

# APPLICATION OF PHOTOCATALYTIC PROCESSES FOR CONTAMINATED WATER CLEANING

## APLIKACE FOTOKATALYTICKÝCH PROCESŮ PRO ČIŠTĚNÍ KONTAMINOVANÝCH VOD

**Ywetta Maléterová<sup>1)</sup>, Simona Krejčíková<sup>1)</sup>, Lucie Spáčilová<sup>1)</sup>, Tomáš Cajthaml<sup>2)</sup>,  
František Kaštánek<sup>1)</sup>, Olga Šolcová<sup>1)</sup>**

1) Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Prague 6,  
Czech Republic, e-mail: maleterova@icpf.cas.cz

2) Institute of Microbiology of the ASCR, v.v.i., Videnska 1083, 142 20 Prague 4 – Krč,  
Czech Republic

### **Abstract:**

The necessity of finding the alternative solutions for environmental protection leads to development and use of the new technologies. Photo-catalysis has been applied as a promising technique for the wastewater decontamination and/or purification using semiconductor particles have found increasing interest to solve the resistant pollutants remove problems.

This study is focused on verification of the specially designed photoactive materials and their modified versions suitable for photo-processes carried out upon illumination in the UV-light.  $\text{TiO}_2$  as a photocatalyst immobilized in thin layers on glass beads or glass tubes were used for the degradation of 4-chlorophenol and endocrine disruptors namely 4-nonylphenol, 17-ethynylestradiol and bisphenol A in water solution with allowance of the toxicity of final water.

Experiments demonstrate the efficiency of photocatalytic degradation for all compounds in both types of photocatalytic reactor (batch and continual arrangement) was 85% in average. The toxicity and the estrogenicity of final water were monitored. The long term efficiency of titania catalyst was also proved.

### **Key words:**

Endocrine disruptors, water cleaning, photocatalysis, 4-chlorophenol, UV-light,  $\text{TiO}_2$

### **Abstrakt:**

Vývoj a aplikace nových alternativních technologií přispívá k ochraně životního prostředí. Pro dekontaminaci a čištění vod byla navržena fotokatalýza za použití nanočástic modifikovaného  $\text{TiO}_2$ , která se ukazuje jako účinná metoda k degradaci polutantů rezistentních k jiným způsobům dekontaminace nebo biodegradace.

Pozornost byla zaměřena na ověření speciálně navrženého fotoaktivního materiálu pro fotokatalytický proces za přítomnosti UV-záření.  $\text{TiO}_2$  jako katalyzátor imobilizovaný v tenkých vrstvách na skleněný nosič ve formě kuliček nebo kapilár byl aplikován při degradaci 4-chlorofenolu a endokrinních disruptorů, zejména 17-ethynylestradiolu, 4-nonylphenolu a Bisfenolu A s ohledem na toxicitu výstupní vody.

Experimenty prokázaly účinnost fotokatalytické degradace pro všechny zvolené sloučeniny v průměru 85 % jak pro vsádkový, tak i pro kontinuální mikrofotoreaktor. Jako další kritérium pro zhodnocení procesu byla sledována toxicita a estrogenita produktů fotokatalytické reakce a v neposlední řadě také dlouhodobá účinnost katalyzátoru.

### **Klíčová slova:**

Endokrinní disruptory, čištění vody, fotokatalýza, 4-chlorofenol, UV-záření,  $\text{TiO}_2$

### **Úvod**

Endokrinními disruptory je nazývána skupina různorodých chemických sloučenin, které pokud se vyskytují v životním prostředí, mohou napodobovat (zvyšovat), nebo blokovat (snižovat) hormonální

signály obratlovců a tím závažně narušovat fungování organismu. Mezi tyto látky patří například některé běžně používané surfaktanty, změkčovadla, některé fungicidy, insekticidy a/nebo jejich metabolity, ale i některá léčiva a hormonální antikoncepce. Tyto látky se běžně vyskytují v odpadních a v současné době i pitných vodách a vzhledem k jejich obtížné biologické odbouratelnosti nejsou dostatečně odstraňovány čistírnami odpadních vod. I přes jejich nízké koncentrace ovlivňují zdravý vývoj a reprodukci vyšších organismů a způsobují poruchy chování způsobené interferencí s jejich endokrinním systémem. Protože tyto látky jsou dlouhodobě s pitnou vodou populací konzumovány, je nezbytné nalézt efektivní a ekonomicky přijatelné způsoby jejich odstraňování z pitných i odpadních vod. Pro tento účel byla navržena fotokatalytická metoda degradace těchto polutantů, která využívá nanočástice modifikovaného  $\text{TiO}_2$  jako katalyzátoru za současného působení UV-záření.

## **Experimentální část**

### ***Příprava katalyzátoru***

Tenké vrstvy oxidu titaničitého byly připraveny pomocí metody sol – gel za použití systému Dip – coating, který umožňuje definovaný průběh celého procesu potahování. V závislosti na reakčním uspořádání (typ reaktoru) byly vybrány dva druhy nosičů: skleněné kapiláry a balotina (skleněné kuličky s definovaným průměrem 1.5mm) pro deposici vrstev.

Připravené amorfní gely byly na krystalický materiál převáděny termicky. Teplota a doba kalcinace byla optimalizována tak, aby připravené vrstvy měly nejen krystalický charakter, ale i vysokou čistotu (obsah zbytkového uhlíku pod 0.1%). Za těchto podmínek vzniká krystalická forma anatas s významnou fotokatalytickou aktivitou. Jako optimální byly zvoleny čtyři vrstvy připravené při kalcinačních podmínkách 400°C po dobu 4 hodin (Šolcová 2011).

Pro laboratorní ověření účinnosti fotokatalyzátoru v součinnosti s působením UV záření byly podrobeny této reakci simulované vodné roztoky o známé koncentraci kontaminantů. Optimalizace procesu byla vedena s ohledem na výběr nejvhodnějších parametrů, tj. výběr zdroje UV záření vzhledem k použitému typu katalyzátoru, doby osvitů, intenzity použitého záření i množství použitého katalyzátoru.

### ***Vsádkový reaktor***

První vybranou testovanou látkou byl 4-chlorofenol, jehož rozklad byl studován jak s čistým  $\text{TiO}_2$ , tak s katalyzátorem dopovaným Ag, ve vsádkovém uspořádání za použití katalyzátoru ve formě skleněných kuliček. 200 ml roztoku o koncentraci 500 mg/L s 5 g skleněných kuliček o průměru 1,5 mm potažených čtyřmi vrstvami  $\text{TiO}_2$  katalyzátoru bylo v Erlenmayerově bance umístěno na třepače (320 rpm) a podrobena osvitů UV zářením po dobu 8 hodin. Vzorkování bylo prováděno po hodinách a v úvodu experimentu po 30, resp. 20 minutách. Experimenty s dalšími testovanými látkami probíhaly za stejných podmínek, vstupní koncentrace dosahovaly nižších hodnot (10 -15  $\mu\text{g/L}$ ).

V další fázi byly této reakci podrobeny vodné roztoky o známém složení a známé koncentraci kontaminantů ve dvou typech mikrofotoreaktorů. V obou případech byl jako katalyzátor použit  $\text{TiO}_2$ , jednak ve formě skleněných kuliček jako nosiče vrstev  $\text{TiO}_2$ , jednak ve formě vrstev  $\text{TiO}_2$  nanesených přímo na povrch skleněných kapilár.

### ***Kontinuální mikrofotoreaktory***

Jedním ze dvou navržených uspořádání kontinuálního mikrofotoreaktoru byla průtočná cela s možností variability množství použitého katalyzátoru ve formě skleněných kuliček jako nosiče vrstev  $\text{TiO}_2$  (obr. 1). Katalyzátor je umístěn mezi posuvnými přepážkami. V průběhu experimentu je vlivu UV záření vystaven pouze prostor s katalyzátorem (rozměry prostoru: délka 100 mm (variabilní), šířka 40 mm, výška 10 mm), ostatní části mikroreaktoru jsou chráněny krytem zamezujícím přístupu záření. Průtok roztoku s degradovanou látkou je regulován membránovým čerpadlem (1–5 ml/min), homogenizace protékajícího média je zajištěna mícháním v retenční nádobě.

Použitý zdroj UV-záření, střednětlaká rtuťová výbojka Philips HOK 120/E, emitoval v oblasti od 290 do 490 nm, přičemž vzdálenost zdroje byla postupně testována pro hodnoty 30 cm, 20 cm a 10 cm od

mikrofotoreaktoru. Vzorování bylo prováděno v tzv. cyklech, to znamená, že vzorky byly odebírány v závislosti na užitém objemu reaktoru (tzn. objem zaplněný nosičem s katalyzátorem, přes který protéká degradovaný roztok).

Použitý zdroj UV-záření, střednětlaká rtuťová výbojka Philips HOK 120/E, emitoval v oblasti od 290 do 490 nm, vyzařovací data pro jednotlivé vzdálenosti zdroje jsou uvedena v tab.1.

**Tab.1:** Fyzikální vyzařovací data HOK pro vzdálenost lampy 20 a 10 cm od mikrofotoreaktoru

Vzdálenost lampy		20 cm	10 cm
Intenzita (W.m <sup>-2</sup> )	UV – Vis	62	204
	UVA	55	192
	UVB	46	160
	UVC	108	376



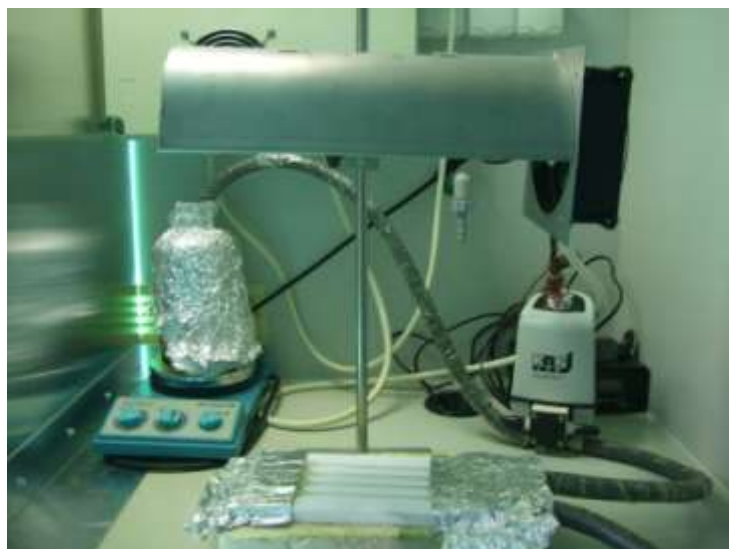
Ochrana proti pronikání vlnových délek nižších než 300 nm (UVC), a tedy omezení průběhu degradace fotolyticky, bylo provedeno použitím borosilikátového skla (Coleman, 2000). Důvodem, proč byla použita tato lampa vyzařující také v UVC oblasti, je její průmyslová i ekonomická dostupnost pro pozdější aplikaci (např.: dočišťování odpadních vod v komunálních čistírnách).

Jako velmi významné se prokázalo experimentální ověření stability a účinnosti katalyzátoru i po několikanásobném použití, což vede ke snížení nákladů celého procesu.

V kontinuálních mikrofotoreaktorech byly degradační fotokalytické experimenty realizovány s endokrinními disruptory (17-ethynylestradiolem (EE2), Bisphenolem A a 4-nonylfenolem) za stejných podmínek, což umožňuje srovnání účinnosti procesu pro jednotlivé kontaminanty a porovnání výsledků fotokalytické degradace s cílem optimalizace celého procesu.

**Obr. 1:** Kontinuální mikrofotoreaktor s průtočnou celou

Dalším typem mikrofotoreaktoru byl trubkový reaktor (obr.4), který byl pro tento účel sestaven ze čtyř skleněných kapilár potažených čtyřmi vrstvami oxidu titaničitého na vnitřní straně. Jejich délka je 12 cm a vnitřní průměr 0,45 cm. Voda s obsahem kontaminantu ( $\pm 10$  ppm) byla čerpána ze zásobní láhve do trubkového reaktoru čerpadlem STEPDOS 08. Pro testování reaktoru byly použity různé průtoky (1 ml/min, 0,5ml/min a 0,2 ml/min) a různá vzdálenost střednětlaké rtuťové výbojky (20 a 10 cm). Reaktor byl nejprve naplněn roztokem a pak byl zahájen osvit ( $t = 0$  min). První vzorek byl odebrán po době zdržení v reaktoru (7 min, 15 min, 32 min). Celkově byly tedy odebrány 4 vzorky pro každý průtok. Počáteční pro zjištění přesné koncentrace v čase  $t = 0$  min a poté další tři vždy po době zdržení pro každý průtok.



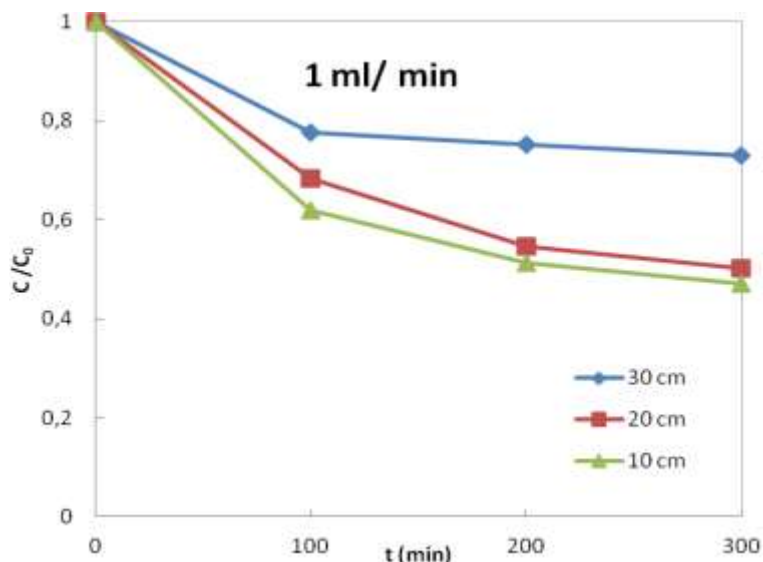
**Obr. 4:** Kontinuální trubkový mikrofotoreaktor

### Diskuse

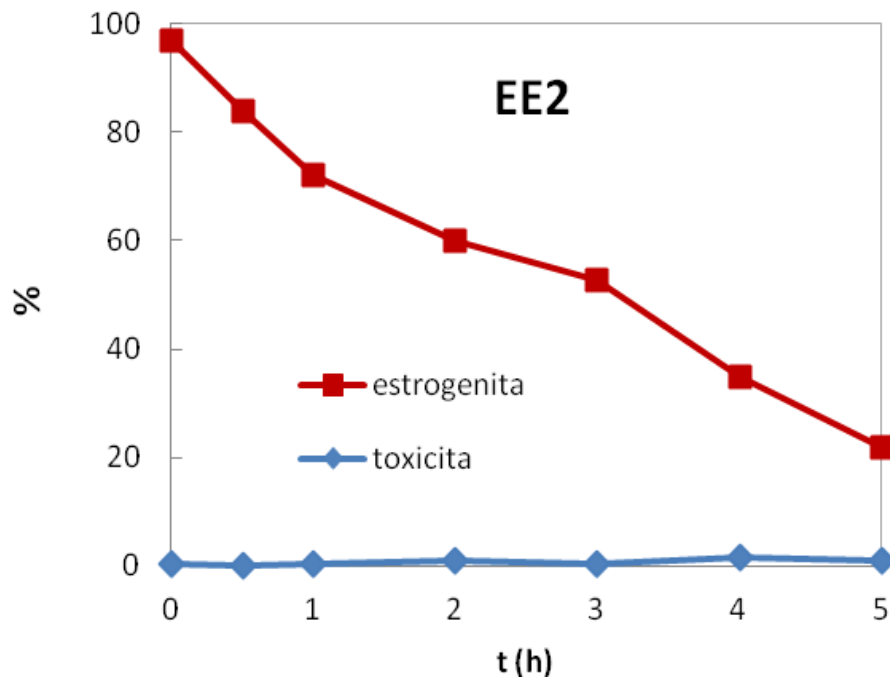
#### *Kontinuální mikrofotoreaktor-průtočná cela*

Příklad průběhu degradace 17-ethynylestradiolu (EE2) v průtočném mikrofotoreaktoru s celou naplněnou kuličkami s imobilizovaným  $\text{TiO}_2$  pro různé vzdálenosti zdroje UV-záření (obr. 2) při stejném průtoku ukazují, že míra degradace závisí i na této veličině.

Pro odebrané vzorky byla současně s koncentrací degradované látky, v tomto případě EE2, stanovena také toxicita a estrogenita výstupního roztoku (obr. 3). Jak je patrné z grafu, toxicita se v průběhu experimentu nemění a estrogenita klesá. Znamená to, že dochází k degradaci estrogení složky (EE2) a současně nevznikají žádné další sloučeniny, které by výslednou hodnotu toxicity nebo estrogenity zvyšovaly.

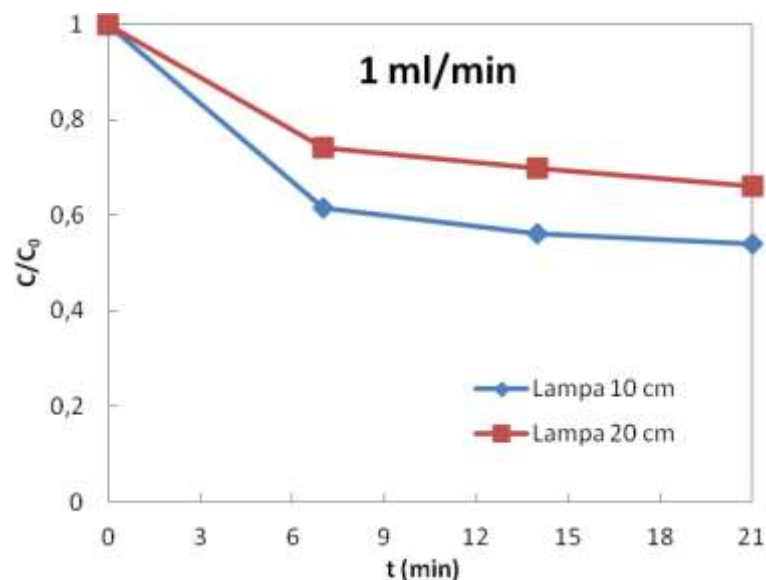


**Obr. 2:** Srovnání degradace EE2 v průtočném mikrofotoreaktoru – průtočná cela s náplní katalyzátoru (skleněná balotina s vrstvami  $\text{TiO}_2$ ) při průtoku 1 ml/min a různých vzdálenostech UV zdroje

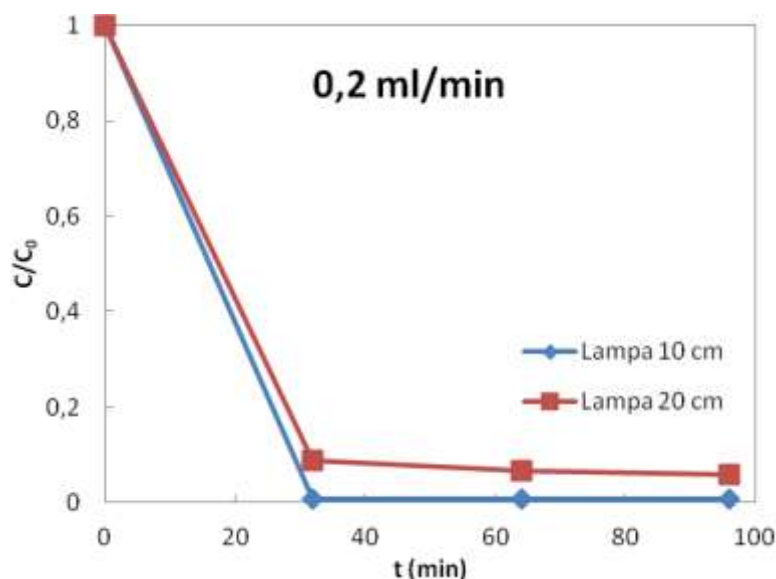


**Obr. 3:** Hodnoty toxicity a estrogenity EE2 v průtočném mikrofotoreaktoru pro vzdálenost UV zdroje 20 cm

Průběh degradace EE2 pro dvě různé hodnoty průtoku trubkovým reaktorem, každý měřený při dvou vzdálenostech lampy (obr. 5, 6) dokládá, že v prvním intervalu mezi odběry vzorků, v tomto případě 7 minut, dochází k výraznému poklesu koncentrace EE2 a v dalších intervalech již pokles není výrazný a dochází ke stabilizaci procesu. Při nižší hodnotě průtoku výslednou koncentraci již vzdálenost zdroje UV-zářeni ovlivňuje méně, stejně tak trend stabilizace výsledné koncentrace EE2 na výstupu z reaktoru je výraznější.



**Obr. 5:** Srovnání degradace EE2 při různé vzdálenosti lampy a průtoku 1ml/min



**Obr. 6:** Srovnání degradace EE2 při různé vzdálenosti lampy a průtoku 0,2 ml/min

### Závěr

Nespornou výhodou oxidu titaničitého imobilizovaného v tenkých vrstvách na skleněném nosiči je možnost použití až desetinásobně menšího množství  $\text{TiO}_2$  k dosažení stejných výsledků než v případě jeho práškové formy (Ohko, 2001). Nevychází zde nutnost zabývat se separací práškového nosiče z roztoku a jeho opětovného navrácení do reakce, případně čištění. Nedochozí-li k výraznému mechanickému ořezu tenkého filmu oxidu titaničitého z povrchu nosiče, pak se ani jeho aktivita dlouhodobě nemění. Z výsledků je patrné, že navržený postup je vhodný pro odbourávání EE2 i dalších endokrinních disruptorů obsažených v odpadní vodě. Hodnoty toxicity i estrogenity dokazují, že v průběhu fotokatalytické reakce nevznikají toxické meziprodukty, resp. jiné hormonálně aktivní látky.

### Poděkování

Tato práce byla podporována grantovou agenturou TAČR, projekt č.TA0102804

### Literatura:

Coleman H.M., Eggins B.R., Byrne J.A., Palmer F.L, King E. 2000, Photocatalytic degradation of 17- $\beta$ -estradiol on immobilized  $\text{TiO}_2$ . Appl. Catal. B: Environ., 24, pp. L1–L5.

Ohko Y., Ando I., Niwa C., Tatsuma T, Yamamura T., Nakashima T., Kubota Y., Fujishima A. 2001, Degradation of bisphenol A in water by  $\text{TiO}_2$  photocatalyst. Environ. Sci. Technol. 35, pp. 2365–2368.

Kujalová H., Sýkora V., Pitter P. 2007, Látky s estrogením účinkem ve vodách. Chem. listy 101, pp.706-712.

Maléterová Y., Křesinová Z., Cajthaml T., Spáčilová L., Šolcová O. 2012 Removal of Endocrine Disruptors from Contaminated Water. 39th International Conference of SSCHE, Proceedings, p. 67, Tatranské Matliare, Slovakia, 21-25 May 2012.

Šolcová O., Cajthaml T., Krejčíková S., Kaštánek F., Maléterová Y. 2011 Application of Titania Thin Layers for Contaminated Water Cleaning. 9th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids - COPS 9, Book of Abstracts, p. 84, Dresden, Germany, 05-08 June 2011.