

# Ispitivanje efikasnosti PEDOT/TiO<sub>2</sub> kompozitnog fotokatalizatora pri različitom opterećenju voda onečišćenih Acid Blue 25 bojilom

---

Posedi, Tina

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:175369>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-04**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tina Posedi

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tina Posedi

**ISPITIVANJE EFIKASNOSTI PEDOT/TiO<sub>2</sub>  
KOMPOZITNOG FOTOKATALIZATORA PRI  
RAZLIČITOM OPTEREĆENJU VODA ONEČIŠĆENIH  
ACIDBLUE 25 BOJILOM**

ZAVRŠNI 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, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

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

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

Zagreb, rujan 2017.

### *Zahvala*

*Zahvaljujem prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murđić na odabiru teme, pomoći i podršci tijekom izrade završnog rada. Također, zahvaljujem dr. sc. Zvonimiru Katančiću na utrošenom vremenu, savjetima i vodstvu prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela kao i pri pisanju rada.*

*Najveća hvala mojoj obitelji, dečku i svim prijateljima na potpori i strpljenju koje su mi pružili za čitavo vrijeme mog studiranja.*

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

***ISPITIVANJE EFIKASNOSTI PEDOT/TiO<sub>2</sub> KOMPOZITNOG  
FOTOKATALIZATORA PRI RAZLIČITOM OPTEREĆENJU VODA  
ONEČIŠĆENIH ACIDBLUE 25 BOJILOM***

**SAŽETAK**

Fotokataliza je jedna od kemijskih metoda obrade otpadnih voda koje su često opterećene raznim organskim spojevima. Proces fotokatalize uključuje razgradnju onečišćenja uz prisutnost fotokatalizatora pod utjecajem svjetlosti. Jedan od najčešćih fotokatalizatora je TiO<sub>2</sub>, ali zbog široke zabranjene zone aktivan je samo pod UV svjetlom. Kao aktivatori TiO<sub>2</sub> koriste se elektrovodljivi polimeri koji imaju malu širinu zabranjene zone i zbog toga apsorbiraju vidljivi dio zračenja te proširuju fotokatalitičku aktivnost u vidljivi dio spektra.

U radu su sintetizirani nanokompozitni fotokatalizatori elektrovodljivog polimera poli(3,4-etilendioksitiofen) i titanijevog oksid (PEDOT-TiO<sub>2</sub>) metodom kemijske oksidacijske polimerizacije uz prisutnosti FeCl<sub>3</sub> kao oksidansa. Omjeri EDOT-a i TiO<sub>2</sub> prilikom sinteze bili su 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:10 i 1:20 zbog čega nastali kompoziti imaju različiti sastav. Sintetizirani fotokatalizatori karakterizirani su mjerenjem elektrovodljivosti metodom četiri točke i ispitivanjem morfološke strukture pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Fotokatalitička aktivnost ispitana je praćenjem razgradnje AcidBlue 25 bojila ( $\gamma = 30$  mg/L) u vodi uz prisutnost simuliranog Sunčevog zračenja i određivanjem apsorbancije na UV/ViS spektrofotometru. Nanokompozitni fotokatalizator PEDOT-TiO<sub>2</sub> omjera 1:20 upotrijebljen je za određivanje fotokatalitičke aktivnosti i ukupnog organskog ugljika (TOC) za različite koncentracije AB25 bojila (20, 30, 40, 60 mg/L).

Rezultati ispitivanja pokazali su da se povećanjem koncentracije AcidBlue 25 bojila smanjuje fotokatalitička aktivnost nanokompozitnog fotokatalizatora PEDOT-TiO<sub>2</sub> omjera 1:20. Također, smanjuje se i prividna brzina razgradnje.

**Ključne riječi:** otpadne vode, fotokataliza, poli(3,4-etilendioksitiofen), kompozitni fotokatalizator, AcidBlue 25 bojilo

## ***TESTING THE EFFICIENCY OF PEDOT/TiO<sub>2</sub> COMPOSITE PHOTOCATALYST AT DIFFERENT LOAD OF ACIDBLUE 25 DYE CONTAMINANT IN WATER***

### **SUMMARY**

Photocatalysis is one of the chemical methods used for treatment of wastewaters, usually loaded with different organic compounds. Photocatalysis process involves pollutant degradation in the presence of the photocatalyst under light irradiation. Most widely used photocatalyst is TiO<sub>2</sub>, but because of its wide band gap it is active only under UV light. Conductive polymers have low band gap, they absorb visible light irradiation and therefore can be used as TiO<sub>2</sub> activator, extending its activity to visible part of the spectrum.

In this work the nanocomposite photocatalysts of conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and titanium oxide (PEDOT-TiO<sub>2</sub>) were synthesized with FeCl<sub>3</sub> oxidant by chemical oxidative polymerization. Composites were synthesized with ratios of EDOT:TiO<sub>2</sub> during synthesis of 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:10 and 1:20 which resulted in different composition of obtained photocatalysts. They were characterized by measuring the conductivity with four point probe test and determination of morphological structure by scanning electron microscope (SEM). The photocatalytic activity was investigated by monitoring the removal of AcidBlue 25 dye ( $\gamma = 30$  mg/L) in water under the simulated solar irradiation and by determining absorbance on the UV/Vis spectrophotometer. Nanocomposite photocatalyst PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:20 was used to determine photocatalytic activity and total organic carbon (TOC) for different concentrations of AB25 dye (20, 30, 40, 60 mg/L).

The results showed that higher concentration of AcidBlue 25 dye caused lower photocatalytic activity of nanocomposite photocatalyst PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:20. The apparent rate of degradation was also decreasing.

**Key words:** wastewaters, photocatalyst, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), composite photocatalyst, AcidBlue 25 dye

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA</b> .....	<b>2</b>
2.1.1. Onečišćivala vodenog okoliša .....	2
2.1.2. Organska bojila .....	4
<b>2.2. METODE OBRADE OTPADNIH VODA</b> .....	<b>7</b>
2.2.1. Fotokataliza .....	8
2.2.2. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora .....	10
2.2.3. Oksidacijski procesi u pročišćavanju otpadnih voda .....	12
2.2.4. Titanijev oksid .....	13
2.2.5. Vodljivi polimeri .....	15
<b>2.3. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA</b> .....	<b>20</b>
2.3.1. Elektrovodljivost .....	20
2.3.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) .....	21
2.3.3. Fotokatalitička aktivnost .....	22
2.3.4. UV/ViS spektroskopija .....	23
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1. MATERIJALI</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2. SINTEZA PEDOT/TiO<sub>2</sub> FOTOKATALIZATORA</b> .....	<b>26</b>
<b>3.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST</b> .....	<b>28</b>
3.3.1. Adsorpcija .....	29
3.3.2. Ukupni organski ugljik .....	29
<b>3.4. METODE KARAKTERIZACIJE</b> .....	<b>30</b>
3.4.1. Elektrovodljivost .....	30
3.4.2. Pretražna elektronska mikroskopija .....	31
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>32</b>
<b>4.1. ELEKTROVODLJIVOST</b> .....	<b>32</b>
<b>4.2. SEM ANALIZA</b> .....	<b>33</b>
<b>4.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST</b> .....	<b>35</b>
4.3.1. UV/ViS spektroskopija .....	35
4.4.2. Ukupni organski ugljik (TOC) .....	37
<b>5. ZAKLJUČCI</b> .....	<b>39</b>
<b>6. LITERATURA</b> .....	<b>40</b>
<b>7. ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>43</b>

## 1. UVOD

Nagli i snažni tehnološki razvitak sa sobom nosi veliku količinu pozitivnih, ali i negativnih posljedica. Negativni učin posebno se odražava na okoliš, pri čemu onečišćenje vode, tla i zraka predstavljaju problem na globalnoj razini. Svakodnevno nastaju velike količine otpada, čijim se odlaganjem i ispuštanjem u okolinu ona direktno onečišćuje. Svakim ispuštanjem industrijskih i komunalnih voda u okoliš ugrožava se pitka voda, koja je jedan od osnovnih preduvjeta za život. U svrhu očuvanja vodenog okoliša i sprječavanja njegovog još većeg onečišćenja otpadne se vode moraju pročišćavati.

Procesi pročišćavanja dijele se na biološke, fizikalne, mehaničko-fizikalne i kemijske. Posebnu primjenu imaju kemijske metode zbog dobre efikasnosti i ekološke prihvatljivosti. One omogućavaju potpunu mineralizaciju organskog onečišćenja do ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) i vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Fotokataliza kao jedna od takvih metoda predstavlja proces razgradnje organskog onečišćenja uz prisutnost fotokatalizatora. U posljednje vrijeme često se kao fotokatalizatori upotrebljavaju poluvodiči, poput titanijevog oksida ( $\text{TiO}_2$ ) ili cinkovog oksida ( $\text{ZnO}$ ). Svoju katalitičku aktivnost pokazuju pod utjecajem UV zračenja, prilikom čega dolazi do pomaka elektrona iz valentne u vodljivu vrpce. Kako Sunčevo zračenje sadrži malen udio UV zračenja, prijelaz elektrona nije moguć pod djelovanjem Sunčeve svjetlosti. Za rješenje tog nedostatka poluvodiči se dopiraju vodljivim polimerima s kojima tvore nanokompozitni fotokatalizator. Vodljivi polimeri, nakon aktivacije pod vidljivim dijelom Sunčevog zračenja, predaju elektron iz svoje valentne vrpce u vodljivu vrpce poluvodiča i omogućuju njegovo fotokatalitičko djelovanje. Aktivirani  $\text{TiO}_2$  sudjeluje u nastajanju hidroksilnih radikala ( $\text{HO}\cdot$ ), koji su puno efikasniji za razgradnju organskih tvari od drugih oksidacijskih vrsta (ozona, klora, atomiziranog kisika).

Cilj rada bio je dopirati poluvodič  $\text{TiO}_2$  s vodljivim polimerom poli(3,4-etilendioksitioefnom) (PEDOT-om) te ispitati njegovu fotokatalitičku sposobnost razgradnje vodenih otopina onečišćenih različitim koncentracijama AcidBlue 25 bojila.



## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. ONEČIŠĆENJE VODENOG OKOLIŠA**

Smanjenje kakvoće vode uzorkovano dodatkom otpadnih tvari predstavlja onečišćenje vodenog okoliša. Kako otpadne tvari mogu biti različitog podrijetla, onečišćenje je ozbiljan svjetski problem, kojem se tijekom prošlosti i danas pridavala te se pridaje sve veća pažnja. Svakog se dana u svjetske vode ispušta oko 2 milijuna tona kanalizacije, industrijskog i poljoprivrednog otpada različitog sadržaja. Velik problem predstavlja i nedostatak adekvatnog kanalizacijskog sustava koji onečišćuje vodeni okoliš. Prema procjeni UN-a oko 2,5 milijarde ljudi živi u područjima bez kanalizacijskog sustava ili nije spojeno na isti. [1] Vodeni okoliš onečišćuje se putem različitih tvari i spojeva koji ga direktno ili indirektno zagađuju. Tvari organskog podrijetla uzrokuju pojačani rast aerobnih algi i iscrpljuju kisik iz vode, radioaktivne tvari ispuštene u vodu uzrokuju pomor vodenih životinja dok suspendirane čestice utječu na prodiranje svjetla u vodu i remete rast biljaka i mikroorganizama kojima je svjetlost potrebna za fotosintezu. Određene industrije, kao što su kemijske, tekstilne i prehrambene su već oko 70.ih godina prošlog stoljeća počele brinuti o ispuštanju organskih tvari u okoliš i reducirati iste. Stoga je do danas postignut velik napredak u tom pogledu. Za suzbijanje i redukciju onečišćenja uzrokovanih kemijskim tvarima, koja utječu na ekologiju i ljudsko zdravlje ("nova onečišćivala"), još se traže optimalne tehnologije i načini.[2]

#### **2.1.1. Onečišćivala vodenog okoliša**

Onečišćivala vodenog okoliša dijele se prema načinu dospijanja u okoliš; prirodni i androgeni te prema načinu ispuštanja u vodu; točkasto i difuzno. Difuzno onečišćenje označava ispuštanje onečišćivala u vodu u velikim količinama, tako da se ona rasprše na većem području. Njihovi izvori teško se detektiraju, a daljnje sprečavanje onečišćenja zahtjeva unos promjena u način upotrebe i upravljanje zemljištem. Ako se onečišćivala ispuštaju u vodu na točno određenom mjestu, govori se o točkastom onečišćenju. U tablici 2.1. navedeni su primjeri onečišćivala koja uzrokuju točkasto ili difuzno onečišćenje. Nakon što se pronađe izvor tog onečišćenja potrebna je sanacija i obrada otpusnih ispusta. [2]

**Tablica 2.1** Izvori onečišćenja i moguća onečišćivala vodenog okoliša[2]

PRIMJERI IZVORA ONEČIŠĆENJA	VRSTE IZVORA	MOGUĆA ONEČIŠĆIVALA
Ispust iz postrojenja za obradu kanalizacijskih voda	točkasti	dušik, fosfor, postojana organska onečišćivala, nova onečišćivala, patogeni organizmi, otpad, tvari koje smanjuju udio kisika, suspendirane i istaložene čestice
Obrada industrijskih ispusta	točkasti	dušik, suspendirane čestice, različite kemikalije
Industrijski procesi	točkasti	Širok raspon kemikalija
Odlagališta otpada	točkasti	dušik, amonijak, različite kemikalije
Uporaba pesticida	difuzni	Širok raspon kemijskih spojeva
Otpada s farmaisilaža	točkasti / difuzni	dušik, fosfor, tvari koje smanjuju udio kisika, patogeni organizmi, suspendirane i istaložene čestice, nova onečišćivala
Obrađivanje tla	difuzni	tlo, dušik, fosfor
Poljoprivredna gnojiva	difuzni	dušik, fosfor
Elektrane	difuzni	dušik, sumpor, živa, toplinsko onečišćenje
Istjecanje iz septičkih jama	točkasti	fosfor, tvari koje smanjuju udio kisika, patogeni organizmi, suspendirane i istaložene čestice

Kod indirektno fotolize se onečišćivalo transformira zbog prijenosa energije s prirodnih fotosjetljivih spojeva ili uslijed reakcije s nepostojanim oksidansima i peroksi radikalima. Tako, nastali produkti mogu zadržati ista svojstva kao i početno onečišćivalo, mogu biti toksičniji ili izgubiti aktivnost ili toksičnost.[2] Razvojem tehnologije i industrije u posljednjih nekoliko godina pojavljuju se takozvana nova onečišćivala. Ona se definiraju kao kemijske tvari prirodnog ili sintetskog podrijetla, koje svojim ulaskom u okoliš utječu na ekologiju i/ili ljudsko zdravlje. Prema svom podrijetlu kategoriziraju se u dvadeset razreda, od kojih su najznačajniji farmaceutici (veterinarski lijekovi, steroidi, hormoni), pesticidi, sufraktanti, perfluorirani spojevi, industrijski aditivi, sredstva za osobnu njegu, nanomaterijali. Nova onečišćivala ulaze u okoliš zbog neprimjerenog odlaganja industrijskog i poljoprivrednog otpada, curenjem

iz farmaceutskih tvrtki ili jednostavno slučajnim proljevanjem. Kada uđu u vodeni okoliš mogu se široko rasprostraniti i akumulirati u ljudskom i životinjskom tkivu i štetno djelovati na zdravlje. [3]

### 2.1.2. Organska bojila

Bojila su tvari koje imaju sposobnost selektivne apsorpcije svjetlosti u vidljivom dijelu spektra (400-700 nm) te mogućnost bojanja različitih materijala na način da s njima tvore kemijsku vezu ili se na njih vežu fizičkim vezama. Do druge polovice 19. stoljeća koristila su se prirodna bojila, poput anorganskih soli, prirodnih spojeva iz biljaka (indigo), puževa. Razvoj industrijske proizvodnje bojila započinje 1856. godine kada je engleski znanstvenik Perkin u suradnji s njemačkim znanstvenikom Hoffmanom sintetizirao prvo organsko sintetsko bojila, *Mauvein*. Daljnji razvoj industrije bojila, tijekom 9. i 20. stoljeća prateo tkrića osnovnih kromogenih bojila zbog uvođenja sintetskih vlakana (naylona, poliestera, poliakrilonitrila). Istraživanja novih tipova reaktivnih bojila nisu stala ni danas, nego i dalje postoji značajna aktivnost u razvoju bojila za njihovu primjenu u suvremenim tehnologijama, pogotovo u tiskarskoj industriji. Istraživanje kemijske strukture organskih bojila seže u 1868. godinu kada su Graebe i Liebermann otkrili da su sva bojila građena od dvostrukih konjugiranih veza. 1876. godine Witt je razvio prvu opsežnu teoriju temeljenu na empiriji. On je pretpostavio da su bojila obojena zbog prisutnosti nezasićenih grupa, koje je nazvao kromoforima, a kemijske spojeve koje sadrže samo kromofore, kromogenima. Kromofori su povezani u sustav konjugiranih dvostrukih veza.[4] Najvažnije kromoforne grupe su: etilenska (-C=H-), azometinska (-N=CH-), azo (-N=N-), karbonilna (-C=O), nitrozo (-N=O-), azoksi (-N=N-O-), nitro (-NO<sub>2</sub>) i antrakinonska (-C=O-). Kromogeni su zapravo obojene tvari koje nemaju afinitet prema tekstilnom ili nekom drugom materijalu. Iz tog se razloga oni ne mogu upotrebljavati za bojanje. Kromogen postaje tehnički upotrebljivo bojilo kada mu se osim kromoforne grupe doda auksokromna grupa. To je polarna grupa, npr. amino (-NH<sub>2</sub>) ili hidroksilna grupa (-OH) koja ima dvostruki utjecaj; uzrokuje pomak u vidljivom dijelu spektra (promjena nijanse bojila od žute do zelene boje preko narančaste, crvene ljubičaste i modre) i omogućava da se bojilo veže na materijal. Da bi bojilo bilo topljivo u vodi, ono mora sadržavati

hidrofilne grupe (npr. karboksilnu (-COOH) ili sulfonsku (-SO<sub>3</sub>H) koje će se vezati s vodom.[4,5]

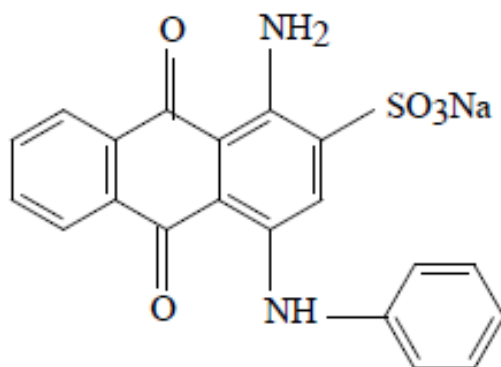
Primjena organskih sintetskih bojila može se podijeliti s obzirom na materijale koji se boje ili pak na grane znanosti, industrije ili tehnologije u kojima se bojila primjenjuju. Tako, prema područjima primjene bojila su podijeljena u četiri skupine: tekstilna, ne-tekstilna, optička i funkcionalna bjelila. Ta je podjela prikazana u tablici 2.2. gdje su navedena i neka od osnovnih obilježja i primjena pojedinih grupa bojila.[4]

**Tablica 2.2.** Područje primjene organskih sintetskih bojila[4]

GRUPA BOJILA	OBILJEŽJE	PRIMJENA
<b>Tekstilna</b>	Bojenje prirodnih i sintetskih vlakana	Pamuk, vunavira, poliester, acetat, poliakril, poliamid...
<b>Ne-tekstilna</b>	Bojenje različitih materijala	koža, krzno, kosa, papir, hrana, fotografija, indikatori, guma, plastične mase, premazi, slikarske boje, ulja, masti, voskovi, tinte, tuševi, krede, kozmetički i farmaceutski proizvodi
<b>Funkcionalna</b>	UV i IR aktivne molekule posebno dizajnirane za primjenu u visokim tehnologijama	Slikovne tehnologije, laser tisak i fotokopiranje, ink jet tisak, termički tisak, solarne ćelije, fluorescentni senzori, primjena u medicini (fotodinamička terapija)
<b>Optičkabjelila</b>	Slabo ili ne obojeni organski spojevi koji u otopini ili na supstratu apsorbiraju UV svjetlo (300-400 nm) i reemitiraju većinu apsorbirane energije kao plavo fluorescentno svjetlo (400-500 nm)	primjena u industrijama tekstila, deterdženata, papira, plastike i sintetskih vlakna

Danas je na tržištu poznato i dostupno oko deset tisuća različitih bojila, klasificiranih prema svojem podrijetlu. Tako postoje prirodna i sintetska bojila. Prirodna se dijele s obzirom na podrijetlo (biljna, životinjska i mineralna). U današnje vrijeme njihova je primjena skoro u potpunosti zamijenjena sintetskim bojilima. Ona se dijele prema svojoj kemijskoj strukturi i području primjene, pri čemu se međusobno te dvije podjele

preklapaju. Kemijska klasifikacija podrazumijeva svrstavanje bojila prema kromofornim grupama koje su prisutne u strukturi molekule bojila. Najpoznatija organska bojila iz te skupine su azo bojila. Njih karakterizira jedna ili više azo skupina (-N=N-) koje se nalaze unutar benzenskog ili naftalenskog prstena. Sadrže hidroksilne, sulfonske ili amino skupine kao auksokromne skupine. Kao produkt razgradnje tih bojila mogu nastati kancerogeni aromatski amini.[6] Prema primjeni, iza azo bojila, nalaze se antrakinonska bojila. To su supstituirani ili kondenzirani derivati antrakinona s karbonilnom skupinom kao kromoforom. Kao auksokromne skupine sadrže amino ili hidroksilnu skupinu ili pak njihove supstituirane oblike poput NHR, NR<sub>2</sub>, OR. Uvođenje auksokroma u bezbojni antrakinon daje spojeve različitih obojenja. Antrakinonska bojila nalaze se u kiselim, baznim, disperznim, moćilskim, alkoholnim i reduktivnim primjenskim skupinama. Primjer kisele primjenske skupine je bojilo AcidBlue 25, čija je struktura prikazana na slici 2.1.[4]



**Slika 2.1.** Kemijska struktura AcidBlue 25 antrakinonskog bojila[4]

Prema području primjena sintetska se bojila dijele na ona topljiva u vodi (bazna, kisela, reaktivna, metalkompleksa, direktna ili supstrantivna), na ona netopljiva u vodi (redukcijska, disperzna, pigmentna, boje i lakovi) i na ona bojila koja se grade na vlaknu (oksidacijska, bojila za fotografije u boji).[7]

## 2.2. METODE OBRADNE OTPADNIH VODA

Otpadne vode su vode koje su onečišćene nakon upotrebe, a ovisno o području primjene (komunalne, industrijske), razlikuju se vrste onečišćenja koje sadrže. U svrhu očuvanja okoliša, a i nas samih, otpadne se vode prije ispuštanja u okoliš moraju obraditi tako da postanu bezopasne za život i ljudsko zdravlje te naravno, za okoliš. Način na koji će se otpadna voda obraditi ovisi o njezinoj količini, sastavu i mogućnosti ponovne upotrebe. Metode obrade dijele se na primarne, sekundarne i tercijarne, pri čemu se njima mogu ovisno o potrebi dodati i prethodni i napredni stupnjevi obrade (tablica 2.3.). [8]

**Tablica 2.3.** Podjela sustava za obradu otpadnih voda[8]

Redoslijed stupnja obrade	Svrha stupnja obrade	Obrada	Glavna onečišćenja	Klasifikacija mehanizma obrade
<b>PRETHODNI</b>	Zaštita sljedećih procesa	Uklanjanje otpadarešetke i pjeskolov	drvo, kamenje, papir, šljunak	fizikalni
<b>PRVI (PRIMARNI)</b>	Ispuštanje efluenta u neosjetljiv recipijent i priprema za sekundarni	taloženje u primarnom taložniku; taloženje uz flokulante	suspendirane tvari, teški metali, fosfor, biorazgradive organske tvari	Fizikalni fizikalni-kemijski
<b>DRUGI (SEKUNDARNI)</b>	Obrada za ispuštanje u većinu recipijenata	Aktivni mulj, biološki filtri, anaerobno, koagulacija i flokulacija	Organska tvar organska tvar organska tvar suspendirana tvar, dušik i fosfor	biološki biološki biološki fiz-kemijski fiz., biol., kem.
<b>TREĆI (TERCIJARNI)</b>	ispuštanje u "osjetljive" vode	filtracija, dezinfekcija (Cl <sub>2</sub> , ozon)	Suspendirane tvari, patogeni mikroorganizmi	fizikalni kemijski
<b>NAPREDNI</b>	Uklanjanje specifičnih oštećenja	ionska izmjena, membranska filtracija, adsorpcija	dušik, metali; anorganske tvari; nerazgradive organske tvari	kemijski; fizikalni; fizikalni

Ukoliko otpadna voda sadrži krute i velike čestice moguće je mehaničkom obradom (pomoću hvatača, rešetki, mreža) ukloniti i spriječiti začepljenje sustava u kojim se ona dalje obrađuje. To je takozvana predobrada otpadne vode.[9] Organske i anorganske taložne i plutajuće tvari uklanjaju se fizikalno-kemijskim procesima sedimentacije i

flotacije u prvom (primarnom) koraku obrade otpadnih voda. Na taj se način uklanja između 50 i 70 % ukupno suspendiranih tvari te oko 65 % prisutnih masti i ulja. Ukloni se i dio organskog dušika, fosfora te teški metali koji su vezani za krute tvari. U sljedećem se stupnju obrade pomoću mikroorganizama smanjuju organska onečišćenja. Koriste se filtri s nasađenim mikroorganizmima, rotirajući biološki reaktori i procesi s aktivnim muljem. Tercijarni stupanj obrade uključuje primjenu kemijskih procesa (oksidacijski i/ili napredni oksidacijski procesi) pomoću kojih se uklanjaju otopljene organske i anorganske tvari, bakterije, virusi te suspendirane tvari. [10]

### **2.2.1. Fotokataliza**

Fotokataliza kao pojam uveden je 1930. godine i podrazumijevao je sve pojave vezane uz fotokemiju i fotokatalizu. S vremenom su se interesi znanstvenika na tom području sve više povećavali, što je olakšalo razlikovanje pojmova fotokemije i fotokatalize. Fotokataliza se definira kao promjena u kinetici kemijske reakcije prouzročena svjetlošću u kontaktu s aktivnim tvarima (fotokatalizatorima). Fotokatalizator je tvar koja nakon apsorpcije svjetlosti sudjeluje u kemijskoj pretvorbi reaktanta, pri čemu nastaju reakcijski međuprodukti, a sam fotokatalizator ostane nepromijenjen. Kao fotokatalizatori najčešće su u upotrebi poluvodiči poput titanijevog oksida ( $\text{TiO}_2$ ), cinkovog oksida ( $\text{ZnO}$ ), cinkovog sulfida ( $\text{ZnS}$ ), željezovog (III) oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). [11] Fotokatalitičke reakcije mogu biti homogene i heterogene, pri čemu se veća pažnja u proučavanju pridaje heterogenim reakcijama zbog veće primjene (proces obrade pročišćavanja zraka, vode, organska sinteza). [12] Kod heterogene fotokatalize kao fotokatalizatori primjenjuju se tvari u krutom agregatnom stanju, poput metala ili poluvodiča, koji djeluju na reaktante u tekućem ili plinovitom agregatnom stanju. Pri proučavanju kinetike takvih reakcija koriste se osnovna razmatranja koja vrijede i kod uobičajenih reakcija s čvrstim katalizatorima uz dodatak određenih specifičnosti fotokatalitičkog procesa. Fotokatalizator se, prema tome, tijekom fotokatalitičke reakcije ne mijenja, a nužan proces koji se javlja je adsorpcija, odnosno kemisorpcija. Heterogeni fotokatalitički sustav uključuje sljedeće stupnjeve:

- 1) prijenos reaktanata iz mase fluida međufaznom difuzijom do površine katalizatora

- 2) apsorpcija UV zračenja na površini fotokatalizatora i nastajanje parova elektron- šupljina
- 3) fizička adsorpcija ili kemisorpcija reaktanta na aktivnom centru fotokatalizatora gdje dolazi do kidanja međumolekulskih veza i stvaranja veze s aktivnim centrom na površini katalizatora.
- 4) reakcija na površini katalizatora
- 5) desorpcija produkata s površine katalizatora; oslobađanje aktivnih centara na površini fotokatalizatora za omogućavanje njegovog daljnjeg djelovanja
- 6) prijenos produkata s površine katalizatora u masu fluida međufaznom difuzijom

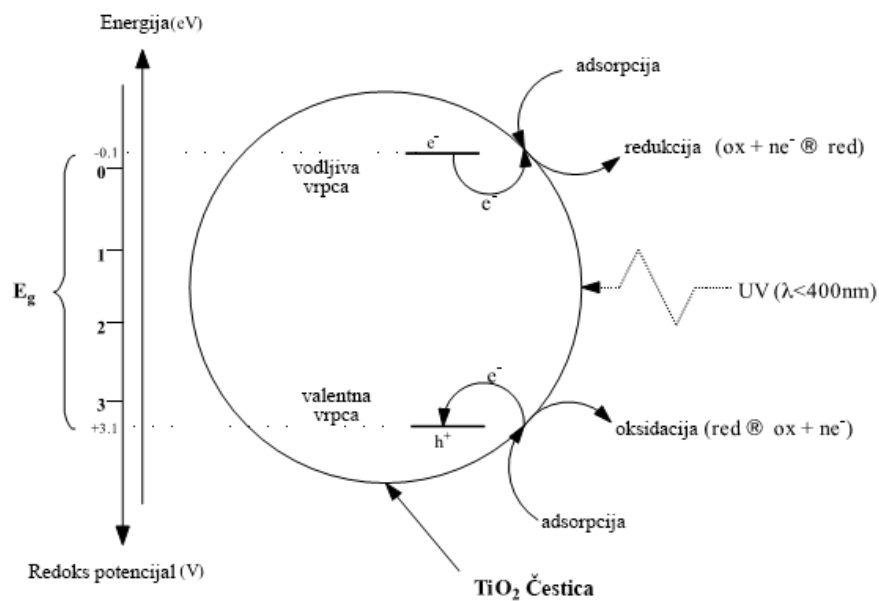
Na brzinu heterogene fotokatalize utječe niz uvjeta poput koncentracije i izvedba fotokatalizatora, kiselost/lužnatost medija, temperatura, značajke reaktanta te intenzitet i vrsta zračenja. Pri tom, fotokatalitička reakcija značajno zavisi o apsorpciji UV zračenja na površini fotokatalizatora. S porastom intenziteta zračenja raste brzina razgradnje onečišćivala. Priroda i vrsta zračenja ne utječu na mehanizam fotokatalitičke reakcije, odnosno širina zabranjene vrpce ne utječe na fotokatalitičku razgradnju u slučaju da je valna duljina zračenja dovoljna za svjetlosnu pobudu. Širina zabranjene zone primjenjivanih poluvodičkih fotokatalizatora je između 2,8 i 3,2 eV. Za to je područje najprikladnija valna duljina ultraljubičastog zračenja. Obično se zbog toga za procese fotokatalize upotrebljavaju UV lampe kontinuiranog zračenja s maksimumom valne duljine između 300 i 370 nm.[11] S druge strane, samo 5 % prirodnog Sunčevog svjetla sastavljeno je od UV zračenja, što dovodi do velikog smanjenja djelotvornosti fotokatalitičkih procesa.[13] Sunčeva se energija gubi refleksijom, transmisijom ili pretvorbom u toplinu. To su gubici koji su neizbježni pri svakoj fotokatalitičkoj razgradnji. Potrebna energija za fotokatalizu u području vidljivog zračenja dobije se simulacijom sunčevog zračenja korištenjem solarnih lampi. Osim izvora zračenja važan je i položaj zračenja, odnosno lampe. Bitno je osigurati jednoliku osvjetljenost ukupne površine fotokatalizatora.[11]

Zbog svoje jednostavnosti i niske cijene fotokataliza ima široku primjenu. Najznačajnija područja primjene odnose se na pročišćavanje zraka, obradu otpadnih voda, razgradnju organskih i anorganskih spojeva te uklanjanje metala u tragovima.[14]



### 2.2.2. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora

Princip aktiviranja poluvodiča kao fotokatalizatora tijekom fotokatalize može se objasniti preko njihove elektronske strukture. Poluvodiči imaju popunjenu valentnu vrpca (VB) i praznu vodljivu vrpca (CB), a vrpce su međusobno odvojene energetsom barijerom (energija zabranjene zone,  $E_g$ ). Za pobuđivanje i prelazak elektrona iz jedne u drugu zonu potrebno je dovesti određenu količinu energije koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone (slika 2.2.).[15]



**Slika 2.2.** Energija zabranjene zone i mehanizam katalitičkog djelovanja  $TiO_2$  fotokatalizatora[15]

Kada se poluvodič ( $TiO_2$ ) izloži djelovanju fotona čija je energije jednaka produktu Planckove konstante i frekvencije zračenja ( $h \cdot \nu$ ), koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone pripadnog poluvodiča, elektron ( $e_{CB}^-$ ) se pobuđuje i prelazi iz valentne u vodljivu vrpca, pri čemu nastaje šupljina ( $h_{VB}^+$ ) (1.0.).



Zaostale šupljine u valentnoj vrpci i pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci mogu reagirati s elektron donorima ili elektron akceptorima, koji su adsorbirani na površini poluvodiča ili može doći do rekombinacije i oslobađanja energije (1.1.). Par ( $e_{CB}^- - h_{VB}^+$ ), koji

nastane nakon pobuđivanja elektrona, može sudjelovati u prijenosu naboja na međupovršinu poluvodiča i otopine (ili plinske faze). U slučaju da je poluvodič inertan, a prijenos naboja na adsorbirane molekule stalan, oslobađa se energija, odnosno dolazi do egzotermnog procesa. Takav proces zove se heterogeni fotokatalitički proces. On se temelji na nastajanju parova elektron- šupljina unutar poluvodiča. Fotoinducirani elektroni i šupljine mogu migrirati na površinu poluvodiča. U slučaju da je na površini prisutan elektron akceptor A u reakciji njega s fotogeneriranim elektronima vodljive vrpce, nastat će  $A^-$  (1.2.), a šupljina može primiti elektron od molekule donora D koja se oksidira (1.3.).



Šupljine valentne vrpce mogu reagirati s adsorbiranom vodom na površini  $TiO_2$  kao elektron donorom (1.4.) ili s  $OH^-$  (1.5.) pri čemu nastaju hidroksilni radikali:



Elektron akceptor ( $O_2$ ) na površini fotokatalizatora reagira s elektronima vodljive vrpce (1.6) i pri tome nastaje superoksid radikal anion, tj. hidroperoksidni radikal (1.7.):



Razgradnja onečišćivala (S) može se odvijati indirektnom oksidacijom nastalim radikalima (1.8.) ili direktnom oksidacijom šupljinama na površini fotokatalizatora (1.9.).



Iz priloženih koraka fotokatalitičke razgradnje onečišćivala vidi se istovremeno odvijaju dvije reakcije; oksidacije na generiranoj površini i redukcija na generiranom elektronu u vodljivoj vrpci. Obje reakcije moraju biti dobro usklađene da ne dođe do

promjene samog katalizatora. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije krajnji produkti razgradnje su ugljikov dioksid i voda.[15, 16]

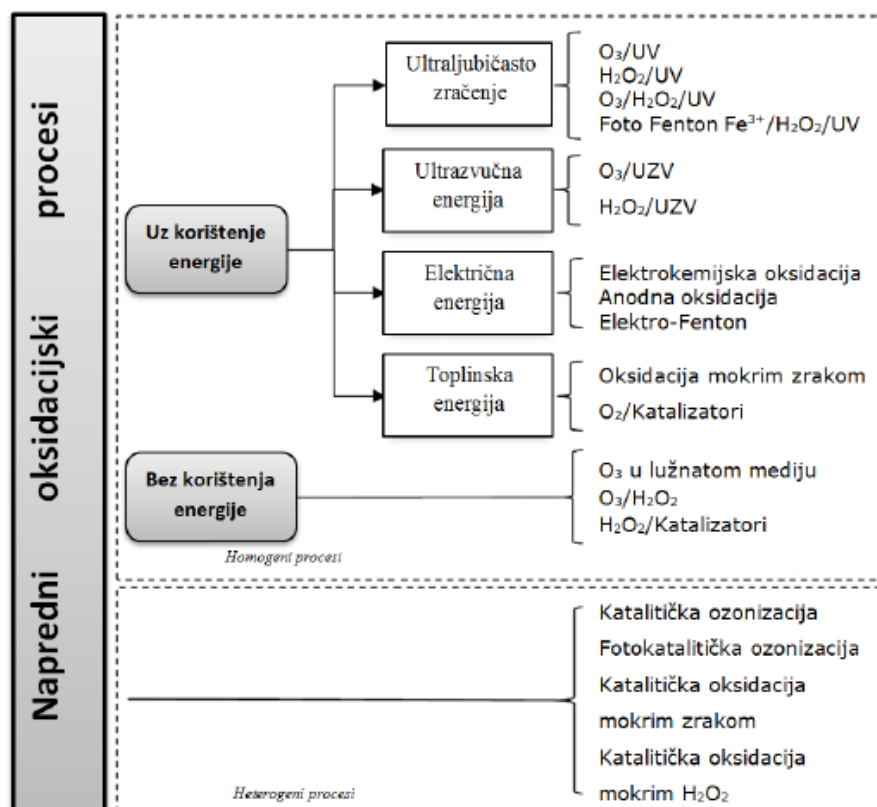
### 2.2.3. Oksidacijski procesi u pročišćavanju otpadnih voda

Oksidacijski procesi pročišćavanja otpadnih voda spadaju u kemijske postupke obrade. Oni mogu biti klasični i napredni. Klasični oksidacijski procesi koriste oksidacijsko sredstvo za razgradnju (oksidaciju) onečišćivala otpadnih voda.[17] U posljednje se vrijeme široko proučavaju i primjenjuju napredni oksidacijski procesi. To je zapravo skup tehnologija, koje upotrebljavaju različite oksidacijske tvari sa sposobnošću potpune mineralizacije organskih tvari (razgrađenje do  $\text{CO}_2$ ). Razgradnja onečišćivala temelji se na stvaranju hidroksilnih radikala ( $\text{HO}\bullet$ ), koji reagiraju s organskim tvarima. Nastali radikali puno su efikasniji od drugih oksidacijskih vrsta (tablica 2.4.).

**Tablica 2.4.** Indeks oksidacije nekih oksidansa u odnosu na klor[18]

Oksidans	Moć oksidiranja
Hidroksilni radikal	2,05
Atomizirani kisik	1,78
Ozon	1,52
Vodikov peroksid	1,31
Klor	1,00

Napredni oksidacijski procesi dijele se s obzirom na vrstu procesa; homogeni ili heterogeni. Homogeni se dalje razlikuju po energiji, odnosno je li za proces potrebno uložiti energiju ili nije. Detaljnija podjela prikazana je slikom 2.3.[18]



Slika 2.3. Podjela naprednih oksidacijskih procesa [18]

U slučaju da je koncentracija organskih tvari veća od 100 mg ugljika/ L, napredni oksidacijski procesi nisu djelotvorni. Zbog toga se ti procesi više upotrebljavaju za čišćenje onečišćenih prirodnih voda, a ne kao tehnologije za obradu industrijskih otpadnih voda. Glavna mana procesa je njihova visoka cijena i posebni zahtjevi s obzirom na korištenje vrlo reaktivnih kemikalija ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ). Također, velik dio troškova otpada i na izvore energije, poput UV lampa, radioaktivnih izvora. [18]

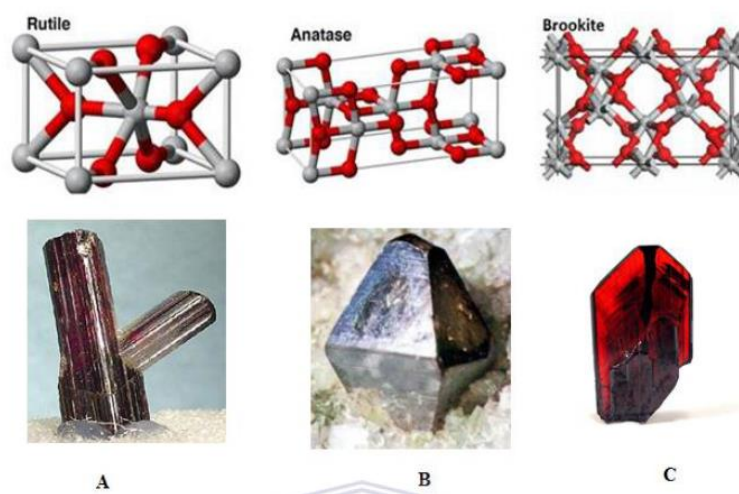
#### 2.2.4. Titanijev oksid

Titanijev dioksid ( $TiO_2$ ) je prirodan oksid titana, molekulske formule  $TiO_2$ . To je bezbojna krutina prikazana na slici 2.4. Tali sena temperaturi od 1830 °C, a vrije između 2500 °C i 3000 °C. [12]



**Slika 2.4.** Titanijev dioksid [12]

Najčešće se dobiva izdvajanjem iz titanijevog tetraklorida redukcijom ugljika. Stabilan je u vodenom, kiselom i lužnatom mediju. Javlja se u tri kristalne modifikacije, tetragonskoj (mineral rutil i anatas) i u romboedarskoj (mineral brukit). Kristalne strukture prikazane su na slici 2.5. Termodinamički gledano najstabilniji je rutil (pri svim temperaturama i srednjim vrijednostima tlaka), dok najveću fotokatalitičku aktivnost pokazuje anatas. On ima zabranjenu zonu od 3,2 eV, što odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja u UV dijelu spektra ( $\lambda = 384 \text{ nm}$ ).[12, 19]



**Slika 2.5.** Kristalne strukture  $\text{TiO}_2$  [12]

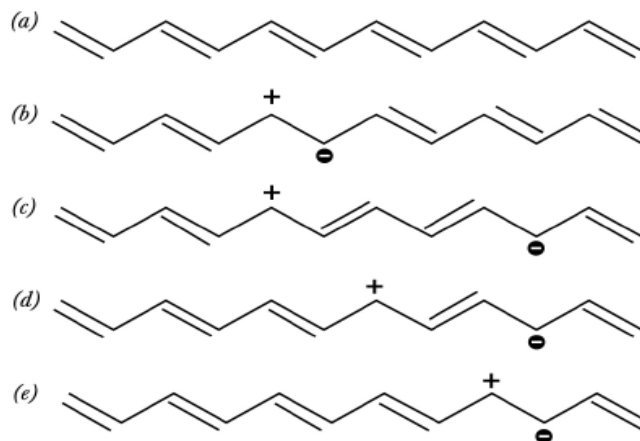
Anatas svoju fotokatalitičku sposobnost pripisuje rešetkastoj strukturi. Uspoređujući strukturu anatasa i rutila, anatas ima veću sposobnost izvijanja zahvaljujući O-Ti-O vezama. Zbog toga reducirana je i kristalna veza te su duže dimenzije samih ćelija. Rutil i anatas se mogu opisati preko lanaca  $\text{TiO}_6$  oktaedra. Svaki  $\text{Ti}^{4+}$  ion je omeđen

oktaedrom od šest  $O^{2-}$  iona. Kod rutila, oktaedar pokazuje maleno ortorompsko izobličenje, dok je kod anatasa značajno iskrivljen tako da mu je simetrija puno manja nego kod ortorombske faze. Udaljenost Ti-Ti veza je kod anatasa puno duža, a Ti-O kraća nego li kod anatasa. Kod strukture rutila, svaki je oktaedar u kontaktu sa susjednih deset oktaedara, a kod anatasa s osam susjednih oktaedara. Ta razlika u kristalnoj strukturi uzrokuje različita svojstva tih dviju modifikacija  $TiO_2$ . Najčešće korišteni fotokatalizator u zaštiti okoliša je upravo  $TiO_2$ , zbog velike fotokatalitičke aktivnosti, biološke i kemijske inertnosti, otpornosti na koroziju, lake dostupnosti, niske cijene i male toksičnosti. Prilikom osvjetljenja površine metalnog oksida odgovarajućom valnom duljinom, dolazi do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Tim prijelazom nastaju parovi elektron- šupljina koji imaju sposobnost reagiranja s drugim molekulama koje su adsorbirane na površini poluvodiča. Tako se stvaraju radikali koji su jaki oksidansi. Problem s korištenjem  $TiO_2$  u takvim procesima leži u tome što je za njegovo fotokatalitičko djelovanje potrebna UV svjetlost. Moguće je pomaknuti djelovanje u vidljivo područje spajanjem  $TiO_2$  s poluvodičima uske zabranjene zone, dopiranjem metalnim ili nemetalnim ionom i kodopiranjem s dva ili više iona. U novije vrijeme razvijena su dva pristupa koja rezultiraju fotokatalitičkom aktivnošću u vidljivom dijelu spektra. Jedan se odnosi na kompozite s  $TiO_2$  s ugljikom (aktivni ugljen, ugljične nanocjvčice, fuleren, grafit). Aktivacija tih kompozita svjetlošću iz vidljivog spektra proizlazi iz Ti-O-C ili Ti-C veza. Drugi pristup kombinira  $TiO_2$  s vodljivim polimerima, poput polianilina, politiofena, polipirol. Oni injektiraju elektrone u vodljivu vrpcu  $TiO_2$  i pokazuju visoku mobilnost naboja, stabilnost i biokompatibilnost. Sinteza C- $TiO_2$  ili vodljivi polimer- $TiO_2$  kompozita uključuje (foto)kemijske ili elektrokemijske metode ili sol/gel postupke pri povišenim temperaturama.[20] Osim u zaštiti okoliša,  $TiO_2$  svoju primjenu nalazi u kozmetičkim proizvodima (kreme za sunčanje, ruževi za usne, sapuni, paste za zube), farmaciji i prehrambenoj industriji (koristi se kao umjetno bojilo, bojilo za hranu E171).[19]

### **2.2.5 Vodljivi polimeri**

Vodljivi polimeri su organski spojevi s produženim  $\pi$  orbitalnim sustavom. Produžena konjugacija stvara put kroz koji se elektroni mogu pomicati s jednog kraja polimernog lanca na drugi, što ih čini električni vodljivim molekulama.[21] Do 80.ih godina prošlog

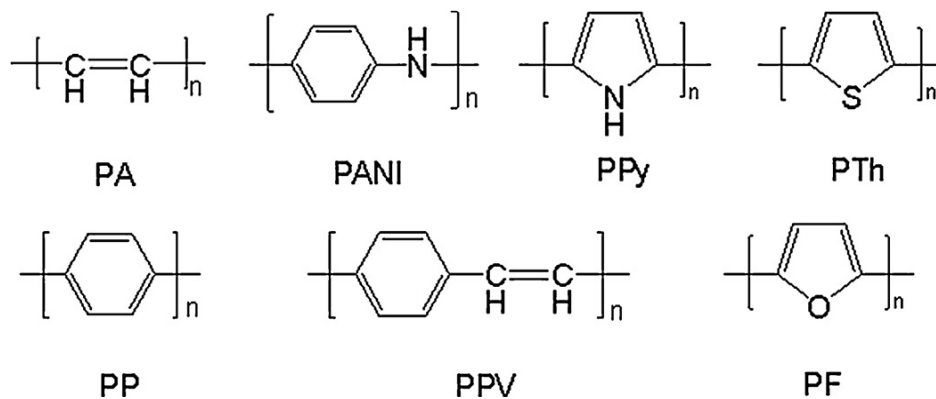
stoljeća smatralo se da oni nemaju svojstva vodljivosti te su se koristili kao izolatori (izolacija za metalne kablove). To viđenje promijenili su znanstvenici A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid i H. Shirakawa, koji su otkrili/sintetizirali prvi vodljivi polimer, poliacetilen. Poliacetilen su oksidirali halogenim elementima i povećali njegovu vodljivost do vrijednosti od  $10^5$  S/cm. Kako poliacetilen nije stabilan u zraku, istraživanja na tom području su se nastavila te je sintetiziran veći broj vodljivih polimera. Konjugirani polimeri u svojoj strukturi sadrže konjugirane dvostruke veze; pravilno se izmjenjuju jednostruke i dvostruke veze. Da bi takvi polimeri pokazivali električnu vodljivost moraju imati određeni naboj koji se može pomicati unutar lanca tog polimera. To se ostvaruje oksidacijom (p-doping) polimernog lanca s elektron akceptorima ili redukcijom (n-doping) s elektron donorima.[22] U procesu oksidacije se iz vrpce uklone elektroni pri čemu ona postaje djelomično popunjena. Nastaje radikalni ion koji je delokaliziran preko dijela polimernog lanca, ima spin i pozitivan naboj, a naziva se polaron (slika 2.6.)



**Slika 2.6.** Prikaz polarona nastalog uklanjanjem elektrona i njegova migracija[23]

Ako se polaron dalje oksidira nastaje dikation, odnosno bipolaron. Istovremeno s procesom oksidacije dolazi do ugradnje protuiona u polimerni lanac radi neutralizacije njegovog naboja. Prijenos naboja odvija se od polimera do akceptora A, pri čemu nastaje polimer-kation i anion A. Kod redukcije naboj se prenosi od donora D do polimera i nastaje polimer-anion i kation D ( $D^+$ ). Protuioni A ili D ugrađuju se u prostor između polimernih lanaca što rezultira promjenom kemijskog potencijala i u konačnici električnom vodljivošću. Najčešće korišteni dopanti u tim procesima su Lewisove kiseline i halogeni elementi ( $I_2$ ,  $Cl_2$ ) za oksidaciju i alkalijski metali za redukciju (Li, K,

SbF<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>). Do danas je sintetiziran veliki broj vodljivih polimera; poli (etilendioksitofena) (PEDOT), poli (dialkilfluoren), poli (tiofen), poli (pirol). Strukture nekih od njih prikazane su na slici 2.7.[23]

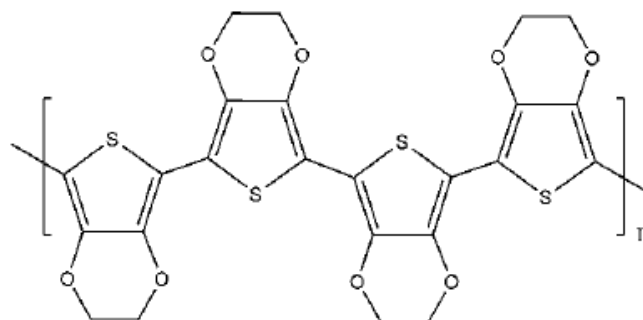


**Slika 2.7.** Kemijske strukture vodljivih polimera[23]

Koriste se kao antistatički agensi, za obnovljive baterije, za prozore koji štite od sunčevog svjetla, za diode koje emitiraju svjetlo, kao katalizatori, za sunčeve ćelije, za elektronske zaslone, tranzistorima, aktuatorima.[21]

### 2.2.5.1. Poli(3,4-etilendioksitofen)

U kasnim 80.im godinama prošlog stoljeća, u istraživačkom laboratoriju Bayer AG u Njemačkoj sintetiziran je derivat politiofena pod nazivom poli(3,4-etilendioksitofen), PEDOT. (slika 2.8.)

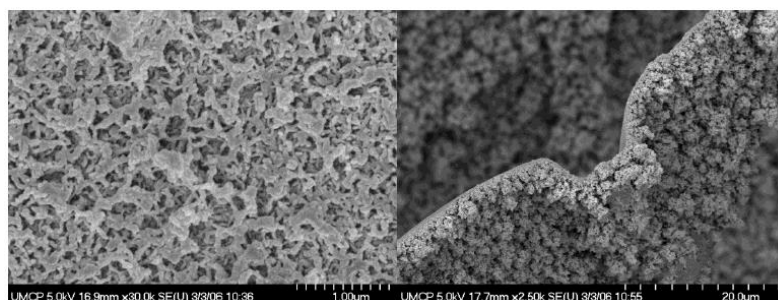


**Slika 2.8.** Kemijska strukturna formula PEDOT-a [21]

PEDOT je polimer monomera EDOT-ate se iz njega može sintetizirati na dva načina polimerizacije; oksidativna kemijska polimerizacija ili elektrokemijska polimerizacija.



Za kemijsku polimerizaciju EDOT-a koristi se nekoliko metoda. Klasična metoda uključuje oksidans poput željezovog klorida ( $\text{FeCl}_3$ ), a dobiveni PEDOT polimer je tamno plave boje, teško topljiv. Povećanjem omjera oksidans ( $\text{FeCl}_3$ )/ monomer (EDOT) iznad dva, polimerizirani PEDOT postaje netopiv u organskoj otopini, što je posljedica umrežavanja tijekom polimerizacije. Ako se taj omjer još više poveća, iznad 5, dobije se netopljiv polimer. Drugi način kemijske polimerizacije uključuje korištenje  $\text{Fe}(\text{OTS})_3$  upotrebom imidazola kao baze. Dobiveni PEDOT potrebno je isprati vodom i n-butanolom kako bi se dobila vodljivost od 550 S/cm. Druga metoda sinteze PEDOT-a, elektrokemijska polimerizacija, ima puno prednosti s obzirom na kemijsku polimerizaciju. Na primjer, ne koriste se oksidirajući ili redukcijski reagensi, kontrolira se debljina polimernog filma preko primijenjenog napona i vremena polimerizacije. Tim procesom se na anodi sintetizira PEDOT plavo ljubičaste boje visoke transparentnosti i dobre stabilnosti u kiselom i bazičnom okruženju. Vodljivost mu je oko 300 S/cm. Površina mu je gruba i porozna, što se vidi na slici 2.9.



**Slika 2.9.** Površina filma elektrokemijski sintetiziranog PEDOT-a[21]

S obzirom na niski oksidacijski potencijal potrebno je pažljivo rukovanje s tankim filmom PEDOT-a da ne dođe do oksidacije filma u kontaktu sa zrakom.

Kao važna svojstva neutralnog PEDOT-a valja istaknuti njegovu duboku plavo ljubičastu boju koja je posljedica vrijednosti (1.6-1.7 eV) elektroničkog razmaka između pojaseva u kojima započinje apsorpcija pri  $\lambda_{\text{max}}$  od 610 nm. Elektronički razmak u konjugiranom polimernom lancu može se kontrolirati preko elektroničkog karaktera konjugiranog  $\pi$  sustava elektronskim doniranjem ili prihvaćanjem supstituenata. Ta kontrola električnog karaktera postiže se korištenjem supstituenata i ponavljajućih jedinica koje mogu utjecati na najvišu zasićenu molekularnu orbitalu (HOMO) i najnižu nezasićenu molekularnu orbitalnu (LUMO) energetske razine  $\pi$  sustava. Kontroliranjem

elektroničkog razmaka između pojaseva moguće je sintetizirati i PEDOT različitih boja, poput crvene, narančaste, žute ili zelene. Postoji 17 različitih anionskih dopanata pomoću kojih se može sintetizirati PEDOT, vrijednosti vodljivosti između 1 i 100 S/cm, uz kontrolu koncentracije monomera, primijenjenog potencijala, materijala elektrode i temperature. Tako se na primjer, korištenjem  $\text{PF}_6^-$  aniona može doseći vodljivost PEDOT-a do 300 S/cm pri sobnoj temperaturi. Zbog svog niskog oksidacijskog potencijala i relativno malog razmaka između šupljina, PEDOT i njegovi derivati pokazuju odlična elektrokemijska i mehanička svojstva. Uz to, PEDOT pokazuje i optička svojstva elektrokromizma. Elektrokromizam je sposobnost materijala da mijenja svoju boju ovisno o oksidiranom ili reduciranom stanju u kojem se nalazi. Kod PEDOT-a brzina promjene obojenosti nije velika. Ona ovisi o difuziji protuiona u polimernom filmu tijekom redoks procesa. Vrijeme difuzije potrebno za stanje zasićenosti protuionima je proporcionalno debljini filma, a obrnuto proporcionalno difuzijskom koeficijentu. S obzirom na to da je debljina filma ograničena, ni brzina promjene neće biti velika. Stoga, PEDOT nije komercijalno isplativ u takvom području primjene, na primjer u proizvodnji zaslona. Taj nedostatak danas se rješava sintezom nano-cijevi debljine 10-20 nm i brzine obojenosti do 10 m/s. [21]

## 2.3. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA

Većina studija o heterogenim fotokatalitičkim reakcijama orijentirana je prema detekciji fotokatalitičkih svojstava fotokatalizatora. U tu se svrhu najviše upotrebljavaju spektroskopske metode poput UV/VIS spektroskopije, infracrvene (IR) spektroskopije, infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR), nuklearna magnetska rezonanca (NMR). Također, primjenjuju se i toplinske metode kao što su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termalna analiza (DTA) ili diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Za dobivanje informacija o površini ispitivanog uzorka najčešće se koriste transmisijski (TEM) ili pretražni elektronski mikroskop (SEM). Glavno svojstvo nabrojanih metoda je mogućnost identifikacije nepoznatog uzorka koji se ispituje. Osim u tu svrhu, metode se koriste za određivanje svojstava ispitivanih materijala; njihove strukture veličine i raspodjele molekulskih masa, kristalčnosti ili amorfnost. Neke od tehnika opisane su u sljedećim paragrafima sa svojim prednostima i nedostacima.[24]

### 2.3.1. Elektrovodljivost

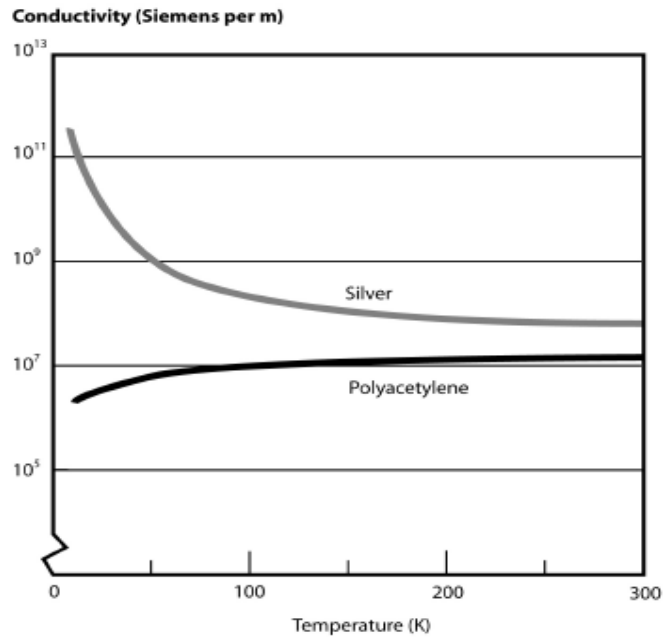
Elektrovodljivost je svojstvo tvari/materijala da provodi električnu energiju. Definiira se Ohmovim zakonom:

$$U = I * R$$

pri čemu je  $I$  struja (A),  $U$  napon (V) i  $R$  otpor ( $\Omega$ ). On vrijedi za materijale koji imaju sposobnost provođenja električne energije (metali), dok nije primjenjiv za izolatore i poluvodiče. Vodljivost ovisi o broju elektrona ( $n$ ) i njihovoj mobilnosti unutar atoma ( $\mu$ )

$$\sigma = n * e * \mu$$

gdje je  $e$  naboj elektrona. Također, vodljivost ovisi i o temperaturi; većinom pada s porastom temperature kod metala, dok kod poluvodiča i izolatora raste s porastom temperature (slika 2.10.). [23]

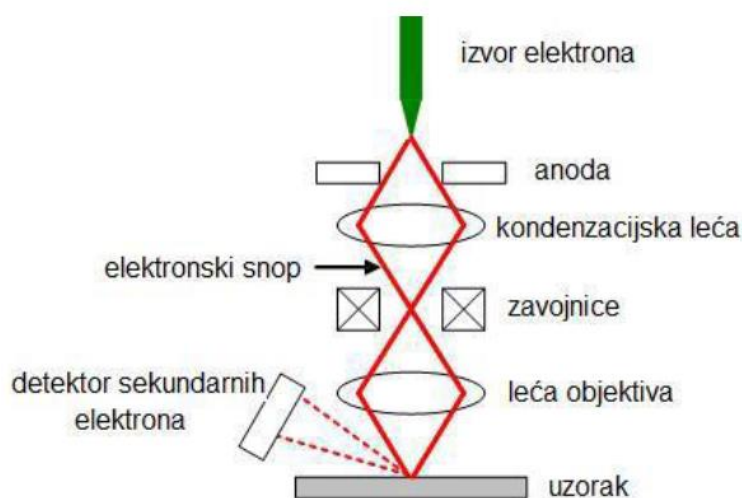


**Slika 2.10.** Ovisnost vodljivosti o temperaturi za metal (srebro) i poluvodič (poliacetilen) [23]

Uređaj za mjerenje elektrovodljivosti naziva se konduktometar. Sačinjen je od dvije elektrode, koje su najčešće izrađene od platine ili njezine legure. Prije upotrebe potrebna je kalibracija uređaja pomoću standardne otopine, većinom kalijev klorid. [27] Polimeri ne pokazuju elektrovodljivost jer nemaju slobodnih elektrona, ali ih je preko procesa dopiranja, koji je opisan u poglavlju 2.2.5., moguće prevesti u vodljive materijale.

### 2.3.2 Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (eng. Scanning electron microscope) je metoda kojom se detektira površina ispitivanog uzorka. Pogodnija je od preostalih ispitivanja svjetlosnim mikroskopom zbog korištenja manjih valnih duljina elektronskih snopova. Postoje dvije vrste elektronskih mikroskopa, transmisijski i pretražni. Transmisijski elektronski mikroskop (TEM) stvara sliku pomoću elektrona koji prolaze kroz uzorak, a pretražni elektronski mikroskop pomoću elektrona koji se odbijaju od površine uzorka. Osnovni dijelovi SEM-a su izvor elektrona, leće koje formiraju i fokusiraju snop elektrona, komora s uzorcima, detektori, sustav za postizanje i odvratanje vakuuma u koloni i elektronički dijelovi za prikaz slike na računalo. (slika 2.11.).



**Slika 2.11.** Dijelovi SEM-a [26]

Analiza se temelji na interakciji snopa elektrona iz mikroskopa i uzorka. Dio elektrona se reflektira od površine uzorka (povratno raspršeni elektroni). Njihov broj je funkcijska ovisnost atomskih mada elemenata u uzorku. Slika dobivena pomoću povratno raspršenih elektrona prikazuje elemntne kontraste. Uzorak emitira sekundarne elektrone niske energije prilikom interakcije sa snopom elektrona. Oni mogu napustiti uzorak i dospjeti do detektora čime se postiže izvrstan prikaz topografije površine uzorka. Uz to, uzorak emitira i X- zrake na temelju čega se može analizirati kemijski sastav uzorka.[26]

### 2.3.3. Fotokatalitička aktivnost

Fotokatalitička aktivnost definira sposobnost djelovanja fotokatalizatora pod određenim uvjetima. Kod kompozitnih fotokatalizatora, poput PEDOT/TiO<sub>2</sub>, fotokatalitička aktivnost određuje se pod utjecajem UV/Vis zračenja. Pri tome treba obratiti pažnju na mogućnost da se onečišćenje ne razgradi, nego se samo adsorbira na površinu kompozita. Iz tog se razloga prije izlaganja organskog onečišćenja i kompozitnog katalizatora UV/Vis zračenju, mora provesti adsorpcija. Prati se promjena koncentracije onečišćenja pri mračnim uvjetima (bez svjetlosti). Spektroskopskim metodama bilježe

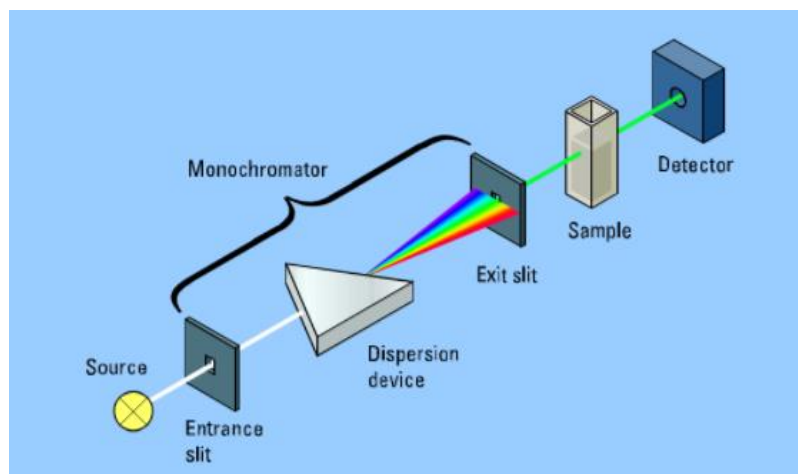
se apsorbancije uzoraka u određenim vremenskim intervalima. Rezultati upućuju na aktivnost primjenjivanog kompozita. Veća aktivnost označava veću mogućnost razgradnje zagađivala, odnosno manju apsorbanciju. [27]

#### 2.3.4. UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektroskopija je instrumentalna metoda kod koje se dobivaju informacije o molekularnoj strukturi uzorka na temelju apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja na uzorku. Koristi se elektromagnetsko zračenje u području valnih duljina od 100 do 800 nm. Mjerenja se provode na UV/Vis spektrometru. Kroz uzorak se propušta zračenje pri čemu dio tog zračenja određene frekvencije ( $\vartheta$ ) biva apsorbiran od strane molekule što uzrokuje pomicanje elektrone s nižeg na viši energetski nivo. Tom metodom mjeri se razlika intenziteta upadnog i izlaznog zračenje. Naime, intenzitet elektromagnetskog zračenja,  $I_0$ , smanjuje se prolaskom kroz uzorak zbog apsorpcije dijela energije od strane uzorka. Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari koja ima sposobnost apsorpiranja energije, debljini uzorka (sloja) i molarnom apsorpcijskom koeficijentu, koji je specifičan za pojedinu tvar. Ovaj odnos intenziteta prije i poslije prolaska kroz uzorak opisan je Lambert-Beerovim zakonom:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon * c * b$$

U prikazanom izrazu  $A$  označava apsorbanciju pri određenoj valnoj duljini svjetlosti,  $\varepsilon$  je molarni apsorpcijski koeficijent (L/mol cm),  $b$  je duljina puta svjetlosti kroz uzorak (cm),  $c$  je koncentracija tvari u otopini (mol/L). Način snimanja prikazan je slikom 2.12. [28]



**Slika2.12.** Princip mjerenja UV/VIS spektroskopijom[28]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada korištene su sljedeće kemikalije:

- **klorovodična kiselina, HCl, 37%**, Carlo Erba Reagents  
molekulska masa: 36,46 g/mol
- **željezov (III) klorid, FeCl<sub>3</sub>, 97%**, Sigma-Aldrich  
molekulska masa: 162,21 g/mol
- **3,4-etilendioksitiofen, EDOT, 99%**, Acros Organics  
molekulska masa: 142,18 g/mol
- **titanijev dioksid, TiO<sub>2</sub>, Aeroxide P25, ≥99.5%**, Evonik  
nanoprah, veličine čestica: 21 nm  
molekulska masa: 79,87 g/mol
- **etanol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 96%**, Gram mol  
molekulska masa: 46,07 g/mol
- **AcidBlue 25 (AB25) C.I. 62055**, Ciba Specialty Chemicals Inc,  
molekulska masa: 461,38 g/mol  
formula: C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>5</sub>S
- **demineralizirana voda**, priprema na Milipor Millipack, Direct Q-3  
vodljivost < 1 μScm<sup>-1</sup>



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

Fotokatalizator PEDOT/TiO<sub>2</sub> sintetiziran je oksidativnom kemijskom polimerizacijom uz FeCl<sub>3</sub> kao oksidans. Napravljeno je pet uzoraka fotokatalizatora uz omjer monomera EDOT-a i oksidansa FeCl<sub>3</sub> 1:1, te omjere EDOT-a i TiO<sub>2</sub> 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:10, 1:20. Popis sintetiziranih fotokatalizatora prikazan je tablicom 3.1.

Reakcije polimerizacije provedene su u šaržnom reaktoru od 500 mL (slika 3.1).



**Slika 3.1** Procesa polimerizacije PEDOT/TiO<sub>2</sub> u reaktoru od 500 mL

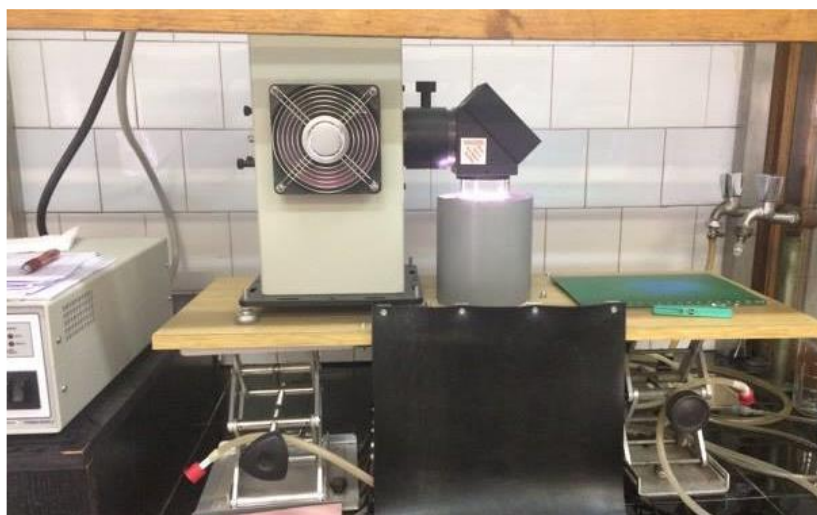
Prvih pola sata miješaju se nanočestice TiO<sub>2</sub> u otopini monomera EDOT-a u 450 mL klorovodične kiseline (c=1 M) pri 300 okretaja u minuti. Zatim se u reaktor dodaje oksidans, FeCl<sub>3</sub>, otopljen u 50 mL klorovodične kiseline iste koncentracije. Time započinje polimerizacija i provodi se 96 h pri 25 °C uz struju dušika. Po završetku polimerizacije suspenzija se centrifugira, ispire vodom i etanolom te se dobivene čestice fotokatalizatora suše 24 h na 60 °C.

**Tablica 3.1.** Prikaz sintetiziranih fotokatalizatora pri različitim omjerima EDOT:FeCl<sub>3</sub> i EDOT:TiO<sub>2</sub>

UZORAK	n( EDOT): n (TiO <sub>2</sub> )	n(EDOT): n(FeCl <sub>3</sub> )
PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:2	1:2	1:1
PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:3	1:3	1:1
PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:4	1:4	1:1
PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:5	1:5	1:1
PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:10	1:10	1:1
PEDOT-TiO <sub>2</sub> 1:20	1:20	1:1

### 3.3 FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

Fotokatalitička aktivnost dobivenih kompozitnih fotokatalizatora određivala se praćenjem razgradnje AcidBlue 25 bojila različitih koncentracija (20, 30, 40, 60 mg/l) pri koncentraciji fotokatalizatora od 1 g/L. Korišten je šaržni reaktor od 0,75 L. U njemu se otopina miješala na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi. Razgradnja bojila pratila se preko apsorbancije uzoraka određenih na UV/Vis spektrofotometru. Također, određivala se i mineralizacija; razgradnja bojila mjerenjem ukupnog organskog ugljika (TOC). Zračenje je simulirano lampom *Oriel Newport Osram XBO*, 450 W (slika 3.2.) prije početka fotokatalize svi uzorci su miješani u mraku (250 o/min) u trajanju od 30 minuta. Time se uspostavlja adsorpcijsko- desorpcijska ravnoteža između bojila i fotokatalizatora. Nakon provedene adsorpcije, provodio se proces fotokatalize 90 min. Svakih 15 minuta uzimao se alikvot kojemu se apsorbancija također mjerila na UV/Vis spektrofotometru Lambda EZ 201, Perkin Elmer pri valnoj duljini od 622 nm.



**Slika 3.2.**Lampa *Oriel Newport Osram XBO*

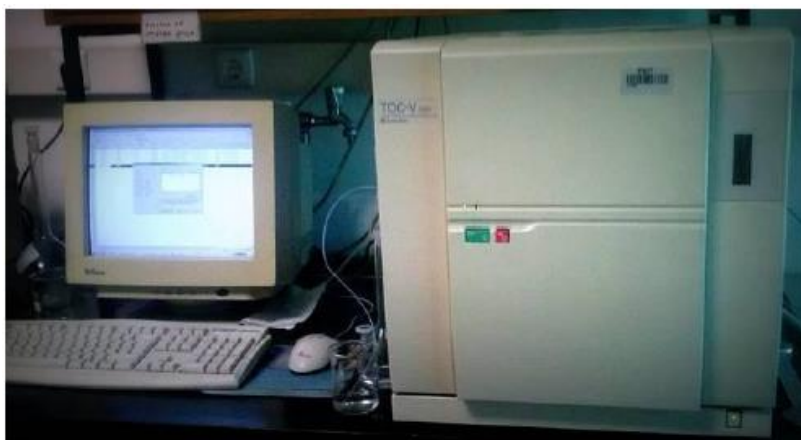
### 3.3.1 Adsorpcija

Adsorpcija AcidBlue 25 bojila ispitivana je na kompozitnom fotokatalizatoru pri omjeru  $n(\text{EDOT}):n(\text{TiO}_2)$  1:1,  $n(\text{EDOT}):n(\text{FeCl}_3)$  1:20. 75 mg uzorka doda se u 75 mL vodene otopine koncentracije AcidBlue 25 bojila 20, 30,40,60 mg/L. Otopine se miješaju 30 minuta na magnetskoj miješalici u mraku kako bi se spriječila fotokatalitička aktivnost kompozita. Svaki deset minuta uzima se alikvot i određuje mu se apsorbancija na UV/ViS spektrometru. Ujedno se prati i obezbojenje otopine koje se računa prema jednadžbi:  $\text{obezbojenje} = [1 - \frac{A_t}{A_0}]$

gdje je  $A_t$  apsorbancija u vremenu  $t$ , a  $A_0$  početna apsorbancija.

### 3.3.2. Ukupni organski ugljik

TOC (eng. *Total Organic Carbon*) pokazuje koncentraciju ukupnog organskog ugljika koji je prisutan u otpadnoj vodi. Određen je korištenjem direktne metode NPOC (eng. *nonpurgeable organic carbon*). Tom metodom tekućem se uzorku dodaje kiselina pomoću koje se anorganski ugljik (IC) prevodi u ugljikov dioksid. Nastali ugljikov dioksid se strujom zraka izvlači iz uzorka, a ostatak se u oksidacijskoj koloni u uvjetima visokih temperatura oksidira i spaljuje. Nakon toga se određuje količina nastalog ugljikovog dioksida. Za naša mjerenja koristio se uređaj TOC-V<sub>CPN</sub>, Shimadzu prikazan na slici 3.3.



**Slika 3.3** Uređaj za analizu ukupnog organskog ugljika Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub>

### 3.4. METODE KARAKTERIZACIJE

#### 3.4.1. Elektrovodljivost

Električna otpornost sintetiziranih uzoraka izmjerena je na instrumentu *Keysight 34461 6<sub>1/2</sub>DigiMultimeter*. Uređaj je prikazan na slici 3.4.



**Slika 3.4.** Uređaj za mjerenje električnog otpora

Za mjerenje uzorci su se morali pripremiti u obliku pastila da bi se na glatkoj površini pomoću žice instrumenta odredila vodljivost. Debljina pripremljenih pastila mjerila se mikrometrom za određivanje debljine listova. Za svaki uzorak ponovljeno je nekoliko mjerenja za očitavanje električnog otpora pri čemu je za izračun konačnog otpora uzeta srednja vrijednost. Električna otpornost računa se prema jednadžbi:  $\rho = \frac{2\pi dR}{\ln 2}$

gdje je R električni otpor ( $\Omega$ ),  $\rho$  električna otpornost ( $\Omega$  cm), d debljina listova (cm). Recipročna vrijednost električne otpornosti predstavlja električnu provodljivost ( $\kappa$ ).

### 3.4.2. Pretražna elektronska mikroskopija

Za ovu karakterizaciju uzoraka korišten je instrument *Tescan Vega 3* prikazan na slici 3.5. Na površinu uzoraka nanesen je sloj zlato/paladij (Au/Pd) neparivanjem u plazmi. Mjerilo se pod naponom od 10 do 20 kV.

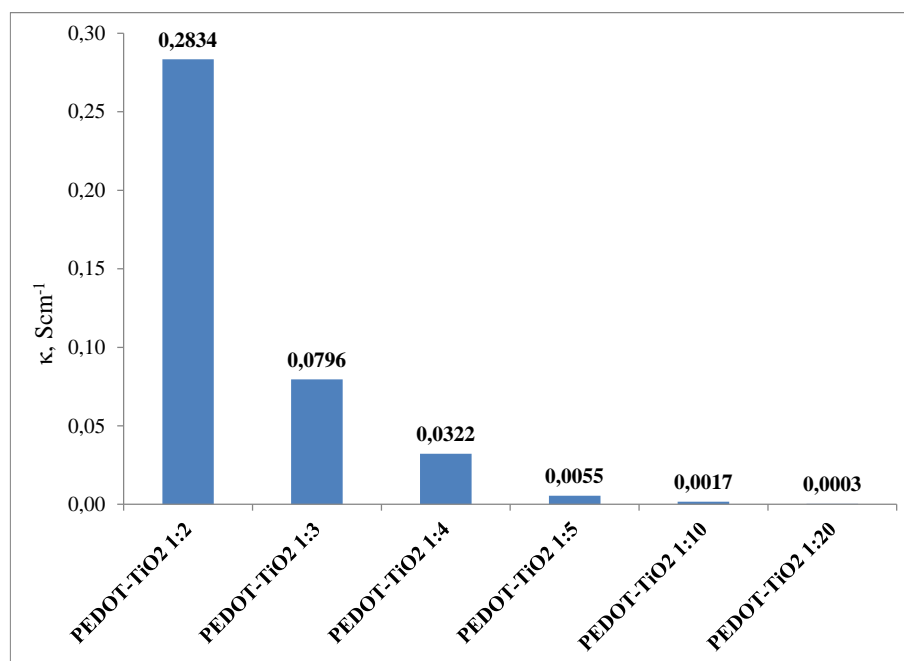


**Slika 3.5** Pretražni elektronski mikroskop *Tescan Vega 3*

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. ELEKTROVODLJIVOST

Elektrovodljivost sintetiziranih PEDOT-TiO<sub>2</sub> uzoraka izmjerena je metodom četiri točke. Dobivene vrijednosti uzoraka prikazane su grafički na slici 4.1. Najveću vrijednost vodljivosti pokazuje fotokatalizator s najvećim udjelom vodljivog polimera, uzorak PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:2. Daljnjim smanjenjem udjela vodljivog polimera, a povećanjem udjela poluvodiča TiO<sub>2</sub> vodljivost uzoraka se smanjuje. Posljednji uzorak, omjera PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:20, sadrži deset puta manje PEDOT-a nego li uzorak 1:2 pa mu je tako i vodljivost manja za skoro tisuću puta. Takav slijed vodljivosti je logičan s obzirom da čisti TiO<sub>2</sub> ima vodljivost između 10<sup>-5</sup> i 10<sup>-4</sup>Scm<sup>-1</sup>, a čisti PEDOT, kao vodljivi polimer, između 10 i 1000 Scm<sup>-1</sup>.

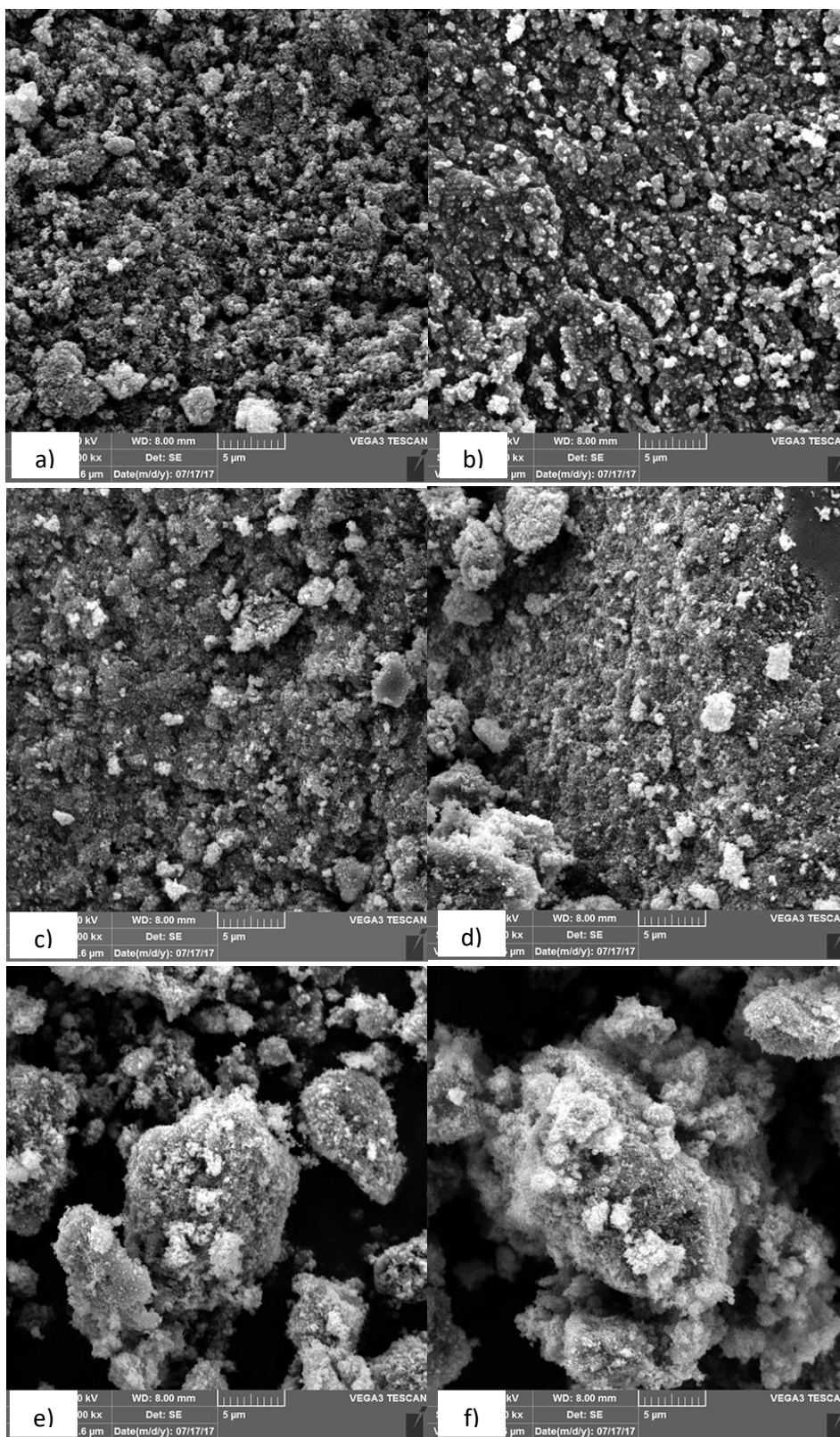


**Slika 4.1.**Elektrovodljivost sintetiziranih uzoraka nanokompozitnog fotokatalizatora

## 4.2. SEM ANALIZA

Morfološka struktura sintetiziranih kompozitnih fotokatalizatora ispitana je pretražnom elektronskom mikroskopijom. Dobivene snimke strukture za pojedine fotokatalizatore prikazane su na slici 4.2. Povećanjem omjera PEDOT:TiO<sub>2</sub>, odnosno smanjenjem količine dodanog vodljivog polimera, PEDOT-a, struktura fotokatalizatora mijenja se od naizgled sitnih pravilnih čestica do velike pahuljaste strukture. Morfologija uzoraka 1:2 do 1:5 izgleda vrlo slično, dok se veće razlike primjećuju tek kod uzoraka 1:10 i 1:20. Pahuljasta struktura koja se primjećuje posljedica je sve manjih čestica koje su sve više nalik nanočesticama TiO<sub>2</sub>. Kod malog omjera PEDOT:TiO<sub>2</sub> veća količina PEDOT-a vezana je na površinu poluvodiča što rezultira krupnijim česticama fotokatalizatora. Iako se čestice uzoraka PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:10 i 1:20 čine krupnije treba napomenuti da je riječ o aglomeratima mnogo sitnih čestica nanodimenzija.





**Slika 4.2.** SEM slike uzoraka a) PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:2, b) PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:3, c) PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:4, d) PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:5, e) PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:10, f) PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:20

### 4.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

#### 4.3.1. UV/ViS spektroskopija

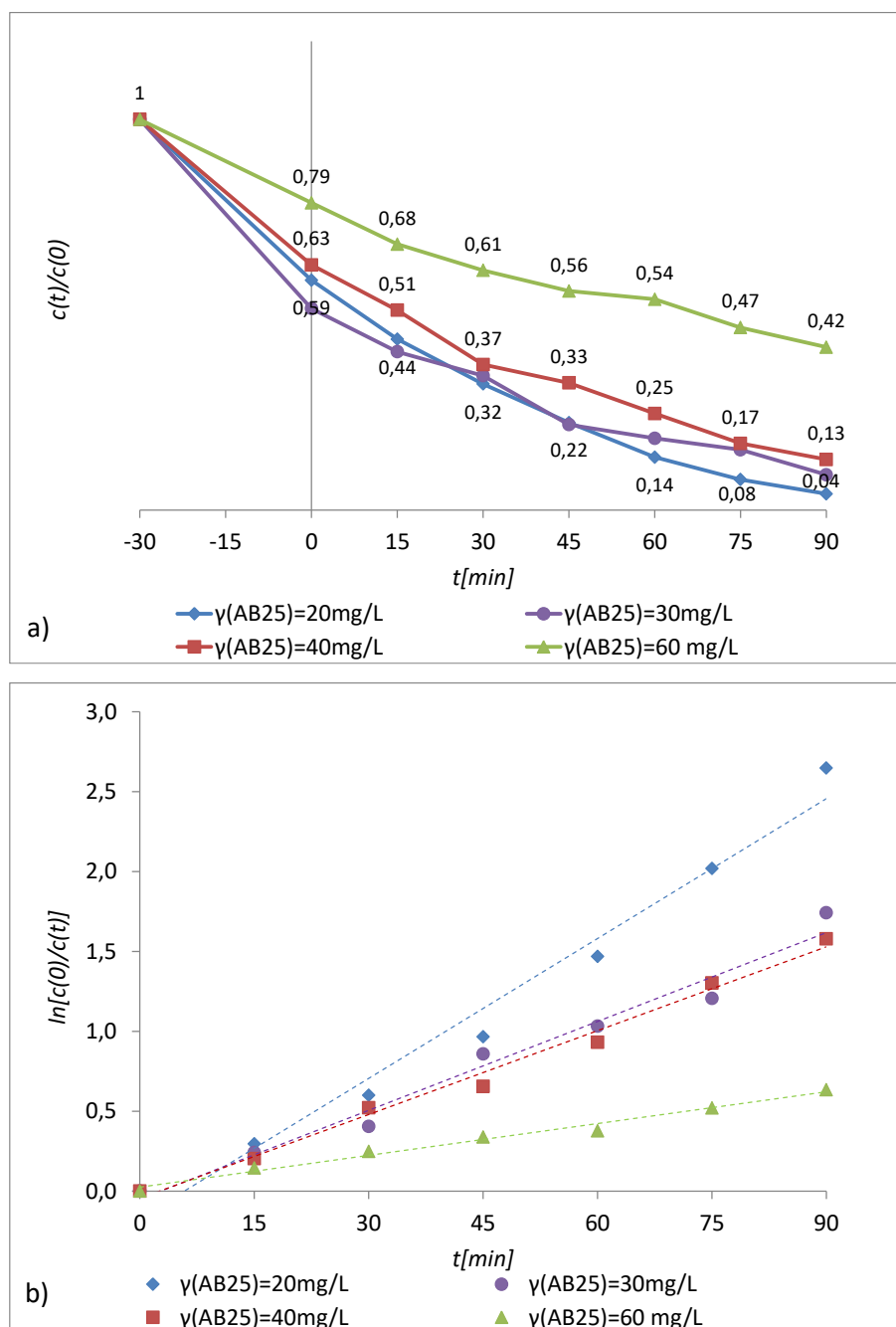
Učinkovitost razgradnje bojila AcidBlue 25 koncentracije  $\gamma = 30$  mg/L pomoću kompozitnih fotokatalizatora pod simuliranim Sunčevim zračenjem prikazana je u tablici 4.1. Rezultati su prikazani kao omjer koncentracije u vremenu  $t$ ,  $c(t)$ , i početne koncentracije,  $c(0)$ . pH vrijednost nije se posebno podešavala, nego je bila blago kisela kao što je samo bojilo. Svaki je uzorak, prije nego što je izložen simuliranom zračenju, bio miješan u mraku zbog postizanja adsorpcijsko-desorpcijske ravnoteže između fotokatalizatora i bojila pa vrijednost u nula min predstavlja omjer koncentracija nakon adsorpcije. Iz dobivenih podataka vidi se da su uzorci od omjera PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:2 do 1:5 adsorpcijom uklonili svo bojilo, budući da su vrijednosti apsorbancije već i prije fotokatalize iznosile nula. Uzorak 1:10 adsorpcijom uklonio je 97,4 % bojila, a uzorak 1:20 48,4% bojila. S obzirom da je posljednji uzorak adsorpcijom uklonio najmanje bojila, te je jedino za njega bilo moguće odrediti fotokatalitičku aktivnost daljnja istraživanja provedena su upravo s uzorkom PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:20.

**Tablica 4.1** Uklanjanje bojila AB25 koncentracije  $\gamma = 30$  mg/L sintetiziranim nanokompozitnim fotokatalizatorima

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

Daljnja ispitivanja provedena su uz koncentracije bojila u otopini 20, 40 i 60 mg/L. Dobivene vrijednosti prikazane su grafički slikom 4.3. a) kao ovisnost omjera koncentracije u vremenu  $t$  i početne koncentracije o vremenu. Povećanjem koncentracije bojila fotokatalizatoru se smanjuje učinkovitost što je vidljivo po manjem postotku razgrađenosti bojila nakon 90 minuta provedene fotokatalize. Za najmanje

opterećenje vodene otopine AB25 bojilom, od 20 mg/L, nakon fotokatalize uklonjeno je 96 % bojila, dok je za koncentraciju od 60 mg/L uklonjeno svega 58 % bojila. Također, vidljivo je da je učinkovitost fotokatalizatora vrlo slična za koncentracije bojila 20 do 40 mg/L (96 % uklanjanja za 20 mg/L i 87 % uklanjanja za 40 mg/L), dok se primjetni pad učinkovitosti desio tek za koncentraciju 60 mg/L.



**Slika 4.3.** a) Uklanjanje različitih koncentracija bojila AB25 sintetiziranim fotokatalizatorom PEDOT-TiO<sub>2</sub> 1:20 i b) prividne konstante brzine razgradnje bojila pod simuliranim sunčevim zračenjem,  $\gamma_{\text{fotokat}} = 1 \text{ g/L}$ ,  $\gamma_{\text{AB25}} = 20 \text{ mg/L}$ ,  $30 \text{ mg/L}$ ,  $40 \text{ mg/L}$ ,  $60 \text{ mg/L}$

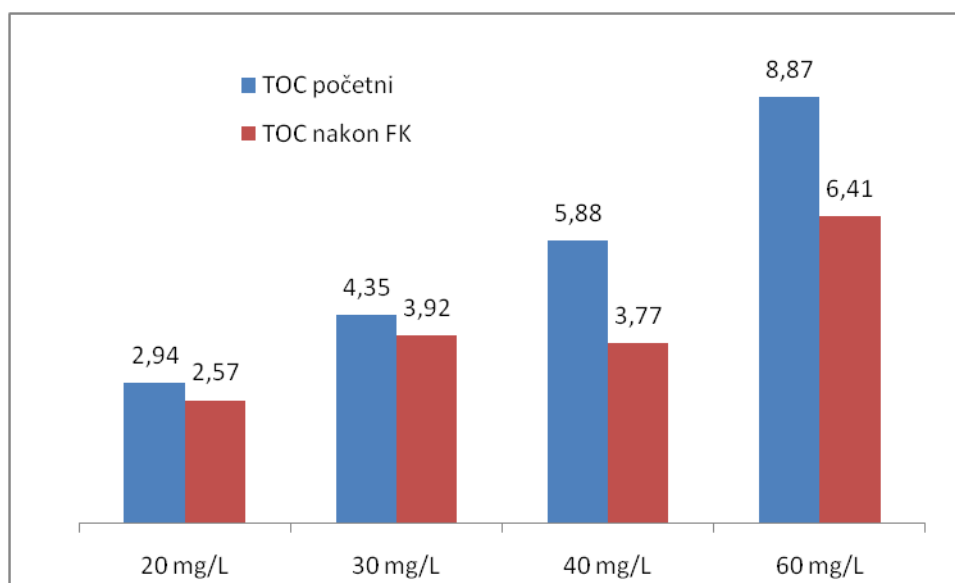
Na slici 4.3. b) prikazane su prividne konstante brzine razgradnje bojila procesom fotokatalize pri različitim koncentracijama bojila u vodenoj otopini. Najveća brzina razgradnje postignuta je za najmanji udio bojila. Povećanjem udjela bojila, a pri istoj količini kompozitnog katalizatora, njegova brzina razgradnje bojila opada. Tako za koncentraciju bojila od 20 mg/L prividna konstanta brzine razgradnje bojila iznosi 0,029 min<sup>-1</sup>, što je za oko četiri puta veće od 0,0076 min<sup>-1</sup>, vrijednosti za koncentraciju bojila od 60 mg/L. Sve vrijednosti navedene u tablici 4.2 isto kao i vrijednosti regresijskih koeficijenata iz grafa sa slike 4.3. b).

**Tablica 4.2.** Prividne konstante brzine reakcije ( $k_{app}$ ) razgradnje bojila i regresijski koeficijenti iz grafa  $\ln(C_0/C_t)$  – vrijeme za ispitivane uzorke

g (bojila)	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20 mg/L	0,029	0,977
30 mg/L	0,019	0,976
40 mg/L	0,018	0,989
60 mg/L	0,007	0,985

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

Za pojedinu koncentraciju bojila prije i nakon provedene fotokatalize uzet je uzorak kako bi se odredio ukupni organski ugljik. Pomoću vrijednosti njegove koncentracije utvrđuje se postotak mineralizacije. Dobiveni rezultati prikazani su grafički na slici 4.4.



**Slika 4.4.** Ukupni organski ugljik, početna vrijednost i nakon 90 min fotokatalize

Vrijednosti početnih koncentracija TOC -a veće su u otopini koja je više opterećena bojilom. Tako vodena otopina s koncentracijom bojila od 60 mg/L ima tri puta veću početnu koncentraciju ukupnog organskog ugljika, nego li otopina s 20 mg/L bojila. Uspoređujući početne i konačne vrijednosti TOC-a najveću efikasnost njegovog uklanjanja od 36 % ima fotokatalizator u vodenoj otopini s 40 mg/L AB25 bojila, dok najniži postotak mineralizacije pokazuju uzorci s najnižom koncentracijom bojila pa on tako za koncentracije 20 i 30 mg/L iznosi svega oko 10 %.

## 5. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata karakterizacije i fotokatalitičke aktivnosti sintetiziranih nanokompozitnih fotokatalizatora određena su njihova svojstva, sastav, elektrovodljivosti sposobnost razgradnje AcidBlue 25 bojila. Iz toga su izvedeni sljedeći zaključci.

- SEM analiza

Utvrđen je porast veličine čestica fotokatalizatora povećanjem udjela PEDOT-a jer se na površinu  $\text{TiO}_2$  veže sve veća količina polimera.

- Elektrovodljivost

Uzorak s najvećim udjelom PEDOT-a pokazuje najveću elektrovodljivost. Elektrovodljivost se smanjuje povećanjem udjela poluvodiča  $\text{TiO}_2$ .

- Fotokatalitička aktivnost

UV/ViS spektroskopija - Uzorci omjera PEDOT- $\text{TiO}_2$  od 1:1 do 1:10 su u potpunosti ili djelomično uklonili svo bojilo adsorpcijom. Uzorak omjera 1:20 adsorpcijom je uklonio 48 % bojila.

Za određivanje fotokatalitičke učinkovitosti uklanjanja bojila korišten je uzorak PEDOT- $\text{TiO}_2$  1:20 za koncentracije bojila 20, 30, 40, 60 mg/L. Najveću sposobnost razgradnje pokazao je za najmanju opterećenost vodene otopine bojom, pri koncentraciji od 20 mg/L.

TOC- Povećanjem koncentracije organskog bojila povećava se i ukupni organski ugljik. Najnižu vrijednost TOC-a nakon fotokatalize imala je vodena otopina s najmanjom koncentracijom bojila (20 mg/L). Najveća efikasnost uklanjanja postignuta je za uzorak s 40 mg/L bojila.

## 6. LITERATURA

- [1] Geissena, V., Molb, H., Klumppc, E., Umlaufd G., Nadale, M., van der Ploega, M., van de Zeea, S., Ritsemaa, C. J., Emerging, Pollutants In The Environment: A Challenge For WaterResource Management, International Soiland Water Conservation Research3 (2015) 57-65
- [2] Petrović, M., Tomašić, V., Macan, J., Zagađenje okoliša, u: M. Kaštelan Macan, M. Petrović, Analitika okoliša, Zagreb, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013.
- [3] laFarre, M., Perez, S., Kantiani, L., Barcelo, D., Fate And Toxicity Of Emerging Pollutants, Their Metabolites And Transformation Products In The Aquatic Environment, Trends in Analytical Chemistry, 27(2008) 991-1007.
- [4] Papić, S., Kemija i tehnologija industrijskih bojila, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [5] Vujević, D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [6] Gudelj, Hrenović, J., Landeka Dragičević, T., Delaš, F., Šoljan V., Gudelj, H., Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, 62, (2011) 91-100.
- [7] Lončarić Božić, A., Papić, S., Hrnjak-Murgić, Z., Tehnologija bojila i pigmenta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Interna skripta, Zagreb, 2014.
- [8] Briški, F., Zaštita okoliša, Sveučilište u Zagrebu, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [9] Prelec, Z., Inženjerstvo zaštite okoliša, predavanja, Tehnički fakultet Rijeka, Sveučilište u Rijeci,  
[http://www.riteh.uniri.hr/zav\\_katd\\_sluz/zvd\\_teh\\_term\\_energ/katedra4/Inzenjerstvo\\_zastite\\_okolisa/8.pdf](http://www.riteh.uniri.hr/zav_katd_sluz/zvd_teh_term_energ/katedra4/Inzenjerstvo_zastite_okolisa/8.pdf) (pristup srpanj 2017.)

- [10] Sonune, A., Ghate, R., Developments In Wastewater Treatment Methods, Desalination **167** (2004) 55-63.
- [11] Tomašić, V., Jović, F., Heterogena fotokataliza: Osnove i primjena za pročišćavanje zraka, Kemija u Industriji, **60**(2011)387-403.
- [12] Totito, T. T., *Photocatalytic activity of supported TiO<sub>2</sub> nanocrystals*, Department of Chemistry, University of the Western Cape, 2013.
- [13] Guo, J. F., Ma, B., Yin, B., Fan, K., Dai, W. L., Highly stable and efficient Ag/AgCl/TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Preparation, characterization, and application in the treatment of aqueous hazardous pollutants, Journal of Hazardous Material, **211-212** (2012) 77-82.
- [14] Gerven, T. V., Mul, G., Moulijn, J., Stankiewicz, A., A review of intensification of photocatalytic processes, Chemical Engineering and Processing, **46** (2007) 781-789.
- [15] Lončarić-Božić, A., *Napredne oksidacijske tehnologije*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [16] Šoljić Jerbić, I., Laboratorijske vježbe iz kolegija: Kemija prirodnih i sintetskih polimera, *Dio III. Kemija sintetskih polimera*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [17] Sonune, A., Ghate, R., Developments In Wastewater Treatment Methods, Desalination, **167** (2004) 55- 63.
- [18] Centi, G., Perathoner, S., *Advanced Oxidation Processes in Water Treatment*, Handbook Of Advanced Methods And Processes In Oxidation Catalysis, **10** (2014) 251-290.
- [19] Thamaphat, K., Limsuwan, P., Ngotawornchai, B., *Phase Characterization of TiO<sub>2</sub> Powder by XRD and TEM*, Kasetsart Journal- Natural Science **42** (2008) 357- 361.
- [20] Dimitrijevic, N. M., Tepavcevic, S., Liu, Y., Rajh, T., Silve, S. C., Tiede, D. M., Nanostructured TiO<sub>2</sub>/Polypyrrole for Visiblelight Photocatalysis, The Journal of Physical Chemistry C **117** (2013) 15540- 15544.



- [21] Xiao, R., Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanostructures and Electrochromism Property Study, Philosophy dissertation, University of Maryland, Faculty of Graduate School, 2007.
- [22] Dai, L., Conducting Polymers, u: *Intelligent Macromolecules for Smart Devices From Materials Synthesis to Device Applications*, London, Springer-Verlag, 2004.
- [23] Heeger, A., MacDiarmid, A. G., Shirakawa, H., The Nobel Prize in chemistry 2000: Conductive polymers, The Royal Swedish Academy of Science, 2000. str. 1-16.
- [24] Phivilay, S. P., *Fundamental Characterization Studies of Advanced Photocatalytic Materials*, Philosophy dissertation, Lenigh University, Rossin School of Engineering and Applied Science, 2013.
- [25] Vugrinčić, A., Levačić, L., Nanostrukturirani sol-gel TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> filmovi: priprava, karakterizacija i povećanje otpornosti na koroziju nehrđajućeg čelika, Rad za Rektorovu nagradu, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2013.
- [26] Mutavdžić Pavlović, D., *Procesna i instrumentalna analiza*, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014
- [27] Lončar, E. S., Radeka, M. M., Petrović, S. B., Skapin, A. S., Rudić, O. Lj., Ranogajec, J. G., Determination of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> coatings on clay roof tile substrates- methyleneblue as model pollutant, *Acta Periodica Technologica*, **40** (2009) 125-128.

## 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

Ime i prezime: Tina Posedi

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

### Obrazovanje:

- 2014.-2017.                      Preddiplomski studij: Kemijsko inženjerstvo  
Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Sveučilište u Zagrebu
  
- 2010.-2014.                      1. gimnazija Varaždin, Varaždin  
Smjer: opća gimnazija
  
- 2002.-2010.                      Osnovna škola Nedelišće, Nedelišće

Od 2015. do 2017. godine tijekom ljeta radila je u varaždinskoj tvrtki Gumiimpex GRP d.o.o, gdje je ujedno i obavila praksu.