

---

Filip Koldžić

# Sinteza i modifikovanje površinskog naelektrisanja nanočestica $\text{TiO}_2$ i ispitivanje njihovog dejstva na fotokatalitičku degradaciju katjonskih i anjonskih boja

---

*U ovom istraživanju sintetisane su nanočestice titanijum-dioksida sol-gel metodom. Ispitan je njihov uticaj u prisustvu i odsustvu različitih jona na fotokatalitičku degradaciju katjonske i anjonske boje. Ispitan je uticaj fosfatnih, nitratnih i hidroksidnih jona. Kao katjonska boja korišćena je boja metil violet 6B, a kao anjonska – kongo crveno. Ispitivanje je vršeno praćenjem apsorbancije rastvora boja tokom ozračivanja UV svetlošću u prisustvu katalizatora. Kao izvor zračenja korišćena je živina UV lampa spektralnog opsega 340-400 nm. Dobijeni rezultati, u skladu sa pretpostavkom, ukazuju na to da je u prisustvu fosfatnih i hidroksidnih jona veći stepen degradacije katjonske boje, dok je u prisustvu nitratnih jona veći stepen degradacije anjonske boje, nego u odsustvu ovih jona. Najveći stepen degradacije boje metil violet (89%) je u prisustvu fosfata, dok je najveći stepen degradacije boje kongo crveno (80%) u prisustvu nitrata.*

---

## Uvod

Da bi supstanca bila boja, potrebno je da ima hromofor (deo strukture koji apsorbuje u vidljivom delu spektra) i auksohromu koja pojačava dejstvo hromofora i pojačava vezivanje boje za odgovarajući podlogu (Ćorović 2011). Boje se mogu podeliti na katjonske i anjonske. Ukoliko je nakon disocijacije deo molekula sa

hromoforom i auksohromom pozitivno nanelektrisan, boja je katjonska, u suprotnom je anjonska.

Metil violet je grupa triarilmetsanskih boja koje se koriste u tekstilnoj industriji. U ovom istraživanju, korišćena je boja metil violet 6B (u daljem tekstu metil violet).

Kongo crveno je diazo boja koja se može koristiti kao pH indikator (menja boju iz crvene u plavu na pH 3.0–5.2). Međutim, retko se koristi zbog toga što je kancerogena (Wan Kamarudin *et al.* 2016).

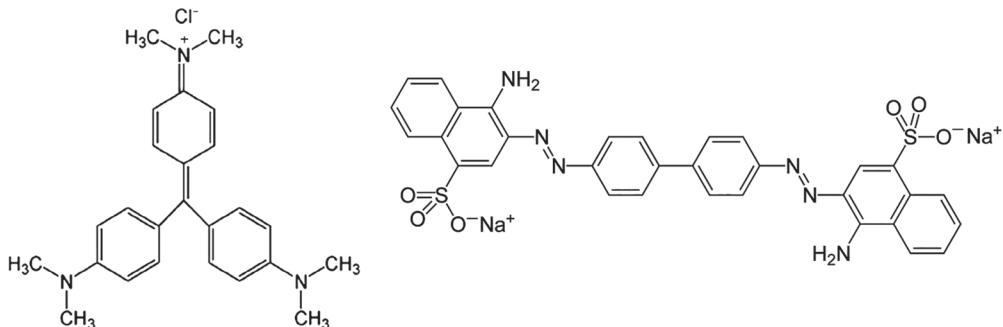
Boje se koriste u industriji, kao što su tekstilna industrija, industrija hrane, industrija kože, industrija papira, štamparska industrija itd. Većina boja je opasna po životnu sredinu. Za uklanjanje boja primenjuju se različite metode, kao što su filtracija, jonska izmena, biosorpcija, elektrohemijska degradacija, fotodegradacija itd.

Fotokatalitička degradacija je proces pri kom se jedinjenja razlažu u prisustvu svetlosti i katalizatora, poluprovodnika. Jedan od najčešće korišćenih poluprovodnika je titanijum-dioksid, koji se koristi u velikoj meri zbog svoje stabilnosti (Milosavljević 2016). Kod fotokatalitičke degradacije provodni elektroni i valentne šupljine se stvaraju kada se vodena suspenzija poluprovodnika zrači elektromagnetskim zračenjem, energije veće od energetskog razmaka valentne i provodne trake. Formirani slobodni elektroni mogu redukovati boju, i tako je degradirati. Kiseonik adsorbovan na površini poluprovodnika ili rastvoren u vodi, biva redukovana do superoksidnog radikal-anjona  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . Fotogenerisane elektronske šupljine na površini poluprovodnika ( $\text{h}^+$ ) mogu oksidovati organske molekule ili reagovati sa hidroksidnim ionima ili vodom prevedeći ih u  $\text{OH}^{\cdot}$  radikale. Mehanizam dejstva

---

*Filip Koldžić (2001), Beograd, učenik 2. razreda Matematičke gimnazije u Beogradu*

*MENTOR: Momčilo Milosavljević, student Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu*



Slika 1. Strukturne formule boja metil violet 6B (levo) i kongo crvenog (desno)

Figure 1. Structural formulas of methyl violet 6B (left) and congo red (right)

poluprovodnika kao fotokatalizatora pri razgradnji boja je (Mijin *et al.* 2006):

1.  $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (\text{e}^- + \text{h}^+)$
2.  $\text{TiO}_2 (\text{h}^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{OH}^\cdot$
3.  $\text{TiO}_2 (\text{h}^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\cdot$
4.  $\text{TiO}_2 (\text{e}^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{O}_2^{\cdot-}$
5.  $\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^\cdot$
6. Boja +  $\text{OH}^\cdot \rightarrow$  proizvodi degradacije
7. Boja +  $\text{h}^+ \rightarrow$  proizvodi oksidacije
8. Boja +  $\text{e}^- \rightarrow$  proizvodi redukcije

Površinsko nanelektrisanje poluprovodnika se može opisati fizičkom veličinom koja se naziva zeta potencijal. Ukoliko je zeta potencijal veći od 0 V, površina je pozitivno nanelektrisana, i suprotno, ukoliko je zeta potencijal manji od 0 V, površina je negativno nanelektrisana. Zbog delovanja privlačnih i odbojnih Kulonovih sila, anjonske boje će se bolje adsorbovati na površini koja je pozitivno nanelektrisana, dok će se katjonske boje bolje adsorbovati na površini koja je negativno nanelektrisana. Određene hemijske vrste, kao što su nitratni, fosfatni i hidroksidni ion, mogu se adsorbovati na površini titanijum-dioksida, i tako uticati na njen zeta potencijal. Što je koncentracijama nitrata veća, zeta potencijal na površini titanijum-dioksida je pozitivniji (McFayden i Fairhurst 1993). S druge strane, što je koncentracija fosfata veća, zeta potencijal je negativniji (Chen *et al.* 2015). Pri nižim pH vrednostima zeta potencijal na površini titanijum-dioksida je pozitivan, dok je pri višim pH vrednostima negativan (Jin *et al.* 2017).

Cilj ovog istraživanja je sinteza nanočestica titanijum-dioksida i ispitivanje njihovog dejstva

na fotokatalitičku degradaciju katjonske (metil violet) i anjonske (kongo crveno) boje u prisustvu različitih hemijskih vrsta kojima se modifikuje nanelektrisanje površine katalizatora.

## Materijal i metode

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  sintetisane su sol-gel metodom. U 10 mL apsolutnog etanola (Fisher Chemical, p. a) rastvoreno je 10 mL glacijalne sirćetne kiseline (Kemika, p. a). Dobijeni rastvor je ohlađen do približno 0°C u ledenom kupatilu. U njega je polako, u kapima i uz konstantno mešanje, dodato 5 mL (0.017 mol) titanijum (IV)-izopropoksida (Acros Organic, p. a). U dobijeni rastvor je u kapima, uz konstantno snažno mešanje tokom 1 h, dodato 120 mL (6.667 mol) destilovane vode. Tom prilikom nastao je beli gel, koji se usled snažnog mešanja rastvorio. Nakon dodavanja vode, nastavljeno je sa mešanjem smeše tokom još 1 h dok se nije dobio potpuno bistar rastvor. Dobijeni rastvor je ostavljen na mračnom mestu tokom 12 h. Potom je sušen na 75°C tokom 14 h, kako bi se formirao gel. Gel je osušen na 100°C i dobijeni kristali su usitnjenu avanu. Dobijeni prah je žaren u pećnici na 500°C tokom 5 h i potom dodatno usitnjeno u avanu.

Veličina sintetisanih nanočestica određena je pomoću SEM-a (TESCAN MIRA 3-xmu) na Tehnološko metalurškom fakultetu u Beogradu. Snimanja su vršena na uvećanjima 10, 50, 100 i 300 hiljada puta.

Pripremljeni su rastvori boja metil violet (Merck, p. a) i kongo crveno (Merck, p. a) u des-

tilovanoj vodi, koncentracija 20 ppm i 40 ppm, respektivno.

Eksperiment je postavljen tako što je u čaše koje ne apsorbuju UV svetlost dodato po 20 mL rastvora boje i 20 mL destilovane vode. U reakcione smeše je dodato po 25.0 mg katalizatora (nanočestica  $\text{TiO}_2$ ). Reakcione smeše su konstantno mešane. Reakcione smeše su ozračivane UV lampom (Philips TL 8W BLB). Kako bi se potvrdila validnost rezultata, sva merenja vršena su u triplikatu.

Prilikom ispitivanja fotokatalitičkog dejstva nemodifikovanih nanočestica  $\text{TiO}_2$ , u reakcione smeše nisu dodavani dodatni reagensi.

Prilikom ispitivanja fotokatalitičkog dejstva komercijalnog titanijum-dioksida (P-25) uslovi su identični kao u nemodifikovane nanočestice  $\text{TiO}_2$ . Fotokatalitičko dejstvo komercijalnog titanijum-dioksida (Merck, p. a) upoređeno je sa dejstvom sintetisanih nanočestica.

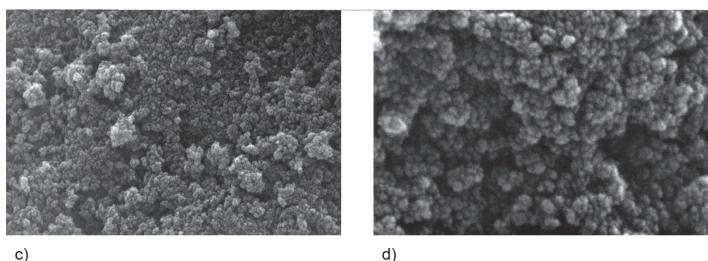
Ispitan je uticaj fosfatnih, nitratnih i hidroksidnih jona u reakcione smeši na fotokatalitičku moć nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Prisustvo fosfata u reakcione smeši obezbeđeno je dodavanjem 0.5 mg ( $4.17 \cdot 10^{-6}$  mol) natrijum-dihidrogenfosfata

(Centrohem, p. a) u svaku od čaša. Ukupna koncentracija fosfata u svakoj od reakcionalih smeša je bila  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. Prisustvo nitrata u reakcionaloj smeši obezbeđeno je dodavanjem 34.0 mg ( $4 \cdot 10^{-4}$  mol) natrijum-nitrita (Merck, p. a) u svaku od čaša. Ukupna koncentracija nitrata u svakoj od reakcionalih smeša je bila 0.01 mol/dm<sup>3</sup>. Prisustvo hidroksidnih jona u reakcionaloj smeši obezbeđeno je dodavanjem 1.16 mL ( $10^{-4}$  mol) standardnog rastvora natrijum-hidroksida (La-foma Skopje, p. a), koncentracije 0.0864 mol/dm<sup>3</sup>, u svaku od čaša. Ukupna koncentracija hidroksidnih jona u svakoj od reakcionalih smeša je bila  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Uzorci su analizirani neposredno pre početka ozračivanja, nakon 1.5, 3, 4.5, 6, 9, 12, 15, 30, 45 i 60 min od početka ozračivanja. Uzimani su alikvoti od po 1 mL i centrifugirani (Mini Fuge Microspin) tokom 2 min pri intenzitetu sile od 10000 G, kako bi se taloženjem uklonio sav katalizator. Potom su alikvoti analizirani na UV-Vis spektrofotometru (Thermo Scientific Evolution 60S). Prvo su snimljeni spektri obe boje, kako bi se odredio maksimum apsorpcije.

Slika 2. Snimci sintetisanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  na SEM-u; uvećanje a) 10, b) 50, c) 100 i d) 300 hiljada puta

Figure 2. SEM scans of synthesised  $\text{TiO}_2$  nanoparticles; magnified a) 10, b) 50, c) 100 and d) 300 thousand times



Sve apsorbancije su snimane na tim talasnim dužinama (maksimumi apsorpcije).

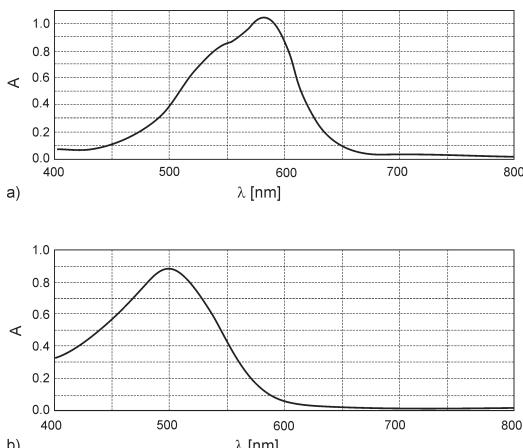
Procenat degradacije računat je prema sledećoj formuli:

$$\text{procenat degradacije} = \left( 1 - \frac{A_{\text{trenutno}}}{A_{\text{početno}}} \right) \cdot 100\%$$

## Rezultati i diskusija

Na osnovu SEM snimaka sintetisanih nanočestica, određeno je da je njihova veličina ( $19.2 \pm 0.8$ ) nm. Sintetisane nanočestice su sve približne veličine, što znači da je korišćena sol-gel metoda pogodna za njihovu sintezu. Oblik i veličina sintetisanih nanočestica odgovaraju literaturnim (Venkatachalam *et al.* 2007). Sintetisane nanočestice su nepravilnog, međusobno veoma sličnog oblika.

Radi određivanja maksimuma apsorpcije snimljeni su UV-Vis spektri boja metil violet i kongo crveno (slika 3). Maksimum apsorpcije za boju metil violet je na 584 nm, a za boju kongo crveno na 497 nm. Sva naredna snimanja apsorbancija vršena su na ovim talasnim dužinama.

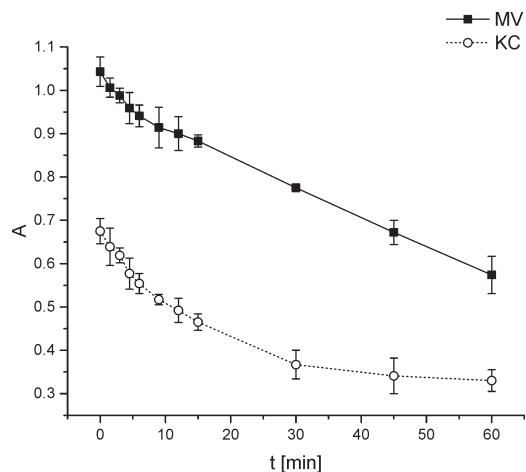


Slika 3. UV-Vis spektri boja metil violet (a) i kongo crveno (b)

Figure 3. UV-Vis spectra of methyl violet (a) and congo red (b)

## Ispitivanje fotokatalitičkog dejstva nemodifikovanih nanočestica

Sa grafika zavisnosti apsorbancije od vremena (slika 4) može se zaključiti da se sa vremenom apsorbancije rastvora obe boje smanjuju, što znači da dolazi do fotodegradacije boja. Na osnovu prvih 5 tačaka određeni su tangensi uglova nagiba linearizovanih grafika (predstavljaju brzine degradacije), i oni iznose 0.016 za MV i 0.020 za KC. Dakle, na osnovu nagiba grafika ne primećuje se značajna razlika u brzini procesa razgradnje ove dve boje pri ovim uslovima. Procenat degradacije za metil violet je 45%, dok je procenat degradacije za kongo crveno 51%, nakon 60 minuta ozračivanja.



Slika 4. Grafik zavisnosti apsorbancije rastvora boja metil violet (MV) i kongo crvenog (KC) od vremena ozračivanja

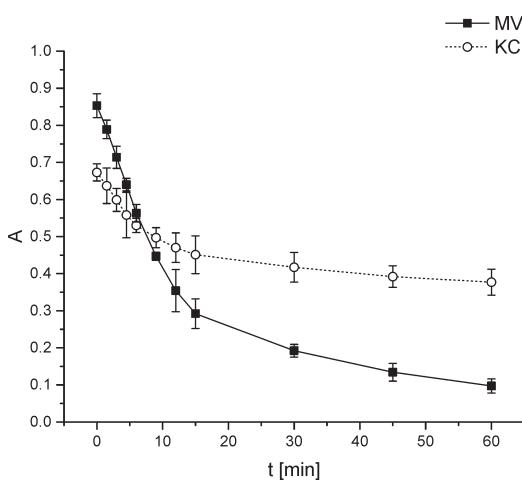
Figure 4. Dependence of absorbance of dye solutions on irradiation time; MV for methyl violet and KC for congo red.

## Ispitivanje fotokatalitičkog dejstva P-25 TiO<sub>2</sub>

Tek nakon 30 minuta od početka ozračivanja dolazi do neznatne promene u apsorbancijama. To ide u prilog tome da su sintetisane čestice zapravo nanočestice, i da zbog veće površine imaju bolje fotokatalitičko dejstvo.

## Ispitivanje fotokatalitičkog dejstva nanočestica TiO<sub>2</sub> u prisustvu fosfata

Sa grafika zavisnosti apsorbancije od vremena (slika 5) može se zaključiti da se apsorbancije rastvora obe boje smanjuju, što znači da dolazi do fotokatalitičke degradacije boja. Na osnovu prvih 5 tačaka sa ovog grafika određeni su tangensi uglova nagiba linearizovanih grafika (predstavljaju brzine degradacije), i oni iznose 0.049 za MV i 0.024 za KC. Procenat degradacije metil violeta je 89%, dok je procenat degradacije kongo crvenog 44% nakon 60 min ozračivanja. U prisustvu fosfata je površina titanijum-dioksida negativno nanelektrisana, zbog čega deluju jače kulonove sile između površine katalizatora i boja (Chen *et al.* 2015). Između katjonske boje (metil violet) i površine katalizatora postoji jače privlačenje i bolja adsorpcija, zbog čega se lakše degradira. Sa druge strane, anjonska boja (kongo crveno) se odbija od površine katalizatora i zbog toga je stepen njene degradacije manji. Do potpune degradacije metil violeta pri ovim uslovima dolazi nakon 75 minuta od početka ozračivanja.

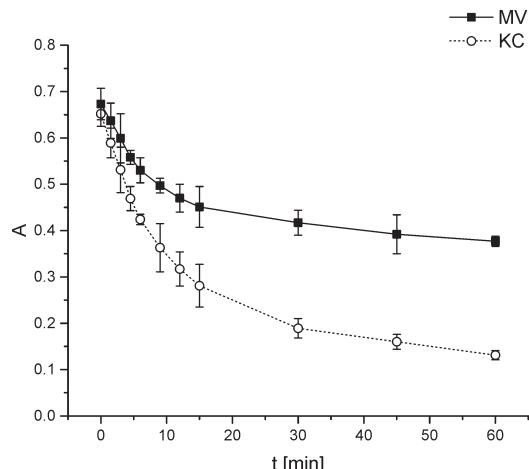


Slika 5. Grafik zavisnosti apsorbancija rastvora boja metil violet (MV) i kongo crvenog (KC) od vremena ozračivanja u prisustvu fosfata

Figure 5. Dependence of absorbance of dye solutions on irradiation time in presence of phosphate ions; MV for methyl violet and KC for congo red.

## Ispitivanje fotokatalitičkog dejstva nanočestica TiO<sub>2</sub> u prisustvu nitrata

Sa grafika zavisnosti apsorbancije od vremena na slici 6 može se uočiti da apsorbancije rastvora boja opadaju sa vremenom, što znači da dolazi do fotokatalitičke degradacije boja. Tangensi uglova nagiba linearizovanih grafika određeni na osnovu prvih pet tačaka iznose 0.025 za MV i 0.038 za KC. Na osnovu nagiba može se zaključiti da je proces degradacije kongo crvenog znatno brži od procesa degradacije metil violeta, pogotovo u početku degradacije. Nakon 60 minuta od početka ozračivanja, procenat degradacije metil violeta iznosi 33%, dok je procenat degradacije kongo crvenog 80%. U prisustvu nitrata površina titanijum dioksida je slabo pozitivno nanelektrisana (McFayden i Fairhurst 1993). Zbog toga je veća verovatnoća odbijanja katjonske boje (metil violet) od površine katalizatora i procenat njene degradacije se smanjuje. Za razliku od nje, anjonska boja (kongo crveno) će se dobro adsorbovati na površinu katalizatora i bolje degradirati, na šta ukazuje i procenat degradacije od 80% nakon 60 minuta. Do potpune degradacije kongo crvenog dolazi nakon 90 minuta od početka ozračivanja.

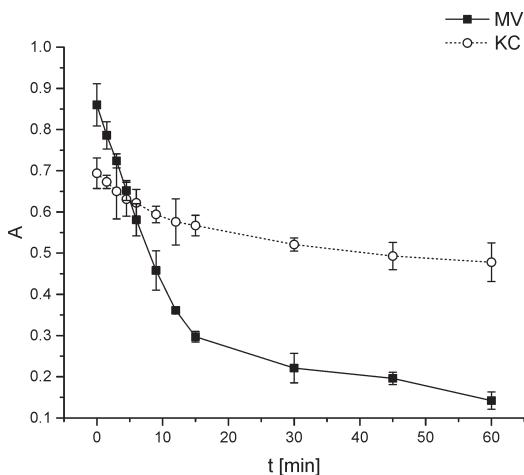


Slika 6. Grafik zavisnosti apsorbancija rastvora boja metil violet (MV) i kongo crvenog (KC) od vremena ozračivanja u prisustvu nitrata

Figure 6. Dependence of absorbance of dye solutions on irradiation time in presence of nitrate ions; MV for methyl violet and KC for congo red.

## Ispitivanje fotokatalitičkog dejstva nanočestica TiO<sub>2</sub> u prisustvu hidroksidnih jona

Sa slike 7 može se zaključiti da se apsorbancije rastvora boja smanjuju sa vremnom, što znači da dolazi do fotokatalitičke degradacije boja. Tangensi uglova nagiba linearizovanih grafika iznose 0.046 za MV i 0.012 za KC, na osnovu čega se može zaključiti da je proces degradacije metil violeta značajno brži od procesa degradacije kongo crvenog, pogotovo na početku procesa. Procenat degradacije metil violeta pri ovim uslovima je 84%, dok je procenat degradacije kongo crvenog 31% nakon 60 minuta ozračivanja. U prisustvu hidroksidnih jona površina katalizatora je negativno nanelektrisana i između nje i boja deluju jake Kulonove sile (Jin *et al.* 2017). Katjonska boja (metil violet) se snažno privlači sa površinom katalizatora i degradira. S druge strane, anjonska boja (kongo crveno) se obija od površine katalizatora i zbog toga je njen stepen degradacije smanjen. Do potpune degradacije metil violeta dolazi nakon 90 minuta od početka ozračivanja.



Slika 7. Grafik zavisnosti apsorbancija rastvora boja metil violet (MV) i kongo crvenog (KC) od vremena ozračivanja u prisustvu hidroksidnih jona

Figure 7. Dependence of absorbance of dye solutions on irradiation time in presence of hydroxide ions; MV for methyl violet and KC for congo red.

## Zaključak

Sol-gel методом су успјешно синтетисане nanočestice titanijum-dioksida. Синтетисне nanočestice су показале ефикасно дејство на фотокаталитичку деградацију катјонске (метил violet) и анјонске (kongo crveno) боје. Потврђено је да су nanočestice bolji катализатор за фотокаталитичку деградацију боја од обичних čestica. Модификовање наелектрисања површине катализатора ( $\text{TiO}_2$ ) разлиčitim хемијским врстама, као што су фосфатни, нитратни и hidroksидни јони, значајно утиче на фотокаталитичку деградацију катјонских и анјонских боја помоћу овог катализатора. Највећи степен деградације за метил violet постигнут је у присуству фосфата и он износи 89%, а за kongo crveno у присуству нитрата и он износи 80% након 60 минута од почетка ozračivanja.

## Literatura

- Chen M., Zhou K., Lu X., Li Y., Feng G., Xu X., *et al.* 2015. The aggregation and dispersion of anatase and rutile  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in the presence of phosphate. *Fresenius Environmental Bulletin*, 24: 3205.
- Ćorović M. 2011. Ispitivanje katalitičkog dejstva  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  i njihovih kompozitnih смеши на фотокаталитичку деградацију бојеoranž II. *Petničke sveske*, 69: 379.
- Jin B., Yao G., Wang X., Ding K., Jin F. 2017. Photocatalytic oxidation of glucose into formate on nano  $\text{TiO}_2$  catalyst. *ACS Sustainable Chemistry*, 5: 6377.
- McFayden P., Fairhurst D. 1993. Zeta potential of nanoceramic materials – measurements and interpretation. *Proceedings of British Ceramic Society*, 51: 175.
- Mijin D., Jugurdžija M., Jovančić P. 2006. Photocatalitic degradation of synthetic dye under sunlight. *Hemiska industrija*, 61: 7.
- Milosavljević M. 2016. Sinteza nanocevi niobijum (V)-oksida i nanocevi litijum-niobata, srebrom dopiranog niobijum (V)-oksida i ispitivanje njihovih фотокаталитичких дејстава на кристал violetu. *Petničke sveske*, 75: 408.
- Venkatachalam N., Palanichamy M., Murugesan V., 2007. Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano  $\text{TiO}_2$ : Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol.

*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **273** (1-2): 177.

Wan Kamarudin W. F., Rahman Donak M. N. A., Irwan Z., Donak A. A. 2016. Comparison study of Congo red dye degradation process using Fenton's reagent and TiO<sub>2</sub>. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, **11** (9): 6176.

---

Filip Koldžić

## Synthesis and Modification of Zeta Potential of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Determination of their Influence on Photocatalytic Degradation of Cationic and Anionic Dyes

In this research, titanium-dioxide nanoparticles were synthetized by a sol-gel method. Their effect on photocatalytic degradation of

cationic and ionic dyes was investigated in the presence and absence of certain chemical species. The effects of phosphate, nitrate and hydroxide ions were investigated. Methyl Violet 6B was used as a model of cationic dye and Congo Red was used as a model of anionic dye. The investigation was carried out by monitoring the absorbance of dyes solutions during UV irradiation in the presence of the catalyst. A mercury UV lamp with a spectral range of 340-400 nm was used as the light source. The obtained results, in accordance with the hypothesis, suggest that in the presence of phosphate and hydroxide ions, a higher degradation degree was observed for cationic dye, while in the presence of nitrate ions, a higher degradation degree was observed for anionic dye. The highest degradation degree for Methyl Violet dye of 89% was observed in the presence of phosphate ions, while the highest degradation degree for Congo Red of 80% was observed in the presence of nitrate ions.

