

# **Efikasnost cink-kalaj-oksidnih nanočestica kao fotokatalizatora u razgradnji aktivnih komponentata lekova iz zagađenih voda**

**Dr Tamara Ivetić, viši naučni saradnik  
Katedra za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije  
Departman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet,  
Univerzitet u Novom Sadu**

Kratkoročni projekat od posebnog interesa za održivi razvoj u AP Vojvodini u 2015. godini, traje do jula 2016. god.;

- Naziv projekta: Optimizacija primene mešanih nanokristalnih oksidnih fotokatalizatora u cilju smanjenja nepoželjnih farmaceutika u otpadnim vodama u slivu Dunava na području Vojvodine
- Oblast istraživanja: Uređenje i zaštita životne sredine

# Zaštita životne sredine – Potreba današnjice

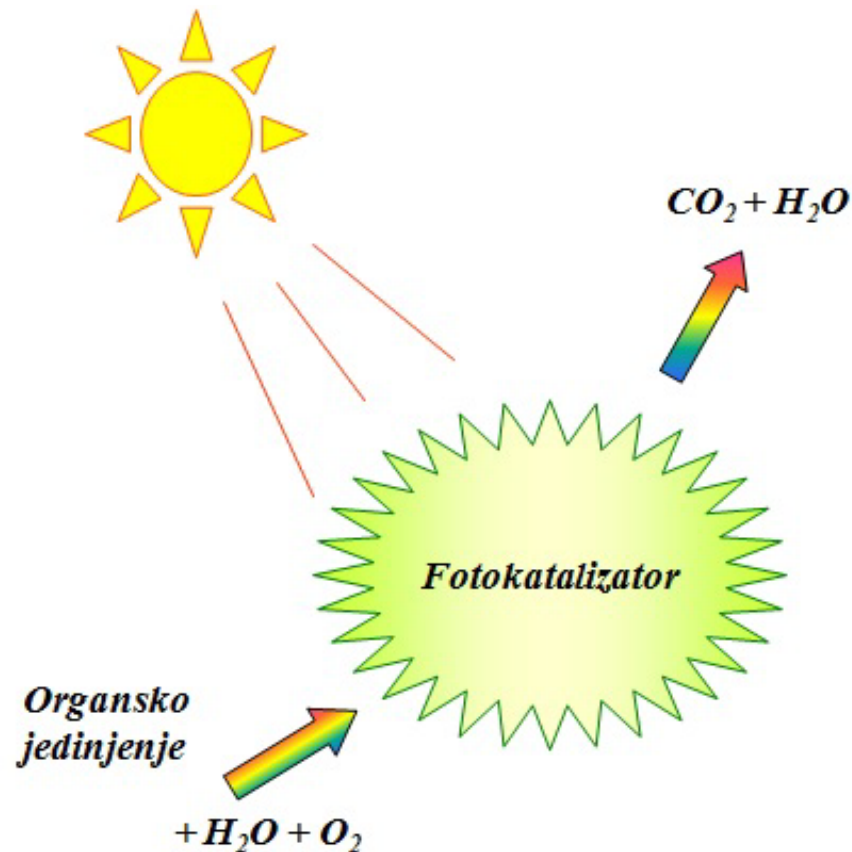
## Zašto fotokataliza, zašto lekovi?



Ben Osborne

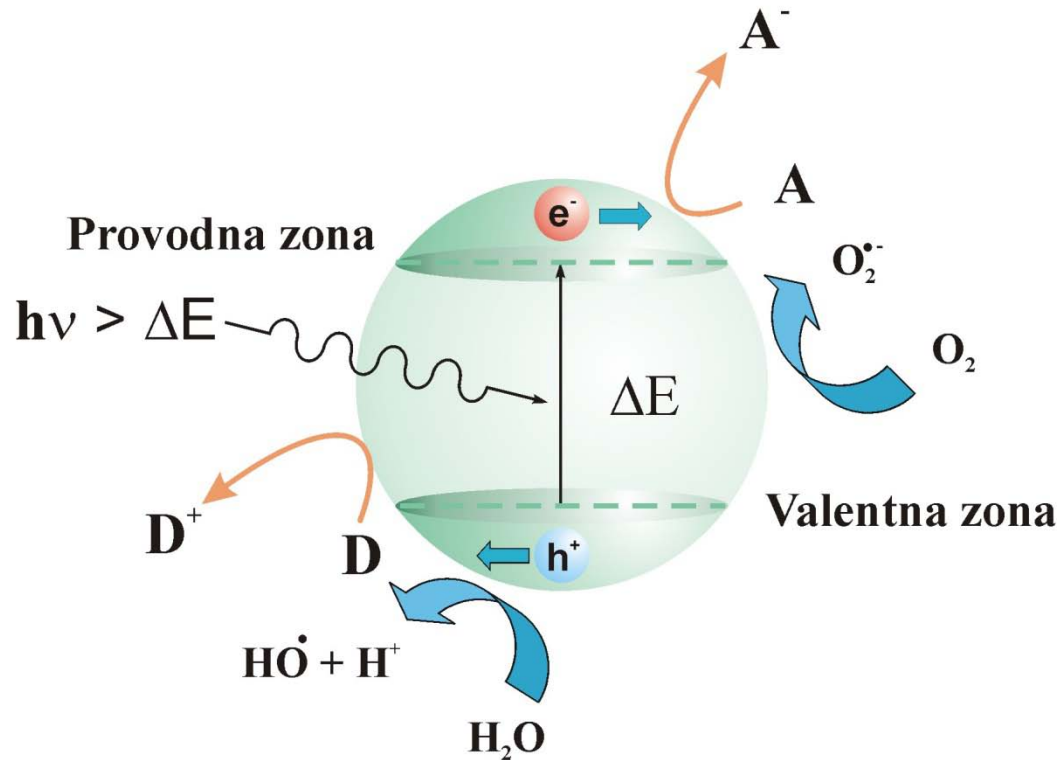
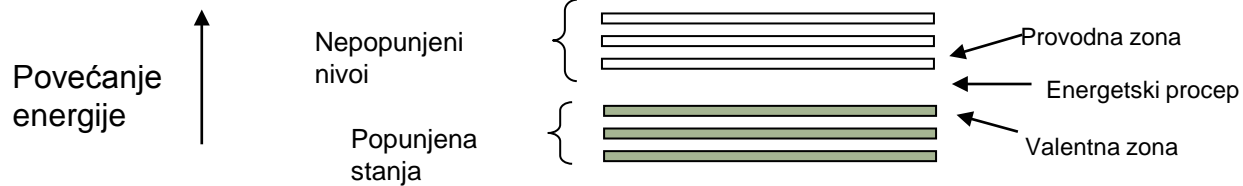
# Fotokataliza

- Promena u brzini reakcije ili njenom iniciranju pod dejstvom svetlosti u prisustvu supstanci koje se nazivaju fotokatalizatori



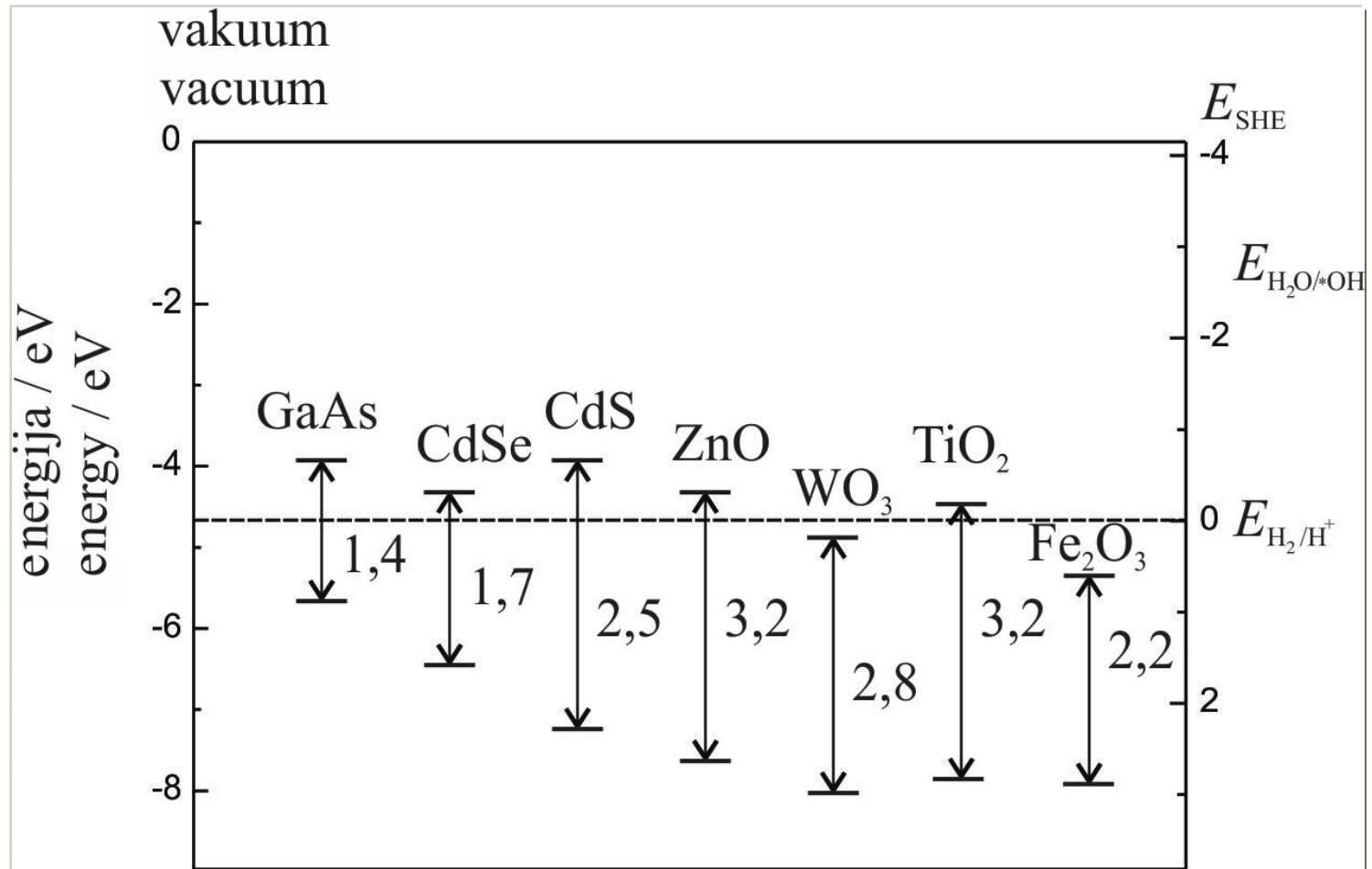
# Fotokataliza

- Najvažniji fotokatalizatori su poluprovodnici

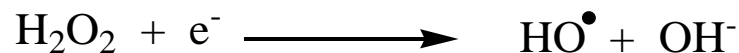
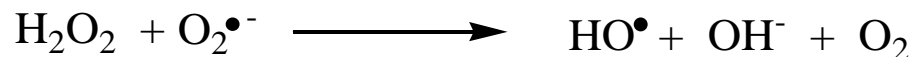
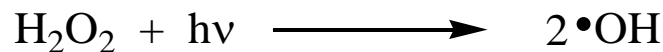
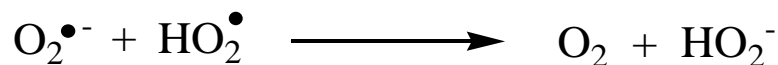
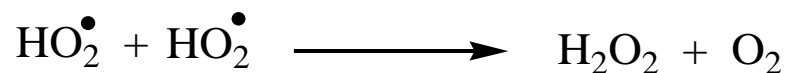
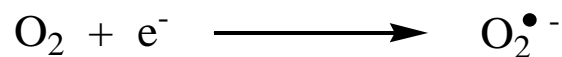
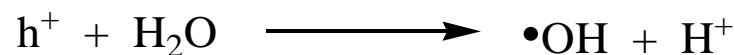
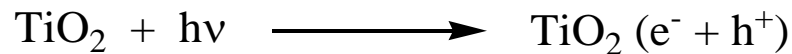
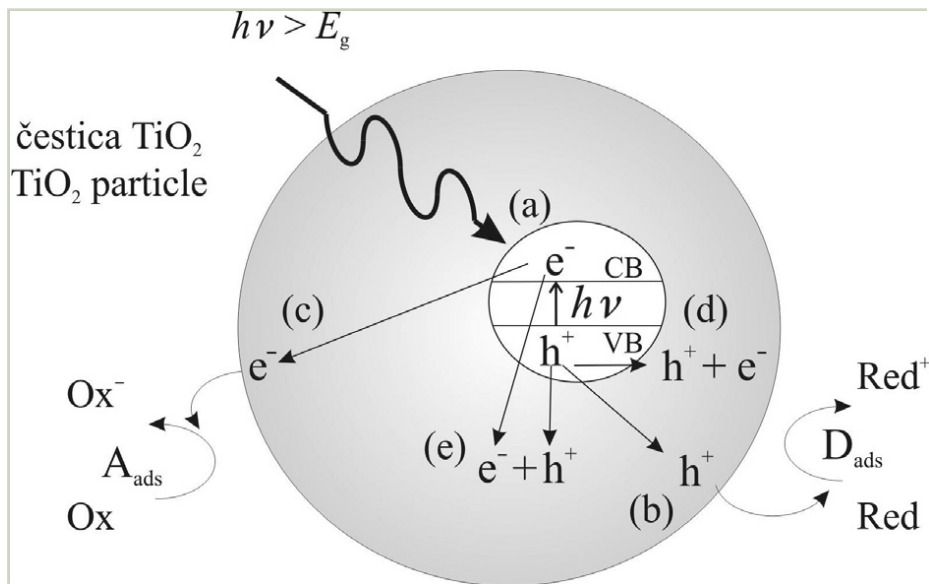


Opšta shema fotokatalitičkog procesa

# Poluprovodnički fotokatalizatori



# Metal-oksadni poluprovodnici: Titanijum-dioksid $\text{TiO}_2$

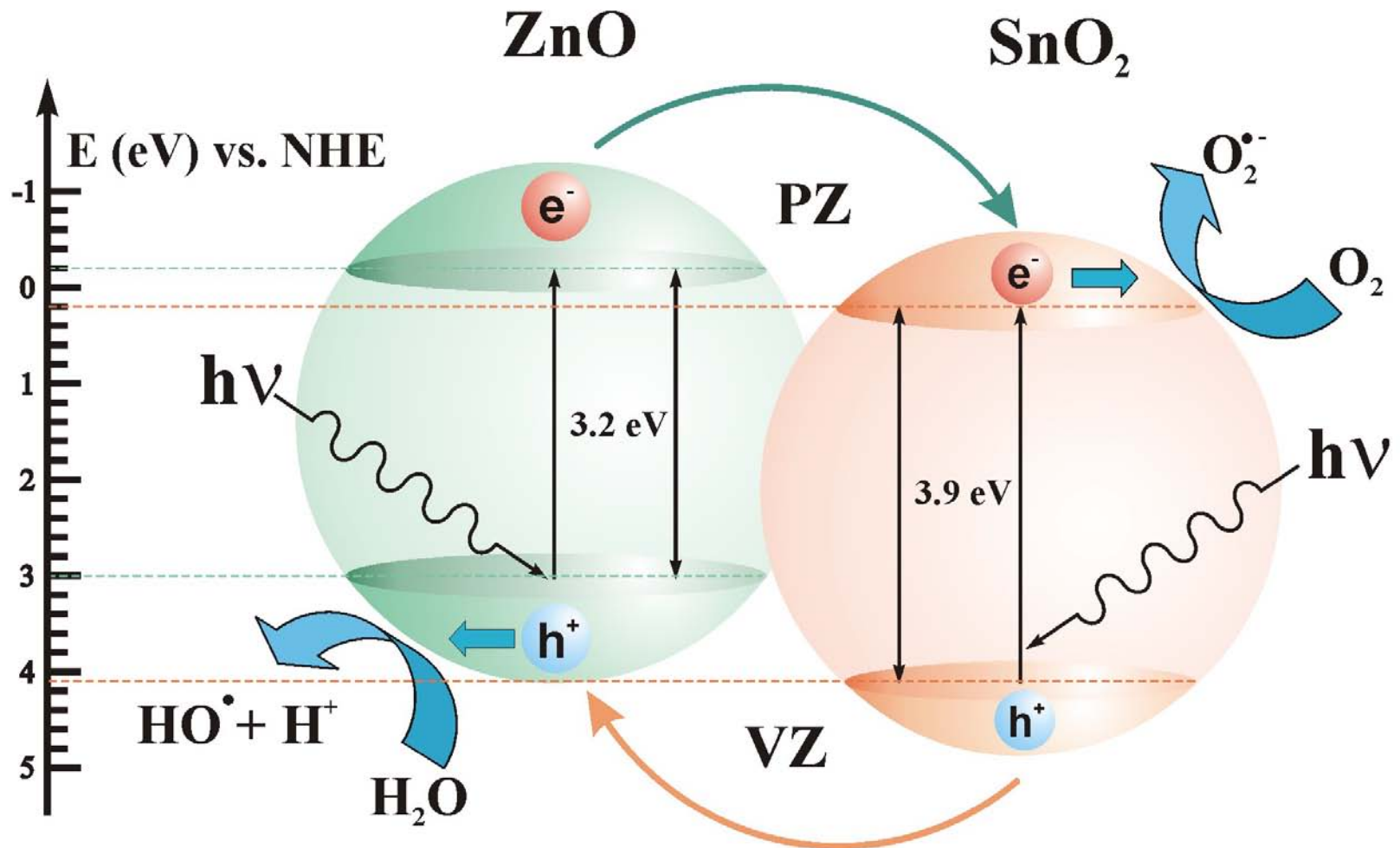


# Poluprovodnički oksidi cinka i kalaja (ZnO, SnO<sub>2</sub>)

- Poluprovodnici širokog energetskeg procepa
- Obećavajuća svojstva za elektro-optičke primene
- Povoljna cene, pristupačnost, netoksičnosti tj. hemijske inertnost
- Fotostabilnost, dobra fotoreaktivnost: pogodnost za fotokatalitičke procese u zaštiti životne sredine
- Najnovija istraživanja pokazuju dosta obećavajuća svojstva mešanog sistema ZnO/SnO<sub>2</sub>, čijim povezivanjem-kuplovanjem valentnih i provodnih zona može da se prevaziđe problem brze rekombinacije para elektron/šupljina mehanizmom razdvajanja naelektrisanja i time produži vreme uticaja i efikasnost katalizatora-poluprovodnika u razgradnji organski zagađujuće materije



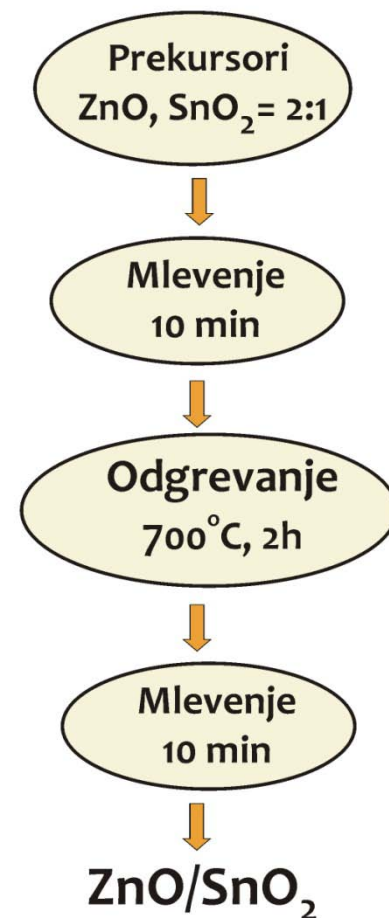
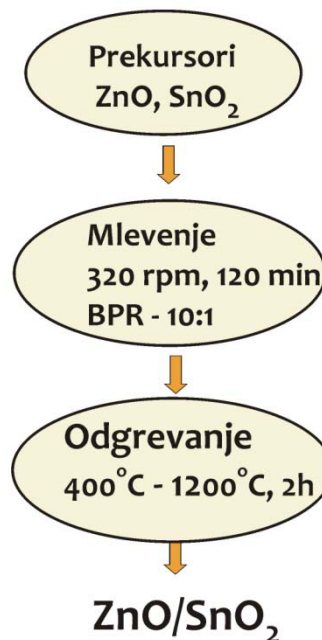
# Mehanizam razdvajanja naelektrisanja kod ZnO/SnO<sub>2</sub> katalizatora



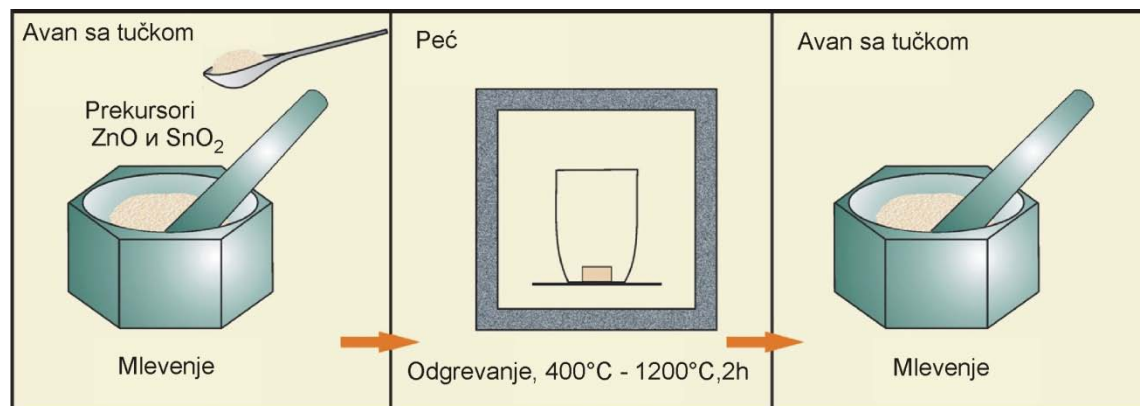
# Priprema ZnO/SnO<sub>2</sub> katalizatora

✓ Mehanohemijska metoda

1. Planetarni mlin  
Retsch PM100  
ZrO<sub>2</sub> posude, ZrO<sub>2</sub>  
10 mm kuglice



2. Ručno mlevenje



# Strukturna i optička karakterizacija mešanog ZnO/SnO<sub>2</sub> praha i njegova fotokatalitička efikasnost

## ❖ Metode karakterizacije:

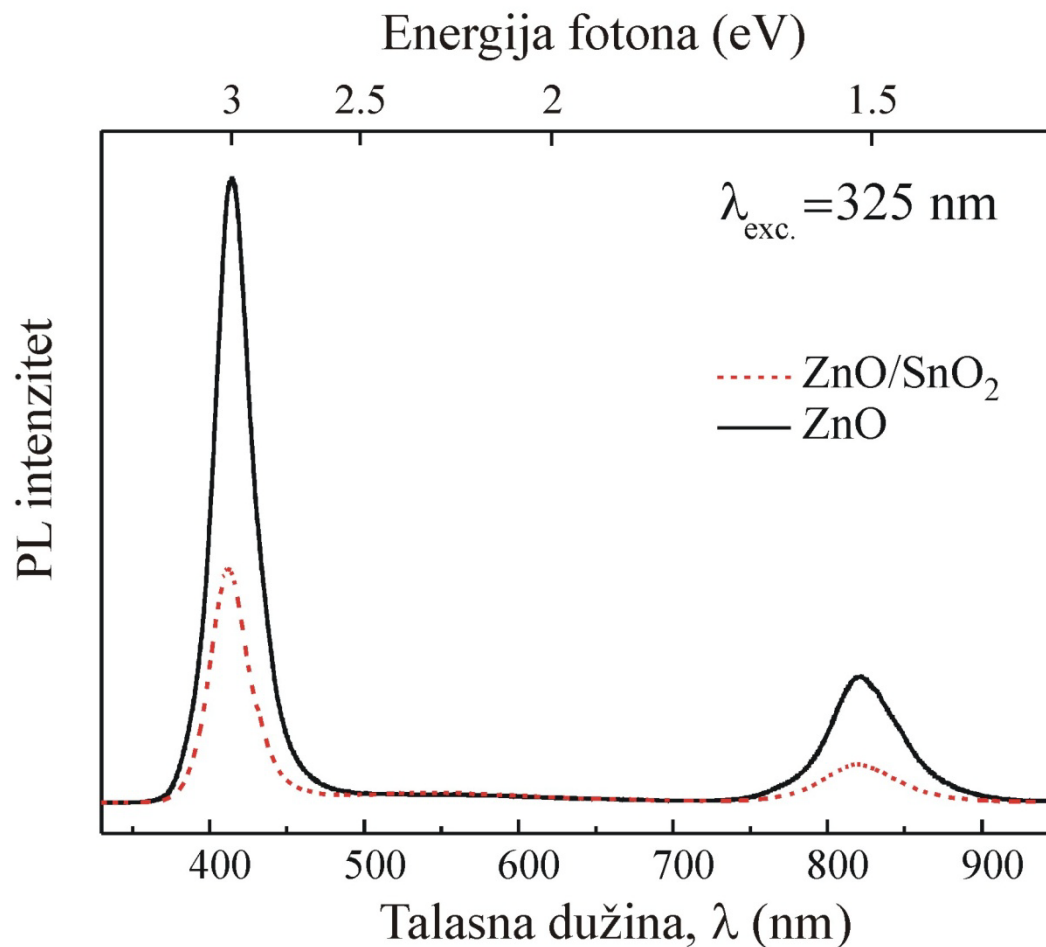
- Rendgenostrukturna, XRD
- Skenirajuća elektronska mikroskopija, SEM
- Raman spektroskopija
- Difuzna-refleksiona spektroskopija, DRS

## ❖ Kinetika fotokatalitičke razgradnje u prisustvu dobijenog katalizatora:

- Metoda tečne hromatografije, HPLC sa UV/Vis spektrometrom kao detektorom

# Strukturna i optička karakterizacija ZnO/SnO<sub>2</sub> katalizatora

➤ Fotoluminescentna (PL) merenja:

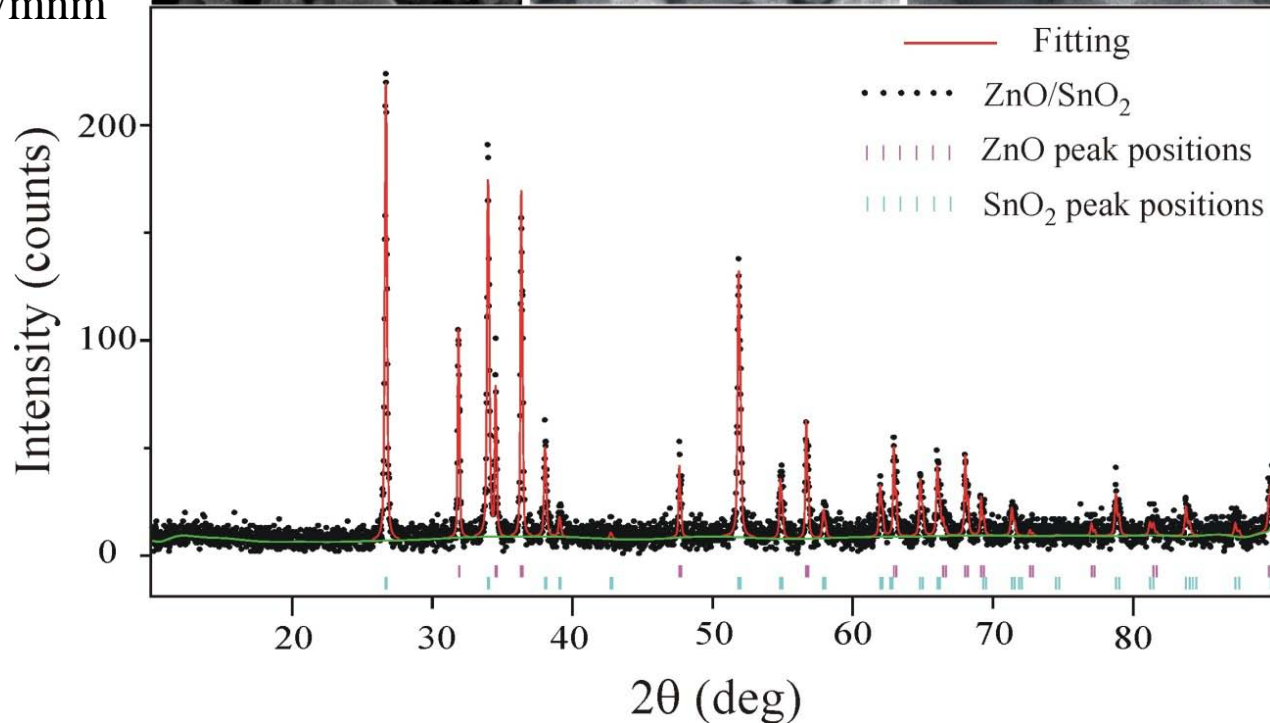
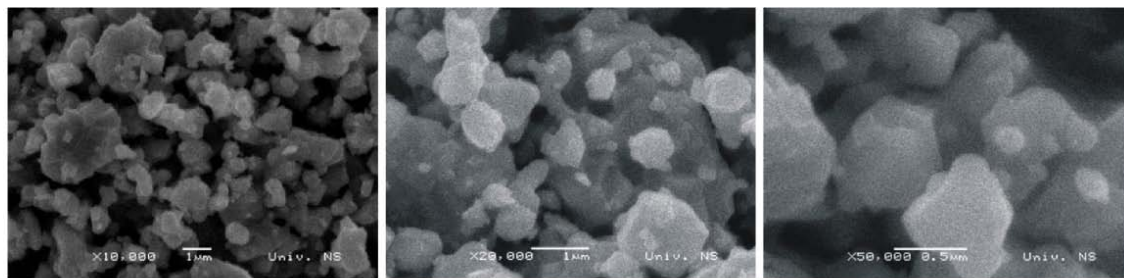


# Strukturna i optička karakterizacija ZnO/SnO<sub>2</sub> katalizatora

## ➤ XRD i SEM analiza:

✓ ZnO: JCPDS 36-1451,  
heksagonalna struktura, P6<sub>3</sub>mc

✓ SnO<sub>2</sub>: JCPDS 41-1443,  
tetragonalna struktura, P42/mmm



# Strukturna i optička karakterizacija ZnO/SnO<sub>2</sub> katalizatora

➤ Rietveld fitovanje (GSAS programski paket): parametri rešetke, koordinate atoma, maseni udeo pojedinih faza u smeši:

ZnO (wt.% = 0.53167)	Atom	X	Y	Z	F
$a = b = 3.2508(9) \text{ \AA}$	Zn (site: 2b)	0.3333(3)	0.6666(7)	0	1
	O (site: 2b)	0.3333(3)	0.6666(7)	0.3830	1
$c = 5.2086(4) \text{ \AA}$					
SnO <sub>2</sub> (wt.% = 0.46833)	Atom	X	Y	Z	F
$a = b = 4.7395(2) \text{ \AA}$	Sn (site: 2a)	0	0	0	1
	O (site: 4f)	0.3071(0)	0.3071(0)	0	1
$c = 3.1876(8) \text{ \AA}$					

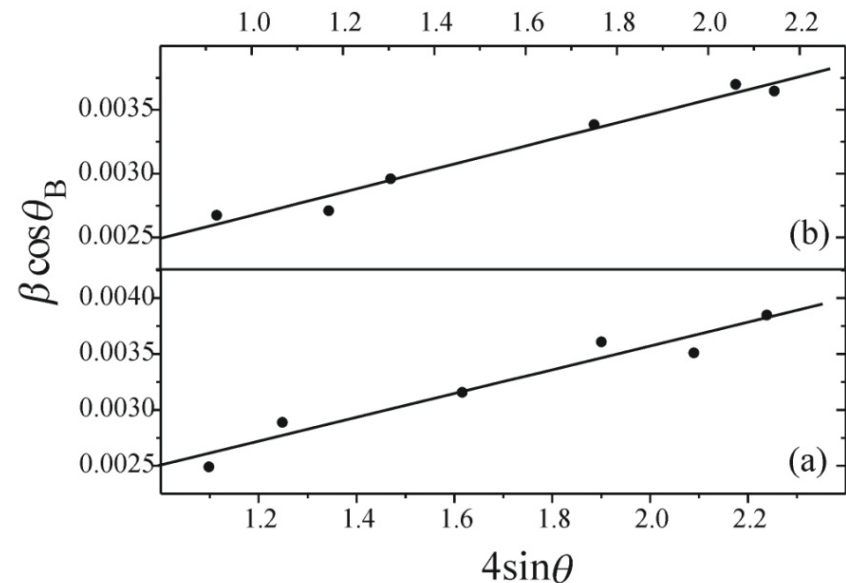
➤ Williams – Hall analiza: prosečna veličina kristalita i mikronaprežanje unutar rešetki:

✓ Veličina kristalita: ZnO =  $96 \pm 15 \text{ nm}$   
SnO<sub>2</sub> =  $78 \pm 5 \text{ nm}$

✓ Mikronaprežanja unutar rešetke:

$$\text{ZnO} = (1.07 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$$

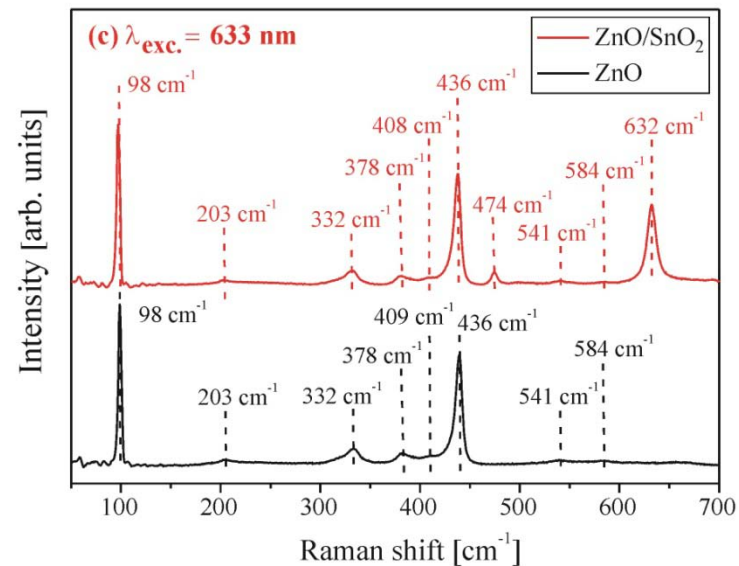
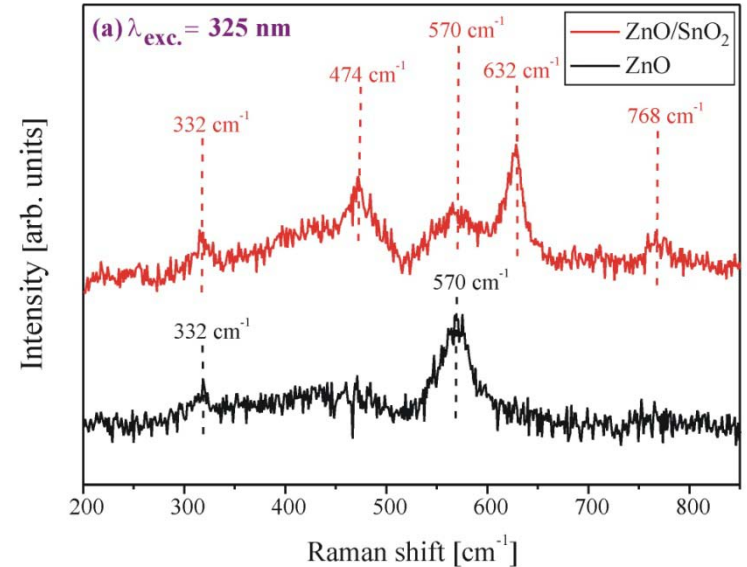
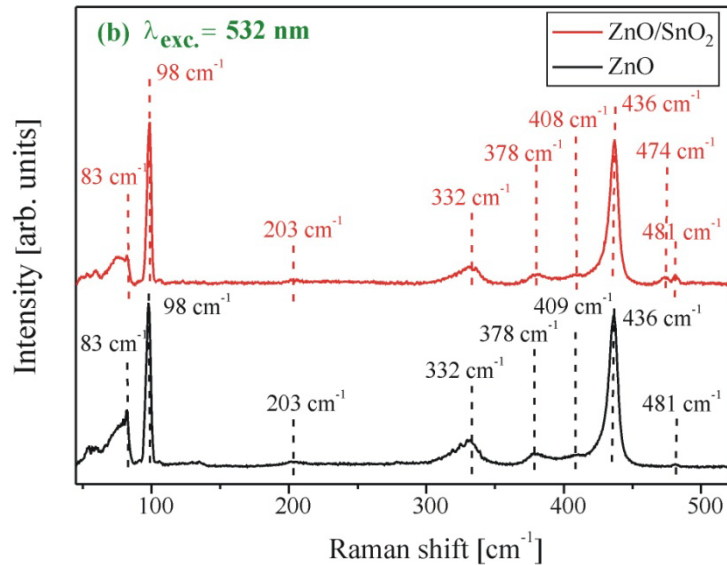
$$\text{SnO}_2 = (9.1 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$$





# Strukturna i optička karakterizacija ZnO/SnO<sub>2</sub> katalizatora

➤ Raman analiza:



# Strukturna i optička karakterizacija ZnO/SnO<sub>2</sub> katalizatora

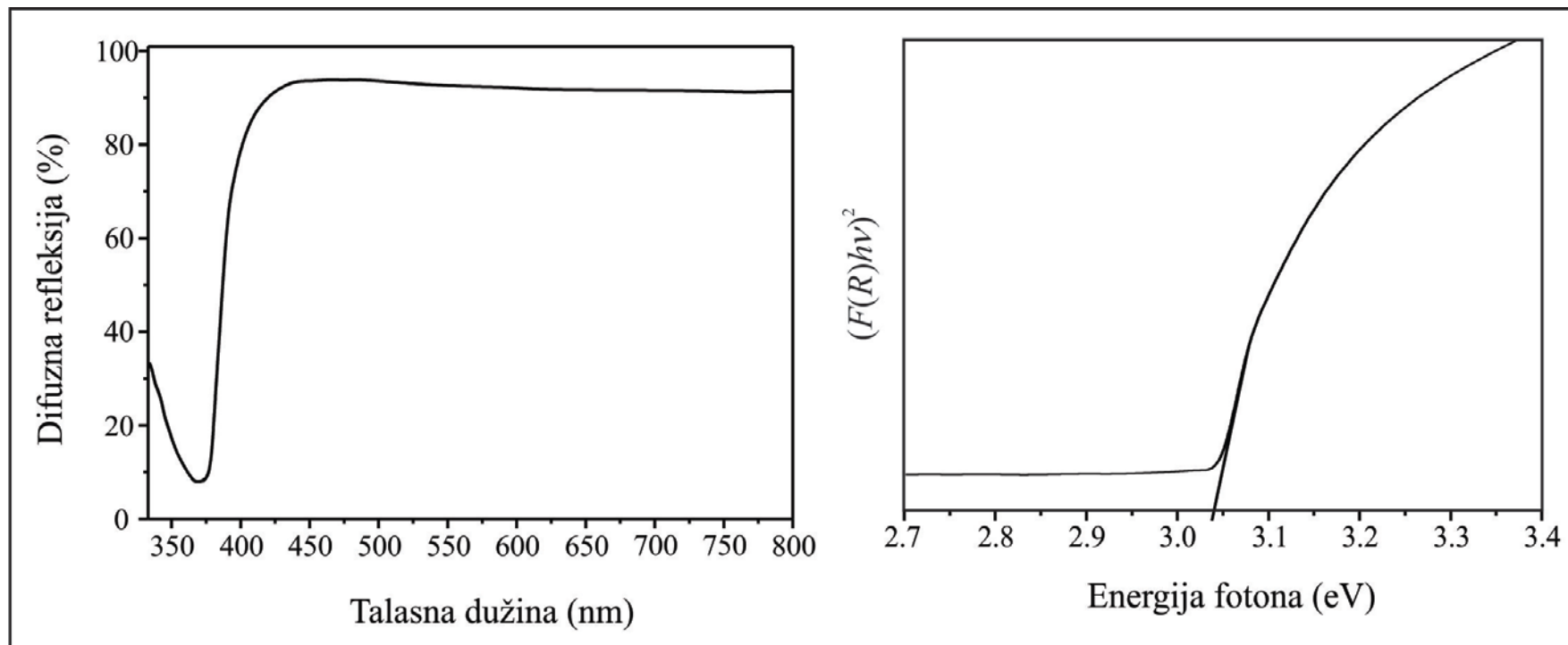
## ➤ Raman analiza:

Polazni ZnO		Mešani oksidni katalizator ZnO/SnO <sub>2</sub>		Simetrija vibracionih modova	
$\lambda_{\text{ext}}$ [nm]	Rs [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{ext}}$ [nm]	Rs [cm <sup>-1</sup> ]	ZnO	SnO <sub>2</sub>
532	83	532	83	New	
532	98	532	98	E <sub>2</sub> <sup>low</sup>	
532	203	532	203	2TA; 2E <sub>2</sub> <sup>low</sup>	
532	332	532	332	E <sub>2</sub> <sup>high</sup> -E <sub>2</sub> <sup>low</sup>	
532	378	532	378	A <sub>1</sub> (TO)	
532	409	532	408	E <sub>1</sub> (TO)	
532	436	532	436	E <sub>2</sub> <sup>high</sup>	
		532	474*		E <sub>g</sub>
532	481	532	481	2LA	
633	541	633	541	2B <sub>1</sub> <sup>low</sup> ; 2LA	
325	570	325	570	A <sub>1</sub> (LO)	
633	584	633	584	E <sub>1</sub> (LO)	
		633	632*		A <sub>1g</sub>
		325	768*		B <sub>2g</sub>



# Strukturna i optička karakterizacija ZnO/SnO<sub>2</sub> katalizatora

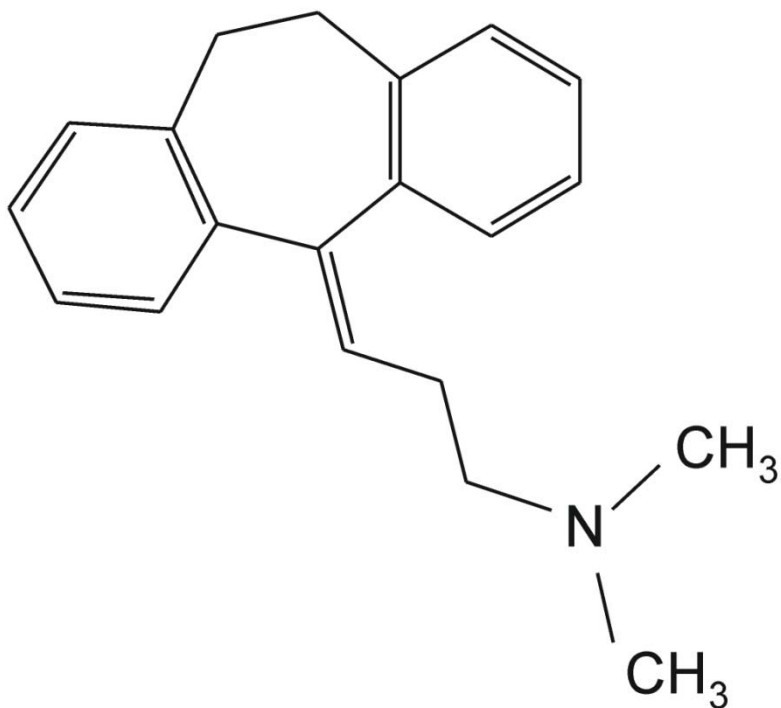
➤ Difuzno-refleksiona spektroskopija:



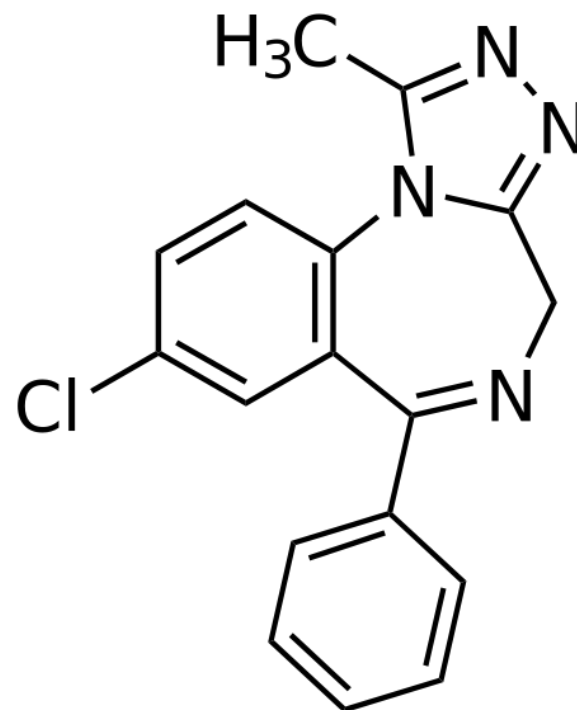
Kubelka-Munk:  $[F(R) \cdot hv]^2 = f(hv)$

$$E_g = 3.04 \text{ eV}$$

# Fotokatalitička razgradnja farmaceutski aktivnih jedinjenja:

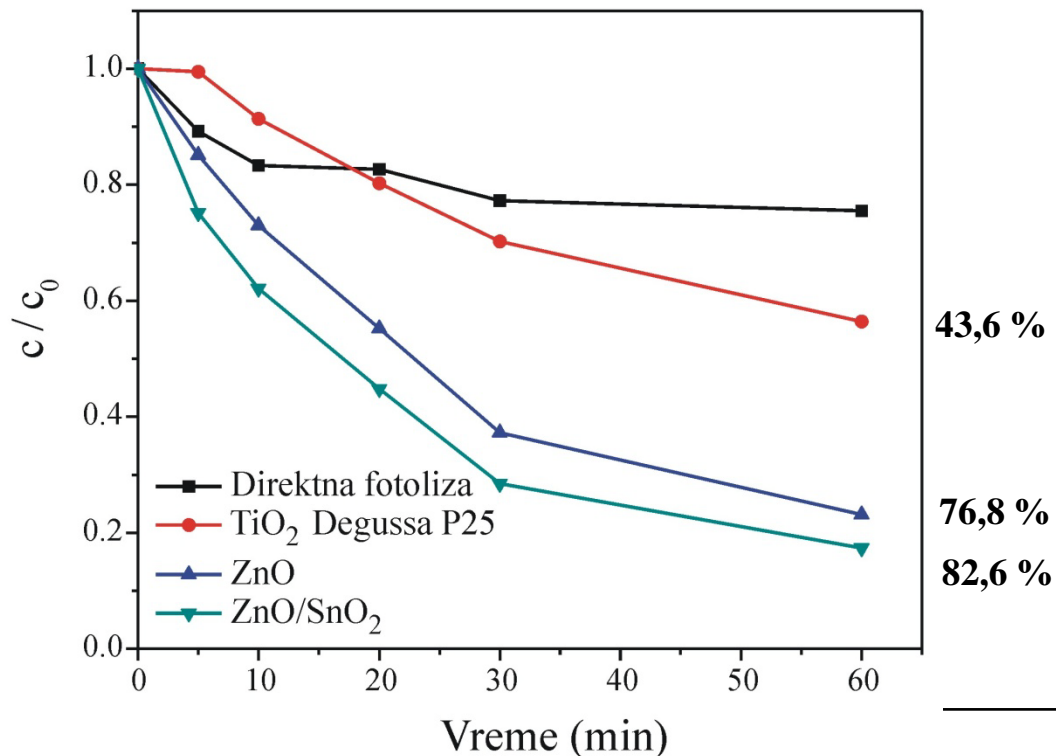


AMITRIPTILIN



ALPRAZOLAM

# Fotokatalitička razgradnja AMITRIPTILINA



✓ Kinetika fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje amitriptilina (0.03 mmol/L) pod dejstvom SSZ i u odsustvu/prisustvu katalizatora koncentracije 1.0 mg/mL

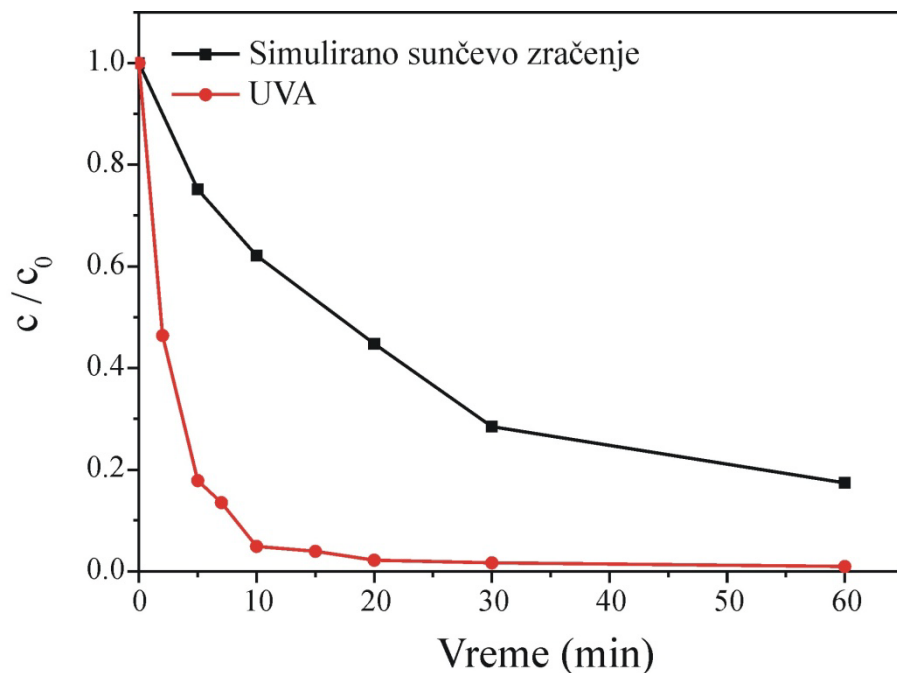
43,6 %

76,8 %

82,6 %

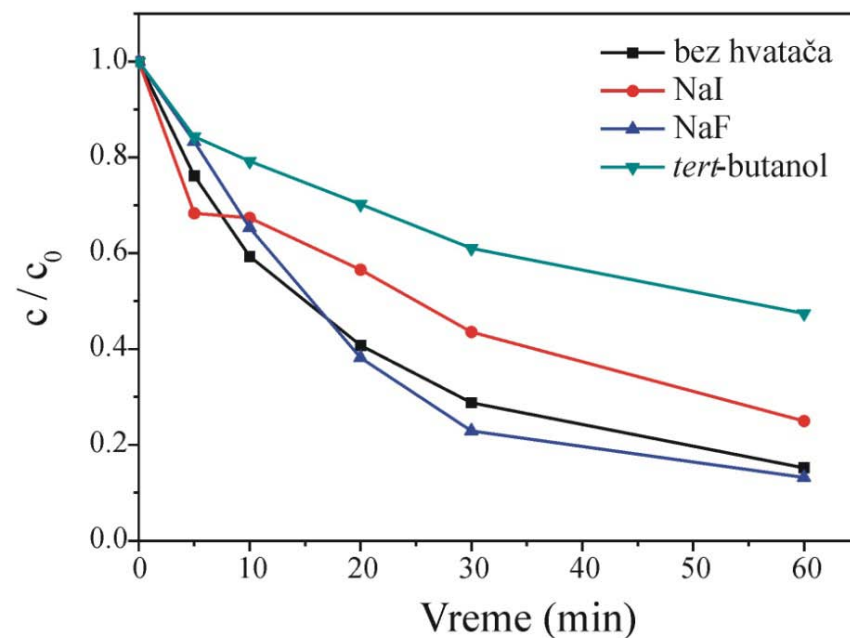
	$k' \times 10^2$ (min <sup>-1</sup> )	$r$
Direktna fotoliza	0.89	0.612
TiO <sub>2</sub> Degussa P25	1.17	0.927
ZnO	2.96	0.998
ZnO/SnO <sub>2</sub>	3.91	0.973

# Fotokatalitička razgradnja AMITRIPTILINA

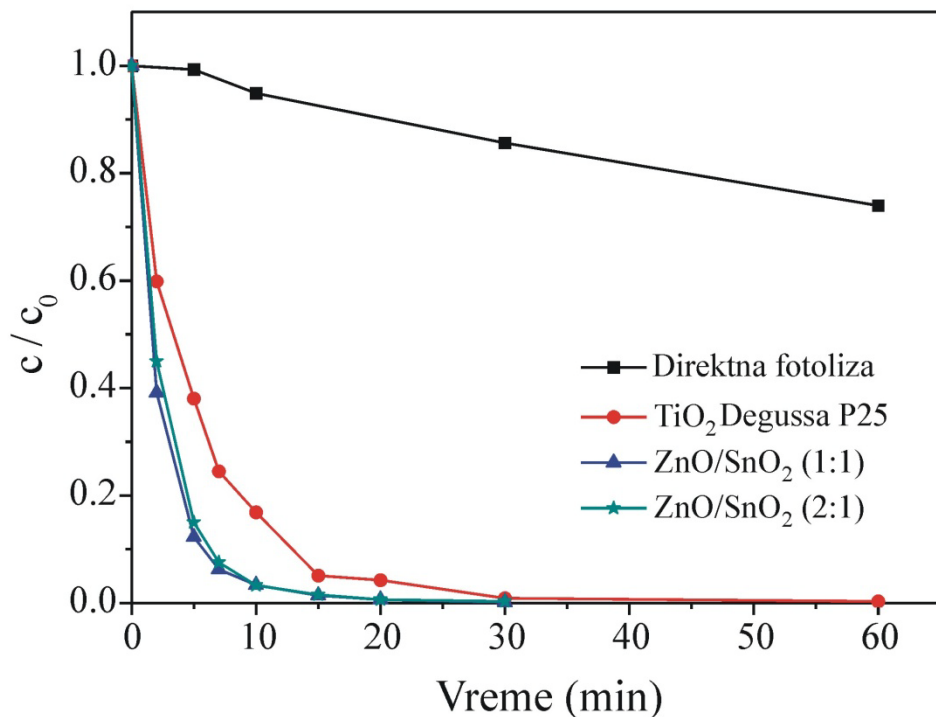


✓ Efekat dodavanja hvatača (0.03 mmol/L) - supstanci koje imaju poseban afinitet prema  $h^+$ ,  $\bullet OH$  (absorbovanih, slobodnih) radikala i njihov efekat na fotorazgradnju amitriptilina (0.03 mmol/L) pod dejstvom SSZ i prisustva katalizatora (1.0 mg/mL)

✓ Kinetika fotokatalitičke razgradnje amitriptilina (0.03 mmol/L) pod dejstvom SSZ i UVA zračenja u prisustvu katalizatora koncentracije 1.0 mg/mL

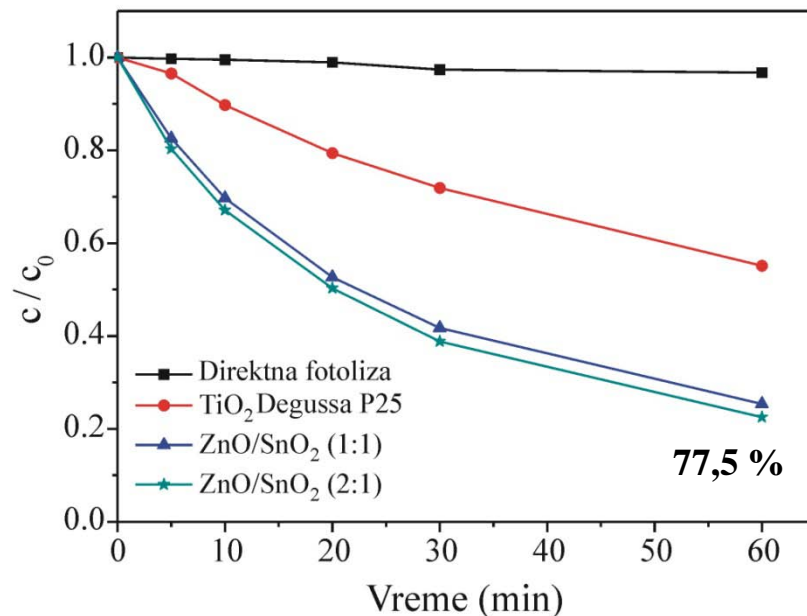


# Fotokatalitička razgradnja ALPRAZOLAMA

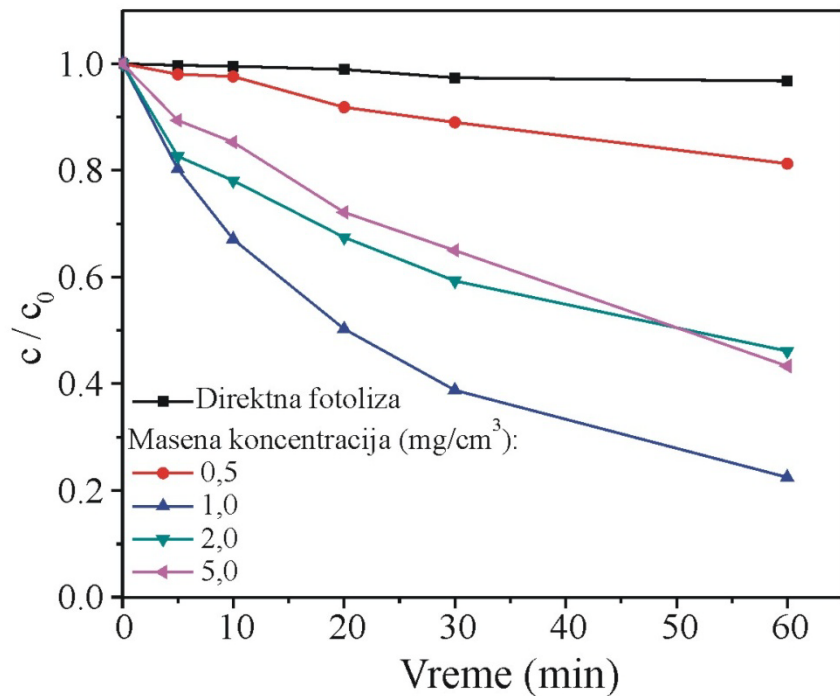


✓ Kinetika fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje alprazolama (0.03 mmol/L) pod dejstvom SSZ zračenja u odsustvu/prisustvu katalizatora koncentracije 1.0 mg/mL

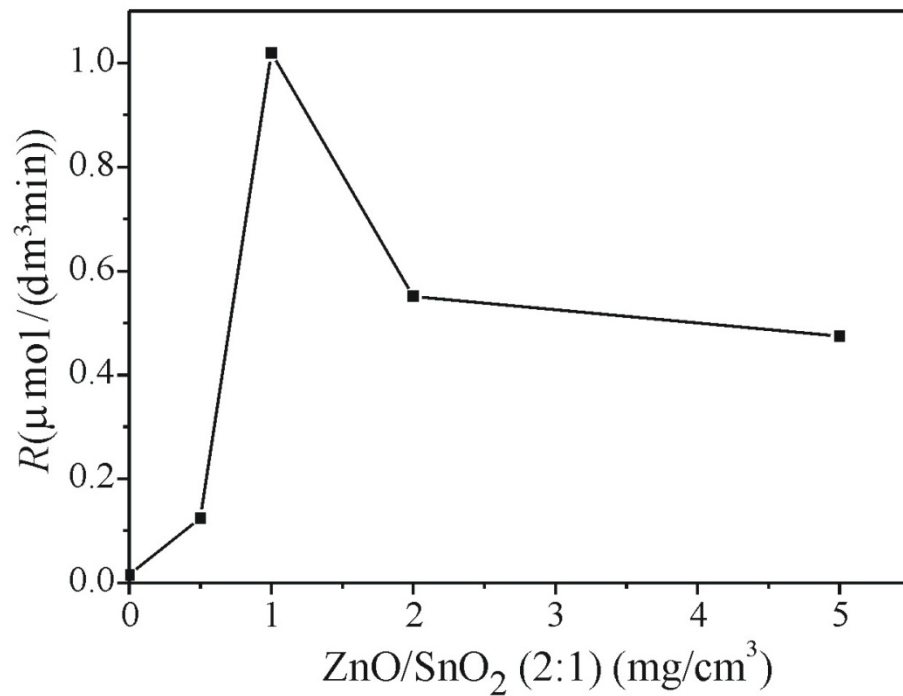
✓ Kinetika fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje alprazolama (0.03 mmol/L) pod dejstvom UVA zračenja u odsustvu/prisustvu katalizatora koncentracije 1.0 mg/mL



# Fotokatalitička razgradnja ALPRAZOLAMA



✓ Kinetičke krive



✓ Brzina fotorazgradnje određena za 20 min ozračivanja

✓ Uticaj masene koncentracije ZnO/SnO<sub>2</sub> katalizatora na efikasnost fotorazgradnje alprazolama (0.03 mmol/L) primenom SSZ

# Zaključak

- Niska cena polaznih komponenti, jednostavna, jeftina metoda pripreme predstavlja veliku prednost pri izboru metoda i materijala u nekoj budućoj strategiji primene viših procesa oksidacije – fotokatalitičkih procesa za prečišćavanje otpadnih voda
- Veća efikasnost mešanih kuplovanih cink-kalaj-oksidnog katalizatora u odnosu na do sada najviše korišten katalizator ( $\text{TiO}_2$  Degussa P25) potvrđuje ideju da ovi materijali treba da budu materijali izbora za ovu vrstu primene

# Objavljeni radovi:

1. T.B. Ivetić, N.L. Finčur, B.F. Abramović, M.R. Dimitrievska, G.R. Štrbac, K.O. Čajko, B.B. Miljević, Lj.R. Đaćanin, S.R. Lukić-Petrović, *Environmentally friendly photoactive heterojunction zinc tin oxide nanoparticles*, **Ceramics International 42 (2016) 3575-3583.**
2. T. Ivetić, N. Finčur, B. Abramović, G. Štrbac, S. Lukić-Petrović, *Mogućnost primene mešanih nanokristalnih oksidnih fotokatalizatora u razgradnji aktivnih komponenata lekova, potencijalnih zagađivača voda u slivu Dunava na području Vojvodine*, 11 **Međunarodno savetovanje „Rizik i bezbednosni inženjering - Kopaonik 2016.”, 25.-27. januar 2016. godine**, Kopaonik, Republika Srbija, Zbornik radova, str. 39-44.



**Hvala na pažnji**