

Optimiranje uvjeta fotokatalitičke razgradnje azo bojila uz poli(3,4-etilendioksitiofen)/TiO₂ fotokatalizator i simulirano Sunčevo zračenje

Topolnik, Sanja

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:149:306462>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Sanja Topolnik

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Sanja Topolnik

**OPTIMIRANJE UVJETA FOTOKATALITIČKE
RAZGRADNJE AZO BOJILA UZ POLI(3,4-
ETILENDIOKSITEOFEN)/TiO₂
FOTOKATALIZATOR I SIMULIRANO SUNČEVO
ZRAČENJE**

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić, FKIT
dr. sc. Zvonimir Katančić, znan. suradnik, FKIT
prof. dr. sc. Elvira Vidović, FKIT

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murđić na pruženoj pomoći tijekom izrade diplomskog rada. Posebno zahvaljujem dr. sc. Zvonimiru Katančiću, znan. suradniku na stručnom vođenju eksperimentalnog dijela rada te velikoj pomoći, zalaganju, stručnim savjetima i razumijevanju pri izradi i pisanja samog rada.

Najljepše zahvaljujem ostalim asistentima sa Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na pomoći, prenesenom znanju i susretljivosti.

Također se zahvaljujem svojem suprugu, roditeljima i sestri, ostaloj obitelji, i prijateljima na ukazanoj podršci, razumijevanju i beskrajnoj ljubavi.

Svoj diplomski rad posvećujem svojoj kćeri Loti.

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

SAŽETAK:

Otpadne vode industrija proizvodnje i primjene bojila, osim samih bojila sadrže i različite nusprodukte i pomoćne kemikalije koje su slabo biorazgradljive, te često toksične i kancerogene. Takve otpadne vode potrebno je obraditi prije ispusta. Uobičajene tehnologije obrade temeljene na fizikalnim i biološkim metodama često nisu dovoljno djelotvorne. Napredni oksidacijski procesi (AOP) u kojima pod utjecajem kemijske, električne ili energije zračenja, nastaju vrlo reaktivni hidroksilni radikali odlikuju se mogućnošću brze i djelotvorne razgradnje organskih onečišćivala.

U radu je sintetiziran polimerni fotokatalitički nanokompozit poli(3,4-etilendioksitiofen)/TiO₂ kemijskom oksidacijskom polimerizacijom s dva oksidansa: FeCl₃ i (NH₄)₂S₂O₈ te je ispitan utjecaj oksidansa na strukturu nastalog nanokompozita i fotokatalitičku učinkovitost. Karakterizacija je provedena infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama (FT-IR), a uzorcima je određena elektrovodljivost. Fotokatalitička učinkovitost sintetiziranih nanokompozitnih fotokatalizatora ispitana je praćenjem uklanjanja azo-bojila Reactive Red 45 (RR45) pod simuliranim Sunčevim zračenjem. Tijekom procesa fotokatalize praćeno je obezbojenje određivanjem promjene apsorbancije korištenjem UV/Vis spektrofotometra. Također, praćen je proces mineralizacije RR45 bojila mjerenjem ukupnog organskog ugljika (TOC). Nadalje, provedena je optimizacija uvjeta fotokatalize gdje se je ispitivao utjecaj kiselosti/lužnatosti (pH) i koncentracije fotokatalizatora na učinkovitost procesa uklanjanja bojila. Rezultati su pokazali da tip oksidansa ima značajan utjecaj na fotokatalitičku djelotvornost polimernih nanokompozita pod simuliranim Sunčevim zračenjem.

Ključne riječi: otpadne vode, napredni oksidacijski procesi, nanokompozit, PEDOT, titanijev dioksid (TiO₂)

**OPTIMIZATION OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION PROCESS OF AZO
DYES WITH POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE)/TiO₂
PHOTOCATALYST AND SIMULATED SOLAR RADIATION**

SUMMARY

Wastewater industry production and application of dyes, beside the dyes itself contain various by-products and auxiliary chemicals which are poorly biodegradable and often toxic and carcinogenic. Such wastewater needs to be treated before discharge. Typical processing technology based on the physical and biological methods are often not effective enough. Advanced oxidation processes (AOP) in which highly reactive hydroxyl radicals are formed under the influence of chemical, electrical or radiation energy, have the capacity and capability of quick and effective degradation of organic pollutants.

In this work polymer photocatalytic nanocomposite poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/TiO₂ was synthesized by chemical oxidative polymerization with two oxidants: FeCl₃ and (NH₄)₂S₂O₈. The effect of oxidants on the structure of the resulting nanocomposites and photocatalytic efficiency was investigated. Characterization of samples was carried out by infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) and by measuring electro conductivity. The photocatalytic efficiency of the synthesized nanocomposite photocatalyst was examined by monitoring the removal of azo dye Reactive Red 45 (RR45) under the simulated solar irradiation. The discoloration was followed by UV/Vis spectrophotometer and as a measure of dye mineralization total organic carbon (TOC) was determined. Optimization of photocatalytic conditions was carried out in terms of examining the impact of acidity/alkalinity (pH) and the concentration of photocatalyst on dye removal efficiency. The results showed that the type of oxidant has a significant impact on the structure formation of nanocomposite and on its photocatalytic efficiency under simulated solar irradiation.

Keywords: waste water, advanced oxidation processes, nanocomposite, PEDOT, titanium dioxide (TiO₂)

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. FOTOKATALIZA.....	3
2.1.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora	6
2.1.2. Oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja otpadnih voda	9
2.2. TITANIJEV DIOKSID	11
2.2.1. Sol-gel sinteza	12
2.3. VODLJIVI POLIMERI	16
2.3.1. POLI(3,4-ETILENDIOKSITIOFEN (PEDOT)).....	18
2.4. AZO BOJILA	20
2.5. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA.....	24
2.5.1. FTIR spektroskopija	24
2.5.2. Elektrovodljivost.....	25
2.5.3. UV/Vis spektroskopija	27
3. EKSPERIMENTALNI DIO	29
3.1. MATERIJALI	29
3.2. SINTEZA PEDOT/TiO₂ FOTOKATALIZATORA	30
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE	31
3.3.1. FTIR spektroskopija	31
3.3.2. Elektrovodljivost.....	31
3.4. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST	33
3.4.1. Optimizacija uvjeta fotokatalize	34
3.4.2. UV/Vis spektroskopija	35
3.4.3. Ukupni organski ugljik	36
4. REZULTATI I RASPRAVA	37
4.1. FTIR SPEKTROSKOPIJA	37
4.2. ELEKTROVODLJIVOST	38
4.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST	39
4.3.1. UV/Vis spektroskopija	39
4.3.2. Optimiranje uvjeta fotokatalize	40
4.3.3. Ukupni organski ugljik	50
5. ZAKLJUČCI	52
6. SIMBOLI	54
7. LITERATURA	55
8. ŽIVOTOPIS.....	58

1. UVOD

Otpadne vode industrije proizvodnje bojila i tekstilne industrije specifičan su problem onečišćenja okoliša, ne samo zbog toga što sadrže različite toksične spojeve, nego i zbog činjenice da prisutno obojenje može imati negativne posljedice na cjelokupan biljni i životinjski svijet ako se ne ukloni prije ispuštanja u prirodne prijamnike [1]. Naime, obojenje može apsorbirati pa čak i reflektirati Sunčevu svjetlost, te na taj način spriječiti rast mikroorganizama u vodi što pak negativno utječe na hranidbeni lanac flore i faune. Procijenjeno je da se oko 12 % proizvedenih bojila gubi u otpadnim vodama tijekom procesa proizvodnje i primjene. Reaktivna bojila karakterizira visoka topljivost i sklonost hidrolizi pa ona zaostaju u otpadnim vodama proizvodnje nakon izolacije produkata. U otpadnim vodama nakon procesa bojadisanja, uzrokujući visoko opterećenje voda ima za posljedicu povećanje troškova zbrinjavanja otpadnih voda. Također, za otpadne vode reaktivnih bojila karakteristična je prisutnost organskih halogenida. Obojene otpadne vode stoga je nužno prije ispuštanja u okoliš obraditi nekom od danas raspoloživih metoda obrade [1, 2].

U posljednjih desetak godina sve se češće primjenjuju napredni oksidacijski procesi (engl. Advanced Oxidation Processes – AOP), kao alternativa klasičnim kemijskim, biološkim i fizikalnim procesima obrade otpadnih voda. Glavna prednost tih procesa, u usporedbi s ostalim spomenutim procesima je brza i djelotvorna razgradnja organskih onečišćivala, u idealnome slučaju, do vode i ugljičnog dioksida uz nastajanje gotovo zanemarivih količina sekundarnog otpada. Navedeni procesi se definiraju kao procesi u kojima se pod utjecajem kemijske, električne ili energije zračenja nastaju vrlo reaktivne čestice, hidroksilni radikali. Nastali radikali su prisutni u dovoljnoj koncentraciji da oksidiraju većinu organskih kompleksnih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi u uvjetima atmosferskog tlaka i temperature [3]. Ovisno o načinu stvaranja hidroksilnih radikala, napredni oksidacijski procesi mogu se podijeliti na kemijske, fotokemijske, fotokatalitičke, mehaničke i električne procese [4]. U kemijske procese ubrajaju se procesi koji uključuju upotrebu ozona i/ili vodikovog peroksida pa čak i uz prisutnost nekih katalizatora (Fentonov proces). Kod fotokemijskih i fotokatalitičkih procesa hidroksilni radikali nastaju pod utjecajem UV zračenja uz prisutnost oksidansa (vodikov peroksid i/ili ozon) ili katalizatora (TiO₂, ZnO) [4-6]. Titanijev dioksid kao poluvodič smatra se dobrim izborom zbog svoje

isplativosti, kemijske i toplinske stabilnosti, inertnosti u tom području primjene i mogućnosti ponovnog korištenja. No, kako bi se fotokatalizator TiO_2 aktivirao neophodno je da apsorbira energiju UV zračenja. Naime, energija zračenja vidljivog dijela spektra nije dovoljna da omogući prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Kako UV spektar čini svega 5 % Sunčeva zračenja to se smatra da je nedostatak Sunčeva zračenja to što ne postoji mogućnost korištenja vidljivog dijela svjetala kao mogućeg aktivatora TiO_2 katalizatora. S ciljem rješavanja tog nedostatka teži se razvoju novih polimernih kompozita s fotokatalitičkim djelovanjem pomaknutim prema vidljivom dijelu Sunčeva zračenja. Vodljivi polimeri su pogodni jer se njihova svojstva (kemijska, fizikalna, optička) mogu mijenjati tijekom sinteze stvaranjem odgovarajuće strukture. Dopiranje poluvodiča fotokatalizatora TiO_2 vodljivim polimerom mogući je pristup rješavanja tog problema. Na taj način TiO_2 se fotosenzibilizira, odnosno aktivira se apsorpcijom energije vidljivog dijela zračenja što omogućuje injektiranje elektrona iz vodljivog polimera u vodljivu vrpcu TiO_2 . Tako aktiviran TiO_2 fotokatalizator započinje proces nastajanja hidroksi radikala koji sudjeluju u razgradnji organskog onečišćenja do biorazgradivih spojeva ili potpune mineralizacije.

Na temelju navedenog, cilj rada jest sintetizirati polimerni fotokatalitički nanokompozit PEDOT/ TiO_2 kemijskom oksidacijskom polimerizacijom uz pomoć dva različita oksidansa $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ i FeCl_3 te ispitati utjecaj oksidansa na strukturu nastalih kompozita, odnosno utvrditi njihovu fotokatalitičku aktivnost. Fotokatalitička učinkovitost sintetiziranih nanokompozitnih fotokatalizatora praćena je mjerenjem obezbojenja azo bojila Reactive Red 45 (RR45). Proces mineralizacije bojila određen je mjerenjem ukupnog organskog ugljika (TOC), a procesi fotokatalize provedeni su pomoću simulatora Sunčevog zračenja. Istraživani procesi fotokatalize uspoređeni su s učinkovitošću procesa vođeno s čistim TiO_2 katalizatorom.

2. OPĆI DIO

2.1. FOTOKATALIZA

Prema definiciji, fotokataliza obuhvaća 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 razdvajanja naboja, pri čemu dolazi do pomaka elektrona (e^-) iz valentne vrpce poluvodičkog fotokatalizatora u vodljivu vrpcu te do nastajanja šupljine (h^+) u valentnoj vrpci [7]. Pri tome 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 [8,9]. 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). Oba navedena mehanizma mogu se odigravati istovremeno na međupovršini, a uglavnom se smatra da je prvi od spomenutih mehanizama dominantan pri reakcijama fotokatalitičke oksidacije [9]. Jedan od osnovnih uvjeta uspješnosti fotokatalitičke reakcije je reakcija oksidansa ili reducensa s elektronom ili šupljinom, koja mora biti brža od reakcije rekombinacije.

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) [10]. Vezano uz pročišćavanje zraka potrebno je istaknuti da se fotokatalitički mogu razgraditi različiti hlapljivi organski spojevi, VOC [10]. Velike su i mogućnosti primjene fotokatalize pri obradi otpadnih voda. U otpadnim vodama mogu se nalaziti različiti teško razgradljivi postojani organski spojevi, teški metali te ulja. Uklanjanje metalnih iona, kao što su Ag(I), Cr(VI), Hg(II), Pt(II)) koji predstavljaju izuzetno veliku opasnost za zdravlje ljudi, provodi se reakcijama redukcije pomoću generiranih elektrona u vodljivoj vrpici fotokatalizatora te se na taj način metalni ioni prevode u manje toksične ili netoksične tvari. Nadalje, alkoholi, karboksilne kiseline, fenolni derivati ili klorirani aromatski

spojevi također se mogu fotokatalitički razgraditi, neovisno o njihovoj molekularnoj strukturi, na bezopasne produkte kao što su ugljikov dioksid, voda i jednostavne mineralne kiseline. Pritom je razgradnja spomenutih spojeva rezultat neselektivnog napada hidroksilnih radikala koji predstavljaju vrlo jak oksidans [11].

Proces heterogene fotokatalize uključuje dvofazni ili višefazni sustav u kojem se reakcije odigravaju na graničnoj površini između fotokatalizatora i kapljevite ili plinovite faze, pri čemu se fotokatalizator nalazi u čvrstom stanju na stabilnoj podlozi [11,12]. Dok proces homogene fotokatalize zahtjeva pripravu suspenzije katalizatora i otopine, pri provođenju heterogenih fotokatalitičkih reakcija, fotokatalizator može biti prisutan u obliku granula ili nanesen na impregniranu čvrstu podlogu. Za iniciranje reakcije koristi se odgovarajući izvor svjetlosti te poluvodički materijal [11]. Kada započne pobuđivanje elektrona, djelovanjem energije zračenja, nastali parovi elektron-šupljina mogu sudjelovati u prijenosu naboja na adsorbirane komponente na spomenutoj graničnoj površini što rezultira fotooksidacijom ili fotoredukcijom reaktanata [12]. Još uvijek nije utvrđen utjecaj parova elektron-šupljina na razgradnju odgovarajućeg onečišćivača [9]. Ukoliko poluvodički katalizator ostane nepromijenjen za vrijeme reakcije, tj. ako je inertan, a prijenos naboja je stalan dolazi do procesa koji se naziva heterogena fotokataliza [14]. Na granici faza, gdje se odigrava fotokemijska reakcija, može doći do neposredne razgradnje tvari ili do nastajanja radikala koji uzrokuju daljnju razgradnju [11]. U prisutnosti vode dolazi do nastajanja reaktivnih oblika kisika (**Reactive Oxygen Species, ROS**), kao što su kisik (O_2), superoksid (O_2^-), peroksid (O_2^{-2}) te hidroksid (OH). Ovi spojevi sudjeluju u redoks reakcijama, koje su iznimno učinkovite za razgradnju hlapljivih organskih tvari (**Volatile Organic Compounds, VOC**), ali uzrokuju i razgradnju čestica mikroba, ozona, dušikovih i sumporovih oksida (NO_x , SO_x) [9]. Heterogena fotokataliza pokazala se kao vrlo uspješna metoda u procesima razgradnje vodenih i atmosferskih organskih onečišćivača. Konačni produkt razgradnje organskih tvari su ugljikov dioksid i voda [15].

Među homogenim fotokatalitičkim procesima koji su od ključne važnosti u zaštiti okoliša i igraju važnu ulogu u prirodnom samo-čišćenju vode pomoću ultraljubičastih (UV) komponenata Sunčevog svjetla su oni koji su nastali iz TM hidrokompleksa (željezo, bakar, krom, itd) u višem stupnju oksidacije. Prema tome, generirani hidroksilni radikali reagiraju sa supstratom, što u otopini dovodi do nakupljanja različitih organskih radikala. Jednokanalni protočni fotokemijski proces u ovom

slučaju je oksidacija supstrata hidroksilnih radikala koji nastaju kao rezultat fotoprijenosa naboja u hidrauličkom području unutar metalnih iona (Me) u višem valentnom stanju. Heterogene fotokatalitičke tehnologije za pročišćavanje vode su u ranoj fazi praktične primjene. No, poznate su prednosti koje doprinose njihovoj obećavajućoj budućnosti, što uključuje jednostavnost, učinkovitost, te mogućnost korištenja Sunčeve svjetlosti. Heterogena fotokataliza na poluvodičkim materijalima koristi se za različite svrhe u procesima za pročišćavanje vode od onečišćenja i onečišćivača prirodnog i umjetnog podrijetla, umjetne fotosinteze, razvijajući metode skladištenja energije sunca i fotokemijske razgradnje vode, i tako dalje. [16]

UV zračenje primjenjuje se u različitim kemijskim procesima u kojima pod djelovanjem ultraljubičastih zraka nastaju slobodni radikali, koji predstavljaju jake oksidanse i omogućavaju visok stupanj razgradnje onečišćivala. UV zračenje može djelovati na organsku tvar prisutnu u vodi na dva različita načina: izravnom ili neizravnom fotolizom (npr. oksidacijom slobodnim radikalima). Ako se molekula pobudi UV zračenjem, ona prelazi u stanje više energije, tj. pobuđeno stanje čime nastaju čestice s niskim oksidacijskim potencijalom. Molekula se u pobuđenom stanju zadržava vrlo kratko, nakon čega se vraća u osnovno stanje jednim od mogućih mehanizama (fluorescencija, fosforescencija) ili se razgrađuje dajući različite produkte. Jednostavan mehanizam fotokemijskog procesa može se opisati na sljedeći način:



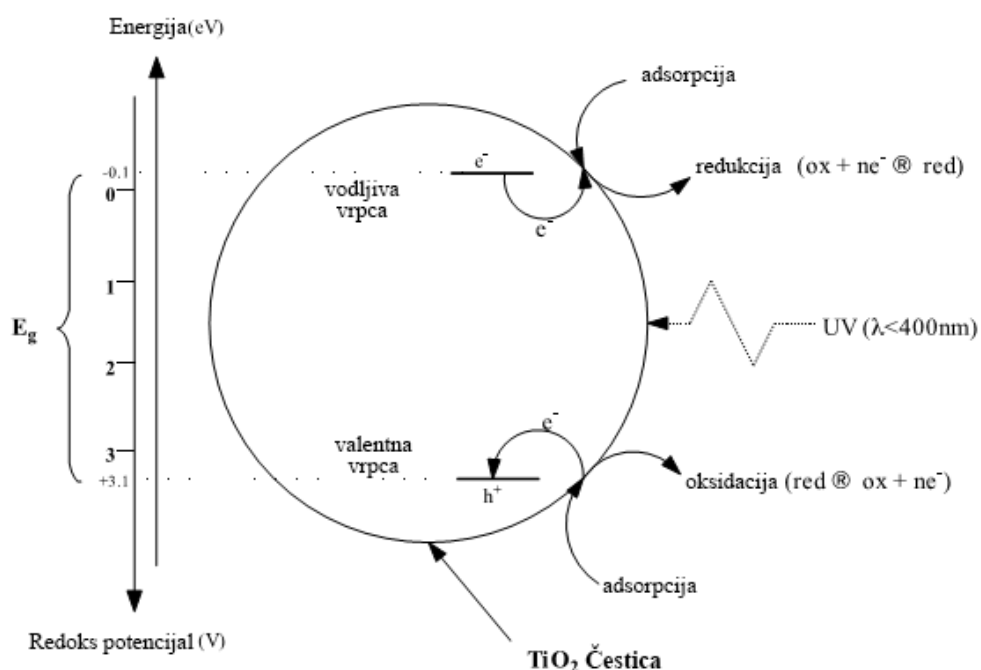
Ovaj tip zračenja prvobitno je primijenjen za dezinfekciju, budući da su Downes i Bount 1877. godine otkrili germicidno djelovanje Sunčeva zračenja [17]. Danas se UV zračenje najčešće upotrebljava za dezinfekciju vode, u svrhu inaktivacije patogena. Za dezinfekcijske i oksidacijske svrhe uglavnom se primjenjuje UV-C zračenje [18]. Uglavnom se zračenje provodi pri valnoj duljini od 24 nm koju je moguće postići niskotlačnom živinom lampom (razvio ju je Hewitt 1901. godine). Zbog brojnih ograničenja danas se UV zračenje uglavnom primjenjuje u kombinaciji s drugim izvedbama naprednih oksidacijskih procesa [17].

2.1.1. Mehanizam djelovanja fotokatalizatora

Kada se poluvodič izloži svjetlosti nižih valnih duljina koja odgovara energiji jednakoj ili većoj od energije zabranjene zone poluvodiča (cca 3,2 eV za anatazni kristalni oblik TiO₂) kao što je prikazano na slici 2.1., elektron u valentnoj vrpici se pobuđuje i prelazi u u vodljivu vrpicu pri čemu nastaje šupljina. Šupljine putuju u suprotnom pravcu od pravca gibanja elektrona [19]. Većina nastalih parova elektron-šupljina se ili rekombinira u masi otopine ili difundira na površinu TiO₂ gdje se dolazi do rekombinacije i oslobađanja topline [11].



Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpici i zaostale šupljine mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja [15].



Slika 2.1. Prikaz fotokatalize i energije zabranjene zone fotokatalizatora TiO₂

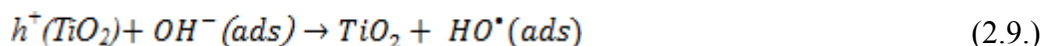
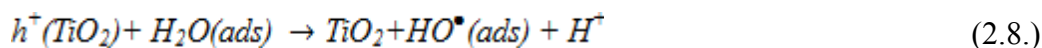
Neki od parova elektron-šupljina mogu difundirati na površinu fotokatalizatora i sudjelovati u redoks reakcijama, unatoč njihovom kratkom vijeku trajanja (reda veličine nanosekunde) [11,15]. Pobuđeni elektron može difundirati na površinu, gdje dolazi do redukcije elektron akceptora A:



U međuvremenu, generirana šupljina također može difundirati na površinu fotokatalizatora gdje dolazi do oksidacije elektron donora D:



Na površini poluvodiča elektron može reducirati elektron-akceptore (kisik ili voda), a šupljina može primiti elektron od molekule donora koja se oksidira (voda). Hidroksilni radikali mogu nastati na dva načina: fotogenerirane šupljine difundiraju na površinu fotokatalizatora i reagiraju ili s molekulom adsorbirane vode (2.8.) ili s hidroksilnim ionom (2.9.) na površini TiO₂ [15].



U međuvremenu, elektroni u vodljivoj vrpici sudjeluju u procesu redukcije (2.10.), reagirajući s molekularnim kisikom u otopini pri čemu nastaje superoksidni radikal (O₂^{•-}) [15].



Hidroksilni radikal, primarni oksidans u reakcijama fotokatalitičke oksidacije, inicira lančanu reakciju koja dovodi do nastajanja drugih radikala te naknadne oksidacije organskih spojeva. Iako adsorpcija hidroksilnih radikala i organskih spojeva na površini TiO₂ nije nužan uvjet za odvijanje reakcije takvi uvjeti povoljno pogoduju povećanju ukupne reaktivnosti [11,20]. Kisik, ukoliko je prisutan u velikoj koncentraciji, može spriječiti reakciju rekombinacije parova elektron-šupljina [20].

Drugi radikali i oksidansi koji nastaju tijekom procesa također sudjeluju u redoks reakcijama razgradnje organskih zagađivala u vodi:



Nakon procesa fotoekscitacije i nastajanja novih oksidirajućih spojeva, dolazi do pojave serijskih reakcija koje u konačnici dovode do potpune mineralizacije organskih zagađivala. U slučaju potpune fotokatalitičke oksidacije konačni produkti razgradnje organskih spojeva su ugljik dioksid i voda [9,15].

Iako je prema definiciji fotokataliza jednostavan proces, tijekom njegove provedbe istovremeno se odigravaju dvije reakcije; prva koja uključuje oksidaciju na generiranoj šupljini a druga uključuje redukciju na generiranom elektronu u vodljivoj vrpci. Obje reakcije moraju biti jako dobro usklađene, kako ne bi došlo do promjene samog katalizatora, što je jedan od osnovnih uvjeta za katalitičko djelovanje [8].

2.1.2. Oksidacijski procesi u procesu pročišćavanja otpadnih voda

Zbog neselektivnog napada hidroksilnih radikala, TiO_2 fotokatalizator može razgraditi sva organska zagađivala i oksidirati razne anorganske anione [10]. Široki spektar aniona (kao što su nitrati, sulfati, sulfiti ili cijanidi) može se vrlo lako oksidirati do bezopasnih ili manje toksičnih komponenata. Elementi kao što su dušik, sumpor i fosfor (N, S, i P) podliježu oksidaciji sve do njihovog maksimalnog oksidacijskog stanja. Metali pronađeni u industrijskim, podzemnim i površinskim vodama predstavljaju ozbiljan problem [10]. Njihova toksičnost ovisi o valentnom stanju. Poznato je da TiO_2 prevodi toksične metale u njihove manje toksične ili netoksične oblike. Ukoliko su metalni ioni prisutni u otpadnoj vodi, bit će reducirani elektronima generiranim u vodljivoj vrpci:



Razgradnja organskih komponenata zasniva se na radikalskom mehanizmu napada na dvostruke C-C veze. Dearomatizacija komponenata, kao što su toluen, benzen i fenol, vrlo je brz postupak, čak i u prisutnosti Cl, NO_2 i OCH_3 na aromatskom prstenu. Alifatska veza na aromatskom prstenu lako puca, ali daljnja mineralizacija do CO_2 je vrlo spor proces, jer dolazi do nastajanja vrlo stabilnih intermedijara, kao što su acetatni ioni. Zbog velike stabilnosti triazinskog aromatskog prstena mineralizacija herbicida ide do netoksične cijanurilne kiseline kao konačnog produkta [11].

Nadalje, TiO_2 ima snažan dezinfekcijski učinak na mikroorganizme. Zbog povećane uporabe antibiotika i otpornijih sojeva mikroorganizama uočena je potreba za razvojem alternativnih dezinfekcijskih sustava. TiO_2 , odnosno odgovarajući hidroksilni radikali, imaju toksično djelovanje te uništavaju patogene mikroorganizme. TiO_2 fotokataliza inicijalno potiče reakcije peroksidacije nezasićenih fosfolipidnih komponenata lipidne membrane i time izaziva velike poremećaje u ćeliji, što štetno utječe na osnovne funkcije te dovodi do smrti mikroorganizma. Također, dokazana je visoka sposobnost razgradnje i detoksikacije bioloških toksina, posebice cijanobakterijskih toksina u izvorima pitke vode pomoću TiO_2 katalizatora [11].

Zbog neselektivnog napada hidroksilnih radikala, TiO_2 fotokatalizator može razgraditi sve organske zagađivače i oksidirati razne anorganske anione [10].

Široki spektar aniona, kao što su nitrati, sulfati, sulfiti ili cijanidi mogu biti vrlo lako

oksidirani do bezopasnih ili manje toksičnih komponenata. Elementi dušik, sumpor i fosfor (N, S, i P) podliježu oksidaciji sve do njihova maksimalna oksidacijskog stanja. Metali pronađeni u industrijskim, podzemnim i površinskim vodama predstavljaju ozbiljan problem [10]. Njihova toksičnost ovisi o njihovom valentnom stanju. Poznato je kako TiO_2 pretvara takve toksične metale u njihove manje ili netoksične oblike. Ukoliko su metalni ioni prisutni, biti će reducirani elektronima generiranim u vodljivoj vrpici:



Razgradnja organskih komponenata sastoji se od radikalskog mehanizma napada dvostrukih C-C veza. Dearomatizacija komponenata, kao što su toluen, benzen i fenol, vrlo je brz postupak, čak i u prisutnosti Cl, NO_2 i OCH_3 na aromatskom prstenu. Alifatska veza na aromatskom prstenu lako puca, ali daljnja mineralizacija do CO_2 je vrlo spor proces jer dolazi do stvaranja vrlo stabilnih intermedijarnih spojeva kao što su acetatni ioni. Zbog velike stabilnosti triazinskog aromatskog prstena mineralizacija herbicida ide do netoksične cijanurilne kiseline kao konačnog produkta [11].

Nadalje, TiO_2 ima snažan dezinfekcijski učinak na mikroorganizme. Zbog povećane uporabe antibiotika i otpornijih sojeva mikroorganizama uočena je potreba za razvijanjem alternativnih dezinfekcijskih sustava. TiO_2 , odnosno nastali hidroksi radikali, imaju toksično djelovanje te uništavaju patogene mikroorganizme [11]. TiO_2 fotokataliza inicijalno promiče reakcije peroksidacije nezasićenih fosfolipidnih komponenata lipidne membrane i time izaziva velike poremećaje u ćeliji što štetno utječe na osnovne funkcije te dovodi do smrti mikroorganizma. Također, dokazana je visoka sposobnost razgradnje i detoksikacije bioloških toksina, pogotovo cijanobakterijskih toksina u izvorima pitke vode pomoću TiO_2 katalizatora [11].

2.2. TITANIJEV DIOKSID

Titanijev (IV) oksid je kemijski i biološki inertan, fotokatalitički stabilan materijal koji se relativno lako proizvodi i koristi. Učinkovito ubrzava reakcije, nije opasan po ljude ni okoliš, a cijenom je pristupačan. Primjenjiv je u širokom rasponu koncentracija nečistoća, osigurava potpunu mineralizaciju gotovo svih organskih zagađivala te omogućava uklanjanje toksičnih spojeva i štetnih metala. Koristi se za dezinfekciju i detoksikaciju vode za piće. Iznimno je kemijski postojan. Nadalje, fotokataliza koja se zasniva na uporabi titanijeva dioksida ne dovodi do nastajanja sporednih produkata za razliku od nekih kemijskih procesa oksidacije organskih zagađivala [11]. Nedostatak TiO_2 jest što se ne aktivira vidljivom svjetlošću, već djelovanjem UV svjetla [9,11]. Aktivnost titanijeva dioksida zavisna je primarno o sastavu te načinu i vrsti pobude njegove površine [11]. Dolazi u različitim modifikacijama koje pokazuju različitu fotoaktivnost prema organskim tvarima u identičnim reakcijskim uvjetima. Osim morfologije, razlog tome su kristalografska svojstva (kristalna faza, veličina kristalita), strukturni defekti na površini i u unutrašnjosti te različite elektronske strukture [21]. Postoje tri kristalna oblika TiO_2 : anataz, rutil i brukit. Anatazni kristalni oblik TiO_2 ima veću aktivnost nego ostali oblici (brukit i rutil), najlakše se proizvodi te je time i najprikladniji za fotokatalitičke reakcije. Zabranjena zona od $E_{bg} = 3,2$ eV anataznog oblika odgovara apsorpciji elektromagnetskog zračenja valne duljine u UV-dijelu spektra od $\lambda = 384$ nm [15]. Anatazni oblik najčešće je primjenjivani oblik titanijeva dioksida u postupcima fotokatalitičke oksidacije. Amorfne čestice TiO_2 ne pokazuju značajnu fotokatalitičku aktivnost, zbog brojnih defekata u unutrašnjosti [8]. Modificiranje morfoloških, kristalografskih i elektronskih svojstava TiO_2 pomoću novih procesa sinteze omogućava razvoj katalizatora sa zadovoljavajućom aktivnošću, koja bi osigurava uvećanje procesa (engl. scale up). Zahvaljujući razvoju u području nanotehnologije, nedavno je razvijen nanostrukturirani TiO_2 velike aktivnosti i izvrsnih svojstava koji može dovesti do novih otkrića u zaštiti okoliša. Sintaza modificiranog ili dopiranog titanij (IV) oksida koji može biti aktiviran vidljivom svjetlošću imat će velik utjecaj na razvoj održivih sustava za pročišćavanje voda koji će se zasnivati na primjeni solarne energije [11].

2.2.1. Sol-gel sinteza

Sol-gel postupak je kemijski postupak za dobivanje staklastih i keramičkih materijala, najčešće u obliku praha, pri čemu se sol odnosno suspenzija sitnih čestica određenim kemijskim postupcima postepeno pretvara u gel odnosno želatinastu masu koja se grijanjem na višim temperaturama suši i na kraju se dobiva željeni materijal u obliku praha – kserogela. Daljnjom toplinskom obradom amorfni kserogel kristalizira dajući keramički materijal. Prednost pripravljanja keramičkih prašaka sol-gel postupkom je mogućnost dobivanja materijala homogenog sastava koji zbog vrlo fine veličine čestica kristalizira na nižoj temperaturi nego što je slučaj kod konvencionalnog načina priprave keramike iz oksidnih prašaka. Nadalje, u sol-gel postupku koriste se reaktanti visoke čistoće, što daje i produkt visoke čistoće.

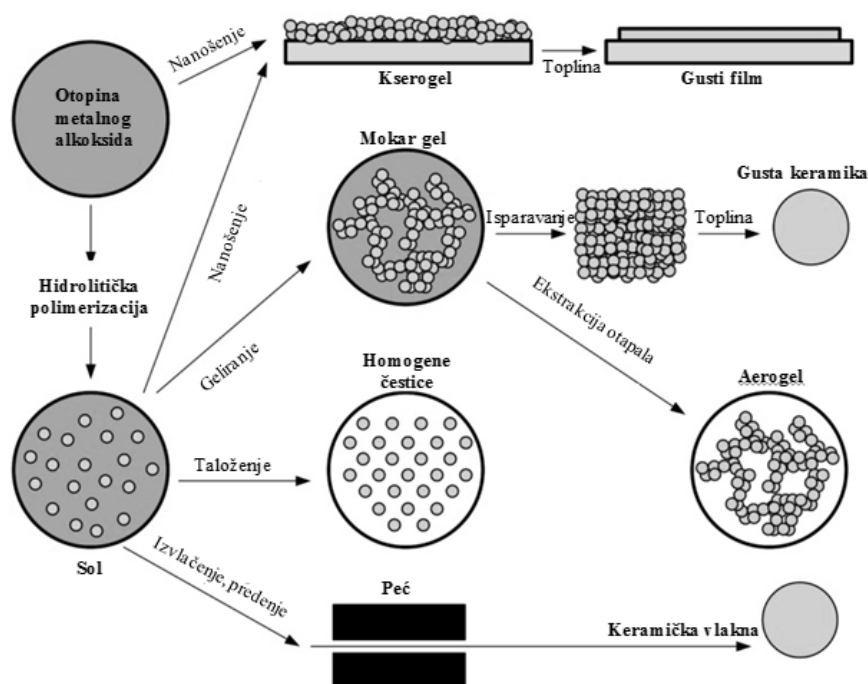
Sol-gel proces otkriven je već krajem 19. stoljeća, no veći interes za ovim postupkom počinje sedamdesetih godina prošlog stoljeća, kada su formirani monolitni anorganski gelovi pri niskim temperaturama i pretvoreni u staklo bez visokotemperaturnih postupaka taljenja. Sol-gel procesom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske postojanosti te toplinskih i električnih svojstava. Ovaj proces omogućava stvaranje materijala u obliku prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala uz isti prekursor (polaznu tvar), za razna područja primjene kao što su: energetika, medicina, solarna tehnika, tehnika filtriranja, optika, zrakoplovna i svemirska tehnologija, građevina, strojarstvo, kemijsko inženjerstvo, procesna tehnika i mikrosustavi.

U ovom kemijskom postupku, sol (suspenzija koloidnih čestica) se postupno razvija prema formiranju gela, dvofaznog sustava koji sadrži i tekuću i čvrstu fazu, a koji nastaje spajanjem diskretnih čestica u kontinuiranu polimernu mrežu. Prijelaz sola u gel se odvija hidrolizom i kondenzacijom metalnih alkoksida. Postoji nekoliko razloga zašto se metalni alkoksidi koriste kao prekursori za pripravu predkeramičkih prašaka. Većina alkoksida je komercijalno dostupna i visoke su čistoće. Reakcijom vode s alkoksidom nastaju hidroksidi, hidrati i oksidi. Nastale čestice su veličine od 0.01 do 1 μm ovisno o uvjetima hidrolize, što u konačnici znači da se mogu pripremiti nanočestice.

Preostala tekuća faza (otapalo) uklanja se sušenjem, koje je obično popraćeno

znatnim skupljanjem i zgušnjavanjem. Brzina uklanjanja otapala određuje konačnu raspodjelu poroznosti u gelu. Nakon sušenja često se toplinskom obradom (žarenjem) potiče daljnja kondenzacija i poboljšavaju mehanička svojstva i strukturna stabilnost konačnim sinteriranjem, zgušnjavanjem i rastom zrna.

Početni sol može se nanijeti na podlogu u obliku filma (npr. uranjanjem ili na rotirajuću podlogu), lijevati u prikladni kalup (npr. za dobivanje monolitne keramike, stakla, vlakana, membrana, aerogelova), ili se koristiti za sintezu praha (npr. sfere, nanosfere) kao što je prikazano na slici 2.2.. Sol-gel metoda je jeftina i niskotemperaturna tehnika koja omogućuje finu kontrolu kemijskog sastava proizvoda. U sol se mogu uvesti i male količine sredstva za dopiranje, poput organskih boja ili rijetkih elemenata, koje ostaju jednoliko dispergirane u konačnom proizvodu. Materijali proizvedeni sol-gel postupkom imaju različite upotrebe u optici, elektronici, energetici, zaštiti okoliša, (bio)senzorima, medicini (npr. kontrolirano oslobađanje lijeka), reaktivnim materijalima i tehnikama odjeljivanja (npr. kromatografija).

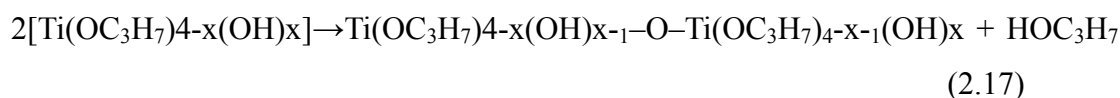
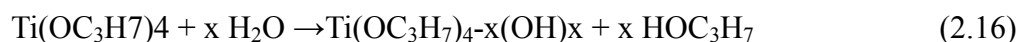


Slika 2.2. Shematski prikaz različitih proizvoda sol-gel tehnologije

Za opisivanje sol-gel postupka koriste se tri reakcije:

- o hidroliza,
- o kondenzacija uz izdvajanje alkohola,
- o kondenzacija uz izdvajanje vode.

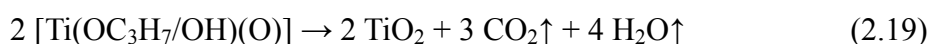
Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondenzacije polaznog alkoksida, uz kiselinu ili bazu kao katalizator. Reakcije hidrolize i kondenzacije mogu se prikazati sljedećim reakcijama (za titanov izopropoksid kao prekursor):



Prije kalciniranja materijal ima sljedeći kemijski sastav, pri čemu svaki titanijev atom čini dio mreže:

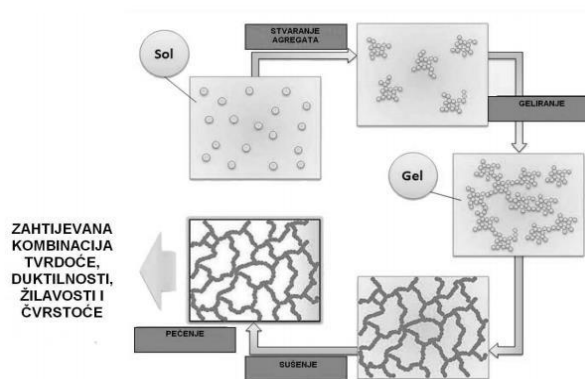


Nakon kalciniranja, svaki atom kisika vezan je na titanijev atom, zbog čega se stvara homogena oksidna mreža (TiO_2). Ovaj korak opisuje sljedeća jednadžba, kada je svaki titanijev atom okružen trima atomima kisika i jednom $-\text{OH}$ ili jednom $-\text{OC}_3\text{H}_7$ skupinom:



Hidrolizom prekursora nastaje sol. Dodatkom vode dolazi do zamjene alkoksilne skupine (OC_3H_7) s hidroksilnom (OH) skupinom. Zatim dolazi do odvijanja kondenzacije preko Ti-OH gdje nastaje veza Ti-O-Ti i nusprodukt H_2O . Dolazi do rasta broja veza Ti-O-Ti , pojedinačne molekule se grupiraju i jednoliko raspoređuju stvarajući tako sol. Polimerizacijom se čestice sola dalje međusobno spajaju u mrežu i formira se gel, trodimenzionalni kruti kostur okružen tekućom fazom, gdje su i tekuća i kruta faza kontinuirane i koloidnih (nanometarskih) dimenzija. Nakon geliranja slijedi sušenje pri povišenoj temperaturi, kod kojeg hlapiva tekuća faza (voda, alkohol itd.) izlazi iz gela. Pri tom nastaje tzv. kserogel (suhi gel) i mreža se skuplja daljnjim kondenzacijama. Tijek sol-gel procesa prikazan je na slici 2.3.

Osim u gel, sol može ići direktno u postupke izrade određenih proizvoda. Za to u sol treba dodati kelatne agense koji bi kočili nastanak gela.



Slika 2.3. Tijek sol-gel postupka

Čitav sol-gel postupak završava sinteriranjem, prilikom čega konačni proizvod dobiva potrebnu gustoću i očekivana svojstva. Ovaj postupak ima mnoge prednosti:

- o visoka čistoća prekursora,
- o visoka homogenost materijala,
- o niska temperatura postupka,
- o nije potrebna uporaba vakuumu,
- o niska cijena,
- o visoka fleksibilnost i izvedivost,
- o jednolika debljina prevlake,
- o mogućnost prevlačenja velikih površina,
- o dobivanje vrlo glatke prevlake.

U čitavom postupku treba uzeti u obzir sljedeće:

- o jednom osušena forma ne može se naknadno oblikovati,
- o dimenzije se osjetno mijenjaju sušenjem.

Postupkom superkritičnog sušenja, pri visokom tlaku i visokoj temperaturi, dobiva se struktura koja se zove aerogel. Nju čini i do 99 % šupljina, što joj daje izrazito veliku unutarnju površinu (npr. $1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Karakteristike aerogelova su:

- o visokoporozni materijal izrazito male gustoće sa šupljinama koje dosežu veličinu od nekoliko nanometara,
- o nizak indeks loma,
- o nizak modul elastičnosti,
- o niska akustična impedancija,
- o niska toplinska vodljivost.

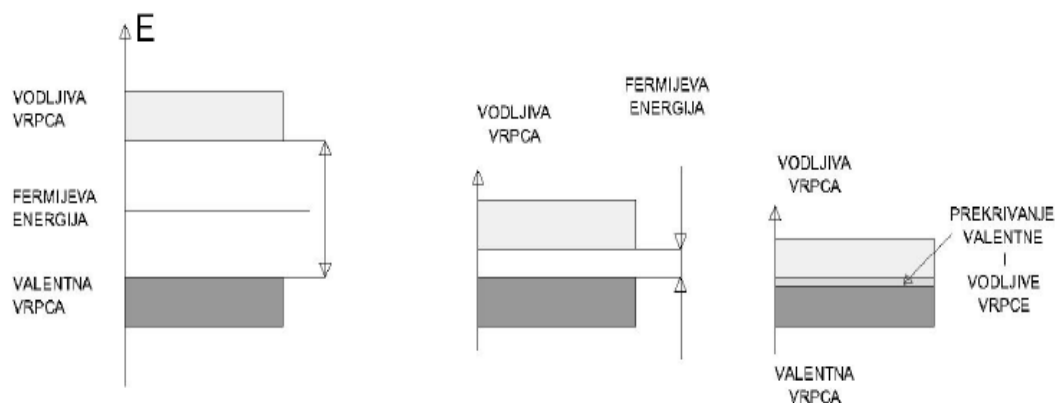
Aerogelovi svoju primjenu nalaze u izradi dijelova detektora, krovnih prozora na zgradama, za pasivno korištenje sunčeve energije na zidovima kuća, koriste se i kao nosioci katalizatora u kemijskim procesima, kao lagani mediji za spremanje goriva te kao izvanredni toplinski izolatori. [22]

2.3. VODLJIVI POLIMERI

Otkriće prvog organskog polimera koji ima vodljivost razine metala, poliacetilena, 1977. otvorio je mogućnosti za razvoj nove klase materijala poznatih kao istinski vodljivih polimera, ili jednostavno vodljivih polimera. Godine 2000., Nobelova nagrada za kemiju dodijeljena je trima znanstvenicima koji su otkrili poliacetilene (Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger) za "Otkriće i razvoj vodljivih polimera". Od tada, val istraživanja je bio usmjeren na razvoj, sintezu i karakterizaciju novih tipova vodljivih polimernih materijala. Kao rezultat toga, mnoge različite vrste vodljivih polimera su otkrivene i sintetizirane. Neki od najpoznatijih primjera su polianilin, polipirol, politiofen, poli (3,4-etilendioksitofen) (PEDOT), da spomenemo samo nekoliko. [23]

Razni konjugirani polimeri koji su sintetizirani tijekom posljednjih 25 godina pokazuju izvrsna električna svojstva. Zahvaljujući delokaliziranju elektrona u jednoj kontinuirano preklapajućoj orbitali uz polimerni lanac, određeni konjugirani polimeri također posjeduju zanimljiva optička i magnetska svojstva. Ova neobična optoelektronička svojstva omogućuju konjugiranim polimerima da se koriste za veliki broj aplikacija, uključujući zaštitu metala od korozije, očitavanje uređaja, potpuno plastične tranzistore, nelinearne optičke uređaje i displeje koji emitiraju svjetlo. Međutim, zbog delokalizirane konjugirane strukture većina konjugiranih polimera je neukrotiva (tj netopiva, netopljiva i krhka). Neki od njih su čak i nestabilni na zraku. [24]

Kod konvencionalnih polimera građevne jedinice povezane su zasićenom kemijskom vezom, a za vodljive polimere karakteristična je konjugirana dvostruka veza. Vodljivost tih polimera potječe od konjugiranih π -elektrona raspoređenih uzduž polimernog lanca. Vodljivi polimeri mogu provoditi naboj zahvaljujući lakoći prijenosa elektrona u i između polimernih lanaca. Međutim, konjugirani su polimeri u čistom stanju izolatori ili poluvodiči jer nemaju slobodne nositelje naboja. Vodljivost zapravo proizlazi iz nekoliko faktora. Njihov elektronski spektar sastoji se od potpuno popunjene valentne vrpce i potpuno prazne vodljive vrpce između kojih se nalazi zabranjena zona kao što je prikazano na sljedećoj slici 2.4.. Hoće li materijal biti izolator, poluvodič ili vodič, ovisi o broju elektrona u vodljivoj vrpici, tj. o položaju Fermijeve energije.



Slika 2.4. Elektronske vrpce izolatora, poluvodiča i metala

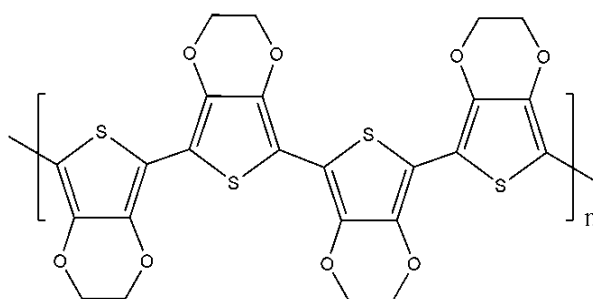
Kako bi se konjugirani polimeri preveli u vodljivo stanje, u polimer se moraju uvesti slobodni nositelji naboja koji se prenose putovanjem uzduž segmenata konjugiranog polimernog lanca i tako se ostvaruje električna vodljivost, a nastaju oksidacijom ili redukcijom polimera, tj. njihovim prevođenjem u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

reducensu (elektron donor), kemijskim prijenosom naboja u otopini ili elektrokemijskom oksidacijom ili redukcijom.

Najčešći kemijski dopanti za oksidacijski proces su Lewisove kiseline i halogeni kao AsF_5 i I_2 , a za redukciju alkalni metali Li i K. To nadalje mogu biti SbF_5 , AlCl_3 , Br_2 , i dr. [25]

2.3.1. POLI(3,4-ETILENDIOKSITIOFEN (PEDOT))

U kasnim 1980-ima, znanstvenici u Bayer AG istraživačkom laboratoriju u Berlinu su sintetizirali nove derivate politiofena, poli(3,4-etilendioksitiofen), koji ima sljedeću strukturu:



Slika 2.5. Shematski prikaz molekularne strukture PEDOT-a

PEDOT se može sintetizirati kemijski ili elektrokemijski putem standardnih oksidativnih reagensa ili putem metoda elektrokemijske polimerizacije. Kada je PEDOT u svom oksidiranom stanju, nađeno je da je uz vrlo visoku provodljivost (cca 300 S/cm) PEDOT gotovo proziran u stanju tankog filma. Ako je PEDOT reduciran kemijskim redukcijskim reagensima ili elektrokemijskim metodama, njegova boja mijenja se u tamnoplavo-ljubičastu boju. Ovo svojstvo PEDOT-a naziva se elektrokromizam. Proizvedeni su mnogi elektrokromatski uređaji temeljeni na ovom ekskluzivnom svojstvu.

Sinteza PEDOT-a i njegovih derivata može se podijeliti u dvije različite vrste reakcija polimerizacije:

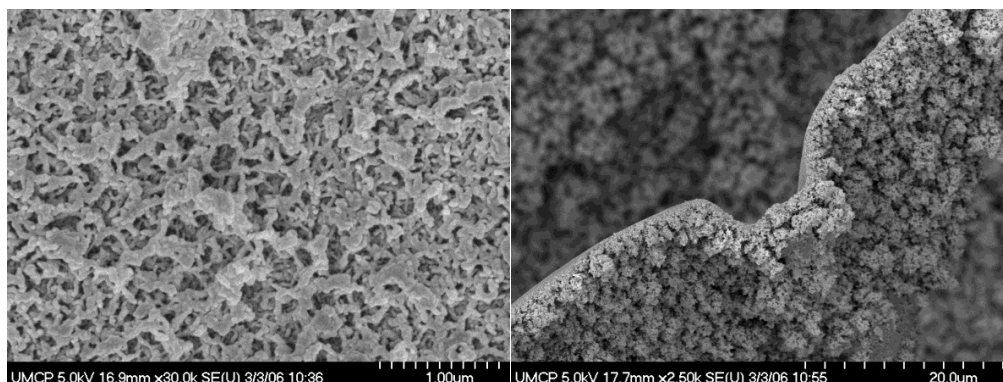
- Oksidativna kemijska polimerizacija zasnovana na EDOT monomerima
- Elektrokemijska polimerizacija zasnovana na EDOT monomerima

Postoji nekoliko metoda koje se mogu koristiti za kemijsku polimerizaciju EDOT monomera. Klasični postupak koristi oksidirajuća sredstva kao što je FeCl_3 . Kemijski polimerizirani PEDOT je crni, netopljiv i netaljiv spoj. Reynolds i Kumar su utvrdili

da povećanjem omjera $(\text{FeCl}_3)/(\text{monomer})$ iznad dva u kemijskoj polimerizaciji EDOT-a, frakcija dobivena kao polimerizirani PEDOT postaje netopljiva u organskoj otopini što je rezultat lančanog povezivanja tijekom polimerizacije. Ako je omjer $(\text{FeCl}_3)/(\text{monomer})$ iznad pet, dobiven je netopljivi polimer. Drugu metodu polimerizacije utvrdio je de Leeuw i ona upotrebljava $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ pomoću imidazola kao baze. Polimerizirani PEDOT film je crn, netopljiv i nerastaljiv. Vodljivost je do 550 S/cm nakon ispiranja s vodom i n-butanolom.

U usporedbi s kemijskom polimerizacijom, elektrokemijska polimerizacija ima mnoge prednosti kao što su odsutnost oksidacijskih ili redukcijskih reagensa, kontrola debljine polimernog filma kroz praćenje prolaznog naboja, primijenjenog napona i vremena polimerizacije, te kratko vrijeme polimerizacije.

Elektrokemijska polimerizacija rezultira formiranjem prozirnijeg dubokog plavo-ljubičastog, dopiranog PEDOT-a na anodi. Elektrokemijski sintetiziran PEDOT ima dobru stabilnost i na kisele i na alkalne okoline i ima dobru provodljivost do 300 S / cm. Elektrokemijski sintetiziran PEDOT film ima grubu i poroznu morfologiju koja je prikazana na slici:



Slika 2.6. SEM prikaz za elektrokemijski sintetiziran PEDOT film [26]

Ako se dodaju organski spojevi, uključujući otapala visokog vrenja kao što je metil-pirolidon, dimetil sulfoksid, sorbitol, ionske tekućine i površinski aktivne tvari, vodljivost se povećava za nekoliko redova veličina. To ga čini pogodnim kao transparentnu elektrodu, primjerice za ekrane osjetljive na dodir, organske svjetleće diode i elektonički papir kako bi zamijenio tradicionalno korišten indij kositar oksid (ITO). Zbog visoke vodljivosti (do 4600 S/cm) može se koristiti kao materijal za katode umjesto manganovog dioksida ili tekućih elektrolita. Također se koristi u organskim elektrokemijskim tranzistorima.

Vodljivost PEDOT-a se također može značajno poboljšati post-tretmanima s različitim spojevima kao što su etilen glikol, dimetil-sulfoksida (DMSO), soli, kao amfoterni spojevi, ko-otapala, kiseline, alkohol, fenolo, geminalni dioli i amfifilni spojevi fluora. Ta vodljivost je usporediva s onom ITO, popularnog materijala za transparentne elektrode, i može se utrostručiti u usporedbi s ITO-om ako se u PEDOT ugrade mreže ugljikovih nanocjevčica i srebrnih nanožica. [27]

2.4. AZO BOJILA

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra, a imaju sposobnost bojenja različitih materijala tvoreći s njima kemijsku vezu ili vežući se na njih fizičkim silama. Općenito, neka tvar pokazuje obojenost ako apsorbira dio svjetlosti koja na nju pada, dok njezina boja ovisi o preostalom dijelu svjetlosti koji se reflektira ili propušta. Njihova boja posljedica je apsorpcije svjetlosti iz vidljivog dijela spektra, odnosno svjetlosnih valova valnih duljina od 400 do 700 nm. Godine 1868. njemački kemičari Carl Graebe i Carl Liebermann otkrili su korelaciju između konstitucije tvari i njezine obojenosti otkrivši da bojila sadrže nizove konjugiranih dvostrukih veza. Samo osam godina kasnije, njemački kemičar Otto Witt opazio je kako obojene tvari sadrže konjugirane sustave benzenskih prstenova s jednostavnim nezasićenim grupama vezanima na njih, a koje je nazvao kromofornim grupama. Najvažnije kromoforne grupe su: etilenska, azometinska, azo, karbonilna, nitrozo, azoksi, nitro i kinoidna. O njima ovisi selektivna apsorpcija svjetlosti i one su zapravo „nositelji obojenosti“. Osim kromoforne grupe, svako bojilo mora sadržavati i auksokromnu grupu – polarnu skupinu poput amino (-NH₂) ili hidroksilne skupine (-OH) koja omogućuje vezivanje na tvar koja se boji. Bez supstituenata, kromofori ne apsorbiraju svjetlost iz vidljivog dijela spektra, već auksokromne skupine „pomiču“ apsorpciju kromogena u vidljivo područje. Kako bi bojilo bilo topljivo u vodi, mora sadržavati hidrofilne skupine poput karboksilne (-COOH) i sulfonske (-SO₃H).

Osnovna podjela svih bojila je podjela prema podrijetlu. Prema toj podjeli se bojila dijele na prirodna i sintetska.

Prirodna bojila se mogu podijeliti ovisno o podrijetlu na biljna, životinjska i mineralna. Njihova upotreba danas je gotovo u potpunosti zamijenjena sintetskim

bojilima. Sintetska bojila mogu se klasificirati ovisno o njihovom kemijskom karakteru i prema svojstvima vezanima uz sam način bojenja.

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

- | | |
|---|--|
| ☐ nitrozo | ☐ ksantenska |
| ☐ nitro | ☐ antrakinonska |
| ☐ azo: monoazo, diazo, poliazo | ☐ kinoniminska |
| ☐ pirazolonska | ☐ akridinska |
| ☐ tiazolna | ☐ kinolinska |
| ☐ trifenilmetanska | ☐ sumporna |
| ☐ ketonimidna | ☐ indigoidna |

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

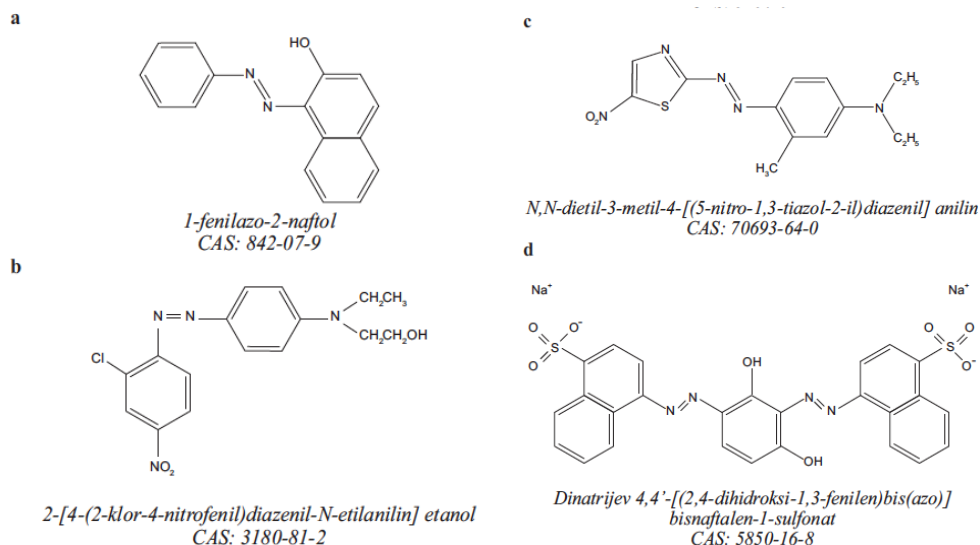
Prema svojstvima bojenja, odnosno prema mogućnostima primjene, sintetska bojila se dijele na:

- ☐ Bojila topljiva u vodi (bazna, kisela, supstrantivna ili direktna, kiselomoćilska, metalkompleksna, reaktivna i leuko-esteri)
- ☐ Bojila netopljiva u vodi (redukcijska, disperzna, bojila topljiva u mastima i uljima, pigmentna i bojeni lakovi)
- ☐ Bojila koja se grade na vlaknu (bojila tipa naftola AS, oksidacijska bojila i bojila za fotografije u boji)

Organska sintetska bojila razvijena su ponajviše zahvaljujući tekstilnoj industriji i njezinom razvoju u 19. stoljeću. Međutim, danas se ova bojila upotrebljavaju u mnogim područjima poput kemijske industrije, medicine, u proizvodnji plastičnih masa, industriji bojila i tinte, u proizvodnji gume, farmaceutske, kozmetičke i prehrambene industriji. Kao što je već spomenuto, proizvodnja gotovo svih komercijalnih proizvoda u nekoj fazi uključuje bojenje, zbog čega bi se moglo reći da su bojila prisutna u svim sferama života. [28]

Azo-bojila, s 2000 strukturno različitih spojeva te udjelom od 70 %, najveća su, najvažnija i najraznolikija skupina umjetnih bojila koja su u širokoj industrijskoj primjeni. Na Slici 2.4.1. prikazane su kemijske strukture, kemijsko ime i CAS broj nekih često rabljenih azo-bojila. Pripadaju skupini umjetnih bojila koje karakterizira jedna ili više dušikovih veza ($-N=N-$) između aromatskih prstenova, uz prisutnost

auksokromnih hidroksilnih, sulfonskih ili aminoskupina. Prema broju azo-veza u molekularnoj strukturi dijele se na: monoazo, diazo, triazo, tetraazo i poliazo bojila.



Slika 2.7. Kemijske strukture, kemijsko ime i CAS broj nekih azo-bojila: a - žuta, b - crvena, c - plava, d – smeđa

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

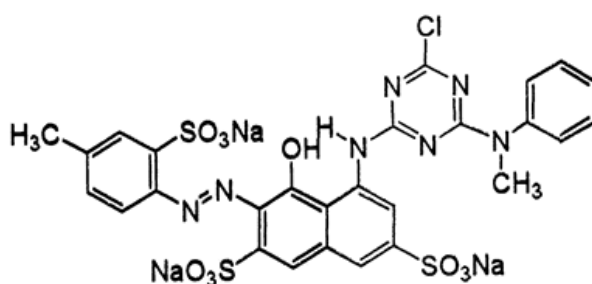
Sva se azo-bojila sintetiziraju tako da budu postojana tijekom pranja, na kemijsko i mikrobiološko djelovanje, kao i na djelovanje svjetlosti. Zahvaljujući svojstvima postojanosti, teško su biorazgradiva i sklona nakupljanju u prirodi. Kako se više od 10 % azo-bojila tijekom procesa bojenja ne uspije vezati na vlakna, goleme količine tih bojila dospijevaju u okoliš pa postaju velik ekološki problem.

Mnoga azo-bojila su kancerogena, mutagena, intenzivna obojenja i izazivaju alergijske reakcije u čovjeka. Općenito vrijedi da toksičnost sastojaka raste s povećanjem broja benzenskih prstenova u strukturi. Kancerogenost azo-boja direktno ovisi o strukturi molekule i mehanizmu razgradnje. Kao produkti razgradnje azo

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

Budući da su azo-boje po svojoj prirodi ksenobiotici i teško biorazgradive, njihovo uklanjanje iz otpadnih voda privlači sve veću pozornost istraživača koji djeluju u području zaštite okoliša. Teško se razgrađuju i gube obojenje zbog svoga umjetnog podrijetla, izrazito složene strukture i izražene postojanosti, pa se nužno moraju ukloniti iz vode prije njezina ispuštanja u prirodu. Uklanjanje obojenja ne podrazumijeva uvijek i uklanjanje toksičnosti. Nepotpuna razgradnja i nastanak sastojaka razgradnje tu toksičnost mogu čak i povećati. Stoga je važno da se uspješnost razgradnje boja provjeri provedbom ekotoksikoloških testova. [29]

Bojilo korišteno u ovom radu naziva se Reactive Red 45 i ima ovu strukturu:



Slika 2.8. Struktura bojila Reactive Red 45

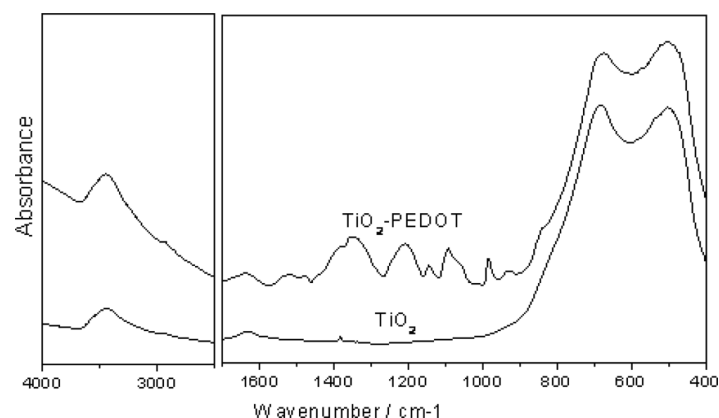
2.5. KARAKTERIZACIJA FOTOKATALIZATORA

Karakterizacijom polimernih materijala moguće je odrediti karakteristična svojstva polimernih materijala kao što je strukturna građa polimernog lanca, veličina i raspodjela molekulskih masa, kristalnost ili amorfnost, elektrovodljivost i druga koja su neizbježna za njihovu primjenu. Karakterizacijom se dobiva uvid u molekulsku ili nadmolekulsku strukturu polimera. Metode putem kojih se doznaje više o sastavu i strukturi polimera najčešće su spektroskopske metode kao što je infracrvena spektroskopija (IR) ili infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), UV-Vis spektroskopija, nuklearna magnetska rezonanca (NMR) i druge. Nadalje, vrlo su raširene i toplinske metode karakterizacije: termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i diferencijalna termalna analiza (DTA) koje također omogućuju vrlo učinkovitu karakterizaciju polimernih materijala.

2.5.1. FTIR spektroskopija

Spektroskopija je znanost koja proučava interakciju elektromagnetnog zračenja i materije, a primjenjuje se u mnogim područjima prirodnih znanosti. Spektroskopija infracrvenog zračenja (IR spektroskopija) primjenjuje infracrveno zračenje kao medij proučavanja, na način da apsorpcijom infracrvenog zračenja molekule počinju jače vibrirati zbog čega se još naziva i vibracijska spektroskopija.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) metoda je karakterizacije koja omogućuje jednostavnu karakterizaciju materijala, daje informacije o kemijskom sastavu tvari, njihovoj strukturi i konformacijama te omogućuje snimanje spektara cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu. Kada se uzorak izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, on će apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje bude odgovaralo energiji neke molekulске vibracije. Atomi u molekuli titraju oko ravnotežnog položaja na različite načine, ali uvijek pri specifičnim kvantiziranim energetske razinama. Apsorpcija zračenja bilježi se i tako dobivamo infracrveni spektar uzorka kao što je prikazano na slici 2.9.. Iz dobivenih spektara, na temelju pripadajućih valnih duljina, mogu se odrediti karakteristične funkcionalne skupine prisutne u uzorku, tj. ispitivanom uzorku može se odrediti struktura odnosno on se može identificirati.



Slika 2.9. FTIR spektar vodljivog polimera PEDOT-a i fotokatalizatora $\text{TiO}_2/\text{PEDOT}$

2.5.2. Elektrovodljivost

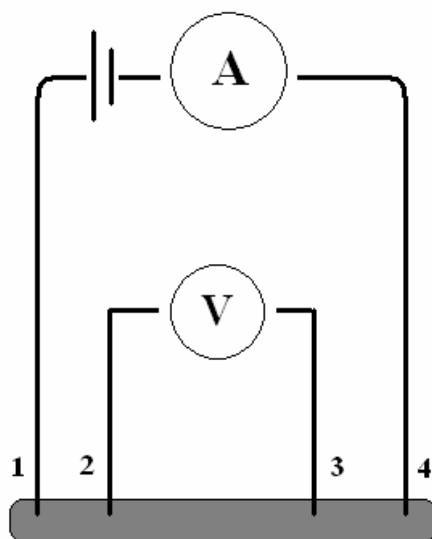
Električna vodljivost (provodljivost) mjera je sposobnosti materijala da provodi električnu struju, odnosno specifična vodljivost je mjerenje električne vodljivosti po jedinici udaljenosti u vodenoj otopini (elektrolitskoj otopini). Ovisi o koncentraciji iona prisutnih u vodi, njihovoj pokretljivosti, vrsti, kao i temperaturi na kojoj se određuje. Otopine većine anorganskih spojeva relativno su dobro provodljive te samim time i dobri vodiči. Standardna jedinica elektrovodljivosti je simens po metru [S/m] ili milisimens po metru [mS/m]. Određivanje elektrovodljivosti uključuje i mjerenje njezine recipročne vrijednosti – električnog otpora (R). Prema tome elektrovodljivost može se definirati i kao recipročna vrijednost otpora u omima mjerena između dviju suprotnih strana kocke jednoga kubičnog centimetra vodene otopine pri određenoj temperaturi. Izmjerenom vrijednošću električne vodljivosti možemo procijeniti stupanj mineralizacije vode i tako ocijeniti o kojoj je vrsti vode riječ.

Tablica 2.1.: *Vrijednosti elektrovodljivosti za različite vrste tekućina*

Vrsta otopine	Elektrovodljivost (mS/m)
Destilirana voda	0,2-0,1
Slatka i pročišćena voda	5-50
Visoko mineralizirana voda	>100
Industrijska otpadna voda	>1000

Navedene vrijednosti prikazane u tablici se povećavaju i do dva puta apsorpcijom atmosferskog ugljikovog dioksida. Također, smanjenjem pH vrijednosti u otpadnoj vodi ukazuje se na velike vrijednosti elektrovodljivosti zbog visoke ekvivalentne vrijednosti vodikovih iona. [30]

Kada postoji električno polje u vodiču dolazi do gibanja naboja preko nosioca naboja, odnosno do pojave prijenosa električne struje. Ovisno o svojstvima materijala kroz kojeg se odvije prijenos javlja se i otpor. Otpor i vodljivost su temeljna svojstva nekih materijala poput poluvodiča, te predstavljaju kritične parametre u njihovom istraživanju. Otpor poluvodiča prvenstveno ovisi o načinu dopiranja, a može se mijenjati tijekom samog procesa. Otpor može utjecati na napon, kapacitivnost i druge parametre. Metodu koju koristimo za određivanje veličine otpora i konduktivnosti nazivamo (Four point probe) metodom četiri točaka. Metoda četiri točaka je najčešći način za mjerenje otpora poluvodičkog materijala. Koristimo je za mjerenje jako malih otpora kod kojih je potrebno izbjeći otpore koji se javljaju u sondama, vodovima itd. Ukupni broj sonde koji se koristi za mjerenje je četiri, te one predstavljaju mjesta kontakta. Dvije sonde su spojene tako da mjere napon, dok su s preostale dvije spojene kako bi mjerili jakost struje što je prikazano na slici 2.10..



Slika 2.10. Shematski prikaz metode četiri točaka (Four point probe)

Uzorak materijala nepoznatog otpora spojen je na dvije sonde koje mjere jakost struje, a s dvije naponske sonde mjerimo nastali pad napona koji ovisi o uzorku materijala nepoznatog otpora. Sve četiri sonde su ravnomjerno raspoređene i dovede se u

kontakt s uzorkom nepoznatog otpora tako da su smještene u centru materijala. Time postizemo da struja teče homogeno između naponskih kontakata, te izbjegavamo nastajanje pada napona u samim sondama, vodovima itd. Ova metoda se koristi kada je uzorak nepoznatog otpora pravilnog oblika pa otpor određujemo:

$$R=\varphi*(l/A)$$

φ -otpornost, l -debljina uzorka, A -poprečni presjek materijala

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

2.5.3. UV/Vis spektroskopija

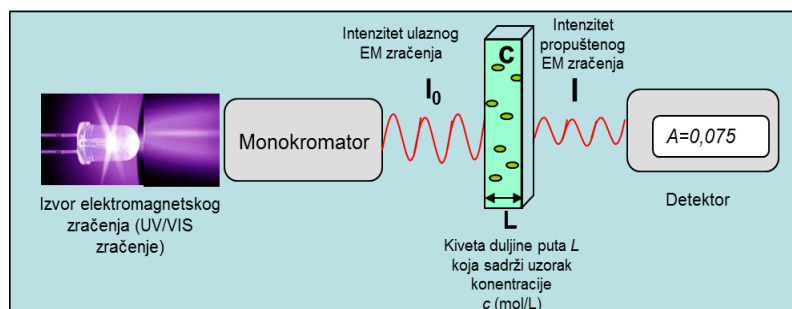
UV/Vis spektroskopija instrumentalna je metoda kojom se dobiva uvid u molekulsku strukturu, a temelji se na analizama apsorpcije ili emisije elektromagnetskog zračenja na spojevima. Elektromagnetsko zračenje dualne je prirode zbog čega se njegova svojstva objašnjavaju valnom i čestičnom prirodom. Elektromagnetski valovi svrstani su u elektromagnetski spektar koji se sastoji od valova najveće frekvencije i najmanje valne duljine te najmanje frekvencije i najveće valne duljine. Kod UV/Vis spektroskopije koristi se zračenje valnih duljina od 100 do 800 nm. Spektrofotometar se sastoji od izvora svjetlosti, držača uzorka, monokromatora i detektora, a mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz uzorak smješten u kvarcnoj kiveti te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla. Shema principa rada UV/Vis spektrofotometra prikazana je na slici 2.11..Ovom metodom najčešće se analiziraju tekući uzorci iako se mogu analizirati i kruti i plinoviti uzorci.

Uzorci apsorbiraju svjetlost u vidljivom i UV dijelu spektra. Intenzitet elektromagnetskog zračenja, I_0 , smanjuje prolazom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Odnosno mjeri se intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak, I , te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla, I_0 .

Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari koja apsorbira zračenje, debljini sloja, svjetlosnom putu kroz uzorak, molarnom apsorpcijskom koeficijentu, specifičnom za svaku tvar. Odnos intenziteta prije i poslije prolaza kroz uzorak, odnosno koncentracija analizirane vrste određuje se preko Beer-Lambertovog zakona :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon c L \quad (2.20)$$

gdje je A apsorbancija na danoj valnoj duljini svjetlosti, ϵ je molarni apsorpcijski koeficijent ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), b je duljina puta svjetlosti kroz uzorak (cm), a c je koncentracija tvari u otopini (mol L^{-1}).



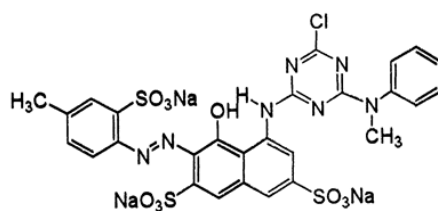
Slika 2.11. Shema principa rada UV/Vis spektrofotometra

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

Za eksperimentalni dio rada, korištene su sljedeće kemikalije:

- 3,4-etilendioksitiofen, EDOT, 99 %,
Proizvođač: Acros Organics
Molekulska masa: 142,176 g/mol
- Željezov klorid (FeCl_3):
Proizvođač: Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Molekulska masa: 162,2 g/mol
- Demineralizirana voda – pripremljena na uređaju Merck Millipore Direct Q-3 UV
- Amonijev peroksidisulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$):
Proizvođač: Kemika
Molekulska masa: 228,20 g/mol
- Titanijev dioksid (TiO_2 Aeroxide P25):
Proizvođač: Evonik
Molekulska masa: 79,87 g/mol
- Klorovodična kiselina (HCl), 37%:
Proizvođač: Carlo Erba Reagents
Molekulska masa: 36,46 g/mol
- Reactive red 45 (RR45): C.I. Reactive Red 45, C.I. 18209, azo reaktivno organsko bojilo
Proizvođač: Ciba-Geigy
Molekulska masa: 802,10 g/mol
Molekulska formula : $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{ClN}_7\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$



Slika 3.1. Strukturna formula RR45

3.2. SINTEZA PEDOT/TiO₂ FOTOKATALIZATORA

Sinteza se provodila kemijskom oksidacijskom polimerizacijom s dva oksidansa, željezovim (III) kloridom, FeCl₃ i amonijevim peroksidisulfatom (NH₄)₂S₂O₈ uz jednu vrste nanočestica, TiO₂. Uzorak koji je sintetiziran s TiO₂ imenovan je PEDOT-Ti1 kada je oksidans bio FeCl₃ i PEDOT-Ti2 uz APS (amonijev peroksidisulfatom) kao oksidans.

Kod prve metode sinteze s FeCl₃ kao oksidansom omjer monomera EDOT-a i TiO₂ bio je 0,3 (7,5 mmol EDOT : 25 mmol TiO₂). Nanočestice su dispergirane u otopini monomera u 0,45 L 1,0 M HCl-a. Nakon pola sata miješanja pri 300 o/min u reaktor je dodan oksidans FeCl₃ (3,75 mmol otopljeno u 50 mL 1,0 M HCl) s kojim je i započela polimerizacija u trajanju od 24 sata, na sobnoj temperaturi u inertnoj atmosferi dušika. Nakon 24 sata nastale su čestice tamnoplave boje, koje su karakteristične za PEDOT. Te čestice su odvojene centrifugiranjem, isprane su destiliranom vodom, a odvojeni talog sušen je 24 sata na 60°C. Dobiveni uzorak imenovali smo PEDOT-Ti1. Isti postupak, i pri istim uvjetima, primijenjen je i kod polimerizacije s APS oksidansom, taj uzorak je označen kao PEDOT-Ti2. Dobiveni uzorak također je bio tamnoplave boje, što je potvrdilo prisutnost PEDOT-a i uspješnu polimerizaciju.

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. FTIR spektroskopija

Sintetizirani uzorci PEDOT-a karakterizirani su FTIR spektroskopijom. Mjerenja su provedena na FTIR spektrofometru, FTIR Spectrum One, Perkin Elmer, korištenjem ATR komore (eng. *Attenuated Total Reflectance*). Uzorci su snimljeni u svom osnovnom praškastom obliku bez prethodne pripreme, u području valnih duljina od 4000 do 600 cm^{-1} .



Slika 3.2. Perkin Elmer Spectrum One FTIR spektrometar

3.3.2 Elektrovodljivost

Sintetiziranim uzorcima PEDOT/TiO₂ električna otpornost (R) mjerena je na instrumentu Keysight 34461 6_{1/2} Digit Multimeter (slika 3.3).



Slika 3.3. Uređaj za mjerenje električnog otpora Keysight 34461 6_{1/2} Digit Multimeter

Uzorci su prethodno pripremljeni u obliku pastila kako bi se na glatkoj površini uzorka uz pomoć žica mjernog instrumenta očitale vodljivost. Debljina pastila

izmjerena je uređajem za određivanje debljine listova (slika 3.4.).



Slika 3.4. Uređaj za određivanje debljine listova

Električni otpor je za svaki uzorak očitao nekoliko puta i za izračun konačnog otpora uzeta je srednja izmjerena vrijednost. Mjerenje elektrovodljivosti određeno je metodom četiri točke, a električna otpornost računa se prema jednadžbi:

$$\rho = \frac{2\pi dR}{\ln 2} \quad (\Omega \text{ cm}) \quad (3.1.)$$

R – električni otpor, Ω

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

d – debljina listova, cm

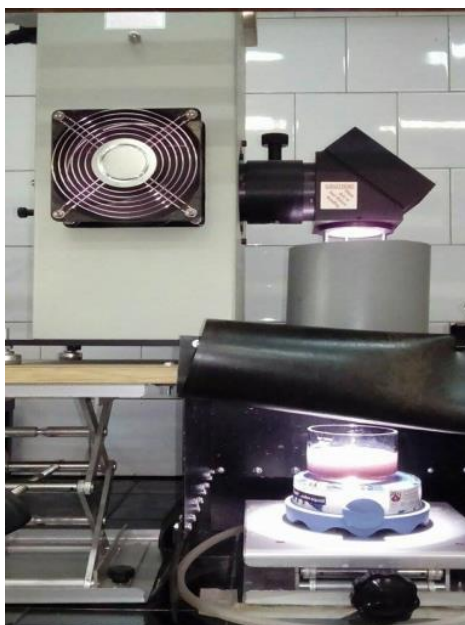
Recipročna vrijednost električne otpornosti je električna provodnost, κ , prema izrazu:

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

3.4. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

Za sve sintetizirane uzorke provedena je validacija njihove fotokatalitičke aktivnosti. U tu svrhu bila je pripremljena onečišćena vodena modelna otopina, a kao onečišćenje korišteno je azo reaktivno organsko bojilo RR45, koncentracije 30 mg/L. Fotokataliza se provodila uz simulirano Sunčevo zračenje s uređajem Oriel Newport (Osram XBO 450W Xe lampa) prikazanim na slici 3.5.

Prvo su provedena preliminarna ispitivanja uz koncentraciju sintetiziranog PEDOT/TiO₂ fotokatalizatora od 1 g/L i bez podešavanja pH. Svi eksperimenti su provedeni tako da se otopina bojila ostavila 30 min u mraku kako bi se adsorbirala na površinu katalizatora, nakon čega se 90 min provodila fotokataliza uz uzimanje alikvota uzoraka (2,5 ml) za analizu svakih 15 min. Pri optimizaciji procesa fotokataliza se provodila 60 min uz 30 min adsorpcije. Uzorci su uzimani nakon adsorpcije te ponovo nakon 60 min eksperimenta.



Slika 3.5. *Oriel Newport (Osram XBO 450W lampa)*

3.4.1. Optimizacija uvjeta fotokatalize

Statističko planiranje eksperimenata omogućava izvođenje eksperimenata na osnovu kojih je moguće donijeti matematički model koji opisuje kinetiku procesa uz zadane eksperimentalne parametre, odnosno faktore. Radi poboljšanja učinkovitosti nekog procesa u svrhu dobivanja maksimalno mogućih količina informacija iz relativno malog broja eksperimentalnih podataka, koristi se statistička metoda planiranja eksperimenata (eng. Design of Experiments, DOE). DOE metoda je izuzetno značajna kod dobivanja podataka o međudjelovanju faktora i djelovanju cijelog sustava. Tako se smanjuje broj eksperimenata, jer se predviđa ponašanje povezanih faktora u širokom rasponu vrijednosti i nije potrebno ispitivati sve moguće kombinacije. Vrijednosti dobivene mjerenjima opisu se matematičkim jednadžbama koje predstavljaju model. Dobivenim modelom predviđa se kako će djelovati međusobno povezani faktori u promatranom sustavu za bilo koju kombinaciju vrijednosti faktora. Za pravilnu upotrebu DOE potrebno je dobro poznavati problem, jednostavno planiranje i analizu, prepoznavati razlike između praktične i statističke važnosti te provoditi eksperimente određenim redoslijedom [31,32]

Veza između zavisnih varijabli i niza neovisnih varijabli kod metode odzivnih površina (RSM) obično se prikazuje slijedećom kvadratnom jednadžbom:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (3.3.)$$

Pri čemu je: Y - odabrani odziv procesa (zavisna varijabla)

B_0 - nulti član (offset term)

B_1, B_2 - koeficijenti linearnog utjecaja (prvog reda)

B_{11}, B_{22} - koeficijent kvadratnog utjecaja (drugog reda)

B_{12} - koeficijent interakcije

X_1, X_2 - kodirane nezavisne varijable

RSM se može provesti primjenom faktorskog plana (tzv. puni faktorski plan, *engl. Full Factorial Plan*- FFP). FFP je vrsta plana eksperimenta gdje se korištenjem n faktora na potenciju k razina (n^k) dobije matrica različitih eksperimenata. Primjenom programskog paketa *Design Expert 7.0* osmišljen je eksperimentalni plan od 16 eksperimenata koji su ispitivali utjecaj procesnih parametara pH i koncentracije katalizatora kroz nezavisne varijable X_1 i X_2 na uklanjanje RR45 bojila (Y).

Primijenjen je faktorski plan eksperimenta 2^5 s 2 numerička faktora ($X1$, $X2$) i 5 razina, a prikazan je u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Eksperimentalni raspon i razine nezavisnih varijabli plana eksperimenata

Procesni parametar	Nezavisna varijabla	Razina				
		-1	-0,5	0	0,5	1
pH	$X1$	3	5	7	9	11
γ (fotokat.)/ gl^{-1}	$X2$	0,2	0,65	1,1	1,55	2

Točnost modela izračunata je koeficijentom determinacije R-kvadrat (R^2) te analizom varijance (ANOVA) provedena je korištenjem programskog paketa STATISTICA 8.0, StatSoft Inc., SAD.

3.4.2. UV/Vis spektroskopija

Azo reactive organsko bojilo RR45 koristilo se kao modelno onečišćenje vode te je njegova katalitička razgradnja s PEDOT polimerom kao katalizatorom praćena UV/Vis spektrofotometrom, *Perkin Elmer Lambda EZ 201* (slika 3.6.). Kako RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži --N=N-- grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$, tako se njezina razgradnja može pratiti promjenom koncentracije bojila u vodi promjenom apsorbancije.

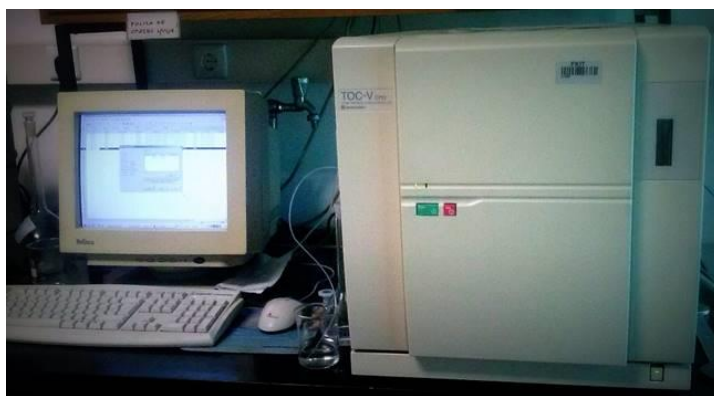


Slika 3.6. UV/Vis spektrofotometar

3.4.3. Ukupni organski ugljik

TOC analiza (engl. Total Organic Carbon - TOC) podrazumijeva određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika prisutnog nakon provedenog procesa pročišćavanja (fotokatalize) voda, tj. mjera je stupanja mineralizacije onečišćenja u vodi. Drugim riječima, predstavlja mjeru kontaminacije otpadne vode budući da tijekom fotokatalize (procesa pročišćavanja) može doći do djelomične razgradnje onečišćenja, tj. može zaostati visoka koncentracija nus produkata razgradnje onečišćivala. Dakle, ovom metodom utvrđuje se učinkovitost potpune razgradnje onečišćivala u vodi.

TOC se određuje mjerenjem količine ugljikovog dioksida nastalog oksidacijom organskog ugljika. Razlikujemo dvije osnovne metode TOC analize: direktnu i indirektnu. U radu je korištena direktna metoda, odnosno NPOC (engl. Non Purgable Organic Carbon). Metodom se uklanja anorganski ugljik (IC) iz uzorka dodajući tekućem uzorku kiselinu te se tako anorganski ugljik prevodi u ugljikov dioksid (CO_2) koji se odvodi iz tekuće faze u struji sintetskog zraka čime se odvede i organski visokohlapljivi spojevi. Preostali ugljik odvodi se u oksidacijsku kolonu (visokotemperaturni izgarajući reaktor) gdje se uzorak spaljuje nakon čega se određuje nastali ugljikov dioksid. Na slici 3.7. prikazan je TOC analizator korišten za određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljika.

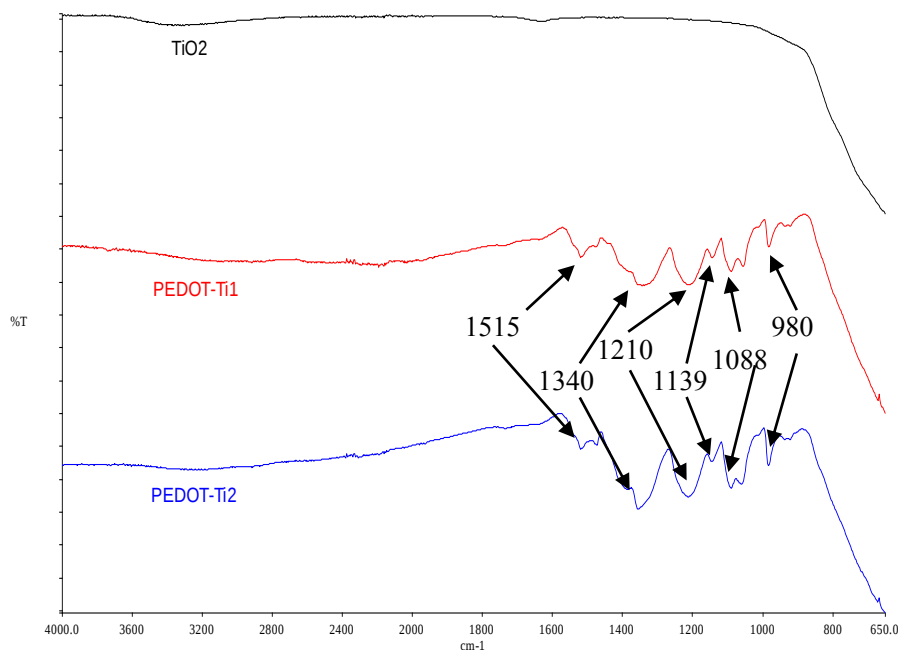


Slika 3.7. TOC-V_{CPN}, Shimadzu

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. FTIR SPEKTROSKOPIJA

Na spektrogramu (slika 4.1.) prikazani su rezultati infracrvene spektroskopije (FT-IR) za čisti uzorak TiO_2 , i sintetizirane polimerne nanokompozitne fotokatalizatore PEDOT-Ti1 i PEDOT-Ti2. Može se uočiti da TiO_2 u mjernom području nema vibracijskih vrpca što je bilo i za očekivati, budući da se Ti-O veza nalazi na oko 550 cm^{-1} što je izvan mjernog područja instrumenta. Međutim, vidljiv je pad transmisije na samom rubu mjernog područja, što vjerojatno predstavlja upravo tu vibracijsku vrpcu, samo što je se vidi cijela jer je odsječena. Spektri sintetiziranih nanokompozita imaju vidljive karakteristične vibracije PEDOT polimera u području između 1600 i 1000 cm^{-1} , kao i pad transmisije ispod 800 cm^{-1} kao i čisti TiO_2 što ukazuje da sintetizirani uzorci zaista sadrže i PEDOT i TiO_2 . Vidljive su vibracije na 1515 i 1340 cm^{-1} koje su signal C-C i C=C veza, na 1210 , 1139 i 1088 cm^{-1} su vibracije C-O-C grupe, dok je vibracija na 980 cm^{-1} karakteristična za C-S vezu u tiofenskom prstenu (slika 2.5.).



Slika 4.1. FT-IR spektri: TiO_2 , PEDOT-Ti1 i PEDOT-Ti2 fotokatalizatora

4.2. ELEKTROVODLJIVOST

Za sintetizirane PEDOT/TiO₂ nanokompozite željela se utvrditi elektrovodljivost budući da je PEDOT vodljivi polimer čime bi se istražio njegov stupanj oksidacije nakon sinteze. Na uzorcima je mjeren otpor (R) (višestrukim uzastopnim mjerenjem), a potom je izračunata njegova srednja vrijednost koja je dana kao krajnji rezultat u tablici .

Tablica 4.1. Vrijednosti otpora (R) i debljina uzorka (d) PEDOT/TiO₂ nanokompozita

Uzorak	Otpor (R), MΩ	Debljina uzorka, cm
PEDOT-Ti1	0,409±0,116	0,0419
PEDOT-Ti2	0,3952±0,112	0,0446

Iz tako određenog otpora (R) određena je električna otpornost (ρ) prema jednadžbi 3.1., a dobivene vrijednosti prikazane su za svaki uzorak u tablici.

Tablica 4.2.. Vrijednosti električne otpornosti (ρ) PEDOT/TiO₂ nanokompozita

Uzorak	Električna otpornost (ρ), Ω cm
PEDOT-Ti1	$7,77 \cdot 10^4$
PEDOT-Ti2	$7,99 \cdot 10^4$

Iz dobivenih vrijednosti električne otpornosti (ρ) dalje je izračunata elektrovodljivost (κ) (jednadžba 3.2.) za PEDOT/TiO₂ nanokompozitne fotokatalizatore, rezultati su dani u tablici 4.3.

Tablica 4.3.. Vrijednosti elektrovodljivosti (κ) PEDOT/TiO₂ nanokompozita

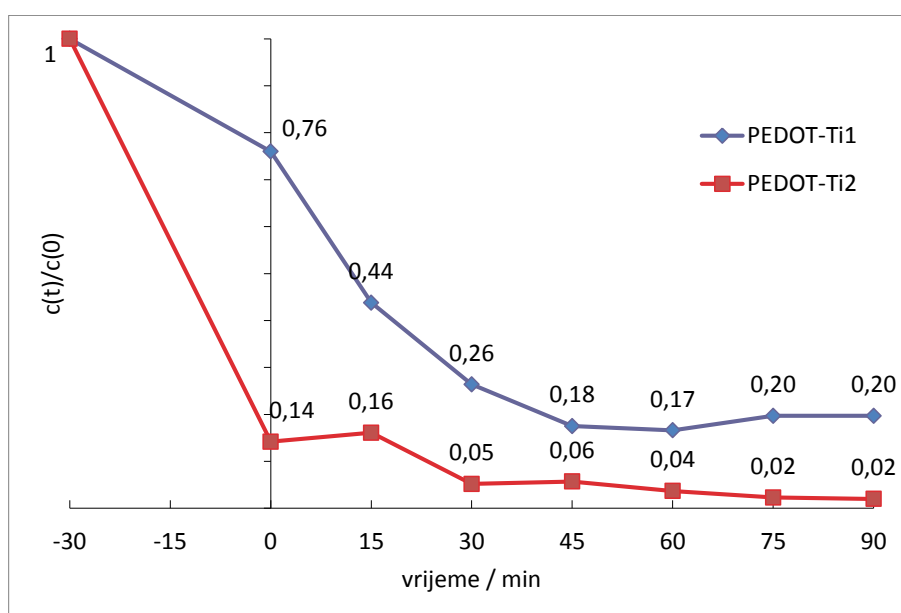
Uzorak	Elektrovodljivost (κ), S cm ⁻¹
PEDOT-Ti1	$1,29 \cdot 10^{-5}$
PEDOT-Ti2	$1,25 \cdot 10^{-5}$

Dobiveni rezultati (tablica 4.3.) pokazuju da oba kompozita PEDOT-Ti1 i PEDOT-Ti2 imaju slične vrijednosti električne provodnosti. Prema literaturnim podacima [33] PEDOT polimeriziran uz APS oksidans ima sferičnu morfologiju čestica, dok PEDOT sintetiziran uz FeCl₃ ima vlaknastu morfologiju što mu zbog uređenije strukture daje veću vodljivost. U ovom slučaju uzorak PEDOT-Ti2 koji je sintetiziran uz APS zaista ima manju vodljivost, ali je ta razlika vrlo mala te je na razini nesigurnosti mjerenja.

4.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

4.3.1. UV/Vis spektroskopija

Na slici 4.2. prikazani su rezultati promjene koncentracije otopine bojila RR45 tijekom fotokatalize sintetiziranih kompozitnim fotokatalizatorima putem mjerenja apsorbancije UV/Vis spektroskopijom. U ovom slučaju pH nije bio podešavan te je zbog kiselosti bojila i fotokatalizatora tijekom eksperimenta iznosio između 4,5 i 5. Prije početka fotokatalize uzorci su miješani 30 min u mraku kako bi se uspostavila adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža. Uzorak PEDOT-Ti1 koji je sintetiziran s FeCl_3 oksidansom pokazao je relativno nisku razinu adsorpcije, pa je tako koncentracija RR45 prije početka fotokatalize iznosila 76 % početne. U slučaju korištenja fotokatalizatora PEDOT-Ti2 koji je sintetiziran uz APS oksidans adsorpcija je bila znatno više izražena pa je tako nakon nje koncentracija bojila iznosila svega 14 % početne.



Slika 4.2. Uklanjanje bojila RR45 kompozitnim PEDOT/Ti-1 i PEDOT/Ti-2 fotokatalizatorima; $\gamma_{(\text{kat.})} = 1 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 4,5$, $\gamma_{(\text{bojila.})} = 30 \text{ mg/l}$

Nakon početka fotokatalize uz uzorak PEDOT-Ti1 koncentracija bojila se nastavlja smanjivati do 18 % početne nakon 45 min, ali nakon toga više nema daljnje promjene. U slučaju uzorka PEDOT-Ti2 vidi se da nakon početka fotokatalize prvih 15 min dolazi do stagnacije koncentracije što ukazuje da adsorpcijska ravnoteža nije u potpunosti postignuta u 30 min. Nakon 15. minute ponovo dolazi do pada

koncentracije te nakon 90 min svega 2 % bojila ostane neuklonjeno, s time da je već nakon 30 min stupanj uklanjanja visokih 95 %.

4.3.2. Optimiranje uvjeta fotokatalize

U nastavku eksperimenta cilj je bio utvrditi utjecaj procesnih parametara (pH i koncentracija fotokatalizatora) na učinkovitost uklanjanja bojila. U tu svrhu izrađen je plan eksperimenta koji se sastajao od 16 eksperimenata s dva faktora na pet razina. Planirano je da se pH vrijednost mijenja od 3 do 11, a koncentracija fotokatalizatora od 0,2 do 2 g/l. Broj eksperimenata koji je dobiven kombiniranjem procesnih parametara kao i rezultati učinkovitost uklanjanja bojila kod navedenih uvjeta dani su u tablici 4.4 za uzorak PEDOT-Ti1 i u tablici 4.5. za uzorak PEDOT-Ti2. Učinkovitost uklanjanja bojila određena je prema jednadžbi 3.4:

$$(1-A(60\text{min})/A(RR45))*100 \% \quad (3.4.)$$

Tablica 4.4. Eksperimentalni plan i dobivene vrijednosti uklanjanja bojila RR45 za uzorak PEDOT-Ti1

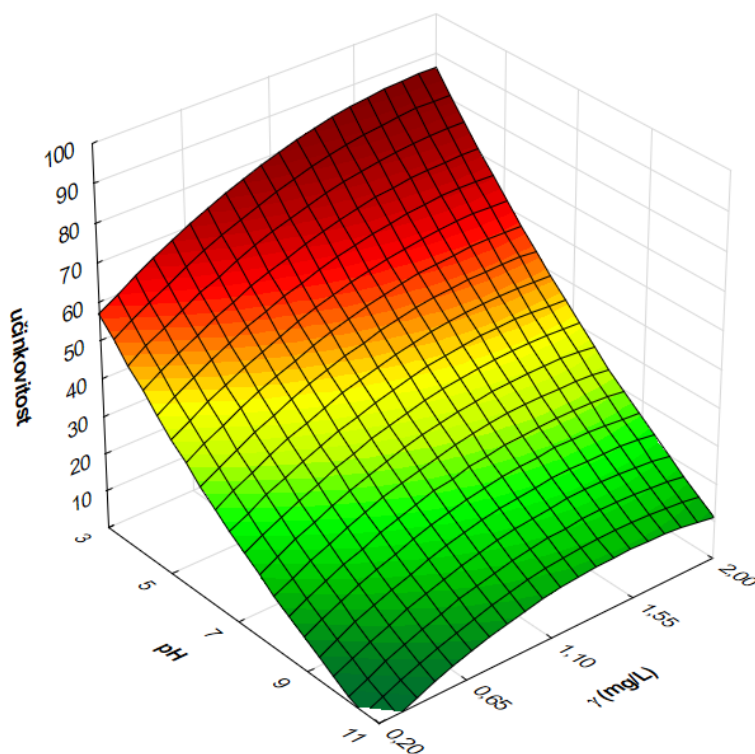
Eksperiment	X1	pH	X2	PEDOT-Ti1 γ (g/L)	Uklanjanje			Učinkovitost (%)
					A(RR45)	A(0 min)	A(60 min)	
1	-1	3	-1	0,2	0,776	0,280	0,475	38,8
2	1	11	-1	0,2	0,776	0,989	1,186	0
3	-1	3	1	2	0,776	0,380	0,158	79,6
4	1	11	1	2	0,778	0,650	0,660	15,2
5	0	7	1	2	0,778	0,437	0,432	44,5
6	1	11	0	1,1	0,778	0,645	0,855	0
7	0	7	-0,5	0,65	0,786	0,470	0,567	27,9
8	-1	3	0	1,1	0,786	0,128	0,127	83,8
9	-0,5	5	0,5	1,55	0,786	0,588	0,410	47,8
10	0,5	9	0,5	1,55	0,805	0,658	0,383	52,4
11	0	7	-1	0,2	0,805	0,659	0,683	15,2
12	-1	3	-1	0,2	0,805	0,519	0,176	78,1
13	1	11	-1	0,2	0,805	1,404	1,658	0
14	-1	3	1	2	0,805	0,014	0,050	93,8
15	1	11	1	2	0,805	0,881	1,112	0
16	1	11	0	1,1	0,805	0,746	0,691	14,2

Tablica 4.5. Eksperimentalni plan i dobivene vrijednosti uklanjanja bojila RR45 za uzorak PEDOT-Ti2

Eksperiment					Uklanjanje			Učinkovitost (%)
	X1	pH	X2	PEDOT-Ti2 γ (g/L)	A(RR45)	A(0 min)	A(60 min)	
1	-1	3	-1	0,2	0,790	0,472	0,511	35,3
2	1	11	-1	0,2	0,790	0,798	1,278	0
3	-1	3	1	2	0,790	0,535	0,196	75,2
4	1	11	1	2	0,790	0,512	0,306	62,3
5	0	7	1	2	0,780	0,573	0,275	64,7
6	1	11	0	1,1	0,780	1,009	0,951	0
7	0	7	-0,5	0,65	0,780	0,799	0,565	27,6
8	-1	3	0	1,1	0,780	0,216	0,038	95,1
9	-0,5	5	0,5	1,55	0,780	0,312	0,129	83,5
10	0,5	9	0,5	1,55	0,780	0,470	0,083	89,4
11	0	7	-1	0,2	0,780	0,535	0,576	26,2
12	-1	3	-1	0,2	0,776	0,416	0,276	64,4
13	1	11	-1	0,2	0,776	0,953	0,639	17,7
14	-1	3	1	2	0,776	0,184	0	100,0
15	1	11	1	2	0,776	0,791	0,144	81,4
16	1	11	0	1,1	0,776	0,570	0,583	24,9

Iz tablica je vidljivo da u nekim eksperimentima (tablica 4.4: 2, 6, 13, 15; tablica 4.5: 2, 6) dolazi do porasta apsorbancije tijekom fotokatalize pa u tim slučajevima je konačna apsorbancija viša od početne. To ukazuje kako pri tim uvjetima dolazi do nastanka obojenih razgradnih produkata te zbog toga ne dolazi do uklanjanja boje. Kako postotak uklanjanja ne može biti negativan, tj. ne može doći do porasta koncentracije bojila, u tim eksperimentima je iz tog razloga za postotak uzeta vrijednost nula. Vidljivo je da je kod svih navedenih eksperimenata pH bio 11.

Na temelju rezultata iz tablica 4.4. i 4.5. napravljeni su 3D grafovi koji prikazuju ovisnost postotka uklanjanja o pH otopine i koncentraciji fotokatalizatora a prikazani su na slikama 4.3. i 4.4.

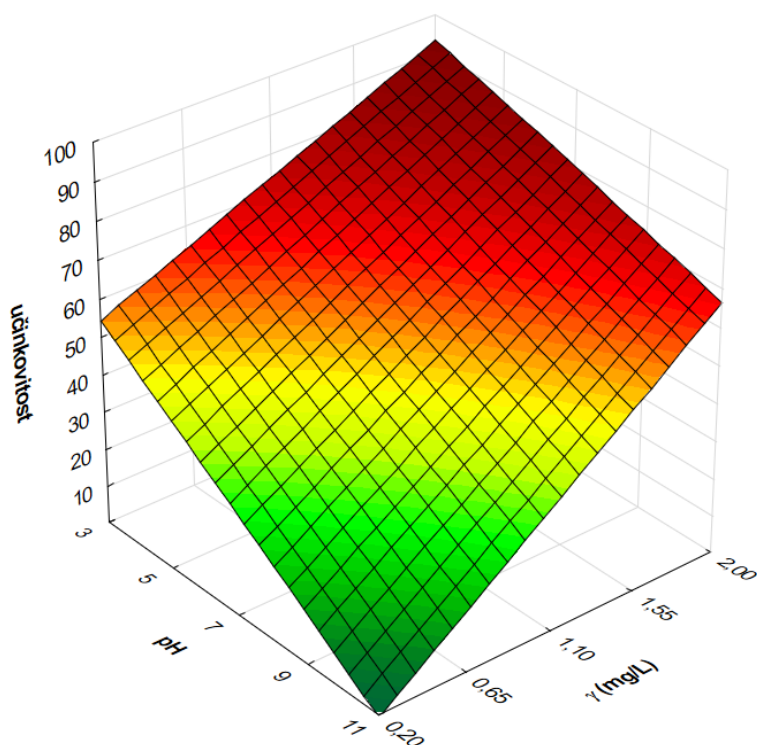


Slika 4.3. Ovisnost učinkovitosti uklanjanja bojila RR45 o pH i koncentraciji fotokatalizatora za uzorak PEDOT-Ti1

Na slici 4.3. prikazani su rezultati fotokatalize uz kompozitni uzorak PEDOT-Ti1 koji je sintetiziran uz FeCl_3 oksidans. Vidljivo je da se najveća učinkovitost postiže pri niskom pH i visokoj koncentraciji fotokatalizatora. Pri tome pH ima značajno veći utjecaj budući da se vidi iz slike da s porastom pH dolazi do strmog pada učinkovitosti dok je pad učinkovitosti smanjenjem koncentracije fotokatalizatora znatno manji.

Na slici 4.4. prikazani su rezultati za uzorak PEDOT-Ti2 koji je sintetiziran uz APS oksidans. Također se može primijetiti da je učinkovitost uklanjanja najveća uz veliku koncentraciju fotokatalizatora i niski pH. Za razliku od uzorka PEDOT-Ti1 vidljivo je da je utjecaj pH znatno manje izražen. Vidi se linearni pad učinkovitosti povećanjem pH otopine ali porast pH u ovom slučaju ima gotovo jednaki efekt kao smanjenje koncentracije fotokatalizatora.

Za oba uzorka je dakle vidljivo da je fotokataliza najučinkovitija pri niskom pH, pri čemu je uzorak PEDOT-Ti2 znatno manje osjetljiv na porast pH.



Slika 4.4. Ovisnost učinkovitosti uklanjanja bojila RR45 o pH i koncentraciji fotokatalizatora za uzorak PEDOT-Ti2

Višeregresijska analiza (MRA) matrice dizajna i dobivenih vrijednosti za odgovarajući odziv (Tablica 4.5.), rezultirala je polinomom, tj. jednadžbom drugog reda za predviđanje ponašanja promatranog sustava za uzorak PEDOT-Ti1(jednadžba 3.5.) i PEDOT-Ti2 (jednadžba 3.6.):

$$Y = 0,27 - 0,35 \times X_1 + 0,09 \times X_2 - 0,05 \times X_1 \times X_2 + 0,13 \times X_1^2 - 0,02 \times X_2^2 \quad (3.5.)$$

$$Y = -5,65 - 8,86 \times X_1 + 9,44 \times X_2 - 11,85 \times X_1 \times X_2 + 09,76 \times X_1^2 + 8,33 \times X_2^2 \quad (3.6.)$$

gdje je Y predviđena učinkovitost uklanjanja, a X_1 i X_2 su pH i koncentracija fotokatalizatora. Analiza varijance važan je test za procjenu sposobnosti razvijenog modela za opisivanje varijabilnosti podataka odnosno njihove značajnosti (signifikantnosti). Stoga je u ovom radu provedena analiza varijance RSM modela. Rezultati ANOVA analize, predstavljeni su numerički u tablici 4.6. za uzorak PEDOT-Ti1 i tablici 4.7. za uzorak PEDOT-Ti2. Prema izračunatoj vrijednosti Fisher F -testa zajedno sa vrlo niskom vrijednosti vjerojatnosti ($p_{\text{model}} < 0.0001$), može se zaključiti da je model vrlo značajan (tablica 4.6.) za uzorak PEDOT-Ti1. Naime,

prema literaturi [34], kad je $p < 0.05$, model i/ili članovi modela se mogu smatrati značajnim za opis promatranog sustava. Slaganje modela s empirijski dobivenim vrijednostima testirano je izračunavanjem regresijskog koeficijenta. Relativno visoki regresijski koeficijent ($R^2 = 0,901$) u kombinaciji s vrijednosti korigiranog regresijskog koeficijenta ($R_{adj}^2 = 0,863$), koji je također vrlo blizak vrijednosti R^2 , ukazuje na sposobnost razvijenog modela da valjano opiše ponašanje sustava u ispitivanom rasponu studiranih parametara.

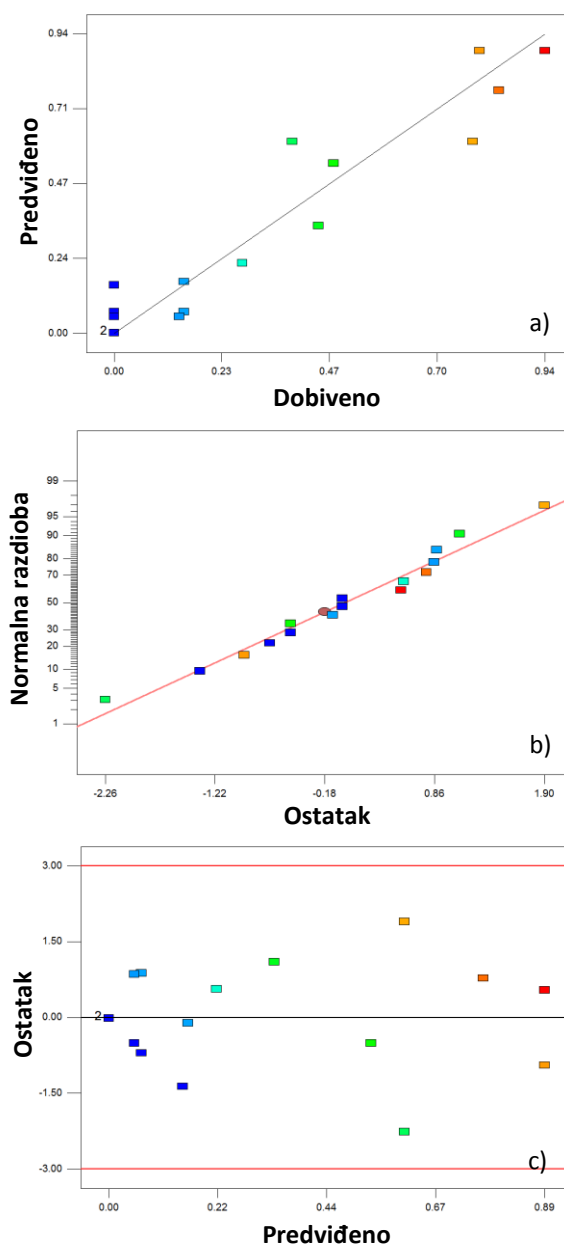
Tablica 4.6. Analiza varijance (ANOVA) modela za predviđanje učinkovitosti uklanjanja bojila RR45 uz PEDOT-Ti1 fotokatalizator

Faktori (kodirano)	Statističke vrijednosti				
	Suma kvadrata	df	Srednja suma kvadrata	<i>F</i>	<i>p</i>
Model	1,57	5	0,31	19,93	<0.0001*
X_1	1,41	1	1,41	89,50	<0.0001*
X_1^2	0,05	1	0,05	3,43	0.0094*
X_2	0,08	1	0,08	5,22	0.0454*
X_2^2	0,00	1	0,00	0,06	0,8085
$X_1 \times X_2$	0,02	1	0,02	1,53	0,2438
Ostatak	0,16	10	0,02		
Ukupno	1,73	15			

* $p < 0,05$ smatraju se signifikantnima

Grafička procjena valjanosti modela provedena je ispitivanjem sukladnosti eksperimentalno dobivenih i modelom predviđenih vrijednosti odziva (Slika 4.5a.). Vidljivo je da su točke smještene relativno blizu dijagonalne linije, što je rezultat malih odstupanja. Važne informacije o ponašanju modela dobivamo iz ostataka; u njima su sažeta sva odstupanja modela. Grafički prikaz normaliziranog ostatka u odnosu na predviđene vrijednosti, prikazan je na 4.5b. i 4.5c. Vidljivo je da su točke smještene u blizini dijagonalne linije, slika 4.5b., što dovodi do zaključka da su pogreške normalno distribuirane i međusobno neovisne, te da je greška varijance homogena i neovisna o ostatcima. Graf na slici 4.5c. testira pretpostavku konstantne varijance. Točke su nasumično razbacane i smještene unutar intervala od -2,263 do 1.897 (vrijednosti između -3 i +3 se smatraju gornjom i donjom granicom

detekcije). To ukazuje na nepostojanje ekstremnih vrijednosti što znači da nema značajnih odstupanja modela od eksperimenta.



Slika 4.5. Grafička procjena valjanosti modela, dijagnostička analiza ostatka: a) usporedba eksperimentalnih i modelom predviđenih vrijednosti odziva, b) ovisnost normalne vjerojatnosti o vrijednostima ostatka, c) ovisnost predviđenih vrijednosti odziva o vrijednostima ostatka

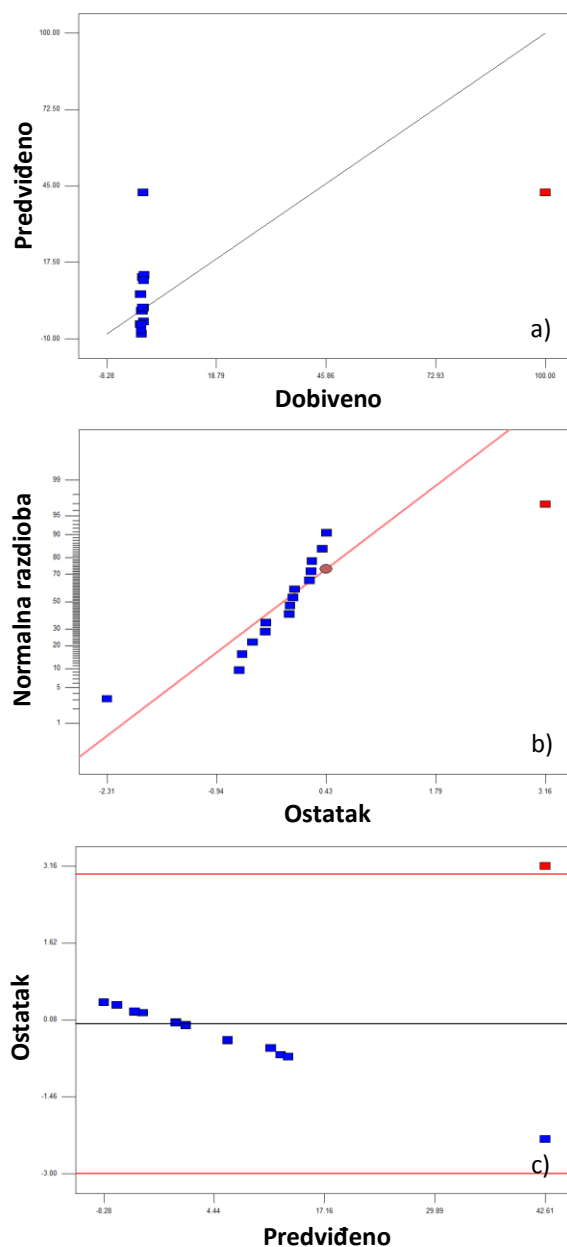
U tablici 4.7. prikazani su rezultati ANOVA analize za uzorak PEDOT-Ti2. Vidljivo je da u ovom slučaju model, kao niti jedan od članova modela nije signifikantan, tj. sve p vrijednosti su veće od 0,05.

Tablica 4.7. Analiza varijance (ANOVA) modela za predviđanje učinkovitosti
uklanjanja bojila RR45 uz PEDOT-Ti2 fotokatalizator

Faktori (kodirano)	Statističke vrijednosti				
	Suma kvadrata	df	Srednja suma kvadrata	<i>F</i>	<i>p</i>
Model	3594,98	5	719,00	1,26	0,3508
X_1	882,84	1	882,84	1,55	0,2412
X_1^2	266,92	1	266,92	0,47	0,5089
X_2	954,71	1	954,71	1,68	0,2242
X_2^2	198,60	1	198,60	0,35	0,5677
$X_1 \times X_2$	1139,73	1	1139,73	2,00	0,1873
Ostatak	5688,28	10	568,83		
Ukupno	9283,57	15			

* $p < 0,05$ smatraju se signifikantnima

Slaganje modela s empirijski dobivenim vrijednostima ponovo je testirano izračunavanjem regresijskog koeficijenta. U ovom slučaju regresijski koeficijent je vrlo nizak ($R^2 = 0,387$), a korigirani regresijski koeficijent značajno odstupa od njega ($R_{adj}^2 = 0,081$). Ove vrijednosti ukazuje na to da razvijeni model nije u mogućnosti valjano opisati ponašanje sustava u ispitivanom rasponu studiranih parametara, što je vidljivo i u grafičkoj procijeni prikazanoj na slici 4.6.

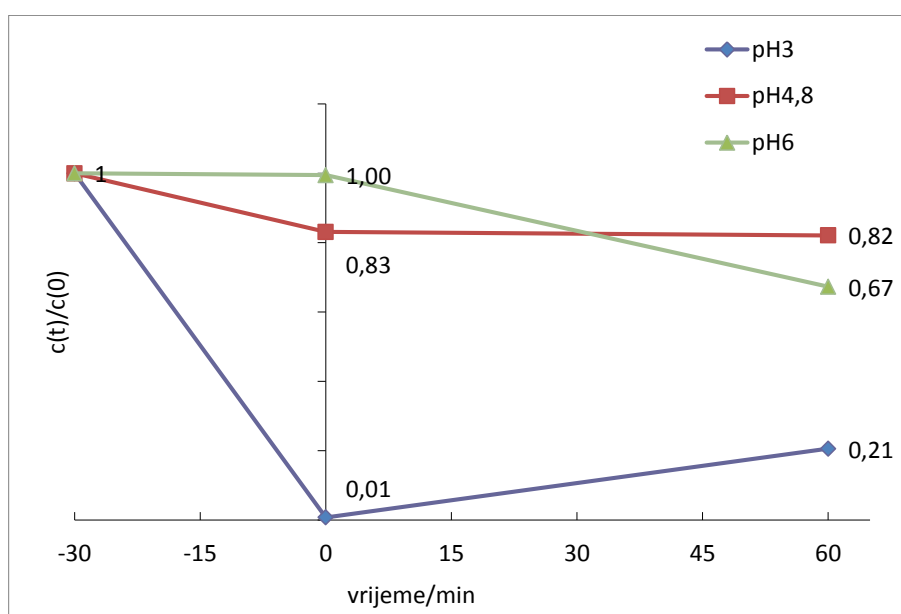


Slika 4.6. Grafička procjena valjanosti modela, dijagnostička analiza ostatka: a) usporedba eksperimentalnih i modelom predviđenih vrijednosti odziva, b) ovisnost normalne vjerojatnosti o vrijednostima ostatka, c) ovisnost predviđenih vrijednosti odziva o vrijednostima ostatka

U ovom slučaju iz sukladnosti eksperimentalno dobivenih i modelom predviđenih vrijednosti odziva, slika 4.5a., vidljivo je da točke nisu smještene u blizinu dijagonalne linije, kao rezultat velikih odstupanja. Isto je vidljivo iz slike 4.5b. gdje normalizirani ostatak u odnosu na predviđene vrijednosti nije uz dijagonalnu liniju što znači da su pogreške međusobno ovisne i da je greška varijance nehomogena i ovisna

o ostatcima. Na slici 4.5c. postoje ekstremne vrijednosti (3,162) što ukazuje na postojanje ekstremnih vrijednosti i značajno odstupanja modela od eksperimenta. Za uzorak PEDOT-Ti2 trebalo bi u daljnjim istraživanjima testirati ostale modele koji bi mogli bolje opisati dani sustav.

Nakon provedenog optimiranja napravljen je dodatni set eksperimenata u kojem je koncentracija fotokatalizatora iznosila 1 g/l. Kako je optimiranje pokazalo da su niže pH vrijednosti pogodnije odabrane su pH vrijednosti 3, 4.8 i 6. pH od 4.8 je izabran jer je to približno prirodni pH sustava bez podešavanja kao što je navedeno u poglavlju 4.3.1.

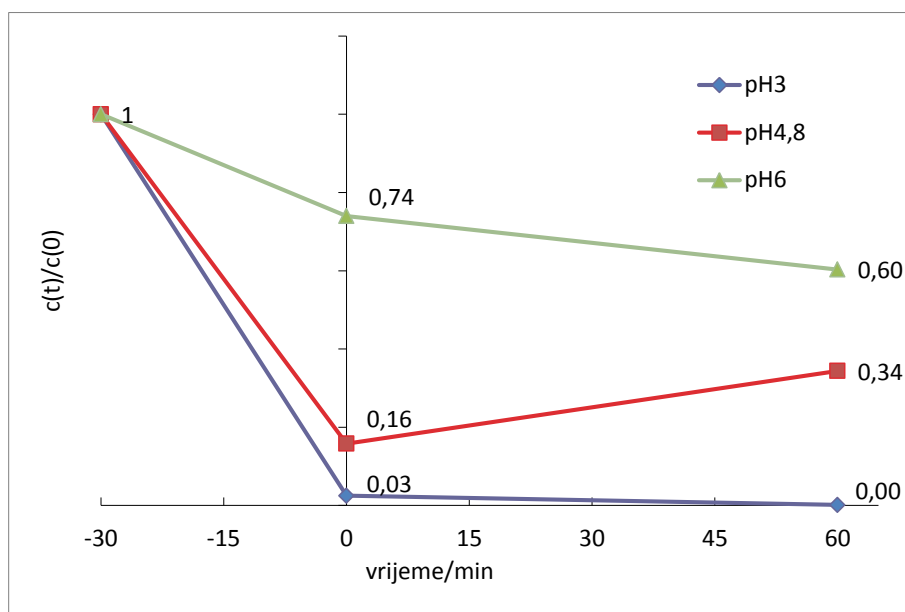


Slika 4.7. Uklanjanje bojila RR45 uz fotokatalizator PEDOT/Ti-1 ($\gamma = 1$ g/l) pri pH=3, pH=4,8 i pH=6

Na slici 4.7. prikazani su rezultati za uzorak PEDOT-Ti1. Vidljivo je da pH ima značajan utjecaj na proces adsorpcije pa se tako porastom pH smanjuje adsorpcija. Kod eksperimenta proveden na pH 3 uzorak je adsorbirao na površinu 99 % bojila RR45, dok kod pH 6 adsorpcije nije bilo. Nakon 60 min fotokatalize najmanji postotak uklanjanja je bio pri pH 4,8, svega 18 % što nije u skladu s prvim setom eksperimenata gdje je nakon 60 min postotak uklanjanja iznosio čak 83 % (slika 4.2.). Kako u prvom eksperimentu nisu dodane kiselina i lužina u svrhu podešavanja pH moguće je da dodatak kemikalija utječe na sami proces fotokatalize. Najbolji rezultat je postignut pri pH 3 kao što je optimiranjem i predviđeno. Treba napomenuti da je

nakon 60 min fotokatalize koncentracija bojila veća nego nakon adsorpcije, što ukazuje da uz razgradnju istovremeno dolazi do desorpcije molekula bojila s površine fotokatalizatora.

Na slici 4.8. prikazani su rezultati za uzorak PEDOT-Ti2. I u ovom slučaju proces adsorpcije je izrazito ovisan o pH pa tako uz pH 3 nakon 30 min adsorbira se 97 % bojila a uz pH 6 adsorbira se 26 %.

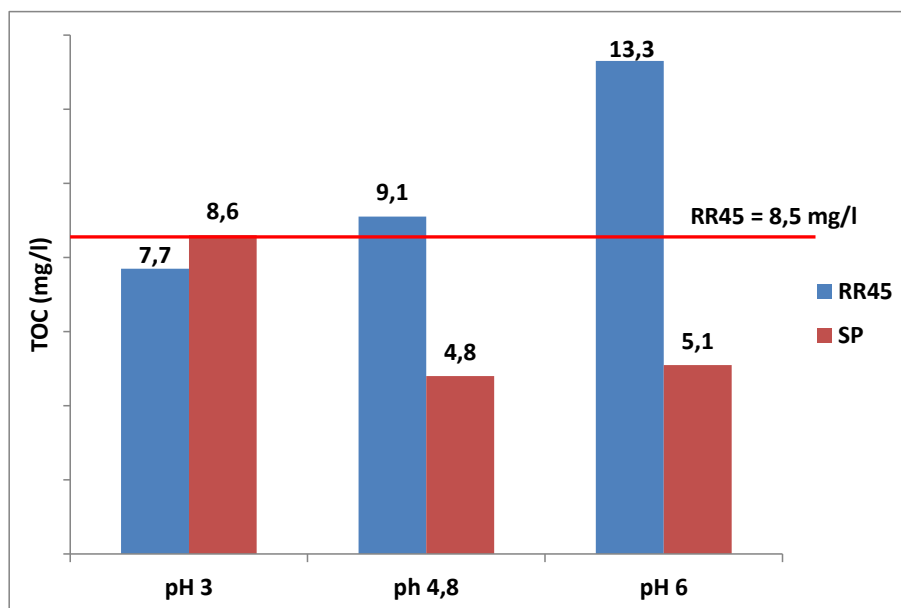


Slika 4.8. Uklanjanje bojila RR45 uz fotokatalizator PEDOT/Ti-2 ($\gamma = 1 \text{ g/l}$) pri pH=3, pH=4,8 i pH=6

Nakon 60 min fotokatalize vidljivo je da pri pH 3 dolazi do potpunog obezbojenja dok se uz pH 6 ukloni 40 %. Za pH 4,8 vidljivo je da je nakon 60 min koncentracija bojila veća nego nakon adsorpcije, ponovo zbog procesa adsorpcije.

4.3.3. Ukupni organski ugljik

Iako se tijekom razgradnje bojila postupno gubi obojenje otopine i dalje zaostaju kompleksni razgradni produkti, a uglavnom je riječ o alifatskim i aromatskim produktima, koji i dalje predstavljaju organsko opterećenje koje može biti i toksičnije od same molekule bojila RR45. Potpunom razgradnjom će nastati CO_2 i H_2O te se tada govori o potpunoj mineralizaciji. Kako bi se odredio postotak mineralizacije određena je koncentracija ukupnog organskog ugljika na kraju svakog eksperimenta, tj. nakon 60 min fotokatalize pri 3 različita pH. Rezultat TOC analize za uzorak PEDOT-Ti1 prikazani su na slici 4.9. Osim realnih uzoraka s bojiлом (serija „RR45“) TOC je određen i za uzorke koji nisu sadržavali bojilo već samo fotokatalizator u čistoj vodi uz podešen pH, (serija „SP“ – slijepa proba). To je učinjeno kako bi se odredilo dolazi li do tzv. „leechinga“ tj. razgradnje samog fotokatalizatora pod utjecajem zračenja. Ti eksperimenti su provedeni na identičan način kao i uz prisutno bojilo, 30 min su se miješali u mraku nakon čega su 60 min bili izloženi simuliranom Sunčevom zračenju.

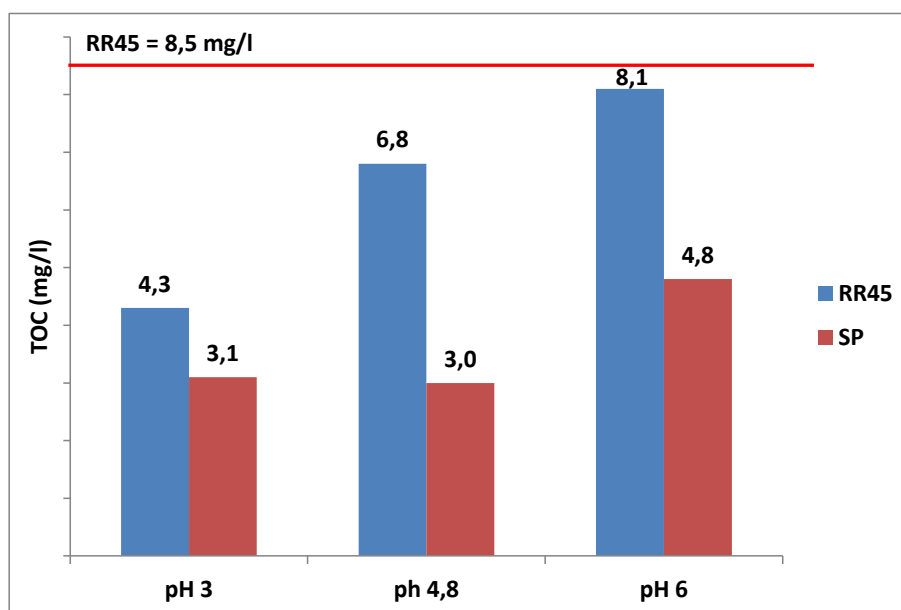


Slika 4.9. Ukupni organski ugljik nakon fotokatalize za uzorak PEDOT-Ti1

TOC bojila RR45 koncentracije 30 mg/l iznosi 8,5 mg/l, a od ispitivanih uvjeta uz fotokatalizator PEDOT-Ti1 najniži TOC je postignut pri pH 3 i iznosi 7,7 mg/l što je smanjenje tek od 10 %. Vidljivo je da povećanjem pH raste i TOC koji je pri pH 4,8 i pH 6 veći nego što je za samo bojilo. To ukazuje na to da fotokatalizator nije stabilan i da dolazi i do njegove razgradnje. To je vidljivo i iz rezultata slijepe probe gdje se

TOC kreće između 4,8 i 8,6. Vidljivo je da se povećanjem pH smanjuje TOC slijepih proba, međutim smanjuje se i razgradnja molekula boje pa zato ukupni TOC raste.

Rezultati za uzorak PEDOT-Ti2, koji je sintetiziran uz APS oksidans, prikazani su na slici 4.10. Vidljivo je da TOC pri pH 3 iznosi 4,3 mg/l što je 50 %-tno smanjenje u odnosu na bojilo, a i pri svim ostalim vrijednostima pH vidi se da dolazi do djelomične mineralizacije bojila i smanjenja TOC-a. Iz rezultata slijepe probe vidi se obrnuti učinak pH na stabilnost uzorka PEDOT-Ti1 pa tako povećanjem pH dolazi do porasta TOC-a od 3,1 mg/l koliko iznosi pri pH 3 do 4,8 mg/l pri pH 6.



Slika 4.10. Ukupni organski ugljik nakon fotokatalize za uzorak PEDOT-Ti2

Iz rezultata ukupnog organskog ugljika jasno je vidljivo da je struktura kompozitnog fotokatalizatora postignuta uz APS oksidans stabilnija te je takav fotokatalizator učinkovitiji i prikladniji nego fotokatalizator sintetiziran uz FeCl_3 oksidans..

5. ZAKLJUČCI

U radu su sintetizirani nanokompozitni fotokatalizatori PEDOT/Ti-1 uz FeCl_3 oksidans i PEDOT-Ti2 uz APS oksidans kako bi se utvrdili odgovarajući uvjeti sinteze, a kao rezultat dobila povećan fotokatalitička aktivnost tijekom procesa razgradnje (uklanjanja) bojila te utvrdili optimalni uvjeti procesa fotokaze.

- FTIR spektri sintetiziranih nanokompozita imaju vidljive karakteristične vibracije PEDOT polimera u području između 1600 i 1000 cm^{-1} te pad transmisije ispod 800 cm^{-1} kao i čisti TiO_2 što ukazuje da sintetizirani uzorci zaista sadrže i PEDOT i TiO_2 .
- Dobiveni rezultati elektrovodljivosti pokazuju da oba kompozita PEDOT-Ti1 i PEDOT-Ti2 imaju slične vrijednosti električne provodnosti i da sintezom nisu nastale značajno različite strukture polimera.
- Mjerenje apsorbancije UV/Vis spektroskopijom pokazalo je da uzorak PEDOT-Ti1 ima relativno nisku moć adsorpcije, pa je tako koncentracija RR45 prije početka fotokatalize iznosila 76 % početne, dok je u slučaju uzorka PEDOT-Ti2 adsorpcija bila znatno viša te je koncentracija bojila iznosila 14 % početne.
- Uzorak PEDOT-Ti2 je pokazao veću moć uklanjanja RR45 bojila iz vode pa je tako nakon 90 min fotokatalize uklonio 98 % bojila, dok je uzorak PEDOT-Ti1 uklonio 80 %.

Iz postupka određivanja optimalnih uvjeta uklanjanja bojila, s obzirom na pH i koncentraciju fotokatalizatora, a prema planu eksperimenta koji je sadržavao 16 eksperimenata zaključeno je sljedeće.

- Iz 3D grafova koji prikazuju ovisnost postotka uklanjanja bojila za oba fotokatalizatora vidljivo je da je fotokataliza najučinkovitija pri niskom pH i visokoj koncentraciji fotokatalizatora, pri čemu je uzorak PEDOT-Ti2 znatno manje osjetljiv na porast pH.
- Analiza varijance (ANOVA) razvijenog modela za predviđanje učinkovitosti uklanjanja bojila RR45 uz PEDOT-Ti1 fotokatalizator pokazala je da su model i članovi modela visoko značajni te da uz visoki regresijski koeficijent model valjano opisuje ponašanje sustava u ispitivanom rasponu studiranih parametara.

- Razvijeni model za uzorak PEDOT-Ti2 nije značajan što uz niski regresijski koeficijent znači da model ne opisuje dobro ponašanje sustava zbog čega je potrebno testirati druge modele koji bi mogli bolje opisati dani sustav.
- Iz rezultata TOC analize vidljivo je da uzorak PEDOT-Ti2 uklanja 50 % ukupnog organskog ugljika pri pH 3 a učinkovitost mu pada porastom pH. Uzorak PEDOT-Ti1 pokazao je slabije rezultate te je uklonio svega 10 % pri pH 3.
- TOC analiza, također pokazala je da uzorci nisu potpuno stabilni pod Sunčevim zračenjem te da dolazi do njihove djelomične razgradnje pri čemu se uzorak PEDOTTi2 pokazao stabilniji zbog čega je taj fotokatalizator prikladniji za upotrebu.

6. SIMBOLI

PEDOT – poli(3.4-etilendioksitiofen)

APS – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

TiO_2 – titanov dioksid

HCl – klorovodična kiselina

FeCl_3 – željezov klorid

RR45 – reactive red 45

λ – valna duljina (nm)

A – apsorbancija

A_t – apsorbancija u vremenu t

A_0 – početna apsorbancija

FTIR – infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama

UV – ultraljubičasto zračenje

Vis – vidljiva svjetlost

UVA - ultraljubičasto zračenje (400 do 315 nm)

TOC – ukupni organski ugljik

7. LITERATURA

- [1] D. H. F. Lin, B.G. Liptak, *Environmental Engineers Handbook*, 2nd ed., Lewis Publishers, Boca Raton, XVI, 1997.
- [2] R. A. Corbitt, *Standard Handbook of Environmental Engineering*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1999.
- [3] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, *Catalysis Today*, **53** (1999), 51-59.
- [4] J. Bell, C.A. Buckley, *Treatment of a textile dye in the anaerobic baffled reactor*, *Water SA*, **29** (2003), 129-134.
- [5] T. P. Sauer, L. Casaril, A. L. B. Oberziner, H.J. Jose, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, *Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38—Elimination and degradation kinetics*, *Journal of Hazardous Materials*, **135** (2006), 274-279.
- [6] B. Mounir, M. N. Pons, O. Zahraa, A. Yaacoubi, A. Benhammou, *Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis*, *Journal of Hazardous Materials*, **148** (2007), 513-520.
- [7] T. V. Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, *A review of intensification of photocatalytic processes*, *Chemical Engineering and Processing*, **46** (2007), 781-789.
- [8] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, *Surface Science Reports*, **63** (2008), 515-582.
- [9] M. Birnie, S. Riffat, M. Gillot, *Photocatalytic reactors: design for effective air purification*, *International Journal of Low Carbon Technologies*, **1** (2006), 47-58.
- [10] K. Nakata, A. Fujishima, *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13** (2012), 169-189.
- [11] H. Choi, S. R. Al-Abed, D. D. Dionysiou, E. Stathatos, P. Lianos, *TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse*, *Sustainability Science and Engineering*, **2** (2010), 229-254.
- [12] A. Mills, S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108** (1997), 1-35.
- [13] T. K. James, A. Rahman, P. T. Holland, D. E. McNaughton, M. Heiermann, *Degradation and movement of terbutylazine in soil*, New Zealand Plant Protection Society, New Zealand, 1998.

- [14] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces, Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chemical Reviews, **95** (1995), 735-758.
- [15] V. Tomašić, F. Jović, *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za pročišćavanje zraka*, Kemija u industriji., **60** (2011), 387-403.
- [16] Roman V. Prihod'ko and NelyM. Soboleva, *Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment*, Journal of Chemistry, **2013** (2013), 1-8
- [17] D. Vujević, *Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa*, Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [18] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Photochemical processes for water treatment*, *Chemical Review*, **93** (1976), 377-386.
- [19] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija I.dio*, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995
- [20] J. Inamdar, S. K. Singh, *Photocatalytic Detoxification Method for Zero Effluent Discharge in Dairy Industry*, International Journal of Chemical and Biological Engineering, **4** (2008), 160-164.
- [21] A. Mills, S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **108** (1997), 1-35.
- [22] I. Hlupić, *Priprava miješanih oksida ZrO₂ i TiO₂ postupkom*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [23] E. Song, J-W. Choi, *Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing*, Nanomaterials, **3** (2013), 498-523.
- [24] L. Dai, *Intelligent Macromolecules for Smart Devices*, Springer-Verlag, London, 2004.
- [25] S. Jurčić Vrđuka, *Priprema i karakterizacija polipirol/TiO₂ nanokompozita za fotokatalizu*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [26] R. Xiao, *Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanostructures and Electrochromism Property Study*, Dissertation, Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park, 2007.
- [27] <https://en.wikipedia.org/wiki/PEDOT:PSS> (pristup 08.04.2016)
- [28] A. Gredelj, *Organska sintetska bojila u odabranim proizvodima za osobnu higijenu – negativan utjecaj na zdravlje i okoliš*, rad za Rektorovu nagradu, Geotehnički fakultet, Varaždin, 2013.

- [29] I. Gudelj J. Hrenović, T. Landeka Dragičević, F. Delaš, V.. Šoljan, H. Gudelj, *Azo-bojila, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnološke strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju*, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, **62** (2011), 91-101.
- [30] A. Peštelić, *Pročišćavanje voda obojenih ink jet bojilom*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb, 2014.
- [31] N. L. Frigon, D. Mathews, *Practical Guide to Experimental Design*, John Wiley and Sons, New York, USA, 1997.
- [32] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley and Sons, New York, USA, 2005.
- [33] M. R. Nabid, S. J. T. Rezaei, S. Z. Hosseini, *A novel template-free route to synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with fiber and sphere-like morphologies*, Materials Letters, **84** (2012), 128–131.
- [34] Stat-Ease, Multifactor RSM Tutorial (Part 2 - Optimization). Design-Expert software Version 7.1.5 User's Guide. 2008.

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Sanja Topolnik

Datum i mjesto rođenja: 10.01.1990., Zagreb

Adresa: Blažekova 4, 10000 Zagreb

e-mail: sanja.topolnik@gmail.com

Obrazovanje:

- 2013. - Diplomski studij- Ekoinženjerstvo
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišta u Zagrebu

- 2011.-2013. Preddiplomski studij - Tekstilne kemije, materijala i ekologije
Tekstilno tehnološki fakultet, Sveučilišta u Zagrebu

- 2004.-2008. Opća gimnazija Tina Ujevića u Kutini