



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije



OBRANA TEME DOKTORSKOG RADA

**Razvoj polimernih nanokompozitnih fotokatalizatora
za pročišćavanje otpadnih voda**

Mentor: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Doktorand: Vanja Gilja, mag. ing. oecoing.

Zagreb, veljača 2016.



Otpadne vode



razvoj
industrije

+



povećanje broja
stanovnika



= otpadne vode

- industrijske i komunalne otpadne vode → organska onečišćivala
(pesticidi, farmaceutici, bojila)
- razvoj novih tehnologija za obradu voda → ekološki prihvatljive, jeftine,
učinkovite

Napredni oksidacijski procesi

- koriste kemijsku, mehaničku, električnu ili energija zračenja

➤ nastaju **•OH radikali**:

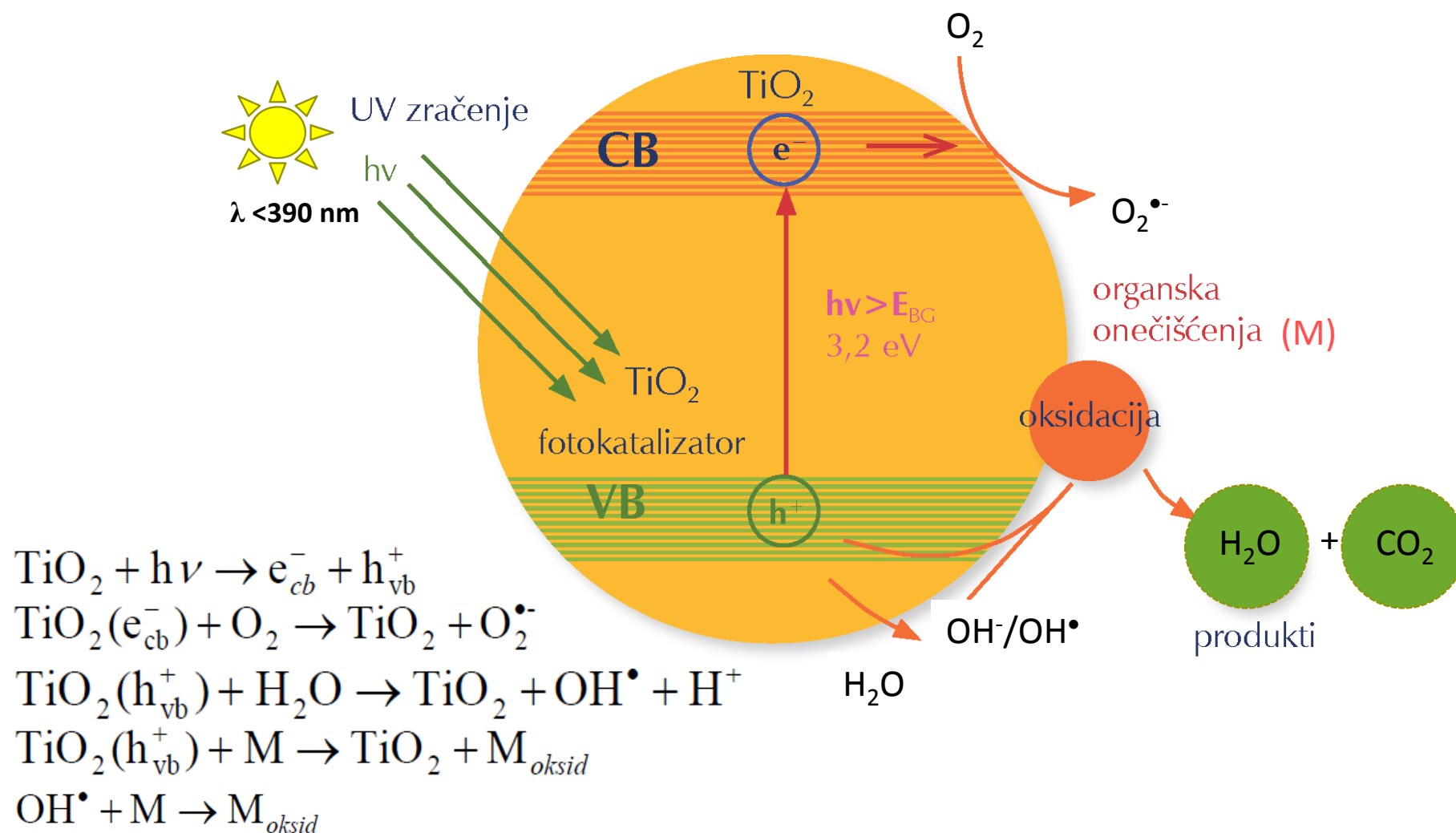
- veliki oksidacijski potencijal (2,80 V)
- vrlo reaktivni, neselektivni
- mineralizacija organskog onečišćenja (H_2O , CO_2)

Heterogena fotokataliza

- razgradnje onečišćenja pomoću fotokatalizatora i svjetla
 - metalni oksidi (**TiO_2** , **ZnO** , WO_3 , Fe_2O_3) - anorganski **poluvodiči**

ZnO i TiO_2 - netoksični, jeftini, kemijski stabilni, fotokatalitički aktivni u ultraljubičastom (UV) području Sunčevog svjetla

Fotokatalitički proces na TiO₂ katalizatoru



Aktivacija fotokatalizatora u Vis području

NEDOSTATAK

aktivan u **UV području** →
(3-5% ukupnog Sunčevog zračenja)

CILJ

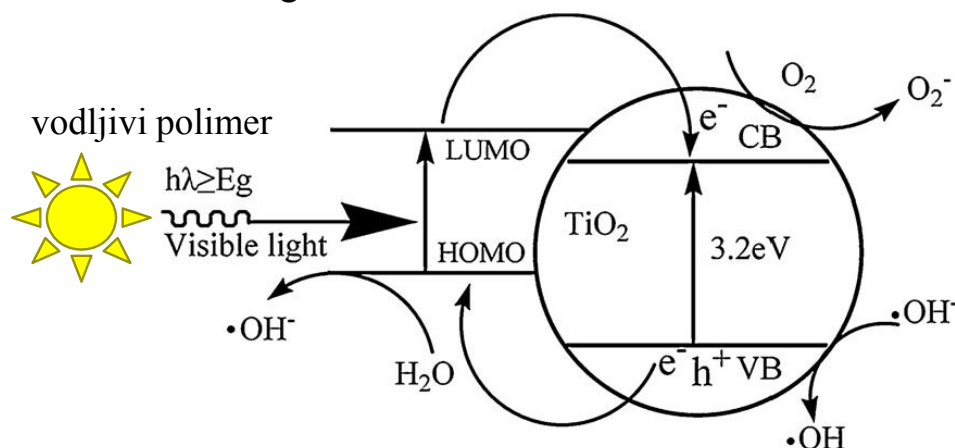
proširiti aktivnost u **Vis područje**
(390-760 nm)

Metode aktivacije fotokatalizatora:

1. dopiranje prijelaznim ili plemenitim metalima (Ni, Fe, Ru, Pd)
2. aktivacija površine pigmentima
3. primjena višekomponentnih materijala
4. **aktivacija vodljivim polimerima** (polianilin, polipirol)

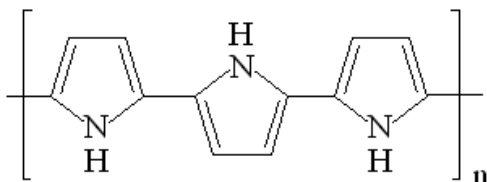
Aktivacija fotokatalizatora vodljivim polimerom

- vodljivi polimer: nižja E_g od TiO_2/ZnO $\longrightarrow$ fotosenzibilni (Vis područje)

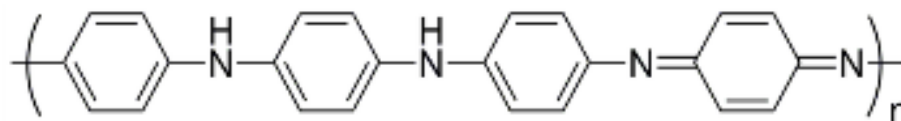


- konjugirani organski polimeri, elektrovodljivi

Polipirol (PPy)



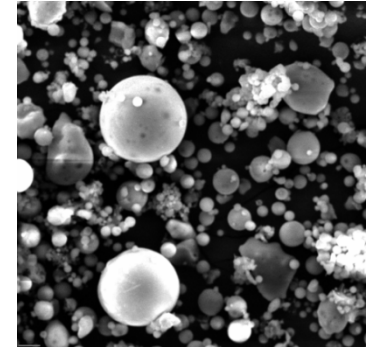
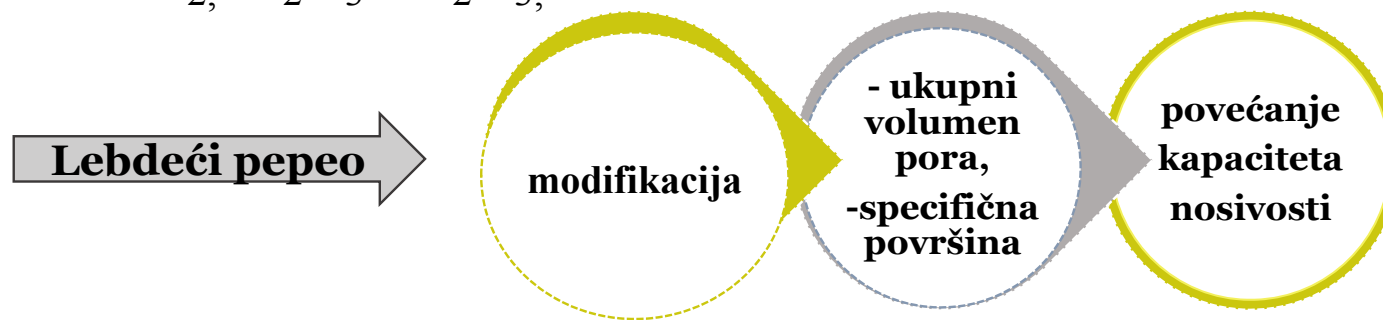
Polianin (PANI)



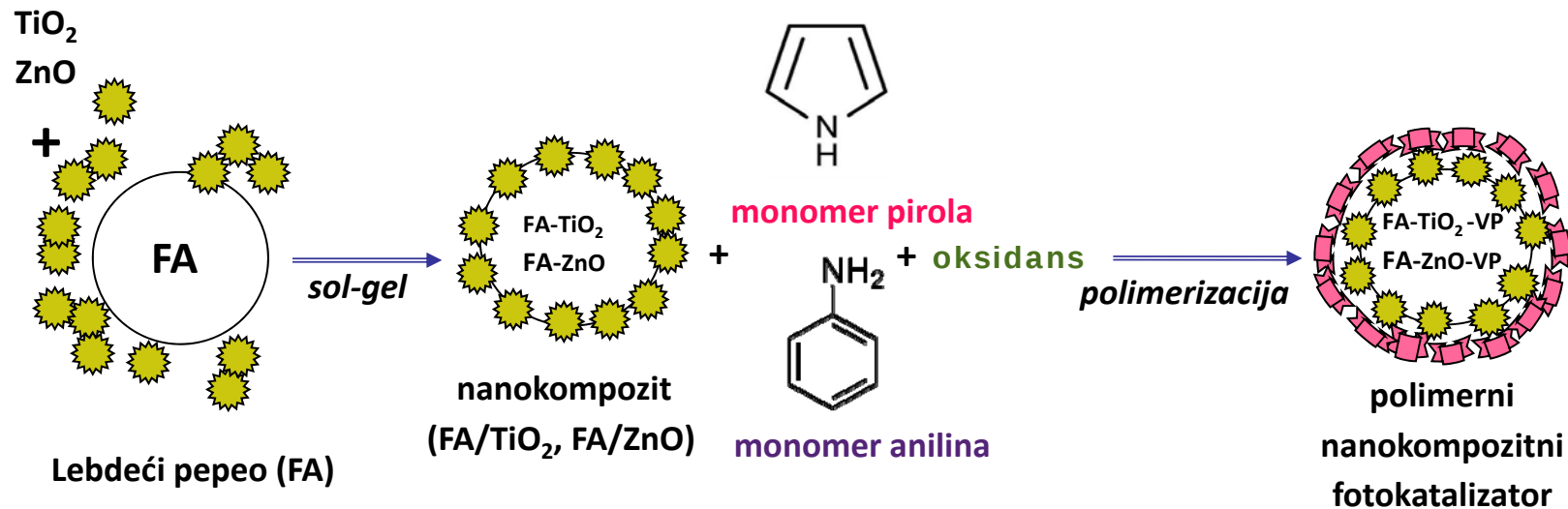
Lebdeći pepeo (FA)

nosač fotokatalizatora → **lakše izdvajanje iz reakcijske smjese**

- spaljivanje ugljena u termoelektranama
- homogeni **otpadni material**
- sastav: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , ...



Priprema polimernog nanokompozitnog fotokatalizatora



- imobilizacija fotokatalizatora (TiO_2/ZnO) na čestice lebdećeg pepela
- in-situ sinteza vodljivog polimera i nanokompozita (FA/ TiO_2 , FA/ ZnO)

Cilj

Razvoj nanokompozitnih fotokatalizatora na osnovi vodljivih polimera (polipirola, polianilina) te TiO_2 i ZnO za pročišćavanje otpadnih voda.

Djelotvornost nanokompozitnog fotokatalizatora s proširenim fotokatalitičkim djelovanjem u vidljivom djelu Sunčevog zračenja ispitat će se na modelnim organskim onečišćivalima pod utjecajem simuliranog Sunčevog zračenja.

Hipoteza

Modificiranjem uvjeta sinteze dobit će se odgovarajuća struktura vodljivog polimera. U nanokompozitnom fotokatalizatoru (vodljivi polimer/TiO₂ ili ZnO) takvi vodljivi polimeri uspješno će aktivirati fotokatalizator TiO₂ ili ZnO u vidljivom dijelu svjetla koje je veće valne duljine, a niže energije od UV svjetla.

Očekivani znanstveni doprinos

1. **Razvoj polimernih nanokompozitnih fotokatalizatora za pročišćavanje otpadnih voda.**
2. **Aktivacija fotokatalizatora u vidljivom dijelu Sunčevog zračenja** većih valnih duljina i nižih energija od UV svjetla.
3. **Učinkovito uklanjanje nanokompozitnih fotkatalizatora** nakon fotokatalitičkog procesa.

Metodologija rada

modifikacija leblećeg pepela	• vrijeme tretiranja • vrsta kiselina • koncentracija kiselina	Metode karakterizacije	BET metoda Sastav i struktura: XRD, SEM
sinteza TiO₂ i ZnO	• sol-gel sinteza • vrijeme kalciniranja		UV/Vis spektrofotometrija Sastav i struktura: XRD, SEM
sinteza PANI i PPy	• vrijeme sinteze • temperatura • konc. monomer/oksidans • (FeCl₃, APS)		CV, el. vodljivost, UV/Vis spektrofotometrija Sastav i struktura: XRD, SEM

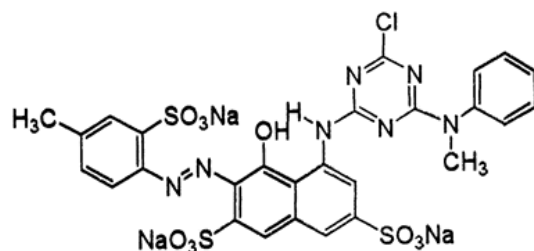
Metodologija rada

Polimerni nanokompozitni fotokatalizator

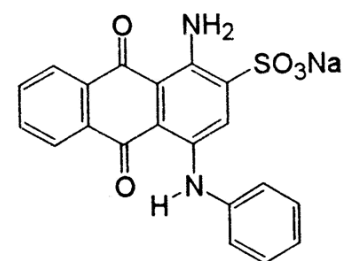
- Sastav i struktura: **XRD, SEM**
- Fotokatalitička aktivnost: **UV/VIS spektrofotometrija**
- Parametri kvalitete vode: **TOC, KPK, BPK5, toksičnost (*Vibrio fischeri*)**

optimalni uvjeti fotkatalize (RR 45 i AB 25)

- **koncentracija bojila,**
- **pH** vrijednost vodene disperzije,
- **kinetika** procesa, **stabilnost fotokatalizatora**
- simulirano sunčevo zračenje



Reactive red 45 (RR 45)

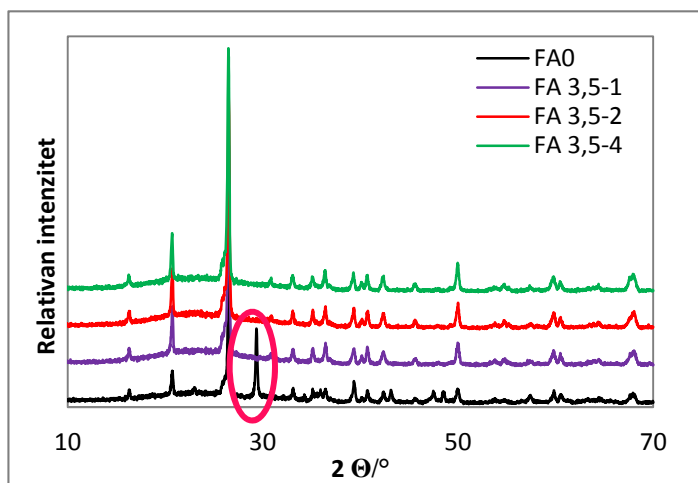


Acid blue 25 (AB 25)

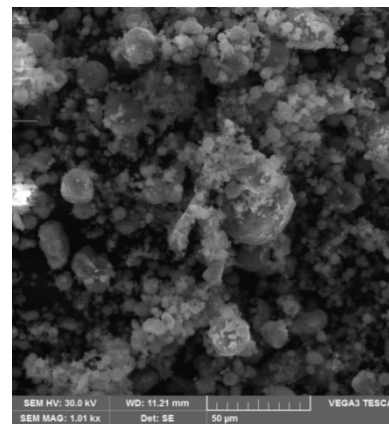
Preliminarna istraživanja

Modifikacija lebdečeg pepela

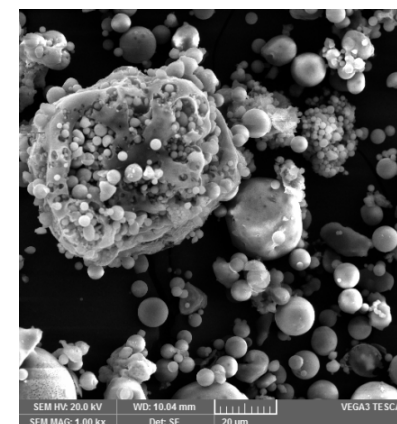
- lebdeći pepeo tretiran 3,5 M HCl (1, 2 i 4 dana)



Difraktogram modificiranog lebdečeg pepela



FA0 (1000x)



FA3,5-1 (1000x)

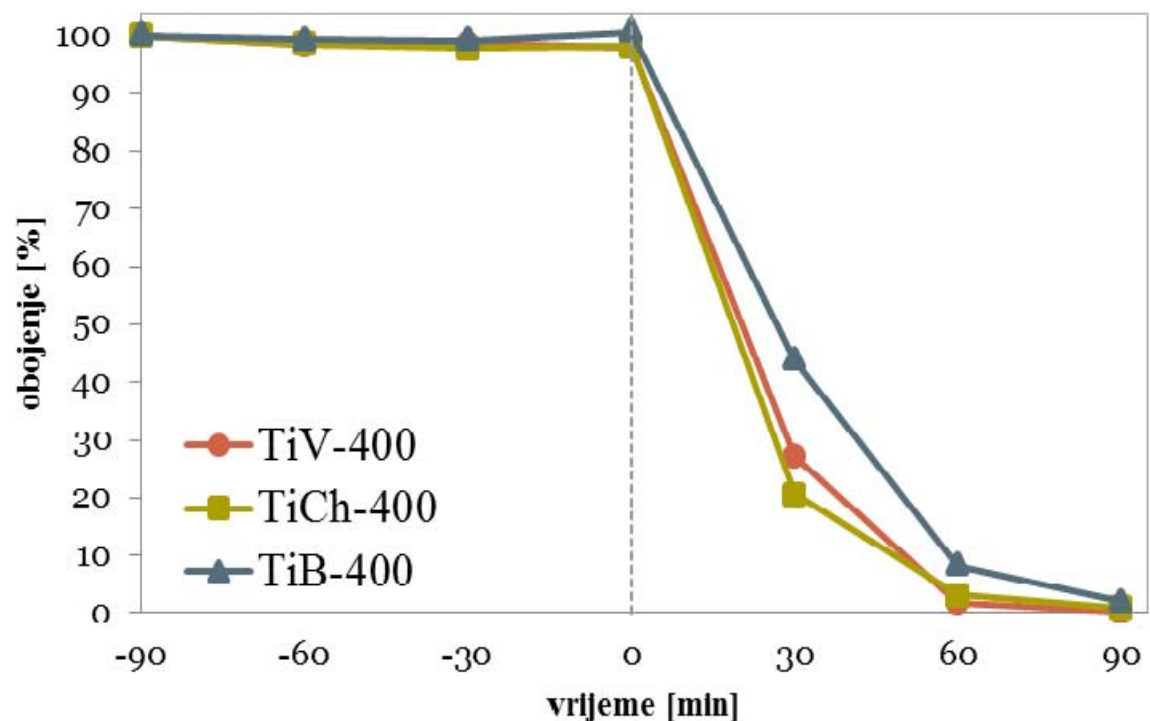
SEM mikrofotografije nemodificiranog i modificiranog lebdečeg pepela

Naziv uzorka	Specifična površina (BET) m ² /g	Ukupni volumen pora cm ³ /g
FA-0	3,9310	6,312 x 10 ⁻³
FA3,5-1	12,8021	16,12 x 10⁻³
FA3,5-2	4,7412	14,819 x 10 ⁻³
FA3,5-4	3,7481	10,102 x 10 ⁻³

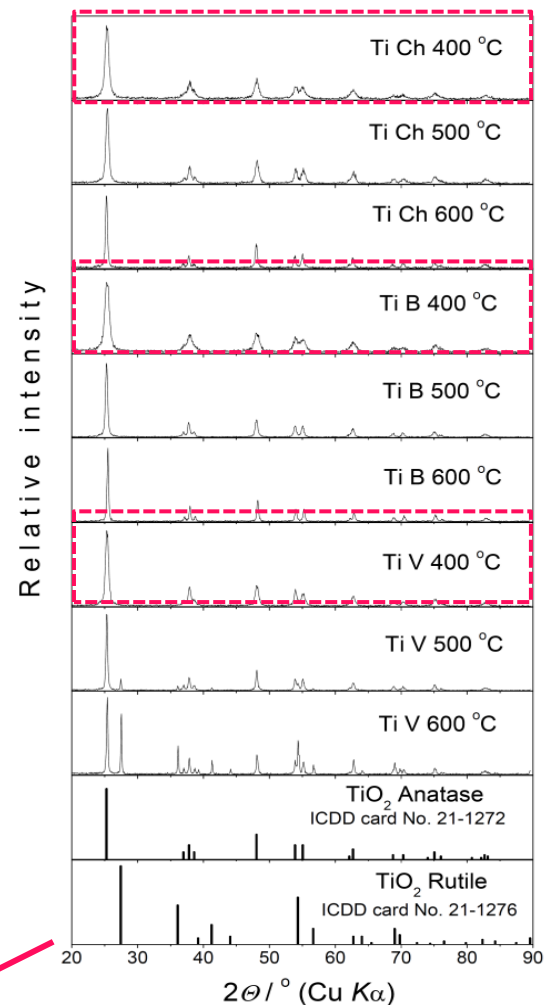
Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiza uzoraka; povećanje specifične površine i ukupnog volumena pora

Sol-gel sinteza TiO_2

- tri različite sol-gel sinteze TiO_2 , kalcinacija (400, 500 i 600 °C)



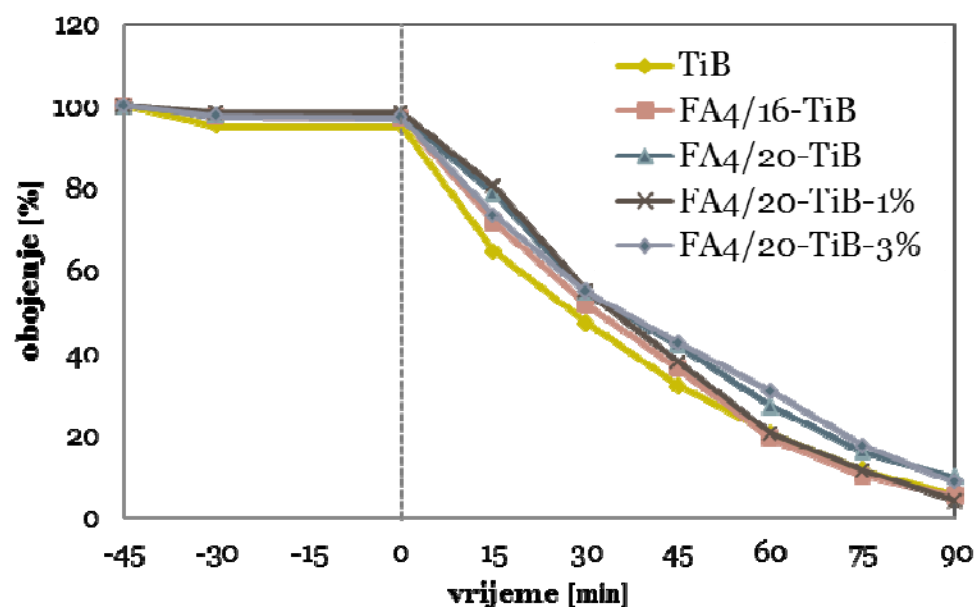
Smanjenje postotka obojenja ovisno o vremenu fotokatalitičke razgradnja bojila RR 45 uz primjenu TiO_2



Difraktogrami sintetiziranih uzoraka TiO_2 kalciniranih na 400, 500 i 600 °C

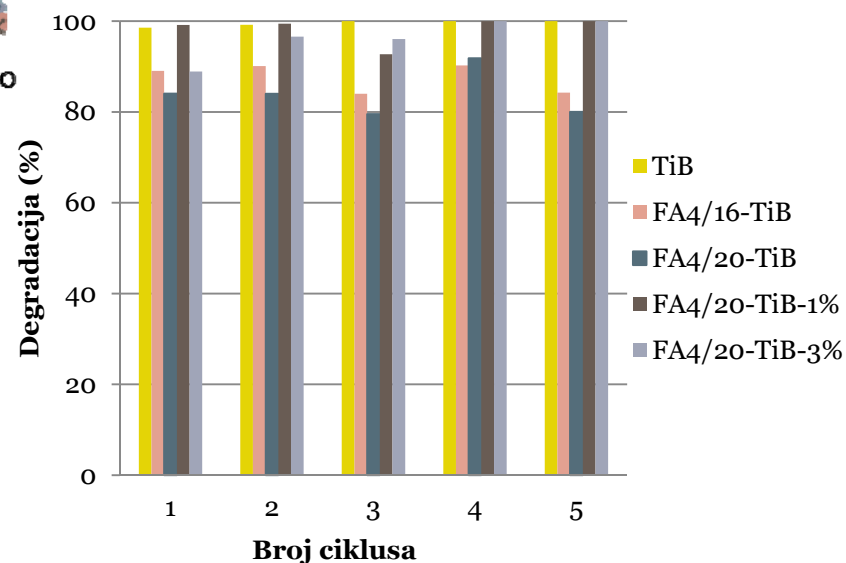
Razvoj polimernih nanokompozitnih fotokatalizatora za pročišćavanje otpadnih voda

Priprema nanokompozita TiO_2/FA



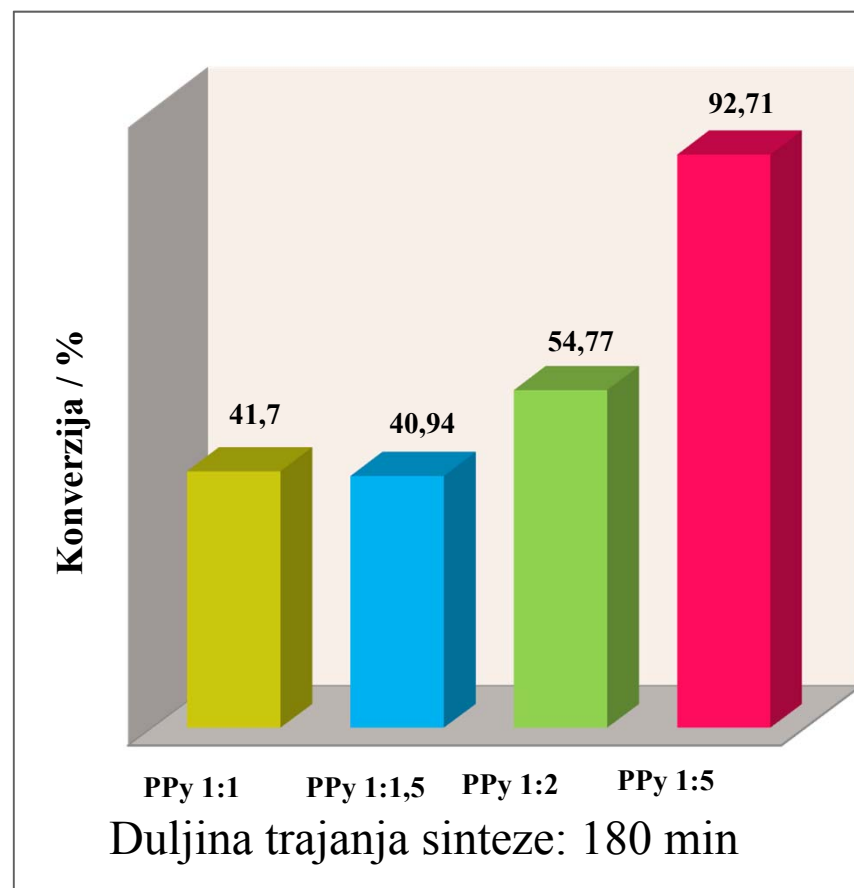
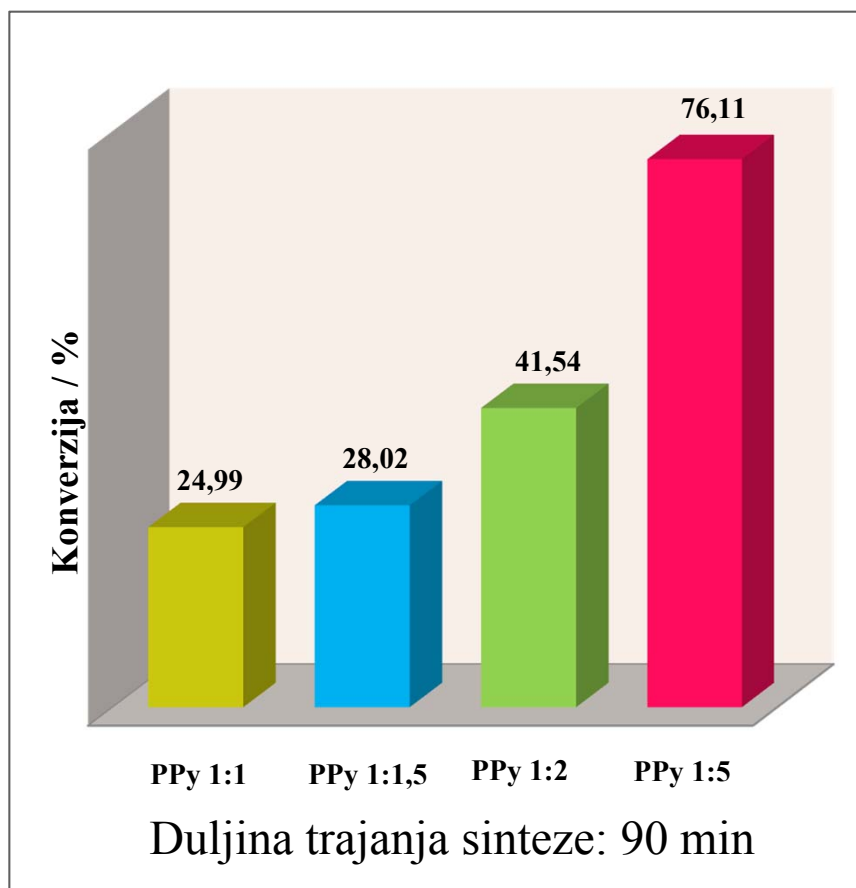
Smanjenje postotka obojenja ovisno o vremenu fotokatalitičke razgradnje bojila RR 45 uz primjenu TiO_2/FA nanokompozita

Ispitivanje stabilnosti fotokatalizatora provedbom 5 ciklusa fotokatalize



Sinteza polipirola

- konverzija monomera pirola – omjer monomer/oksidans, duljina trajanja sinteze



Literatura

- [1] D. E. Vidal-Dorsch, S. M. Bay, K. Maruya, S. A. Snyder, R. A. Trenholm, B. J. Vanderford, Contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents and marine receiving water, *Environ. Toxicol. Chem.* 31 (2012) 2674-2682.
- [2] C. C. A. Loures, M. A. K. Alcântara, H. J. Izário Filho, A. C. S. C. Teixeira, Advanced oxidative degradation processes: fundamentals and applications, *Int. Rev. Phys. Chem. Eng.* 5 (2013).
- [3] A. O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications, *Catalysts* 3 (2013) 189-218.
- [4] U. G. Akpan, B. H. Hameed, The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts, *Appl Catal a-Gen* 375 (2010) 1-11.
- [5] S. Ghosh, N. A. Kouame, L. Ramos, S. Remita, A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, P. Beaunier, F. Goubard, P. H. Aubert, H. Remita, Conducting polymer nanostructures for photocatalysis under visible light, *Nat. Mater.* 14 (2015) 505-511.
- [6] A. S. Oliveira, E. M. Saggioro, T. Pavesi, Solar photochemistry for environmental remediation – advanced oxidation processes for industrial wastewater treatment, u S. Satyen (ur.), *Molecular Photochemistry - Various Aspects*, InTech, 2012, str. 294.
- [7] P. Kannusamy, T. Sivalingam, Chitosan-ZnO/polyaniline hybrid composites: Polymerization of aniline with chitosan-ZnO for better thermal and electrical property, *Polym. Degrad. Stabil.*, 98 (2013) 988-996.
- [8] B. Shahmoradi, K. Byrappa, A. Maleki, Surface modification of ZnO and TiO₂ nanoparticles under mild hydrothermal conditions, *Mater. Sci. Eng., A* 3 (2013) 50-56.
- [9] O. Sheikhejad-Bishe, F. Zhao, A. Rajabtabar-Darvishi, E. Khodadad, Y. D. Huang, Precursor and reaction time effects in evaluation of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles synthesized via low temperature, *Int. J. Electrochem. Sc* 9 (2014) 3068-3077.

Razvoj polimernih nanokompozitnih fotokatalizatora za pročiščavanje odpadnih voda

Hvala na pozornosti!