Fotokatalitička aktivnost nanokompozita polipirol/cinkov oksid

Šuka, Sniježana

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:961241

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Sniježana Šuka

FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST NANOKOMPOZITA POLIPIROL/CINKOV OKSID

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

dr. sc. Zvonimir Katančić, znanstveni suradnik, FKIT

prof. dr. sc. Mirela Leskovac, FKIT

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem doc. dr. sc. Ljerki Kratofil Krehuli na mentorstvu, velikoj pomoći, razumijevanju i podršci pri izradi diplomskog rada. Također zahvaljujem dr. sc. Zvonimiru Katančiću te Vanji Gilji, mag. ing. oecoing. na posvećenom vremenu, strpljenju i brojnim stručnim savjetima. Za UV/Vis karakterizaciju uzoraka kompozita zahvaljujem dr. sc. Stjepku Krehuli, višem zn. sur. Instituta „Ruđer Bošković".

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

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

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

FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST NANOKOMPOZITA POLIPIROL/CINKOV OKSID

SAŽETAK

U ovom je radu istražena fotokatalitička aktivnost sintetiziranih kompozita vodljivog polimera polipirola i cinkovog oksida (PPy/ZnO). Cilj rada bio je ispitati fotokatalitičku aktivnost kompozita PPy/ZnO pod ultraljubičastim (UV) te simuliranim Sunčevim zračenjem pri razgradnji azo-bojila Reactive Red 45 u otpadnim vodama.

Uzorci su pripremljeni polimerizacijom iz monomera pirola (Py) u prisustvu cinkovog oksida te oksidansa željezova (III) klorida ($FeCl_3$); uz molarni omjer monomera i oksidansa 1:1 te različito vrijeme sinteze (90, 180 i 270 minuta).

Istraživani uzorci okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) i UV/Vis spektroskopijom. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje organskog azo bojila (*Reactive Red 45*), odnosno stupanj njegova uklanjanja iz vodene otopine, praćena je mjerenjem apsorbancije UV/Vis spektroskopijom.

Fotokatalizator PPy/ZnO 90 min pokazao je visoku učinkovitost razgradnje bojila pri UV-A zračenju dok je pod djelovanjem Sunčevog zračenja njegova učinkovitost niska.

Ključne riječi: fotokataliza, nanokompoziti, polipirol, cinkov oksid

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF POLYPYRROLE/ZINC OXIDE NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

This work studies the photocatalytic activity of synthesized conductive polymer polypyrrole/zinc oxide nanocomposites (PPy/ZnO). The aim of this study was to examine the photocatalytic activity of composites PPy/ZnO under ultraviolet (UV) and simulated solar radiation in a degradation process of azo dye Reactive Red 45 in the wastewater.

The composite samples were prepared during a polymerization process of monomer polypyrrole (PPy) in the presence of zinc oxide (ZnO) and oxidant iron(III) chloride ($FeCl_3$) where the concentration ratio of monomer:oxidant was 1:1 and the duration of synthesis was 90, 180 and 270 min.

The samples were characterized by infrared spectroscopy with Fourier transformation (FTIR) and UV/Vis spectroscopy. The efficiency of decomposition of organic azo dye (*Reactive Red 45*), i.e. the extent of its removal from aqueous solution, was monitored by measuring the absorbance by UV/Vis spectroscopy.

Photocatalyst PPy/ZnO 90 min showed very high efficiency under UV-A radiation while its efficiency is low under the solar radiation.

Keywords: nanocomposites, photocatalysis, polypyrrole, zinc oxide

SADRŽAJ

1. UVOD ... 1
2. TEORIJSKI DIO ... 2
2.1. FOTOKATALIZA ... 2
2.2. POLIMERNI KOMPOZITI ... 4
2.3. VODLJIVI POLIMERI ... 8
2.3.1. Polipirol ... 10
2.4. CINKOV OKSID ... 13
2.4.1. Fotokatalitičko djelovanje cinkovog oksida ... 14
2.5. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA ... 16
2.5.1. Infracrvena spektroskopija ... 16
2.5.2. UV/Vis spektroskopija ... 18
3. EKSPERIMENTALNI DIO ... 20
3.1. MATERIJALI ... 20
3.2. SINTEZA POLIPIROL/ZnO FOTOKATALIZATORA ... 21
3.3. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI ... 21
3.3.1. Adsorpcija ... 21
3.3.2. Fotokatalitička razgradnja ... 22
3.4. METODE KARAKTERIZACIJE ... 23
3.4.1. FTIR spektroskopija ... 23
3.4.2. UV/Vis spektroskopija ... 23
3.4.3. Određivanje fotokatalitičke aktivnosti ... 24
3.4.4. Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika ... 24
4. REZULTATI I RASPRAVA ... 26
4.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA ... 26
4.2. **UV/Vis SPEKTROSKOPIJA** ... 28
4.3. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI ... 28
4.4. ODREĐIVANJE UKUPNOG SADRŽAJA ORGANSKOG UGLJIKA ... 34
5. ZAKLJUČAK ... 35
6. SIMBOLI ... 36
7. LITERATURA ... 38
ŽIVOTOPIS ... 41

1. UVOD

Onečišćenje voda, zemlje i zraka predstavlja veliki problem u zaštiti okoliša. Brojni kemijski spojevi, kao što su halogenirani ugljikovodici te policiklički aromatski ugljikovodici, nastaju ljudskom djelatnošću i nemaju prirodne izvore, a u okoliš dolaze uslijed uporabe pesticida ili kao rezultat industrijskih procesa. Sve veća prisutnost navedenih tvari i njihovo akumuliranje u okolišu potaknulo je brojna istraživanja vezana uz pročišćavanje voda i obradu otpadnih voda. Ukoliko se takvi spojevi ne uklone iz otpadnih voda, oni mogu, zbog svoje slabe razgradljivosti, dospjeti u površinske vode te time ugroziti opskrbu pitke vode. Novija istraživanja u području tehnologija obrada pitkih i otpadnih voda sve više se usmjeravaju na poboljšanje ekonomičnosti postojećih procesa i njihovu ekološku prihvatljivost. Sve stroži zakonski propisi nameću potrebu daljnjeg razvoja optimalnih tehnologija i odgovarajućih metoda, a sve veća pozornost posvećuje se naprednim oksidacijskim procesima. Oni predstavljaju alternativu tradicionalnim metodama. U napredne oksidacijske procese ubrajamo fotokatalizu koja uključuje upotrebu poluvodiča koji imaju značajnu ulogu u procesima pročišćavanja otpadnih voda. Cinkov oksid (ZnO) kao poluvodič smatra se dobrim izborom jer je stabilan, djelotvoran i netoksičan. Kako bi se fotokatalizator ZnO aktivirao, potrebna mu je apsorpcija energije UV zračenja zato što energija zračenja vidljivog dijela spektra nije dovoljna za prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. S ciljem rješavanja tog nedostatka, teži se razvoju novih polimernih nanokompozita, pri čemu neke vrste polimernih materijala kao što su vodljivi polimeri (polianilin, polipirol itd.) u kombinaciji s metalnim oksidima, imaju prošireno fotokatalitičko djelovanje, pomaknuto k vidljivom području UV/Vis spektra sunčeva zračenja čime se doprinosi razvijanju inovativne tehnologije za pročišćavanje voda.

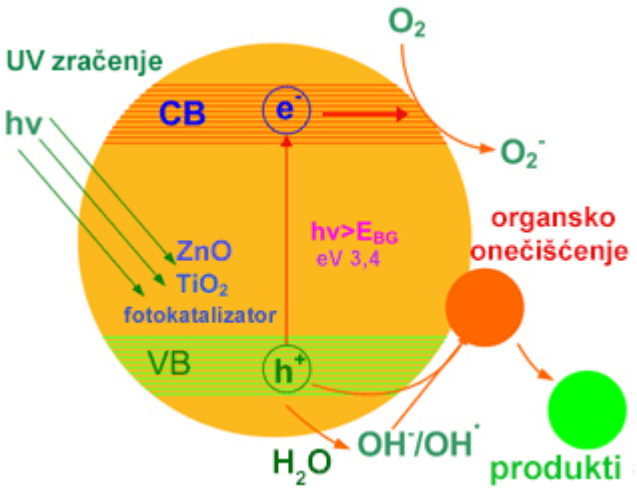
Vodeći se navedenim, cilj rada je bio ispitati fotokatalitičku aktivnost sintetiziranih kompozita polipirol/cinkov oksid (PPy/ZnO) pod ultraljubičastim (UV) te simuliranim Sunčevim zračenjem pri razgradnji azo-bojila Reactive Red 45 u otpadnim vodama.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. FOTOKATALIZA

Fotokataliza je proces ubrzanja fotoinducirane reakcije u prisutnosti katalizatora. Fotoinducirane reakcije postižu se apsorpcijom fotona dovoljne energije (jednake ili više energije od energije zabranjene zone). Apsorpcija fotona dovodi do pomaka elektrona (e^-) iz valentne vrpce poluvodičkog fotokatalizatora u vodljivu vrpcu te do nastajanja šupljine (h^+) u valentnoj vrpci.[1] Pritom nastaju parovi elektron-šupljina. Da bi se omogućilo provođenje fotokatalitičke reakcije, mora doći do nastajanja međupovršine između, najčešće, poluvodičkog katalizatora u čvrstom stanju te kapljevite ili plinovite faze koja sadrži reaktante.[2,3] Reakcije koje slijede na tako nastaloj međupovršini mogu biti rezultat aktivacije katalizatora primjenom odgovarajućeg izvora zračenja (npr. UV svjetla) što dovodi do aktivacije reaktanata ili mogu biti rezultat neposredne pobude reaktanata. Pritom dolazi do razgradnje tvari koje se adsorbiraju na površini katalizatora pod utjecajem pobude (zračenja). U reakciji s adsorbiranim molekulama vode nastaje reaktivni kisik i OH radikali koji gotovo potpuno razgrađuju organske spojeve u vodu i CO_2.

Oba navedena mehanizma mogu se odigravati istovremeno na međupovršini, a uglavnom se smatra da je prvi od spomenutih mehanizama dominantan pri reakcijama fotokatalitičke oksidacije.[3] Jedan od osnovnih uvjeta uspješnosti fotokatalitičke reakcije je reakcija oksidansa ili reducensa s elektronom ili šupljinom, koja mora biti brža od reakcije rekombinacije.



Slika 2.1. Mehanizam fotokatalitičke reakcije

Fotokataliza ima vrlo široku primjenu, a najznačajnija područja primjene odnose se na pročišćavanje zraka, obradu otpadnih voda, razgradnju neželjenih organskih i anorganskih spojeva, uklanjanje metala u tragovima (iz voda) te razgradnju prirodnih organskih spojeva (npr. humusnih tvari). Vezano uz pročišćavanje zraka potrebno je istaknuti da se fotokatalitički mogu razgraditi različiti hlapljivi organski spojevi, (engl. Volatile organic compounds, VOC).[4] Velike su i mogućnosti primjene fotokatalize pri obradi otpadnih voda. U otpadnim vodama mogu se nalaziti različiti teško razgradljivi postojani organski spojevi, teški metali te ulja. Uklanjanje metalnih iona, kao što su Ag(I), Cr(VI), Hg(II), Pt(II)) koji predstavljaju izuzetno veliku opasnost za zdravlje ljudi, provodi se reakcijama redukcije pomoću generiranih elektrona u vodljivoj vrpci fotokatalizatora te se na taj način metalni ioni prevode u manje toksične ili netoksične tvari. Nadalje, alkoholi, karboksilne kiseline, fenolni derivati ili klorirani aromatski spojevi također se mogu fotokatalitički razgraditi, neovisno o njihovoj molekulskoj strukturi, na bezopasne produkte kao što su ugljikov dioksid, voda i jednostavne mineralne kiseline. Pritom je razgradnja spomenutih spojeva rezultat neselektivnog napada hidroksilnih radikala koji predstavljaju vrlo jak oksidans.[5]

Fotokatalitička svojstva određenih materijala primjenjuju se za pretvaranje energije zračenja u kemijsku energiju koja onda uzrokuje oksidaciju odnosno redukciju tvari u svrhu dobivanja korisnih materijala ili u cilju uklanjanja onečišćivala i bakterija prisutnih u vodi i zraku.[4] Kao katalizatori u fotokatalitičkom procesu mogu se primijeniti različiti poluvodiči: TiO_2, ZnO, MgO, WO_3, Fe_2O_3, CdS i dr.

Da bi neka tvar (npr. poluvodič) bila uspješan fotokatalizator, mora zadovoljavati nekoliko osnovnih principa za primjenu:

- mora imati što je moguće niži energijski procjep
- mora biti kemijski i biološki inertan,
- mora biti netopljiv u vodi
- mora biti pogodan za aktivaciju što je moguće jeftinijim i standardnijim izvorima zračenja
- mora biti otporan na koroziju
- mora biti prihvatljiv cijenom. [6]

U današnjim procesima fotokatalitičke oksidacije najviše se primjenjuje titanijev (IV) oksid (TiO_2) te cinkov oksid (ZnO).

Broj istraživanja u području fotokatalize naglo je porastao nakon otkrića fotokatalitičkih svojstava TiO_2 i ZnO te nakon utvrđivanja njihove učinkovitosti pri stvaranju hidroksilnih radikala u prisutnosti UV zračenja.

2.2. POLIMERNI KOMPOZITI

Kompozitni materijali (lat. compositus – sastavljen), sastoje se od dvaju ili više "jednostavnih" materijala[6]. Iako pojam "kompozitni materijali" ponajprije asocira na sofisticirane materijale za moderna vozila i letjelice, kompozitni materijali su svuda oko nas, a primjena im seže duboko u povijest. U nastojanju da iz dostupnih materijala izvuku što više, ljudi su ih kombinirali da bi dobili novi materijal koji bi sjedinio poželjna svojstva komponenata ili ih čak nadilazio svojim novim svojstvima. S vremenom se raspon kompozitnih materijala proširio i danas obuhvaća materijale svih vrsta, koji primjenu nalaze od kućanskih potrepština, osobne elektronike, vozila, sportske opreme do vrhunske vojne opreme, zračne i svemirske tehnike.

Prema definiciji, kompozitni materijali sastoje se od jedne kontinuirane faze (matrice) koja obuhvaća jednu ili više diskontinuiranih faza (punila)[6]. Kompozitni materijali mogu se dijeliti prema različitim kriterijima: dimenzijama pojedinih faza, namjeni i vrsti matrice i punila. Temeljna podjela kompozita, prema vrsti materijala matice:

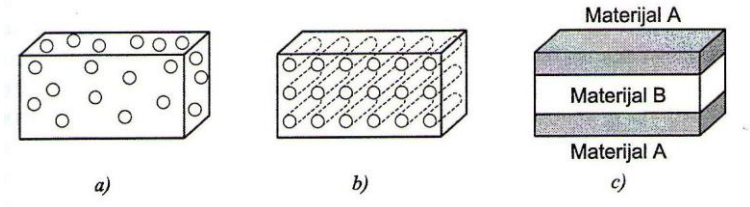
- polimerni (PMC, polymer matrix composite)
- metalni (MMC, metal matrix composite)
- keramički (CMC, ceramic matrix composite)

Polimerne matrice, s obzirom na ponašanje pri visokim temperaturama mogu biti plastomerne ili duromerne. Uloga matrice:

- povezivanje punila
- raspodjela i prijenos opterećenja između punila/ojačavala
- zaštita punila od vanjskih utjecaja
- uklanjanje smičnog naprezanja kompozita

Uloga punila je poboljšavanje mehaničkih svojstava kompozitnih materijala i smanjenje konačne cijene materijala; tako da se vrlo jeftino punilo (tzv.ekstender, npr.kreda ili čađa) dodaje razmjerno skupoj matrici u što većem udjelu dok se njezina uporabna svojstva

zadržavaju u granicama prihvatljivosti. Razlikuju se kompoziti ojačani česticama punila i kompoziti ojačani vlaknima. Kompoziti ojačani česticama proizvode se da bi se povećao modul elastičnosti (čvrstoća) i smanjila rastezljivost materijala matrice te smanjila njezina propusnost na plinove i kapljevine. Tehnološki su važniji kompoziti ojačani vlaknima, u kojima matrica služi samo kao poveznica i za prenošenje naprezanja između vlakna dok su vlakna glavni nosivi dio materijala. Najčešće korištena vlakna su staklena, ugljična i aramidna vlakna.



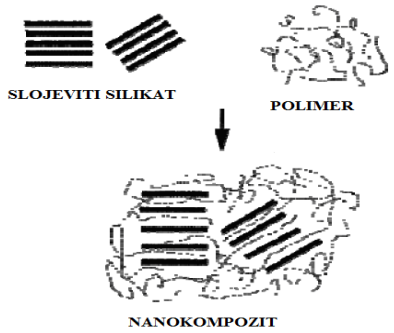
Slika 2.2. Usporedba osnovnih tipova kompozita: a) kompoziti s česticama, b) kompoziti s vlaknima, c) slojeviti kompoziti

Staklena vlakna su najčešća i najjeftinija vlaknasta ojačavala jer ih je najjednostavnije proizvesti. Dobivaju se iz jeftinih sirovina za staklo: kremenog pijeska, vapnenca, borne kiseline i različitih dodataka u mnajem udjelu. Kompoziti koji su ojačani staklenim vlaknima koriste se za industriju motornih vozila i primjene u avionskoj i svemirskoj opremi.

Ugljična su vlakna razvijena iz potrebe za vlaknima veće čvrstoće i modula od staklenih vlakana. Najčešće se proizvode toplinskom obradom vlakana poli(akrilonitrila) (PAN). Ugljična vlakna dobri su vodiči elektriciteta i imaju vrlo malu negativnu toplinsku rastezljivost. Nedostatak im je to što su skupi u usporedbi sa staklenim vlaknima, ali ipak bilježe znatan rast na tržištu vlakana. Koriste se uglavnom za proizvodnju visokozahtjevne opreme (sportska i vojna oprema, dijelovi zrakoplova).

Aramidna vlakna (Kevlar) manje su krhka od ugljičnih i staklenih vlakana, vatrootporna su i imaju dobru postojanost na otapala. Ipak, aramidna vlakna ne vežu se tako dobro s matricama kao staklena ili ugljična vlakna, tako da kod udarnog oštećenja dolazi do delaminacije. To je svojstvo razlog uporabe aramidnih vlakana u kompozitnim materijalima za štitove i oklope (tzv. prsluci otporni na metke) jer se energija udarca metka troši na delaminaciju umjesto na prodiranje kroz materijal oklopa. Aramidna vlakna koriste se u kompozitima iz kojih se izrađuju oklopi brodova i vojnih vozila.

Polimerni nanokompoziti kompozitni su materijali koji sadržavaju punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija (do 100 nm)[7]. Bitan kriterij za nanokompozite je da nanopunilo bude dobro raspršeno, tj. da svaka nanočestica punila bude okružena matricom. Dobru disperziju nanočestica jako je teško postići zato što su nanočestice jako male i imaju veliku specifičnu površinu. Nanokompoziti su posebno zanimljivi zato što mali udio punila (< 5 %) može znatno utjecati na svojstva nanokompozita čime se izbjegavaju negativne posljedice dodavanja velike količine punila materijalu. Nanokompoziti se mogu pripraviti na dva načina: umješavanjem nanopunila u polimernu matricu ili umješavanjem nanopunila u monomer iz kojeg će matrica nastati pri čemu punilo ostaje unutar polimerne matrice koja se formira.



Slika 2.3. Nastajanje nanokompozita

Veći dio razvoja i proizvodnje nanokompozita usmjeren je na prvi način umješavanja punila u matricu. Glavni problem kod umješavanja nanopunila u matricu razdvajanje je pojedinih čestica, slojeva ili vlakana unutar matrice tako da ta faza bude nanometarskih dimenzija. Zbog svoje velike slobodne površine, sva nanopunila teže aglomeriranju radi smanjenja površinske energije. Te aglomerate teško je razbiti i zato je najčešći rezultat priprave nanokompozita zapravo mikrokompozit punjen aglomeratima nanočestica. Da bi se spriječila aglomeracija, površina nanočestica modificira se agensima za spajanje (organsko-anorganske molekule) koji mogu pospješiti adheziju na međupovršini nanočestice i matrice. Najčešće korišteni agensi su silani jer imaju centralni atom silicija na koji su povezane dvije reaktivne skupine (organska i anorganska) koje se vežu na česticu punila odnosno s polimerom.

Nanopunila se prema obliku mogu podijeliti na: nanopraške ($CaCO_3$), listićave minerale (glina, grafen) i nanocjevčice (ugljikove nanocjevčice). Razlog upotrebe nanopunila je taj što

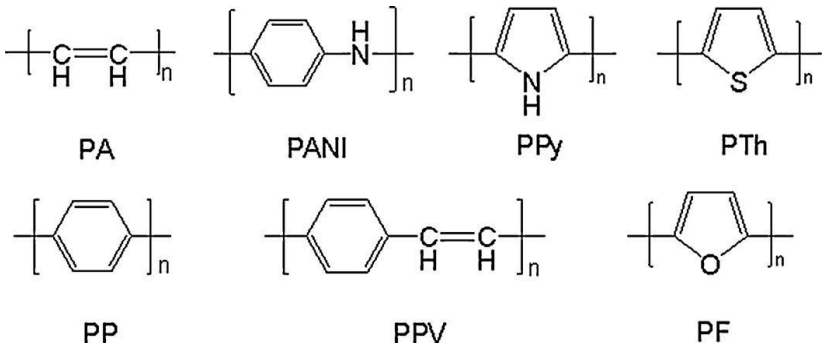
se za isti volumni udio punila postiže puno veći dodir punila i matice te time raste udio međufaze u kompozitnom materijalu, a to vodi do boljih uporabnih svojstava.

Za pripravu polimernih nanokompozita upotrebljavaju se nanočestice metala (Al, Fe, Au, Ag…), oksida (ZnO, Al_2O_3, $CaCO_3$,TiO_2, SiO_2), karbida (SiC) i dr.[7]

Polimerni nanokompoziti alternativa su klasičnim kompozitima. Zahvaljujući disperziji punila na nanorazini pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili kompozitom kao što su povišeni moduli i čvrstoća, smanjena propusnost za plinove, poboljšana postojanost na otapala, toplinska postojanost, smanjena zapaljivost, električna i optička aktivnost i drugi.[8]

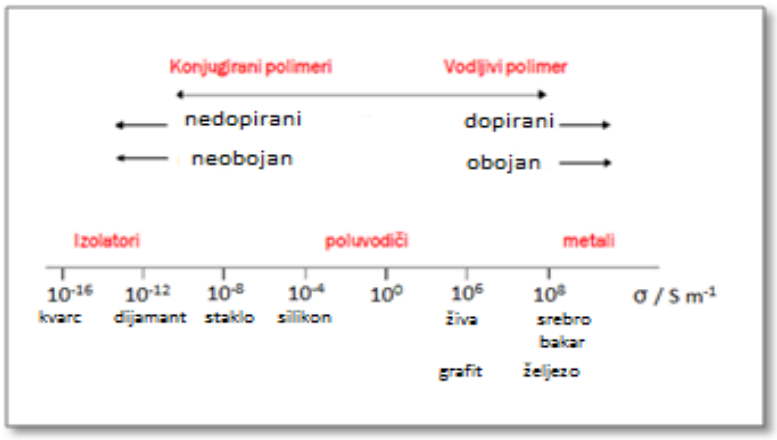
2.3. VODLJIVI POLIMERI

"Potraga" za vodljivim polimerima započela je već 1950-ih godina proučavanjem poluvodičkih polimera koji su pokazivali najveću električnu provodnost. Međutim, tek je otkrićem A. MacDiarmida, A. J. Hegera i H. Shirakawe 1976. godine da izlaganjem (do tada poluvodičkog) konjugiranog polimera poliacetilena (PAc) parama joda (I_2) dolazi do iznimno velikog porasta u električnoj vodljivosti započeo razvoj vodljivih polimera.[9] Za otkriće i razvoj vodljivih polimera 2000.godine dodijeljena im je Nobelova nagrada. Otkriće visokokonjugiranog PAc vodilo je k različitim istraživanjima za nove vodljive polimerne sustave. Zbog svoje nestabilnosti na zraku i zahtjevne sinteze, poliacetilen nije bio pogodan za tehničku primjenu što je bio povod za daljnje istraživanje u području vodljivih polimera. Nakon otkrića električne vodljivosti PAc, otkriven je niz novih konjugiranih polimera koji se mogu prevesti u vodljivo stanje. Među njima mogu se izdvojiti: poliakrilonitril (PAN), politiofen (PTs), polianilin (PANI) i polipirol (PPy). Navedeni polimeri dijele mnoga zajednička svojstva: konjugiranu strukturu, planarnost i veliki anizotropni omjer (vodljivost unutarnjih lanaca veća je nego vodljivost vanjskih lanaca). No, imaju široki raspon vodljivosti koji prvenstveno ovisi o dopiranju, poravnanju polimernih lanaca, konjugiranoj duljini i čistoći uzoraka.



Slika 2.4. Vrste vodljivih polimera

Vodljivi polimeri su po svojoj strukturi dopirani polimeri s konjugiranim dvostrukim vezama, omogućuju izvrsnu kontrolu električnog podražaja, posjeduju vrlo dobra električna i optička svojstva. Jedna od razlika konvencionalnih i vodljivih polimera je razlika u povezivanju monomernih jedinica. Monomerne jedinice konvencionalnih polimera povezane su zasićenom kemijskom vezom dok su vodljivi polimeri povezani tipičnom konjugiranom dvostrukom vezom.[10] Konjugirani π elektroni raspoređeni uzduž polimernog lanca zaslužni su za vodljivost tih materijala. U osnovnom stanju vodljivi polimeri su izolatori ili poluvodiči.



Slika 2.5. Usporedba vodljivosti konjugiranih polimera s vodljivošću metala i poluvodiča

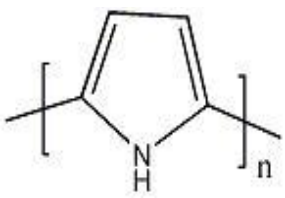
Njihova elektronska vrpca sastoji se od popunjene valentne vrpce i prazne vodljive vrpce između kojih se nalazi široka energetska zabranjena zona, 1eV do 3eV. π orbitale tvore valentnu vrpcu, a π* vodljivu vrpcu. Polimeri se iz osnovnog stanja prevode u električni vodljivi ili dopirani oblik oksidacijom ili redukcijom što rezultira delokaliziranim slobodnim elektronima. Dopiranje je proces oksidacije vodljivih polimera uz interkalaciju aniona ili redukcija uz interkalaciju kationa. Anioni i kationi koji se ugrađuju unutar sloja nazivaju se dopanti, a do dopiranja može doći tijekom sinteze ili nakon nje. Dopanti mogu biti i veće polimerne čestice kao što su polielektroliti, a ne samo uobičajeni kationi i anioni. Elektroni iz valentne vrpce uklanjanju se kemijskom ili elektrokemijskom oksidacijom vodljivih polimera čime je postignut pozitivan naboj na polimeru. Elektroneutralnost se postiže uz pripadajući anion. Suprotno tome redukcija uzrokuje stvaranje negativnog naboja dok se uz pripadajući kation postiže elektroneutralnost.[11] Dopiranje polimera obuhvaća: prijenos naboja odnosno oksidaciju ili redukciju polimera, istovremenu ugradnju protuiona i istodobnu kontrolu Fermijeve razine ili kemijskog potencijala. Elektronska i optička svojstva vodljivih polimera preko čitavog područja od izolatora do metala mogu se kontrolirati dopiranjem. Time je izazvana transformacija elektronske strukture koje je reverzibilna. Dopiranje se može provesti izlaganjem polimera parnoj fazi oksidansa ili reducensa, kemijskim prijenosom naboja u otopini ili elektrokemijskom redukcijom ili oksidacijom. Za vrijeme oksidacije polimera prijenos naboja putuje od polimera A prema akceptoru A, stvarajući polimer kation i A^-. Za vrijeme redukcije naboj putuje od donora D prema polimeru, stvarajući polimer-anion i D^+. A^- i D^+ protuioni istovremeno se ugrađuju u prostor između lanaca polimera. Tim postupkom dolazi do unošenja mobilnih nositelja naboja u elektronski sistem, posljedica toga je električna vodljivost polimera.[12,13]

Vodljivi polimeri mogu simulirati prepoznavanje, obradu informacija i odgovora te se zbog toga smatraju „pametnim materijalima“. Kako bi imali mogućnost takvog djelovanja, moraju posjedovati određena kemijska svojstva koja se mijenjanju ovisno o podražaju i određena električna svojstva koja prenose informaciju unutar strukture polimera. Također moraju imati i kompetentna mehanička svojstva da bi se mogli primijeniti u praksi. Električna svojstva „pametnih materijala“ imaju sposobnost pohrane informacija, davanje valjanog odgovora na podražaj, prijenos informacija s jednog kraja lanca na drugi i sposobnost pohrane i pretvorbe energije.[14]

Primjena vodljivih polimera usredotočena je na nova svojstva i na njihove posebne fenomene. Mogu se koristiti kao aktivni materijali u galvanskim člancima čija je prednost mala težina polimera i očuvanje okoliša. Uređaji koji se temelje na vodljivim polimerima imaju dobra optička i elektronička svojstva ugrađena u molekulsku strukturu te su privlačna za industriju. Zbog svojih elektrokromatskih svojstava, mogu se upotrijebiti u proizvodnji stakla s kontinuiranim zatamnjenjem. S obzirom da vodljivi polimeri imaju sposobnost apsorpcije elektromagnetske energije niskih frekvencija, mogu se upotrijebiti kao elektromagnetski oklop za sprečavanje radijacije. Također postoji mogućnost njihove primjene kod senzora, memorijskih uređaja, dioda, tranzistora, umjetnih živaca. Polipirol se smatra neotrovnim te se razmatra njegova primjena kao dozatora lijeka koji je ugrađen u tijelo. Kao dopant-ion može poslužiti lijek koji bi se kontinuirano otpuštao korištenjem određene vrste pobude.[12]

2.3.1. Polipirol

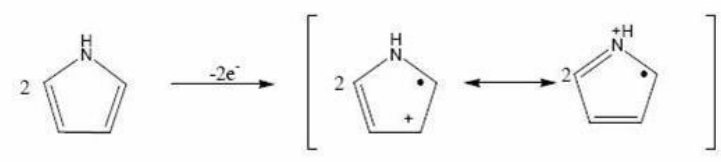
Polipirol (PPy) jedan je od najčešće ispitivanih vodljivih polimera, kako u teorijskom tako i u praktičnom smislu. Često se koristi s obzirom na dugoročnu stabilnost električne vodljivosti i mogućnosti formiranja kopolimera s optimalnim mehaničkim svojstvima. Komercijalno je dostupan i ima dobra redoks svojstva. PPy se može jednostavno i fleksibilno sintetizirati u velikim količinama na sobnoj temperaturi u širokom rasponu otopina, uključujući i vodu. Karakteristike polimera polipirola kao što su struktura, morfologija, električna vodljivost, ovise o uvjetima sinteze tj. temperaturi, vrsti i koncentraciji elektrolita i prisutnih aniona. [15]

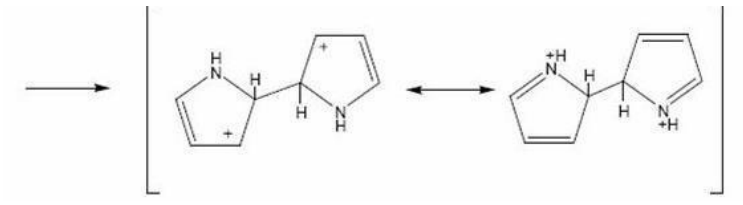


Slika 2.6. Polipirol

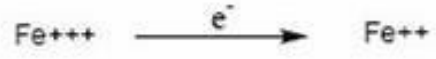
Polipirol posjeduje izvrsne kvalitete i svojstva da reagira na podražaje što ga čini veoma obećavajućim „pametnim“ materijalom. Posljednjih godina istraživanja su usmjerena uglavnom na poboljšanje fizikalnih svojstava polipirola, njegovu preradu i stabilnost. Polipirol ima široku primjenu, često se koristi kao aktivni materijal u baterijama, u zaštiti od korozije, kao senzor te kao dozator lijeka.

Polimer polipirol dobiva se sintezom monomera pirola elektrokemijskim ili kemijskim postupkom. U oba slučaja istovremeno se odvija oksidacija monomera, polimerizacija i dopiranje polimera. Kemijskom polimerizacijom dobije se polimer u obliku amorfnog Praha, a elektrokemijskom polimerizacijom nastaje polimerni sloj na anodi. Polipirol se dobiva oksidacijom pirola gdje se u slučaju kemijske sinteze oksidacija provodi uz pomoć oksidacijskog sredstva kao npr. $FeCl_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, a kod elektrokemijske sinteze oksidacija se provodi na elektrodi tako što se ona anodno polarizira. Prednost kemijske sinteze je mogućnost masovne proizvodnje bez prevelikih troškova što nije slučaj kod primjene elektrokemijskih metoda. S druge strane, elektrokemijske metode nude mogućnosti sinteze polimera s boljom vodljivošću.[16] Mehanizam oksidacije i polimerizacije polipirola može se prikazati sljedećim jednadžbama. Monomer se oksidira otpuštanjem elektrona, nastaju 2 nestabilna stanja u molekuli koja se povezuju i nastaje dimer. Dolazi do otpuštanja vodikova iona i elektrona i nastaje molekula polipirol.

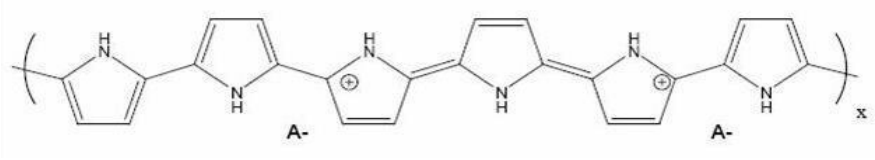




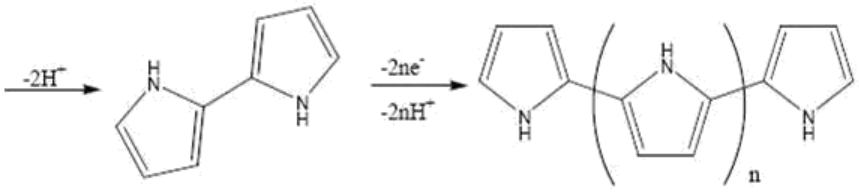
Zadnji korak je zapravo ponavljanje prvog koraka, koji započinje oksidacijom, u kojem se povezuju oba kraja polimera uz izdvajanje vodikova iona (H^+) i uklanjanje elektrona elektrokemijskom depozicijom ili redukcijom oksidacijskog sredstva.



Polimerizacijom ne nastaje nužno neutralna molekula polimera, kako je to gore prikazano, već može nastati molekula različitog naboja kako je to prikazano dolje.

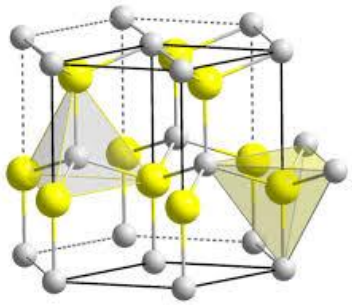


Tada je ukupni broj transferiranih elektrona po molekuli monomera 2^{+} *a*, gdje je A^{-} je anion ili dopant[17].



2.4. CINKOV OKSID

Cink je prilično zastupljen metal u Zemljinoj kori gdje ga ima otprilike stotinu puta više nego bakra. Glavne rude su mu sfalerit (ZnS) i smitsonit ($ZnCO_3$). Kao elementarna tvar cink je plavkastobijel metal. Dobar je vodič električne struje. Na zraku je prilično stabilan jer na njegovoj površini nastaje sloj oksida ili karbonata koji ga štiti od daljnje korozije. Zbog te stabilnosti cink se upotrebljava za pocinčavanje željeza. Drugo važno područje primjene cinka čine legure. Cink se upotrebljava kao anodni materijal pri izradi galvanskih članaka. Zbog negativnog redoks-potencijala cink se otapa u kiselinama, a može se otapati i u lužinama. Cink i njegovi spojevi vrlo su otrovni. Najznačajniji spojevi cinka su: cinkov fluorid, cinkov klorid, cinkov bromid, cinkov sulfid i cinkov oksid. Cinkov oksid, ZnO, pri sobnoj je temperaturi bijeli prah i upotrebljava se kao boja (cinkovo bjelilo), ali mu svojstva uvelike ovise o metodi dobivanja. Cinkov oksid kovalentan je spoj sa strukturom vurcita. U vodi je netopljiv, ali se otapa i u kiselinama i u lužinama, tj. ima amfoteran karakter. Cinkov oksid kristalizira u tri forme: heksagonski (vurcit), kubični (cink-blenda) i rijetko kao kubični - struktura kamene soli.[18] Na sobnoj je temperaturi najstabilnija struktura vurcita i zbog toga je najčešća.



Slika 2.7. Struktura vurcita

Cinkov oksid ima široku upotrebu, kao aditiv u brojnim materijalima i proizvodima, npr. plastika, keramika, staklo, cement, guma, lubrikanti, boje, masti, ljepila, pigmenti, hrana, baterije, usporivači gorenja, trake za prvu pomoć, itd. Cinkov oksid često se naziva poluvodičem II-VI grupe zbog toga što cink i kisik pripadaju drugoj i šestoj grupi. Ovaj poluvodič ima nekoliko dobrih svojstava: dobru transparentnost, visoku pokretljivost elektrona, široku razliku između energetskih nivoa, itd. Ova svojstva koriste se u proizvodnji transparentnih elektroda u

displejima s tekućim kristalima, prozorima za uštedu energije, tranzistorima s tankim filmom i LED diodama.

ZnO se također koristi kao katalizator u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama i zaslužuje puno pažnje zbog dobrih osobina koje pokazuje tijekom degradacije i mineralizacije organskih zagađivača. S obzirom da ZnO posjeduje skoro identičnu energiju energetskog procjepa (3,2 eV) kao i TiO_2, može se reći da je njegov fotokatalitički kapacitet sličan onome koji posjeduje TiO_2. Glavna prednost ZnO u usporedbi s TiO_2 je to što on može apsorbirati veće frakcije UV spektra i ta granica za ZnO iznosi 440 nm, odnosno 425 nm.[19,20] ZnO posjeduje i veliki nedostatak jer, kada se ozračuje UV svjetlošću, dolazi do njegove fotokorozije i ova je pojava jedan od glavnih razloga koji dovodi do smanjenja fotokatalitičke aktivnosti ZnO u vodenim otopinama.[21] Međutim, usprkos ovom fenomenu neka istraživanja potvrđuju da ZnO pokazuje bolju efikasnost od TiO_2 u fotokatalitičkim degradacijama nekih boja u vodenim otopinama.[22,23]

U jako alkalnoj sredini ZnO se može otopiti prema sljedećoj reakciji:

$$ZnO + 2OH^- + H_2O \quad Zn(OH)_4^{2-}$$

U vodenoj sredini moguće je i da dolazi do stvaranja inertnog sloja $Zn(OH)_2$ na površini katalizatora pod djelovanjem UV zračenja:

$$2\ ZnO + 4\ H_2O + 4\ h^+2 \rightarrow Zn(OH)_2 + O_2 + 4\ H+$$

2.4.1. Fotokatalitičko djelovanje cinkovog oksida

Fotokatalitičke reakcije katalitičke su reakcije koje uključuju apsorpciju svjetlosti od strane katalizatora ili supstrata te se često primjenjuju u procesima obrade otpadnih voda. Kao fotokatalizatori poluvodiči najčešće se primjenjuju TiO_2 i ZnO. Zbog dobrih karakteristika kao što su stabilnost, netoksičnost i djelotvornost, ZnO ima značajnu ulogu u procesima pročišćavanja otpadnih voda s ciljem prevođenja toksičnih organkih spojeva u netoksične spojeve. Ovakve se reakcije provode pri sobnoj temperaturi, nije potrebna dodatna termička aktivacija, a za pokretanje reakcije potrebno je samo UV zračenje niskog intenziteta. Ako se ZnO izloži djelovanju fotona energije *hv,* koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča, elektron (e^-) se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina h^+ :

$$ZnO \xrightarrow{h\nu} e_{CB}^{-} + h_{VB}^{+}$$

Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. Da bi se odvijala fotokatalitička reakcija, potrebno je onemogućiti rekombinaciju elektrona i šupljina. To se postiže tako što elektroni reagiraju s kisikom adsorbiranim na površini katalizatora ili otopljenim u vodi, a šupljine reagiraju s molekulama vode i hidroksilnim grupama koji su također adsorbirani na površini katalizatora. Šupljine (h^+) iz valentne vrpce posjeduju veliku oksidacijsku moć i u reakciji s vodom i OH^- ionima adsorbiranim na površini katalizatora stvaraju hidroksil-radikale $^{\bullet}OH$.

$$h^+ (ZnO) + H_2O \longrightarrow ZnO + HO^{\bullet} + H^+$$

$$h^+ (ZnO) + HO^- \longrightarrow ZnO + HO^{\bullet}$$

Na površini fotokatalizatora elektron akceptor O_2 reagira s elektronima vodljive vrpce pri čemu nastaje superoksid radikal anion odnosno hidroperoksidni radikal.

$$ZnO\ (e^-) + O_2 \longrightarrow ZnO + O_2^{\bullet -}$$

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \longrightarrow HO_2^{\bullet}$$

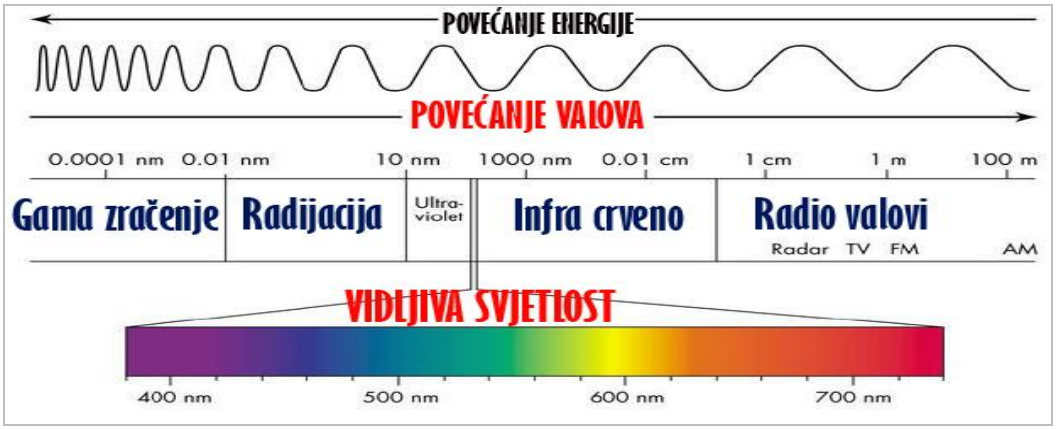
Razgradnja onečišćivala može se odvijati direktnom oksidacijom šupljinama na površini fotokatalizatora ili indirektnom oksidacijom nastalim hidroksilnim radikalima.

2.5. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA

Karakterizacija polimernih materijala podrazumijeva opisivanje polimera i polimernih molekula prema kemijskom sastavu, strukturnoj građi molekula, veličini i raspodjeli molekulskih masa, amorfnosti, kristalnosti, topljivosti te opisivanju morfologije pojedinih faza[24]. Način pripreme uzoraka za pojedine metode karakterizacije ovisi o vrsti polimernog materijala, koji može biti praškasti, otopina, film i krutina. Većina metoda koje se primjenjuju u identifikaciji polimernih materijala, zahtijevaju točno određenu pripravu uzorka za analizu. Uzorci moraju biti određenog oblika i točno zadanih dimenzija. Najčešće su korištene spektroskopske i toplinske metode karakterizacije te ispitivanje fizičko-mehaničkih svojstava materijala. Za toplinsku karakterizaciju materijala koriste se metode koje se razlikuju prema svojstvima koja mjere: diferencijalna termička analiza (DTA) – mjeri se razlika temperature, diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) – mjeri se razlika topline, termogravimetrijska analiza (TGA) – mjeri se gubitak mase. Spektroskopske metode primjenjuju se za identifikaciju polimernih materijala. Najčešće korištene spektroskopske metode su: infracrvena spektroskopija (IR), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom, (FT-IR), nuklearna magnetska rezonancija (NMR) te ultraljubičasta (UV) spektroskopija. Za karakterizaciju nadmolekulskog nivoa polimera koriste se toplinske i mikroskopske metode kao što su diferencijalna termalna analiza (DTA), dinamičko mehanička analiza (DMA), termogravimetrija (TGA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i elektronska mikroskopija (SEM, TEM).

2.5.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektrofometrija (FTIR) vrlo je česta tehnika koja se primjenjuje za karakterizaciju polimera. Ona daje informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama (cis-, trans- položaj). Koristi infracrveno zračenje kao medij interakcija s materijalom. Infracrveno zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje valnih duljina većih od valne duljine vidljive svjetlosti, a manjim od valne duljine radiovalova.



Slika 2.8. Elektromagnetski spektar

Elektromagnetsko infracrveno zračenje može se podijeliti u tri područja: daleko (400-10 cm^{-1}), srednje (4000-400 cm^{-1}) i blisko (1280-4000 cm^{-1}) IR područje. Za infracrvenu spektroskopiju najvažnije je područje 4000-400 cm^{-1}. U tom se području javljaju temeljne molekulske vibracije koje obuhvaćaju:

- promjenu duljine veze, tj.rastezanje veze (eng.stretching)
- promjenu kuta između veza, tj.savijanje veze (eng.bending).

Nastajanje apsorpcijske vrpce u IR spektru posljedica je apsorpcije zračenja molekula samo onda kada se frekvencija zračenja podudara s frekvencijom jedne od osnovnih vibracija u molekuli. To znači da će se apsorpcijom povećati vibracijska gibanja malog dijela molekula dok će gibanje u ostatku molekule biti nepromijenjeno. Drugi uvjet za nastajanje apsorpcijske vrpce u IR spektru je da se apsorpcijom IR zračenja mijenja dipolni moment molekule. Što je veća promjena dipolnog momenta, bit će veći intenzitet apsorpcijske vrpce. Slobodni atomi ne emitiraju infracrveno zračenje, nemaju dipolni moment. Svaka molekula ima karakteristične vibracije koje ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju. Ta činjenica daje infracrvenoj spektroskopiji velike analitičke mogućnosti jer je moguće odrediti od kojih se funkcionalnih skupina molekula sastoji. Kako svaka molekula ima različiti infracrveni spektar, infracrvena se spektroskopija koristi za identifikaciju tvari.

Prednosti FT-IR tehnike su: kratkoća postupka, visoka rezolucija, potrebna je mala količina uzorka, odlični spektri, računalo pohranjuje spektre čistih uzoraka i otapala.

Infracrveno zračenje ima široku primjenu. Koristi se u vojsci za aktivno otkrivanje ciljeva u mraku, za otkrivanje požara, u medicini, u astronomiji za otkrivanje objekata koji ne emitiraju vidljivu svjetlost ili je blokirana oblacima plina i prašine.

2.5.2. UV/Vis spektroskopija

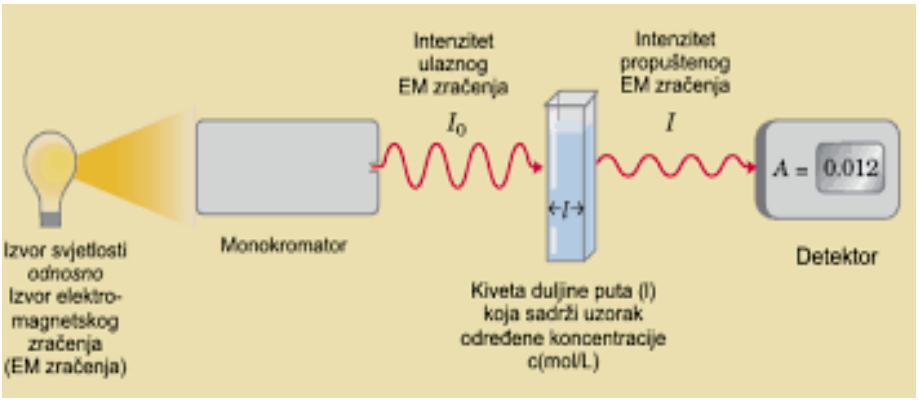
UV/Vis spektroskopija instrumentalna je metoda karakterizacije koja kao medij koristi ultraljubičasti i vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja. Ultraljubičasto zračenje (UV prema eng. ultraviolet) obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od one koje ima vidljiva svjetlost, ali većim od onih koje imaju X-zrake. UV svjetlost je u području valnih duljina od 200 do 400 nm dok je Vis dio spektra u području valnih duljina od 400 do 800 nm.

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

Prema Beer-Lambertovom zakonu vrijedi da je apsorbancija jednaka:

$$A = - \log (I/I_0) = \varepsilon c L \qquad [2]$$

gdje je: A apsorbancija, I_0 intenzitet upadnog svjetla, I intenzitet propuštenog svjetla, ε molarna apsortivnost (L/mol cm), c koncentracija tvari u uzorku (mol/dm^3) i L duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost (cm).



Slika 2.9. Mjerenje apsorbancije UV/Vis spektrofotometrom

UV spektroskopija analitička je metoda za kvantitativno određivanje različitih tvari npr. prijelaznih metala, visoko konjugiranih organskih tvari i bioloških makromolekula. Ova tehnika ne primjenjuje se često u karakterizaciji polimera budući da samo pojedine kemijske veze u molekuli polimera imeju energiju veze koja odgovara valnim duljinama UV zračenja, npr. -COOH, -OH, = veze. UV spektroskopija koristi se za identifikaciju nepoznatih komponenata u uzorku, za praćenje procesa degradacije polimera, određivanja aditiva i stabilizatora. Zbog relativno uskog ograničenog područja elektromagnetskog zračenja (EMZ) koje koristi ova tehnika, samo je djelomično prikladna metoda za karakterizaciju polimera[25].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom dijelu korištene su sljedeće kemikalije:

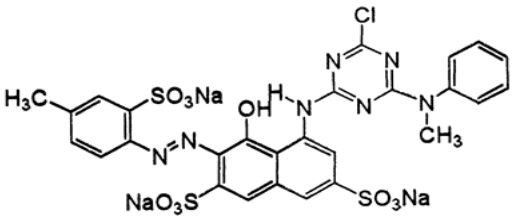
- **Pirol monomer**
  - Proizvođač: Acros Organics, New Jersey, Sjedinjene Američke Države
  - Molekulska masa: 67,09 g/mol

- **Željezov (III) klorid ($FeCl_3$)**
  - Proizvođač: Sigma-Aldrich, St. Louis, Sjedinjene Američke Države
  - Molekulska masa: 162,2 g/mol

- **Natrijev klorid (NaCl)**
  - Proizvođač: Merck KGaA, Njemačka
  - Molekulska masa: 58,44 g/mol

- **Reactive Red 45 (RR45):** C. I. Reactive Red 45, C.I.18209, azo reaktivno organsko bojilo

  - Proizvođač: Ciba-Geigy, Švicarska
  - Molekulska masa: 802,10 g/mol
  - Molekulska formula: $C_{27}H_{19}ClN_7Na_3O_{10}S_3$



Slika 3.1. Strukturna formula Reactive Red (RR45) bojila

- **Cinkov-oksid, ZnO**
  - Proizvođač: Sigma-Aldrich, Sjedinjene Američke Države
  - Molekulska masa: 81,40 g/mol
  - Veličina čestica: <100 nm
  - Specifična površina: 15-25 m^2/g

3.2. SINTEZA POLIPIROL/ZnO FOTOKATALIZATORA

Provedena je kemijska sinteza polipirola uz prisustvo ZnO. Uzorci PPy/ZnO pripremljeni su uz omjer koncentracija monomera i oksidansa: 1:1. Kao oksidans korištena je otopina željezova (III) klorida ($FeCl_3$). U reaktor je dodano 0,85g ZnO i 50 ml monomera pirola, a 50 ml oksidansa postupno je dokapavano u polimerizacijsku smjesu.

Uvjeti sinteze bili su: temperatura 0-5 °C koja se održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, vrijeme sinteze bilo je 90 min za prvu seriju uzoraka PPy/ZnO, 180 min za drugu seriju uzoraka te 270 min za treću seriju uzoraka, uz neprekidno miješanje polimerizacijske smjese na magnetskoj miješalici pri 250 o/min.

3.3. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI

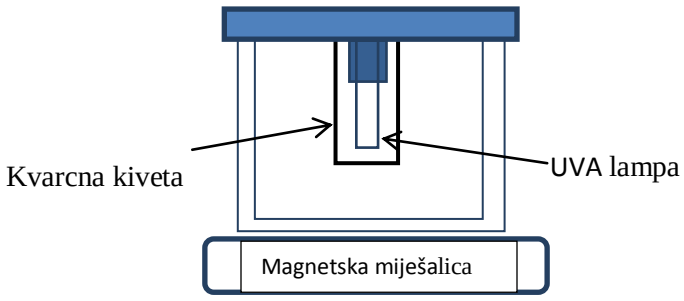
Kao modelno onečišćenje korištena je azo-boja *C.I. Reactive Red 45* (RR45), bez prethodnog pročišćavanja. Modelna otpadna voda dobivena je otapanjem 30 mg boje RR45 u 1 litri deionizirane vode (vodljivost < 1 μS cm^{-1}). Svi su eksperimenti provedeni u staklenom reaktoru, uz 75 ml modelnog onečišćenja i 75 mg katalizatora. Kao izvor UV zračenja korištena je UV lampa (UV-A 365 nm, UVP-Ultra Violet Products, Cambridge) koja je bila položena vertikalno u reaktor s modelnim onečišćenjem. Razgradnja boje RR45 praćena je UV/Vis spektrofotometrom Perkin Elmer Lambda EZ 201, mjerenjem apsorbancije u vidljivom dijelu spektra, praćenjem promjena valne duljine karakteristične za boju RR45 (max = 542 nm).

3.3.1. Adsorpcija

Adsorpcija azo bojila Reactive Red RR45 ispitana je tako da se 75 ml onečišćene vodene otopine doda u čašu od 100 ml i ostavi stajati u mraku čime se utvrđuje moć adsorpcije bojila na površinu katalizatora. Proces je vođen 90 min, pri pH vrijednostima 4,40; 6,50 i 8,90. Alikvoti uzoraka uzimani su svakih 15 min te su bili podvrgnuti određivanju apsorbancije na UV/Vis spektrometru budući da se adsorpcija očituje kao promjena koncentracije bojila u vodi.

3.3.2. Fotokatalitička razgradnja

Nakon postupka adsorpcije provodi se fotokatalitička razgradnja. Potom se u istu vodenu modelnu otopinu u reaktoru (čaša od 100 ml) uroni kvarcna kiveta s UVA lampom. Izvor zračenja bila je živina UVA lampa, *Pen-Ray lamp UVP-Ultra Violet Products, UK* (UVA, 400 nm – 315 nm) koja se nalazi u kvarcnoj kiveti, udaljenost lampe od svih rubova reaktora bila je jednaka (2 cm). Alikvoti uzoraka uzimani su svakih 15 min kako bi se pratio proces fotokatalitičke razgradnje, a ukupno trajanje reakcije razgradnje bilo je oko 120 min, tj. svakih 15 minuta mjerena je apsorbancija na UV/Vis spektrofotometru.



Slika 3.2. Shematski prikaz aparature za fotokatalizu

3.4. METODE KARAKTERIZACIJE

3.4.1. FTIR spektroskopija

Sintetizirani uzorci PPy/ZnO karakterizirani su FTIR spektroskopijom. Mjerenja su provedena na FTIR spektrofometru FTIR Spectrum One, Perkin Elmer. Ispitivani uzorci (u praškastom obliku) pomiješaju se s prahom kalijevog bromida i dobivena se smjesa preša u pastile koje se zatim snimaju spektrofometrom. Spektri su snimljeni u području valnih duljina od 4000 do 400 cm^{-1}.



Slika 3.3. FTIR spektrofotometar

3.4.2. UV/Vis spektroskopija

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

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



Slika 3.4. UV/Vis spektrofotometar

3.4.3. Određivanje fotokatalitičke aktivnosti

Kao modelno onečišćenje korištena je Azo-boja *C.I. Reactive Red 45* (RR45) bez prethodnog pročišćavanja. Otapanjem 30 mg boje RR45 u 1 litri deionizirane vode (vodljivost < 1 μS cm^{-1}) dobivena je modelna otpadna voda. Eksperimenti su provedeni u staklenom reaktoru, uz 75 ml modelnog onečišćenja i 75 mg katalizatora.

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

2. Razgradnja bojila pod vidljivim svjetlom: izvor vidljivog svjetla bio je simulator Sunčevog zračenja *Oriel Newport* (opremljen lampom *Osram XBO 450 W OFR* i air mass filterom).

Razgradnja bojila RR45 praćena je UV/Vis spektrofotometrom *Perkin Elmer Lambda EZ 201*, mjerenjem apsorbancije u vidljivom dijelu spektra, praćenjem promjena valne duljine karakteristične za boju RR45 (max = 542 nm).

3.4.4. Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika

Ukupni organski ugljik (TOC) (eng. Total Organic Carbon) mjera je sadržaja ukupnog organskog ugljika koji je određen u vodi nakon procesa fotokatalize u kojem je praćena razgradnja (stupanj mineralizacije) RR45 bojila. Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika provedeno je na instrumentu *Total Organic Carbon analyzer, TOC-V_{CPN}, Shimadzu,* a pri mjerenju je korištena direktna metoda NPOC. Ovakvom metodom uklanja se anorganski ugljik (IC) iz uzorka. Potom se tekućem uzorku dodaje kiselina koja anorganski ugljik prevodi u ugljikov dioksid (CO_2). Ugljikov dioksid odvodi se iz tekuće faze u struju sintetskog zraka čime

se odvode i organski visokohlapljivi spojevi. Preostali ugljik odvodi se u oksidacijsku kolonu gdje se uzorak spaljuje pri čemu se određuje nastali CO_2. Računalnim konverzijama u instrumentu dobivaju se rezultati sadržaja organskog ugljika koji se nalazi u uzorku što ukazuje da li je došlo do djelomične ili potpune mineralizacije organskog bojila RR45.

4. REZULTATI I RASPRAVA

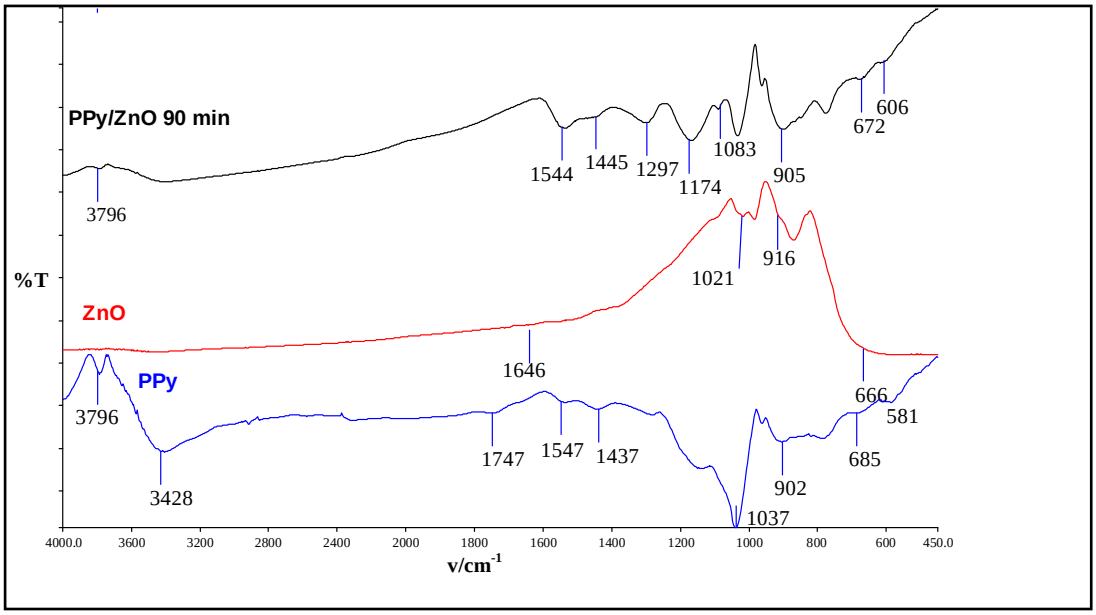
Zbog dobrih karakteristika kao što su stabilnost, netoksičnost i djelotvornost, ZnO ima značajnu ulogu u procesima pročišćavanja otpadnih voda s ciljem prevođenja toksičnih organkih spojeva u netoksične spojeve. ZnO fotokatalizator ne može efikasno iskorištavati energiju Sunčevog zračenja pa je zbog toga potrebno proširiti područje djelovanja ZnO na vidljivi dio sunčeva zračenja. Kao sredstva senzitizacije koriste se metali i vodljivi polimeri[26]. Jedan od najčešće korištenih vodljivih polimera je polianilin, a sve se više koristi i polipirol koji ima veću vodljivost od polianilina pa njegova konjugirana struktura i izražena vodljivost omogućuju dobar transfer elektrona tijekom reakcija fotokatalize.

U ovom je radu provedena kemijska sinteza polipirola uz prisustvo cinkovog oksida pri čemu nastaje kompozit PPy/ZnO. Utjecaj uvjeta polimerizacije na fotokatalitička svojstva dobivenog kompozitnog materijala ispitan je tijekom procesa degradacije azo bojila Reactive Red 45 u vodenim otopinama pri vidljivom i UV svjetlu. Ispitivani uzorci okarakterizirani su FTIR spektroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom. Također je ispitana mogućnost korištenja fotokatalizatora u više ciklusa.

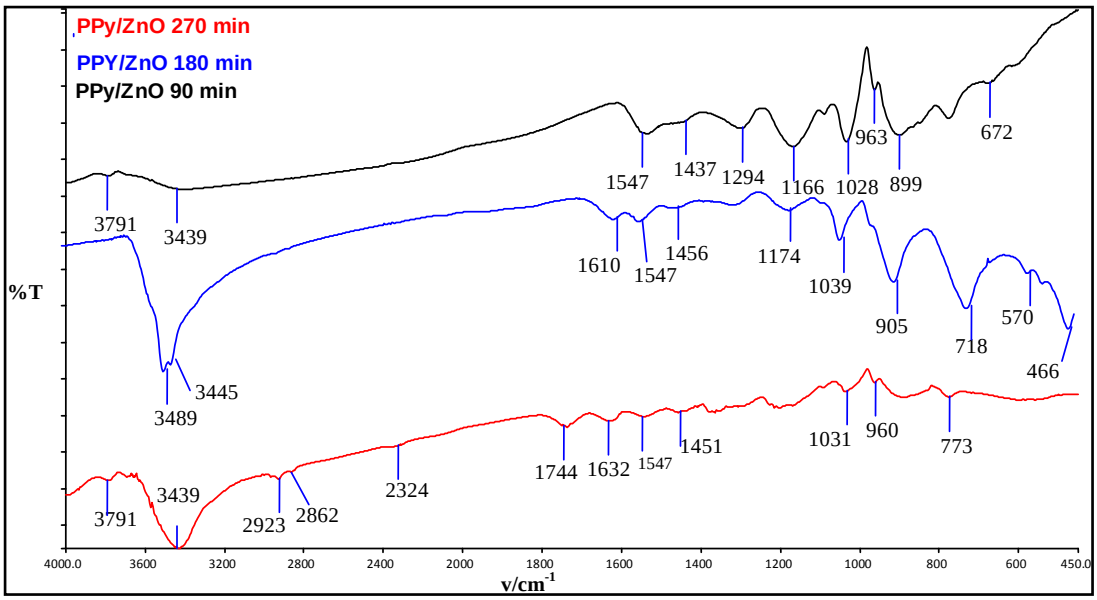
4.1. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

FTIR spektroskopijom karakterizirani su uzorci kompozita polipirol/cinkov oksid. Slika 4.1. prikazuje FTIR spektre uzoraka kompozita polimera polipirola s ZnO, molarnog omjera monomer-oksidans 1:1, sintetiziranih u trajanju od 90 min, 180 min i 270 min. Spektri PPy/ZnO nanokompozita pokazuju vrpce i za PPy i za ZnO. Karakteristične vibracijske vrpce na spektru na 3436 cm^{-1} i 1105 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanja OH grupa, zbog adsorbirane vode na površini ZnO. Vibracijske vrpce na 1646 cm^{-1} i 626 cm^{-1} odgovaraju Zn-O vibracijama istezanja. Općenito, metalni oksidi imaju većinu karakterističnih vibracijskih vrpci u području ispod 1000 cm^{-1} odgovaraju međuatomskim inetrakcijama. Tako se Zn-O vibracije istezanja pojavljuju i na oko 450 cm^{-1} što je također vidljivo na slici. Opažene karakteristične vibracijske vrpce u skladu su s literaturnim podacima[27]. Nadalje, pojavljuju se vrpce karakteristične za PPy (~1540, ~1436, ~1035cm^{-1}). Vibracije na 1632 cm^{-1} odgovaraju C=N i C-N vezama. Na 2923 cm^{-1} i 2862 cm^{-1}

nalaze se vibracije istezanja C-H grupa. Na 1547 i 1436 cm^{-1} nalaze se vibracije C=C istezanja prstena pirola te na 1031 cm^{-1} N-H vibracije.



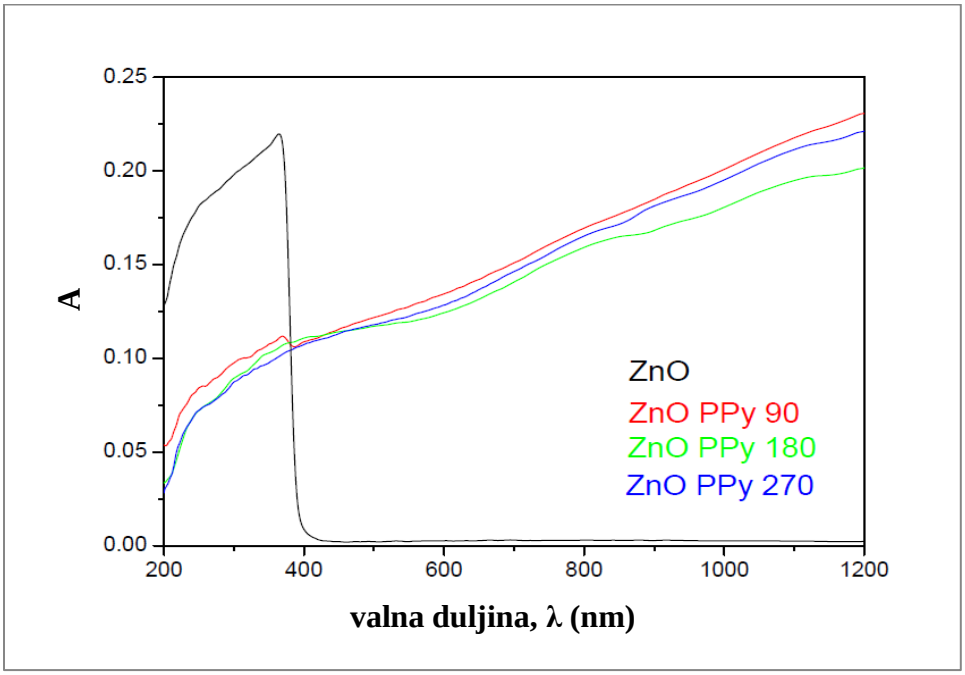
Slika 4.1. FTIR spektri čistog PPy, čistog ZnO i kompozita PPy/ZnO



Slika 4.2. FTIR spektri kompozita PPy/ZnO

4.2. UV/Vis SPEKTROSKOPIJA

Na slici 4.3. prikazani su UV/Vis spektri kompozita PPy/ZnO pripremljeni postupcima polimerizacije različitog trajanja: 90 min, 180 min i 270 min. Iz slike se može vidjeti da je apsorbancija za PPy/ZnO kompozite u vidljivom području puno jača nego za čisti ZnO (ZnO ne apsorbira u vidljivom području).



Slika 4.3. UV/Vis spektri ZnO i PPy/ZnO kompozita

4.3. ODREĐIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI

Nakon procesa adsorpcije RR45 bojila na PPy/ZnO kompozit, proveden je postupak fotokatalitičke razgradnje bojila/onečišćenja, kao nastavak procesa s istim uzorcima. Cilj je bio utvrditi fotokatalitičku aktivnost uzoraka PPy/ZnO pod utjecajem UVA zračenja i simuliranog Sunčevog zračenja. Struktura uzoraka modificirana je tako da su uzorci sintetizirani uz istu koncentraciju oksidansa (željezova (III) klorida) te različito vrijeme sinteze (90,180 i 270 min). Efikasnost razgradnje bojila praćena je mjerenjem apsorbancije UV/Vis spektroskopijom. Kako RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži –N=N– grupu, koja je kromofor s karakterističnom valnom

duljinom λ_{max}= 542 nm, razgradnja bojila pratila se promjenom koncentracije bojila u vodi promjenom apsorbancije.

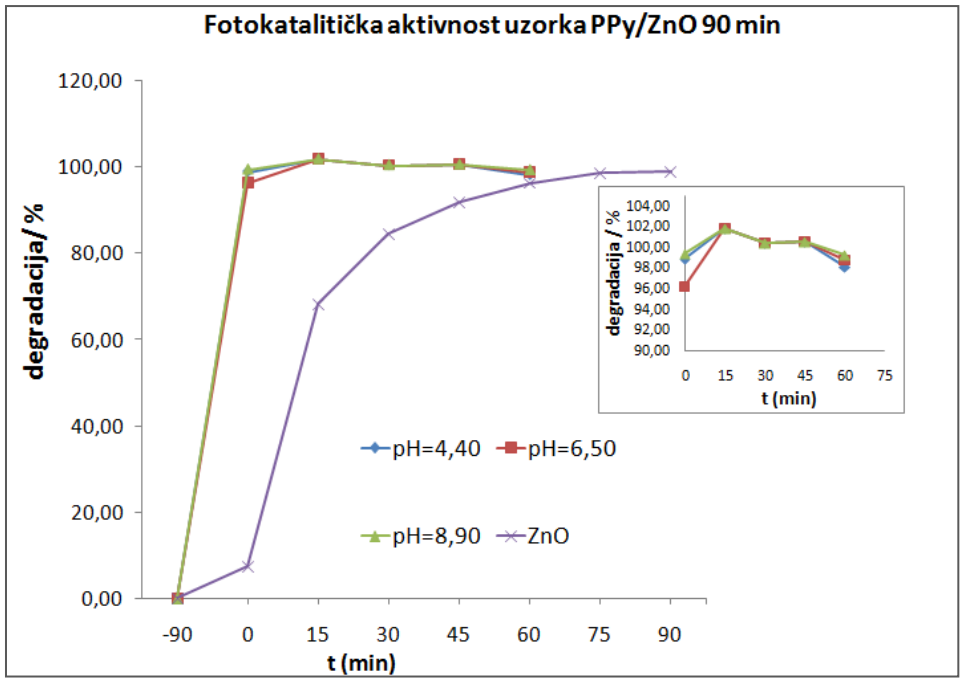
Fotokatalitičko djelovanje PPy/ZnO kompozita ispitano je u procesu razgradnje bojila Reactive Red 45. Stupanj degradacije boje Reactive Red 45 izračunat je prema izrazu :

$$\% \text{ degradacije} = ((c_0-c_t)/c_0)*100$$

gdje je c_0 – koncentracija boje na početku

c_t – koncentracija boje nakon određenog vremena reakcije fotokatalize

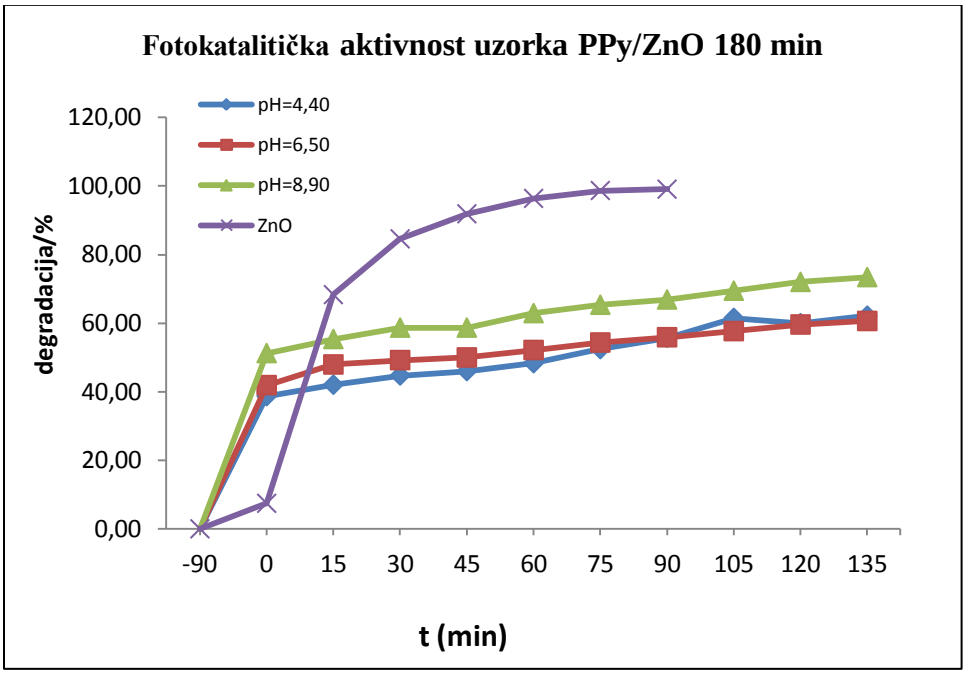
Ispitano je fotokatalitičko djelovanje ZnO pri različitim pH vrijednostima. Rezultati su dani na slici 4.4. Za sve je uzorke prvotno ispitana adsorpcija boje na katalizator u trajanju od 90 min.



Slika 4.4. Rezultati fotokatalitičke razgradnje pri različitim pH vrijednostima za uzorak PPy/ZnO 90 min

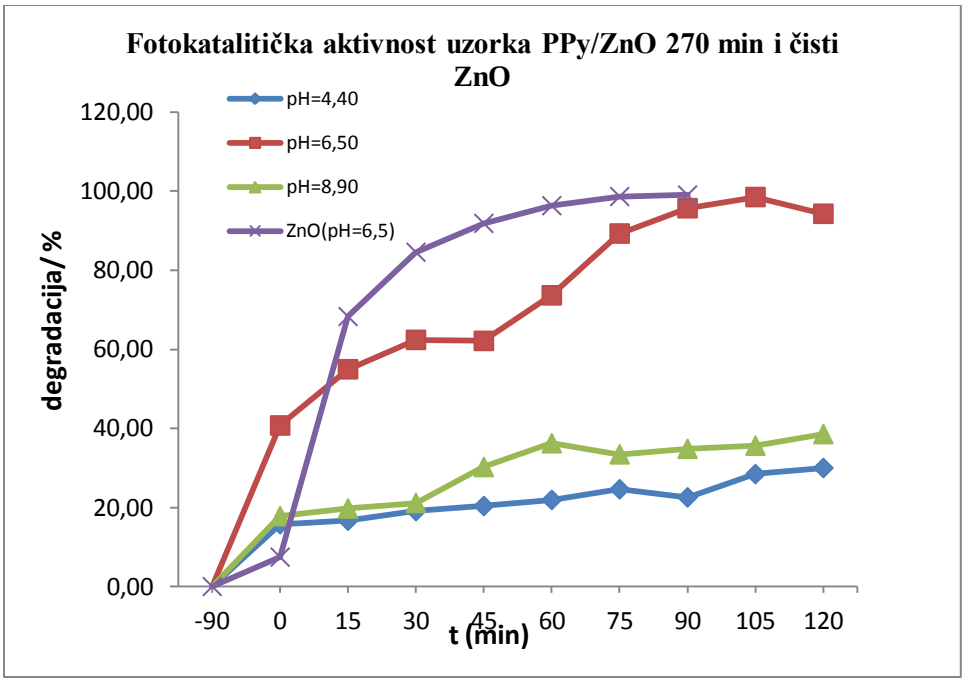
Rezultati pokazuju da kod uzorka PPy/ZnO 90 min pri pH= 8,9 uzorak jako adsorbira boju, a ostatak je razgrađen nakon fotokatalitičkog procesa u trajanju od 60 min kada je degradiralo 99,30% boje. Slična situacija je kod pH=4,4 kada se nakon 60 min razgradilo 98,15% boje. Najboljim se pokazao postupak fotokatalize pri pH=6,5 (gotovo neutralan medij) jer uzorak adsorbira manju količinu boje u odnosu na uzorke s pH= 4,4 i 8,9 ; a gotovo se potpuno razgradi procesom fotokatalize koji je trajao 60 minuta (degradiralo je 98,79% boje).

Kod svih pH vrijednosti vidljivo je da je nakon 45 min došlo do pada degradacije uslijed otpuštanja bojila s katalizatora ili uslijed otpuštanja obojenih razgradnih produkata u vodu.



Slika 4.5. Rezultati fotokatalitičke razgradnje pri različitim pH vrijednostima za uzorak PPy/ZnO 180 min

Na slici 4.5. prikazana je ovisnost degradacije o vremenu za uzorak PPy/ZnO 180 min pri različitim pH vrijednostima. Iz rezultata je vidljivo da uzorak pri pH=8,9 jako adsorbira boju, a ostatak je učinkovito razgrađen nakon fotokatalize u trajanju od 135 min kada je degradiralo 73,41 % boje. Uzorci pri pH=4,4 i 6,5 adsorbiraju nešto manju količinu boje a procesom fotokatalize nakon 135 min razgrađeno je 62,14% odnosno 60,60% boje.



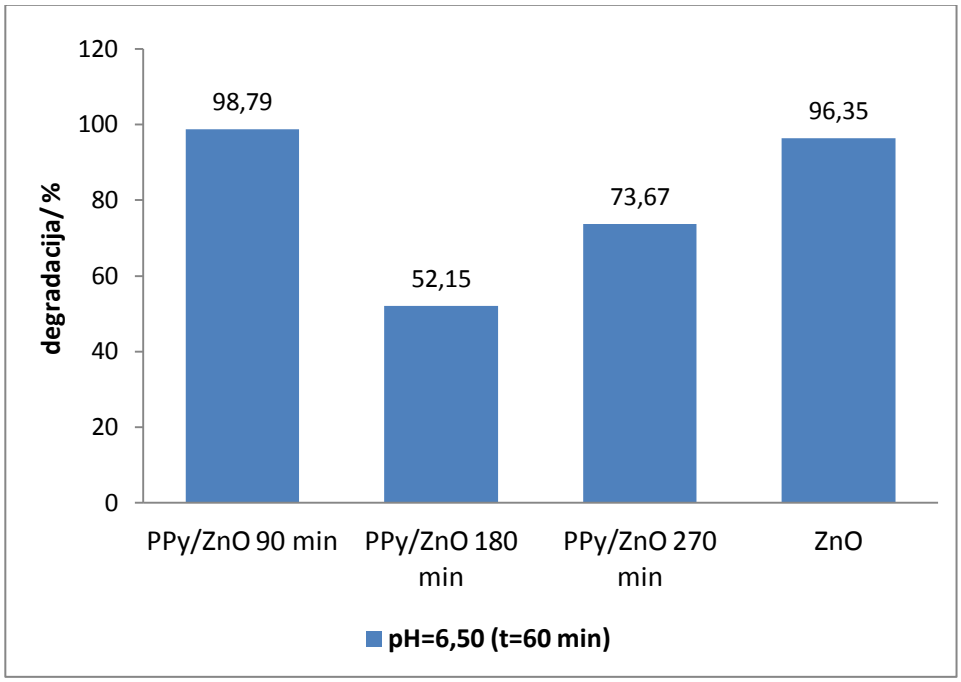
Slika 4.6. Rezultati fotokatalitičke razgradnje pri različitim pH vrijednostima za uzorak PPy/ZnO 270 min

Na slici 4.6. prikazana je ovisnost degradacije o vremenu za uzorak PPy/ZnO 270 min i čisti ZnO. Uzorci pri pH=4,4 i 8,9 adsorbiraju manju količinu boje (manje od 20%) a ostatak je neznatno razgrađen procesom fotokatalize koja je trajala 120 min; razgradilo se 30% odnosno 39% boje. Iz rezultata je vidljivo da uzorak pri pH=6,5 dosta adsorbira boju (40%) a ostatak je učinkovito razgrađen nakon fotokatalitičkog procesa u trajanju 120 min; degradiralo je 94,30% boje). Za čisti ZnO fotokatalizator može se primijetiti kako se tijekom adsorpcije minimalno veže bojilo na katalizator a tijekom fotokatalize dolazi do potpune razgradnje, u 90 min razgradilo se 99,04 % boje.

Iz dobivenih je rezultata vidljivo da je u procesu razgradnje bojila Reactive Red 45 najučinkovitiji uzorak PPy/ZnO sintetiziran 90 min. Slabije fotokatalitičko djelovanje kompozita PPy/ZnO 180 min i PPy/ZnO 270 min može se objasniti time što se ZnO djelomično otopio tijekom sinteze pa je fotokatalitčki proces usporen. Usporedbom rezultata može se zaključiti kako je u procesu fotokatalize čisti ZnO najučinkovitiji, naglo mu se povećava brzina fotokatalize pa ovaj katalizator u 90 min razgradi svu boju (99,04%).

Usporedbom fotokatalitičke djelotvornosti između kompozitnih fotokatalizatora može se

primijetiti razlika u njihovu mehanizmu razgradnje bojila. Uzorak koji je najviše bojila adsorbirao (PPy/ZnO 90 min) vrlo malo bojila je otpustio natrag u otopinu tijekom fotokatalize i na kraju je pokazao degradaciju od 98%. Uzorak koji je najmanje bojila adsorbirao (PPy/ZnO 270 min) pokazao je identičan mehanizam razgradnje, ali u konačnici s nešto nižom degradacijom (94%).



Slika 4.7. Stupanj degradacije bojila Reactive Red 45 na UV svjetlu, pri djelovanju različitih fotokatalizatora, 1. ciklus fotokatalize

Na slici 4.7. prikazan je stupanj degradacije bojila RR45 pri djelovanju različitih fotokatalizatora kod istog pH=6,5 u 1. ciklusu fotokatalize. Iz rezultata je vidljivo da uzorak PPy/ZnO 90 min pokazuje najveći stupanj degradacije, čak 98,79 % što je približno ista vrijednost čistom ZnO koji je razgradio 96,35% boje. Dakle, količina nastalog polimera polipirola kod ovog kompozita omogućuje nesmetano djelovanje fotokatalizatora ZnO na UV svjetlu, tj. „ne zagušuje“ njegovo djelovanje [27]. Uzorci sintetizirani 180 i 270 min pokazuju slabiju fotokatalitičku moć što je uzrokovano djelomičnim otapanjem ZnO tijekom produljenja reakcije polimerizacije. Naime, medij dodatkom oksidansa $FeCl_3$ (koji se tijekom reakcije dokapava u smjesu) postaje u određenoj mjeri kiseo. Rješenje za ovaj problem bila bi upotreba druge vrste oksidansa te

kontrola pH vrijednosti reakcijske smjese tijekom provođenja procesa polimerizacije, tj. sinteze kompozita.

Rezultati fotokatalitičkog djelovanja uzoraka pod vidljivim svjetlom (učinkovitost za 60 min) dani su u tablici 4.1. Vidljivo je da uzorci ne pokazuju fotokatalitičku aktivnost, osim djelomične fotokatalitičke aktivnosti uzorka PPy/ZnO 90 min (12,47 %).

Tablica 4.1. Stupanj degradacije bojila Reactive Red 45 na vidljivom svjetlu

uzorak	**degradacija/ %** (60 min)
PPy/ZnO 90 min	12,47
PPy/ZnO 180 min	0
PPy/ZnO 270 min	0

4.4. ODREĐIVANJE UKUPNOG SADRŽAJA ORGANSKOG UGLJIKA

Rezultati određivanja ukupnog sadržaja organskog ugljika dani su u tablici 4.2.

TOC vrijednost nakon fotokatalize odnosi se na preostale degradacijske produkte boje u vodi. Na temelju preostalog sadržaja ukupnog ugljika nakon procesa fotokatalize, u usporedbi s TOC vrijednošću čiste boje prije fotokatalize, vidljivo je da je fotokatalizator kompozit PPy/ZnO 90 min učinkovit na UV-A svjetlu jer je TOC vrijednost (2,54 mg C/l) puno manja u usporedbi s vrijednošću prije fotokatalize (TOC vrijednost čiste boje). Najučinkovitijim fotokatalizatorom pri vidljivom svjetlu pokazao se upravo kompozit PPy/ZnO 90 min pa su ovi rezultati u skladu s rezultatima fotokatalize.

Tablica 4.2. Sadržaj ukupnog organskog ugljika u uzorcima otpadne vode, prije i nakon procesa fotokatalize na UV-A svjetlu

Uzorak	**TOC / mg C/l**
Otopina boje Reactive Red 45 (prije fotokatalize)	9,16
ZnO	6,85
PPy/ZnO 90 min	2,54
PPy/ ZnO 180 min	6,37
PPy/ ZnO 270 min	4,89

5. ZAKLJUČAK

- FTIR spektri PPy/ZnO nanokompozita sintetiziranih u trajanju od 90, 180 i 270 minuta pokazuju vrpce i za PPy i za ZnO.

- Uzorci kompozita PPy/ZnO pokazuju apsorbanciju u vidljivom području dok ZnO ne pokazuje apsorbanciju u vidljivom području.

- Fotokatalitičko djelovanje PPy/ZnO kompozita ispitano je u procesu razgradnje bojila Reactive Red 45 pri različitim pH vrijednostima i najboljim se pokazao postupak fotokatalize na pH 6,5 jer uzorak adsorbira vrlo malu količinu boje, a gotovo potpuno se razgradi procesom fotokatalize.

- U procesu razgradnje bojila RR 45 najučinkovitiji je uzorak PPy/ZnO sintetiziran 90 min. Slabije fotokatalitičko djelovanje imaju kompoziti sintetizirani 180 i 270 minuta što se može objasniti djelomičnim otapanjem ZnO tijekom postupka sinteze kompozita.

- Fotokatalizator PPy/ZnO 90 min pokazao je visoku učinkovitost razgradnje bojila pri UV-A zračenju dok je pod djelovanjem Sunčevog zračenja njegova učinkovitost niska.

- Fotokatalizator kompozit PPy/ZnO 90 min učinkovit je na UV-A svjetlu jer je TOC vrijednost puno manja u usporedbi s TOC vrijednošću čiste boje.

6. SIMBOLI

A	apsorbancija
c	koncentracija tvari u uzorku
c_0	koncentracija boje na početku
c_t	koncentracija boje nakon određenog vremena reakcije fotokatalize
CB	vodljiva vrpca
e^-	elektron
EMZ	elektromagnetsko zračenje
$FeCl_3$	željezov (III) klorid
FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
h^+	šupljina
H_2	molekula vodika
H_2O	molekula vode
I	jakost struje
I	intenzitet propuštenog svjetla
I_0	intenzitet upadnog svjetla
IR	infracrveno zračenje
L	duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost
NaCl	natrijev klorid
O_2	molekula kisika

PPy	polipirol
Pt	platina
RR45	Reactive Red 45
TOC	total organic content (ukupni sadržaj ugljika)
U	napon
UV	ultraljubičasto zračenje
UV-A	dugovalno područje ultraljubičastog zračenja
VB	valentna vrpca
Vis	vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja
ZnO	cinkov oksid
ε	molarna apsortivnost
λ	valna duljina

7. LITERATURA

1. Gerven, T.V., Mul, G., Moulijn, J., Stankiewicz, A., A review of intensification of photocataytic processes, *Chemical Engineering and Processing* **46** (2007) 781-789

2. Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A., TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports* **63** (2008) 515-582

3. Birnie, M., Riffat, S., Gillot, M., Photocatalytic reactors: design for effective air purification, *International Journal of Low Carbon Technologies* **1** (2006) 47-58

4. Nakata, K., Fujishima, A., TiO_2 photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **13** (2012) 169-189

5. Choi, H., Al-Abed, S. R., Dionysiou, D. D., Stathatos, E., Lianos, P., TiO_2-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, *Sustainability Science and Engeneering*, **2** (2010) 229-254

6. Macan, J., *Kompozitni materijali*, interna skripta, FKIT, 2013.

7. Ivanković, M., *Polimerni nanokompoziti*, časopis za plastiku i gumu, **28**(2007) 156-167

8. Ivanković, M., *Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici*, Sveučilište u Zagrebu,Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2011.

9. Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.

10. Ramos, M. M.D., Stoneham, A.M., Mesoscopic modelling of charge evolution in conducting polymers, Computational Materials Science **17** (2000) 260 – 264

11. Balint, R., Cassidy, N. J., Cartmell, S. H., Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering, Acta Biomaterialia **10** (2014) 2341–2353

12. Duić, Lj., Vodljivi polimeri, Polimeri **13**, 1992

13. Tabchouchea, A., Ourari, A., Zoubeidi, N., Zerrouki, D., Electrochemistry preparation of electrodes based on polypyrrole and polymethylpyrrole /manganese dioxide particles, Energy Procedia **36** (2013) 1009 – 1017

14. Wallace, G. G., et al., Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems, CRC Press, Boca Raton(2008)

15. Kraljić Roković, M., Laboratorijske vježbe iz kolegija, *Vodljivi polimeri – sintetski metali*, Dio III. Kemijska sinteza polipirola, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.

16. Thandiwe Crystal Totito: *Photocatalytic activity of supported TiO2 nanocrystals*, Depatment of Chemistry, University of the Western Cape, 2013.

17. *https://mm.ece.ubc.ca/Polypyrrole_Depositions* (pristup 20.5.2016.)

18. Filipović,I., Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija I.dio*, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995

19. Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., *Catal. Today* **147** (2009) 1

20. Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Hamzavi, R., *J. Hazard. Mater. B* **133** (2006) 226

21. Dijken, A. V., Janssen, A. H., Smitsmans, M. H. P., Vanmaekelbergh, D., Meijerink, A., *Chem. Mater.* **10** (1998) 3513

22. Gouvea, C. A. K., Wypych, F., Moraes, S. G., Duran, N., Nagata, N., Peralta-Zamora, P., *Chemosphere* **40** (2000) 433.

23. Dindar, B., Icli, S., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **140** (2001) 263

24. Lončarić Božić, A., Obrada industrijskih otpadnih voda, (predavanja), Sveučilište u Zgrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013.

25. Hrnjak-Murgić, Z., *Karakterizacija materijala*, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije , Zagreb, 2015.

26. Luo, Q., Li, X., Wang, D., Wang, Y., An, J, Photocatalytic activity of polypyrrole/TiO2 nanocomposites under visible and UV light, J. Mater. Sci., **46** (2011) 1646-1654.

27. RaO, C.N.R., Chemical Applications of Infrared spectroscopy, Academic Press, New York and London, 1963.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI :

Ime i prezime: Sniježana Šuka

Datum i mjesto rođenja: 15.06.1990., Zagreb

Adresa: I. G. Kovačića 20, Rakitje

E-mail: snijezana.suka156@gmail.com

OBRAZOVANJE:

2014. - 2016. Diplomski studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (smjer: kemija i inženjerstvo materijala)

2009. - 2014. Preddiplomski studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (smjer: kemija i inženjerstvo materijala)

2005. – 2009. Opća gimnazija Lucijana Vranjanina, Zagreb

PRAKSA: Pliva d.o.o., Zagreb (2014.)

Zavod: Istraživanje i razvoj Tapi

VJEŠTINE: Strani jezici: engleski, talijanski

Rad na računalu: korištenje MC office paketa

Vozačka dozvola B kategorije