

Univerzitet u Novom Sadu  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine  
Udruženje za unapređenje zaštite životne sredine „Novi Sad“  
Fondacija "Docent dr Milena Dalmacija"



# Razvoj i primena novih materijala u unapređenim oksidacionim procesima

dr Marijana Kragulj Isakovski  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine

Novi Sad 8-10. septembar, 2021.

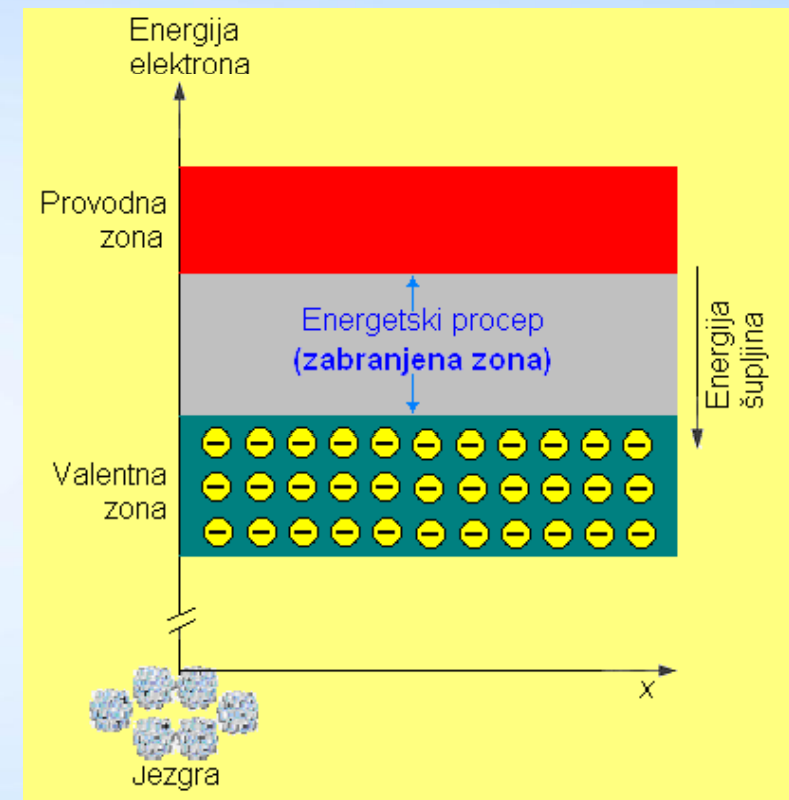


- Modifikacija postojećih i sinteza novih fotoaktivnih materijala.
- Fotoaktivni u vidljivom delu spektra, što otvara mogućnosti korišćenja solarne energije.
- Sinteza i primena novih katalizatora od otpadnih materijala (npr. biomasa).
- Proizvodnja biougljeva, od kojih se daljom obradom i kuplovanjem sa NM mogu dobiti visokoefikasni fotoaktivni hibridni kompoziti.
- Odlične performanse u pogledu površine i izuzetne električne provodljivosti, a pokazali su se i kao veoma efikasni za razgradnju polutanata životne sredine.



## Osnova heterogenih fotokatalitičkih reakcija

- Osnova heterogenih fotokatalitičkih reakcija je **fotoekscitacija čvrstog poluprovodnika**, do koje dolazi usled apsorpcije elektromagnetne radijacije, koja je često, ali ne i isključivo, u bliskoj UV oblasti.
- Poluprovodnici, kao primarni apsorberi zračenja se koriste u fotokatalizi zbog pogodne kombinacije elektronske strukture, karakteristika apsorpcije zračenja, karakteristika transporta naelektrisanja i trajanja ekscitovanog stanja.
- S tog aspekta, ispitivani su mnogi materijali kao što su:
  - $\text{TiO}_2$ ,
  - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,
  - $\text{ZnO}$ ,
  - $\text{CdS}$ ,
  - $\text{SnO}_2$  i dr.



# OSNOVE MODIFIKACIJA I SINTEZE FOTOKATALIZATORA



- Modifikacija površine, uključujući dodavanje metala, dopanata, senzitivacija površine;
- Kombinacija sa drugim poluprovodnicima male zabranjene zone.
- Ove modifikacije su **dovele do smanjenja brzine rekombinacije elektrona i šupljina**, na šta ukazuje povećan kvantni prinos fotokatalitičkog procesa.



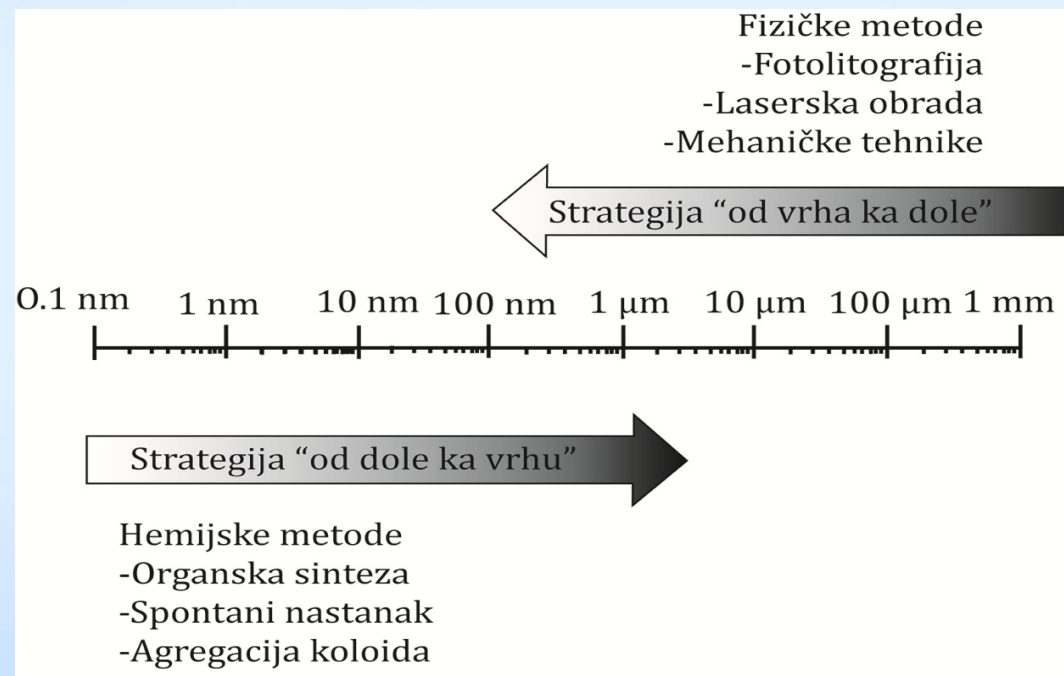
## *Dopovanje fotokatalizatora*

- Dopovanje katalizatora se može izvršiti metalnim jonima, alkalnim, zemnoalkalnim, prelaznim (npr. senzitivizacije  $\text{TiO}_2$  primenom  $\text{Fe}^{3+}$  jona).
- Ugradnja metalnih jona u strukturu  $\text{TiO}_2$  može se postići: fizičkim metodama, bombardovanjem fotokatalizatora snopom metalnog jona visoke energije ili hemijskim dopovanjem  $\text{TiO}_2$  metalnim jonima sol-gel metodom.
- U poslednje vreme se sve češće kao dopanti koriste nemetali, kao što su sumpor, ugljenik, fosfor, fluor i azot.
- Znatno manja mogućnost rekombinacije, jer anjoni mnogo ređe predstavljaju centre za rekombinaciju nego što je to slučaj sa metalima.
- Otpadni materijali (npr. bimasa) sa visokim sadržajem ugljenika i drugih elemenata mogu se koristiti za sintezu hibridnih kompozita koji su fotoaktivni u katalitičkim procesima



# NANOMATERIJALI I NJIHOVA PRIMENA U FOTOKATALIZI

- Strategije za proizvodnju NM mogu se podeliti u dve osnovne grupe, od kojih je prva prema modelu „od vrha na dole“, a druga „od dole ka vrhu“



## Karakteristike NM

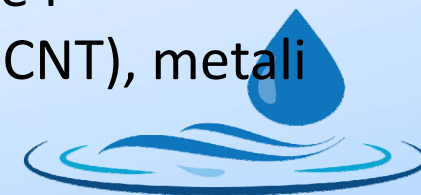


- Najvažnija razlika između osnovnih materijala i nanomaterijala je u tome što NM na maloj površini imaju velik broj atoma, što dovodi do toga da oni imaju **izrazitu površinsku energiju i veliku specifičnu površinu po jedinici mase** i zbog toga se NM generalno odlikuju visokom reaktivnošću.
- Postoji više načina podele NM, a neke od njih su podela na osnovu:
  - veličine i morfologije (oblika i strukture),
  - porekla i
  - hemijskog sastava.



## *Podela NM na osnovu porekla*

- Na osnovu porekla NM mogu biti prirodni ili antropogeni. U prirodne NM spadaju na primer fulereni, čađ, makromolekulski koloidi organske materije kao što su huminske supstance.
- Njihovo prirodno poreklo može da potiče od kometa i asteroida koji su iz kosmosa stigli do zemljine površine, a mogu se formirati iz PAH, iz algi u toku metamorfoze na temperaturama između 300-500°C, u prisustvu elementarnog sumpora ili tokom prirodnih procesa sagorevanja.
- NM antropogenog porekla mogu da se formiraju slučajno tokom raznih aktivnosti (proizvodnje hrane, električne energije, dizel goriva) ili mogu biti proizvedeni za različite namene.
- Primeri ove vrste nanomaterijala su fuleren, nefunkcionalizovane i funkcionalizovane ugljenične nanocevi (eng. *carbon nanotubes*, CNT), metali i metalni oksidi, kao što su elementarno srebro,  $\text{TiO}_2$  i dr.





- Na osnovu hemijskog sastava NM se mogu podeliti na organske i neorganske.

Nanomaterijali	Primena
TiO <sub>2</sub>	Fotokatalitički procesi u tretmanu voda Uklanjanje kadmijuma i žive Uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora Efikasno antibakterijsko sredstvo
Nanočestice gvožđa	Efikasne u remedijaciji svih segmenata životne sredine
Ugljenične nanocevi	Efikasan adsorbent za uklanjanje organskih polutanata Primena u fotokatalizi Biosenzori za detekciju biomolekula
Silikati nanokompozita	Velika efikasnost u uklanjanju živinih para



## Nanočestice $\text{TiO}_2$ i kompozitni materijali kao fotokatalizatori



- Do danas je dobijeno 13 različitih oblika nanostrukturnog  $\text{TiO}_2$ , kao što su nanočestice, nanocevi, nanošipke, nanovlakana, nanolistići i nanofilmovi.
- Dobro definisana struktura, uniformna veličina pora između 2 i 50 nm, kao i velika specifična površina materijala obezbeđuje značajan broj aktivnih mesta na površini što predstavlja **korisna svojstva mezoporoznih materijala**.



## Kompozitni materijali



- Fotokatalizatori kod kojih se čestice  $\text{TiO}_2$  nanose na različite nosače. Materijali koji se najčešće koriste kao nosači za imobilizaciju (nano)čestica  $\text{TiO}_2$  su ugljenični materijali, silika gel, staklo, biougljevi, nanomaterijali na bazi gvožđa i različiti drugi polimerni materijali.
- U slučaju  $\text{TiO}_2$ /ugljenik kompozita, sinergistički efekat između  $\text{TiO}_2$  i ugljenika ne zavisi samo od vrste ugljeničnih materijala na koje se nanosi katalizator, već i od metode korišćene za dobijanje visokoreaktivnog kompozitnog fotokatalizatora.
- U procesima uklanjanja organskih zagađujućih materija iz vode uglavnom se koristi  $\text{TiO}_2$  u formi praha, s obzirom da u obliku praha pokazuje veću specifičnu površinu i efikasnost.

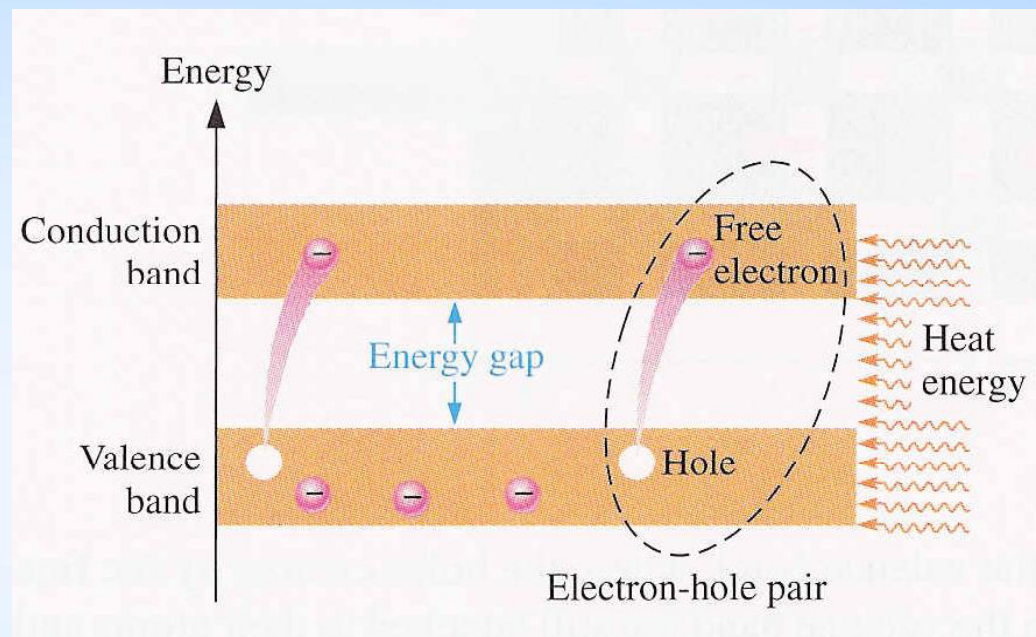


## Ugljenični nanomaterijali kao fotokatalizatori



Water Workshop 2021

- Nosači katalizatora u heterogenim fotokatalitičkim procesima.
- U najznačajnije ugljenične (nano)materijale spadaju grafen, ugljenične nanocevi i ugljen-nitrid.
- Zahvaljujući visokoj specifičnoj površini, ugljenični materijali predstavljaju idealne nosače  $\text{TiO}_2$ .
- Grafen povećava efikasnost katalizatora za fotokonverziju, pošto se zbog svoje visoke električne provodljivosti ponaša kao medijum za prenos elektrona i inhibira rekombinaciju parova elektron-šupljina.



- Nanostrukturni kompozitni fotokatalizatori na bazi grafen-TiO<sub>2</sub> mogu se efikasno primeniti za razgradnju i uklanjanje određenih aktivnih komponenti lekova i azo boja (npr. metil-oranž) pod uticajem UV i vidljivog zračenja.
- Najbolju fotokatalitičku efikasnost pokazali su kompozitni materijali sintetisani na temperaturi od 200°C i sa ~4% grafen-oksida u prisustvu UV/VIS zračenja.
- Danas se intenzivno ispituje dodatak grafena i drugih poluprovodnika kao što su ZnO, CdS, ZnS i dr., što značajno doprinosi razvoju i sintezi kompozitnih materijala.
- Primena ugljeničnih materijala za sintezu magnetno separativnih fotokatalizatora.



# PRIMENA BIOUGLJEVA U FOTOKATALIZI



- Vezivanje nanočestica na biougalj, kao pogodan nosač.
- Biougalj (eng. *biochar*) je čvrst materijal, dobijen u procesu karbonizacije (pirolize) otpadne biomase, pretežno od biljnih ostataka (npr. biljka miskantus, šećerni rezanac, oklasak kukuruza itd.)



*Biougalj dobijen od slame i kukuruza pirolizom na 700 °C*



- Biougalj je jeftin, stabilan, ekološki prihvatljivi „zeleni“ i održivi material koji se iz otpadne biomase proizvodi različitim metodama, kao što su piroliza, hidroliza, gasifikacija i karbonizacija.
- Biomasa se uglavnom sastoji od lignina (15-25%), hemiceluloze (23-32%) i celuloze (38-50%).
- Osnovna karakteristika biougla je da ima veći sadržaj C i niže H/C i O/C odnose od polazne sirovine.
- Površinu biougla karakteriše visok stepen aromatičnosti, ali i velik broj grupa koje sadrže kiseonik.
- Prisustvo tih grupa omogućava visok afinitet prema vodi, pa se na taj način može koristiti u različitim procesima koji se izvode u vodenoj sredini.



- Brojni su primeri sinteze i primene fotoaktivnih materijala kod kojih je  $\text{TiO}_2$  vezan za biougalj, kao ugljenični materijal, dobijen od otpadne biomase: koštice šljiva, kukuruznog klipa, citosana, ljuski pšenice, bambusa, trske i dr.
- Za proizvodnju ovih kompozitnih materijala najčešće se primenjuju sol-gel metoda, ultrazvučna metoda, termalna polikondenzacija, solvotermalna metoda, i hidroliza.





## NEORGANSKI MAGNETNO-SEPARACIONI FOTOKATALIZATORI NA BAZI GVOŽĐA



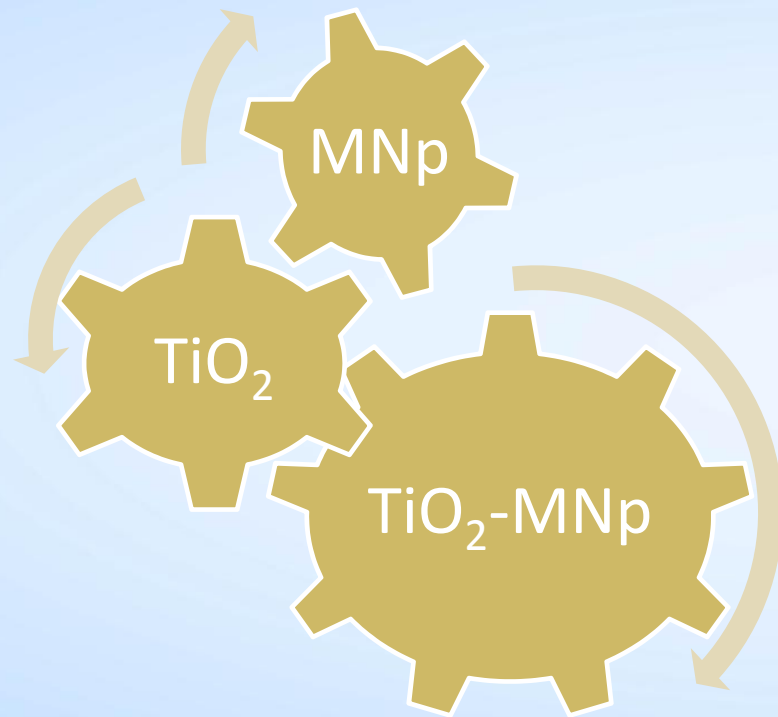
- Materijali na bazi gvožđa predstavljaju najznačajniju grupu *low-cost* materijala, koji se primenjuju za uklanjanje različitih polutanata iz vode. Primena materijala na bazi gvožđa ima veliku primenu u heterogenim Fenton procesima.
- Gvožđe-oksidi, hidroksidi i oksihidroksidi (zajedničkim imenom oksidi-gvožđa) sadrže Fe, O i/ili OH.
- Postoji oko 16 različitih vrsta oksida gvožđa kao što su ferihidrat ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), getit ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), magemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), hidratirani gvožđe(III)oksid ( $\text{Fe(O)OH}$ ).
- Jedan značajan materijal koji se može upotrebiti u Fentonovim reakcijama, ali i kao fotokatalizator je nano nula valentno gvožđe (eng. Nano Zero Valent Iron, nZVI).



- Kod ovih materijala veoma je važna mogućnost njihove magnetne separacije i to primenom magnetnog polja niskog inteziteta, što ove nanočestice čini dodatno isplativim u poređenju sa npr. membranskom filtracijom vode.
- Agregacija nanočestica može smanjiti sposobnost uklanjanja kontaminanata.
- Primena novih „zelenih“ materijala u fotokatalizi je relativno nov pristup u tretmanu zagađena iz životne sredine pri čemu se u najvećoj meri ispitivanja sprovode u laboratorijskim i poluindustrijskim uslovima, uporedo sa sintezom novih i modifikacijom postojećih fotoaktivnih materijala.



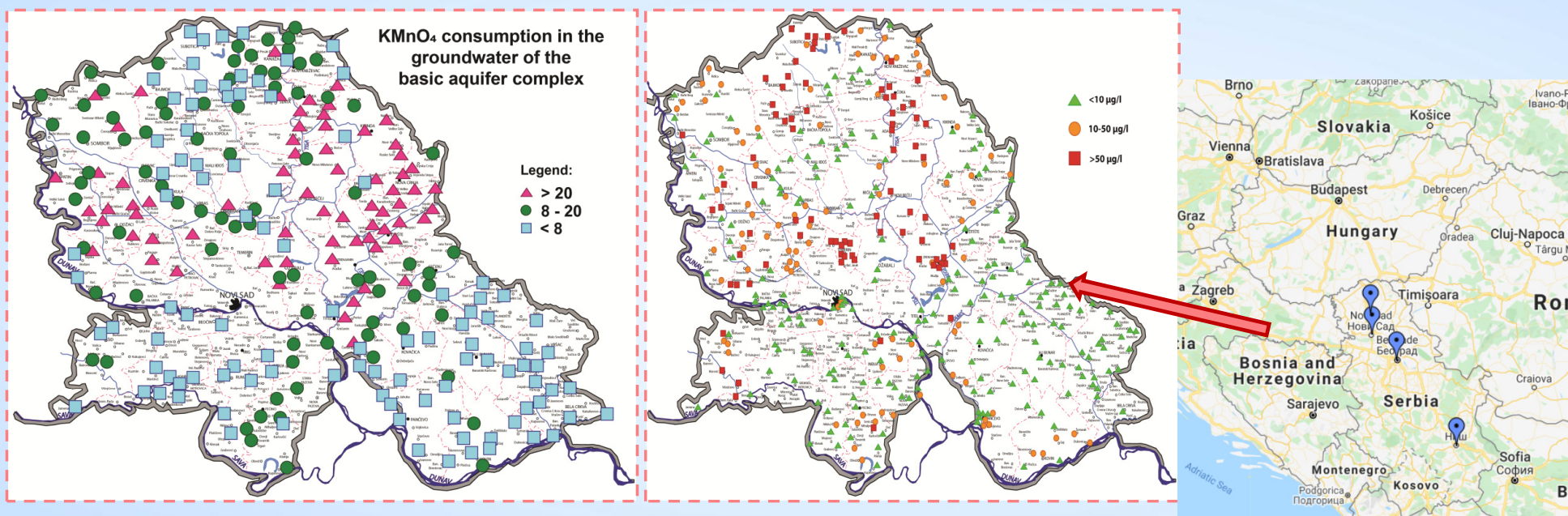
# Naša iskustva: Kompozit $TiO_2$ /MNp



# Primer primene $TiO_2$ obložen nanočesticima magnetita

## Voda za piće

Podzemne vode u nekim delovima Vojvodine sadrže As i NOM geološkog porekla.



Official Gazette APV, No. 1/2010, Strategy of water supply and water protection in Vojvodina



## *Cilj uklanjanje arsena iz vode za piće*



Sinteza  $\text{TiO}_2$  koji je obložen nanočesticama magnetita

Da se ispita mogućnost uklanjanja arsena primenom modifikovanog  $\text{TiO}_2$



# Karakterizacija adsorbenta

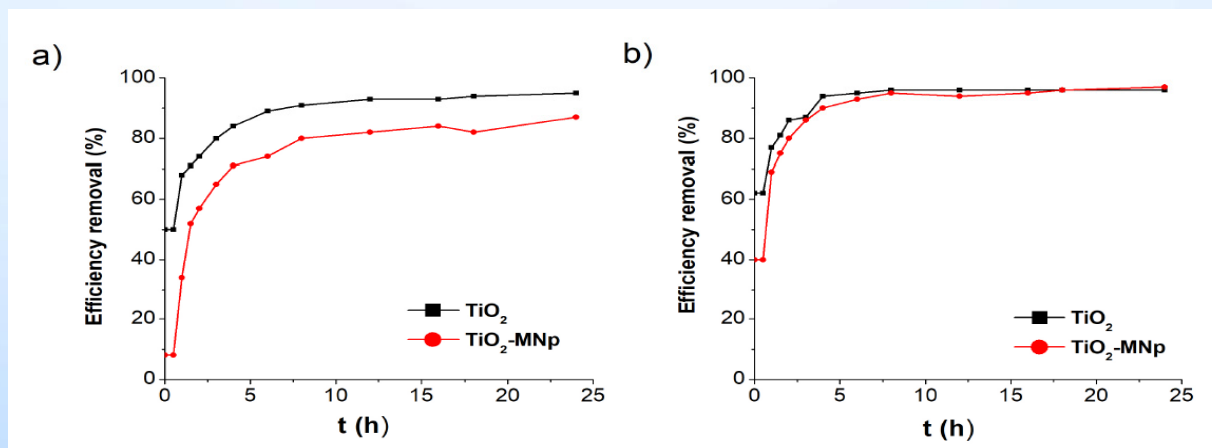
Adsorbent	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Micropore (cm <sup>3</sup> /g)	Mesopore (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore size (nm)	Point of zero charge (pHpzc)
TiO <sub>2</sub>	54.6 ↓	0.0212 ↓	0.958 ↑	35.1 ↑	6.3 ↑
TiO <sub>2</sub> -MNp	56.6 ↓	0.0224 ↓	0.483 ↑	17.1 ↑	5.2 ↑



# Parametri kinetike adsorpcije arsena na $\text{TiO}_2$ i $\text{TiO}_2\text{-MNp}$

Models	Parameters	$\text{TiO}_2$		$\text{TiO}_2\text{-MNp}$	
		As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
Pseudo-first order	$k_1$ (1/h)	1.27	1.49	1.54	1.50
	$q_e$ (mg/g)	1.70	1.83	1.49	1.12
	$R^2$	0.958	0.976	0.968	0.978
Pseudo-second order	$k_2$ (g/mg h)	2.09	3.46	0.673	1.78
	$q_e$ (mg/g)	1.82	1.57	1.59	1.62
	$q_{e\text{exp}}$ (mg/g)	1.85	1.36	1.66	1.56
	$R^2$	0.996	0.996	0.972	0.989

Efikasnost uklanjanja  
a) As(III) i b) As(V)



# Predloženi mehanizam

<b>Inner sphere surface complex</b>	<b>Arsenite (As(III))</b>	
	$\text{  -MeOH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 \rightarrow \text{  -H}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Monodentate complex
	$\text{  -2MeOH} + \text{H}_3\text{AsO}_3 \rightarrow \text{  -HAsO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Bidentate complex
	<b>Arsenate (As(V))</b>	
	$\text{  -MeOH} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightarrow \text{  -HAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	Monodentate complex
	$\text{  -MeOH} + \text{HAsO}_4^{2-} \rightarrow \text{  -AsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	
	$\text{  -2MeOH} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightarrow \text{  -HAsO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	Bidentate complex
	$\text{  -2MeOH} + \text{HAsO}_4^{2-} \rightarrow \text{  -AsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	

Me=Ti ili Fe





## Umesto zaključka



- $\text{TiO}_2$  je dominantan poluprovodnik u primeni fotokatalize zbog:
- niske cene,
- hemijske stabilnosti i
- otpornosti na fotokoroziju
- Heterogena fotokataliza u prisustvu  $\text{TiO}_2$  se pokazala efikasna u razgradnji različitih polutanata u vodenoj sredini kao što su: pesticidi, boje, aktivne komponente farmaceutskih preparata, halogena aromatična jedinjenja, polimeri, cijanidi, teški metali.
- u razgradnji patogenih mikroorganizama kao što su: bakterije, plesni i virusi



# Katedra za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine

