

Fotosonodegradacija rodamina B

Ispitivan je uticaj UV zračenja i ultrazvuka na katalitičku aktivnost cink-oksida (ZnO), kao i aktivnost ZnO dopovanog jonima kobalta (Co^{2+}), olova (Pb^{2+}) i kadmijuma (Cd^{2+}) pri reakciji degradacije rodamina B. Osim ispitivanja pojedinačnih uticaja UV zračenja i ultrazvuka, ispitan je i njihov istovremeni uticaj na reakciju degradacije, pri tri različite vrednosti pH. Rezultati pokazuju da je najefikasniji katalizator pri reakciji fotodegradacije ZnO/ Cd^{2+} . Pri sonodegradaciji ZnO, ZnO/Co i ZnO/Pb pokazali su se kao najbolji katalizatori, dajući približno iste rezultate. Najbolji rezultati dobijeni su pri istovremenom dejstvu UV zračenja i ultrazvuka, i to u kiseljoj sredini (pH = 3.7) sa čistim ZnO kao katalizatorom, pri čemu je degradirano 97% rodamina B.

Uvod

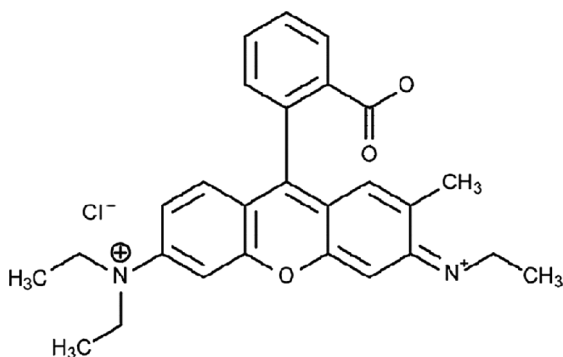
Rodamin B (slika 1) je fluorescentna boja koja ima primenu u biotehnologiji kao reagens za citoskopiju i mikroskopiju. Koristi se i kao marker za vodene organizme i sitnu divljač. Toksičnost ovog jedinjenja dokazana je na laboratorijskim životinjama. Tokom poslednje decenije, koncentracija ove boje u vodenim tokovima značajno raste.

U poslednje vreme često korišćeni način za razgrađivanje boja jeste fotohemijsko razgrađivanje uz poluprovodnike kao katalizatore. Kada se poluprovodnici ozrače UV zracima, dolazi do prenosa energije fotona na valentne elektrone poluprovodnika i oni prelaze na provodni nivo. Na mestu elektrona, formiraju se pozitivno naelektrisane valencione šupljine.

Jedan od poluprovodnika koji se koristi za degradaciju boja iz vodenih tokova jeste cink oksid, poluprovodnik koji ima visoku površinsku aktivnost. Širina zabranjene zone cink-oksida je pogodna za aktivaciju ultravioletnim zračenjem. Pri ozračivanju ZnO UV zracima, oslobađaju se elektroni i formiraju valencione šupljine. Kada organski molekul interaguje sa aktiviranim ZnO dolazi do njegove mineralizacije (Gupta *et al.* 2006). Optičke osobine ZnO se mogu poboljšati ugrađivanjem nekih katjona u njegovu strukturu (dopovanjem). Dopovanje je proces dodavanja

Miljan Ćorović (1993),
Vrbas, Žarka
Zrenjanina 42, učenik
4. razreda Gimnazije
„Žarko Zrenjanin” u
Vrbasu

Dragana Sretenović
(1995), Lučani, Ive
Andrića 5, učenica 2.
razreda Gimnazije
„Sveti Sava” u Požegi

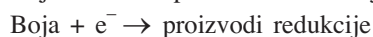
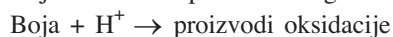
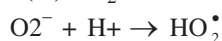
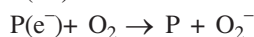
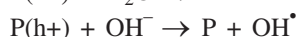
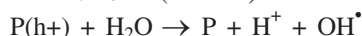


Slika 1.
Struktura rodamina B

Figure 1.
Structural formula of
rhodamine B

nečistoća pri sintezi poluprovodnika kako bi se promenile optičke i električne karakteristike materijala. Jonski radijus Zn^{2+} jona iznosi 0.074 nm.

Fotodegradacija je zasnovana na principu fotokatalitičke oksidacije. Kiseonik koji je adsorbovan na površini katalizatora ili rastvoren u vodi biva redukovano do superoksidnog radikal-anjona O_2^- . Fotogenerisane šupljine mogu oksidovati organske molekule i nagraditi alkil katjone (R^+) ili reagovati sa OH^- ili H_2O prevodeći ih u OH^\bullet radikale. Radikali koji nastaju u ovom procesu napadaju organski molekul i razlažu ga. Mehaniizam fotokatalitičke oksidacije je šematski prikazan na sledeći način (Mijin *et al.* 2006):



(P – poluprovodnik, $h\nu$ – energija fotona).

Za vreme fotodegradacije deo razloženog materijala se adsorbuje na površini ZnO i samim tim smanjuje dodirnu površinu i katalitičko dejstvo. Ovaj problem rešava se korišćenjem ultrazvuka. Pretpostavlja se da akustične kavitacije (formiranje i pucanje mikrobubalona) izazivaju desorpciju ovih molekula (Serpone *et al.* 1992).

U ovom istraživanju ispitano je katalitičko dejstvo ZnO dopovanog jonima Co^{2+} ($R = 0.074$ nm), Pb^{2+} ($R = 0.084$ nm) i Cd^{2+} ($R = 0.097$ nm) na razlaganje rodamina B pri fotosonodegradaciji. Sintaza ZnO i dopovanog ZnO izvršena je sol-gel postupkom po Pekiniju. Ovo je metod sinteze homogenih i fino disperznih oksidnih materijala, koji uključuje formiranje kompleksa i polimernih gelova kao intermedijera i zatim žarenje do praha.

Materijal i metode

Katalizatori (ZnO i ZnO/M) sintetisani su sol-gel postupkom po Pekiniju. U prvom delu istraživanja ispitan je uticaj ultravioletnih zraka, a potom ultrazvuka, na degradaciju rodamina B u prisustvu četiri sintetisana katalizatora, pri konstantnoj masi katalizatora i boje. Nakon određivanja uticaja UV-c zračenja i ultrazvuka, ispitan je simultani uticaj oba ova faktora na efikasnost razlaganja rodamina B. Simultani uticaj ova dva faktora ispitan je na tri pH vrednosti: 3.7, 5.5 i 8.9.

Sinteza ZnO postupkom po Pekiniju. Pomešano je 12.9 g limunske kiseline sa 13.5 mL glikola u čaši od 100 mL. U drugoj čaši od 100 mL rastvoreno je 18.279 g cink-nitrata heksahidrata ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) u 50 mL azotne kiseline (1:1). Nakon što je sadržaj iz druge čaše homogenizovan, prenet je u prvu čašu i smeša je mešana 30 minuta na sobnoj temperaturi. Smeša je potom zagrevana 70 minuta na 90 °C uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici. Nastali cink-citrat je polimerizovan sa glikolom uz azotnu kiselinu kao katalizator. Smeša je zagrevana na 90°C, da bi se otklonio katalizator. Dobijeni sol-rastvor je zagrevan u sušnici do 150°C i zatim ostavljen u digestoru da gelira pet dana na sobnoj temperaturi. Nakon sušenja, gel je prenet u tigl i žaren tokom 2 h na 500°C (Devaraj *et al.* 2012).

Sinteza ZnO/M postupkom po Pekiniju ($M = \text{Co}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$). Sinteza ZnO/Co, ZnO/Cd i ZnO/Pb je takođe izvršena sol-gel postupkom po Pekiniju, izuzev toga što je pre mešanja dva rastvora, na samom početku sinteze, u drugu čašu usut rastvor nitrata ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ili $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) po jednog od metala, umesto čiste azotne kiseline (HNO_3). Odnos količina Zn^{2+} jona i dopanata u svakom sudu iznosio je 50:3.

Određivanje uticaja jonskog radijusa dopanta na fotodegradaciju i sonodegradaciju. U ovom delu istraživanja određen je uticaj tri različita katjona (Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) na efikasnost degradacije rodamina B katalizovane ZnO. U svim slučajevima istraživanja masa sintetisanog katalizatora bila je konstantna (0.08 g), kao i zapremina i koncentracije ispitivane boje (10 mL, $3 \cdot 10^{-6}$ mol/L, redom). Ispitan je uticaj ZnO, ZnO/Co, ZnO/Pb i ZnO/Cd na fotodegradaciju uz UV-c lampu (Philips TUV 30W/G30, T8, UV-c, Hg) i sonodegradaciju u ultrazvučnom kupatilu (Decon FS 100) pri konstantnoj frekvenciji (50 kHz) i jačini zvuka (100 W). Za svaki katalizator korišćeno je po pet suspenzija boje: na svakih 20 minuta centrifugirana je po jedna suspenzija (10 minuta na 3500 obrtaja po minuti, Harrier 15/80), nakon čega je spektrofotometrijski određena apsorbancija degradirane boje na 552 nm (Cintra 10). Prva suspenzija bila je izložena UV zračenju, odnosno ultrazvuku 20 minuta,

druga 40 minuta itd. Tako je, nakon 100 min sagledana zavisnost degradacije boje od vremena zračenja, odnosno izlaganja ultrazvuku.

Uticaj pH vrednosti na fotosonodegradaciju boje. Simultani uticaj ultrazvuka i UV zračenja na razlaganje rodamina B uz sintetisane katalizatore ispitan je na sledećim pH vrednostima: 3.7, 5.5 i 8.9. Ove vrednosti su odabrane jer na pH vrednostima nižim od 3 i višim od 9 ZnO pokazuje karakteristike amfoternosti. Vrednost pH je podešavana uz pomoć rastvora hlorovodonične kiseline i natrijum hidroksida.

Rezultati i diskusija

Fotodegradacija

Na početku istraživanja ispitan je uticaj ultravioletnih zraka na degradaciju rodamina B u prisustvu četiri sintetisana katalizatora. Najveći procenat degradirane boje (nakon 100 min) postignut je uz ZnO/Cd i on iznosi 44% (tabela 1). Kao što se iz tabele vidi, sa povećanjem vremena izlaganja UV zracima raste i procenat degradirane boje. Takođe, joni kadmijuma i olova pojačavaju katalitičku aktivnost ZnO, jer je tada dodirna površina oksida na kojoj se događa reakcija najveća. Jon kobalta inhibira reakciju.

Tabela 1. Procenat fotodegradacije rodamina B

| Katalizator | Vreme | | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | 20 min | 40 min | 60 min | 80 min | 100 min |
| ZnO | 7.4 | 2.1 | 22.6 | 23.7 | 27.1 |
| ZnO/Co | 0.9 | 2.0 | 7.7 | 8.0 | 8.4 |
| ZnO/Pb | 16.6 | 19.1 | 21.1 | 22.6 | 27.4 |
| ZnO/Cd | 23.4 | 30.0 | 36.6 | 42.3 | 44.0 |

Sonodegradacija

Tabela 2. Procenat sonodegradacije rodamina B

| Katalizator | Vreme | | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | 20 min | 40 min | 60 min | 80 min | 100 min |
| ZnO | 20.3 | 28.9 | 29.1 | 30.0 | 31.1 |
| ZnO/Co | 6.0 | 15.3 | 19.1 | 22.6 | 31.7 |
| ZnO/Pb | 10.8 | 15.4 | 24.7 | 28.0 | 31.7 |
| ZnO/Cd | 14.0 | 14.6 | 18.0 | 19.1 | 22.6 |

Zavisnost procenta degradacije od vremena izlaganja ultrazvučnim talasima prikazana je u tabeli 2. Pri izlaganju suspenzija ultrazvukom ZnO, ZnO/Co i ZnO/Pb pokazali su slična katalitička svojstva nakon 100 minuta. Katalizator ZnO/Cd²⁺ je inhibirao reakciju zbog veličine radijusa dopanta. Pretpostavlja se da je za fotodegradaciju potrebno koristiti katalizator veće dodirne površine, dok su za sonodegradaciju pogodni oksidi dopovani manjim jonima, jer se lakše desorbuje nastali neorganski materijal. Sa porastom vremena izlaganja ultrazvukom, udeo degradirane boje je veći.

Fotosonodegradacija

Nakon određivanja uticaja UV-c zračenja i ultrazvuka, ispitan je i simultani uticaj oba faktora na efikasnost razlaganja rodamina B. Ultrazvučne kavitacije sprečavaju apsorpciju degradiranog materijala na površini katalizatora. Uticaj oba faktora ispitan je na tri pH vrednosti (3.7, 5.5 i 8.9) za sva četiri korišćena katalizatora.

Degradacija pri pH 3.7. Zavisnost procenta degradirane boje od vremena izlaganja suspenzija ultrazvučnim talasima i UV-c zracima uz četiri katalizatora na pH 3.7 prikazana je u tabeli 3. Nakon 100 minuta pri fotosonodegradaciji uz ZnO na pH 3.7, razloženo je 97% rodamina B. U ovom slučaju dopanti inhibiraju aktivnost čistog ZnO. Pretpostavlja se da hloridni joni u suspenziji (potiču od HCl) interaguju sa dopantima u strukturi katalizatora i samim tim smanjuju dodirnu površinu oksida na kojoj se odvija reakcija. Sa porastom vremena izlaganja reakcione smeše pri oba faktora (zvučni i svetlosni) raste i udeo degeradirane boje.

Tabela 3. Procenat fotosonodegradacije rodamina B pri pH 3.7

| Katalizator | Vreme | | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | 20 min | 40 min | 60 min | 80 min | 100 min |
| ZnO | 55.7 | 64.3 | 74.3 | 82.8 | 97.1 |
| ZnO/Co | 22.0 | 24.9 | 24.7 | 24.9 | 30.8 |
| ZnO/Pb | 6.7 | 6.6 | 8.6 | 10.9 | 8.3 |
| ZnO/Cd | 29.7 | 32.0 | 36.3 | 47.1 | 48.0 |

Degradacija na pH 5.5. Zavisnost procenta degradirane boje od vremena izlaganja suspenzija ultrazvučnim talasima i UV-c zracima uz četiri katalizatora na pH 5.5 prikazana je u tabeli 4. Na pH 5.5 (početna pH rastvora boje), povećanjem radijusa povećava se procenat degradirane boje – kada se uporede rezultati nakon poslednjeg analiziranja. Na ovoj pH vrednosti postignuta je najmanja efikasnost degradirane boje. Procenat

degradirane boje nakon 100 min znatno je manji nego pri pH 3.7. Sličnu katalitičku aktivnost pokazuju čist ZnO i ZnO dopovanom jonima kadmijuma, dok ZnO/Pb i ZnO/Co takođe pokazuju slična katalitička svojstva pri ovoj pH vrednosti. Nakon 100 min, procenat degradirane boje uz ZnO iznosio je 59%, a uz ZnO/Cd 56%.

Tabela 4. Procenat fotosonodegradacije rodamina B pri pH 5.5

| Katalizator | Vreme | | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | 20 min | 40 min | 60 min | 80 min | 100 min |
| ZnO | 24.3 | 35.1 | 41.1 | 56.3 | 58.6 |
| ZnO/Co | 7.4 | 8.6 | 20.0 | 20.6 | 22.0 |
| ZnO/Pb | 10.6 | 14.3 | 15.4 | 16.0 | 20.3 |
| ZnO/Cd | 34.6 | 39.1 | 43.4 | 49.7 | 56.0 |

Degradacija na pH 8.9. Zavisnost procenta degradirane boje od vremena izlaganja suspenzija ultrazvučnim talasima i UV-c zracima uz četiri katalizatora na pH 8.9 prikazana je u tabeli 5. Kao što se iz ove tabele vidi, u baznoj sredini (pH 8.9), sa porastom jonskog radijusa dopanta u strukturi ZnO raste i procenat degradirane boje. Na ovoj pH vrednosti, procenat degradirane boje raste sa porastom jonskog radijusa dopanta. Nakon 40 min ozračivanja, ne dolazi do znatne promene udela degradirane boje. Kada se upoređi katalitička aktivnost dopanata, Cd^{2+} i pri ovoj pH vrednosti pokazuje najjača katalitička svojstva. Procenat razložene boje nakon 100 min uz ZnO iznosi 89%, što je za oko 9% manje u odnosu na degradaciju rodamina B u kiseljoj sredini (pH 3.7).

Tabela 5. Procenat fotosonodegradacije rodamina B pri pH 8.9

| Katalizator | Vreme | | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | 20 min | 40 min | 60 min | 80 min | 100 min |
| ZnO | 65.7 | 85.7 | 85.7 | 80.0 | 88.6 |
| ZnO/Co | 30.6 | 31.1 | 32.3 | 34.9 | 35.7 |
| ZnO/Pb | 29.4 | 29.4 | 34.3 | 40.9 | 42.3 |
| ZnO/Cd | 36.3 | 40.0 | 46.0 | 47.4 | 57.4 |

Zaključak

Pri tretiranju ultrazvukom i UV-c zračenjem uz katalizatore na bazi ZnO, pokazano je da su najefikasniji katalizatori za reakciju degradacije rodamina B ZnO i ZnO dopovan jonima kadmijuma. Očekivano, po-

kazano je da je istovremeni uticaj UV-c zračenja i ultrazvuka efikasniji u odnosu na njihov pojedinačni uticaj. Takođe je utvrđeno da je metoda fotosonodegradacije efikasnija kada je pH vrednost niža (3.9) ili viša (8.9) od pH vrednosti čistog rastvora boje (5.5).

Zahvalnost. Ovom prilikom, zahvaljujemo se profesorki Nataliji Žiga, tehnologu iz Srednje stručne škole „4. juli” u Vrbasu, na korisnim savetima pri sintezi dopovanih materijala, za literaturu koju nam je obezbedila i vreme koje nam je posvetila.

Literatura

- Gupta A., Bhatti H. S., Kumar D., Vermaa N. K., Tandon R. P. 2006. Nano and bulk crystals of ZnO: synthesis and characterization. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **1**: 1.
- Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M. 2003. Degradation of azo-dyes by Electro-Fenton process. *Enviromental chemistry*, **1**: 38.
- Mijin D., Jugurdžija M., Jovančić P. 2006. Photocatalytic degradation of synthetic dye under sunlight. *Hemijska industrija*, **61**: 7.
- Serpone N., Terzian R., Colarusso P., Minero C., Pelizzetti E., Hidara H. 1992. Sonochemical oxidation of phenol and three of its intermediate products in aqueous media: catechol, hydroquinone, benzoquinone. Kinetics and mechanistic aspects. *Elsevier Chemistry Publisher*, **18**: 183.
- Devaraj R., Karthikeyan K., Jeyasubramanian K. 2012. Synthesis and properties of ZnO nanorods by modified Pechini process. *Applied Nanosciences*, **3**: 37.
-

Miljan Ćorović and Dragana Sretenović

Photosonodegradation of Rhodamine B

In this paper, the influence of UV irradiation and ultrasound on the catalytic activity of zinc-oxide (ZnO) doped with ions of cobalt (Co²⁺), lead (Pb²⁺) and cadmium (Cd²⁺) in the reaction of rhodamine B degradation was investigated. The effects of irradiation (UV-c) and ultrasound were investigated partially. Catalysts were prepared by the sol-gel method. When the suspensions (dye solution + catalyst) were irradiated by UV-c, ZnO/Cd showed the best catalytic activity because of the biggest contact area, but while using the ultrasound bath ZnO/Cd showed the lowest activity. The oxides with less contact area (ZnO, ZnO/Co and ZnO/Pb) showed the same sonocatalytic effect.

After the first part of the research, the effect of the ultrasound and UV-c was combined, because the degraded material was adsorbed on the

ZnO contact area and led to an interfering reaction. Photosonodegradation was investigated at three pH values (3.7, 5.5 and 8.9). The reaction was more successful at 3.7 and 8.9, because of the H^+ and OH^- ions' participation in the reaction. The pH value of pure rhodamine B solution is 5.5, and the reaction is less successful at that pH value.

It is concluded that ions doped into the structure of ZnO change its catalytic activity. Also, photosonodegradation is a better method when compared to sonodegradation and photodegradation. Changing the pH value has a strong influence on the reaction rate.

