osim njega koriste se i TiO₂, CdS, Ag₂S².

Problem ovih katalizatora je što apsorbiraju samo dio Sunčeva zračenja pa se pokušavaju sintetizirati novi fotokatalitički materijali koji bi apsorbirali cijeli ili barem veći dio Sunčeva zračenja, a ne samo ultraljubičastog dijela Sunčeva zračenja. Time bi se omogućilo korištenje Sunčeve energije prilikom pročišćavanja zagađenih i otpadnih voda što bi uvelike doprinijelo ekologiji i očuvanju okoliša.

U ovom su istraživanju ispitani uvjeti sinteze polimernog kompozita polipirol/cinkov oksid. Optimiziranjem uvjeta sinteze pokušalo se dobiti materijal s boljim fotokatalitičkim mogućnostima razgradnje organskih onečišćenja. Ovi fotokatalitički kompoziti imaju prošireno fotokatalitičko djelovanje, pomaknuto prema vidljivom poručju UV/Vis spektra Sunčeva zračenja. Očekivano je da će kompozitni materijali imati veću fotokatalitičku aktivnost za razliku od čistog cinkovog oksida. U ovom radu bilo je potrebno pronaći optimalnu količinu polimera u kompozitu kako bi se omogućila učinkovita razgradnja onečišćenja.

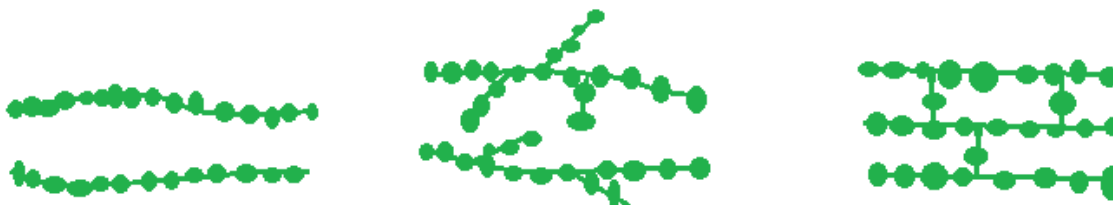
2. OPĆI DIO

2.1. POLIMERNI MATERIJALI

Naziv polimer prvi je put upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius još 1833. godine kada je tako nazvao kemijske spojeve koji imaju jednake sastave, a razlikuju se veličinom molekulske mase³. Polimeri su makromolekule koje se sastoje od puno istovrsnih ponavljanih jedinica koje su povezane kovalentnom vezom. Polimeri podrazumijevaju sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule. Polimerne mreže mogu biti linearne ili trodimenzionalne. Kao primjer mogu poslužiti prirodne tvari poput proteina i celuloze, proteini se sastoje od aminokiselina te je njihova struktura veoma složena. U odnosu na prirodne polimere, sintetski polimeri imaju obično nešto jednostavnije strukture koje se sastoje od konstitucijskih ponavljajućih jedinica⁴. Kada su ponavljajuće jedinice iste polimeri se nazivaju homopolimerima, a ako se polimer sastoji od više vrsta ponavljajućih jedinica, naziva se kopolimer. Prema obliku makromolekule se mogu podijeliti na linearne, granate i umrežene, slika 1. Podjela sintetskih polimera prema primjenskim svojstvima je na plastomere, duromere i elastomere³.

Fundamentalne karakteristike polimera su njihova kemijska struktura te molekularna masa. Kemijska struktura polimera ovisi o prirodi ponavljajućih jedinica, prirodi jedinica na završecima lanaca, razgranatosti ili umreženosti, prirodi defekata u strukturi. Distribucija molekulske mase (MMD eng. molecular mass distribution) govori o prosječnoj veličini molekula te opisuje koliko su molekule pravilne ili ne pravilne. MMD ovisi o metodi sinteze polimera⁴.

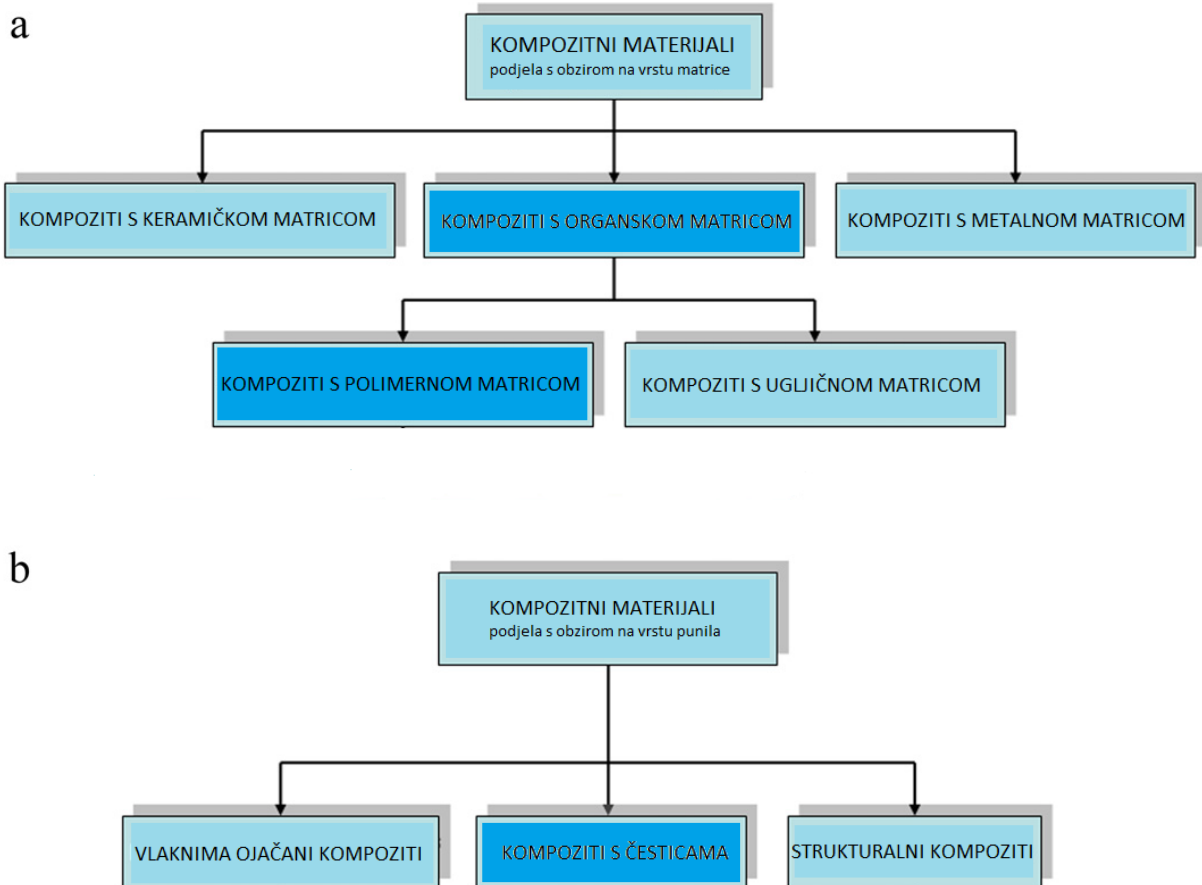
Polimerni materijali svoju su primjenu našli u mnogim granama industrije poput tekstilne, automobilske, nautičke, građevinske, prehrambene i mnogih drugih.



Slika 1. Shematski prikaz linearnih makromolekula, razgranatih i umreženih makromolekula

Polimerni materijali često se koriste u obliku kompozitnih materijala. Razvoj kompozitnih materijala predmet je istraživanja posljednjih 50-ak godina, ali koncept korištenja dva ili više elementarnih materijala kombiniranih kako bi tvorili novi materijal poboljšanih svojstava korišten je otkad se materijali i koriste. Od najranijeg doba, namjena kompozita stvaranje je materijala kakav se elementarno ne može pronaći⁵.

Kompoziti su kombinirani materijali sastavljeni od dvije ili više komponenata: odabranog punila te kompatibilne matrice kako bi se dobila specifična i napredna svojstva i karakteristike koje svaki materijal odvojeno ne posjeduje. Komponente kompozita ne smiju se otapati jedna u drugoj ili na neki drugi način stopiti jedna u drugoj. Komponente, kao i međupovršina između njih obično se mogu fizički identificirati, a međupovršina uvelike određuje svojstva kompozita. Klasifikacija kompozita shematski je prikazana na slici 2⁶.



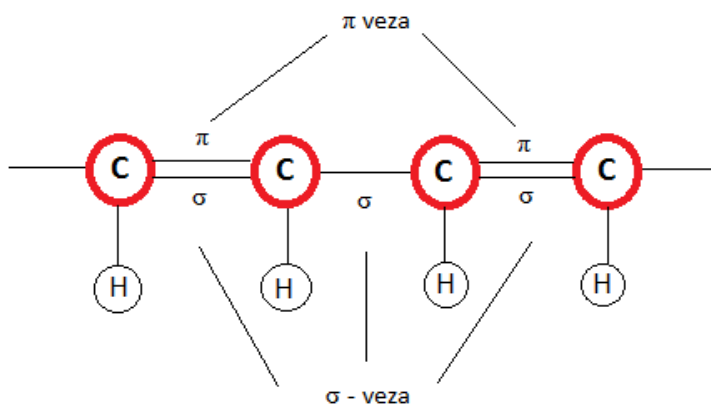
Slika 2. Shematski prikaz a) podjela kompozita s obzirom na vrstu matrice, b) podjela s obzirom na vrstu punila

2.2.VODLJIVI POLIMERI

Veliki broj organskih tvari koje posjeduju vodljivost podijeljene su u tri grupe, nabijeni kompleksi/ionsko-radikalne soli, ogranometalne vrste te konjugirani organski polimeri. Novija vrsta polimera, poznata kao intrinzični konjugirani polimeri ili elektroaktivni konjugirani polimeri, u zadnje je vrijeme predmet proučavanja mnogih znanstvenika s potencijalom brojnih primjena. Takvi materijali posjeduju izvanredna električna i optička svojstva koja su se prije otkrića ovih organskih materijala mogla pronaći samo u anorganskim materijalima⁷.

Električki vodljivi polimeri se razlikuju od svih anorganskih vodljivih tvari u dvije bitne karakteristike, polimeri su vrlo velike molekule po svojoj prirodi te nemaju neki određeni raspored molekula. Također se razlikuju i po nižoj masi, jednostavnijem oblikovanju, otpornosti na koroziju te nižoj cijeni. Uvjet kako bi polimer postao intrinzički vodljivi polimer jest preklapanje molekulskih orbitala kako bi se omogućilo formiranje delokaliziranih molekula. Također, molekulska orbitala mora biti djelomično popunjena kako bi se elektroni mogli kretati kroz strukturu⁷.

Polimeri koji posjeduju konjugiranu strukturu sastoje se od niza naizmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza. Jednostruka i dvostruka veza posjeduju kemijski jaku, lokaliziranu σ -vezu, dok dvostruka veza uz σ -vezu sadrži i slabu lokaliziranu π -vezu (slika 3.), p-orbitale u π -vezama međusobno se preklapaju te na taj način omogućuju elektronima delokalizaciju i slobodno kretanje između atoma⁸.

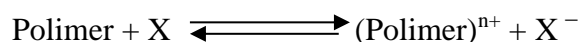


Slika 3. Konjugirana struktura naizmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza

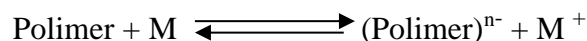
Vodljivi polimeri sastoje se od π -elektrona koji su odgovorni za njihova neuobičajena električna svojstva poput električne provodljivosti, niske energije optičkih tranzicija, niskog ionizacijskog potencijala te visokog elektronskog afiniteta. Visoke vrijednosti električne vodljivosti takvih polimera dovele su do naziva „sintetski metali“. Ovakvi materijali primjenjuju se za elektrokatalizu, membranske separacije te kromatografiju. Također, mogu se koristiti kao nova tehnološka postignuća kod kemijskih i biokemijskih senzora⁷.

Vodljivi polimeri ne pokazuju nikakvu vodljivost u neutralnom stanju. Njihova intrinzična vodljivost postiže se formacijom nositelja naboja uz oksidaciju (p-dopiranje) ili redukciju (n-dopiranje).

Proces dopiranja molekula u slučaju vodljivih polimera može se, svrstati u redoks procese sljedeće opće sheme:



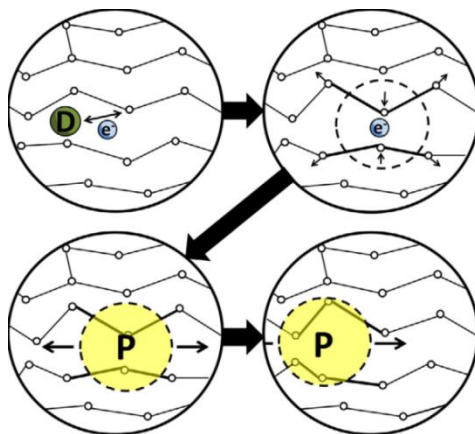
U slučaju oksidacije polimera (p-doping) proces



U slučaju redukcije polimera (n-doping) proces^{9,10}.

Polimer se sintetizira u prisustvu dopant molekule te se njegova struktura stabilizira i naboj elektrizira. Dopant (anion ili kation) može se ugraditi u polimer tijekom sinteze ili ugraditi naknadno. Uloga dopanta je da uklanja/dodaje elektron s/na polimerni lanac i lokalizira ih kao polarone i bipolarone. Primjenom električnog potencijala dopanti se počinju kretati u ili van polimera narušavajući stabilnu strukturu i omogućavajući naboju da prođe kroz polimer u formi polarona ili bipolarona⁸.

Oksidacija polimera u neutralnom stanju te proces relaksacije uzrokuje regeneraciju lokaliziranih električnih stanja te se formira takozvani polaron. Ako se sada ukloni dodatni elektron, energetski je više favorizirano ukloniti i sljedeći elektron iz polarona, nego što je favorizirano uklanjanje elektrona iz drugog dijela polimernog lanca. To vodi do formacije jednog bipolarona, a ne dva polarona. Međutim, treba uzeti u obzir da bi, prije formacije bipolarona, cijeli lanac vodljivog polimera trebao prvo postati zasićen polaronima⁷. Primjenom električnog potencijala dopanti se počinju kretati u ili van polimera narušavajući stabilnu strukturu i omogućavajući naboju da prođe kroz polimer u formi već spomenutih polarona ili bipolarona. Kretanjem polarona i bipolarona u polimernom lancu postiže se vodljivost (slika 4.)⁸.



Slika 4. Pojednostavljena shema dobivanja vodljivog polimera ⁸

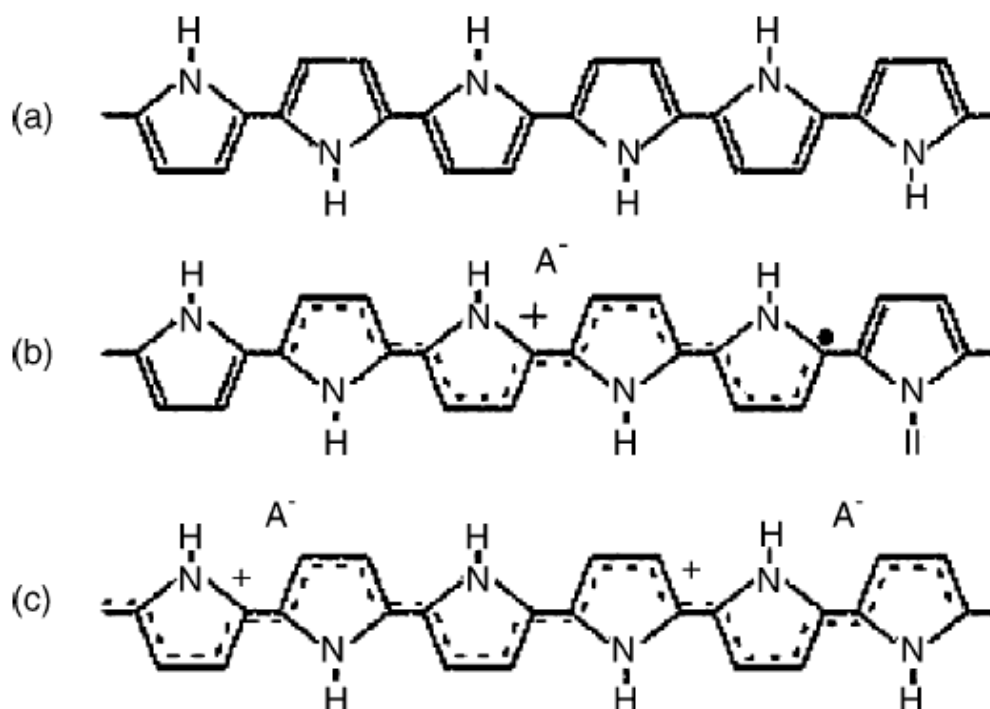
Osim visoke vodljivosti, dopiranje vodljivih polimera vodi i prema nekim drugim promjenama koje mogu biti upotrijebljene u raznim aplikacijama. Osim promjene u vodljivosti, dolazi i do promjene u optičkim svojstvima u UV/Vis te NIR području. Ova promjena svojstava može se iskoristiti u elektrokromiranim zaslonima te optičkim sensorima⁷. Nadalje, elektroluminiscencija nekih vodljivih polimera koristi se u OLED (*eng. organic light emitting diode*) tehnologiji, koja se koristi u najnovijoj generaciji televizora, koriste se organske diode koje emitiraju svjetlo. OLED tehnologija može koristiti fotoluminiscenciju u fluorescirajućim sensorima. Ugradnja iona vodi do kompenzacije naboja uzduž polimera generiranog usred procesa dopiranja. Ovo svojstvo se koristi u ionsko-izmjenjivim membranama.

Dopiranje vodljivih polimera može se postići kemijski ili elektrokemijski. Kod kemijskog dopiranja, oksidacija se uspostavlja izlaganjem vodljivog polimera parama, npr. parama joda. Drugi način kemijskog dopiranja dopiranje je polianilinom (PANI) usred protonacije. To vodi do interne redoks reakcije koja pretvara poluvodljivi oblik PANI u vodljivi oblik. Kod kemijske sinteze vodljivih polimera koriste se oksidirajuća sredstva poput $(\text{NH})_4\text{S}_2\text{O}_7$ ili FeCl_3 . Kemijsko dopiranje je efektivno, ali nije baš reproducibilno⁷.

Elektrokemijsko dopiranje omogućuje fino postavljanje razine dopiranja podešavanjem električkog potencijala. Elektrokemijsko taloženje obično se koristi za taloženje vodljivih polimernih filmova na podlogu, a prednost ove metode mogućnost je kontrole debljine filmova količinom naboja kroz elektrokemijsku ćeliju¹¹.

2.2.1. Polipirol

Upotrebljivost polipirola definirana je njegovim mnogobrojnim povoljnim svojstvima poput redoks aktivnosti, mogućnosti formiranja nanocjevčica kojima pri sobnoj temperaturi provodnost varira od 10^{-4} do 10^{-2} S cm^{-1} . Posjeduje mogućnost ionske izmjene, elektrokromatski efekt koji ovisi o uvjetima prilikom elektrokemijske polimerizacije, posjeduje i jaka adsorpcijska svojstva prema plinovima, proteinima, DNA, katalitičku aktivnost, ne korodira. Većina ovih svojstava ovisi o uvjetima sinteze te o prirodi dopanta. Polipirol može biti elektrokemijski generiran te deponiran na vodljive površine. Ova je tehnika odlična kod izrade elektrokemijskih senzora i biosenzora¹². Na slici 5. vidljiva je struktura polipirola u neutralnom te vodljivom stanju.



Slika 5. Strukture polipirola u: (a) neutralnom stanju, (b) djelomično oksidiranom (nisko dopiranom), (c) visoko oksidiranom (visoko dopiranom) stanju¹³

Polipirol je prvi puta sintetiziran 1912. godine. Polipirol sintetiziran konvencionalnim kemijskim metodama netopljiv je u uobičajenim otapalima zbog jakih unutarlančanih interakcija. Tri su glavna načina za sintezu polipirola: kemijska oksidacija oksidativnim agensom, fotoinducirana sinteza te elektrokemijska aktivacija anodnom strujom. Sve tri metode mogu biti efikasne, ovisno o namjeni polipirola. Na primjer, kemijska oksidacija

dopantom može biti uspješno primijenjena ako je velika količina polipirola potrebna za upotrebu, kao na primjer u dizajnu kromatografskih kolona ili za neku sličnu upotrebu gdje su potrebne veće količine polipirola¹².

Upotrebom kemijske ili biokemijske metode sinteze, jednostavno je pripremiti čestice različite i/ili kontrolirane veličine. Fotoinducirana sinteza PPy pogodna je kod fotolitografske upotrebe ovog polimera jer omogućuje promjene u morfologiji. Takav PPy mogao bi se koristiti kod elektronskih čipova. Obzirom da je fotoinducirana sinteza spora te ne uzrokuje visoki stupanj polimerizacije, ne primjenjuje se toliko često kao kemijska i elektrokemijska polimerizacija¹².

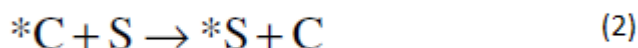
Koristeći kemijski induciranu sintezu, PPy je većinom proizveden u nedefiniranim nakupinama u otopini, a samo određena količina PPy pokriva površinu dodanog materijala u otopinu što znači da kemijski inducirana polimerizacija nije učinkovita kada su potrebni deblji slojevi PPy na zadanom materijalu. Međutim, ako to nije uvjet, kemijska sinteza nije loš izbor. Najveći problem kod kemijske sinteze je to što PPy nije topljiv u uobičajenim otapalima osim u nekim slučajevima gdje mu se dodaju tvari koje pospješuju topljivost ovog polimera. To se događa tako da se polimer deponira iz otopine koja sadrži otopljen polimer, u stadiju gdje je polimer u obliku koloidnih čestica, prije taloženja. Jedini je problem što PPy slabo prijanja na podlogu pa se u takvim slučajevima, gdje polipirol ne prijanja dovoljno dobro na podlogu, koristi elektrokemijska polimerizacija¹².

Elektrokemijska polimerizacija omogućava depoziciju PPy preko elektroda u elektrokemijskoj ćeliji. Tim načinom mogu se dobiti vrlo tanki i precizni slojevi PPy. Koristeći ovu metodu, debljina i morfologija istaloženog PPy može biti kontrolirana korištenjem dobro poznatog potencijala i poznate struje koja teče kroz elektrokemijsku ćeliju. Elektrokemijska depozicija PPy može biti pripremljena uz niz različitih otapala. Ako se želi dobiti nanostrukturirani PPy, važno je da je sinteza vršena u vodenoj otopini kod neutralnog pH¹².

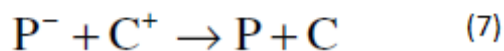
2.3.FOTOKATALIZA

Tvar može biti smatrana katalizatorom kada ubrzava kemijsku reakciju bez da se u toj kemijskoj reakciji nalazi kao reaktant. Fotokatalizator može biti definiran kao akcelerator fotokemijske reakcije. Ovaj proces uključuje fotosenzitizaciju, proces prilikom kojeg se događa fotokemijska promjena u jednoj vrsti molekula kao rezultat inicijalne apsorpcije zračenja od strane druge vrste molekule zvane fotosenzibilizator. Ovisno o određenim fotoreakcijama, katalizator može ubrzavati fotoreakciju interakcijom sa supstratom u njegovom osnovnom ili pobuđenom stanju i/ili s primarnim fotoproduktom. Kada je zračenje adsorbirano od strane katalizatora C, sustav predstavlja senzibilnu fotoreakciju koja se može odvijati na dva načina¹⁴:

1. Transfer energije- kroz tvorbu aktivnog stanja reaktanta koji je od interesa, S, koji je lakše oksidirati nego u osnovnom stanju:



2. Transfer elektrona- ponašajući se kao elektron-donor ili elektron-akceptor:



U slučaju prijenosa energije, produkt P formira se od aktivnog supstrata uz potencijalnu energiju dok se mogućnost nove reakcije otvara kada fotosenzibilizator prenosi elektron na supstrat. U razmatranom ekscitiranom stanju redoks reaktivnosti, koje ovdje uključuje organsku fotokatalizu, izravna pojava prijenosa elektrona bit će veći problem, nego prijenos energije. Termin fotokataliza definiran je kao što širi pojam bez specifične implikacije bilo kojeg posebnog mehanizma te se zatim referira na djelovanje tvari čije funkcije se aktiviraju apsorpcijom fotona. Fotokatalizator može biti opisan kao tvar uključena u ekspresiju kvantnog prinosa za fotokemijsku reakciju, bez stehiometrijske uključenosti ili, preciznije, pojavljuje se kod kvantnog prinosa prilikom reakcije iz određenog pobuđenog

stanja s većom moći nego što je njen stehiometrijski koeficijent¹⁴.

Fotokatalizatori uzrokuju oksidativnu razgradnju, primjenjuju se pri pročišćavanju zraka i obradi otpadnih voda, a mogu inhibirati i rast mikroba koji se nalaze na njihovoj površini jer razgrađuju različita organska onečišćenja. Na međupovršini katalizatora i faze koja sadrži onečišćenja događaju se reakcije fotokatalize pri čemu se odvija razgradnja tvari pobuđena svjetlosnim zračenjem što znači da fotokatalizatori djeluju samo na površini pa je razgradnja tvari koje nisu u blizini površine neučinkovita.

Područje koje adsorbira svjetlo i količina svjetla faktori su koji određuju djelovanje fotokatalizatora. Osim što vode do potpune demineralizacije, procesi su i bez nepoželjnih nusprodukata pa je ova tehnologija i ekološki najprihvatljivija. Morfologija, veličina čestica te strukturne i površinske karakteristike bitne su karakteristike fotokatalizatora.

Materijali koji su se pokazali kao izvrsni fotokatalizatori su poluvodiči. Nakon što svjetlost odgovarajuće energije, odnosno valne duljine, dođe u interakciju s katalizatorom, ona potiče prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpce što znači da apsorpcija fotona izaziva razdvajanje naboja pri čemu dolazi do pomaka elektrona (e^-) iz valentne vrpce u vodljivu vrpce fotokatalizatora poluvodiča te do nastajanja šupljina (h^+) u valentnoj vrpce. Ovim procesom nastaju parovi elektron – šupljina¹⁵. Fotokatalitički procesi koji koriste poluvodiče kao fotokatalizatore postali su značajna tehnologija koja vodi prema potpunoj demineralizaciji brojnih organskih onečišćenja s nastankom ekološki prihvatljivih produkata. Prednost oksidnih poluvodičkih fotokatalizatora, u usporedbi s konvencionalnim fotokatalizatorima je upotreba UV ili Sunčevog zračenja, potpuna demineralizacija onečišćenja, mogućnost rada na sobnoj temperaturi bez dodatnih kemikalija što povoljno djeluje i na cijenu procesa pročišćavanja¹⁶. Tijekom prošlog desetljeća intenzivno se istražuje razvoj fotokatalitičkih materijala za eliminaciju organskih i anorganskih onečišćenja uz pomoć prirodnog Sunčevog svjetla.

2.3.1. Cinkov oksid

Cinkov oksid, ZnO, jedan je od češće upotrebljivanih fotokatalizatora jer je jeftin te nije toksičan. Zbog široke vrpce zabranjene zone od 3,3 eV, fotokatalizator ZnO apsorbuje uglavnom UV dio zračenja. Mnoge studije potvrdile su da se fotokatalitička aktivnost metalnih oksida, poluvodiča, može poboljšati dopiranjem metalima, nemetalima, kationima, anionima te kombinacijom s drugim poluvodičima. Većina ovih metoda iziskuje visoku

temperaturu i visok tlak te kompliciranu i skupu opremu. ZnO fotokatalizator sposoban je nakon odgovarajuće obrade apsorbirati širi spektar UV zračenja te zračenje iz vidljivog dijela spektra¹⁷.

ZnO ima vrijednost energije zabranjene zone (3,37 eV) blisku vrijednosti titanijevog dioksida (3.2 eV), stoga je njegova fotokatalitička sposobnost slična onoj koju ima i TiO₂. Cinkov oksid nešto je jeftiniji od TiO₂ što ga čini ekonomičnijim kod primjene pri velikim količinama vode koju treba pročititi. Nedostatak ZnO široka je zabranjena zona te fotokorozija. Adsorpcija ZnO u vidljivom dijelu spektra limitirana je zbog široke zabranjene zone. Dolazi do rekombinacije fotogeneriranog naboja i to uzrokuje nisku fotokatalitičku aktivnost. Najveća prednost ZnO je ta što adsorbira široki spektar Sunčevog zračenja¹⁷.

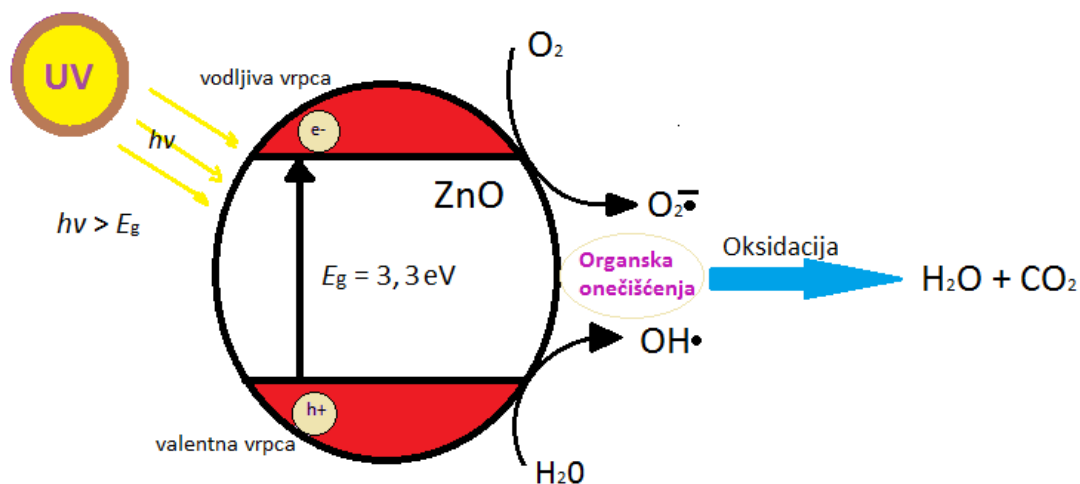
ZnO je ekološki prihvatljiv materijal jer je kompatibilan sa živim organizmima što omogućuje njegovu široku upotrebu koja ne predstavlja rizik za zdravlje ljudi kao ni rizik prema okolišu. Također je zanimljiv materijal zbog toga što degradira i mineralizira onečišćivače okoliša.

Jednadžbama 8-16 opisan je mehanizam fotokatalize ZnO. U fotokatalitičkom procesu, organska onečišćenja degradiraju do ugljikovog dioksida i vode te mineralnih kiselina u prisutnosti ZnO čestica te reaktivnih oksidirajućih čestica poput zraka ili kisika. Fotokatalitičke reakcije iniciraju se kada ZnO čestice adsorbiraju fotone koji imaju energiju veću od energije zabranjene zone koja za ZnO iznosi 3,37 eV. Na ovaj način pobuđeni elektron prelazi iz valentne vrpce (VB) u vodljivu vrpcu (CB) formirajući tako šupljinu (hVB⁺) i elektron (eCB⁻) na površini ZnO čestice².





Fotodegradacijske šupljine u valentnoj vrpici rekombiniraju se s fotopobuđenim elektronima u vodljivoj vrpici te nastaje toplina što je vidljivo u jednadžbi 9. Prisutstvo kisika, koji reagira s elektronima, otežava te onemogućuje rekombinaciju šupljina i elektrona te se formiraju peroksidni radikali ($\cdot O_2^-$). Reakcijom šupljina i hidroksidnog iona mogu nastati hidroksidni radikali. Hidroksidni radikali izuzetno su jaki te neselektivni oksidansi ($E_0 = +3.06$ V) što vodi do parcijalne ili kompletne degradacije organskih onečišćenja. Visoki oksidacijski potencijal šupljina u fotokatalizi omogućuje direktnu oksidaciju organskog onečišćenja na reaktivne intermedijere kao što je prikazano jednadžbom 13. Superperoksidni radikali dalje se protoniraju kako bi nastali hidroksiperoksidni radikali ($HOO\cdot$) te vodikov peroksid (jednadžbe 14-16). Hidroksiperoksidni radikali također reagiraju s elektronima te sprečavaju rekombinaciju. Generalni proces fotokatalize prikazan je slikom 6².



Slika 6. Razgradnja organske tvari u vodi katalizatorom ZnO pod utjecajem UV zračenja

2.4.KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA

Kako bi se odredila svojstva te mogućnost primjene polimernih materijala, potrebno je provesti njihovu karakterizaciju. Karakterizacija podrazumijeva opis strukturne građe lanca, veličine i raspodijele molekulskih masa, kemijske strukture, kristalnosti, amorfности i morfologije itd. Na taj je način moguće dobiti uvid u molekulsku strukturu materijala.

2.4.1. FTIR spektroskopija

IR spektroskopija vrlo je česta metoda karakterizacije polimera i daje informacije o kemijskom sastavu i mikrostrukturi koja je određena brojem dvostrukih veza, stupnjem kristalnosti, stupnjem grananja te relativnim sadržajem *cis*- i *trans*- konfiguracija. IR spektroskopijom mogu se identificirati tvari¹⁸. Također, omogućuje i praćenje određenih kemijskih reakcija i procesa poput sinteza i/ili degradacija polimera. IR područje odgovara energiji koja u molekuli izaziva vibracije veza između različitih atoma. Infracrveno zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje veće od valne duljine vidljive crvene svjetlosti, ima raspon valnih duljina od približno 700 nm do 1 mm¹⁹.

Spoj izložen zračenju, uz kontinuiranu promjenu njegove valne duljine, apsorbira u spektrometru upadno zračenje koje po energiji odgovara pojedinim molekulskim vibracijama. Spektrometar obično obuhvaća područja apsorpcija koja su u vezi s deformacijom i rastezanjem veza u molekuli i kreće se obično u području valnih brojeva od 500 cm⁻¹ do 4000 cm⁻¹. Energije rasteznih vibracija organskih molekula odgovaraju IR zračenju s valnim brojevima između 1200 i 4000 cm⁻¹. Taj dio spektra naziva se područjem funkcionalnih skupina jer su položaj i karakteristike apsorpcijskih vrpca većine funkcionalnih skupina organskih spojeva razmjerno nepromjenjive.

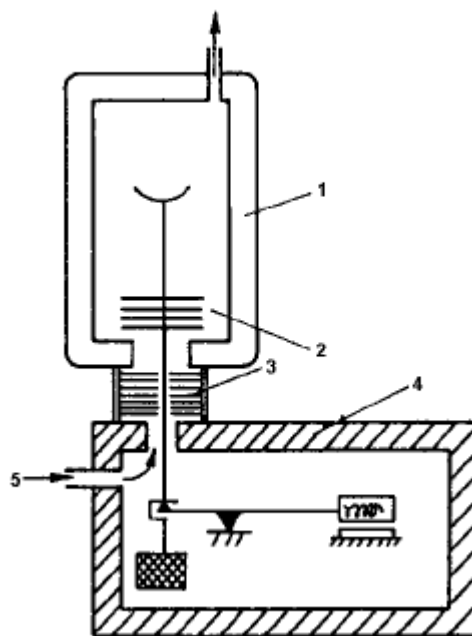
Područje valnih duljina od 1200 do 700 cm⁻¹ naziva se područje „otiska prsta“ i korisno je za završnu analizu uzoraka. Vrijednosti maksimuma („pikova“) ovise o malim promjenama strukture u molekuli npr. *cis*- i *trans*- položaj mijenja strukturu molekule te se tvari identificiraju međusobnim uspoređivanjem. Ovom tehnikom moguće je karakterizirati tvari koje su u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju²⁰.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) metoda je koja omogućuje jednostavnu karakterizaciju materijala te omogućuje snimanje spektara cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu¹⁸. Prednost spektrofotometra s Fourierovom transformacijom za infracrveno područje velika je osjetljivost, visoko

razlučivanje te brzina skupljanja podataka, no nedostatak je složenost instrumenta i visoka cijena²¹.

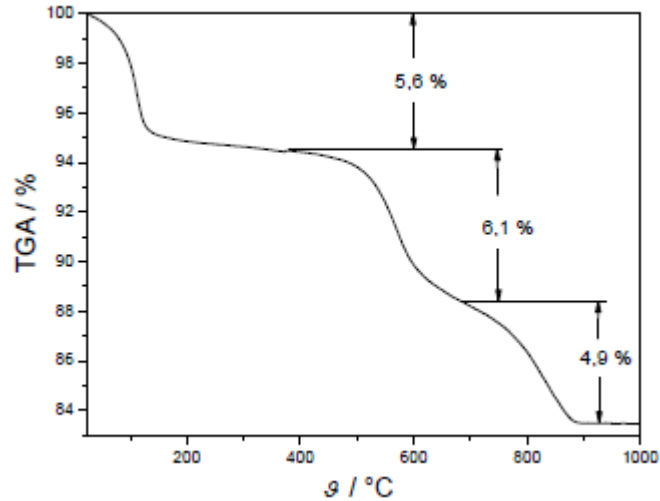
2.4.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza mjeri promjenu mase uzorka. Instrument kojim se mjeri naziva se termovaga i shematski je prikazan na slici 7. Princip rada termovage je jednostavan, zdjelica na koju se stavlja uzorak uvlači se u peć gdje se uzorak kontrolirano zagrijava.



Slika 7. Shema termovage: (1) peć, (2) zdjelica s toplinskim štitovima, (3) dodatna izolacija vage, (4) kućište vage. (5) ulaz inertnog plina²²

Termovage vrlo su precizne i redovito imaju osjetljivost od 0,1 mg ili manje. Da bi se ta preciznost održala u svim uvjetima mjerenja, vaga je zaštićena toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište, a stalna temperatura održava se termostatiranjem. Može se regulirati i atmosfera u peći tako da se reakcije provode u inertnoj atmosferi, reaktivnoj (oksidativnoj) atmosferi ili čak u vakuumu. Ukoliko se prati promjena (gubitak) mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu, govori se o izotermnoj termogravimetriji dok se promjena mase uzorka u funkciji temperature prati neizotermnom (dinamičkom) termogravimetrijom²².



Slika 8. Primjer TGA krivulje s tri stupnja gubitka mase²²

Tipična krivulja gubitka mase dana je na slici 8. gdje se mogu primijetiti tri odvojena stupnja gubitka mase koji se mogu kvantificirati. Da bi se olakšala identifikacija procesa koji uzrokuju promjenu mase, TGA metoda sve se više koristi u kombinaciji s DSC ili DTA metodama. Povezivanjem s odgovarajućim detektorom (infracrvenim ili masenim spektrometrom) mogu se analizirati oslobođeni plinovi, a ta se metoda naziva EGA (engl. evolved gas analysis)²².

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

- Cinkov-oksid, ZnO, Sigma-Aldrich, SAD
 - molekulska masa: 81,40 g/mol
 - veličina čestica: <100 nm
 - specifična površina: 15-25 m²/g

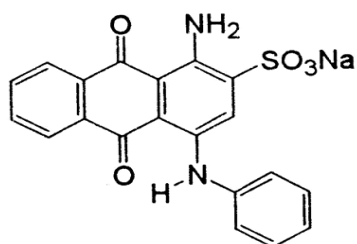
- Prol monomer, Acros organics, SAD
 - molekulska masa: 67,09 g/mol

- željezov klorid (FeCl₃), Sigma-Aldrich, SAD
 - molekulska masa: 162,2 g/mol

- demineralizirana voda – pripremljena na uređaju za ultračistu vodu Milli-Q Millipore

- natrijev klorid (NaCl), Merck KGaA, Njemačka
 - molekulska masa: 58,44 g/mol

- bojilo Acid Blue 25 (AB 25) C.I. 62055, Ciba Specialty Chemicals Inc,
 - molekulska masa: 461,38 g/mol
 - formula: C₂₀H₁₃N₂NaO₅S



3.2. PRIPREMA UZORAKA

Kompoziti polipirola s cinkovim oksidom (PPy/ZnO) sintetizirani su tijekom postupka polimerizacije iz monomera pirola u prisustvu željezova (III) klorida (FeCl_3) kao oksidansa. Najprije je pripravljena otopina monomera pirola u 0,5 M otopini natrijeva klorida (NaCl). Uzorci polipirola pripremljeni su uz omjer koncentracija monomera i oksidansa 1:1 te uz omjer polipirol:cinkov oksid 1:100. Uvjeti polimerizacije bili su: temperatura 0-5 °C koja se održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, vrijeme sinteze od 30, 45, 60 i 75 minuta uz neprekidno miješanje polimerizacijske smjese na magnetskoj miješalici (250 o/min).

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. FTIR spektroskopija

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



Slika 9. Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometar

3.3.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom ispitana je toplinska postojanost uzoraka na instrumentu *TA Instruments Q500*. Mjerenje je provedeno u struji dušika protoka 100 ml/min

i brzini zagrijavanja 10 °C/min u temperaturnom području od 25 do 800 °C. Masa uzorka bila je od 5 do 8 mg.



Slika 10. TA Instruments Q500

3.3.3. Određivanje elektrovodljivosti

Sintetiziranim je uzorcima električna otpornost određena na instrumentu *Keysight 34461 6_{1/2} Digit Multimeter*. Uzorci su za mjerenje pripremljeni u obliku pastila. Na glatkoj površini uzorka, uz pomoć žica mjernog instrumenta, očitani su električni otpor (R). Debljina pastila izmjerena je uređajem za određivanje debljine listova.

Za svaki je uzorak električni otpor očitani nekoliko puta, a za izračun konačnog otpora uzeta je srednja vrijednost. Mjerenje elektrovodljivosti izvedeno je metodom četiri točke, a električna otpornost izračunata je prema jednadžbi [17]:

$$\rho = \frac{2\pi dR}{\ln 2} \quad (\Omega \text{ cm}) \quad [17]$$

gdje je:

R – električni otpor, Ω

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

d – debljina listova, cm

Recipročna vrijednost električne otpornosti električna je provodnost, κ :

$$\kappa = 1/\rho \quad (\text{S cm}^{-1}) \quad [18]$$



Slika 11. Keysight Digital Multimeter

3.3.4. UV/Vis spektroskopija

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



Slika 12. Shimadzu UV-Vis-NIR

3.4. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI

Boja *Acid Blue 25* (AB 25) korištena je kao modelno onečišćenje bez prethodnog pročišćavanja. Otapanjem 30 mg boje AB 25 u 1 litri deionizirane vode (vodljivost $< 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) dobivena je modelna otpadna voda. Eksperimenti su provedeni u staklenom reaktoru, uz 75 ml modelnog onečišćenja i 75 mg katalizatora.

1. Razgradnja bojila pod UV svjetlom: izvor UV zračenja bila je UV lampa (UV-A 365 nm, *UVP-Ultra Violet Products*) koja je bila položena vertikalno u reaktor s modelnim onečišćenjem.

2. Razgradnja bojila pod simuliranim Sunčevim zračenjem: izvor svjetla bio je simulator sunčevog zračenja *Oriel Newport* (opremljen lampom *Osram XBO 450 W OFR* i *air mass* filterom).

Razgradnja bojila AB 25 pod UV-A i simuliranim sunčevim zračenjem praćena je UV/Vis spektrofotometrom *Perkin Elmer Lambda EZ 201*, mjerenjem apsorbancije u vidljivom dijelu spektra, praćenjem promjena valne duljine karakteristične za boju AB 25 (max = 622 nm).

3.4.1. Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika

Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika (engl. total organic content, TOC) provedeno je na instrumentu *Total Organic Carbon analyzer, TOC-VCPN, Shimadzu*.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

U ovom su radu sintetizirani uzorci PPy/ZnO kompozita procesom polimerizacije monomera pirola u prisutnosti ZnO, procesima različite duljine reakcije polimerizacije (30, 45, 60 i 75 minuta). U nekim se prikazima rezultata pojavljuje i uzorak PPy/ZnO kompozita sintetiziran 90 minuta. Ovo je uzorak iz prethodnog dijela istraživanja koji je dan za usporedbu jer su rezultati upućivali na to da bi fotokatalitički učinkovitiji bili uzorci koji su sintetizirani reakcijom kraćeg trajanja. Od uzoraka PPy/ZnO kompozita sintetiziranih 90, 180 i 270 minuta, najučinkovitiji je bio uzorak sintetiziran 90 minuta²³.

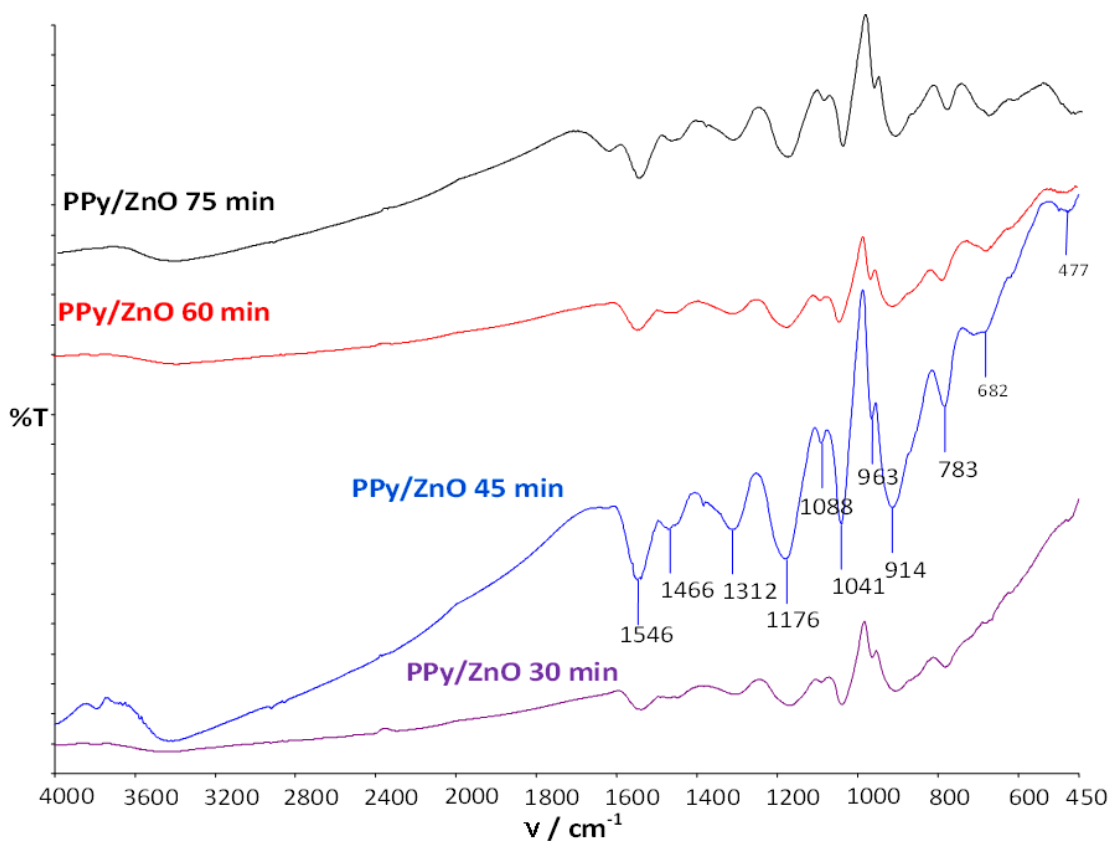
4.1.1. FTIR spektroskopija

FTIR spektroskopijom karakterizirani su uzorci sintetiziranih kompozita polipirol/cinkov oksid. Slika 13. prikazuje FTIR spektre uzoraka kompozita polimera polipirola s ZnO, molarnog omjera monomer-oksidans 1:1, sintetiziranih u trajanju 30, 45, 60 i 75 minuta. Spektri PPy/ZnO nanokompozita pokazuju vrpce za PPy te za ZnO.

Karakteristične vrpce za PPy primjećuju se na 1548 cm^{-1} te prikazuju C=C vibracije istezanja prstena pirola, a na 1041 cm^{-1} nalaze se N-H vibracije. Ostale vibracijske vrpce karakteristične za polipirol nalaze se na 1628 i 1458 cm^{-1} .

Vibracijske vrpce na 470 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanja u molekuli ZnO, a ZnO karakteriziraju i vibracijske vrpce na oko 680 cm^{-1} . Općenito, metalni oksidi imaju većinu karakterističnih vibracijskih vrpce u području ispod 1000 cm^{-1} koje odgovaraju međuatomskim interakcijama. Širi pikovi na oko 3300 cm^{-1} prikazuju vibracije OH skupina zbog adsorbirane vode na površini ZnO.

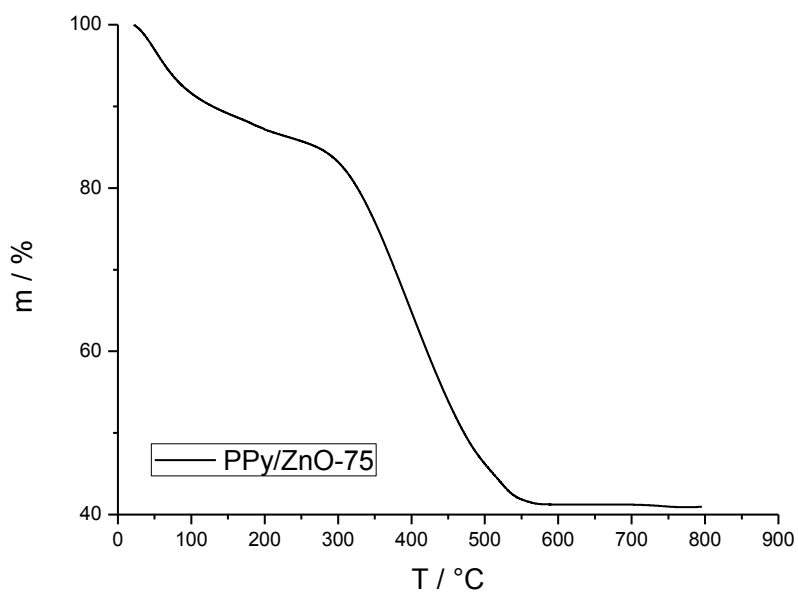
Izostanak pojedinih vrpce za PPy i pomak određenih vrpce potvrđuje nastanak kompozita PPy/ZnO.



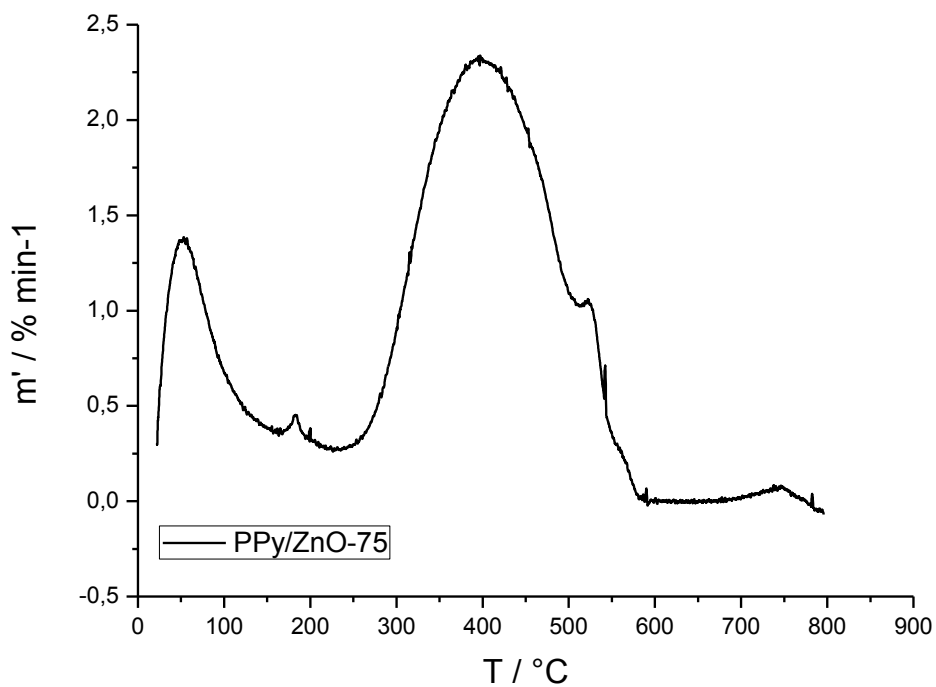
Slika 13. FTIR spektar kompozita PPy/ZnO sintetiziranih 30, 45, 60 te 75 minuta

4.1.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom ispitana je toplinska postojanost uzoraka PPy/ZnO kompozita. Na slici 14. prikazana je TG krivulja za uzorak PPy/ZnO sintetiziran 75 minuta. Na slici su vidljiva dva značajna pada mase s povišenjem temperature, tj. zagrijavanjem uzorka. Prvi pad mase upućuje na izlazak vode iz materijala dok drugi prikazuje raspad polimernih lanaca. Na slici 15. prikazana je DTG krivulja za uzorak PPy/ZnO sintetiziran 75 minuta. Iz rezultata se primjećuju četiri karakteristična razgradna stupnja (maksimumi) što se teže može primijetiti na TG krivulji sa slike 14. Prvi se maksimum može pripisati isparavanju zaostale vode u uzorku, drugi i treći maksimum prikazuju razgradnju zaostalih monomera i oligomera odnosno lanaca manjih molekulskih masa, a četvrti maksimum prikazuje razgradnju samih, dugačkih lanaca polimera polipirola.



Slika 14. TG krivulja za uzorak PPy/ZnO sintetiziran 75 min



Slika 15. DTG krivulja za uzorak PPy/ZnO sintetiziran 75 min

Tablica 1. Rezultati termogravimetrijske analize uzoraka PPy/ZnO kompozita

UZORAK	T ₉₅ / °C	T _{max} / °C				Ostatak / %
		T _{max1}	T _{max2}	T _{max3}	T _{max4}	
PPy/ZnO 30 min	117,56	43,97	185,02	360,95	757,57	47,01
PPy/ZnO 45 min	121,51	42,06	177,63	422,07	543,09	52,24
PPy/ZnO 60 min	114,35	53,33	281,74	459,11	658,59	35,48
PPy/ZnO 75 min	128,91	52,94	181,37	394,29	525,38	40,92

U tablici 1. dani su rezultati termogravimetrijske analize uzoraka PPy/ZnO kompozita. Iz rezultata je vidljivo da uzorci pokazuju četiri karakteristična razgradna stupnja, odnosno četiri temperature maksimalne brzine razgradnje (T_{max}). Ostatak koji zaostaje nakon razgradnje, pripada anorganskoj komponenti ZnO, a najmanji ostatak zaostao je kod uzorka sintetiziranog 60 minuta. Na temelju rezultata prikazanih u tablici 1., može se primijetiti da je najstabilniji uzorak fotokatalitičkog kompozita sintetiziranog 75 minuta jer se 5 % mase tog uzorka razgradilo na temperaturi T₉₅ od 128,91°C koja je najveća u usporedbi s ostale tri vrijednosti. Ako se razmatraju temperature maksimalne brzine razgradnje (temperaturni maksimumi), vidljivo je da uzorak sintetiziran 60 minuta ima pomaknut početak razgradnje (posebno drugi razgradni stupanj) ka puno višoj temperaturi od ostalih uzoraka. Zatim slijedi uzorak sintetiziran 30 minuta. Ove razlike u stabilnosti uzoraka mogu se pripisati različitoj duljini nastalih polimernih lanaca polipirola tijekom reakcije polimerizacije.

4.1.3. Određivanje elektrovodljivosti

Polipirol je vodljivi polimer pa je stoga za sintetizirane uzorke PPy/ZnO određena elektrovodljivost. Potrebno je odrediti koji je od navedenih kompozita PPy/ZnO najviše obložen polipirolom. Postoji mogućnost da tijekom sinteze polimera kod određenih koncentracija ne dolazi u potpunosti do imobilizacije vodljivog polimera na površini metalnog

oksida, već da dio zaostaje u otopini. Uspješna imobilizacija vodljivog polimera na površinu metalnog oksida ovisi o strukturi molekule vodljivog polimera, uvjetima sinteze, te njegovom stupnju oksidacije.

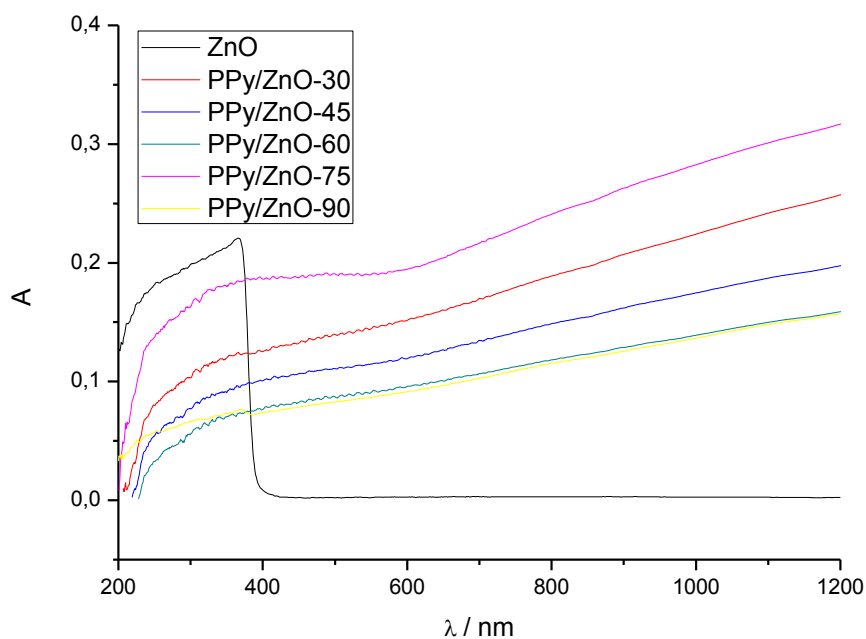
Tablica 2. Vrijednosti otpora, električne otpornosti i elektrovodljivosti PPy/ZnO kompozita

Uzorak	Otpor (R), Ω	Električna otpornost (ρ), Ω cm	Elektrovodljivost (κ), S cm ⁻¹
PPy/ZnO 30 min	8,78	3,23	0,30
PPy/ZnO 45 min	6,24	1,97	0,51
PPy/ZnO 60 min	3,70	1,60	0,62
PPy/ZnO 75 min	3,46	1,57	0,64
PPy/ZnO 90 min	37,38	9,04	0,12

Iz rezultata prikazanih u tablici 2., može se uočiti da svi uzorci pokazuju električnu provodnost i vodljivost što ukazuje na dobru raspodjelu polimera polipirola na površini cinkova oksida. Najveću elektrovodljivost imaju uzorci PPy/ZnO sintetizirani 60 i 75 min. Uzorak sintetiziran 90 minuta pokazuje nisku elektrovodljivost, odnosno visoki otpor.

4.1.4. UV/Vis spektroskopija

Slika 16. prikazuje UV/Vis spektre kompozita PPy/ZnO pripremljene postupcima polimerizacije različitog trajanja: 30, 45, 60, 75 i 90 min. Vidi se da apsorbancija za PPy/ZnO kompozite u vidljivom području postoji dok čisti ZnO ne pokazuje značajnu apsorbanciju u vidljivom području. Apsorbancija u vidljivom području najveća je za uzorak PPy/ZnO 75 min koji je sintetiziran reakcijom trajanja 75 min.



Slika 16. UV/Vis spektri ZnO i PPy/ZnO kompozita pripremljenih postupcima polimerizacije različite duljine trajanja

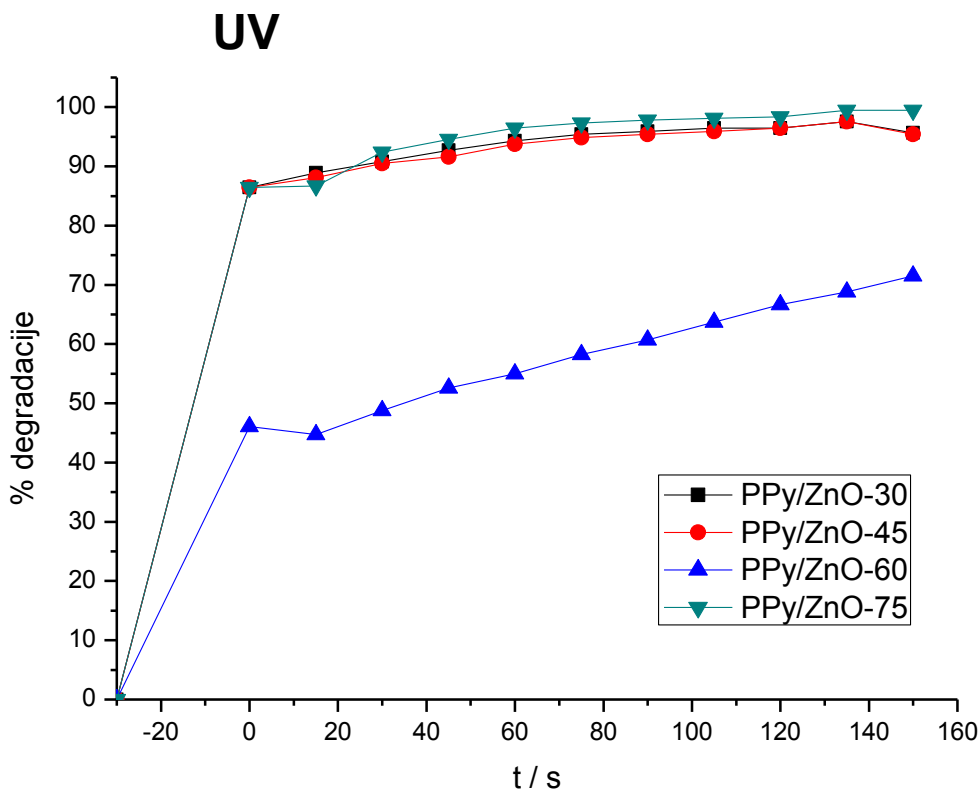
4.2. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI

Fotokatalitičko djelovanje PPy/ZnO kompozita ispitano je u procesu razgradnje bojila Acid Blue 25. Stupanj degradacije boje Acid Blue 25 izračunat je prema izrazu (19):

$$\% \text{ degradacije} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (19)$$

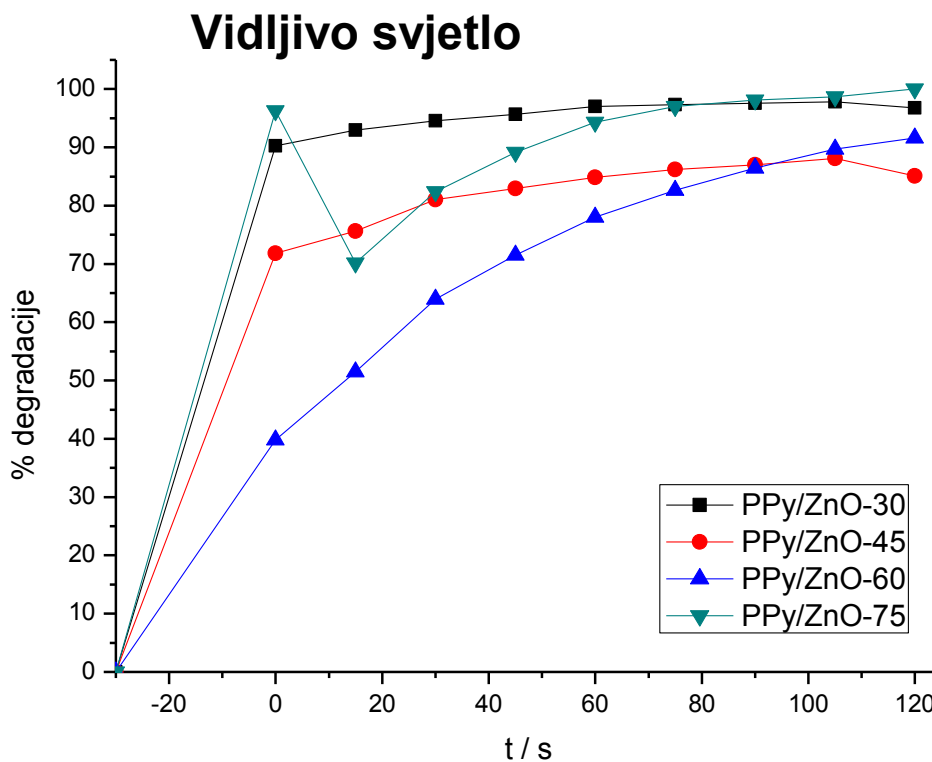
gdje je c_0 – koncentracija boje na početku

c_t – koncentracija boje nakon određenog vremena reakcije fotokatalize.



Slika 17. Stupanj degradacije bojila Acide Blue 25 na UV svjetlu za ispitivane uzorke PPy/ZnO kompozita

Na slici 17. prikazani su usporedbeni rezultati za proces fotokatalize pri UV svjetlu, uz upotrebu fotokatalizatora sintetiziranih 30, 45, 60 i 75 min. Iz rezultata je vidljivo da je u procesu razgradnje bojila Active Blue 25 najučinkovitiji uzorak PPy/ZnO sintetiziran 75 min, a kompozitni uzorci sintetizirani 30 i 45 minuta također su pokazali dobru razgradnu moć onečišćenja dok se fotokatalizator sintetiziran 60 min pokazao nešto slabije učinkovitim.



Slika 18. Stupanj degradacije bojila Acid Blue 25 na vidljivom svjetlu za ispitivane uzorke PPy/ZnO kompozita

Razgradnja boje Acid Blue 25 ispitana je za pripremljene katalizatore i pod djelovanjem vidljivog svjetla. Rezultati su dani na slici 18. i iz rezultata je vidljivo da su se fotokatalizatori sintetizirani 75 i 30 min pokazali vrlo učinkovitima. Uzorak PPy/ZnO 75 najučinkovitiji je fotokatalizator jer je za vrijeme od 120 minuta potpuno obezbojio uzorak onečišćene otpadne vode.

Može se zaključiti da su uzorci fotokatalizatora pripremljeni s polipirolom nešto učinkovitiji na vidljivom svjetlu što se tumači mogućnošću apsorpcije vidljivog svjetla polimera polipirola, prisutnog u kompozitima PPy/ZnO. Ove rezultate potkrepljuju i rezultati analize uzoraka UV/Vis spektroskopijom (slika 16.) gdje je, od svih ispitanih uzoraka, vidljiva najveća apsorbanacija uzoraka PPy/ZnO-75 i PPy/ZnO-30 u vidljivom području.

Tablica 3. Usporedba fotokatalitičke učinkovitosti uzoraka kompozita PPy/ZnO na UV-A i simuliranom Sunčevom zračenju

<i>UV-A svjetlo</i>	
Uzorak (t=120min)	% degradacije
PPy/ZnO 30 min	96,48
PPy/ ZnO 45 min	96,48
PPy/ ZnO 60 min	66,67
PPy/ ZnO 75 min	98,37
<i>Simulirano Sunčevo zračenje</i>	
Uzorak (t=120min)	% degradacije
PPy/ZnO 30 min	96,75
PPy/ ZnO 45 min	85,09
PPy/ ZnO 60 min	91,60
PPy/ ZnO 75 min	100

U tablici 3 prikazana je usporedba učinkovitosti sintetiziranih PPy/ZnO fotokatalizatora. Vidljivo je da je i na UV svjetlu te pod simuliranim Sunčevim zračenjem zabilježena najveća učinkovitost fotokatalizatora sintetiziranog 75 minuta. Kod fotokatalizatora sintetiziranog 45 minuta vidljivo je da je učinkovitiji na UV-A svjetlu, nego pri Sunčevom svjetlu što se može objasniti TGA rezultatima u tablici 2. gdje je vidljivo da je upravo taj uzorak imao najveći ostatak od čak 52,24 % što ukazuje da ovaj uzorak sadrži najveću količinu ZnO, a manju količinu vodljivog polimera. Poznato je da ZnO puno jače adsorbira u UV dijelu zračenja te su stoga rezultati pod UV svjetlom puno bolji.

Kod uzorka sintetiziranog 60 minuta, vidljiva je suprotna situacija. Poprilično dobro razgrađuje modelno onečišćenje pod vidljivim svjetlom, ali pod UV svjetlom ne postiže zadovoljavajuće rezultate. Ostatak ovog kompozita, kako je pokazala TG analiza, najmanji je

te iznosi 35,48 %. Ostatak predstavlja ZnO što ukazuje da je tijekom sinteze došlo do formiranja debljeg sloja polipirola na površini ZnO. Uzorak stoga i pokazuje lošije rezultate pod UV svjetlom, a puno bolje pod vidljivim svjetlom zbog doprinosa polipirola fotokatalitičkoj aktivnosti uzorka.

4.2.1. Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika

Rezultati određivanja ukupnog sadržaja organskog ugljika dani su u tablici 4. Na temelju preostalog sadržaja ukupnog ugljika nakon procesa fotokatalize, u usporedbi s TOC vrijednošću čiste boje prije fotokatalize, vidljivo je da su fotokatalizatori učinkoviti na UV-A svjetlu te na vidljivom svjetlu jer je TOC vrijednost manja u usporedbi s vrijednošću prije fotokatalize. TOC vrijednost nakon fotokatalize odnosi se na preostale degradacijske produkte boje u vodi.

Iz tablice 4 vidljivo je da je najmanji sadržaj ukupnog organskog ugljika zaostao u otpadnoj vodi nakon provedene fotokatalize uzorcima kompozita PPy/ZnO 45 i 75 min. Fotokatalizator PPy/ZnO sintetiziran 75 min pokazao se najboljim kod fotokatalize pod UV svjetlom dok su se pod vidljivim svjetlom kao najbolji pokazali kompoziti sintetizirani 75 i 45 minuta. Rezultati određivanja ukupnog sadržaja organskog ugljika uglavnom se poklapaju s rezultatima prikazanim u tablici 3., fotokatalitičkom djelotvornošću.

Fotokatalizatori PPy/ZnO sintetizirani 30 i 60 minuta, kao što je vidljivo u tablici 4., nisu uklonili onečišćenje u mjeri u kojoj su ga otklonili fotokatalizatori sintetizirani 45 i 75 minuta.

Za potpunu mineralizaciju onečišćenja, bilo bi potrebno provoditi fotokatalizu i nakon gubitka obojenja otpadne vode jer su u uzorku vode još uvijek prisutni određeni organski spojevi nastali razgradnjom bojila. Sam gubitak boje nije potpun pokazatelj razgradnje onečišćenja. Dakle, nakon gubitka obojenja otpadne vode proces fotokatalize trebalo bi i dalje voditi te kontrolirati TOC vrijednost. Cilj je TOC vrijednost što bliže nuli.

Tablica 4. Sadržaj ukupnog organskog ugljika u uzorcima vode s modelnim onečišćenjem Acid Blue 25, prije i nakon procesa fotokatalize na UV-A i vidljivom svjetlu

Uzorak	TOC / mg C/l
boja Acid Blue 25 (prije fotokatalize)	4,81
<i>UV-A svjetlo</i>	
PPy/ZnO 30 min	2,29
PPy/ ZnO 45 min	1,99
PPy/ ZnO 60 min	2,52
PPy/ ZnO 75 min	1,46
<i>Simulirano Sunčevo zračenje</i>	
PPy/ZnO 30 min	4,33
PPy/ ZnO 45 min	1,77
PPy/ ZnO 60 min	3,23
PPy/ ZnO 75 min	2,06

5. ZAKLJUČCI

- ❖ FTIR spektroskopijom utvrđen je nastanak kompozita PPy/ZnO.
- ❖ Termogravimetrijska analiza uzoraka PPy/ZnO kompozita ukazuje na četiri karakteristična razgradna stupnja (maksimuma). Prvi se pripisuje isparavanju zaostale vode u uzorku, drugi i treći maksimum prikazuju razgradnju zaostalih monomera i oligomera odnosno lanaca manjih molekulskih masa, a četvrti maksimum prikazuje razgradnju samih dugačkih lanaca polimera polipirola. Ostatak koji zaostaje nakon razgradnje pripada anorganskoj komponenti ZnO.
- ❖ Svi uzorci pokazuju električnu provodnost i vodljivost što ukazuje na dobru raspodjelu polimera polipirola na površini cinkova oksida.
- ❖ UV/Vis spektroskopijom utvrđeno je da uzorci kompozita PPy/ZnO pokazuju apsorbciju u vidljivom području dok ZnO ne pokazuje značajnu apsorbciju u vidljivom području. Apsorbancija u vidljivom području najveća je za uzorak PPy/ZnO sintetiziran 75 min.
- ❖ Fotokatalitičko djelovanje PPy/ZnO kompozita ispitano je u procesu razgradnje bojila Acid Blue 25. Utvrđeno je da kompoziti uspješno razgrađuju modelno onečišćenje. Kompozit PPy/ZnO sintetiziran 75 minuta pokazao je najveću fotokatalitičku moć.
- ❖ Rezultati TOC analize ukazuju da, uz kompozit PPy/ZnO sintetiziran 75 minuta, dobru fotokatalitičku moć u konačnici ima i uzorak sintetiziran 45 minuta.

6. SIMBOLI

PPy	–	polipirol
ZnO	–	cinkov oksid
PPy/ZnO	–	kompozit polipirola i cinkova oksida
UV	–	ultraljubičasti dio spektra
Vis	–	vidljivi dio spektra
TiO ₂	–	titanijev dioksid
CdS	–	kadmijev sulfid
AgS	–	srebrov sulfid
MMD	–	distribucijska molekulska masa
OLED	–	organske diode koje emitiraju svjetlo
PANI	–	polianilin
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇	–	amonijev disulfat
FeCl ₃	–	željezov (III) klorid
S	–	Siemens
cm	–	centimetar
C	–	katalizator
S	–	supstrat
P	–	produkt
e ⁻	–	elektron
h ⁺	–	šupljina
eV	–	elektron Volt
VB	–	valentna vrpca
CB	–	vodljiva vrpca
hVB+	–	šupljina na površini ZnO čestice
eCB-	–	elektron na površini ZnO čestice
•O ₂ ⁻	–	superoksidni anion
HOO•	–	hidroperoksidni radikal
IR	–	infracrveni dio spektra
FTIR	–	infracrvena spektrofotometrija s Fourierovom transformacijom
TGA	–	termogravimetrijska analiza
DSC	–	diferencijalna pretražna kalorimetrija

DTA	–	diferencijalna termička analiza
EGA	–	evolved gas analysis
NaCl	–	natrijev klorid
AB 25	–	Acid Blue 25, bojilo
R	–	otpor
ρ	–	električna otpornost
κ	–	elektrovodljivost
TOC	–	ukupni sadržaj organskog ugljika

7. LITERATURA

1. Kumari, L., Tiwary, D., Mishra, P. K., Biodegradation of C.I. Acid Red 1 by indigenous bacteria *Stenotrophomonas* sp. BHUSSp X2 isolated from dye contaminated soil, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23** (2016) 4054–4062
2. Lee, K.M., Lai, C.W., Ngai, K.S., Juan, J.C., Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review, *Water. Res.*, **88** (2015) 428-448
3. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997., str. 1-6.
4. Van Krevelen, D.W., Properties of Polymers, ELSEVIER, Delft, Netherlands, 1990., str. 7-16
5. Broutman, L. J., Krock, R.H., Composite Materials, ACADEMIC PRESS, New York and London, 1974, xi-xii
6. Ambrosio, L., CarotenutoG., Nicolais, L., Handbook of Biomaterial Properties, Springer New York, USA, 2016, str. 205-206
7. Gerard, M., Chaubey, A., Malhotra, B.D., Application of conducting polymers to biosensors, *Biosens. Bioelectron.*, **17** (2002) 345–359
8. Balint, R., Cassidy, N.J., Cartmel, S.H., Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering, *Acta. Biomater.*, **10** (2014) 2341–2353.
9. Ferraro, J.R., Williams, J.M., Introduction to synthetic electrical conductors, Academic Press, Orlando, 1987.
10. Scrosati, B., Applications of Electroactive Polymers, *Prog. Solid. State. Chem.*, **18** (1988) 1-77
11. Lange, U., Roznyatovskaya, N.V., Mirsky, V.M., Conducting polymers in chemical sensors and arrays, *Anal. Chim. Acta.*, **614** (2008) 1–26
12. Ramanavičius, A., Ramanavičienė, A., Malinauskas, A., Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole, *Electrochim. Acta.*, **51** (2006) 6025-6037
13. Geetha, S., Rao, C.R.K., Vijayan, M., Trivedi, D.C., Biosensing and drug delivery by polypyrrole, *Anal. Chim. Acta.*, **568** (2006) 119–125
14. Castellote, M., Bengtsson, N., Principles of TiO₂ Photocatalysis. u: Ohama Y., Van Gemert D., Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials, Dordrecht, Springer, **5** (2011) 5-9
15. Hoffmann, M., Scot, T., Martin, S., Choi, W., Bahnemannt, D., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 69-96.

16. Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D., Understanding TiO₂ Photocatalysis, Mechanisms and Materials, Chem. Rev., **114** (2014) 9919–9986.
17. Lv, Y., Pan, C., Ma, X., Zong, R., Bai, X., Zhu, Y., Production of visible activity and UV performance enhancement of ZnO photocatalyst via vacuum deoxidation, Appl. Catal. B-Environ., **138–139** (2013) 26–32
18. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
19. Hrnjak - Murgić, Z., Karakterizacija materijala, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije ,Zagreb, 2015.
20. Pine, S.H., Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1994., str.1095.
21. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 516.
22. Macan, J., Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008., str.22-23
23. Šuka, S., diplomski rad, Fotokatalitička aktivnost nanokompozita polipirol/cinkov oksid, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime:

Martina Perlog

████████████████████
████████████████████
████████████████████

████████████████████
████████████████████
████████████████████

Obrazovanje:

- veljača 2017. – srpanj 2017. Erasmus + studentska razmjena, Faculty of Chemical Technology, University of Chemistry and Technology, Prag, Češka
- 2015. - studentica diplomskog studija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
- 2011. - 2015. prvostupnica kemijskog inženjerstva, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
- 2006. - 2010. farmaceutski tehničar, Srednja škola Koprivnica

Popis znanstvenih radova:

- ❖ Ljerka Kratofil Krehula, Martina Perlog, Jasmina Stjepanović, Vanja Gilja, Stjepko Krehula, Zlata Hrnjak-Murgić, Influence of Synthesis Conditions on the Photocatalytic Activity of Polypyrrole/Zinc Oxide Composites, 5th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, Prag, Češka, 2017. (postersko priopćenje, sažetak)
- ❖ Ljerka Kratofil Krehula, Stjepko Krehula, Vanja Gilja, Andrea Husak, Martina Perlog, Jasmina Stjepanović, Sniježana Šuka, Zlata Hrnjak-Murgić, Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Polypyrrole/TiO₂ And Polypyrrole/ZnO Composites, 80th Prague Meeting on Macromolecules, Prag, Češka, 2016. (postersko priopćenje, sažetak)
- ❖ Martina Perlog, Jasmina Stjepanović, Ljerka Kratofil Krehula, Fotokatalitičko djelovanje kompozitnog materijala polipirol/titanijev dioksid, 3. Simpozij studenata kemičara, Prirodoslovno – matematički fakultet, Zagreb, 2016. (usmeno izlaganje, sažetak)
- ❖ Martina Perlog, Antonija Tomić, Vanja Gilja, Zlata Hrnjak-Murgić, Ljerka Kratofil Krehula, Zvonimir Katančić, Sinteza i karakterizacija lebdeći pepeo/TiO₂ fotokatalitičkih nanokompozita, XI. Susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2016. (usmeno izlaganje, sažetak)
- ❖ Vanja Gilja, Martina Perlog, Zvonimir Katančić, Ljerka Kratofil Krehula, Zlata Hrnjak-Murgić, Synthesis and characterization of fly ash/TiO₂ photocatalytic nanocomposites, NANOCON, Brno, Češka, 2015. (postersko priopćenje, sažetak)

Postignuća:

- ✓ Dekanova nagrada, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016.