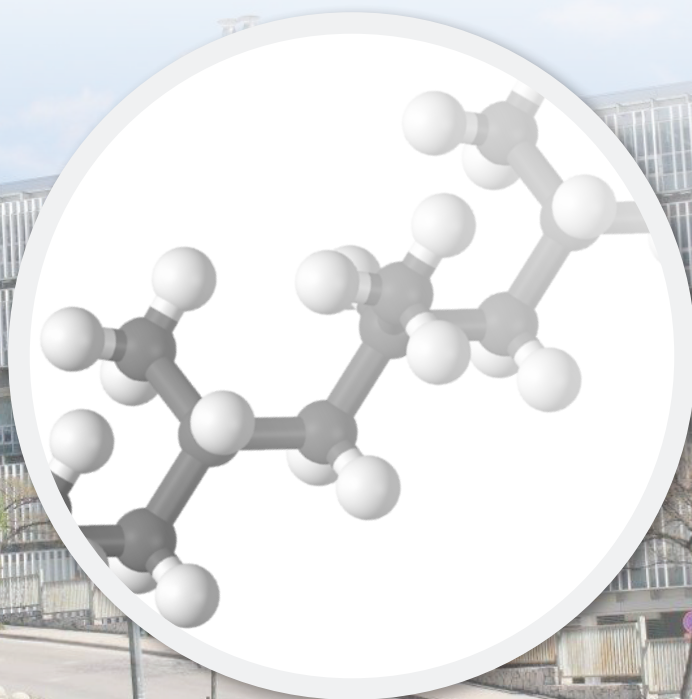


Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa  
Udruga kemijskih inženjera i tehnologa Split  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

# VI. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula

15. rujna 2017.  
Kemijsko-tehnološki fakultet  
Ruđera Boškovića 35  
21 000 Split

## ZBORNİK RADOVA





**Zbornik radova / *Book of Proceedings***

VI. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula

**Izdavač / *Published by***

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa / *Croatian Society of Chemical Engineers*

**Za izdavača / *For the publisher***

Ante Jukić

**Urednik / *Editor***

Matko Erceg

**Grafički urednik / *Graphical editor***

Zdenko Blažeković

**Recenzenti / *Reviewers***

Branka Andričić

Emi Govorčin Bajsić

Zlata Hrnjak Murgić

Zoran Iličković

Miće Jakić

Sanja Perinović Jozić

Zoran Skenderi

Nataša Stipanelov Vrandečić

**Zahvala recenzentima / *Acknowledgement to reviewers***

Urednik se zahvaljuje svim znanstvenicima i stručnjacima na uloženom trudu u recenziranje radova u ovom zborniku

*Editor would like to thank all the scientists and experts for their effort in reviewing the papers in this Book of Proceedings*

**Priprema / *Layout***

Matko Erceg

**ISBN 978-953-6894-63-5**

# NANOKOMPOZITI VODLJIVIH POLIMERA; FOTOKATALIZATORI ZA KATALITIČKU OBRADU OTPADNIH VODA

## NANOCOMPOSITS OF CONDUCTIVE POLYMERS; PHOTOCATALYSTS FOR CATALYTIC WASTEWATER TREATMENT

Zlata Hrnjak-Murgić, Jasmina Stjepanović, Vanja Gilja,  
Zvonimir Katančić, Ljerka Kratofil Krehula

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb  
zhrnjak@fkit.hr

### Sažetak

*In situ* sintezom pirola (Py) u prisustvu nanočestica titanijeva dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) pripremljeni su nanokompozitni fotokatalizatori polipirol/  $\text{TiO}_2$  (PPy/ $\text{TiO}_2$ ) za pročišćavanje otpadnih voda. Za sintetizirane katalizatore očekivala se povećana efikasnost katalitičke razgradnje Acid Blue 25 (AB25) bojila u otpadnim vodama pod simuliranim sunčevim zračenjem uslijed pojave sinergističkog djelovanja PPy i  $\text{TiO}_2$ . Stoga, istraživani su uvjeti sinteze fotokatalizatora kako bi se postigla odgovarajuća svojstva elektrovodljivog PPy polimera za povećanu fotokatalitičku aktivnost uz sunčevo zračenje. Tijekom *in situ* sinteze uzoraka (PPy/ $\text{TiO}_2$  90, PPy/ $\text{TiO}_2$  180, PPy/ $\text{TiO}_2$  270) vrijeme sinteze bilo je 90, 180 i 270 minuta, a omjer monomer:  $\text{TiO}_2$  kao i omjer monomer:oksidans održavan je konstantnim. Uzorci su karakterizirani FTIR spektrofotometrom, termogravimetrijskom analizom (TGA) te im je određena fotokatalitička efikasnost razgradnje AB 25 bojila. Ocjena njihove fotokatalitičke aktivnosti, pri simuliranom Sunčevom zračenju, određena je praćenjem obezbojenja onečišćene vode UV/VIS spektroskopijom u ovisnosti o vremenu fotokatalize.

Rezultati su pokazali povećano fotokatalitičko djelovanje PPy/ $\text{TiO}_2$  nanokompozitnih fotokatalizatora uz simulirano Sunčevo zračenje u odnosu na čisti  $\text{TiO}_2$  katalizator.

**Ključne riječi:** vodljivi polimeri, titanijev dioksid, nanokompozitni fotokatalizatori, katalitička obrada otpadnih voda

### 1. UVOD

Metode za pročišćavanje otpadnih voda mogu biti biološke, fizikalne, fizikalno–kemijske i kemijske. Fizikalne metode podrazumijevaju adsorbiranje, a fizikalno-kemijske metode koagulaciju/flokulaciju onečišćenja. Nedostatak ovih metoda je zaostalo onečišćenje koje je potrebno dodatno zbrinuti, za razliku od bioloških i kemijskih metoda koje podrazumijevaju razgradnju otpadnih tvari u otpadnim vodama pod utjecajem djelovanja mikroorganizama, odnosno katalizatora. Njihova prednost je mogućnost potpune razgradnje organskih tvari na netoksične produkte kao što su voda i ugljikov dioksid. Kao uspješni katalizatori pokazali su se različiti poluvodički metalni oksidi ( $\text{TiO}_2$ , ZnO) koji pokazuju iznimnu fotokatalitičku aktivnost pod djelovanjem UV zračenja [1]. Tako, fotokatalitička aktivnost  $\text{TiO}_2$  katalizatora proizlazi kao posljedica apsorpcije UVA zračenja, čija je energija dovoljno velika za njegovu aktivaciju, tj. čija je energija jednaka energiji zabranjene zone ( $E_g = 3,2$  eV za  $\text{TiO}_2$ ). To je ujedno i osnovni nedostatak i ograničavajući faktor za širu primjenu  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator pod sunčevim zračenjem budući da ono sadrži svega 5 % UVA zračenja, što je nedovoljno za efikasan proces fotokatalize. Stoga, neophodno je modificirati  $\text{TiO}_2$ , npr. vodljivim polimerom i tako omogućiti njegovo fotokatalitičko djelovanje u širem području UV/Vis spektra sunčeva zračenja. Tako,  $\text{TiO}_2$  nanočestice u kombinaciji s vodljivim polimerom pokazuju sinergističko djelovanje, odnosno povećanu

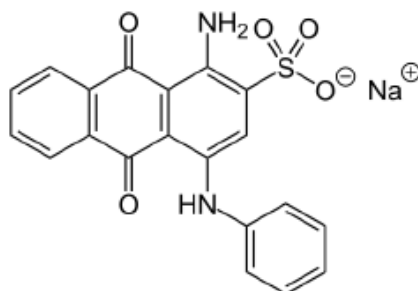
fotokatalitičku aktivnost jer se fotosenzibiliziraju u vidljivom dijelu spektra [2]. Kako bi se postiglo sinergističko djelovanje vodljivog PPy i TiO<sub>2</sub> u nanokompozitnom fotokatalizatoru neophodno je istražiti uvjete sinteze vodljivog polimera. Tijekom kemijske oksidacijske polimerizacije vodljivog polimera važan je odnos monomer:oksidans jer koncentracija oksidansa značajno utječe na strukturu molekule polimera, a time i na svojstva polimera, kao što je njegova elektrovodljivost. Također, važno je odrediti optimalno vrijeme sinteze koje jednako tako utječe na veličinu molekula, tj. na strukturu molekula. Za povećanu vodljivost poželjno je sintetizirati vodljivi polimer (PPy) većih molekulskih masa koji je u oksidiranom stanju što je osnovni uvjet za dobru elektrovodljivost, a koja povećava njegovu fotoosjetljivost [3]. U kompozitnim fotokatalizatorima, također neophodno je postići i optimalan omjer polimer:TiO<sub>2</sub> kako ne bi došlo do zagušenja osnovnog TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora, tj. kako bi se postiglo njihovo fotokatalitičko i sinergističko djelovanje uslijed prijenosa elektrona iniciranog apsorpcijom vidljivog svjetla.

U ovom radu istraživani su uvjeti *in situ* sinteze PPy/TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora s obzirom na različito vrijeme sinteze. Nanokompozitni fotokatalizatori su karakterizirani i ocijenjena im je fotokatalitička efikasnost razgradnje Acid Blue 25 bojila (AB25) uz simulirano Sunčevo zračenje.

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Materijali

Pirol monomer (Py), Acros Organics, molekulska masa: 67,09 g mol<sup>-1</sup>, ekstra čistoće 99 %, željezov klorid (FeCl<sub>3</sub>), Sigma-Aldrich, 97 %, demineralizirana voda, pripremljena na uređaju za ultračistu vodu Milli-Q Millipore, natrijev klorid (NaCl), Merck KGaA za analizu EMSURE® ACS,ISO, bojilo Acid Blue 25 (AB25), C.I.62055, Ciba (C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>5</sub>S), molekulska masa: 416,38 g mol<sup>-1</sup> (shema 1), titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>) Evonik P25, veličina čestica: 21 nm.



Shema 1. Strukturna formula Acid Blue 25 (AB25) bojila

### 2.2. Sinteza uzoraka

Nanokompoziti polipirola s titanijevim dioksidom (PPy/TiO<sub>2</sub>) pripremljeni su *in situ* kemijskom oksidacijskom polimerizacijom monomera pirola (Py) u prisustvu željezova klorida (FeCl<sub>3</sub>) kao oksidansa. Najprije je pripremljena 0,3 M otopina monomera pirola u 0,5 M otopini natrijeva klorida (NaCl). Zatim, pripremljena je 0,3 M otopina oksidansa FeCl<sub>3</sub>, a molarni omjer monomera i oksidansa bio je 1:1, dok je molarni omjer polipirol:titanijev dioksid bio 1:100. Uvjeti polimerizacije bili su: temperatura do 5 °C koja se održavala dodavanjem leda u vodenu kupelj, vrijeme sinteze od 90 min, 180 min i 270 min uz neprekidno miješanje smjese na magnetskoj miješalici (250 min<sup>-1</sup>).

### 2.3. FTIR spektroskopija

Karakterizacija  $\text{TiO}_2$  te uzoraka nanokompozita PPy/ $\text{TiO}_2$  provedena je FTIR spektrofotometrom Perkin Elmer Spectrum One, u području valnih brojeva od  $4000$  do  $650\text{ cm}^{-1}$ . Tijekom mjerenja korištena je ATR komora (eng. Attenuated Total Reflectance), uzorci su snimljeni u svom osnovnom praškastom obliku, bez posebne prethodne pripreme.

### 2.4. TGA analiza

Termogravimetrijskom analizom ispitana je toplinska postojanost uzoraka na instrumentu TA Instruments Q500. Mjerenje je provedeno u struji dušika protoka  $100\text{ ml min}^{-1}$  i brzini zagrijavanja  $5$ ;  $10$ ;  $15$  i  $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ , u temperaturnom području od  $25$  do  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Masa uzorka bila je od  $5$  do  $8\text{ mg}$ .

### 2.5. Određivanje fotokatalitičke aktivnosti

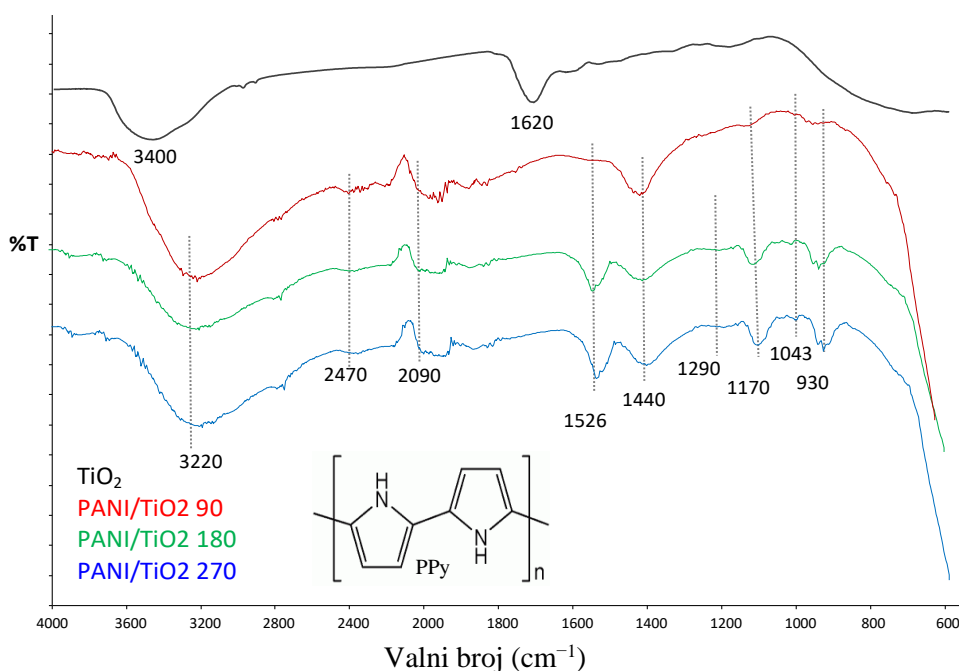
Za sintetizirane PPy/ $\text{TiO}_2$  fotokatalizatore provedena je ocjena njihove fotokatalitičke aktivnosti. U tu svrhu pripremljena je vodena suspenzija ( $100\text{ mL}$ ) onečišćena organskim bojilom Acid Blue 25 (AB25) koncentracije  $30\text{ mg/L}$  uz PPy/ $\text{TiO}_2$  nanokompozitni katalizator koncentracije  $1\text{ g L}^{-1}$ , dok je pH vrijednost suspenzije podešana na  $6,5$ . Kao izvor zračenja korištena je lampa za simulirano Sunčevo zračenje s uređajem Oriol Newport (Osram XBO  $450\text{W Xe}$  lampa). Prije samog procesa fotokatalize proveden je proces adsorpcije/desorpcije bojila na površinu katalizatora da se uspostavi termodinamička ravnoteža, pri čemu je suspenzija miješana u mraku  $30$  minuta. Potom se provodio proces fotokatalize  $90\text{ min}$ , a svakih  $15$  minuta uziman je alikvot suspenzije ( $2,5\text{ ml}$ ) koji je filtriran kroz membranski filter od  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  da bi se uklonile preostale čestice. Proces fotokatalitičke razgradnje AB25 bojila praćen je UV/Vis spektrometrom, Perkin Elmer Lambda EZ 201, određivanjem apsorbancije pri  $622\text{ nm}$ , tj. pratilo se obezbojenje suspenzije s vremenom. Kako AB25 bojilo u svojoj strukturi sadrži  $\text{C=O}$  grupu koja je kromofor s karakterističnom valnom duljinom  $\lambda_{\text{max}} = 622\text{ nm}$ , tako da se promjena koncentracije bojila u suspenziji zbog razgradnje može pratiti promjenom apsorbancije.

## 3. REZULTATI I RASPRAVA

### 3.1. FTIR analiza

FTIR spektroskopijom okarakterizirani su uzorci čistog  $\text{TiO}_2$  te sintetiziranih PPy/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita. Spektri PPy/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita pokazuju karakteristične apsorpcijske vrpce PPy polimera i  $\text{TiO}_2$  (slika 1) [4-6]. Tako, pri  $3400\text{ cm}^{-1}$  vidljiva je široka apsorpcijska vrpca koja odgovara hidroksilnim skupinama ( $-\text{OH}$ ) i vrpca pri  $1620\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara vibraciji veza  $\text{Ti-OH}$  (uslijed adsorbirane vode na površini  $\text{TiO}_2$ ). Vibracije karakterističnih veza  $\text{Ti-O-Ti}$  nalaze se u području od  $450$  do  $850\text{ cm}^{-1}$ , koje nisu vidljive na spektru zbog ograničenja instrumenta [7].

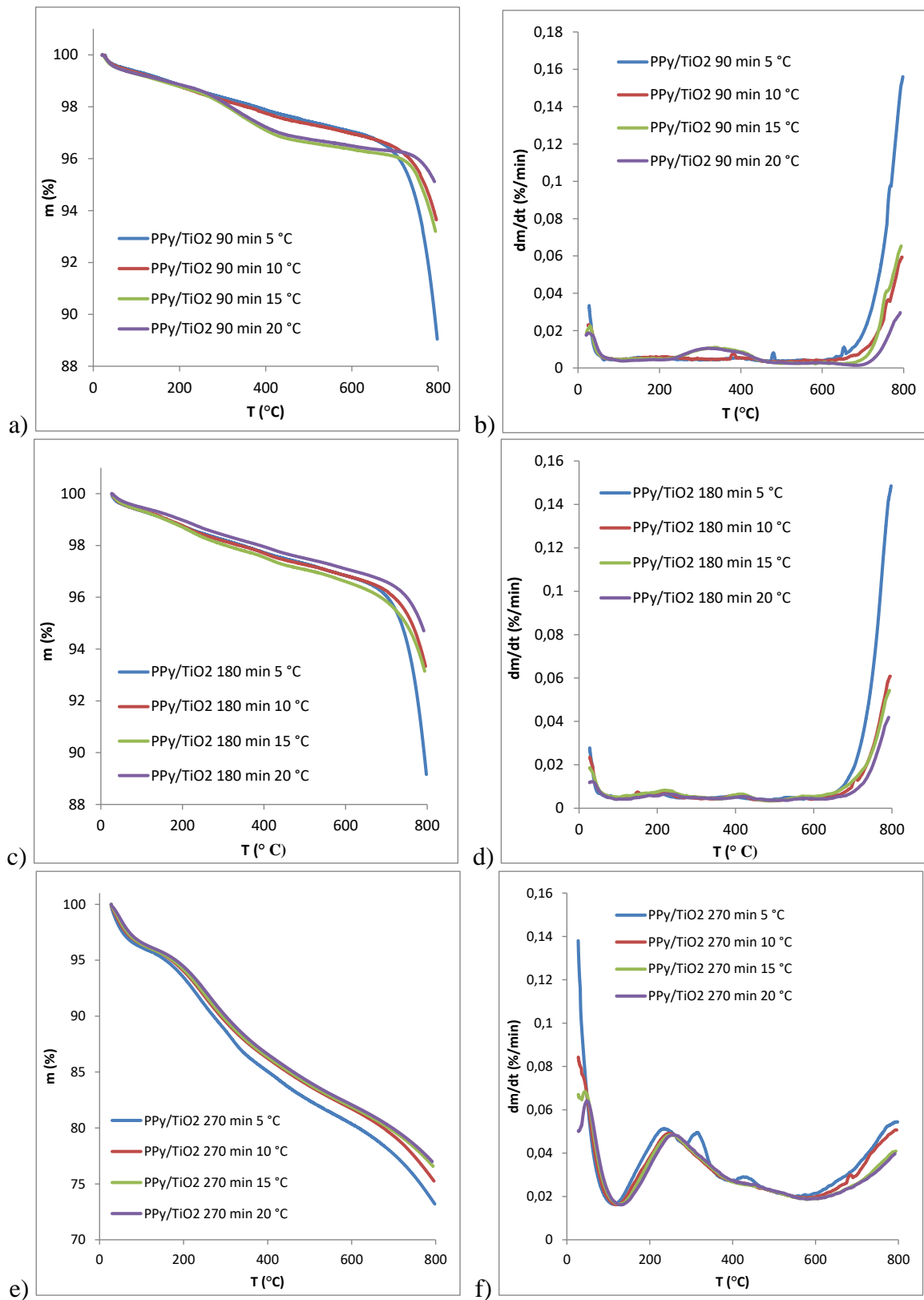
FTIR spektri PPy/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita pokazuju karakteristične apsorpcijske vrpce za PPy i to pri  $1526\text{ cm}^{-1}$  vibracije  $\text{C=C}$  i  $\text{C=N}$  veza u prstenu polipirola [8] i vibracijski maksimum pri  $1440\text{ cm}^{-1}$  koji odgovara  $=\text{C-CH}$  i  $-\text{CH}$  u ravnini i na  $930$  izvan ravnine [9]. Apsorpcijski maksimum na  $1043\text{ cm}^{-1}$   $1290$  i  $1170\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibracijama  $\text{C-N}$  veza. Pri  $3220\text{ cm}^{-1}$  vibracijski maksimumi  $\text{N-H}$  veza su vidljivi dok je stanje dopiranosti u polimernom lancu vidljivo kroz vrpce pri  $2100$ ,  $1170$  i  $930\text{ cm}^{-1}$  [10]. Interakcije između  $\text{TiO}_2$  i PPy objašnjene su pojavom proširenih vrpce na  $3220$ ,  $1526$ ,  $1440$  i  $1290\text{ cm}^{-1}$  [11].



**Slika 1.** FTIR spektri TiO<sub>2</sub> fotokatalizatora i PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozita, sintetiziranih 90 min, 180 min i 270 min

### 3.2. TG analiza

Za analizu toplinske stabilnosti PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozita, korištena je termogravimetrijska analiza (TGA). Mjerenja su provedena u inertoj atmosferi dušika, pri četiri brzine zagrijavanja: 5, 10, 15 i 20 °C min. Uzorci su snimljeni pri različitim brzinama zagrijavanja kako bi se stekao bolji uvid u strukturu i toplinsku stabilnost *in situ* sintetiziranog polimera PPy u nanokompozitu. Poznato je iz literature da različite brzine zagrijavanja utječu na mehanizam razgradnje [12] koji se pritom mijenja kao i sami produkti razgradnje, kao posljedica različite strukture polimera [13]. Iz TG krivulja vidljiv je jedan stupanj razgradnje u temperaturnom području od 25 do 800 °C gdje dolazi do razgradnje polimera PPy u nanokompozitu. Na TG i dTG krivuljama nisu vidljive neke veće razlike tijekom razgradnje polimera za sve četiri brzine razgradnje kad se razmatra svaki uzorak zasebno. No, postoji razlika kad se uzorci uspoređuju međusobno, a ta razlika bolje je vidljivija kad se analiziraju dTG krivulje. Tako, može se primijetiti da za uzorke PPy/TiO<sub>2</sub> 90 i PPy/TiO<sub>2</sub> 180 pri pojedinim brzinama zagrijavanja postoje dva maksimuma razgradnje ( $T_{\max1}$  i  $T_{\max2}$ ), rezultati su dani u tablici 1. Pojava dvaju maksimuma ( $T_{\max1}$  i  $T_{\max2}$ ) ukazuje na različitu strukturu sintetiziranog PPy polimer s obzirom na vrijeme sinteze. Pretpostavlja se da PPy sintetiziran kraće vrijeme (90 i 180 minuta) sadrži polimerne lance viših i nižih molekulskih masa kao i oligomere. PPy polimer sintetiziran 270 minuta pokazuje samo jedan maksimum ( $T_{\max1}$ ) što ukazuje na jednoliku strukturu polimernih molekula. Tako se iz dobivenih rezultata može zaključiti da vrijeme polimerizacije utječe na strukturu kao i veličinu molekulskih masa polimera, ali i na udio PPy polimera u nanokompozitu [14,15]. Iz rezultata ugljeniziranog ostatka ( $m_r$ ) u tablici 1 vidljivo je da uzorak sintetiziran najdulje vrijeme (270 minuta) sadrži 23 do 27 % PPy, a druga dva uzorka sadrže 5 do 10 % polimera u nanokompozitu. Za nanokompozitne fotokatalizatore značajan je udio PPy polimer jer ne smije doći do potpunog prekrivanja TiO<sub>2</sub> katalizatora, a s druge strane mora imati zadovoljavajuću strukturu koje ima dominantan utjecaj na njegovu fotoaktivnost.



**Slika 2.** a), c), e) TG krivulje PPy/TiO<sub>2</sub> (90, 180 i 270 min) nanokompozitnih fotokatalizatora pri različitim brzinama razgradnje (5, 10, 15, i 20 °C/ min), b), d) f) dTG krivulje za iste uzorke

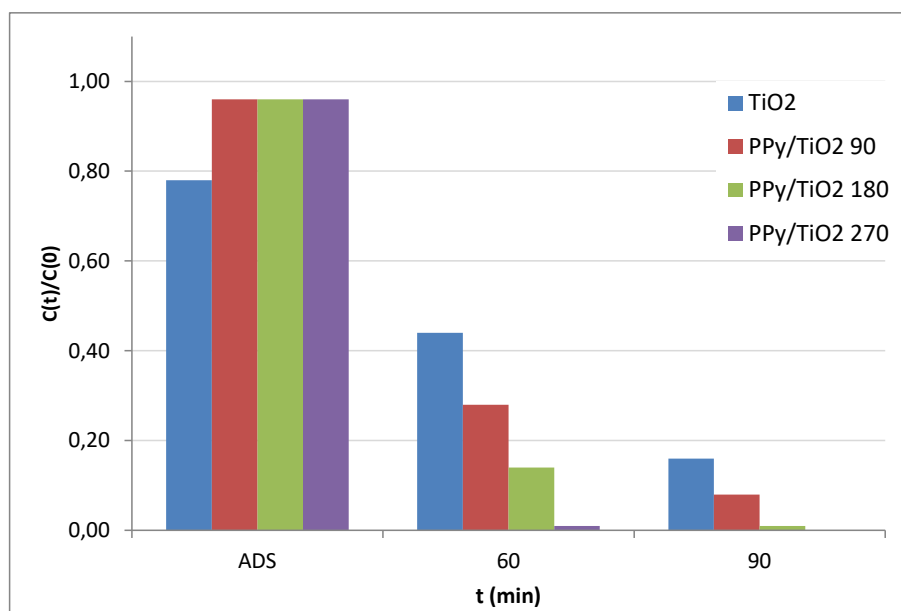


**Tablica 1.** Brzine toplinske razgradnje PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozita ( $\beta$ ), temperature pri maksimalnoj brzini toplinske razgradnje ( $T_{\max 1}$  i  $T_{\max 2}$ ) te ugljenizirani ostatak ( $m_r$ )

| Uzorci                         | $\beta$ (°C min <sup>-1</sup> ) | $T_{\max 1}$ (°C) | $T_{\max 2}$ (C) | $m_r$ (%) |
|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|------------------|-----------|
| PPy/TiO <sub>2</sub> , 90 min  | 5 °C                            | 192,8             |                  | 89,1      |
|                                | 10 °C                           | 192,2             |                  | 93,7      |
|                                | 15 °C                           | 199,7             | 336,7            | 93,2      |
|                                | 20 °C                           | 185,5             | 318,4            | 95,1      |
| PPy/TiO <sub>2</sub> , 180 min | 5 °C                            | 198,4             | 383,9            | 89,2      |
|                                | 10 °C                           | 215,3             | 408,7            | 93,3      |
|                                | 15 °C                           | 225,4             | 415,3            | 93,2      |
|                                | 20 °C                           | 232,6             | 423,6            | 94,7      |
| PPy/TiO <sub>2</sub> , 270 min | 5 °C                            | 236,6             |                  | 73,3      |
|                                | 10 °C                           | 253,9             |                  | 75,3      |
|                                | 15 °C                           | 250,9             |                  | 76,6      |
|                                | 20 °C                           | 263,9             |                  | 77,0      |

### 3.3. Fotokatalitička aktivnost

Ocjena fotokatalitičke aktivnosti *insitu* sintetiziranih PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitnih fotokatalizatora određena je tijekom procesa fotokatalize, tj. tijekom razgradnje Acid Blue 25 bojila, odnosno pri procesu pročišćavanja otpadnih voda. U tu svrhu bila je pripremljena vodena suspenzija s opterećenjem vode od 30 mg L<sup>-1</sup> AB25 bojila, pH suspenzije je podešen na 6,5, a katalizator je dodan u koncentraciji od 1 g L<sup>-1</sup>, vrijeme fotokatalize bilo je 90 minuta uz simulirano Sunčevo zračenje. Prije same fotokatalize proveden je proces adsorpcije/desorpcije bojila na površinu katalizatora u vremenu od 30 minuta da se uspostavi termodinamička ravnoteža, tj. da katalitički proces kod svih eksperimenata započne od stanja termodinamičke ravnoteže, slika 3. Iz rezultata adsorpcije vidljivo je došlo do adsorpcije AB25 bojila na površinu katalizatora [16] i to za čisti TiO<sub>2</sub> približno 20 % dok je kod nanokompozitnih uzoraka vidljiva znatno niža adsorpcija od približno 5 %. Do adsorpcije bojila dolazi zbog uspostavljanja interakcija bojila – katalizator. Za sam proces fotokatalize važno je da se uspostave interakcije katalizator – bojilo budući da se razgradnja bojila odvija na površini katalizatora [17]. No, prevelika koncentracija bojila na površini katalizatora može imati i negativne posljedice kao zagušenje katalizatora, što je tada vidljivo kroz odgođeni proces katalize u vremenu ili kontinuirano usporavanje procesa (vidljivo za čisti TiO<sub>2</sub> katalizator). Za nanokompozitne fotokatalizatore primijećen je upravo suprotni efekt te je u prvih 45 minuta proces fotokatalize, tj. razgradnje AB25 bojila iznimno brz jer se razgradilo od 60 do 95 % bojila. Za uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 270 proces fotokatalize završen je nakon 60 minuta jer je postignuto potpuno obezbojenje vodene suspenzije. Za ostala dva nanokompozitna fotokatalizatora proces je vođen daljnjih 30 minuta gdje se može vidjeti da je uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 180 obezbojio suspenziju u potpunosti, a uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 90 obezbojio je suspenziju 95 %. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je fotokatalizator PPy/TiO<sub>2</sub> 270 min vrlo učinkovit jer je potpuno razgradio onečišćenje u vodenoj suspenziju u relativno kratkom vremenu pri simuliranom Sunčevom zračenju. Nadalje, može se zaključiti da je vodljivi polimer PPy povećao fotokatalitičko djelovanje TiO<sub>2</sub> katalizatora pri simuliranom Sunčevu zračenju jer čisti katalizator je nakon 90 minuta razgradio 80 % AB25 bojila u vodenoj suspenziji.



**Slika 3.** Fotokatalitička razgradnja AB25 bojila u vodi ( $\gamma_{\text{cat}} = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\gamma_{(\text{AB25})} = 30 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=6,5$ ) nakon procesa adsorpcije, pri simuliranom Sunčevu zračenju nakon 60 min i nakon 90 min

#### 4. ZAKLJUČAK

Iz rezultat istraživanja uvjeta *in situ* sinteze pirola u PPy/TiO<sub>2</sub> nanokompozitu može se zaključiti da je vrijeme sinteze značajno utjecalo na svojstva polimera, kao i na udio polimera u nanokompozitu. Prema TGA rezultatima uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> sintetiziran tijekom 270 minuta pokazao je jednoliku strukturu i najveći udio u polimera u nanokompozitu (cca 25 %). Jednako tako, može se zaključiti da uzorak PPy/TiO<sub>2</sub> 90 pokazuje nejednoliku strukturu i najlošiju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na ostala dva nanokompozitna uzorka. Nadalje, važno je primijetiti da su se vodljivi polimeri pokazali kao vrlo dobri senzibilizatori klasičnog fotokatalizatora TiO<sub>2</sub> i tako pomakli njegovu aktivaciju u područje vidljivog dijela spektra Sunčeva zračenja.

#### Zahvala

Rad je izrađen u sklopu DePoNPhoto projekta (IP-11-2013-5092) koji je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost.

#### 5. LITERATURA

1. T. Pasang, K. Namratha, T. Parvin, C. Ranganathaiah, K. Byrappa, Mater. Res. Innovations 19 (2015) 73–80.
2. U. Riaz, S.M. Ashraf, Sep. Purif. Technol. 95 (2012) 97–102.
3. H. Ullah, A. A. Tahir, T. K. Mallick, Sens. Actuators, B 241 (2017) 1161–1169.
4. R. López, R. Gómez, S. Oros, Catal. Today 166 (2011) 159–165.
5. R. Panigrahi, S. K. Srivastava, Sci. Rep. DOI: 10.1038/srep07638
6. P. P. Jeeju, S. J. Varma, P. A. Francis Xavier, A. M. Sajimol, S. Jayalekshmi, Mater. Chem. Phys. 134 (2012) 803–808.
7. J. Rubio, J. L. Oteo, M. Villegas, P. Duran, J. Chi. Chem. Soc. 32 (1997) 643–652.
8. S. Radhakrishnan, N. Sonawane, C. R. Siju, Prog. Org. Coat. 64 (2009) 383–386.

9. K. Saravanan, S. Sathiyarayan, S. Muralidharan, S. S. Azim, G. Venkatachari, *Prog. Org. Coat.* 59 (2007) 160–167.
10. T. Dai, X. Yang, Y. Lu, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3142–3145.
11. R. Turcu, D. Bica, L. Vekas, N. Aldea, D. Macovei, D. O. Pana, O. Marinica, R. Grecu, C. V. L Pop, , *Roman. Rep. Phys.* 58 (2006) 359–367.
12. P. Paik, K.K. Kar, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 953–961.
13. M. Ak, G. K. Cilgi, F. D. Kuru, H. Cetisli, *J. Therm. Anal. Calorim.* 111 (2013) 1627–1632.
14. E. Jakab1, E. Mészáros, M. Omastová, *J. Therm. Anal. Calorim.* 88 (2007) 2515–2521.
15. M. Bhaumik, R. McCrindle, A. Maity, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 506–515.
16. A. Sadollahkhani, I. Kazeminezhad, J. Lu, O. Nur, L. Hultman, M. Willander, *RSC Adv.* 4 (2014), 36940–36950.
17. Q. Luo, X. Li, D. Wang, Y. Wang, *J. An, J. Mater. Sci.* 46 (2011), 1646–1654.