

DUŠAN MIJIN
MIRKO JUGURDŽIJA
PETAR JOVANČIĆ

Tehnološko-metalurški fakultet,
Univerziteta u Beogradu,
Beograd

NAUČNI RAD

667.28 + 551.521.11:574

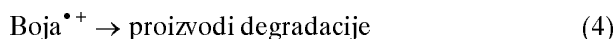
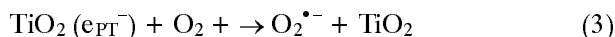
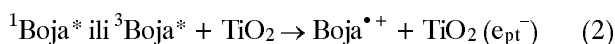
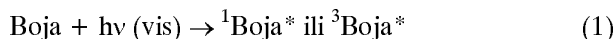
FOTODEGRADACIJA SINTETSKE BOJE POMOĆU SUNČEVE SVETLOSTI

Tekstilne boje i druge obojene supstance spadaju u organska jedinjenja koja predstavljaju potencijalnu opasnost za životnu sredinu. Fotodegradacija boja pri Sunčevom zračenju interesantna je pre svega zbog besplatne Sunčeve energije, kao i zbog njihove potpune mineralizacije. U radu je ispitivana fotodegradacija sintetske boje (C.I. Basic Yellow 28) u vodi u prisustvu TiO_2 i ZnO kao katalizatora pri Sunčevom zračenju. Ispitan je uticaj početne koncentracije katalizatora kao i početne koncentracije boje na brzinu fotodegradacije. Proučavan je i uticaj H_2O_2 i pojedinih soli ($NaCl$ i Na_2CO_3). Fotodegradacija boje je praćena UV/vis spektrofotometrijom.

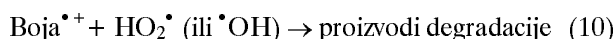
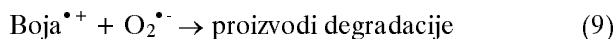
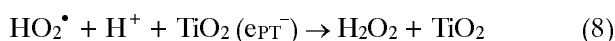
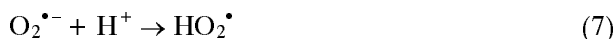
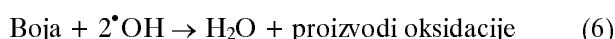
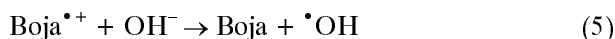
Sintetske boje se koriste u mnogim granama industrije, kao što su tekstilna industrija, industrija kože, proizvodnja papira, proizvodnja hrane, proizvodnja boja za kosu. Tekstilne boje i druge obojene supstance spadaju u organska jedinjenja koja predstavljaju potencijalnu opasnost za životnu sredinu. Tačna količina proizvedenih boja u svetu nije poznata, kao što nije poznata ni količina boja ispuštenih u okolinu. Predpostavlja se da se u toku proizvodnje boja gubi 1–2%, a u toku primene 1–10% aktivne materije [1]. Ova količina boja u otpadnim vodama izvor je značajnog zagađenja praćena dodatnom opasnošću uzrokovanom od strane jedinjenja nastalih transformacijom ili razgradnjom boja reakcijama u otpadnim vodama. Za uklanjanje sintetskih boja iz otpadnih voda razvijen je veći broj metoda koje uključuju fizičko–hemijske metode kao što su adsorpcija na organskim i neorganskim materijalima, koagulacija i hemijsko taloženje [1,2]. Među novim oksidacionim metodima, heterogena fotokataliza dovodi do fotodegradacije sintetskih boja i njihove potpune mineralizacije [3–6]. Fotodegradacija boja, naročito boja koje se koriste u tekstilnoj industriji, pri Sunčevom zračenju interesantna je pre svega zbog besplatne Sunčeve energije posebno u krajevima sa većim brojem sunčanih dana. U eksperimentima koji su vođeni u prisustvu Sunčeve svetlosti ili veštačke Sunčeve svetlosti smatra se da se pored fotosenzitivne oksidacije, fotodegradacija odvija i po mehanizmu fotokatalitičke oksidacije koja je karakteristična za reakcije fotodegradacije pri UV zračenju [2].

TiO_2 i katalizatori na bazi TiO_2 su najčešće korišćeni u fotodegradaciji boja. Fotodegradacija u prisustvu TiO_2 pri vidljivom zračenju se odvija po

mehanizmu koji se naziva fotosenzitivna oksidacija [2]. Mehanizam ove oksidacije pri vidljivom zračenju ($\lambda > 420$ nm) se razlikuje od mehanizma pri UV zračenju. U prvom slučaju pobuđivanje adsorbovane boje od strane vidljive svetlosti odvija se do odgovarajućeg singlet ili triplet stanja, što je praćeno prelazom elektrona (e^-) sa pobuđenog molekula boje na provodnu traku TiO_2 čestice, gde boja prelazi u katjonski radikal ($Boja^{\bullet+}$) koji podleže razgradnji:



Katjonski radikal lako reaguje sa hidroksilnim jonima pri čemu se odigrava oksidacija (5, 6) ili reaguje sa $O_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} ili HO^{\bullet} što vodi do stvaranja CO_2 .



Kod fotokatalitičke oksidacije [2] utvrđeno je da se provodni elektroni (e^-) i valentne šupljine (h^+) stvaraju kada se vodena suspenzija TiO_2 zrači energijom većom od energetskog razmaka traka ($E_g = 3,2$ eV). Stvoreni elektroni mogu izazvati redukciju boje ili reagovati sa akceptorima elektrona kao što je kiseonik adsorbovan na površini katalizatora ili rastvoren u vodi, redukujući ga do superoksidnog radikalskog anjona $O_2^{\bullet-}$. Fotogenerisane šupljine mogu oksidisati organske molekule i nagraditi R^+ , ili reagovati sa

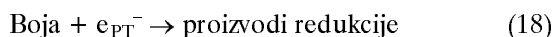
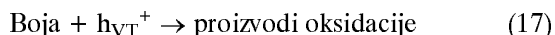
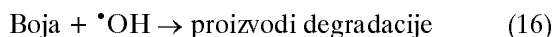
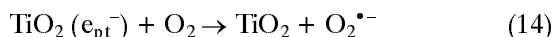
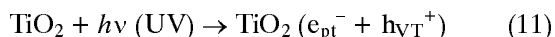
Adresa autora: D.Ž. Mijin, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, PP 3503, 11120 Beograd

E–mail: kavur@tmf.bg.ac.yu

Rad primljen: Septembar 22, 2006.

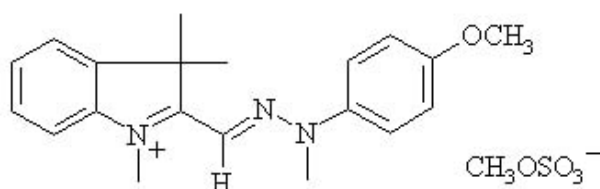
Rad prihvaćen: Oktobar 19, 2006.

OH^- ili H_2O prevodeći ih u $\cdot\text{OH}$ radikale. Prema tome, odgovarajuće reakcije su:



Nastali $\cdot\text{OH}$ radikal, pošto je veoma jak oksidacioni agens, može oksidovati većinu azo boja do krajnjih proizvoda razgradnje kao što su CO_2 i H_2O .

Cilj ovog rada je proučavanje fotodegradacije sintetske boje (C.I. Basic Yellow 28, BY28) u vodi u prisustvu katalizatora kao što su TiO_2 i ZnO . Struktura ove boje prikazana je na slici 1. S obzirom na njenu strukturu i primenu u bojenju sintetskih vlakana ova boja se može naći u otpadnim vodama tekstilne industrije. BY28 spada u azometinske ($-\text{CH}=\text{N}-$) odnosno hidrazonske boje ($=\text{N}-\text{N}(\text{H}, \text{R})-$). U radu je ispitivan uticaj početne koncentracije katalizatora na brzinu reakcije, kao i vrste katalizatora. Takođe je ispitivan uticaj početne koncentracije boje na brzinu fotodegradacije. Proučavan je i uticaj H_2O_2 kao i pojedinih soli (NaCl i Na_2CO_3) na obezbojavanje. Ispitan je i uticaj pH sredine.



Slika 1. Azometinska ili hidrazonska boja (C.I. Basic Yellow 28)
Figure 1. Azomethine or hydrazone dye (C.I. Basic Yellow 28)

EKSPERIMENTALNI DEO

Ispitivanja su vršena u dejonizovanoj vodi (Millipore Waters Milli Q). Sve hemikalije su dobijene od poznatih proizvođača kao što je Fluka, osim TiO_2 i ZnO (Merck). Sintetska boja je dobijena od firme Bezema i ima komercijalni naziv Bezacryl Goldgelb GL 200. Ispitivanja su vršena na direktnoj Sunčevoj svetlosti u toku potpuno sunčanih letnjih dana, u sudu po Erlenmajeru od 100 ml.

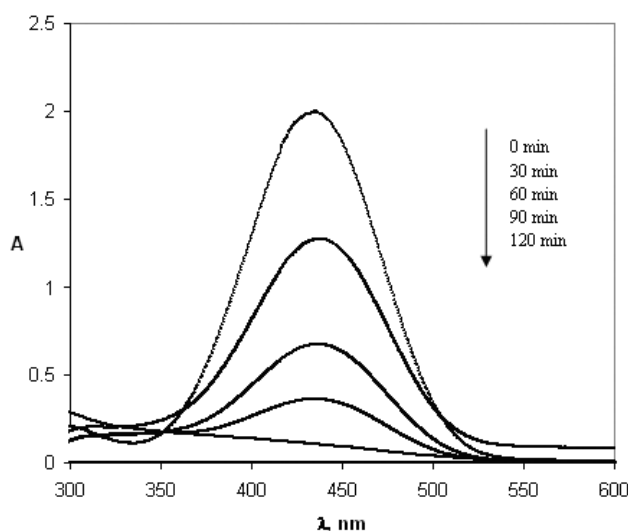
Standardni eksperiment je uključivao pravljenje matičnog rastvora ispitivane boje u dejonizovanoj vodi, odmeravanje 25 ml rastvora i dodavanje odgovarajuće količine katalizatora. Tako dobijen sistem je

ozračivan, a fotodegradacija boje je praćena spektrofotometrijski (UV/vis Shimadzu 1700). pH sredine je podešen dodavanjem razblaženih rastvora HCl i NaOH i određen je pomoću pH metra (PHM93 referenčni pH meter, Radiometer Copenhagen, Denmark).

REZULTATI I DISKUSIJA

Uv-vis spektri

Fotodegradacija sintetske boje praćena je spektrofotometrijski i dobijeni spektri prikazani su na slici 2. Sintetska boja BY28 ima maksimum apsorpcije na 436 nm. Smanjenje apsorpcionog maksimuma ukazuje na brzu fotodegradaciju boje. Skoro potpuno obezbojavanje se uočava posle 2 sata osvetljavanja.

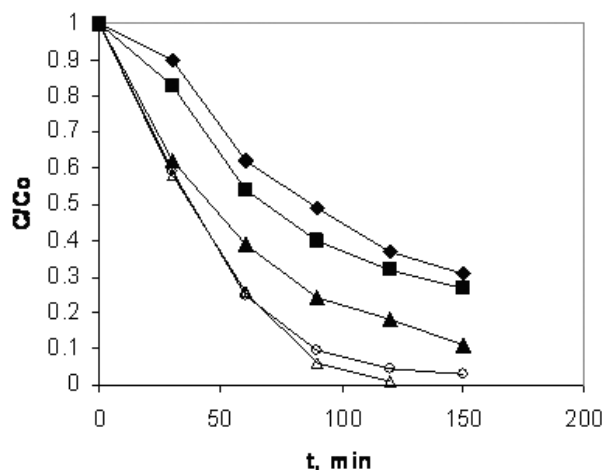


Slika 2. UV/vis prikaz fotodegradacije ispitivane boje
Figure 2. UV/vis spectra of the photodegradation of the studied dye

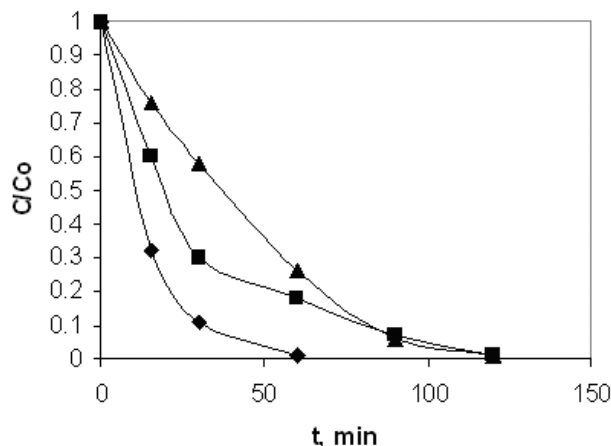
Uticaj početne koncentracije katalizatora

Kao katalizator u radu je korišćen TiO_2 koji predstavlja beli pigment koji se najviše koristi za proizvodnju boja, lakova, hrane, zubnih pasti i u kozmetici. Javlja se u više kristalnih modifikacija od kojih su najpoznatiji anatas i rutil [7]. Anatas ispoljava veću fotokatalitičku moć od rutila u reakcijama fotodegradacije [8], i ovom radu je korišćen TiO_2 te kristalne modifikacije. TiO_2 je nerastvoran u vodi (ne rastvara se ni u kiselinama [7]) pa ga je posle fotodegradacije neophodno ukloniti nekom povoljnom tehnikom, na primer taloženjem i/ili filtracijom.

Uticaj početne koncentracije katalizatora (TiO_2) na brzinu fotodegradacije sintetske boje BY28 prikazan je na slici 3. Na slici 3 je prikazana promena normalizovane koncentracije boje (C/C_0 , gde C predstavlja koncentraciju boje u vremenu t , a C_0 početnu koncentraciju boje) sa vremenom. Množenjem normalizovane koncentracije boje sa 100 može se dobiti



Slika 3. Uticaj početne koncentracije TiO_2 (\blacksquare – 0.4 g/dm^3 , \blacklozenge – 0.8 g/dm^3 , \blacktriangle – 1.2 g/dm^3 , \circ – 1.6 g/dm^3 , Δ – 2 g/dm^3) na brzinu fotodegradacije pri konstantnoj koncentraciji boje (2 g/dm^3)
 Figure 3. Influence of the initial TiO_2 concentration (\blacksquare – 0.4 g/dm^3 , \blacklozenge – 0.8 g/dm^3 , \blacktriangle – 1.2 g/dm^3 , \circ – 1.6 g/dm^3 , Δ – 2 g/dm^3) on the photodegradation rate at constant dye concentration (2 mg/dm^3)



Slika 4. Uticaj početne koncentracije boje (\blacktriangle – 50 mg/dm^3 , \blacksquare – 30 mg/dm^3 , \blacklozenge – 10 mg/dm^3) pri konstantnoj koncentraciji TiO_2 (2 g/dm^3) na brzinu fotodegradacije
 Figure 4. Influence of the initial dye concentration (\blacktriangle – 50 mg/dm^3 , \blacksquare – 30 mg/dm^3 , \blacklozenge – 10 mg/dm^3) on the photodegradation rate at constant TiO_2 concentration (2 g/dm^3)

procenat nedegradirane boje. Veoma lako se može izračunati i efikasnost fotodegradacije pomoću izraza

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (19)$$

kao i procenat degradirane boje, množenjem ovog izraza sa 100.

Sa slike 3 se uočava da sa porastom koncentracije katalizatora raste i brzina fotodegradacije boje. Koncentracija katalizatora je varirana u opsegu od $0,4$ do $2,0 \text{ g/dm}^3$, i pri tome je uočeno mala promena u brzini fotodegradacije u opsegu koncentracija katalizatora od $1,6$ i $2,0 \text{ g/dm}^3$. U daljem radu je izabrana koncentracija od $2,0 \text{ g/dm}^3 \text{ TiO}_2$ zbog veće efikasnosti fotodegradacije.

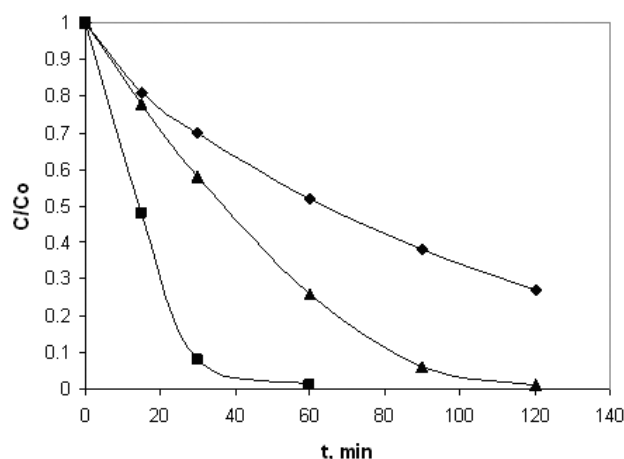
U odsustvu katalizatora ili svetlosti ne dolazi do degradacije boje (nema promene apsorbancije).

Uticaj početne koncentracije boje

Na slici 4 prikazan je uticaj početne koncentracije boje na brzinu fotodegradacije u prisustvu TiO_2 kao katalizatora. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da sa porastom početne koncentracije boje dolazi do smanjenja brzine fotodegradacije, verovatno jer sa povećanjem početne koncentracije boje dolazi i do porasta broja adsorbovanih molekula boje na površinu čestica TiO_2 . Ovo dovodi do inhibicije reakcije između molekula boje i šupljina odnosno hidroksi radikala, usled manjeg međusobnog kontakta. Takođe, povećana koncentracija boje, usled apsorpcije svetlosti smanjuje broj fotona koji dolaze do površine katalizatora što usporava reakciju [4].

Uticaj pH

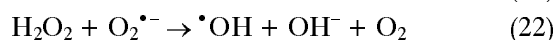
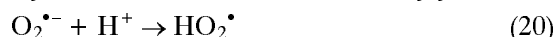
Poznato je da pH sredine utiče na brzinu fotodegradacije nekih organskih jedinjenja u fotokatalitičkim procesima [9,10]. U ovom radu, fotodegradacija je praćena pri tri vrednosti pH ($2,8$; $5,2$ i $13,0$). pH rastvora je podešen dodavanjem razblaženih rastvora HCl ($2,8$) i NaOH ($13,0$). Treća vrednost pH je pH rastvora čiste boje u dejonizovanoj vodi. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 5. Najveća brzina fotodegradacije je ostvarena u baznoj sredini, a najmanja u kiseljoj. Dodatak OH^- jona ubrzava reakciju prema jednačini (13).



Slika 5. Uticaj pH na brzinu fotodegradacije boje (koncentracija boje– 50 mg/dm^3 , \blacksquare –pH $2,8$ (HCl), \blacktriangle –pH $5,2$, \blacklozenge –pH 13 (NaOH), koncentracija TiO_2 2 g/dm^3)

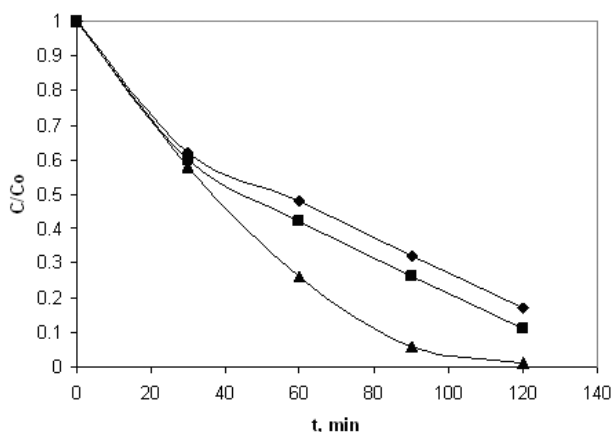
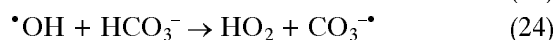
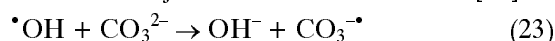
Figure 5. Influence of pH on the photodegradation rate (dye concentration 50 mg/dm^3 , \blacksquare –pH $2,8$ (HCl), \blacktriangle –pH $5,2$, \blacklozenge –pH 13 (NaOH), TiO_2 concentration 2 g/dm^3)

U kiseloj sredini fotodegradacija se odvija usled stvaranja hidroksi radikala [11], ali u manjoj meri:



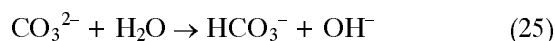
Uticao početne koncentracije natrijum-karbonata

Natrijum-karbonat je supstanca koja se koristi u tekstilnoj industriji za podešavanje pH sredine pri bojenju tekstilnog materijala. Zbog toga se u otpadnim vodama tekstilne industrije nalaze značajne količine karbonatnih jona. Dobijeni rezultati koji pokazuju uticaj početne koncentracije natrijum-karbonata na brzinu fotodegradacije sintetske boje BY28 prikazani su na slici 6. U prisustvu natrijum-karbonata reakcija fotodegradacije se odvija sporije. Inhibiciono dejstvo natrijum-karbonata se objašnjava reakcijom karbonatnih jona sa hidroksi radikalima [12]:



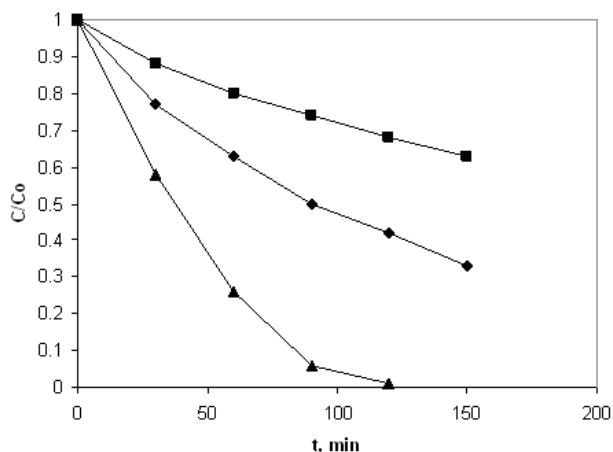
Slika 6. Uticaj početne koncentracije Na_2CO_3 na brzinu fotodegradacije boje (koncentracija boje – 50 mg/dm^3 , ▲–0%, ◆–3.8%, ■–16.6 %, koncentracija TiO_2 2 g/dm^3)
Figure 6. Influence of the initial Na_2CO_3 concentration on the dye photodegradation rate (dye concentration – 50 mg/dm^3 , ▲–0%, ◆–3.8%, ■–16.6 %, TiO_2 concentration 2 g/dm^3)

Međutim, sa porastom koncentracije natrijum-karbonata dolazi do povećanja brzine reakcije fotodegradacije. Ovakva pojava se može objasniti sledećim reakcijama kojima se povećava koncentracija OH^- jona, tj. dolazi do porasta pH sredine [13]:



Uticao početne koncentracija natrijum-hlorida

U otpadnim vodama tekstilne industrije veoma često može se naći i natrijum-hlorid. Zato je ispitan i uticaj početne koncentracije natrijum-hlorida na



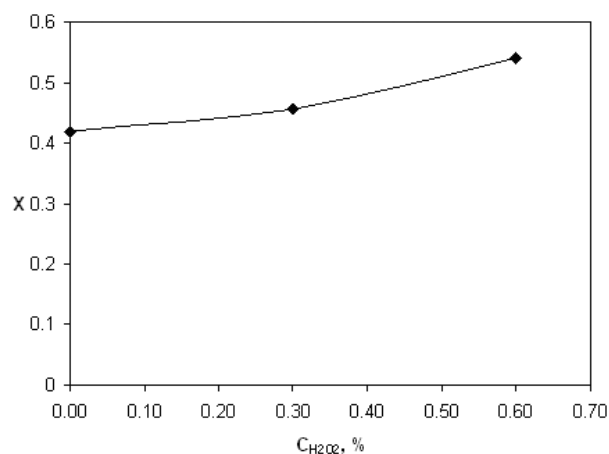
Slika 7. Uticaj početne koncentracije NaCl na brzinu fotodegradacije boje (koncentracija boje – 50 mg/dm^3 , ▲–0%, ◆–3.8%, ■–16.6 %, koncentracija TiO_2 2 g/dm^3)
Figure 7. Influence of the initial NaCl concentration on the dye photodegradation rate (dye concentration – 50 mg/dm^3 , ▲–0%, ◆–3.8%, ■–16.6 %, TiO_2 concentration 2 g/dm^3)

brzinu fotodegradacije sintetske boje BY28 (slika 7). Uočeno je da sa porastom koncentracije natrijum-hlorida opada brzina fotodegradacije. Uočeno smanjenje brzine fotodegradacije objašnjava se reakcijom hloridnih jona sa šupljinama [12]:



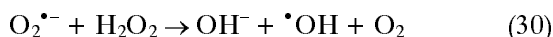
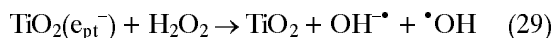
Uticao početne koncentracije H2O2

U radu je ispitan i uticaj početne koncentracije H_2O_2 (sredstvo za beljenje materijala u tekstilnoj industriji) na efikasnost fotodegradacije nakon 30 min od početka osvetljavanja. Promena efikasnosti fotodegradacije, izračunata prema jednačini 19, sa početnom koncentracijom H_2O_2 prikazana je na slici 8.



Slika 8. Uticaj početne koncentracije H_2O_2 na efikasnost fotodegradacije (koncentracija boje – 50 mg/dm^3 , ▲–0%, ■–0.3%, ◆–0.6%, koncentracija TiO_2 2 g/dm^3 , $t = 30 \text{ min}$)
Figure 8. Influence of the initial H_2O_2 concentration on the photodegradation efficiency (dye concentration – 50 mg/dm^3 , ▲–0%, ■–0.3%, ◆–0.6%, TiO_2 concentration 2 g/dm^3 , $t = 30 \text{ min}$)

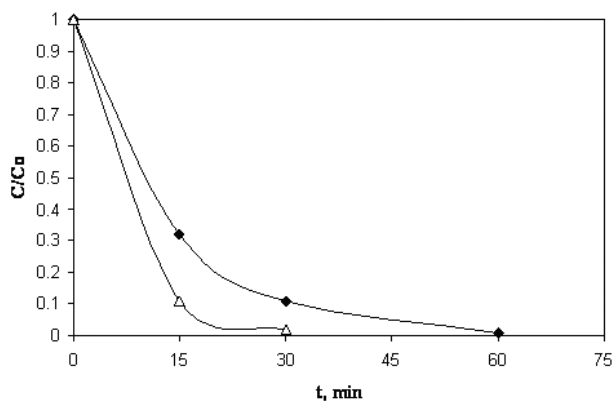
Uočeni porast početne efikasnosti fotodegradacije sa porastom koncentracije H_2O_2 se objašnjava porastom koncentracije hidroksilnih jona prema sledećem nizu reakcija [14]:



Uticaj vrste katalizatora

Kao katalizatori u ovom radu upotrebljeni su TiO_2 i ZnO . ZnO je beli, kristalni prah, skoro nerastvoran u vodi, rastvorljiv u kiselinama ili bazama. Koristi se kao pigment, prevlaka za papir, a i u kozmetičkoj industriji [15].

Reakcije su izvedene pri koncentraciji katalizatora od $2,0 \text{ g/dm}^3$ i koncentraciji boje od 10 i 30 mg/dm^3 . Na osnovu dobijenih rezultata (slike 9 i 10) može se zaključiti da je ZnO bolji katalizator pri manjoj koncentraciji boje. Činjenica da se ZnO degradira u kiseloj i neutralnoj sredini [6], pak favorizuje upotrebu TiO_2 kao katalizatora.

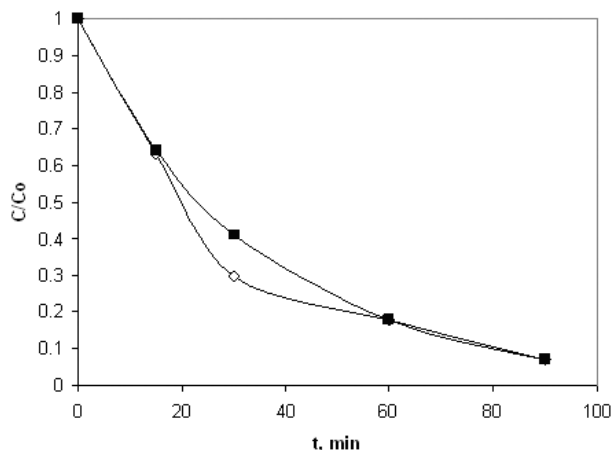


Slika 9. Uticaj vrste katalizatora na brzinu fotodegradacije boje (koncentracija boje – 10 mg/dm^3 , \blacklozenge – TiO_2 \blacktriangle – ZnO , koncentracija katalizatora 2 g/dm^3)

Figure 9. Influence of catalyst type on the dye photodegradation rate (dye concentration – 10 mg/dm^3 , \blacklozenge – TiO_2 \blacktriangle – ZnO , catalyst concentration 2 g/dm^3)

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da su prisustvo katalizatora kao i sunčeva svetlost neophodni za efikasnu razgradnju ispitivane boje. Porast koncentracije katalizatora ubrzava reakciju kao i smanjenje koncentracije boje. Dodate soli usporavaju reakciju kao i niska vrednost pH sredine. Dodatak H_2O_2 povećava efikasnost fotodegradacije. Ovim postupkom se ispitivana sintetska boja može u veoma kratkom periodu ukloniti iz otpadnih voda tekstilne industrije.



Slika 10. Uticaj vrste katalizatora na brzinu fotodegradacije boje (koncentracija boje – 30 mg/dm^3 , \blacksquare – TiO_2 \blacklozenge – ZnO , koncentracija katalizatora 2 g/dm^3)

Figure 10. Influence of catalyst type on the dye photodegradation rate (dye concentration – 30 mg/dm^3 , \blacksquare – TiO_2 \blacklozenge – ZnO , catalyst concentration 2 g/dm^3)

ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za Nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije na finansijskoj pomoći u toku izrade ovoga rada (projekat TD-7017B).

LITERATURA

- [1] E. Foracs, T. Cserhati, G. Oros, Environ. Internat. **30** (2004) 953–971.
- [2] I.K. Konstantin, T.A. Alanis, Appl. Cat. B: Environ. **49** (2004) 1–14.
- [3] C.G. da Silva, J.L. Faria, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry **162** (2004) 317–322.
- [4] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry **157** (2003) 111–116.
- [5] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillarad, J. M. Herrmann, Appl. Cat. B: Environ. **51** (2004) 183–194.
- [6] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry **162** (2004) 317–322.
- [7] The Merck Index, 12th ed., ed. S. Budavari, Merck&Co., Inc., Whitehouse Station, 1996, p. 1617.
- [8] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, J. Phys. Chem. **94** (1990) 829–832.
- [9] H. Gupta, S. Tanaka, Water Sci. Technol. **31** (1995) 47–54.
- [10] G. Wu, X. Liu, D. Wei, J. Fan, L. Wang, Water Res. **35** (2001) 3927–3933.
- [11] Y. Chen, Z. Sun, Y. Yang, Q. Ke, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry **142** (2001) 85–89.
- [12] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Chemosphere **46** (2002) 1173–1181.
- [13] I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995, s. 826.
- [14] S.R. Cater, M.I. Stefan, J.R. Bolton, A. Safarzadeh-Amiri, Environ. Sci. Technol. **34** (2000) 659–662.
- [15] The Merck Index, 12th ed., ed. S. Budavari, Merck&Co., Inc., Whitehouse Station, 1996, p. 1734–1735.

SUMMARY**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF SYNTHETIC DYE UNDER SUNLIGHT**

(Scientific paper)

Dušan Mijin, Mirko Jugurđžija, Petar Jovančić

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, Belgrade

Synthetic dyes are widely used in the textile industry. Dye pollutants from the textile industry are an important source of environmental contamination. The majority of these dyes are toxic, mostly non-biodegradable and also resistant to decomposition by physico-chemical methods. Among new oxidation methods or "advanced oxidation processes", heterogeneous photocatalysis appears as an emerging destructive technology leading to the total mineralization of many organic pollutants. CI Basic Yellow 28 (BY28), commonly used as a textile dye, could be photocatalytically degraded using TiO_2 as catalyst under sunlight. The effect of some parameters such as the initial catalyst concentration, initial dye concentration, initial NaCl and Na_2CO_3 concentrations, pH, H_2O_2 and type of catalyst on the degradation rate of BY28 was examined in details. The presence of NaCl and Na_2CO_3 led to inhibition of the photodegradation process. The highest photodegradation rate was observed at high pH, while the rate was the lowest at low pH. Increase of the initial H_2O_2 concentration increased the initial BY28 photodegradation efficiency. ZnO was a better catalyst than TiO_2 at low dye concentrations.

Key words: Synthetic dye • Titanium dioxide • Photodegradation • Photocatalysis •

Ključne reči: Sintetska boja • Titanijum(IV)-oksid • Fotodegradacija • Fotokataliza •