

Ispitivanje katalitičkog dejstva ZnO, SnO₂ i njihovih kompozitnih smeša na fotokatalitičku degradaciju boje oranž II

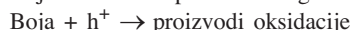
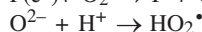
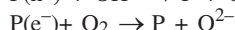
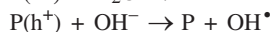
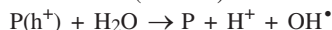
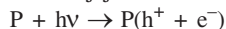
U ovom istraživanju ispitan je uticaj katalizatora i vrste zračenja na fotokatalitičku degradaciju boje Oranž II. Kao katalizatori, korišćeni su ZnO, SnO₂ i njihove kompozitne smeše različitih masenih odnosa oksida. Ispitan je uticaj mase i vrste katalizatora. Suspenzije (rastvor boje + katalizator) su ozračivane na sunčevom i UV zračenju. Pokazano je da je ZnO najefikasniji katalizator za ovaj tip reakcije pri oba vida zračenja, a najmanja katalitička aktivnost pokazana je kod SnO₂.

Uvod

Azo-boje nastaju dejstvom diazonijum soli na aromatične amine i fenole. U svojoj strukturi sadrže hromofornu grupu -N=N-. Da bi supstanca mogla da se koristi kao boja, potrebno je da pored hromoforne sadrži bar još jednu auksofornu grupu koja će pojačati dejstvo hromofora i pomoći vezivanje za odgovarajuće vlakno ili podlogu (Arsenijević 2005). Ovakve boje se koriste u mnogim granama industrije, kao što su tekstilna industrija, industrija kože, proizvodnja papira, hrane i sl. Pretpostavlja se da primenom obojenih proizvoda u prirodne vodene tokove odlazi oko 1-10% ove supstance, što u kombinaciji sa ostalim supstancama u vodi može izazvati značajno zagađenje. Za uklanjanje sintetskih boja razvijene su različite fizičko-hemijske metode: jonska izmena, reverzna osmoza, fotodegradacija otpada.

Fotodegradacija je zasnovana na principu fotokatalitičke oksidacije (Mijjin *et al.* 2006). Kod fotokatalitičke oksidacije utvrđeno je da se provodni

elektroni (e⁻) i valentne šupljine (h⁺) stvaraju kada se vodena suspenzija poluprovodnika zrači svetlosnom energijom većom od energetskog razmaka traka. Slobodni elektroni mogu izazvati redukciju boje ili reagovati sa akceptorima elektrona. Kiseonik koji je adsorbovan na površini katalizatora ili rastvoren u vodi, biva redukovan do superoksidnog radikal-anjona O²⁻. Fotogenerisane šupljine mogu oksidovati organske molekule i nagraditi R⁺ katjone ili reagovati sa OH⁻ ili H₂O prevodeći ih u OH[•] radikale. Reakcije se odvijaju na sledeći način:



(P = poluprovodnik, hv = ultravioletno zračenje)

Nastali OH[•] radikal je jako oksidaciono sredstvo, tako da može oksidovati većinu diazo boja do krajnjih proizvoda razgradnje kao što su CO₂, H₂O, NH₄⁺ ili SO₄²⁻ (Noller 1972; Vollhardt 1996).

U eksperimentima koji su izvođeni pri sunčevoj i veštačkoj svetlosti, oksidi cinka, kalaja i titana pokazali su dobru katalitičku sposobnost. Stoga u ovom radu ispitujemo katalitičku aktivnost dva poluprovodnika, ZnO i SnO₂, kao i tri kompozitne smeše na bazi ova dva poluprovodnika u različitim masenim odnosima. Korišćena je boja oranž II (natrijum-4[(2-hidroksi-1-naftil)azo]benzensulfonat), narandžasta boja koja se upotrebljava u tekstilnoj industriji.

Cilj ovog rada bilo je ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti ZnO, SnO₂ i sinergičkog/antagonističkog efekta kompozitnih smeša ZnO : SnO₂ pri UV i sunčevom zračenju na degradaciju boje oranž II.

Miljan Čorović (1993), Žarka Zrenjanina 42, učenik 3. razreda Gimnazije „Žarko Zrenjanin“ u Vrbasu

MENTOR:

dr Igor Pašti, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu

Materijal i metode

Na početku istraživanja pripremljen je matični vodeni rastvor ispitivane boje koncentracije 6×10^{-4} mol/L. Iz ovog rastvora uzimani su alikvoti od 20 mL koji su razblaživani deset puta. Iz dobijenih rastvora koncentracije 6×10^{-5} mol/L, uzeti su alikvoti zapremine 20 mL u koje je dodat katalizator. Tako dobijeni sistemi su ozračivani, a fotodegradacija je praćena sprektrofotometrijski (CECIL CE 2021). Kao izvor svetlosti korišćena je UV lampa (Philips TUV 30W/G30 T8 UV-c Hg). Reakcije fotokatalitičke degradacije su se odvijale u PYREX erlenmajerima zapremine 25 mL, jer sudovi pravljani od PYREX stakla, propuštaju ultravioletno zračenje.

Određivanje uticaja ZnO na fotodegradaciju boje oranž II. Pripremljeno je pet serija od po četiri suspenzije ZnO i boje oranž II u PYREX erlenmajerima. U svakoj od serija nalazila se različita masa ZnO i to: 10.0 mg, 30.0 mg, 100.0 mg, 300.0 mg i 900.0 mg ZnO i ista količina boje (20 mL rastvora boje koncentracije 6×10^{-5} mol/L). Sve serije ozračivane su 2 h. Na svakih pola sata jedna suspenzija je centrifugirana 3 min na 2000 obrtaja/min na aparatu Harrier 15/80, da bi se katalizator istaložio i supernatantu izmerila apsorbancija.

Sinteza i određivanje uticaja SnO₂ na fotodegradaciju boje oranž II. SnO₂ je sintetisan iz SnCl₄ × 5H₂O. Kalaj(IV)-hlorid rastvoren je u minimalnoj količini destilovane vode i nakon toga je u dobijeni rastvor sipan rastvor NaOH koncentracije 4 mol/L u kapima do pH vrednosti 9 (nakon svakih par kapi hidroksida, suspenzija je mućkana na vorteksu). Dobijeni kalaj(IV)-hidroksid istaložen je centrifugiranjem suspenzije 5 min na 2000 obrtaja/min, nakon čega je prenet u porculansku šolju. Talog je sušen 2 h na 120°C, a zatim prenet u tigl i žaren 6 h na 600°C, pri čemu je dobijen kalaj(IV)-oksid (Wang *et al.* 2002). Uticaj SnO₂ na fotokatalitičku degradaciju boje oranž II, ispitan je na isti način kao i uticaj cink oksida.

Sinteza i određivanje uticaja kompozitnih smeša ZnO : SnO₂ na fotodegradaciju boje oranž II. Kompozitne smeše su pripremljene na isti način kao i SnO₂. Masa kompozitnih smeša koje su korišćene je bila konstantna (0.1 g). Početne supstance za sintezu bile su ZnSO₄ × 5H₂O i SnCl₄ × 5H₂O. Kompozitne smeše sadržale su: 66.6 mg ZnO i 33.3 mg SnO₂, 50.0 mg ZnO i 50.0 mg SnO₂, 33.3 mg ZnO i 66.6 mg SnO₂. Za svaku od tri kompozitne smeše pripremljena je serija od 4 suspenzije sa bojom oranž

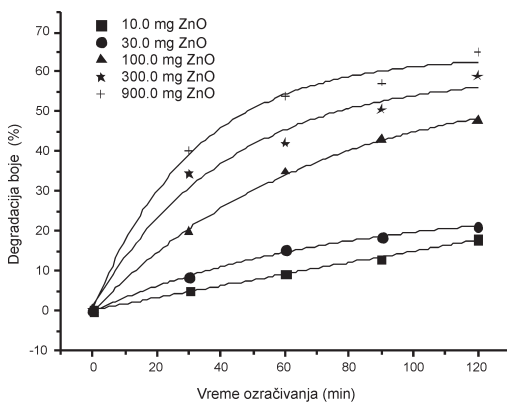
II. Sve serije ozračivane su 2 h na UV lampi. Na svakih pola sata jedna suspenzija je centrifugirana, nakon čega je izmerena apsorbancija supernatanta.

Određivanje uticaja sunčeve svetlosti na fotodegradaciju boje oranž II. Po jedna suspenzija iz svake serije koja je pripremana, ozračivana je 2 h (od 11:00–13:00) na sunčevoj svetlosti. Nakon ozračivanja, suspenzije su izcentrifugirane 3 min na 2000 obrtaja/min i spektrofotometrijski je merena apsorbancija degradirane boje.

Rezultati i diskusija

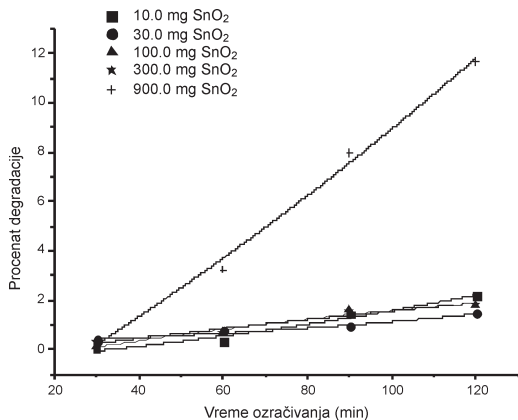
Zavisnost procenta degradacije boje oranž II od vremena ozračenja suspenzija u kojima je kao katalizator korišćen ZnO, prikazana je na slici 1. Sa porastom mase katalizatora, fotodegradacija boje je efikasnija. Bez katalizatora ne dolazi do degradacije boje. Zavisnost fotodegradacije od vremena ozračenja suspenzija u kojima je katalizator bio SnO₂, prikazana je na slici 2.

Sa slike 3, koja prikazuje zavisnost fotodegradacije od vremena ozračenja, prilikom korišćenja kompozitnih smeša ZnO i SnO₂ kao katalizatora može se zaključiti da je kompozitna smeša koja sadrži 66.6 mg ZnO i 33.3 mg SnO₂ fotokatalitički aktivnija od ostalih smeša. Pretpostavlja se da je smeša sa većim procentom ZnO fotokatalitički efikasnija jer je ZnO



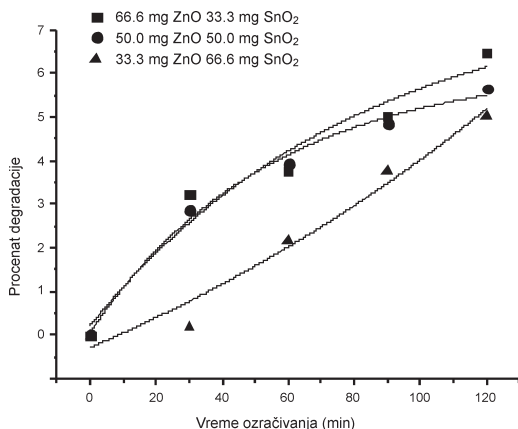
Slika 1. Zavisnost procenta degradacije boje katalizovane ZnO od vremena ozračenja

Figure 1. Degradation percentage catalyzed by ZnO depending on irradiation time



Slika 2. Zavisnost procenta degradacije boje katalizovane SnO₂ od vremena ozračenja

Figure 2. Degradation percentage catalyzed by SnO₂ depending on irradiation time



Slika 3. Zavisnost procenta degradacije boje katalizovane kompozitnim smešama od vremena ozračenja

Figure 3. Degradation percentage catalyzed by composites depending on irradiation time

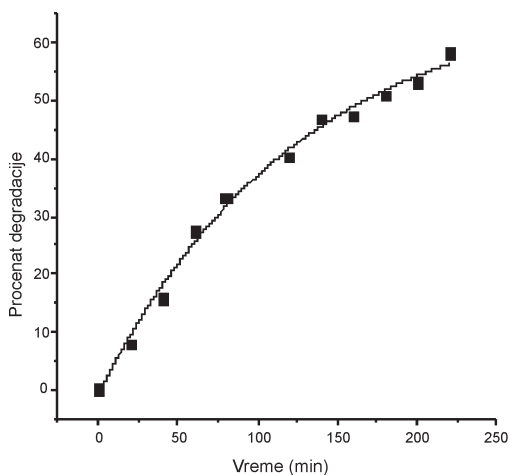
parcijalno efikasniji katalizator. Rezultati su pokazali antagonistički efekat između ZnO i SnO₂ jer je ZnO iste mase zasebno fotokatalitički aktivniji od ZnO iste mase u smeši. U tabeli 1 prikazana je zavisnost degradacije boje od mase ispitivanih katalizatora pri sunčevom zračenju. Nakon 2 h ozračivanja, u suspenzijama koje su sadržale ZnO, degradirano je oko

99% boje. To znači da je ZnO najpogodniji katalizator za reakciju fotokatalitičke oksidacije boje oranž II. ApSORBANCIA RASTVORA NIJE SE PROMENILA NI NAKON 2 ČASA OZRAČIVANJA KADA JE KAO KATALIZATOR KORISČEN SnO₂.

Tabela 1. Zavisnost degradacije boje od vrste i mase katalizatora

Katalizator	Degradacija (%)
10.0 mg ZnO	98.20
30.0 mg ZnO	99.97
100.0 mg ZnO	99.99
300.0 mg ZnO	99.99
900.0 mg ZnO	99.99
66.6 mg ZnO + 33.3 mg SnO ₂	21.94
50.0 mg ZnO + 50.0 mg SnO ₂	12.89
33.3 mg ZnO + 66.6 mg SnO ₂	5.12
10.0 mg SnO ₂	0.11
30.0 mg SnO ₂	0.38
100.0 mg SnO ₂	0.94
300.0 mg SnO ₂	2.64
900.0 mg SnO ₂	5.43

Na slici 4 prikazana je eksponencijalna zavisnost fotodegradacije boje oranž II, sa ZnO mase 100.0 mg pri UV zračenju.



Slika 4. Eksponencijalna zavisnost fotodegradacije boje oranž II

Figure 4. Exponential function of orange II degradation

Zaključak

Ispitanjem fotokatalitičke aktivnosti ZnO i SnO₂ u reakciji fotodegradacije boje oranž II, dobijeno je da je ZnO, za razliku od SnO₂, efikasan katalizator za ovaj tip reakcije. Nakon 2 h ozračivanja UV lampom, u reakciji koja je katalizovana sa 900.0 mg ZnO degradirano je 65% boje, dok je u reakciji koja je katalizovana sa 900.0 mg SnO₂ degradirano 11.7% boje. Nakon 2 h ozračivanja na sunčevoj svetlosti sve suspenzije boje koje su sadržale ZnO kao katalizator, degradirane su potpuno, bez obzira na masu katalizatora. Suspenzije sa većim masama katalizatora degradirane su u kraćem vremenskom periodu. Pokazano je da sunčeva svetlost nema uticaja na degradaciju boje katalizovanu pomoću SnO₂. Takođe je pokazano da je reakcija fotodegradacije boje oranž II eksponencijalno zavisna od vremena.

Utvrđen je i antagonistički efekat ZnO i SnO₂ u smešama. Kompozitne smeše su fotokatalitički aktivnije od SnO₂, ali su manje aktivne od ZnO. Smeša koja je sadržala 66.6 mg ZnO i 33.3 mg SnO₂ fotokatalitički je aktivnija od smeša sa manjim udelom ZnO. Kada je reakcija degradacije boje oranž II katalizovana ovom smešom, nakon 2 h ozračivanja na UV lampi razgrađeno je 6.5% boje. Pretpostavlja se da SnO₂ ometa ZnO kada se nalaze u kompozitnoj smeši, pa je fotokatalitička aktivnost smeša manja od parcijalne aktivnosti ZnO iste mase.

Literatura

- Arsenijević S. R. 1965. *Neorganska hemija*. Beograd: Naučna knjiga
- Arsenijević S. R. 2005. *Organska hemija*. Beograd: Partenon
- Filipović I., Lipanović S. 1973. *Opća i anorganska kemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Noller R. C. 1972. *Kemija organskih spojeva*. Zagreb: Tehnička knjiga
- Mijin D., Jugurđžija M., Jovančić P. 2006. Photocatalytic degradation of synthetic dye under sunlight. *Hemijiska industrija*, **61**: 7.
- Shifu C., Yunzhang L. 2006. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere*, **67**: 1010.

Vollhardt K. P. C., Schore N. 1996. *Organska hemija*. Beograd: Hajdigraf

Wang C., Zhao I., Wang X., Mai B., Sheng G., Peng P., Fu J. 2002. Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO₂ coupled photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **39**: 269.

Miljan Ćorović

Determination of the Influence of ZnO, SnO₂ and Composites ZnO : SnO₂ on Photocatalytic Degradation of Dye Orange II

Dye pollutants from the textile industry are an important source of environmental contamination. The majority of these dyes are toxic and mostly, non-biodegradable. Among new oxidation method or "advanced oxidation processes", heterogeneous photocatalysis appears as an emerging destructive technology leading to total mineralization of organic pollutants. In this research, the influence of ZnO, SnO₂ and ZnO : SnO₂ composites was determined. Composites were synthesized by forced-hydrolysis method. Three composites of ZnO : SnO₂ were prepared: composite 1 (66.6% ZnO i 33.3% SnO₂), composite 2 (50% ZnO i 50% SnO₂) and composite 3 (33.3% ZnO i 66.6% SnO₂). Suspensions (dye + catalyst) were irradiated under UV and sun light. The most effective catalyst for this reaction was ZnO, then composites 1, 2, 3 and SnO₂, respectively. When the reaction was catalyzed by ZnO, under sunlight, after an irradiation time of 2 hours, the total mineralization of dye solution has been shown. Sunlight does not have influence on degradation catalyzed by SnO₂. Composite 1 is photocatalytically more active, because it contains more ZnO, than other composites. The method of photocatalytic degradation can be applied on any organic pollutants, so it was useful to determine influence of different catalyst on this reaction. ☺