

Michał Koterba 

Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu, Wydział Lekarski wyb. Ludwika Pasteura 1, 50-367 Wrocław

e-mail: koterba.mrmr@gmail.com

SYNTEZA KOMPOZYTU POLIANILINA/TLENEK TYTANU (IV) ORAZ JEGO ZASTOSOWANIE JAKO FOTOKATALIZATORA REAKCJI ROZKŁADU BŁĘKITU METYLENOWEGO POD WPŁYWEM ŚWIATŁA UV/VIS

SYNTHESIS OF POLYANILINE/TITANIUM (IV) OXIDE COMPOSITE AND ITS APPLICATION AS A PHOTOCATALYST FOR THE REACTION OF METHYLENE BLUE DECOMPOSITION UNDER THE INFLUENCE OF UV/VIS LIGHT

Pollution of the environment with complex organic molecules, such as dyes, poses numerous ecological threats. The wide range of pollutants limits the effectiveness of conventional treatment methods. As a result, there is increasing attention given to new purification methods, including the decomposition of complex pollutants using photocatalysts.

This study aims to synthesize a composite of titanium (IV) oxide (TiO_2) and polyaniline, which would possess photocatalytic properties to facilitate the decomposition of complex dye molecules under light exposure. Previous research in this field has primarily focused on obtaining a nanoscale composite of polyaniline and TiO_2 . However, such particles are more challenging and expensive to produce. This study concentrates on developing an alternative to nanoparticles with a simpler synthesis process and lower production cost. To achieve this, expensive TiO_2 nanoparticles are substituted with titanium oxide commonly used in paint manufacturing. This form of TiO_2 is characterized by high purity and sufficient fragmentation, all while maintaining a low cost. Furthermore, the composite particles obtained are of sufficient size, eliminating the need for complex filtration procedures during their separation from the solution.

The obtained results demonstrate the high efficacy of the photocatalytic decomposition of methylene blue by the polyaniline/ TiO_2 composite. Moreover, the composite remains environmentally safe, exhibiting no degradation under the reaction conditions, as confirmed by spectrometric measurements of the samples before and after the photocatalytic decomposition reaction. Additionally, polyaniline is a non-biodegradable compound with a degradation temperature exceeding 200 °C.

The polyaniline/ TiO_2 composite obtained in this study holds potential for application in industrial wastewater treatment processes. Its unique properties, including fast, cost-effective, and straightforward synthesis that does not require complex equipment, as well as its high environmental safety, make it especially suitable for treating industrial wastewater contaminated with dyes from factories situated in regions with high solar radiation.

ABSTRACT

KEY WORDS: photocatalysis, polyaniline, titanium dioxide, wastewater treatment.

Zanieczyszczenie środowiska złożonymi cząsteczkami organicznymi, takimi jak barwniki niesie za sobą wiele zagrożeń ekologicznych. Duża różnorodność zanieczyszczeń sprawia, że konwencjonalne metody oczyszczania wykazują ograniczone zastosowanie. Z tego względu wzmożoną uwagę zwraca się na nowe metody oczyszczania bazujące m.in. na rozkładzie złożonych zanieczyszczeń pod wpływem fotokatalizatorów.

W pracy podjęto próbę syntezy kompozytu tlenku tytanu (IV) (TiO_2) i polianiliny, który wykazywałby właściwości fotokatalityczne, umożliwiające rozkład, pod wpływem światła, złożonych molekuł barwników. Dotychczasowe badania w tym zakresie koncentrowały się na otrzymaniu kompozytu polianiliny i TiO_2 w skali nano. Takie cząstki są jednak znacznie trudniejsze do otrzymania, a ich produkcja jest bardzo kosztowna. W tym badaniu skoncentrowano się na

STRESZCZENIE

stworzeniu alternatywy dla nanocząstek o znacznie łatwiejszym procesie syntezy i niższym koszcie produkcji. W tym celu kosztowne nanocząsteczki TiO_2 zastąpiono tlenkiem tytanu stosowanym do produkcji farb. Taką postać TiO_2 cechuje wysoka czystość i dostateczne rozdrobnienie przy jednocześnie niskiej cenie. Ponadto otrzymane cząsteczki kompozytu są na tyle duże, że oddzielenie ich od roztworu nie wymaga skomplikowanych procedur filtracji.

STRESZCZENIE

Uzyskane wyniki wskazują na wysoką skuteczność fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego przez kompozyt polianilina/ TiO_2 . Uzyskany kompozyt, jest ponadto bezpieczny dla środowiska, nie uległ degradacji w warunkach prowadzenia reakcji, co potwierdziły pomiary spektrometryczne próbek przed i po przeprowadzeniu reakcji rozkładu fotokatalitycznego. Ponadto polianilina jest związkami nie biodegradowalnym, a jej temperatura degradacji wynosi ponad $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Otrzymany w badaniu kompozyt polianilina/ TiO_2 może znaleźć potencjalne zastosowanie w procesach oczyszczania ścieków przemysłowych. Ze względu na swoje unikalne właściwości: szybkość, tanią i nieskomplikowaną syntezę, niewymagającą stosowania skomplikowanych urządzeń, a także wysokie bezpieczeństwo środowiskowe stosowania może on odegrać szczególną rolę w procesach oczyszczania ścieków przemysłowych zanieczyszczonych barwnikami z fabryk położonych na obszarach o wysokim nasłonecznieniu.

SŁOWA KLUCZOWE: fotokataliza, polianilina, tlenek tytanu (IV), oczyszczanie ścieków.

WPROWADZENIE

Woda nie bez powodu nazywana jest źródłem życia. Stanowi ona 71% powierzchni ziemi, mimo to zaledwie 2,5% stanowi woda słodka, a zdatnością do spożycia cechuje się tylko 1% (Musie and Gonfa, 2023). Jest wykorzystywana w praktycznie każdej dziedzinie życia, szczególne znaczenie ma jednak dla przemysłu. Wszelkie procesy przemysłowe zachodzą z wytworzeniem, oprócz produktu, ścieków zawierających różnego rodzaju zanieczyszczenia, bardzo często, o charakterze toksycznym (Khoshsepehr et al., 2023). Gwałtowny wzrost urbanizacji obserwowany w ostatnich latach spowodował również intensywny wzrost ilości zanieczyszczeń wody (Liang et al., 2019). Szczególne znaczenie mają zanieczyszczenia barwnikami pochodzącymi z przemysłu włókienniczego, garbarskiego lub zapalczanego. Zanieczyszczenia tego typu stanowią poważne zagrożenie dla organizmów wodnych, a także nie są w pełni obojętne dla zdrowia ludzi. Szacuje się, że około 50% wykorzystywanych w procesach technologicznych barwników syntetycznych może przedostawać się do ścieków, skąd dostają się do środowiska zmieniając barwę wody (Khan et al., 2013). Powoduje to zmniejszenie wydajności fotosyntezy, co w skrajnych przypadkach może doprowadzić do deficytu tlenowego, wpływającego negatywnie na balans między wszystkimi poziomami łańcuchów troficznych obecnych w ekosystemie (Hassaan and El Nemr, 2017). Duża różnorodność zanieczyszczeń sprawia, że konwencjonalne metody oczyszczania wykazują ograniczone zastosowanie. Z tego względu wzmożoną uwagę zwraca się na nowe metody oczyszczania bazujące m.in. na rozkładzie złożonych zanieczyszczeń pod wpływem fotokatalizatorów (Rafiq et al., 2021). Związki takie rozkładają barwniki do prostszych, bezbarwnych związków niwelując tym samym niekorzystne efekty środowiskowe zanieczyszczenia wody związkami barwnymi (Elghniji et al., 2012).

Polianilina jest aromatycznym polimerem przewodzącym prąd elektryczny o złożonej strukturze meru powstającym w wyniku działania utleniacza na rozcieńczony roztwór aniliny w kwasie chlorowodorowym. Jako jeden z najstarszych i najlepiej zbadanych polimerów przewodzących znajduje szerokie zastosowanie jako materiał antystatyczny oraz absorbujący promieniowanie mikrofalowe. Jej wysokie przewodnictwo sprawia, że polimer ten znalazł również zastosowanie jako składnik kompozytów fotokatalitycznych, zwiększający ich zdolności katalityczne (Menzel and Tudela, 2022). Wokół tego zastosowania oscyluje tematyka pracy. Jako podstawę fotokatalizatora w niniejszym badaniu wykorzystano tlenek tytanu (IV). Ten szeroko stosowany w różnych gałęziach przemysłu związek wykazuje znacząco aktywność fotokatalityczną związaną z wysoką absorpcją promieniowania w zakresie UV (Arora et al., 2022). Dotychczasowe badania w tematyce pracy koncentrowały się na otrzymaniu kompozytu polianiliny i tlenku tytanu (IV) w skali nano (Hashemi Monfared

and Jamshidi, 2019). Takie cząstki są jednak znacznie trudniejsze do otrzymania, a ich produkcja jest bardzo kosztowna. Z kolei same cząsteczki nierzadko wykazują toksyczne właściwości ze względu na swoje zdolności do przenikania różnorodnych barier mechanicznych (Mishra and Sundaram, 2023). W tym badaniu skoncentrowano się na stworzeniu alternatywy dla nanocząstek o znacznie łatwiejszym procesie syntezy i znacznie niższym koszcie produkcji, która mogłaby być natychmiastową odpowiedzią na potrzebę stworzenia związku, który z wysoką wydajnością rozkładałby zanieczyszczenia wody złożonymi związkami organicznymi. W tym celu kosztowne nanocząsteczki TiO_2 zastąpiono tlenkiem tytanu stosowanym do produkcji farb. Taką postać cechuje wysoka czystość i doskonale rozdrobnienie przy niskiej cenie. Ponadto otrzymane cząsteczki są na tyle duże, że oddzielenie ich od roztworu wymaga jedynie najprostszego filtra. W badaniu jako przykład barwnika zanieczyszczającego środowisko wykorzystano błękit metylenowy. Ten złożony związek organiczny należący do grupy barwników tiazynowych znajduje szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Znajduje zastosowanie m.in. w medycynie, ale także w przemyśle włókienniczym, z którego pochodzi większość zanieczyszczenia tym związkiem. Jest on barwnikiem często wybieranym w pracach poświęconych oczyszczaniu środowiska z zanieczyszczeń barwnych (Elghniji et al., 2012; Marković et al., 2015). Z tego powodu został wybrany jako reprezentant częstych zanieczyszczeń ścieków przemysłowych w tym badaniu.

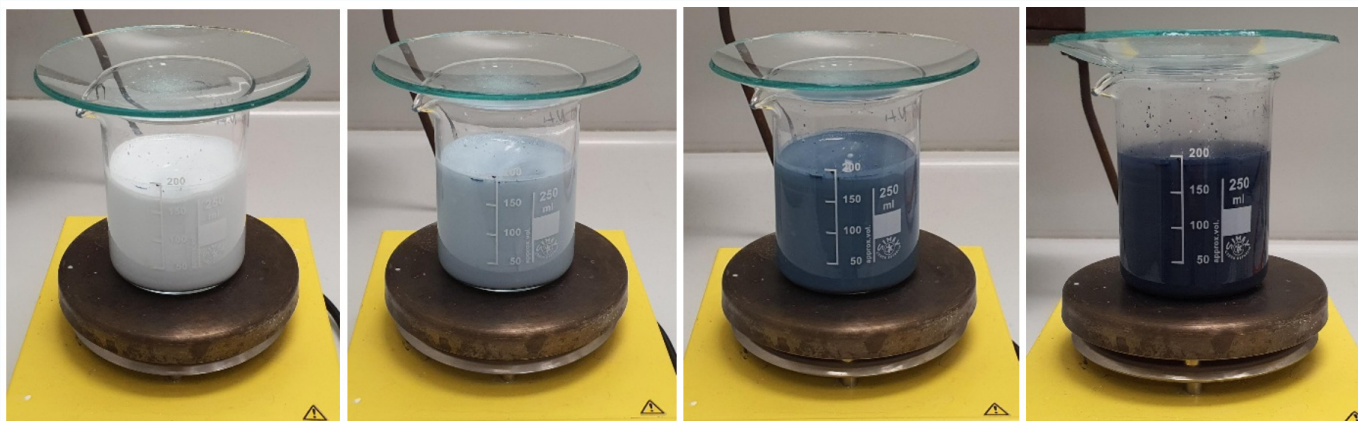
METODOLOGIA

MATERIAŁY

Anilina, 99.9%, nadsiarzan sodu, cz.d.a., błękit metylenowy, cz.d.a., kwas solny r-r 1 M, cz.d.a., Chempur. Tlenek tytanu (IV), 99%, dostarczony został przez miejscową firmę przemysłu farbiarskiego CHEMIKA z Rybnika.

SYNTEZA KOMPOZYTU POLIANILINA/TLENEK TYTANU (IV)

Syntezę polianiliny oparto o metodę wykorzystującą HCl oraz nadsiarzan, która pozwala na otrzymanie polimeru o największych właściwościach przewodzących. W celu syntezy kompozytu polianilina/tlenek tytanu (IV) (PANI/ TiO_2) sporządzono 150 cm³ 1 M roztworu kwasu chlorowodorowego. Do otrzymanego roztworu dodano następnie 0,6 cm³ aniliny, a następnie intensywnie mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego. Do otrzymanego klarownego roztworu dodano, przy ciągłym mieszaniu, odważkę 7,5 g tlenku tytanu (IV). Do otrzymanej białej zawiesiny dodano następnie 4,5 g nadsiarczanu sodu ciągle intensywnie mieszając. Użyty znaczny nadmiar utleniacza miał na celu otrzymanie krótkich łańcuchów polimerowych, dzięki czemu powierzchnia katalityczna nie uległaby znacznemu zmniejszeniu. W ciągu następnych 30 minut obserwowano zmianę zabarwienia z białej na ciemno granatową (ryc. 1). Zawiesinę odwirowano, a osad zebrano i poddano suszeniu. Otrzymano szary osad, który następnie rozdrobniono i poddano dalszym badaniom (ryc. 2) (Djara et al., 2020).



Ryc.1. Zmiana zabarwienia zawiesiny TiO_2/PANI w czasie: 0 min, 10min, 20 min, 30 min. Zdjęcia własne.



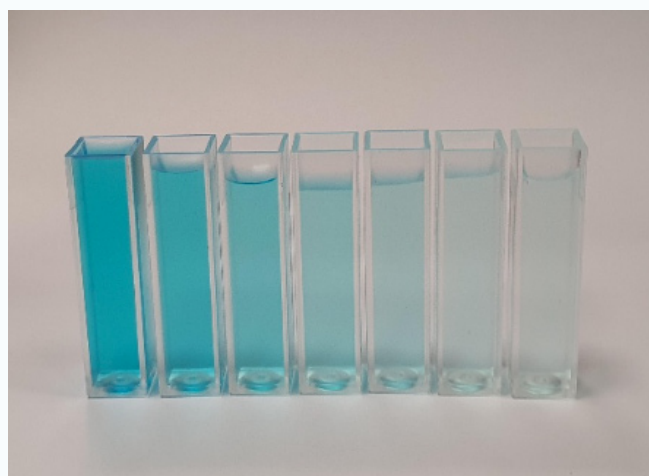
Ryc.2. Mokry osad bezpośrednio po odwirowaniu oraz suchy rozdrobiony proszek. Zdjęcia własne.

UKŁAD DOŚWIADCZALNY

W celu sprawdzenia zdolności fotokatalitycznych otrzymanego kompozytu zaprojektowano układ doświadczalny złożony z reflektującego pojemnika (ryc. 3) oraz świetłówki UV o określonej specyfice emisji światła (ryc. 4) i mocy 26 W.



Ryc.3. Układ doświadczalny. Zdjęcia własne.



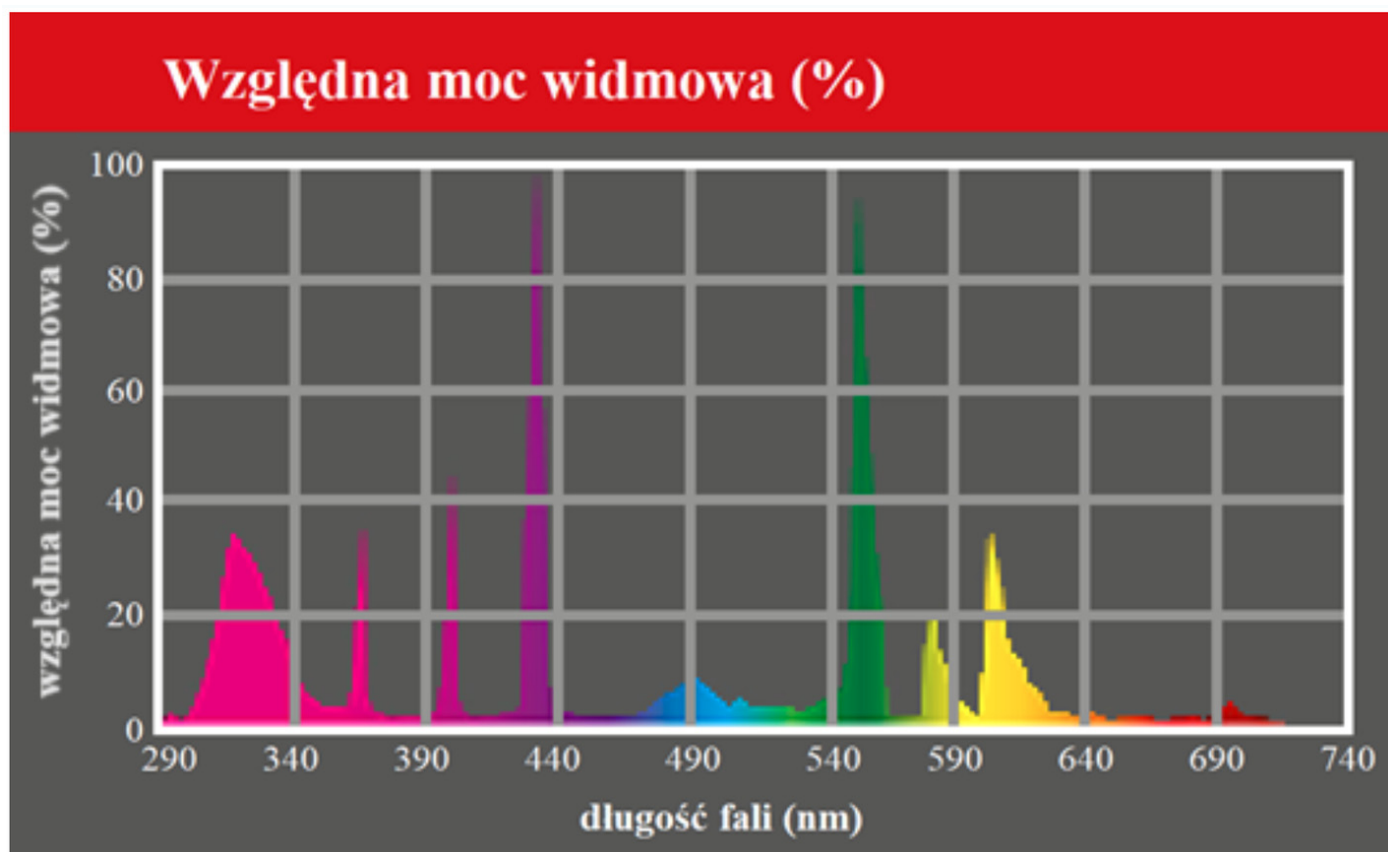
Ryc. 5. Roztwory błękitu metylenowego. Zdjęcia własne.

POMIARY SPEKTROFOTOMETRYCZNE

W celu interpretacji otrzymanych wyników przygotowano doświadczalnie krzywą wzorcową pozwalającą na obliczenie na podstawie zmierzonej absorbancji stężenie błękitu metylenowego w badanej próbce. W tym celu przygotowano roztwory błękitu metylenowego o wzrastającym rozcieńczeniu (ryc. 5), których absorbancję mierzono następnie przy pomocy spektrofotometru (Jenway 7351 1.51.3). Otrzymane wyniki pozwoliły na ustalenie linii trendu i wyznaczenie jej wzoru (ryc. 6), umożliwiając określenie stężenia błękitu metylenowego na podstawie wartości absorbancji.

TESTY FOTOKATALITYCZNE

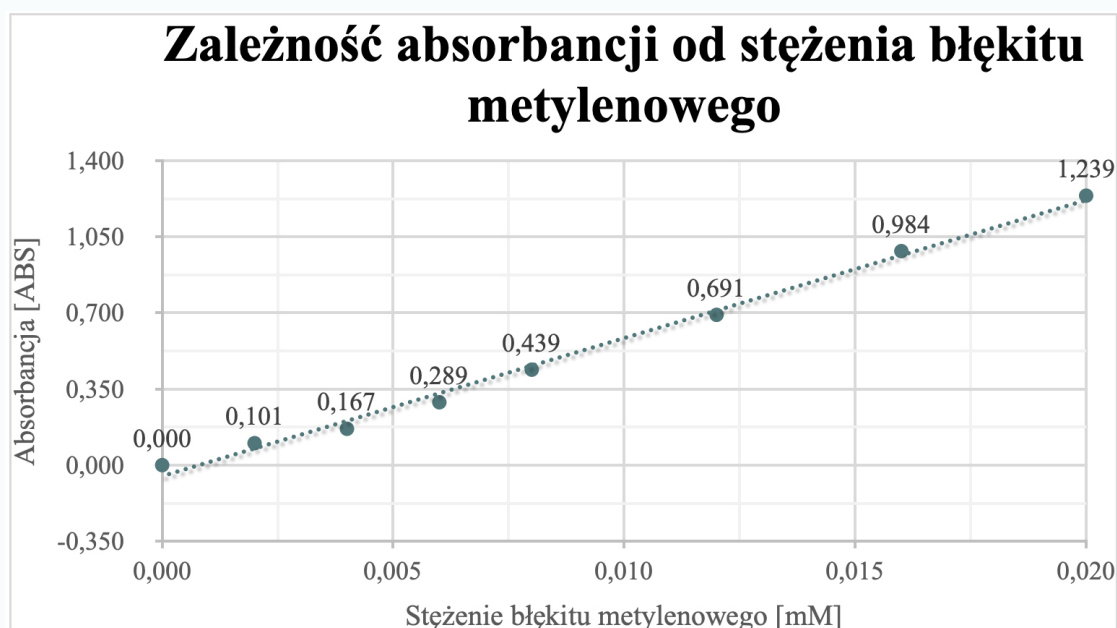
Wewnątrz reflektującego pojemnika (ryc. 3) umieszczono cienkościennie szklane naczynie zawierające 40 cm³ 0,02 mM roztworu błękitu metylenowego oraz 1 g otrzymanego wcześniej kompozytu. Próbkę naświetlano przez 10 h wykonując co 2 h pomiar absorbancji przy pomocy spektrofotometru dla długości fali



Ryc.4. Deklarowana przez producenta specyfikacja emisji światła. Wykres na podstawie danych dostarczonych przez producenta.

664 nm. Próbę kontrolną stanowiło identyczne naczynie zawierające 40 cm³ 0,02 mM roztworu błękitu metylenowego naświetlane równoległe z próbą badawczą. Kontrolny pomiar wykonano po 10 h naświetlania.

Przeprowadzono również analogiczne badania osobno dla każdego ze składników otrzymanego kompozytu, aby wykluczyć możliwość pełnienia pełnej funkcji katalitycznej przez pojedynczy składnik. Wykorzystano w tym celu polianilinę osadzoną na ziarenkach piasku kwarcowego, otrzymaną w procesie analogicznym do opisywanej w niniejszej pracy syntezy kompozytu PANI/TiO₂ oraz czysty tlenek tytanu (IV) – ten sam, który wykorzystano do syntezy kompozytu. Każdej z prób towarzyszyła również próba kontrolna.



Ryc.6. Wykres zależności absorbancji od stężenia błękitu metylenowego.

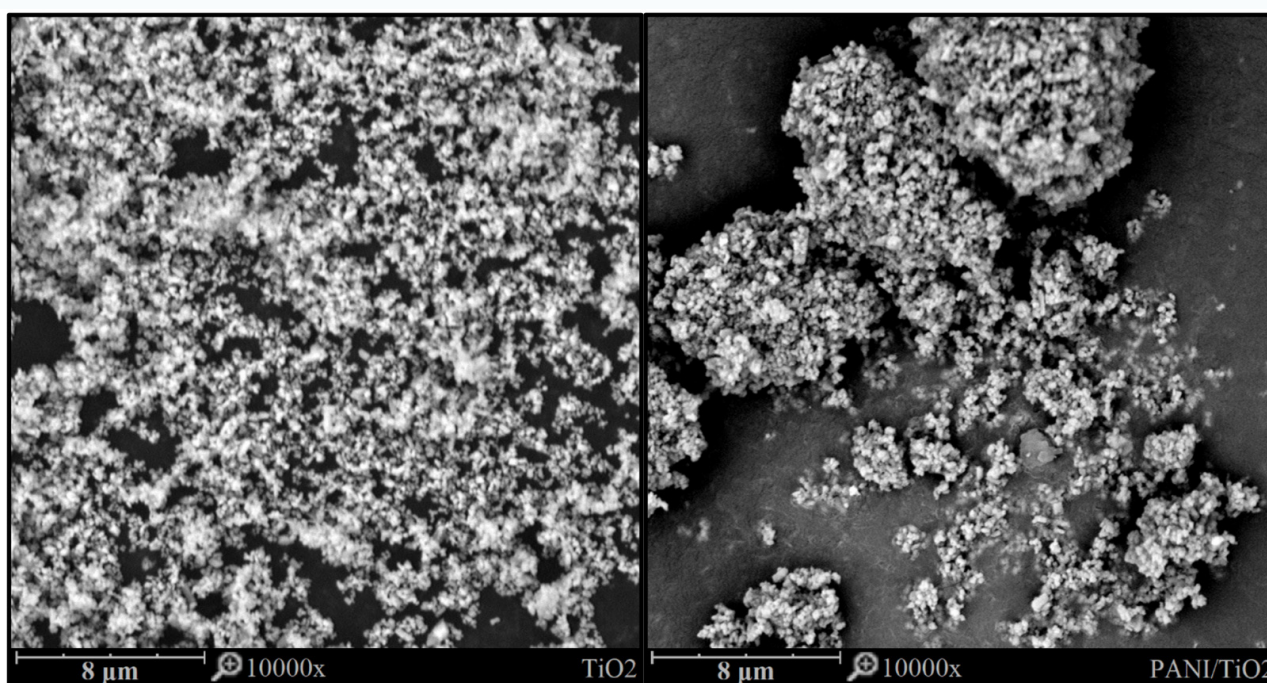
BADANIA MIKROSKOPOWE

Badania mikroskopowe przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego PHENOM ProX z przystawką EDS firmy Thermo Fisher Scientific.

WYNIKI BADAŃ

CHARAKTERYSTYKA STRUKTURY KOMPOZYTU

W celu określenia struktury otrzymanego kompozytu oraz zbadania wpływu powlekania tlenku tytanu (IV) warstwą polianiliny na kształt i strukturę ziaren wykonano zdjęcia pod mikroskopem elektronowym próbki czystego tlenku tytanu oraz kompozytu PANI/TiO₂. Otrzymane zdjęcia przy powiększeniu 10 000x (ryc. 7) pokazują, że tlenek tytanu (IV) pod wpływem polianiliny uległ agregacji tworząc zrosty cząsteczek o wielkości od 2 do 10 nm. Niewielkie rozmiary agregatów z zachowaniem luźno ułożonych cząsteczek tlenku tytanu (IV) wskazują na skuteczność zastosowanej metody syntezy, która miała zapewnić otrzymanie krótkich łańcuchów polimerowych, nie powodujących strat w powierzchni aktywnej katalitycznie. Jednocześnie aglomeraty są na tyle duże, że możliwe jest ich oddzielenie od roztworu przy pomocy prostych metod filtracji, co stanowi dodatkową zaletę dla potencjalnego zastosowania w przemyśle.



Ryc.7. Mikrostruktura proszku TiO₂ oraz kompozytu PANI/TiO₂. Zdjęcia własne.

TESTY FOTOKATALITYCZNE

Otrzymane wyniki w odniesieniu do krzywej wzorcowej (ryc. 6) pozwoliły na przypisanie każdemu z pomiarów odpowiadające stężenie błękitu metylenowego, a wyniki przedstawiono w tabeli 1.

BADANIA STABILNOŚCI – BEZPIECZEŃSTWO DLA ŚRODOWISKA

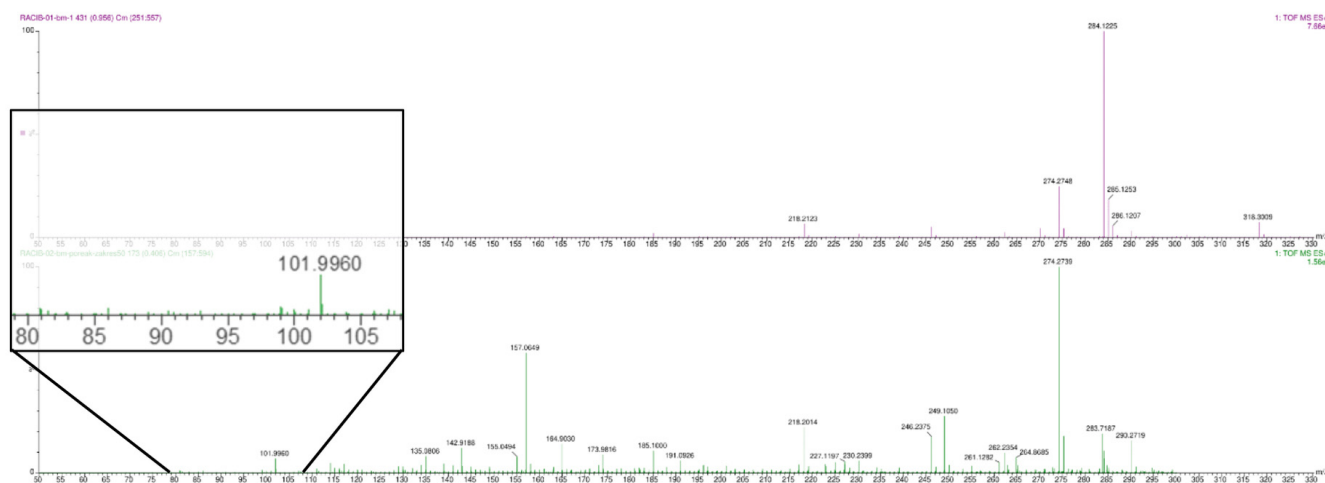
Z racji toksycznych właściwości aniliny, będącej prekursorem opisywanego w niniejszej pracy kompozytu podjęto starania, aby zbadać, czy podczas reakcji fotokatalitycznego rozkładu błękitu metylenowego pod wpływem kompozytu PANI/TiO₂ wydzielane są szkodliwe dla środowiska substancje. Szczególnie skupiono się na wykryciu w roztworze, pozostałym po naświetlaniu próbki z kompozytem, aniliny oraz jej pochodnych mogących pochodzić z degradacji polimeru polianiliny lub niepełnego rozkładu błękitu metylenowego. W tym celu roztwór pozostały po testach fotokatalitycznych kompozytu PANI/TiO₂ poddano filtracji, a następnie poddano go badaniu spektrometrem masowym. Widmo masowe tego roztworu przedstawiono

TABELA 1. Wyniki testów fotokatalitycznych.

Czas [h]	Kompozyt PANI/TiO ₂		PANI		TiO ₂	
	Absorbancja	Stężenie BM [mM]	Absorbancja	Stężenie BM [mM]	Absorbancja	Stężenie BM [mM]
0	1,239	0,0203	1,239	0,0203	1,239	0,0203
2	0,839	0,0140	0,916	0,0152	1,205	0,0197
4	0,542	0,0093	0,737	0,0124	1,126	0,0185
6	0,362	0,0065	0,531	0,0091	1,085	0,0178
8	0,245	0,0046	0,418	0,0074	1,037	0,0171
10	0,162	0,0033	0,339	0,0061	1,007	0,0166
kontrola po 10 h	0,978	0,0162	0,976	0,0161	0,977	0,0161

kolorem zielonym. Fioletowy wykres stanowi próbę kontrolną, którą jest czysty roztwór błękitu metylenowego, który był wykorzystywany w opisywanych doświadczeniach.

Zauważono brak charakterystycznego dla aniliny, będącej głównym zagrożeniem środowiskowym opisywanej metody oczyszczania ścieków, pikę dla wartości $m/z = 94$ (M+H). Daje to pewność, że otrzymana w wyniku syntezy kompozytu polianilina jest trwała i nie ulega degradacji w wyniku prowadzonych reakcji fotokatalitycznych. Dodatkowo polianilina jest związkami niebiodegradowalnym, a jej temperatura degradacji wynosi ponad 200 °C (Kulkarni et al., 1989).



Ryc.8. Widma masowe czystego roztworu błękitu metylenowego oraz roztworu powstałego po testach fotokatalitycznych kompozytu PANI/TiO₂.

DYSKUSJA

Uzyskane wyniki, mimo braku stosowania nanocząstek, nie odbiegają w sposób znaczący od dotychczasowych wyników badań publikowanych w literaturze, przy czym porównań można dokonać jedynie do prac sprawdzających zdolności fotokatalityczne nanokompozytów PANI/TiO₂, ponieważ dotąd nie badano zdolności fotokatalitycznych większych cząsteczek kompozytu PANI/TiO₂. Uzyskany w niniejszym

badaniu wynik – rozkład 54% błękitu metylenowego w czasie 4 h – zbliżony jest do wyników uzyskanych w badaniach, w których nanokompozyty PANI/TiO₂ rozkładały błękit metylenowy w tempie: 60% w czasie 6 h naświetlania (Radoičić et al., 2013), 73% w czasie 200 min naświetlania (Reddy et al., 2016) oraz 82% w czasie 2 h naświetlania (Wang et al., 2010). Należy przy tym zwrócić uwagę, że powyższe prace prowadziły naświetlania lampami o wyższej mocy niż ta stosowana w tym badaniu. Zrezygnowano również ze zwiększającego wydajność reakcji mieszania, stosowanego w wyżej wymienionych pracach, w celu odzwierciedlenia realnych warunków, w których uzyskany kompozyt mógłby odnaleźć zastosowanie. Innowacyjność proponowanego rozwiązania polega na rezygnacji z wyższej wydajności reakcji rozkładu błękitu metylenowego uzyskiwanej przez użycie nanocząstek w skutek czego zyskano: znacznie niższy koszt produkcji, większe bezpieczeństwo środowiskowe (wynikające z rezygnacji ze szkodliwych dla środowiska nanocząsteczek (Mishra and Sundaram, 2023)) oraz łatwość eksploatacji (wynikającą z większego rozmiaru cząstek kompozytu pozwalającego na oddzielenie ich od roztworu przy pomocy najprostszego filtra). W niniejszym badaniu dowiedziono również, że za wysoką aktywnością fotokatalityczną kompozytu PANI/TiO₂ nie są odpowiedzialne pojedyncze składniki kompozytu. Próba sprawdzająca zdolności fotokatalityczne czystego tlenku tytanu (IV) wykazała, że nie tylko nie wykazuje on sam w sobie właściwości fotokatalitycznych, ale nawet osłabia spontaniczny rozkład barwnika pod wpływem światła (absorbancja po 10 h naświetlania 1,007, a przy próbie kontrolnej 0,977). Odróżnia to wykorzystany w badaniu tlenek tytanu stosowany do produkcji farb od nanocząstek TiO₂, które same w sobie wykazują właściwości fotokatalityczne (Wang et al., 2010). Próba sprawdzająca zdolności fotokatalityczne polianiliny wykazała, że posiada ona właściwości fotokatalityczne jednak są one znacznie słabsze od właściwości fotokatalitycznych badanego kompozytu.

Kompozyt PANI/TiO₂ może znaleźć potencjalne zastosowanie w procesach oczyszczania ścieków przemysłowych. Ze względu na swoje unikalne właściwości: szybko, tanio i nieskomplikowaną syntezę, niewymagającą stosowania skomplikowanych urządzeń, a także wysokie bezpieczeństwo środowiskowe stosowania może on odegrać szczególną rolę w procesach oczyszczania ścieków przemysłowych zanieczyszczonych barwnikami z fabryk położonych na obszarach o wysokim nasłonecznieniu. W takim przypadku otwarty zbiornik wypełniony kompozytem wykorzystując światło słoneczne pozwalałoby na znaczne obniżenie stężenia barwników w ściekach, szczególnie przy zastosowaniu instalacji kaskadowych. Jednocześnie duży rozmiar drobin kompozytu umożliwiłby jego łatwe oddzielenie od przepływających przez zbiornik ścieków przy zastosowaniu najprostszych filtrów, a nawet sedymentacji. Właściwości kompozytu pozwalałyby również na jego użycie w instalacjach zwiększających wydajność procesu fotokatalizy takich jak fotoreaktor dzwonowy (ang. water-bell photoreactor) (Abdel-Maksoud et al., 2018). Powyższe rozwiązania mogłyby stać się tanim i szybkim remedium, na problem zanieczyszczania środowiska przez przemysł w krajach ubogich.

WNIOSKI

W niniejszej pracy podjęto próbę syntezy kompozytu polianiliny z tlenkiem tytanu (IV) stosowanym do produkcji farb, który wykazywałby właściwości fotokatalityczne będąc jednocześnie znacznie tańszą, bezpieczniejszą dla środowiska oraz łatwiejszą w eksploatacji alternatywą dla dotychczas badanych nanokompozytów PANI/TiO₂. W wyniku przeprowadzonej syntezy uzyskano kompozyt o znacznych właściwościach fotokatalitycznych względem użytego w badaniu błękitu metylenowego, które potwierdzono prowadząc naświetlania próbek roztworu barwnika z dodanym fotokatalizatorem. Wykonano również badania mikroskopowe, które wykazały, że otrzymany kompozyt PANI/TiO₂ cechuje się na tyle dużymi rozmiarami agregatów, że możliwe jest ich oddzielenie od roztworu przez filtrację, a nawet sedymentację. Przeprowadzono również badania spektrometrii mas próbek roztworu powstałego po naświetlaniu fotokatalizatora, które potwierdziły bezpieczeństwo środowiskowe stosowania otrzymanego kompozytu. Otrzymane wyniki pokazują znaczący potencjał proponowanego rozwiązania do stosowania w celu oczyszczania ścieków przemysłowych z szkodliwych dla środowiska zanieczyszczeń barwnikami. Istotne zatem jest kontynuowanie badań z użyciem większej skali w warunkach symulujących takie zastosowanie kompozytu PANI/TiO₂. Wysoki potencjał fotokatalityczny polianiliny zachęca także do dalszych badań nad fotokompozytami z jej dodatkiem. Szczególnie interesujące wydaje się być połączenie z tlenkiem cynku, który w ostatnich latach cieszy się sporym zainteresowaniem jako związek o właściwościach zaskakująco podobnych do TiO₂ będący jednak bezpieczniejszym dla środowiska i tańszym zamiennikiem.

LITERATURA

Abdel-Maksoud, Y. K., Imam, E., and Ramadan, A. R. (2018) „TiO₂ water-bell photoreactor for wastewater treatment”, *Solar Energy*, 170, 323–335. doi.org/10.1016/J.SOLENER.2018.05.053.

Arora, I., Chawla, H., Chandra, A., Sagadevan, S., and Garg, S. (2022) „Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst”, *Inorganic Chemistry Communications*, 143, 109700. doi.org/10.1016/J.INOCHE.2022.109700.

Djara, R., Holade, Y., Merzouki, A., Masquelez, N., Cot, D., Rebiere, B., Petit, E., Huguet, P., Canaff, C., Morisset, S., Napporn, T. W., Cornu, D., and Tingry, S. (2020) „Insights from the Physicochemical and Electrochemical Screening of the Potentiality of the Chemically Synthesized Polyaniline”, *Journal of The Electrochemical Society*, 167(6). doi.org/10.1149/1945-7111/ab7d40.

Elghniji, K., Ksibi, M., and Elaloui, E. (2012) „Sol–gel reverse micelle preparation and characterization of N-doped TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of methylene blue in water under visible light”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 178–182. doi.org/10.1016/J.JIEC.2011.11.011.

Hashemi Monfared, A., and Jamshidi, M. (2019) „Synthesis of polyaniline/titanium dioxide nanocomposite (PAni/TiO₂) and its application as photocatalyst in acrylic pseudo paint for benzene removal under UV/VIS lights”, *Progress in Organic Coatings*, 136, 105257. doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2019.105257.

Hassaan, M. A., and El Nemr, A. (2017) „Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review”, *American Journal of Environmental Science and Engineering*, 1(3), 64–67.

Khan, R., Bhawana, P., and Fulekar, M. H. (2013) „Microbial decolorization and degradation of synthetic dyes: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*”, 12(1), 75–97. doi.org/10.1007/s11157-012-9287-6.

Khoshsepehr, Z., Alinejad, S., and Alimohammadlou, M. (2023) „Exploring industrial waste management challenges and smart solutions: An integrated hesitant fuzzy multi-criteria decision-making approach”, *Journal of Cleaner Production*, 420, 138327. doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2023.138327.

Kulkarni, V. G., Campbell, L. D., and Mathew, W. R. (1989) „Thermal stability of polyaniline. *Synthetic Metals*”, 30(3), 321–325. doi.org/10.1016/0379-6779(89)90654-1.

Liang, L., Wang, Z., and Li, J. (2019) „The effect of urbanization on environmental pollution in rapidly developing urban agglomerations”, *Journal of Cleaner Production*, 237, 117649. doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.117649.

Marković, S., Stanković, A., Lopičić, Z., Lazarević, S., Stojanović, M., and Uskoković, D. (2015) „Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*”, 3(2), 716–724. doi.org/10.1016/J.JECE.2015.04.002.

Menzel, V. C., and Tudela, I. (2022) „Additive manufacturing of polyaniline-based materials: an opportunity for new designs and applications in energy and biotechnology”, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 35, 100742. doi.org/10.1016/J.COCHE.2021.100742.

Mishra, S., and Sundaram, B. (2023) „Fate, transport, and toxicity of nanoparticles: An emerging pollutant on biotic factors. *Process Safety and Environmental Protection*”, 174, 595–607. doi.org/10.1016/J.PSEP.2023.04.037.

Musie, W., and Gonfa, G. (2023) „Fresh water resource, scarcity, water salinity challenges and possible rem-

- Radoičić, M., Šaponjić, Z., Janković, I. A., Ćirić-Marjanović, G., Ahrenkiel, S. P., and Čomor, M. I. (2013) „Improvements to the photocatalytic efficiency of polyaniline modified TiO₂ nanoparticles. Applied Catalysis B: Environmental”, 136–137, 133–139. doi.org/10.1016/J.APCATB.2013.01.007.
- Rafiq, A., Ikram, M., Ali, S., Niaz, F., Khan, M., Khan, Q., and Maqbool, M. (2021) „Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. Journal of Industrial and Engineering Chemistry”, 97, 111–128. doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.017.
- Reddy, K. R., Karthik, K. V., Prasad, S. B. B., Soni, S. K., Jeong, H. M., and Raghu, A. V. (2016) „Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts”, Polyhedron, 120, 169–174. doi.org/10.1016/J.POLY.2016.08.029.
- Wang, F., Min, S., Han, Y., and Feng, L. (2010) „Visible-light-induced photocatalytic degradation of methylene blue with polyaniline-sensitized TiO₂ composite photocatalysts”, Superlattices and Microstructures, 48(2), 170–180. doi.org/10.1016/J.SPMI.2010.06.009.

§ Praca wpłynęła do redakcji: 04.07.2023r.
Zrecenzowano: 14.09.2023r.
Przyjęto do druku: 16.09.2023r.