



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



1. RADIONICA DePoNPhoto

Razvoj fotokatalitičkih polimernih nanokompozita za obradu otpadnih voda

Development of Photocatalytic Polymer Nanocomposites for
Wastewater Treatment (Projekt IP-11-2013-5092)

Voditelj projekta: prof. dr. sc. **Zlata Hrnjak – Murgić**
1. rujna 2014. – 31. kolovoza 2018.

27. – 28. lipnja 2016., Zagreb



Izdavač / Published by
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Zagreb, 2016.

Urednik / Editor
Zlata Hrnjak-Murgić, Vanja Gilja

Grafički urednik / Graphical editor
Vanja Gilja

Recenzent / Reviewer
Ljerka Kratofil Krehula
Zvonimir Katančić

Organizatori i sudionici / Organizers and participants
Projekt **IP-11-2013-5092 DePoNPhoto** Hrvatska zaklada za znanost



SADRŽAJ

Program radionice.....	1
Sažeci predavanja.....	3
Dr. sc. Mark Žic.....	4
Postupci pripreve, morfologija i primjena polianilina (PANI)	
Dr. sc. Igor Peternel, dr. sc. Anita Ptiček Siročić	5
Optimizacija fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora otpadni lebdeći pepeo/TiO ₂ u vodi onečišćenoj Reaktiv Red 45 bojilom	
Prof. dr. sc. Jadranka Travaš-Sejdić.....	6
Route Towards Designer Conjugated Polymers with Added Functionality in their Optoelectronic Properties and Processability	
Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić.....	7
Efficiency of TiO ₂ Catalyst Supported on Modified Waste Fly Ash in Photodegradation of Reactive Red 45	
Vanja Gilja, mag. ing. oecoing.	8
Study of Structure-Properties Relationship of TiO ₂ : Photodegradation of Azo Dyes, Catalyst Efficiency and Stability	
Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula.....	9
Fotokatalitičko djelovanje kompozitnih materijala polipirrol/titanijev dioksid i pirol/cinkov oksid	
Dr. sc. Zvonimir Katančić.....	10
Sinteza fotokatalitičkih nanokompozita poli(3,4-etilendioksitiofen)/TiO ₂ imobiliziranih na lebdećem pepelu i ispitivanje njihove učinkovitosti pod simuliranim sunčevim zračenjem	



PROGRAM PREDAVANJA	
9:30 – 10:00	dr. sc. Mark Žic
	Postupci priprave, morfologija i primjena polianilina (PANI)
10:00 – 10:30	diskusija i prijedlog daljnjeg istraživanja
10:30 – 11:00	dr. sc. Igor Peternel , dr. sc. Anita Ptiček Siročić
	Optimizacija fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora otpadni lebdeći pepeo/TiO ₂ u vodi onečišćenoj Reaktiv Red 45 bojom
11:00 – 11:30	diskusija i prijedlog daljnjeg istraživanja
11:30 – 13:00	pauza za kavu ☕
13:00 – 13:30	prof. dr. sc. Jadranka Travaš - Sejdić
	Route Towards Designer Conjugated Polymers with Added Functionality in their Optoelectronic Properties and Processability
13:30 – 14:00	diskusija
14:00 – 15:00	pauza za ručak 🍴

Ponedjeljak, 27. lipnja 2016.

PROGRAM PREDAVANJA

9:00 – 9:30	prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić
	Efficiency of TiO ₂ Catalyst Supported on Modified Waste Fly Ash in Photodegradation of Reactive Red 45
9:30 – 10:00	diskusija i prijedlog daljnjeg istraživanja
10:00 – 10:30	Vanja Gilja, mag. ing. oecoing.
	Study of Structure-Properties Relationship of TiO ₂ : Photodegradation of Azo Dyes, Catalyst Efficiency and Stability
10:30 – 11:00	diskusija i prijedlog daljnjeg istraživanja
11:00 – 11:30	doc. dr. sc. Ljerka Kratočil Krehula
	Fotokatalitičko djelovanje kompozitnih materijala polipirol/titanijev dioksid i polipirol/cinkov oksid
11:30 – 12:00	diskusija i prijedlog daljnjeg istraživanja
12:00 – 13:00	pauza za kavu ☕
13:00 – 13:30	dr. sc. Zvonimir Katančić
	Sinteza fotokatalitičkih nanokompozita poli(3,4-etilendioksitiofen)/TiO ₂ imobiliziranih na lebdećem pepelu i ispitivanje njihove učinkovitosti pod simuliranim sunčevim zračenjem
13:30 – 14:00	diskusija i prijedlog daljnjeg istraživanja
14:00 – 15:00	pauza za ručak 🍴
15:00 – 17:00	godišnji sastanak projekta
	Prijedlog projektnih aktivnosti za naredno projektno razdoblje

Utorak, 28. lipnja 2016.

SAŽECI



Postupci priprave, morfologija i primjena polianilina (PANI)

Mark Žic

Polianilin (PANI) je elektrovodljiv (u prisutnosti protona i protu-iona), te je vrlo stabilan i u kiselinama i u lužinama. PANI se može sintetizirati i kemijskim i elektrokemijskim putem. Međutim, svaki od navedenih načina sinteze ima svoje prednosti i nedostatke.

Kod elektrokemijske sinteze lakše je kontrolirati uvijete priprave kao što su: oksidacijsko stanje PANI pri kojem se odvija rast. Također, osim obaveznih protu-iona i protona, nije potrebno dodavati dodatne kemikalije tj. oksidanse. Prilikom kemijske sinteze PANI, osim protona i protu-iona potrebno je dodati i oksidans (npr. APS i/ili FeCl_3). No, prisustvo više iona u reakcijskoj otopini otežava praćenje reakcije. Prednost kemijske sinteze je i priprema veće količine PANI i/ili PANI kompozita.

Morfologija PANI ovisi o načinu priprave. Ukoliko se koristi elektrokemijska sinteza, morfologiju je moguće kontrolirati pomoću npr.: potencijala, pH i dodatka stranog monomera. Kod kemijske sinteze, morfologija će ovisiti o npr.: vremenu priprave, dodatku oksidansa i pH. Nakon što je PANI sintetiziran na elektrodi ili na npr. TiO_2 , njegova morfologija će ovisiti o uvjetima u otopini tj. ovisiti će npr. o oksidacijskom stanju PANI. Što je PANI više oksidiran, njegova morfologija će biti otvorenija.

PANI zbog svoje elektrovodljivosti, ima veliku primjenu u zaštiti čelika od korozije i u fotokatalizi. Kad je PANI u najstabilnijem oksidacijskom stanju (emeraldin) on omogućava „aktivnu“ zaštitu čelika od korozije. Ukoliko PANI koristimo u fotokatalizi (npr. PANI/TiO_2) i ukoliko je PANI u emeraldinskom obliku, on smanjuje učestalost rekombinacije parova elektron-šupljina, tj. odvodi nastale šupljine s TiO_2 .



Optimizacija fotokatalitičke aktivnosti fotokatalizatora otpadni lebdeći pepeo/TiO₂ u vodi onečišćenoj Reaktiv Red 45 bojilom

Igor Peternel, Anita Ptiček Siročić

Upravljanje tehnološkim otpadnim vodama podrazumijeva multidisciplinarni pristup i usuglašavanje sa sve strožom zakonskom regulativom Europske Unije. Kemijsko inženjerstvo u zaštiti okoliša ima vrlo značajnu ulogu u različitim metodama obrade industrijskih otpadnih voda, dizajnu procesa, istraživanju mehanizama i kinetike procesa. Organska onečišćivala u otpadnim vodama predstavljaju poseban problem zbog njihove toksičnosti, bioakumulacije te slabe biorazgradljivosti.

Cilj ovog rada je istraživanje prednosti koje nude napredne oksidacijske tehnologije kao destruktivne metode za obradu obojenih otpadnih voda opterećenih postojećim organskim onečišćivalima. Za razliku od klasičnih, ove se tehnologije ubrajaju u grupu nisko i bezotpadnih tehnologija obrade otpadnih voda, pa se njihovom primjenom smanjuje potreba za sekundarnom obradom. Istraživanja su provedena na modelnim otpadnim vodama koje sadrže organsko reaktivno bojilo C.I. Reactive Red 45, a ispitivana je efikasnost fotokatalize modificiranim TiO₂ fotokatalizatorom.

Određeni su optimalni uvjeti za maksimalnu razgradnju bojila u smislu obezbojenja i smanjenja vrijednosti ekološkog pokazatelja ukupnog organskog sadržaja. Također je ispitan i utjecaj početne koncentracije bojila na učinkovitost procesa. Na osnovu promjene kemijske i biološke potrošnje kisika može se zaključiti o biorazgradivosti zaostalih produkata.



Route Towards Designer Conjugated Polymers with Added Functionality in Their Optoelectronic Properties and Processability

Jadranka Travaš-Sejdić

Grafting of polymeric side chains onto conjugated polymer backbones provide a versatile route towards designer conjugated polymers with added functionality, tunability in their optoelectronic properties, processability and responsiveness to stimuli. In our previous work with charged brushes, we have demonstrated a potential-dependent switch [1,2]. In this presentation we will discuss polymeric brushes grafted from conductive polymer films which display dynamic surface switching dependent on either pH [3], or salt, temperature [4] and electrode potential. Such surfaces present novel and exiting biointerfaces with multiple control parameters, with a range of additional possible applications, such as in micro- and nanofluidics and chromatography separation.

[1] Y. Pei, J. Travas-Sejdic, and D. E. Williams, *Langmuir*, 2012, 28, 13241–13248

[2] Y. Pei, J. Travas-Sejdic, and D.E. Williams, *Langmuir*, 2012, 28, 8072–8083

[3] J. Malmström, M. K Nieuwoudt, L. Strover, A. Hackett, O. Laita, M. Brimble, D. E Williams, J. Travas-Sejdic, *Macromolecules*, 2013, 46, 4955–4965

[4] A. J. Hackett, J. Malmström, P. J. Molino, J. E. Gautrot, H. Zhang, M. J. Higgins, G. G. Wallace, D. E. Williams and J. Travas-Sejdic, *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3 9285 – 9294



Efficiency of TiO_2 Catalyst Supported on Modified Waste Fly Ash in Photodegradation of Reactive Red 45

Zlata Hrnjak-Murčić

The photodegradation of RR45 azo dye in aqueous solution using waste fly ash supported titanium dioxide (TiO_2 /fly ash) was investigated. The fly ash (FA0) has been subjected to chemical treatment with HCl to change the porous structure. The initial material after modification revealed different increase of surface area and pore volume depending on type of modification. The sample with highest specific surface was further used to TiO_2 /fly ash composite preparation by immobilization of TiO_2 on solid waste fly ash using mechanical mixing and sol-gel method. To perform accurate characterization of modified fly ash and composite samples FA/ TiO_2 ; BET method, X-ray, SEM, UV/Vis and FTIR were used. For validation of the photocatalytic degradation of RR 45 azo dye, as well as stability and reuse of studied photocatalysts, multiple adsorption and photocatalysis processes were performed. The results of photocatalytic activity test confirmed that obtained structure of fly ash after modification strongly affects the supported TiO_2 efficiency since the rate and degree of degradation of RR45 vary with different type of modification of fly ash up to 10%. It was found that RR45 could be successfully removed from water by FA1/16-TiB composite photocatalyst since the 80% decolourization of RR45 in 60 minutes and 95.8% in 90 minutes was achieved with UVA irradiation.



Fotokatalitičko djelovanje kompozitnih materijala polipirol/titanijev dioksid i polipirol/cinkov oksid

Ljerka Kratofil Krehula

Provedena je sinteza i karakterizacija kompozita vodljivog polimera polipirola s titanijevim dioksidom (PPy/TiO₂) te polipirola s cinkovim oksidom (PPy/ZnO) s ciljem dobivanja kompozita fotoosjetljivih u vidljivom dijelu sunčeva spektra koji bi mogli poslužiti kao fotokatalizatori za razgradnju organskih onečišćenja u otpadnim vodama. Uzorci su pripremljeni polimerizacijom iz monomera pirola (PPy) u prisustvu TiO₂ ili ZnO te oksidansa željezova klorida (FeCl₃); uz omjer koncentracija monomera i oksidansa 1:1 te uz omjer PPy:TiO₂ i PPy:ZnO 1:100. Proces polimerizacije vođen je 90, 180 i 270 minuta.

Uzorci su karakterizirani infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR), UV-Vis spektroskopijom, rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) te pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Provedeno je ispitivanje njihove fotokatalitičke djelotvornosti u razgradnji organskog azo-bojila *Reactive Red 45* kao modelnog onečišćenja vode, na UV-A i vidljivom svjetlu. Provedeno je i određivanje ukupnog sadržaja organskog ugljika (TOC).

Iz rezultata fotokatalitičke razgradnje može se zaključiti da fotokatalitička učinkovitost kompozita PPy/TiO₂ raste s produljenjem vremena trajanja polimerizacije. Fotokatalizator PPy/TiO₂ 270 min pokazao je visoku učinkovitost razgradnje bojila pri UV-A, a posebno pri vidljivom svjetlu što se tumači mogućnošću apsorpcije vidljivog svjetla polimera polipirola, prisutnog u kompozitima PPy/TiO₂, koji onda aktivira TiO₂. Dakle, TiO₂ fotokatalizator u kombinaciji s vodljivim polimerom polipirolom, u obliku ovakvih kompozita, ima mogućnost primjene za razgradnju organskih onečišćenja i na vidljivom svjetlu. Fotokatalizator PPy/ZnO 270 min pokazao je visoku učinkovitost razgradnje bojila pri UV-A svjetlu, a ispitivanja njegove fotokatalitičke djelotvornosti pod vidljivim svjetlom su u tijeku.



Study of Structure-Properties Relationship of TiO_2 : Photodegradation of Azo Dyes, Catalyst Efficiency and Stability

Vanja Gilja

In this work the aim was to investigate the photocatalytic efficiency of synthesized TiO_2 in correlation with its structure and to establish its stability during photodegradation of azo dyes. As the photocatalytic activity of TiO_2 strongly depends on its crystalline structure and composition because of that the study of preparing conditions and post-treatments of the samples (calcined temperature, time and reactant concentration) are of crucial importance [1].

TiO_2 photocatalyst samples were prepared by sol-gel synthesis using tetra-n-butyl titanate ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) as the precursor with hydrochloric or acetic acid at three different temperatures (25°C , 85°C , 105°C). The obtained samples were calcined for 3 hours at 400°C , 500°C and 600°C . TiO_2 photocatalysts have been characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The influence of TiO_2 structure obtained by various synthesis conditions on the degradation efficiency of RR45 dyes under UV irradiation can be seen in Fig. 1.

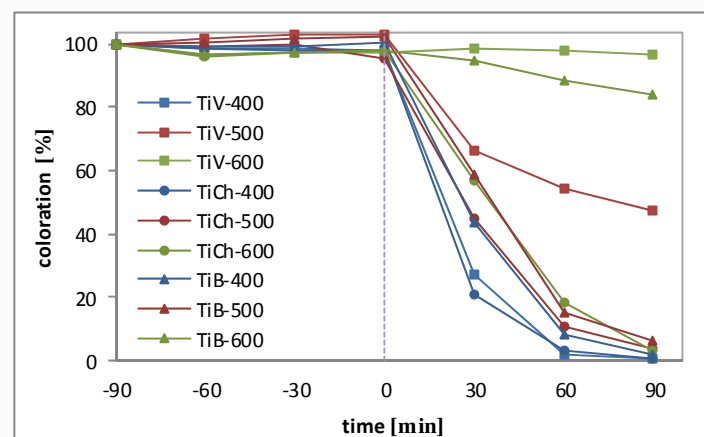


Fig.1. Coloration during adsorption and photocatalysis process of RR45 dye by TiO_2 photocatalyst.

All TiO_2 samples calcined at 400°C showed the best catalytic performance. The highest efficiency demonstrates TiB samples as the percentage of colouration was only 4% after 60 minutes, similar to P25 Degussa sample used as a reference. The results of TiB stability confirmed that it can be reused with activity loss of 30% after the fourth cycle.

[1] L. Yang, M. Zhang, S. Shi, J. Lv, X. Song, G. He, Z. Sun, *Nanoscale Res Lett.*, **9**(1), (2014) p. 621.



Sinteza fotokatalitičkih nanokompozita poli(3,4-etilendioksitiofen)/TiO₂ imobiliziranih na lebdećem pepelu i ispitivanje njihove učinkovitosti pod simuliranim sunčevim zračenjem

Zvonimir Katančić

Titanijev dioksid je danas najčešće korišteni fotokatalizator, međutim, njegov nedostatak je što vidljivi dio sunčevog zračenja nema dovoljnu energiju da ga bi aktivirao već se on može aktivirati samo pod djelovanjem UV svjetla. Kako bi se povećala aktivnost TiO₂ u vidljivom dijelu spektra sintetiziran je nanokompozit TiO₂ s elektrovodljivim polimerom poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT). S ciljem lakšeg uklanjanja nanočestica fotokatalizatora nakon fotokatalize, TiO₂ je imobiliziran na porozni nosač, modificirani lebdeći pepeo sol-gel metodom. Sinteza poli(3,4-etilendioksitiofen)/lebdeći pepeo-TiO₂ fotokatalizatora provedena je kemijskom oksidacijskom polimerizacijom 3,4-etilendioksitiofen (EDOT) monomera, uz korištenje dva različita oksidansa: amonijevog peroksidisulfata (APS) i željezovog(III) klorida (FeCl₃). Sintetizirani uzorci fotokatalizatora okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama (FTIR), rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD), termogravimetrijskom analizom (TGA), plinskom adsorpcijsko-desorpcijskom analizom i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Fotokatalitička učinkovitost nanokompozitnog fotokatalizatora ispitana je praćenjem razgradnje azo-bojila Reactive Red 45 (RR45) u simulatoru sunčevog zračenja. Pratilo se obezbojenje putem UV/Vis spektrofotometra te se mjerio ukupni organski ugljik (TOC).



Nabavljena oprema



Simulator Sunčeva zračenja Oriel Newport
(Osram XBO 450W lampa)



Uređaj za dobivanje ultračiste vode
Milipore Direct-Q 3



Sinteza vodljivih polimera



Aparatura za sintezu PEDOT



Sinteza kompozita PANI/TiO₂



Fotokatalitička razgradnja bojila



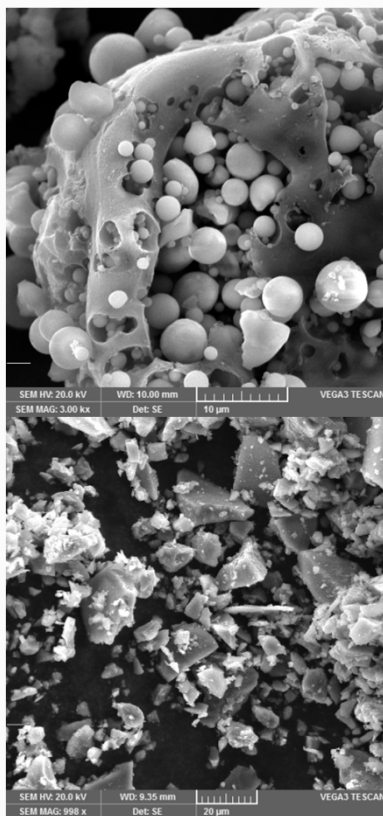
Fotokatalitička razgradnja bojila
RR45 pomoću TiO_2
fotokatalizatora imobiliziranog na
lebdećem pepelu (FA)



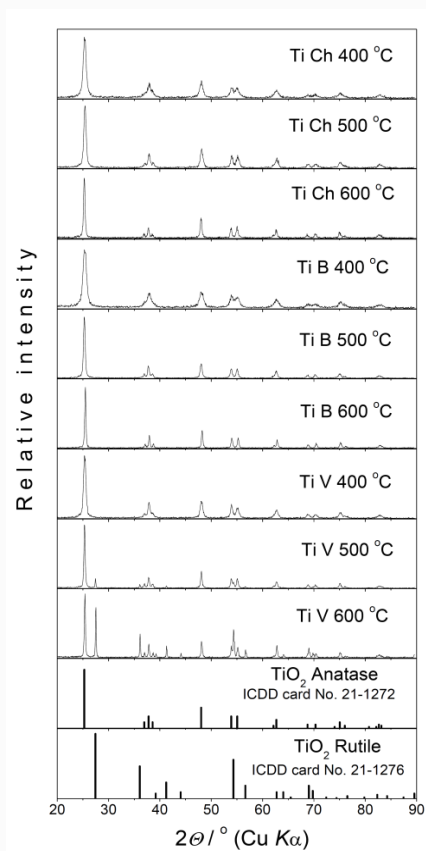
Fotokatalitička razgradnja bojila
RR45 pomoću PANI/TiO_2
fotokatalizatora na simulatoru
Sunčevog zračenja



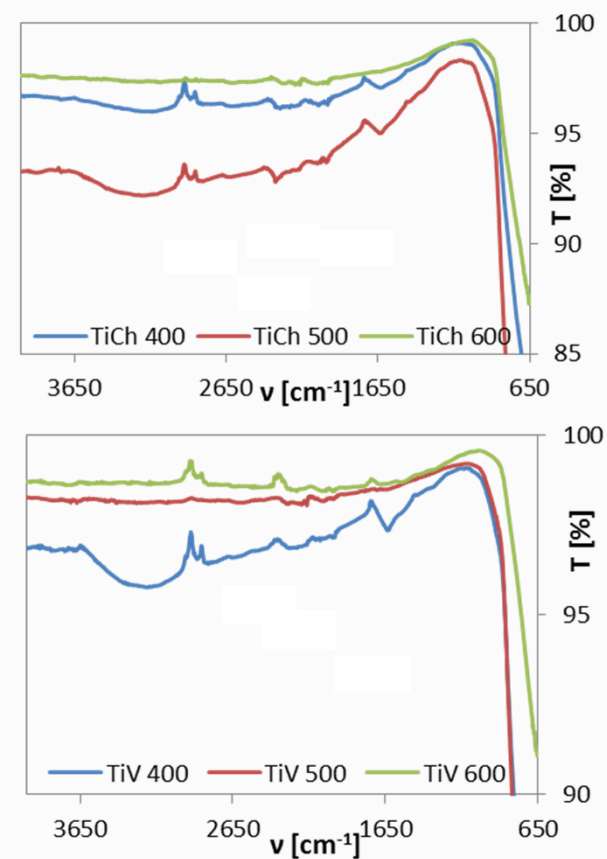
Metode karakterizacije



Skenirajuća elektronska mikroskopija
(SEM)



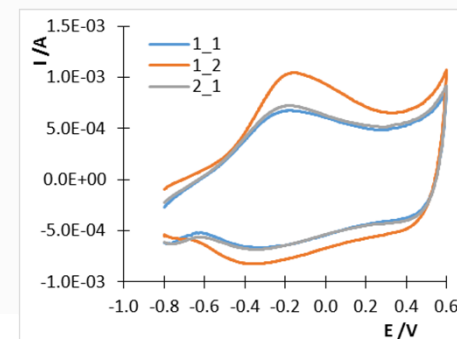
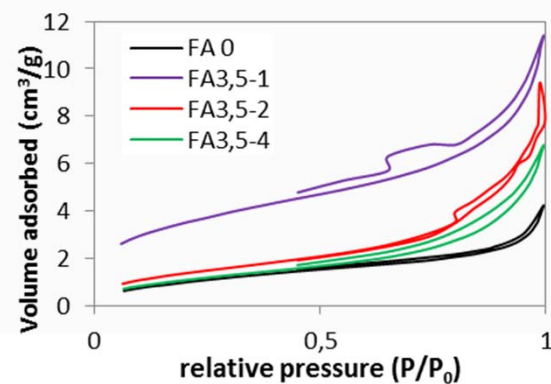
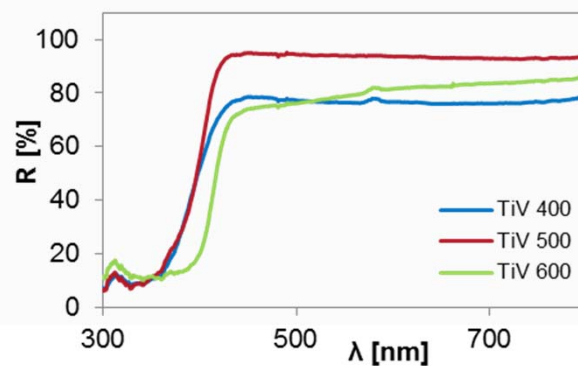
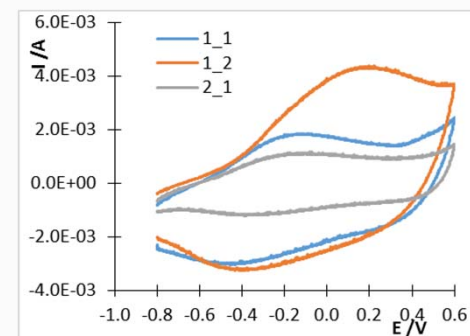
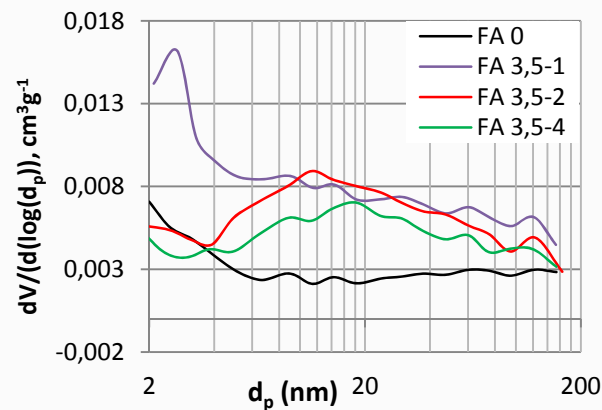
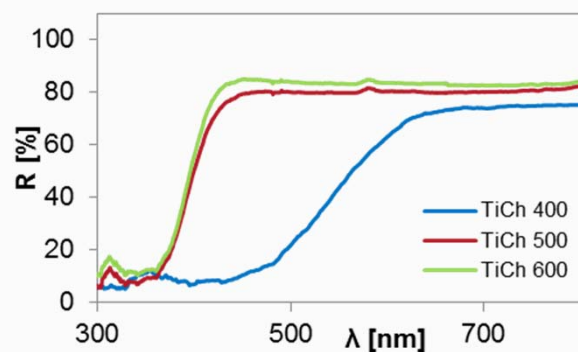
Rendgenska difrakcijska analiza
(XRD)



Infracrvena spektroskopija
(FTIR)



Metode karakterizacije



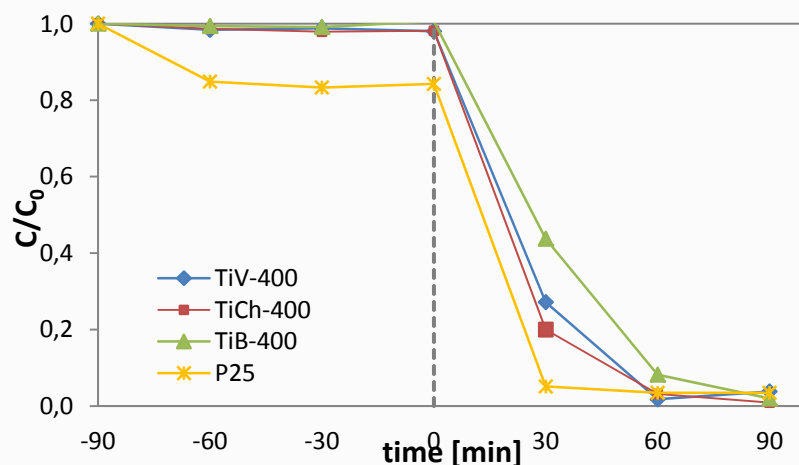
UV/Vis spektrofotometrija

Plinsko adsorpcijsko-desorpcijska analiza (BET)

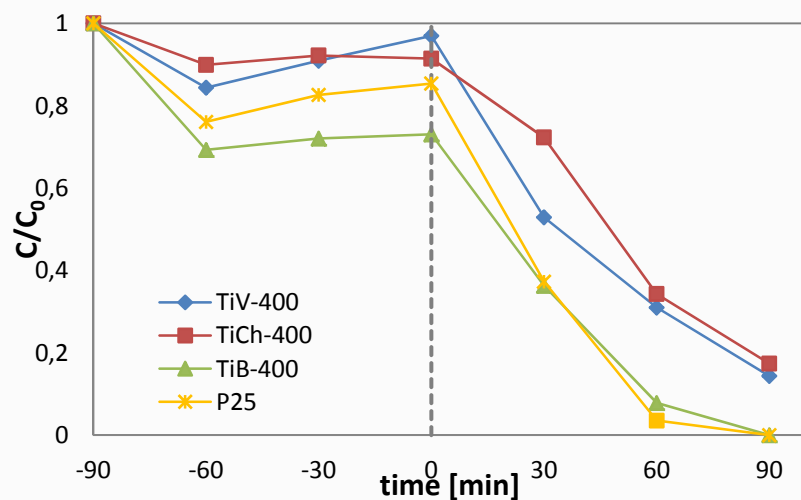
Ciklička voltametrija (CV)



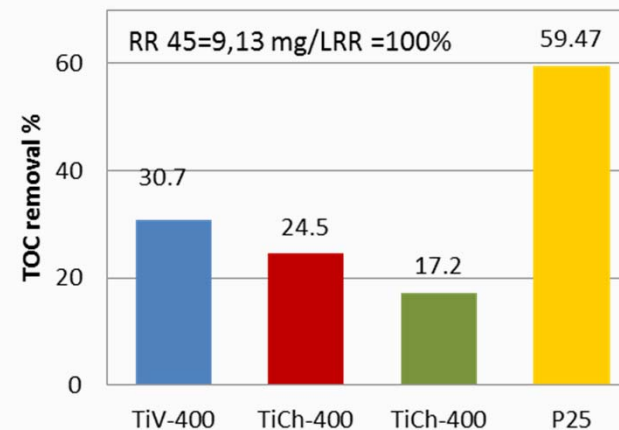
Fotokatalitička razgradnja RR45 I AB25 bojila



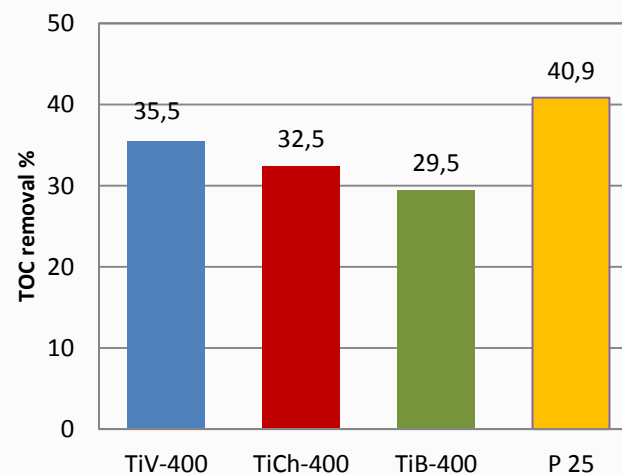
Concentration of removed RR45 dye during adsorption and photocatalysis processes with synthesized TiO_2 ; TiB, TiCh, TiV



Concentration of removed AB25 dye during adsorption and photocatalysis processes with synthesized TiO_2 ; TiB, TiCh, TiV



Percentage of TOC of removed RR 45 dye during photocatalytic degradation with synthesized TiB, TiCh, TiV and TiO_2



Percentage of TOC of removed AB25 dye during photocatalytic degradation with synthesized TiB, TiCh, TiV and TiO_2

1. RADIONICA DePoNPhoto
održava se u sklopu provedbe Projekta **IP-11-2013-5092**

