

KINETYKA FOTOKATALITYCZNEGO ROZKŁADU WYBRANYCH MIKROZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W ŚRODOWISKU WODNYM

Edyta Kudlek¹, Mariusz Dudziak¹, Gabriela Kamińska¹, Jolanta Bohdziewicz¹

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, e-mail: edyta.kudlek@polsl.pl, mariusz.dudziak@polsl.pl, jolanta.bohdziewicz@polsl.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono ocenę stopnia usunięcia wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (antracen, benzo(a)piren), ksenoestrogenów (oktylofenol, pentachlorofenol) oraz związków farmaceutycznych (diklofenak) w procesie heterogenicznej fotokatalizy z ich roztworów wodnych sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej. Jako fotokatalizator procesu zastosowano ditlenek tytanu w dawce 100 mg/dm³. Kinetykę procesu wyznaczono w oparciu o równanie Langmuira-Hinshelwooda, przy założeniu pseudo-pierwszorzędowego przebiegu reakcji rozkładu mikrozanieczyszczeń. Ponadto wykonano analizę toksykologiczną próbek roztworów wodnych badanych związków po procesie ich naświetlania przy użyciu testu Microtox[®]. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem czasu prowadzenia procesu obniżało się stężenie badanych mikrozanieczyszczeń, a stopień ich usunięcia po 60 minutach przekraczał 90%. Analiza kinetyki procesu wykazała, że utlenianie związków zachodziło najintensywniej w pierwszej fazie prowadzenia procesu naświetlania tj. do 10 minuty. Wykonana ocena toksykologiczna potwierdziła niecałkowity rozkład zanieczyszczeń i generowanie ubocznych produktów wpływających na wzrost toksyczności oczyszczanych roztworów wodnych.

Słowa kluczowe: fotokataliza, mikrozanieczyszczenia organiczne, kinetyka procesu

KINETICS OF THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF SELECTED ORGANIC MICROPOLLUTANTS IN THE WATER ENVIRONMENT

ABSTRACT

The paper presents an assessment of the removal degree of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (anthracene, benzo(a)pyrene), xenoestrogens (octylphenol, pentachlorophenol) and pharmaceutical compounds (diclofenac) in the process of heterogeneous photocatalysis of their water solutions, which were prepared on the base of deionized water. Titanium dioxide at a dose of 100 mg/dm³ was used as a photocatalyst of the process. The kinetics of the process was determined based on the Langmuir-Hinshelwood equation, assuming the pseudo-first-order reaction of micropollutants decomposition. Furthermore a toxicological analysis of water samples of test compounds was performed by the use of the Microtox[®] test. It has been found that the micropollutant concentrations decreased with the increase of process time and their removal degree after 60 minutes exceeds 90%. The analysis of the process kinetic showed that the oxidation of the compounds occurred with the greatest intensity in the first stage of the process up to 10 min. The preformed toxicological assessment confirmed the incomplete decomposition of pollutants and the generation of by-products, which contribute to the increase of the toxicity of treated water solutions.

Keywords: photocatalysis, organic micropollutants, process kinetics

WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), ksenoestrogeny i związki farmaceutyczne zaliczane są do grupy mikrozanieczyszczeń organicznych mogących negatywnie oddziaływać na organizmy żywe, w tym również

na zdrowie człowieka. Stały wzrost ich obecności w środowisku wodnym uzasadnia celowość prowadzenia badań nad opracowaniem skutecznych metod gwarantujących ich całkowity rozkład. Zaawansowane procesy utleniania są jednymi z najszerzej opisanych w literaturze procesów pozwalających na dekompozycję nawet trud-

nobiodegradowalnych związków organicznych obecnych w różnych matrycach środowiskowych [Valenzuela i in. 2010]. Rozkład zanieczyszczeń przebiega w wyniku ich reakcji z nieselektywnymi wysokoreaktywnymi rodnikami OH[•], O₂^{•-} lub innymi reaktywnymi formami tlenu [Loures i in. 2013] generowanymi w trakcie przebiegu takich procesów jak m.in. ozonowanie, fotoliza oraz heterogeniczna fotokataliza. Wśród katalizatorów procesu heterogenicznej fotokatalizy najpowszechniej stosowany jest ditlenek tytanu w postaci jego czystych odmian polimorficznych [Mills i in. 2003], kompozytów z innymi półprzewodnikami [Dahl i in. 2014] lub sorbentami takimi jak węgiel aktywny [Andronic i in. 2014].

Mechanizm przebiegu procesu fotokatalitycznego utleniania jest jednak nadal nie do końca poznany, szczególnie w przypadku rozkładu zanieczyszczeń obecnych w roztworach wodnych o zróżnicowanym składzie fizykochemicznym. Opis kinetyki procesu opiera się o analizę zmiany stężenia poszczególnych związków w funkcji czasu naświetlania mieszanin reakcyjnych [Kumar i in. 2008; Barka i in. 2010]. Umożliwia to wyznaczenie stałych szybkości przebiegających reakcji dekompozycji oraz czasów połowicznego rozkładu zanieczyszczeń. Kinetyka chemiczna procesu uwzględnia więc zanik lub generację poszczególnych substancji chemicznych, mających bezpośredni wpływ na efektywność prowadzonego procesu [Gaya 2014]. Istnieje wiele modeli opisujących przebieg heterogenicznej fotokatalizy jako reakcji zerowego rzędu, pseudo-pierwszorzędowych lub pseudo-drugorzędowych rozpatrujących jedynie obniżenie stężenia danego związku. Reakcje zerowego rzędu przebiegają w stanie nasycenia powierzchni katalizatora i nie odzwierciedlają zmian szybkości reakcji wraz ze obniżającym się stężeniem usuwanego związku. Natomiast reakcje pseudo-pierwszorzędowe uwzględniają zmiany stężenia zanieczyszczeń

wraz ze wzrostem czasu [Gaya 2014]. Możliwe jest więc wyznaczenie stałych szybkości reakcji w poszczególnych etapach prowadzenia procesu oraz ocena ich zmiany w wyniku generowania ubocznych produktów utleniania zanieczyszczeń macierzystych.

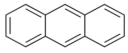
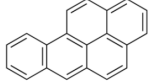
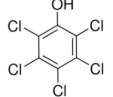
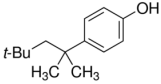
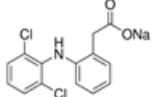
W pracy dokonano oceny stopnia usunięcia wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych w procesie heterogenicznej fotokatalizy. Opis kinetyki procesu wykonano w oparciu o równanie Langmuira – Hinshelwooda, przy założeniu pseudo-pierwszorzędowego przebiegu reakcji rozkładu mikrozanieczyszczeń. Ponadto przeprowadzono analizę toksykologiczną próbek roztworów wodnych badanych związków przed i po procesie ich naświetlania przy użyciu biotestu Microtox®.

METODYKA BADAŃ

W badaniach użyto roztworów wodnych sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem wzorców mikrozanieczyszczeń w stężeniu 500 ng/dm³. Wzorce mikrozanieczyszczeń organicznych z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – antracen (ANT), benzo(a)piren (BaP), domieszek przemysłowych – pentachlorofenol (PCP), oktylofenol (OP) oraz niesteroidowych leków przeciwzapalnych i przeciwbólowych w postaci soli sodowej diklofenaku (DCL) pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Poland) (tab. 1). Odczyn roztworów korygowano do pH równego 7 za pomocą 0,1 mol/dm³ HCl lub 0,1 mol/dm³ NaOH. Badania dla każdego związku wykonywano oddzielnie. Wysokie stężenia mikrozanieczyszczeń w badanych roztworach przekraczające w przypadku antracenu i benzo[a]pirenu ich granicę rozpuszczalności w wodzie uzyskano poprzez sporządzenie wy-

Tabela 1. Właściwości strukturalne i chemiczne badanych mikrozanieczyszczeń

Table 1. The structural and chemical properties of the studied micropollutants

| Mikrozanieczyszczenie | Antracen | Benzo[a]piren | Pentachlorofenol | 4- <i>tert</i> -Oktylofenol | Sól sodowa diklofenaku |
|--|---|---|---|---|---|
| Wzór strukturalny |  |  |  |  |  |
| Wzór molekularny | C ₁₄ H ₁₀ | C ₂₀ H ₁₂ | C ₆ Cl ₅ OH | C ₁₄ H ₂₂ O | C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂ |
| Masa cząsteczkowa, g/mol | 178,23 | 252,31 | 266,34 | 206,32 | 318,13 |
| Rozpuszczalność w wodzie, mg/dm ³ | 0,044 | 0,00147 | 80 | 7,0 | 50 |
| log K _{ow} | 4,45 | 5,97 | 5,12 | 4,80 | 4,51 |

ściowych roztworów mikrozanieczyszczeń w metanolu firmy Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Poland) w stężeniu 1 mg/cm^3 .

Proces fotochemicznego utleniania prowadzono w laboratoryjnym reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Mainz, Niemcy), wyposażonym w średniociśnieniową rtęciową lampę zanurzeniową o mocy 150 W, umieszczoną w płaszczu chłodzącym. Chłodzenie lampy zapewniało utrzymanie stałej temperatury prowadzenia procesu na poziomie $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Do napowietrzania układu użyto pompkę napowietrzającą o wydajności 4 dm^3 powietrza na minutę, co zapewniało dostarczenie odpowiedniej ilości tlenu do układu oraz utrzymywanie katalizatora w zawieszeniu w całej objętości roztworu. Naświetlanie prowadzono w sposób ciągły przez 60 min. Jako katalizator zastosowano komercyjny ditlenek tytanu (TiO_2) firmy Evonik Degussa GmbH (Essen, Germany) oznaczony symbolem P25. Obrona do badań dawka katalizatora wyniosła $100 \text{ mgTiO}_2/\text{dm}^3$. Czas kontaktu katalizatora z mieszaniną wodną przed rozpoczęciem procesu naświetlania ustalono na 15 min. Separację katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej wykonano za pomocą zestawu filtracyjnego wyposażonego w filtr ($0,45 \text{ }\mu\text{m}$) z włókna szklanego firmy Merk Millipore (Darmstadt, Niemcy), który podłączony był do pompy próżniowej AGA Labor (Warszawa, Polska). W ramach badań wstępnych wykazano, że żaden z badanych związków nie sorbuje się na materiale, z którego wykonane są stosowane w badaniach filtry.

Kinetykę fotokatalitycznego rozkładu mikrozanieczyszczeń wyznaczono w oparciu o równanie Langmuira-Hinshelwooda, jako zależność stężenia związku w badanych roztworach wodnych od czasu prowadzenia procesu naświetlania promieniami UV (równanie 1):

$$r = \frac{dC}{dt} = k \left(\frac{KC}{1+KC} \right) \quad (1)$$

Przy założeniu, że proces degradacji związków opisuje równanie reakcji pseudopierwszorzędowej, stałą szybkość reakcji można wyznaczyć jako nachylenie regresji liniowej (równanie 2):

$$-\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = kt \quad (2)$$

gdzie: k – stała szybkości reakcji degradacji związku farmaceutycznego, min^{-1} ;
 K – stała równowagi adsorpcji związku na powierzchni katalizatora;

C_0, C_t – stężenie związku w roztworze wodnym przed rozpoczęciem procesu naświetlania ($t = 0$) i po czasie t .

Znajomość stałej szybkości reakcji k pozwala na wyznaczenie czasu połowicznego rozkładu $t_{1/2}$ na podstawie równania (3):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

W celu umożliwienia oznaczenia stężeń mikrozanieczyszczeń przed i po procesie fotokatalizy zastosowano technikę chromatografii HPLC (UV) poprzedzoną wydzieleniem analitów z roztworów wodnych o objętości 20 cm^3 z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE) w kolumnkach jednorazowych Supelclean™ ENVI-18 o objętości 6 cm^3 ($1,0 \text{ g}$) firmy Supelco (Poznań, Polska). Dla związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – antracen i benzo[a]piren oraz domieszek przemysłowych – pentachlorofenol, oktylofenol, wraz ze związkami farmaceutycznymi – diklofenak zastosowano odrębne procedury ekstrakcji z roztworów wodnych.

Złoże kolumnek przed ekstrakcją WWA kondycjonowano 5 cm^3 metanolu oraz przemycano wodą zdejonizowaną. Następnie podawano na kolumnkę ekstrakcyjną próbkę badanego roztworu wodnego, do którego dodano $5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ wodnego roztworu chlorku benzetoniowego o stężeniu $0,004 \text{ mol/dm}^3$ firmy Merck (Warszawa, Polska). Po zakończonej ekstrakcji złoże osuszano pod próżnią. Przed elucją zaadsorbowanych analitów złoże kolumnki zwilżano metanolem, a następnie eluowano 3 cm^3 dichlorometanu. Użytkany ekstrakt poddawano osuszaniu pod strumieniem azotu, a następnie rozpuszczano w metanolu i poddawano analizie chromatograficznej.

Ekstrakcja pentachlorofenolu, oktylofenolu i diklofenaku poprzedzona została kondycjonowaniem złoża kolumnki ekstrakcyjnej 5 cm^3 acetonitrylu i tą samą objętością metanolu. Następnie złoże przepłukiwano wodą zdejonizowaną i podawano na nie próbkę badanych roztworów wodnych zacementowaną metanolem w objętości $5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Wydzielone związki odmyto 3 cm^3 mieszaniny acetonitryl/metanol ($60/40, \text{ v/v}$), a po odparowaniu rozpuszczalnika do sucha w strumieniu azotu i rozpuszczeniu w metanolu poddano analizie chromatograficznej.

Do oznaczeń wykorzystano wysokosprawny chromatograf cieczowy HPLC firmy Varian (detektor UV) wyposażony w kolumnę Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific o długości 25 cm ,

średnicy 4,6 mm i uziarnieniu 5 μm . Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitryl/woda w proporcji 95:5 (v/v). Nastrzyki próbki wykonywano manualnie przy pomocy mikrostrzykawki firmy Hamilton® (Bonaduz, Szwajcaria).

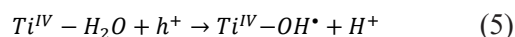
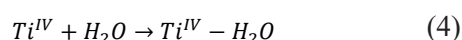
Fotokatalityczny rozkład mikrozanieczyszczeń oceniono pod kątem generowania ubocznych produktów utleniania i redukcji związków o charakterze toksycznym przy użyciu biotestu Microtox®. Procedura wykonania testu oparta jest o pomiar intensywności bioluminescencji bakterii wskaźnikowych w próbce badanej względem próbki kontrolnej nie zawierającej toksykantów. Jako organizmy bioluminescencyjne stosowane są bakterie *Allivibrio fisheri*, wykazujące wrażliwość na szerokie spektrum substancji toksycznych. W trakcie ekspozycji mikroorganizmów wskaźnikowych na działanie substancji toksycznych w środowisku wodnym dochodzi do przemian metabolicznych lub zmniejszenia ich populacji, co w konsekwencji skutkuje zmianą natężenia światła emitowanego przez bakterie [Lopez-Roldan i in. 2012]. Analizy wykonano za pomocą analizatora Microtox Model 500 firmy Tigret (Warszawa, Polska). Czas ekspozycji bakterii na badane próbki wynosił 15 minut. Interpretację uzyskanych wyników wykonano na podstawie klasyfikacji toksyczności zestawionej w tabeli 2 [Werle, Dudziak 2013].

WYNIKI I DISKUSJA

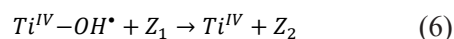
Stężenie mikrozanieczyszczeń w badanych roztworach wodnych po procesie adsorpcji na cząsteczkach fotokatalizatora stanowiło stężenie początkowe związku rozważane w trakcie analizy kinetyki przebiegu fotokatalizy. Stopień zaadsorbowania mikrozanieczyszczeń na powierzchni półprzewodnika przedstawiono na rysunku 1 (czas 0 min). Wykazano, że proces adsorpcji pozwolił na uzyskanie najwyższego stopnia usunięcia w przypadku związków należących do grupy

wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Stężenie ANT uległo ponad 61% obniżeniu, podczas gdy stężenie BaP obniżyło się aż o 95%. Najniższy stopień zaadsorbowania się odnotowano dla PCP, który pozwolił jedynie na 13% redukcję stężenia tego mikrozanieczyszczenia. Należy podkreślić, że proces adsorpcji prowadzono w roztworach o pH równym 7. W takich warunkach powierzchnia cząsteczek fotokatalizatora będącego mieszaniną dwóch odmian TiO_2 , tj. anatazu i rutylu posiada ładunek ujemny, co sprzyja sorpcji związków posiadających dodatni lub obojętny ładunek elektrostatyczny [Czech, Rubinowska 2013].

Rozpoczęcie procesu napromieniowania mieszanin reakcyjnych promieniami UV zainicjowało przebieg procesu fotochemicznego rozkładu przedmiotowych mikrozanieczyszczeń. W pierwszym etapie procesu fotokatalizy zwanym etapem fotoekstrakcji dochodzi do wytworzenia luki w poziomie energetycznym zwanej „dziurą elektronową” (h^+) posiadającej dodatni ładunek elektryczny [Augugliaro i in. 2013] w wyniku zaadsorbowania na powierzchni półprzewodnika fotonów (h_ν) prowadzących do przeniesienia elektronu (e^-) z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Zaadsorbowane na fotokatalizatorze cząsteczki wody w reakcji z dziurami elektronowymi prowadzą do wytworzenia rodników OH^\bullet charakteryzujących się wartością potencjału oksydacyjno-redukcyjnego na poziomie +2,76 V [Nasuhoglu 2012] zgodnie z równaniami 4 i 5.



Rozkład zanieczyszczeń (Z) zaadsorbowanych na półprzewodniku rozpoczyna się w fazie oksydacji (reakcja 6) i jest uzależniony między innymi od stopnia zaadsorbowania zanieczyszczeń na fotokatalizatorze oraz od liczby wytworzonych rodników OH^\bullet [Rauf, Salman 2009].

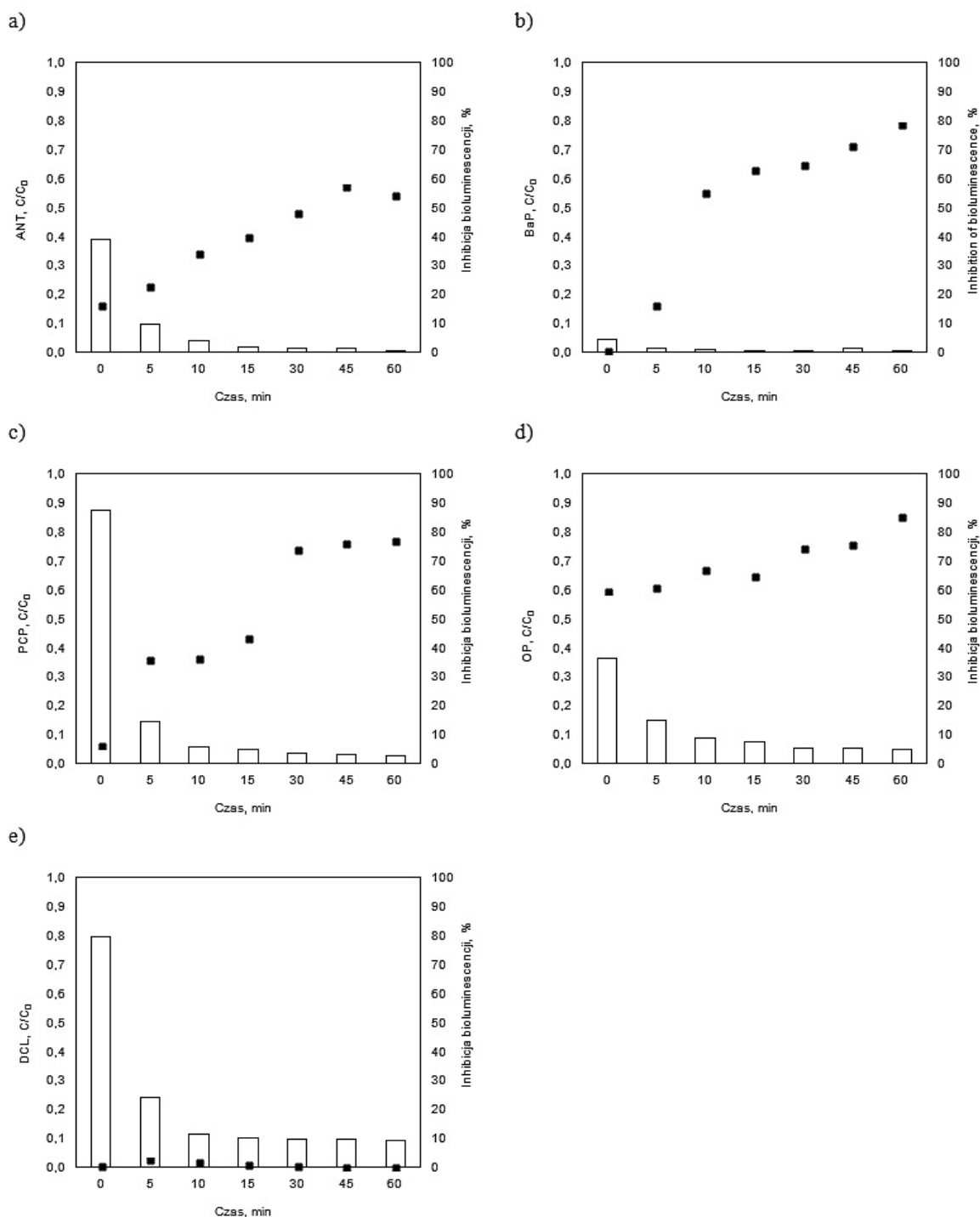


Stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń po pierwszych 5 min naświetlania przekraczał 76%. Najwyższe sześciokrotne obniżenie stężenia związku względem stężenia odnotowanego po procesie adsorpcji odnotowano w przypadku PCP. Natomiast w przypadku OP 5 min proces fotokatalizy pozwolił jedynie na dwukrotne obni-

Tabela 2. Klasyfikacja toksyczności próbek [Werle, Dudziak 2013]

Table 2. Sample toxicity classification system [Werle, Dudziak 2013]

| Inhibicja bioluminescencji, % | Klasa toksyczności |
|-------------------------------|--------------------|
| < 25,00 | Brak toksyczności |
| 25,01 – 50,00 | Niska toksyczność |
| 50,01 – 75,00 | Toksyczność |
| > 75,00 | Wysoka toksyczność |



Rys. 1. Obniżenie stężenia mikrozanieczyszczeń (a) – ANT, b) – BaP, c) – PCP, b) – OP, e) – DCL) oraz zmiana toksyczności ich roztworów wodnych w trakcie procesu fotokatalizy

Fig. 1. Decrease of micropollutants concentration (a) – ANT, b) – BaP, c) – PCP, b) – OP, e) – DCL) and change of water toxicity during photocatalysis

żenie jego stężenia. Wraz ze wzrostem czasu naświetlania mieszanin reakcyjnych obserwowano stopniowe obniżenie stężenia przedmiotowych mikrozanieczyszczeń. Stopień usunięcia ANT, BaP oraz PCP po 60 min naświetlania przekraczał 97%, a dla OP przyjmował wartość 95%. Najniższym obniżeniem stężenia mikrozanieczyszcze-

nia charakteryzowała się roztwór DCL, którego stopień usunięcia nie przekraczał 91%.

Dane literaturowe [Li i in. 2011; Kudlek i in. 2016] wskazują na wieloetapowy przebieg fotochemicznego rozkładu mikrozanieczyszczeń prowadzący do generowania znacznej liczby ubocznych produktów utleniania, które ulegają konkurencyjnemu

sorbowaniu się na powierzchni katalizatora względem związków macierzystych. Wykonane analizy toksykologiczne próbek roztworów wodnych analizowanych przed i w trakcie procesu fotokatalizy wykazały wyraźny wzrost inhibicji bioluminescencji organizmów testowych wraz z wydłużającym się czasem prowadzenia procesu (rys. 1). Zjawisko to świadczące o niepełnej mineralizacji związków organicznych i potwierdza zjawisko generowania ubocznych produktów ich rozkładu cechujących się znacznie wyższym charakterem toksycznym w porównaniu do związków macierzystych. Dla przykładu toksyczność roztworu zawierającego BaP po procesie 5 min naświetlania promieniami UV nie przekraczała 16% i zgodnie z klasyfikacją toksyczności (tabela 2) roztwór odznacza się brakiem toksyczności. Dalsze naświetlanie skutkowało wzrostem obserwowanego efektu toksycznego, który po 60 min prowadzenia procesu sięgał 78%. Roztwór taki cechuje się wysoką toksycznością, którą odnotowano również w przypadku 60 min naświetlania roztworu PCP oraz OP. Zależności tej nie obserwowano w przypadku rozkładu DCL, gdzie nieznaczny wzrost toksyczności nie przekraczający 3% występował jedynie w roztworze poddanym 5 minutowej ekspozycji na promieniowanie UV. Dalsze prowadzenie procesu utleniania i redukcji tego mikrozanieczyszczenia pozwoliło na obniżenie toksyczności do 0%, co świadczy o braku oddziaływania podprocesowego roztworu DCL na organizmy żywe.

Analiza kinetyki fotochemicznego rozkładu mikrozanieczyszczeń wskazuje wyraźną różnicę w szybkości degradacji związków obserwowanej w początkowym czasie prowadzenia procesu (do 10 min) do szybkości przebiegu reakcji odnotowanej po upływie 10 minuty naświetlania mieszaniny reakcyjnej promieniami UV (tab. 3).

Przebieg funkcji logarytmicznej zmiany stężenia mikrozanieczyszczeń w czasie procesu fotokatalizy przedstawiono na rysunku 2.

Najkrótszym czasem połowicznego rozkładu w pierwszych 10 min prowadzenia procesu naświetlania charakteryzuje się PCP, którego 50% obniżenie stężenia odnotowano już po 3,6 min prowadzenia procesu. Dalsze naświetlanie mieszaniny zawierającej ten związek wpływa na ponad 58-krotny wzrost czasu połowicznego rozkładu zanieczyszczenia. W przypadku BaP w drugim etapie przebiegu procesu obserwowano prawie ośmiokrotne wydłużenie czasu $t_{1/2}$ względem procesu prowadzonego do 10 min naświetlania. Dla ANT i OP czas połowicznego rozkładu w pierwszym etapie nie przekraczał kolejno 8 i 13 min, a następnie ulegał wydłużeniu do 103 i 266 min. Najwyższy ponad 272-krotny wzrost czasu $t_{1/2}$ odnotowano dla DCL. Wartość tego parametru pomiędzy 15 a 60 minutą prowadzenia procesu fotokatalitycznego utleniania sięgała 2289 min.

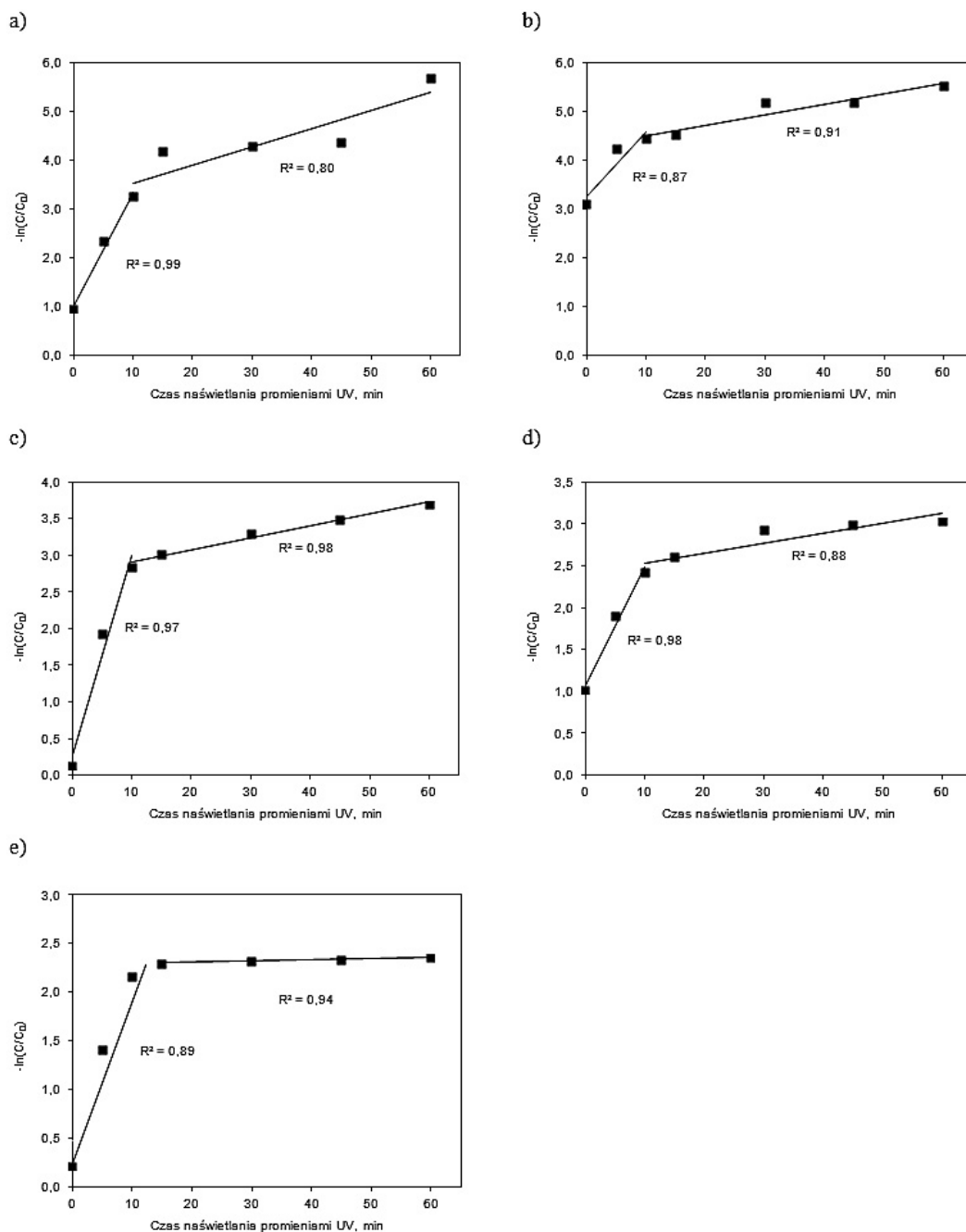
Wraz ze wzrostem czasu połowicznego rozkładu mikrozanieczyszczeń obniżeniu ulegała również stała szybkości reakcji, która była najniższa w przypadku DCL. Zgodnie z klasyfikacją szybkości reakcji wyznaczonej na podstawie czasów połowicznego rozkładu [Gaya 2014] przedstawionej w tabeli 4 rozkład mikrozanieczyszczeń w początkowych minutach prowadzenia procesu naświetlania, za wyjątkiem BaP, przebiegał z umiarkowaną szybkością. Dalsze naświetlanie mieszanin reakcyjnych skutkowało obniżeniem szybkości reakcji do przedziału reakcji oznaczanych jako wolne.

Dwuetaповy przebieg fotochemicznej degradacji związków związany jest z konkurencyjnym adsorbowaniem się ubocznych produktów utleniania na powierzchni fotokatalizatora

Tabela 3. Czas połowicznego rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń w procesie fotokatalizy

Table 3. The half-live time of tested micropollutants during photocatalysis process

| Związek | Czas prowadzenia procesu t_p , min | Stała szybkości reakcji k , min^{-1} | R^2 | Czas połowicznego rozkładu $t_{1/2}$, min |
|---------|--------------------------------------|---|-------|--|
| ANT | 0 – 10 | 0,2313 | 0,99 | 7,4 |
| | 10 – 60 | 0,0373 | 0,80 | 103,1 |
| BaP | 0 – 10 | 0,1338 | 0,87 | 29,5 |
| | 10 – 60 | 0,0215 | 0,91 | 231,4 |
| PCP | 0 – 10 | 0,2708 | 0,97 | 3,6 |
| | 10 – 60 | 0,0164 | 0,98 | 209,6 |
| OP | 0 – 10 | 0,1403 | 0,98 | 12,6 |
| | 10 – 60 | 0,0117 | 0,83 | 266,0 |
| DCL | 0 – 15 | 0,1395 | 0,89 | 8,4 |
| | 15 – 60 | 0,0013 | 0,93 | 2288,8 |



Rys. 2. Zmiana funkcji $-\ln(C/C_0)$ w trakcie procesu fotokatalizy roztworu wodnego zawierającego (a) – ANT, b) – BaP, c) – PCP, b) – OP, e) – DCL)

Fig. 2. Change in the $-\ln(C/C_0)$ function during the photocatalysis process of water solution containing (a) – ANT, b) – BaP, c) – PCP, b) – OP, e) – DCL)

i inhibicji procesu utleniania i/lub redukcji mikrozanieczyszczeń macierzystych. Dekompozycja zanieczyszczeń powinna prowadzić do ich całkowitej mineralizacji do H_2O i CO_2 . Dlatego efektywność procesu fotokatalitycznego rozkładu poszczególnych mikrozanieczyszczeń powinna uwzględniać nie tylko obniżenie stężenia związku macierzystego, ale również rozkład wszystkich ubocznych produktów generowanych trakcie trwania procesu.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania wskazały, że związki należące do wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych – ANT i BaP, domieszek przemysłowych – OP i PCP oraz farmaceutyków – DCL ulegają w znacznym stopniu procesowi adsorpcji na powierzchni TiO_2 . Wysoki stopień zaadsorbowania się mikrozanieczyszczeń na cząsteczkach półprzewodnika pozwolił na ponad

Tabela 4. Klasyfikacja stałej szybkości reakcji na podstawie czasu połowicznego rozkładu związku [Gaya 2014]
Table 4. The classification of rates of reaction based on the compound half-life [Gaya 2014]

| Czas połowicznego rozkładu $t_{1/2}$, s | Szybkość reakcji |
|--|------------------|
| $10^{-15} - 10^{-12}$ | ultra szybka |
| $10^{-12} - 10^{-6}$ | bardzo szybka |
| $10^{-6} - 1$ | szybka |
| $1 - 10^3$ | umiarkowana |
| $10^6 - 10^9$ | wolna |
| $> 10^6$ | bardzo wolna |

90% dekompozycję związków w procesie heterogenicznej fotokatalizy. Analiza kinetyki procesu wykonana w oparciu o równanie Langmuira – Hinshwooda wykazała, że rozkład mikrozanieczyszczeń zachodził najintensywniej w pierwszej fazie prowadzenia procesu fotochemicznego tj. do 10 minut. Wyznaczone w tej fazie czasy połowicznego rozkładu związków mieściły się w przedziale od 3 do 30 min. Proces fotokatalizy nie pozwolił jednak na kompletną mineralizację zanieczyszczeń, co potwierdziły wykonane testy toksykologiczne. Uboczne produkty utleniania i/lub redukcji mikrozanieczyszczeń wpływały na wzrost toksyczności oczyszczanych roztworów wodnych i klasyfikowały je w przypadku BaP, PCP i OP jako wysoko toksyczne.

Podziękowania

Praca naukowa wykonana w ramach projektu własnego UMO-2013/11/B/ST8/04391 „Mechanizm i skuteczność usuwania substancji aktywnych biologiczniezodpływoczyszczalni komunalnych w wybranych procesach fizykochemicznych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

LITERATURA

- Andronic L., Enesca A., Cazan C., Visa M. 2014. TiO₂-active carbon composites for wastewater photocatalysis. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 71, 396–405.
- Augugliaro V., Bellardita M., Loddo V., Palmisano G., Palmisano L., Yurdaka S. 2012. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 224–245.
- Barka N., Qourzal S., Assabbane A., Ait-Ichou Y. 2010. Kinetic modeling of the photocatalytic degradation of methyl orange by supported TiO₂.

- Journal of Environmental Science and Engineering, 4, 1–5.
- Czech B., Rubinowska K. 2013. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water. *Adsorption*, 19, 619–630.
- Dahl M., Liu Y., Yin Y. 2014. Composite Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chemical Reviews*, 114, 9853–9889.
- Gaya U. 2014. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Springer. Dordrecht.
- Kudlek E., Dudziak M., Bohdziewicz J. 2016. Influence of inorganic ions and organic substances on the degradation of pharmaceutical compound in water matrix. *Water*, 8, 1–18.
- Li Y., Niu J., Yin L., Wang W., Bao Y., Chen J., Duan Y. 2011. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of pentachlorophenol based on superoxide radicals. *Journal of Environmental Sciences*, 23, 1911–1918.
- Lopez-Roldan R., Kazlauskaitė L., Ribo J., Riva M.C., González S., Cortina J.L. 2012. Evaluation of an automated luminescent bacteria assay for in situ aquatic toxicity determination. *Science of the Total Environment*, 440, 307–313.
- Loures C.C.A., M.A.K. Alcântara, H.J. Izário Filho, A.C.S.C. Teixeira, F.T. Silva, T.C.B. Paiva, G.R.L. Samanamud, *Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications*, *International Review of Chemical Engineering*, 5, 2013, 102–120.
- Mills A., S.K. Lee, A. Lepre, Photodecomposition of ozone sensitised by a film of titanium dioxide on glass, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155, 2003, 199–205.
- Nasuhoglu D., Rodayan A., Berk D., Yargeau V. 2012. Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO₂ photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 189–190, 41–48.
- Rauf M.A., Salman A.S. 2009. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *The Chemical Engineering Journal*, 151, 10–18.
- Valenzuela M.A., Albiter E., Ríos-Berny O., Córdova I., Flores S.O. 2010. Photocatalytic Reduction of Organic Compounds, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 13, 321–340.
- Vasanth Kumar K., Porkodi K., Rocha F. 2008. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications*, 9, 82–84.
- Werle S., Dudziak, M. 2013. Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania. *Przemysł Chemiczny*, 92, 1350–1353.