

Istraživački projekt IP-11-2013-5092

DePoNPhoto

DEVELOPMENT OF PHOTOCATALYTIC POLYMER NANOCOMPOSITES FOR WASTEWATER TREATMENT

Razvoj fotokatalitičkih polimernih nanokompozita za obradu otpadnih voda

- ❖ Projekt je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost razdoblje trajanja: 4 godine (1. rujna 2014.-31. kolovoza 2018.)

Cilj projekta

- ❖ **Razvoj novih polimernih nanokompozita s proširenim fotokatalitičkim djelovanjem pomaknutim k vidljivom području UV/Vis spektra sunčeva zračenja za pročišćavanje voda.**

IDEJA PROJEKTA

- ❖ to exploit the sensitizing capacities of conducting polymers
- ❖ with metal oxide nanoparticles to produce nanocomposites with enhanced photocatalytic activities

- ❖ to increase degradation rate of water pollutants under UV/Vis (sunlight) irradiation.

❖ Sinteza organsko / anorganskog hibridnog materijala

✓ Anorganski poluvodiči

- metalni oksidi: TiO_2 , ZnO

✓ Organski vodljivi polimeri

- polianilin, polipiroi i PEDOT

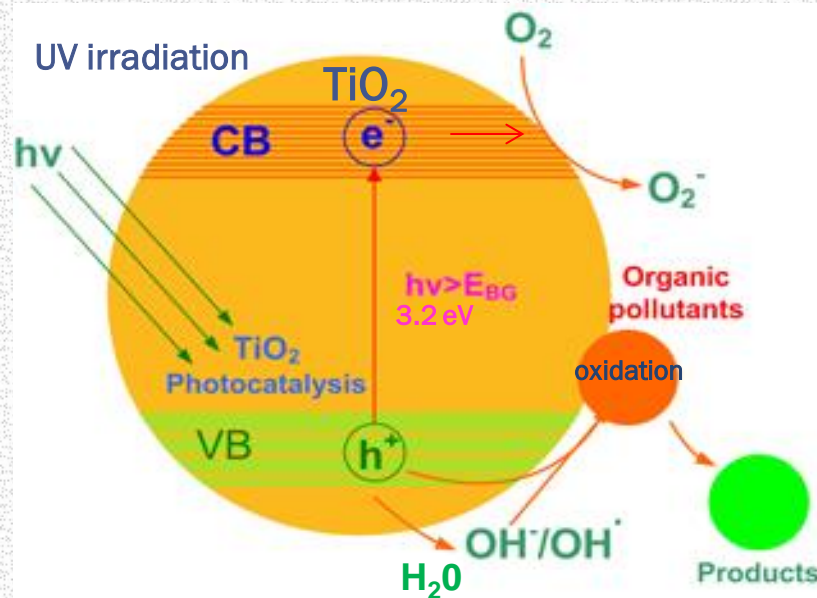
❖ Sinergističko i komplementarno svojstvo

➤ Rezultat

- uklanjanje organskih bojila - onečišćenja iz otpadnih voda

IDEJA PROJEKTA

☐ TiO_2 fotokatalizator



Nastali

- **hidroksil radikali** - oksidansi
- visoke oksidacijske moći
- gotovo potpuno **razgrađuju** i teško razgradljive **organske spojeve** u **vodu i CO_2** (mineralizacija)

IDEJA PROJEKTA

❖ PROBLEM

- ❖ Sunčevo zračenje sadrži:
5 % UV ukupnog zračenja
50% Vis ukupnog zračenja

❖ PROBLEM

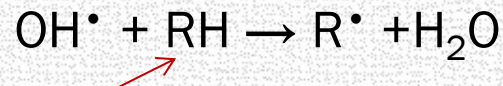
- ❖ energija Vis zračenja nije dovoljna da omogući prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, **nema oksidacije**

❖ RJEŠENJE

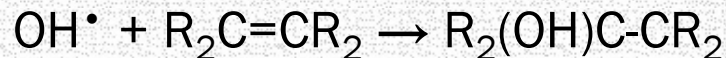
- ❖ TiO₂ + dopiranje (CP) + Vis = **oksidacija** (razgradnja) azobojila

• Reakcije hidroksilnih radikala - u vodenom mediju

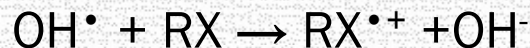
- **oduzimanje** vodikovog atoma – nastaje organski slobodni radikal i voda



- elektrofилна **adicija** na dvostruku ili trostruku vezu



- **prijelaz elektrona** – nastaju ioni višeg stupnja valencije, ili atom ili pak slobodni radikal



- **interakcija** radikala – međusobno reagiraju dva slična ili ista radikala



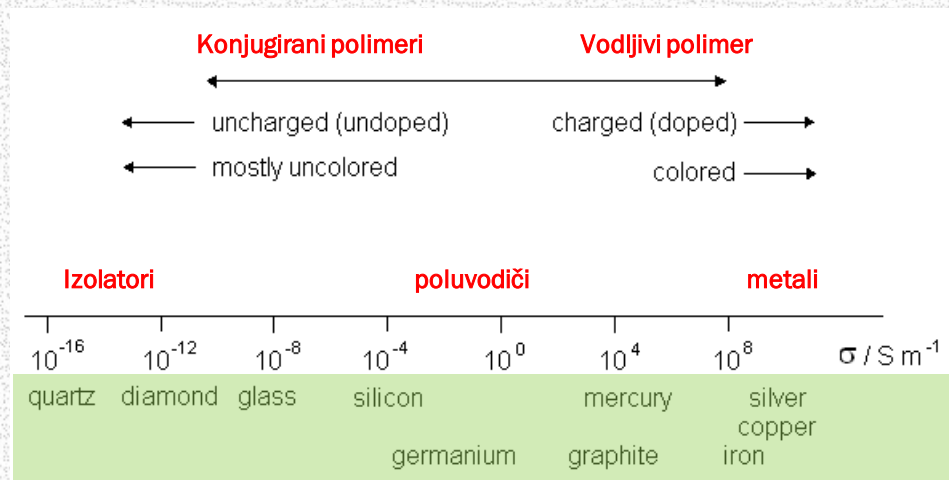
- Dopiranje molekule TiO₂ vodljivim polimerom, koji je također fotosenzibilan, predstavlja drugi, noviji pristup njegova aktiviranja.

IDEJA PROJEKTA

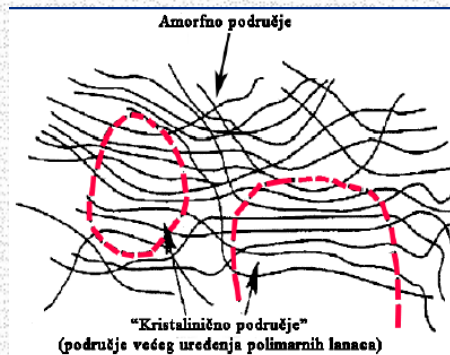
- ❖ Svojstvo vodljivosti posljedica je njihove strukture budući da su oni konjugirani polimeri (izmjenične jednostruke i dvostruke veze)
- ❖ Dopiranjem se mijenja struktura, nastaje amorfno - kristalinična, posljedica je vodljivost
- ❖ oksidacijsko dopiranje p-tip dopiranja
- ❖ redukcijsko dopiranje n- tip dopiranja

❖ Vodljivi polimeri (CP)

- CP su organski polimeri sa svojstvom elektrovodljivosti



Usporedba vodljivosti konjugiranih polimera s vodljivošću metala i poluvodiča



naboj se može gibati između "kristaliničnih" područja, a kroz amorfno područje samo preskocima po lokaliziranim stanjima na lancu i između lanaca.

IDEJA PROJEKTA

- ❖ Dopiranjem mijenja se struktura polimera nastaje
- ❖ amorfna matrica s kristaliničnim područjima
- ❖ **ovisno o dopiranju** konjugirani polimeri mogu se nalaziti u
- ❖ **izolatorskom**,
- ❖ **poluvodičkom** ili u
- ❖ **metalnom** području vodljivosti
- ❖ Dopiranje funkcijskim protonskim kiselinama, jodom, ...

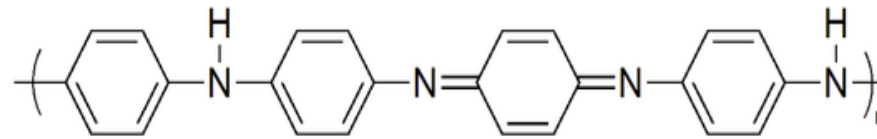
❖ Vodljivi polimeri

- ❖ Apsorpcijom svjetla CP se aktivira i injektira elektron u vodljivu vrpcu TiO_2 .
- ❖ TiO_2 tako postaje aktivan i započinje proces oksidacije, tj. proces nastajanja hidroksi radikala koji zatim započinju proces razgradnje organskog onečišćenja.
- ❖ Prednost CP je u tome što im je moguće prilagoditi kemijska, fizikalna, optička svojstva prema primjeni.
- ❖ Čak i kod vrlo niskog dopiranja (<1%), električna vodljivost povećava se i za nekoliko puta.
- ❖ Unatoč intenzivnim istraživanjima, odnos **struktura - vodljivost** još uvijek slabo je razumljiv.
- ❖ pretpostavlja se da vodljivost raste s višim stupnjem kristalnosti
- ❖ no, to nije potvrđeno za PANI već samo za PEDOT koji je uglavnom amorfan.

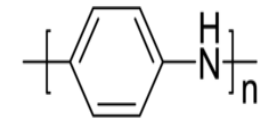
IDEJA PROJEKTA

- ❖ Istraživanje će se provesti s **3 različita vodljiva polimera (CP)**:

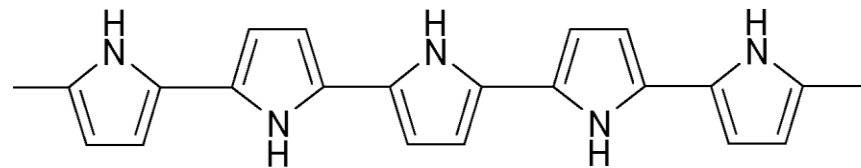
❖ Vodljivi polimeri



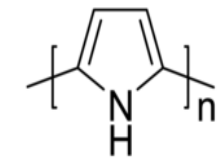
Polyaniline PANI



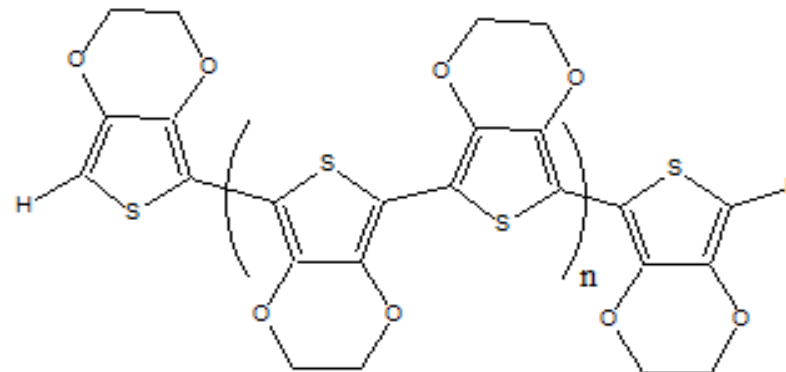
ponavlj. jedinica



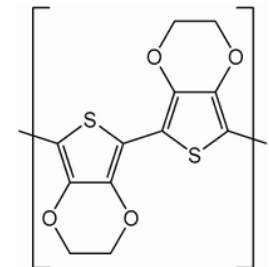
Polypyrrole PPY



ponavlj. jedinica



Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene), PEDOT

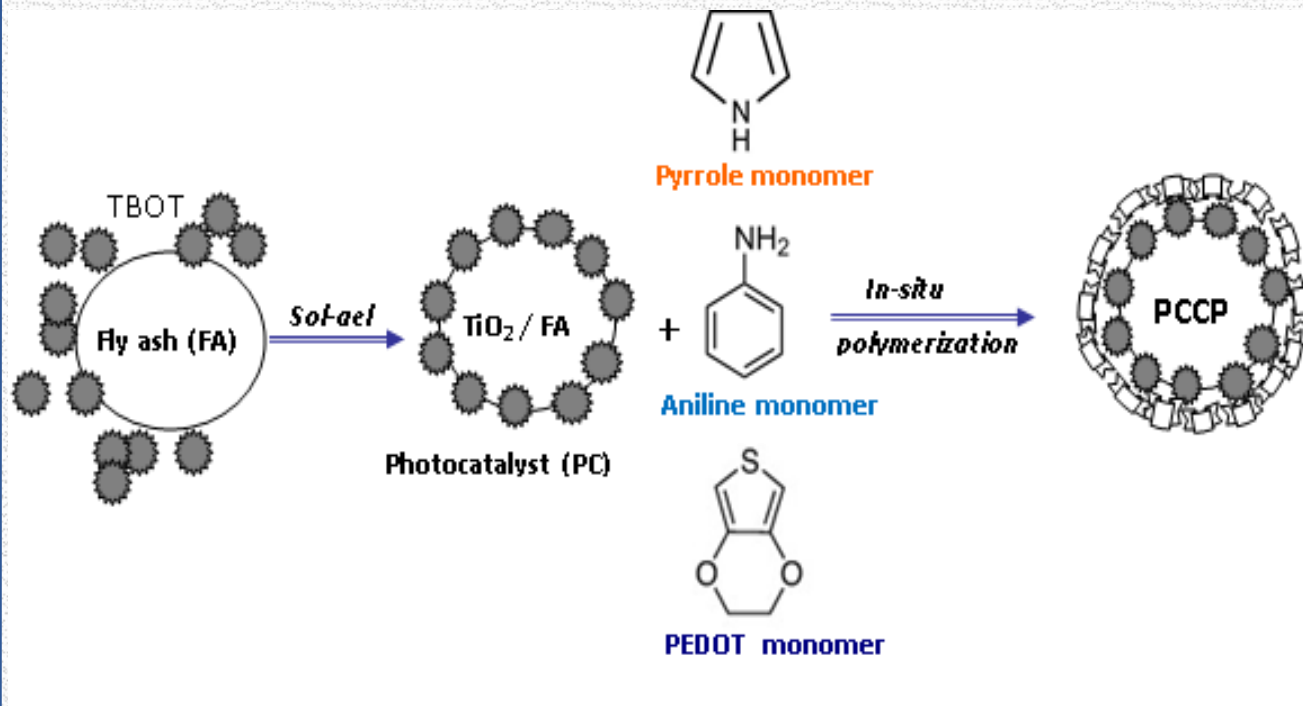


ponavlj. jedinica

REZULTAT PROJEKTA

- ❖ Sinteza
- ❖ organsko / anorganskog
- ❖ fotokatalizatora,
- ❖ tj. polimernog nanokompozita
- ❖ s fotokatalitičkim djelovanjem u vidljivom području UV/Vis spektra sunčeva zračenja za pročišćavanje voda.

Modifikacija FA, sinteza TiO_2 , sinteza vodljivog polimera



Fotokatalizator (PCCP)

IZVOĐENJE PROJEKTA

❖ **Leteći pepeo (FA)**
otpad koji nastaje
spaljivanjem

▪ javlja se **problem**
njegova
zbrinjavanja

❖ **Leteći pepeo (FA)**

❖ **Silikat**

- ❖ $\text{SiO}_2 = 42,32 \%$
- ❖ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19,46\%$
- ❖ $\text{CaO} = 24,32 \%$
- ❖ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5,98\%$
- ❖ ...

❖ Modifikacija FA

▪ istražiti uvjete modifikacije, NaOH, HCl

....

▪ veličina čestica

▪ veličina volumena pora

✓ nosač nanočestica (TiO_2 , ZnO)

▪ PREDNOST

▪ efikasniji fotokatalitički proces

▪ efikasnije uklanjanje katalizatora

Cilj

- dobiti što manju veličinu čestica
- velike površine
- pore većeg volumena

IZVOĐENJE PROJEKTA

- ❖ TiO_2 se sastoji od 3 različite strukture:
- ❖ anatas, rutil i brukit.
- ❖ Anatas, kao i veličina njegovih kristala, utječu na fotokatalitičku aktivnost, tj. na intenzitet razgradnje (oksidacije) organskih onečišćenja u vodi.
- ❖ Utjecaj uvjeta i mehanizma sinteze na kemijsku i fizikalnu strukturu polimernih slojeva te povezati strukturu sa svojstvima vodljivih polimera.

❖ Sinteza TiO_2

- Istražiti različite uvjete sol-gel sinteze
- anatas struktura
- veličina kristala
- **Cilj** – veći udio anatas strukture
 - povećava fotokatalitičku aktivnost

❖ Sinteza vodljivog polimera

- Istražiti različite uvjete in-situ sinteze
- struktura \leftrightarrow zadovoljavajuća vodljivost
- **Cilj** – sinergističko djelovanje s TiO_2 , čime se povećava fotokatalitička aktivnost u Vis području

RADNI PLAN

❖ Kupnja

- Opreme, kemikalija, reaktora ...
- Servis i održavanje opreme

❖ Modifikacija FA

❖ Sinteza katalizatora

- sol-gel TiO_2 - FA
- Sol-gel ZnO - FA

❖ In-situ sinteza vodljivih polimera

- PANI/ TiO_2 -FA i PANI/ ZnO -FA
- PPy/ TiO_2 -FA i PPy/ ZnO -FA
- PEDOT/ TiO_2 -FA i PEDOT/ ZnO -FA

❖ Karakterizacija

- BET, XRD, SEM, FTIR, TGA,
- fotokatalitička aktivnost...

RADNI PLAN

❖ Diseminacija

- objavljivanje znanstvenih radova
- konferencije
 - domaće: SKIKI, SMLKI
 - međunarodne: MODEST, EPF (polimeri) i **AOTs** (za pročišćavanje voda)

✓ 2 radionice

- krajem 2 i 3 godine trajanja projekta
- prezentacija dobivenih rezultata

✓ Dolazak eksperta

- ✓ Prof. Travaš Sejdić (predviđena 2 dolaska)

RADNI PLAN

KUPNJA OPREME

❖ Zapošljavanje

- 1 doktoranda (4 godine, 2 +2)
- 1 postdoktoranda (1,5 do 2 godine)

• SOLAR SIMULATOR

- ❖ 120.000,00 kn
- ❖ 60.000,00 kn **DePoNPhoto**
- ❖ 60.000,00 kn **NanoWaP, doc. Hrvoje Kušić**

• MILIPOR - za pročišćavanje vode

- ❖ 60.000,00 kn DePoNPhoto

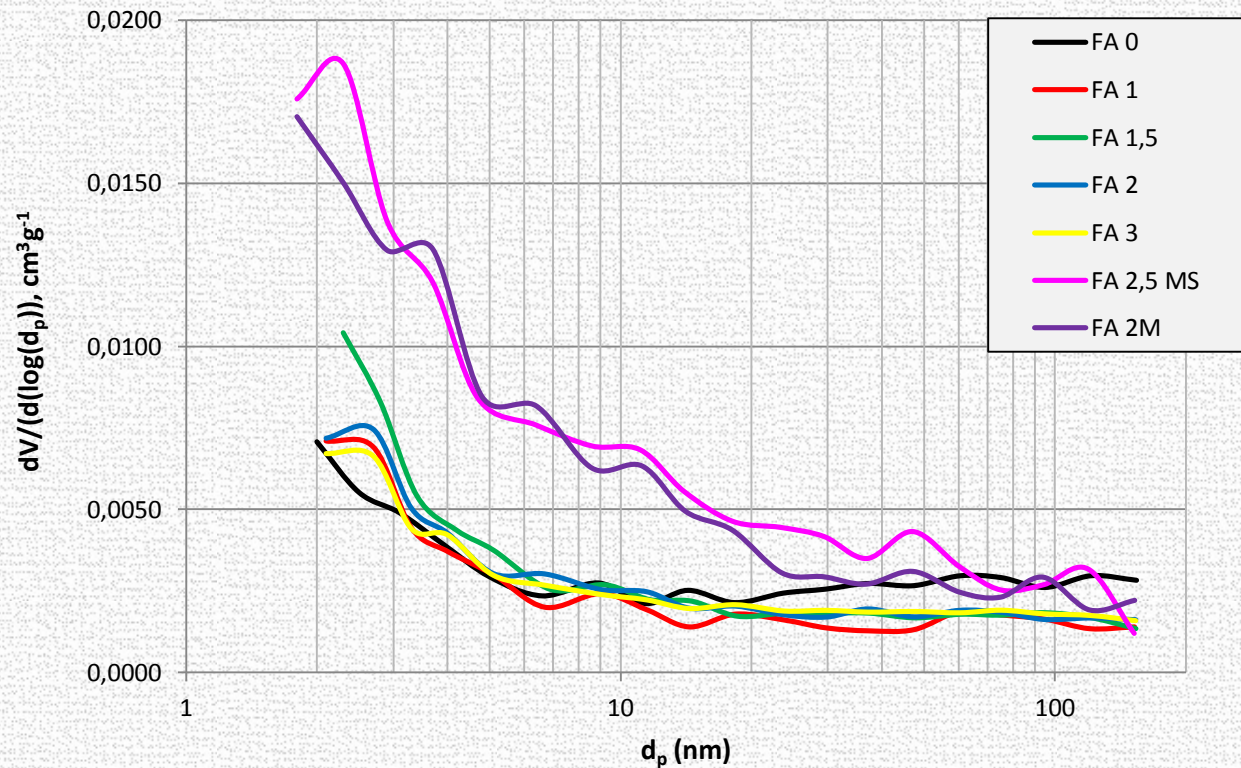
REZULTATI

• BET metoda

Uzorci	FA 0	FA 1	FA 1,5	FA 2	FA 3	FA 2M	FA 2,5 S
SBET (m ² /g)	3,931	4,779	4,626	7,097	7,51	10,8874	12,3273
tot. pore vol.	6,3E-03	4,9E-03	5,8E-03	5,6E-03	5,4E-03	1,3E-02	1,4E-02

➤ Modifikacija FA

- SBET, veličina čestica
- volumen pora



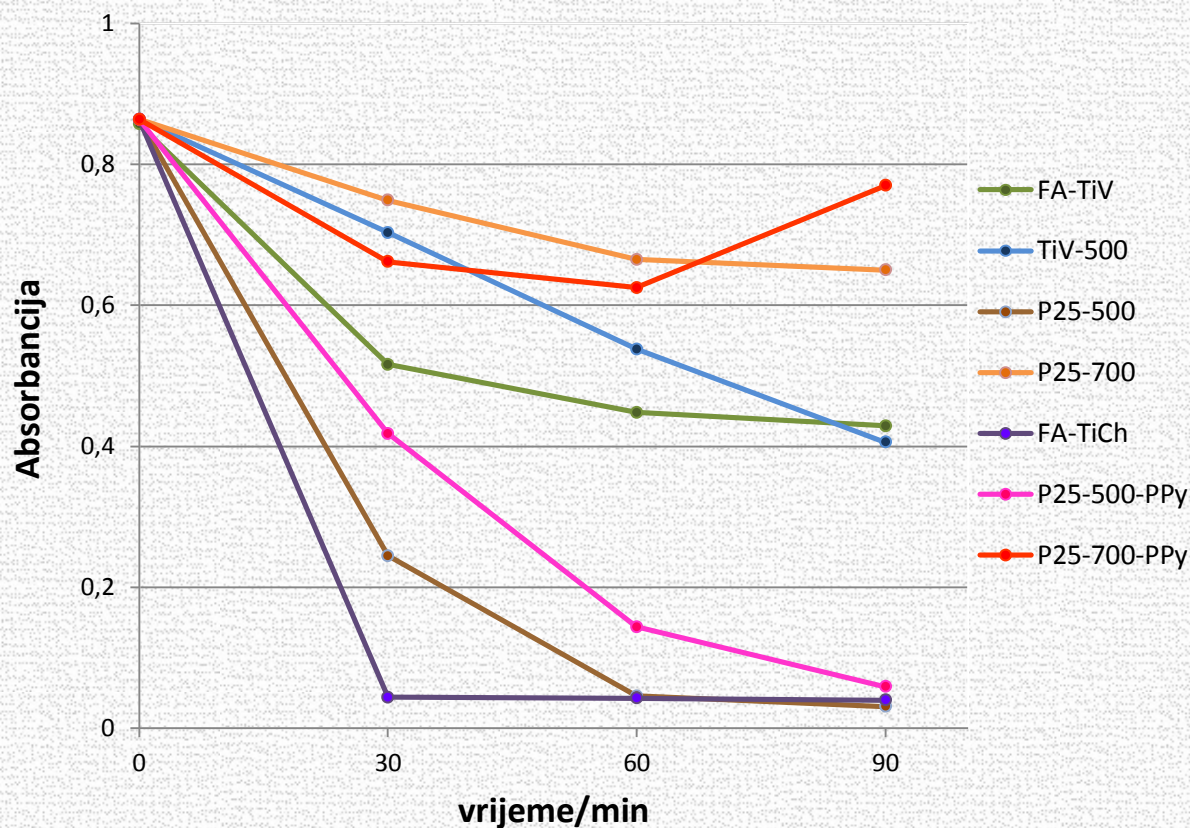
REZULTATI

➤ Fotokatalitička aktivnost Reactive Red 45 (RR45)

Katalizatori:

- Pepero i TiO₂ sintetiziran (FA-TiV, FA-TiCh)
- TiO₂ sintetiziran (TiV-500)
- TiO₂ komercijalni i polipirol (P25-500, P25-700 , P25-500-PPy, P25-700-PPy)

• Vrijeme obezbojenja (oksidacije) RR45 katalizatorima



POSTIGNUĆA PROJEKTA

- ✓ doprinijeti razvoju i modernizaciji znanosti i tehnologije u Hrvatskoj
- ✓ obrazovanje mladih znanstvenika i studenata
- ✓ nova znanja o sintezi vodljivih polimera
- ✓ Priprava nanokompozita za učinkovite i održive fotokatalitičke procese za pročišćavanje voda.

DePoNPhoto

Objavljivanje većeg broja znanstvenih radova

Zapošljavanje
1 doktoranda
1 postdoktoranda

Doktorski rad
Diplomski radovi

Nabavka nove opreme

Prijenos znanja

Patenti

Razvoj područja istraživanja

Doprinos razvoju gospodarstva

Direktan - indirektan

Suradnici na projektu:

PODRUČJE ISTRAŽIVANJA POJEDINIH SKUPINA

- ❖ Sinteza vodljivih polimera – fotokatalizatora
- ❖ Ocjena fotokatalitičke aktivnosti
- ❖ Ocjena stabilnosti fotokatalizatora

- Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
 - Dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula
 - Dr. sc. Zvonimir Katančić
 - Vanja Gilja, mag. ing. oecoing. – *doktorandica*
 - Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić – *voditeljica*
- Sveučilište u Aucklandu
 - Prof. dr. sc. Jadranka Travaš-Sejdić
- Geotehnički fakultet, Varaždin
 - Doc. dr. sc. Anita Ptiček Siročić
- Veleučilište u Karlovcu
 - Dr. sc. Igor Peternel, viši predavač
- ❖ Post doktorand – *raspis natječaja*
(početkom 2017.)

Glavni istraživač i voditelj

- **Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić**
 - ✓ zaposlena na FKIT-u od 1985.
 - ✓ voditeljica 1 međunarodnog i 4 domaća znanstvena projekta
 - ✓ suradnica na 6 domaćih znanstvenih projekata

 - ✓ kao autor i koautor objavila je ukupno 66 znanstvenih radova
 - ✓ 36 u časopisima citiranim u CC, SCI i SCI-expanded bazama
 - ✓ održala je 10 predavanja na znanstvenim skupovima (2 pozvana)
 - ✓ sudjelovala u radu 8 znanstvenih odbora znanstvenih skupova
 - ✓ mentorica je 35 diplomskih i završnih radova te
 - ✓ 4 doktorska rada

- ✓ Studijski boravci: *Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt, Njemačka*
i *Sveučilište Bath, Velika Britanija*

- ✓ **Područje istraživanja:** polimerni materijali, polimerne mješavine i (nano)kompoziti, recikliranje polimernih materijala, aktivna polimerna ambalaža, degradacija i stabilizacija polimernih materijala.

Istraživač, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

➤ Dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

- ✓ zaposlena na FKIT-u od 2000.
 - ✓ doktorirala 2010. na FKIT-u
 - ✓ kao autor i koautor objavila je ukupno 22 znanstvena rada,
 - ✓ 18 u časopisima citiranim u CC, SCI i SCI-expanded bazama
 - ✓ 1 poglavlje u knjizi
 - ✓ održala je 6 predavanja na znanstvenim skupovima (2 pozvana predavanja)
-
- ✓ **Područje istraživanja:** recikliranje polimernih materijala, sinteza i karakterizacija polimernih mješavina i kompozita

Istraživač, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

- **Dr. sc. Zvonimir Katančić**
 - ✓ zaposlen na FKIT-u od 2007.
 - ✓ doktorirao 2013. na FKIT-u
 - ✓ autor i koautor je 11 znanstvenih radova
 - ✓ 8 u časopisima citiranim u CC, SCI i SCI-expanded bazama i
 - ✓ 1 poglavlje u knjizi

- ✓ Studijski boravak; University of Aucland
- ✓ **Područje istraživanja:** toplinska stabilnost i gorivost polimernih materijala, sinteza i karakterizacija polimera i polimernih kompozita, recikliranje polimernih materijala,

- **Vanja Gilja, mag. ing. oecoing., doktorandica**
 - ✓ diplomirala na FKIT-u 2013.
 - ✓ zaposlena na FKIT-u od 1.1. 2015.
 - ✓ volonter na FKIT-u, ZPIOKT (travanj-prosinac 2014.)
 - ✓ uključena u istraživački rad od travnja 2014.

Istraživač, Geotehnički fakultet, Varaždin

➤ Doc. dr. sc. Anita Ptiček Siročić

- ❖ zaposlena na FKIT-u od 2002.-2013. od 2013. - Geotehnički fakultet u Varaždinu
 - ❖ doktorirala 2006. na FKIT-u
 - ❖ kao autor i koautor objavila je ukupno 26 znanstvenih radova
 - ❖ 23 u časopisima citiranim u CC, SCI i SCI-expanded bazama
 - ❖ 1 poglavlje u knjizi
 - ❖ 11 radova u zbornicima s međunarodnom recenzijom
-
- ❖ **Područje istraživanja:** recikliranje polimernih materijala, sinteza i karakterizacija polimernih mješavina i kompozita, podzemnih voda

Istraživač, Veleučilište u Karlovcu

➤ Dr. sc. Igor Peternel

- ❖ zaposlen na FKIT-u od 2002.-2013. od 2013. - Veleučilište u Karlovcu
 - ❖ doktorirao 2008. na FKIT-u
 - ✓ kao autor i koautor objavio je ukupno 28 znanstvenih radova,
 - ✓ 19 u časopisima citiranim u CC, SCI i SCI-expanded bazama
 - ✓ 2 poglavlja u knjigama
 - ✓ održao je 3 pozvana predavanja na znanstvenim skupovima
- ✓ Studijski boravci:
- 2003, 2004, Tallahassee, Florida, USA, Florida State University
 - 2008, Jackson, Mississippi, USA, Jackson State University, research visitor
 - 2011, Irvine, California, USA, University of California-Irvine, research visitor
 - 2011, Barcelona, Spain, Universitat de Barcelona, ERASMUS preparatory visit
- ✓ **Područje istraživanja:** napredni oksidacijski procesi (AOP) za pročišćavanje otpadnih voda onečišćenih organskim tvarima

- **Savjetnik, Sveučilište u Aucklandu, Novi Zeland**

- **Prof. dr. sc. Jadranka Travaš-Sejdić**

- ✓ 1999. zaposlena na Sveučilištu u Aucklandu
- ✓ direktor, Polymer Electronics Research Centre
- ✓ doktorirala 1999. Sveučilištu u Aucklandu
- ✓ objavila više od 150 znanstvenih radova
- ✓ 8 patenata
- ✓ voditelj više od 20 znanstvenih projekata
- ✓ citiranost Scopus: 3097, h = 31

- ✓ **Područje istraživanja:** ekspert iz područja sinteze i karakterizacije vodljivih polimera i senzora.

HVALA NA PAŽNJI

