

Jasmina Stjepanović
diplomski rad

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb
jasmina.stjepa@gmail.com

Mentor: doc. dr. sc. Ljerka Kratošić, krehula@fkit.hr

UVOD

Zbog svoje visoke kemijske stabilnosti, netoksičnosti te dobre fotokatalitičke aktivnosti TiO₂ je jedan od najboljih fotokatalizatora. Međutim, zbog poteškoće odvajanja iz medija nakon fotokatalize te zbog relativno velike energije zabranjene zone (3,2 eV), TiO₂ je još uvijek predmet brojnih istraživanja. Također je problem što njegovu primjenu ograničava upotreba samo na UV svjetlu, a vidljivo svjetlo sadržava samo 5 % UV svjetla. Dakle, TiO₂ fotokatalizator ne može efikasno iskoristivati energiju sunčevog zračenja. Zbog toga je potrebno proširiti područje djelovanja TiO₂ na vidljivi dio sunčeva zračenja. Kao sredstva senzitivacije koriste se metali kao i vodljivi polimeri.

U radu je provedena sinteza i karakterizacija kompozita polipirol/titanijev dioksid (PPy/TiO₂). Kompoziti su sintetizirani reakcijama polimerizacije monomera pirola u prisutnosti TiO₂ različite duljine trajanja (90, 180 i 270 minuta). Djelotvornost vodljivih polimernih kompozitnih fotokatalizatora PPy/TiO₂ ispitana je tijekom fotokatalitičke razgradnje bojila Acid Blue 25 na UV-A svjetlu i simuliranom Sunčevom zračenju. Metode koje su korištene za karakterizaciju kompozita PPy/TiO₂ bile su: FTIR spektroskopija, UV/Vis spektroskopija, termogravimetrijska analiza (TGA), pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i transmisijna elektronska mikroskopija (TEM). Također, uzorcima je određena elektrovodljivost i ukupni sadržaj organskog ugljika (TOC).

CILJ RADA

Razvoj polimernih kompozita polipirol/titanijev dioksid (PPy/TiO₂) s proširenim fotokatalitičkim djelovanjem, pomaknutim k vidljivom području UV/Vis spektra Sunčeva zračenja, koji bi mogli poslužiti kao fotokatalizatori za razgradnju organskih onečišćenja u otpadnim vodama. Također, cilj je bio utvrditi kako vrijeme sinteze PPy/TiO₂ kompozita utječe na njihovo fotokatalitičko djelovanje.

MATERIJALI

- ❖ **Monomer:** pirol
- ❖ **Oksidans:** željezov klorid (FeCl₃)
- ❖ **Fotokatalizator:** titanijev dioksid (TiO₂)
- ❖ **Bojilo:** Acid Blue 25 (AB25)
- ❖ demineralizirana voda

UVJETI SINTEZE KOMPOZITA:

- **temperatura** 1-5 °C
- **brzina miješanja** 250 min⁻¹
- **vrijeme sinteze** 90, 180 i 270 min

- ✓ omjer koncentracija monomer/oksidans 1:1
- ✓ omjer pirol/cinkov oksid 1:100

kontrola pH vrijednosti reakcijske smjese

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

1. FTIR spektroskopija



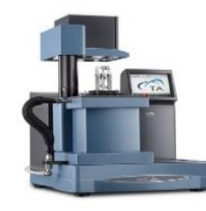
Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrofotometar 4000 – 650 cm⁻¹

2. UV/Vis spektroskopija



Shimadzu UV-Vis-NIR spektrofotometar, 20 °C

3. Termogravimetrijska analiza (TGA)



TA Instruments Q500 T=25 - 800 °C, m=5-8 mg

4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)



JEOL (FE-SEM, model JSM-7000F)

5. Transmisijna elektronska mikroskopija (TEM)



FEI/Philips C12

6. Određivanje elektrovodljivosti



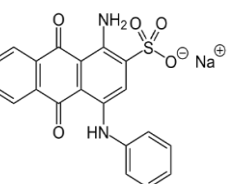
Keysight 34461 6_{1/2} Digit Multimeter

7. Određivanje fotokatalitičke djelotvornosti

Boja Acid Blue 25 (AB25) korištena je kao modelno onečišćenje bez prethodnog pročišćavanja. Otapanjem 30 mg boje AB25 u 1 litri deionizirane vode (vodljivost < 1 μS cm⁻¹) dobivena je modelna otpadna voda. Eksperimenti su provedeni u staklenom reaktoru, uz 100 ml modelnog onečišćenja i 100 mg katalizatora.

- ❖ Razgradnja bojila pod UV svjetlom: izvor UV zračenja bila je UV lampa (UV-A 365 nm, UVP-Ultra Violet Products)
- ❖ Razgradnja bojila pod vidljivim svjetlom: izvor vidljivog svjetla bio je simulator Sunčevog zračenja Oriol Newport (opremljen lampom Osram XBO 450 W OFR i air mass filterom)

- ❖ Razgradnja bojila AB25 pod UV-A i vidljivim svjetlom praćena je UV/Vis spektrofotometrom Perkin Elmer Lambda EZ 201, mjerenjem apsorbancije u vidljivom dijelu spektra, praćenjem promjena valne duljine karakteristične za boju AB25 (max = 622 nm)

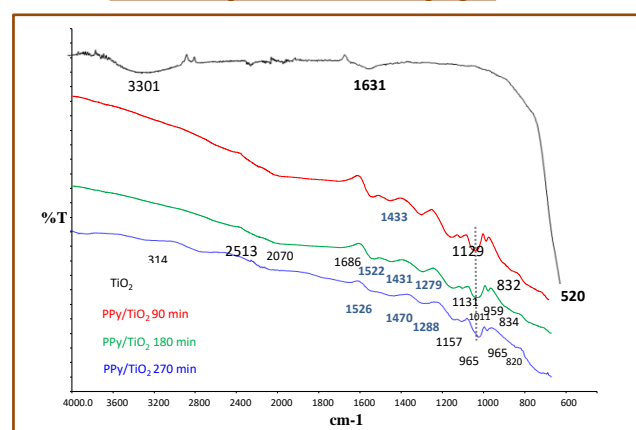


Acid Blue 25

Određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika Total Organic Carbon analyzer, TOC-VCPN, Shimadzu

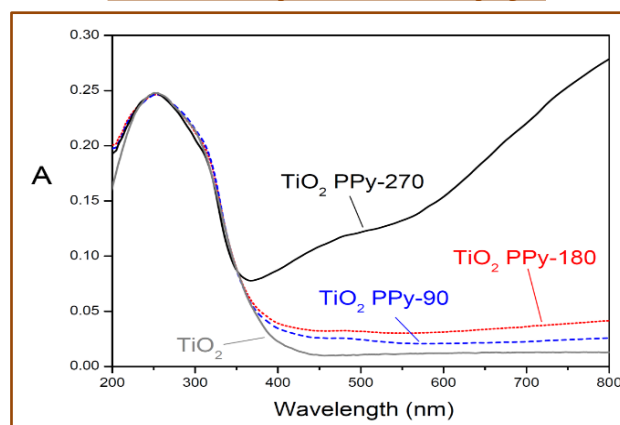
REZULTATI

FTIR spektroskopija



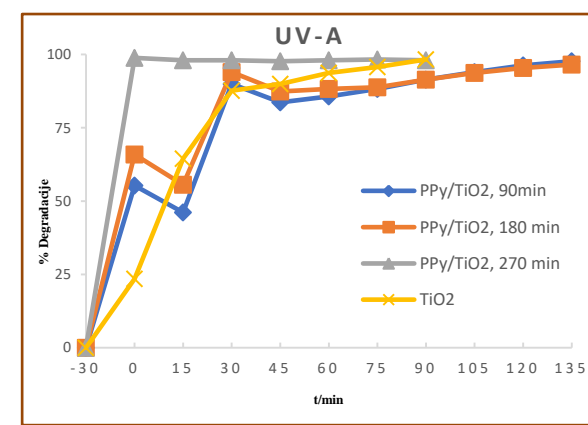
Slika 1. FTIR spektri TiO₂ i kompozita PPy/TiO₂

UV/Vis spektroskopija

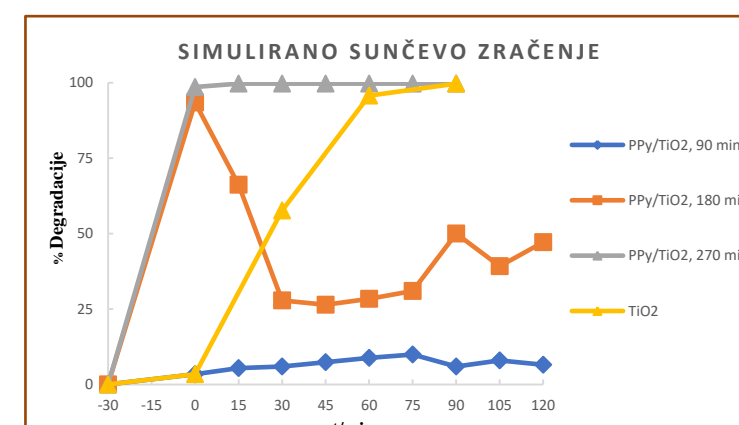


Slika 2. UV-Vis spektri TiO₂ i PPy/TiO₂ kompozita pripremljenih postupcima polimerizacije različite duljine trajanja

Određivanje fotokatalitičke aktivnosti

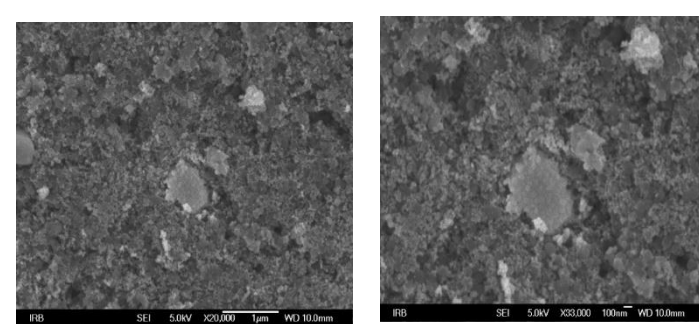


Slika 3. Stupanj degradacije bojila Acid Blue 25 na UV svjetlu, pri djelovanju različitih fotokatalizatora



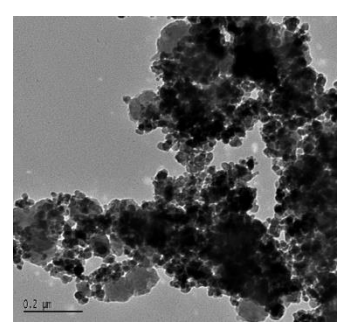
Slika 4. Stupanj degradacije bojila Acid Blue 25 na simuliranom Sunčevom zračenju

SEM



Slika 5. Mikrografije uzorka PPy/TiO₂ 270 min, povećanje a) 20000 i b) 33000 puta

TEM

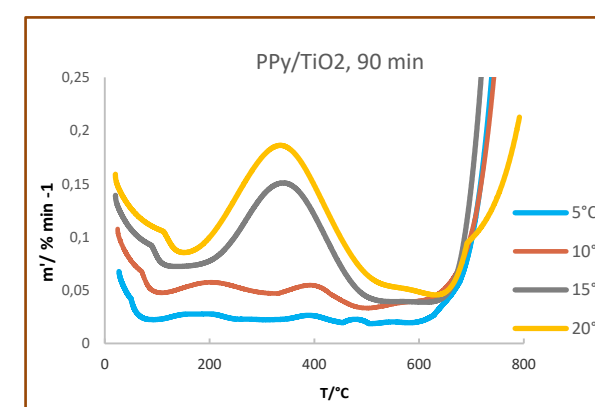


Slika 6. Mikrografije uzorka kompozita PPy/TiO₂ sintetiziran 270 minuta

Termogravimetrijska analiza

Tablica 2. Rezultati maksimalne temperature brzine razgradnje za svaki pojedini stupanj razgradnje

UZORAK	β/°C min ⁻¹	T _{max} /°C			
		T _{max1}	T _{max2}	T _{max3}	T _{max4}
PPy/TiO ₂ , 90 min	5 °C	27,8	191,64	400,37	716,72
	10 °C	24,5	208,07	401,38	717,09
	15 °C	22,62	346,93	764,6	
	20 °C	21,22	345,7	789,96	
PPy/TiO ₂ , 180 min	5 °C	28,13	208,79	388,02	719,12
	10 °C	28,11	210,36	407,51	786,91
	15 °C	30,95	210,13	412,37	770,99
	20 °C	29,98	226,47	735,26	
PPy/TiO ₂ , 270 min	5 °C	27,99	218,31		
	10 °C	38,24	259,94	794,68	
	15 °C	28,04	271,55	790,21	
	20 °C	27,94	277,91	788,48	



Slika 7. DTG krivulje za uzorak PPy/TiO₂ 90 min

Tablica 1. Usporedba učinkovitosti na UV-A i simuliranom Sunčevom zračenju

UV-A svjetlo	
katalizator (t=30min)	% degradacije
TiO ₂	87,68
PPy/TiO ₂ , 90min	89,97
PPy/TiO ₂ , 180 min	93,98
PPy/TiO ₂ , 270 min	97,99
simulirano Sunčevom zračenju	
katalizator (t=30min)	% degradacije
TiO ₂	57,67
PPy/TiO ₂ , 90min	5,97
PPy/TiO ₂ , 180 min	24,84
PPy/TiO ₂ , 270 min	99,72

TOC analiza

Tablica 3. Sadržaj ukupnog organskog ugljika u uzorcima otpadne vode, prije i nakon procesa fotokatalize na UV-A i simuliranom Sunčevom zračenju.

UZORAK	TOC / mg C/l
boja Acid Blue 25 (prije fotokatalize)	4,81
UV-A svjetlo	
PPy/TiO ₂ , 90 min	3,068
PPy/TiO ₂ , 180 min	2,923
PPy/TiO ₂ , 270 min	2,896
simulirano Sunčevom zračenju	
PPy/TiO ₂ , 90 min	4,807
PPy/TiO ₂ , 180 min	3,011
PPy/TiO ₂ , 270 min	2,071

ZAKLJUČAK

- FTIR spektroskopijom utvrđen je nastanak kompozita PPy/TiO₂.
- UV/Vis spektroskopijom utvrđeno je da je u vidljivom području apsorbancija za PPy/TiO₂ kompozite puno jača nego za čisti TiO₂ te da produljenjem vremena polimerizacije raste apsorbancija u vidljivom području.
- TGA analizom utvrđeno je da uzorci kompozita PPy/TiO₂ tijekom razgradnje pokazuju 3-4 stupnja razgradnje.
- Na SEM i TEM mikrografijama uzorka kompozita PPy/TiO₂ sintetiziran 270 minuta opaža se nanometarska veličina čestica, posebice na većim povećanjima.
- Svi uzorci sintetiziranih kompozita PPy/TiO₂ pokazuju učinkovitost razgradnje bojila AB25 na UV svjetlu.
- Kao najučinkovitiji uzorak za fotokatalizu na UV-A svjetlu, pokazao se uzorak PPy/TiO₂ sintetiziran 270 min. Ovaj se uzorak pokazao učinkovitijim čak i od čistog TiO₂ što se može objasniti činjenicom da mali udio polipirola na površini TiO₂ može spriječiti agregaciju čestica TiO₂.
- Uzorak fotokatalizatora sintetiziran 270 min vrlo je učinkovit na simuliranom Sunčevom zračenju što se tumači mogućnošću apsorpcije vidljivog svjetla polimera polipirola, prisutnog u kompozitu. Posebno dobra učinkovitost uzorka PPy/TiO₂ 270 min proizlazi iz njegove povećane apsorpcije u vidljivom dijelu spektra što je dokazano UV/Vis karakterizacijom ovog uzorka.
- Dobra učinkovitost uzorka kompozita PPy/TiO₂ 270 min na simuliranom Sunčevom zračenju utvrđena je i TOC vrijednošću nakon fotokatalize koja je najmanja i iznosi 2,071 mg C/l. Ovi rezultati u skladu su s rezultatima dobivenim određivanjem fotokatalitičke aktivnosti pri vidljivom svjetlu.

Ovaj je rad izrađen u sklopu projekta DePoNPhoto (IP-11-2013-5092) Hrvatske zaklade za znanost
Voditelj projekta: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, FKIT



Sajam ideja
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zagreb, 23. listopada 2017.

