

Fotokataliza metilenskog modrila nanočestice cinkovog oksida

Frane Baletić, Lucija Goršić, Lucija Kantolić, Ana Vučković, Ines Dukić¹,
Rafaela Radičić, Nikša Krstulović²

Uvod

Jedan od glavnih ekoloških problema današnjice je onečišćenje voda uzrokovano razvojem industrije, što može biti toksično za okoliš i mutageno za živa bića. Najčešći zagađivači su toksične organske boje, antibiotici, teški metali i monoaromatski ugljikovodici, koji pokazuju toplinsku i fotootpornu stabilnost [1]. Mnoge konvencionalne metode uklanjanja boja pokazuju brojne nedostatke, poput niske učinkovitosti, ograničenog broja vrsta boja koje mogu obraditi te stvaranja nusprodukata [2]. Kao rezultat toga, fokus se preusmjerio na fotokatalizu, koja se pokazala kao netoksična metoda s brzim stupnjem razgradnje bez stvaranja sekundarnog onečišćenja [3]. Fotokataliza je proces u kojem pod utjecajem svjetlosti dolazi do ubrzanja nekih kemijskih reakcija, a sve to u prisutnosti fotokatalizatora [4]. Primjenjiva je u raznim područjima kao što su ekologija, medicina te procesna industrija. Heterogena fotokataliza temelji se na upotrebi poluvodiča, poput ZnO i TiO₂, gdje se pod utjecajem UV svjetlosti generiraju visokoreaktivni radikali, poput OH· i O₂⁻·, koji razgrađuju zagađivače boja [5]. Fotokatalizom je moguće razgraditi spojeve koji se mogu adsorbirati na površinu fotokatalizatora, a to se odnosi na većinu organskih spojeva zbog čega je fotokataliza široko primjenjiva. ZnO je anorganski poluvodič koji je privukao pažnju zbog niske cijene, odličnih optičkih, električnih i fotokemijskih svojstava te ima široku primjenu u fotokatalizi, senzorima, solarnim ćelijama, kozmetici (UV zaštita), antimikrobnim materijalima i dr. [6]. ZnO u obliku nanočestica pokazuje veliki potencijal zbog visokog omjera površine i volumena, što povećava broj aktivnih mjesta dostupnih za adsorpciju zagađivača te dovodi do veće brzine razgradnje. Metilensko modrilo (eng. *Methylene Blue*, MB), kemijskog naziva tetrametiltionin-klorid, sintetičko je bojilo kemijske formule C₁₆H₁₈ClN₃S te se koristi u tekstilnoj industriji za bojenje papira i novčanica te rjeđe za pamuk, lan i konoplju [7]. Posljedično, tijekom procesa bojenja, dio bojila ne reagira s materijalom i završava u otpadnim vodama dovodeći do onečišćenja okoliša. Cilj ovog istraživanja je odrediti brzinu reakcije raspada organskog bojila metilenskog modrila uz prisutnost ZnO nanočestica pod utjecajem UV zračenja te odrediti količinu nastalih ZnO nanočestica tijekom pulsne laserske ablacije u vodi.

Eksperimentalne metode i metode mjerenja

Sinteza ZnO nanočestica

Koloidna otopina ZnO nanočestica sintetizirana je s pomoću procesa pulsne laserske ablacije u vodi (PLAL). Keramički supstrat ZnO (čistoća veća od 99.9 %, Goodfellow,

¹ Učenici su iz XV. gimnazije u Zagrebu.

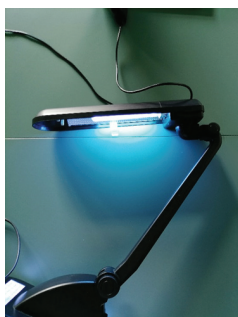
² Mentori su s Instituta za fiziku u Zagrebu.

Huntingdon, UK) uronjen je u staklenu čašu ispunjenu sa 100 mL deionizirane vode. Laserska zraka bila je fokusirana na metu s pomoću konkavne leće s žarišnom duljinom od 10 cm. Upadni kut laserske zrake iznosio je 90° . Za ablaciju je korišten Nd:YAG laser (Quantel, Brilliant, Les Ulis, Francuska) s valnom duljinom od 1064 nm i izlaznom energijom pulsa od 300 mJ. Trajanje pulsa i frekvencija ponavljanja bili su 5 ns i 5 Hz, dok je ukupno trajanje ablacije iznosilo 1000 pulseva što je ekvivalentno 3:20 min.

Analiza kratera

Krater nastao na ZnO meti nakon pulsne laserske ablacije u vodi istražen je optičkim mikroskopom u reflektiranom svjetlu (Leica DM2700M, Leica Microsystems, Wetzlar, Njemačka) kako bi se odredila količina ablatiranog materijala. Ukupna masa ablatiranih čestica jednaka je masi kratera nastalog u pločici ZnO. Za određivanje brzine fotokatalize relevantna je masa nanočestica koje posreduju u reakciji. Krater je sniman mikroskopom u koracima od $50\text{ }\mu\text{m}$ od površine pločice u dubinu te je površina kratera određena s pomoću software-a ImageJ.

Fotokataliza metilenskog modrila



Slika 1. Kiveta s mješavinom ZnO nanočestica i metilenskog modrila pod UV lampom

Fotokatalitička učinkovitost ZnO nanočestica ispitana se u fotorazgradnji metilenskog modrila pod utjecajem UV lampe. Eksperimenti su provedeni u UV kivetu, pri čemu je 0.5 mL koloidne otopine pomiješano s 3 mL otopine metilenskog modrila. Kao izvor zračenja koristila se školska UV svjetiljka snage 8 W koja je osvjetljivala kivetu u određenim vremenskim intervalima (slika 1). U određenim vremenskim intervalima, proces fotodegradacije praćen je s pomoću školskog Vernierovog spektrometra.

Rezultati i diskusija

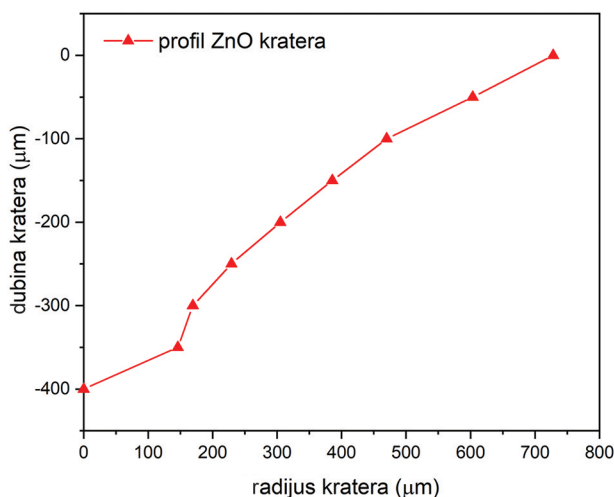
Analiza kratera

Nakon pulsne laserske ablacije, na meti ostaje krater iz kojeg se može izračunati ablatirana masa, odnosno masena koncentracija, prema postupku detaljno opisanom u radu [8].

U ovom radu ukratko ćemo objasniti postupak izračuna. Optičkim mikroskopom možemo odrediti volumen kratera snimanjem slika na različitim žarišnim pozicijama u odnosu na površinu mete. Iz analiza slika u programu ImageJ mogu se odrediti radijusi na određenim dubinama, kao što je prikazano na slici 2. Ukupni volumen kratera $V(\text{ZnO})$ izračunava se kao zbroj odsječaka stošca formiranih uzastopnim radijusima (r_i) na odgovarajućim

dubinama (d_i):

$$V(\text{ZnO}) = \frac{1}{3} \pi \sum_i (d_{i+1} - d_i)(r_i^2 + r_i r_{i+1} + r_{i+1}^2). \quad (1)$$



Slika 2. Poluprofil ZnO kratera nastalog nakon 1000 laserskih pulseva

Dobiveni volumen ZnO kratera iznosi $1.84 \cdot 10^{17} \text{ nm}^3$, što pomnoženo s gustoćom ZnO ($\rho(\text{ZnO}) = 5.61 \text{ g/cm}^3$), daje ukupnu ablatiranu masu ZnO ($m(\text{ZnO}) = 1.03 \text{ mg}$). Masena koncentracija ZnO određena je dijeljenjem izračunate mase ZnO s volumenom vode u posudi u kojoj je meta bila uronjena i ablatirana ($V = 100 \text{ mL}$). Dobivena masena koncentracija ZnO iznosi 10.34 mg/L .

Fotokatalitička mjerenja

Fotokatalitička aktivnost ZnO nanočestica pod utjecajem UV zračenjem ispitana je u fotodegradaciji metilenskog modrila (MB). Na slici 3 prikazane su krivulje apsorbancije fotodegradacije MB tijekom vremena.

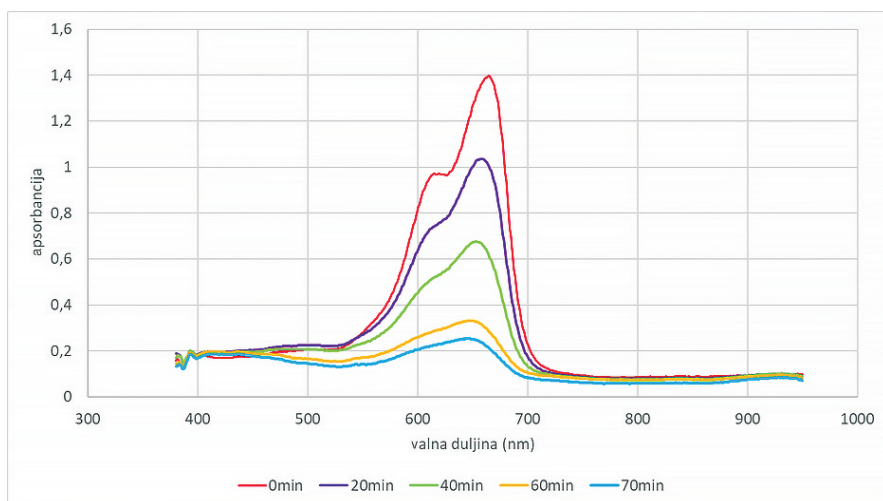
Vidljivo je da se apsorbancije svih valnih duljina smanjuju kroz vrijeme. Maksimalna apsorbancija je na valnoj duljini 670 nm, što odgovara crvenoj boji zbog čega metilensko modrilo ima plavu boju. Sa smanjenjem apsorbancijske krivulje, boja u kiveti je bljeđa, odnosno koncentracija MB-a se smanjuje. Koncentracija metilenskog modrila može se odrediti putem Beer-Lambertovog zakona [6]:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (2)$$

gdje je A apsorbancija, ϵ ekstinkcijski koeficijent, l je duljina optičkog puta i c je koncentracija. Početna koncentracija metilenskog modrila odgovara apsorbanciji $A_0 \approx 1.4$. Duljina optičkog puta jednaka je širini kivete (10 mm), a koeficijent ekstinkcije za MB iznosi $74\,028 \text{ cm}^{-1}/\text{M}$. Početna koncentracija metilenskog modrila iznosi $1.89 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Molarna masa metilenskog modrila iznosi 319.85 g/mol te kada se uvrsti u formulu:

$$\text{koncentracija (mg/L)} = \text{molarnost (M)} \cdot \text{molarna masa (g/mol)} \cdot 1000 \quad (3)$$

dobivamo početnu koncentraciju metilenskog modrila koja iznosi 6.05 mg/L .



Slika 3. Fotokatalitička razgradnja metilenskog modrila pod utjecajem UV lampe u određenim vremenskim intervalima

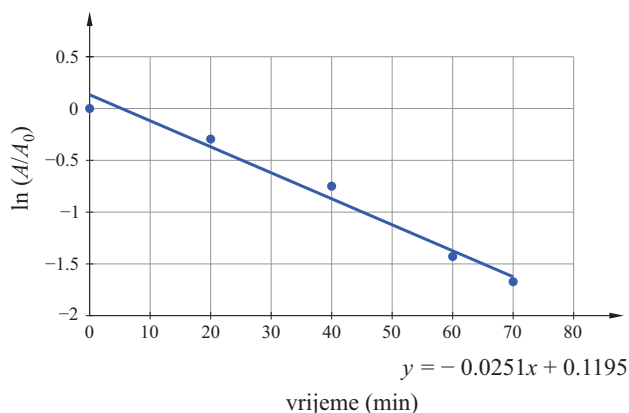
Fotodegradacijski postotak (η) je izračunat iz sljedećeg izraza:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \% \quad (4)$$

gdje su A_0 i A_t početna apsorbancija i apsorbancija u vremenu t , respektivno. Nakon 70 min izloženosti UV zračenju, fotodegradiralo se 82 % metilenskog modrila u prisutnosti ZnO.

Cilj je odrediti brzinu fotokatalitičke reakcije, pri čemu znamo da se koncentracija organskog bojila u pseudoreakciji prvoga reda mijenja s vremenom na sljedeći način [9]:

$$C = C_0 e^{-kt}. \quad (5)$$



Slika 4. Grafički prikaz ovisnosti prirodnog logaritma omjera konačne i početne koncentracije metilenskog modrila o vremenu. Fotodegradacijska konstanta (k) je određena kao nagib pravca linearne regresije

Također, prema Beer-Lambertovom zakonu, apsorbanacija (A) je proporcionalna koncentraciji te je možemo prikazati sljedećom jednažbom:

$$A = A_0 e^{-kt} \quad (6)$$

gdje je k konstanta brzine kemijske reakcije. Primjenom prirodnog logaritma na jednažbu (6) dobiva se linearna ovisnost $\ln(A/A_0)$ i vremena (t), pri čemu je koeficijent nagiba pravca jednak traženoj konstanti brzine kemijske reakcije (k) (slika 4).

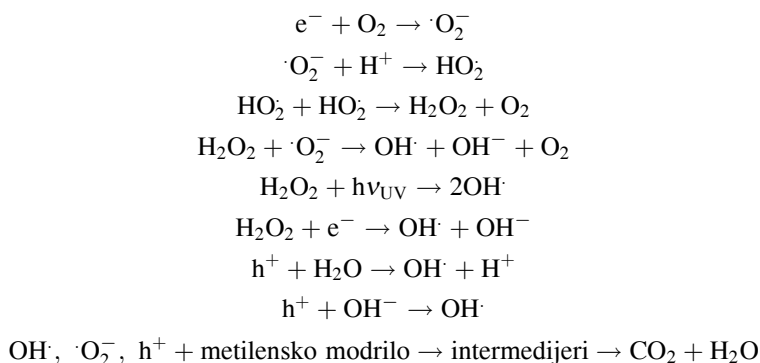
Iz nagiba pravca vidimo da je brzina kemijske reakcije 0.0251 min^{-1} . Također, može se odrediti vrijeme poluraspada ($t_{1/2}$) koje se odnosi na vrijeme potrebno da se koncentracija metilenskog modrila smanji na polovinu početne vrijednosti pod utjecajem UV lampe te se može izračunati prema sljedećem izrazu [9]:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{DR}}} \quad (7)$$

Izračunato vrijeme poluraspada metilenskog modrila je 27.6 min.

Mehanizam fotokatalize

ZnO se na sobnoj temperaturi ponaša kao izolator, ali se može pobuditi energijom većom od energije zabranjene vrpce pri čemu nastaju parovi elektron-šupljina. Energiju koja je veća od energije zabranjene vrpce donose fotoni UV svjetlosti. Elektroni i šupljine sudjeluju u oksidacijsko redukcijskim reakcijama s okolnim molekulama. Elektroni (e^-) sudjeluju u redukcijskim reakcijama s molekulama kisika pri čemu nastaje superoksidni radikal ($\cdot\text{O}_2^-$) s pomoću kojeg u daljnjim reakcijama nastaje hidroksilni radikal ($\text{OH}\cdot$). Šupljine (h^+) u oksidacijskim reakcijama s molekulama vode ili hidroksilnim ionom (OH^-) također daju hidroksilni radikal. Hidroksilni radikali zatim oksidiraju molekule metilenskog bojila koje su adsorbirane na površini ZnO. Također, šupljine izravno reagiraju s molekulama metilenskog modrila adsorbiranog na površini ZnO. Nastali radikali ($\cdot\text{O}_2^-$, $\text{OH}\cdot$) i šupljine mogu razgraditi bilo koje bojilo ili zagađivač u ekološki prihvatljive proizvode, poput CO_2 , H_2O i druge bezopasne produkte razgradnje. Fotokatalitičke mehanizme reakcija možemo sažeti na sljedeći način [9]:



Zaključak

Primarna svrha ovog rada bila je opažanje razgradnje organskog bojila metilenskog modrila (MB) u prisustvu ZnO nanočestica kao fotokatalizatora. Koloidna otopina ZnO nanočestica dobivena je postupkom pulsne laserske ablacije u vodi. Određena je koncentracija ZnO nanočestica tako što se analizirao krater, koji je ostao na ZnO meti tijekom laserske ablacije, putem optičkog mikroskopa. Dobivena masena koncentracija ZnO iznosi 10.34 mg/L. Efekt fotokatalize, odnosno razgradnje bojila MB, je opažen pri izlaganju reaktanata ultraljubičastom zračenju. Pratili su se apsorpcijske krivulje MB tijekom fotokatalize putem školskog Vernierovog spektrometra gdje je uočen pad krivulja popraćen dekolorizacijom otopine. Nakon 70 min izloženosti UV-zračenju, fotodegradiralo se 82 % metilenskog modrila u prisutnosti ZnO nanočestica. Određena je brzina kemijske reakcije koja iznosi 0.0251 min^{-1} dok vrijeme poluraspada metilenskog modrila iznosi 27.6 min. Ovaj kratki rad pokazuje potencijalnu upotrebu ZnO nanočestica kao metodu pročišćavanja otpadnih voda od organskih boja.

Zahvale

Zahvaljujemo dr. sc. Bertiju Erjavcu kao koordinatoru projekta *Zvijezda je rođena* u sklopu kojega je rađen ovaj rad. Ovaj rad je podržan projektom Centra za napredne laserske tehnike (CALT), sufinanciranim od strane Europske unije kroz Europski fond za regionalni razvoj u sklopu Operativnog programa Konkurentnost i kohezija (Grant br. KK.01.1.1.05.0001).

Literatura

- [1] G. REN, H. HAN, Y. WANG, S. LIU, J. ZHAO, X. MENG, Z. LI, *Recent Advances of Photocatalytic Application in Water Treatment: A Review*, *Nanomaterials* 11, 1804, 2021.
- [2] R. HOFMAN-CARIS, J. HOFMAN, *Limitations of Conventional Drinking Water Technologies in Pollutant Removal*, Springer International Publishing, 2017
- [3] A. A. YAQOOB, T. PARVEEN, K. UMAR, M. N. MOHAMAD IBRAHIM, *Role of Nanomaterials in the Treatment of Wastewater: A Review*, *Water* 12, 495, 2020.
- [4] D. BLAŽEKA, *Laserska sinteza nanočestica i primjene u fotokatalizi*, Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2022.
- [5] M. SAGIR, M. B. TAHIR, J. AKRAM, M. S. TAHIR, U. WAHEED, *Nanoparticles and Significance of Photocatalytic Nanoparticles in Wastewater Treatment: A Review*, *CAC* 17, 38–48, 2020.
- [6] R. RADIČIĆ, *Fotokatalitična svojstva cinkovog oksida pripremljenog termičkom razgradnjom celuloznog predloška*, Diplomski rad, Sveučilište u Rijeci, 2020.
- [7] A. VINCETIĆ, *Uklanjanje sintetskog bojila metilensko plavilo s modificiranim pivskim tropom*, Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2018.
- [8] N. KRSTULOVIĆ, S. MILOŠEVIĆ, *Drilling enhancement by nanosecond–nanosecond collinear dual pulse laser ablation of titanium in vacuum*, *Applied Surface Science* 256, 4142–4148, 2010.
- [9] R. RADIČIĆ, A. JUROV, J. ZAVAŠNIK, J. KOVAČ, V. BRUSAR, S. VDOVIĆ, D. NOVKO, N. KRSTULOVIĆ, *UV and solar-driven photocatalysis of organic dyes using ZnO-Ag heterojunction nanoparticles synthesized by one step laser synthesis in water*, *Applied Surface Science* 669, 160498, 2024.