

Utjecaj elektrovodljivosti polipirola u kompozitnom fotokatalizatoru na efikasnost razgradnje bojila u otpadnim vodama

Dronjak, Daria

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:149:513462>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**



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

Daria Dronjak

**UTJECAJ ELEKTROVODLJIVOSTI POLIPIROLA U
KOMPOZITNOM FOTOKATALIZATORU NA EFIKASNOST
RAZGRADNJE BOJILA U OTPADNIM VODAMA**

Diplomski rad

Voditeljica rada:

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Ljerka Kratožil Krehula, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

izv .prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologija

Zagreb, rujan 2018.

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak- Murgić na pruženoj pomoći tijekom izrade
diplomskog rada.

Posebno zahvaljujem Vanji Gilji, mag. ing. oecoiing. na savjetima, prijateljskom okruženju te
uputama oko provođenja eksperimenata.

Zahvaljujem svim djelatnicima Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku
tehnologiju na susretljivosti.

Posebno se zahvaljujem svojoj majci koja mi je omogućila studiranje te pružala podršku u
lijepim i onim manje lijepim trenucima, bez nje ovo ne bih uspjela.

Zahvaljujem se i dečku Marineru koji mi nije dao da odustanem i bio mi podrška tijekom
studiranja.

Rad je izrađen u sklopu izvođenja znanstvenog projekta DePoNPhoto (IP-11-2013-5092) koji je financiran
od strane Hrvatske zaklade za znanost.

SAŽETAK

Titanijev dioksid (TiO_2) pripremljen je sol-gel sintezom, a okarakteriziran je rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) te skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Kompozitni fotokatalizator pripremljen je *in-situ* sintezom vodljivog polimera polipirola (PPy) uz prisutnost titanijevog dioksida (TiO_2). Sinteza polimera provedena je kemijskom oksidacijskom polimerizacijom monomera pirola (Py) uz željezov (III) klorid (FeCl_3) kao oksidans. Tako, sintetizirani kompozitni fotokatalizator (PPy/ TiO_2) modificiran (deprotoniran) je namakanjem različito vrijeme u amonijevom hidroksidu (NH_4OH) različitih koncentracija. Proces reprotoniranja proveden je namakanjem u 0,01 M klorovodničnoj kiselini (HCl) različito vrijeme s ciljem oporavka elektrovodljivosti PPy u kompozitu.

Karakterizacija kompozitnih fotokatalizatora provedena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama (FTIR), termogravimetrijskom analizom (TGA) te im je određena elektrovodljivost.

Fotokatalitička učinkovitost sintetiziranih kompozitnih fotokatalizatora prije i nakon modifikacije ispitana je praćenjem uklanjanja azo bojila Reactive Red 45 (RR45) pod simuliranim Sunčevim zračenjem. Stupanj obezbojenja vodene otopine praćen je mjerenjem promjene apsorbancije UV/Vis spektroskopijom dok je proces mineralizacije (potpune razgradnje) RR45 bojila određivan pomoću ukupnog organskog ugljika (TOC).

Rezultati su pokazali da deprotoniranjem dolazi do smanjene elektrovodljivosti PPy u kompozitnom fotokatalizatoru i da se postupkom reprotoniranja ona djelomično oporavlja. Također, pokazali su da promjena vodljivost PPy utječe na fotokatalitičku aktivnost, tj. fotodegradaciju RR45 azo boja.

Ključne riječi: fotokatalizator, polipirol, titanijev dioksid, fotokataliza

INFLUENCE OF POLYPYRROLE CONDUCTIVITY IN COMPOSITE PHOTOCATALYST ON DECOMPOSITION EFFICIENCY OF DYES IN WASTEWATER

SUMMARY

Titanium dioxide (TiO_2) was prepared by salt-gel synthesis and characterized by X-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

The composite photocatalyst was prepared by *in situ* synthesis of a conductive polymer polypyrrole (PPy) with the presence of titanium dioxide (TiO_2). Synthesis of the polymer was carried out by chemical oxidation polymerization of pyrrole monomer (Py) with iron (III) chloride (FeCl_3) as oxidant. The synthesized composite photocatalyst (PPy / TiO_2) was modified (deprotonated) by soaking in ammonium hydroxide (NH_4OH) of different concentrations for a different time. The reprotonation process was conducted by soaking in 0.01 M hydrochloric acid (HCl) at different times with the aim to recover the conductivity of PPy in the composite.

The characterization of composite photocatalysts was performed by infrared spectroscopy with Fourier transforms (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and by determination of the conductivity.

The photocatalytic efficiency of synthesized composite photocatalysts before and after modification was tested by monitoring the removal of azo dye Reactive Red 45 (RR45) under simulated solar irradiation. The discoloration of water was monitored by measuring the change of absorbance by UV / Vis spectroscopy while the mineralization process (complete degradation) of the RR45 dye was determined by total organic carbon (TOC).

The results show that the deprotonation resulted in decrease of PPy conductivity in the composite photocatalyst and is partially recovered by the reprotonation process. They also show that change in PPy conductivity has the influences on the photocatalytic activity, i.e. photodegradation of RR45 azo dye, which was lower.

Keywords: photocatalyst, polypyrrole, titanium dioxide, photocatalysis

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1.1. Polimerni materijali.....	2
2.1.2. Kompozitni materijali	3
2.1.3. Vodljivi polimeri.....	4
2.1.3.1. Polipirol.....	6
2.2. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA.....	9
2.2.1. Azo bojila.....	10
2.3. METODE OBRADE OTPADNIH VODA.....	12
2.3.1. Fotokataliza.....	12
2.3.2. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora.....	13
2.3.3. Oksidacijski procesi u pročišćavanju otpadnih voda.....	15
2.3.4. Titanijev oksid.....	17
2.4. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE	20
2.4.1. FTIR spektroskopija.....	20
2.4.2. UV/VIS spektroskopija.....	21
2.4.3. Elektrovodljivost.....	22
2.4.4. Pretražna elektronska mikroskopija.....	23
2.4.5. Termogravimetrija.....	24
2.4.6. Rengenska difrakcijska analiza	26
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	28
3.1. MATERIJALI.....	28
3.2. PRIPRAVA FOTOKATALIZATORA.....	29
3.2.1. Sinteza TiO ₂ fotokatalizatora.....	29
3.2.2. Sinteza PPy/TiO ₂ kompozitnog fotokatalizatora.....	30
3.2.3. Modifikacija PPy/TiO ₂ katalizatora.....	30
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE FOTOKATALIZATORA.....	31
3.3.1. FTIR spektroskopija.....	31
3.3.2. Elektrovodljivost.....	32
3.3.3. Rengenska difrakcijska analiza.....	32
3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija.....	32
3.3.5. Termogravimetrijska analiza.....	33

3.4. FOTOKATALIZA.....	34
3.4.1. Određivanje točke nultog naboja	34
3.4.2. Fotokatalitička razgradnja RR45 bojila.....	34
3.4.3. Ukupni organski ugljik.....	35
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	36
4.1. KARAKTERIZACIJA TITANIJEVA DIOKSIDA.....	36
4.2. KARAKTERIZACIJA PPy/TiO₂ FOTOKATALIZATORA.....	38
4.2.1. FTIR spektroskopija.....	38
4.2.2. TGA analiza.....	39
4.2.3. Elektrovodljivost.....	42
4.3. MODIFIKACIJA PPy/TiO₂ FOTOKATALIZATORA.....	43
4.3.1. FTIR spektroskopija.....	43
4.3.2. Elektrovodljivost.....	45
4.4. FOTOKATALIZA.....	47
4.4.1. Točka nultog naboja.....	47
4.4.2. Ocjena fotokatalitičke razgradnje bojila.....	48
4.4.3. Ukupni organski ugljik	53
5. ZAKLJUČCI.....	55
6. SIMBOLI.....	57
7. LITERATURA.....	58
8. ŽIVOTOPIS.....	62

1. UVOD

Shvaćajući važnost čuvanja našeg planeta, intenzivno se istražuju, usavršavaju i razvijaju nove tehnologije koje se koriste u procesima zaštite okoliša. Održiva proizvodnja energije, recikliranje otpadnih materijala te obrada štetnih tvari najvažnija su područja u kojima se provode istraživanja s ciljem očuvanja okoliša. Vodeni sustavi posebno su ugroženi zbog velikih količina štetnih i opasnih tvari koji nastaju kao nus produkti različitih tehnoloških procesa proizvodnje i posljedica su snažnog tehnološkog razvoja društva.[1] Stoga, razvijeni različiti tehnološki procesi pročišćavanja otpadnih voda; biološki, fizikalni, fizikalno-kemijski te kemijski. Biološki procesi podrazumijevaju razgradnju onečišćenja uslijed djelovanja mikroorganizama, fizikalni podrazumijevaju uklanjanje onečišćenja separacijom, fizikalno-kemijski uključuju interakcije s onečišćenjem, npr. koagulacija te kemijski procesi koji razgrađuju onečišćenje na netoksične produkte. Od kemijskih proces od posebnog su značaja napredni oksidacijski procesi (engl. AOP) u koje se ubraja i fotokataliza. Fotokataliza je dobro poznati proces za razgradnju onečišćenja u vodi u kojem se organska tvar mineralizira ili prevodi u biološki razgradive produkte pod djelovanje katalizatora, koji se aktivira uslijed zračenja vidljivog i ultraljubičastog svjetla.[2]

Titanijev dioksid (TiO_2) je višenamjenski poluvodički fotokatalizator koji može biti katalizator u procesima pročišćavanja voda, zraka ili medij za prijenos elektrona u senzitiviranim sunčanim stanicama. U usporedbi s ostalim dostupnim fotokatalizatorima poluvodičima, TiO_2 je jedinstven u svojoj kemijskoj i biološkoj inertnosti, fotostabilnosti, niskih troškove proizvodnje, zatim je vrlo otporan na fotokoroziju i pokazuje visoku reaktivnost pod UV svjetlom.[3] TiO_2 kao poluvodički fotokatalizator, koristi odgovarajuće izvore svjetlosti kao što je ultraljubičasto (UV) zračenje ($\lambda \leq 380 \text{ nm}$) kako bi došlo do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu čime nastaju šupljine (h^+_{vb}) i elektroni (e^-_{cb}). Ovi nosači naboja reagiraju s vodom i kikom pri čemu nastaju reaktivni radikali koji su prepoznat kao snažni oksidansi. [4] Dokazano je da postoji značajan spektar spojeva koji su podložni razgradnji uz TiO_2 fotokatalizator, koji obuhvaćaju bojila, pesticide, herbicide, lijekove, kozmetiku. Stoga, fotokatalitički procesi se koriste za pročišćavanje otpadnih voda iz kozmetičke i farmaceutske industrije kao i komunalnih voda. [4,5]

Cilj ovog rada bio je sintezom pripremiti kompozitni fotokatalizator iz vodljivog polimera polipirola (PPy) i titanijeva dioksida (TiO_2) te istražiti utjecaj promjene elektrovodljivosti PPy na efikasnost razgradnje bojila Reactive Red 45 (RR45) u otpadnoj vodi.

2. OPĆI DIO

2.1.1. Polimerni materijali

Riječ polimer po prvi put upotrebljena je 1866. godine, a znači puno jednakih dijelova budući da se sastoji od istovrsnih ponavljajućih jedinica, monomera. Polimeri su visokomolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja monomernih jedinica povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama. „Polimer“ je naziv grčkog podrijetla i sastavljen je od dvije riječi: poli (grč. πολυ), a znači mnogo i meros (grč. μέρος) što znači dio.[6] Prvu reakciju nastajanja polimera, polimerizaciju u laboratoriju, proveo je berlinski apotekar Simon 1839., koji je destilacijom uljaste tekućine stirola, dobio krutu i prozirnu masu. Na temelju tog opisa, Berthelot je 1866. reakcije nastajanja velikih, asociраниh molekula, od većeg broja manjih molekula nazvao reakcijama polimerizacije. 1924. Standiger uvodi pojam „makromolekula“ i postavio je teoriju o polimerima kao visokomolekulnim spojevima koji nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekulnih spojeva, monomera, kovalentnim kemijskim vezama te je 1930. godine teorija i prihvaćena. Usporedno s teorijama o prirodi polimera i sintetskim metodama dobivanja, razvila se i teorija o statičkoj prirodi makromolekula. 1935. Guth, Mark i Kuhn pokazali su mogućnost postojanja brojnih oblika dugolačanih molekula zbog rotacija oko veza i postojanja prosječnih vrijednosti, od raspodjele molekulskih masa do konformacija i reverzibilnih deformacija.[7,8] Polimeri su većinom organskog podrijetla jer se sastoje uglavnom od ugljika, vodika, kisika, dušika, a rjeđe sadrže anorganske elemente kao B, Si, P, S, Cl. Ovisno o njihovom udjelu mogu biti poluorganski ili potpuno anorganski polimeri. Anorganski su građeni od makromolekula koje sadrže anorganske temeljne i bočne skupine, dok poluorganski imaju anorganske elemente u temeljnom lancu ili bočnim skupinama. Struktura tvari iskazuje se preko dinamičkog i statičkog aspekta strukture. Dinamički aspekt strukture polimera opisuje gibljivost makromolekula, a statički aspekt strukture opisuje geometriju molekule. Prirodni polimeri, odnosno male molekule pripadaju monodisperznom sustavu, dok sintetski polimeri zbog različitog broja ponavljanih jedinica i različitih molekulskih masa, pripadaju polidisperznom sustavu makromolekula.[8,9]

Sintetski polimeri dobivaju se različitim procesima polimerizacije iz monomera koji su produkti destilacije nafte pa se još nazivaju i petrokemijski polimeri. Kao materijali našli su široku primjenu čime postaju značajan subjekt u ukupnom razvoju društva. Koriste se za različite plastične proizvode kao što su: posude različitih dimenzija i oblika, vlakna, boje i lakove, ambalažu, zatim u medicini, sportu i dr. [8].

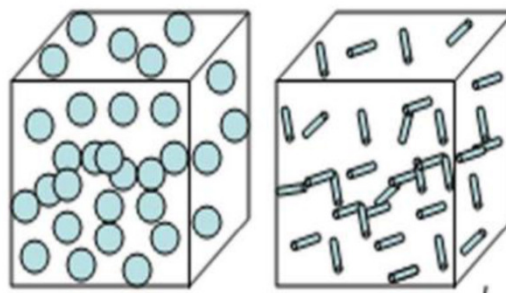
2.1.2. Kompozitni materijali

Kompozitni materijali (lat. compositus – sastavljen) su višefazni materijali dobiveni spajanjem dvaju ili više različitih materijala s ciljem postizanja specifičnih svojstava kakva ne posjeduje niti jedna zasebna komponenta. Dakle, njihovim spajanjem nastaje potpuno nov materijal. Sastoje se od osnovnog materijala (matrice) i dodatnog materijala (ojačavala i/ili punila). Kompozitni materijali mogu posjedovati neobične, tj. kod drugih materijala neuobičajene kombinacije svojstava (krutost, čvrstoća, masa, ponašanje pri visokim temperaturama, kemijska postojanost, tvrdoća, električna ili toplinska vodljivost). Dije se prema različitim kriterijima: dimenzijama pojedinih faza, namjeni i vrsti matrice i punila.

Temeljna podjela kompozita je ona prema vrsti materijala matrice:

1. polimerni (PMC, polymer matrix composite)
2. metalni (MMC, metal matrix composite)
3. keramički (CMC, ceramic matrix composite).[10]

Polazne komponente se međusobno ne miješaju na molekulskoj već se miješaju na nadmolekulskoj razini što podrazumijeva nastajanje zasebnih faza te unutar kompozita jasno razlikuju dvije ili više faza. Jedna faza koja se raspodjeljuje (dispergira) u drugoj fazi nazvana se disperzna faza (ojačavalo), a druga faza naziva se matrica ili vezivom i ona okružuje vlakana ili čestice punila (ojačavala).



Slika 2.1. Polimerni kompozitni materijal

Konstituenti kompozita mogu biti razni materijali poput: nemetala, keramike, metala, polimera. Od njihovih osobina, zastupljenosti, raspodjele i vezivanja ovise svojstva novonastalog materijala. Sve kompozite karakteriziraju neke zajedničke odlike koje ih čine posebnim i izdvajaju od drugih materijala: velika čvrstoća mogu biti jači od čelika, mala gustoća i masa, otpornost na koroziju i visoke temperature, kemijska inertnost, mogućnost obrade i oblikovanja u raznovrsne oblike, izdržljivost i postojanost. Poboľšane osobine

kompozitnih materijala pružaju mogućnost njihove široke primjene. Pažljivim izborom materijala ojačavala i matrice i proizvodnog procesa kojim se oni spajaju, mogu se dobiti kompoziti sa svojstvima potrebnim za specijalne primjene.[11] Koriste se u avionskoj, automobilskoj i elektronskoj industriji, medicini, građevinarstvu itd. Kompoziti metal - keramika, ili metal - ugljik, su pogodni za primjenu u medicini jer su biokompatibilni, otporni na koroziju, kemijski inertni i dobro podnose naprezanje na istezanje. Oni se koriste za izradu implantanata, poput srčanih zalizaka, kukova i dr.

Kompoziti se stvaraju s ciljem poboljšanja kombinacija mehaničkih svojstava kao što su krutost, žilavost, fleksibilnost te čvrstoće u uvjetima djelovanja okoline odnosno pri povišenim temperaturama.

Kompozitnim materijalima se postiže:

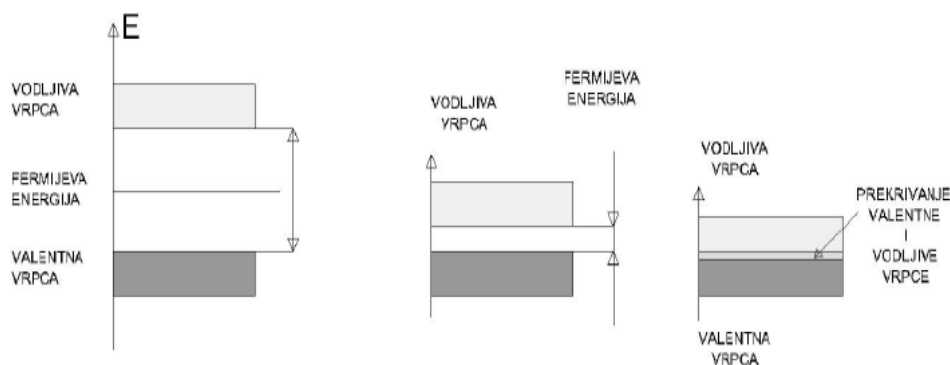
- povišenje krutosti, čvrstoće i dimenzijske stabilnosti

- povišenje udarne žilavosti
- povišenje toplinske postojanosti
- sniženje gustoće (lagani materijali). [12]

2.1.3. Vodljivi polimeri

Odlika polimernih materijala njihova je čvrstoća, plastičnost i trajnost te se smatraju dobrim izolatorima s obzirom na električna svojstva.[13] No, otkriće prvog organskog polimera koji se ponaša kao metal, poliacetilen datira iz 1977.godine. Time se otvaraju mogućnosti za razvoj nove klase materijala koji se ponašaju kao vodljivi polimeri. Do tada, najjednostavniji vodljivi polimer, poliacetilen bio je poznat kao amorfni crni prah. No, iste te godine Shirakawa uspijeva sintetizirati poliacetilen kao savitljivi film srebrnastog sjaja. Godine 2000., Nobelova nagrada za kemiju dodijeljena je trima znanstvenicima koji su otkrili poliacetilene (Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger) za "Otkriće i razvoj vodljivih polimera". Od tada, val istraživanja je bio usmjeren na razvoj, sintezu i karakterizaciju novih tipova vodljivih polimernih materijala. Kao rezultat toga, mnoge različite vrste vodljivih polimera su otkrivene i sintetizirane. Neki od najpoznatijih primjera su polianilin, polipirol, politiofen.[5] Uspoređujući strukturu vodljivih polimera i konvencionalnih polimera vidljiva je razlika u strukturi molekula budući da je ona konjugirana struktura dvostrukih veza tipična za vodljive polimere. Vodljivost tih polimera potječe od konjugiranih π -elektrona raspoređenih uzduž polimernog lanca. Vodljivi polimeri po svojoj su strukturi polimeri s konjugiranim dvostrukim

vezama, omogućuju izvrsnu kontrolu električnog podražaja, posjeduju vrlo dobra električna i optička svojstva. Prenose naboj u istoj mjeri kao električni vodiči i poluvodiči. Mogu biti biokompatibilni, biorazgradivi i porozni. Velika prednost vodljivih polimera su njihova kemijska, električna i fizikalna svojstva koja se mogu prilagoditi određenoj primjeni. Vodljivost ovisi o broju nositelja naboja, odnosno o broju elektrona u materijalu i njihovoj pokretljivosti. Elektroni koji nose naboj međusobno se sudaraju te se na taj način postiže vodljivost materijala. Vodljivi polimeri mogu provoditi naboj zahvaljujući lakoći prijenosa elektrona u i između polimernih lanaca, dok su konjugirani polimeri u čistom stanju izolatori ili poluvodiči jer nemaju slobodne nositelje naboja. Njihov elektronski spektar sastoji se od potpuno popunjene valentne vrpce i potpuno prazne vodljive vrpce između kojih se nalazi zabranjena zona, 1eV do 3eV. (Slika 2.2.) π orbitale tvore valentnu vrpcu, a π^* vodljivu vrpcu. Hoće li materijal biti izolator, poluvodič ili vodič, ovisi o broju elektrona u vodljivoj vrpci.



Slika 2.2. Elektronske vrpce metala, poluvodiča i vodiča

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. 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. Istovremeno s oksidacijom, odnosno redukcijom, događa 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^- , a za vrijeme redukcije od donora D

prema polimeru stvarajući polimer-anion i D⁺. Zatim se A ili D⁺ protuioni ugrađuju u prostor između polimernih lanaca odnosno u elektronski sustav što rezultira promjenom kemijskog potencijala i električnom vodljivošću.[14] Budući da je stvaranje slobodnih nositelja naboja i postizanje vodljivosti povezano s ugradnjom protuiona, sam se proces naziva dopiranje.

"Doping proces" u slučaju vodljivih polimera može se svrstati u redoks procese sljedeće opće sheme:



U slučaju oksidacije polimera (p-doping) proces.

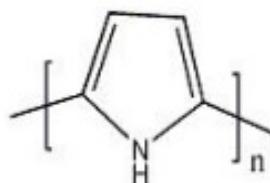


U slučaju redukcije polimera (n-doping) proces. Dopiranjem se mogu kontrolirati električna i optička svojstva vodljivih polimer. Može se provesti izlaganjem polimera parnoj fazi oksidansa ili reducensa, kemijskim prijenosom naboja u otopini ili elektrokemijskom redukcijom ili oksidacijom.[15]

2.1.3.1. Polipirol

Polipirol je organski polimer otkriven 1963. godine te jedan od najviše ispitivanih vodljivih polimera. Posjeduje mnoge izvrsne kvalitete te svojstva da reagira na podražaje što ga čini veoma obećavajućim „pametnim“ biomaterijalom. Često se koristi s obzirom na dugoročnu stabilnost električne vodljivosti i mogućnosti formiranja kopolimera s optimalnim mehaničkim svojstvima. Komercijalno je dostupan i ima dobra redoks svojstva. Može se jednostavno i fleksibilno sintetizirati u velikim količinama na sobnoj temperaturi u širokom rasponu otopina, uključujući i vodu. Struktura, morfologija, električna vodljivost, ovise o uvjetima sinteze tj. temperaturi, vrsti i koncentraciji elektrolita i prisutnih aniona.. Može biti proizveden s velikom površinom, različitom poroznošću ili se može jednostavno modificirati da bi bio više prikladan za biomedicinske aplikacije kroz ugrađivanje bioaktivnih molekula.

Nažalost, jednom sintetiziran, polipirol je vrlo težak u daljnjem procesu prerade pošto ga njegova molekularna struktura ne čini termoplastičnim, mehanički je kruti, krhki i netopiv nakon sinteze.



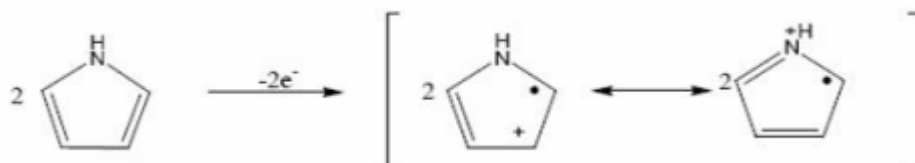
Slika 2.3. Struktura formula polipirola (PPy)

Polipirol ima različitu primjenu uključujući gorive ćelije, zaštitu od korozije, zaslonima računala, mikrokirurškim alatima, biosenzorima, sustavima za dostavu lijekova, kao biomaterijal u inženjeringu živčanog tkiva, živčanih sondi, kanalima živaca i krvnih vodova.

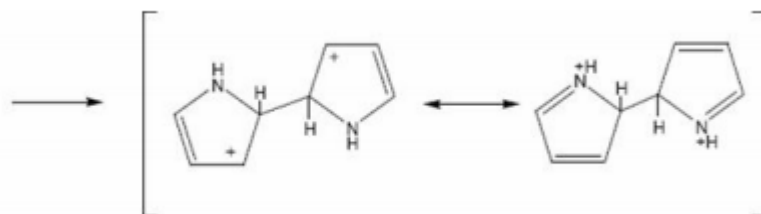
Polipirol se dobiva sintezom monomera pirola elektrokemijskim ili kemijskim postupkom. Električna provodnost polipirola se najčešće kreće od 10 do 100 S/cm i određena je uvjetima sinteze. Elektrokemijskom polimerizacijom se dobije polipirol u obliku filma debljine od 0,01 do 30 μm , čija svojstva ovise o izboru elektrolita i gustoće struje. Kemijski iniciranom polimerizacijom pirola dobije se polipirol u obliku praha, koji se može koristiti za različite namjene. [16]

Prednost kemijske sinteze je mogućnost masovne proizvodnje bez prevelikih troškova.

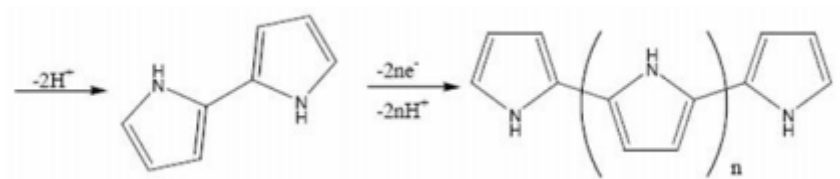
Sinteza polipirola se odvija prema sljedećim mehanizmu (1):



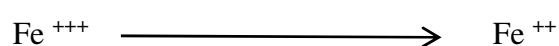
Monomer se oksidira otpuštanjem elektrona, nastaju 2 nestabilna stanja u molekuli koja se povezuju i nastaje dimer (2):



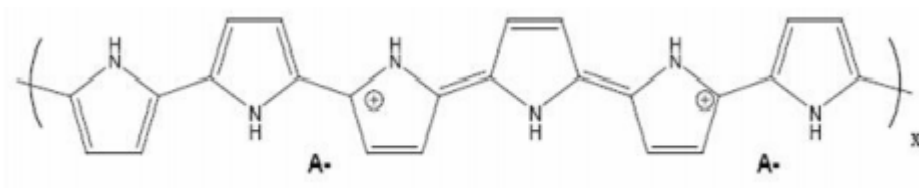
Dolazi do otpuštanja vodikova iona i elektrona i nastaje molekula polipirol.



Zadnji korak je zapravo ponavljanje prvog koraka, koji započinje oksidacijom u kojem se povezuju oba kraja polimera uz izdvajanje vodikova iona (H^+) i uklanjanje elektrona elektrokemijskom depozicijom ili redukcijom oksidacijskog sredstva (4).



Polimerizacijom nužno ne nastaje neutralna molekula polimera, kako je to gore prikazano već da može nastati molekula različitog naboja kako je to prikazano u jednadžbi (5).[17]



2.2. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA

Onečišćenje voda jedan je od važnijih globalnih problema današnjice, a kako Svjetska zdravstvena organizacija (engl. World Health Organization) navodi, postojeći izvori pitke vode su ugroženi i potrebno je poduzeti mjere očuvanja i kontrole ali i unaprjeđenja kvalitete pitke vode.[18] Razvojem industrije, koje koriste velike količine vode, nastaju sve veće količine otpadnih voda. Kako bi se spriječio njihov štetan utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje potrebno je takvu vodu prije ispuštanja u okoliš adekvatno pročistiti. U postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda primjenjuju se konvencionalne metode obrade otpadnih voda koje su dizajnirane za učinkovito uklanjanje prisutnog organskog opterećenja, međutim te metode nisu učinkovite za uklanjanje tzv. „novih onečišćujućih tvari“. U ovu skupinu onečišćivala spadaju sredstva za osobnu higijenu, farmaceutici, pesticidi, organometalni i perflourirani spojevi, nanomaterijali i površinski aktivne tvari.[19] Zbog postojanosti u okolišu, potencijala za bioakumulaciju i toksičnosti te tvari predstavljaju značajan rizik za vodni okoliš. Okvirna direktiva o vodama (ODV, Direktiva 2013/39/E) svrstala ih je na listu među 45 prioriternih opasnih tvari ili grupa tvari, a na „Watch listi“ (popisu tvari koje se prate u svim državama članicama EU).

Konvencionalne metode obrade otpadne vode nisu u potpunosti učinkovite za njihovo uklanjanje što je potaknulo znanstvenu zajednicu na razvoj novih tehnologija obrade voda, a velika očekivanja polažu se upravo u napredne oksidacijske procese (engl. Advanced Oxidation Processes-AOPs) kao ključne procese pri razgradnji molekula složenih struktura te njihovom implementiranju u postojeća klasična postrojenja za obradu otpadnih voda. [20]

Napredni oksidacijski procesi su procesi u kojima OH radikali mogu oksidirati prisutnu organsku tvar do CO_2 i H_2O , tj. može doći do mineralizacije organskih onečišćivala uz vrlo malo ili nikakvo nastajanje sekundarnog otpada. U ovu grupu procesa pripada i fotokataliza u kojoj slobodni radikali nastaju apsorpcijom UV zračenja na poluvodičkom katalizatoru.

TiO_2 kao poluvodič dobar je izbor zbog svoje stabilnosti i isplativosti. Kako bi se TiO_2 aktivirao potrebna mu je apsorpcija energije UV zračenja pošto energija zračenja vidljivog dijela spektra nije dovoljna da omogući prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. S ciljem rješavanja tog nedostatka teži se razvoju novih polimernih kompozita s fotokatalitičkim djelovanjem pomaknutim prema vidljivom dijelu sunčeva zračenja. Dopiranje fotokatalizatora TiO_2 vodljivim polimerom koji je fotosenzibilan, odnosno aktivira se apsorbcijom energije vidljivog dijela zračenja, te na taj način omogućuje injektiranje elektrona iz vodljivog polimera u vodljivu vrpcu TiO_2 .

Time se fotokatalizator TiO_2 aktivira i moguće je nastajanje hidroksi radikala koji sudjeluju u

razgradnji organskog onečišćenja do biorazgradivih spojeva ili potpune mineralizacije. Naime, primjena fotokatalitičkih procesa u zaštiti okoliša novijeg je datuma i još uvijek je u začetku. Međutim ova problematika pobuđuje stalan interes znanstvene i stručne javnosti i može se očekivati da će u skoroj budućnosti fotokatalitički procesi imati sve važniju ulogu u ukupnoj strategiji zaštite okoliša.[21]

2.2.1. Azo bojila

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra, a imaju sposobnost bojenja tekstilnih vlakana ili drugih materijala tvoreći s vlaknima kemijsku vezu ili vežući se fizičkim silama. Azo bojila čine najveću i najraznovrsniju grupu sintetskih bojila. U Colour Indeksu registrirano je više od 1900 individualnih azo bojila različite konstitucije. Pripadaju skupini umjetnih boja koju karakterizira jedna ili više dušikovih veza (-N=N-) između aromatskih prstenova, uz prisutnost auzokromnih hidroksilnih, sulfonskih ili aminoskupina. Prema broju azo veza u molekularnoj strukturi dijele se na: monoazo, diazo, triazo, tetraazo i poliazoboje. Prema mogućnostima primjene azo-boje možemo podijeliti:

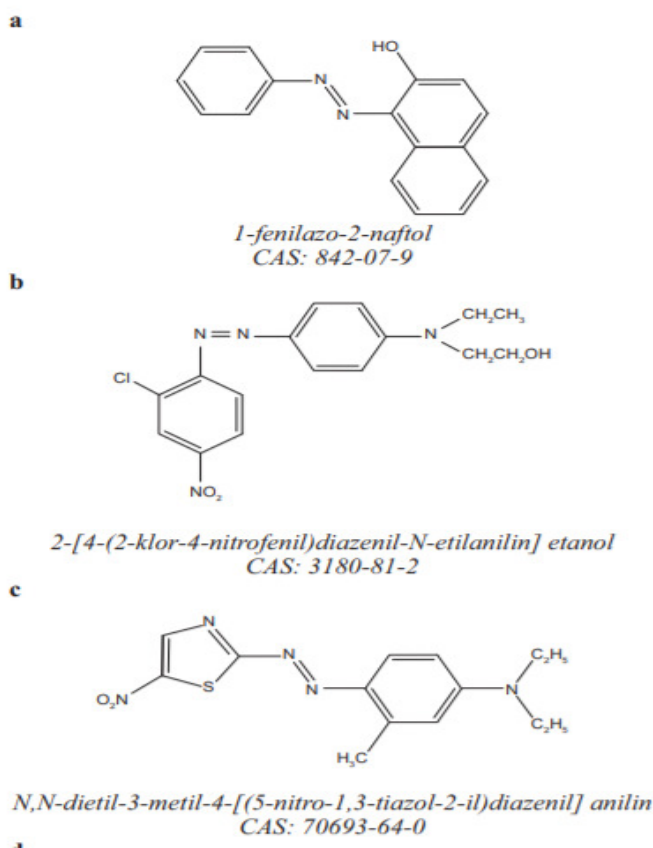
- na one koje se otapaju u vodi (bazične, kisele, supstantivne ili direktne, kiselomoćilne, reaktivne, metalkompleksne, leuko-estere),
- koje se ne otapaju u vodi (redukcijske, disperzne, pigmentne, topljive u mastima i ulju, obojene lakove),
- one koje se grade na vlaknu (bojila tipa naftola AS, oksidacijska bojila i bojila za fotografiju u boji).

Od njihova otkrića 1856. godine pa do danas azo bojila su postala najzastupljenijom komercijalnom skupinom boja. Upravo azo bojila su boje najšireg spektra primjene, ponajprije u tekstilnoj industriji, a potom u industriji papira, kože, plastičnih masa i drugoga. Većina azo bojila rabi se za bojenje tekstila i drugih vlaknastih materijala adsorpcijom iz vodene otopine boje. Azo bojila koje se rabe za bojenje materijala iz nevodnih medija mogu se podijeliti na boje topljive u mineralnim uljima i mastima, u alkoholu i u organskim otapalima. Azo bojila netopljive u vodi rabe se za bojenje mineralnih ulja i naftnih derivata, masti, voskova, alkoholnih tinta, kože, drva, plastike, lakova i prehrambenih proizvoda.

Sva se azo bojila sintetiziraju tako da budu postojane tijekom pranja, na kemijsko i

mikrobiološko djelovanje, kao i na djelovanje svjetlosti. Zahvaljujući svojstvima postojanosti, teško su biorazgrađive i sklone nakupljanju u prirodi. Kako se više od 10 % azo bojila tijekom procesa bojenja ne uspije vezati na vlakna, goleme količine tih bojila dopijevaju u okoliš pa postaju velik ekološki problem. Mnoga azo bojila su kancerogene, mutagene, intenzivna obojenja i izazivaju alergijske reakcije u čovjeka. Općenito vrijedi da toksičnost sastojaka raste s povećanjem broja benzenskih prstenova u strukturi. Kancerogenost azo bojila direktno ovisi o strukturi molekule i mehanizmu razgradnje.

Kao produkti razgradnje azo bojila najčešće nastaju aromatski amini različitih struktura, koji također mogu imati kancerogena svojstva. Azo veze se u strukturi azo bojila najčešće nalaze unutar benzenskog ili naftalenskog prstena, a u nekim slučajevima između aromatskih prstenova i na njih vezanih alifatskih enoliziranih skupina.[23]

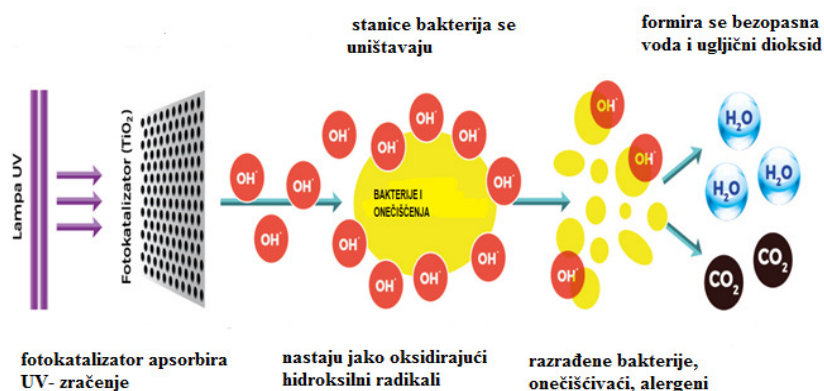


Slika 2.4. Kemijske strukturne formule nekoliko azo bojila; a) žuta, b) crvena, c) plava

2.3. METODE OBRADE OTPADNIH VODA

2.3.1. Fotokataliza

Riječ fotokataliza grčkog je podrijetla i sastoji se od riječi: „foto“ (phos: svjetlo) i riječi „kataliza“ (katalyo: razdvojiti, razgraditi). Fotokataliza je proces u kojem se organska tvar mineralizira ili prevodi u biološki razgradive produkte pod utjecajem vidljivog i ultraljubičastog zračenja i fotokatalizatora. Fotokatalizator nema utjecaja na proces sve dok se ne podvrgne zračenju svjetla određene valne duljine te nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju, sudjeluje u kemijskoj reakciji. Pri tome dolazi do razgradnje molekula vode i nastaju hidroksilni radikali (OH^\bullet) te razgradnje molekule kisika gdje nastaju superoksid radikali ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Nastali radikali su snažni oksidansi koju dalje degradiraju molekule onečišćenja u vodi. Prema tome, fotokataliza je promjena u kinetici kemijske reakcije potaknuta djelovanjem svjetla u kontaktu s aktivnim tvarima nazvanim fotokatalizatori.[21]



Slika 2.5. Shematski prikaz procesa fotokatalize

Fotokatalitička reakcija učinkovita je u razgradnji postojećih organskih onečišćujućih tvari. Provi se uz korištenje katalizatora s poluvodičkim svojstvima (TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , SnS_2 , Fe_2O_3), a započinje apsorpcijom kvanta zračenja uslijed čega dolazi do prijenosa elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. [23] Kako bi elektroni mogli savladati zabranjenu zonu i prijeći iz valentne u vodljivu vrpcu apsorbirana svjetlost mora imati određenu energiju odnosno biti određene valne duljine, a iznos te energije određuje zabranjena zona. Ukoliko apsorbirano zračenje ima veću valnu duljinu od potrebne određene širinom zabranjene zone, fotokatalitička reakcija neće započeti jer upadno zračenje nema dovoljnu energiju potrebnu za prijenos elektrona. Ako je ta energija dovoljno velika, elektron e^-_{cb} se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu pri čemu nastaje šupljina h^+_{vb} . Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpici i zaostale šupljine u

valentnoj vrpici mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. Rekombinacija se može dogoditi na površini poluvodiča, unutar poluvodiča ili do nje može doći oslobađanjem topline. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča gdje elektron može reducirati elektron akceptore (kisik ili voda), a šupljina može primiti elektron od molekule koja se oksidira, odnosno elektron-donora (kisik). Dva su osnovna načina nastajanja hidroksilnih radikala: reakcijom šupljine s adsorbiranim molekulama vode i reakcijom šupljine s hidroksilnim ionima na površini fotokatalizatora.

Heterogeni katalizatori nisu u jednoj fazi te mogu biti u obliku suspenzija ili imobilizirani na površinu. Kod heterogeno-katalitičkih reakcija, kod kojih je katalizator imobiliziran odnosno dispergirani na nosaču definirane strukture, najčešće se koriste kationi prijelaznih metala ili metalni oksidi, dok se za nosače koriste zeoliti, aktivni ugljen, smole, strukturirane gline, polimeri i oksidi.

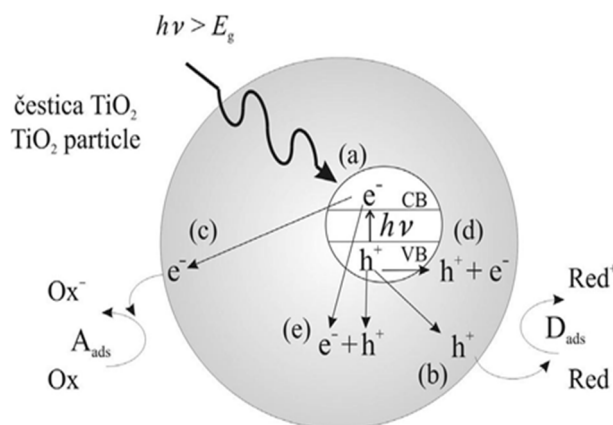
Prednosti katalizatora u suspenziji su veća dodirna površina između katalizatora i tvari koja reagira, dok je veliki nedostatak tih katalizatora njihovo izdvajanje iz suspenzije nakon reakcije (zbog aglomeracije). Iako je kod imobiliziranih katalizatora smanjena dodirna površina te se može izgubiti dio aktivnosti prilikom imobilizacije, njihova velika prednost je mogućnost regeneracije te ponovnog korištenja. Idealni fotokatalizator trebao bi zadovoljiti sljedeća svojstva: fotoaktivnost, biološka i kemijska inertnost, otpornost prema fotokoroziji, pogodan za vidljivu i UV svjetlost, niska cijena, netoksičnost. [21]

2.3.2. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca (VB) i prazna vodljiva vrpca (CB). Te su dvije vrpce odijeljene energijskim područjem koje ne sadrži za elektrone dopuštene energijske nivoe, a naziva se zabranjena zona, E_g . Pri sobnoj je temperaturi malo elektrona termički pobuđeno iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu. Energija potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu ovisi o širini zabranjene zone.

Određeni poluvodički materijali, npr. poluvodički oksidi i sulfidi prijelaznih metala, imaju sposobnost apsorpcije svjetlosti niže energije, a pripadni je E_g pri sobnoj temperaturi manji od 4 eV. Kada se poluvodički materijal, npr. TiO_2 , izloži djelovanju fotona energije $h\nu$, koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča (npr. ~3,2 eV za anatazni oblik TiO_2),

elektron e_{CB}^- se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, h^+_{VB} . Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i zaostale šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. [21]



Slika 2.6. Procesi tijekom aktivacije poluvodiča TiO_2 nakon apsorpcije kvanta svjetla; a) nastajanje para elektron-šupljina, b) oksidacija adsorbirane molekule, c) redukcija adsorbirane molekule, d) rekombinacija na površini čestice, e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice

TiO_2 se upotrebljava za fotokatalitičku razgradnju organskih tvari prisutnih u vodi preko radikalski inicirane lančane reakcije. Fotokatalitički oksidacijski procesi su procesi u kojima hidroksil radikali nastaju apsorpcijom UV zračenja na poluvodičkom katalizatoru (1-3). Pokazalo se da su šupljine u valentnoj vrpci šupljina (h_{vb}^+) snažni oksidansi, dok elektroni iz vodljive vrpce elektrona (e_{cb}^-) mogu djelovati kao reducens. Šupljine u valentnoj vrpci mogu vezati vodu i hidroksilne skupine na površini, pri čemu nastaje hidroksilni radikal.[24]



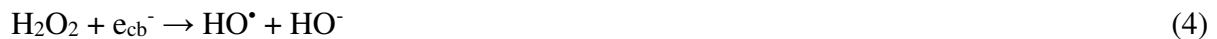
Elektron reducira kisik adsorbiran na površini fotokatalizatora, čime nastaje superoksid radikal ($O_2^{\bullet-}$) (izraz 2).

Superoksid anion i njegov protonirani oblik naknadno reagiraju dajući vodikov peroksid ili peroksid anion:



Fotokatalitička redukcija vodikovog peroksida s elektronima iz vodljive vrpce elektrona daje

sljedeći hidroksilni radikal:



Učinkovitost procesa može se poboljšati dodatkom vodikovog peroksida dok s druge strane H_2O_2 može također reagirati sa šupljinom, te na taj način smanjiti učinkovitost procesa.[25]

2.3.3. Oksidacijski procesi u pročišćavanju otpadnih voda

Otpadne vode nastaju uporabom vode iz raznovrsnih vodoopskrbnih sustava za određene namjene, gdje dolazi do promjene njezinih prvobitnih fizikalnih, mikrobioloških i kemijskih značajki, zbog čega ne mogu biti ponovo korištene ili ispuštene u okoliš bez prethodne obrade.[26] Otpadne komunalne vode sakupljaju se sustavom javne kanalizacije nakon čega slijedi obrada na uređajima za obradu komunalnih otpadnih voda kako bi se pokazatelji kvalitete takve obrađene vode sveli na dozvoljene vrijednosti propisane zakonom.[27] Svrha uređaja za obradu komunalnih otpadnih voda je smanjiti vrijednosti kemijske i biokemijske potrošnje kisika, ukloniti suspendirane tvari i patogene mikroorganizme kako bi obrađena voda bila pogodna za ispuštanje u prirodne prijemnike. U tu svrhu koriste se konvencionalni postupci obrade otpadne vode, koji se zasnivaju na biološkim, fizikalnim i kemijskim procesima pročišćavanja. Fizikalne (mehaničke i fizikalno- kemijske) metode prvi su korak u procesu pročišćavanja otpadnih voda, a podrazumijevaju prenošenje onečišćenja iz jednog u drugi medij (rešetanja, primjena pjeskolova i mastolova, sedimentacija, koagulacija, flotacija, flokulacija i filtriranje). Biološka obrada podrazumijeva razgradnju otpadnih tvari u vodi pomoću aerobnih ili anaerobnih mikroorganizama. Takvi procesi primjenjuju se za pročišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda s pretežnim udjelom organske (biološki razgradive) tvari i sa sadržajem opasnih tvari ispod graničnih koncentracija. Kemijske metode ubrajaju procese koji uključuju redukciju i/ili oksidaciju prisutnih onečišćivala, a mogu se podijeliti na klasične i napredne.

U klasične pripadaju neutralizacija i dezinfekcija (kloriranje i oksidacija kalij permanganatom). Glavni nedostatak konvencionalnih postupaka pročišćavanja otpadne vode je nastanak sekundarnog otpada kojeg je potrebno obraditi i zbrinuti na odgovarajući način.

Najveće količine sekundarnog otpada nastaju tijekom biološke obrade otpadne vode prilikom koje nastaje otpadni mulj koji može sadržavati razne onečišćujuće tvari. Ne može ga se koristiti

(kompostiranje) niti odlagati na odlagalište, već ga je potrebno obraditi i zbrinuti odgovarajućim metodama sukladno propisima za opasni otpad, što predstavlja dodatni trošak. Osim toga, konvencionalnim metodama ne uklanjaju se sva onečišćivala prisutna u otpadnoj vodi već dio zaostaje u efluentu te tako dospijevaju u prirodne prijemnike. Najveću potencijalnu opasnost predstavljaju pesticidi i farmaceutici.[28]

Tablica 2.1. Usporedba konvencionalnih i naprednih procesa obrade otpadnih voda u odnosu na učinkovitost [29]

	Proces obrade	Učinkovitost uklanjanja farmaceutika, %
Konvencionalni	Aktivni mulj	7-100
	Biološka filtracija	6-71
	Primarno taloženje	3-45
	Koagulacija, filtracija i taloženje	5-36
Napredni	Ozonizacija	1-100
	Ozonizacija i katalitička ozonizacija	9-100
	Fotoliza	29
	Fotooksidacija(UV/H ₂ O ₂)	52-100
	Fotokataliza(UV/TiO ₂)	>95
	Biomembrana	23-99
	Mikrofiltracija i reverzibilna osmoza	91-100
	Reverzna osmoza	62-97
	Ultrazvuk	24-100

Napredni oksidacijski procesi su procesi koji uključuju dovođenje kemijske, električne, radioaktivne energije, svjetlosti ili ultrazvuka pri čemu nastaju vrlo reaktivni radikali i to u dovoljnoj količini da razgrade većinu organskih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi pri uvjetima atmosferskog tlaka i temperature. Nastankom reaktivnih slobodnih radikala, slijede reakcije između nastalih radikala i drugih reaktanata (organskih i anorganskih) sve dok se ne formiraju termodinamički stabilni oksidacijski produkti. Uzrok tomu je veliki oksidacijski potencijal hidroksilnih radikala (2,80 eV) koji omogućava provođenje tih reakcija. Uz to hidroksilni radikali su neselektivni pa se gotovo sva organska tvar može oksidirati do vode i ugljikova dioksida. Tipične reakcije hidroksilnih radikala su adicija i oduzimanje vodikovog atoma:



Obzirom da konvencionalni uređaji za obradu otpadne vode teško uklanjaju farmaceutike iz otpadnih voda te oni onda ulaze u vodene ekosustave kao učinkovit metoda za njihovo uklanjanje nameću se napredni oksidacijski procesi. Ovisno o tipu energije koji se koristi za formiranje radikala, napredni oksidacijski procesi mogu se podijeliti u 4 skupine:

- a) kemijski procesi – podrazumijevaju Fentonove i Fentonu slične procese, te procese koji se zasnivaju na primjeni ozona (O_3)
- b) fotooksidacijski i fotokatalitički procesi – koji se provode uz UV ili sunčevo zračenje, te uz prisutnost jakih oksidansa (O_3) i/ili (foto)katalizatora (Fe(III) , TiO_2 , $\text{ZnO}\dots$)
- c) električni procesi – u kojima hidroksilni radikali nastaju in-situ pod djelovanjem električne energije
- d) mehanički procesi – hidroksilni radikali nastaju in-situ pod djelovanjem mehaničke energije (ultrazvuk). [30]

Iako su se neki od ovih procesa pokazali veliku učinkovitost tijekom razgradnje organske tvari, njihovo glavno ograničenje je što su primjenjivi za razrijeđene otpadne vode kojima je kemijska potrošnja kisika manja ili jednaka 5 g dm^{-3} . Ključni su procesi za razgradnju molekula složenih struktura te njihovu implementaciju u postojeća klasična postrojenja za obradu otpadnih voda.

2.3.4. Titanijev dioksid

Mineralog William Gregor (Engleska 1791. godine) pronašao je crnu pjeskovitu tvar te je, nakon što ju je proučio, bio siguran da se radi o novom mineralu kojeg je nazvao menakanit (ilmenit, Slika 2.3.4.). Četiri godine nakon njegovog otkrića Martin H. Klaproth je uočio da se u tom mineralu nalazi novi kemijski element, kojeg je kasnije nazvao „Titanium“ prema bićima iz Grčke mitologije. No, Klaproth nije uspio izolirati element, ali je uspio dobiti TiO_2 .



Slika 2.7. Mineral menakanit (ilmenit)

Titanijev dioksid u prirodi se pojavljuje u tri polimorfne modifikacije: rutil, anatas i brukit (Slika 2.8.). [21] Rutilna kristalna faza je termodinamički najstabilnija, karakterizira ju rešetka koja odgovara spojevima poput MX_2 (M-metal, X-kisik ili nemetal), u kojoj je metal oktaedarski okružen atomima kisika. Kristalne faze anataza i brukita su oblika spljoštenog oktaedra u kojem su dva kisikova atoma bliža atomima titana u odnosu na ostala četiri. Anatas i rutil se koriste kao katalizatori, a anatas ima veću katalitičku aktivnost za većinu reakcija. Unatoč mnogim pokušajima pronalaženja “idealnog” fotokatalizatora, titanijev dioksid (TiO_2) u anataznom obliku još uvijek je visoko na listi potencijalnih katalizatora koji se danas primjenjuju u fotokatalizi. Povećana fotokatalitička reaktivnost anatasu je uslijed postojanja višeg Fermijevog nivoa, pa samim time ima veći kapacitet za apsorpciju kisika i veću mogućnost hidroksiliranja površine. [24]



Slika 2.8. Polimorfne modifikacije TiO_2 (s lijeva na desno: rutil, anatas, brukit)

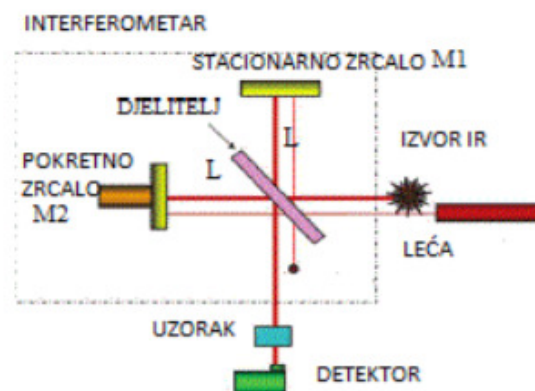
Titanijev dioksid se upotrebljava za fotokatalitičku razgradnju organskih tvari prisutnih u vodi preko radikalno inicirane lančane reakcije. Osim kao fotokatalizator, TiO_2 se koristi kao bijeli pigment (velika moć prekrivanja) i punilo u kemijskoj industriji (industrija boja i lakova, keramičkih materijala, u kozmetici, itd.). Uglavnom se koristi u obliku praha koji je suspendiran u vodenoj otopini onečišćivala koji se dalje tretira zračenjem. Da bi se izbjeglo njegovo odvajanje iz suspenzije nakon reakcije imobilizira se u obliku tankog filma. Tanki filmovi TiO_2

zanimljivi su zbog svojih dobrih svojstava kao što su visoka tvrdoća, kemijska postojanost, otpornost na oksidaciju i trošenje, visok indeks loma, visoka dielektrična konstanta, dobra fotoelektrokemijska i antibakterijska svojstva, netoksičnost te niska cijena. Zbog navedenih svojstava nalaze primjenu u izradi solarnih ćelija, kao fotokatalizatori, za zaštitu od korozije i kemijske oksidacije, u optici, elektronici i sl. Veliki nedostatak TiO_2 kao fotokatalizatora je njegova velika energija zabranjene zone koja iznosi 3-3,2 eV što znači da zračenje potrebno za fotokatalizu mora biti u UV području spektra, dakle manjih valnih duljina. Tome se onda između ostaloga najčešće pripisuje ekonomska neopravdanost procesa. Za smanjenje energije zabranjene zone rade se modifikacije koje mogu biti površinske ili volumne. Poboljšanja se, kako literatura navodi, mogu ostvariti i dodatkom: karbonilnih vlakana, boja osjetljivih na Sunčevo zračenje, plemenitih metala (Ni, Cu, Ag, Pt, Pd, Sn) i metalnih iona, prijelaznih metala nemetala (N, C, F, S) te stvaranjem kompozita s drugim poluvodičima (fotokatalizatorima). Nedostatak upotrebe dispergiranih nanočestica TiO_2 je tendencija nanočestica aglomeraciji tijekom obrade, te potreba za njihovim uklanjanjem nakon obrade. Iz tih se razloga TiO_2 također kombinira sa željezom modificiranim zeolitom. [32]

2.4. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

2.4.1. FTIR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, FT-IR (engl. Fourier transform infrared spectroscopy) daju informacije o kemijskom sastavu uzoraka te omogućuju praćenje određenih kemijskih reakcija i procesa kao što su sinteza i degradacija polimera.[33] Glavni dijelovi spektrometra s Fourierovom transformacijom, FTIR spektrometra su: izvor zračenja, interferometar i detektor. Izvor zračenja uglavnom je globar. Globar je termički izvor zračenja za IR spektrometre. Sastoji se od silicijeva karbida u obliku štapića ili spirale, te se zagrijava do oko 1500 K. Interferometar dijeli upadno infracrveno zračenje u dva snopa. Svaki od njih prolazi svoj optički put, zatim se sastaju i prolaze kroz uzorak. Detektori pretvaraju optičke signale u električne. Infracrveno zračenje iz termičkog izvora pada na djelitelj. On u idealnom slučaju pola upadnog svjetla propušta, a pola odbija. Odbijeni dio svjetla pada na stacionarno zrcalo M1 prešavši put L. Na stacionarnom zrcalu se ponovno odbija i vraća se na djelitelj prešavši ukupni put 2L. Propušteni dio svjetla pada na pokretno zrcalo koje se kreće po optičkoj osi naprijed i natrag za korak x. I ovaj dio svjetlosti se vraća na djelitelj prešavši ukupni put 2(L+x).



Slika 2.9. Princip rada FTIR spektrofotometra

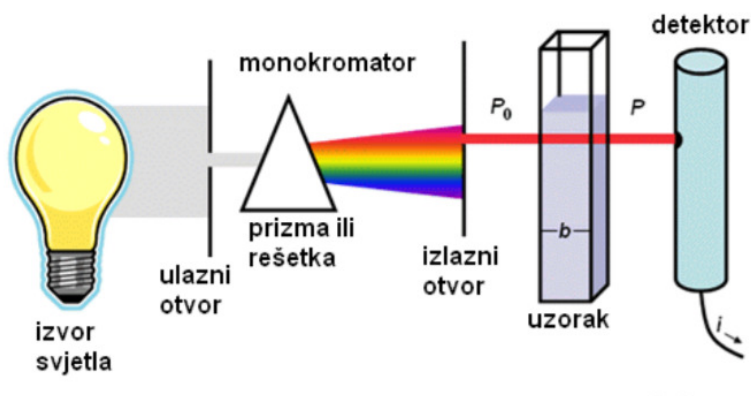
Ova dva dijela zračenja pokazuju razliku puta od $2x$. Za određenu valnu duljinu λ na izlazu iz interferograma, postići će se konstruktivna interferencija ova dva snopa zračenja, ukoliko im je razlika puta $2x$ cjelobrojni višekratnik te valne duljine. Svakom položaju x pomičnog zrcala, odgovara jedna valna duljina λ , odnosno jedan valni broj. Modulirana zraka izlazi iz interferograma, prolazi kroz uzorak i dolazi na detektor. Sve frekvencije infracrvenog izvora na detektor padaju istovremeno. To je velika prednost u odnosu na konvencionalne spektrometre gdje frekvencije infracrvenog izvora padaju jedna po jedna, a vrijeme dobivanja spektra se

produljuje. Na detektoru se registrira signal, odnosno dobiva se interferogram.[33]

2.4.2. UV/VIS spektroskopija

UV/VIS spektroskopija se najviše koristi za detektiranje konjugiranih sustava koji imaju snažne apsorpcije, a važni su prijelazi koji uključuju p orbitale i njihove nepopunjene parove ($n = ne$ vezujuće). UV-VIS spektroskopija istražuje elektronske prijelaze molekule koji ovise o vrsti veza u molekuli. Molekula mora imati naizmjenični niz dvostrukih i jednostrukih veza, nazvanih istegnuti sustav, jer molekulske orbitale predstavljaju naizmjenične dvostruke i jednostruke veze. Ultraljubičasta-vidljiva spektroskopija (UV = 200-400 nm, VIS = 400-800 nm) odgovara pobuđivanju elektrona između energijskih nivoa koji odgovaraju molekulskim orbitalama sustava. Različite molekule apsorbiraju zračenje različitih valnih duljina. Apsorpcijski spektar pokazuje broj apsorpcijskih vrpca odgovornih za strukturne skupine u molekuli (npr. apsorpcija dobivena u UV području za karbonilnu skupinu u acetonu jednaka je valnoj duljini za apsorpciju za karbonilnu skupinu u dietilketonu). Jedinica u molekuli koja je odgovorna za apsorpciju zove se kromofor, najčešće C=C i C=O. Analiza spektra elektromagnetskog zračenja provodi se spektrofotometrom koji se sastoji od izvora zračenja, monokromatora i detektora (slika 2.10.).

Spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla (I_0).



Slika 2.10. Princip rada UV-VIS spektrofotometra

Mogu imati jedan ili dva snopa svjetlosti. Kod instrumenata s jednim snopom I_0 se mjeri 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 (I_0), a drugi prolazi kroz uzorak (I). Najčešće se mjere tekući uzorci, iako se mogu mjeriti i kruti te plinoviti uzorci. Uzorak je smješten u prozirnoj posudi (kiveti) koja je najčešće širine 1 cm i načinjena je od kvarca. UV/Vis spektar nastaje bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao ovisno o valnoj duljini. Koristi se za kvantitativno određivanje prijelaznih metala i organskih komponenti u otopini. Otopina s ionima prijelaznih metala može biti obojena (tj. apsorbirati vidljivi dio spektra) budući da elektroni iz d-orbitala mogu biti pobuđeni iz jednog energetskog stanja u drugo. Boja otopine ovisi o prisustvu drugih vrsta kao što su određeni anioni ili ligandi. Koncentracija analizirane vrste određuje se preko Beer-Lambertovog zakona

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon c L$$

A -apsorbancija, I_0 -intenzitet upadnog svjetla, I -intenzitet propuštenog svjetla, ϵ -konstanta (molarna apsorbivnost), c -tražena koncentracija, L -promjena valne duljine pri prolasku kroz uzorak.[34]

2.4.3. Elektrovodljivost

Elektrovodljivost je sposobnost vode da provodi električnu energiju. Ta sposobnost ovisi o prisutnosti iona, o njihovoj ukupnoj koncentraciji, o pokretljivosti i valenciji iona i o temperaturi mjerenja. Otopine većine anorganskih spojeva relativno su dobri vodiči. Nasuprot tome molekule organskih spojeva, koje ne disociraju u vodenoj otopini, struju provode vrlo slabo (ako je uopće provode). Električna otpornost (Ω/cm) je svojstvo tvari da se opire protjecanju električne struje a izračunava se prema sljedećem izrazu:

$$\rho = R \cdot d \cdot \pi / \ln 2,$$

R električni otpor, d je debljina krutog uzorka.

Elektrovodljivost se određuje kao recipročna vrijednost električne otpornosti prema sljedećem izrazu:

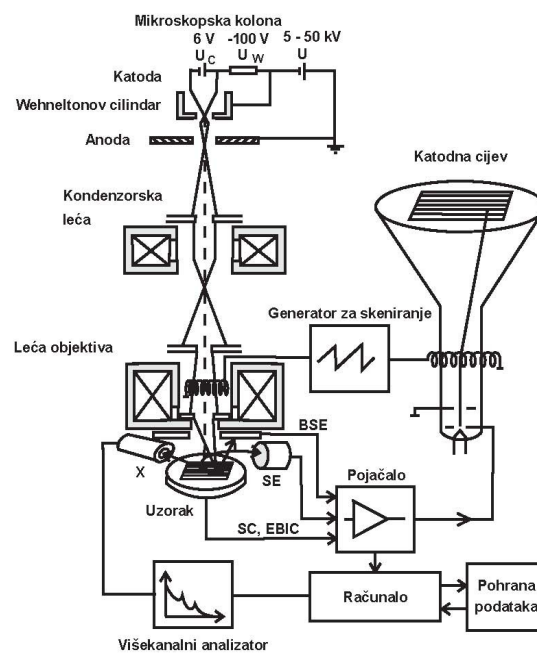
$$S = 1/\rho \text{ (}\mu\text{S/cm)}.$$

Jedinica mjere elektrovodljivosti je mikrosimens po centimetru ($\mu\text{S/cm}$), što je recipročna vrijednost jedinici otpora, mikroohmu po centimetru, tj.: $1 \mu\text{S/cm} = 1/1 \mu\text{mho/cm}$ [35].

2.4.4. Pretražna elektronska mikroskopija

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

SEM uređaj sastoji se od elektronske kolone koja stvara snop elektrona; komore za uzorke, gdje snop elektrona "pada" na uzorak; detektore koji promatraju varijabilnost signala koji dolaze od interakcije uzorka i snopa; sustava za gledanje koji pretvara signale u vidljivu sliku.



Slika 2.11. Shema princip rada SEM mikroskopa

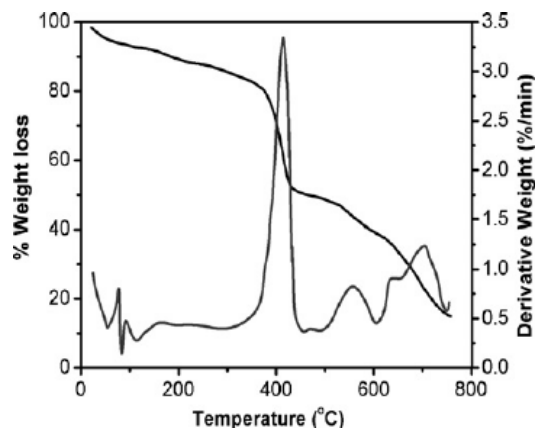
Komora elektronskog topa u kojoj se stvara snop elektrona nalazi se na vrhu kolone. U njoj elektrostatsko polje usmjerava elektrone, koji se emitiraju iz vrlo malog dijela površine elektrode, kroz mali otvor na Wehnhelt-ovom cilindru (slika 2.11.). Nakon toga elektronski top ubrzava elektrone niz kolonu prema uzorku s energijama koje se kreću u rasponu od nekoliko

stotina do nekoliko desetaka tisuća volti. Elektroni se emitiraju iz elektronskog topa kao divergentna zraka. SEM uređaj zahtijeva uvjete vakuuma u elektronskom topu i koloni, gdje molekule plina mogu "odbiti" elektrone i na taj način degradirati snop. Blizu samog dna kolone nalazi se set skenirajućih elektromagneta koji na specifičan način reflektiraju zraku prema zadnjoj leći, koja fokusira snop u što manju točku na površini uzorka. Snop elektrona izlazi iz kolone u komoru s uzorcima. U komori se nalazi ploča (stage) koja omogućuje manipulaciju s uzorkom, vrata, odnosno ladica, koja je ujedno i hermetički zabrtvljena, a služi za umetanje i uklanjanje uzorka, ulazni konektori za umetanje raznih detektora signala i ostalih dodatnih uređaja. Kako elektroni iz snopa prodiru na uzorak, tako predaju energiju koja se emitira iz uzorka na nekoliko načina. Uređaj radi na način da elektronskim snopom skenira liniju po liniju preko kvadratnog predloška na površini uzorka. Oblik predloška skeniranja definira površinu koja će biti prikazana na slici. U svakom trenutku procesa snop elektrona osvjetljava samo jednu točku na predlošku. Kako se snop elektrona pomiče od točke do točke, signali koji se stvaraju variraju snagom, reflektirajući na taj način različitosti u uzorku. Uzorci koji se analiziraju SEM tehnikom moraju biti vodljivi kao što su metali radi analize sekundarnih elektrona s površine. Organski uzorci koji nisu vodljivi trebaju se prethodno prekriti tankim slojem zlata ili drugog metala raspršivanjem i vakuum uparavanjem. Nepažljiva priprema SEM uzoraka može maskirati finu strukturu površine, ukloniti hlapljive tvari s površine obradom u vakuumu ili degradirati površinu radi djelovanja elektronskih zraka visoke energije. Neke od prednosti korištenja SEM-a su rezolucija (sposobnost da se "vide" veoma mali objekti), dubina polja (sposobnost da objekti različite "visine" na površini uzorka ostanu u fokusu) te mikroanaliza (sposobnost da se analizira sastav uzorka).[36]

2.4.5. Termogravimetrija

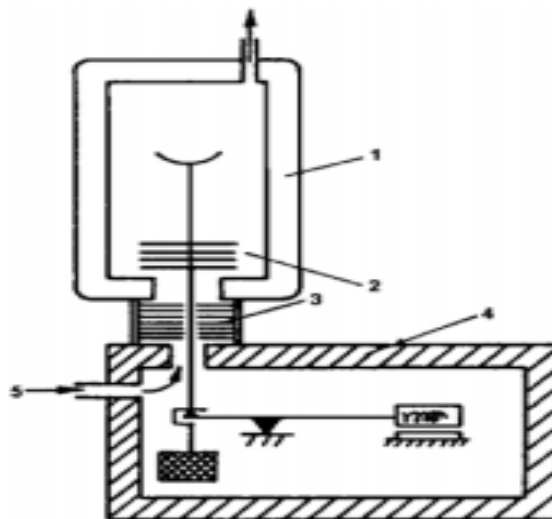
Termogravimetrija (TGA) je metoda koja se koristi za procjenu toplinske stabilnosti polimera, te podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature, slika 2.12. Ukoliko pratimo promjenu (gubitak) mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu govorimo o izotermnoj termogravimetriji, dok se promjena mase uzorka u funkciji temperature prati neizotermnom (dinamičkom) termogravimetrijom. Kao rezultat analize su termogrami koji predstavljaju TG krivulje (gubitak mase uzorka (Δm , %) u ovisnosti s porastom temperature) i dTG krivulje koje označavaju brzinu gubitka

mase uzorka s vremenom ($d\Delta m/\text{min}$, $\%/ \text{min}$).



Slika 2.12. Termogram s prikazom TG i dTG krivulje

Mjerenja se izvode pomoću termogravimetrijske vage (slika 2.13.).

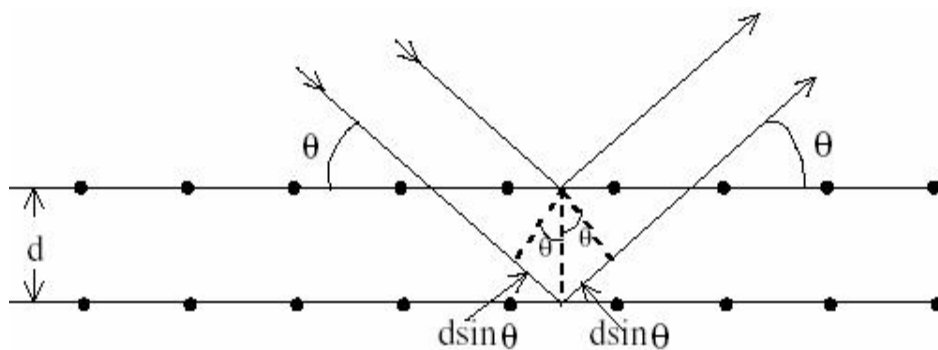


Slika 2.13. Termogravimetrijska vaga. (1) peć, (2) zdjelica za uzorak, (3) dodatna izolacija vage, (4) kućište vage, (5) ulaz inertnog plina.

Zdjelica u koju se stavlja uzorak stavlja se u peć gdje se uzorak zagrijava. Atmosfera u peći je podesiva npr. inertna (tada se najčešće koristi dušik), reaktivna (npr. za oksidaciju kisika) ili vakuum. Vaga je zaštićena toplinskim omotačem i propuhuje se inertnim plinom da bi se njena preciznost održala. TGA je kvantitativna analiza te se pomoću nje mogu odrediti udjeli poznatih komponenti u smjesi preko promjene mase.[37]

2.4.6. Rengenska difrakcijska analiza

Rengenska difrakcijska analiza (eng. X – ray diffraction, XRD) učinkovita je metoda za određivanje kvalitativnog i kvantitativnog sastava kristaliziranih spojeva, također omogućuje određivanje tipa kristalne strukture odgovarajuće faze, orijentacije i veličine kristala te deformacija i onečišćenja kristalne rešetke. Temelji se na međudjelovanju rendgenskih zraka i tvari, tj. elektrona atoma. Rendgenske zrake na putu kroz kristal predaju energiju elektronima u atomima koji primljenu energiju zrače u obliku elektromagnetskih valova iste valne duljine u svim smjerovima. Kada rendgenska zraka padne na ravninu atoma u kristalnoj rešetci, dio energije upadnog zračenja se rasprši i tako na svakoj ravnini kristalne rešetke dolazi do rasipanja, odnosno difrakcije rendgenskih zraka. Zrake raspršene u istom smjeru interferiraju, pri čemu dolazi do pojačanja amplitude rezultirajuće zrake ako im se duljine putova razlikuju za cijeli broj valnih duljina, λ , odnosno ako se vrh jednog vala poklopi s vrhom drugog vala (konstruktivna interferencija). Kada su valovi u fazi pomaknuti za $\frac{1}{2} \lambda$, njihovo djelovanje se poništava (slika 2.14.):13



Slika 2.14. Prikaz Braggova razmatranja difrakcije na kristalu

Zraka 2 mora preći veći put od zrake 1, ovaj dodatni put zrake 2 iznosi (slika 2.14.) $2X$. Da bi ove dvije zrake, dva vala, ponovo bile u fazi put $2X$ koji mora proći zraka 2 mora biti cjelobrojni višekratnik valne duljine zračenja, λ , odnosno uvjet interferencije zraka 1 i 2 je:

$$2X = n\lambda \quad (3)$$

gdje je n cijeli broj, $n=1, 2, 3, \dots$

Iz slike 2.4.6. slijedi:

$$X = d \sin \theta \quad (4)$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

n – cijeli broj (1,2,3,...)

λ – valna duljina rendgenskih zraka (nm)

d – udaljenost između ravnina kristalne rešetke (nm)

θ – upadni kut zraka ($^{\circ}$)

Jednadžba 5. poznata je kao Braggova jednadžba i povezuje valnu duljinu rendgenskog zračenja, λ , međuplošni razmak između ekvidistantnih ravnina, d , i Braggov kut pod kojim se mora vršiti refleksija da bi došlo do pojačanja difraktiranih amplituda, Θ . U realnom kristalu, koji se sastoji od tisuća ekvidistantnih ravnina, samo zrake koje na ravnine upadnu pod Braggovim kutem interferirat će konstruktivno, odnosno doći će se do njihova pojačanja dok će već za malo drugačiji kut doći do destruktivne interferencije, odnosno potpunog gašenja.

Metoda rendgenske analize može se provoditi kao metoda rotirajućeg kristala koja se osniva na primjeni monokristala. Kao rezultat difrakcije rendgenskih zraka na filmu, dobije se signal u obliku zacrnjenja čiji položaj ovisi o parametrima elementarne ćelije. Umjesto monokristala koji rotira oko jedne osi, može se ozračiti praškasti uzorak koji se sastoji od velikog broja malih, različito orijentiranih kristalića, od kojih će se uvijek naći dovoljan broj onih koji zadovoljavaju Bragg-ovu jednadžbu. Dobiveni signal je niz prstena, odnosno svakom refleksu pripada jedno zacrnjenje u obliku kruga. Kvalitativna fazna analiza temelji se na usporedbi difrakcijske slike uzorka s difrakcijskim podacima iz nekog pouzdanog izvora. Najveća baza difrakcijskih podataka kristalnih tvari je Powder Diffraction File (PDF).[38]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su ove kemikalije:

Pirol monomer (Py) (C_4H_5N), 99%, Acros organics

- molekulska masa: 67,09 g/mol

Željezov (III) klorid ($FeCl_3$), 99,9%, Sigma-Aldrich

- molekulska masa: 162,2 g/mol

Titanijev (IV) oksid (TiO_2), 99,5%, Aeroxide P25, Evonik

- nanočestice, 21 nm
- molekulska masa: 79,87 g/mol

Demineralizirana voda

- pripremljena na uređaju milipor, za ultra čistu vodu, Milli-Q Millipore
- otpornost kod 25°C , 18,2 MO hm/cm

Natrijev klorid ($NaCl$), 99,9%, Merck KGaA

- molekulska masa: 58,44 g/mol

Amonijev hidroksid (NH_4OH), 25%, Sigma-Aldrich

- molarna masa: 35,04 g/mol

Etanol (C_2H_6O), 99%, Sigma-Aldrich

- molarna masa: 46,07 g/mol

Octena kiselina (CH_3COOH) $\geq 99.85\%$, Sigma-Aldrich

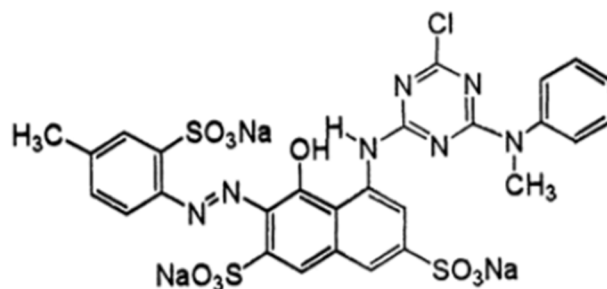
- molarna masa: 60,05 g/mol

Tetrabutil titanat (TBT) ($Ti(OC_4H_9)_4$), 99% , Sigma-Aldrich

- molarna masa: 340.32 g/mol

Reactive Red 45 (RR45): C. I. Reactive Red 45, C.I.18209, Ciba-Geigy

- organsko azo bojilo
- molekulska formula: $C_{27}H_{19}ClN_7Na_3O_{10}S_3$
- molekulska masa: 802.10 g/mol

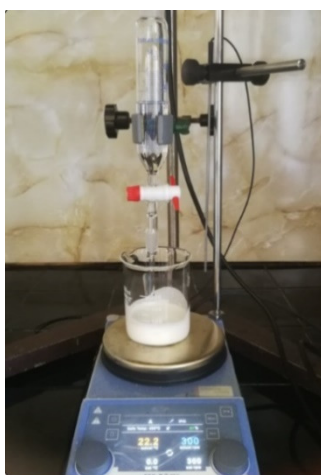


Slika 3.1. Strukturna formula Reactive Red 45 azo bojila

3.2. PRIPRAVA FOTOKATALIZATORA

3.2.1. Sinteza TiO₂ fotokatalizatora

TiO₂ fotokatalizator pripremljen je sol-gel sintezom pomoću prekursora tetra-n-butil titanata (TBT). Pripremljena je otopina A koja se sastojala od 17 ml TBT otopljenog u 30 ml etanola uz miješanje 30 min na magnetskoj miješalici (300 okr/min). U otopinu A zatim se dokapava otopina B koja se sastojala od 28,35 ml etanola, 7,25 ml demineralizirane vode i 20 ml 3M octene kiseline uz konstantno miješanje u trajanju od 60 min. Potom, mješavina je ostavljena stajati još daljnjih 20 sati na sobnoj temperaturi. Dobiveni uzorak titanijeva dioksida prenesen je u petrijevu zdjelicu i sušio se u sušionik 12 sati na 60 °C. Kalciniranje osušenog uzorka TiO₂ provedeno je na temperaturi od 400 °C 3 sata.



Slika 3.2. Aparatura za sintezu titanijeva (IV) oksida (TiO₂)

3.2.2. Sinteza PPy/TiO₂ kompozitnog fotokatalizatora

Kompozitni fotokatalizator PPy/TiO₂ pripremljen je *in situ* sintezom vodljivog polimera polipirol (PPy) u prisustvu prethodno sintetiziranog TiO₂. Pritom je polimer PPy sintetiziran kemijskom oksidacijskom polimerizacijom monomera pirola (Py). 2 mL monomera pirola (Py) razrijeđeno je s 100 mL 0,5 M otopini natrijeva klorida (NaCl) u koju je dodano 1,7 g TiO₂ i 0,3 M otopina željezova (III) klorida (FeCl₃), oksidansa, koja se polagano dodavana, kap po kap, tijekom sinteze. Omjer monomera Py naprema oksidantu FeCl₃ bio je 1 : 1, dok je omjer PPy : TiO₂ bio 1 : 100; ukupni volumen otopine u reaktoru bio je 200 mL. Uvjeti sinteze bili su: temperatura 5°C, koja se održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, uz neprekidno miješanje polimerizacijske smjese na magnetskoj miješalici, 250 o/min, vrijeme polimerizacije bilo je 3,5; 4,5 i 5,5 sati. Uzorci fotokatalizatora označen kao PPy/TiO₂-3,5; PPy/TiO₂-4,5; PPy/TiO₂ -5,5.



Slika 3.3. Aparatura za sintezu PPy/TiO₂ kompozitnog fotokatalizatora

3.2.3. Modifikacija PPy/TiO₂ katalizatora

Sintetizirani uzorak PPy/TiO₂-4,5 kompozita modificiran, deprotoniran namakanjem u amonijaku kako bi mu se kontrolirano mijenjalo oksidacijsko stanje, a time i krajnja svojstva, elektrovodljivost i fotokatalitička efikasnost. Prva serija PPy/TiO₂ -4,5 uzoraka modificirana je s 0,1 M otopinom amonijeva hidroksida (NH₄OH) u vremenu: 5min i 24h. Uzorci su označeni kao PPy/TiO₂-4,5-1. Druga serija PPy/TiO₂ uzoraka modificirana je s 0,01 M otopinom amonijaka u vremenu: 5min, 30min i 24sata. Uzorci su označeni kao PPy/TiO₂-4,5-2. Potom je uzet deprotonirani uzorak od 24sata te je na njemu proveden postupak reprotoniranja namakanjem u 0,01 M klorovodičnoj kiselini (HCl) u vremenu: 5 min i 10 min. Uzorci su označeni kao PPy/TiO₂-H.

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE FOTOKATALIZATORA

3.3.1. FTIR spektroskopija

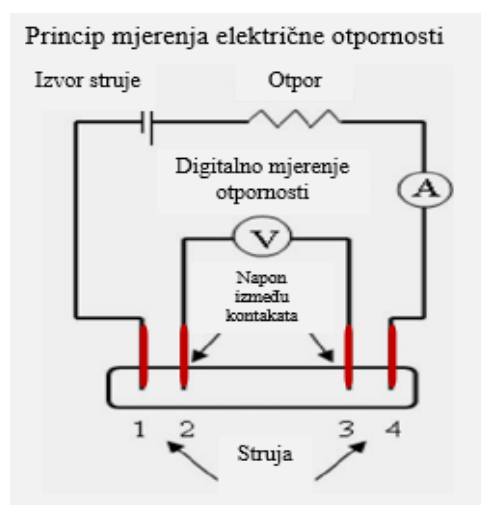
Karakterizacija TiO_2 i uzoraka kompozita PPy/ TiO_2 provedena je FTIR spektrofotometrom Spectrum One, Perkin Elmer, u području valnih brojeva od 4000 do 450 cm^{-1} . Uzorci su za analizu pripremljeni u obliku pastila.



Slika 3.4. Ftir spektrofotometar, Spectrum One, Perkin Elmer, pribor za pripravu pastila

3.3.2. Elektrovodljivost

Elektrovodljivost (κ) određena je mjerenjem električne otpornosti (R) istraživanih uzoraka Ppy/ TiO_2 -4,5 koja je mjerena na instrumentu Keysight 34461 6 1/2 Digit Multimeter. Uzorci su pripremljeni u obliku pastila kako bi se na glatkoj površini uzorka pomoću metode sondi s 4 točke izmjerila otpornost, slika 3.5. Debljina pastila izmjerena je uređajem za određivanje debljine listova u μm .



Slika 3.5. Mjerenje električnog otpora metodom sondi s 4 točke

Električni otpor je za svaki uzorak određen 5 do 10 puta, a krajnji rezultat otpornosti dana je srednja vrijednost. Elektrovodljivost je određena prema jednadžbi izračunatoj iz izmjerene električne otpornosti:

$$\rho = \frac{2\pi dR}{\ln 2} \quad (3.1)$$

R – električni otpor (Ω), ρ – električna otpornost (Ω cm), d – debljina listova (cm).

Recipročna vrijednost električne otpornosti je električna provodnost, κ , prema izrazu:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (\text{S cm}^{-1}) \quad (3.2)$$

3.3.3. Rengenska difrakcijska analiza

Uzorak sintetiziranog TiO_2 fotokatalizatora karakteriziran je rengenskom difrakcijskom analizom (XRD) na difraktometru, ItalStructures APD 2000 ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0.15418$ nm, NaI-Tl detektor) u području od 2Θ od 20° - 90° .



Slika 3.6. Difraktometar ItalStructures APD 2000

3.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Morfologija sintetiziranog TiO_2 fotokatalizatora analizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), korišteni mikroskop bio je JEOL (FE-SEM, model JSM-7000F). Prije snimanja površina uzoraka naparena je zlatom.



Slika 3.7. Pretražni elektronski mikroskop, JEOL (FE-SEM, model JSM-7000F)

3.3.5. Termogravimetrijska analiza

Uzorci kompozitnih fotokatalizatora (PPy/TiO₂) snimljeni su na termogravimetru (TGA) TA Instruments Q500 analyzer. Uvjeti snimanja bili su brzina zagrijavanja uzoraka 10 °C/min u struji dušika s protokom od 100 ml/min, u temperaturnom području od 20 do 600 °C.



Slika 3.8. Termogravimetar, TGA, TA Instruments Q500 analyzer

3.4. FOTOKATALIZA

3.4.1. Određivanje točke nultog naboja

Točka nultog naboja (eng. *point of zero charge*, PZC) fotokatalizatora PPy/TiO₂ određena je potenciometrijskom titracijom. Praćena je promjena pH vrijednosti suspenzije fotokatalizatora tijekom dokapavanja lužine. Koncentracija fotokatalizator u suspenziji bila je 1 g/L, kao i koncentracija dodane otopine kalijeva nitrata ($c_{\text{KNO}_3} = 0,1 \text{ M}$, 1g/L). Otopina KNO₃ se dodaje u suspenziju da se održi ionska jakost. Kako bi se stabilizirala pH vrijednosti na 3,55 suspenzija je zakiseljena dodatkom 0,01M HNO₃ te je miješana u trajanju od 1 h. Zatim, proveden je postupak titracije suspenzije s 0,005 M KOH lužinom. Vrijednost PZC fotokatalizatora određena je grafički kao sjecište krivulja potenciometrijske titracije slijepe probe, odnosno suspenzije fotokatalizatora.

3.4.2. Fotokatalitička razgradnja RR45 bojila

Modelna vodena suspenzija pripravljena je suspendiranjem 30 mg boje RR45 u 1L deionizirane vode, gdje je kao modelno onečišćenje korišteno azo bojilo Reactive Red 45 (RR45). Fotokatalitička aktivnost sintetiziranog PPy/TiO₂ kompozitnog fotokatalizatora određena je praćenjem razgradnje RR45 bojila u vodi, tj. praćenjem obezbojenja vode. Tijekom fotokatalize koncentracija fotokatalizatora bila je 1 g/L, nepodešen pH iznosio je 3,4, a podešeni 6,5. Volumen modelne vodene suspenzije iznosio je 100 mL, a prije početka procesa fotokatalize provedene je adsorpcija koja je provedena miješanjem suspenzije u mraku (250 okr/min) u trajanju od 30 minuta. Proces adsorpcije neophodno je provesti zbog uspostavljanja adsorpcijsko - desorpcijske ravnoteže između bojila i fotokatalizatora. Nakon adsorpcije proveden je proces fotokatalize u trajanju od 60 minuta uz simulirano Sunčevo zračenje pomoću lampe Oriol Newport Osram XBO (450 W), slika 3.9. Svakih 15 minuta uziman je alikvot uzorka vode za mjerenje obezbojenja na UV/VIS spektrofotometru. Razgradnja bojila pratila se preko apsorbancije za RR45 bojilo budući da RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži -N=N- grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom na $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$. Tako da se njena razgradnja može pratiti promjenom koncentracije boje u vodi koja se odredi iz promjene intenziteta apsorbancije na UV/VIS spektrofotometru prije fotokatalize i nakon fotokatalize u vremenu t .



Slika 3.9. Oriel Newport (Osram XBO 450W Xe lampa), UV/VIS spektrofotometar

3.4.3. Ukupni organski ugljik

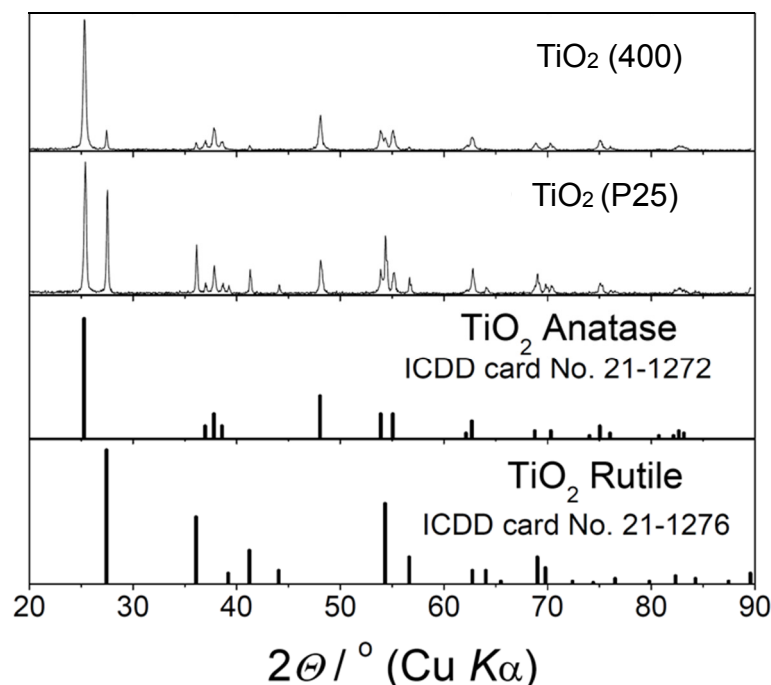
Stupanj mineralizacije određuje se TOC analizom (engl. Total Organic Carbon) koja podrazumijeva određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika u određenom uzorku. TOC se određuje mjerenjem količine ugljikovog dioksida nastalog oksidacijom organskog ugljika NIR (engl. near infra-red) spektrometrijom koji predstavlja mjeru kontaminacije uzorka organskim tvarima i ukazuje na stupanj biodegradacije organskih materija prisutnih u vodi. Korištena je direktna metoda, odnosno NPOC (engl. non purgeable organic carbon). Metodom se uklanja anorganski ugljik (IC) iz uzorka dodajući tekućem uzorku kiselinu te se tako anorganski ugljik prevodi u ugljikov dioksid (CO_2) koji se odvodi iz tekuće faze u struji sintetskog zraka čime se odvođe i organski visokohlapljivi spojevi.

Preostali ugljik odvodi se u visokotemperaturni reaktor s katalizatorom gdje se uzorak spaljuje nakon čega se određuje nastali ugljikov dioksid. TOC-V CPN Total organic carbon analyzer (Shimadzu, Japan) korišten je za određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. KARAKTERIZACIJA TITANIJEVA DIOKSIDA

Da bi se provjerila čistoća i količina pojedinih kristalnih faza anatasa i rutila u sintetiziranom uzorku TiO_2 provedena je rendgenska analiza. Na slici 4.1. dani su XRD difraktogrami za sintetizirani uzorak TiO_2 , a komercijalni TiO_2 (P25) dan je za usporedbu. Iz XRD difraktograma vidljivo je da je uspješno sintetiziran titanijev dioksid u kojem su vidljive dvije kristalne faze anatas i rutil. Difraktogrami uzoraka pokazuju snažne difrakcijske pikove na 27° , 36° i 55° što označava rutil kristalite dok snažni difrakcijski maksimumi na 25° i 48° pokazuju anatas kristalite u TiO_2 . Iz veličine i širenjem difrakcijskog maksimuma određeni su udjeli pojedinih kristalita primjenom Scherrerove jednadžbe[39], a vrijednosti su dane u tablici 4.1.



Slika 4.1. XRD difraktogrami komercijalnog uzorka P25 i sintetiziranom TiO_2

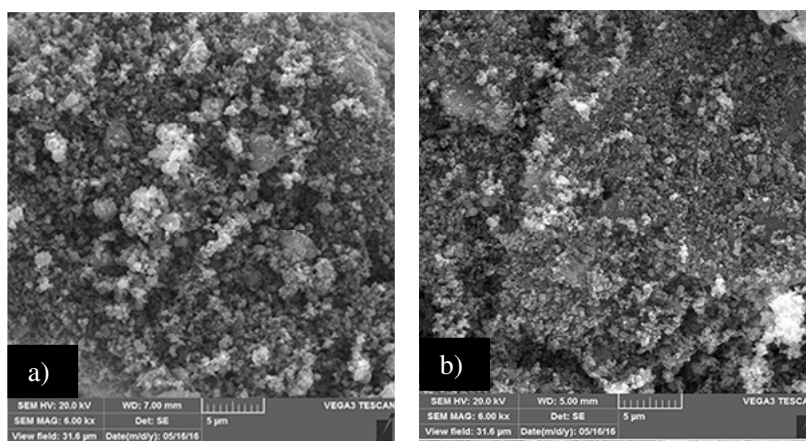
Na difraktogramu je maksimum za rutil kod uzorka P25 intenzivniji što je potvrđeno određivanjem krajnjih vrijednosti udejla budući da sadrži 12,4 % rutila, a sintetizirani uzorak sadrži 5,0 % rutila. Struktura anatasa je metastabilna i transformira se u rutilnu strukturu toplinskim tretmanima iznad 400°C , a kako je sintetizirani uzorak kalciniran kod 400°C to je očekivan niži sadržaj rutila. U procesu fotokatalize rutil faza je značajna jer se aktivira apsorpcijom vidljivog dijela svjetla dok je anatas moguće aktivirati samo apsorpcijom UVA zračenja. S druge strane, povećani udio rutila utječe na porast veličine kristalita, a onda i na

veličinu čestica TiO_2 katalizatora čime se smanjuje katalitičku efikasnost zbog smanjene površine katalizatora.

Tablica 4.1. XRD analiza udjela anatas i rutil kristalne faze u komercijalnom uzorku P25 i sintetiziranom TiO_2

Uzorak	Maseni udio (%)	
	Anatas	Rutil
P25	87.6	12.4
TiO_2	95.0	5.0

Na slici 4.2. dani su SEM mikrografi ispitivanih uzoraka; a) komercijalni uzorak P25 i b) sintetizirani TiO_2 . Vidljiva je manja razlika u njihovoj morfologiji gdje je za komercijalni uzorak P25 vidljiva prisutnost aglomeracije nanočestica dok su čestice kod sintetiziranog uzorka manje agregirane. Pretpostavlja se da je došlo do veće aglomeracije u uzorku P25 zbog toga što su u njemu prisutne čestice nanodimezija dok je udio nanočestica kod sintetiziranog TiO_2 prisutan u nižem udjelu. Iz literature je poznato da se nanočestice TiO_2 agregiraju što predstavlja problem kod fotokatalize jer se time smanjuje ukupna površina fotokatalizatora.

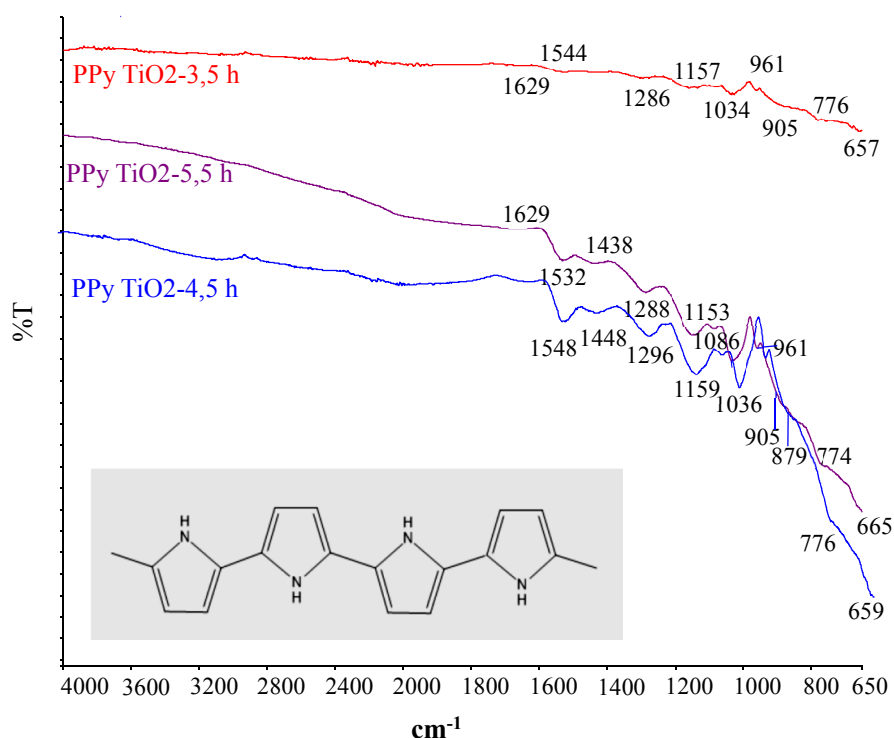


Slika 4.2. SEM mikrografi; a) komercijalnom uzorak P25 i b) sintetiziranom TiO_2

4.2. KARAKTERIZACIJA PPy/TiO₂ FOTOKATALIZATORA

4.2.1. FTIR spektroskopija

Na slici 4.3. prikazani su FTIR spektri PPy/TiO₂ kompozitnih fotokatalizatora, a razlikuju se s obzirom na vrijeme *in-situ* polimerizacije pirola koja je bila 3,5; 4,5 i 5,5 sati. Iz spektra je vidljivo da je došlo do sinteze vodljivog polimer PPy budući da su vidljive vibracijske vrpce za PPy i TiO₂. Tipične vibracijske vrpce za TiO₂ (Ti – O i Ti-O-Ti) nalaze se na nižim valnim duljinama od 850 do 450cm⁻¹ i nisu u potpunosti vidljive na danim spektrima [40]. Međutim, vibracijske vrpce koje odgovaraju vibracijama veze u -OH skupinama nalaze se na 3200 do 3600 cm⁻¹, a na 1629 cm⁻¹ nalaze se vibracije veza Ti-OH (koje su posljedica adsorpcije vode na površini TiO₂) [41,42].



Slika 4.3. FTIR spektri sintetiziranih kompozitnih fotokatalizatora: PPy/TiO₂-3,5h; PPy/TiO₂-4,5h; PPy/TiO₂-5,5h

Karakteristične vibracije veza za PPy, vodljivi polimer nalaze se na 1548 cm⁻¹ koje odgovaraju C=C i -C=N vezama u prstenu pirola dok pik nižeg intenziteta na 1448 cm⁻¹ odgovara vibracijama =C-CH veza u ravnini i 905 i 776 cm⁻¹ vibracijama =C-CH i -CH veza izvan ravnine [43,44]. Pik većeg intenziteta na 1036 cm⁻¹ i nižeg na 1292 cm⁻¹ odgovara C-N vibracijama veza u ravnini, a na 1159 cm⁻¹ C-N vibracijama veza izvan ravnine u prstenu

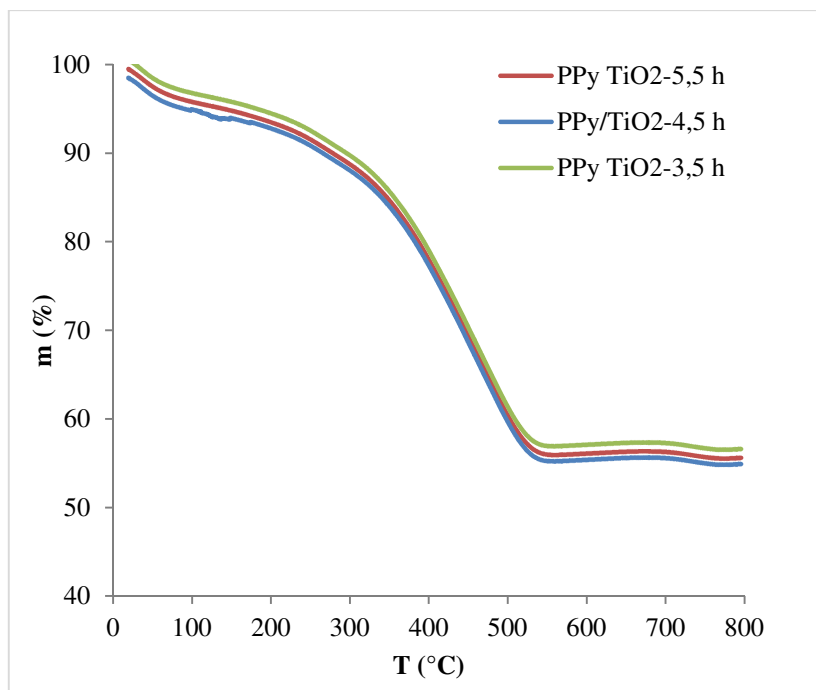
polipirolu. Navede vibracijske vrpce neznatno se razlikuju između uzoraka što ukazuje na njihovu različitu strukturu nastalu uslijed različitog vremena sinteze. Tako stanje dopiranosti PPy karakteriziraju vibracije na cca 2100, 1159 i na 905 cm^{-1} [45].

Interakcije TiO_2 i PPy vidljive su kroz pomak vibracijskih vrpca karakterističnih za PPy k višim valnim duljinama, ali do pomicanja apsorpcijskih vrpca dolazi i uslijed nižeg je stupnja oksidacije [42,46].

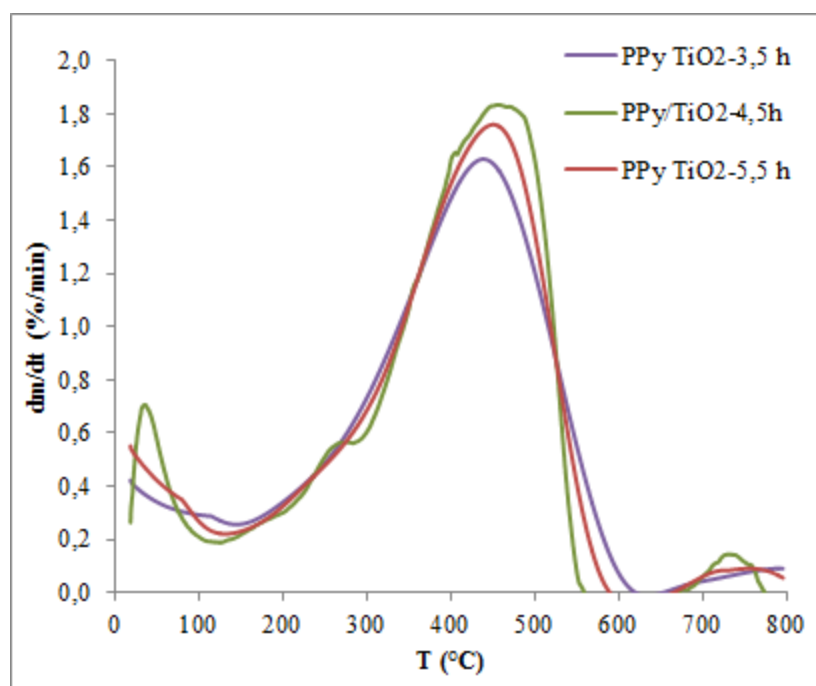
4.2.2. TGA analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) najčešće je korištena metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera budući da se prati gubitak mase uzorka (tijekom njegove razgradnje) s temperaturom. Na taj način moguće je odrediti udio pojedinih komponenti u kompozitnom uzorku jer se materijali međusobno razlikuju prema temperaturi razgradnje koja je posljedica različitog kemijskog sastava, ali i strukture. Tako da se i najmanje razlike u strukturi odražavaju na vrijednosti temperature razgradnje (T_{max}). Na slici 4.4. i 4.5. prikazane su TG (gubitak mase u ovisnosti o temperaturi) i dTG krivulje (brzina razgradnje s promjenom temperature) toplinske razgradnje PPy/ TiO_2 kompozitnih uzoraka sintetiziranih različito vrijeme. U tablici 4.2. prikazani su rezultati termogravimetrijske analize za ispitivane uzorke i to temperatura početne razgradnje uzorka (T_{95}), temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) i udio ugljeniziranog ostatka (m_f) na 800 °C.

Iz TG krivulja, gubitak mase uzorka s promjenom temperature, može se primijetiti da se sva tri uzorka razlažu na gotov istim temperatura što ukazuje na sličnu strukturu nastalog PPy polimera. Analizom rezultata dTG krivulja, slika 4.5. vidljive se razlike između uzoraka koji se razgrađuju u tri ili četiri stupnja što je zaključeno iz dobivenih maksimuma. Tako, maksimum $T_{\text{max}1}$ odgovara razgradnji monomera i zaostale vode, $T_{\text{max}2}$ odgovara razgradnji oligomer (polimera nižih molekularnih masa) dok treći maksimum $T_{\text{max}3}$ odgovara razgradnji polimera PPy, a $T_{\text{max}4}$ umreženim strukturama.



Slika 4.4. TGA krivulja toplinske razgradnje sintetiziranih PPy/TiO₂ kompozita , PPy/TiO₂-3,5h; PPy/TiO₂-4,5h; PPy/TiO₂-5,5h



Slika 4.5. dTGA krivulja toplinske razgradnje sintetiziranih PPy/TiO₂ kompozita , PPy/TiO₂-3,5h; PPy/TiO₂-4,5h; PPy/TiO₂-5,5h

Tablica 4.2. Termogravimetrijska analiza uzorka PPy/TiO₂-3,5 h; PPy/TiO₂-4,5 h; PPy/TiO₂-5,5 h; temperatura početne razgradnje uzorka (T₉₅), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) i udio ugljeniziranog ostatka (m_f) na 800 °C

	T ₉₅	T _{max1}	T _{max2}	T _{max3}	T _{max4}
uzorci	°C				
PPy/TiO ₂ -3,5 h	159,43	24,78	-	450,97	755,39
PPy/TiO ₂ -4,5 h	161,56	23,27	267,65	458,81	732,54
PPy/TiO ₂ -5,5 h	158,75	25,35	-	456,14	730,71
	m _f	Δm ₁	Δm ₂	Δm ₃	Δm ₄
uzorci	%				
PPy/TiO ₂ -3,5 h	58,45	4,309	-	38,95	0,5418
PPy/TiO ₂ -4,5 h	56,11	4,129	5,727	33,61	0,3580
PPy/TiO ₂ -5,5 h	52,68	4,119	-	39,32	0,3480

Iz vrijednosti gubitka mase određenih za svaki pojedini stupanj (Δm) može vidjeti njihov sadržaj u kompozitu tako da je sadržaj polimera PPy cca 35 % za sva tri uzorka. Zanimljivo je primijetiti da uzorak PPy/TiO₂-4,5 sadrži oligomere (T_{max2}) dok ostala dva uzorka ne što će sasvim sigurno imati utjecaja i na krajnja primjenska svojstva kompozita. Nadalje, vrijednost m_f označava sadržaj ugljeniziranog ostatka, kod ispitivanih uzorka to je sadržaja TiO₂. Vrijednosti su približno iste za sva tri uzorka što je i očekivano budući da sadrže i približno isti udio polimera u kompozitu.

4.2.3. Elektrovodljivost

Tijekom procesa sinteze PPy u kompozitu kao oksidacijsko sredstvo upotrijebljen je željezov (III) klorid (FeCl₃) koji omogućuje proces sinteze monomera pirola u polimer, a kad se oksidans dodaje u višem omjeru omogućen je proces oksidacije polimera i nastajanje vodljivog polimera. Kod vodljivih polimera proces dopiranja odnosi se na prijenos naboja (oksidacija ili redukcija polimera), ugradnju protiona 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) te kemijskim prijenosom naboja u otopini [21,29].

Tablica 4.3. Elektrovodljivost sintetiziranih PPy/TiO₂ kompozita PPy/TiO₂-3,5h; PPy/TiO₂-4,5h; PPy/TiO₂-5,5h

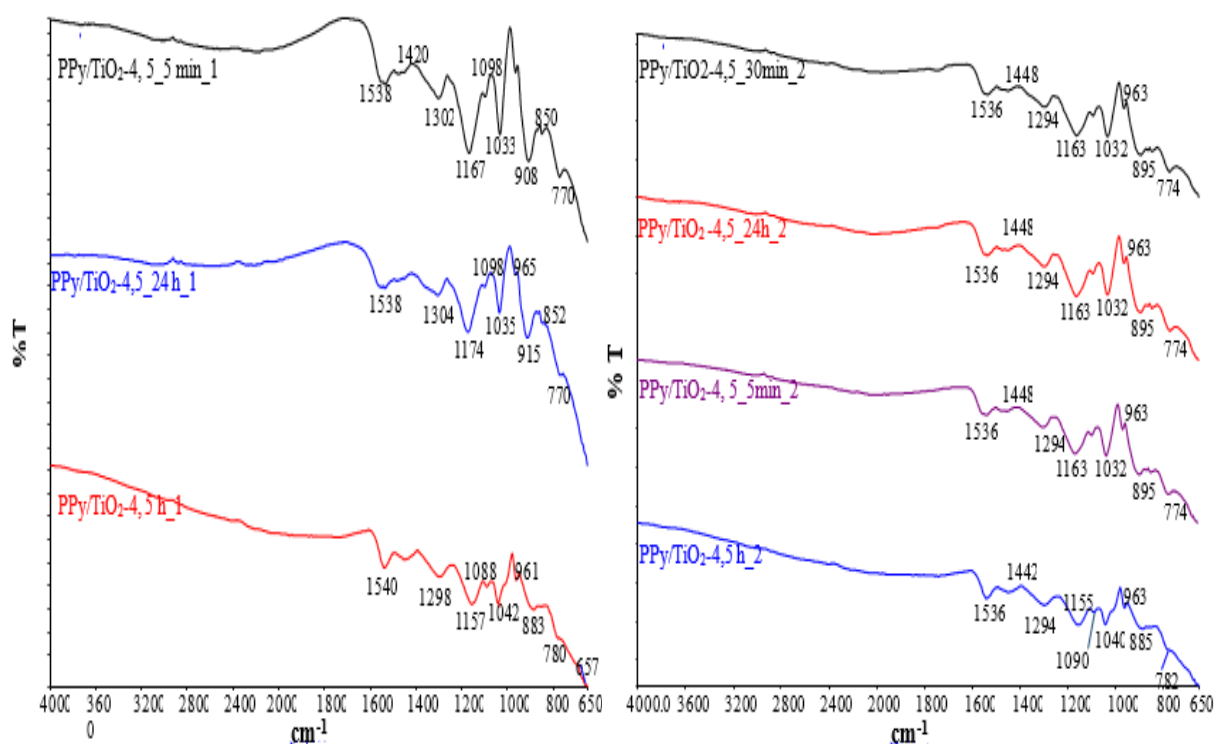
Uzorak	PPy/TiO ₂ -3,5 h	PPy/TiO ₂ -4,5 h	PPy/TiO ₂ - 5,5 h
κ / S/cm	2,46	5,35	4,15

Elektrovodljivost sintetiziranih PPy/TiO₂ kompozita određena je prema jednadžbi 3.2. iz mjernih vrijednosti električne otpornosti, a rezultati su prikazani u tablici 4.3. Rezultati ukazuju da se elektrovodljivost razlikuje za ispitivane kompozite i najveća je za uzorka PPy/TiO₂-4,5h i iznosi 5,35 S/cm što ukazuje na naviše stanje oksidacije u polimeru.

4.3. MODIFIKACIJA PPy/TiO₂ FOTOKATALIZATORA

4.3.1. FTIR spektroskopija

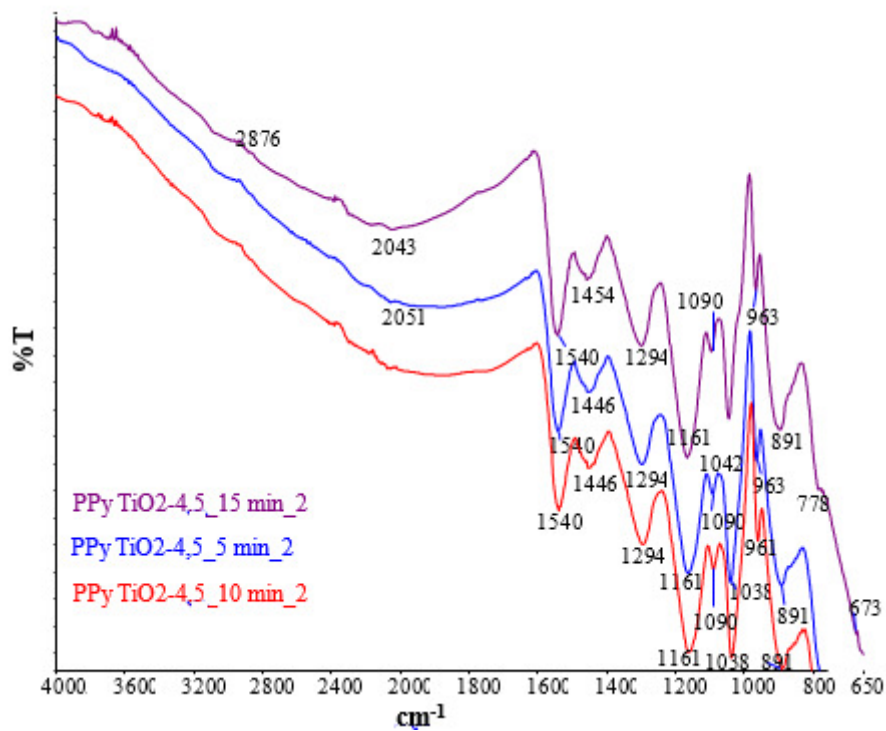
FTIR spektroskopijom okarakteriziran je uzorak PPy/TiO₂-4,5 h prije i nakon modifikacije jer je odabran kao uzorak najbolji svojstva za fotokatalizu zbog svoje najveće elektrovodljivosti. Modifikacija je provedena tako da je uzorak ostavljena stajati u 0,1M otopini NH₄OH u vremenu od 5 min i 24 sata te u 0,01 M otopini NH₄OH u vremenu od 5 min, 30 min i 24 sata, slika 4.6. Na FTIR spektrima vidljive su karakteristične vibracijske vrpce polimer PPy i TiO₂ nakon prije i nakon modifikacije. No, može se primijetiti određeni pomak pikova k nižim vrijednostima što se tumači kao posljedica modifikacije, tj. smanjenja vodljivosti. To se očituje kroz pomak pikova s 1540 cm⁻¹ na 1538 cm⁻¹ i 1448 cm⁻¹ na 1420 cm⁻¹, kao i kroz njihov omjer intenziteta apsorbancije. [46]



Slika 4.6. FTIR spektri sintetiziranih PPy/TiO₂-1 kompozitnih fotokatalizatora modificiranih s 0,1M NH₄OH u vremenu od 5min i 24sata i sintetiziranih PPy/TiO₂-2 kompozitnih fotokatalizatora modificiranih s 0,01M NH₄OH u vremenu od 5min, 30min i 1sat

Tijekom tretiranja kompozita s NH_4OH dolazi do deprotoniranja PPy polimera, tj. dolazi do vezivanja OH^- skupine na polimerni kation, tj. na šupljine što u konačnici smanjuje prijenos elektrona.

Za uzorak PPy/TiO₂-4,5h_24h koji je deprotoniran 24 sata s 0,01M NH_4OH , nakon procesa fotokatalize, proveden je proces reprotoniranja u 0,01 M otopini klorovodične kiseline (HCl) u vremenu 5 i 30 min te 24 sata. Na FTIR spektrima nema značajniji promjena u vibracijskim vrpčama, slika 4.6., ali je vidljiva nova široka vrpca na približno 2050 cm^{-1} , koja je karakteristična za CO skupinu.[47] Također, pojava vrpce u području valnih duljina od 2000 do 2500 cm^{-1} odgovaraju N-C=O vezama nastalih uslijed procesa reprotoniranja PPy s HCl. [48].



Slika 4.7. FTIR spektri sintetiziranih PPy/TiO₂-2 kompozitnih fotokatalizatora modificiranih s 0,01M HCl u vremenu od 5min, 10min i 15min

4.3.2. Elektrovodljivost

Rezultati mjerenja elektrovodljivosti PPy/TiO₂ kompozita deprotoniranih s 0,1 M (serija 1) i 0,01M NH₄OH (serija 2) u vremenu od 5, 30, 60 minuta i 24 sata dani su u tablici 4.4. Iz rezultata mjerenja elektrovodljivosti kompozita nakon deprotoniranja s amonijakom može se vidjeti da elektrovodljivost opada s vremenom tretiranja. Naročito opadanje elektrovodljivosti vidljivo je za uzorke tretirane s visokom koncentracijom NH₄OH npr. početna elektrovodljivost za PPy/TiO₂-4,5 bila je 5,35 S/cm, a nakon sve 5 min tretiranja značajno je pala, čak na 0,004433 S/cm. Stoga je proveden proces deprotonacije s 10 puta nižom koncentracijom NH₄OH kako bi se mogao pratiti sam proces deprotoniranja kao i kasnije proces fotoaktivnosti. Tako je za drugu seriju uzoraka sniženje elektrovodljivost s vremenom tretiranja postupno gdje je s početnih 5,35 S/cm pala na 0,108 S/cm. To pokazuje da je stupanj deprotoniranja vodljivog PPy postupan i znatno niži u odnosu na katalizatore tretirane u prvoj seriji (tablica 2.).

Tablica 4.4. Elektrovodljivost PPy/TiO₂ kompozita deprotoniranih s 0,1 M i 0,01M NH₄OH u vremenu od 5, 30, 60 minuta i 24 sata te reprotoniranje PPy/TiO₂_24h_2 s 0,01M HCl

	Deprotoniranje s 0,1 M NH ₄ OH		
Uzorak	PPy/TiO ₂ 4,5h	PPy/TiO ₂ _5min_1	PPy/TiO ₂ _24h_1
κ / S/cm	5,35	0,00433	0,000428

	Deprotoniranje uzorkas 0,01 M NH ₄ OH				
Uzorak	PPy/TiO ₂ -4,5h	PPy/TiO ₂ -4,5h_5min_2	PPy/TiO ₂ -4,5h_30min_2	PPy/TiO ₂ -4,5h_1h_2	PPy/TiO ₂ -4,5h_24h_2
κ / S/cm	5,35	0,108	0,074	0,0897	0,303

	Reprotoniranje uzorka s 0,01 M HCl			
Uzorak	PPy/TiO ₂ -4,5_24h_2	PPy/TiO ₂ -24h_5 min-H	PPy/TiO ₂ -24h_10 min-H	PPy/TiO ₂ -24h_15 min-H
κ / S/cm	0,303	0,78	1,021	1,58

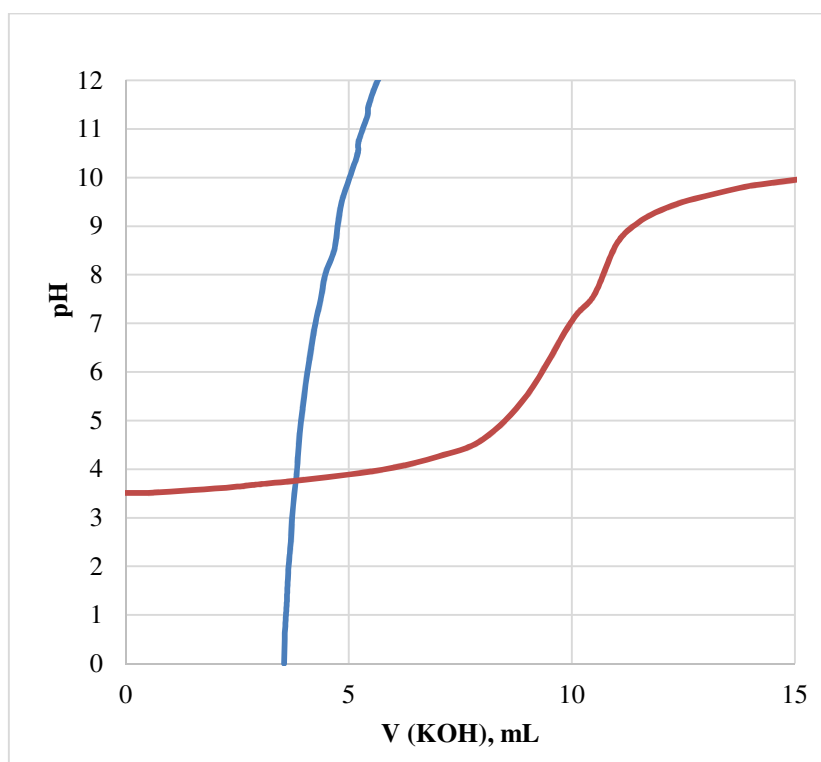
Proces reprotoniranja proveden je za uzorak PPy/TiO₂-4,5_24h_2 namakanjem u 0,01 M otopini HCl kako bi se ispitala mogućnost oporavka fotokatalizatora vraćanje elektrovodljivosti PPy polimera u kompozitu.

Iz rezultat je vidljivo da se je elektrovodljivost značajno porasla, već nakon 5 minuta tretiranja u kiseline budući da je vrijednost s 0,303 S/cm povećana na 1,021 S/cm. Dobiveni rezultati ukazuju da se fotokatalizatoru može oporavit svojstvo elektrovodljivost ukoliko dođe do promjene pH medija u kojem se provodi fotokataliza kod procesa pročišćavanja voda.

4.4. FOTOKATALIZA

4.4.1. Točka nultog naboja

Točka nultog naboja (PZC) fotokatalizatora PPy/TiO₂ određena je potenciometrijskom titracijom suspenzije fotokatalizatora u KNO₃ mediju s otopinom KOH lužine. Vrijednost PZC fotokatalizatora određena je grafički kao sjecište krivulja potenciometrijske titracije slijepe probe, odnosno suspenzije fotokatalizatora u otopini KNO₃, slika 4.7. Na temelju dobivenog grafičkog prikaza promjene pH vrijednosti u ovisnosti o utrošku KOH lužine tijekom titracije iz sjecišta krivulja odredi se vrijednost točke nultog naboja (PZC) fotokatalizatora PPy/TiO₂ koja iznosi 3,7. Iz PZC vrijednosti vidljivo je da je površina pripremljenog PPy/TiO₂ fotokatalizatora kisela što se objašnjava prisustvom PPy na površini TiO₂ budući da se zna iz literature [49] da je PZC vrijednost komercijalnog TiO₂ iznosi 6,75. Točka nultog naboja izuzetno je važan parametar u fotokatalitičkim procesima, koji uvjetuje adsorpciju onečišćivala na površinu fotokatalizatora.



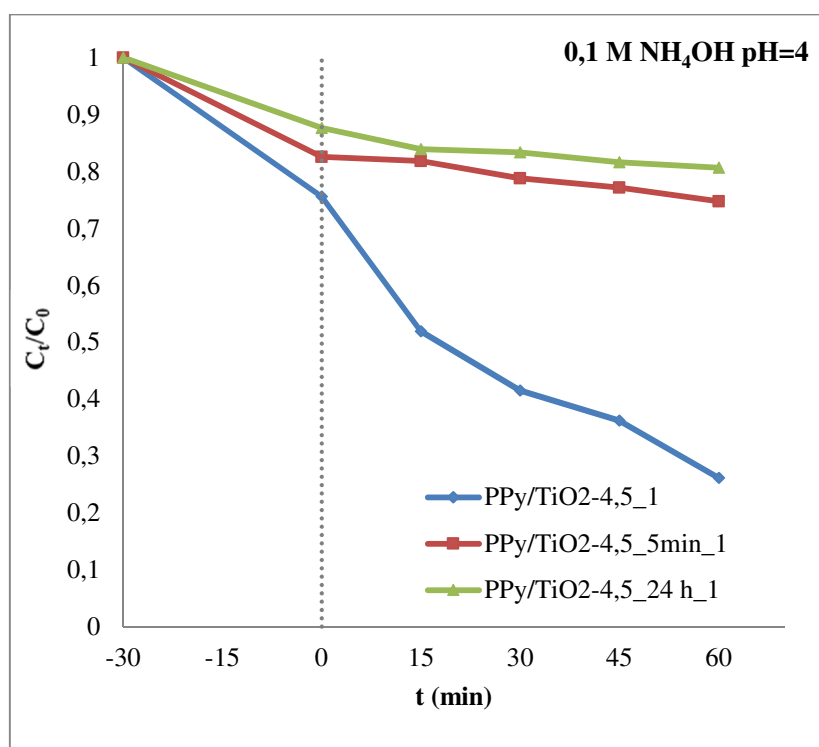
Slika 4.8. Promjena pH vrijednosti suspenzije fotokatalizatora PPy/TiO₂ u ovisnosti o volumenu KOH lužine (c=0,05M) dodanom tijekom titracije

Tako, poznato je da negativno nabijene čestice onečišćivala adsorbirati će se na površinu katalizatora kad je ona pozitivno nabijena, odnosno kad je pH fotokatalize niži od PZC

vrijednosti ($\text{pH} < \text{pHPZC}$) dok će se pozitivno nabijene molekule onečišćivala adsorbirati na negativnu površinu fotokatalizatora, tj. kad je $\text{pH} > \text{pHPZC}$. Iz navedenog je vidljivo da promjenom pH vrijednosti medija fotokatalize moguće je utjecati na efikasnost djelovanja fotokatalizatora, tj. na intenzitet fotorazgradnje, kako je to vidljivo iz rezultata provedenih fotokatalitičkih istraživanja, slike 4.6.

4.4.2. OCJENA FOTOKATALITIČKE RAZGRADNJE BOJILA

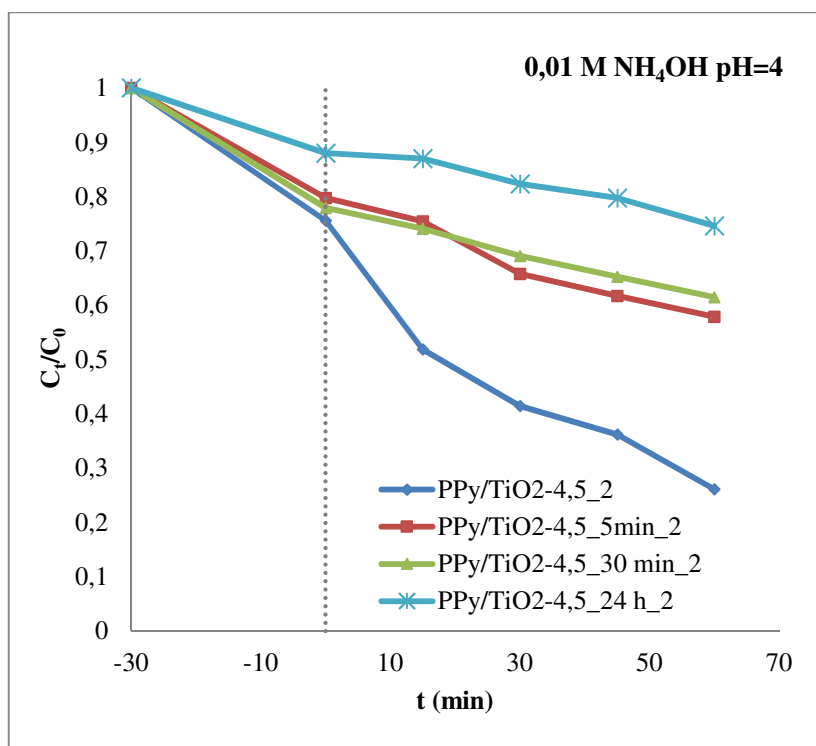
Učinkovitost fotokatalitičke razgradnje Reactive Red azo bojila (RR45) ispitana je uz korištenje nemodificiranog i modificiranih PPy/TiO₂ kompozitnih fotokatalizatora, serija uzoraka 1. Pripremljena je vodena suspenzija s opterećenjem vode od 30 mg/L RR45 bojila, dok je pH otopine ostao nepodešen na pH=4, koja je bliska PZC vrijednosti. Katalizator je dodan u količini od 1 g/L, a vrijeme fotokatalize provedeno je 90minuta uz Solarno zračenje. Prije samo fotokatalize proveden je proces adsorpcije/ desorpcije u vremenu od 30 minuta kako bi se uspostavila termodinamička ravnoteža



Slika 4.9. Uklanjanje bojila RR45 s vremenom fotokatalize uz primjenu PPy/TiO₂_1 fotokatalizatora; nemodificirani i modificirani 5 min i 24 h uz simulirano Sunčevo zračenje, ($\gamma_{\text{RR45}}=30 \text{ mg/l}$, $\gamma_{\text{kat}}=1 \text{ g/l}$, nepodešeni pH)

Nakon procesa adsorpcije vidljivo je da je najveća vrijednost postignuta za uzorak prije deprotoniranja (25%), tj. da se s porastom stupnja deprotoniranja i smanjenja elektrovodljivosti smanjuje i adsorpcijska moć fotokatalizatora (12% i 17%). Rezultati fotokatalize pokazuju da se katalitička aktivnost fotokatalizatora značajno smanjuje nakon postupka deprotoniranja budući da je razgrađeno svega 25 % odnosno 15 % RR 45 bojila za katalizator PPy/TiO₂-4,5h_1- 5 odnosno - 24h.

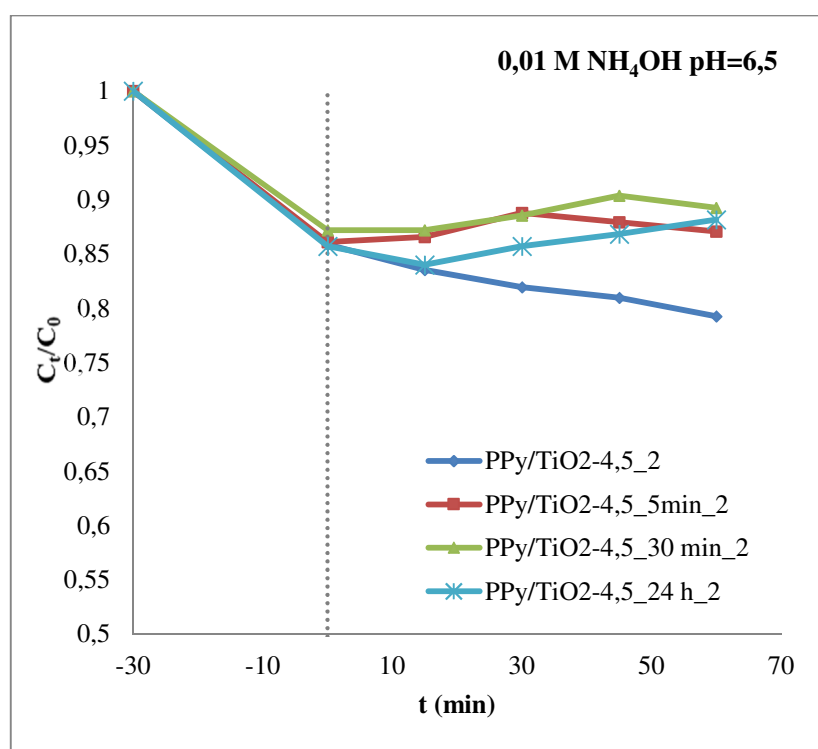
Zbog preciznijeg uvida fotokatalitičke aktivnosti katalizatora proces deprotoniranja proveden je s nižom koncentracijom NH₄OH, a rezultati procesa fotokatalize za ispitivanje uzorke serije 2 dani su na slici 4.8. Rezultati procesa adsorpcije pokazuju blago smanjenje vrijednosti adsorpcije bojila na površinu katalizatora s povećanjem deprotoniranja, tj. s produljenim vremenom deprotoniranja. Za efikasan proces fotokatalize važan je proces adsorpcije koji ukazuje na interakcije između katalizatora i onečišćenja u vodi u ovom eksperimentu je to bilo RR45 bojilo. Također, vidljivo je da je proces fotokatalize značajno lošiji jer je došlo do razgradnje svega 42% bojila u odnosu na 74% za katalizator prije deprotoniranja



Slika 4.10. Uklanjanje bojila RR45 s vremenom fotokatalize uz primjenu PPy/TiO₂_2 fotokatalizatora; nemodificirani i modificirani 5; 30 min i 24 h uz simulirano Sunčevo zračenje, ($\gamma_{RR45}=30$ mg/l, $\gamma_{kat}=1$ g/l, nepodešeni pH)

No, može se također primijetiti da se proces fotokatalize za uzorke serije 2 značajno bolji od uzoraka serije 1. Kako efikasnost procesa fotokatalize ovisi o više različitih parametara, a jedan od značajnih parametara je pH medij fotokatalize to je proces vođen kod optimalnog pH određenog PZC točkom (pH=4) i kod podešenog pH na 6,5 koje je skoro neutralan.

Rezultati fotokatalize za seriju uzoraka 2 kod podešenog pH (6,5) dani su na slici 4.9., gdje se može vidjeti da su vrijednosti za proces adsorpcije niže, a proces fotokatalize značajno lošiji. Tijekom procesa razgradilo se 21% bojila RR45 za netretirani uzorak (PPy/TiO₂-4,5), a za tretirane uzorke katalizatora približno 12% bojila RR45 je razgrađeno. To je značajno lošija efikasnost razgradnje u odnosu na proces fotokatalize koja je vođena pri pH=4.

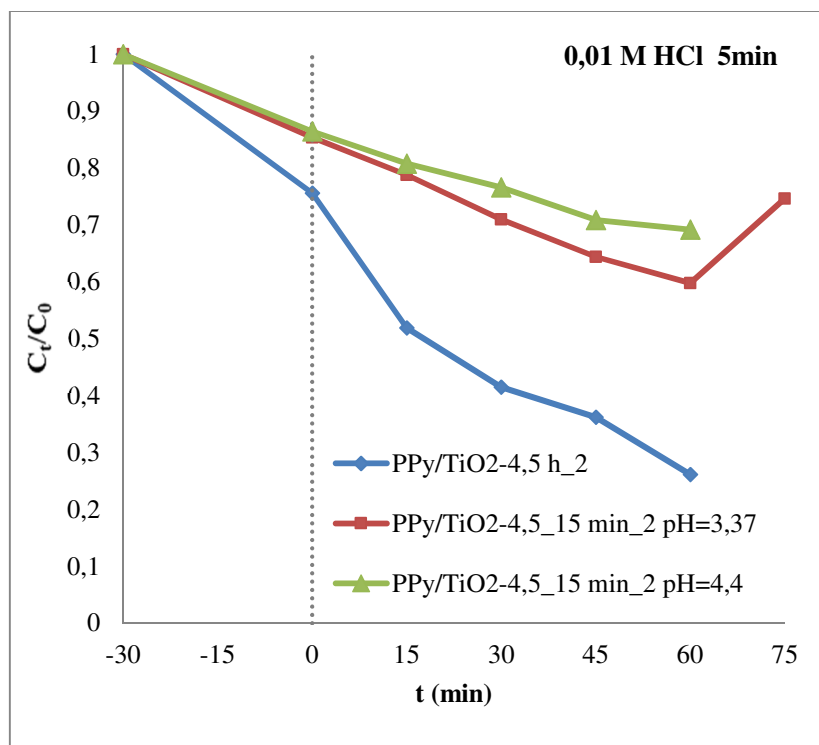


Slika 4.11. Uklanjanje bojila RR45 s vremenom fotokatalize uz primjenu PPy/TiO₂_2 fotokatalizatora; nemodificirani i modificirani 5; 30 min i 24 h uz simulirano Sunčevo zračenje, ($\gamma_{RR45}=30$ mg/l, $\gamma_{kat}=1$ g/l, pH=6,5)

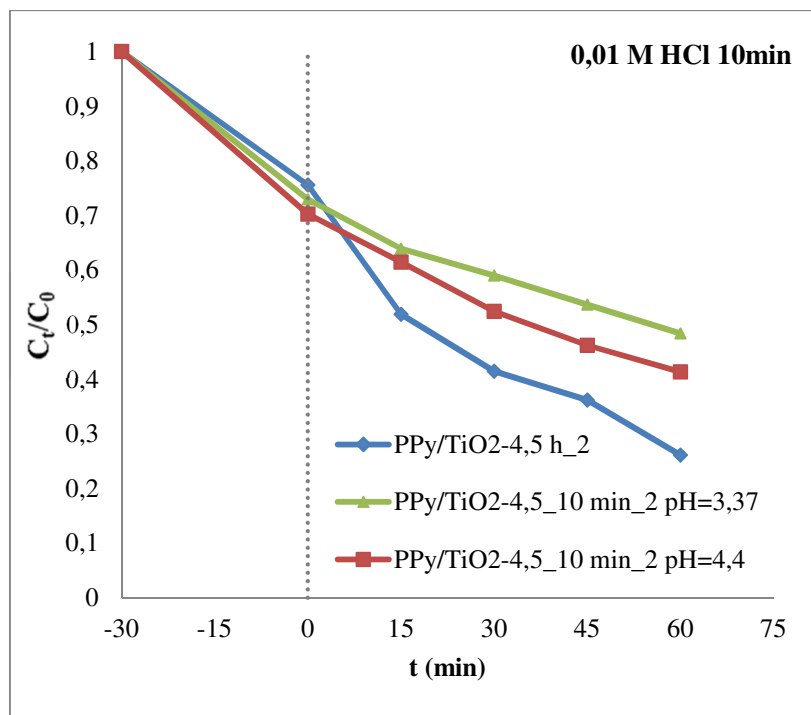
U radu je, također ispitana proces reprotoniranja fotokatalizatora i u tu svrhu katalizator PPy/TiO₂-4,5_24h_2 reprotoniran je s 0,01M HCl u vremenu od 5, 10 i 15 minuta. Nakon toga proveden je proces fotokatalize, a rezultati su dani na slikama 4.10. – 4.12.

Rezultati fotokatalize pokazuju da je efikasnost fotokatalizatora s postupkom reprotoniranja

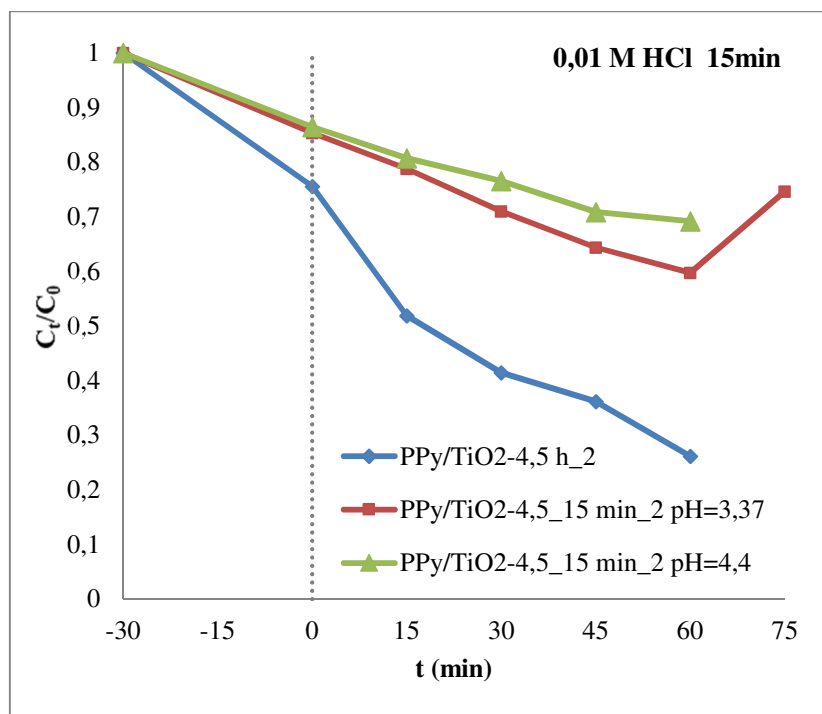
značajno bolja, naročito pri pH 3,37 gdje vrijednost razgradnje RR45 bojila iznosi 51 % i 59% u odnosu na 25% (PPy/TiO₂-4,5h_24h_2).



Slika 4.12. Uklanjanje bojila RR45 s vremenom fotokatalize uz primjenu PPy/TiO₂_2 fotokatalizatora; nemodificirani i reprotonirani 5 min s 0,01 M HCl uz simulirano pri pH; 3,37 i 4,4, Sunčevo zračenje, ($\gamma_{RR45}=30$ mg/l, $\gamma_{kat}=1$ g/l, nepodešen i podešen pH)



Slika 4.13. Uklanjanje bojila RR45 s vremenom fotokatalize uz primjenu PPy/TiO₂_2 fotokatalizatora; nemodificirani i reprotonirani 10 min s 0,01 M HCl uz simulirano pri pH; 3,37 i 4,4, Sunčevo zračenje, ($\gamma_{RR45}=30$ mg/l, $\gamma_{kat}=1$ g/l, nepodešen i podešen pH)



Slika 4.14. Uklanjanje bojila RR45 s vremenom fotokatalize uz primjenu PPy/TiO₂_2 fotokatalizatora; nemodificirani i reprotonirani 15 min s 0,01 M HCl uz simulirano pri pH; 3,37 i 4,4, Sunčevo zračenje, ($\gamma_{RR45}=30$ mg/l, $\gamma_{kat}=1$ g/l, nepodešen i podešen pH)

Dobiveni rezultati ukazuju da proces deprotoniranja i reprotoniranja mijenja značajno elektrovodljivost PPy polimera u kompozitu, ali i fotokatalitičku aktivnost. Drugim riječima, ukoliko dođe do kontaminacije PPy/TiO₂ kompozitnog fotokatalizatora čime mu se smanjuje efikasnost djelovanja moguć je njegov oporavak. Rezultati su također pokazali da ispitivani fotokatalizator značajno su efikasniji kod optimalnog pH medija fotokatalize koji je određen vrijednošću PZC točke.

4.4.3. UKUPNI ORGANSKI UGLJIK

Nakon procesa fotokatalize za sve ispitivane fotokatalizatore (deprotonirane i reprotonirane) određen je TOC vrijednost. Na temelju dobivenih vrijednosti možemo utvrditi postotak mineralizacije onečišćenja u vodi što u ovom primjeru podrazumijeva stupanj razgradnje RR45 bojila. Maksimalno onečišćenje vode RR45 bojilom daje TOC vrijednost 8,13mg/L i to se uzima kao 100% onečišćenje. Rezultati su dani u tablici 4.5. gdje je vidljivo da fotokatalizator prije modifikacije, uzorak PPy/TiO₂ 4,5h, ima vrijednost TOCa 2,91 mg/L u odnosu na početnu vrijednost 8,31 mg/L što ukazuje na visoki postotak (65%) potpune razgradnje RR45 bojila. Nadalje, rezultati pokazuju da se proces potpune razgradnje RR45 bojila značajno slabiji za fotokatalizatore koji su deprotonirani čime je potvrđena njihova smanjena fotokatalitička aktivnost. Također, vidljivo je da proces reprotoniranja oporavlja aktivnost fotokatalizatora, ali ne u punoj mjeri budući da je vrijednost TOCa s 2,91 narasla na 5,01 mg/L, tj. umjesto 65 % razgrađeno je 40% RR45 bojila.

Kao što je poznato tijekom procesa pročišćavanja vode dolazi do razgradnje kromoforne skupine N=N prisutne u RR45 azo bojilu što pratimo mjerenjem obezbojenja. No, tijekom fotokatalize mogu zaostati razgradni produkti bojila što se utvrđuje određivanjem vrijednosti TOCa. Možemo zaključiti da su PPy/ TiO₂ katalizatori visoke elektrovodljivosti jako učinkoviti fotokatalizatori pošto imaju visoki stupanj razgradnje kod Solarnog zračenja.

Tablica 4.5. Vrijednosti TOC-a za RR45, PPy/TiO₂ fotokatalizatore; nemodificirani, deprotonirani u 0,01M i 0,1M NH₄OH

Uzorak	mg/L
fotokataliza pH=4,4	
PPy/TiO ₂ -4,5	2,91
RR45 bojilo	8,13
Uzorci deprotonirani, 0,1M NH₄OH	
fotokataliza pH=3,77	
PPy/TiO ₂ -4,5_5 min_1	6,16
PPy/TiO ₂ -4,5_24 h_1	7,56
Uzorci deprotonirani, 0,01M NH₄OH	
fotokataliza pH=3,77	
PPy/TiO ₂ -4,5_5 min_2	4,85
PPy/TiO ₂ -4,5_30 min_2	5,49
PPy/TiO ₂ -4,5_24 h_2	6,77
Uzorci reprotonirani, 0,01M HCl	
fotokataliza pH=3,77	
PPy/TiO ₂ -4,5_24h_5 min_2	5,13
PPy/TiO ₂ -4,5_24h_10 min_2	5,01
PPy/TiO ₂ -4,5_24h_15 min_2	5,45

5. ZAKLJUČCI

Tijekom pripreme PPy/TiO₂ kompozitnog fotokatalizatora i istraživanja njegove efikasnosti razgradnje RR45 azo bojila tijekom procesa pročišćavanja otpadnih voda uz simulirano Sunčevo zračenje može se zaključiti:

- ❖ Da je titanijev (IV) oksid uspješno sintetiziran što je potvrđeno XRD i SEM analizom.
- ❖ FTIR spektri pokazuju da je tijekom *in-situ* polimerizacije uspješno sintetiziran polipirrol (PPy), vodljivi polimer u kompozitnom fotokatalizatoru. Elektrovodljivost PPy u kompozitu potvrđena je i iznosila 5,35 S/cm za najvodljiviji uzorak.
- ❖ TGA rezultati kompozitnih fotokatalizatora (PPy/TiO₂-3,5h,-4,5h;-5,4h) ukazuju da je približno jednak udio PPy sintetiziran bez obzira na različito vrijeme sinteze. No, uzorak sintetiziran 4,5 sati sadrži i manji udio oligomera dok drugi uzorci ne sadrže.
- ❖ Rezultati procesa deprotoniranja potvrđeni su FTIR spektroskopski, manjim pomaci vibracijskih vrpce te određivanje elektrovodljivosti, koja se značajno smanjila s povećanim stupnjem deprotoniranja.
- ❖ Rezultati procesa reprotoniranja potvrđeni su FTIR spektroskopski pojavom nove vibracijske vrpce na cca 2050 cm⁻¹ i elektrovodljivošću koja je značajno porasla nakon proces tretiranja fotokatalizatora s HCl kiselinom.
- ❖ Iz rezultata karakterizacije kompozitnih fotokatalizatora zaključeno je da je najbolji uzorka PPy/TiO₂-4,5h za istraživanje efikasnosti procesa fotokatalize pri simuliranom Sunčevu zračenju. Proces fotokatalize proveden je kod pH 4 i 6,5, a vrijednost 4 odabrana je prema PZC točki kao optimalnoj vrijednosti kiselosti medija za istraživani katalizator.
- ❖ Fotokatalizator značajno je efikasniji pri vrijednosti pH medija 4 gdje je uklonjeno 75% RR45 bojila dok kod pH 6,5 svega 20% bojila.
- ❖ Nadalje, može se zaključiti da proces deprotoniranja značajno smanjuje efikasnost fotokatalitičke razgradnje bojila što je vidljivo iz vrijednosti obezbojena koja je iznosila 75% i pala je na 40% nakon 5 minuta deprotonacije uzorka s 0,01M NH₄OH.
- ❖ Rezultati reprotoniranja pokazuju da se katalizator može značajno opraviti i da je značajno poboljšan proces fotokatalize što je vidljivo iz vrijednosti obezbojenja koji je porastao na 60%.

- ❖ Rezultati TOCa pokazuju da PPy/TiO₂-4,5 kompozitni fotokatalizator je vrlo efikasan u razgradnji RR45 bojila uz simulirano Sunčevo zračenje. Također, može se zaključiti da proces deprotoniranja smanjuje fotokatalitičku aktivnost katalizatora, a proces reprotoniranja ju značajno vraća, tj. omogućuje oporavak fotokatalizatora.

6. SIMBOLI

PPy- polipirol

Py- monomer pirola

TiO₂ – titanijev (II)dioksid

FeCl₃- željezov (III) klorid

NaCl-natrijev klorid

HCl- klorovodična kiselina

NH₄OH- amonijev hidroksid

KOH-kalijev hidroksid

RR45- Reactive Red 45

R - električni otpor

A-apsorbancija

d - debljina krutog uzorka

I₀-intenzitet upadnog svjetla

I-intenzitet propuštenog svjetla

L-promjena valne duljine pri prolasku kroz uzorak

TGA- termogravimetrijska analiza

XRD- rendgenska difrakcijska analiza

FTIR-infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

SEM- elektronska skenirajuća mikroskopija

UV zračenje- ultraljubičasto zračenje

VIS- vidljivi spektar zračenja

TOC- ukupni organski ugljik

κ - elektrovodljivost

κ - električna provodnost

PZC- točka nultog naboja

7. LITERATURA

- [1] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: A review, *Chemical Engineering Journal*, **320** (2017) 608-633
- [2] H. Zuo, Y. Wang, Azo dyes wastewater treatment and simultaneous electricity generation in a novel process of electrolysis cell combined with microbial fuel cell, *Bioresour Technol*, **235** (2017) 167-175
- [3] T.V.Gerven, G.Mul, J.Moulijn, A.Stankiewicz, *Chemical Engineering and Processing*, **46** (2007.)81-789
- [4] X. Fujishima, D.Zhanga, A.Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* 63(2008.) 515-582
- [5] S. Jurčić Vrđuka, Priprema i karakterizacija polipirol/TiO₂ nanokompozita za fotokatalizu, *Diplomski rad*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015
- [6] G.Bošković, Polimerni materijali, Mašinski materijali, Fakultet za mašinstvo i građevinarstvo u Kraljevu, Univerziteta u Kraljevu, 2014
- [7] A. Rogić, I. Čatić, D. Godec: Polimeri i polimerne tvorevine, Zagreb, 2008
- [8] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb 1997]
- [9] Lj. Kratofil Krehula, Predavanja, Polimeri i polimerizacijski procesi, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016
- [10] M. Šercer: Predavanja- Prerada kompozitnih tvorevina, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2008./2009
- [11] T. Filetin, F. Kovačićek, J. Indof : Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
- [12] N. Sonički : Tehnički materijali, Veleučilište u Karlovcu, Karlovac 2013.
- [13] Lj. Duić, Vodljivi polimeri, *Polimer*, **13** (1992) 20-25
- [14] W. P. Su, I. R. Schrieffer and A. J. Heeger: *Phys. Rev. Lett.* 42(1979) 1698.
- [15] Scrosati, B., Applications of Electroactive Polymers *Prog Solid State Chem*, 18 (1988) 1
- [16] M.Kraljić Roković, Laboratorijske vježbe iz kolegija, Vodljivi polimeri – sintetski metali, Dio III. Kemijska sinteza polipirola, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
- [17] https://mm.ece.ubc.ca/Polypyrrole_Depositions (pristup:29.07.2018.)
- [18] http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf (pristup:29.07.2018.)

- [19] MadunaValkaj K., Priprava i karakterizacija heterogenih katalizatora za obradu otpadne vode, Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
- [20] Colmenares J.C., R. Luque, J.M.Campelo, F. Colmenares, Z. Karpiński. and A.A.Romero, Nanostructured Photocatalysts and Their Applications in the Photocatalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass: An Overview, *Materials*, **2** (2009) 2228-2258
- [21] F. Jović ., Tomašić,V., Heterogena kataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kemijska industrija*, **60**, (2011.) 387-40
- [22] F. Maria Drumond Chequer, D. Junqueira Dorta and D. Palma de Oliviera, Azo Dyes and their metabolites: Does the discharge of the azo dye into the water bodies represent human and Ecological risk?, *Advances in Treating Textile Effluent*, InTech, Brazil, 2011
- [23] M.N.Chong, B.Jin,C.W.K.Chow, C.Saint, Recent development in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water research*, **44** (2010) 2997-3027
- [24] A.Jovanović, Sinteza katalizatora na bazi nanostrukturnog TiO₂ i fotokatalitička primjena za uklanjanje/transformaciju izabranog pesticida, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, 2014.
- [25] D.Vujević, Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijski procesa, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007, 44-45.
- [26] R.L.Dorste, Theory and practice of water and wastewater treatment , John Wiley and Sons, New York, SAD, 1997., str.625-628.
- [27] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 80/13
- [28] V.Sambolek, Učinkovitost razgradnje 17-β estradiola u vodi UV-A/FeZSM5 procesom, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu (2015)
- [29] http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2012/pharmaceuticals/en/ (pristup:02.08.2018.)
- [30] V.Brlečić, Fotooksidativna razgradnja diklofenaka u vodenom mediju, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu (2014)
- [31] Y. S.Ang, Tinia, I. M. G., Suraya, A. R., Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Applied Catalysis A: General*, **389** (2010.) 1-8
- [32] Škorić I., Molekularna spektroskopija, Fakultet kemijskog inženjerstva i

tehnologije, Zagreb 2016./2017.

[33] Gunzler, H., Gremlich, H.U., Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb (2006) 53-59

[34] T. Gazivoda Kraljević, Određivanje strukture organskih spojeva, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017

[35] A.Heeger, A.G.MacDiarmid, H.Shirakawa, Conductive polymers, The Royal Swedish Academy of Science, 2000. str. 1-16

[36] Mršić, G., Žugaj S Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX). Policijska i sigurnost 2007; 3-4:179-200.

[37] T. Kovačić, B. Andričić, Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.

[38] Cornell, R. M., Schwertmann, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, 2 ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

[39] Klug, H.P. and Alexander, L.E. (1974) X-Ray Diffraction Procedures. 2nd Edition, Wiley, New York, (1974) 302-303.

[40] J. Rubio, J. L. Oteo, M. Villegas and P. Duran, Characterization and sintering behaviour of submicrometre titanium dioxide spherical particles obtained by gas phase hydrolysis of titanium tetrabutoxide, J. Chi. Chem. Soc., **32** (1997) 643-652

[41] B. Erdem, R.A. Hunsicker, G.W. Simmons, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation, Langmuir **17**, **9** (2001) 2664-2669

[42] M. M. Kamrannejad, A. Hasanzadeh, N. Nosoudi, L. Mai, A. A. Babaluo, Photocatalytic Degradation of Polypropylene/TiO₂ Nano-composites, Materials Research, **17** (2014), 1039-1046

[43] S. Radhakrishnan, N. Sonawane and C. R. Siju, Epoxy powder coatings containing polyaniline for enhanced corrosion protection, Progress in Organic Coatings, **64** (2009) 383-386

[44] K. Saravanan, S. Sathiyarayan, S. Muralidharan, S. S. Azim and G. Venkatachari, Performance evaluation of polyaniline pigmented epoxy coating for corrosion protection of steel in concrete environment, Progress in Organic Coatings, **59** (2007) 160-167

[45] T. Dai, X. Yang and Y. Lu, Conductive composites of polypyrrole and sulfonic-functionalized silica spheres, Material Letters, **61** (2007) 3142

- [46] R. Turcu, D. Bica, L. Vekas, N. Aldea, D. A. Macovei, O. Pana, O. Marinica, R. Grecu, C. V. L. Pop, Synthesis and characterization of nanostructured polypyrrole-magnetic particles hybrid material, *Romanian Reports in Physics*, **58** (2006) 359–367
- [46] Hasoon Salah Abdulla, Abdullah Ibrahim Abbo, Optical and Electrical Properties of Thin Films of Polyaniline and Polypyrrole, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7(2012)10666 -10678
- [47] Yoshiyuki Ogihara, Hiroshi Yano, Takahiro Matsumoto, Donald A. Tryk, Akihiro Iiyama, Hiroyuki Uchida, In Situ FTIR Analysis of CO-Tolerance of a Pt-Fe Alloy with Stabilized Pt Skin Layers as a Hydrogen Anode Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells,
- [48] S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1984., str. 158
- [49]. Sun Z., Forsling W., Rönngren L., Sjöberg S., Surface reaction in aqueous metal sulfide systems. 1. Fundamental surface reactions of hydrous PbD and ZnS, *Int. J. Miner. Process.* **33** (1991) 83.

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

- Ime i prezime: Daria Dronjak



Obrazovanje

- 2016.- 2018. Diplomski studij- Ekoinženjerstvo
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu
- 2012.- 2016. Preddiplomski studij- Ekoinženjerstvo
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu
- 2004.- 2009. Srednja škola Bjelovar- Jezična gimnazija

Dodatno obrazovanje

- 2014. Stručna praksa, INA – odjel za analizu sirove nafte i naftnih derivata
- 2014. Škola stranih jezika, Vodnikova

Strani jezici

- engleski jezik, u govoru i pismu (izvrsno)
- njemački jezik, u govoru i pismu (dobro)

Informatičke sposobnosti

- Microsoft Word, Excel, PowerPoint, te programski paketi Mathematica, Matlab i Scientist