

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE I RAČUNARSTVA
FARMACEUTSKO-BIOKEMIJSKI FAKULTET

Dora Ivrlač, Lucija Stipetić, Mia Jovanić

**Primjena nanočestica cinkovog oksida za fotokatalitičku
razgradnju organskih bojila u procesu pročišćavanja vode**

Zagreb, 2025.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za primijenjenu fiziku Fakulteta elektrotehnike i računarstva pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Ane Sušac i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2024./2025.

Mjerenja su izvršena u Centru za napredne laserske tehnike na Institutu za fiziku u Zagrebu pod vodstvom znanstvenog savjetnika dr. sc. Nikše Krstulovića i neposrednim vodstvom Rafaele Radičić, mag. phys.

POPIS KRATICA:

DLS	dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. <i>dynamic light scattering</i>)
PL	fotoluminiscencija
PLAL	pulsna laserska ablacija u tekućini (engl. <i>pulsed laser ablation in liquid</i>)
RhB	rodamin B
MB	metilensko modrilo
UV-Vis	ultraljubičasto-vidljiva spektroskopija
ZnO	cinkov oksid

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKA OSNOVA FOTOKATALIZE	2
2.1 Opća svojstva i analiza nanočestica	3
2.1.1 Svojstva ZnO	3
2.1.2 Dinamičko raspršenje svjetlosti	4
2.1.3 Zeta-potencijal	4
2.1.4 Elektroforetska pokretljivost	5
2.1.5 Fotokorozija	5
2.1.6 Fotoluminiscencija	6
2.2 Organska bojila	8
2.2.1 Općenito o metilenskom modrilu	8
2.2.2 Općenito o rodaminu B	9
2.3 Beer-Lambertov zakon	9
2.4 Kemijska kinetika reakcije	11
2.5 Energija zabranjenog pojasa	12
3. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	14
4. MATERIJALI I METODE	15
4.1 Kemikalije	15
4.2 Pribor i instrumenti	15
4.3 Priprema uzoraka za fotokatalizu	15
4.3.1 Sinteza nanočestica - PLAL	15
4.3.2 Sonikacija	16
4.3.3 Priprema otopina bojila	17
4.3.4 Izračun koncentracije MB-a i RhB-a u vodenim otopinama bojila	18
4.3.5 Postupak izrade uzoraka za mjerenje apsorbancije	18
4.4 Praćenje fotokatalize pripremljenih uzoraka	19
4.5 Analiza koloidnog sustava ZnO	19
4.5.1 Određivanje koncentracije ZnO analizom kratera	19

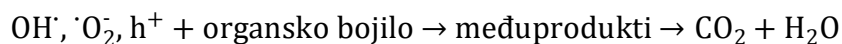
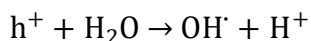
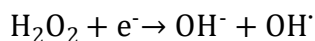
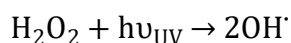
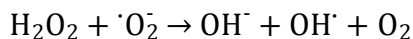
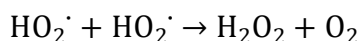
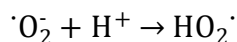
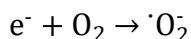
4.5.2 Metode određivanja svojstava uzoraka	22
4.5.3 UV-Vis spektroskopija	24
5. REZULTATI	27
5.1 Karakteristike cinkovog oksida	27
5.2 Ispitivanje uzoraka izvorima svjetlosti	28
5.2.1 Ispitivanje uzorka UV-lampom	28
5.2.2 Ispitivanje uzorka solarnom lampom	35
5.3 Kemijska kinetika fotokatalitičkih mjerenja	39
5.4 Energija zabranjenog pojasa.....	44
6. RASPRAVA.....	45
6.1 Analiza zeta-potencijala koloida cinkovog oksida.....	45
6.2 Analiza PL grafa.....	45
6.3 Analiza procjene energije zabranjenog pojasa	46
6.4 Analiza rezultata dobivenih ispitivanjem uzoraka izvorima svjetlosti	46
6.4.1 Interpretacija dobivenih maksimuma	46
6.4.2 Provjera aditivnosti po Beer-Lambertovom zakonu	46
6.4.3 UV-lampa i solarna lampa - usporedba	47
6.4.4 Vizualno praćenje promjene boje uzoraka	48
6.4.5 Razgradnja bojila pri različitim uvjetima	48
6.5 Mogući izvori grešaka i ponovljivost	50
7. ZAKLJUČAK	52
8. ZAHVALE	53
9. POPIS LITERATURE	54
10. SAŽETAK	57
11. SUMMARY	59

1. UVOD

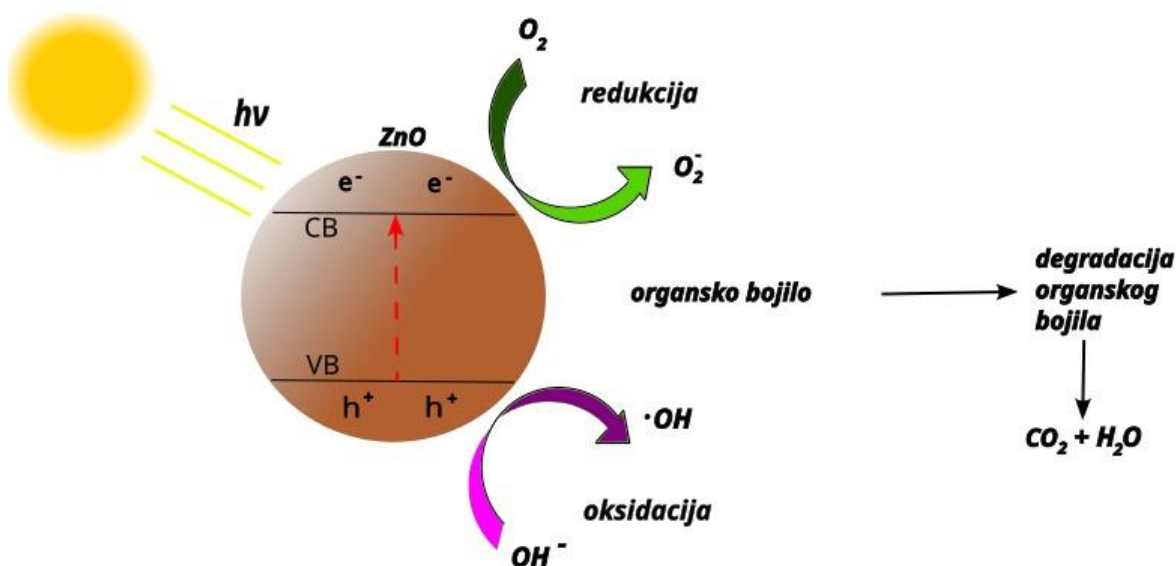
Zagađenje vode jedan je od najvećih ekoloških problema današnjice zbog ispuštanja velike količine industrijskog otpada, a očekuje se da će njegov razmjer još više rasti u budućnosti [1]. Najčešći zagađivači su organski spojevi (posebno naftni ugljikovodici, bojila, fenoli, surfaktanti) [2], [3], teški metali (krom, živa), proizvodi farmaceutske industrije (npr. antibiotici) i pesticidi [2]. Nabrojani organski spojevi često su toksični, kancerogeni i nerazgradivi u vodi [4], [5]. Ioni teških metala u ljudskom organizmu mogu uništavati organske stanice i time uzrokovati ozbiljne zdravstvene probleme [2], a s obzirom na to da nisu biorazgradivi, lako se prenose hranidbenim lancem i konzumiranjem vode [6]. Farmaceutski proizvodi izazivaju zabrinutost u zadnjih nekoliko godina zbog svog značajnog utjecaja na okoliš [7] te je izrazito problematičan i podatak da se godišnje u prirodne vode ispusti više od 175 000 tona bojila [8]. Demografski rast i ubrzana urbanizacija doveli su do znatnog povećanja potražnje za pitkom vodom i energijom. Prekomjerno iskorištavanje podzemnih vodenih resursa te neregulirano ispuštanjem kanalizacijskih i industrijskih otpadnih voda, naročito u zemljama u razvoju i nerazvijenim regijama, znatno je doprinijelo pogoršanju kvalitete vode na globalnoj razini [9]. Zbog ovih razloga, potreba za održivim rješenjima za pročišćavanje i dezinfekciju vode nikada nije bila važnija nego danas. Postoji mnogo različitih tehnologija koje se koriste u pročišćavanju otpadnih voda, a među najvažnijima su elektrodijaliza, membranska filtracija, adsorpcija, elektrokemijska redukcija i elektrodeionizacija [2]. Ovi procesi često koriste velike količine energije, a mogu stvarati i razni otpad i nusproizvode tijekom obrade otpadnih voda. Zbog ekonomskih i socijalnih razloga, nužno je pronaći uvjete za blaže reakcije i djelotvorne katalizatore za uklanjanje zagađivača iz vode, a od kraja 20. stoljeća u tu se svrhu istražuje i koristi heterogena fotokataliza primjenom poluvodiča kao što su cinkov oksid (ZnO) i titanijev dioksid (TiO_2). Fotokataliza ima veliki potencijal kao učinkovita i održiva tehnologija oksidacije, a brz napredak u razvoju novih materijala stavio ju je u središte održivih metoda za pročišćavanje otpadnih voda [2]. Fotokatalitički procesi odvijaju se pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, čime se smanjuje energetska potrošnja u usporedbi sa skupljim metodama poput elektrodeionizacije ili nanofiltracije. Dodatno, korištenje Sunčeve svjetlosti kao izvora energije omogućuje značajno smanjenje troškova i povećanje ekološke prihvatljivosti procesa. Heterogena fotokataliza ne zahtijeva dodavanje jakih kemikalija niti proizvodi sekundarni otpad, što dodatno pojednostavljuje obradu i minimizira utjecaj na okoliš. Upravo je heterogena fotokataliza uz ZnO predmet ovog rada.

2. TEORIJSKA OSNOVA FOTOKATALIZE

Fotokatalitička reakcija započinje kada se poluvodički fotokatalizator pobudi fotonima tijekom ozračivanja izvorom svjetlosti. Ako je energija fotona veća ili jednaka širini zabranjenog pojasa, ti fotoni uzrokuju prijelaz elektrona iz valentnog u vodljivi pojas. Kada elektron prijeđe u vodljivi pojas, u valentnom pojasu stvara se pozitivna šupljina (h^+). Ovaj proces traje samo nekoliko femtosekundi [10], nakon čega može doći do rekombinacije pobuđenih negativnih elektrona u vodljivom pojasu s prethodno generiranim pozitivnim šupljinama u valentnom pojasu. U suprotnom, nastali nositelji naboja (e^- i h^+) mogu migrirati prema površini fotokatalizatora i sudjelovati u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama s okolnom vodom, pri čemu nastaju visoko reaktivni radikali kao što su $OH^\cdot$ i $\cdot O_2^-$, koji razgrađuju onečišćujuće tvari [11]. Preciznije, elektroni sudjeluju u redukcijskim reakcijama s molekulama kisika pri čemu nastaje superoksidni radikal ($\cdot O_2^-$), pomoću kojeg u daljnjim reakcijama nastaje hidroksilni radikal ($OH^\cdot$). Šupljine u oksidacijskim reakcijama s molekulama vode ili hidroksilnim ionom (OH^-) također daju hidroksilni radikal. Nastali radikali i šupljine mogu razgraditi bilo koje bojilo ili zagađivač u ekološki prihvatljive proizvode, poput CO_2 , H_2O i sl. [12]. U slučaju cinkovog oksida kao fotokatalizatora, energiju potrebnu za pobuđenje elektrona u valentnom pojasu daju fotoni UV svjetlosti. Fotokatalitičke mehanizme reakcija možemo sažeti na sljedeći način [12]:



U radu se koristi ZnO kao katalizator za reakciju raspada dvaju organskih bojila: metilenskog modrila i rodamina B. Tijek fotokatalitičke razgradnje ovih bojila ilustriran je na Slici 1.



Slika 1: Ilustracija fotokatalitičke razgradnje organskog bojila uz ZnO

ZnO ima širinu zabranjenog pojasa od 3.37 eV na sobnoj temperaturi, zbog čega primarno apsorbira UV svjetlost (3.1 – 12.4 eV) [13], [14]. U odnosu na TiO_2 , ZnO karakterizira puno veća elektronska pokretljivost ($200 - 300 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ kod ZnO te $0.1 - 4 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ kod TiO_2), što doprinosi većoj fotokatalitičkoj učinkovitosti zbog brzog prijenosa elektrona [1]. ZnO je pogodan i zbog svoje niske toksičnosti, elektrokemijske stabilnosti, velikog oksidacijskog kapaciteta i niske cijene [15], [16], [17]. Jedno od glavnih ograničenja fotokatalize poluvodičima je relativno niska kvantna učinkovitost (tj. omjer broja generiranih elektrona i upadnih fotona) zbog velike brzine rekombinacije parova elektron-šupljina na površini materijala [18]. Korištenje poluvodičkog materijala u obliku kristalnih zrna nanočestica poboljšava fotokatalitičku aktivnost [18]. Naime, nanočestice imaju velik omjer površine i volumena pa su zato dobri adsorbensi i pogodni za fotokatalitičke reakcije [1], [19].

2.1 Opća svojstva i analiza nanočestica

2.1.1 Svojstva ZnO

Cinkov oksid anorganski je spoj koji ima vrlo veliku primjenu u industriji. Često se koristi kao katalizator u raznim procesima poput proizvodnje guma, stakla i keramike. Zahvaljujući sposobnosti apsorpcije UV zračenja, ZnO je ključan sastojak krema za sunčanje. Također, koristi se i u pročišćavanju onečišćene vode gdje pod utjecajem UV svjetlosti djeluje kao fotokatalizator koji razgrađuje organske pigmente u jednostavnije, netoksične spojeve. Zahvaljujući izraženim antibakterijskim svojstvima, cinkov se oksid često primjenjuje u

kozmetici gdje doprinosi zaštiti kože od iritacija i infekcija, kao i u medicinskim proizvodima poput masti, pudera i flastera za zacjeljivanje rana. Osim toga, koristi se u poljoprivredi za proizvodnju gnojiva bogatih cinkom te u prehrambenoj industriji kao sastojak vitaminskih dodataka, s ciljem očuvanja zdravlja i jačanja imunološkog sustava.

2.1.2 Dinamičko raspršenje svjetlosti

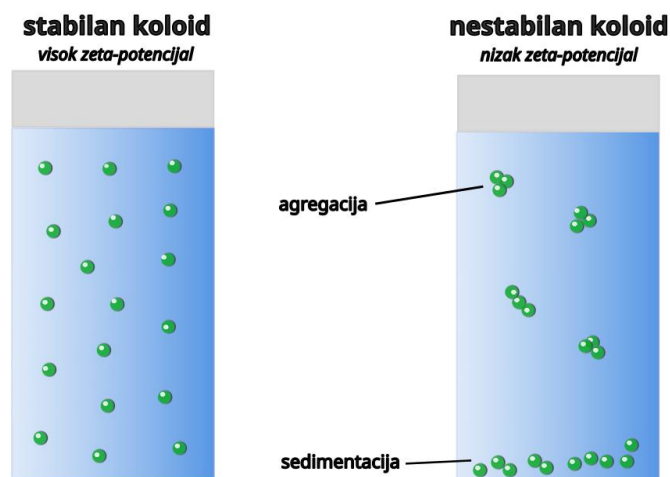
Dinamičko raspršenje svjetlosti (DLS) tehnika je kojom se određuju hidrodinamička veličina čestica (tj. efektivna veličina čestice dok se kreće u fluidu) i distribucije hidrodinamičkih veličina čestica unutar koloidnih sustava.

Raspodjela veličina čestica po broju prikazuje udio čestica određene veličine u ukupnom broju svih čestica u uzorku (u raspodjelu se ne uključuju čestice otapala). Svaka čestica ima jednaku važnost, bez obzira na svoju veličinu.

Raspodjela veličina čestica po volumenu prikazuje udio ukupnog volumena koji čestice određene veličine zauzimaju u odnosu na ukupan volumen svih čestica u uzorku (ne uzimaju se u obzir čestice otapala). Čestice većeg polumjera imaju znatno veći utjecaj jer volumen raste s kubom polumjera.

2.1.3 Zeta-potencijal

Zeta-potencijal parametar je koji kvantificira naboj na površini nanočestica u suspenziji te predstavlja indikator stabilnosti koloidnog sustava. Ako čestice u suspenziji imaju velike negativne ili pozitivne vrijednosti zeta-potencijala, čestice će se međusobno odbijati, odnosno neće doći do agregacije nanočestica (tj. procesa u kojem se nanočestice u suspenziji spajaju i tvore veće nakupine, odnosno agregate, zbog nedostatka odbojne sile) [20]. No, ako je vrijednost zeta-potencijala čestica mala, odnosno između -10 mV i 10 mV, ne postoji sila koja bi spriječila njihovu agregaciju. Općenito, smatra se da vrijednosti zeta-potencijala veće od +30 mV ili manje od -30 mV odgovaraju vrlo stabilnim suspenzijama [21]. Odnos stabilnosti suspenzije i zeta-potencijala ilustriran je na Slici 2.



Slika 2: Grafički prikaz utjecaja zeta-potencijala na stabilnost koloidne suspenzije

U slučaju monodisperznog uzorka (tj. uzorka koji se sastoji od čestica jednake veličine), vrijednost zeta-potencijala dobivenog mjerenjem odgovara zeta-potencijalu pojedinačne komponente prisutne u uzorku. Međutim, ako je uzorak polidisperzan (tj. sadrži više čestica različitih veličina čestica s različitim gustoćama naboja), dijagram raspodjele zeta-potencijala prikazat će više maksimuma, od kojih svaki odgovara različitoj komponenti uzorka. Glavni su parametri o kojima ovisi zeta-potencijal pH vrijednost, veličina otopljenih čestica i koncentracija nanočestica.

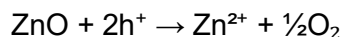
2.1.4 Elektroforetska pokretljivost

Elektroforeza je proces u kojem se nanočestice koje posjeduju površinski naboj kreću kroz viskozni pufer pod utjecajem električnog polja. Ovisno o naboju, nanočestice se kreću prema suprotno nabijenoj elektrodi, pri čemu se pozitivno nabijene čestice kreću prema katodi, a negativno nabijene prema anodi. Elektroforetska pokretljivost veličina je koja predstavlja brzinu kretanja nanočestica kroz pufer po jedinici jakosti električnog polja. Glavni su parametri o kojima ona ovisi viskoznost medija te veličina i površinski naboj čestica [22]. Veće se čestice zbog većeg hidrodinamičkog otpora sporije kreću kroz pufer u odnosu na manje čestice. Električno polje jače privlači, odnosno odbija česticu s većom apsolutnom vrijednosti naboja pa zato takva čestica brže putuje u odnosu na česticu iste veličine i mase s manjim apsolutnim nabojem.

2.1.5 Fotokorozija

Iako je ZnO učinkovit fotokatalizator, tijekom višekratnog korištenja njegova se učinkovitost i fotokatalitička aktivnost smanjuju. Ovo je posljedica procesa zvanog fotokorozija.

Kada je ZnO izložen UV zračenju, pobuđeni elektroni prelaze iz valentnog u vodljivi pojas te posljedično stvaraju šupljine u valentnom pojasu. Šupljine mogu reagirati s organskim zagađivačima, ali i s vlastitom kristalnom rešetkom, naročito s površinskim Zn^{2+} ionima, koji se oksidacijom otpuštaju u okolni medij prema reakciji:



Ova reakcija autoksidacije (engl. *autoxidation* [23]) narušava strukturu ZnO, što ujedno smanjuje i njegovu stabilnost i mogućnost ponovne upotrebe. Fotokorozija površine ZnO, koja dovodi do degradacije njegove fotokatalitičke učinkovitosti, jedan je od glavnih izazova pri korištenju ZnO kao fotokatalizatora. Ona se može ublažiti procesima poput tretmana plazmom ili formacijom heterospoja (engl. *heterojunction*) [6].

2.1.6 Fotoluminiscencija

Fotoluminiscencija (PL) spontana je emisija svjetlosti iz materijala kao rezultat optičkog pobuđenja [24]. PL spektri koriste se u fotokatalizi te postoji izravna veza između PL intenziteta i fotokatalitičke aktivnosti [18]. PL spektri pružaju razne informacije o materijalu kao što su površinski defekti, praznine koje ostaju u slučaju nedostatka atoma kisika u rešetci te fotoinducirani procesi separacije i rekombinacije nositelja naboja u poluvodičkim materijalima. Zbog toga, PL spektar pruža mogućnost brze procjene fotokatalitičke aktivnosti u uzorku poluvodiča.

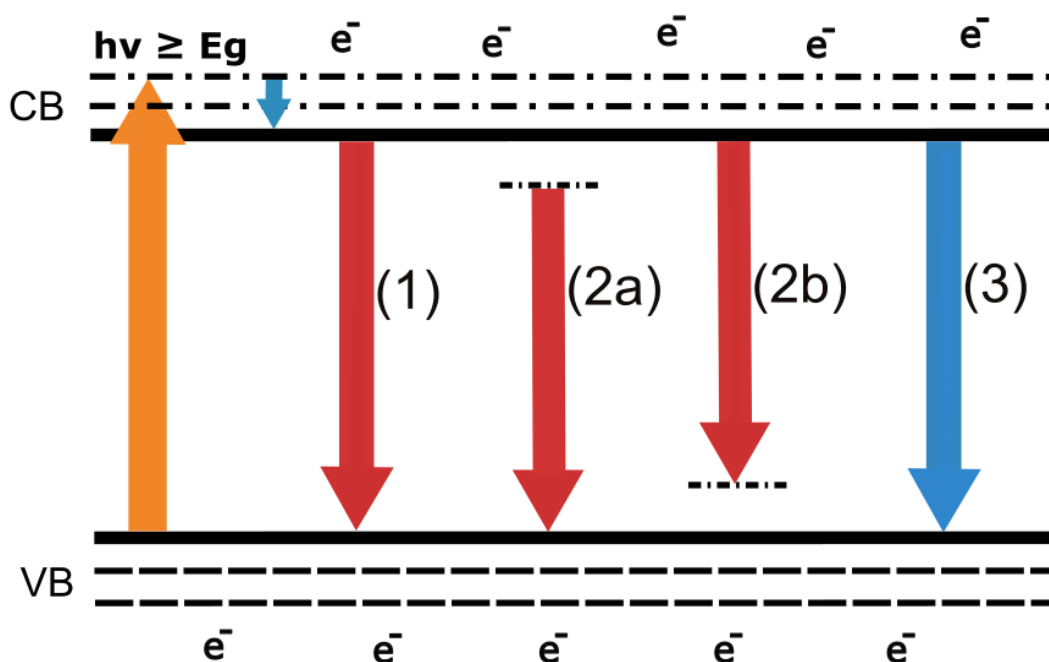
PL signali u poluvodičkim materijalima uzrokovani su rekombinacijom fotoinduciranih nositelja naboja. Kada se poluvodičkom materijalu dovede energija veća ili jednaka širini zabranjenog pojasa, elektroni prelaze iz valentnog u vodljivi pojas. Na mjestu gdje su se elektroni nalazili u valentnom pojasu nastaju šupljine s kojima elektroni potom rekombiniraju. Tijekom procesa rekombinacije fotoinduciranih nositelja naboja može se osloboditi određena količina energije, koja se zatim može pretvoriti u toplinsku ili svjetlosnu energiju. Svjetlosna energija može se otpustiti u obliku zračenja, što rezultira luminiscentnim emisijama poluvodičkog materijala, a to je upravo PL poluvodiča [18]. Postoje dvije vrste rekombinacije, radijacijska i neradijacijska. Pri radijacijskoj rekombinaciji emitira se svjetlost, a pri neradijacijskoj toplina ili drugi oblici energije. Samo se radijacijska rekombinacija vidi na PL spektru.

Rekombinacija je nepovoljna za fotokatalizu jer smanjuje količinu elektrona koji ostaju na površini materijala i mogu sudjelovati u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama. Pobuđeni elektroni različitih energijskih razina unutar vodljivog pojasa prvo prelaze na njegovo dno putem neradijacijskih prijelaza, a potom prelaze natrag u valentni pojas na jedan od tri načina.

Prvi je način *band-band* PL proces, u kojem dolazi do prijelaza elektrona s dna vodljivog pojasa na vrh valentnog pojasa, uz istovremeno oslobađanje energije u obliku zračenja. U ovom slučaju energija fotona najčešće je jednaka energiji zabranjenog pojasa [18].

Drugi je način PL proces preko donora, odnosno akceptora. Različiti defekti i nečistoće u kristalnoj rešetci mogu stvoriti energijska međustanja unutar energije zabranjenog pojasa koji, ovisno o vrsti defekata, mogu sadržavati višak ili manjak lokalnog naboja, što privlači elektrone, odnosno šupljine. Zato neke emisije ne proizlaze iz vodljivog pojasa, već iz energijskog međustanja donora, odnosno ne završavaju u valentnom pojasu, već u energijskom međustanju akceptora. Energija fotona u ovom slučaju manja je od energije zabranjenog pojasa [24].

Treći način odnosi se na situaciju u kojoj se pobuđeni elektroni s dna vodljivog pojasa vraćaju u valentni pojas izravno ili neizravno putem neradijacijskih prijelaza [18]. Svi opisani prijelazi ilustrirani su na Slici 3.



Slika 3: Grafički prikaz prijelaza elektrona iz valentnog u vodljivi pojas i obrnuto. Narančasta linija prikazuje pobuđenje elektrona energijom većom ili jednakom energiji zabranjenog pojasa. Ostale linije odnose se na način rekombinacije: 1 - *band-band*, 2a - donor-valentni pojas, 2b - vodljivi pojas-akceptor, 3 - neradijacijska rekombinacija

Poluvodički nanomaterijali mogu biti u obliku čestica ili tankih filmova. Općenito, kod poluvodičkih nanočestica, PL signal nastao zbog defekata lako se pojavljuje pri pobudnoj energiji većoj od energije zabranjenog pojasa, no *band-band* PL signal rijetko se može uočiti.

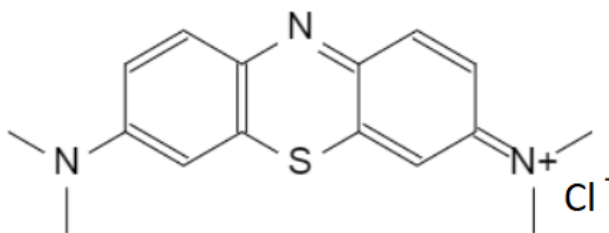
Kod filmova se *band-band* PL signal može vidjeti. Za *band-band* PL spektar općenito vrijedi da slabiji intenzitet signala ukazuje na veću stopu separacije nositelja naboja i potencijalno veću fotokatalitičku aktivnost. Odnos fotokatalitičke aktivnosti i PL spektra proizašlog iz defekata nešto je složeniji i uglavnom ovisi o prisutnosti dopiranih primjesa i nečistoća u materijalu [18].

2.2 Organska bojila

U radu je praćena fotokatalitička razgradnja dvaju organskih bojila: metilenskog modrila i rodamina B. U nastavku su navedene opće informacije o njima.

2.2.1 Općenito o metilenskom modrilu

Metilensko modrilo je aromatski heterociklički spoj kemijske formule $C_{16}H_{18}N_3ClS$. Primarno je tiazinsko bojilo koje pripada skupini polimetinskih bojila s amino autokromnom jedinicom [25]. Kemijska struktura metilenskog modrila prikazana je na Slici 4.



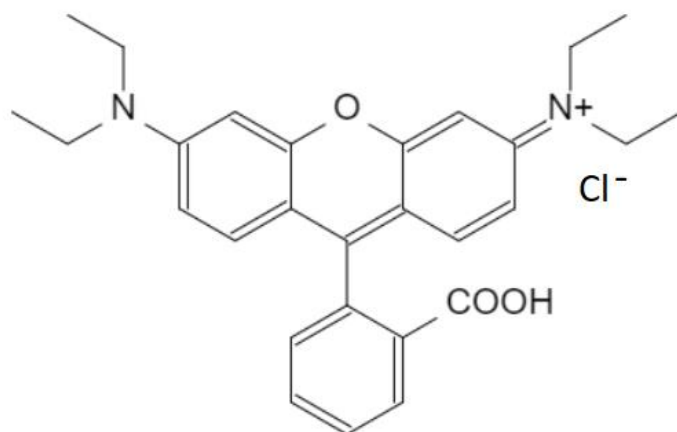
Slika 4: Kemijska struktura metilenskog modrila

Metilensko modrilo ima mnoge primjene od kojih su neke u medicini: fotodinamičko liječenje karcinoma, liječenje infekcija mokraćnog sustava, methemoglobinemije i drugih stanja. Najčešće je korišteno bojilo u tekstilnoj industriji kao bojilo za odjeću jer se čvrsto veže za vlakna pamuka, a u analitičkoj kemiji služi kao indikator oksidacijsko-redukcijskih procesa. Brojne su i njegove potencijalne primjene u medicini, industriji hrane, bojanja, slikanja, farmaceutskoj i papirnoj industriji [25].

Tekstilna industrija otpušta velike količine metilenskog modrila u prirodne izvore vode što predstavlja opasnost za ljude, ali i mikroorganizme. Toksičan je, karcinogen i nije biorazgradiv, a u ljudskom organizmu može uzrokovati sljepoću, dišne, abdominalne, probavne i mentalne poremećaje. Zato je njegovo prisustvo u okolišu značajna prijetnja zdravlju organizama i bioraznolikosti [25].

2.2.2 Općenito o rodaminu B

Rodamin B bazično je crveno bojilo kemijske formule $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ koje pripada skupini ksantenskih bojila, a poznato je i pod trgovačkim imenom D & C Red No. 19 [26]. Njegova kemijska struktura prikazana je na Slici 5.



Slika 5: Kemijska struktura rodamina B

U primjeni je u tekstilnoj industriji, ali i u prehrambenim namirnicama, iako je opasno za ljude i životinje ako ga progutaju jer uzrokuje iritaciju kože, očiju i dišnog sustava. Dokazana je i njegova karcinogenost, neurotoksičnost, reproduktivna, razvojna i kronična toksičnost. Zbog ovih je svojstava nužno naći prikladne tehnike uklanjanja rodamina B iz obojenih voda koje predstavljaju industrijski otpad [26].

2.3 Beer-Lambertov zakon

Beer-Lambertov zakon (poznat i kao Beerov zakon ili Lambert-Beerov zakon) opisuje ovisnost apsorbancije svjetlosti u uzorku o koncentraciji tvari i duljini puta svjetlosti kroz taj uzorak. Njegova formula glasi:

$$A = \epsilon Lc,$$

gdje su:

A – apsorbancija (bezdimenzionalna veličina),

ϵ – molarni apsorpcijski koeficijent ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), specifičan za svaku tvar,

L – duljina puta zrake kroz uzorak (cm),

c – molarna koncentracija (mol L^{-1}).

Apsorbancija se definira kao:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right),$$

gdje su:

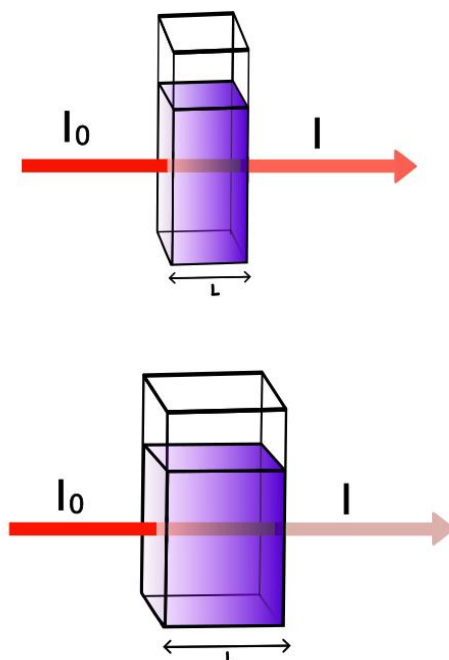
I_0 – upadni intenzitet svjetla,

I – intenzitet propuštene svjetlosti.

Molarni apsorpcijski koeficijent sadrži informaciju koliko snažno neka tvar apsorbira svjetlost određene valne duljine.

Beer-Lambertov zakon grafički je prikazan na Slici 6. Pretpostavke za njegovo korištenje su [27]:

1. Upadno zračenje je monokromatsko, okomito na površinu uzorka.
2. Upadno zračenje sastoji se od paralelnih zraka, od kojih svaka prolazi isti put u apsorbirajućem mediju.
3. Uzorak je homogen i ne raspršuje se, apsorberi djeluju neovisno jedan o drugome.



Slika 6: Ilustracija Beer-Lambertovog zakona. Što je L veći, intenzitet transmitirane svjetlosti se smanjuje.

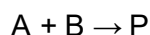
Još je jedno korisno svojstvo aditivnost apsorbancije kada se sustav sastoji od više komponentata:

$$A = \sum_i A_i = L \sum_i c_i \epsilon_i.$$

Iz Beer-Lambertovog zakona slijedi da je apsorbancija proporcionalna koncentraciji otopine uzorka korištenog u mjerenjima, odnosno: $A \propto c$ [28]. Ovaj zaključak korišten je za praćenje promjene koncentracije metilenskog modrila i rodamina B u koloidnom sustavu cinkovog oksida tijekom fotokatalize. Budući da su u provedenim mjerenjima korišteni uzorci koloidnog sustava katalizatora i bojila, nije se radilo o homogenom sustavu, što je jedna od pretpostavki ovog zakona. Iz ovog razloga linearna veza između apsorbancije i koncentracije bojila u koloidnom sustavu ZnO te aditivnost apsorbancija samo su približne [29]. U mjerenjima točna vrijednost koncentracije bojila nije bila potrebna, odnosno praćena je vrijednost apsorbancije sve dok se ona približno više nije mijenjala. Ovo ukazuje na činjenicu da se i koncentracija bojila približno više nije mijenjala, te da se uzorak više ne treba izlagati UV zračenju ili solarnoj lampi.

2.4 Kemijska kinetika reakcije

Langmuir-Hinshelwood mehanizam opisuje heterogenu katalizu reakcije između molekularnih fragmenata i atoma koji su prethodno adsorbirani na površinu. Općenito, u slučaju reakcije:



brzina reakcije v iznosi:

$$v = k\theta_A\theta_B,$$

gdje su:

k - konstanta brzine reakcije,

θ_A - prekrivenost površine tvari A,

θ_B - prekrivenost površine tvari B [30].

Međutim, Langmuir-Hinshelwood model može se pojednostaviti na kinetički model pseudo-prvog reda:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_{DR}C_t,$$

gdje su:

C_t - koncentracija tvari u vremenu t ,

k_{DR} - konstanta brzine reakcije degradacije.

Pseudo-prvi red reakcije znači da je reakcija zapravo višeg reda, ali je prvi red dobra aproksimacija u određenim slučajevima, kao što je u slučaju adsorpcije bojila [31].

Integriranjem gornje jednadžbe dobiven je izraz:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_{DR}t,$$

gdje je C_0 koncentracija tvari u $t = 0$.

Vrijednost konstante brzine reakcije pseudo-prvog reda može se dobiti iz nagiba pravca grafa ovisnosti C_t/C_0 o t , odnosno A_t/A_0 o t , prema Beer-Lambertovom zakonu.

Vrijeme polureakcije $t_{1/2}$ je vrijeme potrebno da se koncentracija bojila smanji na polovinu od početne koncentracije, a za pseudo-prvi red računa se kao:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{DR}}.$$

Stupanj fotodegradacije η računa se po jednadžbi [19]:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100\%,$$

gdje su:

A_0 - početna apsorbancija

A_t - apsorbancija u vremenu t .

Pomoću ovog kinetičkog modela prati se razgradnja bojila te se opisuje računanjem vrijednosti k_{DR} i $t_{1/2}$ kako bi se mogle usporediti reakcije pri različitim uvjetima. Mogu se izračunati i stupnjevi fotodegradacije η koji daju informaciju o udjelu razgrađenog bojila u odnosu na početnu koncentraciju.

2.5 Energija zabranjenog pojasa

Energija zabranjenog pojasa koloidnog sustava ZnO tipično se procjenjuje korištenjem Taucove metode (engl. *Tauc plot*) iz podataka dobivenih UV-Vis spektrometrijom. ZnO ima izravni prijelaz u zabranjenom pojasu, odnosno u energetskom su dijagramu poluvodiča

maksimum valentnog pojasa i minimum vodljivog pojasa pri istoj vrijednosti valnog vektora [32]. Tada se Taucova metoda temelji na jednadžbi [33]:

$$(h\nu\alpha)^2 = A(h\nu - E_g),$$

gdje su:

h - Planckova konstanta,

ν - frekvencija zračenja,

α - apsorpcijski koeficijent,

E_g - energija zabranjenog pojasa,

A - konstanta proporcionalnosti,

$h\nu$ - energija fotona.

Ova jednadžba opisuje ovisnost apsorpcijskog koeficijenta o energiji fotona kad je ta energija bliska energiji zabranjenoj pojasa [34]. Ako se u Kartezijevom koordinatnom sustavu na x-osi prikažu vrijednosti $h\nu$, a na y-osi $(h\nu\alpha)^2$, onda navedena jednadžba opisuje pravac kojem je nultočka upravo E_g . Zato se energija zabranjenog pojasa procjenjuje tako što se iz grafa ovisnosti $(h\nu\alpha)^2$ o $h\nu$ ekstrapolira linearni dio u području oko energije zabranjenog pojasa i očita točka u kojoj dobiveni pravac siječe x-os.

Prethodno opisani način određivanja energije zabranjenog pojasa nije jedini. Ona se može procijeniti i iz PL spektra koji sadrži *band-band* signal, budući da je energija ove vrste emisije približno jednaka energiji zabranjenog pojasa. Korištenjem jednadžbe:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

te sređivanjem (uvrštavanje Planckove konstante i brzine svjetlosti te prilagođavanje mjernih jedinica) dobije se izraz:

$$E_g = \frac{1240 \text{ eVnm}}{\lambda \text{ (nm)}}.$$

Kako bi se izračunala energija zabranjenog pojasa, u prethodni izraz potrebno je uvrstiti valnu duljinu pri kojoj se javlja *band-band* vrh.

3. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Cilj rada bila je detaljna analiza koloidnog sustava cinkovog oksida kao fotokatalizatora, odnosno ispitivanje utjecaja nanočestica ZnO na brzinu degradacije organskih bojila u koloidu pod utjecajem zračenja. Potraga za učinkovitim rješenjem pročišćavanja vode nikad nije bila hitnija, stoga je fokus ovog rada bio proučiti potencijalno vrlo učinkovite i ekološki prihvatljive metode za uklanjanje štetnih spojeva iz vode. Organska bojila česti su onečišćivači voda, a promjenu njihove koncentracije lako je pratiti vizualno zbog izražene promjene boje uzorka.

U svrhu ispitivanja potencijala ZnO kao fotokatalizatora u procesu razgradnje organskih bojila, mjerenjima se provelo nekoliko usporedbi. Budući da je ZnO primarno aktivan pod djelovanjem UV svjetlosti, uspoređivana je brzina raspada bojila pod UV-lampom i pod solarnom lampom. Korištenjem solarne lampe simulirala se reakcija fotokatalize pod Suncem. Korištenje obnovljivog izvora energije za pokretanje reakcije doprinijelo bi ekološkoj isplativosti procesa, ali i značajnom smanjenju troškova energije potrebne za njegovo provođenje. Uz to, uspoređivan je tijek i brzina fotokatalize uzoraka koji sadrže ZnO te onih bez fotokatalizatora kako bi se utvrdilo koliko uporaba katalizatora zapravo poboljšava brzinu i efikasnost procesa.

Također, htjelo se ispitati kako na brzinu reakcije utječe prisutnost dva bojila u koloidu u odnosu na samo jednu, jer se u stvarnim sustavima otpadnih voda najčešće nalazi velika količina različitih tvari, a istraživanja se nerijetko pojednostavljuju korištenjem samo jednog bojila. U tu svrhu koristili smo metilensko modrilo ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) i rodamin B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$). Ovakav pristup omogućava bolju procjenu učinkovitosti fotokatalitičkih procesa u kompliciranijim, realnim sustavima.

4. MATERIJALI I METODE

4.1 Kemikalije

U mjerenjima su korištene sljedeće kemikalije:

- ultračista voda (provodljivost $0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$)
- čvrsti ZnO
- metilensko modri (C₁₆H₁₈ClN₃S)
- rodamin B (C₂₈H₃₁ClN₂O₃)

4.2 Pribor i instrumenti

U mjerenjima su korišteni sljedeći instrumenti i pribor:

- spektrofotometar (Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer)
- ultrasonični čistač (Ultrasonic cleaning unit Elmasonic EASY, 12.75 l, type: EASY 120H)
- laser Nd:YAG (Quantel Brilliant IR-20)
- spektrofluorimetar (Shimadzu RF-6000 Spectrofluorophotometer)
- uređaj Malvern Zetasizer Ultra
- UV-lampa, 200W (Newport 67005 Arc Lamp Housing)
- solarna lampa (Oriel Solar Simulator, Manual Shutter Only, LCS-100, Model: 94011A)
- optički mikroskop (Leica Microsystems, DM2700 M Upright Materials Microscope)
- Milli-Q sustav (Merck Milipore, Milli-Q® IQ 7015)
- plastične jednokratne kivete 4.5 mL za UV-vis
- automatske mikropipete volumena 0.1-1000 μL
- laboratorijska staklena čaša 80 mL

4.3 Priprema uzoraka za fotokatalizu

4.3.1 Sinteza nanočestica - PLAL

Koloidna smjesa ZnO nanočestica pripravljena je procesom pulsne laserske ablacije u tekućini (engl. *pulsed laser ablation in liquid* - PLAL). PLAL je danas jedna od najučinkovitijih i najpoznatijih metoda za proizvodnju čistih nanočestica zbog svoje jednostavnosti i mogućnosti pripreme nanočestica visoke čistoće bez upotrebe kemijskih reagensa, što je od posebne važnosti za pokus radi težnje ekološki prihvatljivom postupku pročišćenja voda.

ZnO je bio uronjen u 25 mL ultračiste vode. Za ablaciju je korišten laser Nd:YAG s valnom duljinom od 1064 nm i izlaznom energijom pulsa 300 mJ. Laserska zraka bila je okomita na površinu mete. Trajanje pulsa bilo je 5 ns, a frekvencija ponavljanja 5 Hz. Ukupno trajanje ablacije iznosilo je 3000 pulseva, što odgovara vremenu od 10 minuta. Na korištenoj pločici ZnO nakon ablacije ostao je krater (Slika 7).



Slika 7: Pločica ZnO nakon ablacije, crveno zaokružen krater

4.3.2 Sonikacija

Sonikacija je proces koji koristi visokofrekventne zvučne valove za potresanje čestica u uzorku. Taj se postupak provodi kako bi se razbili aglomerati (tj. nakupine) nanočestica ZnO te kako bi se one i čestice bojila ravnomjerno raspršile u vodi. Korišteni ultrasonični čistač za soniciranje prikazan je na Slici 8.



Slika 8: Ultrasonični čistač

4.3.3 Priprema otopina bojila

Vodena otopina bojila pripravljena je dodavanjem ultračiste vode u laboratorijsku čašu i odgovarajućeg bojila: MB ili RhB (Slika 9). Cilj je bio postići maksimum apsorbancije približnog iznosa 2. Nakon miješanja bojila i ultračiste vode, vodena otopina bila je sonicirana te je UV-Visom provjerena maksimalna apsorbancija. Ovaj postupak miješanja i mjerenja ponavljao se sve dok nije postignuta tražena apsorbancija.



Slika 9: Priprema vodene otopine rodamina B

4.3.4 Izračun koncentracije MB-a i RhB-a u vodenim otopinama bojila

U poglavlju 4.3.3 pripravljena je vodena otopina metilenskog modrila i vodena otopina rodamina B. Za navedene se otopine koncentracija računa pomoću Beer-Lambertovog zakona te se dobiva [19]:

$$c_{MB} = \frac{A_{start,MB}}{\epsilon_{MB} l_{kiveta}} = \frac{1.9}{74\,028 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 0.2 \text{ cm}} = 1.28 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1},$$
$$c_{RhB} = \frac{A_{start,RhB}}{\epsilon_{RhB} l_{kiveta}} = \frac{2.1}{106\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 0.2 \text{ cm}} = 9.91 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Vrijednosti maksimuma $A_{start,MB}$ i $A_{start,RhB}$ izmjerene su UV-Visom. Dobivene koncentracije bojila nadalje se koriste za pripremu uzoraka čija će se apsorbancija mjeriti.

4.3.5 Postupak izrade uzoraka za mjerenje apsorbancije

Potrebno je pripremiti uzorke pomoću kojih ćemo pratiti brzinu i tijek fotokatalitičkih reakcija ispod UV-lampe i solarne lampe. Za svaki uzorak s koloidom cinkovog oksida potreban je i kontrolni uzorak s kojim se prati pojavljivanje nepravilnosti i neočekivanih efekata tijekom fotokatalize. Kontrolni će nam uzorak također poslužiti kao usporedba raspada bojila pod UV, odnosno solarnom lampom u odnosu na raspad bojila pod istim lampama sa ZnO kao fotokatalizatorom. Na taj način možemo usporediti efikasnost fotokatalizatora. U nastavku su navedene vrste pripremljenih uzoraka sa ZnO koloidom:

1. 3 ml ZnO koloida + 0.5 mL MB
2. 3 mL ZnO koloida + 0.5 mL RhB
3. 3 mL ZnO koloida + 0.5 mL MB + 0.5 mL RhB

Sljedeće su pripremljeni kontrolni uzorci:

1. 3 ml ultračiste vode + 0.5 mL MB
2. 3 mL ultračiste vode + 0.5 mL RhB
3. 3 mL ultračiste vode + 0.5 mL MB + 0.5 mL RhB

Zatim su kivete s navedenim uzorcima sonicirane. Tijekom fotokatalize, 1. uzorak sa ZnO koloidom uspoređuje se s 1. kontrolnim uzorkom, 2. uzorak sa ZnO koloidom uspoređuje se s 2. kontrolnim uzorkom te 3. uzorak sa ZnO koloidom uspoređuje se s 3. kontrolnim uzorkom.

4.4 Praćenje fotokatalize pripremljenih uzoraka

Općenita procedura ispitivanja uzorka bila je:

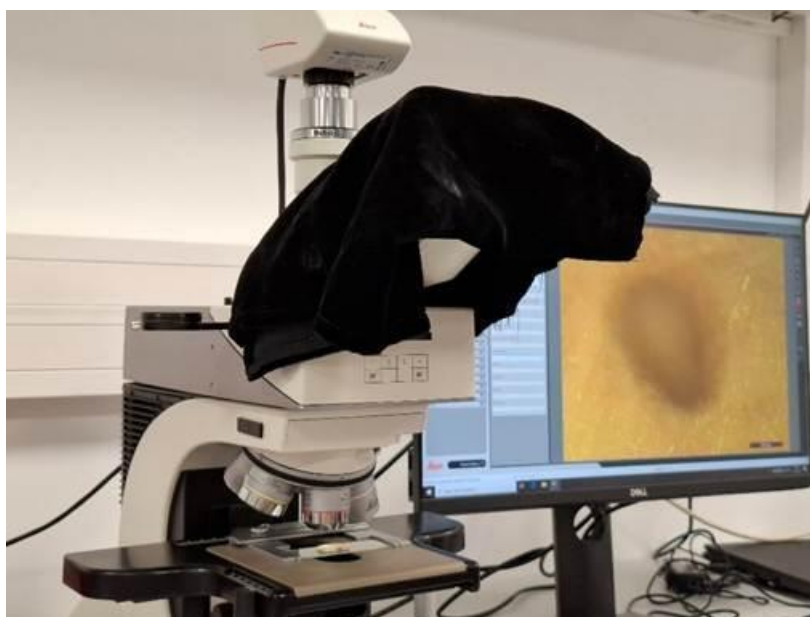
1. priprema uzorka (vidi poglavlje 4.3)
2. zadržavanje uzorka 30 minuta u mraku kako bi se stabilizirao, odnosno doveo u ravnotežu
3. postavljanje uzorka pod UV, odnosno solarnu lampu na određeni vremenski interval
4. mjerenje maksimuma apsorbancije UV-Visom
5. ponavljanje koraka 4. i 5. dok se vrijednost maksimuma apsorbancije više približno ne mijenja

Provođenje ovog postupka opisano je u poglavlju 5.

4.5 Analiza koloidnog sustava ZnO

4.5.1 Određivanje koncentracije ZnO analizom kratera

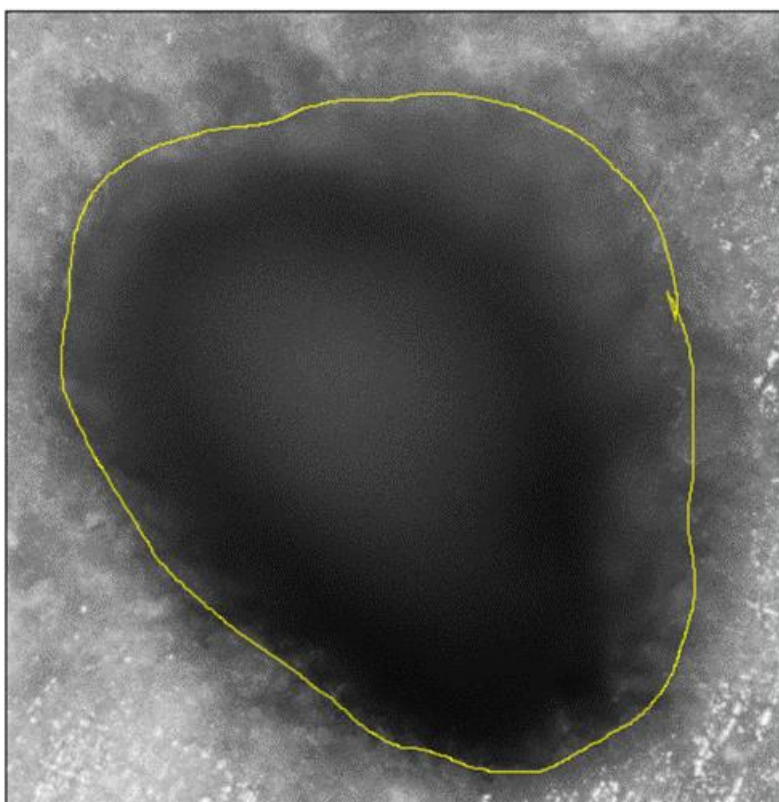
Morfologija kratera analizirana je optičkim mikroskopom u reflektiranom svjetlu kako bi se odredila koncentracija ablatiranog materijala, ZnO. Za potpunu karakterizaciju profila kratera snimljene su 24 mikrografije na različitim fokalnim dubinama. Mikroskop je podešen tako da se fokalna ravnina pomicala u koracima od 50 μm od površine pločice prema dubini kratera. Na taj način dobiven je niz slika koje omogućavaju trodimenzionalnu rekonstrukciju oblika kratera. Korišten je objektiv s povećanjem od 5 puta te okular s povećanjem od 10 puta, što daje povećanje slike od 50 puta. Korišteni mikroskop prikazan je na Slici 10.



Slika 10: Optički mikroskop i slika promatranog kratera

Svaka snimljena slika analizirana je pomoću programa ImageJ (National Institutes of Health) kako bi se odredile površine poprečnih presjeka kratera na različitim dubinama. Postupak analize uključivao je:

1. kalibraciju mjerila - određivanje piksela po mikrometru na temelju referentne skale mikroskopa
2. segmentaciju slike - izdvajanje ruba kratera korištenjem algoritma za detekciju rubova i ručno podešavanje (Slika 11)
3. mjerenje površine - automatsko računanje površine unutar detektiranog ruba kratera



Slika 11: Određivanje površine presjeka kratera pri određenoj dubini

Dobivene površine korištene su za aproksimaciju radijusa kratera na određenoj dubini. Za svaku dubinu d_i izračunat je odgovarajući radijus r_i kratera. Budući da krater ima približno kružni oblik, iz izmjerenih površina A_i izračunati su radijusi prema formuli:

$$r_i = \sqrt{\frac{A_i}{\pi}}.$$

Rezultati ovog postupka prikazani su u Tablici 1.

Tablica 1: Izračun radijusa kratera na određenoj dubini

Dubina (μm)	Izmjerena površina (μm^2)	Radijus (μm)
0	45574.175	120.44
-50	41828.141	115.39
-100	38306.791	110.42
-150	36842.447	108.29
-200	35216.192	105.88
-250	32453.860	101.64
-300	31094.544	99.49
-350	28568.676	95.36
-400	27310.284	93.24
-450	24894.763	89.02
-500	23844.032	87.12
-550	22799.266	85.19
-600	20713.154	81.20
-650	19498.079	78.78
-700	17925.060	75.54
-750	16938.887	73.43
-800	15532.947	70.32
-850	14356.782	67.60
-900	12226.312	62.38
-950	11600.150	60.77
-1000	9690.617	55.54
-1050	8303.410	51.41
-1100	5285.767	41.02
-1150	4361.684	37.26

Volumen ablatiranog ZnO određen je aproksimacijom kratera kao niza krnjih stožaca između susjednih mjerenih razina. Ukupni volumen kratera V_{ZnO} izračunava se kao zbroj odsječaka stošca formiranih uzastopnim radijusima (r_i) na odgovarajućim dubinama (d_i) [12]:

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

Dobiva se $V_{ZnO} = 2.60 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$.

Masa ablatiranog ZnO izračunata je iz volumena kratera:

$$m_{ZnO} = V_{ZnO} \cdot \rho_{ZnO},$$

gdje je $\rho_{ZnO} = 5.606 \text{ g/cm}^3$ gustoća cinkovog oksida.

Dobiveni volumen kratera odgovara masi $m_{ZnO} = 0.146 \text{ mg}$ ablatiranog materijala. Uzimajući u obzir da je ablacija provedena u 25 mL ultračiste vode, masena koncentracija nanočestica ZnO u pripremljenoj koloidnoj smjesi iznosi:

$$\gamma_{ZnO} = \frac{m_{ZnO}}{V_{vode}} = 5.84 \text{ mg L}^{-1}.$$

Ovo je koncentracija fotokatalizatora korištena u svim daljnjim mjerenjima fotokatalitičke razgradnje bojila.

4.5.2 Metode određivanja svojstava uzoraka

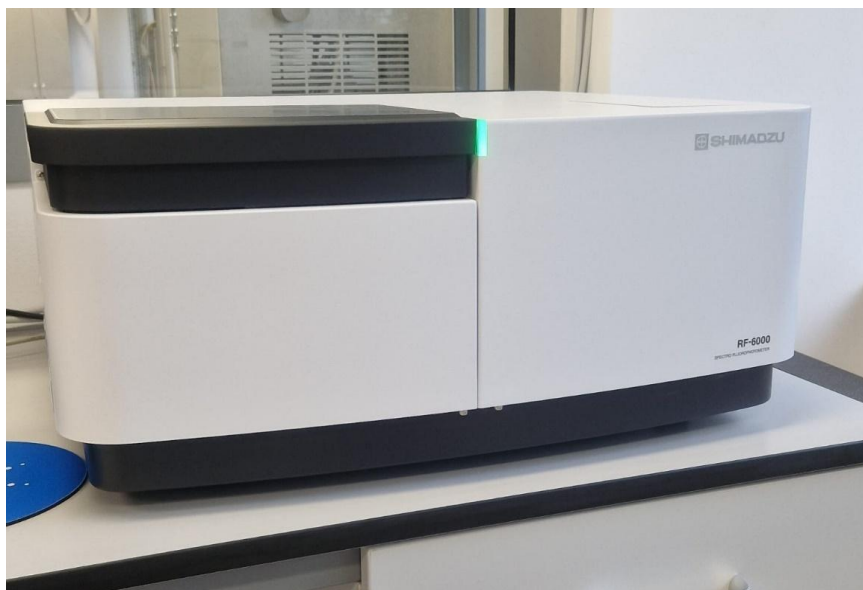
PL spektar koloida mjeren je spektrofotofotometrom, postavljajući ekscitacijsku valnu duljinu na 325 nm. Za mjerenje DLS-a, zeta-potencijala i elektroforetske pokretljivosti korišten je uređaj Malvern Zetasizer Ultra. Slike spektrofotofotometra (Slika 13) te uređaja za DLS, zeta-potencijal i elektroforetsku pokretljivost (Tablica 2, Slika 12) prikazane su u nastavku.



Slika 12: Uređaj za DLS

Tablica 2: Prikaz karakteristika instrumenta za DLS, zeta-potencijal i elektroforetsku pokretljivost (Zetasizer Ultra)

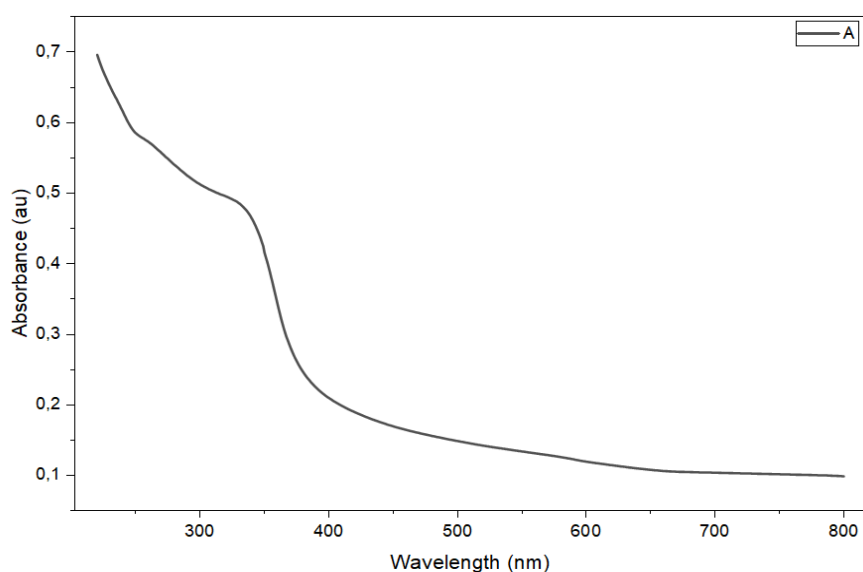
DLS	
Metoda mjerenja	Dinamičko raspršenje svjetlosti s neinvazivnim stražnjim raspršenjem (engl. <i>Non-Invasive Back Scatter (NIBS) Dynamic Light Scattering</i>)
Opseg mjerenja	Dijametar: 0.3 nm – 15 µm
Zeta-potencijal i elektroforetska pokretljivost	
Metoda mjerenja	Mješoviti način mjerenja fazno-analičkog raspršenja svjetlosti (engl. <i>Mixed-Mode Measurement phase analysis light scattering</i>)
Opseg veličine	3.8 nm – 100 µm



Slika 13: Spektrofluorifotometar RF-6000

4.5.3 UV-Vis spektroskopija

UV-Vis spektroskopija koristi se za određivanje raznih optičkih svojstava tekućina i čvrstih tvari. Budući da su apsorbancija smjese cinkovog oksida i korištenih bojila približno proporcionalne koncentracijama prema Beer-Lambertovom zakonu (vidi poglavlje 2.3), korištena je UV-Vis spektroskopija za procjenu apsorbancije smjese kako bi se mogla promatrati promjena koncentracije čestica bojila tijekom fotokatalize. Kao slijepa proba, odnosno „blank”, korištena je Milli-Q voda. UV-Vis spektar koloidnog sustava cinkova oksida prikazan je na Slici 14.



Slika 14: UV-Vis spektar koloidnog sustava ZnO

Iz UV-Vis spektra koloida cinkovog oksida očitava se da apsorbancija u opsegu od 400 do 800 nm poprima vrijednosti između 0.1 i 0.2. Zbog svojstva aditivnosti, nikada neće biti postignuta vrijednost apsorbancije 0 u mjerenim uzorcima. Zato je apsorbancija uzoraka mjerena sve dok nije postignuta približna maksimalna vrijednost u intervalu između 0.1 i 0.2. Budući da se ZnO u idealnom slučaju ne troši, opravdano je zaustaviti mjerenja kada je izmjerena apsorbancija uzorka pala na razinu koja približno odgovara apsorbanciji ZnO koloida, odnosno kada daljnja razgradnja bojila više ne rezultira značajnim smanjenjem ukupne apsorbancije. Ovo ukazuje na to da je gotovo sve bojilo uklonjeno iz sustava i da je preostala apsorbancija uzrokovana isključivo prisutnošću ZnO koloida, a ne nerazgrađenim bojilima.

Osim nad uzorkom koji je sadržavao smjesu bojila i cinkovog oksida, ispitivanja su provedena i nad uzorkom koji je sadržavao smjesu bojila s ultračistom vodom. Nakon izlaganja uzoraka zračenju UV-lampe i simuliranom Sunčevom zračenju, UV-Vis spektroskopijom praćene su promjene u apsorbanciji uzoraka. Specifikacije korištenih uređaja navedene su u nastavku (Tablica 3, 4 i 5), kao i fotografija korištenog spektrofotometra (Slika 15).

Tablica 3: Prikaz karakteristika solarne lampe (LCS-100)

Oriel Solar Simulator, Manual Shutter Only, LCS-100, Model: 94011A	
Klasa simulatora	Klasa ABB
Tip lampe	ksenon
Snaga lampe	100 W
Veličina izlazne zrake	38 x 38 mm
Rasipanje zrake	<6°
Prosječna izlazna snaga	1.0 SUN
Radna udaljenost	17.8 ± 2.5 cm

Tablica 4: Prikaz karakteristika UV-lampe (Newport 67005 Arc Lamp Housing)

Newport 67005 Arc Lamp Housing	
Vrsta lampe	ksenon-živa
Snaga lampe	50 – 500 W
Veličina izlaznog snopa	33 mm
Raspon propusnosti leće	200 – 2500 nm

Tablica 5: Prikaz karakteristika UV-Vis spektrofotometra (Agilent Cary 5000)

Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer	
Upravljački softver	Cary WinUV for UV-Vis-NIR Applications
Spektralna širina pojasa	UV-Vis: 0.01 – 5.00 nm NIR: 0.04 – 20 nm
Valna duljina	175 – 3300 nm



Slika 15: UV-Vis spektrofotometar

5. REZULTATI

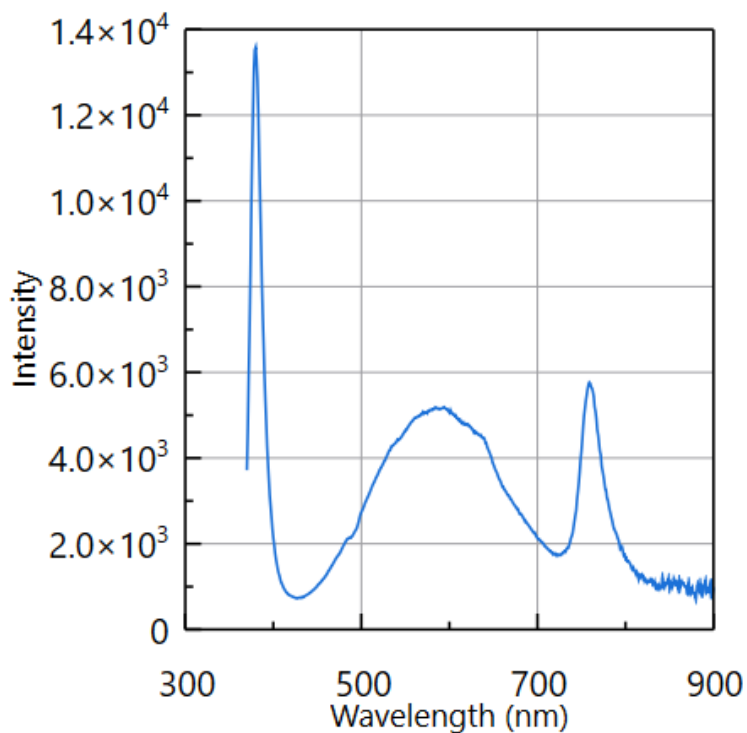
5.1 Karakteristike cinkovog oksida

Za ispitivanje fizikalnih i elektrokinetičkih svojstava koloidnog sustava cinkovog oksida izmjerena je veličina čestica, zeta-potencijal i elektroforetska pokretljivost nanočestica. Tablica 6 u nastavku prikazuje rezultate ovih mjerenja.

Tablica 6: Rezultati mjerenja fizikalnih i elektrokinetičkih svojstava koloidnog sustava ZnO

Hidrodinamička veličina čestica	400.7 d.nm
Raspodjela veličine čestica po broju čestica	230 d.nm
Raspodjela veličine čestica po volumenu	310.7 d.nm
Zeta-potencijal	+11.27 mV +28.95 mV
Elektroforetska pokretljivost čestica	$0.8832 \mu\text{m cm V}^{-1} \text{s}^{-1}$ $2.268 \mu\text{m cm V}^{-1} \text{s}^{-1}$

Za ispitivanje optičkih svojstava koloidnog sustava snimljen je njegov fotoluminiscencijski spektar. Rezultati su prikazani na Slici 16.



Slika 16: PL spektar koloidnog sustava ZnO

5.2 Ispitivanje uzoraka izvorima svjetlosti

Rezultati mjerenja u poglavljima 5.2.1 i 5.2.2 prikazani su u obliku tablica koje su podijeljene na dva dijela – mjerenja za uzorak koji sadrži koloidni sustav ZnO i mjerenja za uzorak koji sadrži ultračistu vodu. Za svako mjerenje navedeno je ukupno vrijeme koje je do trenutka mjerenja uzorak bio izložen zračenju neke od lampi te maksimum apsorbancije u tom vremenskom trenutku. Kod mjerenja uzoraka koji sadrže oba bojila zabilježena su dva maksimuma apsorbancije te valne duljine pri kojima se javljaju. Početno mjerenje ($t = -30 \text{ min}$) odnosi se na mjerenje apsorbancije prije stavljanja uzoraka u mrak, a mjerenje $t = 0 \text{ min}$ označava prvo mjerenje nakon mraka.

5.2.1 Ispitivanje uzorka UV-lampom

Rezultati ispitivanja brzine razgradnje uzoraka pod UV-lampom prikazani su u nastavku.

Uzorak MB

Rezultati ispitivanja brzine fotokatalitičke reakcije uzorka koji sadrži metilensko modrilo prikazani su u Tablici 7.

Tablica 7: Rezultati mjerenja apsorbancije tijekom fotokatalitičkih reakcija pod UV-lampom za metilensko modrilo

ZnO + MB		Kontrola MB	
t/min	A	t/min	A
-30	1.88	-30	1.90
0	1.85	0	1.90
2.5	0.88	2.5	1.90
5	0.38	5	1.85
7.5	0.2	7.5	1.78
10	0.11	10	1.71
12.5	0.11	12.5	1.71
15	0.11	15	1.71

U tablici je prikazana maksimalna apsorbancija pri valnoj duljini od 664 nm. Nakon 10 minuta, koncentracija MB-a prestaje značajno opadati (stabilizira se). Daljnjim izlaganjem uzorka zračenju UV-lampe koncentracija MB-a ostaje približno nepromijenjena.

Uzorak RhB

Rezultati ispitivanja brzine fotokatalitičke reakcije uzorka koji sadrži rodamin B navedeni su u Tablici 8.

Tablica 8: Rezultati mjerenja apsorbancije tijekom fotokatalitičkih reakcija pod UV-lampom za rodamin B

ZnO + RhB		Kontrola RhB	
<i>t</i> /min	<i>A</i>	<i>t</i> /min	<i>A</i>
-30	2.17	-30	2.18
0	2.17	0	2.17
2.5	1.97	2.5	2.07
5	1.75	5	1.97
7.5	1.55	7.5	1.85
10	1.33	10	1.69
15	0.97	15	1.51
20	0.72	20	1.24
25	0.55	25	1.03
32.5	0.39	32.5	0.74
43.5	0.24	43.5	0.45
54.5	0.17	54.5	0.3

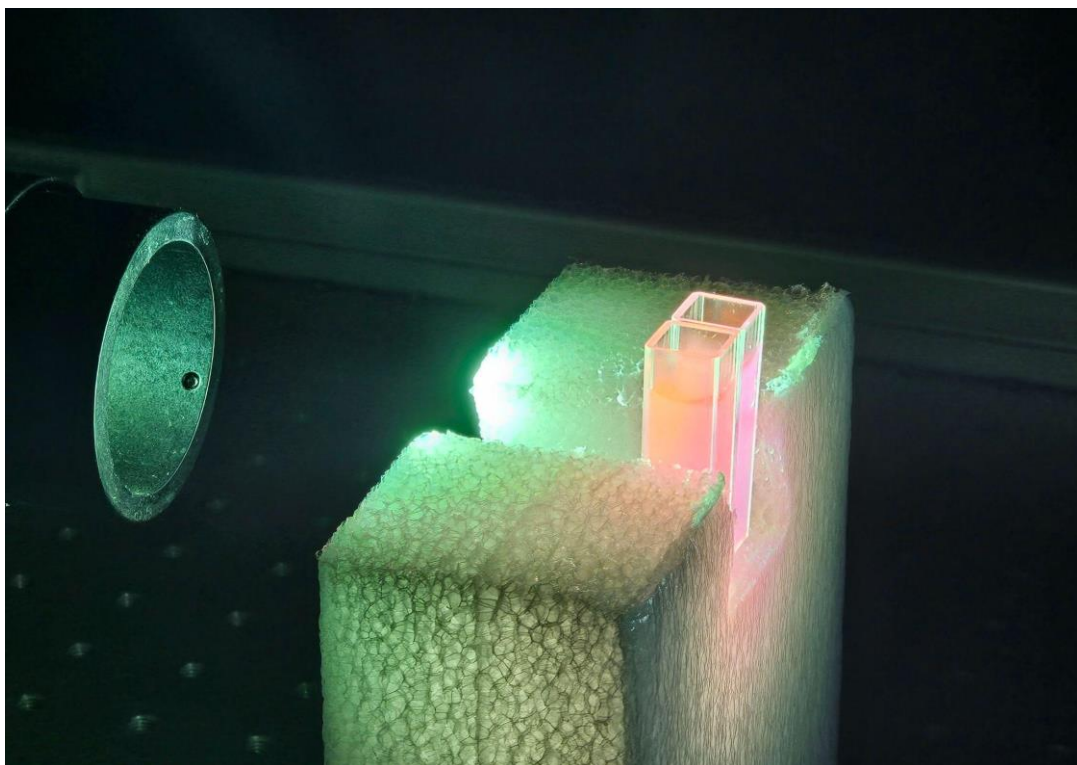
U tablici je prikazana maksimalna apsorbancija pri valnoj duljini od 552 nm. Nakon sat vremena, koncentracija RhB-a se stabilizirala. Daljnjim izlaganjem uzorka zračenju UV-lampe koncentracija RhB-a ostaje približno nepromijenjena. Slike 17 i 18 prikazuju stanje uzoraka prije i nakon približno sat vremena zračenja UV-lampom, dok Slika 19 prikazuje sam proces zračenja.



Slika 17: Kiveta sa cinkovim oksidom (kiveta sa zvjezdicom, lijevo) i kontrolni uzorak prije postavljanja ispod UV-lampe ($t = -30$ min)



Slika 18: Kiveta sa cinkovim oksidom (kiveta sa zvjezdicom, lijevo) i kontrolni uzorak nakon 54.4 minuta ispod UV-lampe ($t = 54.4$ min)



Slika 19: Kiveta ZnO+RhB i kontrolni uzorak ispod UV-lampe.

Uzorak Mb+RhB

Rezultati ispitivanja brzine fotokatalitičke reakcije uzorka koji sadrži smjesu metilenskog modrila i rodamina B navedeni su u Tablici 9.

Tablica 9: Rezultati mjerenja apsorbancije tijekom fotokatalitičkih reakcija pod UV-lampom za smjesu metilenskog modrila i rodamina B

ZnO + MB + RhB			Kontrola MB + RhB		
t/min	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	A	t/min	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	A
-30	554	2.23	-30	554	2.07
	664	1.66		664	1.58
0	554	2.23	0	554	2.08
	664	1.65		664	1.57
2.5	554	2.12	2.5	554	2.02
	664	1.55		664	1.54
5	554	1.96	5	554	1.98
	664	1.37		664	1.50
10	553	1.64	10	554	1.88
	658	1.03		663	1.40
15	553	1.25	15	553	1.76
	653	0.65		662	1.26
20	551	0.99	20	554	1.66
	648	0.42		662	1.15
25	549	0.71	25	554	1.54
	638	0.26		661	1.01
30	547	0.60	30	553	1.43
	630	0.20		660	0.89
40	543	0.42	40	553	1.16
	628	0.14		657	0.65
50	540	0.34	50	552	0.96
	655	0.10		654	0.49
70	540	0.25	70	551	0.68
	655	0.08		651	0.25
90	543	0.19	90	550	0.52
	662	0.07		647	0.19

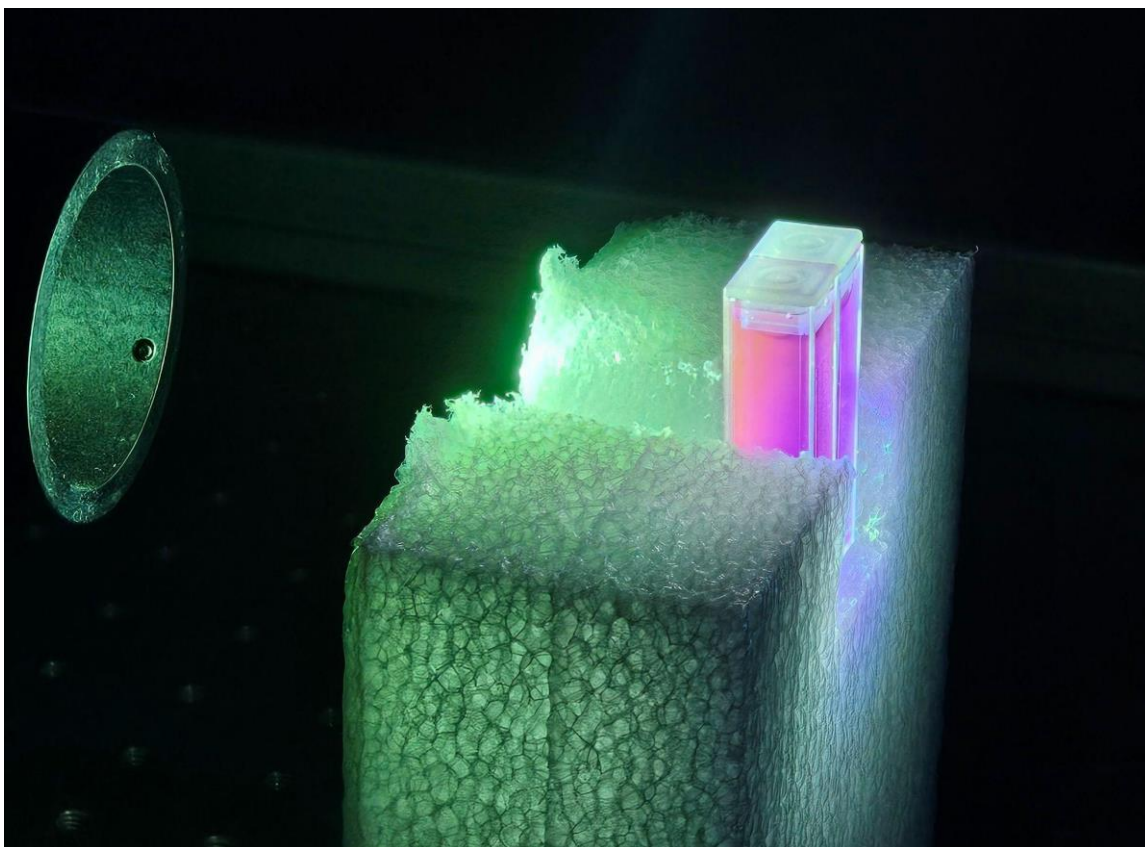
U tablici su prikazani maksimumi apsorbancije pri 664 nm i 554 nm. Nakon 90 minuta, postignuti su maksimumi apsorbancija čije se vrijednosti približno nalaze unutar raspona apsorbancije koloida. Slike 20 i 21 prikazuju stanje uzoraka prije i nakon 90 minuta zračenja UV-lampom, dok Slika 22 prikazuje sam proces zračenja.



Slika 20: Kiveta ZnO+MB+RhB (kiveta sa zvjezdicom, lijevo) i kontrolni uzorak prije postavljanja ispod UV-lampe ($t = -30$ min)



Slika 21: Kiveta ZnO+MB+RhB (kiveta sa zvjezdicom, lijevo) i kontrolni uzorak nakon 70 minuta ispod UV-lampe ($t = 70$ min)



Slika 22: Kiveta ZnO+MB+RhB i kontrolni uzorak ispod UV-lampe

5.2.2 Ispitivanje uzorka solarnom lampom

Rezultati ispitivanja brzine razgradnje uzoraka pod solarnom lampom prikazani su u nastavku.

Uzorak MB

Rezultati ispitivanja brzine fotokatalitičke reakcije uzorka koji sadrži metilensko modrilo prikazani su u Tablici 10.

Tablica 10: Rezultati mjerenja apsorbancije tijekom fotokatalitičkih reakcija pod solarnom lampom za metilensko modrilo

ZnO + MB		Kontrola MB	
<i>t</i> /min	<i>A</i>	<i>t</i> /min	<i>A</i>
-30	1.93	-30	1.85
0	1.90	0	1.84
10	1.71	10	1.79
20	1.43	20	1.69
40	0.88	40	1.60
50	0.70	50	1.52
60	0.53	60	1.44
70	0.40	70	1.37
80	0.32	80	1.31
90	0.27	90	1.25
100	0.21	100	1.21
110	0.17	110	1.18

U tablici je prikazan maksimum apsorbancije MB-a pri 664 nm. Nakon 90 minuta dolazi do stabilizacije koncentracije MB-a. Slike 23 i 24 prikazuju stanje uzoraka prije reakcije i nakon 110 minuta zračenja.



Slika 23: kiveta ZnO+MB (kiveta sa zvjezdicom, lijevo) i kontrolni uzorak (desno) prije stavljanja pod solarnu lampu ($t = -30$ min)



Slika 24: kiveta ZnO+MB (kiveta sa zvjezdicom, lijevo) i kontrolni uzorak (desno) na kraju mjerenja ($t = 110$ min)

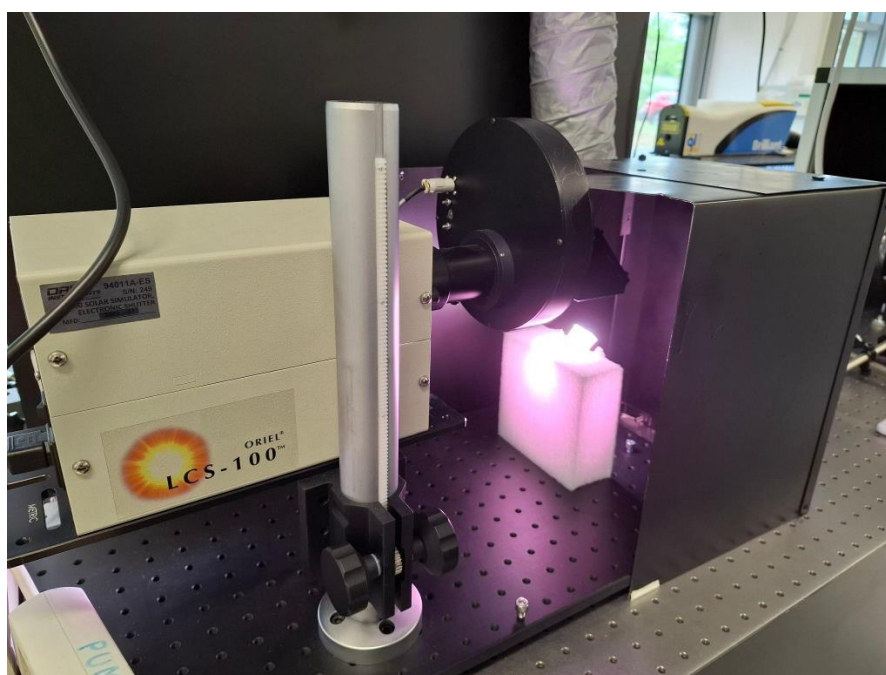
Uzorak RhB

Rezultati ispitivanja brzine fotokatalitičke reakcije uzorka koji sadrži rodamin B prikazani su u Tablici 11.

Tablica 11: Rezultati mjerenja apsorbancije tijekom fotokatalitičkih reakcija pod solarnom lampom za rodamin B

ZnO + RhB		Kontrola RhB	
t/min	A	t/min	A
-30	2.21	-30	2.11
0	2.19	0	2.10
10	2.11	10	2.06
30	1.91	30	2.00
50	1.77	50	1.95
70	1.67	70	1.89
90	1.57	90	1.84
110	1.50	110	1.79
135	1.41	135	1.77
155	1.31	155	1.71
185	1.21	185	1.63
215	1.08	215	1.57
245	0.96	245	1.49

U tablici je prikazan maksimum apsorbancije RhB-a pri 554 nm. Zračenje uzoraka solarnom lampom prikazuje Slika 25.



Slika 25: Kiveta ZnO+RhB i kontrolni uzorak ispod solarne lampe

Uzorak MB+RhB

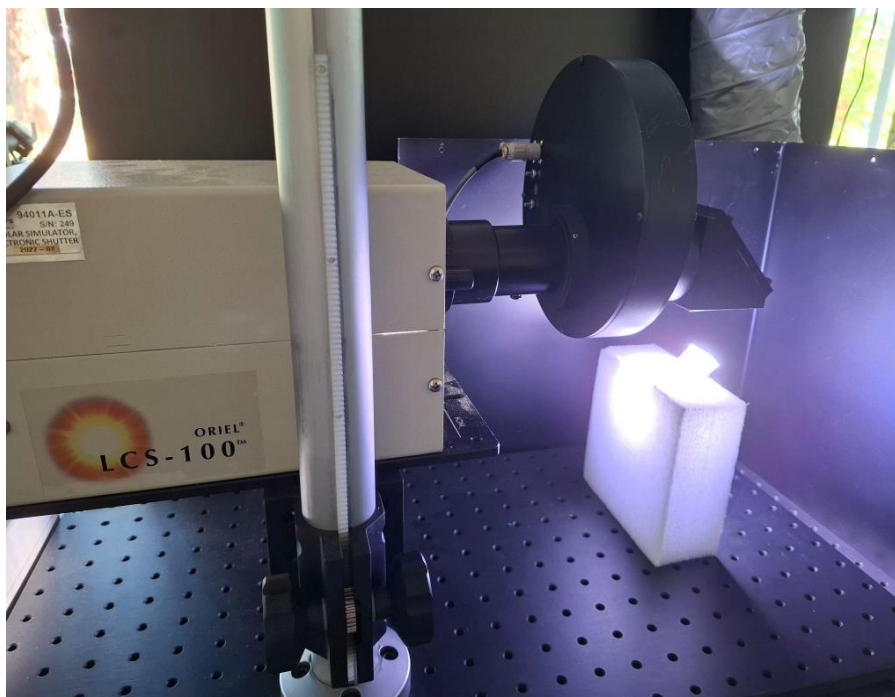
Rezultati ispitivanja brzine fotokatalitičke reakcije uzorka koji sadrži smjesu metilenskog modrila i rodamina B prikazani su u Tablici 12.

Tablica 12: Rezultati mjerenja apsorbancije tijekom fotokatalitičkih reakcija pod solarnom lampom za smjesu metilenskog modrila i rodamina B

ZnO + MB + RhB			Kontrola MB + RhB		
t/min	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	A	t/min	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	A
-30	554	2.25	-30	556	2.17
	664	1.80		664	1.75
0	554	2.24	0	556	2.17
	664	1.77		664	1.75
10	554	2.10	10	554	2.13
	663	1.57		664	1.75
30	554	1.86	30	556	2.05
	663	1.18		663	1.72
50	553	1.71	50	556	1.98
	660	0.86		663	1.66
70	553	1.59	70	556	1.90
	660	0.68		662	1.66
100	553	1.40	100	556	1.87
	657	0.36		662	1.60
130	553	1.26	130	556	1.74
	654	0.17		661	1.51
150	553	1.17	150	555	1.64
	653	0.08		660	1.44
180	552	1.11	180	555	1.47
	650	0.04		659	1.34
210	553	1.07	210	555	1.39
	646	0.03		658	1.26

Uočena su dva maksimuma apsorbancije, jedan na ≈ 553 nm, a drugi na ≈ 660 nm.

Zračenje uzoraka solarnom lampom prikazuje Slika 26.

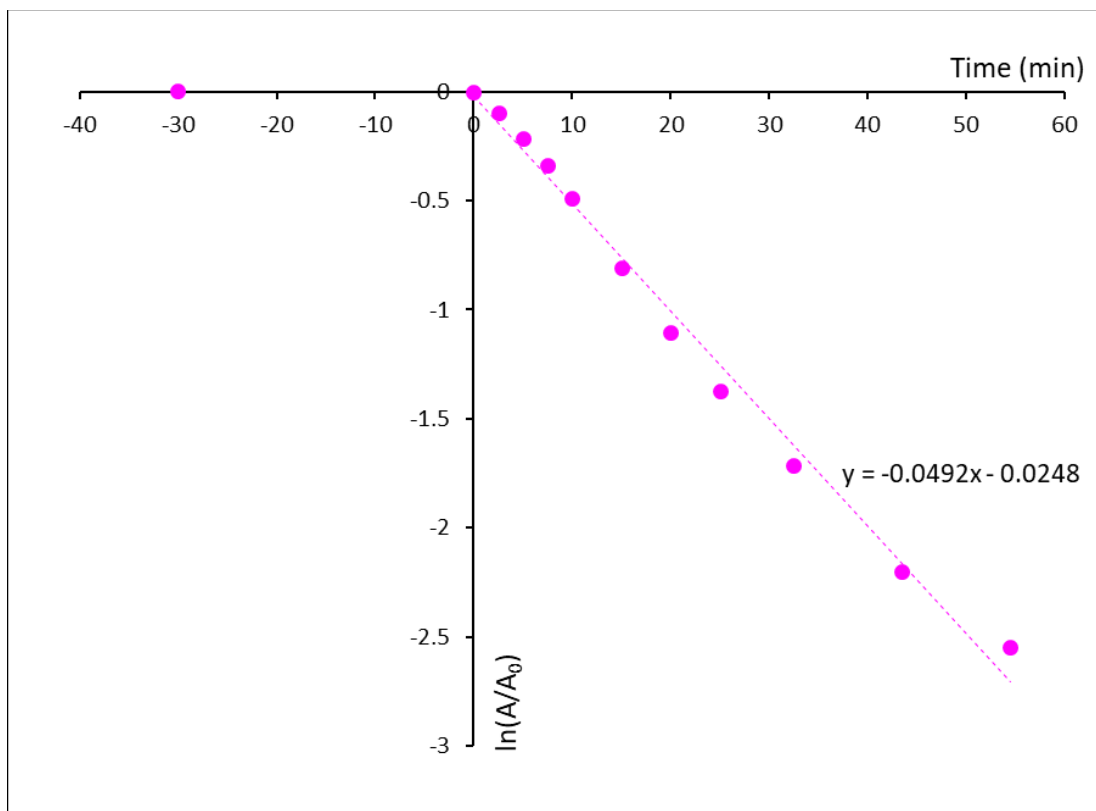


Slika 26: Kiveta ZnO+MB+RhB i kontrolni uzorak ispod solarne lampe

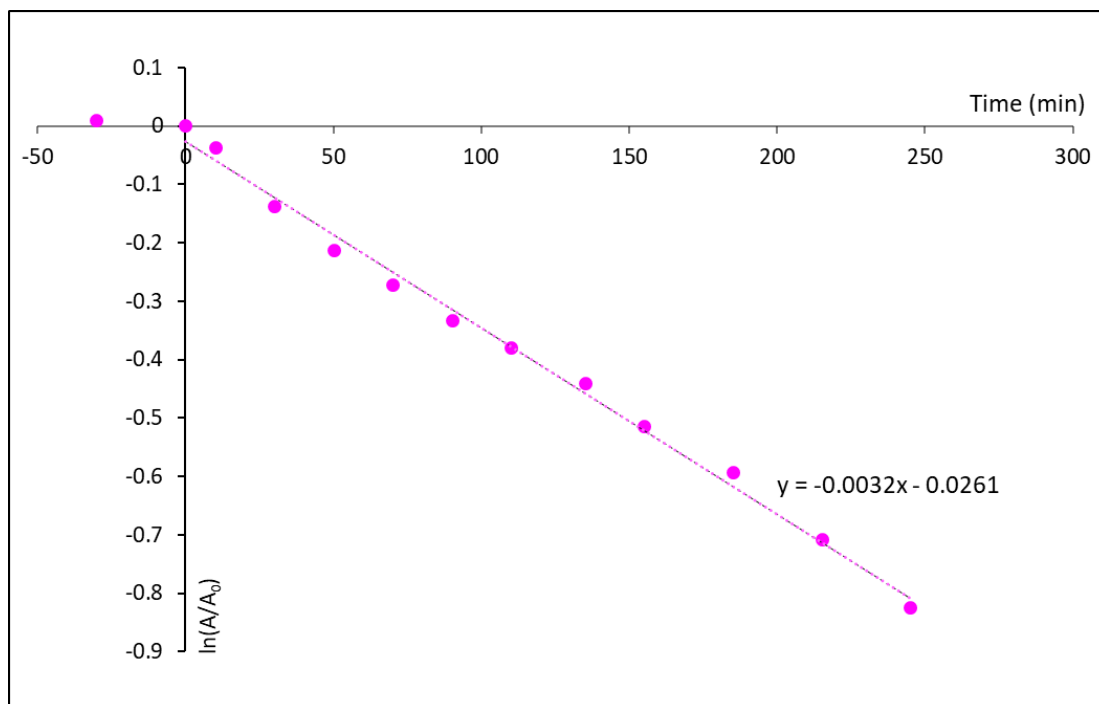
5.3 Kemijska kinetika fotokatalitičkih mjerenja

Fotokatalitička aktivnost cinkova oksida praćena je mjerenjem apsorbancije uzorka u ovisnosti o vremenu. Na taj je način proučena fotodegradacija bojila metilenskog modrila, rodamina B te njihove smjese pri UV i simuliranom Sunčevom zračenju (Slike 27 – 30).

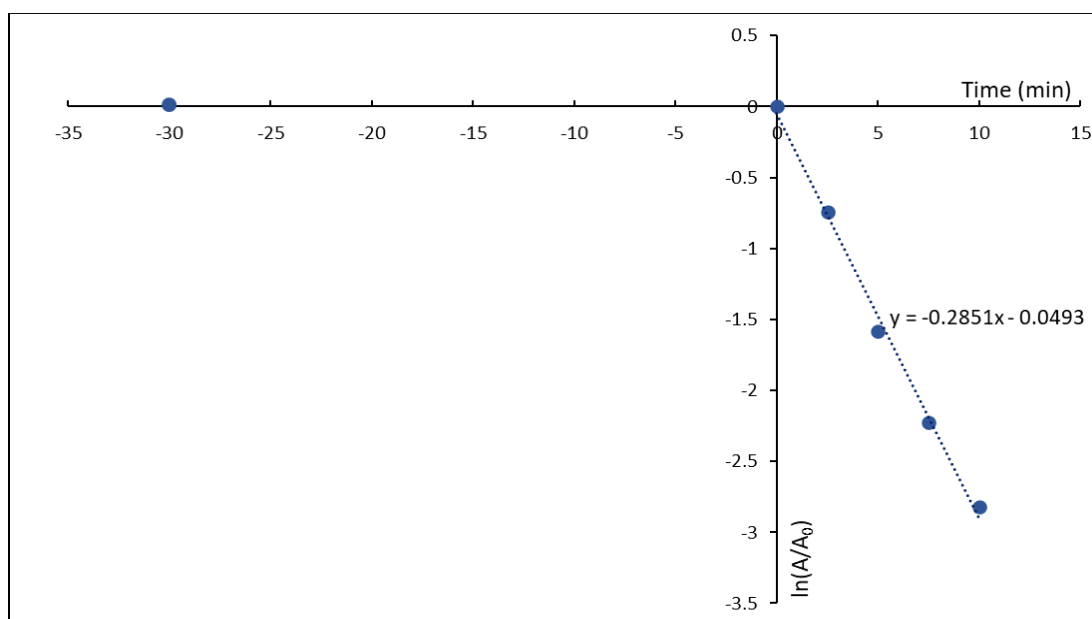
Nakon izlaganja reakcijske smjese izvoru zračenja, uočava se pad vrijednosti apsorbancije koji odgovara smanjenju koncentracije bojila koje se razgrađuje.



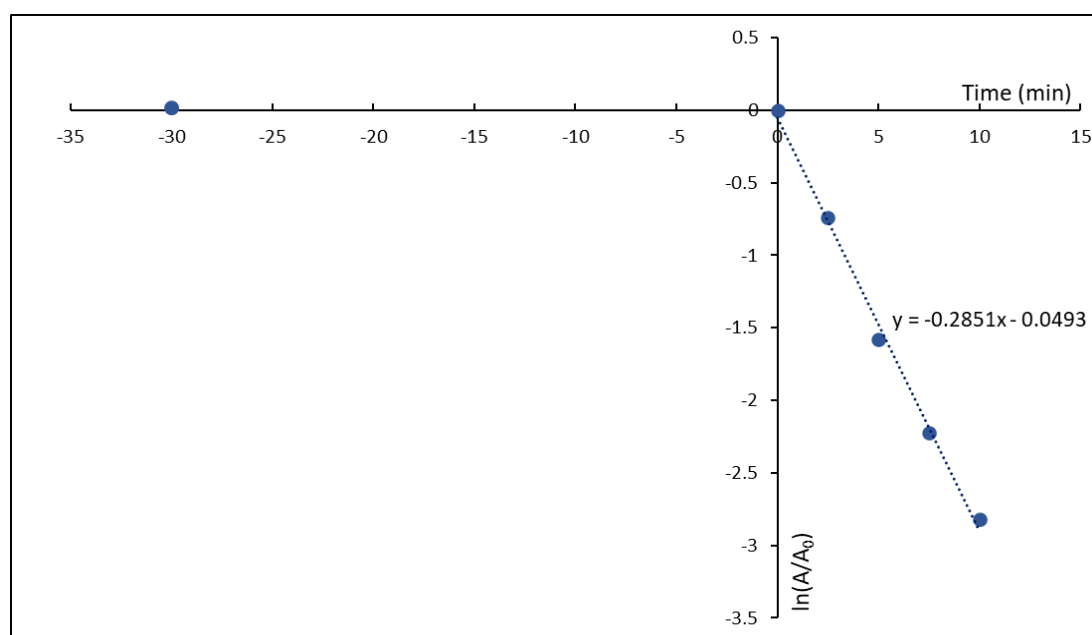
Slika 27: Grafički prikaz ovisnosti $\ln(A/A_0)$ u vremenu za fotokatalitičku razgradnju rodamina B UV-lampom.



Slika 28: Grafički prikaz ovisnosti $\ln(A/A_0)$ u vremenu za fotokatalitičku razgradnju rodamina B solarnom lampom.



Slika 29: Grafički prikaz ovisnosti $\ln(A/A_0)$ u vremenu za fotokatalitičku razgradnju metilenskog modrila UV-lampom.



Slika 30: Grafički prikaz ovisnosti $\ln(A/A_0)$ u vremenu za fotokatalitičku razgradnju metilenskog modrila solarnom lampom.

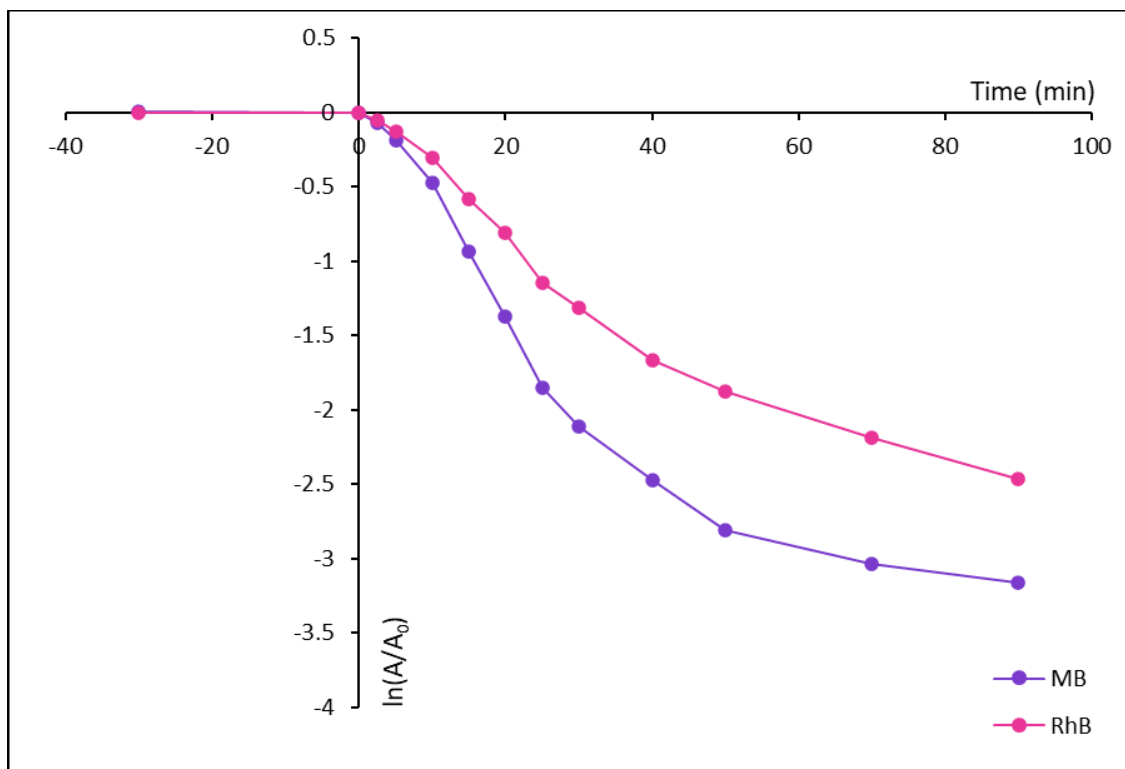
Iz nagiba pravca izračunate su konstante brzine reakcije, a pomoću njih i vremena polureakcije. Dobivene vrijednosti prikazane su u Tablici 13.

Tablica 13: Konstante brzine degradacije (k_{DR}) i vremena polureakcije ($t_{1/2}$) razgradnje metilenskog modrila i rodamina B pod UV-lampom i solarnom lampom.

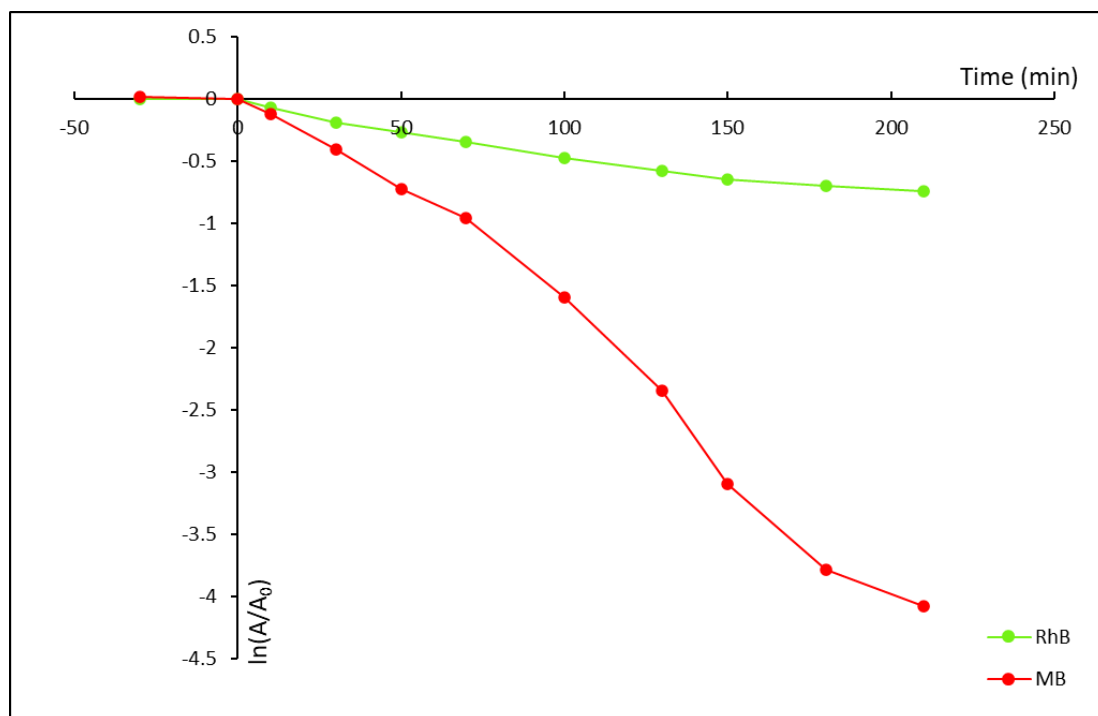
	k_{DR} (min^{-1})		$t_{1/2}$ (min)	
	UV-lampa	Solarna lampa	UV-lampa	Solarna lampa
Metilensko modrilo	0.2851	0.0230	2.4	30.1
Rodamin B	0.0492	0.0032	14.1	216.6

Stupanj fotodegradacije η metilenskog modrila pod UV-om iznosio je 94%, a pod simuliranim Sunčevim zračenjem 91%. Stupanj fotodegradacije η rodamina B pod UV-lampom iznosio je 92%, dok ga iz mjerenja pod solarnom lampom nije bilo moguće odrediti. Naime, ta je reakcija sporija te nije bilo moguće provesti kontinuirano mjerenje do završetka razgradnje zbog njezinog dugog trajanja (procjena: ≈ 13 h). Za kontrolne uzorke, stupanj fotodegradacije MB-a pod UV zračenjem iznosio je 10%, a pod solarnom lampom 36%, dok je u slučaju RhB-a iznosi 86 % pod UV-lampom te 29% pod solarnom lampom.

Zatim je praćena istovremena razgradnja smjese dvaju bojila pri istim eksperimentalnim uvjetima (Slike 31, 32). Stupnjevi fotodegradacije za smjesu pod UV-lampom iznosili su 96% za metilensko modrilo i 91% za rodamin B, a za kontrolne uzorke 88 i 75%. Iz provedenih mjerenja nije bilo moguće izračunati η za rodamin B pod solarnom lampom, a za metilensko je modrilo η iznosio 98%. Vrijednosti za kontrolne uzorke pod solarnom lampom bile su 36% za RhB te 28% za MB.



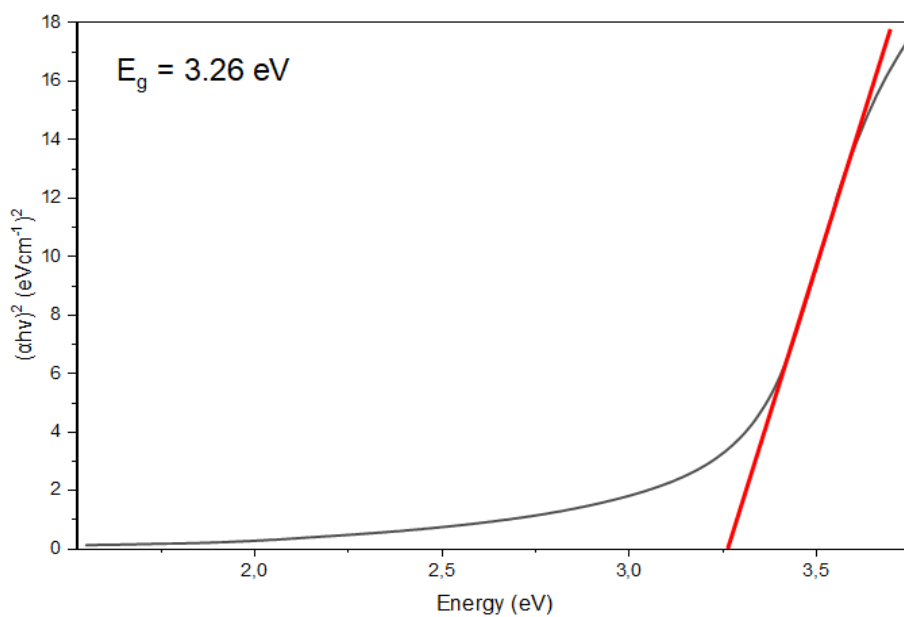
Slika 31: Grafički prikaz ovisnosti $\ln(A/A_0)$ u vremenu za fotokatalitičku razgradnju smjese rodamina B i metilenskog modrila UV-lampom.



Slika 32: Grafički prikaz ovisnosti $\ln(A/A_0)$ u vremenu za fotokatalitičku razgradnju smjese rodamina B i metilenskog modrila solarnom lampom.

5.4 Energija zabranjenog pojasa

Iz UV-Vis podataka o apsorbanciji (vidi poglavlje 4.5.3, Slika 14) može se procijeniti vrijednost energije zabranjenog pojasa koristeći Taucovu metodu. Na Slici 33 grafički je prikazana ovisnost $(h\nu\alpha)^2$ o $h\nu$ te ekstrapolirani linearni dio koji siječe x-os pri vrijednosti energije fotona 3.26 eV i to je upravo procijenjena energija zabranjenog pojasa.



Slika 33: Određivanje energije zabranjenog pojasa

6. RASPRAVA

6.1 Analiza zeta-potencijala koloida cinkovog oksida

Maksimumi za zeta-potencijal koloida cinkovog oksida dobiveni su pri +11.27 mV i +28.95 mV, što ukazuje da u sustavu prevladavaju dva tipa nanočestica cinkovog oksida s obzirom na vrijednosti zeta-potencijala. Iz izmjerenih vrijednosti može se zaključiti i da je smjesa jako stabilna [21] jer je ukupan broj izmjerenih čestica sa iznosom zeta-potencijala +28.95 mV (jako stabilne čestice) 4 puta veći nego za vrijednost +11.27 mV (srednje stabilne čestice). Stabilan koloid bio je bitan kako ne bi došlo do aglomeracije i taloženja nanočestica, odnosno, bilo je bitno ostvariti smjesu u kojoj bi čestice ostale približno jednoliko raspoređene unutar koloida. Kako bi se ovo dodatno osiguralo, provodilo se soniciranje prije izlaganja uzoraka različitim zračenjima. Postizanje stabilnog sustava povećava vjerojatnost za učinkovito odvijanje fotokatalitičke reakcije, odnosno za bržu razgradnju bojila, što je jako bitno u procesu pročišćavanja voda. Jednostavan način postizanja jednoliko raspoređenog koloida posebno je važan u provedenim mjerenjima kako bi se postigla jednolika fotokatalitička aktivnost čestica kroz cijeli sustav. U kontekstu industrijskog pročišćavanja voda, visoka efikasnost i kraće vrijeme reakcije ključni su faktori za održivost i ekonomičnost procesa. Brzo i učinkovito uklanjanje onečišćenja smanjuje potrošnju energije i kemikalija, minimizira ekološki otisak i omogućava ekonomski prihvatljive tehnike koje doprinose zaštiti okoliša i zdravlju ljudi.

6.2 Analiza PL grafa

PL spektar prikazan na Slici 16 (vidi poglavlje 5.1) prikazuje oštri *band-band* signal na 380 nm. Iz njega se korištenjem postupka opisanog u poglavlju 2.5 može procijeniti energija zabranjenog pojasa koja u ovom slučaju iznosi $E_g = \frac{1240 \text{ eVnm}}{380 \text{ nm}} = 3.26 \text{ eV}$. Ovaj rezultat jednak je procjeni energije zabranjenog pojasa korištenjem Taucove metode koja se inače koristi u tu svrhu. Navedeno podudaranje ukazuje na mogućnost procjene energije zabranjenog pojasa pomoću fotoluminiscencijskog spektra tvari, što može biti korisno u situacijama kada nije moguće provesti Taucovu metodu, a ovaj je postupak i jednostavniji. Ipak, procjena energije zabranjenog pojasa iz PL grafa emisije općenito je manje pouzdana od Taucove metode, ponajprije zato što PL spektar prikazuje samo radijacijsku rekombinaciju i može se pouzdano koristiti samo za određivanje izravnih prijelaza u zabranjenom pojasu, kakav ima cinkov oksid. U općenitom slučaju, izračun energije zabranjenog pojasa preko PL spektra daje manju vrijednost nego Taucova metoda. Defekti, nečistoće i dopiranje primjesama također mogu utjecati na pouzdanost procjene energije zabranjenog pojasa materijala koristeći PL spektar [35].

Zaobljeni dio krivulje pri vidljivoj svjetlosti pripisuje se defektima u kristalnoj rešetci (engl. *deep-level emissions*) [19]. Širina tog dijela krivulje vjerojatno proizlazi iz superpozicije emisija iz različitih dijelova spektra [36].

Na grafu se primjećuje još jedan oštri vrh na 760 nm, no njegov uzrok nije poznat i zahtijeva dodatno istraživanje.

6.3 Analiza procjene energije zabranjenog pojasa

Procijenjena vrijednost energije zabranjenog pojasa koloidnog sustava ZnO je 3.26 eV. Ovaj rezultat ne odstupa puno od teorijske vrijednosti od 3.37 eV (oko 3%) [13]. Ova razlika može biti uzrokovana blagim površinskim defektima i prazninama u kristalnoj rešetci [37]. Veća razlika u energiji upućivala bi na značajnije promjene i deformacije u optičkoj i kristalnoj strukturi materijala koje bi mogle utjecati na fotokatalitičku aktivnost koloida [1].

6.4 Analiza rezultata dobivenih ispitivanjem uzoraka izvorima svjetlosti

6.4.1 Interpretacija dobivenih maksimuma

Pripremom otopina bojila, apsorbancija MB-a je približno iznosila 1.9, a za RhB približno 2.1. Dodatkom bojila u koloidni sustav ZnO dolazi do spektralne interferencije (tj. preklapanje apsorbancijskih pojaseva), odnosno spektri koloida i bojila zbrajaju se za odgovarajuće valne duljine prema svojstvu aditivnosti apsorbancija. Zato se iščitavanjem maksimuma apsorbancije uzoraka mjerenih UV-Visom zapravo ne iščitava apsorbancija bojila, već smjese bojila i cinkova oksida. U slučaju UV i solarne lampe maksimalna apsorbancija za smjesu ZnO i MB-a ostvaruje se pri 664 nm, dok za slučaj smjese ZnO i RhB-a pri 554 nm. Na temelju ovih rezultata možemo zaključiti koji maksimum odgovara kojem bojilu u Tablici 9 i 12. U Tablici 9 maksimum apsorbancije ostvaren je pri 554 nm, za koji zaključujemo da zbog aditivnosti spektara odgovara maksimum RhB-a, i 664 nm za MB. Slično, u Tablici 12 ostvaren je maksimum apsorbancije pri 553 nm te je on karakterističan za RhB, dok maksimum na 660 nm odgovara MB-u.

6.4.2 Provjera aditivnosti po Beer-Lambertovom zakonu

Apsorbancija smjese cinkovog oksida, MB-a i RhB-a nakon 90 minuta ispod UV-lampe (Tablica 9) postiže vrijednost od 0.07, koja je naizgled manja od apsorbancije koloida cinkovog oksida. Ovo se također uočava i tijekom mjerenja apsorbancije smjese cinkovog oksida, MB-a i RhB-a nakon 210 minuta ispod solarne lampe gdje je apsorbancija iznosila 0.03 (Tablica 12). Iz ovih bi rezultata naizgled slijedilo da ne vrijedi aditivnost apsorbancija (vidi poglavlje 2.3). No, ovo se može objasniti kao posljedica fotokorozije cinkovog oksida čime bi se smanjila njegova dostupnost za daljnje fotokatalitičke procese. Još jedan mogući razlog je taloženje

koloida u intervalima izlaganja uzoraka zračenju, zbog čega nanočestice cinkovog oksida ne bi više bile jednoliko raspoređene. Ova pojava može smanjiti ukupnu učinkovitost fotokatalize i stabilnost sustava.

6.4.3 UV-lampa i solarna lampa - usporedba

Usporedbom vremena provođenja fotokatalize iz Tablica 7 – 12, primjećuje se da je vrijeme potrebno za završetak reakcije bilo kraće u slučaju korištenja UV-lampe. Razlog je da je za početak fotokatalize potrebno uložiti 3.26 eV (vidi poglavlje 5.4) kako bi reakcija započela, odnosno kako bi elektron prešao iz valentnog u vodljivi pojas. Time nastaje par elektron–šupljina. Ti nositelji naboja zatim sudjeluju u redoks reakcijama koje vode do stvaranja različitih radikala odgovornih za razgradnju molekula bojila.

Energija zabranjenog pojasa odgovara energiji UVA zračenja (3.1 – 3.94 eV [14]) te je intenzitet UVA, UVB i UVC zračenja veći za UV-lampu nego za solarnu lampu koja ima manji udio UV zračenja. Značajan dio spektra solarne lampe otpada na vidljivo svjetlo koje zbog niže energije fotona (<3.1 eV) nije dovoljno za pobuđenje elektrona cinkovog oksida. Kraće vrijeme fotokatalize kod UV-lampe izravna je posljedica boljeg spektralnog preklapanja njenog zračenja s energetske zahtjevima koloidne smjese (Tablica 14), odnosno većeg intenziteta u dijelu spektra s dovoljnom energijom za pokretanje fotokatalitičke reakcije.

Tablica 14: Specifikacije korištenih uređaja (dodatno: vidljivi spektar UV-lampe: 118.1 kLx)

Spektar	UV-lampa	Solarna lampa
	Intenzitet (mW/cm ²)	
UVC	6.12	0.003
UVB	17.55	0.085
UVA	21.67	13.715

Budući da solarna lampa simulira Sunčevo zračenje, a u industrijskom procesu pročišćavanja vode cilj je maksimalno iskoristiti dostupnu solarnu energiju bez dodatnih troškova, energija zabranjenog pojasa ZnO naizgled je previsoka. Sunčevo zračenje sastoji se od 52 – 55% infracrvenog zračenja, 42 – 43% vidljive svjetlosti, dok je udio UV zračenja samo 3 – 5% [38]. Ovo znači da samo 3 – 5% fotona Sunčevog zračenja predaje dovoljno energije valentnim elektronima cinkovog oksida za pokretanje fotokatalitičke reakcije. No, iako je raspad bojila primjetno brži korištenjem UV-lampe, kreiranjem samoodrživog sustava pročišćavanja voda na obnovljivoj energiji Sunca, sporiji proces zapravo ne bi predstavljao veliki nedostatak, dok god je sustav energetski isplativ i ekološki prihvatljiv.

6.4.4 Vizualno praćenje promjene boje uzoraka

Jedan od načina dodatne provjere mjerenja (osim korištenja kontrolnih uzoraka) bilo je vizualno praćenje promjene boje uzoraka nakon svakog intervala izlaganja zračenju. Ovako se bez UV-Vis-a moglo približno odrediti kada je došlo do potpune razgradnje bojila. Prije izlaganja uzoraka zračenju, njihove boje bile su jarke i izražene (Slike 17, 20, 23). No, nakon određenog vremenskog perioda primjećivalo se sve značajnije nestajanje boja te su uzorci postajali sve prozirniji. Budući da se reakcija u kontrolnom uzorku odvijala sporije nego u uzorku s katalizatorom, njezina boja bi sporije nestajala. Naročito je zanimljivo bilo promatrati promjenu boja uzoraka s dva bojila. Na Slici 21 može se uočiti kako je kiveta s koloidom poprimila zagasitu ružičastu boju, što govori da se većina plave boje (metilenskog modrila) razgradilo. Vidljivo je i da se bez UV-Visa može zaključiti da se MB raspada brže od RhB-a. Ovo potvrđuju i mjerenja apsorbancije u Tablici 9 koja govore da se metilensko modrilo razgradilo, dok rodamin B još nije bio potpuno razgrađen.

6.4.5 Razgradnja bojila pri različitim uvjetima

Mjerenje apsorbancije u mraku ($t < 0$) pokazalo je da adsorpcija bojila na katalizator nije značajna prije osvjetljenja. Stoga je fotokataliza dominantan mehanizam kojim se događa degradacija bojila.

Konstanta brzine fotodegradacije veća je u slučaju osvjetljenja UV-lampom nego solarnom, i za metilensko modrilo i za rodamin B (Tablica 13), što znači da je UV zračenje pogodnije za razgradnju ovih bojila. Naime, energija zabranjenog pojasa ZnO-a najbolje se podudara s energijom UV zračenja, dok je energija vidljive svjetlosti najčešće premala da bi učinkovito pokrenula prijelaz elektrona iz valentnog u vodljivi pojas (vidi poglavlje 6.4.3).

U slučaju osvjetljenja istom lampom, usporedba konstanti brzina degradacije pokazuje da se metilensko modrilo brže razgrađuje od rodamina B uz jednake početne koncentracije bojila.

Kada je praćena istovremena razgradnja smjese metilenskog modrila i rodamina B, ovisnost $\ln A/A_0$ o vremenu t (Slike 31, 32) više nije linearna, što znači da se aproksimacija pseudo-prvog reda više ne može primijeniti za opis razgradnje pojedinog bojila. To ukazuje na drukčiji red reakcije, odnosno mogućnost odvijanja reakcije drukčijim mehanizmom nego u slučaju kada se nalazi jedno bojilo u reakcijskoj smjesi. Kemijska kinetika te reakcije mogla bi se daljnje opisati u budućim istraživanjima.

U uzorcima s oba bojila, razgradnja metilenskog modrila i rodamina B odvija se istovremeno, ali je potrebno dulje vrijeme kako bi se postigao jednak stupanj fotodegradacije u odnosu na pojedinačne uzorke. Također je vidljivo da se metilensko modrilo razgrađuje brže od rodamina

B kada su u smjesi, što je vrijedilo i kada su bili odvojeni. Značajno je bilo promatrati kombinaciju bojila u istoj reakcijskoj smjesi jer se puno češće u prirodi pronalaze pomiješana bojila te se takva i razgrađuju.

Zapažen je nešto veći stupanj fotodegradacije za metilensko modrilo u slučaju kada se nalazi u kombinaciji s drugim bojilom nego kada se nalazi samostalno. Zanimljivo je da u smjesi metilensko modrilo fotodegradira u većem udjelu pod solarnom lampom nego pri UV zračenju, što u pojedinačnim sustavima nije bio slučaj. Moguća objašnjenja ovih odstupanja su otežano precizno određivanje kraja reakcije zbog pojave fotokorozije i taloženja koloida. U takvim slučajevima izmjerena završna apsorbancija A_t može biti niža od stvarne, a stupanj fotodegradacije η prividno viši.

Stupnjevi fotodegradacije kontrolnih uzoraka (vidi poglavlje 5.3) pod solarnom lampom iznosili su u rasponu 28 – 36% za uzorke pojedinačnih bojila i za njihovu smjesu, što je značajno manje nego pri uporabi cinkovog oksida kao katalizatora, 91 – 98%. Međutim, za kontrolne uzorke pod UV-lampom vrijednosti su 75 – 88%, a uporabom katalizatora raste na 91 – 96%. Stupanj degradacije za kontrolni uzorak MB-a pod UV-lampom nije uključen u ovaj zaključak jer se zbog velike brzine raspada uzorka s fotokatalizatorom reakcija u kontrolnom uzorku odvila sa zanemarivom promjenom u apsorbanciji. U usporedbi s ostalim mjerenjima vidimo da se apsorbancija kontrolnog uzorka počinje značajnije smanjivati tek nakon desetak minuta, a u tom vremenu je reakcija razgradnje MB-a u koloidnoj smjesi već bila dovršena. Ovi podaci ukazuju da cinkov oksid značajnije povišuje stupanj fotodegradacije u odnosu kada nije prisutan. Njegova djelotvornost je puno izraženija pod solarnom nego UV-lampom. Ovaj rezultat nam je značajan jer je energetski isplativiji način uklanjanja onečišćenja vode korištenjem Sunčevog zračenja, a ne UV-lampi te bi ZnO ovaj proces znatno ubrzao.

6.5 Mogući izvori grešaka i ponovljivost

U provedenim mjerenjima pojavljuju se različiti mogući izvori grešaka koji mogu utjecati na njihovu valjanost i ponovljivost. Višestruko korištenje istog koloida cinkovog oksida umjesto pripreme novog koloida za svaki dio eksperimenta povećava rizik od kontaminacije uzorka, promjene koncentracije katalizatora i nepravilnosti u apsorbanciji. No, provođenjem spektroskopske analize na uzorku koloidnog sustava ZnO prije svakog dijela eksperimenta utvrđeno je da je spektar sustava ostao približno nepromijenjen te se tako mogla pratiti stabilnost i konzistentnost sustava. Ako spektar nije pokazivao značajne promjene, to je upućivalo da je kemijski sastav smjese ostao isti. Ponovno pripremanje koloidnog sustava bilo je potrebno jedino ako se spektar značajno razlikovao od početnog. Zato je kontinuirani nadzor spektra za provjeru stabilnosti bio učinkovit način održavanja konzistentnosti. No, tijekom višekratnog korištenja cinkovog oksida, njegova se količina, pa tako i učinkovitost te fotokatalitička aktivnost smanjuju kao posljedica fotokorozije pa je ovo mana višekratnog korištenja istog uzorka. Ovo je uočeno u poglavljima 6.4.2 i 6.4.5. S druge strane, u praksi je promjena fotokatalizatora skup i nepraktičan proces [39] što onemogućuje jednostavnu zamjenu fotokatalizatora nakon svakog ciklusa fotokatalize. Zato korištenje jednog uzorka u eksperimentu predstavlja realističnije uvjete korištenja cinkovog oksida.

Dodatni je izvor pogreške spektralna interferencija, tj. preklapanje apsorbancijskih pojaseva nanočestica, međuprodukata reakcija, korištenih bojila te različitih kontaminanata na istim valnim duljinama. Posljedica interferencije je nemogućnost točnog očitavanja apsorbancijskog maksimuma RhB-a i MB-a, što dovodi do pogrešnih procjena koncentracija bojila te njihove brzine raspada. Iako se preciznom tehnikom može značajno reducirati, ova pogreška je često neizbježna i teška uočljiva dok nije većih razmjera (npr. novi maksimum u spektru).

Ako uzorci nisu bili držani u potpunom mraku između uzimanja uzoraka ili tijekom čekanja na mjerenje, može se nastaviti fotokatalitička razgradnja pod utjecajem ambijentalne svjetlosti. Tako fotokataliza ne prestaje u „pauzama” nego se bojila dodatno razgrađuje prije samog mjerenja, što može dovesti do podcjenjivanja stvarne koncentracije bojila u trenutku uzimanja uzorka. No, ovakva fotokataliza je bila neizbježna jer nikada nije postojala mogućnosti rada u potpunom mraku u laboratoriju, ali se pokušalo smanjiti vrijeme odmora što je više bilo moguće. Prosječno ozračenje solarne lampe iznosi 1.0 SUN, odnosno 1000 W/m² na 17.8 cm, dok je uzorak držan na približno 10 cm udaljenosti, a prosječno ozračenje Sunca u Zagrebu iznosi oko 1314 W/m² [40]. Završna mjerenja odvijala su se u Zagrebu tijekom ljeta između 10 i 15 sati. Zbog toga vrijeme koje uzorci provedu u sobi osvijetljenoj prirodnim svjetlom između spektroskopske analize nije zanemarivo. Ovo može dovesti do nenamjernih promjena koncentracije bojila u uzorku. Stoga je izlaganje uzoraka vanjskom svjetlu minimizirano te je

osigurano da se mjerenja brzo provedu kako bi se smanjile moguće greške uzrokovane nastavkom fotokatalize izvan kontroliranih uvjeta.

Također, prije mjerenja koncentracije bojila UV-Vis-om, svi su uzorci bili sonicirani kako bi se osigurala ravnomjerna raspoređenost molekula unutar uzorka. No, u prirodi će štetne tvari rijetko biti u potpunosti pomiješane. U prirodnim vodenim sustavima (rijeke, jezera, otpadne vode), tvari poput bojila ili teških metala rijetko su potpuno ravnomjerno raspoređene. Na raspodjelu tvari u prirodnim sustavima utječe niz faktora: neravnomjerno miješanje te postojanje područja više ili niže koncentracije različitih tvari, mogućnost stvaranje agregata s organskim tvarima ili česticama u vodi, a štetne tvari se također mogu vezati za površinu sedimenta. Ovakva nehomogenost u prirodi može značajno utjecati na koncentraciju dostupnu za razgradnju i na stvarne brzine učinkovitost uklanjanja štetnih tvari.

Iz ovih razloga, prilikom primjene eksperimentalnih rezultata za stvarne projekte, potrebno je uzeti u obzir da će stvarna učinkovitost gotovo uvijek biti manja od one izmjerene u laboratoriju.

7. ZAKLJUČAK

U ovom istraživanju provedena je detaljna eksperimentalna karakterizacija fotokatalitičke razgradnje organskih bojila pomoću koloidne smjese ZnO uz korištenje UV i solarne lampe te ispitivanje svojstava cinkovog oksida kao fotokatalizatora s ciljem njegovog učinkovitog korištenja u procesu pročišćavanja vode. Korištenje Sunčeve svjetlosti kao izvora energije, izostanak primjene štetnih kemikalija i činjenica da se ne stvara sekundarni otpad čine ovaj proces pogodnim za industrijsku primjenu, kao i za održivo pročišćavanje voda u prirodnim ekosustavima.

Rezultati istraživanja pokazali su da brzina i tijek fotokatalitičke reakcije postaju nepredvidive već dodatkom dvaju bojila. U slučaju jednog bojila, dobiveni su linearni grafovi na Slikama 27 – 30, očekivano potvrđujući predvidivost reakcije prema kinetičkom modelu pseudo-prvog reda. Miješanjem dvaju bojila u smjesi koloida ZnO ovaj linearan odnos je narušen (Slike 31, 32). Vidljivo je kako dodatak novog bojila usporava proces razgradnje pojedinog bojila, a također je pokazano da se već dodatkom drugog bojila tijekom fotokatalize više ne može jednostavno predvidjeti. Nehomogena raspodjela bojila u vodi te drukčija kinetika reakcije zbog prisutnosti više tvari u vodi samo su neki od problema koji otežavaju točno predviđanje trajanja i efikasnosti reakcije. Fotokorozija i brza rekombinacija parova elektron–šupljina glavni su nedostaci cinkovog oksida kao fotokatalizatora te ovi problemi značajno ograničavaju učinkovitost i dugotrajnost ZnO u fotokatalitičkim procesima. Tehnikama poput dopiranja ili integracijom nanouglijika poboljšavaju se navedeni problemi, no u budućnosti će biti ključno razviti nove tehnologije i provesti nova istraživanja kako bi se ZnO mogao pouzdano koristiti kao solarni fotokatalizator u kontekstu ekološki prihvatljivog pročišćavanja vode.

Još jedan značajan rezultat bila je velika razlika u iznosu stupnja degradacije kontrolnog uzorka (28 – 36%) i uzorka s fotokatalizatorom (91 – 98%) pod solarnom lampom. Ovo pokazuje kako pristupačan i jeftin katalizator poput ZnO može bitno povećati efikasnost i isplativost reakcije. Iako je UV-lampa efikasnija opcija za ubrzano provođenje reakcije razgradnje organskih bojila u odnosu na solarnu lampu, pokazano je kako Sunčevo zračenje svejedno služi kao vrlo efikasan izvor energije za razgradnju organskih bojila tijekom korištenja cinkovog oksida. Sporiji tijek reakcije ne predstavlja veliki problem jer ova metoda predstavlja jednostavni, “zeleni”, samoodrživi i energetske isplativi način uklanjanja nečistoća iz vode.

8. ZAHVALE

Želimo izraziti iskrenu zahvalu znanstvenom savjetniku dr. sc. Nikši Krstuloviću i Rafaeli Radičić, mag. phys. Vaša kontinuirana podrška, strpljenje i stručni savjeti bili su neprocjenjivi za kvalitetu našeg istraživanja. Iskreno smo zahvalni na vašem nesebičnom angažmanu i povjerenju, kako tijekom rada u laboratoriju, tako i tijekom pisanja rada.

Posebnu zahvalu šaljem mentorici našeg rada, izv. prof. dr. sc. Ani Sušac, za nesebičnu pomoć, profesionalnost i suradnju. Od prvog dana kada smo Vam se javili, pa do samog kraja rada, uvijek ste bili tu za nas. Bilo kada i bilo gdje, uvijek smo mogli računati na Vašu podršku.

Zahvaljujemo kolegi Martinu Vrbovčanu koji je zajedno s nama provodio mjerenja u Centru za napredne laserske tehnike na Institutu za fiziku u Zagrebu.

9. POPIS LITERATURE

- [1] D. Blažeka *et al.*, "Photodegradation of methylene blue and rhodamine b using laser-synthesized znO nanoparticles," *Materials*, vol. 13, no. 19, 2020, doi: 10.3390/ma13194357.
- [2] G. Ren *et al.*, "Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review," 2021. doi: 10.3390/nano11071804.
- [3] I. Ali, M. Asim, and T. A. Khan, "Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater," 2012. doi: 10.1016/j.jenvman.2012.08.028.
- [4] Z. Li, X. Meng, and Z. Zhang, "Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of Rhodamine B on MoS₂," *Mater Res Bull*, vol. 111, 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.11.012.
- [5] C. C. Wang, J. R. Li, X. L. Lv, Y. Q. Zhang, and G. Guo, "Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks," 2014. doi: 10.1039/c4ee01299b.
- [6] A. Khan, S. Khan, M. A. Khan, Z. Qamar, and M. Waqas, "The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, no. 18, 2015, doi: 10.1007/s11356-015-4881-0.
- [7] P. Kay, S. R. Hughes, J. R. Ault, A. E. Ashcroft, and L. E. Brown, "Widespread, routine occurrence of pharmaceuticals in sewage effluent, combined sewer overflows and receiving waters," *Environmental Pollution*, vol. 220, 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2016.10.087.
- [8] H. Kumari *et al.*, "A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation," 2023. doi: 10.1007/s11270-023-06359-9.
- [9] L. Clarizia and P. Ganguly, "Chapter 3 Fundamentals of Photocatalytic Hydrogen Production," in *Photocatalysis*, 2021. doi: 10.1515/9783110668483-003.
- [10] E. A. Elgohary *et al.*, "A Review of the Use of Semiconductors as Catalysts in the Photocatalytic Inactivation of Microorganisms," *Catalysts*, vol. 11, no. 12, p. 1498, Dec. 2021, doi: 10.3390/catal11121498.
- [11] M. Sagir, M. B. Tahir, J. Akram, M. S. Tahir, and U. Waheed, "Nanoparticles and significance of photocatalytic nanoparticles in wastewater treatment: A review," 2020. doi: 10.2174/1573411016999200607172553.
- [12] F. Baletić *et al.*, "Fotokataliza metilenskog modrila nanočestice cinkovog oksida," *Matematičko fizički list*, vol. 75, pp. 235–240, 2025.
- [13] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
- [14] Y. Zou, Y. Zhang, Y. Hu, and H. Gu, "Ultraviolet detectors based on wide bandgap semiconductor nanowire: A review," 2018. doi: 10.3390/s18072072.

- [15] S. Chakrabarti and B. K. Dutta, "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst," *J Hazard Mater*, vol. 112, no. 3, 2004, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.013.
- [16] K. Qi, B. Cheng, J. Yu, and W. Ho, "Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO," 2017. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.08.142.
- [17] Y. Sun, W. Zhang, Q. Li, H. Liu, and X. Wang, "Preparations and applications of zinc oxide based photocatalytic materials," *Advanced Sensor and Energy Materials*, vol. 2, no. 3, 2023, doi: 10.1016/j.asems.2023.100069.
- [18] J. Liqiang *et al.*, "Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 12, 2006, doi: 10.1016/j.solmat.2005.11.007.
- [19] R. Radičić *et al.*, "UV and solar-driven photocatalysis of organic dyes using ZnO-Ag heterojunction nanoparticles synthesized by one-step laser synthesis in water," *Appl Surf Sci*, vol. 669, p. 160498, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.apsusc.2024.160498.
- [20] R.-A.-T. P. Rupasinghe, "Dissolution and aggregation of zinc oxide nanoparticles at circumneutral pH; a study of size effects in the presence and absence of citric acid," University of Iowa, Iowa City, IA, United States, 2011. doi: 10.17077/etd.hj0p3fhm.
- [21] J. D. Clogston and A. K. Patri, "Zeta Potential Measurement," in *Methods in Molecular Biology*, vol. 697, 2011. doi: 10.1007/978-1-60327-198-1_6.
- [22] David. Harvey, *Analytical chemistry*. McGraw-Hill, 2009.
- [23] M. Tolinski, "Antioxidants and Heat Stabilization," in *Additives for Polyolefins*, Elsevier, 2009, pp. 23–43. doi: 10.1016/B978-0-8155-2051-1.00003-0.
- [24] T. H. Gfroerer, "Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2000. doi: 10.1002/9780470027318.a2510.
- [25] I. Khan *et al.*, "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation," *Water (Basel)*, vol. 14, no. 2, p. 242, Jan. 2022, doi: 10.3390/w14020242.
- [26] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, and A. Mittal, "Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments," *J Environ Manage*, vol. 85, no. 4, pp. 956–964, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.jenvman.2006.11.002.
- [27] I. Oshina and J. Spigulis, "Beer–Lambert law for optical tissue diagnostics: current state of the art and the main limitations," *J Biomed Opt*, vol. 26, no. 10, Oct. 2021, doi: 10.1117/1.JBO.26.10.100901.
- [28] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow, and J. Popp, "The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure," *ChemPhysChem*, vol. 21, no. 18, pp. 2029–2046, Sep. 2020, doi: 10.1002/cphc.202000464.
- [29] T. G. Mayerhöfer, S. Höfer, and J. Popp, "Deviations from Beer's law on the microscale – nonadditivity of absorption cross sections," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 19, pp. 9793–9801, 2019, doi: 10.1039/C9CP01987A.
- [30] P. W. . Atkins and Julio. De Paula, *Atkins' Physical chemistry*. W.H. Freeman, 2006.

- [31] E. D. Revellame, D. L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, and M. E. Zappi, "Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review," *Clean Eng Technol*, vol. 1, p. 100032, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.clet.2020.100032.
- [32] P. Đukić, "Optoelektronika - autorizirana predavanja".
- [33] N. Kamarulzaman, M. F. Kasim, and R. Rusdi, "Band Gap Narrowing and Widening of ZnO Nanostructures and Doped Materials," *Nanoscale Res Lett*, vol. 10, no. 1, p. 346, Dec. 2015, doi: 10.1186/s11671-015-1034-9.
- [34] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, Jan. 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.
- [35] [SAYPhysics, How to calculate band gap energy from photoluminescence \(PL\) in origin, Youtube](#); pristupljeno 25. srpnja 2025.
- [36] A. Galdámez-Martínez, G. Santana, F. Güell, P. R. Martínez-Alanis, and A. Dutt, "Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 5, p. 857, Apr. 2020, doi: 10.3390/nano10050857.
- [37] J. Xu, Y. Teng, and F. Teng, "Effect of Surface Defect States on Valence Band and Charge Separation and Transfer Efficiency," *Sci Rep*, vol. 6, no. 1, p. 32457, Sep. 2016, doi: 10.1038/srep32457.
- [38] L. Wang and J. Yu, "Principles of photocatalysis," 2023, pp. 1–52. doi: 10.1016/B978-0-443-18786-5.00002-0.
- [39] "WIT transactions on ecology and the environment," 2005.
- [40] [Solar resource maps & GIS data | Solargis](#); pristupljeno 10. kolovoza 2025.

10. SAŽETAK

Dora Ivrlač, Lucija Stipetić, Mia Jovanić

Primjena nanočestica cinkovog oksida za fotokatalitičku razgradnju organskih bojila u procesu pročišćavanja vode

Ključne riječi: fotokataliza, cinkov oksid, pročišćavanje vode, razgradnja organskih bojila

Sažetak: Demografski rast i ubrzana urbanizacija doveli su do značajnog povećanja potražnje za pitkom vodom i energijom. Prekomjerno iskorištavanje podzemnih vodenih resursa te neregulirano ispuštanjem kanalizacijskih i industrijskih otpadnih voda, naročito u zemljama u razvoju i nerazvijenim regijama, znatno je doprinijelo pogoršanju kvalitete vode na globalnoj razini. Zbog ovih razloga potreba za održivim rješenjima za pročišćavanje i dezinfekciju vode nikada nije bila važnija. Nužno je pronaći povoljnije reakcijske uvjete i djelotvorne katalizatore za uklanjanje zagađivača iz vode, a od kraja 20. stoljeća se u tu svrhu istražuje heterogena fotokataliza. Cinkov oksid anorganski je spoj koji ima vrlo veliku primjenu u industriji te predstavlja jednu od novijih tehnologija s potencijalom uspješne primjene u uklanjanju nečistoća iz vode putem fotokatalize. Fotokatalitički procesi odvijaju se pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, što rezultira smanjenom energetsom potrošnjom za provedbu pročišćenja vode u usporedbi sa skupljim tehnikama poput elektrodeionizacije ili nanofiltracije. Uz to, korištenje Sunčeve svjetlosti kao izvora energije značajno doprinosi smanjenju troškova i povećanju ekološke održivosti procesa. Heterogena fotokataliza ne zahtijeva dodatak jakih kemikalija te ne proizvodi sekundarni otpad, što dodatno pojednostavljuje proces pročišćavanja vode i minimalizira negativan utjecaj na okoliš. U radu je provedena detaljna eksperimentalna karakterizacija fotokatalitičke razgradnje organskih bojila pomoću koloidne smjese ZnO uz korištenje UV i solarne lampe te ispitivanje svojstava cinkovog oksida kao fotokatalizatora s ciljem njegovog učinkovitog korištenja u procesu pročišćavanja vode. Rezultati istraživanja pokazali su da brzina i tijek fotokatalitičke reakcije dodatkom dvaju bojila više ne prate kinetički model u odnosu kada je prisutno samo jedno bojilo. Jasno je da dodatak više različitih bojila značajno usporava proces razgradnje te je također pokazano da se miješanjem različitih bojila više ne može jednostavno predvidjeti tijek fotokatalize. Nehomogena raspodjela bojila u vodi te nepredvidive i kompleksnije reakcije zbog prisutnosti više tvari u smjesi samo su neki od problema koji otežavaju točno predviđanje trajanja i efikasnosti reakcije. Iako je UV-lampa efikasnija opcija za ubrzano provođenje reakcije razgradnje organskih bojila u odnosu na solarnu lampu, pokazano je kako Sunčevo zračenje svejedno služi kao vrlo efikasan izvor energije za razgradnju organskih bojila tijekom korištenja

cinkovog oksida. Sporiji tijek reakcije ne predstavlja veliki problem jer ova metoda predstavlja jednostavni, „zeleni”, samoodrživi i energetski isplativi način uklanjanja nečistoća iz vode. Također je pokazano kako je primjena cinkovog oksida puno značajnija za degradaciju bojila u slučaju solarne nego UV-lampe. Izlaganjem uzoraka zračenju pokazano je kako se stupanj degradacije povećao približno tri puta pri korištenju katalizatora u odnosu na kontrolni uzorak. Ovaj rezultat stoga ima veliki potencijal za primjenu u industrijskim procesima pročišćavanja vode.

11. SUMMARY

Dora Ivrlač, Lucija Stipetić, Mia Jovanić

Application of zinc oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of organic dyes in water purification process

Keywords: photocatalysis, zinc oxide, water purification, degradation of organic dyes

Summary: Population growth and rapid urbanization have led to a substantial increase in demand for potable water and energy. Excessive exploitation of groundwater resources and unregulated discharge of domestic and industrial wastewater, particularly in developing countries and underdeveloped regions, have significantly contributed to a deterioration of water quality worldwide. For these reasons, sustainable solutions for water purification and disinfection have never been more important. It is essential to find milder reaction conditions and efficient catalysts for the removal of pollutants from water, and since the late 20th century, heterogeneous photocatalysis has been researched for this purpose. Zinc oxide is an inorganic compound that has widespread industrial applications and represents a relatively new technology with promising potential for the effective removal of contaminants from water through photocatalysis. Photocatalytic processes occur at room temperature and atmospheric pressure, resulting in reduced energy consumption for water treatment compared to more expensive techniques such as electrodeionization or nanofiltration. Furthermore, utilizing sunlight as an energy source significantly contributes to cost reduction and increased environmental sustainability of the process. Heterogeneous photocatalysis does not require the addition of strong chemicals nor does it produce secondary waste, further simplifying the treatment process and minimizing environmental impact. In this study, a detailed experimental characterization of the photocatalytic degradation of organic dyes was carried out using a colloidal ZnO mixture under both UV and solar lamps, along with the investigation of the properties of zinc oxide as a photocatalyst to enable its effective application in water purification. Our results showed that the rate and course of the photocatalytic reaction become unpredictable when only two dyes are added. It is clear that the addition of multiple dyes considerably slows down the degradation process, and it has also been demonstrated that mixing different dyes makes it impossible to easily predict the progress of photocatalysis. Inhomogeneous distribution of dyes in water and unpredictable and more complex reactions

due to the presence of multiple substances in water are just some of the problems that hinder precise prediction of the duration and efficiency of the reaction. Although the UV-lamp is a more efficient option for accelerating the degradation reaction of organic dyes compared to the solar lamp, it has been shown that sunlight still serves as a very effective energy source for the degradation of organic dyes when using zinc oxide. A slower reaction rate is not a major issue, since this method represents a simple, self-sustaining and energy-efficient way of removing contaminants from water. It was also shown that the use of zinc oxide is much more effective in the case of a solar lamp than a UV-lamp. Upon exposure to irradiation, the degree of degradation of the sample with the photocatalyst increased by approximately threefold when the catalyst was used compared to the control sample. This result therefore has great potential for application in industrial water treatment processes.