

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA FARMACIJO

TADEJA DONKO
MAGISTRSKA NALOGA
ENOVITI MAGISTRSKI ŠTUDIJ FARMACIJA

Ljubljana, 2017

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA FARMACIJO

TADEJA DONKO

**HETEROGENI FOTOKATALIZATORJI NA OSNOVI MEŠANIH
OKSIDOV ZA OKSIDATIVNO RAZGRADNJO ORGANSKIH
ONESNAŽIL V ODPADNIH VODAH**

**MIXED OXIDES HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSTS FOR
THE OXIDATIVE DEGRADATION OF THE PRESENT ORGANIC
POLLUTANTS IN WASTE WATER**

ENOVITI MAGISTRSKI ŠTUDIJ FARMACIJA

Ljubljana, 2017

Raziskovalno delo za magistrsko nalogo sem opravila na Kemijskem inštitutu, v Laboratoriju za okoljske vede in inženirstvo pod mentorstvom prof. dr. Marije Sollner Dolenc, mag. farm. in somentorstvom dr. Gregorja Žerjava. V zgoraj navedeni ustanovi so bili izvedeni vsi fotokatalitski poskusi, kromatografske, spektroskopske, elementne analize ter metode vrednotenja katalizatorja. Meritve UV-VIS difuzne refleksije, rentgenske praškovne difrakcije, temperaturno programirane desorpcije ter mikroskopijo so opravili sodelavci Kemijskega inštituta.

Mentorici prof. dr. Mariji Sollner Dolenc in somentorju dr. Gregorju Žerjavu bi se rada zahvalila za pomoč, nasvete in usmerjanje pri praktičnem delu in pri pisanju magistrske naloge. Iskrena zahvala za pomoč pri laboratorijskih poskusih tudi vsem ostalim sodelavcem Laboratorija za okoljske vede in inženirstvo na Kemijskem inštitutu. Posebna zahvala gre moji družini in Petru za vso potrpežljivost in spodbude na moji študijski poti.

Izjava

Izjavljam, da sem magistrsko delo samostojno izdelala pod mentorstvom prof. dr. Marije Sollner Dolenc, mag. farm. in somentorstvom dr. Gregorja Žerjava
Ljubljana, 2017

Tadeja Donko

Vsebina

Povzetek	x
Abstract.....	xii
Seznam okrajšav:.....	xiv
1 Uvod	1
1.1 Hormonski motilci	1
1.1.1 Bisfenoli kot hormonski motilci	2
1.1.1.1 Bisfenol A	2
1.1.1.2 Bisfenol F	4
1.1.1.3 Bisfenol AF	5
1.2 Čiščenje odpadnih voda	6
1.3 Napredni oksidacijski procesi	7
1.3.1 Fotokataliza	8
1.3.1.1 TiO ₂ kot fotokatalizator.....	9
1.3.1.2 WO ₃ kot fotokatalizator	12
1.3.1.3 Mešani oksidi TiO ₂ /WO ₃ kot fotokatalizatorji	13
2 Namen dela.....	15
3 Materiali in metode.....	17
3.1 Materiali.....	17
3.2 Metode	17
3.2.1 Priprava raztopin BPA, BPF in BPAF	17
3.2.2 Priprava fotokatalizatorjev	17
3.2.2.1 Priprava TiO ₂ nanocevk.....	17
3.2.2.2 Priprava TiO ₂ /WO ₃ katalizatorjev	19
3.2.3 Vrednotenje fotokatalizatorjev	20
3.2.3.1 Plinska adsorpcija N ₂	20
3.2.3.2 Rentgenska praškovna difrakcija	20

3.2.3.3	UV-VIS difuzna refleksija	21
3.2.3.4	Vrstična elektronska mikroskopija in energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija.....	21
3.2.3.5	Transmisijska elektronska mikroskopija.....	21
3.2.3.6	Točka ničelnega naboja.....	22
3.2.3.7	Temperaturno programirana desorpcija	22
3.2.3.8	Mikroskopija na atomsko silo	23
3.2.4	Fotokataliza	23
3.2.4.1	Fotokataliza z uporabo UV svetlobe	24
3.2.4.2	Fotokataliza z uporabo vidne svetlobe	25
3.2.5	Analize vzorcev po fotokatalizi.....	25
3.2.5.1	HPLC.....	25
3.2.5.2	Ionska kromatografija	26
3.2.5.3	Totalni organski ogljik	26
3.2.5.4	Elementarna analiza (CHNS).....	27
4	Rezultati in razprava.....	28
4.1	Vrednotenje katalizatorja:	28
4.1.1	Plinska adsorpcija N ₂	28
4.1.2	Praškovni difraktogrami	30
4.1.3	Posnetki SEM in rezultati EDX.....	31
4.1.4	Posnetki TEM.....	33
4.1.5	Posnetki AFM.....	36
4.1.6	UV-VIS-DR spektri.....	37
4.1.7	Točka ničelnega naboja	38
4.1.8	Rezultati temperaturno programirane desorpcije	39
4.2	Fotokataliza BPA, BPF in BPAF.....	41
4.2.1	Fotokataliza z uporabo vidne svetlobe	41

4.2.2	Fotokataliza z uporabo UV svetlobe	42
4.2.2.1	Fotokataliza BPA	42
4.2.2.2	Fotokataliza BPF	46
4.2.2.3	Fotokataliza BPAF	48
4.3	Pregled zastavljenih hipotez	50
5	Sklep	51
6	Literatura	53

Kazalo slik

Slika 1: Kemijska struktura BPA (9).....	2
Slika 2: Kemijska struktura BPF (15).....	4
Slika 3: Kemijska struktura BPAF (19).....	5
Slika 4: Kristalne strukture anataza (a), rutila (b) in brukita (c) (39).....	9
Slika 5: Shematski prikaz mehanizma fotokatalitskega delovanja TiO ₂	11
Slika 6: Prikaz mehanizma fotokatalitskega delovanja katalizatorja na osnovi TiO ₂ /WO ₃ mešanih oksidov	14
Slika 7: Visokotlačni reaktor za alkalno hidrotermalno sintezo nanocevk	18
Slika 8: Reaktorski sistem za fotokatalizo pred (levo) in med (desno) poskusom.....	23
Slika 9: Adsorpcijsko-desorpcijske N ₂ izoterme in BHJ porazdelitev velikosti por TiO ₂ /WO ₃ nanodelcev (a, c) in nanocevk (b, d) z različnim nanosom WO ₃	29
Slika 10: Praškovni difraktogram TiO ₂ /WO ₃ katalizatorjev v obliki nanodelcev (a) in nanocevk (b) z različnim nanosom WO ₃ ter čistega WO ₃	30
Slika 11: SEM posnetek TiO ₂ / WO ₃ katalizatorja DT-51+4,40 (a, c (večja povečava)) in DT-51-HT+4,40 (b, d (večja povečava)).....	32
Slika 12: TEM posnetek DT-51-500 (a) s svetlim ozadjem (BF-TEM), (b) temnim ozadjem (DF-TEM), (c) visoko resolucijski TEM s preferenčno rastjo kristalitev v smeri [101], dodatek izbranih SAED vzorcev v primerjavi s simulacijskimi vzorci anatazne in rutilne faze.....	33
Slika 13: (a) TEM posnetek DT-51+4,40, dodatek TEM-EDS analize istega katalizatorja (Cu signal izhaja iz rešetke), (b) večja povečava TEM posnetka DT-51+4,40, (c) eksperimentalni SAED vzorec DT-51+4,40 v primerjavi s simulacijskimi vzorci anatazne TiO ₂ in monoklinske WO ₃ faze.....	34
Slika 14: (a) Visoko resolucijski TEM posnetek (HR-TEM) DT-51-HT-500, (b) daljni TEM posnetek DT-51-HT-500, (c) eksperimentalni SAED vzorec DT-51-HT-500 v primerjavi s simulacijskimi vzorci anatazne TiO ₂ faze	35
Slika 15: (a) Visoko resolucijski TEM posnetek (HR-TEM) DT-51-HT+4,40, (b) TEM posnetek DT-51-HT+4,40 majhne povečave, (c) eksperimentalni SAED vzorec DT-51-HT+4,40 v primerjavi s simulacijskimi vzorci anatazne in rutilne TiO ₂ faze	36
Slika 16: AFM posnetek TiO ₂ /WO ₃ katalizatorja v obliki nanocevk s 4,4 % WO ₃ (DT-51-HT+4,40)	37

Slika 17: UV-VIS-DR spekter TiO_2/WO_3 katalizatorjev z različnimi deleži WO_3 v obliki nanodelcev (a) in v obliki nanocevk (b) ter WO_3 -500.....	37
Slika 18: Grafi določanja pH_{pzc} TiO_2/WO_3 katalizatorjev v obliki nanodelcev (a) in nanocevk (b) z različnim nanosom WO_3	39
Slika 19: Primerjava desorpcijskih krivulj piridina, posnetih za TiO_2 nanodelce in nanocevke ter kompozite s 4,4 ut % WO_3	40
Slika 20: Prepustnost filtra NaNO_2 pred in po uporabi pri fotokatalizi	41
Slika 21: Fotokatalitska razgradnja BPA pod vplivom VIS svetlobe z uporabo TiO_2/WO_3 fotokatalizatorjev v obliki nanocevk	42
Slika 22: Fotokatalitska razgradnja BPA s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev z različnim nanosom WO_3 pod vplivom UV svetlobe	43
Slika 23: Fotokatalitska razgradnja BPA s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanocevk z različnim nanosom WO_3 pod vplivom UV svetlobe	45
Slika 24: Fotokatalitska razgradnja BPF s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev z 2,24 in 4,4 ut% WO_3 pod vplivom UV svetlobe	47
Slika 25: Fotokatalitska razgradnja BPAF s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev z 2,24 in 4,4 ut% WO_3 pod vplivom UV svetlobe	48

Kazalo preglednic

Preglednica I: Skupine sintetičnih snovi, ki vsebujejo HM (2).....	2
Preglednica II: Primeri tehnologij, ki se uporabljajo za proizvodnjo hidroksilnih radikalov (24, 29)	7
Preglednica III: Poimenovanje pripravljenih katalizatorjev in razmerje med TiO_2 in WO_3 ter količina uporabljenega AMTH.....	20
Preglednica IV: Specifična površina (S_{BET}), volumen por (V_{por}), povprečen premer por (d_{por}) in povprečna velikost kristalov anataza pripravljenih katalizatorjev	30
Preglednica V: EDX sestava TiO_2/WO_3 katalizatorja v obliki nanodelca in nanocevk s 4,4 ut% WO_3	32
Preglednica VI: Iz UV-VIS-DR spektrov dobljena absorbanca in izračunana energija prepovedanega pasu za TiO_2/WO_3 katalizatorje z različnim deležem WO_3	38
Preglednica VII: Izračunana količina in gostota kislih mest na površini katalizatorja, dobljena iz desorpcije piridina iz TiO_2/WO_3 nanodelcev in TiO_2/WO_3 nanocevk s 4,4 ut % WO_3	40
Preglednica VIII: Odstotek izmerjenega odstranjenega TOC (TOC_R), odstotek realno odstranjenega TOC z upoštevanjem adsorpcije bisfenolov na katalizator (TOC_m) pri fotokatalizi BPA s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev in količina ogljika izmerjena s CHNS analizo na površini svežega ($\text{TC}_{\text{svež}}$) in v fotokatalizi BPA uporabljenega katalizatorja (TC_{rab}).....	44
Preglednica IX: Odstotek izmerjenega odstranjenega TOC (TOC_R), odstotek realno odstranjenega TOC z upoštevanjem adsorpcije bisfenolov na katalizator (TOC_m) pri fotokatalizi BPA s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanocevk in količina ogljika izmerjena s CHNS analizo na površini svežega ($\text{TC}_{\text{svež}}$) in v fotokatalizi BPA uporabljenega katalizatorja (TC_{rab}).....	46
Preglednica X: Odstotek izmerjenega odstranjenega TOC (TOC_R), odstotek realno odstranjenega TOC z upoštevanjem adsorpcije bisfenolov na katalizator (TOC_m) pri fotokatalizi BPF s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev in količina ogljika izmerjena s CHNS analizo na površini svežega ($\text{TC}_{\text{svež}}$) in v fotokatalizi BPA uporabljenega katalizatorja (TC_{rab}).....	47
Preglednica XI: Odstotek izmerjenega odstranjenega TOC (TOC_R), odstotek realno odstranjenega TOC z upoštevanjem adsorpcije bisfenolov na katalizator (TOC_m) pri fotokatalizi BPAF s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev in količina ogljika	

izmerjena s CHNS analizo na površini svežega (TCsvež) in v fotokatalizi BPA uporabljenega katalizatorja (TCrab).....	49
Preglednica XII: Odstotek vezanega in prostega F v izhodiščni raztopini BPAF in po fotokatalizi z uporabo čistih TiO ₂ nanodelcev in TiO ₂ /WO ₃ nanodelcev z 2,24 in 4,4 ut % WO ₃	49

Povzetek

Voda je življenjsko pomembna dobrina, ki jo uporabljamo in izkoriščamo v vseh aspektih naših življenj. Z industrijskim razvojem in rastjo populacije postaja vedno večji problem odpadna voda, saj organske spojine, toksični pesticidi in industrijske odplake onesnažujejo našo pitno vodo in reke. Ena izmed problematičnih skupin onesnažil so hormonski motilci, med katere spadajo tudi bisfenoli. Čeprav so v okolju prisotni v nizkih koncentracijah, lahko bisfenoli že pri teh koncentracijah izkazujejo toksične učinke na endokrini sistem. Za čiščenje odpadnih voda velik potencial izkazujejo napredni oksidacijski postopki, znotraj katerih je heterogena fotokataliza z uporabo TiO_2 kot fotokatalizatorja ena izmed najbolj raziskovanih metod čiščenja odpadnih voda.

V okviru magistrske naloge smo pripravili fotokatalizatorje na osnovi TiO_2/WO_3 mešanih oksidov iz dveh različnih izhodiščnih oblik TiO_2 , nanodelcev in nanocevk. Zanimal nas je vpliv nanesenega WO_3 na karakteristike katalizatorjev ter njihovo učinkovitost in fotokatalitsko aktivnost. Učinkovitost pripravljenih katalizatorjev smo preverili s fotokatalizo bisfenolov A, F in AF, pri kateri smo padec koncentracije posameznega bisfenola spremljali s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti. V končnih raztopinah smo izmerili in ovrednotili tudi celoten organski ogljik in ga primerjali z izhodiščno raztopino.

Pripravljeni TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev in nanocevk so se razlikovali v morfologiji in površinskih lastnostih. Pri katalizatorjih v obliki nanodelcev se je fotokatalitična aktivnost povečevala z nanosom WO_3 do 4,40 ut% WO_3 na katalizator (DT-51+4,40), kjer smo dosegli največjo fotokatalitsko aktivnost. Z nadaljnjim nanosom WO_3 na površino TiO_2 nanodelcev je aktivnost padla. Nanos WO_3 na površino TiO_2 nanocevk fotokatalitske aktivnosti katalizatorjev ni povečal, saj je aktivnost katalizatorjev padala premo sorazmerno z večanjem deleža WO_3 . Pri vrednotenju uspešnosti katalizatorjev z merjenjem odstranjevanja celotnega organskega ogljika pri fotokatalizi bisfenolov A, F in AF smo ugotovili, da se po tem postopku najuspešneje odstranjuje bisfenol A (67 % z DT-51+4,40), nekoliko manj bisfenol F (61 % z DT-51+4,40), najmanj pa bisfenol AF (17 % z DT-51+4,40), ki se je izkazal za težko razgradljivo substanco.

Ključne besede:

- Hormonski motilci
- Bisfenoli
- Napredni oksidacijski postopki
- Fotokataliza
- TiO_2/WO_3 mešani oksidi

Abstract

Water is an existentially important substance that is used and misused in all aspects of our lives. With industrial development and population growth, the wastewater, polluting our water resources, is an increasing problem because organic compounds, toxic pesticides and industrial waste pollute the drinking water and rivers. One of the problematic groups of pollutants are the endocrine disruptors, including bisphenols. Although their concentration in the environment is low, it can suffice to produce toxic effects on the endocrine system. Advanced oxidation processes, where heterogeneous photocatalysis using TiO_2 as photocatalyst is one of the most researched methods of cleaning wastewater, have shown great potential for cleaning wastewater.

During my master's thesis research we prepared photocatalysts based on TiO_2/WO_3 mixed oxides from two different forms of TiO_2 , nanoparticles and nanotubes. We were interested in the influence of the added WO_3 on the characteristics of catalysts and their efficiency and photocatalytic activity. The efficiency of prepared catalysts was tested with photocatalysis of bisphenols A, F and AF, monitoring the decrease in concentration of each of the bisphenols with high performance liquid chromatography. In the final solutions we also measured and evaluated total organic carbon and compared the results to the starting solution.

Prepared TiO_2/WO_3 catalysts in the form of nanoparticles and nanotubes have differed in morphology and superficial qualities. With catalysts in the form of nanoparticles, the photocatalytic activity has risen when adding WO_3 up to 4,40 wt% WO_3 in catalyst (DT-51+4,40) where the highest photocatalytic activity was reached. With further application of WO_3 to the surface of TiO_2 nanoparticles, the activity was reduced. Applying WO_3 to the surface of TiO_2 nanotubes did not increase photocatalytic activity since the activity of catalysts was decreasing proportionally to the increase of WO_3 . When assessing successfulness of the catalyst through measuring the removal of total organic carbon at photocatalysis of bisphenol A, F and AF, we have found that bisphenol A (67 % with DT-51+4,40) is most successfully removed with this procedure, little less bisphenol F (61 % with DT-51+4,40), and the least bisphenol AF (17 % with DT-51+4,40), which was found to be not readily biodegradable.

Key words:

- Endocrine disrupting compounds
- Bisphenols
- Advanced oxidation processes
- Photocatalysis
- TiO_2/WO_3 mixed oxides

Seznam okrajšav:

AMTH= amonijev meta tungstat hidrat

AFM= mikroskop na atomsko silo (Atomic Force Microscope)

BPA= bisfenol A

BPAF= bisfenol AF

BPF= bisfenol F

CHNS= elementna analiza ogljika, vodika, dušika, žvepla (Elemental analysis of Carbon, Hydrogen, Nitrogen and Sulphur)

DR= difuzna refleksija

EDX= energijska disperzivna rentgenska spektroskopija (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)

ER= estrogenski receptor

HM= hormonski motilci

HPLC= tekočinska kromatografija visoke ločljivosti (High-Performance Liquid Chromatography)

IC= ionska kromatografija (Ion Chromatography)

NOP= napredni oksidacijski postopki

SAED= izbrani elektronski difrakcijski vzorci (Selected Area Electron Diffraction)

SEM= vrstični elektronski mikroskop na poljsko emisijo (Scanning Electron Microscope)

TEM= transmissijski elektronski mikroskop (Transmission Electron Microscope)

TOC= totalni organski ogljik (Total Organic Carbon)

TPD= temperaturno programirana desorpcija

UV= ultravijolična svetloba

VIS= vidna svetloba

XRD= rentgenska praškovna difrakcija (X-ray Powder Diffraction)

1 Uvod

Voda spada med obnovljive vire, vendar se po svetu kaže vedno več znakov, da človekova poraba vode presega njeno zalogo. Zaradi stalne rasti populacije, industrializacije, proizvodnje hrane in slabih strategij vodne uporabe, se soočamo s pomanjkanjem kvalitetne, sveže vode. Zato se povečuje potreba po upravljanju z odpadnimi vodami, ki ima neposreden vpliv na biološko raznolikost vodnih ekosistemov. Čistilne naprave morajo biti zasnovane na način, da poleg biorazgradljivih organskih snovi in patogenov odstranijo tudi težko razgradljive organske onesnaževalce, ki lahko že v majhnih količinah vplivajo na delovanje in zdravje ekosistema. Med težko razgradljive organske onesnaževalce spadajo tudi hormonski motilci, ki vplivajo na endokrini sistem več živalskih vrst (1, 2).

1.1 Hormonski motilci

Endokrini oz. hormonski motilci (HM) so eksogene okoljske kemikalije, ki lahko vplivajo na normalno hormonsko funkcijo in predstavljajo potencialno grožnjo tako okolju kot tudi človekovemu zdravju. HM delujejo kot mimetiki ligandov za hormonske receptorje in s svojim agonističnim ali antagonističnim delovanjem vplivajo na homeostazo naravnih hormonov. Vplivajo lahko tudi na sintezo, izločanje, transport in vezavo hormonov, ki vzdržujejo homeostazo, reprodukcijo, metabolizem, razvoj in obnašanje vrste. Glavni učinki so oponašanje ali zaviranje delovanja naravnih hormonov, kot so estrogen, testosteron in tiroidni hormoni. Čeprav ima lahko motenje androgenih ali tiroidnih hormonov enake ali večje vplive na organizme in okolje kot estrogenski motilci, je večina študij posvečena estrogenskim motilcem (3, 4).

HM so velika skupina različnih spojin, ki jo lahko razdelimo na dve podskupini. V eno uvrščamo sintetične spojine (Preglednica I), v drugo pa naravne spojine, kot so fitoestrogeni in ekstrakti iz rastlin ali gliv (2, 5).

Preglednica I: Skupine sintetičnih snovi, ki vsebujejo HM (2)

VRSTA SINTETIČNE SNOVI	IZBRANE SPOJINE
farmacevtske učinkovine	steroidi (estradiol, estron, estriol), antibiotiki (sulfonamidi, kinoloni, marolidi), analgetiki (acetoaminofen, ibuprofen), protivnetne učinkovine (piroksikam), psihotropne spojine (diazepam, fluoroksetin)
izdelki za osebno nego	površinsko aktivne snovi (alkilfenoli, alkilfenol karboksilati), sintetične dišave (trinitro in dinitro benzeni), konzervansi (parabeni)
pesticidi	triazidi, organoklorovi insekticidi (DDT (dikloro-difenil-trikloroetan), derivati diklorofenola)
industrijske kemikalije	ftalati, bisfenoli, poliaromatski ogljikovodiki, organokovine

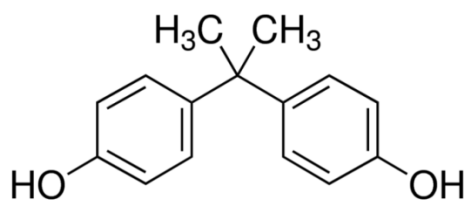
HM se lahko nahajajo v vodi, zraku ali zemlji, ki so izpostavljeni pesticidom, plastifikatorjem ali snovem, uporabljenim v kmetijstvu ali industriji. Glavni vir HM motilcev v okolju so odplake, ki so spuščene v okolje po obdelavi v čistilnih napravah, saj metode, ki se uporabljajo za čiščenje odpadnih voda, niso dovolj učinkovite za odstranjevanje HM. Tako pridejo HM v vodno okolje, kot so jezera in reke, in čeprav so prisotni v nizkih koncentracijah, predstavljajo nevarnost za zdravje okolja in ljudi (2, 6).

1.1.1 Bisfenoli kot hormonski motilci

Bisfenoli tvorijo veliko skupino kemikalij, ki ima široko uporabo v proizvodnji polikarbonatov, epoksi smol in plastike. Sestavljeni so iz dveh fenolnih obročev, ki sta povezana preko različno substituirane metilenske ali sulfonske skupine. Zaradi splošne uporabe in posledično velike prisotnosti v naravi, naraščajo skrbi o njihovih učinkih na ljudi in ostala živa bitja, saj je za določene bisfenole že dokazano, da delujejo kot HM (7).

1.1.1.1 Bisfenol A

Med analogi bisfenola se največ uporablja bisfenol A (BPA=2,2-bis(4-hidroksifenil)propan) (Slika 1) (8).



Slika 1: Kemijska struktura BPA (9)

BPA je industrijsko pomembna kemikalija, ki se uporablja kot aditiv pri izdelavi fenolnih smol, poliakrilatov, poliestrov ter najpogosteje epoksi smol in polikarbonatne plastike. Približno 70% proizvedenega BPA-ja (3,4 milijonov ton letno) se uporabi za izdelavo polikarbonatne plastike, ki se nahaja v plastičnih steklenicah, pakiranjih hrane ter medicinskih, optičnih in električnih pripomočkih, saj poveča trdnost in moč plastike ter je odporen na temperaturne razlike in nekatere kisline in olja. Približno 20% proizvedenega BPA-ja se uporabi kot pomembna komponenta epoksi smol, ki se uporabljajo kot premazi notranjosti konzerv in pločevink, pri izdelavi avtomobilskih delov in adhezivov ter kot premazi za PVC pipe. BPA se uporablja tudi kot antioksidant ter inhibitor polimerizacije v nekaterih plastifikatorjih, polivinil kloridu in termalnem papirju za blagajne (10, 11).

Povečanje proizvodnje izdelkov iz epoksi smol in polikarbonatne plastike pomeni tudi večjo izpostavljenost ljudi in drugih organizmov vplivu BPA. BPA smo lahko izpostavljeni preko vode, zraka, zemlje in predvsem hrane, ki jo uživamo. Glavni vir človeške kontaminacije je hrana in pijača, zaužita iz vsebnikov, ki vsebujejo BPA, saj je dokazano, da lahko BPA prehaja iz površine pločevink ali iz plastike v hrano in pijačo. Glavni vzroki za prehajanje BPA so čas in temperatura segrevanja v proizvodnem procesu ter čas zadrževanja hrane in pijače v vsebnikih. Možna je tudi kontaminacija preko kože, predvsem pri ljudeh, ki so vsakodnevno v stiku s termalnim papirjem (npr. blagajničarke) (5, 11). Evropska agencija za varnost hrane (EFSA) je januarja 2015, glede na prehranske in neprehranske vire BPA, predvidela veliko izpostavljenost ter tveganje, ki jo ta izpostavljenost prinaša za zdravje ljudi in določila novo vrednost dopustnega dnevnega vnosa (TDI), ki znaša 4 µg/kg telesne mase/dan (prej je bila vrednost 50 µg/kg telesne mase/dan) (12).

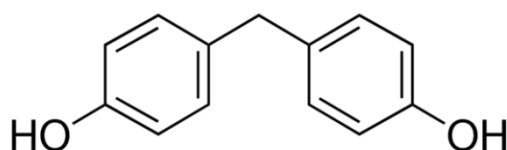
BPA je znan ksenoestrogen, ki se veže tako na ER α (estrogenski receptor α) kot ER β (estrogenski receptor β) receptorje, in lahko že v nizkih koncentracijah sproži celični odziv. BPA je veljal za šibek okoljski estrogen, saj je njegova relativna vezavna afiniteta na ER α in ER β 1000–10.000-krat nižja kot vezavna afiniteta estradiola. Vendar so v nedavnih študijah ugotovili, da se na membranske ER veže z enako učinkovitostjo kot estradiol, saj se veže na klasične in neklasične membranske ER, na receptorje, povezane z G-proteinom in povzroča učinke tudi preko drugih negenomskih poti. BPA deluje kot agonist ER, vendar v določenih tkivih deluje tudi antagonistično na aktivnost estrogena (predvsem v možganih in maternici) (8, 13). BPA vpliva na učinkovitost fizioloških estrogenov, poleg

tega pa ima BPA tudi antiandrogene učinke, saj preprečuje vezavo agonistov na androgenski receptor in preprečuje interakcijo androgenskega receptorja s koaktivatorjem. Učinkuje lahko tudi kot glukokortikoidni agonist, vpliva na homeostazo inzulina, se veže na tiroidni hormonski receptor in aktivira pregnanski X receptor (receptor, ki zazna prisotnost ksenobiotikov in regulira njihov metabolizem) (8). Raziskave *in vitro* in *in vivo* uporabe BPA so pokazale na pojavljanje poškodb na moškem in ženskem reproduktivnem sistemu, kancerogeno delovanje ter mutagene in genotoksične sposobnosti BPA. Izpostavljenost BPA se povezuje s pojavljanjem raka na prsni in prostati, metaboličnim sindromom in zmanjšano plodnostjo. Škodljivi učinki se lahko kažejo tudi kot nevrološke in vedenjske motnje ali visok diastolični krvni tlak (5, 8).

Zaradi spoznanj o posledicah izpostavljenosti BPA in samih učinkih BPA na zdravje ljudi se je poostrila sama zakonodaja o uporabi BPA. Uporabo BPA v otroških stekleničkah so prepovedale Kanada (2008), Francija (2010), ZDA (2010) in Evropska Unija (2011). Od januarja 2015 je v Franciji prepovedana uporaba BPA v kakršnikoli embalaži hrane ali pijače. Zaradi omejitev uporabe BPA se pojavlja potreba po alternativah, zato v zadnjem desetletju narašča uporaba drugih bisfenolov, analogov BPA (10, 14).

1.1.1.2 Bisfenol F

Bisfenol F (BPF=bis(4-hidroksifenil)metan) (Slika 2) je analog BPA brez substituentov na mostnem C atomu in se uporablja kot alternativa za BPA v proizvodnji epoksi smol in polikarbonatov (14).



Slika 2: Kemijska struktura BPF (15)

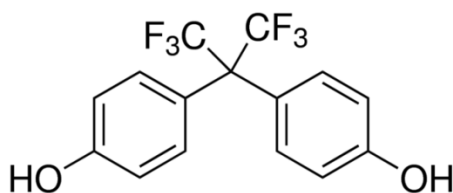
BPF se največ uporablja v proizvodnji epoksi smol in premazov, predvsem za sisteme, ki potrebujejo povečano vzdržljivost in trdoto, kot so na primer vodovodne cevi, industrijska tla, površine mostov in cest, adhezivi in električna izolacija. BPF najdemo v potrošniških proizvodih, kot so laki, barve, plastika, embalaža za hrano in zobne zalivke (14, 16). Ker se lahko BPF uporablja kot nadomestek za BPA, se poraba BPF povečuje zaradi prepovedi uporabe BPA v nekaterih izdelkih. Posledično se povečuje tudi koncentracija BPF v

okolju, kjer je bil BPF že zaznan v več okoljskih segmentih, kot so zrak, prah, deževnica, prst in odplake (14).

Ker ima BPF enake kemijske značilnosti kot BPA, lahko pričakujemo tudi enako toksičnost in vpliv na okolje (17). V več študijah se je pokazalo, da ima BPF estrogeno, androgeno in tiroidno delovanje (16). V *in vitro* raziskavah (na dvohibridnem sistemu iz kvasovk ter človeških celicah MCF-7 in HepG2) je BPF nakazal večje estrogeno delovanje kot BPA, čeprav imata enako afiniteto vezave na ER. Prav tako se je BPF *in vitro* izkazal za najbolj estrogeno snov med snovmi, prisotnimi v pakiranjih hrane in uporabljenih v zobozdravstvu (18). BPF ima tudi antiandrogene učinke, saj se lahko veže na androgene receptorje. Predpostavljajo, da ima BPF potencial, da moti in vpliva na normalne funkcije endokrinega sistema v organizmih, potrebno bi pa bilo več študij za popolno razumevanje vpliva BPF na zdravje ljudi (14).

1.1.1.3 Bisfenol AF

Bisfenol AF (BPAF=2,2-bis(4-hidroksifenil)-heksafluoropropan) (Slika 3) je fluoriran derivat BPA, ki ima namesto dveh metilnih skupin dve trifluometilni skupini (17).



Slika 3: Kemijska struktura BPAF (19)

BPAF se uporablja kot reagent zamreževanja v proizvodnji fluoroelastomerov ter kot monomer v proizvodnji poliimidov, poliamidov, poliestrov, polikarbonatov in drugih polimerov. Prisoten je v različnih elektronskih materialih, za pline prepustnih membranah in v posebnih polimerih, kot so plastična optična vlakna in valovodi (20, 21). V študijah so ugotovili prisotnost BPAF v okoljskih vodah (reke, odpadne vode), sedimentu, blatu iz čistilnih naprav kot tudi v hišnem prahu in hrani. Zaradi svojih fizikalno kemijskih lastnosti je BPAF trdovratna kontaminacija v okolju (17, 21, 22).

V več raziskavah *in vitro* in *in vivo* so poročali, da ima BPAF mnoge reproduktivne in razvojne učinke. BPAF se veže na ER 20–48-krat močneje kot BPA, kar vpliva tudi na večjo estrogensko aktivnost. Večja afiniteta vezave in večja estrogenska aktivnost BPAF je posledica trifluoro skupine (CF₃), ki je bolj elektronegativna in potencialno bolj reaktivna

kot metilna skupina (CH₃) pri BPA (21, 22). BPAF deluje kot agonist na ER α in kot antagonist na ER β . Izpostavljenost BPAF vpliva na gene in proteine, prisotne v procesih biosinteze in transporta holesterola ter biosinteze steroidov. Prav tako BPAF inducira apoptozo nevralnih celic in poškoduje jetra ter hipotalamo-hipofizno-suprarenalno os pri tropških ribicah. Zaradi možnih toksičnih učinkov na zdravje ljudi je Ameriški inštitut za okoljske in zdravstvene vede (NIEHS) predlagal BPAF za nadaljnje študije o njegovi potencialni nevarnosti in razumevanju toksičnosti (22, 23).

1.2 Čiščenje odpadnih voda

Osnovni namen čiščenja odpadnih voda je pridobiti takšno kakovost vode, ki je primerna za ponovno uporabo ali izpust v okolje. Pri čiščenju odpadnih voda uporabljamo vrsto fizikalnih, kemijskih in bioloških postopkov, s katerimi odstranjujemo iz odpadne vode posamezna onesnažila. Čiščenje vode je mešanica procesov usedanja, biološkega (aerobno ali anaerobno, denitrifikacija), kemijskega (nevtralizacija, oksidacija, redukcija, obarjanje) ter kemijskega in fizikalnega (koagulacija, flokulacija, adsorbcija) čiščenja (24).

Za odstranjevanje estrogenov iz odpadnih voda se uporablja več različnih procesov:

- Fizikalni procesi: sorpcija (na aktivno blato, aktivno oglje, hitin, hitosan, smole za ionsko izmenjavo), membranska filtracija (mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza).
- Biološki procesi: razgradnja z bakterijami (aerobnimi, anaerobnimi ali fakultativnimi), mikroalgami ali z encimi (ligninolitični encim).
- Napredni oksidacijski procesi (NOP): fotoliza, heterogena fotokataliza, močni oksidanti, kombinacija UV sevanja in močnih oksidantov, sonoliza (25).

Pri konvencionalnih metodah čiščenja, kot so koagulacija ali uporaba aktivnega blata, pride do nepopolne odstranitve HM, zato so potrebne naprednejše metode, kot so NOP in membranska filtracija (3). NOP so izkazali velik potencial za odstranjevanje HM, saj so zelo učinkoviti in za razliko od ostalih procesov čiščenja se snovi v odpadni vodi razgradijo in se ne koncentrirajo ali prenašajo v različne faze. Ker se ne tvori sekundarni (odpadni) material, ni potrebe po odlaganju ali regeneraciji materiala (24). Slabost NOP je, da lahko pride pri razgradnji do nastanka razkrojkov, ki ohranijo mehanizem delovanja starševske spojine ali so še bolj biološko aktivni. Kljub temu NOP predstavljajo najbolj obetavno in primerno metodo za odstranjevanje obstojnih onesnažil v odpadni vodi (25).

1.3 Napredni oksidacijski procesi

NOP se uporabljajo za oksidacijo kompleksnih organskih snovi, ki jih najdemo v odpadni vodi in so težko biološko razgradljive v enostavnejše produkte (24). NOP so skupek tehnik, ki lahko pretvorijo veliko večino organskih onesnažil v ogljikov dioksid, vodo in anorganske soli (26).

NOP je kljub različnim reaktivnim sistemom skupno, da procesi obsegajo proizvodnjo in uporabo hidroksilnih radikalov ($\cdot\text{OH}$). Hidroksilni radikal je z izjemo fluora najmočnejši znani oksidant, zato reagira s spojinami, ki jih ne moremo oksidirati z običajnimi oksidanti, kot so kisik, ozon in klor. Hidroksilni radikali oksidirajo prisotne snovi, dokler ne pride do mineralizacije. Za hidroksilni radikal je značilno, da je oksidacija neselektivna in da poteka pri normalni temperaturi in tlaku, kar je zelo koristno za uporabo pri obdelavi odpadnih voda. Za proizvodnjo hidroksilnih radikalov v vodni raztopini je na razpolago vrsta različnih tehnologij, ki jih lahko delimo na nefotokemične in fotokemične procese (Preglednica II) (24, 27, 28).

Preglednica II: Primeri tehnologij, ki se uporabljajo za proizvodnjo hidroksilnih radikalov (24, 29)

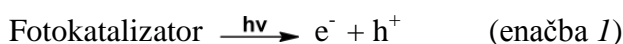
NEFOTOKEMIČNI PROCESI	FOTOKEMIČNI PROCESI
Homogeni procesi	
<ul style="list-style-type: none"> • ozon pri višji vrednosti pH (8 do 10) • ozon + H_2O_2 • H_2O_2 + železove soli (Fentonov reagent) • elektro kavitacija • ultrazvok • superkritična oksidacija vode • mokra oksidacija 	<ul style="list-style-type: none"> • H_2O_2 + UV • H_2O_2 + UV + železove soli (Fentonov reagent) • ozon + UV + H_2O_2 • ozon + UV (primeren tudi v plinasti fazi)
Heterogeni procesi	
<ul style="list-style-type: none"> • katalitska mokra oksidacija 	<ul style="list-style-type: none"> • heterogena fotokataliza: $\text{Zn}+\text{UV}$, SnO_2+UV, TiO_2+UV, $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2+\text{UV}$

NOP se glede na agregacijsko stanje delijo v dve skupini, na homogene in heterogene procese. Homogeni procesi so procesi, pri katerih so vsi reaktanti in produkti v istem agregatnem stanju (kapljevina ali plin). Med homogene metode spadajo uporaba ozona, H_2O_2 in različnih kombinacij z UV svetlobo ali Fentonovim reagentom. Pri heterogenih procesih je agregatno stanje raztopine tekoče, za razliko od katalizatorja, ki je v trdnem stanju. Za te procese je značilna katalitska ali fotokatalitska oksidacija (26, 28).

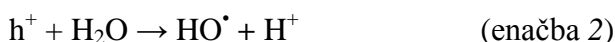
1.3.1 Fotokataliza

Heterogena fotokataliza temelji na uporabi polprevodnikov kot katalizatorjev in izkoriščanju energije svetlobe (27).

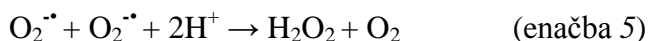
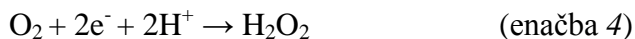
Pri fotokatalizi polprevodni fotokatalizator absorbira vpadne fotone z energijami, ki so enake ali večje od razlike v energiji med valenčnim in prevodnim pasom atoma (energija prepovedanega pasu). Absorbiran foton s potrebno energijo vzbudi elektron (e^-) v valenčnem pasu polprevodnika, kar povzroči premik elektrona iz valenčnega pasu v prevodni pas. Zaradi prehoda elektrona iz valenčnega v prevodni pas nastane vrzel (h^+) v valenčnem pasu in vzbujena stanja elektronov v prevodnem pasu (enačba 1) (29, 30, 31).



Vzbujeni elektroni in vrzeli delujejo kot reducenti in oksidanti in reagirajo z molekulami na površini polprevodnika. Vrzeli so zaradi svojega pozitivnega oksidacijskega potenciala močni oksidanti in oksidirajo vodo, kar povzroči nastanek hidroksilnih radikalov (enačba 2) (29).



Vzbujen elektron zaradi svojega redukcijskega potenciala reducira kisik, ki sodeluje kot elektron akceptor, kar pripelje do nastanka superoksidnega radikala ter nato vodikovega peroksida (H_2O_2) in preko serije reakcij lahko tudi do nastanka hidroksilnega radikala. (enačbe 3, 4, 5, 6) (19, 32).



Glavni cilj fotokatalize je nastanek hidroksilnih radikalov, ki reagirajo z onesnažili in povzročijo njihovo mineralizacijo do H_2O in CO_2 (enačba 7) (27).

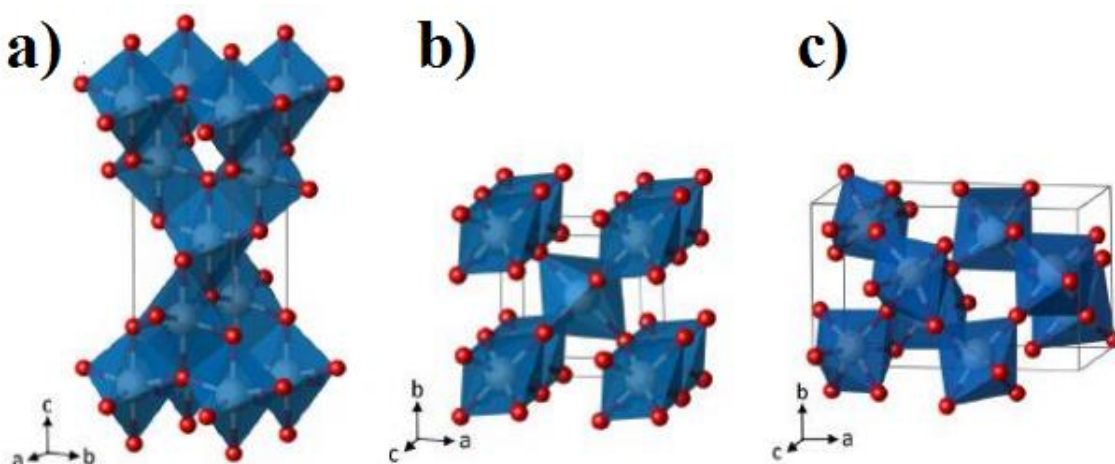


Fotokatalizator mora imeti ustrezno energijo prepovedanega pasu, da lahko pride do absorpcije energije, ustrezno morfologijo ter veliko specifično površino. Prav tako mora biti biološko in kemično inerten, stabilen, nestrupen ter poceni. Snovi, ki se lahko uporabljajo kot fotokatalizatorji, so: titanov dioksid (TiO_2), cinkov oksid (ZnO), kositrov dioksid (SnO_2), železov (III) oksid (Fe_2O_3), kadmijev sulfid (CdS), cinkov sulfid (ZnS), itd. (33). Za razgradnjo mnogih onesnažil v vodnem mediju je najbolj preučevan in uporabljan fotokatalizator TiO_2 (29).

1.3.1.1 TiO_2 kot fotokatalizator

TiO_2 je odličen fotokatalizator, ki lahko pod vplivom UV svetlobe mineralizira veliko različnih organskih onesnaževalcev, kot so herbicidi, pesticidi, barvila in fenolne spojine (34). Je eden izmed najpogosteje uporabljenih fotokatalizatorjev, saj je relativno inerten, odporen na korozijo, netoksičen, stabilen, poceni in netopen v vodi. Poleg tega ima močno fotoaktivnost, ki je posledica vrzeli, ki ima močan oksidacijski potencial, in hidroksilnih radikalov, ki nastanejo na površini TiO_2 ter foto generiranih elektronov, ki so dovolj reducirajoči za nastanek superoksidnega radikala iz kisika (35, 36). Prednost TiO_2 je tudi, da se ga lahko imobilizira na različne materiale, kot so steklena vlakna, silikatne materiale, polimere, nerjaveče jeklo, anorganske materiale in aktiviran ogljik, kar omogoča njegovo večkratno uporabo (37).

TiO_2 se v naravi nahaja v treh oblikah: anataz, rutil in brukit. Oblike se med seboj razlikujejo v kristalnih strukturah. Anataz in rutil sta kristalizirana v obliki tetragonalne strukture, brukit pa v obliki ortorombske strukture (Slika 4) (38, 31).



Slika 4: Kristalne strukture anataza (a), rutila (b) in brukita (c) (39)

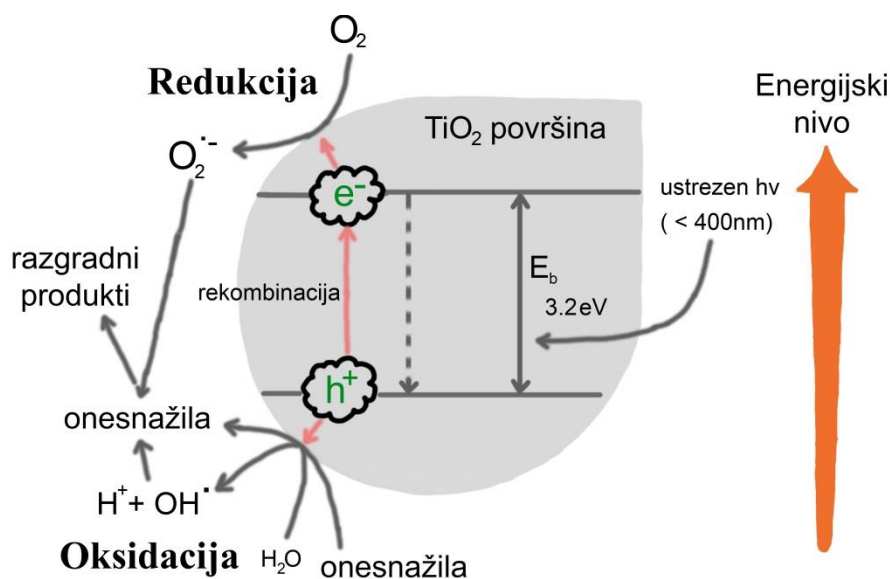
Rutil je stabilna oblika, anataz in brukit pa sta metastabilna in se pri segrevanju pretvorita v rutil. Anataz se lahko sintetizira s sol-gel metodo ali hidrotermalno sintezo, medtem ko se rutil lahko pripravi s pretvorbo iz anataza s kalcinacijo s temperaturami večjimi od 600 °C ali hidrotermalno sintezo (38). Za fotokatalizo se preučujeta in uporabljata anataz in rutil, medtem ko je o uporabi brukita na voljo malo podatkov. Anataz je najbolj fotokatalitsko aktiven TiO₂ polimorf. Večja aktivnost je posledica večje ločitve naboja in trikotne razporeditve kisikovih ionov na izpostavljeni površini kristala, kar dopušča učinkovito absorpcijo organskega materiala. Poleg tega pa razporeditev titanatnih ionov ustvari želene reakcijske pogoje z organskim materialom, kar pri strukturi rutila ni mogoče (40). Čeprav je anataz najbolj aktiven polimorf, se je izkazalo, da je največja fotokatalitska aktivnost pri mešanici anataza in rutila, saj dodatek rutila poveča mezoporoznost in razširi distribucijo velikosti por. Pri mešanici rutila in anataza je možen tudi prenos vzbujenih elektronov iz anataza na rutil, kar zmanjša rekombinacijo naboja (38, 40). Na fotokatalitsko aktivnost TiO₂ poleg kristalne strukture vplivajo tudi drugi parametri: kristaliničnost, nečistote, površina in gostota površinskih hidroksilnih skupin (38).

Na fotokatalitsko aktivnost vplivajo fizikalne in kemične lastnosti katalizatorja. Posebne fizikalno-kemijske lastnosti imajo enodimenzionalne kristalinične nanostrukture titanata, kot so nanocevice, nanožičke in nanopalčke. Nanostrukture TiO₂ imajo specifične lastnosti, ki pripomorejo k večji fotokatalitski aktivnosti. Te lastnosti so: večja specifična površina, kar poveča interakcijo med katalizatorjem in onesnažilom, saj interakcija poteka na površini katalizatorja, večji volumen por, možnost zamenjave ionov in povečana adsorpcija svetlobe zaradi velikega razmerja dolžine proti premeru nanocevke (v primeru nanocevk). Enodimenzionalne kristalinične nanostrukture se pridobivajo z uporabo različnih metod, kot so hidrotermalna sinteza, elektrokemijska sinteza in sol-gel metoda. Najpogosteje se uporablja hidrotermalna sinteza zaradi enostavnega postopka in majhne cene (41, 42).

Pomemben parameter pri fotokatalizi je pH medija, ki vpliva na naboj na površini fotokatalizatorja in na velikost agregatov, ki jih fotokatalizator tvori. Kosmulski (2009) je v svoji zadnji posodobitvi tabele točk ničelnega naboja (Point of Zero Charge-PZC) poročal, da ima TiO₂, ki se v raziskavah najpogosteje uporablja (Degussa P-25- sestavljen iz 80% anataza in 20% rutila), točko ničelnega naboja 6,9. Zato ima površina TiO₂ v kislih medijih (pH < 6,9) pozitiven naboj (TiOH₂⁺), v alkalnih medijih (pH > 6,9) pa negativen

naboj (TiO^-). TiO_2 naj bi po raziskavah sodeč imel večjo oksidacijsko aktivnost pri nižjem pH, vendar pri zelo nizkem pH lahko presežni H^+ ioni zmanjšajo reakcijsko hitrost. Vpliv pH medija na fotokatalitske reakcije organskih spojin in adsorpcijo na površino TiO_2 je zelo preučevan, saj naboj in pH lahko vplivata na večjo učinkovitost odstranjevanja organskih onesnažil v prisotnosti TiO_2 (43).

TiO_2 po absorpciji fotona z energijo večjo od 3,2 eV generira vzbujen elektron v prevodnem pasu in vrzel v valenčnem pasu, kar sproži različne redoks reakcije (Slika 5) (35).



Slika 5: Shematski prikaz mehanizma fotokatalitskega delovanja TiO_2

Slabost TiO_2 je hitra rekombinacija elektrona in vrzeli ter velika energija prepovedanega pasu ($\sim 3,2 \text{ eV}$ za anataz in brukit, $\sim 3,0 \text{ eV}$ za rutil) (37, 44). Zaradi velike energije prepovedanega pasu je za vzbujanje elektronov potrebna valovna dolžina svetlobe nižja od 375 nm, kar spada v UV spekter svetlobe. UV svetloba predstavlja približno 5% energije sončnega sevanja, zato je vzbujanje TiO_2 s sončno svetlobo problematično. Za povečanje fotokatalitske aktivnosti in razširitev absorpcijskega območja TiO_2 proti vidnemu delu spektra sončne svetlobe se razvijajo in raziskujejo različne modifikacije (34). Modifikacije so možne na sami površini delca ali v njegovi strukturi. Za spreminjanje sestave delca se uporablja dopiranje, pri katerem v polprevodnike vnašamo nečistote, ki spremenijo električne lastnosti polprevodnikov. Z dopiranjem z nekovinami ali kovinami se ustvarijo novi energijski nivoji med prevodnim in valenčnim pasom (45). Med nekovinami se uporabljajo ogljik, dušik, žveplo in fluor, med kovinami pa zlato, platina, srebro, železo,

vanadij ali rodij. Površinske lastnosti se lahko spreminja z nanašanjem organskih barvil ali drugih polprevodnikov. Najpogosteje se uporablja dodajanje polprevodnikov z manjšo energijo prepovedanega pasu, kot so cinkov oksid (ZnO), cinkov sulfid (ZnS), volframov oksid (WO₃) kositrov dioksid (SnO₂), kadmijev sulfid (CdS). Mešani fotokatalizatorji (TiO₂/ZnO; TiO₂/CdS; TiO₂/WO₃, TiO₂/ZnS) razširijo absorpcijo svetlobe proti vidni svetlobi in zmanjšajo rekombinacijo naboja med fotokatalizo (34, 37, 45).

1.3.1.2 WO₃ kot fotokatalizator

Da bi lahko izkoristili sončno energijo kot vir energije, se raziskave usmerjajo v uporabo katalizatorjev z nizko energijo prepovedanega pasu, pri katerih pride do fotoekscitacije in fotokatalitične aktivnosti pri uporabi vidne svetlobe (46). Takšen katalizator je volframov oksid (WO₃), ki ima energijo prepovedanega pasu 2,5-2,8 eV in absorbira svetlobo do 480 nm. Prednost WO₃ je enostavna priprava in možnost modifikacij. Poleg tega je tudi neškodljiv in stabilen v kislih in oksidativnih pogojih. Slabost WO₃ je, da je njegova fotokatalitična aktivnost za razgradnjo organskih onesnažil nizka brez dodanih ustreznih drugih katalizatorjev. Aktivnost WO₃ se lahko znatno poveča z dodatkom platine (Pt), paladija (Pd), bakrovih spojin in bakrovih ionov (Cu²⁺) ter drugih oksidov (npr. TiO₂) (47, 48).

WO₃ se lahko nahaja v različnih kristalnih strukturah: v trikliniski, monoklinski, ortorombski, tetragonalni, heksagonalni in kubični. Trikliniska, monoklinska, ortorombska in tetragonalna struktura imajo podobno strukturo WO₆ oktaedru, razlikujejo se le po oddaljenosti atoma W od centra WO₆ oktaedra. V raziskavah so fotokatalitsko aktivnost izkazali WO₃ vzorci v trikliniski, monoklinski, ortorombski ali tetragonalni kristalni strukturi. Sama kristalna struktura WO₃ med fotokatalitsko aktivnimi strukturami ne igra pomembne vloge, saj je najpomembnejša sestava (oksidirana ali delno reducirana oblika). Kot boljši katalizatorji so se izkazale oksidirane oblike, saj imajo v primerjavi z reduciranimi oblikami v svoji mreži manj napak v kristalni strukturi in posledično zato tudi manj rekombinantnih centrov. Kristalna struktura ima le indirektn vpliv, saj vpliva na sestavo. WO₃ v monoklinski kristalni strukturi je oksidiran, zato ima za razliko od WO₃, ki je v heksagonalni strukturi v delno reduciranem stanju, večjo fotokatalitsko aktivnost (49).

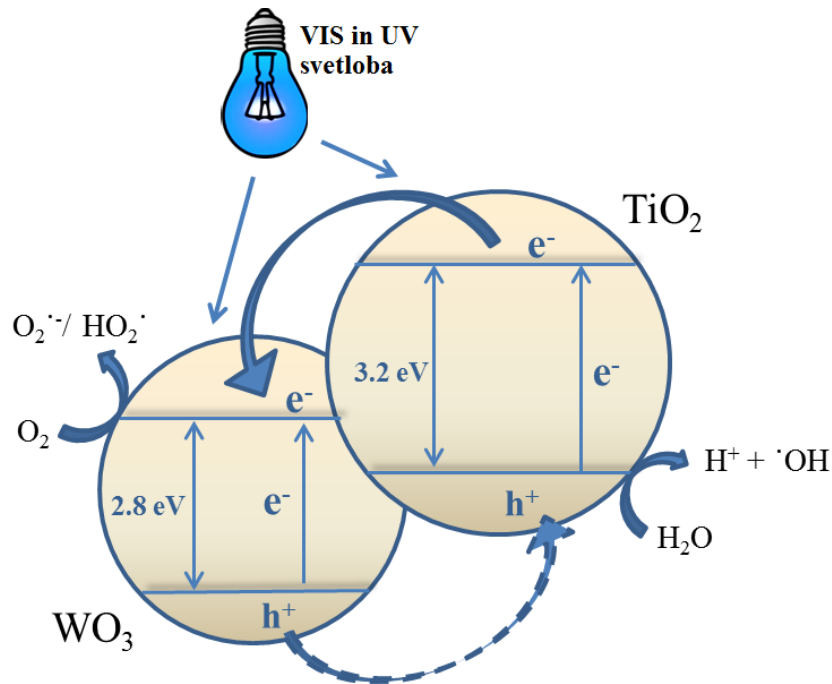
Na aktivnost fotokatalizatorja vpliva tudi specifična površina, ki je pri večini komercialno dostopnih WO₃ prahov nizka (3–7 m²/g) (47). Na specifično površino lahko vplivamo z

različnimi metodami priprave WO_3 . WO_3 lahko sintetiziramo iz volframovih oksidov s sol-gel metodo, metodo ionske izmenjave, hidrotermalno sintezo, toplotno razgradnjo in obarjanjem. S spreminjanjem časa nastajanja WO_3 iz prekurzorjev (volframovih oksidov, volframovih soli) v vodnih medijih in temperaturo kalcinacije lahko vplivamo na različne površinske lastnosti katalizatorja (48, 50).

1.3.1.3 Mešani oksidi TiO_2/WO_3 kot fotokatalizatorji

Mešani oksidi TiO_2/WO_3 so fotokatalizatorji, sestavljeni iz dveh polprevodnikov. WO_3 je dodan TiO_2 za povečanje aktivnosti in razširjanje območja fotoekscitacije (34, 51).

Pri fotokatalizatorju na osnovi mešanih oksidov TiO_2/WO_3 ima WO_3 nižjo energijo prepovedanega pasu in se ga da vzbuditi z vidno svetlobo. Pri vzbujanju z vidno svetlobo se fotogenerirane vrzeli v valenčnem pasu lahko prenesejo iz WO_3 na TiO_2 . Fotokatalizator TiO_2/WO_3 ima večjo aktivnost v primerjavi s čistimi polprevodniki, ker je dosežena večja separacija naboja in posledično zmanjšana rekombinacija naboja. Po obsevanju z UV svetlobo se vzbujeni elektroni iz valenčnega pasu TiO_2 in WO_3 premaknejo v prevodni pas. Če pride do premika elektronov iz valenčnega pasu TiO_2 na prevodni pas WO_3 in se fotogenerirane vrzeli iz WO_3 prenesejo na TiO_2 , pride do večje ločitve naboja, saj so fotogenerirani elektroni in vrzeli ločeni med valenčnim pasom TiO_2 in prevodnim pasom WO_3 . Posledično je zmanjšana rekombinacija naboja in povečana aktivnost katalizatorja (Slika 6) (34, 52, 53).



Slika 6: Prikaz mehanizma fotokatalitskega delovanja katalizatorja na osnovi TiO_2/WO_3 mešanih oksidov

Pomembno vlogo pri povečanju fotokatalitske aktivnosti ima tudi kislost površine katalizatorja, saj je od nje odvisna adsorpcija reaktivnih zvrsti na površino fotokatalizatorja. Ker je WO_3 izrazito bolj kisel kot TiO_2 , nanašanje monosloja WO_3 na TiO_2 poveča površinsko kislost TiO_2/WO_3 fotokatalizatorja. Kislost površine narašča s koncentracijo WO_3 in doseže svoj maksimum pri 3,2 mol%. Posledica večje kislosti površin je večja adsorpcija organskih reaktantov in hidroksilnih skupin na površino fotokatalizatorja, kar poveča aktivnost fotokatalize (53, 54).

Fizikalno-kemijske lastnosti, kot je specifična površina fotokatalizatorja, so odvisne od sinteze TiO_2/WO_3 fotokatalizatorja. Za pripravo TiO_2/WO_3 fotokatalizatorja je na voljo več metod, kot so: sol-gel metoda, mletje s krogličnim mlinom, metoda vlažne impregnacije, itd. (53).

2 Namen dela

Namen magistrske naloge je pripraviti in raziskati lastnosti fotokatalizatorjev na osnovi mešanih oksidov TiO_2/WO_3 . Fotokatalizatorje bomo pripravili z uporabo metode vlažne impregnacije, ki je enostavna za uporabo in poceni metoda za pripravo TiO_2/WO_3 fotokatalizatorjev. Osnova za pripravo fotokatalizatorja bo komercialno dostopen TiO_2 prašek DT-51 z veliko površino in majhnimi delci. Ena od lastnosti, ki izredno vpliva na aktivnost fotokatalizatorja, je morfologija katalizatorja, zato bomo metodo vlažne impregnacije uporabili tudi na TiO_2 nanocevkah, da bomo dobili TiO_2/WO_3 nanocevke. TiO_2 nanocevke bomo pripravili z alkalno hidrotermalno sintezo iz DT-51 praška. Pripravili bomo fotokatalizatorje z različnimi deleži WO_3 in raziskali, kako naraščajoč delež W v fotokatalizatorju vpliva na lastnosti in aktivnost fotokatalizatorjev različnih struktur (nanodelcev in nanocevk).

Po pripravi fotokatalizatorjev bomo izvedli vrednotenje fotokatalizatorjev. Za vrednotenje bomo uporabili več različnih metod: s plinsko adsorpcijo N_2 bomo določili specifično površino in velikost por katalizatorjev, z rentgensko praškovo difrakcijo (XRD) bomo analizirali strukturne značilnosti in določili kristalno strukturo katalizatorjev, z vrstičnim elektronskim mikroskopom na poljsko emisijo (SEM) in z energijsko disperzivno rentgensko spektroskopijo (EDX) bomo preučili morfologijo in sestavo katalizatorjev, s transmisijsko elektronsko mikroskopijo (TEM) bomo določili mikrostrukturno in kemijsko sestavo katalizatorjev, z UV-VIS difuzno refleksijo (UV-VIS-DR) bomo določili območje absorpcije svetlobe, z določanjem točke ničelnega naboja in temperaturno programirano desorpcijo (TPD) bomo preučili kislinske lastnosti katalizatorjev in z mikroskopom na atomsko silo (AFM) bomo preverili, kako je WO_3 porazdeljen na površini TiO_2 . Sveže in uporabljene fotokatalizatorje bomo analizirali s elementno analizo ogljika, vodika, dušika in žvepla (CHNS), da bomo preverili, če se tekom naše reakcije na fotokatalizatorje adsorbirajo bisfenoli in njihovi razgradnji produkti.

Aktivnost in učinkovitost fotokatalizatorjev bomo preučevali v reaktorskem sistemu z oksidativno razgradnjo BPA in njegovih analogov (BPF, BPAF). Fotokatalitska oksidacija bo potekala v šaržnem reaktorju pod vplivom VIS in UV svetlobe. Najprej bomo izvedli oksidativno razgradnjo BPA pod vplivom vidne svetlobe, čemur bo sledila fotokataliza pod vplivom UV svetlobe s fotokatalizatorji z različnim deležem WO_3 . Fotokatalizatorje, ki

bodo izkazali največjo fotokatalitsko aktivnost, bomo preizkusili tudi za razgradnjo BPF in BPAF. Učinkovitost fotokatalizatorjev bomo vrednotili z naslednjimi metodami: s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) bomo preverili učinkovitost katalizatorjev pri razgradnji bisfenolov, s TOC analizo (celoten organski ogljik) bomo določili raven popolne mineralizacije bisfenolov in z ionsko kromatografijo (IC) bomo določili, koliko fluora se je sprostil pri oksidativni razgradnji BPAF.

Delovne hipoteze:

- Fotokatalizatorji na osnovi mešanih oksidov TiO_2/WO_3 so aktivni in učinkoviti fotokatalizatorji v vidnem delu spektra svetlobe.
- Z uporabo fotokatalize lahko zadovoljivo iz odpadnih voda odstranimo bisfenol A in njegove analoge.
- Z nanosom WO_3 na površino TiO_2 zmanjšamo rekombinacijo in povečamo aktivnost TiO_2 katalizatorjem neodvisno od morfologije TiO_2 (nanodelci ali nanocevke).

3 Materiali in metode

3.1 Materiali

Uporabljeni materiali:

- BPA, proizvajalec Sigma-Aldrich (Nemčija), CAS številka: 80-05-7, čistost $\geq 99\%$,
- BPF, proizvajalec Sigma-Aldrich (Nemčija), CAS številka: 620-92-8, čistost $\geq 98\%$,
- BPAF proizvajalec Sigma-Aldrich (Nemčija), CAS številka: 1478-61-1, čistost $\geq 97\%$,
- Ultra čista voda, Purelab Option-Q-ELGA_18,2 M Ω -cm,
- TiO₂ nanodelci, CristalACTiV™ DT-51, Francija,
- AMTH, (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ x H₂O, Sigma Aldrich (Nemčija), CAS številka: 12333-11-8

3.2 Metode

3.2.1 Priprava raztopin BPA, BPF in BPAF

Raztopine BPA, BPF in BPAF smo pripravili glede na izhodiščno koncentracijo BPA. Za izhodiščno koncentracijo smo določili masno koncentracijo BPA 10 mg/L. Da je bila mogoča primerjava fotokatalitskih oksidacij vseh treh raztopin, smo pripravili ekvimolarne raztopine (0,0438 mmol/L) vseh treh bisfenolov, glede na izhodiščno masno koncentracijo BPA 10 mg/L. Masni koncentraciji ekvimolarnih raztopin BPF in BPAF sta: BPF=8,77 mg/mL, BPAF=14,73 mg/mL.

Raztopino BPA smo pripravili v dvolitrski bučki, raztopini BPF in BPAF pa zaradi manjše porabe v enolitrski bučki. Na tehtnici (Mettler Toledo, XP 105 DR, Švica) smo natehtali ustrezne količine bisfenola (20 mg BPA, 8,77 mg BPF, 14,73 mg BPAF) in natehte kvantitativno prenesli v bučko (2 L BPA, 1 L BPF in BPAF). Bučke smo do tričetrt napolnili z ultra čisto vodo (Purelab Option-Q-ELGA_18,2 M Ω -cm) in raztopine postavili na magnetno mešalo (Ika, C-MAG HS 7, Nemčija), hitrost mešanja 1, za 48 ur. Po končanem raztapljanju smo bučke z ultra čisto vodo dopolnili do oznake in pustili mešati še eno uro. Pripravljene raztopine smo shranjevali v hladilniku.

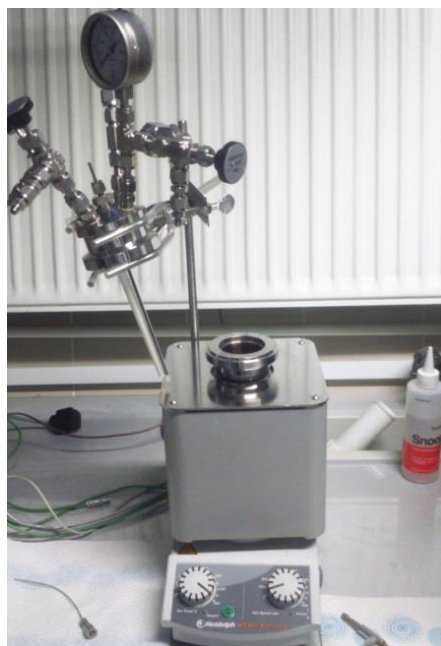
3.2.2 Priprava fotokatalizatorjev

3.2.2.1 Priprava TiO₂ nanocevk

Titanatne nanocevkke smo pripravili z alkalno hidrotermalno sintezo. Hidrotermalna sinteza je metoda, ki se pogosto uporablja za pripravo katalizatorjev iz zeolitov in se je prilagodila

tudi za pridobivanje TiO_2 nanocevk. Pri hidrotermalni sintezi se TiO_2 ali prekursor dispergira v koncentrirano vodno raztopino NaOH, nato se suspenzija prenese v visokotlačni reaktor, kjer pride do pretvorbe v kristalinično, nanotubularno strukturo pri temperaturi 110–150 °C. Z nadaljnjim spiranjem in čiščenjem z razredčeno kislino ali vodo se lahko doseže tudi 100% pretvorba do nanocevk. Čeprav je sam postopek enostaven, z vsakim korakom hidrotermalne sinteze, to je s prekursorjem, ki ga izberemo, s pogoji sinteze (temperatura, koncentracija reaktantov, trajanje sinteze) in končnim postopkom spiranja (čas spiranja, koncentracija kisline, zaporedje spiranja s kislino in vodo) vplivamo na strukturo (kristaliničnost in morfologijo) ter fizikalno-kemijske lastnosti TiO_2 nanocevk (41, 42).

2 g TiO_2 nanodelcev smo dispergirali v 150 mL 10 M NaOH in suspenzijo 15 min dispergirali na ultrasonifikatorju (Cole Parmer, 08895-14, ZDA). Nato smo suspenzijo prelili v 200 mL visokotlačni reaktor (Berghof BR–100, Nemčija) (Slika 7) in segreli na 130 °C za 24 ur.



Slika 7: Visokotlačni reaktor za alkalno hidrotermalno sintezo nanocevk

Po končani sintezi smo belo oborino ločili od reakcijske zmesi s centrifugiranjem (Hettich, Universal 32R, Velika Britanija) 2 minuti pri 5000 obratih/min. Dobljene nanocevke (DT-51-HT) smo sprali s deionizirano vodo in jim dodali 0,1 M HCl, da je potekla zamenjava Na^+ ionov s H^+ ioni. Nanocevke smo v HCl pustili 24 ur, jih nato ločili s centrifugiranjem 2

minuti pri 5000 obratih/ min, sprali z vodo in postopek ponovili še dvakrat. Protonaciji je sledila 48-urna nevtralizacija v deionizirani vodi. Po končani nevtralizaciji smo nanocevk ločili s centrifugiranjem 2 minuti pri 5000 obratih/min in jih posušili v vakuumu pod kriogenimi pogoji ($T = -110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 48\text{ h}$).

3.2.2.2 Priprava TiO_2/WO_3 katalizatorjev

Katalizatorje na osnovi mešanih oksidov TiO_2/WO_3 smo pripravili iz dveh morfološko različnih TiO_2 substratov, TiO_2 nanodelcev in TiO_2 nanocevk. TiO_2/WO_3 katalizatorje smo pripravili z metodo vlažne impregnacije, tako da smo natehtali 1 g komercialno dostopnega TiO_2 (CristalACTiV™ DT-51, Francija) v obliki nanodelcev ali 1 g TiO_2 v obliki nanocevk (DT-51-HT), ki smo jih pripravili z alkalno hidrotermalno sintezo, ter dodali 5 mL vodne raztopine amonijevega meta tungstat hidrata (AMTH). Zmes AMTH in TiO_2 smo mešali 2 uri na magnetnem mešalu pri sobnih pogojih. Po končanem mešanju smo preostalo zmes čez noč sušili v sušilniku (Kambič, SP 45-C, Slovenija) dokler ni izhlapela vsa voda. Tako dobljen katalizator smo nato 2 uri kalcinirali v peči (Nabertherm, P330, Nemčija) v zračni atmosferi na 500°C . Kalcinacija privede do odstranitve adsorbirane vode in spreminjanja morfoloških lastnosti ter kristalne strukture, zato smo tudi izhodne materiale kalcinirali po istem postopku. Za pripravo katalizatorjev iz nanodelcev in nanocevk smo v zračni atmosferi na 500°C 2 uri kalcinirali DT-51 (DT-51-500) in DT-51-HT (DT-51-HT-500). Na enak način smo z direktno kalcinacijo AMTH pripravili WO_3 (WO_3 -500).

Pripravili smo TiO_2/WO_3 katalizatorje z različnimi razmerji med TiO_2 in WO_3 . Razmerje in izhodni material za pripravo katalizatorjev je razvidno iz samega poimenovanja katalizatorja. Če je katalizator pripravljen iz nanodelcev, ima poimenovanje DT-51, če pa iz nanocevk, pa poimenovanje DT-51-HT. Razmerja in poimenovanja pripravljenih katalizatorjev so razvidna iz preglednice III.

Preglednica III: Poimenovanje pripravljenih katalizatorjev in razmerje med TiO₂ in WO₃ ter količina uporabljenega AMTH

Količina AMTH (g)	Količina WO ₃ (g)	Masni delež WO ₃ (%)	Poimenovanje katalizatorja
0,05	0,0046	0,45	DT-51+0,45 DT-51-HT+0,45
0,025	0,023	2,24	DT-51+2,24 DT-51-HT+2,24
0,05	0,046	4,40	DT-51+4,40 DT-51-HT+4,40
0,10	0,092	8,42	DT-51+8,42 DT-51-HT+8,42
0,40	0,368	26,90	DT-51+26,90 DT-51-HT+26,90

3.2.3 Vrednotenje fotokatalizatorjev

3.2.3.1 Plinska adsorpcija N₂

Z meritvami dušikovih adsorpcijskih in desorpcijskih izoterm pri -196 °C (Micromeritics, TriStar II 3020, ZDA) smo izmerili specifično površino ter prostornino in povprečno velikost por katalizatorjev. Vzorce katalizatorjev smo pred meritvami prepihali z dušikom (Linde, čistost 6,6, Slovenija) in segrevali, da smo odstranili adsorbirano vodo. Vzorce smo segrevali v dveh stopnjah. Prva stopnja je bila na 90°C in je trajala 60 min, sledila ji je druga stopnja na 180°C za 240 min. Segrevanje vzorcev je na obeh stopnjah potekalo s hitrostjo 10°C/min. Za izračun specifične površine katalizatorjev smo uporabili Brunauer, Emmet in Teller teorijo (BET). Porazdelitev velikosti por in prostornino ter površino por smo izračunali po Barrett-Joyner-Halenda metodi (BJH) iz ustreznih desorpcijskih dušikovih izoterm (62).

3.2.3.2 Rentgenska praškovna difrakcija

Rentgenska praškovna difrakcija (XRD) je nedestruktivna metoda, ki se uporablja za strukturne preiskave trdnih kristaliničnih vzorcev. Z XRD analizo lahko dobimo informacije o vrsti materiala, kristalni strukturi in strukturnih parametrih kot so povprečna velikost delcev, kristaliničnost, fazna čistost materiala in deformacije v kristalih. Rentgenski difrakcijski vzorci so »odtisi« od razporeditve atomov v materialu. Regentski difrakcijski vzorci različnih kristalnih vzorcev so zbrani v podatkovni bazi Mednarodnega centra za difrakcijske podatke (ICDD), kar omogoča identifikacijo kristalne strukture. (55)

Rentgenske difrakcijske vzorce smo posneli na PANalytical X'Pert PRO MPD difraktometru (Nizozemska) s $\text{CuK}\alpha_1$ sevanjem (1.5406 \AA) v refleksijski geometriji. Podatke smo zbirali v območju med 10° in 90° v korakih po $0,034^\circ$. Za identifikacijo kristaliničnih faz smo uporabili PDF standarde Mednarodnega centra za difrakcijske podatke (ICDD) (63).

3.2.3.3 UV-VIS difuzna refleksija

UV-VIS-DR spektri katalizatorjev so bili posneti pri sobni temperaturi s Perkin-Elmer Lambda 35 UV-Vis spektrofotometrom (ZDA) opremljenim z RSA-PE-19M Praying Mantis nastavkom (ZDA), ki je namenjen za merjenje difuzne refleksije vodoravno nameščenih prahov. Za popravo ozadja v območju med 200 in 900 nm smo uporabili refleksijski standard Spectralon® (ZDA). Energijo prepovedanega pasu smo izračunali z enačbo 8.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{enačba 8})$$

V enačbi 8 E_g predstavlja energijo prepovedanega pasu (J), ki jo želimo izračunati, h je Planckova konstanta ($6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$), c predstavlja hitrost svetlobe ($3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$), λ je pa izmerjena valovna dolžina (nm).

3.2.3.4 Vrstična elektronska mikroskopija in energijsko disperzivna rentgenska spektroskopija

Z vrstičnim elektronskim mikroskopom na poljsko emisijo (SEM; FE-SEM SUPRA 35VP, Carl Zeiss, Nemčija) smo preučili površinsko morfologijo katalizatorjev. Z energijsko disperzivno rentgensko spektroskopijo (EDX), ki omogoča kvalitativno in semikvantitativno elementarno analizo trdnih snovi, smo določili elementarno sestavo naših katalizatorjev (Inca system, Oxford instruments, Velika Britanija).

3.2.3.5 Transmisijska elektronska mikroskopija

Mikrostrukturno in kemijsko sestavo katalizatorjev smo preučili z uporabo 200 kV transmisijskega elektronskega mikroskopa (TEM; JEM-2100, Jeol Inc.), opremljenega z LaB6 filamentom in energijsko disperzivnim rentgenskim spektrometrom (EDS; EX-24063JGT, Jeol Inc., ZDA). Vzorce za TEM analizo smo dispergirali v absolutni etanol in sonicirali. Nato smo kapljico etanola s katalizatorjem nanесли na TEM Cu rešetko, sušili 24

ur v vakuumu in vstavili v TEM. Mikrografi so bili posneti z visoko resolucijsko CCD kamero (Orius DC1000, Gatan Inc., ZDA). Podatke o kristalni strukturi za simulacijo izbranih elektronskih difrakcijskih vzorcev (SAED) smo pridobili iz literature. (56)

3.2.3.6 Točka ničelnega naboja

Točka ničelnega naboja (PZC) je pH vrednost, pri kateri je koncentracija površinskih anionov enaka koncentraciji površinskih kationov in je neto naboj na površini delca enak 0. PZC smo določili tako, da smo v 50 mL vodne 0,05 M raztopine NaCl (začetni pH=6) postopoma po korakih dodajali natančno zatehtano količino katalizatorja (0,1g), dokler se pH raztopine ni več spreminjal z nadaljnjim dodajanjem katalizatorja. Med dodajanjem katalizatorja smo raztopino NaCl termostatirali na 25°C, mešali z magnetnim mešalom in prepihovali z N₂ (750 mL/min).

3.2.3.7 Temperaturno programirana desorpcija

Temperaturno programirana desorpcija (TPD) je ena najširše uporabljanih in vsestranskih metod za vrednotenje kislih mest na površini oksidov. Določanje kvantitete in moči kislih mest na površini je pomembno za razumevanje in predvidevanje zmogljivosti katalizatorja. Za določevanje kislih mest z metodo TPD se uporabljajo tri različne molekularne zvrsti: amonijak, nereaktivne pare (piridin, t-butil) ali reaktivne pare (propil-amini). TPD je sestavljena iz treh faz. Prva faza je priprava vzorca, pri kateri vzorec segrevamo in nato ohladimo, da odstranimo prisotno vodno paro in nečistoče. Sledi adsorpcija s saturacijo z izbrano molekularno zvrstjo. Zadnja faza je desorpcija, ki poteka tekom nadzorovanega segrevanja vzorca in se spremlja z detektorjem termalne konduktivnosti (57).

Za določevanje kislinskih lastnosti naših katalizatorjev smo uporabili TPD piridina na napravi Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, ZDA). Najprej smo vzorce katalizatorjev s hitrostjo 10 °C/min segreti na 500 °C in držali na 500 °C 10 min. Segrevanju je sledilo ohlajanje vzorcev na 120 °C in vzdrževanje temperature 10 min, da smo odstranili možne prisotne nečistote. Po 10 min smo vzorce do konstantne mase nasičili z dotokom piridina in dušika. Odvečen piridin smo odstranili s prepihovanjem z dušikom (brez piridina). Temperaturno programirano desorpcijo piridina smo izvedli s segrevanjem vzorcev do 500 °C s hitrostjo 20 °C/min.

3.2.3.8 Mikroskopija na atomsko silo

Z AFM smo preverili, kako je WO_3 nanesen na površino katalizatorja. Za meritve smo katalizator dispergirali v absolutnem alkoholu. Kapljico etanola s katalizatorjem smo kapnili na čisto silicijevo ploščico in posušili. Meritve smo opravili na vrstičnem tipalnem mikroskopu Agilent (ZDA) v mešanem načinu s konico Nanosensors (PPP-NCH-10, Švica). Vse AFM slike so bile posnete pri istih pogojih.

3.2.4 Fotokataliza

Fotokatalizo smo izvedli v 250 mL saržnem reaktorju pod dvema različnima pogojema: osvetljevanje z UV svetlobo ali osvetljevanje z VIS svetlobo. Sam postopek fotokatalize je bil enak pri obeh pogojih. Reaktorski sistem je sestavljen iz reaktorske posode ($V= 250$ mL) s hladilnim plaščem za nadzor nad temperaturo reakcije, dotoka zraka, ki ga uravnavamo s krmilnikom masnega pretoka (Aalborg, Mass flow controller GCF, ZDA), termočlena za nadzor temperature, žarnice, ki je v steklenem plašču s pretokom vode in magnetnega mešala (Ika, C-MAG HS 7, Nemčija). Sestavljen reaktorski sistem pred in med fotokatalizo je viden na sliki 8.



Slika 8: Reaktorski sistem za fotokatalizo pred (levo) in med (desno) poskusom

3.2.4.1 Fotokataliza z uporabo UV svetlobe

Koncentracija fotokatalizatorja pri fotokatalizi z UV svetlobo je bila 62,5 mg/L. Na začetku smo z merilnim valjem odmerili 250 mL bisfenola (BPA, BPF ali BPAF). 50 mL odmerjenega volumna smo odlili v čašo, ostalih 200 mL pa v reaktor. Zatehtali smo ustrežno količino katalizatorja in ga suspendirali v 50 mL bisfenola, ki je bil v čaši. Suspenzijo smo 10 min dispergirali na ultrasonifikatorju (Cole Parmer, 08895-14, ZDA). Suspenzijo smo prelili v reaktor, dodali magnet in reaktor položili na magnetno mešalo. UVA živosrebrno žarnico (150W, maksimum pri $\lambda = 365$ nm) smo vstavili v steklen plašč in plašč vertikalno postavili v sredino reaktorja. V reaktor smo postavili termočlen za meritev temperature reakcijske zmesi in cevko za dotok zraka. Reakcijsko zmes smo celoten čas fotokatalize mešali (600 rpm), prepihovali z zrakom (45 L/h) in termostatirali (20°C). Pred začetkom fotokatalize smo odprli dovod vode za hlajenje žarnice in dotok zraka za prepihanje reakcijske zmesi. Vključili smo magnetno mešalo in hladilni sistem za reaktor (Julabo, F25-ED, Nemčija) ter nastavili zeleno temperaturo v reaktorju (20°C). Po tem ko smo sestavili reaktor, smo vzeli začetni vzorec naše raztopine (t_{-30}). Vzorčenju začetne raztopine je sledilo 30 minut temne faze, da smo dosegli sorpcijsko ravnotežje med analitom, adsorbiranim na trdne površine in analitom v raztopini. Po 30 min smo vzorčili t_0 in prižgali žarnico. Fotokataliza je potekala 120 min, vzorčenje je prve pol ure potekalo na 5 min (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 min), nato smo 1,5 ure vzorčili na 10 min (40, 50, 60, 70, 80, 90 min), čemur je sledilo še vzorčenje na pol ure (120 min). Med poskusom smo jemali 1,5 mL vzorce, ki smo jih prefiltrirali skozi 0,2 μm membranski filter (Sartorius, Nemčija), da smo odstranili delce katalizatorja, ki bi lahko vplivali na nadaljnje analize (HPLC). Pred uporabo membranskega filtra smo filter nasičili tako, da smo skozi filter štirikrat prefiltrirali bisfenol, ki smo ga uporabljali pri reakciji. Po končani analizi smo odvzeli vzorce za določevanje mineralizacije, ki smo jih prav tako prefiltrirali čez membranski filter. Vzorce za določevanje mineralizacije smo odvzeli na koncu poskusa zaradi velikega volumna (25 mL), saj bi odvzemanje večjega volumna med samo fotokatalizo lahko izrazito vplivalo na fotokatalitsko odstranjevanje bisfenola. Po končani fotokatalizi smo preostali katalizator odnučali in posušili v sušilniku (240 min na 60°C) ter shranili za nadaljnje analize.

3.2.4.2 Fotokataliza z uporabo vidne svetlobe

Za fotokatalizo z vidno svetlobo smo uporabili enak reaktorski sistem, enake pogoje reakcije in delali po enakem postopku. Pri fotokatalizi z vidno svetlobo smo pričakovali manjšo učinkovitost fotokatalizatorjev, zato smo za fotokatalizo uporabili 2 x večjo koncentracijo fotokatalizatorja (125 mg/L). Za VIS fotokatalizo smo uporabili drugačen vir svetlobe. Uporabili smo Xe žarnico (150 W, maksimum pri $\lambda = 520$ nm). Da smo resnično dosegli svetlobno sevanje v vidnem delu spektra, smo uporabili filter v steklenem plašču okoli žarnice, ki je zagotavljal, da prehaja le svetloba daljših valovnih dolžin od 400 nm. Za filter smo uporabili 1 M raztopino NaNO_2 (Merck, Nemčija, CAS številka: 7632-00-0). Stabilnost NaNO_2 filtra smo preverili z merjenjem transmittance na spektrofotometru (Perkin-Elmer, Lambda 45 UV/VIS, ZDA) pred in po fotokatalizi. Raztopino filtra smo pripravili en dan pred fotokatalizo, tako da smo zatehtali 6,9 g NaNO_2 in ga raztopili v 100 mL vode. Filter smo do uporabe shranjevali v hladilniku.

3.2.5 Analize vzorcev po fotokatalizi

3.2.5.1 HPLC

HPLC je ena izmed najpomembnejših metod v analizni kemiji, ki omogoča identifikacijo, ločevanje in kvantifikacijo snovi, ki so prisotne v tekočih vzorcih. Spada med separacijske metode, za katere je značilno, da se testirane spojine porazdeljujejo med dve fazi: stacionarno in mobilno fazo. Spojine se med seboj ločujejo glede na razlike v polarnosti, velikosti ali električnem naboju. Spojine, ki so dlje časa v mobilni fazi, se iz sistema eluirajo prej kot spojine, ki se dlje časa zadržujejo na stacionarni fazi (58, 59).

S HPLC analizo smo ocenili učinkovitost fotokatalizatorjev za oksidativno razgradnjo bisfenolov. Vzorce, ki smo jih tekom fotokatalize zbirali v vialah, smo analizirali s HPLC analizatorjem Spectra systemTM (Thermo scientific, ZDA). Za določevanje koncentracije bisfenolov smo uporabili izokratski analitični način z uporabo 100 nm x 4,6 mm BDS Hypersil C18 2,4 μm kolone (Thermo scientific, ZDA), termostatisane na 30°C in opremljene z univerzalnim zaščitnim sistemom za kolone. Kot mobilno fazo smo pri vseh treh bisfenolih uporabili mešanico metanola in ultra čiste vode, vendar v različnih volumskih razmerjih. Za določevanje koncentracije BPA in BPAF je bilo razmerje metanol/voda 70:30, za določevanje koncentracije BPF pa 60:40. Pretok mobilne faze je bil 0,50 mL/min. Volumen injiciranih vzorcev je bil 10 μL . UV detekcija (detektor Spectra

system UV 2000, Thermo Scientific, ZDA) je bila fiksna pri valovni dolžini 210 nm. Koncentracija bisfenolov v vzorcih smo določili na podlagi umeritvene krivulje, ki je že bila vključena v metodi.

3.2.5.2 Ionska kromatografija

Ionsko kromatografijo (IC) smo uporabili za določitev koncentracije prostega fluoridnega iona v raztopinah BPAF po končani fotokatalizi. Analize smo izvedli z analizatorjem IC-DIONEX (Thermo Scientific™ Dionex™, ZDA). Pri meritvah smo uporabili dva standarda koncentracij fluora 0,5 mg/L in 1,0 mg/L. Koncentracijo prostega fluoridnega iona v naših raztopinah smo izračunali iz primerjave površine naših vzorcev s površino standarda, ki je bila bližje površini vzorca z uporabo sklepnega računa.

3.2.5.3 Totalni organski ogljik

Totalni organski ogljik (TOC) je količina ogljika, ki se nahaja v organskih spojinah in se pogosto uporablja kot nespecifični pokazatelj kakovosti in čistoče vode. S TOC lahko določimo količino organskega ogljika, ne pa vrsto spojin, ki vsebujejo ta ogljik. Za določevanje TOC se uporablja analizator TOC, ki omogoča določanje celotnega, organskega in anorganskega ogljika. Poznamo dve metodi meritve TOC, diferencialno in direktno metodo. Pri direktni metodi nakisanju vzorca in izgonu anorganskega deleža ogljika ob pomoči anorganskih kislin sledi direktna določitev TOC. Pri diferencialni metodi se TOC izračuna iz meritev celotnega ogljika (TC) in anorganskega ogljika (IC) z odštevanjem dobljenih rezultatov ($TOC = TC - IC$). Merjenje organsko vezanega ogljika poteka na osnovi oksidacije ogljika v ogljikov dioksid. Oksidacija je lahko fotokatalitska (s uporabo UV), termična ali kemična s pomočjo primerne oksidacijskega sredstva.

Meritev TOC smo uporabili za preverjanje ravni mineralizacije; to je celotna količina odstranjene organske snovi v vzorcih, ki smo jih vzeli na koncu fotokatalize. S TOC analizo smo preverili, koliko bisfenola se je dokončno razgradilo do ogljikovega dioksida in vode. Meritve TOC smo izvedli na TOC analizatorju (Teledyne Tekmar, Torch, ZDA), opremljenem z visoko napetostnim NDIR detektorjem. Za meritve smo uporabili visoko temperaturno katalitično oksidacijo (HTCO) pri 750°C, ki od merjenega organskega ogljika odšteje anorganski ogljik, ki je iz vzorca odstranjen s prepihanjem nakisanega vzorca z očiščenim plinom. Vsaki meritvi smo dodali raztopine standardov (TOC Standard from KHP ($KHC_3H_4O_4$) 1000 mg/L, Teledyne Tekmar, ZDA) različnih koncentracij, da

smo dobili umeritveno krivuljo. Koncentracijo organskega vzorca smo izračunali iz enačbe umeritvene krivulje. Da smo lahko izračunali odstotek odstranitve TOC v končnih vzorcih, smo analizirali tudi izhodiščne raztopine bisfenolov (60, 61).

3.2.5.4 Elementarna analiza (CHNS)

S CHNS analizatorjem (Perkin-Elmer, 2400 Series II, ZDA) smo izvedli elementarno analizo svežih in vseh uporabljenih katalizatorjev z namenom določitve količine ogljikovih depozitov, ki so se nakopičili na površini katalizatorja tekom fotokatalize.

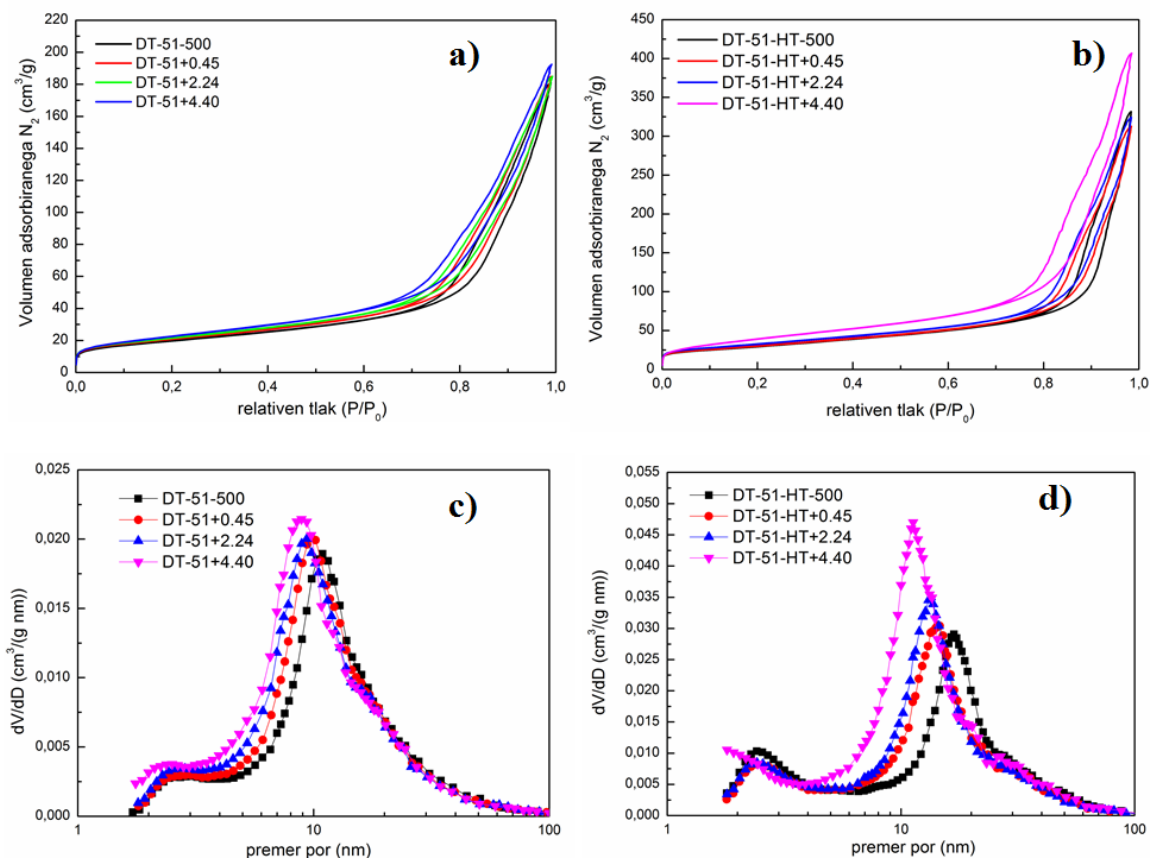
4 Rezultati in razprava

Pomanjkanje čiste vode postaja v današnjem svetu vedno večji problem. Ker konvencionalne metode čiščenja ne odstranijo vseh ljudem in okolju škodljivih spojin, se raziskujejo nove metode čiščenja odpadnih voda, med njimi tudi NOP. Ena najbolj raziskovanih novih metod je heterogena fotokataliza z uporabo TiO_2 . TiO_2 se je že izkazal kot zelo učinkovit fotokatalizator, vendar zaradi svojih pomanjkljivosti, predvsem možnosti vzbujanja le z UV svetlobo, ni primeren za uporabo na industrijskem nivoju. Zato smo se v okviru magistrske naloge lotili priprave fotokatalizatorjev na osnovi TiO_2/WO_3 mešanih oksidov, ki naj bi imeli širšo absorpcijsko okno in s tem tudi možnost vzbujanja s sončno svetlobo. Ker smo TiO_2/WO_3 fotokatalizatorje pripravili iz dveh različnih izhodiščnih oblik TiO_2 , smo poleg same učinkovitosti pri razgradnji BPA in analogov ovrednotili tudi karakteristike pripravljenih katalizatorjev glede na uporabljeno izhodiščno obliko TiO_2 .

4.1 Vrednotenje katalizatorja:

4.1.1 Plinska adsorpcija N_2

Na sliki 9a in 9b so predstavljene adsorpcijsko-desorpcijske N_2 izoterme TiO_2/WO_3 nanodelcev in nanocevk z različnim nanosom WO_3 . Glede na IUPAC klasifikacijo vsi katalizatorji ustrezajo tipu IV izoterme, ki je značilna za mezoporozen material velikosti por v območju 2 do 50 nm. Za izotermo tipa IV je značilna histerezna zanka (tip H3), ki se povezuje s pojavom kondenzacije por. Histerezna zanka se približuje $P/P_0=1$, kar nakazuje na prisotnost makropor (> 50 nm) v katalizatorjih. V primeru nanodelcev (Slika 9a) naraščanje koncentracije W v katalizatorjih ne vpliva na pozicijo in površino histerezne zanke. Pri katalizatorjih iz nanocevk (Slika 9b) pa je površina histerezne zanke katalizatorja DT-51-HT+4,40 večja in pomaknjena višje kot pri katalizatorjih z manjšimi nanosi WO_3 . Prav tako je pri katalizatorju DT-51-HT+4,40 prišlo do premika zanke v regijo nižjega pritiska. Do premika histerezne zanke pride zaradi spremembe volumna por, ki je pri DT-51-HT+4,40 večji in spremembe premera por, ki je pri DT-51-HT+4,40 manjši kot pri ostalih katalizatorjih iz nanocevk.



Slika 9: Adsorpcijsko-desorpcijske N_2 izoterme in BJH porazdelitev velikosti por TiO_2/WO_3 nanodelcev (a, c) in nanocevk (b, d) z različnim nanosom WO_3

Na sliki 9c in 9d je prikazana BJH porazdelitev velikosti por za nanodelce in nanocevk z različnim nanosom WO_3 . Pri katalizatorjih v obliki nanodelcev (Slika 9c) lahko vidimo, da naraščanje količine WO_3 v katalizatorjih ne vpliva na porazdelitev velikosti por. Če porazdelitev velikosti por nanodelcev primerjamo s porazdelitvijo velikosti por nanocevk, (Slika 9d) lahko opazimo, da se pri nanocevkah z naraščanjem deleža WO_3 vrh krivulje premakne proti manjšim premerom por s približno 20 nm za čiste TiO_2 nanocevkke na 10 nm za katalizator DT-51-HT+4,40. Rezultati fizikalnih lastnosti katalizatorjev, kot so specifična površina, povprečna velikost por in celoten volumen por, pridobljeni iz podatkov izoterm, so predstavljeni v preglednici IV. V preglednici IV je predstavljena tudi povprečna velikost kristalov anataza, pridobljena iz XRD meritev. Iz preglednice lahko razberemo, da je specifična površina katalizatorjev iz nanocevk večja kot pri katalizatorjih iz nanodelcev. Prav tako je pri nanocevkah večji celoten volumen por in povprečen premer por. Opazimo lahko, da pri nanodelcih z večanjem deleža WO_3 ne pride do razlik v specifični površini, volumnu por in povprečnem premeru por. Za razliko od nanodelcev pri

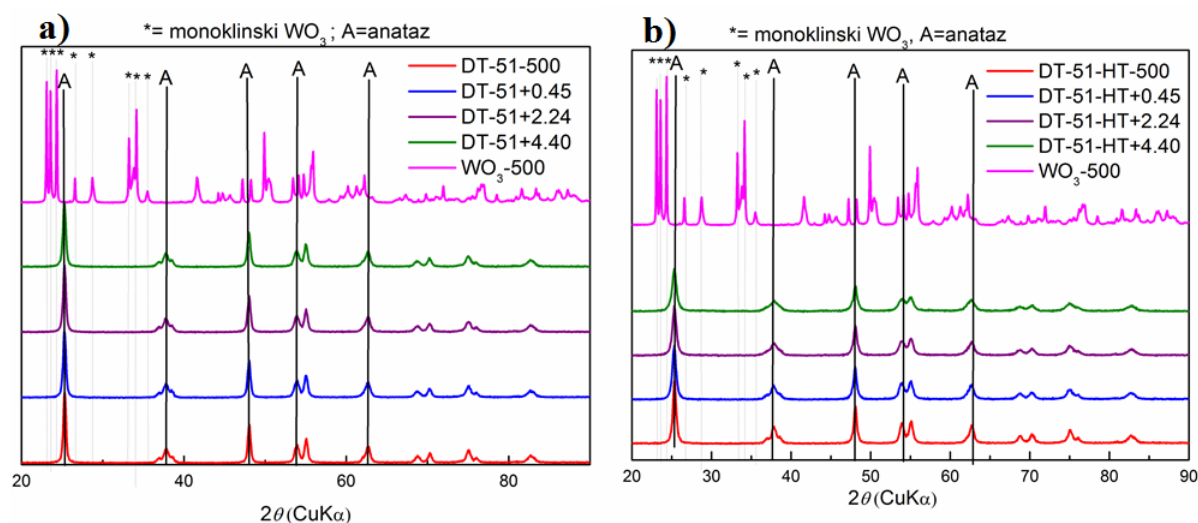
nanocevkah z naraščajočim deležem WO_3 , narašča tudi specifična površina in volumen por, pri povprečnem premeru por pa pride do zmanjšanja premera.

Preglednica IV: Specifična površina (S_{BET}), volumen por (V_{por}), povprečen premer por (d_{por}) in povprečna velikost kristalov anataza pripravljenih katalizatorjev

	S_{BET}	V_{por}	d_{por}	velikost kristalov anataza
	m^2/g	cm^3/g	nm	nm
DT-51-500	70,0	0,28	15,8	20,9
DT-51+0,45	74,0	0,28	15,3	20,3
DT-51+2,24	76,0	0,28	14,7	20,3
DT-51+4,40	81,7	0,29	14,4	20,0
DT-51-HT-500	106,0	0,50	19,1	16,3
DT-51-HT+0,45	108,9	0,47	17,5	14,9
DT-51-HT+2,24	117,2	0,49	17,0	14,4
DT-51-HT+4,40	146,4	0,62	17,0	13,2
DT-51-HT+26,9	/	/	/	6,8

4.1.2 Praškovni difraktogrami

Na sliki 10 so vidni praškovni difraktogrami katalizatorjev iz TiO_2/WO_3 nanodelcev (10a) in TiO_2/WO_3 nanocevk (10b) z različnim nanosom WO_3 ter praškovni difraktogram WO_3 .



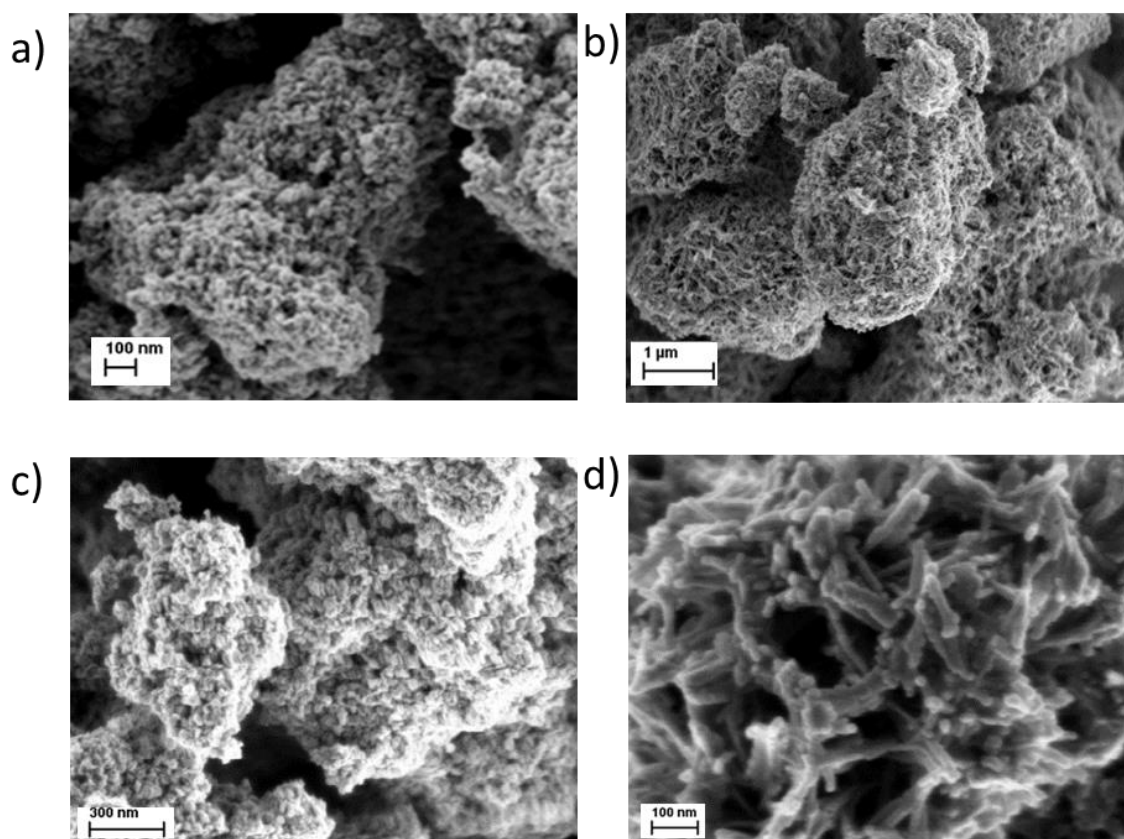
Slika 10: Praškovni difraktogram TiO_2/WO_3 katalizatorjev v obliki nanodelcev (a) in nanocevk (b) z različnim nanosom WO_3 ter čistega WO_3

Iz praškovnih difraktogramov je razvidno, da se vsi difraktogrami katalizatorji z nanosenim WO_3 dobro skladajo s standardnim difraktogramom strukture anataza (JCPDS 21-1272). Uklonski vrhovi $25,4^\circ$, $38,0^\circ$, $48,2^\circ$, $54,0^\circ$, $55,2^\circ$, $62,9^\circ$, $70,5^\circ$ in $75,3^\circ$ so difrakcije od (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) in (215) orientacije anatazne strukture TiO_2 . V primeru katalizatorjev iz nanocevk (slika 10b) intenziteta (101)

difrakcijskega vrha pri $25,4^{\circ}$ pada z naraščanjem deleža WO_3 v katalizatorjih, kar nakazuje na manjšo kristaliničnost anatazne faze v katalizatorjih. Pri katalizatorjih iz nanodelcev ostaja intenziteta tudi z naraščanjem deleža WO_3 enaka. Dejanske velikosti kristalov anataza v katalizatorjih, ki smo jih dobili iz pripadajoče širine (101) difrakcijskega vrha pri $25,4^{\circ}$ s Scherrerjevo formulo, so prikazane v preglednici IV. Tudi tu je opazno, da pri katalizatorjih v obliki nanodelcev ne pride do nobene signifikantne razlike v velikosti kristalov anataza. Pri katalizatorjih v obliki nanocevk pa velikost kristalov pada z naraščanjem deleža WO_3 . V praškovnih difraktogramih katalizatorjev, ki smo jih pripravili, ni vidnega difrakcijskega vrha WO_3 . Možno je, da je to posledica malih količin WO_3 znotraj kristalne rešetke TiO_2 , ki jih XRD analiza ne more zaznati zaradi premajhne občutljivosti in skoraj enakih ionskih radijev W^{6+} in Ti^{4+} , ali pa se WO_3 v katalizatorjih ne nahaja v monoklinski kristalni strukturi. Praškovni difraktogram WO_3 -500 ima uklonske vrhove pri $23,1^{\circ}$, $24,4^{\circ}$ in $31,2^{\circ}$, ki so difrakcije (002), (200) in (202) orientacije monoklinskega WO_3 (JCPDS 43-1035).

4.1.3 Posnetki SEM in rezultati EDX

Morfologijo pripravljenih katalizatorjev smo preučili z vrstičnim elektronskim mikroskopom na poljsko emisijo. Slika 11 prikazuje SEM posnetke TiO_2/WO_3 katalizatorja DT-51+4,40 (Slika 11a in c) in DT-51-HT+4,40 (Slika 11b in d).



Slika 11: SEM posnetek TiO_2/WO_3 katalizatorja DT-51+4,40 (a, c (večja povečava)) in DT-51-HT+4,40 (b, d (večja povečava))

Morfologija DT-51+4,40 katalizatorja (slika 11a in 11c) je sestavljena iz sfer s premerom okoli 10 nm. Če primerjamo morfologijo katalizatorja iz nanocevk (slika 11b in 11d) z morfologijo katalizatorja iz nanodelcev, lahko opazimo očitno razliko v morfologiji. Opazna razlika v morfologiji je v skladu z BET meritvami specifične površine. Morfologija katalizatorjev iz nanocevk je sestavljena iz medsebojno povezanih cevk različnih premerov (10-20 nm) in dolžine okoli 100 nm. Na površini nanocevk lahko opazimo majhne granule, ki bi lahko bile iz WO_3 .

Dejanski delež W v pripravljениh katalizatorjih smo določili z EDX. Rezultati EDX analize v ut % TiO_2/WO_3 katalizatorja v obliki nanodelca in nanocevk s 4,4 ut% WO_3 so predstavljeni v preglednici V.

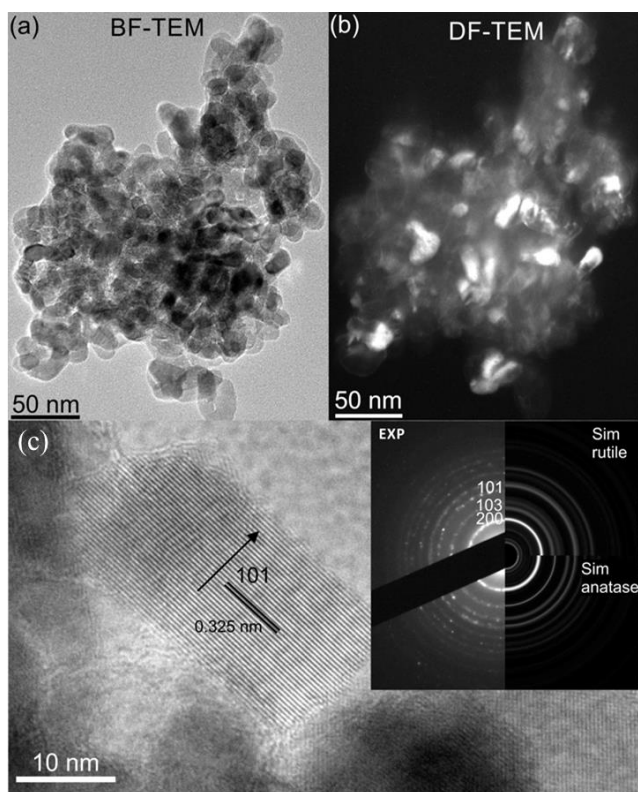
Preglednica V: EDX sestava TiO_2/WO_3 katalizatorja v obliki nanodelca in nanocevk s 4,4 ut% WO_3

element	DT-51+4,40	DT-51-HT+4,40
	ut %	
O	49,4	51,6
Ti	46,9	44,4
W	3,6	3,9

V obeh vrstah katalizatorja smo dobili jasen signal W. Delež W v katalizatorjih se dobro ujema s teoretičnim deležem 4,4 ut % WO_3 , ki smo ga nanegli na TiO_2 . Izmerjena količina W v DT-51+4,40 katalizatorju je bila 3,6 ut %, v katalizatorju DT-51-HT+4,40 pa 3,9 ut %. Izmerjen delež W daje potrditev, da se je WO_3 na površino TiO_2 med pripravo katalizatorjev nanese v količini, ki smo jo želeli.

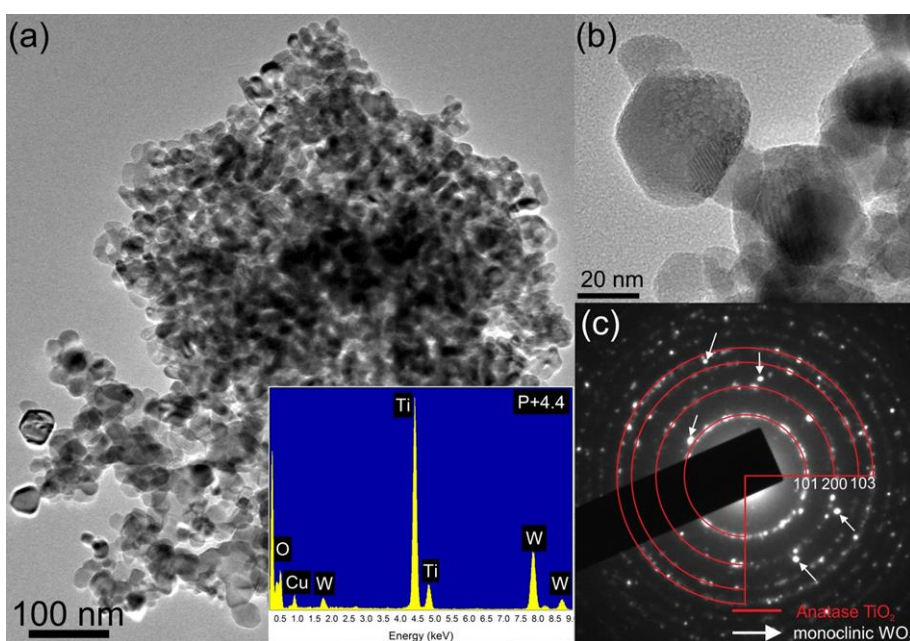
4.1.4 Posnetki TEM

Iz TEM posnetka DT-51-500 (Slika 12a) vidimo, da imajo TiO_2 nanodelci elipsoidno obliko s premerom približno 20 nm in dolžino okoli 30 nm. Nanodelci so kristalinični z naključno kristalno orientacijo, kar se lepo vidi na TEM posnetku s temnim ozadjem (DF-TEM) na sliki 12b. Na visoko resolucijskem TEM posnetku (HR-TEM) lahko vidimo, da so nanodelci anatazne kristalne strukture, kar se razbere iz robov z preferenčno orientacijo kristalitov v smeri [101] (Slika 12c). Na izbranih eksperimentalnih elektronskih difrakcijskih vzorcih (SAED) (dodatek Sliki 12c), ki primerjajo eksperimentalne in simulacijske vzorce anataza in rutila, lahko vidimo, da je v DT-51-500 prisotna le anatazna faza.



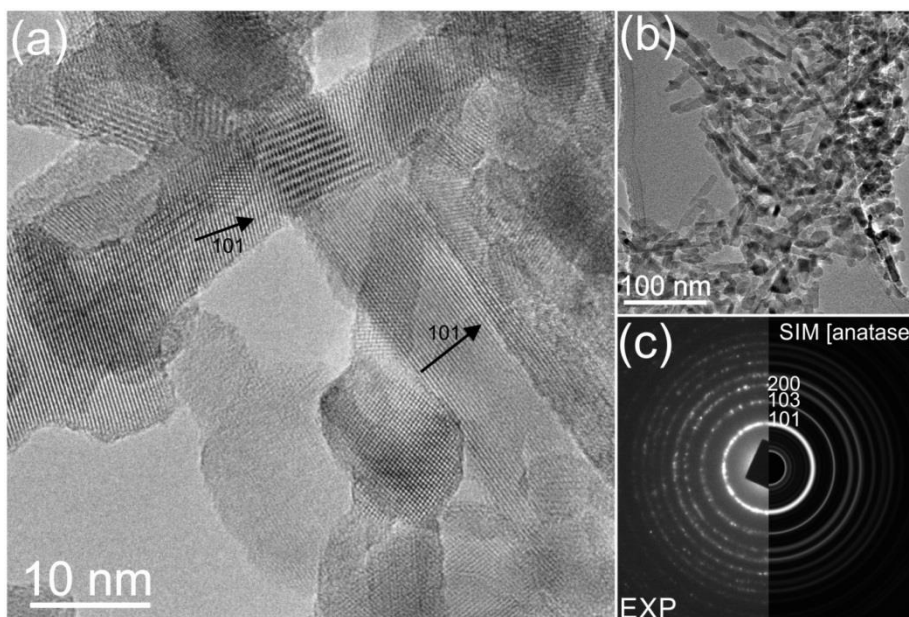
Slika 12: TEM posnetek DT-51-500 (a) s svetlim ozadjem (BF-TEM), (b) temnim ozadjem (DF-TEM), (c) visoko resolucijski TEM s preferenčno rastjo kristalitov v smeri [101], dodatek izbranih SAED vzorcev v primerjavi s simulacijskimi vzorci anatazne in rutilne faze

TEM posnetek DT-51+4,40 prikazuje, da so morfologija in dimenzije nanodelcev podobni DT-51-500 (Slika 13a). Morfologija se razlikuje le po ostrih robovih DT-51+4,40 katalizatorja, kar je vidno na sliki 13b. Iz dodatka Sliki 13a, ki prikazuje TEM-EDS analizo, lahko vidimo, da DT-51+4,40 vsebuje Ti, W in O, kar potrjuje rezultate EDX analize. Iz SAED vzorcev (Slika 13c) je razvidno, da je prisotna anatazna oblika TiO_2 . Dodatno so vidne še druge intenzitete, ki so označene s puščicami. Iz analize d-vrednosti (razdalja do sosednjih mrežnih ploskev) dodatnih vrhov smo ugotovili, da dodatni vrhovi pripadajo monoklinski obliki WO_3 (PDF No. 005-0431), kar nakazuje, da je DT-51+4,40 katalizator sestavljen iz anatazne oblike TiO_2 in monoklinskega WO_3 .



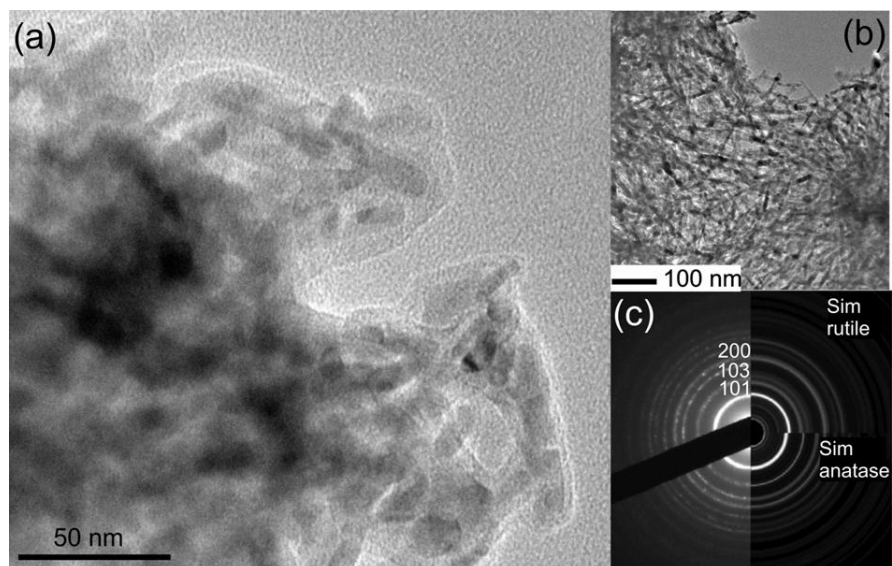
Slika 13: (a) TEM posnetek DT-51+4,40, dodatek TEM-EDS analize istega katalizatorja (Cu signal izhaja iz rešetke), (b) večja povečava TEM posnetka DT-51+4,40, (c) eksperimentalni SAED vzorec DT-51+4,40 v primerjavi s simulacijskimi vzorci anatazne TiO_2 in monoklinske WO_3 faze

Na HR-TEM posnetku DT-51-HT-500 (Slika 14a in 14b) je vidna struktura cevke z dolžino okoli 70 nm in premerom okoli 10 nm, sestavljena iz anataznih kristalov s preferenčno rastjo v smeri [101]. Eksperimentalni SAED vzorci v primerjavi s simulacijskimi kažejo, da je DT-51-HT-500 sestavljen iz čiste anatazne TiO_2 faze. (Slika 14c).



Slika 14: (a) Visoko resolucijski TEM posnetek (HR-TEM) DT-51-HT-500, (b) daljni TEM posnetek DT-51-HT-500, (c) eksperimentalni SAED vzorec DT-51-HT-500 v primerjavi s simulacijskimi vzorci anatazne TiO_2 faze

Na TEM posnetku DT-51-HT+4,40 je vidno, da ima DT-51-HT+4,40 podobno cevasto morfologijo s podobno dolžino in premerom kot DT-51-HT-500 (Slika 15a in 15b). Na Sliki 14a je viden amorfni material (debeline ≈ 10 nm), ki prekriva površino nanocevk in najverjetneje pripada WO_3 . Eksperimentalni SAED vzorci v primerjavi s simulacijskimi kažejo, da je DT-51-HT+4,40 sestavljen iz čiste anatazne TiO_2 faze (Slika 15c). Na SAED vzorcih DT-51-HT+4,40 manjkajo vrhovi WO_3 , vendar je iz STEM-EDS in EDX analize razvidno, da je W prisoten v amorfni obliki.

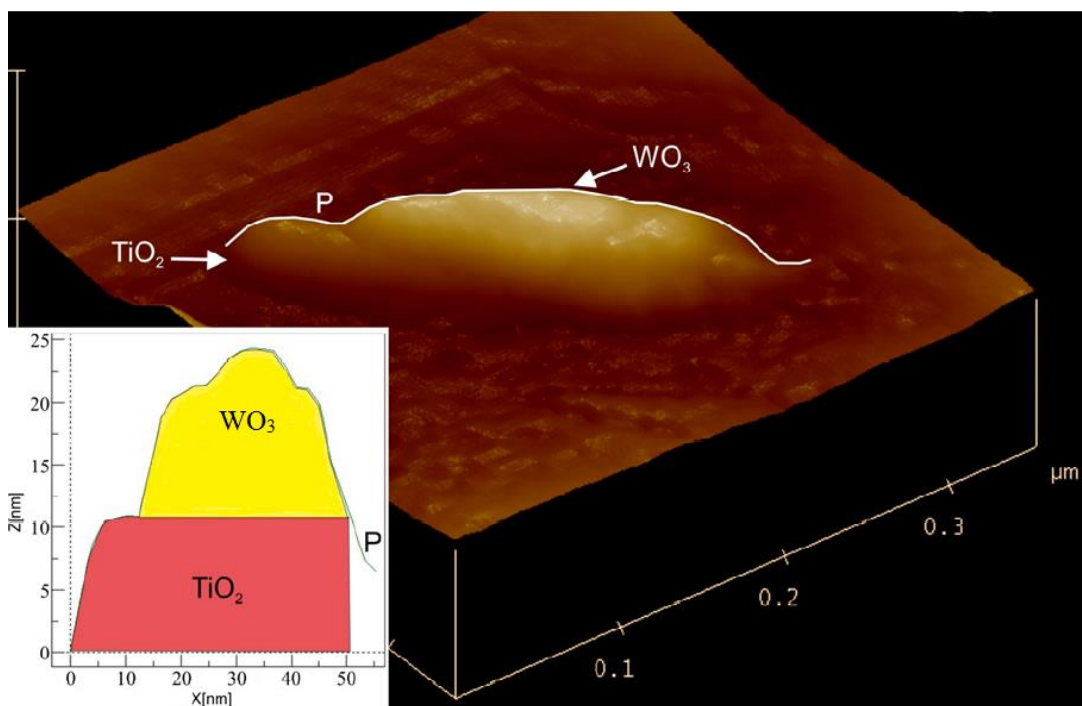


Slika 15: (a) Visoko resolucijski TEM posnetek (HR-TEM) DT-51-HT+4,40, (b) TEM posnetek DT-51-HT+4,40 majhne povečave, (c) eksperimentalni SAED vzorec DT-51-HT+4,40 v primerjavi s simulacijskimi vzorci anatazne in rutilne TiO_2 faze

Iz posnetkov lahko sklepamo, da je TiO_2 v kompozitih prisoten v anatazni obliki neodvisno od morfologije TiO_2 (nanodelci ali nanocevke). WO_3 je v primeru kompozita iz nanodelcev v kristalni, monoklinični obliki, v primeru kompozita iz nanocevk pa v amorfni obliki. To pove, da čeprav smo pri obeh morfologijah TiO_2 uporabili enak postopek za nanos WO_3 , se WO_3 obnaša različno, odvisno od morfologije TiO_2 .

4.1.5 Posnetki AFM

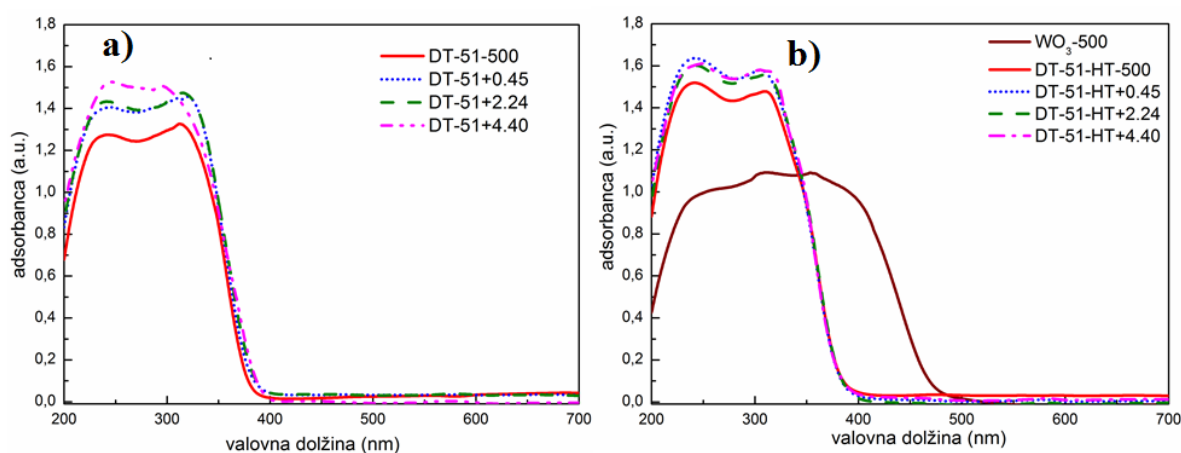
Z mikroskopom na anatomsko silo smo želeli proučiti dejansko razporeditev WO_3 na površini TiO_2 . Na sliki 16 je prikazan AFM posnetek individualne nanocevke DT-51-HT+4,40. Na posnetku je viden črtni profil (P), ki poteka po dolžini nanocevke. Iz takega načina opazovanja lahko vidimo, da je na površino TiO_2 nanocevke nanescena ≈ 10 nm debela plast WO_3 . To pomeni, da je opazovana struktura TiO_2 nanocevka deloma prekrita s plastjo WO_3 , kar potrjuje naše domneve, da se je WO_3 nanescel na površino TiO_2 .



Slika 16: AFM posnetek TiO_2/WO_3 katalizatorja v obliki nanocevk s 4,4 % WO_3 (DT-51-HT+4,40)

4.1.6 UV-VIS-DR spektri

Z merjenjem UV-VIS-DR spektrov smo preučili optično obnašanje pripravljenih TiO_2/WO_3 katalizatorjev z različnimi deleži WO_3 v obliki nanodelcev (slika 17a) in v obliki nanocevk (slika 17b) ter čistega WO_3 -500. Izračunana energija prepovedanega pasu je energija fotona svetlobe, ki je potrebna za prenos elektrona iz valenčnega v prevodni pas.



Slika 17: UV-VIS-DR spekter TiO_2/WO_3 katalizatorjev z različnimi deleži WO_3 v obliki nanodelcev (a) in v obliki nanocevk (b) ter WO_3 -500

Za čisti WO_3 -500 smo izmerili širok razpon absorpcije svetlobe z absorpcijskim robom pri 471 nm, kar ustreza energiji prepovedanega pasu (E_g) 2,63 eV, kar je tipično za

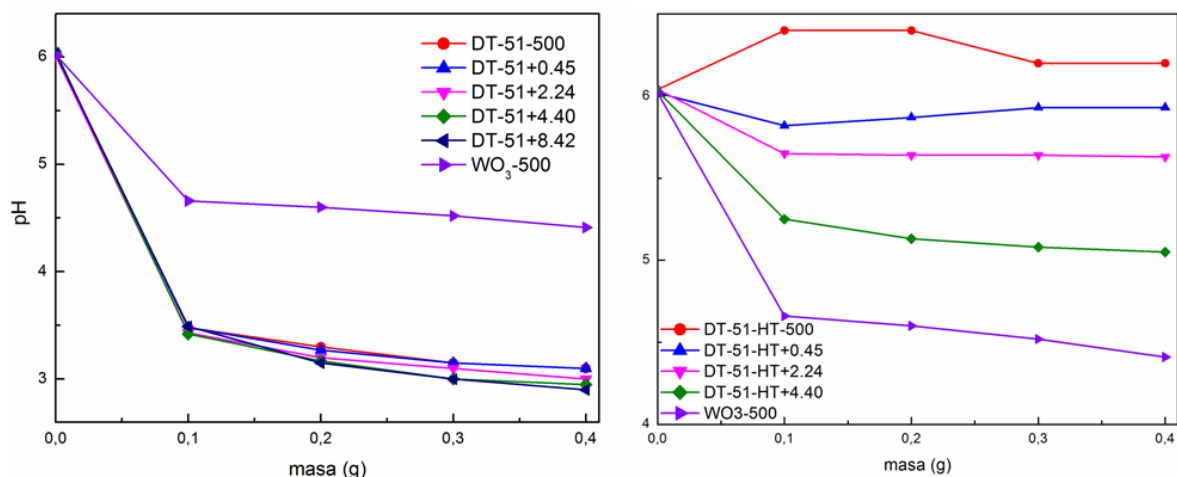
monoklinsko obliko WO_3 . Za DT-51-500 smo izračunali energijo prepovedanega pasu 3,30 eV, kar ustreza anatazni obliki TiO_2 . V primeru TiO_2/WO_3 nanodelcev se z naraščanjem deleža WO_3 v katalizatorjih absorbanca rahlo premakne iz 376 na 382 nm, kar pomeni, da lahko za vzbujanje katalizatorja uporabimo širše območje valovnih dolžin svetlobe. Ker se je absorpcijsko območje le malce premaknilo proti višjim valovnim dolžinam, ta premik ni zadosten, da bi katalizatorje lahko vzbudili z vidno svetlobo. V primeru TiO_2/WO_3 nanocevk pa ima naraščanje deleža WO_3 v katalizatorjih zanemarljiv vpliv na širjenje absorpcijskega območja. Za katalizatorje iz TiO_2/WO_3 nanocevk je bila izmerjena absorbanca pri 380 nm. Absorbance in energije prepovedanega pasu testiranih katalizatorjev so zbrane v preglednici VI.

Preglednica VI: Iz UV-VIS-DR spektrov dobljena absorbanca in izračunana energija prepovedanega pasu za TiO_2/WO_3 katalizatorje z različnim deležem WO_3

Vzorec	Valovna dolžina (nm)	Energija prepovedanega pasu (eV)
DT-51-500	376,1	3,30
DT-51+0,45	377,9	3,28
DT-51+2,24	381,2	3,25
DT-51+4,40	382,9	3,24
DT-51-HT-500	379,6	3,27
DT-51-HT+0,45	380,3	3,26
DT-51-HT+2,24	380,3	3,26
DT-51-HT+4,40	382,3	3,24
WO_3 -500	471,1	2,63

4.1.7 Točka ničelnega naboja

Eksperimentalni rezultati določanja točke ničelnega naboja (pHpzc) za kompozite TiO_2/WO_3 z različnim nanosom WO_3 so prikazani na sliki 18.

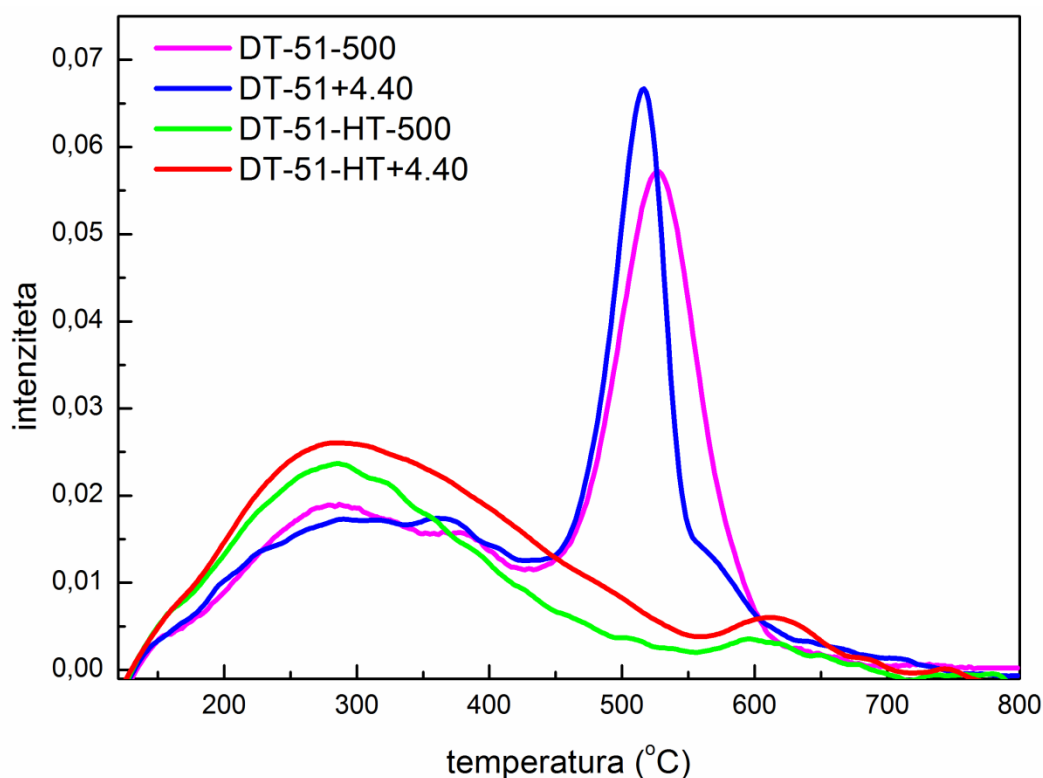


Slika 18: Grafi določanja pH_{pzc} TiO₂/WO₃ katalizatorjev v obliki nanodelcev (a) in nanocevk (b) z različnim nanosom WO₃

Vidimo lahko, da ima DT-51-500 popolnoma drugačen površinski naboj DT-51-HT-500. TiO₂ nanodelci imajo kislo površino delcev, saj je pH vrednost v točki ničelnega naboja 3,1. Za razliko od nanodelcev imajo TiO₂ nanocevkke bazično površino delcev, saj je točka ničelnega naboja enaka 6,2. Nanašanje WO₃ na površino TiO₂ lahko izrazito spremeni točko ničelnega naboja, kar je vidno na sliki 14b. Nanos WO₃ vodi do povečane površinske kislosti, kar je zelo opazno za katalizatorje, pripravljene iz TiO₂ nanocevk, pri katerih vrednost točke ničelnega naboja pade iz začetnega pH_{pzc}= 6,2 za DT-51-HT-500 na pH_{pzc}= 5,0 za DT-51-HT+4,40. Pri TiO₂ nanodelcih nanos WO₃ nima takega vpliva kot pri nanocevkah, saj ima DT-51-500 dosti bolj kislo površino kot DT-51-HT-500. Nad točko ničelnega naboja je površina katalizatorjev negativno nabita, kar lahko zmanjša učinkovitost fotokatalizatorjev v procesu fotokatalize.

4.1.8 Rezultati temperaturno programirane desorpcije

Kislinsko-bazične lastnosti, še posebej število in moč površinskih kislih mest, vplivajo na obnašanje katalizatorja v NOP. TPD metodo smo uporabili za preučitev kislinsko-bazičnih lastnosti DT-51-500 in DT-51-HT-500 ter v kombinaciji s 4,40 ut % WO₃. TPD krivulje testiranih katalizatorjev z vrhovi v nizkem in visokem temperaturnem območju, ki so posledica desorpcije piridina iz šibkih in močnih kislinskih mest, so prikazani na sliki 19.



Slika 19: Primerjava desorpcijskih krivulj piridina, posnetih za TiO₂ nanodelce in nanocevke ter kompozite s 4,4 ut % WO₃

Desorpcijske krivulje piridina se vidno razlikujejo glede na to, katero morfologijo TiO₂ smo uporabili za izdelavo TiO₂/WO₃ katalizatorja. Gostote in količina kislih mest testiranih katalizatorjev so predstavljene v preglednici VII.

Preglednica VII: Izračunana količina in gostota kislih mest na površini katalizatorja, dobljena iz desorpcije piridina iz TiO₂/WO₃ nanodelcev in TiO₂/WO₃ nanocevk s 4,4 ut % WO₃

Katalizator	Gostota kislih mest (mmol/m ²)	Količina kislih mest (mmol/g)	T desorpcije piridina (°C)
DT-51-500	0,0025	0,175	280, 380, 550
DT-51+4,40	0,0023	0,185	280, 380, 525
DT-51-HT-500	0,0026	0,276	280
DT-51-HT+4,40	0,0022	0,324	280

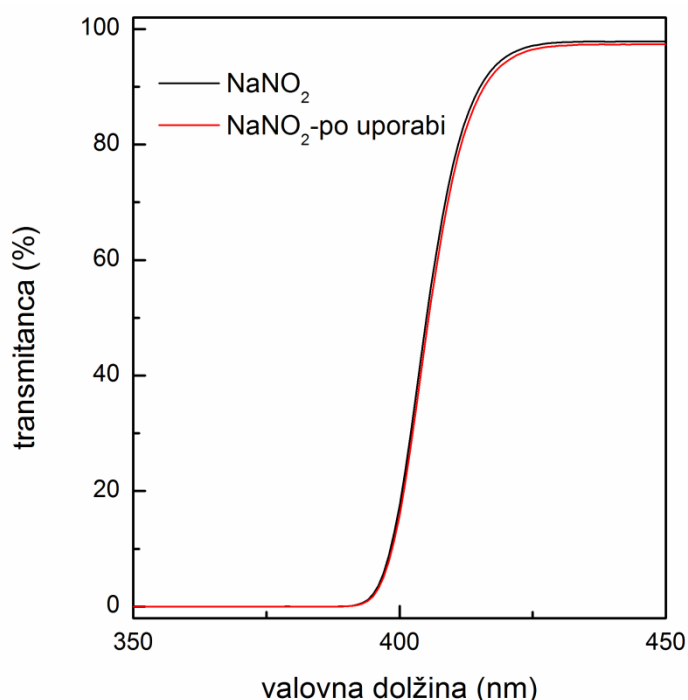
Čisti TiO₂ nanodelci in TiO₂/WO₃ nanodelci imajo visoko gostoto močnih kislinskih mest. Porazdelitev kislih mest med nanodelci in nanocevkami je precej različna. Čisti TiO₂ nanodelci in TiO₂/WO₃ nanodelci imajo visoko gostoto močnih kislinskih mest. TiO₂ in TiO₂/WO₃ nanocevke pa imajo visoko gostoto šibkih kislih mest. Gostota kislih mest se glede na vrsto in morfologijo katalizatorja ne razlikuje, saj so bile vse vrednosti v območju od 0,0022 do 0,0026 mmol/m². Opazili smo vpliv specifične površine določene z BET analizo na količino kislih mest glede na to, kateri tip TiO₂ smo uporabili. Z večjo

specifično površino se je povečalo tudi število kislih mest in je bilo največje za katalizatorje iz TiO_2 nanocevk. Primerjava čistega TiO_2 in kompozita z WO_3 pokaže, da nanos WO_3 ne vpliva na gostoto in porazdelitev kislih mest, vpliva pa na količino kislih mest, kar pa je posledica povečanja specifične površine katalizatorjev z dodanim WO_3 . Rezultati TPD potrjujejo rezultate iz meritev točke ničelnega naboja.

4.2 Fotokataliza BPA, BPF in BPAF

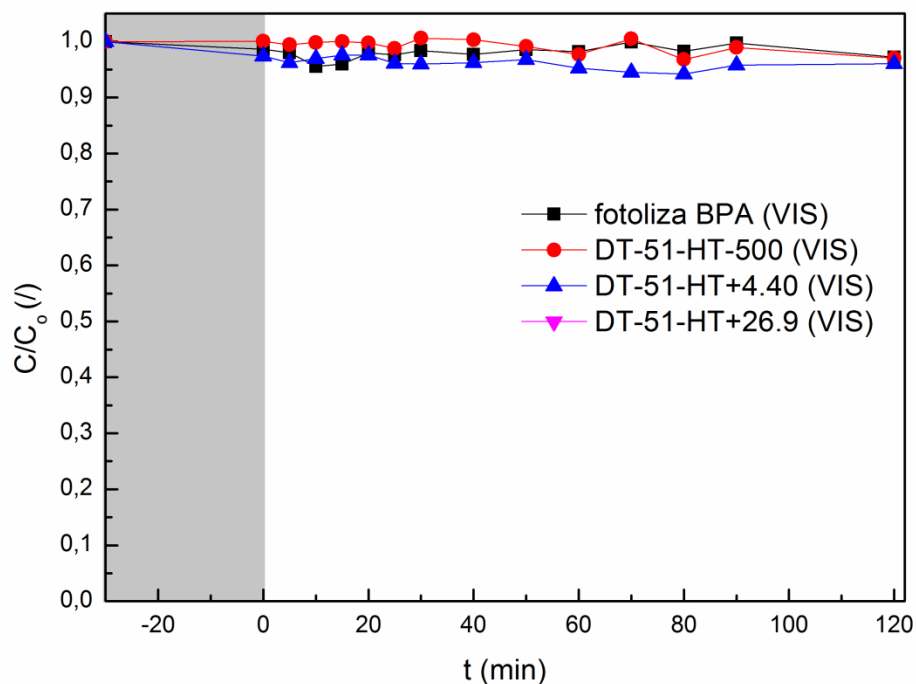
4.2.1 Fotokataliza z uporabo vidne svetlobe

Najprej smo s fotokatalizo preverili aktivnost pripravljenih kompozitov TiO_2/WO_3 nanocevk pod vplivom vidne svetlobe. Da smo resnično dosegli svetlobno sevanje v vidnem delu spektra, smo uporabili 1M raztopino NaNO_2 kot filter v steklenem plašču okoli žarnice, ki nam je zagotavljal, da prehaja le svetloba večjih valovnih dolžin od 400 nm. Prepustnost svetlobe našega filtra smo spektrofotometrično preverili pred in po fotokatalizi (Slika 20). Filter po uporabi ima enako prepustnost kot pred uporabo, s čimer smo potrdili, da smo ves čas fotokatalize za vir svetlobe uporabljali svetlobo v vidnem delu spektra.



Slika 20: Prepustnost filtra NaNO_2 pred in po uporabi pri fotokatalizi

Izvedli smo fotokatalizo z DT-51-HT-500, DT-51-HT-4,40 in DT-51-HT-26,90 (Slika 21).



Slika 21: Fotokatalitska razgradnja BPA pod vplivom VIS svetlobe z uporabo TiO_2/WO_3 fotokatalizatorjev v obliki nanocevk

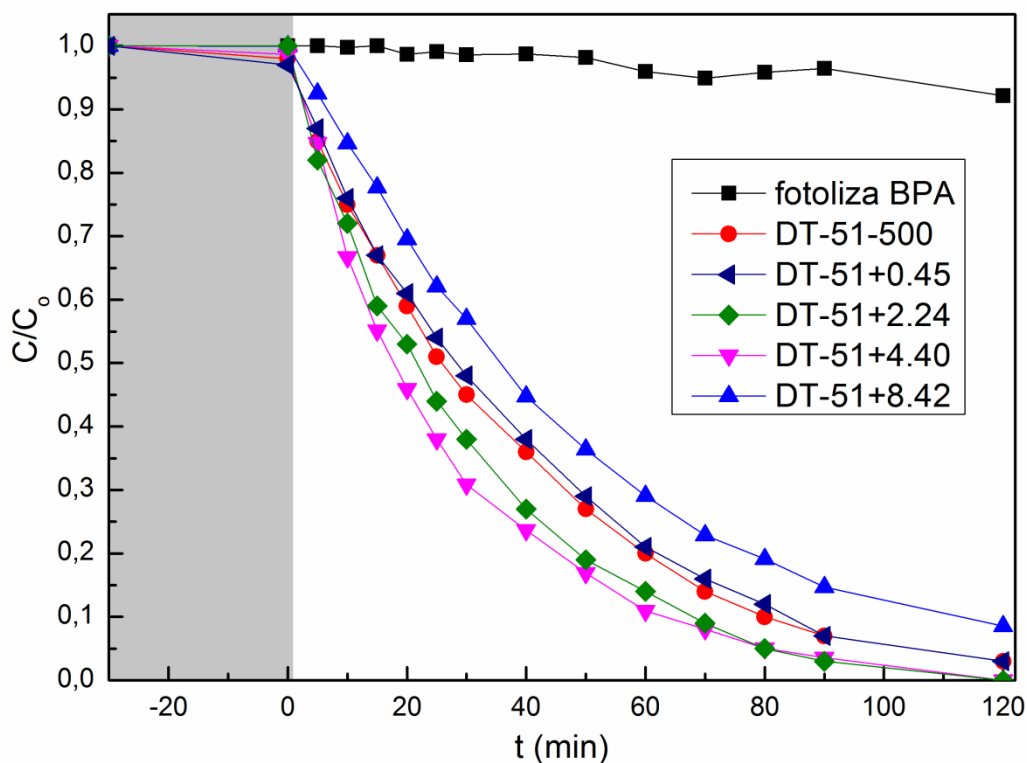
Iz grafa razgradnje BPA pri fotokatalizi lahko razberemo, da se BPA po 30 minutah v temi na testirane katalizatorje ne adsorbira. Prav tako lahko opazimo, da sam BPA ne razpada pod vplivom vidne svetlobe, saj je njegova koncentracija ob koncu fotokatalize enaka začetni. S testiranimi katalizatorji nismo uspeli doseči razgradnje BPA pod vplivom vidne svetlobe. To pomeni, da z nanašanjem WO_3 na površino TiO_2 nanocevk nismo uspeli premakniti absorpcije svetlobe proti vidnemu delu spektra svetlobe, kar smo potrdili tudi z merjenjem UV-VIS-DR spektrov in izračunom absorbance ter energije prepovedanega pasu.

4.2.2 Fotokataliza z uporabo UV svetlobe

Fotokatalitično aktivnost pripravljenih TiO_2/WO_3 katalizatorjev v obliki nanodelcev in nanocevk pod vplivom UV svetlobe smo ocenili s fotokatalizo BPA, BPF in BPAF.

4.2.2.1 Fotokataliza BPA

Fotokatalizo BPA smo izvedli z uporabo TiO_2/WO_3 katalizatorjev v obliki nanodelcev in nanocevk z različnim nanosom WO_3 . Na sliki 22 je prikazana fotokatalitska razgradnja BPA s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev z različnim nanosom WO_3 .



Slika 22: Fotokatalitska razgradnja BPA s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev z različnim nanosom WO_3 pod vplivom UV svetlobe

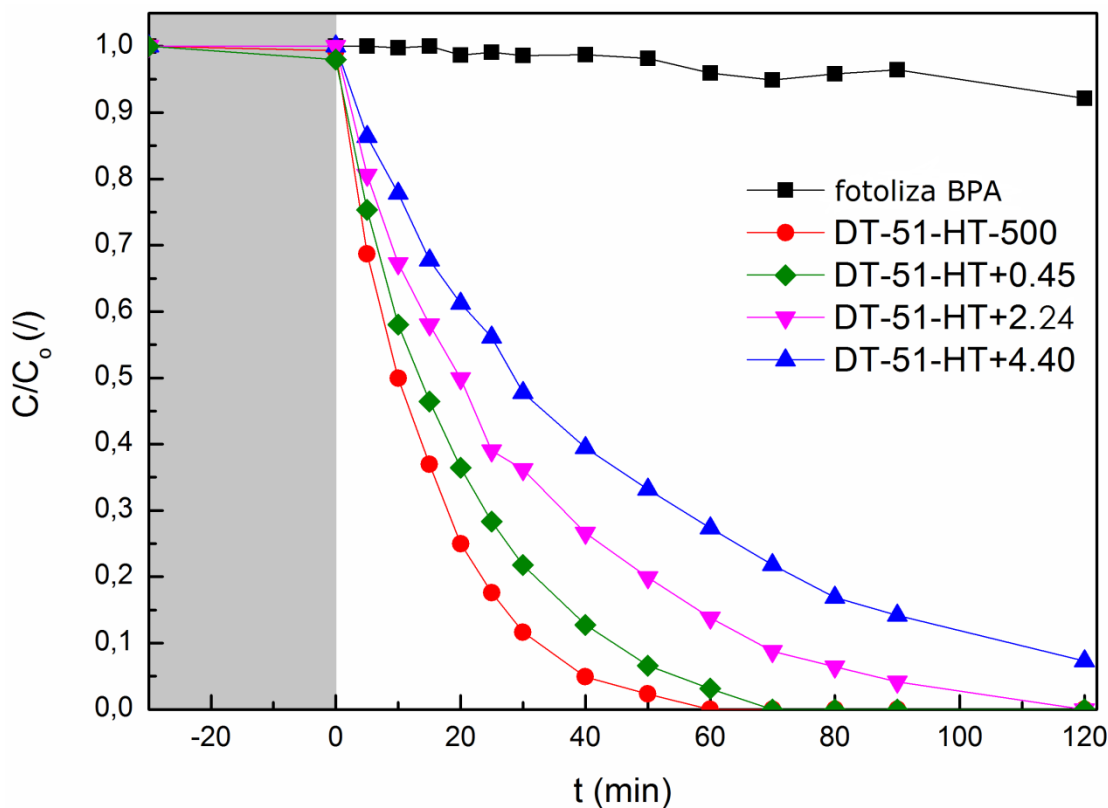
Prvih 30 minut fotokatalize je potekalo v temi, da smo določili adsorpcijsko ravnotežje. Vidimo lahko, da se BPA na katalizatorje ne adsorbira, saj je padeč koncentracije BPA po 30 minutah zanemarljiv, prav tako pa na adsorpcijo ne vpliva delež WO_3 v katalizatorjih. Pri fotolizi samega BPA brez dodanega katalizatorja smo ugotovili, da ima BPA fotostabilen značaj, saj se je tekom fotolize koncentracija BPA le malce znižala. Iz grafa razgradnje BPA lahko razberemo, da je v primerjavi s DT-51-500 fotokatalitska aktivnost in s tem razgradnja BPA pri katalizatorjih z nanesenim WO_3 povečana pri katalizatorjih, ki imajo več kot 0,45 ut % WO_3 . Največja fotokatalitska aktivnost in s tem razgradnja BPA je bila dosežena pri katalizatorju s 4,4 ut % WO_3 (DT-51+4,40). Z nadaljnjim nanašanjem WO_3 (DT-51+8,42) pa fotokatalitska aktivnost pade in je celo manjša kot pri izhodiščnih TiO_2 nanodelcih.

Preglednica VIII: Odstotek izmerjenega odstranjenega TOC (TOC_R), odstotek realno odstranjenega TOC z upoštevanjem adsorpcije bisfenolov na katalizator (TOC_m) pri fotokatalizi BPA s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev in količina ogljika izmerjena s CHNS analizo na površini svežega ($TC_{svež}$) in v fotokatalizi BPA uporabljenega katalizatorja (TC_{rab})

BPA	TOC_R (%)	$TC_{svež}$ (%)	TC_{rab} (%)	TOC_m (%)
DT-51-500	55	0,10	1,68	42,3
DT-51+0,45	47	0,10	1,66	34,4
DT-51+2,24	62	0,09	1,65	49,4
DT-51+4,40	79	0,12	1,64	66,7
DT-51+8,40	41	0,11	1,69	28,3

V preglednici VIII so predstavljeni rezultati TOC analize (TOC_R), ki predstavljajo odstotek mineralizacije BPA in razgradnih produktov, ki smo jo uspeli doseči po 120 min fotokatalize s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev z različnim nanosom WO_3 . Sama mineralizacija ne dosega vrednosti razgradnje, ki je po 120 min popolna. Z DT-51+2,24 in DT-51+4,4 smo v 120 min fotokatalize dosegli popolno razgradnjo BPA ($C/C_0=0$), nismo pa dosegli popolne mineralizacije BPA. To nam pove, da se BPA ni popolnoma razgradil do CO_2 in vode, ampak so pri razgradnji nastali razkrojki. V preglednici VIII so predstavljeni tudi rezultati CHNS analize svežih in v fotokatalizi uporabljenih katalizatorjev. Glede na rezultate CHNS analize je v tabeli podan tudi izračunan dejanski TOC rezultat (TOC_m), ki upošteva količino TOC, ki se je adsorbiral na katalizatorje tekom analize in tako le navidezno odstranil iz raztopine BPA. Če primerjamo TOC_m vrednosti za katalizator s 4,4 ut % WO_3 s katalizatorjem iz čistih TiO_2 nanodelcev, lahko vidimo, da je katalizator s 4,4 ut % WO_3 1,5-krat učinkovitejši pri mineralizaciji BPA kot čisti TiO_2 nanodelci. Iz rezultatov CHNS analize je razvidno, da se v primeru uporabe TiO_2/WO_3 katalizatorjev v obliki nanodelcev na uporabljene katalizatorje adsorbira BPA ali razgradni produkti BPA, saj je količina ogljika na uporabljenih katalizatorjih (TC_{rab}) večja kot na svežih katalizatorjih ($TC_{svež}$). Delež WO_3 v fotokatalizatorjih ne vpliva na količino adsorbiranega ogljika na površino katalizatorja. Akumulacija ogljika na katalizatorjih med razgradnjo BPA je posledica prisotnosti močnih kislinskih mest na površini TiO_2 nanodelca, ki smo jih potrdili z rezultati TPD analize.

Pri UV fotokatalizi smo uporabili tudi TiO_2/WO_3 katalizatorje v obliki nanocevk z različnim nanosom WO_3 (slika 23).



Slika 23: Fotokatalitska razgradnja BPA s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanocevk z različnim nanosom WO_3 pod vplivom UV svetlobe

Tudi pri uporabi TiO_2/WO_3 katalizatorjev v obliki nanocevk z različnim nanosom WO_3 lahko vidimo, da se po 30 minutni temni fazi fotokatalize, zaradi določitve adsorpcijskega ravnotežja, koncentracija BPA ni izrazito spremenila zaradi adsorpcije BPA na katalizatorje. Iz grafa, ki predstavlja fotokatalitsko razgradnjo BPA s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanocevk z različnim nanosom WO_3 (slika 19), lahko razberemo, da že najmanjša količina nanosenega WO_3 na TiO_2 nanoceveke zmanjša fotokatalitsko aktivnost v primerjavi s čistimi TiO_2 nanocevkami. Padeč aktivnosti katalizatorjev je skoraj premo sorazmeren s količino nanosenega WO_3 . DT-51-HT-500 je učinkovitejši in ima večjo fotokatalitsko učinkovitost kot DT-51-500, vendar za razliko od katalizatorja z nanodelci se njegova učinkovitost z nanašanjem WO_3 ne izboljša ampak poslabša. Podatki, dobljeni z meritvijo TOC po 120 minutah UV fotokatalize, nakazujejo isti trend pri meritvi mineralizacije BPA in razgradnih produktov (Preglednica IX). Prav tako je pri meritvah mineralizacije BPA viden padeč obseg mineralizacije z večanjem nanosa WO_3 .

Preglednica IX: Odstotek izmerjenega odstranjenega TOC (TOC_R), odstotek realno odstranjenega TOC z upoštevanjem adsorpcije bisfenolov na katalizator (TOC_m) pri fotokatalizi BPA s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanocevk in količina ogljika izmerjena s CHNS analizo na površini svežega ($TC_{svež}$) in v fotokatalizi BPA uporabljenega katalizatorja (TC_{rab})

BPA	TOC_R (%)	$TC_{svež}$ (%)	TC_{rab} (%)	TOC_m (%)
DT-51-HT-500	87	0,12	0,11	87,0
DT-51-HT+0,45	85	0,11	0,12	84,9
DT-51-HT+2,24	80	0,14	0,09	80,0
DT-51-HT+4,40	50	0,10	0,16	49,5

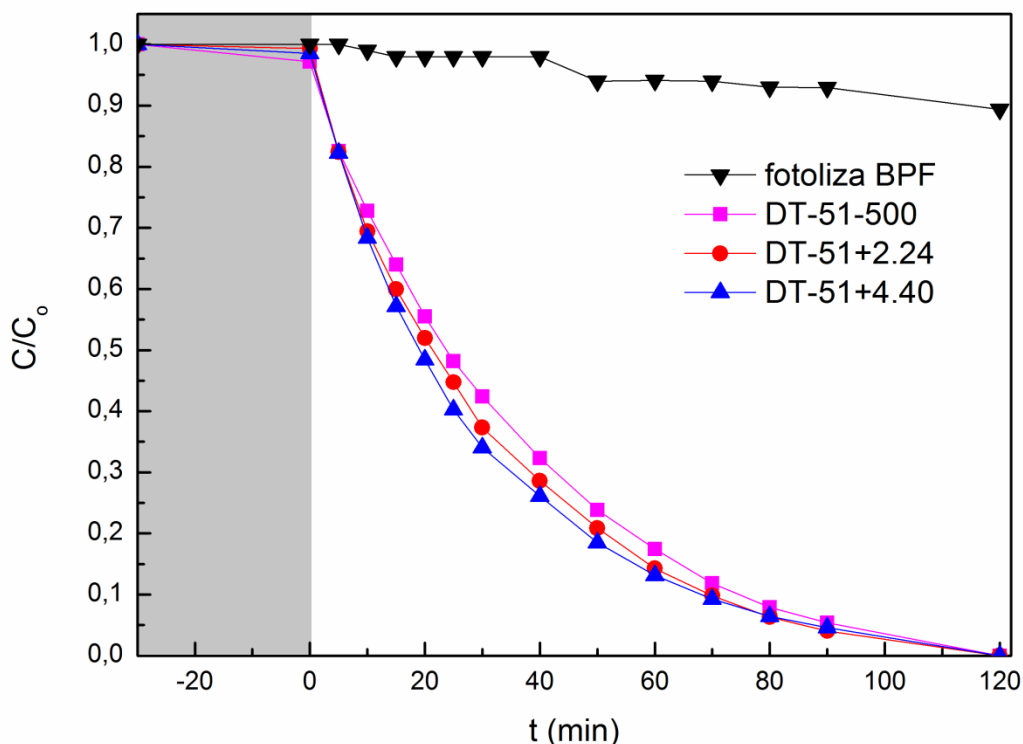
Tudi na TiO_2/WO_3 katalizatorjih v obliki nanocevk smo izvedli CHNS analizo svežega in v fotokatalizi BPA uporabljenega katalizatorja (preglednica IX). Iz dobljenih rezultatov vidimo, da za razliko od katalizatorjev iz TiO_2 nanodelcev pri uporabi katalizatorjev iz TiO_2 nanocevk ne pride do vidne adsorpcije ogljikovih depozitov na površino katalizatorja. Prav tako se z nanosom WO_3 na površino TiO_2 nanocevk adsorpcija na površino ne spremeni, ampak ostane zanemarljiva.

4.2.2.2 Fotokataliza BPF

Po opravljeni fotokatalizi BPA s TiO_2/WO_3 katalizatorji z različnim deležem WO_3 smo fotokatalitsko razgradnjo opravili tudi na analogih BPA in sicer na BPF in BPAF. Za fotokatalizo BPF in BPAF smo uporabili katalizatorja DT-51+2,24 in DT-51+4,40, saj smo pri fotokatalizi BPA ugotovili, da imata ta dva katalizatorja večjo učinkovitost in aktivnost kot čisti TiO_2 katalizator v obliki nanodelcev. Želeli smo preveriti, če je aktivnost TiO_2/WO_3 katalizatorjev tudi v drugih analogih BPA večja kot učinkovitost čistih TiO_2 nanodelcev. Katalizatorjev iz TiO_2/WO_3 nanocevk na BPF in BPAF nismo testirali, saj smo pri fotokatalizi BPA ugotovili, da niso učinkoviti, ker jim z nanosom WO_3 aktivnost pade.

Iz grafa razgradnje BPF (Slika 24) lahko razberemo, da ima tudi raztopina BPF razmeroma fotostabilen karakter, vendar pride pri raztopini BPF pri sami fotolizi pod vlivom UV svetlobe do malce večje razgradnje kot pri fotolizi BPA. Hitrost razgradnje BPF je pri TiO_2/WO_3 katalizatorjih (DT-51+2,24 in DT-51+4,40) malenkost višja na začetku fotokatalize kot pri DT-51-500. Vendar se proti koncu fotokatalize razgradnja BPF s TiO_2/WO_3 katalizatorji upočasni in pri $t = 90$ min pride do enake razgradnje pri TiO_2/WO_3 katalizatorjih kot pri katalizatorju iz čistih TiO_2 nanodelcev. Učinkovitost TiO_2/WO_3 katalizatorjev pri razgradnji BPF se z nanosom WO_3 kljub večji začetni hitrosti razgradnje

ni povečala, saj je končna razgradnja s TiO_2/WO_3 katalizatorji enaka kot s čistim TiO_2 katalizatorjem v obliki nanodelcev. Z obema vrstama katalizatorjev uspemo v 120 minutah BPF popolnoma razgraditi ($C/C_0 = 0$). Če primerjamo učinkovitost razgradnje BPA in BPF z uporabo DT-51-500, lahko vidimo, da je DT-51-500 učinkovitejši pri razgradnji BPF, kjer za razliko od BPA dosežemo $C/C_0 = 0$.



Slika 24: Fotokatalitska razgradnja BPF s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev z 2,24 in 4,4 ut% WO_3 pod vplivom UV svetlobe

Preglednica X: Odstotek izmerjenega odstranjenega TOC (TOC_R), odstotek realno odstranjenega TOC z upoštevanjem adsorpcije bisfenolov na katalizator (TOC_m) pri fotokatalizi BPF s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev in količina ogljika izmerjena s CHNS analizo na površini svežega ($\text{TC}_{\text{svež}}$) in v fotokatalizi BPA uporabljenega katalizatorja (TC_{rab})

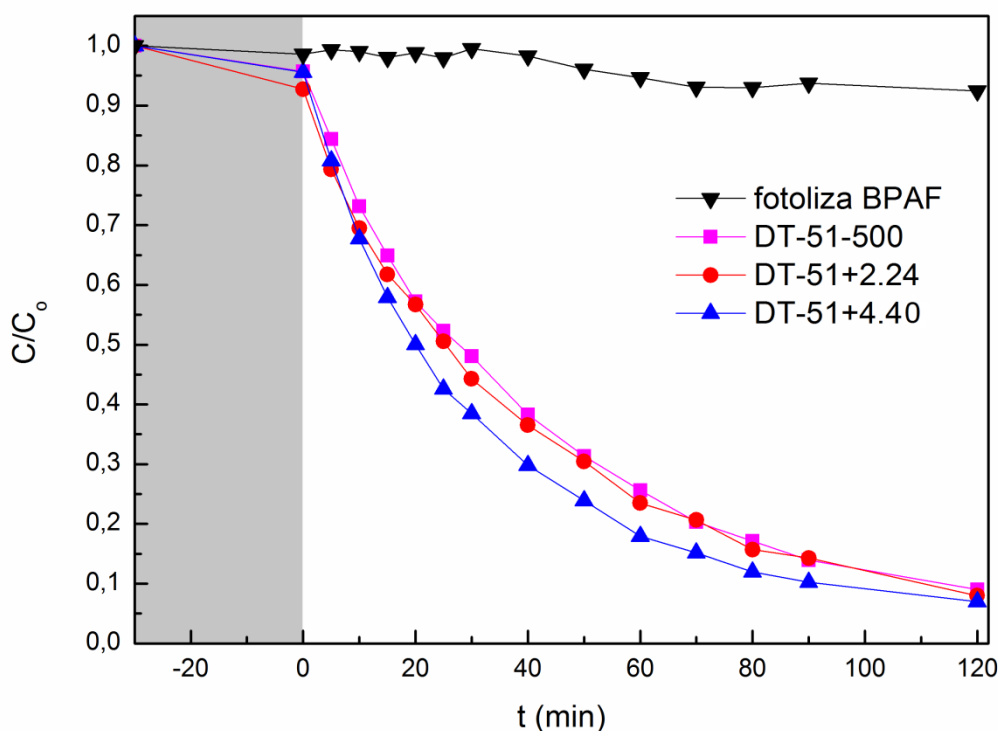
BPF	TOC_R (%)	$\text{TC}_{\text{svež}}$ (%)	TC_{rab} (%)	TOC_m (%)
DT-51-HT-500	65	0,10	1,10	55,8
DT-51-HT+2,24	69	0,09	1,21	58,6
DT-51-HT+4,40	70	0,11	1,09	60,9

Iz rezultatov TOC meritev (Preglednica X) iz vzorcev, dobljenih po 120 minutah fotokatalize BPF, lahko razberemo, da učinkovitost TiO_2/WO_3 katalizatorjev v obliki nanodelcev za razgradnjo BPF ni izrazito boljša kot učinkovitost DT-51-500, kar je vidno tudi iz grafa razgradnje BPF. Če primerjamo mineralizacijo BPF z mineralizacijo BPA, vidimo, da so TiO_2 nanodelci bolj uspešni pri mineralizaciji BPF (55,8 % BPF in 42,3 %

BPA), vendar ker se z nanosom WO_3 mineralizacija BPF poveča le za 6 %, dosežemo z DT-51+4,40 večjo mineralizacijo BPA kot BPF (60,9 % BPF in 66 % BPA). Adsorpcija ogljika na uporabljene katalizatorje, dobljena z CHNS analizo (preglednica 9), je pri fotokatalizi BPF malenkost manjša kot pri fotokatalizi BPA. Prav tako kot pri fotokatalizi, BPA delež nanosenega WO_3 ne vpliva na adsorpcijo ogljika na katalizatorje.

4.2.2.3 Fotokataliza BPAF

Za fotokatalizo BPAF smo uporabili katalizatorja DT-51+2,24 in DT-51+4,40 (Slika 25), ki sta se najbolj izkazala pri fotokatalizi BPA.



Slika 25: Fotokatalitska razgradnja BPAF s TiO_2/WO_3 katalizatorji v obliki nanodelcev z 2,24 in 4,4 ut% WO_3 pod vplivom UV svetlobe

Kot pri ostalih poskusih, smo fotokatalizo začeli s 30 minutno temno fazo, med katero smo spremljali adsorpcijo BPAF na fotokatalizatorje. Adsorpcija BPAF na katalizatorje je malce večja kot adsorpcija BPA in BPF, kar je najbolj vidno pri DT-51+2,24, vendar še vedno zanemarljiva. Tako kot BPA in BPF je tudi BPAF stabilen tekom fotolize pod vplivom UV svetlobe, saj se v 120 minutah koncentracija BPAF signifikantno ne spremeni. Fotokatalitska aktivnost in učinkovitost testiranih katalizatorjev je manjša kot pri razgradnji BPA in BPF. Z nobenim testiranim katalizatorjem nismo uspeli doseči $C/C_0 = 0$ v času trajanja fotokatalize (120 min). Katalizator DT-51+4,40 se je, kot pri razgradnji BPA, tudi pri razgradnji BPAF izkazal za najbolj fotokatalitsko aktivnega. Njegova

učinkovitost je večja kot učinkovitost katalizatorja iz čistih TiO₂ nanodelcev. Nasprotno katalizator DT-51+2,24 ne kaže večje aktivnosti kot katalizator iz čistih TiO₂ nanodelcev.

Iz meritev TOC (preglednica XI) je razvidno, da je mineralizacija BPAF izredno slaba in je za več kot pol manjša kot mineralizacija BPA ali BPF. Odstranitev TOC med uporabljenimi katalizatorji je primerljiva, malenkost večja odstranitev je pri fotokatalizi z DT-51+4,40, kar je skladno z rezultati razgradnje BPAF. Adsorpcija ogljika na uporabljene katalizatorje (preglednica XI), ki smo jo dobili z CHNS analizo, je večja kot pri fotokatalizi BPA in BPF. Adsorpcija ogljika je največja pri DT-51-500 in z nanosom WO₃ na površino katalizatorja pade.

Preglednica XI: Odstotek izmerjenega odstranjenega TOC (TOC_R), odstotek realno odstranjenega TOC z upoštevanjem adsorpcije bisfenolov na katalizator (TOC_m) pri fotokatalizi BPAF s TiO₂/WO₃ katalizatorji v obliki nanodelcev in količina ogljika izmerjena s CHNS analizo na površini svežega (TC_{svež}) in v fotokatalizi BPA uporabljenega katalizatorja (TC_{rab})

BPAF	TOC _R (%)	TC _{svež} (%)	TC _{rab} (%)	TOC _m (%)
DT-51-HT-500	26	0,10	1,80	12,3
DT-51-HT+2,24	27	0,09	1,56	14,7
DT-51-HT+4,40	29	0,11	1,64	16,7

Slabša odstranitev TOC tekom fotokatalize je posledica same strukture BPAF, ki je bistveno drugačna od BPA in BPF, saj ima v svoji strukturi halogene atome. Na mostnem C atomu ima BPAF vezani dve trifluorometilni skupini, torej vsebuje 6 atomov fluora. Ker smo želeli vedeti, ali se med fotokatalitsko reakcijo fluor odcepi, smo količino prostega fluoridnega iona izmerili z uporabo ionske kromatografije (preglednica XII).

Preglednica XII: Odstotek vezanega in prostega F v izhodiščni raztopini BPAF in po fotokatalizi z uporabo čistih TiO₂ nanodelcev in TiO₂/WO₃ nanodelcev z 2,24 in 4,4 ut % WO₃

Vzorec	% vezanega F (mg/L)	% prostega F (mg/L)
BPAF (C ₀)	100,00	0,00
Fotoliza BPAF	100,00	0,00
DT-51-HT-500	85,59	14,41
DT-51-HT+2,24	85,45	14,55
DT-51-HT+4,40	86,37	13,63

V izhodiščni raztopini BPAF in raztopini BPAF po 120 minutni fotolizi je ves fluor vezan. Pri fotokatalizi BPAF z uporabo DT-51-500 in TiO₂/WO₃ kompozitov se sprosti skorajda identična količina fluora (odstotek prostega F je približno 4 %). Večina fluora ostane po

končani fotokatalizi vezanega (približno 86 %) in ker je ta fluor vezan na ogljik, lahko preko vsebnosti fluora v BPAF razložimo toliko slabšo odstranitev TOC kot pri BPA in BPF. BPAF ima zaradi vezanega fluora večjo oksidativno stabilnost, saj je vez med ogljikom in fluorom ena močnejših v organski kemiji.

4.3 Pregled zastavljenih hipotez

Na podlagi dobljenih rezultatov lahko:

- Zavrnamo hipotezo, da so fotokatalizatorji na osnovi mešanih oksidov TiO_2/WO_3 aktivni in učinkoviti fotokatalizatorji v vidnem delu spektra svetlobe.
- Potrdimo hipotezo, da z uporabo fotokatalize lahko zadovoljivo iz odpadnih voda odstranimo bisfenol A in njegove analoge, saj smo tekom fotokatalize uspeli doseči popolno razgradnjo BPA in analogov.
- Zavrnamo hipotezo, da z nanosom WO_3 na površino TiO_2 zmanjšamo rekombinacijo in povečamo aktivnost TiO_2 katalizatorjem, neodvisno od morfologije TiO_2 (nanodelci ali nanocevkke). Z nanosom WO_3 na površino TiO_2 se je aktivnost katalizatorja povečala le TiO_2 nanodelcem pod vplivom UV svetlobe, TiO_2 nanocevkam pa je fotokatalitska aktivnost z nanosom WO_3 padla.

5 Sklep

Na podlagi opravljenega eksperimentalnega dela lahko povzamemo naslednje zaključke:

Lastnosti pripravljenih katalizatorjev:

- Pripravljeni katalizatorji v obliki nanodelcev in nanocevk so pričakovano izkazali različne površinske lastnosti in morfologijo. Prav tako je imel nanos WO_3 na površino TiO_2 drugačen vpliv na površinske lastnosti nanodelcev in nanocevk.
- Metoda vlažne impregnacije se je izkazala za nezahtevno in učinkovito metodo za nanos WO_3 na površino TiO_2 . Izkoristek nanosa je dober, saj je količina WO_3 na površini TiO_2 podobna teoretični količini dodanega WO_3 .
- TiO_2 nanodelci in TiO_2 nanocevkke imajo različne površinske lastnosti. TiO_2 nanodelci imajo manjšo specifično površino in volumen por, bolj kislo površino in visoko gostoto močnih kislinskih mest na površini katalizatorja. Na površinske lastnost TiO_2 nanodelcev nanos WO_3 nima vpliva, saj ne pride do sprememb v specifični površini ali kislosti površine. TiO_2 nanocevkke imajo večjo specifično površino in volumen por, ki narašča z nanosom WO_3 . TiO_2 nanocevkke imajo bolj bazično površino kot nanodelci, zato se z nanosom WO_3 povečuje površinska kislost nanocevk. Na površini nanocevk je visoka gostota šibkih kislinskih mest.
- Z nanosom WO_3 na površino TiO_2 nismo uspeli premakniti absorpcije svetlobe v vidni del spektra, se je pa pri TiO_2 nanodelcih z nanosom WO_3 rahlo razširilo absorpcijsko okno. Pri TiO_2 nanocevkah nanos WO_3 na absorpcijo svetlobe ni imel vpliva.

Fotokataliza bisfenola A, F in AF:

- Katalizatorji, ki smo jih pripravili, niso aktivni v območju spektra vidne svetlobe, kar je vidno iz UV-VIS-RD meritev in fotokatalize BPA.
- Največjo fotokatalitsko aktivnost pod UV svetlobo je izkazal katalizator iz čistih TiO_2 nanocevk (DT-51-HT-500). Nanos WO_3 na površino TiO_2 nanocevk je zmanjšal fotokatalitsko aktivnost TiO_2 nanocevk, padec aktivnosti je skoraj premo sorazmeren s količino nanosenega WO_3 .
- Fotokatalitska aktivnost TiO_2 nanodelcev se z nanosom WO_3 na površino nanodelca poveča. Največja fotokatalitska aktivnost in s tem razgradnja BPA je bila dosežena pri katalizatorju s 4,4 ut % WO_3 (DT-51+4,40), z nadaljnjim večanjem deleža WO_3 na

površini TiO₂ nanodelca pa aktivnost pade in je celo manjša kot pri čistem TiO₂ nanodelcu.

- Pri fotokatalizi BPF in BPAF so TiO₂/WO₃ katalizatorji v obliki nanodelcev izkazali manjšo fotokatalitsko aktivnost kot pri fotokatalizi BPA. Predvsem BPAF je bil zaradi svoje strukture težje razgradljiv.

Dobljeni rezultati kažejo, da je za povečanje aktivnosti TiO₂/WO₃ kompozitov potrebna previdnost pri izbiri TiO₂ in količine WO₃. Rezultati kažejo, da je za povečanje razgradnje BPA najboljša kombinacija TiO₂ nanodelcev in 4,40 ut % WO₃. Rezultati prav tako kažejo, da je za upočasnitev rekombinacije elektrona in vrzeli potreben dober stik med obema fazama v katalizatorju (TiO₂ in WO₃).

S pripravo katalizatorjev na osnovi mešanih oksidov TiO₂/WO₃ nismo uspeli doseči zelene fotokatalitske aktivnosti TiO₂ katalizatorjev in razgradnje bisfenolov. Kljub povečani aktivnosti TiO₂ nanodelcev z nanosom WO₃ pod vplivom UV svetlobe, ta aktivnost ni večja kot fotokatalitska aktivnost TiO₂ nanocev, pridobljenih s hidrotermalno sintezo. V prihodnje bi bilo potrebno raziskati druge načine modifikacije TiO₂ za povečanje aktivnosti in premik absorpcije svetlobe iz UV v VIS področje, kot je na primer dopiranje s kovinami (npr. platina, železo, vanadij).

Heterogena fotokatalitska oksidacija je učinkovita metoda odstranjevanja hormonskih motilcev, vendar zaenkrat le pod vplivom UV svetlobe. Ker je voda naše največje bogastvo ter pomemben naravni vir življenja, je pomembno, da se razvije uporabne in učinkovite postopke za odstranjevanje onesnažil iz okolja. Heterogena fotokatalitska oksidacija bi z nadaljnjimi raziskavami in razvojem lahko postala ena pomembnejših tehnologij čiščenja odpadnih voda.

6 Literatura

1. UNHABITAT. Sick water? The central role of wastewater management in sustainable development?; UNEP, Norway, 2010.
2. Basile T., Petrella A., Petrella M., Boghetich G., Petruzzelli V., Colasuonno S., Petruzzelli D: Review of Endocrine-Disrupting-Compound Removal Technologies in Water and Wastewater Treatment Plants: An EU Perspective. *Ind Eng Chem Res* 2011; 50 (14): 8389–8401.
3. Chang H.S, Choo K.H, Lee B, Choi S.J., The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *J Hazard Mater* 2009; 172: 1–12.
4. Chen P.J., Linden K.G., Hinton D.E., Kashiwada S., Resenfeldt E.J., Kullman S.W: Biological assesment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advaced oxidation. *Chemosphere* 2006; 65: 1094–1102.
5. Rocha B.A., Brandao da Costa B.R., Perez de Albuquerque N.C., Morales de Oliveira A.R., Souza J.M.O., Al-Tameemi M., Campiglia A.D., Barbosa Jr. F.: A fast method for bisphenol A and six analogues (S,F,Z,P,AF,AP) determination in urine samples based on dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta* 2016; 154: 511–519.
6. Kabir E.R., Rahman M.S., Rahman I.: A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environ Toxicol Pharmacol* 2015; 40(1): 241–58.
7. Song S., Ruan T., Wang T., Liu R., Jiang G.: Distribution and preliminary exposure assesment of bisphenol AF (BPAF) in various environmental matrices around a manufacturing plant in China. *Environ Sci Technol* 2012; 46 (24): 13136–43.
8. Inadera H.: Neurological Effects of Bisphenol A and its Analogues. *Int J Med Sci* 2015; 12 (12): 926–36.
9. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/239658?lang=en®ion=SI>, Dostop 23.03.2017.
10. Eladak S., Grisin T., Moison D., Guerquin M.J., N'Tumba-Byn T., Pozzi-Gaudin S., Benachi A., Livera G., Rouiller-Fabre V., Habert R.: A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. *Fertil Steril* 2015; 103 (1): 11–21.
11. Kang J.H., Kondo F., Katayama Y.: Human exposure to bisphenol A. *Toxicology*. 2006; 226 (2–3): 79–89.

12. https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/corporate_publications/files/factsheetbpa150121.pdf. Dostop 23.03.2017.
13. Wetherill Y.B., Akingbemi B.T., Kanno J., McLachlan J.A., Nadal A., Sonnenschein C., Watson C.S., Zoeller R.T., Belcher S.M.: In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action. *Reprod Toxicol* 2007; 24 (2): 178–98.
14. Huang G.M., Tian X.F., Fang X.D., Ji F.J.: Waterborne exposure to bisphenol F causes thyroid endocrine disruption in zebrafish larvae. *Chemosphere* 2016; 147: 188–94.
15. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/bisphenolf2002362092811?lang=en®ion=SI>, Dostop 23.03.2017.
16. Rochester J.R., Bolden A.L.: Bisphenol S and F: A Systematic Review and Comparison of the Hormonal Activity of Bisphenol A Substitutes. *Environ Health Perspect* 2015; 123 (7): 643–50.
17. Tišler T., Krel A., Gerželj U., Erjavec B., Dolenc M.S., Pintar A.: Hazard identification and risk characterization of bisphenols A, F and AF to aquatic organisms. *Environ Pollut.* 2016; 212: 472–9.
18. Cabaton N., Chagnon M.C., Lhuguenot J.C., Cravedi J.P., Zalko D.: Disposition and metabolic profiling of bisphenol F in pregnant and nonpregnant rats. *J Agric Food Chem* 2006; 54 (26): 10307–14.
19. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/257591?lang=en®ion=SI>, Dostop 23.03.2017.
20. Chen D., Kannan K., Tan H., Zheng Z., Feng Y.L., Wu Y., Widelka M.: Bisphenol Analogues Other Than BPA: Environmental Occurrence, Human Exposure, and Toxicity-A Review. *Environ Sci Technol.* 2016; 50 (11): 5438–53.
21. Kwon B., Kho Y., Kim P.G., Ji K.: Thyroid endocrine disruption in male zebrafish following exposure to binary mixture of bisphenol AF and sulfamethoxazole. *Environ Toxicol Pharmacol* 2016; 48: 168–174.
22. Li J., Sheng N., Cui R., Feng Y., Shao B., Guo X., Zhang H., Dai J.: Gestational and lactational exposure to bisphenol AF in maternal rats increases testosterone levels in 23-day-old male offspring. *Chemosphere* 2016; 163: 552–6.
23. Tang T., Yang Y., Chen Y., Tang W., Wang F., Diao X.: Thyroid Disruption in Zebrafish Larvae by Short-Term Exposure to Bisphenol AF. *Int J Environ Res Public Health* 2015; 12 (10): 13069–13084

24. Roš M., Zupančič D.G.: Čiščenje odpadnih voda, Velenje: Visoka šola za varstvo okolja, 2010: 15, 59, 60.
25. Silva C.P., Otero M., Esteves V.: Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water review. *Environ Pollut* 2012; 165: 38–58.
26. Loures C.C.A., Alcântara M.A.K., Izário Filho H.J., Teixeira A.C.S.C.: Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. *International Review of Chemical Engineering*, 5 (2): 102–120.
27. Andreozzia R., Caprioa V., Insolab A., Marottac R.: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery,. *Catalysis Today* 1993; 53 (1): 51–59.
28. Poyatos J.M., Muñio M.M., Almecija M.C., Torres J.C., Hontoria E., Osorio F.: Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water Air and Soil Pollution* 2009; 205 (1): 187–204
29. Mota A.L.N., Albuquerque L.F., Beltrame L.T., Chiavone-Filho O., Machulek Jr. A., Nascimento C.A.O.: Advanced Oxidation Processes and their Application in the Petroleum Industry review. *A. Brazilian Journal of Petroleum and Gas* 2008; 2 (3): 122–142
30. Hoffmann M.R., Scot M.T., Wonyong C., Bahnemann D.W.: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* 1995; 95 (1): 69–96
31. Ang Y.S., Tinia I.M., Ghazi , Suraya A.R.: Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis* 2010; 389 (1–2): 1–8
32. Fujishimaa A., Zhangb X., Trykc D.A.: TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 2008; 63 (12): 515–582
33. Muhammad U., Hamidi A.A.: Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment: Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. *InTech Chapters* 2013: 8. poglavje
34. Daghrrir R., Drogui P., Robert D.: Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: Review. *A Ind Eng Chem Res* 2013; 52 (10): 3581–3599
35. Wonyong C.: Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications. *Catalysis Surveys from Asia* 2006; 10 (1): 16–28
36. Fujishima A., Rao T.N, Tryk D.A.: Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2000; 1 (1): 1–21

37. Kumar S.G., Devi L.G.: Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *J Phys Chem A*. 2011; 115 (46): 13211–41
38. Kaplan R., Erjavec B., Pintar A.: Enhanced photocatalytic activity of single-phase, nanocomposite and physically mixed TiO₂ polymorphs. *Applied Catalysis A: General* 2015; 489: 51–60
39. http://ej.iop.org/images/0953-8984/24/19/195503/Full/cm418730f1_online.jpg. Dostop 28.03.2017
40. Thiruvengkatachari R., Vigneswaran S., Moon S.I.: A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process. *Korean J Chem Eng* 2008; 25 (1): 64–72.
41. Zhou W., Liu H., Boughton R.I., Du G., Lin J., Wang J., Liu D.: One-dimensional single-crystalline Ti–O based nanostructures: properties, synthesis, modifications and applications. *J Mater Chem* 2010; 20 (2010): 5993–6008.
42. Liua N., Chena X., Zhangb J., Schwank J.W.: A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today* 2014; 225: 34–51.
43. Gayaa U.I, Abdullaha A.H.: Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2008; 9 (1): 1–12
44. Molinari R., Lavorato C., Argurio P.: Photocatalytic reduction of acetophenone in membrane reactors under UV and visible light using TiO₂ and Pd/TiO₂ catalysts., *Chemical Engineering Journal* 2015; 274: 307–316
45. Lazar M.A., Shaji Varghese S., Nair S.S.: Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates. *Catalysts* 2012; 2 (4): 572–601
46. Bamwenda G.R, Arakawa H.: The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders. *Applied Catalysis A: General* 2001; 210 (1–2): 181–191
47. Sayama K., Hayashia H., Araia T., Yanagidaa M., Gunjia T., Sugiharaa H.: Highly active WO₃ semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxy-tungstic acid for the degradation of various organic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010; 94 (1–2): 150–157
48. Gómez-Solís C., Sánchez-Martínez D., Juárez-Ramírez I., Martínez-de la Cruz A., Torres-Martínez L.M.: Facile synthesis of m-WO₃ powders via precipitation in ethanol

solution and evaluation of their photocatalytic activities,. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2013; 262: 28–33

49. Szilágyi I. M., Fórizs B., Rosseler O., Szegedi Á., Németh P., Király P., Tárkányi G., Vajna B., Varga-Josepovits K., László K., Tóth A.L., Baranyai P., Leskelä M.: WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. *Journal of Catalysis* 2012; 294: 119–127.

50. Martínez-de la Cruz A., Sánchez Martínez D., López Cuéllar E.: Synthesis and characterization of WO₃ nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation. *Solid State Sciences* 2010; 12 (1): 88–94

51. Li X.Z., Li F.B., Yang C.L., Ge W.K.: Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Phtobiology a-chemistry* 2001; 141 (2-3): 209–217.

52. Sun H., Dong B., Su G., Gao R., Liu W., Song L., Cao L.: Modification of TiO₂ nanotubes by WO₃ species for improving their photocatalytic activity. *Applied Surface Science* 2015; 343: 181–187.

53. Prabhu S.; Nithya A.; Mohan S. Chandra; Jothivenkatachalam K.: Synthesis, Surface acidity and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposites - An overview. *Materials Science Forum* 2014; 781: 63–78.

54. Liu S., Huang J., Cao L., Li J., Ouyang H.: One-pot synthesis of TiO₂–WO₃ composite nanocrystallites with improved photocatalytic properties under natural sunlight irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2014; 25: 106–111.

55. <http://www.eag.com/x-ray-diffraction-xrd/>. Dostop 12.04.2017.

56. C.J. Howard, T.M. Sabine, F. Dickson. *Acta Cryst. B*47 (1991) 462–468.

57. <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1475>. Dostop 12.04.2017.

58. http://www.waters.com/waters/en_US/HPLC---High-Performance-Liquid-Chromatography-Explained/nav.htm?cid=10048919&locale=en_US. Dostop 12.04.2017.

59. http://www.waters.com/waters/en_SI/How-Does-High-Performance-Liquid-Chromatography-Work%3F/nav.htm?cid=10049055&locale=en_SI. Dostop 12.04.2017.

60. Lobnik A.: Navodila za vaje pri predmetu analizna kemija – okojska analitika. Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo.

61. <http://blog.teledynetekmar.com/blog/bid/392322/Understanding-Total-Organic-Carbon-TOC-and-Why-it-should-be-Measured>. Dostop 12.04.2017.

62. Lowell S, Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M: Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Particle Technology Series Volume 16, 2004.

63. <http://www.icdd.com/>. Dostop 20.06.2017