

Piotr ZAWADZKI¹, Edyta KUDLEK¹ i Mariusz DUDZIAK¹

WPŁYW RODZAJU FOTOKATALIZATORA I ODCZYNU ROZTWORU NA EFEKTYWNOŚĆ FOTOKATALITYCZNEGO ROZKŁADU BISFENOLU A

INFLUENCE OF THE PHOTOCATALYST TYPE AND PH OF SOLUTION ON PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION EFFICIENCY OF BISPHENOL A

Abstrakt: Przedstawiono badania porównawcze efektywności rozkładu bisfenolu A (BPA) w procesie fotokatalizy, prowadzonym z udziałem komercyjnego ditlenku tytanu (TiO_2) oraz własnych modyfikowanych fotokatalizatorów (kompozytów) otrzymanych na bazie komercyjnego TiO_2 , węgla aktywnego (AC) oraz alkoholu metylowego (C), tj. TiO_2/AC i $\text{C-TiO}_2/\text{AC}$. Określono wpływ początkowej wartości odczynu roztworu modelowego (w zakresie od 4 do 7) na skuteczność adsorpcji oraz rozkładu badanego mikrozanieczyszczenia za pomocą promieniowania ultrafioletowego (UV). Na podstawie przeprowadzonej analizy chromatograficznej HPLC stwierdzono, że stopień usunięcia bisfenolu A był wyższy w przypadku zastosowania modyfikowanych fotokatalizatorów niż dla komercyjnego TiO_2 . Prawdopodobnie było to związane z obecnością węgla aktywnego, który w układzie TiO_2 -AC czy też $\text{C-TiO}_2/\text{AC}$ pełni nie tylko funkcję nośnika fotokatalizatora, ale jest również czynnikiem zwiększającym potencjał adsorpcyjny kompozytu. W oparciu o kinetykę Langmuira-Hinshelwooda (L-H) wyznaczono również parametry kinetyczne przeprowadzonych procesów. Na podstawie obliczonych wartości pseudo-pierwszorzędowych stałych szybkości reakcji udokumentowano, że proces rozkładu bisfenolu A przebiega najintensywniej w pierwszych 15 minutach prowadzenia procesu. Z kolei wartość stałej szybkości reakcji k była wyższa dla modyfikowanych fotokatalizatorów niż dla komercyjnego TiO_2 . Nie zaobserwowano znaczącego wpływu pH roztworu na adsorpcję oraz rozkład BPA w obecności komercyjnego ditlenku tytanu. Natomiast zarówno sorpcja, jak i proces fotokatalizy realizowany przy udziale modyfikowanych fotokatalizatorów zależały od odczynu roztworu. Największy stopień rozkładu bisfenolu A zaobserwowano, naświetlając roztwór o pH 4.

Słowa kluczowe: bisfenol A, fotokataliza, tlenek tytanu(IV), modyfikowane fotokatalizatory, węgiel aktywny, metanol

Wprowadzenie

Wzrastające poziomy stężeń zanieczyszczeń w środowisku wodnym są konsekwencją działalności antropogenicznej, w wyniku której do ekosystemów wodnych, na przykład wraz z nieoczyszczonymi ściekami, transportowane są tak zwane mikrozanieczyszczenia, stanowiące poważne zagrożenie zdrowotne [1]. Wśród związków należących do grupy mikrozanieczyszczeń wymienia się bisfenol A (organiczny związek należący do grupy fenoli) wykorzystywany między innymi w produkcji tworzyw sztucznych. Związek ten badany jest zarówno pod względem toksycznego oddziaływania na organizmy żywe po krótkim czasie ekspozycji (toksyczność ostra) [2], jak i odległych skutków zdrowotnych, takich jak możliwe działanie kancerogenne, teratogenne oraz zaburzające funkcjonowanie układu rozrodczego (toksyczność chroniczna) [3].

Mikrozanieczyszczenia występują w środowisku wodnym w bardzo małych stężeniach (rzędu $[\mu\text{g}/\text{dm}^3]$) i bardzo często nie są usuwane w konwencjonalnych układach

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: mariusz.dudziak@polsl.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 17, Polanica Zdrój, 4-7.10.2017

oczyszczania wody i ścieków. Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne mogą być kumulowane w tkankach organizmów żywych [3]. Alternatywnym rozwiązaniem dla klasycznych układów uzdatniania wód i oczyszczania ścieków są zaawansowane techniki utleniania (AOPs - ang. *Advanced Oxidation Processes*) oparte o reakcje chemiczne z rodnikami wodorotlenowymi (OH^{\bullet}) zachodzące przy współdziałaniu między innymi takich półprzewodników, jak tlenek tytanu(IV) [4].

Tlenek tytanu(IV) jest efektywnym fotokatalizatorem mającym zastosowanie w procesach uzdatniania wód i oczyszczania ścieków. Do zainicjowania reakcji rozkładu mikrozanieczyszczeń konieczne jest zapewnienie energii zdolnej do aktywacji tego półprzewodnika, przy czym najczęściej osiąga się to poprzez stosowanie kosztownych, sztucznych źródeł światła, takich jak promieniowanie ultrafioletowe (UV). Aktualnie poszukiwane są tak zwane fotokatalizatory drugiej generacji, aktywne w świetle widzialnym (Vis). W celu otrzymania materiałów zdolnych do absorpcji promieniowania Vis konieczna jest modyfikacja fotokatalizatorów zwiększająca ich aktywność oraz zdolność do absorpcji promieniowania widzialnego. Inną przyczyną stosowania domieszek (np. węgla pierwiastkowego, węgla aktywnego) jest zwiększenie adsorpcji usuwanych zanieczyszczeń, neutralizacja pośrednich produktów rozkładu oraz lepsza separacja zawiesiny TiO_2 z fazy ciekłej po procesie [5-8].

Celem tej pracy była ocena efektywności rozkładu bisfenolu A w obecności komercyjnego ditlenku tytanu oraz modyfikowanych fotokatalizatorów (kompozytów) otrzymanych na bazie TiO_2 , węgla aktywnego (AC) oraz węgla pierwiastkowego (C).

Materiały i metodyka badań

Przedmiotem badań były roztwory modelowe sporządzone na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem wzorca bisfenolu A (BPA) o czystości 99,0% firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska) o stężeniu $1,0 \text{ mg/dm}^3$. W celu wytworzenia kompozytów wykorzystano komercyjny TiO_2 -P25 (Evonik Degussa GmbH, Niemcy) o powierzchni właściwej $S_{\text{BET}} 50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ i średnim rozmiarze cząstek 21 nm, komercyjny węgiel aktywny CWZ-30 firmy Gryfskand (Gryfino, Polska) o powierzchni właściwej $S_{\text{BET}} = 1134 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz alkohol metylowy o czystości 99,5% firmy Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska).

Wytwarzanie fotokatalizatorów

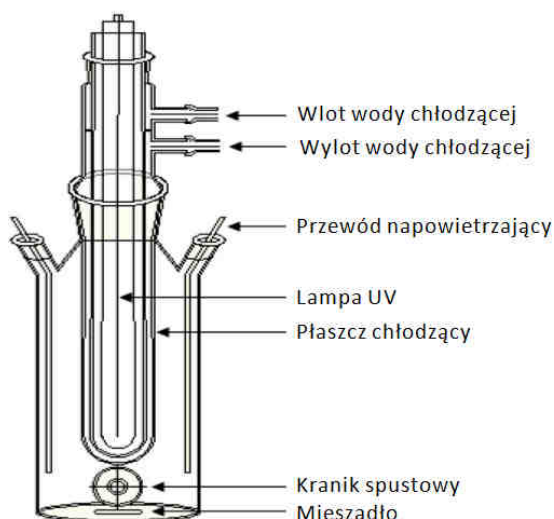
Ocenię poddano trzy rodzaje fotokatalizatorów, tj. komercyjny tlenek tytanu(IV), kompozyt składający się z ditlenku tytanu i węgla aktywnego (TiO_2/AC) oraz kompozyt składający się z metanolu, ditlenku tytanu(IV) i węgla aktywnego ($\text{C-TiO}_2/\text{AC}$).

Wytwarzanie modyfikowanych fotokatalizatorów rozpoczęto od wymieszania w wodzie zdejonizowanej komercyjnego katalizatora TiO_2 -P25 oraz komercyjnego węgla aktywnego w proporcjach 99:1 (w/w). Zawiesinę mieszano przez 15 minut w temperaturze pokojowej, a następnie kalcynowano w piecu elektrycznym w temperaturze 800°C przez 8 godzin. Fotokatalizator ten oznaczono symbolem TiO_2/AC . W celu otrzymania kompozytu oznaczonego $\text{C-TiO}_2/\text{AC}$, a więc modyfikowanego alkoholem metylowym, procedurę powtórzono, przy czym do przygotowanego wcześniej kompozytu TiO_2/AC

wkroplono metanol (1:1, w/v). Fotokatalizator C-TiO₂/AC mieszano przez 30 minut w ciemni, po czym umieszczono go w suszarce w temperaturze 80°C na 6 godzin.

Fotokataliza bisfenolu A

Proces fotokatalizy prowadzono w laboratoryjnym reaktorze firmy Heraeus (objętość 0,7 dm³). Reaktor wyposażono w średniociśnieniową lampę zanurzeniową o mocy 150 W umieszczoną w płaszczu chłodzącym wykonanym ze szkła Duran 50, który pozwala na odcięcie prążków widma promieniowania poniżej < 300 nm. Lampa emitowała zatem promieniowanie w zakresie od 300 do 580 nm. Do fotoreaktora doprowadzano powietrze poprzez pompkę akwarystyczną o wydajności 4 dm³ powietrza na minutę. Schemat reaktora przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnego reaktora porcjowego do prowadzenia procesu fotokatalizy [8]

Fig. 1. Scheme of the photocatalytic batch reactor [8]

W celu oceny skuteczności procesu adsorpcji bisfenolu A źródło promieniowania UV włączano po 15 minutach od wprowadzenia danego fotokatalizatora. Proces ten przebiegał w ciemności. Następnie włączano lampę UV i naświetlano mieszaniny reakcyjne nieprzerwanie przez 30 minut, pobierając próbki do analizy po 5, 10, 15, 20 i 30 minutach naświetlania.

Analiza instrumentalna

Próbki wodne poddano analizie chromatograficznej. Przed przystąpieniem do oznaczenia jakościowo-ilościowego bisfenolu A, w celu odseparowania cząstek stałych od analizowanego roztworu, mieszaniny poreakcyjne przesączono przez filtr membranowy 0,45 μm wykonany z octanu celulozy. Następnie próbki poddano ekstrakcji, stosując

ekstrakcję do fazy stałej (SPE) na kolumnkach wypełnionych złożem w postaci żelu krzemionkowego modyfikowanego grupami oktadecylowymi (C₁₈, Supelclean™ ENVI-18, faza stała 1,0 g). Do kondycjonowania złoża użyto acetonitrylu (5 cm³) i metanolu (5 cm³). W końcowej fazie, przed podaniem próbki, złożo przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm³). Badany związek wymyto ze złoża za pomocą mieszaniny acetonitrylu i metanolu (60:40, v/v) o objętości 3 cm³. Analizę chromatograficzną wykonano z użyciem wysokosprawnego chromatografu cieczowego HPLC firmy Varian wyposażonego w detektor UV o długości fali λ 218 nm. Rozdział prowadzono na kolumnie Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific (długość kolumny 25 cm, średnica 4,6 mm, uziarnienie 5 μ m), natomiast rolę cieczy nośnej pełnił metanol.

Wyniki badań i ich dyskusja

Ważnym parametrem decydującym o reakcjach utleniania zachodzących na powierzchni fotokatalizatorów jest pH roztworu. Parametr ten wiąże się z wartością punktu izoelektrycznego półprzewodnika (pH_{pzc}) odpowiadającą wartości pH, dla której ładunek całkowity cząsteczki fotokatalizatora wynosi zero. W przypadku cząstek ditlenku tytanu wartość pH_{pzc} mieści się w zakresie od 6,0 do 6,5 [9]. W związku z tym w pracy określono wpływ różnych wartości pH w zakresie od 4 do 7 na skuteczność adsorpcji oraz rozkładu bisfenolu A w procesie fotokatalizy. Efekt obniżenia początkowego stężenia bisfenolu A na skutek adsorpcji związku na powierzchni różnych katalizatorów w zależności od wartości odczynu roztworu przedstawiono w tabeli 1. Odczyn roztworu korygowano przed wprowadzeniem fotokatalizatorów za pomocą 0,1 mol/dm³ HCl lub 0,2 mol/dm³ NaOH.

Tabela 1

Skuteczność procesu sorpcji bisfenolu A dla różnych wartości pH roztworu

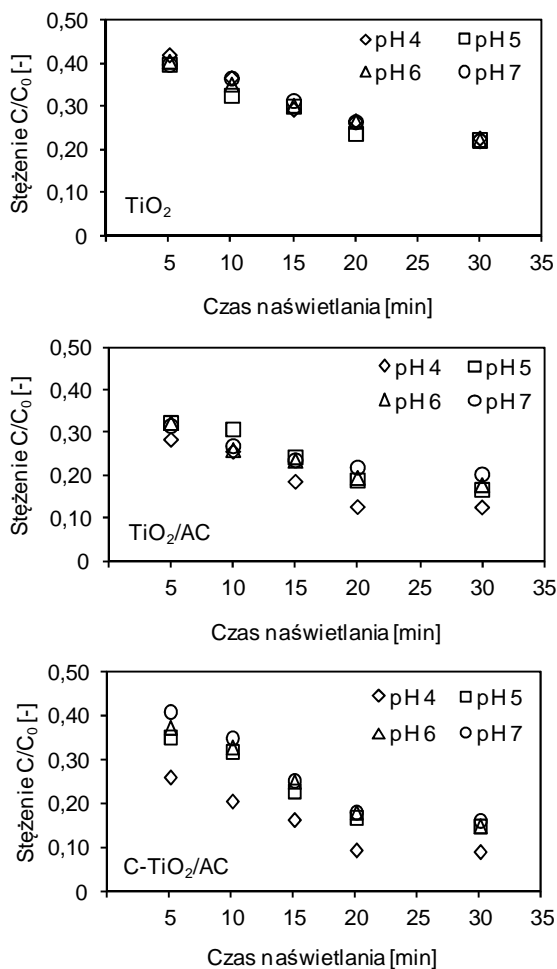
Table 1

The effectiveness of the sorption of bisphenol A in different pH values of solution

Fotokatalizator	pH roztworu [-]			
	4	5	6	7
	Adsorpcja BPA [%]			
TiO ₂	53,89	54,52	53,36	55,19
TiO ₂ /AC	64,37	59,66	60,17	63,55
C-TiO ₂ /AC	58,29	55,61	54,40	55,30

W każdym z analizowanych przypadków nastąpiło obniżenie początkowego stężenia BPA w ponad 50%. Zaobserwowano, że badany związek został zaadsorbowany w zakresie od 53 do 64% w zależności od rodzaju fotokatalizatora. Stwierdzono, że proces adsorpcji na powierzchni komercyjnego tlenku tytanu(IV) nie zależy od wartości pH. Niemniej jednak, przedmiotowa literatura [10, 11] opisuje wpływ pH na zmiany aktywności ditlenku tytanu(IV) oraz jego zdolność adsorpcyjną, przy czym udokumentowane zmiany są zwykle niewielkie i najczęściej nie przekraczają rzędu wielkości. Natomiast w przypadku modyfikowanych fotokatalizatorów wykazano zależność pomiędzy odczynem roztworu modelowego a adsorpcją badanego mikrozanieczyszczenia. Proces prowadzony w obecności kompozytów spowodował obniżenie początkowego stężenia bisfenolu A w ponad 59 i 54% odpowiednio dla kompozytu TiO₂/AC oraz C-TiO₂/AC.

Udokumentowano ponadto wpływ obecności węgla aktywnego w strukturze kompozytu na skuteczność adsorpcji badanej substancji.



Rys. 2. Rozkład bisfenolu A dla różnych wartości pH roztworu

Fig. 2. Decomposition of bisphenol A at different pH values of solution

Wpływ początkowej wartości pH na rozkład BPA w procesie fotokatalizy w funkcji czasu przedstawiono na rysunku 2. Określono, że rozkład bisfenolu A przebiega ze znacznie lepszą efektywnością w obecności modyfikowanych fotokatalizatorów niż w przypadku zastosowania komercyjnego materiału. Również czas naświetlania miał wpływ na obniżenie stężenia badanej substancji. Ponadto zaobserwowano, że proces fotokatalizy prowadzony z udziałem półprzewodników TiO₂/AC i C-TiO₂/AC zależał od pH roztworu. Największy stopień rozkładu bisfenolu A zaobserwowano, naświetlając

roztwory o pH 4. Z kolei spośród badanych półprzewodników najskuteczniejszy w katalizowaniu reakcji rozkładu mikrozanieczyszczenia okazał się kompozyt oznaczony symbolem C-TiO₂/AC. Dla tego kompozytu początkowe stężenie bisfenolu A zostało obniżone w ok. 91% po 30-minutowym czasie naświetlania promieniami UV. Dla tego czasu wysoki rozkład BPA stwierdzono również w przypadku fotokatalizatora TiO₂/AC. Eliminacja badanej substancji w tym przypadku wynosiła ok. 87%. Najniższą efektywnością w obniżeniu stężenia bisfenolu A charakteryzował się proces prowadzony w obecności komercyjnego ditlenku tytanu. Po 30 minutach od włączenia źródła promieniowania UV uzyskano ok. 78% rozkład BPA. W porównaniu z innymi badanymi fotokatalizatorami była to wartość odpowiednio o ok. 9 i 15% mniejsza niż w przypadku zastosowania TiO₂/AC i C-TiO₂/AC.

Wykorzystując równanie Langmuira-Hinshelwooda (L-H), określono kinetykę rozkładu badanej mikrozanieczyszczenia. Jest to jedna z najczęściej wykorzystywanych metod opisu heterogenicznej fotokatalizy [12, 13]. Obliczono następujące parametry reakcji pseudo-pierwszorzędowej: stałą szybkości reakcji k , współczynnik determinacji R^2 oraz czas połowicznego rozkładu $t/2$. Wyniki zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2
Parametry reakcji pseudo-pierwszorzędowej procesu utleniania bisfenolu A dla różnych wartości pH roztworu

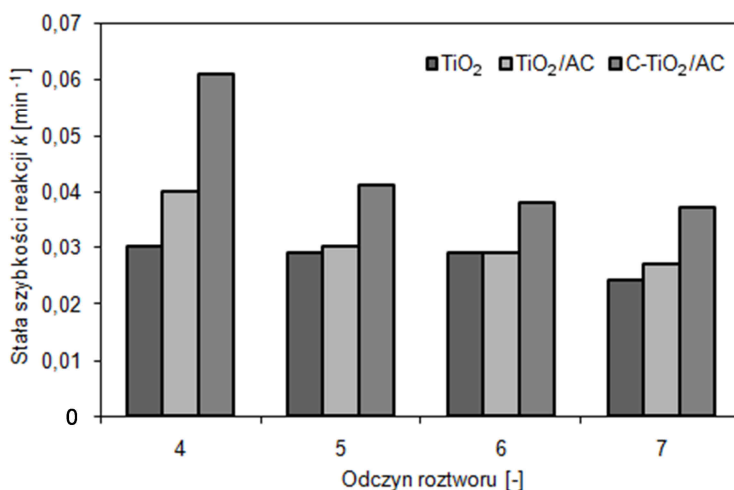
Table 2
Pseudo first-order parameters of the bisphenol A oxidation process at different pH values of solution

Katalizator	pH [-]	Parametry reakcji pseudo-pierwszorzędowej					
		k [min ⁻¹]		R^2 [-]		$t/2$ [min]	
		0-15	15-30	0-15	15-30	0-15	15-30
TiO ₂	4	0,030	0,017	0,966	0,997	1,49	98,19
	5	0,029	0,017	0,977	0,755	1,52	99,54
	6	0,029	0,020	0,999	0,989	1,46	80,01
	7	0,024		0,990		1,51	
TiO ₂ /AC	4	0,040	0,022	0,963	0,590	1,78	97,35
	5	0,030	0,023	0,948	0,859	1,70	78,53
	6	0,029	0,017	0,977	0,861	1,67	112,42
	7	0,027	0,009	0,997	0,971	1,72	221,24
C-TiO ₂ /AC	4	0,061	0,034	0,965	0,634	1,70	63,09
	5	0,041	0,026	0,960	0,830	1,56	70,74
	6	0,038	0,032	0,980	0,883	1,50	52,07
	7	0,037	0,027	0,923	0,789	1,56	64,67

Analiza kinetyki procesu fotoutleniania wykazała, że rozkład bisfenolu A przebiegał najintensywniej w pierwszych 15 minutach naświetlania roztworu. Wyznaczone parametry reakcji pseudo-pierwszorzędowej potwierdzają wcześniejsze spostrzeżenia, że proces utleniania bisfenolu A bez względu na wartości pH zachodzi zdecydowanie szybciej w obecności modyfikowanych półprzewodników. Nie zaobserwowano jednak, aby czasy połowicznego rozkładu zależały od rodzaju fotokatalizatora lub odczynu roztworu modelowego. Obserwowane różnice były bardzo małe.

Wartości stałych szybkości reakcji k w zależności od pH roztworu przedstawiono na rysunku 3. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem odczynu roztworu modelowego obniżeniu ulegała wartość stałej szybkości reakcji k . Wyższe wartości k świadczą o dużej

dynamice procesów zachodzących w ciągu początkowych minut od włączenia źródła promieniowania oraz o dużej efektywności rozkładu BPA w tym czasie. Najwyższe wartości tego parametru odnotowano w przypadku fotokatalizatora modyfikowanego węglem aktywnym oraz metanolem C-TiO₂/AC ($k = 0,061 \text{ min}^{-1}$). Była to wartość ponad 2-krotnie wyższa w porównaniu do uzyskanej dla komercyjnego TiO₂. Z danych zestawionych w tabeli 3 przedstawiającej klasyfikację szybkości reakcji chemicznej wyznaczonej na podstawie czasów połowicznego rozkładu $t/2$ wynika, że w pierwszych 15 minutach proces fotodegradacji bisfenolu A przebiegał z umiarkowaną szybkością.



Rys. 3. Wpływ pH na parametry reakcji pseudo-pierwszorzędowej procesu utleniania bisfenolu A w obecności różnych fotokatalizatorów

Fig. 3. Effect of pH on pseudo first-order parameters of the bisphenol A oxidation process in the presence of different photocatalysts

Klasyfikacja stałej szybkości reakcji na podstawie czasu połowicznego rozkładu związku [14] Tabela 3

The classification of rates of reaction based on the compound half-life [14]

Czas połowicznego rozkładu $t/2$ [min]	Szybkość reakcji
10^{-15} - 10^{-12}	ultraszybka
10^{-12} - 10^{-6}	bardzo szybka
10^{-6} -1	szybka
1- 10^3	umiarkowana
10^3 - 10^6	wolna
$> 10^6$	bardzo wolna

Interpretacja uzyskanych wyników pozwoliła na stwierdzenie, że wartość pH roztworu modelowego nie wpływa znacząco na efektywność procesu fotokatalitycznego rozkładu bisfenolu A w przypadku komercyjnego tlenku tytanu(IV). Dla modyfikowanych fotokatalizatorów fotokataliza prowadzona przy pH równym 4 okazała się bardziej

skuteczna w porównaniu do procesów prowadzonych przy wyższych wartościach tego parametru. Związane jest to z wartością punktu pH_{pzc} fotokatalizatora oraz polarnością bisfenolu A. Modyfikacja komercyjnego ditlenku tytanu wpłynęła pozytywnie na zdolność tego materiału do katalizowania reakcji rozkładu bisfenolu A. Zmianie mogły ulec właściwości amfoteryczne komercyjnego tlenku tytanu(IV), co z kolei przyczyniło się do wzrostu potencjału modyfikowanego TiO_2 do katalizowania rozkładu ujemnie naładowanego BPA. Ładunek przenoszony pomiędzy TiO_2 a węglem aktywnym może powodować kumulację grup hydroksylowych na powierzchni tlenku tytanu(IV), co potęguje interakcję między zanieczyszczeniami fotokatalizatorem, czego efektem jest wyższa skuteczność procesu fotodegradacji [15]. Zatem zmiany pH wpłynęły nie tylko na większą zdolność do adsorbowania bisfenolu A na powierzchni kompozytów, ale również na potencjał tych fotokatalizatorów do utleniania przedmiotowego zanieczyszczenia organicznego.

Wnioski

- Modyfikacja komercyjnego ditlenku tytanu(IV) za pomocą materiałów węglowych umożliwiła uzyskanie kompozytów charakteryzujących się większą efektywnością do katalizowania reakcji rozkładu bisfenolu A w porównaniu do pierwotnego materiału.
- Stwierdzono, że pH roztworu ma wpływ na efektywność rozkładu bisfenolu A w przypadku zastosowania modyfikowanych fotokatalizatorów. Fotokataliza prowadzona przy pH równym 4 okazała się bardziej skuteczna w porównaniu do procesów prowadzonych przy wyższych wartościach tego parametru.
- Rozkład badanego związku wzrastał wraz z czasem naświetlania. Po 30 minutach trwania procesu wyznaczono następujący ciąg skuteczności dla badanych fotokatalizatorów: $\text{TiO}_2 < \text{TiO}_2/\text{AC} < \text{C-TiO}_2/\text{AC}$. W procesach katalizowanych przez badane półprzewodniki skuteczność rozkładu BPA wynosiła 77, 87 oraz 91% odpowiednio dla TiO_2 , TiO_2/AC oraz $\text{C-TiO}_2/\text{AC}$.
- Fotokatalizator $\text{C-TiO}_2/\text{AC}$ charakteryzował się największą skutecznością w katalizowaniu reakcji rozkładu bisfenolu A w porównaniu z innymi materiałami stosowanymi w pracy. Kompozyt ten dla niskich wartości pH roztworu odznaczał się wysokim potencjałem do rozkładu bisfenolu A, ponieważ wraz ze wzrostem odczynu roztworu obniża się szybkość fotodegradacji. Wynika to ze zmiany ładunku na powierzchni tlenku tytanu(IV), co jednocześnie może prowadzić do wystąpienia takiego niekorzystnego zjawiska jak selektywność reakcji utleniania.

Literatura

- [1] Nam SW, Choia DJ, Kimb SK, Herc N, Zoh KD. *J Hazard Mater.* 2014;270:144-152. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.037.
- [2] Dudziak M. *Ecol Chem Eng A.* 2014;21:269-277. DOI: 10.2428/ecea.2014.21(3)21.
- [3] Huang YQ, Wong CKC, Zheng JS, Bouwman H, Barra R, Wahlström B, et al. *Environ Int.* 2012;42:91-99. DOI: 10.1016/j.envint.2011.04.010.
- [4] Deng Y, Zhao R. *Curr Pollution.* 2015;1:167-176. DOI: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [5] Dong F, Guo S, Wang H, Li X, Wu Z. *J Phys Chem C.* 2011;115:13285-13292. DOI: 10.1021/jp111916q.
- [6] Lim TT, Fane AG. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2011;41:1173-1230. DOI: 10.1080/10643380903488664.
- [7] Liu SX, Chen XY, Chen X. *J Hazard Mater.* 2007;143:257-263. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.026.
- [8] Kudlek E, Dudziak M, Bohdziewicz J. *Water.* 2016;8:532-549. DOI: 10.3390/w8110532.

- [9] Kosmulski M. *J Coll Inter Sci.* 2011;353:1-15. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.08.023.
- [10] Fox M, Dulay MT. *Chem Rev.* 1993;93:341-357. DOI: 10.1021/cr00017a016.
- [11] Kaneco S, Rahman MA, Suzuki T, Katsumata H, Ohta K. *J Photochem Photobiol A. Chem.* 2004;163:419-424. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2004.01.012.
- [12] Kumar KV, Porkodi K, Rocha F. *Catal Communic.* 2008;9:82-84. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.05.019.
- [13] Tsai WT, Lee MK, Su TY, Chang YM. *J Hazard Mater.* 2009;168:269-275. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.034.
- [14] Gaya U. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids.* Dordrecht: Springer; 2014. DOI: 10.1007/978-94-007-7775-0.
- [15] Chen ML, Oh WCh. *Carbon Lett.* 2007;8:108-114. DOI: 10.5714/CL.2007.8.2.108.

INFLUENCE OF THE PHOTOCATALYST TYPE AND PH OF SOLUTION ON PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION EFFICIENCY OF BISPHENOL A

Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: In this study the photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of titanium dioxide (TiO₂) and own modified photocatalysts (composites) based on TiO₂, activated carbon (AC) and methyl alcohol (C) i.e. TiO₂/AC and C-TiO₂/AC were investigated. The effect of initial pH (in the range from 4 to 7) of model solution were determined in order to adsorption effectiveness and decomposition of tested micropollutant under ultraviolet irradiation (UV). Based on chromatographic analysis (HPLC) results it was found that the decomposition of bisphenol A was higher for modified photocatalysts than for commercial TiO₂. It was possibly associated with the presence of activated carbon, which in TiO₂/AC and C-TiO₂/AC system is not only a support for photocatalysts but also increases the adsorption capacity. Based on the Langmuir-Hinshelwood (L-H) model, the kinetic parameters of the photocatalysis process were carried out. According to the pseudo first-order parameters, the results showed that the decomposition of bisphenol A was most intensively in the first 15 minutes of the process. However the value of the *k* rate was higher for modified photocatalysts than for commercial TiO₂. No significant effect of pH on adsorption and BPA decomposition in the presence of commercial titanium dioxide were observed. Whereas, both the sorption and photocatalysis carried out in the presence of modified photocatalysts depended on the pH of model solution. The highest degree of bisphenol A decomposition were observed by irradiating mixture at pH 4.

Keywords: bisphenol A, photocatalysis, titanium oxide(IV), modified photocatalysts, activated carbon, methanol