



Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.

# APLIKACE FOTOKATALYTICKÝCH PROCESŮ PRO ČIŠTĚNÍ KONTAMINOVANÝCH VOD

**Ywetta Maléterová**

Simona Krejčíková  
Lucie Spáčilová,  
Tomáš Cajthaml  
František Kaštánek  
Olga Šolcová

Vysoké požadavky na kvalitu vody ve spojitosti s mírou každodenního znečišťování vedly k hledání nových účinných technik pro likvidaci polutantů.

## Pokročilé oxidační procesy (Advanced Oxidation Process - AOP)

- oxidačním činidlem jsou hydroxylové radikály  $OH\cdot$ .
- neselektivní oxidace - odbourávání širokého spektra organických polutantů vody
- reakce při atmosférickém tlaku i teplotě

**Schopnost generovat vysoce účinné  $OH\cdot$  radikály mají například tyto reakční systémy:**

- $H_2O_2$  + UV záření
- Fentonova oxidace  $H_2O_2 / Fe^{2+}$
- Fotokatalýza  $TiO_2$  + UV záření

**V praxi již používané AOP:**

přečištění odpadních vod z barvíren a z provozů textilního a kožedělného průmyslu.

**Další možné využití AOP:**

likvidace zbytků léčiv  
prostředků osobní péče  
agrochemikálie  
dalších látky z odpadních vod

## **Oxid titaničitý**

Oxid titaničitý je fotokatalyticky aktivní a řadí se mezi činidla AOP. Představuje zajímavou alternativou pro zefektivnění čištění odpadních vod.

## Příprava oxidu titaničitého

Oxid titaničitý jako fotokatalyzátor může být připraven buď ve formě prášku nebo ve formě vrstev.

### Prášková forma katalyzátoru $\text{TiO}_2$

je během fotokatalýzy suspendovaná v kontaminované vodě, dostupná i komerčně.

### $\text{TiO}_2$ ve vrstvách

Nanesením filmu na vybraný nosič odpadá separace katalyzátoru po reakci odstřed'ováním či filtrací.

Nosiče: skla, keramika, kov

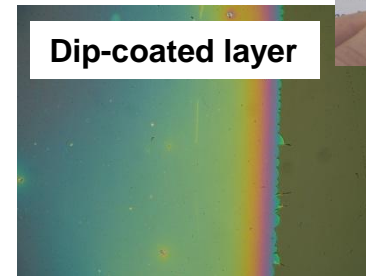
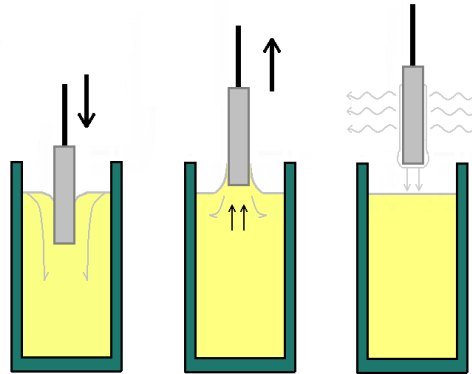
*Příprava fotokatalytického oxidu titaničitého:*

### *Sol - gel metoda*

koloidní suspenze (sol)  $\longrightarrow$  viskózní gel  $\longrightarrow$  pevný materiál.

# Depoziční techniky

*dip-coating*  
*spray-coating*  
*sítotisk*



Ponoření nosiče do roztoku → tenká amorfnní vrstva.

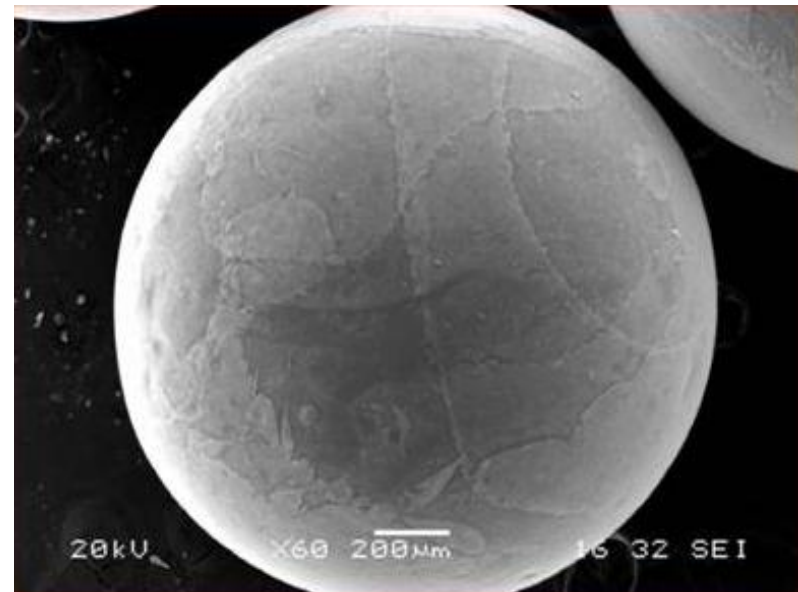
Pro využití vrstev ve fotokatalýze nutná

**krystalická fáze  $\text{TiO}_2$  - anatas**

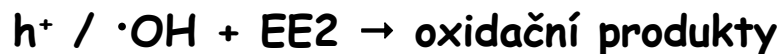
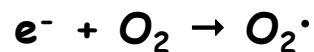
**Nezbytná stabilizace vrstev** → tvorba krystalické fáze  
**kalcinace** → odstranění organických  
příměsí

# Charakteristika katalyzátoru

- 4 vrstvy na skleněné kuličce - průměr 1.5 mm vytvořené sol-gel metodou
- Množství katalyzátoru/1 kuličce = 0.0027 mg
- Tloušťka 1 vrstvy = 120 nm
- $S_{\text{Bet}} = 70 \text{ m}^2/\text{g}$
- $V_{\text{micro}} = 15 \text{ mm}^3(\text{liq})/\text{g}$

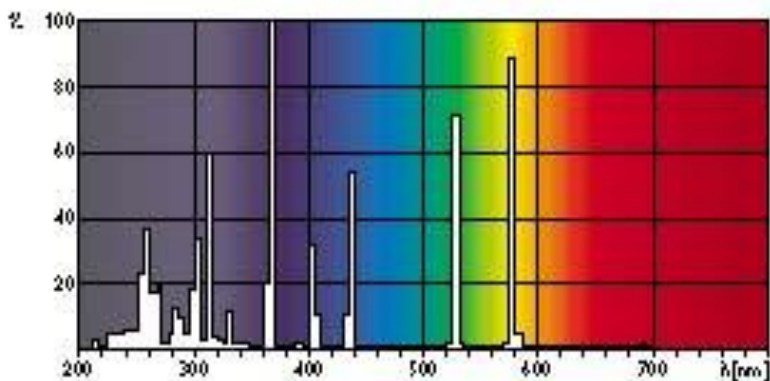


# Aktivace katalyzátoru TiO<sub>2</sub>



## • UV lampa:

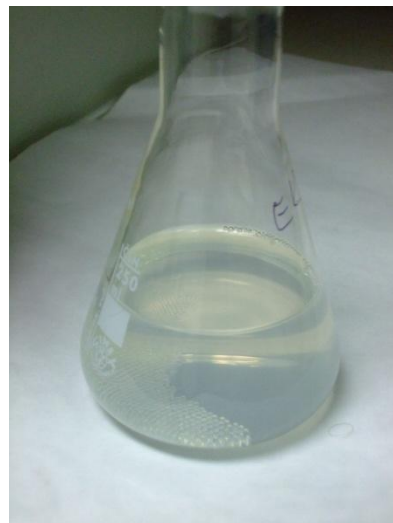
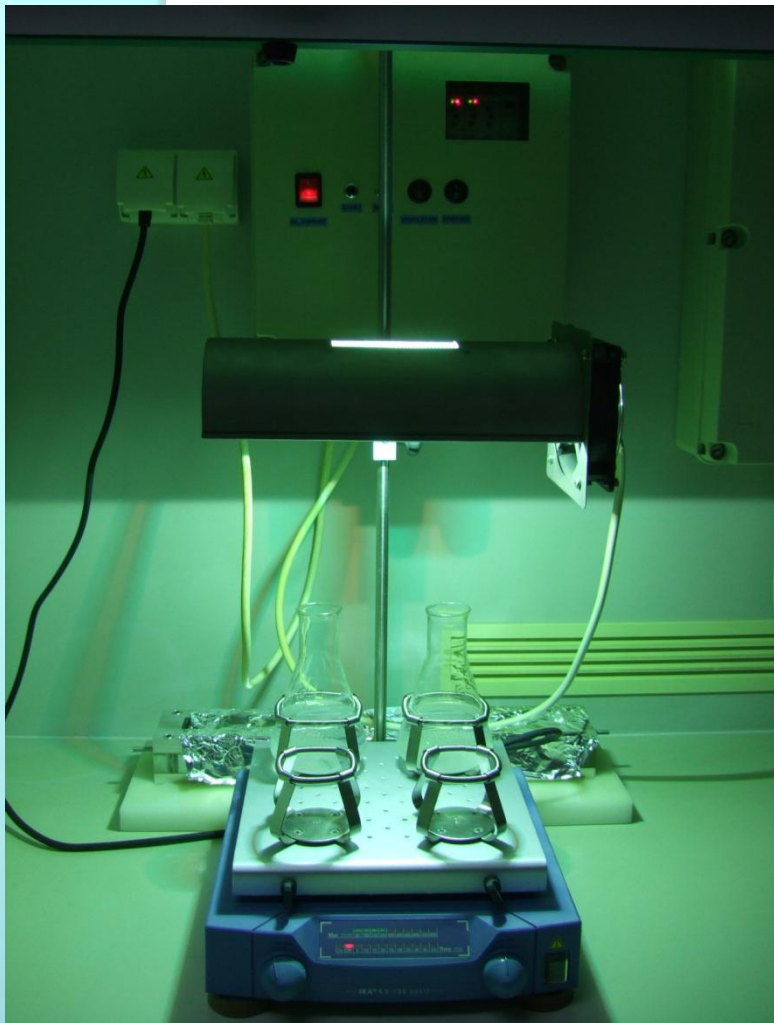
- Philips HOK 4/120E střednětlaká rtuťová výbojka, výkon 400 W, napětí 125 V



UV-Vis 400 – 750 nm  
 UVA 315 – 400 nm  
 UVB 280 – 315 nm  
 UVC 100 – 280 nm

Vzdálenost výbojky		30 cm	20 cm	10 cm
Inten- zi- ta (W.m <sup>-2</sup> )	UV - Vis	29	62	204
	UVA	25	55	192
	UVB	21	46	160
	UVC	49	108	376

# Vsádkový reaktor



Katalyzátor

**Teplota:** 26 - 33 °C

**pH:** 6 → 5

**Koncentrace 4-CP:** 500 mg/L

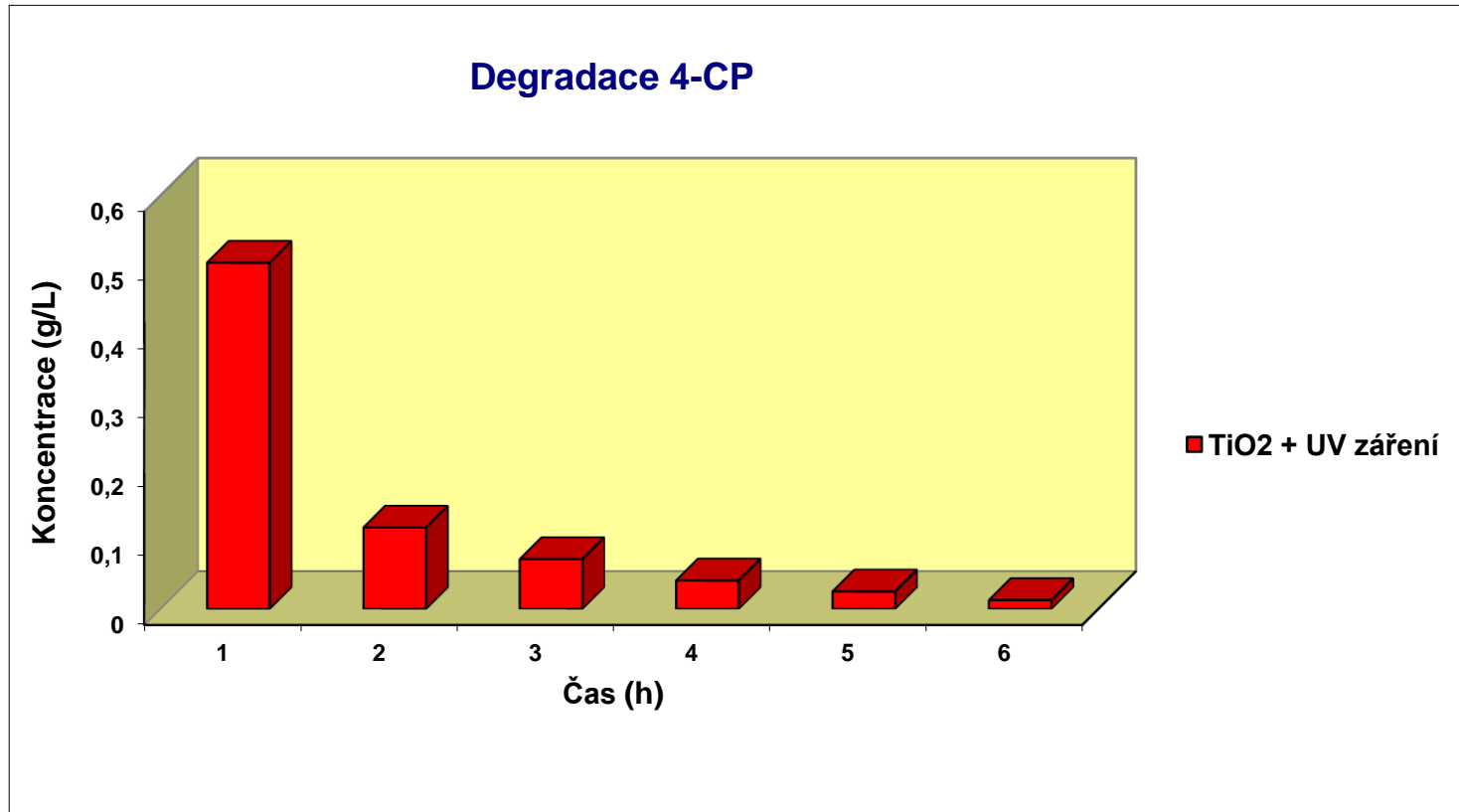
**Katalyzátor:** 2.5 mg na 5 g nosiče

200 ml roztoku

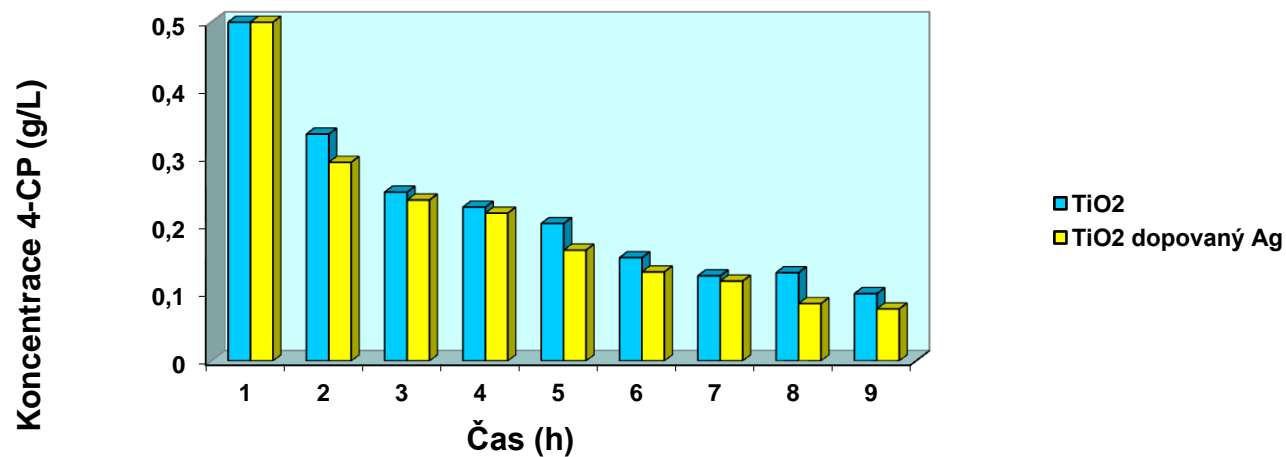
Kontinuální míchání po dobu experimentu  
(4 - 8 h)



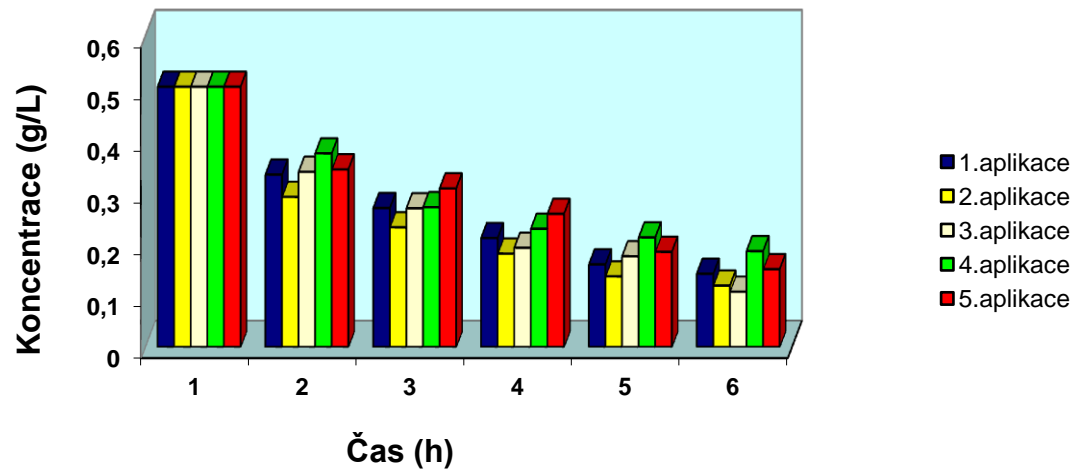
# Výsledky vsádkový reaktor



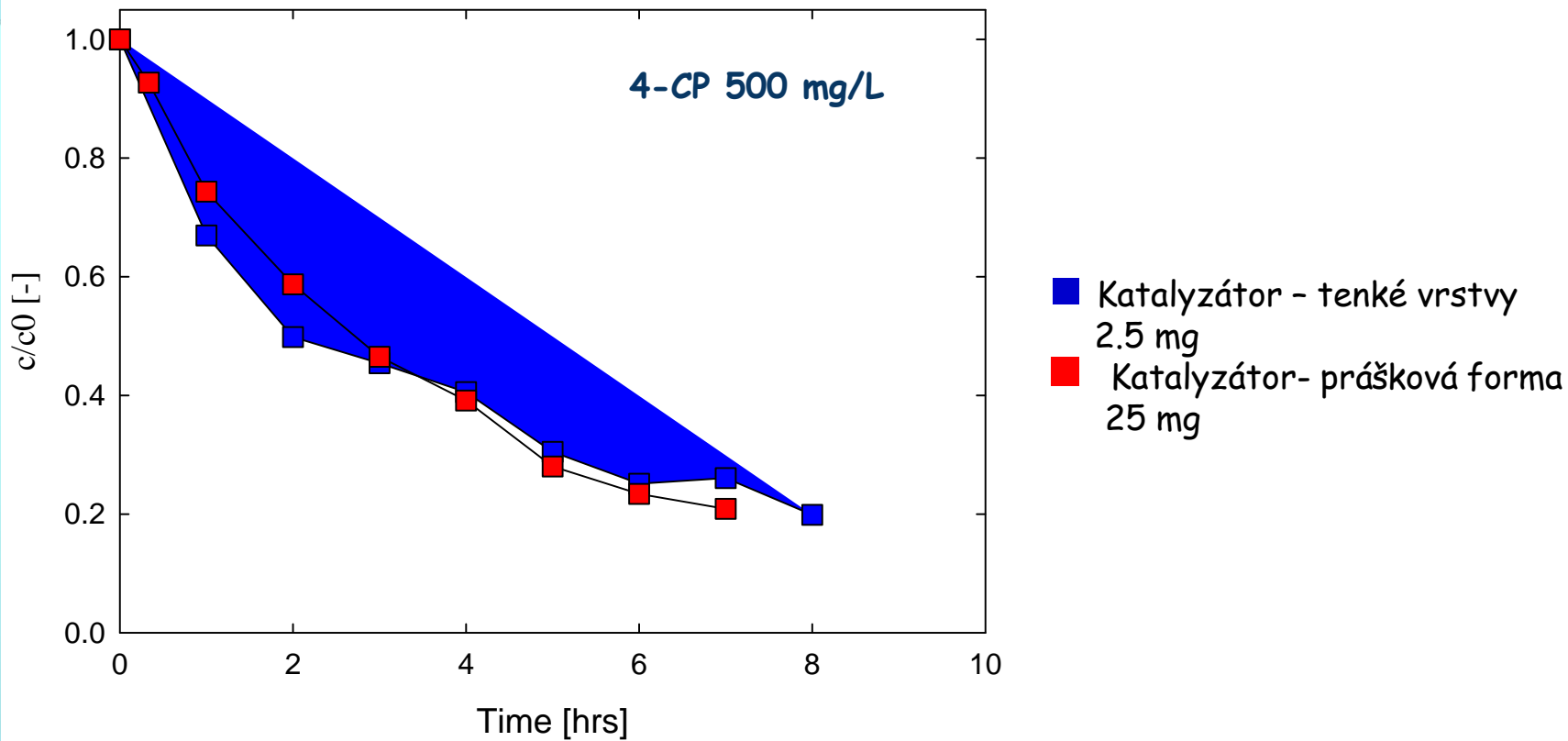
## Srovnání TiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub> dopovaný Ag



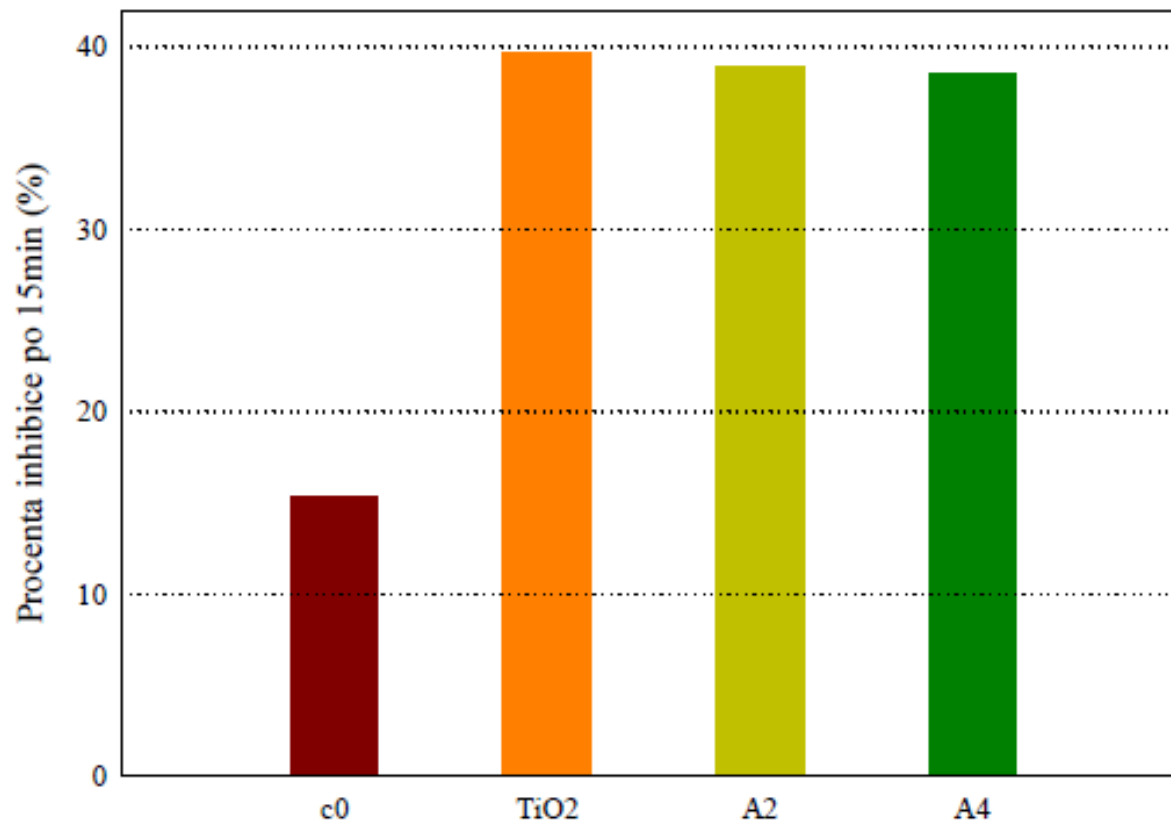
## Vícenásobná aplikace katalyzátoru TiO<sub>2</sub>



# Srovnání $\text{TiO}_2$ v práškové formě a ve formě tenkých vrstev

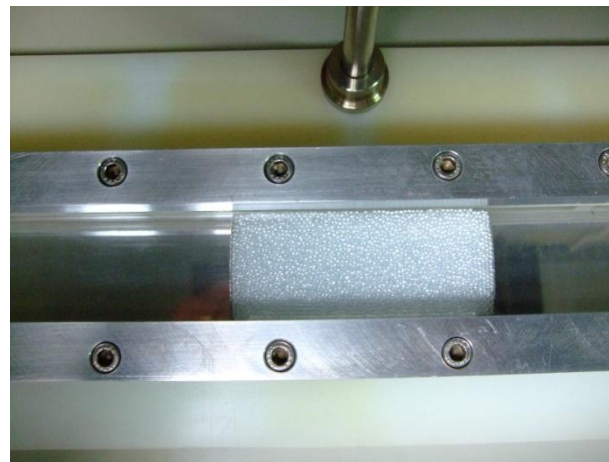
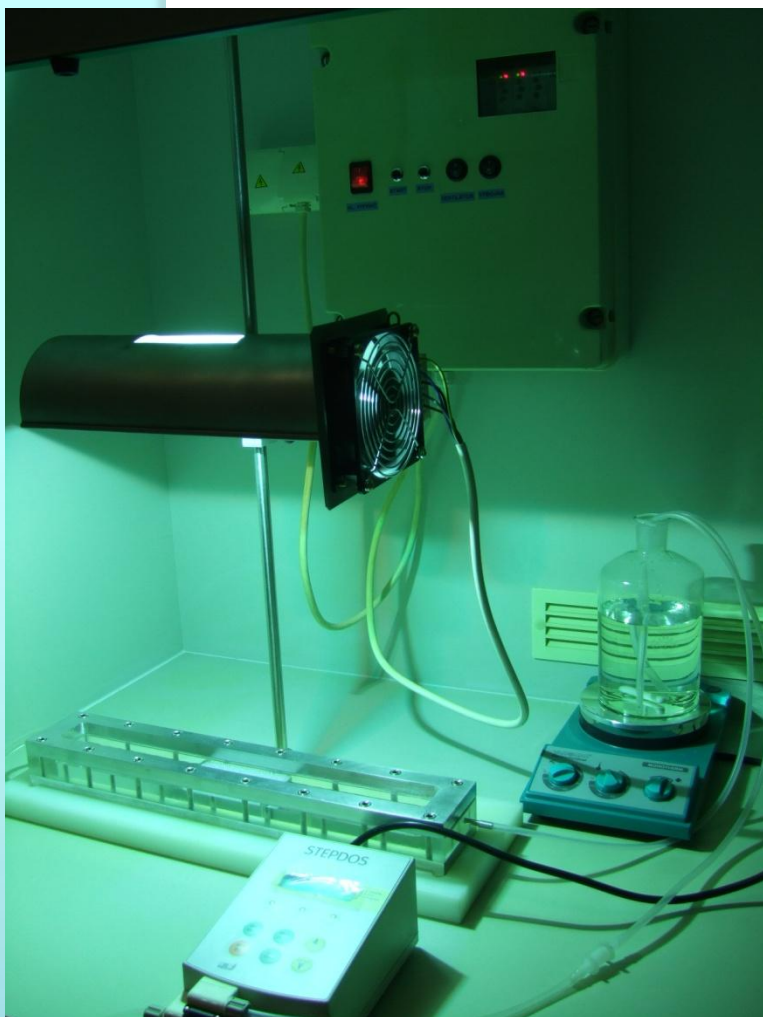


# Toxicita po degradaci 4-CP



**Toxicita produktů po 8 hodinách reakce**

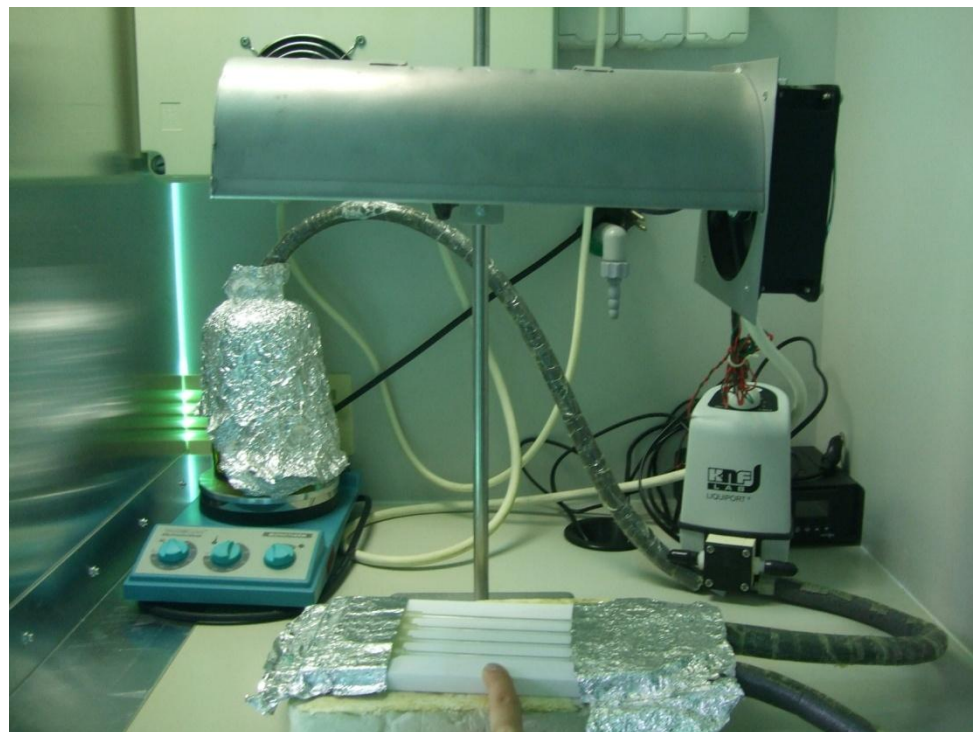
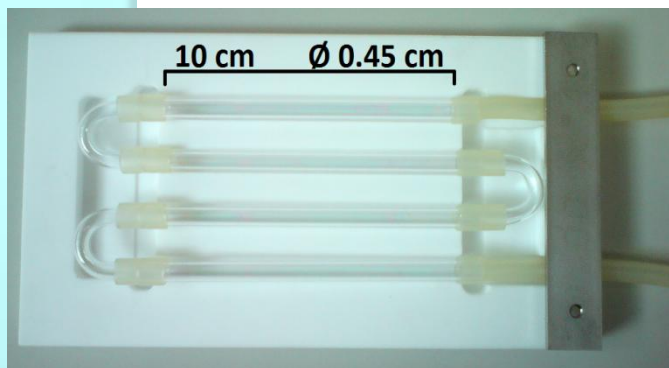
# Kontinuální fotoreaktor s průtočnou celou



Detail průtočné cely

**Teplota:** 26 - 33 °C  
**pH:** 6 → 5  
**Koncentrace EE2 :** 20 - 25 ppm  
**Katalyzátor:** 2.5 mg na 5 g nosiče

# Kontinuální trubkový fotoreaktor

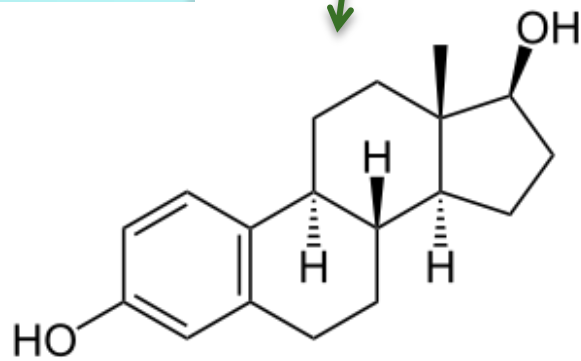


**Teplota:** 26 - 35 °C  
**pH:** 6 → 5  
**Koncentrace EE2:** 11 - 14 ppm  
**Množství katalyzátoru:** 2.2 mg/ 4 kapiláry  
4 kapiláry o délce 10 cm

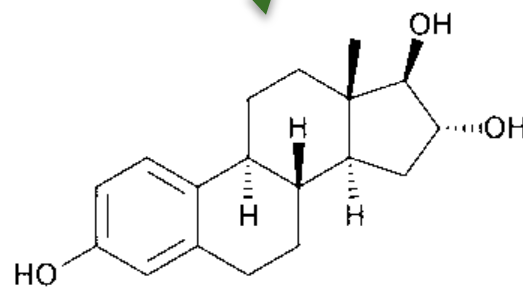
# Látky estrogenního charakteru

## Endogenní estrogeny

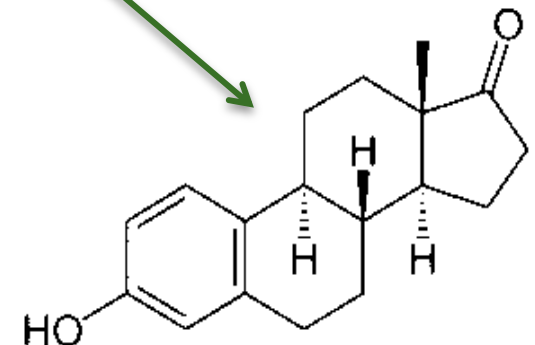
- Syntetizovány v těle živočichů  
17β-estradiol, estriol, estron



17β-estradiol (E2)



Estriol (E3)



Estron (E1)

# Exogenní estrogeny

## Environmentální estrogeny:

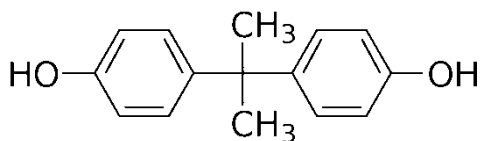
**Phytoestrogeny** (rostlinný původ)

**Mykoestrogeny** (produkty některých plísní)

**Xenoestrogeny** (antropogenní zdroje)

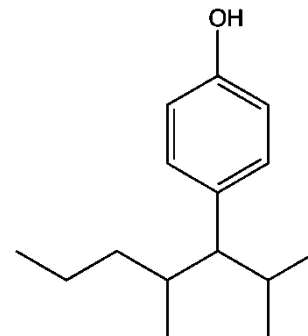
### Bisphenol A (BPA)

uvolňuje se z obalů  
potravin



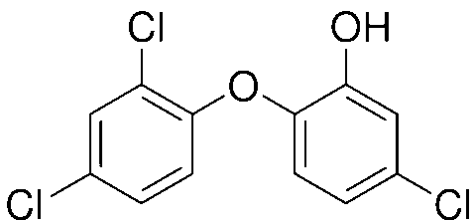
### 4-nonylphenol (NPH)

biodegradační produkt  
detergentů



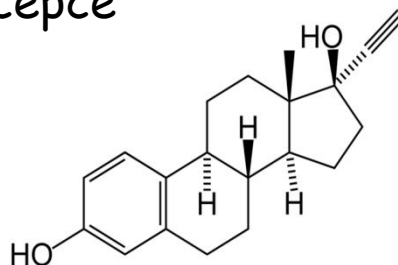
### Irgasan (IRG)

antibakteriální složka v mýdle,  
kosmetických produktech,  
zubních pastách



### 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2)

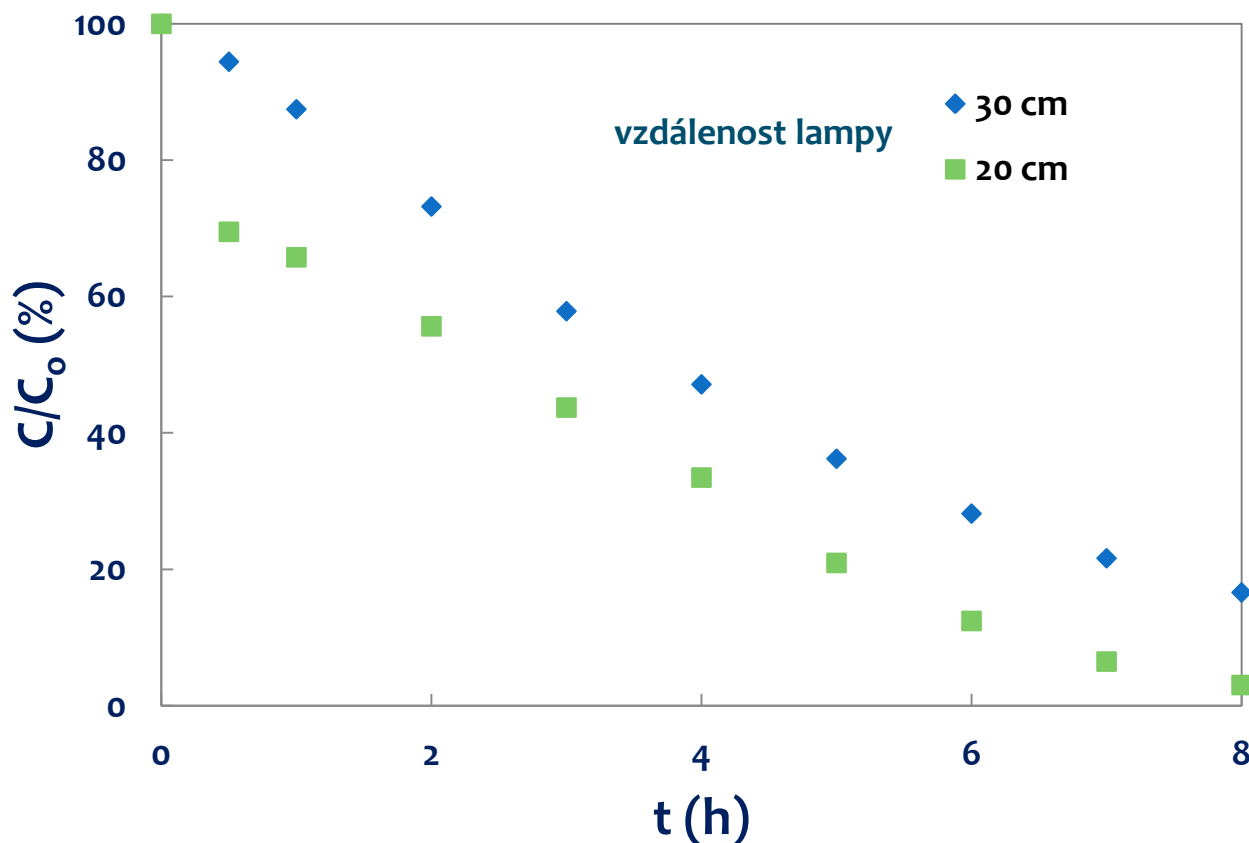
farmaceutický preparát -  
složka hormonální  
antikoncepce





# Výsledky - modelová voda

## Degradace EE2 ve vsádkovém reaktoru



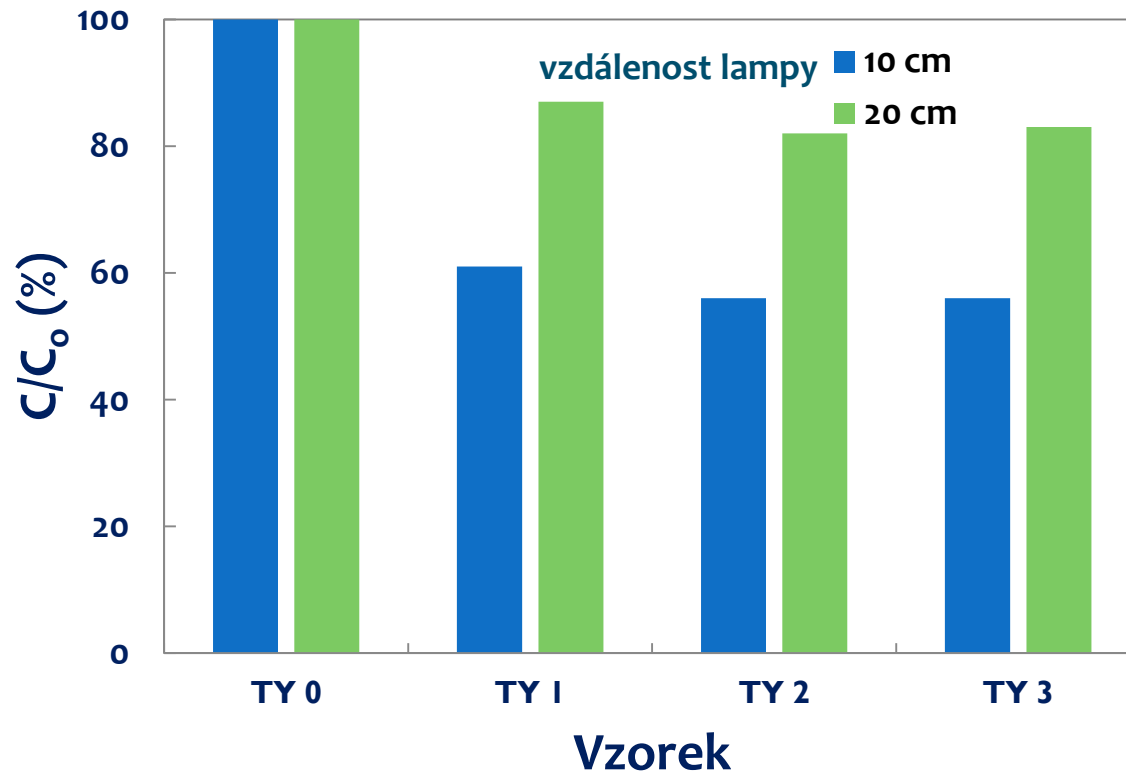
Analýza: Waters Alliance HPLC modul s PDA detektorem

# Výsledky - modelová voda

## Degradace EE2 v trubkovém reaktoru

průtok: 1 ml/min

doba zdržení: 6.4 min

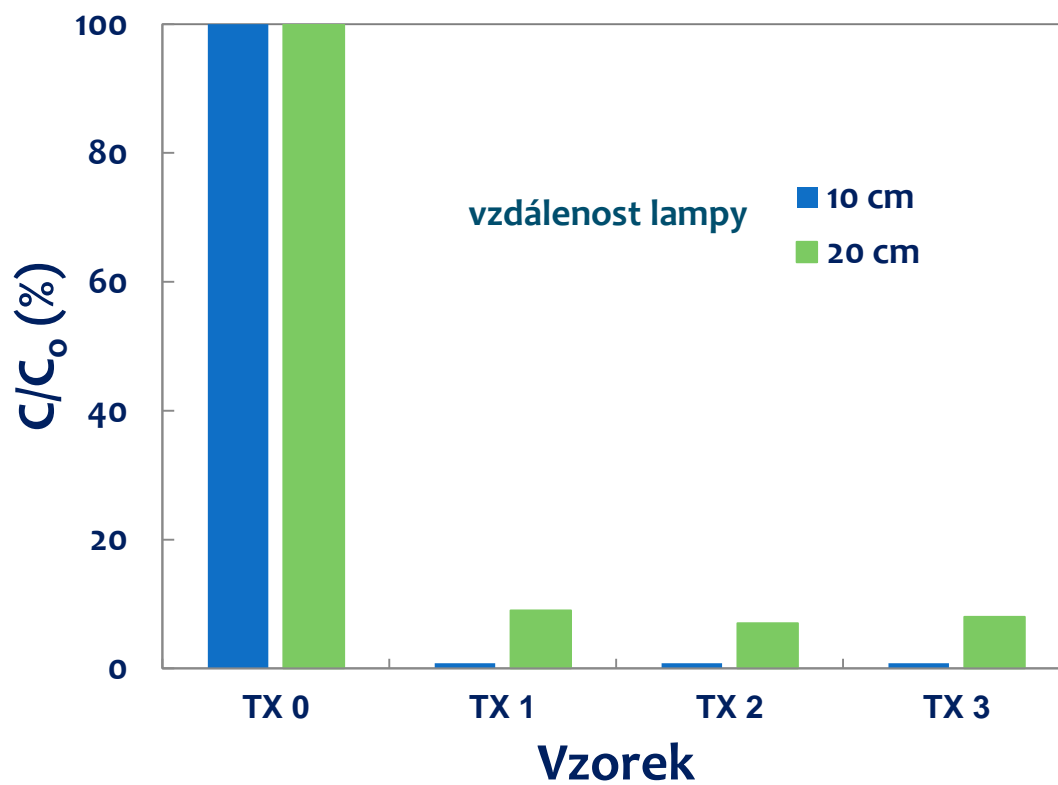


# Výsledky - modelová voda

## Degradace EE2 v trubkovém reaktoru

průtok: 0.2 ml/min

doba zdržení: 32 min



Detekční limit: 0.1 ppm

# Výsledky - reálná voda

## Vstupní analýza reálné vody

Substance	BPA	IRG	4 - NPH
jednotky	ng/L	ng/L	ng/L
Koncentrace	387.2	180.2	59.6

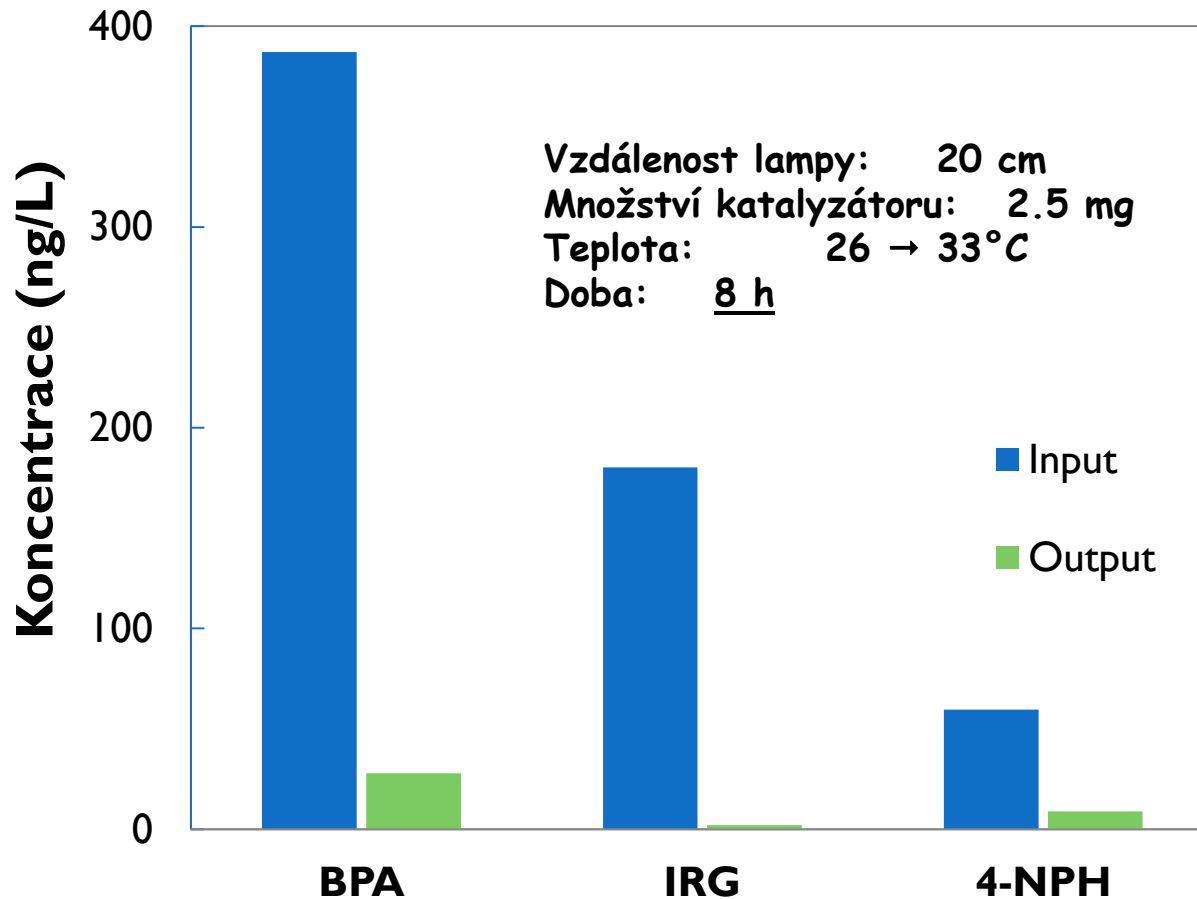
BPA ..... Bisphenol A

IRG ..... Irgasan

4-NPH ..... 4-nonylphenol

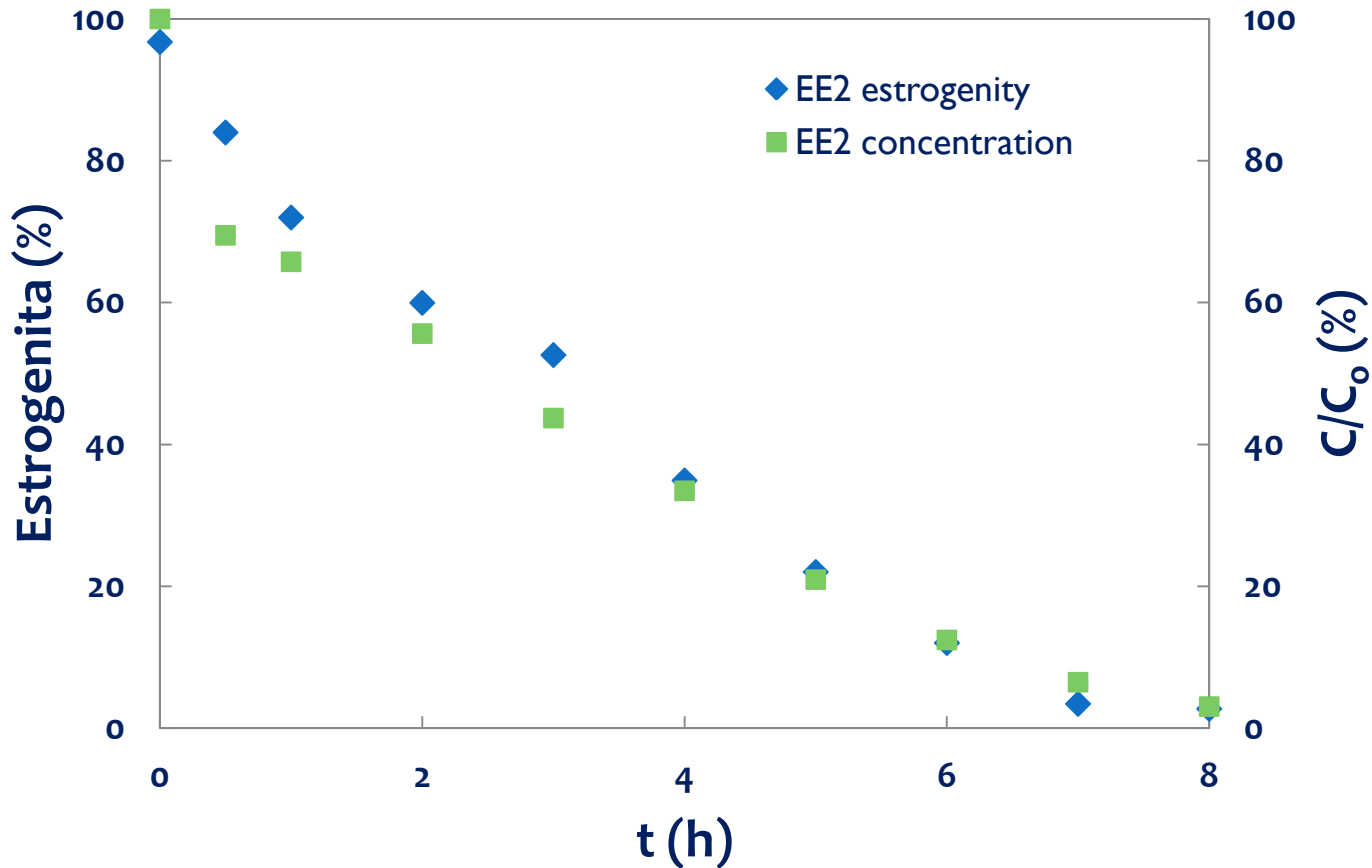
# Výsledky - reálná voda

## Degradace ve vsádkovém reaktoru



# Výsledky

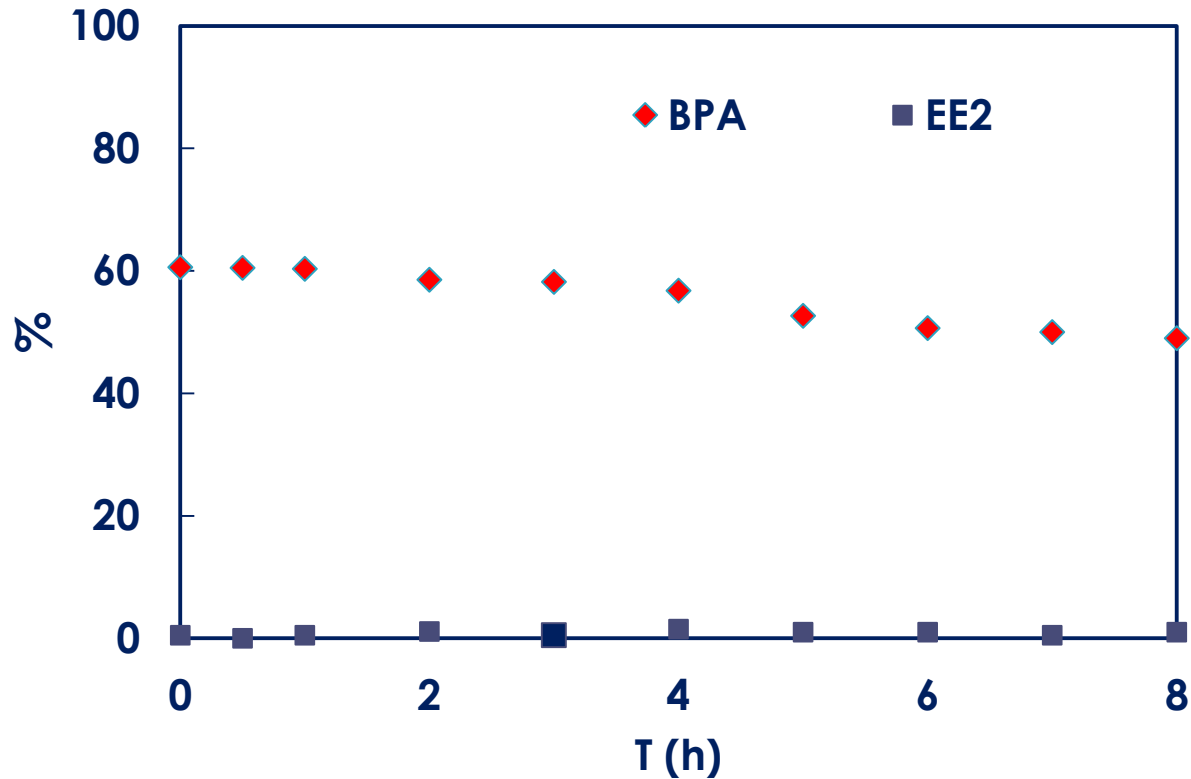
## Estrogenita



Estrogenita stanovena luminiscenční metodou za použití kvasinek *Saccharomyces cerevisiae*..

# Výsledky

## Toxicita



Pro stanovení toxicity byla použita bioluminiscenční metoda za použití kmenu *Vibrio fischeri* sp

# Přehled výsledků

## Vsádkový reaktor

Vzdálenost lampy	Čas	Konverze	Estrogenita	Toxicita
cm	h	%	%	%
30	8	93.7	97 → 3	0
20	8	97		

## Trubkový reaktor

Vzdálenost lampy	Doba zdržení	Průtok	Konverze
cm	min	ml/min	%
10	3.2	2	30.2
10	6.4	1	44.3
20	6.4	1	22.3
10	16	0.4	94.1
20	32	0.2	92.5
10	32	0.2	> 99.1

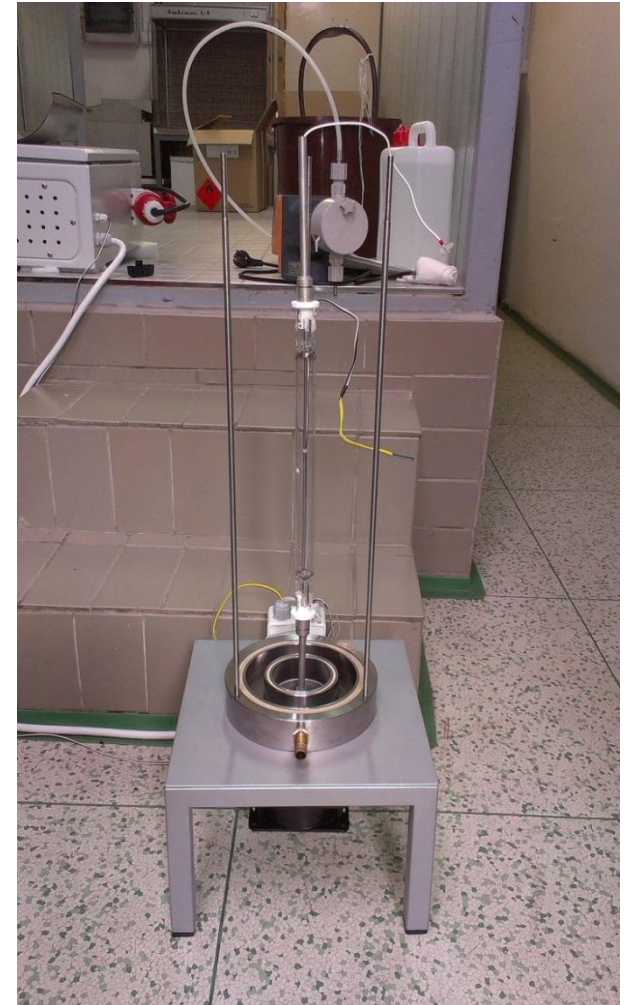


# Pilotní reaktor



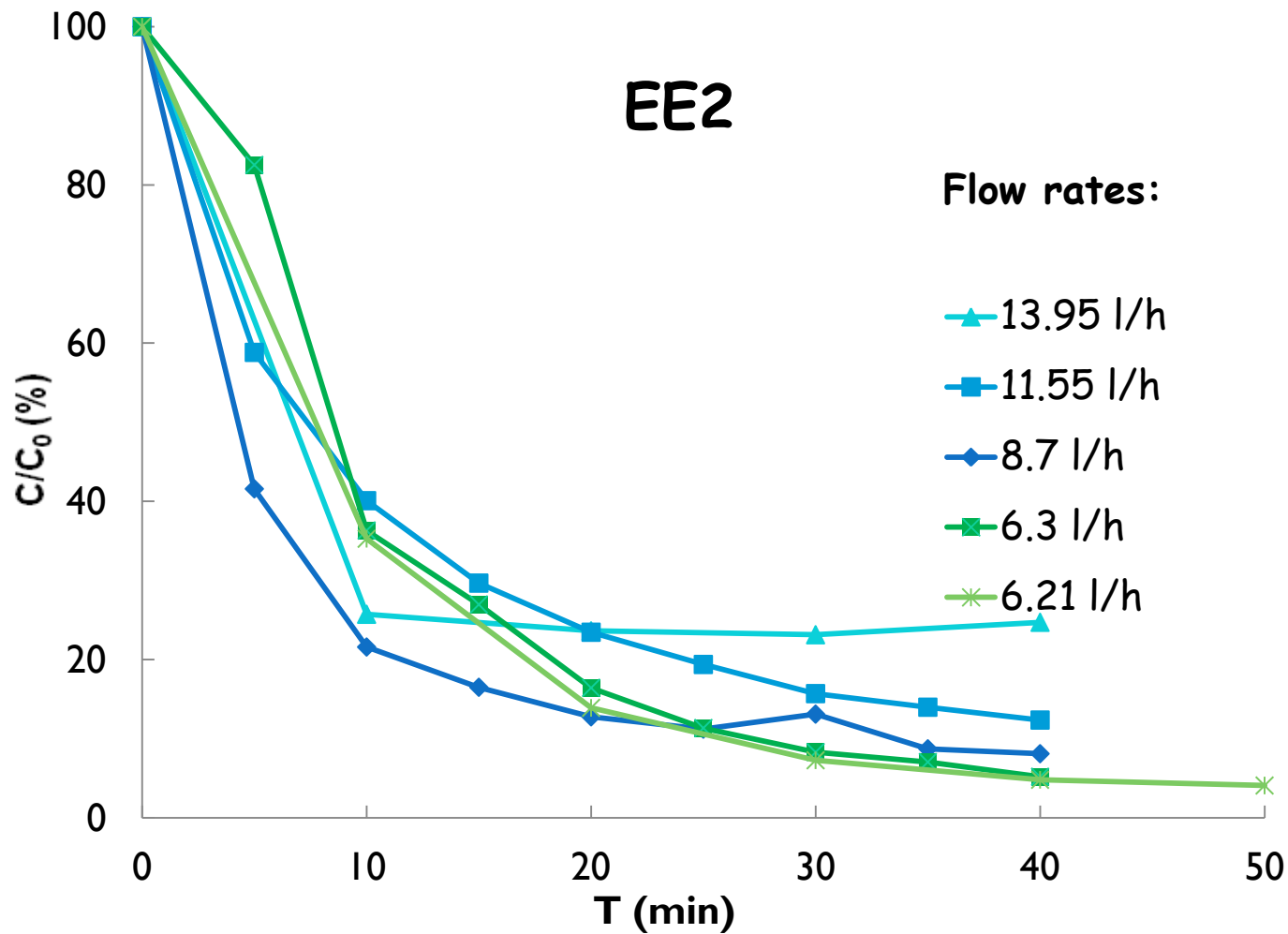
**Technické údaje:**  
Délka C 367 mm  
Průměr D 21.6 mm  
Výkon 2500 W  
Napětí 440 V

**Střednětlaká rtuťová výbojka  
Philips HOK 25/120**



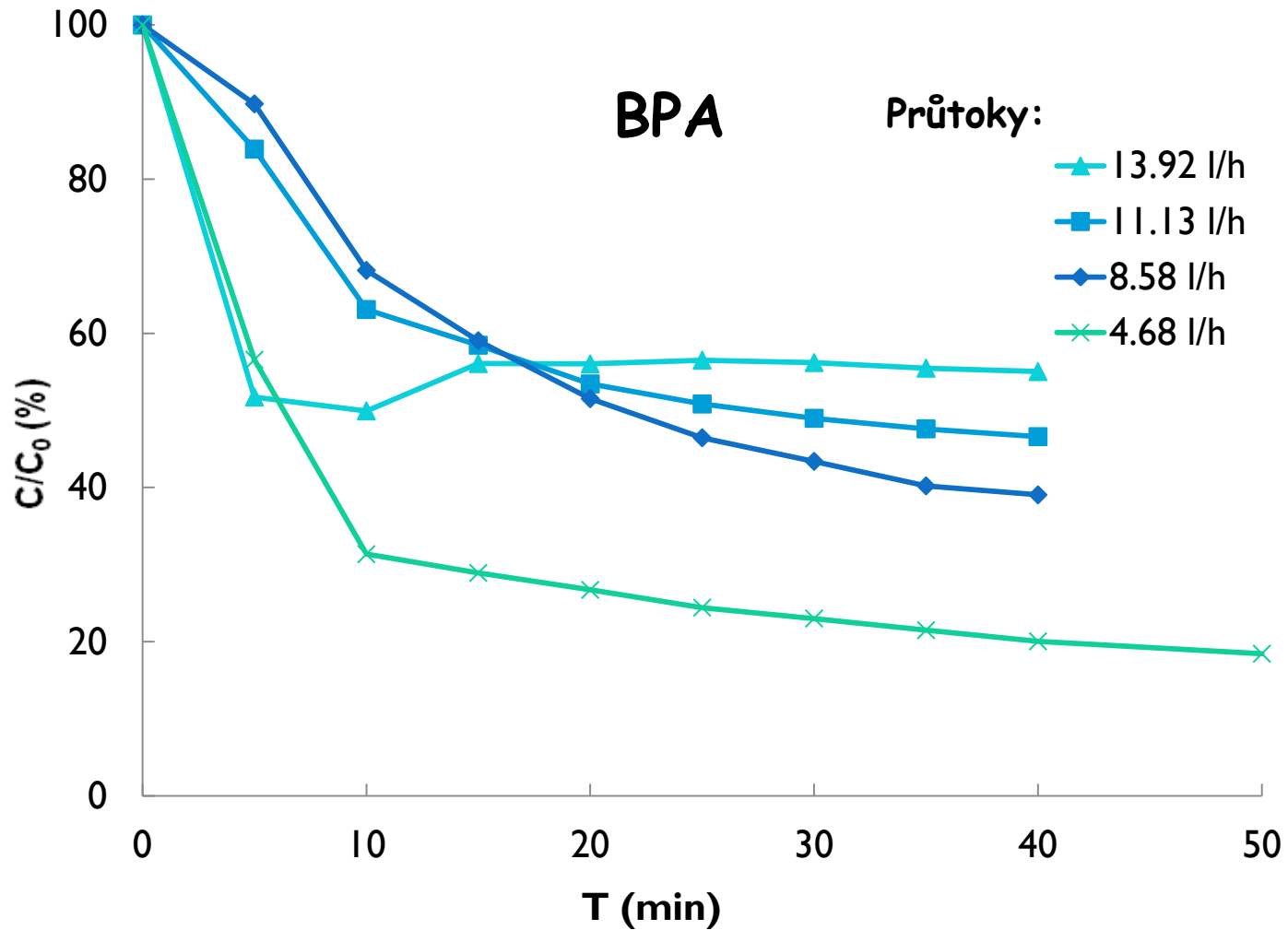
# Výsledky pilotní reaktor

Modelová voda



# Výsledky pilotní reaktor

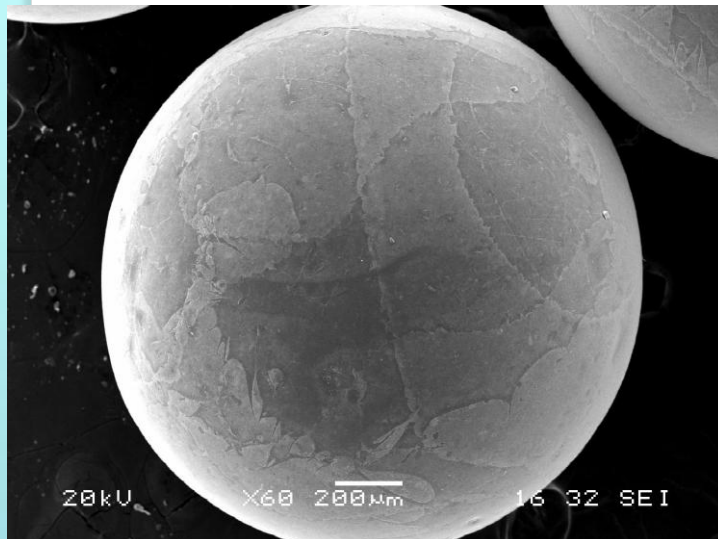
Modelová voda



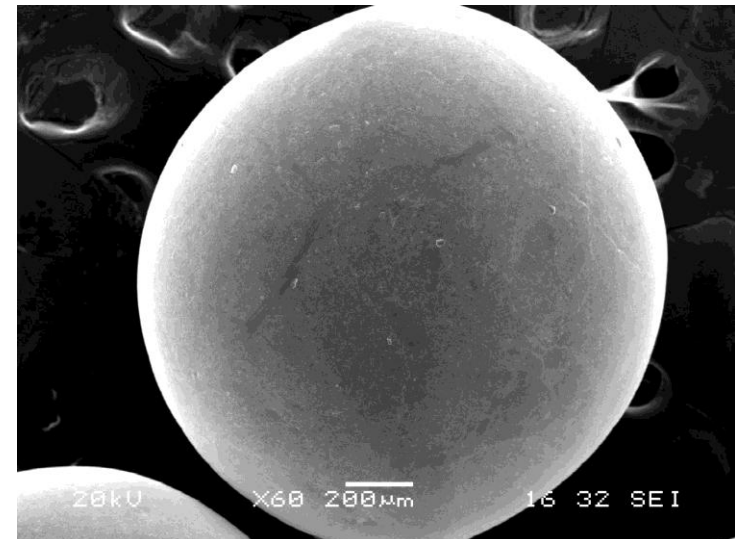
# Výhody tenkých vrstev

- Tenká vrstva  $\text{TiO}_2$  katalyzátoru vykazuje 10 x vyšší aktivitu než jeho prášková forma: 2.5 mg tenké vrstvy a 25 mg práškového katalyzátoru mají stejnou účinnost.
- $\text{TiO}_2$  katalyzátor ve formě tenkých vrstev na nosiči se snadno separuje z čištěné vody pro další použití.
- Dlouhodobá účinnost připraveného  $\text{TiO}_2$  katalyzátoru byla ověřena opakovaným použitím.

**Před aplikací**



**Po 5 aplikacích**



# Závěry

- Metodou sol-gel byly připraveny tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  na skleněných kuličkách a vnitřním povrchu skleněných trubek.
- Obsah  $\text{TiO}_2$  byl 2.5 mg ve vsádkovém reaktoru, 2.2 mg v trubkovém reaktoru je 10x nižší než v práškové formě.
- 97% degradace ve vsádkovém reaktoru bylo dosaženo po 8 hodinách, 99% v kontinuálním trubkovém reaktoru při době zdržení 32 min.
- Estrogenní aktivita klesala v průběhu degračního procesu, hodnoty toxicity se nemění