Pogłębione utlenianie związków powierzchniowo czynnych w ściekach

Bożena Czech – Zakład Chemii Środowiskowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, **66,** 12, 1314-1325

Wprowadzenie

Związki powierzchniowo czynne są powszechnie wykorzystywane w gospodarstwach domowych jako detergenty lub środki ochrony osobistej. Ich specyficzne właściwości sprawiają, że są one często stosowane także w przemyśle przy produkcji pestycydów, farmaceutyków, w przemyśle odzieżowym i tekstylnym oraz w wielu innych dziedzinach. Dlatego związki te stanowią powszechne w ściekach zanieczyszczenia. W zależności od zastosowanych badań lub użytych testów toksyczności stwierdzono, że związki powierzchniowo czynne niejonowe (w dawkach śmiertelnych: 0,0025 – 300 mg/dm^3) charakteryzują się większą toksycznością niż pozostałe surfaktanty (anionowe: 0,3 – 200 mg/dm^3) [1]. Niektóre surfaktanty mogą być z powodzeniem zastosowane do remediacji gleby z wykorzystaniem technik przemywania lub przemywania gleby z jednoczesnym oczyszczaniem przy użyciu surfaktantów; zadaniem surfaktantu jest tu zwiększenie rozpuszczalności zanieczyszczeń hydrofobowych w glebie [2]. Do badań wybrano Triton X-100 (TX), jako jeden z przedstawicieli powszechnie stosowanych w przemyśle surfaktantów niejonowych typu polietoksylowanych alkilofenyli. Związki alkilofenylowe podejrzewane są o działanie zaburzające wydzielanie wewnętrzne organizmów wodnych [3].

Tradycyjne techniki oczyszczania, stosowane do usuwania związków powierzchniowo czynnych ze ścieków, okazują się niewystarczająco skuteczne w przypadku związków trudno ulegających biodegradacji. Zaobserwowano również, że usuwanie surfaktantów z wód wymaga zwykle dłuższych okresów aklimatyzacji osadu czynnego i z reguły nie jest całkowite [1]. W ostatnich latach na znaczeniu zyskały Zaawansowane Procesy Utleniania (*Advanced Oxidation Processes*, AOP) [4,5], jako obiecująca technika oczyszczania — ze względu na możliwość mineralizacji uporczywych zanieczyszczeń wód, powietrza i gleby do CO_2, H_2O i małych ilości prostych związków nieorganicznych. Fotokataliza heterogeniczna, jako jedna z wielu procesów z grupy AOP, jest wydajną i ekonomiczną metodą usuwania niebezpiecznych zanieczyszczeń. W procesach oczyszczania z zastosowaniem fotokatalizy możliwe jest uzyskanie mineralizacji niemal wszystkich związków organicznych, przy zastosowaniu tlenu atmosferycznego w warunkach temperatury i ciśnienia otoczenia [6]. Z danych uzyskanych w badaniach [7, 8] wynika, że metoda ta może być z powodzeniem wykorzystana do usuwania surfaktantów ze ścieków.

Spośród wielu przetestowanych półprzewodników, TiO_2 wydaje się najbardziej przydatny, zarówno do badań podstawowych, jak i zastosowań praktycznych, gdyż jest chemicznie i biologicznie bierny, fotostabilny, nietoksyczny, łatwo dostępny, tani i charakteryzuje się wysoką siłą utleniającą [4]. Szczegółowy mechanizm fotokatalizy na powierzchni TiO_2 jest znany i obejmuje tworzenie par elektron-dziura o dużej energii oraz ich reakcje z zaadsorbowanymi na powierzchni związkami organicznymi lub tlenem, w wyniku których generowane są rodniki •OH. Rodniki •OH mogą powstawać także w wyniku reakcji fotowygenerowanych dziur elektronowych z jonami hydroksylowymi lub cząsteczkami wody zaadsorbowanymi na powierzchni TiO_2 [2,9]. Rodniki te reagują szybko i nieselektywnie z niemal wszystkimi związkami organicznymi, prowadząc do ich mineralizacji.

Większość badań fotokatalitycznych usuwania zanieczyszczeń z wód lub ścieków dotyczy stosowania TiO_2 w postaci zawiesiny. Recykling i odzysk nanocząstek po procesie jest jednak problematyczny i kosztowny, co stanowi podstawową wadę stosowania systemów zawiesinowych. Dlatego badania obejmują obecnie przygotowanie układów z immobilizowanym TiO_2, np. na piankach Al_2O_3, albo tworzenie struktur sferycznych TiO_2 lub konstruowanie reaktorów z immobilizowaną fazą aktywną [10,11].

W badaniach [12] stwierdzono, że przy wstępnej adsorpcji reagentów, na powierzchni TiO_2 w czasie reakcji fotokatalitycznej proces transferu elektronów jest bardziej wydajny. Dlatego zastosowanie nośnikowanych katalizatorów porowatych posiadających dużą powierzchnię aktywną, powinno zwiększyć wydajność procesu oczyszczania, gdyż poza łatwiejszym usuwaniem po procesie, zapewniają one wysoką gęstość miejsc aktywnych dla reakcji fotokatalitycznej i umożliwiają lepsze wykorzystanie światła z powodu jego odbicia i rozpraszania w porach [6]. Do testów wytypowano TiO_2 naniesiony na powszechnie stosowany i badany w katalizie nośnik Al_2O_3.

Kolejnym kierunkiem rozwijanych obecnie badań jest domieszkowanie fotokatalizatorów jonami metali przejściowych, co ma zwiększać odpowiedź na światło widma słonecznego w kierunku fal o długości powyżej 380 nm, a także zwiększać aktywność fotokatalityczną poprzez wprowadzanie defektów w sieci krystalicznej TiO_2 i zmniejszając tym samym rekombinację par e^-/h^+. Efekt domieszkowania nie jest jednoznaczny; obserwuje się także spadek aktywności, spowodowany prawdopodobnie zwiększeniem szybkości rekombinacji fotowygenerowanych par e^-/h^+ [11-12]. Wyniki domieszkowania katalizatorów zależą od rodzaju stosowanej domieszki, jej ilości oraz usuwanego związku. Wydajność procesów fotokatalitycznych można także zwiększyć poprzez zastosowanie dodatkowych akceptorów elektronów, tj. H_2O_2 czy O_3 [9].

W badaniach fotokatalitycznego utleniania zastosowano ścieki modelowe. Przygotowano wodne roztwory surfaktantów: TX i mieszaninę surfaktantów, w postaci komercyjnie dostępnego płynu do mycia naczyń (zawierającego surfaktanty 5-15% anionowe, <5% niejonowe i <5% amfoteryczne i dodatki). Głównym celem tych badań było określenie aktywności katalitycznej fotokatalizatorów opartych na TiO_2/Al_2O_3 i modyfikowanych dodatkiem Cu lub Zn w usuwaniu zanieczyszczeń modelowych ze ścieków. Skuteczność mierzona była w następujących konfiguracjach: $TiO_2/UV/O_2$ i $TiO_2/UV/O_2/H_2O_2$. Celem badań było też określenie wpływu metody preparatyki katalizatorów: Klasycznej Impregnacji (*Classical Impregnation Method*, CIM) [13] i Podwójnej Impregnacji (*Double Impregnation Method*, DIM) [14] na aktywność fotokatalityczną badanych katalizatorów. Metoda DIM obejmuje 2 etapy: pierwszym jest impregnacja nieorganicznego nośnika czynnikiem kompleksującym, głownie solą disodową kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), a drugim – po wysuszeniu, impregnacja roztworem właściwej soli zawierającej jony metalu. W wyniku tego nośnik jest wstępnie modyfikowany przez EDTA. Zastosowanie EDTA umożliwia otrzymywanie katalizatorów metalicznych o dużej dyspersji, ze stosunkowo dużą zawartością

metalu [15]. Wcześniejsze badania [16] FT-IR/PAS zaadsorbowanego EDTA na Al_2O_3 i TiO_2/Al_2O_3 w tych samych warunkach wskazały, że pH_{pzc} TiO_2/Al_2O_3 (3,57) wywiera duży wpływ na właściwości adsorpcyjne i utworzone formy powierzchniowe nośnika. Adsorpcja soli disodowej EDTA (pH_{pzc}=4,71), choć zahamowana, gdyż na powierzchni nośnika dominują grupy –OH i $–O^-$ ($pH>pH_{pzc}$), jednak opisywana jest za pomocą różnych oddziaływań (wiązania wodorowe bądź oddziaływania elektrostatyczne) w zależności od pH roztworu impregnacyjnego, który wpływa na rozmieszczenie na powierzchni nośnika grup hydroksylowych [17].

Eksperyment

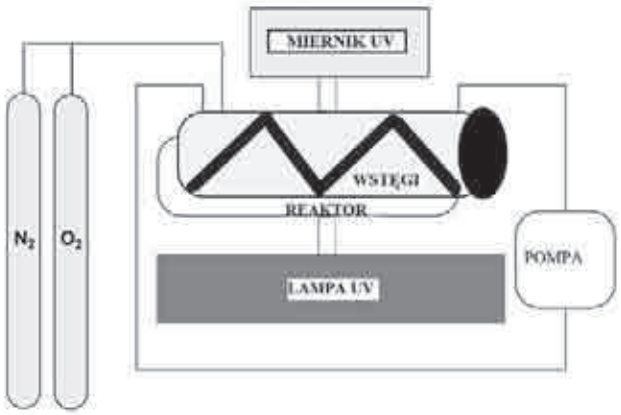
Preparatyka katalizatorów

Wszystkie stosowane odczynniki były czystości analitycznej i użyto je bez dalszego oczyszczania. Do badań wybrano modyfikowane katalizatory TiO_2 naniesione na nośnik $\gamma–Al_2O_3$ (INS Puławy). Nośnik w formie kulek, o średnicy ok. 3 mm i powierzchni BET 150 m^2/g, impregnowano w roztworze $TiCl_4$ (Sigma-Aldrich) rozpuszczonego w wodnym roztworze stężonego kwasu chlorowodorowego przez 10 minut w temperaturze pokojowej. Po impregnacji nośnika próbka była suszona w 388K przez 2 godziny i kalcynowana w 873K przez 3 godziny. Stosowanie $TiCl_4$ związane jest z obecnością jonów Cl^- na powierzchni katalizatora, stąd też katalizatory były odmywane wodą do zaniku reakcji Cl^- z $AgNO_3$.

CIM przeprowadzono następująco: otrzymany TiO_2/Al_2O_3 był impregnowany 5% wag. wodnym roztworem azotanów: $Zn(NO_3)_2$ bądź $Cu(NO_3)_2$ (POCh, Gliwice) (próbki CIM-Zn i CIM-Cu odpowiednio). Ilość soli określono w przeliczeniu na czysty metal. Proces impregnacji trwał 9 min. W przypadku DIM, nośnik TiO_2/Al_2O_3 początkowo impregnowano 0,1M wodnym roztworem EDTA (POCh Gliwice) w 343K przez 30 minut. W drugim etapie nośnik z zaadsorbowanym EDTA impregnowano 5% wag. roztworem soli Cu lub Zn przez 9 min. (próbki DIM-Cu i DIM-Zn odpowiednio). Po wysuszeniu wszystkie prekursory katalizatorów kalcynowano w 873K przez 3 godziny.

Fotoreaktor i testy fotokatalityczne

Pomiary fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych w ściekach prowadzono w reaktorze wstęgowym własnej konstrukcji [18]. Reaktor (Rys. 1), w postaci 2 rur, umieszczony jest nad lampą UV (254 nm, 50 Hz), emitującą światło o intensywności 1,56-2,09 mW/cm^2, i wyposażony w miernik emitowanego przez lampę promieniowania UV – Radiometer VLX254 (Vilber Lourmat, 254 nm). Zastosowane źródło emituje światło z zakresu UV (ponad 95%). Wstęgi stanowią podstawowy element mieszający i zapewniają przeciw-prądowy kontakt reagentów. Do reaktora podawana była mieszanina tlenu (3 dm^3/godz.) i azotu (37 dm^3/godz.), gdyż tlen odgrywa kluczową rolę w procesach fotokatalizy na TiO_2 i stanowi czynnik regulujący szybkość procesu [9].



Rys. 1. Schemat reaktora wstęgowego

Jako modelowe związki zanieczyszczające wybrano Triton X-100 (POCH Gliwice) i komercyjnie dostępny płyn do mycia naczyń („Ludwik", Inco Veritas). Przygotowane roztwory charakteryzowały się wartością parametru ChZT ok. 3000 mgO_2/dm^3, co odpowiada stężeniu TX $22,6 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3. Płyn do mycia naczyń zawiera surfaktanty: 5-15% anionowych, <5% niejonowych i <5% amfoterycznych oraz wiele dodatków (oksyetylenowane alkohole tłuszczowe, tlenki amin, EDTA, kwas octowy, glikol polietylenowy, 2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol i związki nieorganiczne). Próbka ścieku podawana była do reaktora z szybkością 1,3 dm^3/godz., w środku umieszczone zostało 20 g katalizatora (tj. ok. 8 g/dm^3). Zastosowano także dodatek utleniacza H_2O_2 (0,01% obj.). Po 115 min., tj. jednym pełnym obiegu w reaktorze, próbka była odbierana i analizowana poprzez określenie ChZT metodą dichromianową [19].

Badania katalizatorów

Powierzchnia całkowita katalizatorów została określona na podstawie pomiarów adsorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu, wykorzystując metodę BET w aparacie próżniowym zapewniającym próżnię przynajmniej $2 \cdot 10^6$ kPa (AUTOSORB-1CMS, Quantachrome Instruments, USA). Skład fazowy katalizatorów został zbadany za pomocą dyfrakcji promieniowania X (XRD) (HZG-4, Carl Zeiss Jena). Do określenia orientacji krystalograficznej próbek zastosowano spektroskopię Ramana (inVia Reflex, Renishaw, UK), a charakterystykę widm absorpcji światła określono na podstawie badań spektroskopii UV-Vis. Morfologię próbek zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Quanta 3D FEG), wyposażonego w detektor EDX, który posłużył do określenia pierwiastkowego składu powierzchniowego. Właściwości fizykochemiczne badanych katalizatorów przedstawiono w Tablicy 1. Aktywność fotokatalityczna katalizatorów została określona w procesie fotokatalitycznego utleniania TX i płynu do mycia naczyń w reaktorze wstęgowym.

Wyniki i dyskusja

Najczęściej badanym fotokatalizatorem jest TiO_2 dostępny komercyjnie jako AEROXIDE® TiO_2 P25, Evonik Degussa GmbH, dawniej Degussa P25 [20] ale stosowanie katalizatorów w postaci proszków stwarza problemy techniczne z ich recyklingiem, obróbką lub odzyskiem po procesie. Katalizatory proszkowe są trudne do badania w reaktorze wstęgowym, gdyż jest to urządzenie typu przepływowego. Dla uniknięcia takich problemów zastosowano katalizatory nośnikowane. Nie dokonano zatem porównania uzyskanych wyników z komercyjnym fotokatalizatorem, gdyż wyniki uzyskane podczas stosowania proszków fotokatalizatora w zawiesinie z katalizatorów nośnikowych są trudne do bezpośredniego porównania.

Wyniki badań charakterystyki fotokatalizatorów

Właściwości fizykochemiczne

Zastosowane metody preparatyki pozwalają na wprowadzenie podobnej ilości domieszek – 2,5-2,8% wag., niezależnie od typu impregnacji (Tab. 1). Zastosowanie Metody Podwójnej Impregnacji do otrzymywania modyfikowanych katalizatorów TiO_2/Al_2O_3 nie spowodowało zwiększenia zawartości domieszek, w porównaniu do katalizatorów otrzymanych za pomocą CIM. Niemniej jednak, rozkład domieszek nieznacznie się różni dla układów otrzymanych za pomocą CIM, a DIM. Zastosowanie bardziej skomplikowanej Metody Podwójnej Impregnacji nie przyczyniło się do uzyskania układów o większej aktywności usuwania związków powierzchniowo czynnych ze ścieków.

Pętle histerezy typu H_2 na izotermach adsorpcji–desorpcji (niepokazane) potwierdziły, że stosowane materiały są typu mezoporowatego. Zaobserwowany wzrost na gałęzi adsorpcyjnej, przy stosunkowo

wysokim ciśnieniu (P/P0 > 0,5), powiązany jest z jednolitym rozkładem wielkości porów [21]. Średnia wielkość średnicy porów, podobna dla wszystkich materiałów (10 11 nm), jest również typowa dla mezoporów. Niewielki wzrost wielkości średnicy porów fotokatalizatorów, otrzymanych za pomocą CIM, może wskazywać na fakt, że w czasie DIM EDTA modyfikuje właściwości adsorpcyjne TiO_2/Al_2O_3 zwiększając dyspersję Cu czy Zn.

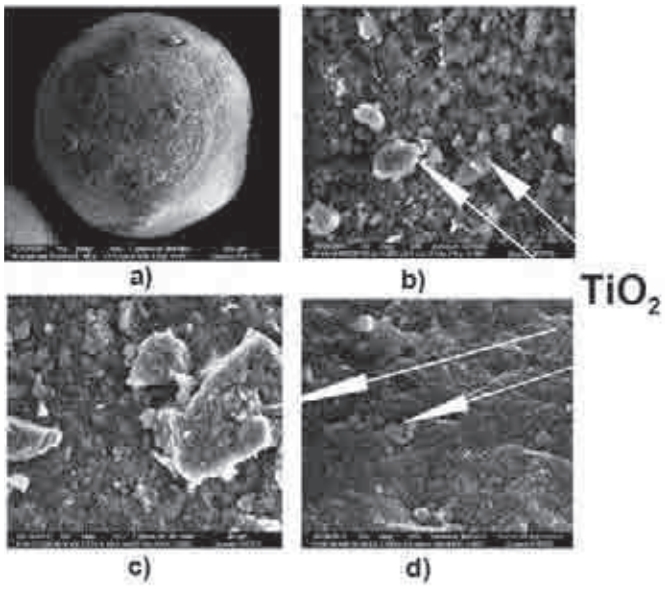
Tablica 1.

Właściwości fizykochemiczne badanych fotokatalizatorów

Katalizator	Zawartość Ti % wag.	Zawartość domieszki % wag.	Powierzchnia ogólna S_{BET} m^2/g	Średnia wielkość porów nm	Całkowita objętość porów cm^3/g
Al_2O_3	-	-	150,66	8,43	0,336
TiO_2/Al_2O_3	2,69	-	149,80	9,62	0,377
CIM-Cu	2,62	3,13	128,47	11,07	0,367
DIM-Cu	2,70	3,01	129,34	10,88	0,369
CIM-Zn	2,34	2,75	124,53	11,15	0,360
DIM-Zn	2,83	2,71	130,31	10,07	0,337

Wyniki badań SEM i SEM-EDX

Do zbadania morfologii powierzchni badanych układów katalitycznych zastosowano SEM i SEM-EDX. Szorstkość powierzchni kulek TiO_2/Al_2O_3 (Rys. 2 a, b) jest wystarczająca, by zapewnić kontakt zanieczyszczeń z powierzchnią fotokatalizatora. Ze względu na fakt, że wyniki uzyskane dla układów modyfikowanych Zn i Cu są podobne; przedstawione zostaną rezultaty modyfikacji dodatkiem Zn.



Rys. 2. Zdjęcia SEM badanych fotokatalizatorów: a) kulka TiO_2/Al_2O_3, powiększenie 95x; b) powierzchnia TiO_2/Al_2O_3; c) powierzchnia CIM-Zn, d) powierzchnia DIM-Zn. Strzałki wskazują na TiO_2

W obrazie SEM (Rys. 2 b-d) widoczne są jasne rejony. Skład powierzchniowy tych punktów na wszystkich przebadanych katalizatorach wskazuje, że utworzone zostały większe kryształy, o zawartości co najmniej 43% wag. Ti, w porównaniu do rejonów ciemniejszych, zawierających 2-4,5% wag. Ti (Tab. 2). TiO_2 wykazuje tendencję do aglomeracji na powierzchni kulek Al_2O_3. Kryształy te widoczne są jako struktury sferyczne czy owalne, a powierzchnia fotokatalizatora pełna jest porów i pustych przestrzeni. Ciemne rejony w obrazie SEM związane są z występowaniem Al_2O_3 i składają się z Al, ok. 52-56% wag. i O 36-39% wag.

Tablica 2.

Skład powierzchniowy zgodnie z badaniami SEM-EDX

Katalizator	Pierwiastek	Skład powierzchniowy zgodnie z badaniami SEM-EDX % wag.	
		Jasny region	Ciemny region
TiO_2/Al_2O_3	O	27,83	39,06
	Al	9,84	55,79
	Ti	59,92	2,33
CIM-Zn	O	22,92	36,05
	Al	12,28	52,1
	Ti	61,12	4,51
	Zn	1,37	2,9
DIM-Zn	O	30,49	38,72
	Al	16,63	52,59
	Ti	49,39	4,15
	Zn	1,57	2,53

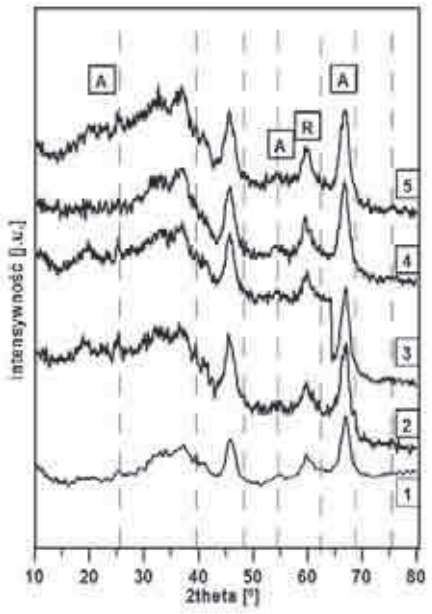
Rozmieszczenie domieszek, w wyniku modyfikacji wcześniej przygotowanego TiO_2/Al_2O_3, jest podobne. Są one obecne w tych samych rejonach powierzchni wszystkich badanych układów. Stwierdzono, że ich zawartość w rejonach jasnych i ciemnych różni się. Domieszki widoczne są głównie w rejonach ciemnych, w stężeniach nawet dwukrotnie większych niż w rejonach jasnych. Wskazuje to na łatwiejszą ich adsorpcję na Al_2O_3 niż TiO_2.

Zastosowanie DIM spowodowało zmiany struktury powierzchni, co widać szczególnie dla Zn-TiO_2/Al_2O_3. Jednym z elementów widocznych w obrazach SEM (Rys. 2 c, d) jest mniejsza szorstkość. Ilość Ti na powierzchni fotokatalizatora modyfikowanego Zn zmieniła się znacząco, z początkowej 59% wag. do 49% wag. Spowodowane jest to zapewne powstawaniem klasterów i Ti jest przenoszony do głębszych warstw powierzchni, a domieszki Zn lub Cu są obecne na powierzchni Al_2O_3. Widoczne są także duże kryształy TiO_2. Porównanie składu powierzchniowego Zn-TiO_2/Al_2O_3 wskazuje, że bardziej wydajnym układem powinien być CIM-Zn, gdyż posiada większą zawartość Ti i Zn; założenie to zostało potwierdzone w trakcie testów katalitycznych.

Badania XRD

Sygnał w widmie XRD o największej intensywności zaobserwowany przy 2Θ=66,89 (Rys. 3) pochodzi od nośnika Al2O3 (JCPD 01-1303). Wszystkie widma XRD badanych układów są podobne, co może wskazywać na dyspersję metalu lub zakrywanie sygnału przez nośnik. W widmie XRD obecne są piki przy 2Θ równym 25,2; 37,9; 48,3; 53,8; 62,7 i 68,9 co, zgodnie z bazą JCPD 21-1272, wskazuje na występowanie struktury anatazu (płaszczyzny 1 0 1; 1 0 3; 2 0 0; 1 0 5; 2 1 3 i 1 1 6 odpowiednio).

Analiza widm XRD wykazała, że zgodnie z bazą JCPD, w widmach obecne są piki odpowiadające za występowanie Cu w postaci CuO, a Zn jako ZnO. Widoczne są także mieszane struktury glinanowo-tytanowe.



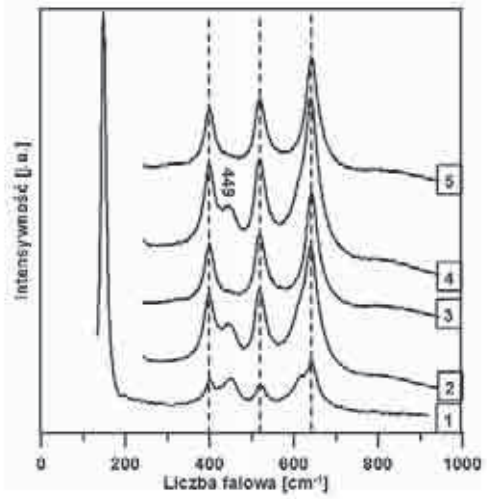
Rys. 3. Widma XRD badanego nośnika i katalizatorów: A; linie przerywane – anataz; R- rutyl; 1 – TiO_2/Al_2O_3; 2 – CIM-Cu; 3 – DIM-Cu; 4-CIM-Zn; 5 – DIM-Zn.

Wyniki badań spektroskopii Ramana

Wszystkie badane układy poddano analizie za pomocą spektroskopii Ramana, a widma przedstawiono na Rysunku 4. Widma wyglądają podobnie. Występowanie charakterystycznych pasm Ramana może być powiązane z występowaniem pojedynczych kryształów anatazu (najważniejsze zaznaczono na Rys. 4 liniami przerywanymi): 639 cm^{-1} (E_g), 519 (B_{1g}), 513 (A_{1g}), 399 (B_{1g}), 197 (E_g), i ~144 (E_g). Intensywność pasm przy 449 cm^{-1} A_{1g} i 610 cm^{-1} E_g zmalała podczas kolejnej impregnacji i kalcynacji. Niewielkie zmiany w położeniu pików, szerokości linii czy kształtu *Eg* pasm ramanowskich w anatazie (np. w kierunku 150 cm^{-1}, 192 cm^{-1}, 651 cm^{-1}), może wynikać z uwięzienia fotonów, odkształceń, niejednorodności rozkładu wielkości, defektów lub niestechiometrii [22].

W widmie nie są widoczne pasma charakterystyczne dla CuO czy ZnO (388 cm^{-1}, 430 cm^{-1}, 461 cm^{-1}, 498 cm^{-1}). Silny sygnał uzyskany od anatazu (Rys. 4) wskazuje, że Zn i Cu są włączone w struktury glinanowe czy glinianowo-tytanowe. Pasma te są najprawdopodobniej ukryte i zasłonięte, dlatego konieczna była ich dekonwolucja.

Dekonwolucja pików przeprowadzona została za pomocą programu Peak Fit (wersja 4.12). W widmie Ramana zaobserwowano występowanie pików: CIM-Zn i CIM-Cu przy 449 cm^{-1}, 597 cm^{-1}, 680 cm^{-1}, DIM przy 196 cm^{-1}oraz 386 cm^{-1}.

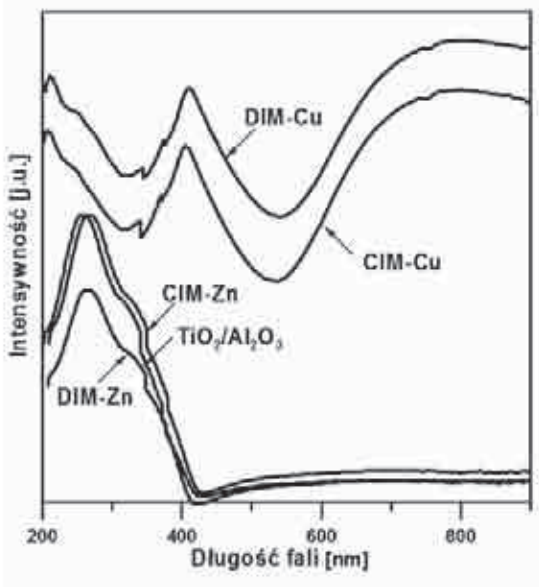


Rys. 4. Widma Ramana badanych fotokatalizatorów: linia przerywana- pasma charakterystyczne dla anatazu; 1 – TiO_2/Al_2O_3; 2 – CIM-Cu; 3 – DIM-Cu; 4-CIM-Zn; 5 – DIM-Zn

Wyniki badań spektroskopowych Ramana potwierdziły dane uzyskane z badań SEM/EDX. Powierzchnia badanych katalizatorów wygląda podobnie. Obecne są na niej aglomeraty TiO_2, a domieszki są wprowadzane lub zaadsorbowane na Al_2O_3 tworząc mieszane tlenki tlenek glinu-domieszka.

Wyniki badań spektroskopii UV–Vis

Na Rysunku 5 przedstawiono absorbancję badanych fotokatalizatorów w zakresie UV-Vis. Pasmo absorpcji TiO_2/Al_2O_3 i Zn- TiO_2/Al_2O_3 zlokalizowane jest w zakresie UV przy długości fali 200–400 nm. Modyfikacja TiO_2/Al_2O_3 za pomocą Zn i DIM spowodowała zmniejszenie intensywności maksimum absorpcji w zakresie UV. Zwiększoną odpowiedź w kierunku światła widzialnego badanych katalizatorów uzyskano dla układów TiO_2/Al_2O_3 modyfikowanych dodatkiem Cu i przesuniętą w kierunku fal dłuższych (*red shift*), w porównaniu z układami niemodyfikowanymi. Układy te są aktywowane naświetlaniem światłem o długości fali 420nm i ponad 650nm.



Rys. 5. Widma UV-Vis badanych katalizatorów

Aktywność w kierunku światła widzialnego układów modyfikowanych Cu; jednak nie wywiera znaczącego efektu na usuwanie badanych zanieczyszczeń, gdyż lampa zastosowana emituje głownie światło w zakresie UV (95%).

Aktywność katalityczna

Aktywność fotokatalizatorów została określona w procesie usuwania TX i płynu do mycia naczyń. Do określenia konwersji zastosowano zależność c/c_o, gdzie c_o oznacza początkowe ChZT surfaktantu, a *c* ChZT mieszaniny, która nie przereagowała podczas procesu.

Wszystkie badane katalizatory umożliwiają znaczące zmniejszenie ChZT ścieków zawierających TX i płyn do mycia naczyń ze ścieków, przynajmniej o 80% (Rys. 6 a, b). Fotoutlenianie TX na wszystkich układach przebiegało z dużą wydajnością; zaobserwowano co najmniej 90% zmniejszenie wartości parametru ChZT. Najlepsze wyniki uzyskano stosując TiO_2/Al_2O_3. Modyfikowanie fotokatalizatorów zahamowało fotoutlenianie badanych zanieczyszczeń – dodatek Zn do fotokatalizatora tylko nieznacznie wpłynął na skuteczność usuwania TX, a wyniki uzyskane z zastosowaniem CIM-Zn były zbliżone do zaobserwowanych na TiO_2/Al_2O_3. Może to sugerować, że fotousuwanie TX przebiega głównie na TiO_2. Cu-TiO_2/Al_2O_3 wykazywał tę samą aktywność, niezależnie od zastosowanej metody preparatyki. Aktywność układów TiO_2 modyfikowanych dodatkiem Cu jest jednak mocno związana z ilością domieszki, przy której Cu skutecznie hamuje rekombinację fotoindukowanych nośników ładunku. Widoczny spadek skuteczności usuwania TX może być więc spowodowany

nadmiarem Cu w stosunku do TiO_2. Stwierdzono [23], że zbyt duża zawartość Cu w fotokatalizatorze powoduje nadmierne powstawanie wakancji tlenowych, a Cu staje się centrem rekombinacji fotoindukowanych e–/h+. Możliwe jest też pokrycie powierzchni TiO_2 za pomocą Cu.

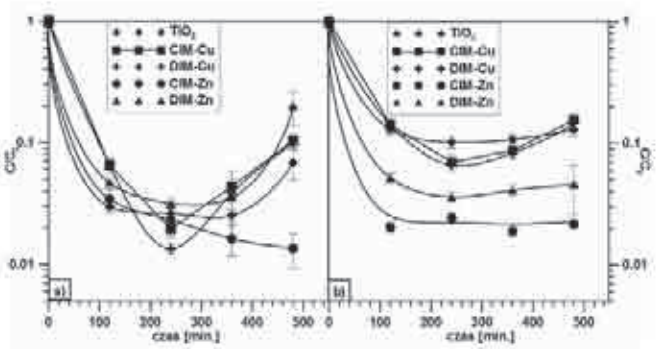
Podczas usuwania TX nie zaobserwowano efektu synergetycznego dwóch półprzewodników ZnO i TiO_2. Efekt ten może być jednak widoczny w czasie usuwania bardziej skomplikowanych zanieczyszczeń, tj. płyn do mycia naczyń (Rys. 6 b). Lepsze oczyszczenie ścieku zawierającego płyn (większą redukcję parametru ChZT) zaobserwowano stosując CIM-Zn niż układ przygotowany za pomocą DIM, co może sugerować, że różne miejsca aktywne uczestniczą w tym procesie albo, że TiO_2 uczestniczy w utlenieniu surfaktantów niejonowych, a domieszki zwiększają fotoutlenianie pozostałych składników płynu, nawet nieorganicznych. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi [24], gdy stosując ZnO-TiO_2 zaobserwowano tylko nieznaczne zwiększenie fotoutlenienia oranżu metylowego. Jednak pogłębienie fotoutleniania o ok. 5-8%, przy zastosowaniu fotokatalizatorów modyfikowanych, w porównaniu z TiO_2/Al_2O_3, nie jest uzasadnione ekonomicznie.

Rys. 6. Wpływ dodatku H_2O_2 podczas usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przy zastosowaniu modyfikowanych fotokatalizatorów TiO_2/Al_2O_3: UV – naświetlanie UV, UV+H_2O_2 – dodatek H_2O_2 podczas naświetlania UV; a) TX; b) płyn do mycia naczyń

Podobne wyniki fotoutleniania badanych zanieczyszczeń uzyskane na Cu-TiO_2/Al_2O_3, przygotowanych za pomocą zarówno CIM, jak i DIM, choć generalnie gorsze od uzyskanych na TiO_2/Al_2O_3, wskazują, że zarówno w przypadku tego fotokatalizatora jak i naświetlania UV, nie ma znaczenia rodzaj stosowanej metody impregnacji. Uzyskane dane nie wykluczają zwiększonej aktywności tych układów w zakresie światła widzialnego.

Efekt utleniania fotokatalitycznego może być polepszony przez dodatek zewnętrznych utleniaczy, tj. H_2O_2, O_3, ale wpływ ten nie jest jednoznaczny i zależy od wielu czynników [9]. H_2O_2 jest jednym z najtańszych utleniaczy o dużej sile utleniającej, rozpuszczalny w wodzie i stabilny termicznie. Jest on łatwy do wykorzystania, a jedynymi produktami jego utlenienia są O_2 i H_2O. Podczas naświetlania UV o długości fali 254 nm następuje fotoliza H_2O_2 na 2 •OH spowodowana słabą absorpcją UV przez H_2O_2. Zbyt duża ilość $H2O_2$ hamuje jednak proces, gdyż nadmiarowy H_2O_2 wychwytuje rodniki hydroksylowe dając rodniki HO_2• o mniejszej sile utleniającej. Podsumowując, naświetlanie inicjuje reakcje rodnikowe a H_2O_2 inicjuje reakcje łańcuchowe biegnące po zakończeniu naświetlania [25].

Wpływ dodatku H_2O_2 był różny, w zależności od rodzaju usuwanego zanieczyszczenia bądź też stosowanego katalizatora (Rys. 6a,b). Generalnie nie zaobserwowano pozytywnego wpływu dodatku H_2O_2 na ubytek ChZT ścieku zwierającego TX. Nie stwierdzono też znaczących zmian w jakości ścieków. Stwierdzono niewielki wzrost wydajności fotoutleniania stosując TiO_2/Al_2O_3 czy DIM-Zn; mały spadek aktywności zaobserwowano podczas stosowania układów Cu-TiO_2/Al_2O_3. W przypadku usuwania płynu do mycia naczyń, H_2O_2 także nie powoduje zwiększenia ubytku ChZT podczas oczyszczania na wszystkich stosowanych fotokatalizatorach modyfikowanych domieszkami; jedynie mały wzrost wydajności stwierdzono na TiO_2/Al_2O_3. Brak wyraźnego efektu pogłębienia oczyszczania związany jest, być może, z faktem, że dodatek H_2O_2 spowodował rozkład bardziej złożonych lub nieutlenianych przez dichromian potasu składników matrycy.



Rys. 7. Usuwanie w funkcji czasu a) TX; b) płyn do mycia naczyń

Podczas usuwania TX i płynu do mycia naczyń, w dłuższym czasie największe zmiany nastąpiły głównie w ciągu 2. pierwszych godzin oczyszczania (Rys. 7 a, b). Wyniki uzyskane na wszystkich układach są podobne. Desorpcja zanieczyszczeń (zaadsorbowanych wcześniej surfaktantów) z powierzchni katalizatora może nieznacznie zmieniać skuteczność badanej reakcji – nieznaczny spadek wydajności zaobserwowano po 4 czy 6 godz. oczyszczania. Wszystkie czynniki wskazują jednak, że zmiany stężenia przy dłuższym oczyszczaniu na poziomie 5-10% powodują, że nie jest ekonomicznie uzasadnione prowadzenie oczyszczania przez czas dłuższy niż 2 godz.

Szybkość reakcji wyrażona jako $dc/dt*m_{cat}$, (gdzie c – stężenie, t – czas oczyszczania, a m_{kat} – masa katalizatora) była najwyższa w czasie 2. pierwszych godzin i potem malała z poziomu $1{,}15\cdot10^{-6}$ mol/g_{kat}·godz. (usuwanie płynu do mycia naczyń na CIM-Zn po 2 godz.), to wartości $9{,}65\cdot10^{-7}$ mol/g_{kat}·godz. (fotoutlenianie TX na TiO_2/Al_2O_3 po 8 godz.). Spadek szybkości reakcji może być związany z mocną adsorpcją związków organicznych [9]. Dodatkowo, intensywność promieniowania UV w badanym zakresie (1,56-2,09 mW/cm^2) zwiększała fotoutlenianie przy wartościach 1,6 do 1,8m W/cm^2 (niepokazane). Spadek intensywności światła UV poniżej 1,6mW/cm^2 może także przyczyniać się do obniżenia aktywności po 6 czy 8 godz. oczyszczania (co jest szczególnie widoczne dla TiO_2/Al_2O_3).

Obserwowany spadek aktywności fotokatalitycznej fotokatalizatorów, modyfikowanych dodatkiem metali przejściowych, może być związany ze wzrostem szybkości rekombinacji e^-/h^+ [12]. Należy podkreślić, że wyniki domieszkowania katalizatorów zależą od rodzaju domieszki, jej ilości oraz usuwanego zanieczyszczenia.

Wnioski

Zgodnie z uzyskanymi danymi można wyciągnąć następujące wnioski:

- do usuwania z wody niejonowych związków powierzchniowo czynnych typu polietoksylowanych alkilofenoli, tj. Triton X-100, mogą być skutecznie stosowane TiO_2/Al_2O_3 jako fotokatalizatory
- TiO_2 ma tendencję do aglomerowania na powierzchni TiO_2/Al_2O_3; modyfikowanie fotkatalizatora Zn lub Cu związane jest z adsorpcją domieszek na Al_2O_3
- bardziej skomplikowana Metoda Podwójnej Impregnacji nie jest ekonomicznie i ekologicznie przydatna do otrzymywania wysoce skutecznych fotokatalizatorów Cu-TiO_2/Al_2O_3 czy Zn-TiO_2/Al_2O_3
- efekt oczyszczania fotokatalitycznego ma układach Cu -TiO_2/Al_2O_3 nie zależy od metody impregnacji

- dodatek H_2O_2 podczas utleniania fotokatalitycznego nie powoduje znaczących zmian w wartościach ChZT badanych ścieków podczas stosowania fotokatalizatorów opartych na TiO_2/Al_2O_3
- nie jest ekonomicznie uzasadnione oczyszczanie dłuższe niż 2 godz.
- najbardziej stabilną aktywnością w czasie charakteryzował się układ CIM-Zn.

Literatura

1. Liwarska-Bizukojc E., Miksch K., Malachowska-Jutsz A., Kalkaj, E.: *Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and nonionic surfactants*. Chemosphere 2005, **58**, 1249.
2. Liu J.W., Han R., Wang H.T., Zhao Y., Chu Z., Wu H.Y.: *Photoassisted degradation of pentachlorophenol in a simulated soil washing system containing nonionic surfactant Triton X-100 with La–B codoped TiO_2 under visible and solar light irradiation*. Appl. Catal. B: Environ. 2011, **103**, 470.
3. Saien J., Ojaghloo Z., Soleymani A.R., Rasoulifard M.H.: *Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate*. Chem. Eng. J. 2011, **167**, 172.
4. Ollis D.F., Pellizzetti E., Serpone N.: *Destruction of water contaminants*. Environ. Sci. Technol. 1991, **25**, 1523.
5. Carp O., Huisman C.L., Reller A.: *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Prog. Solid State Chem. 2004, **32**, 33.
6. Herrmann J.-M.: *Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions*. Appl. Catal. B: Environ. 2010, **99**, 461.
7. Arslan-Alaton, I., Erdinc, E.: *Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry*. Water Res. 2006, **40**, 3409.
8. Fabbri D., Bianco Prevot A., Zelano V, Ginepro M., Pramauro E.: *Removal and degradation of aromatic compounds from a highly polluted site by coupling soil washing with photocatalysis*. Chemosphere 2008, **71**, 59.
9. Friedmann D., Mendive C., Bahnemann D.: *TiO_2 for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis*. Appl. Catal. B: Environ. 2010, **99**, 398.
10. Vargová M., Plesch G., Vogt U.F., Zahoran M., Gorbár M., Jesenák K.: *TiO_2 thick films supported on reticulated macroporous Al_2O_3 foams and their photoactivity in phenol mineralization*. Appl. Surf. Sci. 2011, **257**, 4678.
11. Song C., Wang D., Xu Y., Hu Z.: *Preparation of Ag-TiO_2 hollow structures with enhanced photocatalytic activity*. Mat. Lett. 2011, **65**, 908.
12. Popa M., Macovei D., Indrea E., Mercioniu I., Popescu I.C., Danciu V.: *Synthesis and structural characteristics of nitrogen doped TiO_2 aerogels*. Micropor. Mesopor. Mat. 2010, **80**, 132.
13. Gates B.C.: Supported *Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis*. Chem. Rev. 1995, **95**, 511.
14. Barcicki J., Nazimek D., Grzegorczyk W., Borowiecki T., Frąk R., Pielach M.: A new preparation technique of catalysts characterized by small metal crystallites. React. Kinet. Catal. Lett. 1981, 17, 169.
15. Ryczkowski J., Borowiecki T.: *Double impregnation-application of a preparation method for well dispersed and high metal loading Ni/$\gamma-Al_2O_3$ catalysts*. React. Kinet. Catal. Lett. 1993, **49**, 127.
16. Pasieczna-Patkowska S., Czech B., Ryczkowski J., Patkowski J.: *Removal of recalcitrant pollutants from wastewater.* Appl. Surf. Sci. 2010, **256**, 5434.
17. Ryczkowski J., Vibr. Spectrosc. 2007, **43,** 203.
18. Czech B., Cwikla – Bundyra W.: *Band reactor for toxic and recalcitrant water contaminants*. Pol. J. Chem. Tech. 2007, **9**, 18.
19. Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W., (Eds.): *Water analysis*. Springer-Verlag, Berlin 1988.
20. Rengifo-Herrera J.A., Kiwi J., Pulgarin C.: *N, S co-doped and N-doped Degussa P-25 powders with visible light response prepared by mechanical mixing of thiourea and urea. Reactivity towards E. coli inactivation and phenol oxidation*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2009, **205**, 109.
21. Onsuratoom S., Puangpetch T., Chavadej S., *Comparative investigation of hydrogen production over Ag-, Ni-, and Cu-loaded mesoporous-assembled TiO_2–ZrO_2 mixed oxide nanocrystal photocatalysts*. Chem. Eng. J. 2011, **173**, 667.
22. Šćepanović M.J., Grujić-Brojčin M., Dohčević-Mitrović Z.D., Popović Z.V., *Characterization of Anatase TiO_2 Nanopowder by Variable-Temperature Raman Spectroscopy*, Sci. Sinter. 2009, **41**, 67.
23. Carvalho H.W.P., Batista A.P.L., Hammer P., Ramalho T.C., *Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO_2–Cu thin films: Theoretical and experimental study*. J. Hazard. Mat. 2010, **184**, 273.
24. Kim Y., Lee J., Jeong H., Lee Y., Um M.-H., Jeong K.M., Yeo M.-K., Kang M., *Methyl orange removal over Zn-incorporated TiO_2 photo-catalyst.* J. Ind. Eng. Chem. 2008, **14**, 396.
25. Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2004, **162**, 317.

Dr Bożena CZECH ukończyła Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej (UMCS) w Lublinie (2002). Doktorat w zakresie chemii fizycznej otrzymała na UMCS (2006). Zatrudniona od 2008 r. na stanowisku adiunkta w zakładzie Chemii Środowiskowej Wydziału Chemii UMCS. Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego (od 2002), Polskiego Klubu Katalizy (od 2002). Jest autorką i współautorką ok. 50. posterów i komunikatów prezentowanych na konferencjach krajowych i światowych oraz artykułów naukowych.

e-mail: bczech@hektor.um.cs.lublin.pl, tel.: 81 537 55 65

Łódzki BioNanoPark będzie współpracował z Bioparkiem w Charleroi

Łódzki BioNanoPark będzie współpracował z belgijskim ośrodkiem biotechnologicznym – Bioparkiem Charleroi Brussels South. BioNanoPark zbudowany w łódzkim Technoparku to jeden z największych w Polsce kompleksów laboratoryjnych dla branży biotechnologicznej.

Prezes łódzkiego Technoparku Andrzej Styczeń uważa, że współpraca z Bioparkiem Charleroi umożliwi BioNanoParkowi czerpanie dobrych wzorców od instytucji, która ma wieloletnie doświadczenie nie tylko w przeprowadzaniu zaawansowanych badań naukowych z zakresu biotechnologii, ale też we wdrażaniu innowacji na rynek. Jego zdaniem dzięki takiej współpracy obydwie instytucje będą mogły poszerzyć swoją ofertę o nowe obszary badań.

Biopark w Charleroi funkcjonuje od 1999 roku. Ukierunkowany jest na biologię molekularną i biotechnologię. W jego skład wchodzą m.in. Centrum Obrazowania Mikroskopowego i Molekularnego, Instytut Biologii i Medycyny Molekularnej oraz Instytut Immunologii Medycznej i Laboratorium Biotechnologii Roślin. Belgijscy naukowcy badają przyczyny powstawania raka, AIDS i cukrzycy.

Przy Bioparku działa też Centrum Badawczo-Naukowe ImmuneHealth, który opracowuje nowe szczepionki ochronne, kampus Universite libre de Bruxelles oraz 15 innowacyjnych firm. Biopark rokrocznie inicjuje kilkadziesiąt procedur patentowych, kształci setki studentów biochemii, biologii molekularnej i komórkowej oraz współpracuje z 40 firmami.

W otwartych przed miesiącem w Łodzi BioNanoParku znajdują się: Laboratorium Biofizyki Molekularnej i Nanotechnologii oraz Laboratorium Biotechnologii Przemysłowej. Trwają przygotowania do przeprowadzenia w nim pierwszych badań dla przemysłu.

Budowa BioNanoParku kosztowała 76 mln zł, z czego 53 mln zł pochodziło z UE. Łódzki Regionalny Parku Naukowo-Technologiczny – Technopark istnieje od 2007 r. Największym jego udziałowcem jest gmina Łódź, a współudziałowcami m.in.: Urząd Marszałkowski, Uniwersytet Łódzki, Politechnika Łódzka oraz Uniwersytet Medyczny.

wybrała *em*

http://www.naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news,392857,lodzki-bionanopark-bedzie-wspolpracowal-z-bioparkiem-w-charleroi.html