

Fotokatalitičko razlaganje fenola uz TiO₂

Fenol je važna sirovina za industrijsku proizvodnju lekova, boja, pesticida, plastike kao i mnogih drugih predmeta široke potrošnje. Zbog raširene upotrebe fenola postoji opasnost zagađivanja životne sredine, a naročito vode. U ovom radu je razmatrana mogućnost kompletne UV-fotokatalitičke razgradnje fenola do bezopasnih krajnjih proizvoda reakcije, uz TiO₂ kao fotokatalizator. Ispitivan je uticaj inicijalne koncentracije fenola, količina i vrsta TiO₂ u suspenziji i parcijalni pritisak kiseonika. Na osnovu eksperimentalnih podataka je zaključeno da proces fotokatalitičke razgradnje teče do potpune mineralizacije fenola, do ugljenik(IV)oksida.

Uvod

Savremen tretman voda stremi ka poboljšanju degradacije organskih zagađenja koja su dispergovana ili rastvorena u vodi, pomoću katalitičkih i fotohemijskih metoda. Ovi viši procesi oksidacije (AOP, *Advanced Oxidation Processes*) se zasnivaju na stvaranju visokoreaktivnih slobodnih radikala (Suri *et al.* 1993) koji vrše potpunu mineralizaciju širokog spektra organskih zagađivača, koji se inače nikako ili vrlo teško može ukloniti. Ove supstance nazivamo stalni organski zagađivači (engl. *persistent organic pollutant*, odnosno POP). Jedna od AOP reakcija je heterogena fotokataliza, koja uključuje prisustvo fotoaktivnog poluprovodnika u suspenziji.

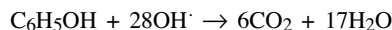
Heterogena fotokataliza je komplikovan fenomen u kojem zračenje igra osnovnu ulogu u pojedinim etapama mehanizma same reakcije. Fotoaktivni poluprovodnik apsorbuje zračenje talasne dužine koje

odgovara njegovom energetskom procepu. Energija potrebna da elektron pređe iz valentne u provodnu traku, kada je u pitanju titan(IV)oksid, odgovara fotonima talasne dužine $\lambda < 380$ nm. Rezultat toga je ekscitacija prilikom koje nastaju parovi elektron-šupljina. Kada se par razdvoji, nastale jedinke mogu da reaguju sa okolinom. Najčešće primenjivan fotokatalizator je TiO₂ (Kosanić 1995).

Heterogene fotokatalitičke reakcije mogu se koristiti za efikasan tretman voda, uključujući dobijanje ultračiste vode za specijalne namene (farmaceutska industrija, mikroelektronika i sl.). Postupak pruža mnogo prednosti u odnosu na klasičan tretman voda. Najvažnije prednosti su:

1. Mogućnost razgradnje širokog spektra organskih jedinjenja;
2. TiO₂ je netoksičan, fotostabilan, nerastvoran pod normalnim uslovima i jeftin;
3. Sunce može da posluži kao izvor zračenja za aktiviranje fotokatalizatora (uz odgovarajuće filtere koji propuštaju samo one talasne dužine koje imaju ulogu u procesu fotooksidacije);
4. Uklanjanje fotokatalizatora je jednostavno.

Fenol se fotokatalitički oksiduje do CO₂ i H₂O, a sumarna reakcija fotooksidacije fenola se može prikazati kao:



Cilj ovog rada je da se ispita mogućnost potpunog razlaganja fenola u vodenoj sredini, UV-fotokatalitičkom oksidacijom, u prisustvu TiO₂. Parametri koji su varirani su početna koncentracija fenola (od 1.0, 2.0 i 2.5 mmol/dm³), masena koncentracija (2.0, 5.0 i 10 mg/cm³) i vrsta titan(IV)oksida (Degussa P-25, i TiO₂ firme Zdravlje Leskovac) u suspenziji, kao i parcijalni pritisak kiseonika (21 i 101 kPa). Vrednosti parametara su

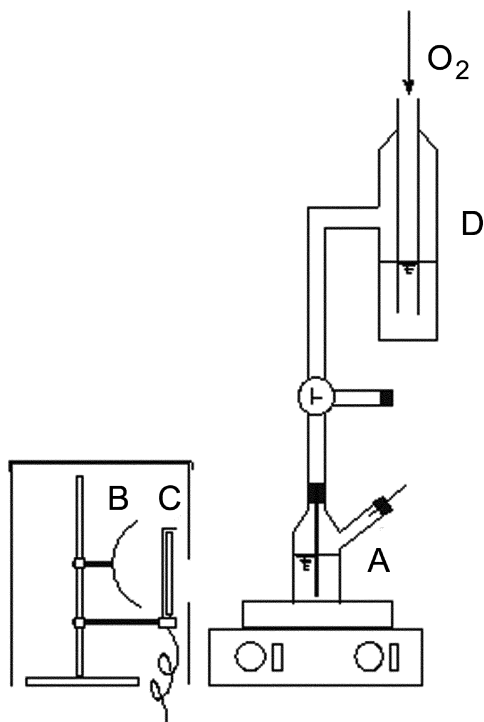
Darko Santrač (1984), Subotica, Evgenija Kumičića 20/10, učenik 4. razreda Srednje medicinske škole u Subotici

izabrane na osnovu podataka iz literature (Topalov *et al.* 2000)

Kada se sve činjenice uzmu u obzir, fotokatalitička metoda uklanjanja organskih polutanata, ukoliko bude i dalje razvijana, u budućnosti obećava odlične rezultate.

Materijal i metod

Korišćen fenol (Merck, 99.5%) nije dalje prečišćavan. U eksperimentima su korišćena dva oblika titan(IV)oksida: krupnozrni (veličina čestica preko 40 nm) firme Zdravlje Leskovac i Degussa P-25, (uglavnom oblik anatase, spec. površina $50 \text{ m}^2/\text{g}$, veličina čestica 20 nm). Svi rastvori su pripremani u destilovanoj vodi. Svaki uzorak je pre ozračivanja sonificiran u ultrazvučnom kupatilu 15 minuta radi razdvajanja slepljenih čestica katalizatora.



Slika 1. Aparatura za ozračivanje

Figure 1. Radiation setup

Ćelija za ozračivanje (A), zapremine 20 cm^3 , napravljena je od Pyrex stakla (radi odsecanja talasnih dužina manjih od 300 nm), ima ravan zid, na koji se fokusirala svetlost lampe pomoću konkavnog ogledala (B). Kao izvor zračenja korišćena je živina lampa (C), srednjeg pritiska od 125 W (Philips, HPL-N), koja ima maksimum zračenja preko 345 nm. Tokom ozračivanja, sadržaj ćelije je mešan na magnetnoj mešalici. Kiseonik je konstantno uveden (tako da kroz ispiralicu (D) prođe 1 mehur u sekundi), pomoću kapilarne cevi u ćeliju. Alikvoti za analizu fenola su vadeni automatskom mikropipetom od $100 \mu\text{L}$. Koncentracija fenola je praćena standardnom spektrofotometrijskom metodom (Privredni pregled 1990), na 510 nm (GBC Cintra 10 UV/VIS Spectrophotometer), gde je maksimum apsorpcije obojenog kondenzacionog proizvoda fenola sa 4-amino-antipirinom (4-AAP), uz prisustvo kalijum heksacijanoferata(III).

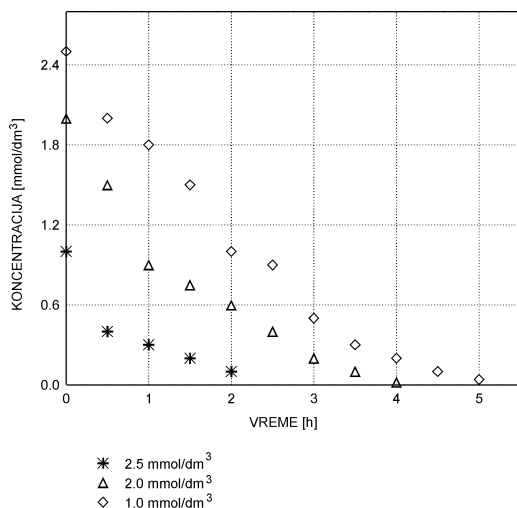
Pre određivanja fenola spektrofotometrijski, rastvor je centrifugiran 15 minuta na 5000 obrtaja u minuti, radi odvajanja katalizatora iz suspenzije.

Rezultati i diskusija

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa očekivanjima. Inicijalna brzina reakcije zavisi od početne koncentracije fenola. Vreme koje je potrebno da se koncentracija fenola smanji na polovinu početne vrednosti je kraće za manje koncentracije, što je u saglasnosti sa podacima iz literature (Mathews 1987; Okamoto *et al.* 1985; El-Akabi *et al.* 1988).

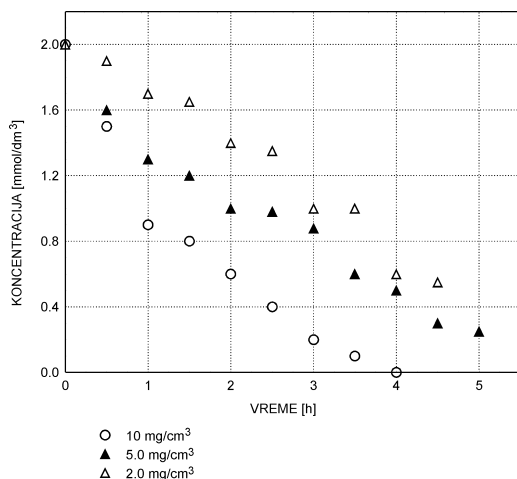
Na slici 2 je data zavisnost koncentracije fenola od vremena ozračivanja. Kriva pokazuje da se tokom ozračivanja koncentracija fenola smanjuje. Za potpunu oksidaciju rastvora fenola koncentracije 2.0 mmol/dm^3 je potrebno 2 sata. Za najkoncentrovaniji rastvor je potrebno šest časova ozračivanja kako bi koncentracija bila ispod granice detekcije metode.

Sledeći ispitivani parametar je masena koncentracija i vrsta fotokatalizatora. Naime, s porastom koncentracije katalizatora u sistemu raste i efikasnost fotooksidacije, ali se smanjuje prodiranje svetlosti u zapreminu rastvora zbog zamućivanja (TiO_2 stvara belu suspenziju sa vodom), tako da postoji optimalna koncentracija katalizatora koja se mora dodati kako bi efekat fotooksidacije bio najveći. Prilikom traženja optimalne mase proizvoljno je



Slika 2.
Razgradnja fenola tokom vremena (masena koncentracija $\text{TiO}_2(\text{Degussa P-25}) = 5 \text{ mg/cm}^3$, $p(\text{O}_2) = 101.325 \text{ kPa}$)

Figure 2.
Decomposition of phenol in time (mass concentration $\text{TiO}_2(\text{Degussa P-25}) = 5 \text{ mg/cm}^3$, $p(\text{O}_2) = 101.325 \text{ kPa}$)



Slika 3.
Variranje masene koncentracije fotokatalizatora (Degussa P-25) ($c(\text{PhOH}) = 2.0 \text{ mmol/dm}^3$, $p(\text{O}_2) = 101.325 \text{ kPa}$)

Figure 3.
Varying of photocatalyst mass concentration (Degussa P-25) ($c(\text{PhOH}) = 2.0 \text{ mmol/dm}^3$, $p(\text{O}_2) = 101.325 \text{ kPa}$)

uzeta koncentracija PhOH od 2.0 mmol/dm^3 . Masene koncentracije Degussa P-25 su iznosile redom 2.0, 5.0 i 10.0 mg/cm^3 , u rastvoru fenola. Pod istim uslovima su uzimani alikvoti i na osnovu zaostajuće koncentracije PhOH konstruisan je grafik (slika 3).

Ukoliko posmatramo tri krive na slici 3, zapazićemo da je za mineralizaciju rastvora PhOH sa najvećom koncentracijom Degussa P-25 potrebno i najduže ozračivanje. Masena koncentracija katalizatora od 2 mg/cm^3 je isuviše mala da se u zadanom vremenskom intervalu od 4 sata izvrši mineralizacija PhOH. Iz navedenog, može da se zaključi da je optimalna koncentracija Degussa P-25 za fotooksidaciju 5 mg/cm^3 , jer ona za isto vreme ozračivanja postigne veći efekat fotooksidacije nego veća ili manja koncentracija katalizatora.

Ukoliko umesto Degussa P-25 uzmemo istu koncentraciju krupnozrnog TiO_2 , i pod istim uslovima ispitamo efekat fotooksidacije ($c(\text{fenola}) = 2 \text{ mmol/dm}^3$, $p(\text{O}_2) = 101.325 \text{ kPa}$), možemo zaključiti da je oblik Degussa P-25 efikasniji od TiO_2 Zdravlje Leskovac. Naime, koncentracija fenola od 2 mmol/dm^3 , treba da se pri koncentraciji od 5 mg/cm^3 Degussa P-25 zrači četiri sata, dok pod istim uslovima krupnozrni katalizator zahteva 5.5 sati ozračivanja radi postizanja potpune mineralizacije prisutnog fenola.

Takođe je ispitivan uticaj prisustva kiseonika na mineralizaciju. U inertnoj atmosferi ugljenik(IV)oksida nije primećeno razgrađivanje fenola. U industrijskim razmerama bi korišćenje čistog kiseonika bilo skupo. Druga opcija je korišćenje vazduha za fotooksidaciju (s približno 21% O_2). Nakon ispitivanja nađeno je da vazduh ima 12% manju efikasnost od čistog kiseonika, što je u saglasnosti sa literturnim podacima (Topalov i Kosanić 1996). Kiseonik je oksidovao oko 77%, a vazduh oko 65% prisutnog PhOH pri istim uslovima ozračivanja ($c_0(\text{fenola}) = 1 \text{ mmol/dm}^3$, vreme ozračivanja 60 minuta, koncentracija fotokatalizatora 5 mg/cm^3).

Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata pri ispitivanju mogućnosti mineralizacije fenola u vodenoj sredini UV fotokatalitičkom oksidacijom u prisustvu TiO_2 , može se zaključiti sledeće:

– Sa porastom početne koncentracije fenola od 1.0, 2.0 i 2.5 mmol/dm³ raste i vreme potrebno za njegovu mineralizaciju (2, 4 i 5 sati). Za niže koncentracije je ono kraće.

– Efikasnost fotooksidacije raste sa porastom koncentracije fotokatalizatora. Za ispitivani opseg koncentracija fenola optimalna koncentracija TiO₂ je 5 mg/cm³. Degussa P-25 je efikasniji od krupnozrnog TiO₂, zbog veće kontaktne površine i većeg udela aktivnije modifikacije TiO₂-anatase.

– Sa porastom parcijalnog pritiska kiseonika raste i efekat fotooksidacije. Najveći efekat ima čist kiseonik (p(O₂) = 101 kPa), a vazduh (p(O₂) = 21 kPa) ima za oko 12% manju efikasnost od čistog kiseonika.

Fotokatalitička metoda uklanjanja fenola iz vode je daleko efikasnija ("agresivnija") od postojećih klasičnih metoda i ukoliko bude i dalje razvijana i primenjivana u budućnosti fenol neće predstavljati ekološki problem.

Literatura

Privredni pregled 1990. *Voda za piće – standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti*. Beograd: Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu i NIP Privredni pregled

Ragaji O. 1997. Fotokatalitičko razlaganje oksalne kiseline. Diplomski rad. Prirodnomatemički fakultet Univerziteta u Novom Sadu

Vitorović S., Škrlić M., Mitić., Levata S. 1996. *Otrovne hemikalije u Jugoslaviji*". Beograd: Privredni Pregled

Suri R. P. S., Liu J., Hand D. W., Crittenden J. C., Perram D. L., Mullins M. E. 1993. *Wat. Environ. Res.*, **65**: 665-673

Kosanić M. M. 1995. *Proceedings, Faculty of Technology*, **26-27**

Davis A., Huang C. 1993. *Chemosphere* **26**: 1119

Topalov A. S., Kosanić M. M. 1996. *Zaštita voda*, 189-193

Topalov A., Abramović B., Molnar-Gabor D., Kosanić M. 2000. Photomineralization of the herbicide MECOPROP dissolved in water senzitized by TiO₂. *Wat. Res.*, **34**: 1473-1478

Topalov A., Molnar-Gabor D., Csanadi J. 1999. Photocatalytic oxidation of the fungicide metalaxyl dissolved in water over TiO₂. *Wat. Res.*, **33**: 1371-1376

Matthews R. 1987. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of TiO₂. *J. Phys. Chem.*, **91**: 3328

Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Itaya A. 1985. Kinetics of heterogenous Photocatalytic decomposition of phenol over Anatase TiO₂ powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**: 2023

El-Akabi H., Serpone N., 1988. Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. *J. Phys. Chem.*, **92**: 5726

Darko Santrač

Photocatalytic Oxidation of Phenol over TiO₂

This paper describes the possibility of photocatalytic decomposition of phenol in aqueous suspensions containing the photoactive catalyst titanium dioxide. The effects of initial phenol concentration (the range was 1.0, 2.0 i 2.5 mmol/dm³), TiO₂ content in the suspension (2.0, 5.0 i 10 mg/cm³) and partial pressure of oxygen (21 and 101 kPa) were investigated. The photodecomposition process yields to the complete mineralization of the phenolic carbon. The increase of oxygen partial pressure favours the photooxidation process. The optimal mass concentration of the catalyst is in this case 5 mg/cm³. Higher phenol concentrations demand a longer time period for the photooxidation.

