

Justyna ZIEMIAŃSKA¹, Wojciech BARAN², Ewa ADAMEK², Andrzej SOBCZAK^{1,2}
i Ilona LIPSKA²

PROCES FOTOKATALITYCZNY Z UDZIAŁEM KATALIZATORA IMMOBILIZOWANEGO*

PHOTOCATALYTIC PROCESS WITH PARTICIPATION OF IMMOBILIZED PHOTOCATALYST

Abstrakt: Coraz większe zanieczyszczenie środowiska sprawia, że poszukiwane są skuteczne metody jego oczyszczania. W tym celu stosowane są różnorodne procesy fizykochemiczne i biologiczne. Jednym ze skutecznych sposobów degradacji szkodliwych związków jest fotokataliza, która należy do metod zaawansowanego utleniania (AOP). Dzięki tej technice dochodzi do rozkładu wielu substancji organicznych, w tym i leków w wyniku utleniania za pomocą generowanych w środowisku reakcji rodników hydroksylowych. Celem pracy było opracowanie efektywnej i zarazem taniej metody usuwania wybranych związków, wykorzystując proces fotokatalityczny. Stąd też został wykorzystany komercyjny katalizator TiO_2 -P25, immobilizowany na włóknie szklanym. Proces prowadzony był w otwartych reaktorach, które były naświetlane promieniowaniem UV-A. Optymalizację katalizatora prowadzono na podstawie badań fotokatalitycznej dekoloryzacji barwnika Acid Orange 7. W wyniku badań została porównana kinetyka procesów prowadzonych z suspensją i z immobilizowanym katalizatorem. Immobilizacja fotokatalizatora pozwala na znaczne ograniczenie jego zużycia.

Słowa kluczowe: fotokataliza, fotokatalizator, immobilizacja

Zanieczyszczenie środowiska jest ważnym problemem we współczesnym świecie. Powszechne stosowanie antybiotyków prowadzi do wielu negatywnych skutków. Antybiotyki są używane w różnych dziedzinach medycyny i weterynarii.

Ostatnio, szczególnie w krajach wysokorozwiniętych, zwiększa się zainteresowanie przenikaniem leków do środowiska. Ma to związek z większą konsumpcją leków przez mieszkańców tych krajów oraz zwiększaniem się liczby negatywnych skutków, wynikających z ich obecności w środowisku. Istotne jest, że leki już w śladowych ilościach mogą generować lekooporność drobnoustrojów [1, 2]. Geny oporności mogą być w dalszej kolejności przenoszone między różnymi szczepami bakterii, co może być przyczyną pojawienia się drobnoustrojów chorobotwórczych w ekosystemach nienarażonych poprzednio na kontakt z lekami.

W niektórych badaniach prowadzonych w Austrii, Brazylii, Kanadzie, Chorwacji, Anglii, Niemczech, Grecji, Włoszech, Hiszpanii, Szwajcarii, Holandii i USA wykryto w środowisku wodnym ponad 80 farmaceutyków i kilka metabolitów leków [3]. Badania dowodzą, że część terapeutyków nie jest całkowicie usuwana w miejskich oczyszczalniach ścieków, co skutkuje odprowadzaniem leków do wód w postaci zanieczyszczeń [3, 4].

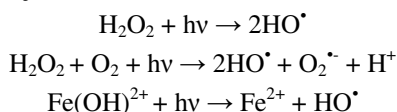
Usuwanie niebezpiecznych związków, które znajdują się w wodach powierzchniowych, jest jednym z ważnych problemów technologicznych w systemach

¹ Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 266 08 85, email: ziemianska@wp.pl

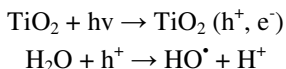
² Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'12, Zakopane, 10-13.10.2012

oczyszczania wód. Jedną z najskuteczniejszych metod usuwania związków organicznych jest stosowanie wysokoefektywnych i wieloetapowych technologii, do których możemy zaliczyć procesy zaawansowanego utleniania (AOP - Advanced Oxidation Processes) [5, 6]. Mechanizm tych procesów polega na wykorzystaniu wysokich potencjałów rodników hydroksylowych HO[•]. Rodniki te mogą zostać wygenerowane na różne sposoby. Przykłady zostały przedstawione poniżej [7]:



Proces fotokatalizy jest jednym z przykładów AOP, w którym także mogą być generowane rodniki hydroksylowe pod wpływem promieniowania UV. Dzięki tej metodzie dochodzi do degradacji wielu niebezpiecznych zanieczyszczeń organicznych obecnych w środowisku. Fotokatalityczna degradacja polega na wykorzystaniu zdolności przetwarzania energii fotonu na energię chemiczną. Najczęściej wykorzystywanym fotokatalizatorem jest TiO₂ ze względu na jego wysoką aktywność katalityczną, niskie koszty, brak toksyczności oraz wysoką stabilność w roztworze wodnym. Na jego powierzchni w wyniku działania promieniowania UV powstają rodniki hydroksylowe [7]:



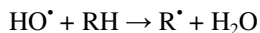
W celu zwiększenia efektywności procesu fotokatalitycznej degradacji modyfikuje się katalizator, co zwiększa jego aktywność oraz nanosi się go na różne nośniki o rozwiniętej powierzchni [5, 8].

Związkami zwiększającymi efektywność fotokatalizy z udziałem TiO₂ mogą być takie utleniacze, jak: O₃, H₂O₂, BrO₃⁻, S₂O₈²⁻ i ClO₄⁻. Dzięki nim dochodzi do:

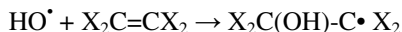
- wzrostu liczby wiązanych elektronów, co uniemożliwia proces rekombinacji wzbudzonego elektronu z dziurą elektronową,
- generowania większej ilości rodników hydroksylowych HO[•] lub innych silnie utleniających rodników (np. BrO₂[•]), które z kolei mogą zwiększać fotodegradację zanieczyszczeń [7].

Jak już wcześniej wspomniano, rodniki hydroksylowe są generowane w procesach AOP, a więc także w procesie fotokatalizy. Rodnik hydroksylowy może reagować ze związkami organicznymi według następujących sposobów [5]:

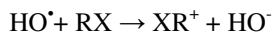
- przez odszczepienie atomu wodoru:



- przez addycję elektrofilową:

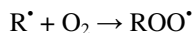


- przez przeniesienie elektronu:



Wyżej wymienione procesy mogą być przyczyną powstania rodników organicznych z niesparowanym elektronem na atomie węgla. Rodniki organiczne mogą w dalszej

kolejności ulegać reakcji z rozpuszczonym tlenem, w wyniku czego powstają rodniki nadtlenkowe [5]:



Następne etapy utleniania związku organicznego mogą być przyczyną jego całkowitej mineralizacji, co skutkuje powstaniem CO_2 , H_2O i kwasów mineralnych [5].

W zależności od tego, czy proces fotokatalizy przebiega w jednej fazie lub na granicy faz, wyróżnia się fotokatalizę homogeną i heterogeną.

Jednym ze sposobów zwiększania wykorzystania fotokatalizatora jest jego immobilizacja na różnych nośnikach. Przykładem powierzchni, na których może być nanoszony katalizator, może być: powierzchnia kul, włókna szklane lub polimerowe, krzemionka, stalowe lub szklane płyty, włókna optyczne lub membrany. Materiał poddany immobilizacji powinien spełniać następujące kryteria [8]:

- powinien być transparentny dla promieniowania UV,
- chemicznie odporny,
- łatwo oddzielać się od roztworu.

Na przykład TiO_2 osadzony na włóknie szklanym znalazł wykorzystanie w procesie dezynfekcji wody. Do zalet tego sposobu immobilizacji możemy zaliczyć porowatość włókna szklanego, która chroni TiO_2 przed ścieraniem i rozpuszczaniem. W takiej postaci fotokatalizator może być wykorzystywany wielokrotnie [8].

Celem pracy było opracowanie efektywnej i zarazem taniej metody usuwania wybranych związków w oparciu o proces fotokatalityczny. W tym celu wykorzystano komercyjny katalizator TiO_2 -P25, immobilizowany na włóknie szklanym. W pracy badano wpływ stężenia TiO_2 , wpływ czasu suszenia, temperatury suszenia oraz wielokrotnego osadzania fotokatalizatora na włóknie szklanym na proces fotokatalizy Acid Orange 7. Porównywano także proces fotokatalizy z użyciem katalizatora immobilizowanego oraz katalizatora będącego w suspensji.

Materiały i metody

W pracy badano proces fotokatalizy barwnika azowego (Acid Orange 7) w obecności fotokatalizatora immobilizowanego.

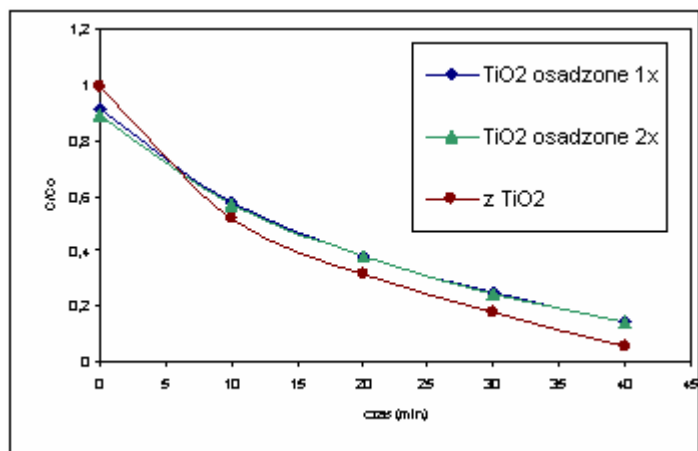
Próbki o objętości 150 cm^3 zawierające Acid Orange 7 naświetlano promieniowaniem UV-A. Naświetlanie próbek prowadzono przy swobodnym kontakcie z powietrzem atmosferycznym oraz przy ciągłym mieszaniu. Jako fotokatalizator stosowano stały TiO_2 (P25; Aeroxide), który został osadzony na krążkach włókna szklanego. Wykorzystywano różne stężenia TiO_2 w zależności od eksperymentu. Krążki włókna szklanego z osadzonym TiO_2 były suszone w cieplarni w temperaturze $50\text{-}300^{\circ}\text{C}$ w ciągu $2\text{-}10\text{ h}$.

Próbki były pobierane przed naświetlaniem i po określonym czasie naświetlania, następnie były odwirowywane i analizowane za pomocą spektrofotometru DR 3900.

Omówienie wyników i ich analiza

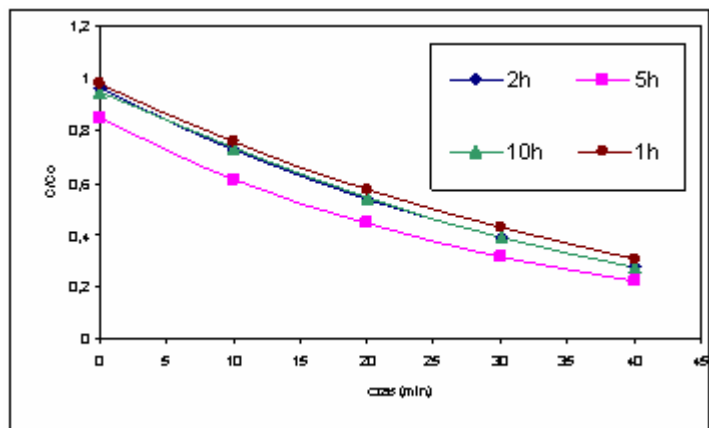
W trakcie badań wstępnych przeprowadzono ocenę fotokatalizy Acid Orange 7 z użyciem katalizatora będącego w suspensji oraz katalizatora immobilizowanego na włóknie szklanym. W tym celu wyjściowe roztwory oranżu metylowego o stężeniu

0,05 mmol/dm³ były naświetlane przez 40 minut. Próbkę były pobierane po czasach: 0, 10, 20, 30, 40 min. Immobilizację przeprowadzono, osadzając katalizator jednokrotnie (1x) i dwukrotnie (2x). Dynamikę degradacji oranżu metylowego w obecności katalizatora będącego w suspensji, katalizatora immobilizowanego osadzonego jednokrotnie oraz katalizatora immobilizowanego osadzonego dwukrotnie przedstawiono na rysunku 1. Stwierdzono, że we wszystkich badanych przypadkach zachodzi proces fotokatalitycznej degradacji Acid Orange 7.



Rys. 1. Dynamika degradacji Acid Orange 7 podczas naświetlania roztworów promieniowaniem UV w obecności określonego fotokatalizatora

Fig. 1. Dynamics of Acid Orange 7 degradation during UV irradiation of solutions in the presence of a specified photocatalyst

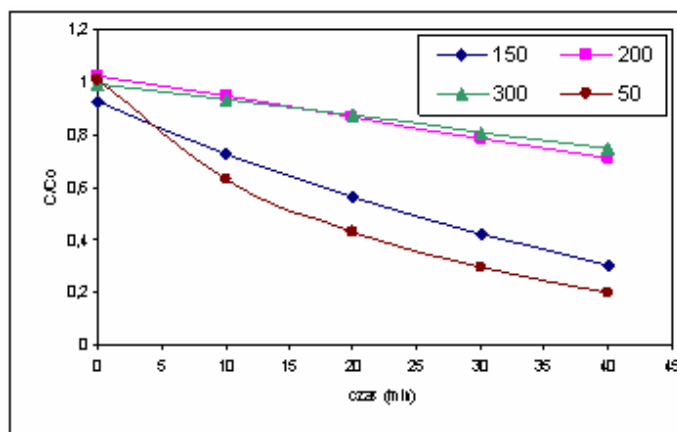


Rys. 2. Dynamika zmian stężenia Acid Orange 7 przy stosowaniu różnych czasów suszenia katalizatora immobilizowanego

Fig. 2. Dynamics of changes in the concentration of Acid Orange 7 by using different catalyst drying times

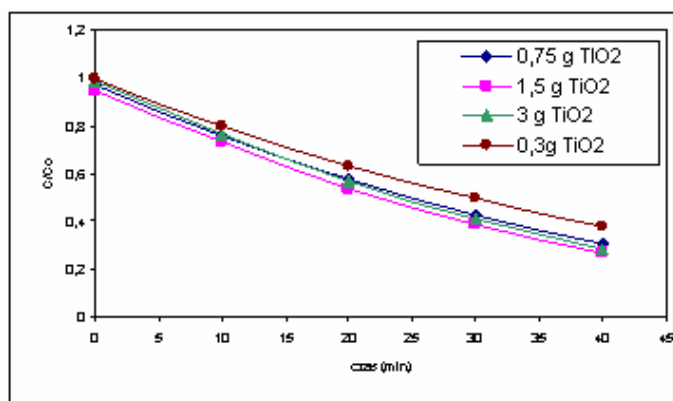
W pracy badano także wpływ czasu suszenia katalizatora immobilizowanego. Krążki włókna szklanego z osadzonym TiO_2 (1,5 g) były suszone w temperaturze 107°C w ciągu 1, 2, 5 oraz 10 h. Dynamikę zmian stężenia oranżu metylowego poddanego procesowi fotokatalizy pokazano na rysunku 2. Stwierdzono, że proces był najbardziej efektywny przy zastosowaniu katalizatora immobilizowanego, którego czas suszenia wynosił 5 h.

Kolejnym badanym parametrem była temperatura suszenia katalizatora immobilizowanego. Proces suszenia prowadzono przy następujących wartościach temperatur: 50, 150, 200, 300°C . Dynamikę degradacji Acid Orange 7 przedstawiono na rysunku 3. Najefektywniej proces fotokatalizy przebiegał z wykorzystaniem katalizatora, którego proces suszenia był prowadzony w temperaturze 50°C .



Rys. 3. Dynamika degradacji Acid Orange 7 podczas naświetlania roztworów promieniowaniem UV w obecności określonego fotokatalizatora suszonego w różnych temperaturach

Fig. 3. Dynamics of Acid Orange 7 degradation during irradiation of solutions of the UV radiation in the presence of a particular photocatalyst dried at different temperatures



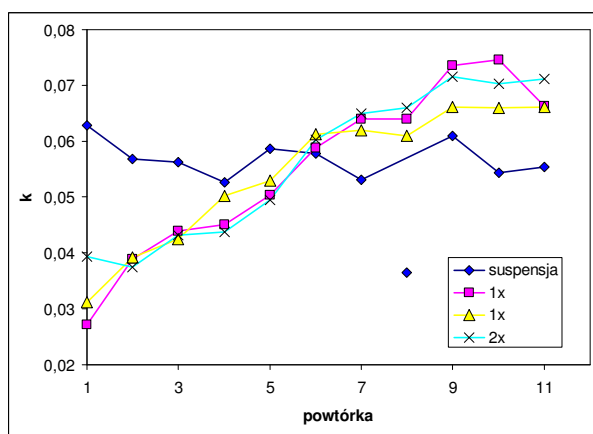
Rys. 4. Dynamika zmian stężenia Acid Orange 7 przy zastosowaniu 0,3 g, 0,75 g, 1,5 g, 3,0 g TiO_2

Fig. 4. Dynamics of changes in the concentration of Acid Orange 7 by 0.3 g, 0.75 g, 1.5 g, 3.0 g TiO_2

Jednym z czynników wpływających na proces fotokatalizy jest stężenie użytego katalizatora, dlatego też zbadano wpływ stężenia TiO_2 na efektywność degradacji Acid Orange 7. W tym celu zastosowano następujące stężenia TiO_2 : 0,3, 0,75, 1,5, 3,0 g. Dynamikę degradacji Acid Orange 7 przedstawiono na rysunku 4.

Immobilizację katalizatora stosuje się w celu zwielokrotnienia jego użycia. Dlatego zbadano proces fotokatalizy Acid Orange 7, wykorzystując te same krążki wielokrotnie. Po każdym użyciu krążki były przepłukiwane wodą destylowaną i suszone w cieplarni przez 10 h w temperaturze 107°C .

Dynamikę zmian degradacji Acid Orange 7 zobrazowano na rysunku 5. Zaobserwowano, iż stała szybkości reakcji rosła wraz wielokrotnym używaniem tych samych krążków.



Rys. 5. Dynamika zmian degradacji Acid Orange 7 z wielokrotnym użyciem katalizatora immobilizowanego

Fig. 5. Dynamics of changes in degradation of Acid Orange 7 with repeated use of the immobilized catalyst

Wnioski

- Proces fotokatalityczny zachodzi także przy użyciu immobilizowanego komercyjnego TiO_2 .
- Proces fotokatalitycznej degradacji Acid Orange 7 przebiegał najefektywniej przy zastosowaniu czasu suszenia katalizatora immobilizowanego równego 5 h oraz temperaturze 50°C .
- Immobilizacja katalizatora pozwala na znaczne ograniczenie jego zużycia.
- Wraz z wielokrotnym wykorzystaniem tych samych krążków włókna szklanego z osadzonym TiO_2 wzrasta stała szybkości reakcji fotokatalizy.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/N/ST8/04084.

Literatura

- [1] Kay P, Blackwell PA, Boxall ABA. *Chemosphere*. 2005;60:497-507. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.028.
- [2] Baran W, Adamek E, Ziemiańska J, Sobczak A. *J Hazard Mater*. 2011;196:1-15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.082.
- [3] Heberer T. *Toxicol Lett*. 2002;131:5-17. DOI: 10.1016/S0378-4274(02)00041-3.
- [4] Coetsier CM, Spinelli S, Lin L, Roig B, Touraud E. *Environ Int*. 2009;35:787-792. DOI: 10.1016/j.envint.2009.01.008.
- [5] Nakata K, Fujishima A. *J Photochem Photobiol C*. 2012;13:169-189. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- [6] Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. *Catal Today*. 2009;147:1-59. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.
- [7] Carp O, Huisman CL, Reller A. *Prog Solid State Chem*. 2004;32:33-177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.00.
- [8] Shan AY, Ghazi TIM, Rashid SA. *Appl. Catal. A-General*. 2010;389:1-8. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.053.

PHOTOCATALYTIC PROCESS WITH PARTICIPATION OF IMMOBILIZED PHOTOCATALYST

¹Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

²Department of General and Inorganic Chemistry, Medical University of Silesia, Sosnowiec

Abstract: Growing environmental pollution caused that more and more efficient methods of sewage treatment are being developed. Various physicochemical and biological processes are used to achieve that aim. Photocatalysis is one of the most efficient methods of degradation of harmful chemical compounds. It is one of the advanced oxygenation processes (AOP). Thanks to that technique most of the organic compounds, including medicines is degraded as a result of reactions of free hydroxide radicals in the environment. Target of the research was to develop effective and cost efficient method of eradication of selected chemical compounds using photocatalytic process. To achieve that aim, commercial TiO₂-P25 catalyst immobilized on fiberglass has been used. Reaction has been conducted in open reactors, which were irradiated with UV radiation. Method has been optimized as a result of studies on dye shade changes of Acid Orange 7 dye using the same method. In the result of studies, kinetics of reactions with suspended and immobilized catalyst were compared. Photocatalytic reaction with immobilization allows for lower catalyst use.

Keywords: photocatalysis, photocatalyst, immobilization

