# Istraživanje uvjeta kemijske sinteze elektrovodljivog polimera polipirola

**Stjepanović, Jasmina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

*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:149:800726

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

*Repository / Repozitorij:*

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

JASMINA STJEPANOVIĆ

# ISTRAŽIVANJE UVJETA KEMIJSKE SINTEZE ELEKTROVODLJIVOG POLIMERA POLIPIROLA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, FKIT

Članovi ispitne komisije: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, FKIT

izv. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić, FKIT

doc. dr. sc. Marijana Kraljević Roković, FKIT

Zagreb, rujan 2015.

*Srdačno se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murgić koja je unatoč brojnim obavezama na fakultetu pronašla vremena i volje te pristala biti mojom mentoricom u izradi ovog rada. Veliko hvala na prenesenom znanju, stručnim savjetima, susretljivosti, strpljivosti i pomoći oko izrade i pisanju ovog rada. Također se zahvaljujem dr. sc. Ljerki Kratofil Krehula na velikoj pomoći, savjetima, pristupačnosti i prijateljskom okruženju.*

*Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na potpori, razumijevanju, strpljivosti i povjerenu i svim svojim prijateljima i kolegama na pomoći i prijateljstvu.*

**SAŽETAK**

U radu je provedeno ispitivanje uvjeta sinteze vodljivog polimera polipirola s ciljem da se postigne odgovarajuća struktura koja je fotoosjetljiva u širem dijelu vidljivog dijela sunčeva spektra. Tijekom sinteze polipirola (PPy) uzorcima je mijenjan udio oksidansa (FeCl3) u odnsou na udio monomera pirola, odnos monomer : oksidans bio je: 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:5; vrijeme sinteze bilo je 90 i 180 min, dok je tempratura održavana konstantnom, 5 °C. Za svaki sintetiziran uzorak određen je stupanj konverzije monomera, a potom su uzorci karakterizirani infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR). Provedena je također njihova fotokatalitička validacija UV/VIS spektrofotometrom, pomoću kojeg se mjerila efikasnost razgradnje organskog azo bojila (*Reactive Red 45*) kao onečišćivaća vode.

Iz rezultata istraživanja uvjeta sinteze vodljivog polimera polipirola se može zaključiti da promjena uvjeta sinteze znatno utječe na stupanj konverzije i strukturu molekula pirola, kao i na veličinu molekulskih masa što je vidljivo iz različitog fotokatalitičkog djelovanja. Iz rezultata fotokatalitičke razgradnje može se zaključiti da s vremenom fotokatalitičke razgradnje obezbojenje sporo raste kad je proces kataliziran s čistim PPy. Rezultati također ukazuju da je proces adsorpcije bojila na PPy katalizatore značajan.

**Ključne riječi:** sinteza, vodljivi polimer, polipirol (PPy), fotokataliza

**SUMMARY**

In this work research of synthesis conditions of polypyrrole conductive polymer was carried out in order to achieve an appropriate structure, which is photosensitive in the wider part of the visible solar spectrum. During the synthesis of polypyrrole (PPY) samples fraction of oxidant (FeCl3) was altered in comparison to fraction of pyrrole monomer, the ratio of monomer: oxidant was: 1: 1; 1: 1.5; 1: 2; 1: 5, the time of synthesis was 90 and 180 min, while the temperature was maintained constant at 5 ° C. For each synthesized sample degree of conversion of the monomer was determined, and then the samples were further characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR). The validation of their photocatalytic activity was carried out by UV / VIS spectrophotometer, by measuring the efficiency of decomposition of the organic azo dyes (Reactive Red 45) that were used as water pollutant.

From the results of the synthesised conducting polymer polypyrrole can be concluded that the change in the conditions of synthesis greatly affect the degree of conversion and the structure of the molecule is pyrrole, as well as the size of the molecular weight, which is demonstrated by the different photocatalytic activity. From the results of photocatalytic degradation of RR45 can be concluded that with time of photocatalytic degradation discoloration is growing slow when PPy was used as photocatalyst, but the process of adsorption of dyes on PPy photocatalysts was significant.

**Keywords**: synthesis, conductive polymer, polypyrrole (PPY), photocatalysis

## SADRŽAJ:

**1. UVOD ..... 1**
**2. OPĆI DIO ..... 2**
2.1.VODLJIVI POLIMERI ..... 2
2.1.1.SINTEZA POLIPIROLA ..... 7
2.1.2. POLIPIROL SVOJSTVA I PRIMJENA ..... 8
2.2. FOTOKATALIZA ..... 10
2.3. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA ..... 14
2.3.1. FTIR spektoskopija ..... 14
2.3.2. UV/Vis spektrofotometrija ..... 16
**3. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 18**
3.1. KEMIKALIJE ..... 18
3.2. SINTEZA POLIPIROLA ..... 19
3.2.1. Konverzija monomera pirola ..... 19
3.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST ..... 20
3.3.1. Adsorpcija ..... 20
3.3.2. Fotokatalitička razgradnja ..... 20
3.4.METODE KARAKTERIZACIJE ..... 21
3.4.1. FTIR spektroskopija ..... 21
3.4.2. UV/Vis SPEKTROFOTOMETRIJA ..... 22
**4. REZULTATI I RASPRAVA ..... 23**
4.1. KONVERZIJA MOMOMERA PIROLA ..... 23
4.2. FTIR SPEKTROSKOPIJA ..... 26
4.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST ..... 30
4.3.1. Adsorpcija RR45 bojila na polipirol ..... 30
4.3.2. Fotokatalitička razgradnja RR45 bojila ..... 34
4.3.3. Desorpcija fotokatalizatora ..... 38
**5. ZAKLJUČCI ..... 40**
**6. LITERATURA ..... 41**
**7. ŽIVOTOPIS ..... 44**

# 1. UVOD

Stalnim tehnološkim napretkom, industrijalizacijom, razvojem naselja i porastom standarda stanovništva promijenio se način suvremenog života koji rezulta sve većim onečišćenjem okoliša zbog odlaganja neprestano rastućih količina otpada. Među najteže oblike onečišćenja svakako ubrajamo i otpadne vode čime se značajno se ugrožava čovjekova životna sredina. Stoga su od iznimnog značaja sva istraživanja vezana uz proces pročišćavanja otapdnih voda, a napredni oksidacijski procesi jedni od napovoljnijih procesa pročišćavanja otpadnih voda budući da razgrađuju onečišćenja do bezopasnih tvari ili do CO2 i vodu[1,2]. U fotokatalitičkim procesima od iznimog su značaja fotokatalizatori i njihova osjetljivost na svjetlo, a jedan od vrlo značajnih fotokatalizatora je titanijev dioksid (TiO2). No, nedostatak titanijeva diosida je u tome što se ona kativira djelovanje UV zraćenja koje čini svega 5% ukupnog sunčeva svjetla. Zato suvremena istraživanja ulažu znatne napore da se postigne aktivacija i fotokatalitičko djelovanje TiO2 pod utjecajem vidljivog dijela spektra. Naime, takvom aktivacijom fotokatalizatora znantno bi se pojdnostavila i snizila cijena postupka pročišćavanja otpadnih voda s obzirom da bi se, nakon dodatka fotokatalizatora, proces razgradnje odvijao u razumnom vremenu bez dodatnog zagrijavanja i inicijacije. Fotokatalitička aktivnost TiO2 u vidljivom dijelo sunčeva zračenja moguća je uz prethodno modificiranje TiO2 postupkom dopiranja, koje je moguće postići dodatkom različitih metalnih oksida (AgNO3, CuO..) ili vodljivim polimerima.

Vodljivi polimeri su fotoosjetljivi polimeri čija se vodljivost aktivira pod utjecajem vidljivog dijela svijetla. Dopiranje molekule $TiO_2$ vodljivim polimerom, u ovom slučaju polipirolom omogućava se njegovo aktiviranje na način da se apsorpcijom svjetla vodljivi polimer aktivira i predaje elektron u vodljivu vrpcu $TiO_2$. Time započinje proces nastajanja hidroksi radikala koji zatim pokreću proces razgradnje organskog onečišćenja. [3]

Stoga je u ovom radu bio cilj istraživanja ispitati uvjete sinteze vodljivog polimera polipirola da se pritom postigne odgovarjuća struktura (veličina molekulskih masa i kristalnosti) koja je fotoosjetljiva u širem dijelu vidljivog dijela sunčeva spektra., čime se znatno može unaprijediti proces fotkatalitičke razgradnje bojila RR45, koje je u radu korišteno kao modelno onečišćenje vode.

# 2. OPĆI DIO

## 2.1. VODLJIVI POLIMERI

Polimeri su se oduvijek smatrali izolatorima električne struje. Nitko nije vjerovao prije 30 godina da polimeri mogu provoditi struju kao metali. Postignuti su veliki uspjesi kroz jednostavnu modifikaciju uobičajenih organskih konjugiranih polimera. Električni vodljivi polimeri ili „sintetski“ metali kombiniraju električna svojstva metala s prednostima polimera kao što su niža masa, jednostavnije oblikovanje, otpornost na koroziju, „kemijski napad“, niža cijena. Zbog toga su našli primjenu u svakodnevnom životu sa širokim rasponom proizvoda od najviše korištene mješovite robe do visoko specijaliziranih primjena u svemiru, aeronautici, elektronici te nelinearnoj optici. Zato i nije čudo da se ovi polimeri zovu materijali 21.stoljeća.

Prvo veliko otkriće u polju elektriciteta vodljivih polimera (1978.god.) bio je poliacetilen (PA). Tako je otkriveno da suštinski izolacijski organski konjugirani polimer, pokazuje dramatično povećanje u električnoj vodljivosti nakon tretiranja, gdje dolazi do oksidacije (primanje elektrona) i redukcije (otpuštanje elektrona). Te reakcije uključuju visoku vodljivost te se još zovu p-dopiranje i n-dopiranje.

Otkriće visoko konjugiranog PA vodilo je k različitim istraživanjima za nove vodljive polimerne sustave. Zbog svoje nestabilnosti na zraku i zahtjevne sinteze, poliacetilen nije bio pogodan za tehničku primjenu što je bio povod za daljnje istraživanje u području vodljivih polimera. Rezultati istraživanja su danas poznati mnogi vodljivi polimeri: polipirol (PPY), poliftalamid (PPA), poli(fenilen-sulfid) (PPS), poli(para-fenilen) (PPP), polifuran (PFU), poliakrilonitril (PAN) i njihovi derivati. Navedeni polimeri dijele mnoga zajednička svojstva: konjugiranu strukturu, planarnost i veliki anizotropni omjer (vodljivost unutarnjih lanaca je veća nego vodljivost vanjskih lanaca). No, imaju široki raspon vodljivosti koji prvenstveno ovisi o dopiranju, poravnanju polimernih lanaca, konjugiranoj duljini i čistoći uzoraka.

Električki vodljive polimere za razliku od anorganskih poluvodiča karakteriziraju njihove molekule koje nemaju pravilan, uređen poredak (strukturu). Tako, molekularno svojstvo polimera omogućuje gibanje elektrona duž pojedine makromolekule, jednodimenzionalno. Na taj se način smanjuje dimenzionalnost što znači da, čak i ako je polimerni materijal savršeno kristalan, njihovo svojstvo vodljivosti bit će posljedica cjelokupnog osnovnog stanja molekula. Takovo stanje naziva se Fermi, površinska

nestabilnost, za koju je karakteristično da se javlja u jedno ili samo ponekad u dvodimenzionalnim sustavima. Na primjer, kao kod PA, direktna posljedica je dobro poznata Peierlsova nestabilnost, 1-D zajedničkog elektron-fonon sustava, iskrivljenje okosnice rešetke koja omogućuje alternaciju (izmjenu) veza, stvarajući prazninu točno na površini Fermi i time se mijenja metal u poluvodič. Pojava molekularnog nereda u polimerima dovodi do toga da čak intrinzičko (granično) elektronično stanje u tim materijalima može biti lokalizirano. U tom slučaju, pokretljivost intrinzički aktiviranog naboja bit će vidljiva, za razliku od tradicionalnih energetskih vrpci poluvodiča za koje intrinzička pokretljivosti opada s povećanjem temperature tj. s povećanjem nereda. Dakle, premda organski polimeri pokazuju vodljiva i optička svojstva analogna onima za kristalne mreže poluvodiča, tumačenje tih svojstava i dizajn materijala uključuju različite fizikalne fenomene. [4]

Vodljivi polimeri po svojoj su strukturi dopirani polimeri s konjugiranim dvostrukim vezama, omogućuju izvrsnu kontrolu električnog podražaja, posjeduju vrlo dobra električna i optička svojstva. Prenose naboj u istoj mjeri kao električni vodiči i poluvodiči. Mogu biti biokompatiblini, biorazgradivi i porozni. Velika prednost vodljivih polimera su njihova kemijska, električna i fizikalna svojstva koja se mogu prilagoditi određenoj primjeni. [5]

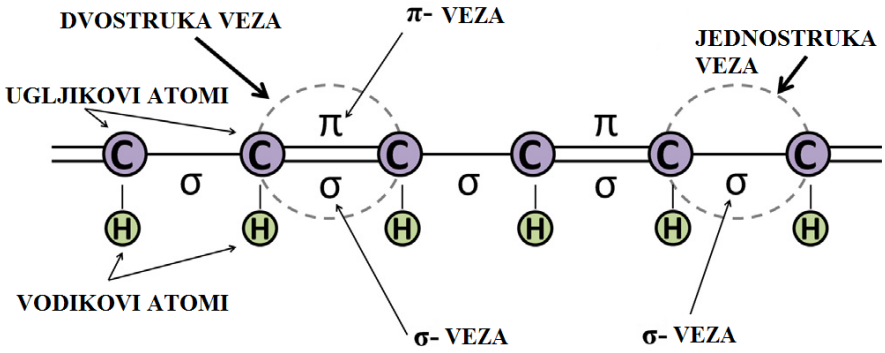
Vodljivost ovisi o broju nositelja naboja, odnosno o broju elektrona u materijalu i njihovoj pokretljivosti. Elektroni koji nose naboj međusobno se sudaraju te se na taj način postiže vodljivost materijala. [6]

Vodljivost se može definirati Ohmovim zakonom [1]:

$$U = IR \quad (V) \qquad [1]$$

gdje je: U napon izvora (V), I jakost struje (A) i R otpor (Ω).

Način dobivanja vodljivog polimera usko je povezan s njegovom strukturom. Polimeri posjeduju konjugiranu strukturu, odnosno sastoje se od niza naizmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza. Jednostruka i dvostruka veza posjeduju kemijsku jaku, lokaliziranu σ-vezu, dok dvostruka veza uz σ-vezu sadrži i slabu lokaliziranu π - vezu (Slika 2.1.1.) p-orbitale u π vezama se međusobno preklapaju te na taj način omogućuju elektronima delokalizaciju i slobodno kretanje između atoma.




**Slika 2.1.1.** Konjugirana struktura naizmjeničnih jednostrukih i dvostrukih veza [7]

Kako bi se konjugirani polimeri preveli u vodljivo stanje, u polimer se moraju uvesti slobodni nositelji naboja koji se prenose putovanjem uzduž segmenata konjugiranog polimernog lanca. Tako se ostvaruje električna vodljivost, a nastaju oksidacijom ili redukcijom polimera, tj. njihovim prevođenjem u polimerni kation ili anion. Prema tome, ključni faktor vodljivosti polimera je dopiranje, odnosno postupak oksidacije ili redukcije polimera.

Priroda procesa dopiranja koji uzrokuje visoku vodljivost je različita za polimere i anorganske poluvodiče. Kod dopiranja anorganskih poluvodiča, specije dopanta zauzimaju položaje unutar rešetke poluvodiča što ima za posljedicu prisustvo bilo elektron-bogatih ili elektron-siromašnih mjesta, bez da dolazi do prijenosa naboja između tih mjesta. Reakcija dopiranja organskih konjugiranih polimera, s druge strane, je reakcija prijenosa naboja, što ima za posljedicu djelomičnu oksidaciju ili redukciju polimera, umjesto stvaranja rupa, itd.

Dobro je poznato da izlaganje PA oksidacijskom sredstvu X (ili redukcijskom sredstvu M) dolazi do formiranja pozitivno (ili negativno) nabijenih polimernih kompleksa i suprotnih iona koji je reducirani $X^-$ (ili oksidirani $M^+$) nastali iz oksidansa (ili reducensa). [7]

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

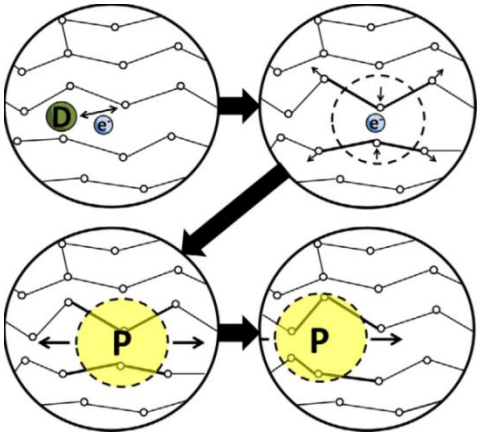
$$\text{Polimer} + X \rightleftharpoons (\text{Polimer})^{n+} + X^-$$

U slučaju oksidacije polimera (p-doping) proces

$$\text{Polimer} + M \rightleftharpoons (\text{Polimer})^{n-} + M^{+}$$

U slučaju redukcije polimera (n-doping) proces. [8,9]

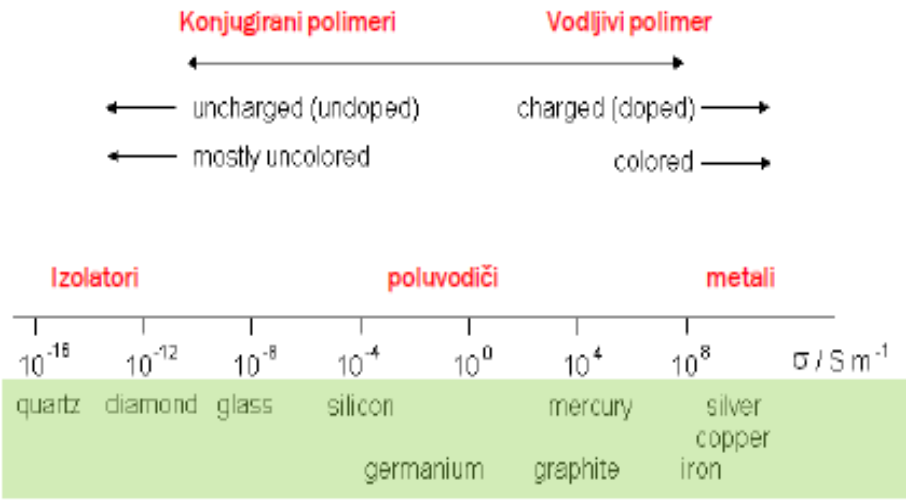
Polimer se sintetizira u oksidiranom odnosno vodljivom obliku i samo u prisustvu dopant molekule (negativnog naboja) njegova struktura se stabilizira i naboj elektrizira. Dopant (anion ili kation) se može ugraditi u polimer tijekom sinteze ili ugraditi naknadno. Uloga dopanta je da uklanja/dodaje elektron sa/na polimerni lanac i lokalizira ih kao polarone i bipolarone. Primjenom električnog potencijala dopanti se počinju kretati u ili van polimera narušavajući stabilnu strukturu i omogućavajući naboju da prođe kroz polimer u formi već spomenutih polarona ili bipolarona. Kretanjem polarona i bipolarona u polimernom lancu postiže se vodljivost (Slika 2.1.2.). [7]




**Slika 2.1.2.** Pojednostavljena shema dobivanja vodljivog polimera [7]

Zajednička karakteristika svih dopiranih vodljivih polimera je veliki stupanj strukturalnog nereda. Sastav i struktura polimera omogućuje dopiranje zato što se uzorak sastoji od „kristaličnih“ područja u kojem su lanci dobro uređeni i amorfnog područja koje ga okružuje. Prema tome, naboj se giba između kristaličnih područja kroz amorfno područje samo preskocima po lokaliziranim stanjima na lancu i između lanaca, pa je vodljivst opisana modelom „preskoka varijabilnog dosega“.

Ovisno o dopiranju konjugirani polimeri mogu se nalaziti u izolatorskom, poluvodičkom ili metalnom području vodljivosti (Slika 2.1.3.). Moguća tehnološka primjena vrlo im je široka, odnosno razvija se cijelo novo područje elektronike i mikroelektronike u kojem se poluvodiči i metali nastoje zamijeniti polimerima. [10]




**Slika 2.1.3**. Usporedba vodljivosti konjugiranih polimera s vodljivošću metala i poluvodiča

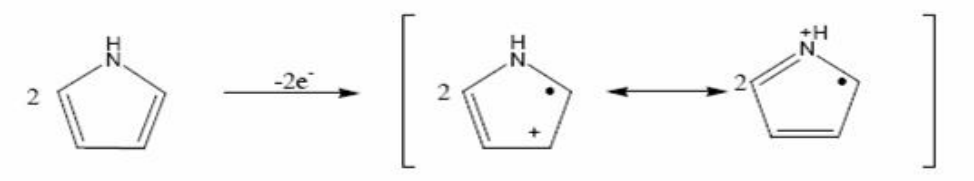
Činjenica da se vodljivi polimeri mogu reverzibilno oksidirati i reducirati je iskorištena za izradu elektroda za reverzibilne elektrokemijske izvore energije. Prvi komercijalni proizvodi na bazi vodljivih polimera su bile baterije. U tu svrhu se najčešće koriste polipirol, polianilin i politiofen. Pri tome se navedeni vodljivi polimeri uglavnom koriste za izradu katoda, dok se anode izrađuju od Li ili legure Li/Al. Osim za izradu baterija, vodljivi polimeri koriste se za proizvodnju mikrokondenzatora, magnetskih diskova, elektroprovodnih ljepila, elektroprovodnih folija i prahova. Također se mogu koristiti kao antistatici za suzbijanje nagomilanja elektrostatičkog naelektriziranja na tekstilu i klasičnim polimernim materijalima. U tu svrhu se koriste u obliku folija i premaza. Koriste se i za izradu različitih senzora i mikroelektroda, svjetlećih dioda, tranzistora i čipova te za zaštitu metala od korozije. [11]

### 2.1.1. SINTEZA POLIPIROLA

Polimer polipirol dobiva se sintezom monomera pirola elektrokemijskim ili kemijskim postupkom. Sinteza polipirola elektrokemijski uključuje oksidaciju monomera na elektrodi, dok se kemijskim postupkom provodi uz dodatak jakih oksidacijskih sredstva poput $FeCl_3$, $NH_4S_2O_4$, KMnO4 ili K2Cr2O7.

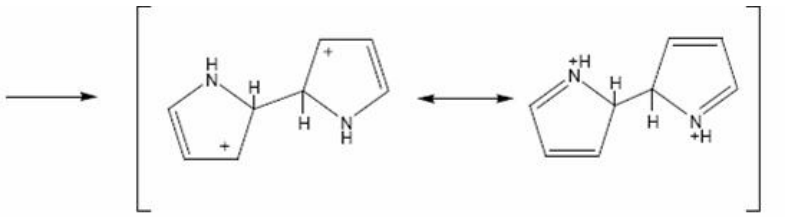
Do oksidacije monomera dolazi kad mu se ukloni jedan elektron primjenom napona (elektrokemijski) ili pomoću oksidacijskih sredstva. Ugljikov atom ima u vanjskoj ljusci 4 elektrona dok dušikov atom ima 1 elektronski par i još 3 nesparena elektrona, ukupno 5 elektrona. Otpuštanjem elektrona nastaje tvz. „šupljina“ (eng. hole) označena u jednadžbi (2) kao +, a točkica predstavlja elektron. Nadalje, vidljivo je da „šupljina“ varira između C i H atoma i tako čini 2 stanja u molekuli koja su nestabilna i reaktivna te se stabiliziraju povezivanjem takva dva monomera u molekulu dimer nižeg energetskog stanja. Posljedica je otpuštanje 2 vodikova iona ($H^+$) te otopina postaje kisela nakon nastajanja polimera. Dodavanje kiseline (HCl) može biti korisno jer se time utječe na promjenu brzine reakcije, tj. sprječava pojavu reverzibilne reakcije. Također, u slučaju da su u mediju rekcije polimerizacije prisutne $OH^-$ skupine, tada ih kiseli medij sprječava da se vežu na polimer i uzrokuju njegovu degradaciju tijekom sinteze.

Sinteza polipirola se odvija prema sljedećim mehanizmu (1):



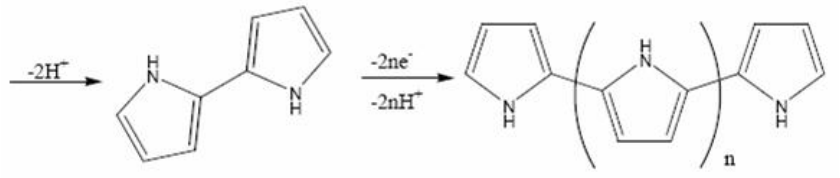

(1)

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



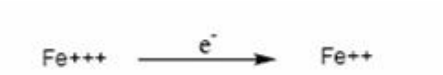
(2)

Dolazi do otpuštanja vodikova iona i elektrona i nastaje molekula polimera (3).



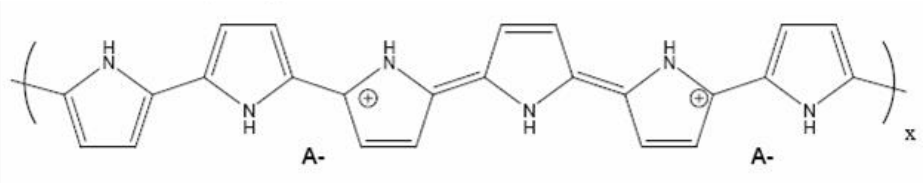

(3)

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




(4)

Potrebno je istaknuti da polimerizacijom nužno ne nastaje neutralna molekula polimera, kako je to gore prikazano već da može nastati molekula različitog naboja kako je to prikazano u jednadžbi (5).




(5)

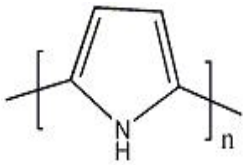
Tako je ukupni broj transferiranih elektrona po molekuli monomera $2^+ a$, gdje je $a$ u intervalu od 0,2 do 0,5, $A^-$ je anion ili dopant. Ovdje je $a = 1/3$. [12]

### 2.1.2. POLIPIROL SVOJSTVA I PRIMJENA

Neosporno najviše proučavani vodljivi polimer, s obzirom na količinu objava o njegovim svojstvima i aplikacijama, je konjugirani polimer polipirol (PPy). PPy posjeduje mnoge izvrsne kvalitete te svojstva da reagira na podražaje što ga čini veoma obećavajućim „pametnim“ biomaterijalom. Što je najvažnije, ima dobru „in vitro“ i „in vivo“ biokompatibilnost, dobru kemijsku stabilnost npr. zraka i vode te relativno visoku vodljivost pod fiziološkim uvjetima. PPy se može jednostavno i fleksibilno sintetizirati u velikim količinama na sobnoj temperaturi u širokom rasponu otopina, uključujući i vodu. Može biti proizveden s velikom površinom, različitom poroznošću ili se može jednostavno modificirati

da bi bio više prikladan za biomedicinske aplikacije kroz ugrađivanje bioaktivnih molekula. PPy također reagira na podržaje, omogućavajući dinamičku kontrolu svojih svojstava primjenom električnog potencijala. Nažalost, jednom sintetiziran, PPy je vrlo težak u daljnjem procesu prerade pošto ga njegova molekularna struktura ne čini termoplastičnim, mehanički je kruti, krhki i netopiv nakon sinteze. Danas, PPy se koristi u različitim aplikacijama, uključujući gorive ćelije, zaštitu od korozije, zaslonima računala, mikrokirurškim alatima, biosenzorima, sustavima za dostavu lijekova, kao biomaterijal u inženjeringu živčanog tkiva, živčanih sondi, kanalima živaca i krvnih vodova. [7]

Karakteristike polimera polipirola kao što su struktura (Slika 4), morfologija, električna vodljivost ovise o uvjetima sinteze tj. temperaturi, vrsti i koncentraciji elektrolita i prisutnih aniona. [13]




**Slika 2.1.4.** Struktura polipirola (PPy)

Električna provodnost polipirola se najčešće kreće od 10 do 100 S/cm i određena je uvjetima sinteze. Elektrokemijskom polimerizacijom se dobije polipirol u obliku filma debljine od 0,01 do 30 μm, čija svojstva ovise o izboru elektrolita i gustoće struje. Kemijski iniciranom polimerizacijom pirola dobije se polipirol u obliku praha, koji se može koristiti za različite namjene. Polipirol je jedan od najstabiljnijih vodljivih polimera. U literaraturi [6,8] se navodi da polipirol nakon sedam dana stajanja na sobnoj temperaturi i vlažnosti zraka od 55% nije uočena promjena električne provodljivosti. Svojstva polipirola se mogu mijenjati u širokom opsegu i prilagođavati različitim namjenama korištenjem supstituiranih pirola i kopolimera pirola sa nekim drugim monomerima. [11]

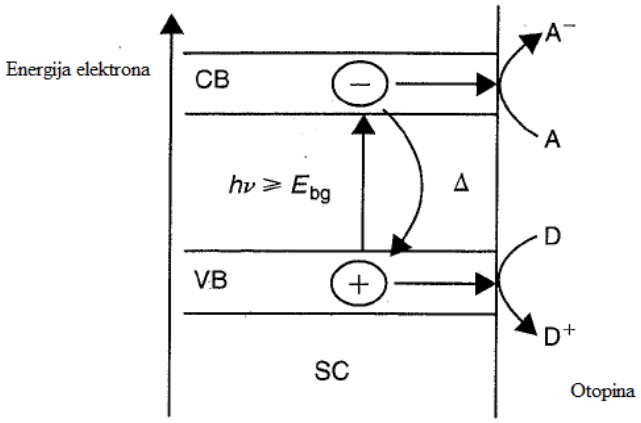
## 2.2. FOTOKATALIZA

Fotokataliza je proces, zapravo kombinacija kemijskih i katalitičkih reakcija u prisustvu svjetla. Izraz „fotokataliza“ podrazumijeva da su svjetlo i katalizator neophodni za poboljšanje termodinamički preferiranih, ali kinetički sporih fotokemijskih i fotofizičkih transformacija. Otkrivena je 1960-tih kada je znanstvenik Fujishima iz Japana pronašao metal titan koji ozračen svjetlom može razbiti molekulu vode na kisik i vodik. Fotokatalizator je tvar, kemijski spoj koji djeluje kao katalizator odnosno ubrzava kemijsku reakciju kad je izložen svjetlu. Može ukloniti (razgraditi) organske tvari i/ili mirise koji se nalaze na njegovoj površini jer uzrokuje oksidativnu razgradnju, ali isto tako može inhibirati rast mikroba. Međutim, kako fotokatalizator djeluje samo na površini, ne može razgraditi tvari koje nisu u blizini površine. Djelovanje fotokatalizatora općenito je proporcionalno količini svjetla (UV) i području koje prima svjetlo. Heterogeni fotokatalitički procesi koji koriste nanometarske poluvodičke fotokatalizatore postali su važna tehnologija koja vodi prema potpunoj demineralizaciji brojnih organskih onečišćenja s krajnjim rezultatom formiranja ekološki prihvatljivih produkata. Uspješno iskorištavanje fotokatalizatora zahtijeva razvoj tehnika za kontrolu njihove morfologije, veličine, strukturnih i površinskih karakteristika, kao i napore da se poboljša njihovo fotokemijsko djelovanje u vidljivom dijelu sunčeva zračenja. U usporedbi s konvencionalnim oksidacijskim procesima za rješavanje onečišćenja, oksidni poluvodički fotokatalizator ima nekoliko očitih prednosti poput potpune mineralizacije onečišćenja, upotrebe UV ili sunčevog svjetla, nema dodatnih kemikalija, mogući je rad na sobnoj temperaturi što znatno snižava cijenu procesa pročišćavanja voda.

Titanov dioksid ($TiO_2$) odličan je poluvodički fotokatalizator zbog svoje učinkovitosti, male cijene, netoksičnosti, stabilnosti i dostupnosti. Neki znanstvenici UV zaštitu TiO2 objašnjavaju njegovim reflektiranjem i/ili rasipanjem većine UV zraka zbog visokog indeksa loma. Drugi pak smatraju da $TiO_2$ apsorbira zračenje jer posjeduje poluvodička svojstva. Ispitivanjem svojstava nanočestica $TiO_2$ otkrivena su brojna nova fizikalna i kemijska svojstva. Jedno od tih svojstava je fotokatalitička oksidacija koju ubrzava formiranje hidroksilnih radikala, jednih od najsnažnijih sredstava za oksidaciju. Korištenjem UV svjetla, fotokatalizator titanov dioksid može razgraditi brojne organske tvari poput ulja, ugljikovodika iz ispušnih plinova automobila, industrijski smog, hlapljive organske spojeve koji se nalaze u različitom građevnom materijalu i namještaju te organizme poput gljivica i plijesni.

Pokazalo se da dodavanje prijelaznih metala poput kroma, kobalta, volframa i željeza titanovom dioksidu povećava spektralno područje i fotoreaktivnost. Međutim, prijelazni metalni ioni koji se dodaju $TiO_2$ imaju i nedostatke poput toplinske nestabilnosti i male kvantne učinkovitosti fotoinduciranih nosioca naboja. Osim metalnih iona, $TiO_2$ sistemima mogu se dodati brojni nemetali poput ugljika, dušika, fosfora, sumpora i flora. Također je poznato da plemeniti metali poput srebra, zlata i platine posjeduju jedinstvena elektronska i katalitička svojstva. S ekonomskog stajališta, zlato i platina su vrlo skupi i nepristupačni metali za široku upotrebu u fotokatalizi. Zabilježene su neke pripreme filmova titanovog dioksida kojima su dodani ioni srebra (nanočestice) koji razgrađuju neke tekstilne boje (methyl orange, crystal violet, i methyl red) u vodenom mediju. Izgleda da dodavanje iona srebra znatno poboljšava učinkovitost fotokatalizatora $TiO_2$. Međutim, ranije spomenuta fotokatalitička svojstva bazirana na srebru djeluju samo pod UV svjetlom. [14]

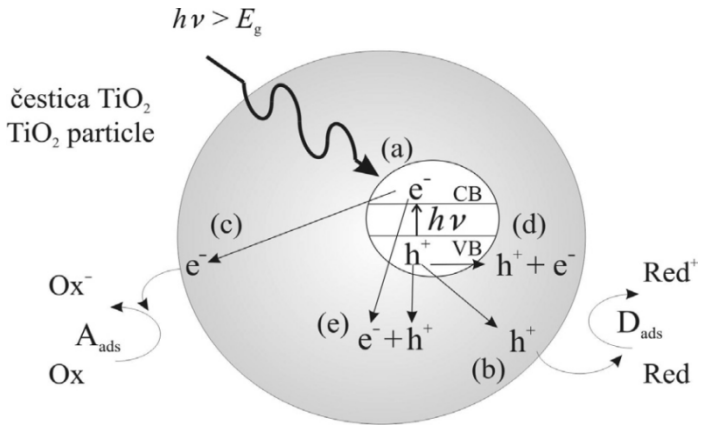
U poluvodičkoj fotokatalizi tvar koja apsorbira svjetlost je poluvodički materijal. Elektronska struktura većine poluvodičkih materijala se sastoji od najviše popunjene vrpce pune elektrona nazvane valentna vrpca (VB) i najniže nepopunjene vrpce nazvane vodljiva vrpca (CB). Vrpce su odvojene područjem koje je bez energetskih nivoa, a razlika u energiji između dviju vrpca naziva se energija zabranjene zone, $E_{bg}$. Ako se površina poluvodiča, koji se koristi kao fotokatalizator, ozrači svjetlom čija je energija jednaka ili veća od energije njegove $E_{bg}$, pobuđuju se elektroni valentne vrpce i prelaze u vodljivu vrpcu. Rezultat je nastajanje parova elektron-šupljina (pozitivne šupljine $h^+$ u VB i elektroni $e^-$ u CB). Fotogenerirani elektroni koji mogu naći put do površine poluvodičkih čestica mogu reagirati direktno ili indirektno (kroz površinske centre hvatanja neznatno niže energije), s adsorbiranim vrstama. Prema tome, ako postoji elektron donor D, adsorbiran na površini poluvodičkih čestica, tada fotogenerirane šupljine mogu s njim reagirati (direktno ili indirektno ) kako bi stvorile oksidirani produkt $D^+$. Slično, ako postoji elektron akceptor A prisutan na površini, tada fotogenerirani CB elektroni mogu s njim reagirati (direktno ili indirektno) generirajući reducirani produkt, $A^-$ (Slika 5). U primjeni poluvodičke fotokatalize za pročišćavanje voda, elektron akceptor A je uvijek otopljeni kisik, a elektron donor je onečišćivalo. Pod ovakvim okolnostima, cjelokupni proces je poluvodičem fotokatalizirana oksidativna mineralizacija onečišćivala otopljenim kisikom. [3]




**Slika 2.2.1.** Shematski prikaz poluvodičke fotokatalize u energetskom dijagramu [3]

Na Slici 2.2.2. dan je primjer fotokatalitičkog djelovanja titanova dioksida, a procesi koji se pri tome odvijaju prikazani su jednadžbama (6-10). Ako se $TiO_2$ izloži djelovanju fotona energije *hv,* koja je jednaka ili veća od energije zabranjene zone poluvodiča, elektron $e^-_{CB}$ se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaje šupljina, $h^+_{VB}$ :

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^-_{CB} + h^+_{VB} \qquad (6)$$




*(a) nastajanje para elektron–šupljina, (b) oksidacija adsorbirane molekule D,*
*(c) redukcija adsorbirane molekule A, (d) rekombinacija na površini čestice*
*(e) rekombinacija u unutrašnjosti čestice*

**Slika 2.2.2**. Glavni procesi u čestici poluvodiča $TiO_2$ [15]

Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron-donorima i elektron-akceptorima adsorbiranim na površini poluvodiča ili može nastupiti rekombinacija i oslobađanje energije. Kada dođe do pobuđivanja elektrona, nastali par ( $e^-_{CB} - h^+_{VB}$ ) može sudjelovati u prijenosu naboja na međupovršinu poluvodiča i otopine ili plinovite faze. Ako je poluvodič inertan, a stalan je prijenos naboja na adsorbirane molekule, dolazi do egzotermnog procesa. Fotoinducirani elektron ili šupljina mogu migrirati na površinu poluvodiča. Ako je na površini prisutan elektron akceptor A u reakciji s fotogeneriranim elektronima vodljive vrpce, nastaje $A^-$, a šupljina može primiti elektron od molekule donora D koja se oksidira. [16,17]

$$A + D \xrightarrow[h\nu \geq E_g]{TiO_2} A^- + D^+ \tag{7}$$

Šupljine valentne vrpce reagiraju s adsorbiranom vodom kao elektron donorom ili s $OH^-$ pri čemu nastaju hidroksilni radikali (8):

$$\begin{aligned} h^+_{VB}(TiO_2) + H_2O &\longrightarrow TiO_2 + HO^* + H^+ \\ h^+_{VB}(TiO_2) + HO^- &\longrightarrow TiO_2 + HO^* \end{aligned} \tag{8}$$

Na površini fotokatalizatora elektron akceptor $O_2$ reagira s elektronima vodljive vrpce pri čemu nastaje superoksid radikal anion odnosno hidroperoksidni radikal (9):

$$\begin{aligned} TiO_2(e^-_{cb}) + O_2 &\rightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet -} \\ O_2^{\bullet -} + H^+ &\rightarrow HO_2^{\bullet} \end{aligned} \tag{9}$$

Razgradnja onečišćivala (S) može se odvijati direktnom oksidacijom šupljina na površini fotokatalizatora ili indirektnom oksidacijom nastalim hidroksilnim radikalima što je prikazano sljedećim jednadžbama (10).

$$\begin{aligned} TiO_2(h^+_{vb}) + S &\rightarrow TiO_2 + S_{oksid} \\ OH^{\bullet} + S &\rightarrow S_{oksid} \end{aligned} \tag{10}$$

## 2.3. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA

Da bi se odredila svojstva i mogućnost primjene polimernih materijala, potrebno je provesti njihovu karakterizaciju. Sama karakterizacija polimera podrazumijeva opis strukturne građe lanca, veličine i raspodijele molekulskih masa, kemijske strukture, kristalnosti, amorfnosti i morfologije itd. Na taj način moguće je dobiti uvid u molekulsku i nadmolekulsku strukturu polimera ovisno o tome koja se metoda karakterizacije polimera koristi. [18]

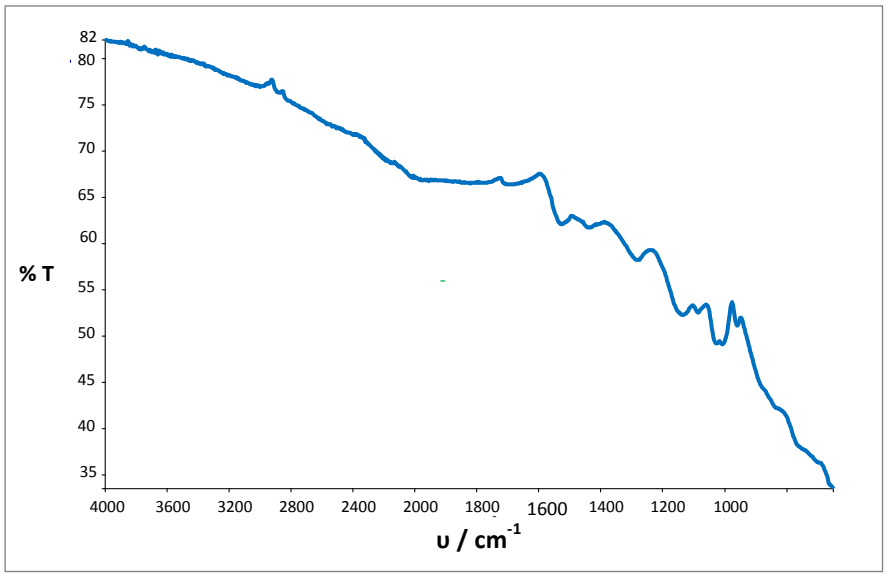
Spektroskopske metode primjenjuju se za identifikaciju polimernih materijala tj. za određivanje njihovog kemijskog sastava. Najčešće korištene spektroskopske metode su: infracrvena spektroskopija (IR), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), nuklearna magnetska rezonancija (NMR) te ultraljubičasta (UV) spektroskopija. Ove metode daju informaciju koliko je elektromagnetskog zračenja uzorak apsorbirao ili propustio pri pojedinim frekvencijama (valnim duljinama) zračenja. Dobiveni spektri značajka je kemijske strukture ispitivane tvari.

### 2.3.1. FTIR spektoskopija

IR spektroskopija vrlo je česta metoda karakterizacije polimera i daje informacije o kemijskom sastavu (identifikacija polimera) i mikrostrukturi koja je određena brojem dvostrukih veza, stupnjem kristalnosti, stupnjem grananja te relativnim sadržajem *cis*- i *trans*-konfiguracija. Ova metoda omogućuje i praćenje određenih kemijskih reakcija i procesa kao što je sinteza i/ili degradacija polimera. Nadalje, omogućuje kvantitativnu analizu polimera, određivanje udjela aditiva itd. [19]

Infracrveno zračenje obuhvaća elektromagnetsko zračenje veće od valne duljine vidljive crvene svjetlosti, a manje od valne duljine radiovalova. IR zračenje ima raspon valnih duljina od približno 620 do 780nm. [20] IR područje odgovara energiji koja u molekuli izaziva vibracije veza između različitih atoma. Spoj izložen zračenju, uz kontinuiranu promjenu njegove valne dulijne, apsorbira u spektrometru upadno zračenje koje po energiji odgovara pojedinim molekulskim vibracijama. Spektrometar obično obuhvaća područja apsorpcija koja su u vezi s deformacijom i rastezanjem veza u molekuli i kreće se obično u području valnih duljina od 500 $cm^{-1}$ do 4000 $cm^{-1}$ (Slika 7). Energije rasteznih vibracija organskih molekula odgovaraju IR zračenju s valnim brojevima između 1200 – 4000 $cm^{-1}$. Taj dio spektra se naziva područjem funkcionalnih skupina jer su položaj i karakteristike apsorpcijskih vrpci

većine funkcionalnih skupina organskih spojeva razmjerno nepromjenjive. Područje valnih duljina od 1200 – 700cm$^{-1}$ naziva se područje „otiska prsta“ i korisno je za završnu analizu uzoraka. Vrijednosti maksimuma (pikova) ovise o malim promjenama strukture u molekuli (npr. *cis*- i *trans*- položaj, mijenja strukturu molekule te se tvari (spojevi) identificiraju međusobnim uspoređivanjem. Ovom tehnikom moguće je karakterizirati tvari koje su u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju. [21]




**Slika 2.3.1.** FTIR spektar vodljivog polimera polipirola

U suvremenim laboratorijima postoje tri osnovna tipa instrumenata za infracrvenu spektroskopiju: disperzni spektrometri (ili spektrofotometri), spektrofotometri s Fourierovom transformacijom (FTIR) te fotometri s filtrima. Prve se dvije serije upotrebljavaju za dobivanje potpunih spektara za kvalitativnu identifikaciju, a fotometri s filtrima namijenjeni su kvantitativnom radu. Prednosti spektrofotometra s Fourierovom transformacijom za infracrveno područje očituju se u neobično velikoj osjetljivosti, razlučivanju te brzini sakupljanja podataka dok s druge strane ovog spektrofotometra je složenost instrumenta i visoka cijena (potreba postojanja vrlo sofisticiranog računala za raspoznavanje izlaznih podataka). Instrumenti s Fourierovom trasformacijom ne sadrže disperzni element, te se sve valne duljine detektiraju i mjere simultano. U svrhu odvajanja valnih duljina, potrebno je signal izvora modulirati tako da je to moguće odgonetnuti Fourierovom transformacijom tj. matematičkom operacijom koja zahtjeva računalo velike brzine. [22]

### 2.3.2. UV/Vis spektrofotometrija

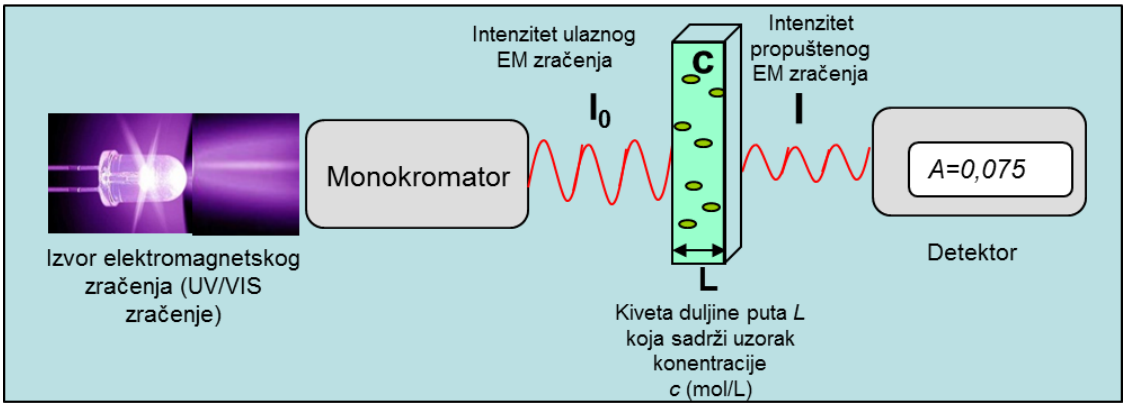
UV/Vis spektroskopija je instrumentalna metoda karakterizacije koja kao medij koristi ultraljubičasti i vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja. Ultraljubičasto zračenje (UV prema eng. ultraviolet) obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od one koje ima vidljiva svjetlost,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

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

Prema Beer-Lambertovom zakonu vrijedi da je apsorbancija jednaka [2]:

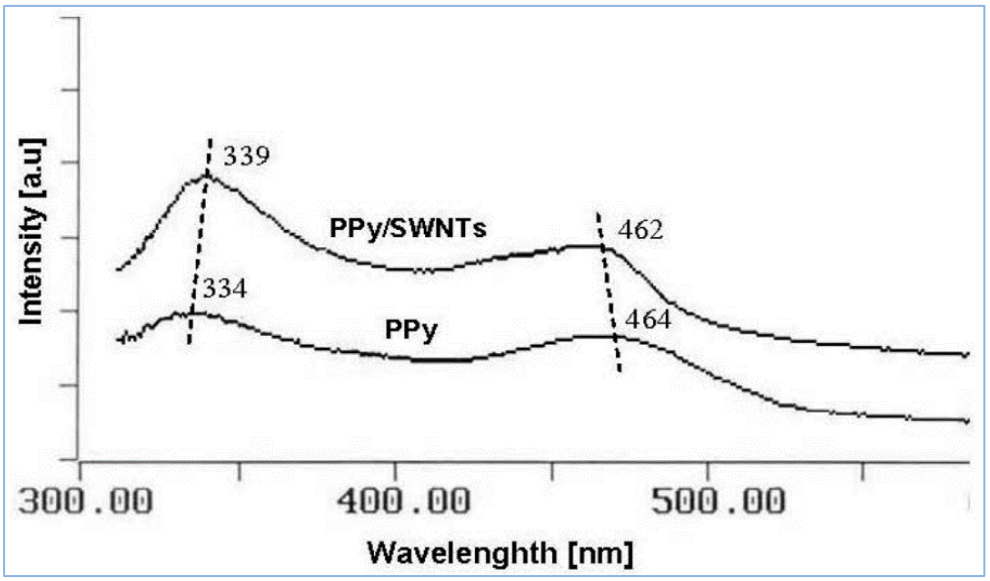
$$A = \log (I/I_0) = \varepsilon c L \qquad [2]$$

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




**Slika 2.3.2.** Mjerenje apsorbancije UV/Vis spektrofotometrom

UV spektroskopija se koristi za kvantitativno određivanje različitih tvari npr. prijelaznih metala, visoko konjugiranih organskih tvari i bioloških makromolekula. Koristi se za identifikaciju nepoznatih komponenata u uzorku, za praćenje procesa degradacije polimera, određivanja aditiva i stabilizatora. Zbog relativno uskog ograničenog područja elektromagnetskog zračenja (EMZ) koje koristi ova tehnika samo djelomično je pogodna metoda za karakterizaciju polimera. [20]




**Slika 2.3.3.** UV/Vis spektrogram polipirola i polipirola modificranog nanotubama

# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

## 3.1. KEMIKALIJE

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su sljedeće kemikalije:

- **momomer pirol**

  - proizvođač — Acros organics, New Jersey, SAD
  molekulska masa, g/mol — 67,09

---

- **željezov klorid ($FeCl_3$)**

  proizvođač — Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
  molekulska masa, g/mol — 162,2

---

- **demineralizirana voda**

  pripremljena na sustavu za dobivanje ultračiste vode Milli-Q
  proizvođač — Merck Millipore, Njemačka

---

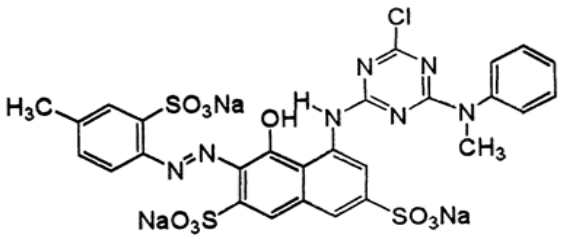
- **natrijev klorid (NaCl)**

  proizvođač — Merck KGaA, Njemačka
  molekulska masa, g/mol — 58,44

---

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

  proizvođač — Ciba-Geigy, Švicarska
  molekulska formula — $C_{27}H_{19}ClN_7Na_3O_{10}S_3$
  molekulska masa, g/mol — 802.10

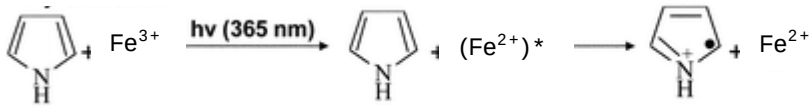



**Slika 3.1.1**. Strukturna formula Reactive Red (RR45) bojila

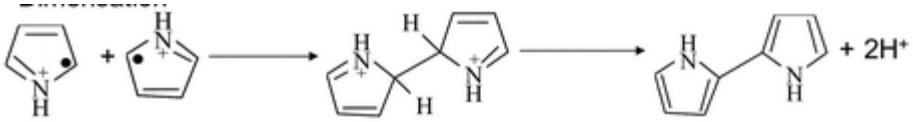
## 3.2. SINTEZA POLIPIROLA

Otopina pirola određene koncentracije (0,3 mol/dm$^3$ ) pripremljena je u 0,5 mol/dm$^3$ otopini natrijeva klorida (NaCl). Kao oksidans korišten je željezov klorid ($FeCl_3$) koji je dokapavan u reakcijsku smjesu. Uvjeti sinteze bili su: temperatura 5 °C, koja se održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, vrijeme sinteze bilo je 90 min za prvu seriju uzoraka polipirola i 180 min za drugu seriju uzoraka uz neprekidno miješanje polimerizacijske smjese na magnetskoj miješalici (brzina miješanja: 250 min$^{-1}$). Uzorci PPy pripremljeni su uz različite omjere koncentracija monomera i oksidansa: 1: 1; 1: 1,5; 1: 2; 1: 5.

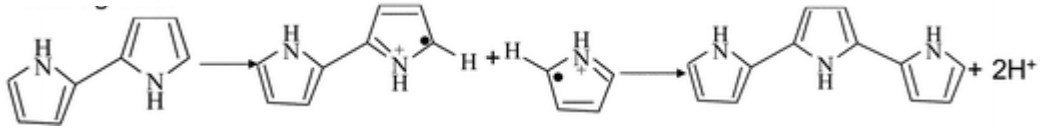
Py + oksidans




Dimerizacija




Rast lanca




**Slika 3.2.1.** Sinteza polipirola iz monomera pirola uz oksidans $FeCl_3$

### 3.2.1. Konverzija monomera pirola

Konverzija monomera predstavlja postotak monomera koji je iz reakcijske smjese, tijekom određenog vremena polimerizacije, prešao u polimer. Konverzija se izračuna kao omjer mase polimera dobiven polimerizacijom i mase monomera koji sudjeluje u procesu polimerizacije, prema navedenoj formuli [3]:

$$konverzija = \frac{m(polimer,eksp.)}{n(monomer)\times M(monomer)} \text{ x } 100 \quad [3]$$

gdje je *m* masa dobivenog polimera, *n* broj molova monomera i *M* molekulska masa monomera.

## 3.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

Za sve sintetizirane PPy uzorke provedena je validacija njihove fotokatalitičke aktivnosti. U tu svrhu bila je pripremljena onečišćena vodena modelna otopina, a kao onečišćenje koristilo se azo reaktivno organsko bojilo RR45, koncentracija bojila bila je 30 mg/dm$^3$, sintetizirani uzorci PPy fotokatalizatora dodani su u koncentraciji od 1 g/dm$^3$.

### 3.3.1. Adsorpcija

Adsorpcija azo bojila Reactive Red RR45 ispitana je tako da se 75 ml onečišćene vodene otopine doda u čašu od 100 ml i ostavi se stajati u mraku čime se utvrđuje moć adsorpcije bojila na površinu katalizatora. Proces je vođen 90 min, pri pH 3,8, alikvoti uzoraka uzimani su svakih 15 min te su bili podvrgnuti određivanju apsorbancije na UV/Vis spektrometru budući da se adsorpcija očituje kao promjena koncentracije bojila u vodi (pad obezbojenja otopine). Postotak obezbojenja otopine određen je prema izrazu [4]:

$$\% \text{ obezbojenja} = \left[1 - \frac{A_t}{A_0}\right] x\ 100 \quad [4]$$

gdje je $A_t$ apsorbancija u vremenu *t*, a $A_0$ početna apsorbancija (prije procesa adsorpcije).

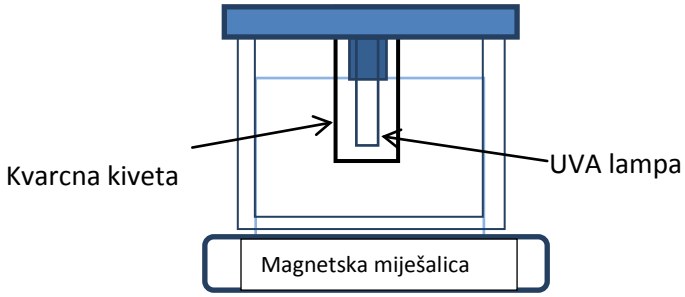
### 3.3.2. Fotokatalitička razgradnja

Fotokatalitička razgradnja bojila provodi se nakon postupka adsorpcije. Potom se u istu vodenu modelnu otopinu u reaktoru (čaša od 100 ml) uroni kvarcna kiveta s UVA lampom. Izvor zračenja bila je živina UVA lampa, *Pen-Ray lamp UVP-Ultra Violet Products, UK* (UVA, 400 nm – 315 nm) koja se nalazi u kvarcnoj kiveti, udaljenost lampe od svih rubova reaktora bila je jednaka (2 cm). Za praćenje procesa fotokatalitičke razgradnje, svakih 15 minuta uzimani su alikvoti uzoraka otopine (2,5 ml), a ukupno trajanje reakcije razgradnje bilo je 180 min, tj. svakih 15 minuta mjerena je apsorbancija na UV/Vis spektrofotometru.

Postotak obezbojenja otopine određen je prema izrazu [5]:

$$\% \text{ obezbojenja} = \left[1 - \frac{A_t}{A_0}\right] x\ 100 \qquad [5]$$

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




**Slika 3.3.1.** Shematski prikaz aparature za fotokatalizu

## 3.4. METODE KARAKTERIZACIJE

### 3.4.1. FTIR spektroskopija

Sintetizirani uzorci PPy 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 3.4.1**. Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometar

### 3.4.2. UV/Vis SPEKTROFOTOMETRIJA

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

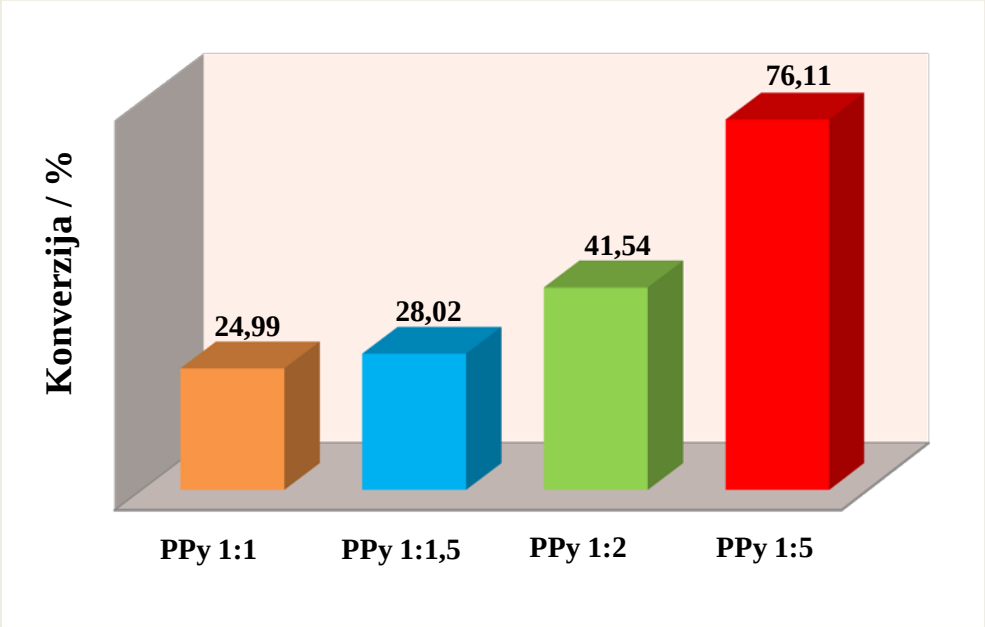


**Slika 3.4.2.** UV/Vis spektrofotometar

# 4. REZULTATI I RASPRAVA

## 4.1. KONVERZIJA MOMOMERA PIROLA

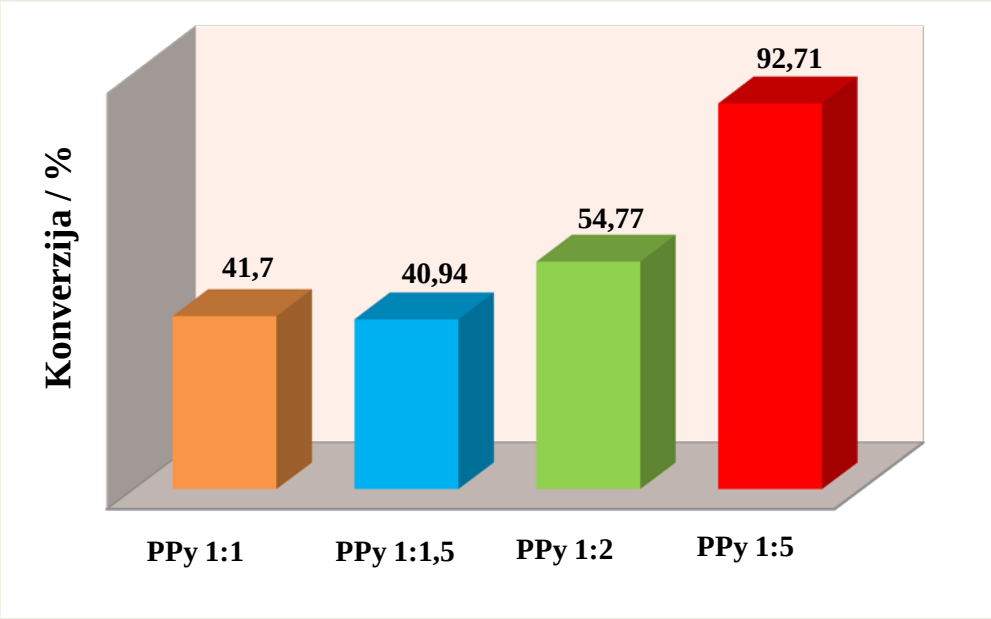
Tijekom sinteze vodljivog polimera polipirola kod različitih uvjeta sinteze praćen je stupanj konverzije monomera pirola u polimer. Vrijednosti konverzije za različite uzorke polipirola koji su sintetizirani 90 minuta prikazane su na slici 4.1.1. Iz rezultata se može zaključiti da na stupanj konverzije značajno utječe koncentracija oksidansa prisutna tijekom sinteze polimera budući da se za isto vrijeme reakcije sinteze značajno mijenja postotak konverzije. Vrlo niski stupanj konverzije (25%) dobiven je za uzorak kad je omjer monomera pirola i oksidansa željezova korida bio u odnosu 1:1 (PPy1:1) dok je za isto vrijeme sinteze postignuta konverzija od 76,11% za uzorak kad je omjer monomera i oksidansa bio 1 : 5 (PPy 1:5).




**Slika 4.1.1.** Konverzija monomera pirola tijekom sinteze polipirola, 90 minuta

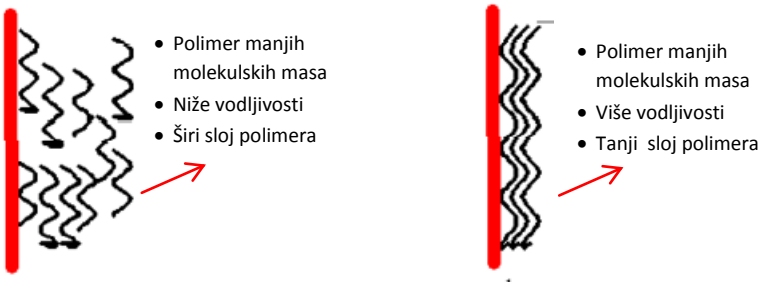
Nadalje, vidljivo je da produljeno vrijeme sinteze također značajno utječe na stupanj polimerizacije, tj. na postotak konverzije, slika 4.1.2. Usporedbom vrijednosti konverzije uzoraka istih omjera monomera i oksidansa PPy 1:1 čije je vrijeme sinteze bilo različito, 90 i 180 minuta, vidljivo je da je konverzija s 25 % porasla na 41 % što je povećanje za 60%. Razlika u stupnju konverzije nešto je manja kod usporedbe uzoraka s većim udjelom

oksidansa, omjer monomera i oksidansa PPy 1:5, gdje je vidljivo da je konverzija porasla za 22 % s vremenom sinteze, tj. sa 76% na 92%.




**Slika 4.1.2**. Konverzija monomera pirola tijekom sinteze polipirola, 180 minuta

Kako je poznato iz literature [23, 24], uvjeti sinteze značajno utječu na strukturu vodljivog polimera, a time i na svojstva (električna, kemijska…). S produljenim vremenom sinteze nastaje polipirol većih molekulskih masa što je poznato iz mehanizma rasta lanaca. No, produljeno vrijeme može utjecati i na nastajanje razgranatog polimernog lanca što, na primjer, doprinosi smanjenju vodljivosti polimera. No, vodljivost polimera ne ovisi samo o veličini molekulskih masa, već i o dopiranju. Tako je prednost kad je oksidirani polimer većih molekulskih masa, pretpostavlja se da se postiže veća gustoća molekula (tanji sloj) te veća vodljivosti u odnosu na polimere manjih molekulskih masa [25].

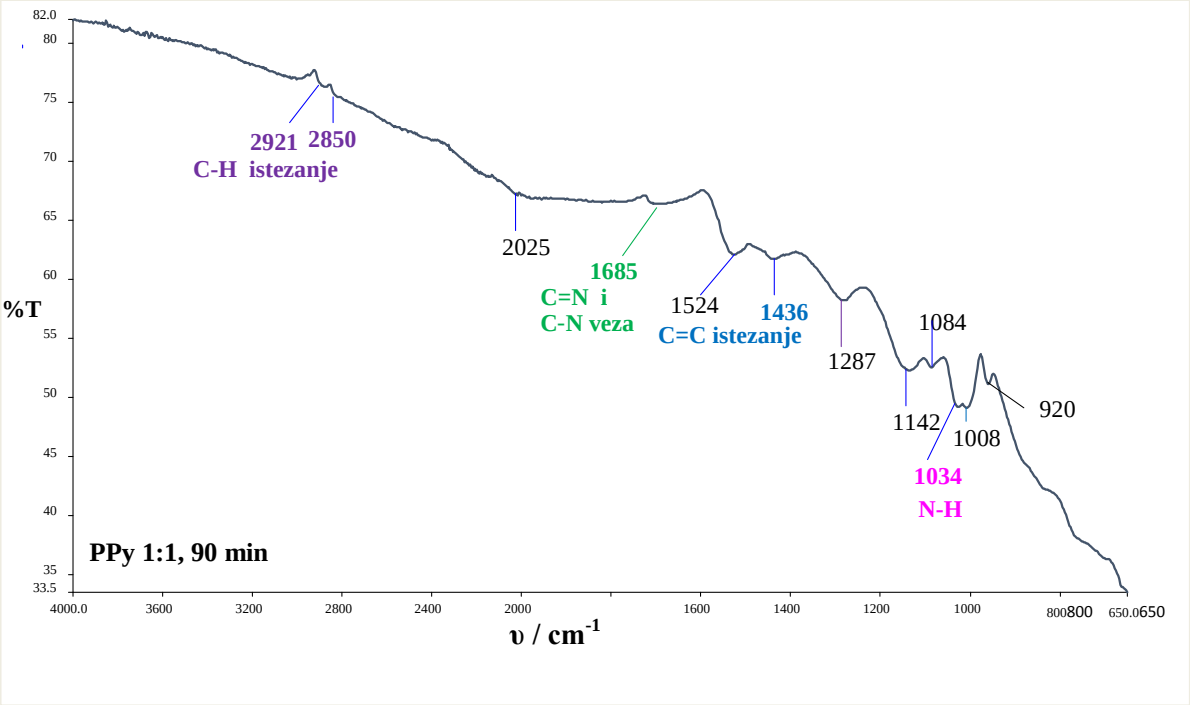



Koncentracija oksidansa tijekom sinteze također je presudna jer omogućuje sintezu polimera budući da oksidira monomer i tako inicira rast polimernog lanca, ali i oksidaciju (dopiranje) nastalog polimera koji time prelazi iz poluvodljivog u vodljivi polimer. Elektronska i optička svojstva vodljivih polimera preko čitavog područja od izolatora do metala mogu se kontrolirati dopiranjem. Dopiranje je proces oksidacije vodljivih polimera uz interkalaciju aniona ili proces redukcije uz interkalaciju kationa. [7, 26] Anioni i kationi koji se ugrađuju unutar sloja nazivaju se dopanti, a do dopiranja može doći tijekom sinteze ili nakon nje.

## 4.2. FTIR SPEKTROSKOPIJA

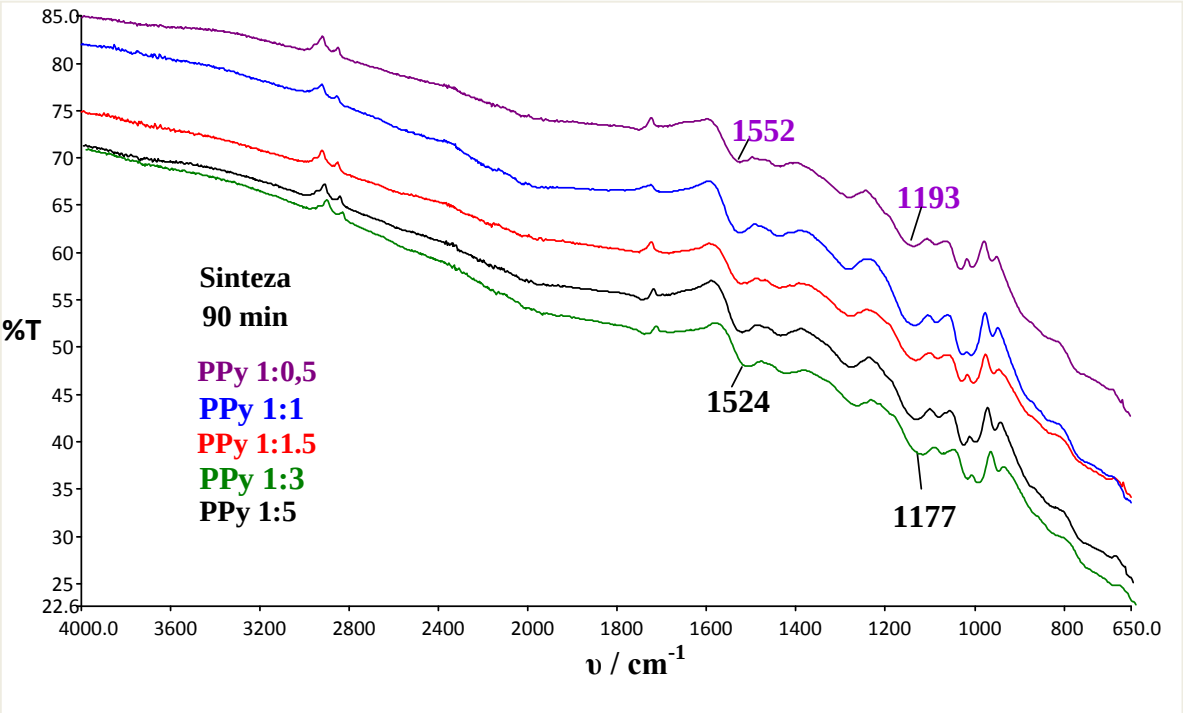
Na Slici 4.2.1. prikazan je FTIR spektar vodljivog polimera polipirola s označenim karakterističnim vibracijskim vrpcama.

Vibracije na 1685 $cm^{-1}$ prikazuju C=N i C-N veze. Na 2921 $cm^{-1}$ i 2850 $cm^{-1}$ nalaze se vibracije istezanja C-H grupa. Na 1436 $cm^{-1}$ nalaze se vibracije C=C istezanja prstena pirola. Na 1034 $cm^{-1}$ nalaze se N-H vibracije.




**Slika 4.2.1.** – FTIR spektar vodljivog polimera polipirola, sintetiziranog reakcijom u trajanju od 90 minuta

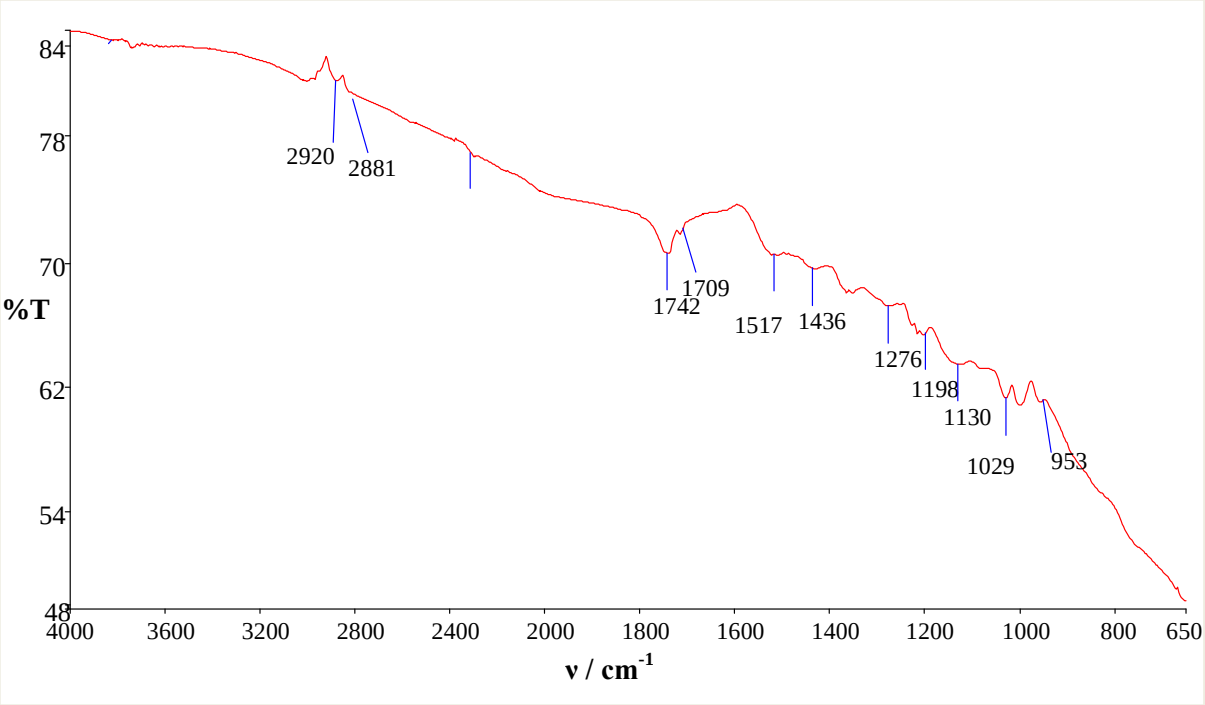
Na Slici 4.2.2. nalaze se FTIR spektri polimera polipirola, sintetiziranog 90 minuta, pri različitim omjerima monomer pirol – oksidans $FeCl_3$.




**Slika 4.2.2.** - FTIR spektri polimera polipirola, sintetizirani 90 minuta, pri različitim omjerima monomer-oksidans

Rezultati pokazuju da svojstva polimera polipirola jako ovise o uvjetima sinteze. Niži omjer monomer-oksidans utječe na nastanak kraćih polimernih lanaca, a viši omjer na nastanak dužih polimernih lanaca. Položaj vibracijskih vrpci na ≈ 1520 $cm^{-1}$ i ≈1170 $cm^{-1}$ na višim valnim brojevima upućuje da se takav polimer sastoji od kraćih polimernih lanaca i nižeg je stupnja oksidacije. Upravo to pokazuju rezultati FTIR spektroskopije gdje je, uspoređujući uzorke PPy 1:5 i PPy 1:0,5, vidljivo da postoji razlika u položaju vibracijskih vrpci: vrpca za Ppy 1:5 nalazi se na 1524 $cm^{-1}$, a na 1552 $cm^{-1}$ za PPy 1:0,5. To je također vidljivo i za vrpcu na 1177 $cm^{-1}$ za PPy 1:5 koja se za PPy 1:0,5 nalazi na na 1193 $cm^{-1}$.Dakle, položaj ovih vrpci povezan je s duljinom polimernog lanca. Pomak prema višim valnim brojevima označava manju duljinu lanca, nastalu tijekom sinteze uz prisutnost odgovarajućeg oksidansa. [27]

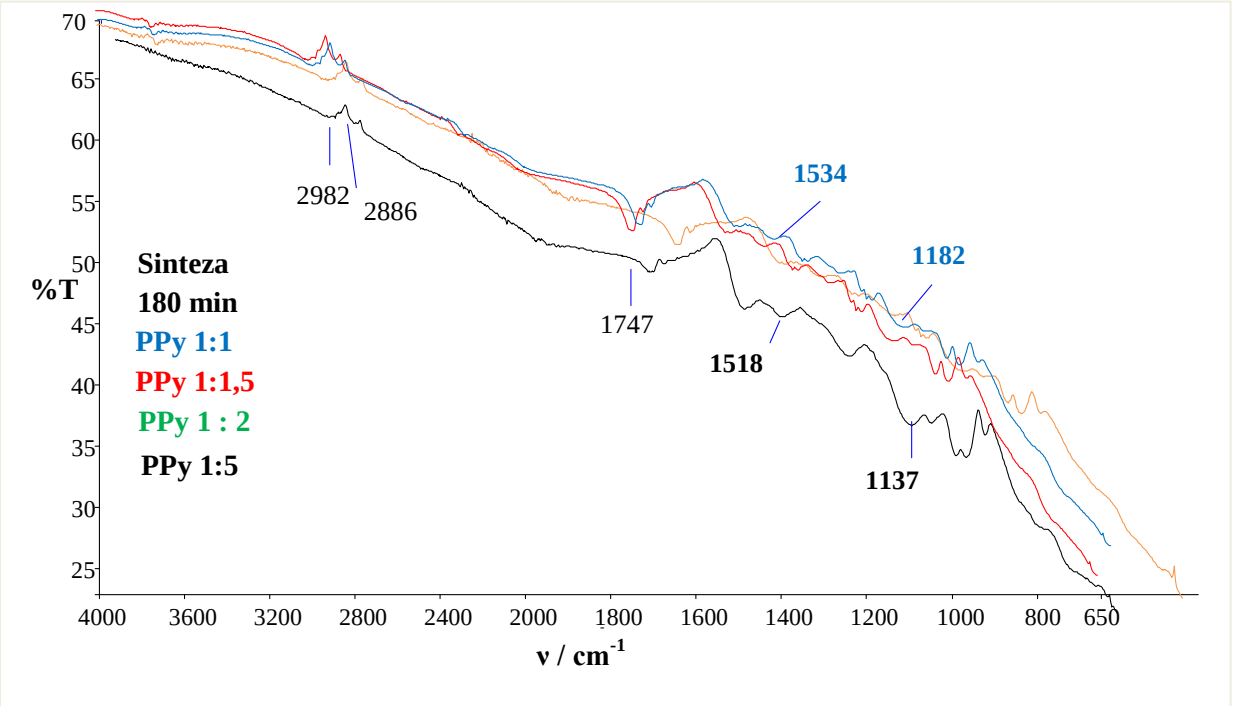
Na slici 4.2.3. prikazan je spektar polimera polipirola, sintetiziranog 180 minuta. Na uzorku su vidljive iste  vibracijske vrpce kao i kod uzorka na slici xxx, sintetiziranog 90 minuta.




**Slika 4.2.3.** - FTIR spektar vodljivog polimera polipirola, sintetiziranog reakcijom u trajanju od 180 minuta

Slika 4.2.4. prikazuje FTIR spektar uzoraka polimera polipirola sintetiziranih u trajanju od 180 minuta, pri različitim omjerima monomer- oksidans $FeCl_3$.

Na Slici 4.2.4. je također vidljivo da se vibracijske vrpce kod polipirola većeg stupnja oksidacije (PPy 1:5) nalaze na nižim valnim brojevima (vrpce na 1518 $cm^{-1}$ i 1137 $cm^{-1}$ ) dok se kod polipirola nižeg stupnja oksidacije (PPy 1:1) ove vrpce pomiču prema višim valnim brojevima (vrpce na 1534 $cm^{-1}$ i 1182 $cm^{-1}$ ).




**Slika 4.2.4.** - FTIR spektri polimera polipirola, sintetizirani 180 minuta, pri različitim omjerima monomer-oksidans

## 4.3. FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST

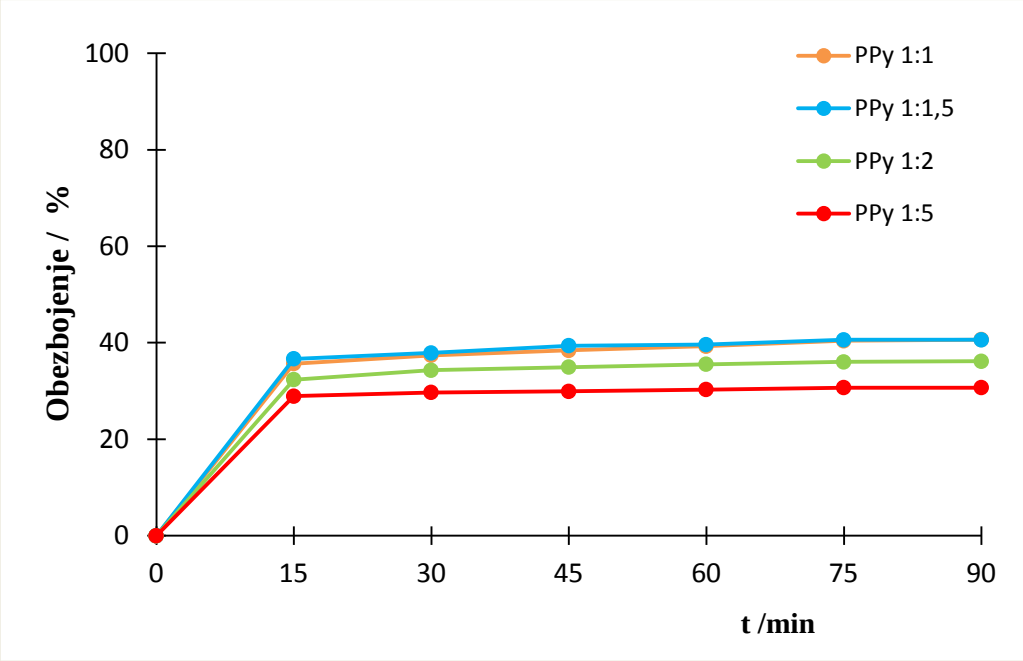
### 4.3.1. Adsorpcija RR45 bojila na polipirol

Različito sintetiziranim uzorcima polipirola određena je fotokatalitička aktivnost budući da su fotoosjetljivi, tj. apsorbiraju dio zračenja iz vidljivog dijela sunčeva spektra. To svojstvo im određuje fotokatalitičko djelovanje. U tu svrhu priređena je modelna vodena otopina s RR45 azo bojilom (30 mg/dm$^3$) u odmjernoj tikvici od 1000 ml. Za svaki eksperiment korišteno je 75 ml otopine, a koncentracija PPy fotokatalizatora bila je 1 g/dm$^3$. Prije ocjene fotokatalitičke aktivnosti ispitivanih sintetiziranih katalizatora (PPy) neophodno je provesti postupak adsorpcije RR45 bojila na fotokatalizator budući da se proces adsoprcije onečišćenja iz vodene otopine također koristi kao postupak uklanjanja onečišćenja. Dakle, proces adsorpcije onečišćenja zaseban je proces uklanjanja bojila iz vode, a bazira se na potpunosti drugom principu uklanjanja od fotokatalitičke razgradnje bojila. Intenzitet adsorpcije bojila na fotokatalizator praćen je tako da se ispitivana otopina s katalizatorom ostavi stajati u mraku kako se ne bi aktivirao fotokatalizator pod utjecajem svjetla. Prije početka procesa adsorpcije i nakon svakih 15 minuta uziman je uzorak alikvota od 2,5 ml kojem je određena apsorbancija na UV/Vis spektrofotometru, a vrijednosti su dane u tablici 4.3.1. Promjena apsorbancije s vremenom adsorpcije za ispitivane fotokatalizatore praćena je sve dok se vrijednosti nisu ustalile nakon 90 minuta procesa adsorpcije.

**Tablica 4.3.1.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije za proces adsorpcije RR45 bojila na uzorke PPy sintetizirane 90 min

| | **PPy 1:1** | **PPy 1:1,5** | **PPy 1:2** | **PPy 1:5** |
|---|---|---|---|---|
| **t/min** | **Apsorbancija** | | | |
| **0** | 0,802 | 0,805 | 0,813 | 0,802 |
| **15** | 0,516 | 0,510 | 0,550 | 0,570 |
| **30** | 0,502 | 0,500 | 0,534 | 0,564 |
| **45** | 0,494 | 0,488 | 0,529 | 0,562 |
| **60** | 0,487 | 0,486 | 0,524 | 0,559 |
| **75** | 0,478 | 0,478 | 0,520 | 0,556 |
| **90** | 0,476 | 0,478 | 0,519 | 0,556 |

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je adsorpcija RR45 bojila na sve sintetizirane PPy fotokatalizatore bila značajna. Naime, vrijednosti apsorbancije promijenile su se od početne vrijednosti apsorbancije (0,80), kad je obojenje vodene otopine bilo maksimalno (koncentracija bojila 30 mg/dm$^3$), na približno 0,50. To ukazuje na značajno obezbojenje vodene otopine nakon 90 minuta procesa adsorpcije RR45 bojila, tj. uzorci fotokatalizatora (PPy) vezali su na sebe veći dio bojila. Postotak obezbojenja vodene otopine, odnosno postotak uklonjenog bojila iz vode, izračunat je iz određenih vrijednosti apsorbancija i prikazan na slici 4.3.1.




**Slika 4.3.1.** Postotak obezbojenja u ovisnosti o vremenu adsorpcije RR45 bojila na uzorke PPy sintetizirane 90 min

Iz vrijednosti postotka obezbojenja može se zaključiti da se proces adsorpcije RR45 bojila odvija u prvih 15 minuta kod svih uzoraka PPy, a potom je proces gotovo konstantan. Također, vidljivo je da najnižu adsorpcijsku moć ima uzorak polipirola PPy 1:5 koja iznosi 29 do 30 %, a najveću adsorpcijsku moć imaju uzorci polipirola PPy 1:1 i PPy 1:1,5 od 36 do 40 % u vremenu od 90 minuta. Pretpostavlja se da je ova razlika u adsorpcijskoj moći pojedinih

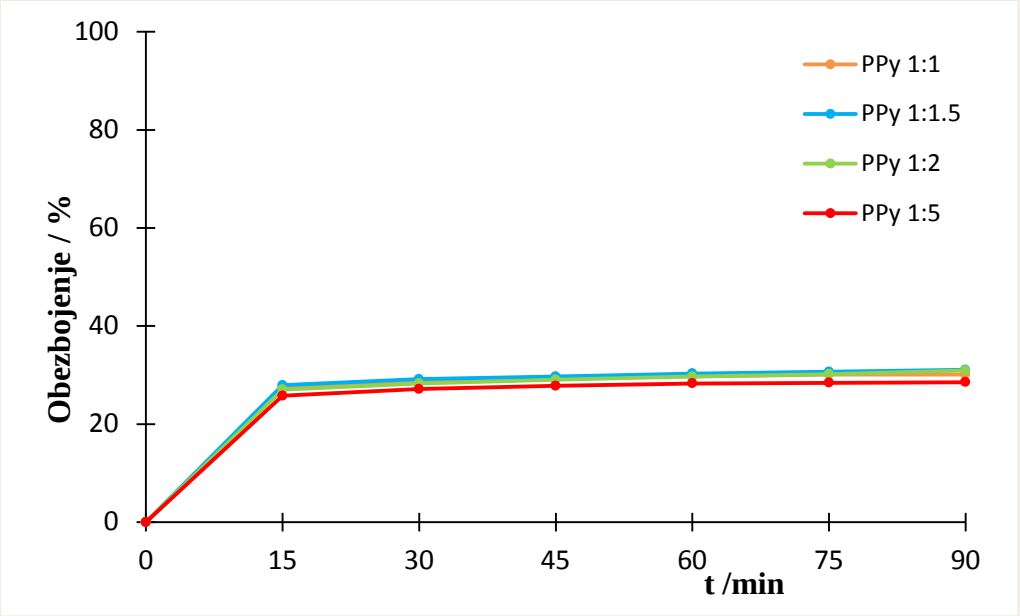
uzoraka polipirola posljedica različite strukture i veličine molekulskih masa sintetiziranih uzoraka. Naime, za strukturu, ali i veličinu molekulskih masa polimera polipirola od presudnog je značaja udio oksidansa, željezova korida. U uzorcima PPy 1:1 i PPy 1:1,5 omjer udjela monomera i oksidansa bio je 1:1, odnosno 1:1,5 što je znatno manje od udjela oksidansa kod uzorka PPy 1:5 gdje je omjer monomera i oksidansa jednak 1:5. Pretpostavlja se da je zbog znatno nižeg udjela oksidansa i molekulska masa polipirola manja, a posljedica je veća specifična površina polipirola (BET)[28]. Proces adsorpcije bojila (onečišćenja) vezan je za sposobnost katalizatora (adsorbensa) da na sebe veže bojilo (onečišćenje) odnosno da se uspostave interakcije adsorbens - onečišćenje. Pojava adsorpcije posljedica je djelovanja privlačnih sila između površine adsorbensa i molekula u otopini. Za proces adsorpcije od iznimnog je značaja specifična površina katalizatora (adsorbensa), a poznato je da je površina veća što su čestice katalizatora (adsorbensa) manje. [29]

Nadalje, proces adsorpcije proveden je i za uzorke polipirola čije je vrijeme sinteze produljeno na 3 sata, a omjeri monomera pirola i oksidansa zadržani su isti kao i kod uzoraka koji su sintetizirani 90 minuta. Iz određenih vrijednosti apsorbancije vidljivo je da je proces adsorpcije i kod ovih sintetiziranih uzorka PPy značajan, vrijednosti su snižene, od početne 0,80 do približno 0,55, tablica 4.3.2.

**Tablica 4.3.2.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije za proces adsorpcije RR45 bojila na uzorke PPy sintetizirane 180 min

| | **PPy 1:1** | **PPy 1:1,5** | **PPy 1:2** | **PPy 1:5** |
|---|---|---|---|---|
| **t/min** | **Apsorbancija** | | | |
| **0** | 0,827 | 0,795 | 0,795 | 0,795 |
| **15** | 0,600 | 0,573 | 0,580 | 0,590 |
| **30** | 0,591 | 0,563 | 0,570 | 0,579 |
| **45** | 0,582 | 0,559 | 0,564 | 0,574 |
| **60** | 0,581 | 0,554 | 0,559 | 0,570 |
| **75** | 0,578 | 0,551 | 0,555 | 0,569 |
| **90** | 0,578 | 0,548 | 0,549 | 0,568 |

Izračunate vrijednosti postotka obezbojenja vodene otopine za navedene uzorke prikazane su na slici 4.3.2. gdje je vidljivo da do adsorpcije dolazi u prvih 15 minuta i da je daljnji proces adsorpcije konstantan za sve ispitivane uzorke PPy sintetizirane 180 minuta. Vrijednosti postotka obezbojenja kreću se od 26 % nakon 15 minuta do 28,5 % nakon 90 minuta za uzorak PPy 1:5 dok se za uzorak PPy 1:1 obezbojenje kreće od 28% do 31 %. Navedene vrijednosti obezbojenja ukazuju da uzorak PPy 1:5 ima nešto nižu moć adsorpcije RR45 bojila u odnosu na uzorak PP 1:1 koji sadrži znatno nižu koncentraciju oksidansa.




**Slika 4.3.2.** Postotak obezbojenja u ovisnosti o vremenu adsorpcije RR45 bojila na uzorke PPy sintetizirane 180 min

Navedena obezbojenja ukazuju na različitu strukturu sintetiziranih uzoraka polipirola, tj. pretpostavlja se da uzorci niže molekulske mase imaju veću moć adsorpcije. Ukoliko se usporede vrijednosti obezbojenja za uzorke polipirola sintetizirane 90 i 180 minuta, vidljivo je da svi uzorci polipirola sintetizirani 90 minuta imaju veću adsorpcijsku moć od uzoraka koji su sintetizirani 180 minuta.

### 4.3.2. Fotokatalitička razgradnja RR45 bojila

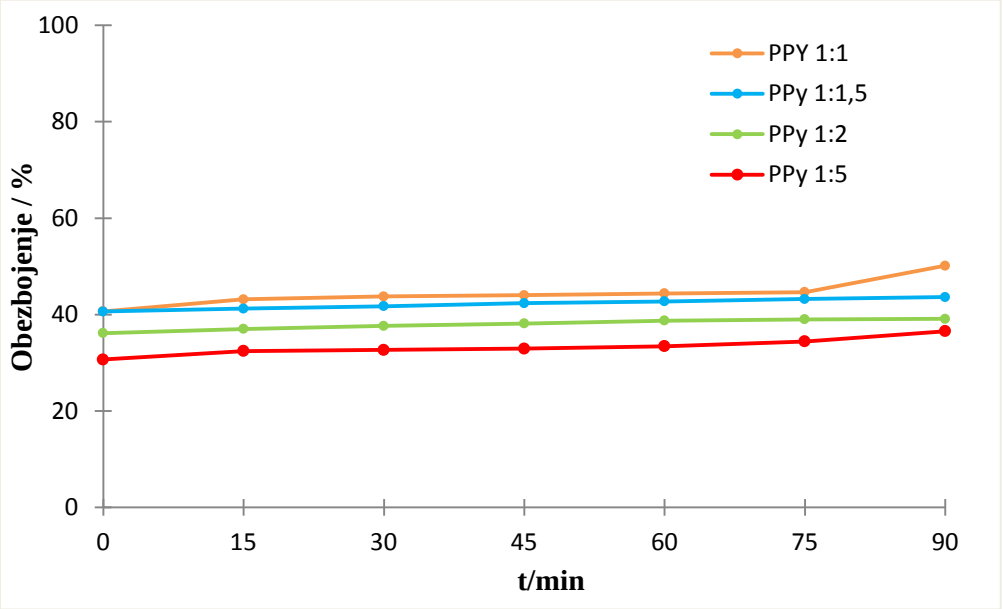
Nakon provedenog postupka adsorpcije RR45 bojila na PPy fotokatalizatore nastavljen je postupak fotokatalitičke razgradnje bojila (onečišćenja), a proces je proveden s istim uzorcima. Namjera je bila utvrditi fotokataltičku aktivnost uzoraka polipirola pod utjecajem UVA zračenja, odnosno utvrditi odnos fotokatalitička aktivnost – struktura PPy fotokatalizatora. Struktura uzoraka modificirana je tako da su uzorci sintetizirani uz različitu koncentraciju oksidansa (željezova klorida) te različito vrijeme sinteze (90 i 180 min). Efikasnost razgradnje bojila, tj. stupanj njegova uklanjanja iz vodene otopine praćen je mjerenjem apsorbancije, tablica 4.3.3. Kako RR45 bojilo u svojoj strukturi sadrži –N=N– grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom $\lambda_{max}$= 542 nm, razgradnja bojila pratila se promjenom koncentracije bojila u vodi promjenom apsorbancije.

**Tablica 4.3.3.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije nakon procesa fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila uz PPy uzorke sintetizirane 90 min

| | **PPy 1:1** | **PPy 1:1,5** | **PPy 1:2** | **PPy 1:5** |
|---|---|---|---|---|
| **t/min** | **Apsorbancija** | | | |
| **0** | 0,476 | 0,478 | 0,519 | 0,556 |
| **15** | 0,456 | 0,473 | 0,512 | 0,542 |
| **30** | 0,451 | 0,469 | 0,507 | 0,540 |
| **45** | 0,449 | 0,464 | 0,503 | 0,538 |
| **60** | 0,446 | 0,461 | 0,498 | 0,534 |
| **75** | 0,444 | 0,457 | 0,496 | 0,526 |
| **90** | 0,400 | 0,454 | 0,495 | 0,509 |

Iz vrijednosti apsorbancija vidljivo je da je proces fotokatalitičke razgradnje započeo sa znatno sniženom koncentracijom bojila u otopini budući da se veliki dio bojila adsorbirao na PPy katalizatore. Stoga je početna vrijednost apsorbancije prije početka razgradnje 0,476 za uzorak PPy 1:1, a približno jednake vrijednosti opažene su i za ostale uzorke. Proces katalitičke razgradnje vođen je 90 minuta i primijećeno je za sve PPy katalizatore da se

vrijednosti nisu značajnije smanjile. Iz vrijednosti apsorbancija određen je postotak obezbojenja čije su vrijednosti dane na slici 4.3.3. Obezbojenje se odnosi na ukupni postotak obezbojenja, nakon procesa adsorpcije i nakon procesa fotokatalitičke razgradnje. Tako se iz rezultata obezbojenja može opaziti da je nakon 15 minuta fotokatalitičke razgradnje dodatno uklonjeno 3% bojila sa PPy 1:1 katalizatorom i dodatnih 7% nakon 90 minuta. Dakle, ukupno je uklonjeno 50 % bojila i vidljivo je da s vremenom fotokatalitičke razgradnje ono slabo raste.




**Slika 4.3.3.** Postotak obezbojenja u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila uz PPy fotokatalizatore sintetizirane 90 min

Ujedno se može primijetiti da je ovaj uzorak fotokatalitički najefikasniji budući da svi ostali uzorci pokazuju znatno nižu fotokatalitičku aktivnost. Tako, uzorak PPy 1:5, pokazuje porast obezbojenja za 2 % nakon 15 minuta što ukupno čini obezbojenje od 32,5 %, a nakon 90 minuta uklonjeno je 6 % bojila (ukupno 36,5 %). Za uzorke PPy 1:1,5 i PPy 1:2 može se utvrditi da su fotokatalitički najmanje efikasni u području UVA zračenja, obezbojenje je poraslo za 3 % za oba uzorka, odnosno njihovo ukupno obezbojenje je 43,6% i 39,1% nakon 90 minuta.

Optička svojstva polipirola vidljiva su na UV-Vis spektru u području od 300 nm do 900 nm. UV-Vis spektar za nedopirani PPy pokazuje tri karakteristična pika, prvi je između 305 nm do 350 nm koji odgovara internom prijelaz elektrona između vrpci, tj. odgovara prijelazu □ → □* elektrona. To je prijelaz elektrona iz najviše popunjene orbitale u najni□u

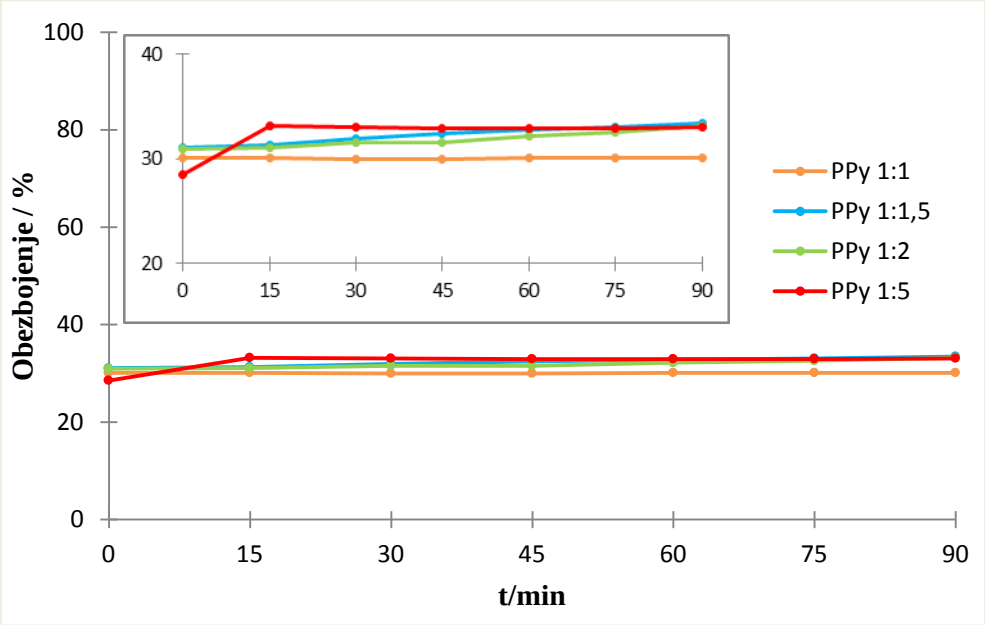
popunjenu orbitalu i karakterističan je prijelaz elektrona za sve vodljive polimere. Drugi pik za PPy javlja se u području od 419 nm do 460 nm i treći od 750 nm do 900 nm. Ovi maksimumi odgovaraju prijelazu elektrona u polarnu i bipolarnu vrpcu. [25,.30] Ovisno o metodi sinteze [31] ali i o stupnju dopiranja polipirola, maksimumi se mijenjaju u navedenim intervalima valnih duljina, tj. pikovi se pomiču k većim valnim duljinama.

Vrijednosti apsorbancija za fotokatalitičku razgradnju RR45 bojila uz prisustvo PPy katalizatora sintetiziranih 180 min dane su u tablici 4.3.4 gdje je vidljivo da se vrijednosti neznatno mijenjaju. Tako se može opaziti da je za uzorak PPy 1:1 vrijednost apsorbancije konstantna tijekom cijelog procesa fotokatalitičke razgradnje tijekom 90 minuta. Za uzorke PPy 1:1,5, PPy 1:2 te uzorak PPy 1:5 vrijednosti blago padaju.

**Tablica 4.3.4.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije nakon procesa fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila uz PPy sintetiziran 180 min

| | **PPy 1:1** | **PPy 1:1,5** | **PPy 1:2** | **PPy 1:5** |
|---|---|---|---|---|
| **t/min** | **Apsorbancija** | | | |
| **0** | 0,578 | 0,548 | 0,549 | 0,568 |
| **15** | 0,578 | 0,546 | 0,548 | 0,531 |
| **30** | 0,579 | 0,541 | 0,544 | 0,532 |
| **45** | 0,579 | 0,537 | 0,544 | 0,533 |
| **60** | 0,578 | 0,534 | 0,539 | 0,533 |
| **75** | 0,578 | 0,532 | 0,536 | 0,533 |
| **90** | 0,578 | 0,529 | 0,531 | 0,532 |

Postotak obezbojenja za PPy fotokatalizatore sintetizirane 180 minuta ukazuje da nakon procesa adsorpcije nije došlo do daljnje fotokatlitičke razgradnje RR45 bojila katalizatorom PPy 1:1. Tijekom procesa uz upotrebu katalizatora PPy 1:1,5 i PPy 1:2 došlo je do neznatne razgradnje, obezbojenje se povećalo svega 2 %, ukupno iznosi 33 % nakon 90 minuta. Kod uzorka PPy 1:5 vidljivo je da je nakon prvog povećanja obezbojenja potom došlo do pada obezbojenja uslijed otpuštanja bojila s katalizatora ili uslijed otpuštanja obojenih razgradnih produkata.




**Slika 4.3.4**. Postotak obezbojenja u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje RR45 bojila uz PPy fotokatalizatore sintetizirane 180min

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da fotokatalizatori PPy sintetizirani reakcijom u trajanju od 180 minuta ne pokazuju fotokatalitičku aktivnost, a postotak ukupnog obezbojenja posljedica je procesa adsorpcije RR45 bojila na fotokatalizatore. Razlog tome može biti da struktura PPy nije optički aktivna u području UVA zračenja budući da se optička aktivnost polipirola pomiče k većim valnim duljinama uslijed povećane oksidacije, tj. povećane vodljivosti.

### 4.3.3. Desorpcija fotokatalizatora

U tablicama 4.3.5. i 4.3.6. dane su vrijednosti apsorbancije tijekom procesa desorpcije RR45 azo bojila s PPy fotoktaliaztora. Proces desoprcije proveden je na svim uzorcima nakon fotokatalitičke razgradnje bojila, ali kao odvojen proces. Naime, na kraju procesa razgradnje namjera je bila utvrditi da li je adsorbirano RR45 bojilo zaostalo na fotokatalizatoru ili se razgradilo tijekom fotokatalize. Da bi se uspješno proveo postupak desorpcije bojila, promijenjena je pH vrijednost vodenog medija budući da je znatno veća topljivost bojila u lužnatom mediju i to kod pH vrijednosti približno 9 što je također utvrđeno eksperimentalno.

**Tablica 4.3.5.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije nakon procesa desorpcije RR45 bojila s PPy fotokatalizatora sintetiziranih 90min

| | **PPy 1:1** | **PPy 1:1,5** | **PPy 1:2** | **PPy 1:5** |
|---|---|---|---|---|
| | **pH=8,84** | **pH=8,94** | **pH=8,94** | **pH=9,12** |
| **t/min** | **Apsorbancija** | | | |
| **0** | 0,038 | 0,044 | 0,023 | 0,043 |
| **30** | 0,048 | 0,064 | 0,034 | 0,048 |
| **60** | 0,048 | 0,072 | 0,041 | 0,043 |
| **90** | 0,048 | 0,072 | 0,042 | 0,043 |
| **% zaostalog bojila u otopini** | | | | |
| | 5,9 | 8,9 | 5,2 | 5,4 |

Iz vrijednosti apsorbancija u tablici 4.3.5. vidljivo je da su one niske što podrazumijeva niski sadržaj bojila koji se nalazi na istraživanih fotokatalizatorima. Najniža apsorbancija primijećena je kod uzorka PPy 1:2, a indicira najniži sadržaj bojila. No, s vremenom desorpcije vrijednosti apsorbancije povećavaju se kod svih uzorka što ukazuje na otpuštanje bojila s fotokatalizatora. Postotak zaostalog bojila nakon procesa desorpcije približno je 5 % za sve katalizatore, osim za uzorak PPy 1:1,5 za koji iznosi gotovo 9%. To ukazuje da je u otopini ostalo 1,5 mg/dm$^3$ RR45 bojila za sve fotokatalizatore, odnosno 2,7 mg/ dm$^3$ za PPy 1:1,5. Iz navedenog se može zaključiti da se najveći dio adsorbiranog bojila s površine PPy katalizatora razgradio tijekom procesa fotokatalitičke razgradnje.

Rezultati apsorbancije za proces desorpcije za uzorke PPy fotokatalizatora koji su sintetizirani 180 minuta dani su u tablici 4.3.6. Vrijednosti ukazuju da su prisutne niske koncentracije bojila i da se s vremenom desorpcije dio bojila dodatno otapa (otpušta) u vodu što ukazuju povećane vrijednosti apsorbancije.

**Tablica 4.3.6.** Vrijednosti UV/Vis apsorbancije nakon procesa desorpcije RR45 bojila s PPy fotokatalizatora sintetiziranih 180min

| | **PPy 1:1** | **PPy 1:1,5** | **PPy 1:2** | **PPy 1:5** |
|---|---|---|---|---|
| | **pH=8,95** | **pH=8,99** | **pH=8,97** | **pH=8,95** |
| **t/min** | **Apsorbancija** | | | |
| **0** | 0,062 | 0,036 | 0,031 | 0,052 |
| **30** | 0,080 | 0,056 | 0,045 | 0,057 |
| **60** | 0,088 | 0,064 | 0,052 | 0,064 |
| **90** | 0,093 | 0,064 | 0,058 | 0,069 |
| | **% zaostalog bojila u otopini** | | | |
| | 12,5 | 8,1 | 7,3 | 8,7 |

Iz vrijednosti apsorbancija izračunat je postotak zaostalog bojila u vodi nakon procesa desorpcije gdje je vidljivo da je najveći udio nerazgrađenog bojila zaostao na PPy 1:1 katalizatoru (12,5 %). Za ostale katalizatore ove vrijednosti iznose približno 8 % što znači da je u otopini zaostalo 2,4 mg/dm$^3$ u odnosu na početnu koncentraciju koja je iznosila 30 mg/ dm$^3$, odnosno 3,75mg/ dm$^3$ za PPy 1:1.

Iz navedenog se može zaključiti da se najveći dio adsorbiranog bojila s površine PPy katalizatora razgradio tijekom procesa fotokatalitičke razgradnje. Također, može se zaključiti da PPy katalizatori sintetizirani 180 minuta imaju nižu fotokatalitičku aktivnost u UVA području zračenja. Tijekom procesa fotokatalitičke razgradnje proces razgradnje uglavnom se odvijao na površini katalizatora, a ne u vodenoj otopini.

# 5. ZAKLJUČCI

- Iz rezultata istraživanja uvjeta sinteze vodljivog polimera polipirola može se zaključiti da na stupanj konverzije značajno utječe koncentracija oksidansa gdje je vidljivo da za isto vrijeme reakcije sinteze značajno se mijenja postotak konverzije. Tako, rezultati pokazuju da kad je omjer monomera pirola i oksidansa željezova korida u odnosu 1:1 konverzija iznosi 25% (PPy1:1), a kad je omjer u odnosu 1:5 konverzija iznosi 68% (PPy1:5).
- Manji, ali još uvijek značajan utjecaj na konverziju ima i vrijeme reakcije sinteze što je vidljivo iz rezultata konverzije koja iznosi 25% za uzorak PPy1:1 sintetiziran 1,5 h i 42% kad je uzorak sintetiziran 3h.
- Rezultati FTIR analize pokazuju da se promjenom uvjeta sinteze utječe na strukturu molekula pirola, ali i na veličinu molekulskih masa što ima za posljedicu promjenu svojstava polimera polipirola, kao na primjer moć adsorpcije bojila.
- Iz vrijednosti adsorpcije za uzorke čistog PPy sintetiziranih kod različitih uvjeta vidljivo je da im je moć adsorpcije bojila RR45 znatno različita. Tako uzorak PPy 1:0,5 (1,5h) adsorbira 60% bojila iz vode dok uzorak PPy 1:5 (1,5h) adsorbira 50%. S druge strane uzorci PPy koji su sintetizirani 3h svi pokazuju približno jedanku moć adsorpcije bojila oko 30% što se tumači kao posljedica različite strukture i veličine molekulskih masa sintetiziranih uzoraka.
- Tako se iz rezultata fotokatalitičke razgradnje može zaključiti da je razgradnjom dodatno uklonjeno 3% bojila za PPy 1:0,5 i PPy 1:1 katalizatore i približno 7% nakon 90 minuta. Dakle, ukupno je uklonjeno 66 % odnosno 50 % bojila i vidljivo je da s vremenom fotokatalitičke razgradnje obezbojenje sporo raste za proces razgradnje kataliziran s čistim PPy.
- Iz vrijednsoti apsorbancije nakon procesa desorpcije bojila RR 45 s ispitivanih PPy katalizatora vidljivo je da se desorbiralo 5 % do 12 % bojila nakon procesa fotokatalitičke razgradnje.

# 6. LITERATURA


1) Sipos, L., *Procesi pročišćavanja pitkih voda*, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
2) Margeta, K., Pavlović, D.M., Ašperger, D.,Ukić, Š., *Analitička kemija u zaštiti okoliša,* (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, (preuzeto: http://pierre.fkit.hr, 24.4.2015.)
3) Novaković, K., *$TiO_2$ fotokataliza – održiva tehnologija obrade voda*, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakulthnet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
4) Bakhshi, A.K., Balla, G., *Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century*, Journal of Scientific & Industrial Research, **63** (2014) 715 – 728
5) Jeeju, P.P., Varma, S.J., Xavier, P.A.F., Sajimol, A.M., Jayalekshmi, S. Novel polypyrrole films with excellent crystallinity and good thermal stability. *Mater Chem Phys.* **134**, (2012) 803-808.
6) Khairy, Y., *Conducting polymers*, (preuzeto: http://nano-bio.ehu.es/lds-course-2008-2009-students-presentations, ( preuzeto 3.3.2015.)
7) Balint, R., Cassidy, N. J. , Cartmel, S. H., *Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering,* Acta Biomaterialia **10** (2014) 2341–2353
8) Ferroro, J. R., Williams, J. M., *Introduction to synthetic electrical conductors* Academic Press **126 (**1987) 12714.
9) Scrosati, B., Applications of Electroactive Polymers *Prog Solid State Chem*, **18** (1988) 1
10) *http://msever.fizika.org/predavanja/Eksperimentalne%20metode%20moderne%20fizike/ELEKTRICKI%20VODLJIVE%20PLASTIKE.pdf* (pristup 28.8.2015.)
11) *http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0367-598X/2003/0367-598X0311511J.pdf* (pristup 3.6.2015.)
12) *https://mm.ece.ubc.ca/Polypyrrole_Depositions* ( pristup 29.6.2105)
13) Kraljić Roković, M., Laboratorijske vježbe iz kolegija, *Vodljivi polimeri – sintetski metali*, Dio III. Kemijska sinteza polipirola, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
14) Hamal, D. B.; Kalabunde, K. J.; *Synthesis characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon and sulfur – doped $TiO_2$,* Journal of Colloid and Interface Science **311** (2007) 541-522
15) Jovići, F., Tomašić, V.: *Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu*

*onečišćenog zraka,* Kem. Ind. **60** (2011) 387–403

16) Lončarić-Božić, A., *Napredne oksidacijske tehnologije*, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.

17) Šoljić Jerbić, I., Laboratorijske vježbe iz kolegija, *Kemija prirodnih i sintetskih polimera*, Dio III. Kemija sintetskih polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.

18) Hrnjak – Murgić, Z., *Prirodni i sintetski polimeri*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2004.

19) Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*, sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakulutet Sveučilišta u Splitu, Split 2010.

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

21) Pine, S.H.,*Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994., str. 1095

22) Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 516.

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

*24)* Kizilcan, N.; Ustamehmetoglu, B., *Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer and Electrochromism Property Study*, Journal of Applied Polymer Science**, 96** (2005), 618-624

*25)* Abdia, M. M., Ekramul Mahmudb, H.N.M., Luqman Chuah Abdullaha, Kassimc, A., Mohamad Zaki Ab. Rahmanc, Liew, J., Ying Chyi, *Optical Band Gap And Conductivity Measurements Of Polypyrrole-Chitosan Composite Thin Films*, Chinese Journal of Polymer Science **30** (2012) 93-100

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

*27)* Turcu, R., Bica, D., Vekas, L., Aldea, N., Macovei, D., , A., Pana, O., Marinica, O., Grecu, R., Pop, C.V.L., *Synthesis and characterizationof nanostructured polypyrrole-magneticparticles hybrid material*, Romanian Reports in Physics, **58** (2006) 359–367

28) Rui Xiao, *Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanostructures and Electrochromism Property Study*, University of Maryland, Dissertation, 2007

*29)* Tomlinson, A. A. G., *Modern Zeolites : Structure and Function in Detergents and Petrochemicas*, Material science fundations **3** (1998) 23-73

*30)* Hasoon Salah Abdulla, Abdullah Ibrahim Abbo, *Optical and Electrical Properties of Thin Films of Polyaniline and Polypyrrole* , Int. J. Electrochem. Sci., **7** (2012) 10666 – 10678

*31)* Lei, J., Cai, Z. and Martin, C.R., *Effect of reagent concentrations used to synthesize polypyrrole on the chemical characteristics and optical and electronic properties of the resulting polymer*, Synthetic Metals, **46** (1992) 53-69

# 7. ŽIVOTOPIS

***Osobni podaci:***

*Ime i prezime:* Jasmina Stjepanović

*Datum i mjesto rođenja:* 10.7.1992., Koprivnica

*Adresa:* Vinodolska 90, 48000 Koprivnica

***Obrazovanje:***

- *2011.* upisala preddiplomski studij kemija i inženjerstvo materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

- *2007.-2011.* Opća gimnazija „Fran Galović“, Koprivnica