



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

**Titano dioksido katalizatorių sintezė ir taikymas patvarių  
organinių teršalų skaidymui vandenyje**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Virginija Ulevičienė**

Projekto autorė

**Doc. Dr. Dalia Jankūnaitė**

Vadovė

---

**Kaunas, 2021**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

**Titano dioksido katalizatorių sintezė ir taikymas patvarių  
organinių teršalų skaidymui vandenyje**

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

---

**Virginija Ulevičienė**

Projekto autorė

**Doc. Dr. Dalia Jankūnaitė**

Vadovė

**Lekt. Inga Urniežaitė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2021**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Virginija Ulevičienė

## Titano dioksido katalizatorių sintezė ir taikymas patvarių organinių teršalų skaidymui vandenyje

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Virginija Ulevičienė

*Patvirtinta elektroniniu būdu*

Autoriaus Ulevičienės Virginijos. Titano dioksido katalizatorių sintezė ir taikymas patvarių organinių teršalų skaidymui vandenyje. Magistro baigiamasis projektas vadovė doc. dr. Dalia Jankūnaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Aplinkos inžinerija (E03), Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: titano dioksidas, katalizatoriai, vandens valymas, patvarių organinių teršalų skaidymas.

Kaunas, 2021. 51 p.

### **Santrauka**

Pastaraisiais metais vis didesnis dėmesys skiriamas vandens teršalams ir jų pašalinimui, dėl teršalų neigiamo poveikio žmonių bei laukinių gyvūnų sveikatai ir vis didėjančio mikroteršalų kiekio. Vienas iš didžiausių vandens valymo uždavinių yra sukurti teršalus valančias efektyvias sistemas. Galimas vandens valymo būdas – fotokatalitinis teršalų skaidymas, todėl magistro baigiamajame darbe analizuojami pažangiosios oksidacijos metodai, kurie nereikalauja papildomų reagentų.

Tyrimo tikslas – įvertinti fotokatalizatorių formavimo sąlygų įtaką jų fizikocheminėms savybėms, fotokatalitiniam patvarių organinių teršalų skaidymui vandenyje. Tyrimo išsikelti uždaviniai: atlikti mokslinės literatūros apžvalgą ir parengti eksperimentinių tyrimų planą; skirtingomis sąlygomis zolių-gelių metodu susintetinti  $\text{TiO}_2$  pagrindu veikiančius fotokatalizatorius ir atlikti jų charakterizavimą; ištirti skirtingomis sąlygomis paruoštų ant nerūdijančio plieno plokštelių suspenduotų katalizatorių efektyvumą; įvertinti katalizatoriaus kalcinavimo temperatūros, koncentracijos, sluoksnių skaičiaus įtaką POT skaidymui vandenyje; parinkti optimalias  $\text{TiO}_2$  pagrindu veikiančio fotokatalizatoriaus paruošimo sąlygas.

Tyrimo metu įvertinta sluoksnių skaičiaus, temperatūros ir koncentracijos įtaka katalizatoriui. Siekiant pritaikyti katalizatorių praktikoje optimalu rinktis 0,6 M koncentracijos, trijų sluoksnių, 500 °C temperatūroje kaitintą katalizatorių. Naudojant tokį katalizatorių pasiekiamas 96 % išvalymo efektyvumas.

Author's Uleviciene Virginija. Synthesis and Application of Titanium Dioxide Catalysts for Decomposition of Persistent Organic Pollutants in Water. Master's Final Degree Project supervisor doc. Dr. Dalia Jankunaite; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Environmental Engineering (E03), Engineering Sciences.

Keywords: titanium dioxide, catalysts, water treatment, decomposition of persistent organic pollutants.

Kaunas, 2021. 51 p.

### **Summary**

In recent years, there has been an increasing focus on water pollutants and their removal. This was due to the negative effects of pollutants on human and wildlife health and the increasing amount of micro-pollutants. Amongst the biggest challenges in water treatment is to create systems that clean pollutants efficiently. One of the possible water purification methods is the photocatalytic decomposition of pollutants, therefore master's thesis analyzed advanced oxidation methods that do not require additional reagents.

The aim of the study was to evaluate the influence of the photocatalysts formation conditions on their physicochemical properties and photocatalytic decomposition of persistent organic pollutants in water. The research objectives: to review the scientific literature and to prepare a plan of experimental research; to synthesize and characterize TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts by the sol-gel method under different conditions; to investigate the efficiency of catalysts suspended on stainless steel plates prepared under different conditions; to evaluate the influence of catalyst calcination temperature, concentration, number of layers on the decomposition of POT in water; to select the optimal conditions for the preparation of a TiO<sub>2</sub>-based photocatalyst.

During this study the influence of the number of layers, temperature and concentration on the catalyst was taken into consideration. In order to apply the catalyst in practice, the optimal catalyst concentration is 0.6 M, three layers, heated at a temperature of 500 °C. In these conditions the purification efficiency of such catalyst is 96%.

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>7</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>9</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>10</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>11</b>
1.1. Teršalų atsiradimas vandenyje ir jų pašalinimas .....	11
1.2. Pažangiosios oksidacijos metodai teršalų skaidymui .....	11
1.2.1. Ozonavimas .....	13
1.2.1.1. Ozonavimo procesas.....	13
1.2.1.2. Ozonavimo privalumai ir trūkumai .....	14
1.2.2. UV spinduliuotė.....	15
1.2.2.1. UV dezinfekavimo sistema vandens valymui .....	15
1.2.2.2. UV spinduliuotės privalumai ir trūkumai.....	16
1.2.3. Skaidymas vandenilio peroksidu .....	17
1.2.3.1. Vandenilio peroksido privalumai ir trūkumai skaidymo procese.....	18
1.2.4. Fotokatalitinis skaidymas .....	19
1.2.4.1. Fotokatalitinio skaidymo privalumai ir trūkumai.....	20
1.3. Patvarių organinių teršalų skaidymas naudojant TiO <sub>2</sub> katalizatorių .....	20
1.3.1. TiO <sub>2</sub> katalizatoriaus formavimas – pritaikymas .....	23
1.3.2. TiO <sub>2</sub> katalizatoriaus savybės .....	25
1.4. Apibendrinimas .....	27
<b>2. Tyrimų metodika .....</b>	<b>28</b>
2.1. Titano dioksido sintezė ir katalizatorių formavimas .....	28
2.1.1. TiO <sub>2</sub> katalizatoriaus paruošimas.....	28
2.1.2. Zolių – gelių technologija.....	29
2.1.3. TiO <sub>2</sub> „užnešimas“ ant metalo išpurškimo metodu .....	30
2.2. Katalizatorių charakterizavimas XRD ir SEM analize.....	31
2.2.1. Rentgeno difrakcija .....	31
2.2.2. Skenuojamoji elektronų mikroskopija.....	32
2.3. Skaidymo efektyvumo ir proceso kinetikos tyrimai.....	32
2.3.1. Modelinio vandens paruošimas .....	33
2.3.2. Kinetiniai skaičiavimai.....	34
<b>3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....</b>	<b>36</b>
3.1. Struktūrinių paviršių įvertinimas XRD ir SEM analize .....	36
3.2. Temperatūros, slauksnių skaičiaus ir koncentracijos poveikis katalizatoriams .....	41
3.3. Reakcijos greičio įvertinimas .....	44
<b>Išvados .....</b>	<b>47</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>48</b>

## Lentelių sąrašas

1 lentelė. UV dezinfekavimo sistemos, chlorinimo ir ozonavimo palyginimas [11, 13] .....	16
2 lentelė. Titano dioksido fazių tekstūrinės savybės [37].....	25
3 lentelė. Eksperimento planas .....	28
4 lentelė. Kinetikos skaičiavimų rezultatai.....	46

## Paveikslų sąrašas

1 pav. Pažangiosios oksidacijos metodai [5] .....	12
2 pav. Ozonavimo sistemos proceso schema [8] .....	13
3 pav. Vandens valymas UV šviesa [11] .....	15
4 pav. Vandenilio peroksido disproporcijos reakcija [16] .....	17
5 pav. Fenolio skaidymas esant skirtingoms vandenilio peroksido koncentracijoms [17] .....	18
6 pav. Fotokatalitinio proceso schematinis vaizdavimas [24] .....	20
7 pav. TiO <sub>2</sub> fotokatalizės procesas [25] .....	21
8 pav. TiO <sub>2</sub> katalizatoriaus apribojimai [28] .....	22
9 pav. kristalinės fazės: A - rutilas, B - anatazas, C - brukitas [30] .....	22
10 pav. Titano dioksido fazių rentgeno difrakcijos modelis: (a) anatazas, (b) anatazas – rutilas ir (c) rutilas. [37] .....	25
11 pav. Zolių - gelių metodo principinė schema [31] .....	30
12 pav. Scheminis sistemos vaizdavimas, purškiant TiO <sub>2</sub> zolius ant nerūdijančio plieno pagrindų [41] .....	30
13 pav. Rentgeno spindulių difrakcijos schema [42] .....	31
14 pav. SEM veikimo schema [46] .....	32
15 pav. Metileno mėlio kalibracinė kreivė .....	33
16 pav. Fotokatalizatorių tyrimų stendas ir jo schema .....	33
17 pav. Skilimo profiliai pirmos eilės reakcijoms su didelėmis ir mažomis greičio konstantomis [48] .....	35
18 pav. XRD vaizdas, esant 0,3 M koncentracijai, A – 400 °C; B – 500 °C; C – 600 °C temperatūrai .....	36
19 pav. XRD vaizdas, esant 0,6 M koncentracijai, A – 400 °C; B – 500 °C; C – 600 °C temperatūrai .....	37
20 pav. XRD vaizdas, esant 0,9 M koncentracijai, A – 400 °C; B – 500 °C; C – 600 °C temperatūrai .....	37
21 pav. XRD mėginių modelis [41] .....	38
22 pav. SEM vaizdai 6 sl 0,6 M: (a) plokštelė; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C. ....	39
23 pav. SEM vaizdai 0,6 M 500 °C: (a) plokštelė; (b) 1 sl; (c) 3 sl; (d) 6 sl .....	39
24 pav. SEM vaizdai 6 sl. 600 °C: (a) plokštelė; (b) 0,3 M; (c) 0,6 M; (d) 0,9 M .....	40
25 pav. Titano dioksido SEM analizės vaizdas esant anatazo fazei [49] .....	40
26 pav. Eksperimento rezultatai esant 0,3 M koncentracijai (A) 400 °C; (B) 500 °C; (C) 600 °C....	41
27 pav. Eksperimento rezultatai esant 0,6 M koncentracijai (A) 400 °C; (B) 500 °C; (C) 600 °C... ..	42
28 pav. Eksperimento rezultatai esant 0,9 M koncentracijai (A) 400 °C; (B) 500 °C; (C) 600 °C....	43
29 pav. Metileno mėlio skilimas naudojant titano dioksido katalizatorius [41] .....	44
30 pav. Reakcijos greitis, esant 0,6 M koncentracijai, 500 °C temperatūrai, 6 sluoksniams .....	45
31 pav. Reakcijos greičio koeficiento pokytis trijose skirtingose sąlygose .....	45

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

- UV šviesa – Ultravioletinė šviesa;
- XRD – rentgeno spindulių difrakcija;
- SEM – skenuojamasis elektroninis mikroskopas;
- LOJ – lakieji organiniai junginiai;
- POT – patvarūs organiniai teršalai;
- POM – pažangios oksidacijos metodai;
- PAA – policikliniai aromatiniai angliavandeniliai;
- BOA – bendra organinė anglis;
- ChDS – cheminis deguonies suvartojimas;
- SSD – skaičiuojamoji skysčių dinamika;
- TBT - tetra-n-butilo ortotitanatas.

### Terminai:

**Mikroteršalai** – tai tokie teršalai, kurie yra užterštame vandenyje ir kuriems nėra nustatyta riba, iki kurios jie turėtų būti išvalomi, prieš išleidžiant į paviršinius vandenis.

## Įvadas

Patvarūs organiniai teršalai (POT) yra toksiškos cheminės medžiagos, kilusios iš žmogaus sukurtų šaltinių, susijusių su tam tikrų organinių cheminių medžiagų gamyba, naudojimu ir šalinimu [1]. Daugelis chemikalų buvo gaminami komerciškai kenkėjų ir ligų kontrolei, augalininkystei ir pramoniniam naudojimui. Kai kurie POT, pvz., pesticidai ir polichlorinti bifenilai, gaminami sąmoningai, o kiti, pavyzdžiui, dioksinai ir furanai, yra netyčiniai pramoninių procesų šalutiniai produktai arba susidaro deginant organines chemines medžiagas. Per pastaruosius šešis dešimtmečius netvarus chemikalų valdymas per jų gyvavimo ciklus sukėlė platų ir didžiulį aplinkos, biotos ir žmonių užteršimą POT ir kitomis patvariomis toksinėmis medžiagomis [1].

**Temos aktualumas** – didėjantis žmonių skaičiaus augimas ir besiplečiantys pramonės sektoriai sukelia grėsmę vandens telkinių kokybei dėl išleidžiamų patvarių, skirtingų klasių teršalų. Šiuo metu didžioji mokslinių tyrimų veikla nuotekų valymo srityje yra orientuota į novatoriškų technologijų, pasižyminčių didesniu efektyvumu ir pritaikomumu šalinant patvarius organinius teršalus, kūrimą. Didelis dėmesys sutelktas į  $\text{TiO}_2$  katalizatorius, kurie yra efektyvūs farmacijos produktų skaidymui vandens matricose.

**Tyrimo objektas** –  $\text{TiO}_2$  pagrindu veikiančios katalizatoriai, patvarių organinių teršalų skaidymas vandenyje.

**Darbo tikslas** – įvertinti fotokatalizatorių formavimo sąlygų įtaką jų fizikocheminėms savybėms, fotokatalitiniam patvarių organinių teršalų skaidymui vandenyje.

### Darbo uždaviniai:

1. atlikti mokslinės literatūros apžvalgą ir parengti eksperimentinių tyrimų planą;
2. skirtingomis sąlygomis zolių-gelių metodu susintetinti  $\text{TiO}_2$  pagrindu veikiančius fotokatalizatorius ir atlikti jų charakterizavimą;
3. ištirti skirtingomis sąlygomis paruoštų ant nerūdijančio plieno plokštelių suspenduotų katalizatorių efektyvumą;
4. įvertinti katalizatoriaus kalcinavimo temperatūros, koncentracijos ir sluoksnių skaičiaus įtaką POT skaidymui vandenyje;
5. parinkti optimalias  $\text{TiO}_2$  pagrindu veikiančio fotokatalizatoriaus paruošimo sąlygas.

## 1. Literatūros apžvalga

Pastaraisiais metais vis didesnis dėmesys skiriamas vandens teršalams ir jų pašalinimui, dėl teršalų neigiamo poveikio žmonių bei laukinių gyvūnų sveikatai. Įprasti vandens valymo metodai negali pašalinti mikroteršalų, kurie bioakumuliuojasi organizmuose, vandens maisto tinkle ir netgi žmonėse [2]. Norint išvengti poveikio žmonių ir gyvūnų sveikatai reikia patobulinti esamus vandens valymo įrenginius ir pasiekti didesnę išvalymo efektyvumą.

### 1.1. Teršalų atsiradimas vandenyje ir jų pašalinimas

Teršalus galima suskirstyti pagal šaltinius, iš kurių jie gaunami, pvz., vandens teršalus, dirvožemio teršalus, oro teršalus arba triukšmo teršalus (angl. *noise pollutants*). Visuomenei žinomų ir vandenyse randamų teršalų pavyzdžių yra daug ir įvairių. Sąraše yra nitratai, fosfatai, plovikliai, pesticidai ir kiti augalų purškalai, chlorinti tirpikliai, taip pat metalai (pvz., švinas, gyvsidabris, chromas, kadmis, arsenas), dažikliai, organinės medžiagos (benzenas, bisfenolis A ...), mineraliniai dariniai (ypač arseno ir cianidų) ir mikroorganizmų (pvz., bakterijų, virusų). Kiti yra mažiau žinomi, tačiau laikomi pavojingų medžiagų sąraše: lakieji organiniai junginiai (LOJ), policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (PAA), polichlorbifenilai (PCB), bromą turintys antipirenai, ftalatai ir daugelis kitų [3]. Šiuos teršalus sunku pašalinti iš nuotekų tradiciniais nuotekų valymo metodais.

Farmaciniai produktai įvairiais būdais patenka į nuotekas. Įvairūs veterinariniai vaistai į dirvožemį bei vandens telkinius patenka kartu su ūkiuose tvarkomomis gyvūnų atliekomis, o žmogaus vartojami vaistai patenka į paviršinius vandenis kartu su nuotekomis. Pasitaiko jog žmonės pasibaigusio galiojimo arba nenaudojamus vaistus išleidžia į unitazą, tokiu būdu dar labiau didinama tarša farmacinėmis medžiagomis. Nuotekų tvarkymo reglamente, nėra nurodoma mikroteršalų ribinė išleidimo koncentracija. Minima, jeigu išleidžiamose nuotekose yra lakiųjų organinių teršalų, nuotekos turi būti išleidžiamos žemesnės temperatūros nei nurodoma ribinėse vertėse [4].

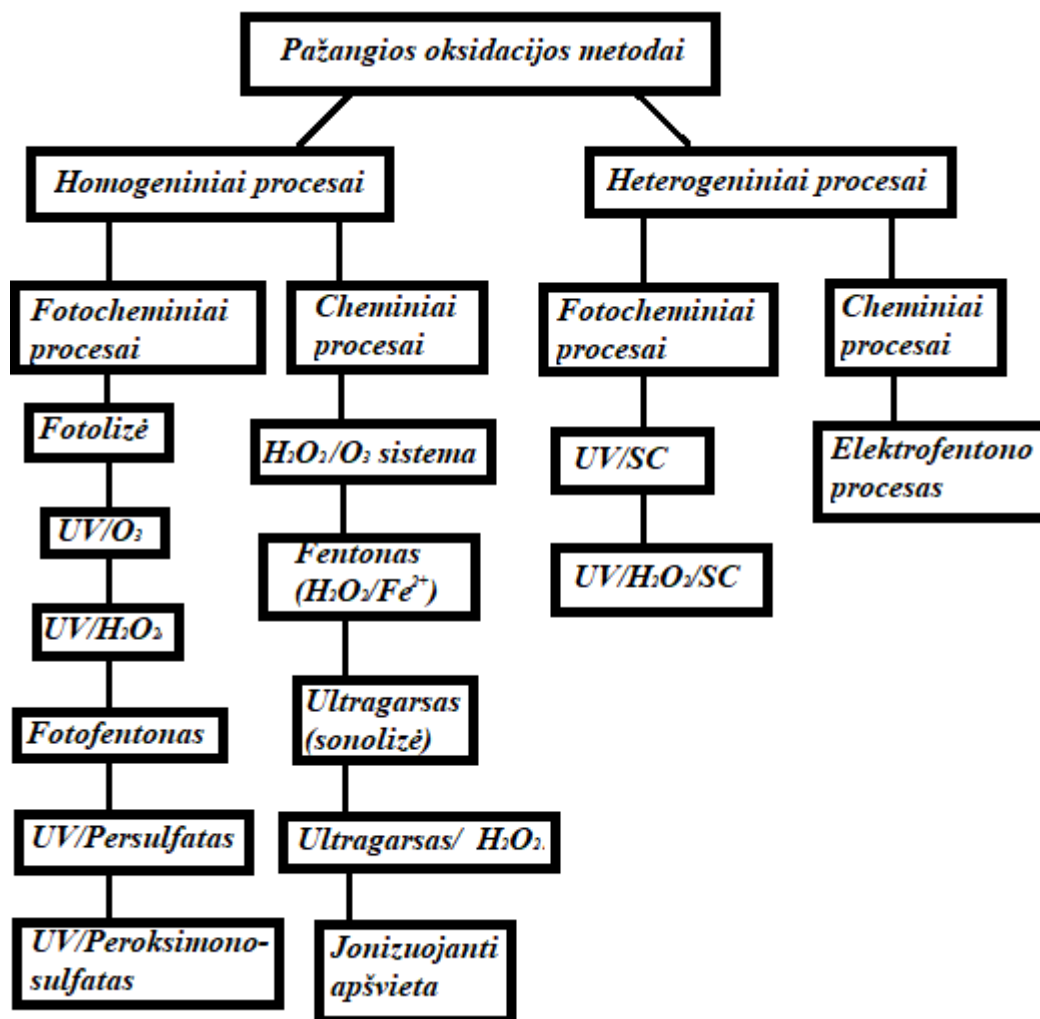
Nuotekų valymo įrenginiai, dažniausiai konstruojami taip, jog išvalytų nuotekas iki reikiamos koncentracijos, kuri yra apibrėžta nuotekų tvarkymo reglamente bei išleidžiant į vandens telkinius nepakenktų esamai florai ir faunai. Nuotekoms išvalyti naudojami biologiniai, mechaniniai bei cheminiai valymo įrenginiai. Valymo procesas skirstomas į paruošiamąjį, pirminį, antrinį ir jeigu reikia tretinį valymo metodus. Tradiciniai valymo metodai turi savų trūkumų. Vienas pagrindinių biologinių teršalų skaidymo trūkumų yra proceso ilgumas, taip pat pastebima kad naudojami mikroorganizmai gali būti jautrūs toksinėms medžiagoms ir dėl to gali prarasti savo efektyvumą. Cheminio teršalų skaidymo metu susidaro junginiai, kuriuos reikia papildomai apdoroti, prieš išleidžiant į vandenį, o terminio proceso metu susidaro antrinė tarša. Atsižvelgiant į didėjantį vandens suvartojimą pramonėje, žemės ūkyje, bei žmonių poreikius, reikia atnaujinti ir nuotekų valymo įrenginius. Pastaruoju metu vis didesnis dėmesys yra skiriamas pažangiajai oksidacijai, kurios metu pasiekiamas efektyvesnis teršalų išvalymas.

### 1.2. Pažangiosios oksidacijos metodai teršalų skaidymui

Pažangiosios oksidacijos metu teršalai yra suskaidomi naudojant  $\text{OH}\cdot$  radikalus, šie radikalai gali būti išgauti skirtingais metodais [5, 6]. Pažangiosios oksidacijos metodai (POM) naudojami vandens ir nuotekų valymui pateikti 1 paveiksle. Teršalų skaidymui POM yra skirstomi į homogeninius ir heterogeninius procesus. Abu procesai skaidomi į fizikocheminius ir cheminius procesus, kurie atitinkamai dar suskaidomi į smulkesnius valymo procesus. Pažangiosios oksidacijos metodai

naudojami tada, kai išvalytas vanduo bus naudojamas pakartotinai arba nuotekos yra stipriai užterštos patvariais ir/ar nuodingais organiniais teršalais.

Pirmame paveiksle puslaidininkės medžiagos, tokios kaip  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , bei kitos, pažymėtos SC. Seniausias, bet efektyvus  $\text{OH}\cdot$  gamybos metodas yra fentono procesas ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ). Nuo dvidešimto amžiaus pabaigos fotokatalizės procesui buvo skiriamas didelis dėmesys, atsižvelgiant į saulės šviesos naudojimą, pagrįstą aplinkos tvarumo koncepcijomis [5].



1 pav. Pažangiosios oksidacijos metodai [5]

Farmacijos likučiai kelia nuolatinę riziką ir gali kelti pavojų sveikatai ir aplinkai. Siekiant pašalinti šiuos atsirandančius teršalus, taikomi pažangūs oksidacijos procesai, tokie kaip *foto-Fenton*, sonolizė, elektrocheminė oksidacija, radiacija, ozonavimas ir kt. Šiuose procesuose naudojamas didelis hidroksilo radikalų reaktyvumas, palapsniui oksiduojant organinius junginius į nepavojingus produktus [6].

Pastaruoju metu didelis dėmesys skiriamas ozonavimui, UV spinduliuotei, vandenilio peroksido bei fotokatalitiniam skaidymui.

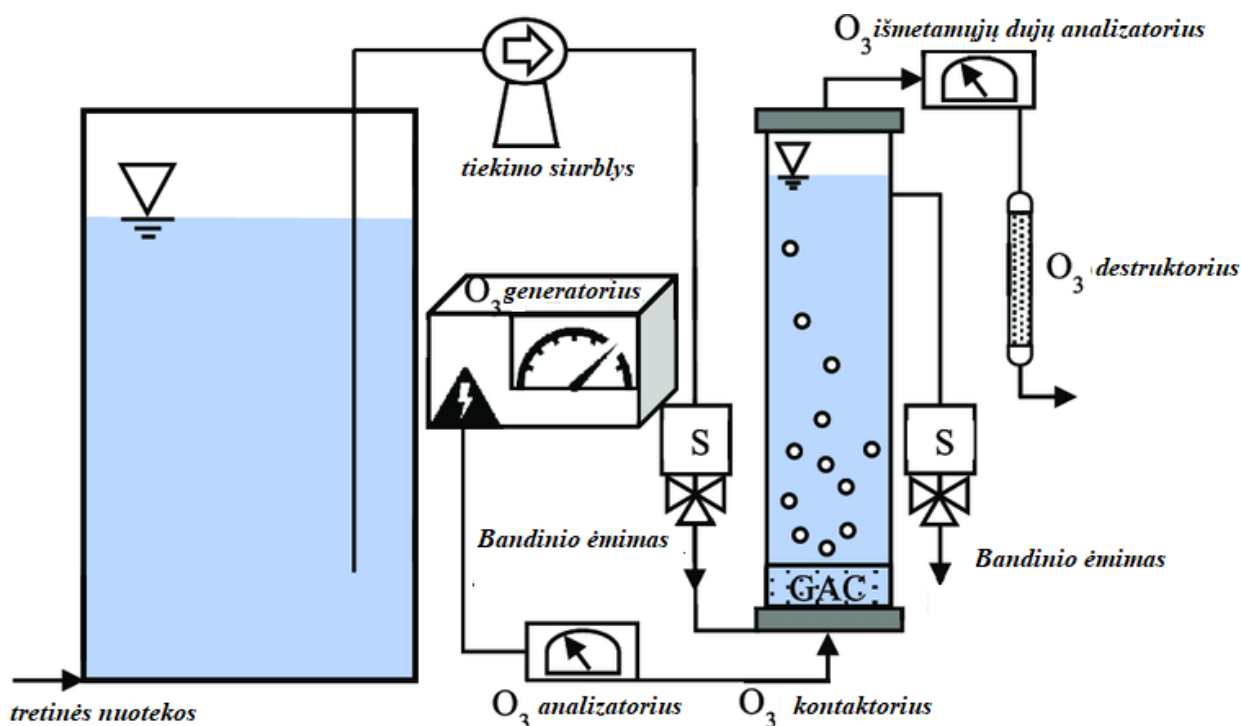
### 1.2.1. Ozonavimas

Ozonavimas plačiai naudojamas vandeniui valyti ir dezinfekuoti. Ozonas yra labai stiprus oksidatorius, jam skylant susidaro hidroksilo radikalai.

Oksidacijos sistemose naudojant ozoną įmanoma neorganinius komponentus „perkelti“ į aukštesnės oksidacijos pakopas, suskaidyti sunkiai biologiškai skaidomus organinius junginius, naikinti bakterijas, sunaikinti ypač kvapias, skonį sukeliančias ir dažančias medžiagas [7]. Ozonas stipriausias oksiduojantis reagentas gali veiksmingai skaidyti kelis fenolio junginius, pagrindinis jo pranašumas yra tai, jog oksiduoti produktai paprastai yra mažiau toksiški nei pirminiai junginiai [7].

#### 1.2.1.1. Ozonavimo procesas

Ozonavimo procesas susideda iš etapų, iš kurių pirmasis apima oro suslėgimą iš atmosferos ir šio oro tiekimą per vožtuvus į kamerą su granulėmis. Vožtuvai jungiasi pirmyn ir atgal, kad pakeistų slėgį kameroje nuo kintančių vakuumo ir slėgio ciklų. Oras suyra išskirdamas azotą ir deguonį, azotui susiliejus su granulėmis, paliekant laisvą  $O_2$ , kuris patenka į deguonies baką ir laikomas ten, kol prireiks. Laisvasis  $O_2$  pereina į ozono generatorių, kur elektros srovė naudojama  $O_2$  įkrauti, kad ozono molekulės būtų įkrautos elektra ir susiformuotų  $O_3$ . Tada  $O_3$  patenka į nuotekas, kur jos smarkiai dezinfekuoja vandenį ir jose išsisklaido. Nuotekos toliau apdorojamos tradiciškai, pvz., filtruojamos ir chlorinamos, o ozono perteklius perdirbamas į įtekantį vandenį, kur jis prisijungia prie vandens sistemos [7].



2 pav. Ozonavimo sistemos proceso schema [8]

Cheminiai oksidacijos procesai, ozonavimas ir ozonas su vandenilio peroksidu ( $O_3/H_2O_2$ ) ir ozonas su UV šviesa ( $O_3/UV$ ) deriniais buvo taikomi farmacijos produktams vandenyje kaip vienas oksidacijos metodas arba išankstinės oksidacijos ir (arba) dezinfekcijos etapas prieš kitus apdorojimo būdus. Įvairūs parametrai, tokie kaip pH, ozono dozė ir temperatūra, paveikė farmacijos produktų konversiją ir mineralizaciją naudojant šiuos valymo būdus [6].

Daugelyje tyrimų buvo pranešta apie mažą mineralizaciją, nepaisant didelio ištirtų veikliųjų farmacinių ingredientų pašalinimo efektyvumo dėl patvarių šalutinių produktų, susidariusių ozonuojuojant. Ši išvada pabrėžia būtinybę įvertinti toksiškumą prieš ir po apdorojimo ozonuojuojant. Pranešta, kad mažomis ozono dozėmis siekiama visiškai sumažinti tikslines veiklias farmacines medžiagas, tačiau nevisiškai mineralizuojant. Moksliniai tyrimai rodo, kad ozonavus, per 7 minutes buvo visiškai suardytas priešuždegiminis vaistas indometacinas, naudojant 4 skirtingas ozono dozes (2–35 mg / l), o didžiausia ozono doze pašalinta tik 50% BOA (35 mg / l) per 30 min. Du tyrimai, kuriuos atliko mokslininkai, parodė, kad buvo pasiektas didelis veikliųjų farmacinių medžiagų, propranololio ir tetraciklino, pašalinimas. Tačiau BOA arba ChDS (35% po 90 minučių) rodė stabilų tarpinių medžiagų susidarymą arba tetraciklino atveju - pagrindinės veikliosios farmacinės medžiagos atsparumą ozonavimui. Tam buvo siūloma pridėti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ir apšvitinti, kad padidėtų mineralizacijos laipsnis. Toksiškumo vertinimai parodė, kad ozonuoto arba ozonu apdoroto tirpalo toksiškumą galima pašalinti, nepaisant visiškos mineralizacijos [6].

### 1.2.1.2. Ozonavimo privalumai ir trūkumai

Ozonavimo metodas pasižymi daugybe teigiamų savybių, toliau išvardinti pagrindiniai privalumai:

- O<sub>3</sub> labai efektyviai naikina bakterijas, virusus ir pirmuonis, ir visada susidaro vietoje. Tam nereikia gabenti ar laikyti pavojingų medžiagų [9];
- dezinfekuodamas oksiduoja neorganines ir organines priemaišas, tokias kaip geležis ir manganas. Tai taip pat oksiduoja sulfidus, kurie gali padėti filtruoti [9];
- kadangi tai yra 50 procentų stipresnis oksidatorius nei chloras, neorganiniams / organiniams junginiams pašalinti reikia žymiai trumpesnio kontakto laiko nei įprastais metodais [9];
- ozonas gamina mažiau šalutinių dezinfekcijos produktų, nei dezinfekuojant chloru (tačiau gali susidaryti bromatas). Šioje dezinfekcijoje išvalytose nuotekose nėra chloro ar chloruotų šalutinių dezinfekavimo produktų, todėl dechlorinimas nereikalingas [9];
- ozonavimas yra vertinamas kaip draugiškas aplinkai metodas, nes jo metu nesiformuoja dumblas, pašalinama nuotekų spalva bei suskaidomi teršalai vienu etapu, likutinis ozonas virsta deguonimi.

Ozonavimas kaip ir kiti valymo metodai turi ir savų trūkumų.

Trūkumai:

- dėl toksiškumo šią cheminę medžiagą reikia nuolat stebėti [9];
- ozono sistemoje ozono koncentracija yra didesnė už mirtiną, todėl šių dujų išsiskyrimas būtų labai pavojingas. Būtinai ozono detektoriai ir kiti saugos veiksmai. Su tuo susijęs trūkumas yra būtinybė užtikrinti, kad būtų laikomasi statybinių taisyklių ir priešgaisrinių taisyklių, susijusių su skysčio, labai gryno deguonies laikymu. Nors vandenyje yra bromo, tačiau jo susidaro mažiau nei chloro pagrindu pagamintų dezinfekavimo priemonių, bet tai lygiai taip pat pavojinga [9];

- ozono pusinės eliminacijos laikas ore ir vandenyje yra 20 minučių, todėl po šio laiko vandenyje nelieka jokių ligų sukėlėjų, todėl reikia pridėti dar vieną dezinfekavimo priemonę [9];
- ozonavimas taip pat yra brangiausia technologija, sistemos turi būti labai automatizuotos ir patikimos, o tai kainuoja [9];
- trumpas ozono panaudojimo laikas daro šį metodą brangiu, o jo didelė energijos paklausa nustatyta kaip galimas realių programų trūkumas [6].

### 1.2.2. UV spinduliuotė

Kitas svarbus pažangiosios oksidacijos metodas yra skaidymas ultravioletiniais spinduliais. UV skirstoma į tris pogrupius pagal siekiamą bangos ilgį.

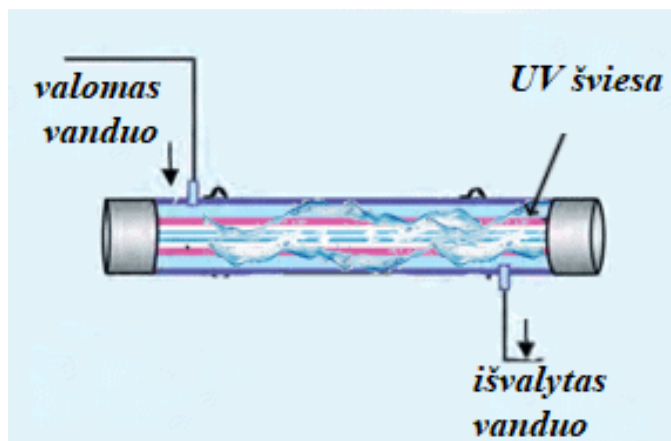
UV-A: nuo 320 nm iki 400 nm. UV-A lempų pritaikymas yra klijuoms, dangoms, dažams, lakams, dekoratyvinėms glazūroms kietinti, šios lempos taip pat gali būti naudojamos įdegiui bei apšvietimui, kaip UV LED juostelė [10].

UV-B: nuo 290 nm iki 320 nm. UV-B spinduliuotė yra žinoma dėl kenksmingo poveikio žmogaus odai ir sąsajų su odos vėžiu, tačiau kiekviena UV juosta kelia skirtingą riziką žmonėms [10].

UV-C: nuo 200 nm iki 280 nm. Šiuos bangos ilgius visiškai sugeria mūsų atmosfera, o natūrali UV-C spinduliuotė nepasiekia žemės paviršiaus, tačiau šie bangos ilgiai žmogui pasiekiami iš dirbtinių šaltinių, tokių kaip UV-C šviesos diodai arba gyvsidabrio lempos. UV-C LED priemonės naudojamos vandeniui dezinfekuoti, oro sterilizatoriuose, orui valyti, pramoninėms nuotekoms valyti ir paviršiui dezinfekuoti. Dažniausiai naudojamos aktyviam vandeniui ar orui, o ne statiniam vandeniui ar orui valyti [10, 11].

#### 1.2.2.1. UV dezinfekavimo sistema vandens valymui

UV dezinfekavimo sistema yra nepaprastai efektyvus būdas kovoti su mikrobu užteršimu vandenyje. Tačiau norint veiksmingai dezinfekuoti vandenį, mikrobus reikia tinkamai apšviesti UV-C spinduliais. UV apdorojimas vandeniui yra pripažintas saugesniu ir ekonomiškiau būdu dezinfekuoti vandenį, nei tradiciniai vandens dezinfekavimo metodai [11].



3 pav. Vandens valymas UV šviesa [11]

UV dezinfekcija yra naudinga beveik visose vietose, kur reikalingas be mikrobu, saugus ir grynas vanduo; ir kur yra tikimybė, kad vanduo bus užterštas dar nepasiekus galutinio naudojimo taško. Valymas UV šviesa pateiktas 3 paveiksle [11]. Ultravioletinė dezinfekavimo sistema nėra tiesiog lempa vamzdžio viduje. UV reaktorius turi būti suprojektuotas taip, kad visi mikrobai veiktų pakankamai UV spindulių (tinkama dozė). Remiantis hidraulinėmis vandens savybėmis; reaktorius turi būti optimizuotas, kad srautas būtų nukreiptas tokiu būdu, kad maksimaliai padidėtų buvimo laikas ir padidėtų turbulencija. Taikant UV vandens dezinfekavimo technologiją, UV šviesa dezinfekuoja prasiskverbdamą į mikroorganizmus ir sunaikindama jų DNR. DNR atlieka svarbų vaidmenį organizmų funkcijose, todėl dezinfekcijos metu yra sunaikinamas DNR, o tai neleidžia organizmui būti aktyviam ir daugintis. Nė viena bakterija, virusas, pelėsis ar jų sporos negali išgyventi veikiami tinkamos UV šviesos dozės [11, 12, 13].

### 1.2.2.2. UV spinduliuotės privalumai ir trūkumai

UV šviesa pasižymi daugybe privalumų:

- natūrali – UV šviesa yra gamtos apšvietimo būdas [10, 11];
- ekologiška - UV dezinfekcijos metu nesusidaro toksiškų šalutinių produktų [11];
- veiksminga - visi žinomi mikroorganizmai yra jautrūs UV spinduliams [11, 12, 14];
- ekonomiška - mažiausios eksploataavimo išlaidos tarp dezinfekavimo sistemų [11, 13];
- saugi ir be chemikalų - nereikia pridėti cheminių medžiagų, todėl nėra perdozavimo pavojaus [11, 12];
- greita - tai greitas valymas kontakte [11];
- lengva valdyti - gerai suprojektuotose sistemose yra daug pažangių funkcijų, tokių kaip SSD (skaičiuojamoji skysčių dinamika), didelio efektyvumo elektroniniai balastai ir ypač tikslūs UV intensyvumo monitoriai, kurie daro juos labai efektyvius ir todėl lengvai valdomus [11].

Lyginant UV šviesos su kitais dezinfekavimo metodais kainą bei įrangos veikimą ir priežiūrą pastebimas efektyvus ir teigiamas poveikis, susisteminti duomenys pateikti 1 lentelėje.

**1 lentelė.** UV dezinfekavimo sistemos, chlorinimo ir ozonavimo palyginimas [11, 13]

	<b>UV šviesa</b>	<b>Chlorinimas</b>	<b>Ozonavimas</b>
Kaina	Maža	Mažesnė	Didžiausia
Eksploataavimo išlaidos	Mažiausia	Maža	Didžiausia
Montavimo paprastumas	Lengvas	Paprastas	Sudėtingas
Įrangos priežiūra	Lengvas	Paprastas	Sudėtingas
Reikalingas kontakto laikas	<10 sekundžių	20 - 30 minučių	10- 20 minučių

Pastebimi UV šviesos, kaip ir kitų valymo sistemų trūkumai. Atliekant tyrimą ligoninėse, norint išvalyti nuotekas pastebėtas UV šviesos trūkumas – nepakankamas įsiskverbimo gylis ir rizika profesinei sveikatai [13]. UV-C šviesa veikia tik ant regėjimo lauko paviršių. Jei yra objektų, kurie neleidžia šviesai tiesiogiai patekti į paviršių, paviršius nebus pakankamai dezinfekuojamas [15].

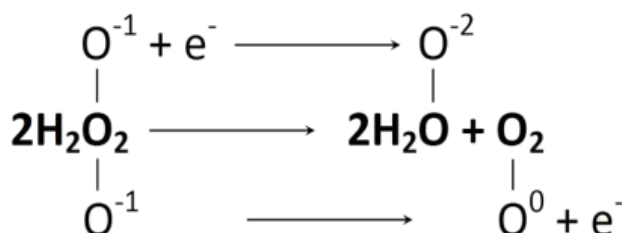
Atstumas taip pat turi įtakos UV-C šviesos efektyvumui. UV-C šviesos stipris mažėja tolstant nuo šviesos šaltinio. UV-C šviesos galia yra atvirkščiai proporcinga atstumo kvadratui. Tai yra, kai jis yra 2 kartus nutolęs nuo UV-C šviesos, jo galia sumažės iki 1/4. UV-C šviesos dezinfekavimo poveikį taip pat riboja jos stiprumas [14,15].

### 1.2.3. Skaidymas vandenilio peroksidu

Vandenilio peroksidas yra cheminė medžiaga, naudojama oksidacijos reakcijose, įvairių neorganinių ir organinių teršalų apdorojime, balinimo procesuose celiuliozės, popieriaus ir tekstilės pramonėje bei įvairioms dezinfekcijos reikmėms. Tai monopropelentas, kuris išgrynintas savaime skyla aukštoje temperatūroje arba kai yra katalizatorius. Vandenilio peroksidas yra skaidomas, gaunant tik deguonį ir vandenį (neproporcingai), yra vienas iš švaresniųjų, universaliausių galimų chemikalų. Katalizinis vandenilio peroksido skaidymas leidžia naudoti įvairius katalizatorius, kurie padidins skaidymo greitį [16].

Naujų nuotekų valymo technologijų kūrimas ilgą laiką atkreipė dėmesį į akademines ir pramonines bendruomenes ne tik aplinkosaugos, bet ir vandens šaltinių perdirbimo klausimais. Mokslinis tyrimas parodo, kad hidrokarbonatu aktyvuotas  $H_2O_2$  gali būti naudojamas kaip naujas oksidatorių šaltinis skaidant teršalus [17, 18]. Naudojant palaikomą kobalto katalizatorių, hidrokarbonatu suaktyvintas  $H_2O_2$  gali efektyviai skaidyti įvairius dažus ir fenolį aplinkos temperatūroje. Įvairūs valikliai, įskaitant askorbo rūgštį, t-butanolį, natrio azidą, benzochinoną ir tironą, eksperimento metu buvo naudojami kaip teršalai ir stebimas išvalymo efektyvumas, pastebėta jog vandenilio peroksidas efektyviai skaido teršalus [17].

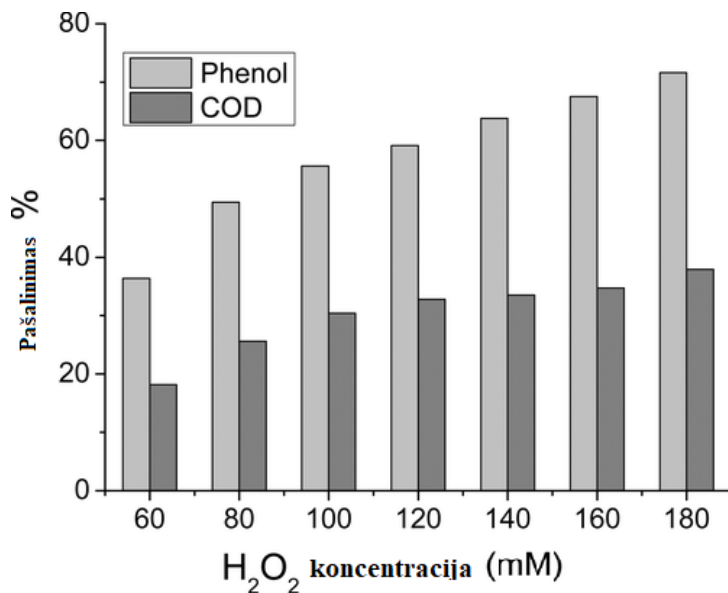
Vandenilio peroksidas yra labai unikali medžiaga dėl savo molekulinės struktūros. Jį sudaro deguonies atomai oksidacijos būsenoje -1, skirtingai nei daugelyje medžiagų, kur deguonis vyksta oksidacijos būsenoje 0 arba -2. Tai reiškia, kad ši medžiaga gali būti naudojama ir kaip oksiduojanti, ir kaip reduktorius, atsižvelgiant į jos tirpalo pH. Dėl šių savybių vandenilio peroksido dalelės gali suirti reaguojant neproporcingai, kaip parodyta 4 pav [16].



4 pav. Vandenilio peroksido disproporcijos reakcija [16]

Vandenilio peroksidas yra gana stabili medžiaga esant žemam ir vidutiniam pH. Nors hidroksilo anijonai patys negali sukelti reakcijos, padidėjus šarmingumui reakcijos aplinkoje iki tam tikros vertės, reakcijos greitis gali padidėti. Deja, pH įtaka reakcijos greičiui labai priklauso nuo tirpalo grynumo. Pavyzdžiui, mažai gryname tirpale pH gali jo visiškai neveikti. Tačiau  $H_2O_2$  lengvai suyra, kai jį veikia priemaišos ar katalizatoriai, pavyzdžiui, metaliniai paviršiai ar mielės. Kiti veiksniai, turintys įtakos reakcijos greičiui, yra temperatūra, slėgis, tirpalo koncentracija, katalizatoriaus aktyviojo katalizinio paviršiaus tipas, aktyvumas ir plotas, tiesioginių saulės spindulių poveikis ir inhibitorių buvimas [16].

Fenolio skaidymas esant skirtingoms  $H_2O_2$  koncentracijoms pateiktos 5 paveiksle. Sąlygos: 1,2 mM fenolio, 25 mM  $NaHCO_3$ , 60 mM  $H_2O_2$ , 0,0050 g diatomitu paremtu kobalto ir 25 °C. Čia bikarbonatu suaktyvintas  $H_2O_2$  su kobalto katalizatoriumi taip pat rodo didelį jo skilimo aktyvumą. Padidinus oksidanto dozę, konversiją galima linijiškai pagerinti, taip pat pagerintas fenolio cheminio deguonies poreikio (ChDS) pašalinimą [17].



**5 pav.** Fenolio skaidymas esant skirtingoms vandenilio peroksido koncentracijoms [17]

Teršalų skaidymui vandenilio peroksidas gali būti naudojamas su kitais pažangios oksidacijos metodais, tokiais kaip  $TiO_2$ . Prijungiant katalitinį skaidymą pasiekiamas didesnis išvalymo efektyvumas.

Atliekant kitą mokslinį eksperimentą, buvo naudotas naproksenas (NPX), vienas iš tipišku nesteroidinių priešuždegiminių vaistų ingredientų, skaldomas plazma skystame procese. Stipriai oksiduotos rūšys, susidariusios skystame plazmos lauke, tokios kaip OH radikalai, buvo patvirtintos optinės emisijos spektroskopija. Padidinus maitinimo šaltinio veikimo parametrus (impulso plotį, dažnį ir pritaikytą įtampą), buvo skatinamas plazmos lauko ir OH radikalų susidarymas, tai paveikė naprokseno irimo greitį. Nors naprokseno skilimo reakcijos greitis buvo pagerintas iki 18–30%, į skystą plazmą pridėdant  $TiO_2$  fotokatalizatoriaus miltelių ir  $H_2O_2$ , tačiau optimalus priedo kiekis turėtų būti nustatomas atsižvelgiant į plazmos susidarymą ir pašalinimo efektyvumą. Naproksenas buvo mineralizuotas į  $CO_2$  ir  $H_2O$  per penkis tarpinius produktus, daugiausia dekarboksilinimo, demetilinimo, hidroksilinimo ir dehidracijos reakcijomis per hidroksilo radikalus [19].

### 1.2.3.1. Vandenilio peroksido privalumai ir trūkumai skaidymo procese

Pagrindiniai metodo privalumai:

- valant teršalus vandenilio peroksidu ir UV šviesa, efektyviai pašalinami vaistai, kurie randami paviršiniame vandenyje [20];
- lengvai suyra, ypač veikiant priemaišoms [16];
- vandenilio peroksidas žymimas kaip saugus bei lengvai naudojamas cheminis reagentas [20];
- vandenilio peroksidas yra gana stabili medžiaga esant žemam ir vidutiniam pH [16];

- reakcija gali vykti skysčių arba garų fazėje [16];
- kiti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> panaudojimo būdai yra organinių ir neorganinių peroksidų, raketų kuro, plastifikatorių, vyno distiliavimo neutralizuojančių medžiagų, balinimo ir oksidatorių maisto produktuose šaltinis, chloro pakaitalas vandenyje ir nuotekų valyme, naudojamas kaip krakmolo ir celiuliozės darinių klampumo kontrolė [16].

Pagrindiniai H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> trūkumai:

- didelės gamybos sąnaudos [16];
- didelė organinių teršalų koncentracija slopina valymo procesą [20];
- esant mažai koncentracijai, chemiškai nestabilus, tam reikalingi papildomi stabilizatoriai [16];
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> neturi gerų oksidacinių savybių ir turi būti derinamas su kitomis medžiagomis ar katalizatoriais, kad taptų efektyvesnis [16, 20].

#### 1.2.4. Fotokatalitinis skaidymas

Pastaraisiais metais puslaidininkinis fotokatalizinis procesas parodė didelį potencialą kaip pigių, aplinkai nekenksmingų ir tvarių valymo technologijų derinimo su „nulinės“ atliekų schemas principu vandens/nuotekų pramonėje [21]. Įrodyta šios pažangios oksidacijos technologijos galimybė pašalinti patvarius organinius junginius ir mikroorganizmus vandenyje. Skaidymo metu naudojami puslaidininkiai katalizatoriai tokie kaip TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, GaP ir ZnS [21]. Heterogeninė fotokatalizė pasižymi dideliu efektyvumu skaidant sunkiai skaidomus, stabilius organinius teršalus iki tarpinių, lengviau skaidomų, produktų ir galiausiai juos suskaidant iki mineralinių CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O.

Fotokataliziniai bandymai parodo, kad mėginiuose metalinis cinkas tam tikru mastu pagerina ZnO oksido fotokatalizinį efektyvumą [22]. ZnO pagrindu pagamintos fotokatalizatoriaus plėvelės buvo nusodintos naudojant magnetroninį purškimą su fizinės garų fazės sudėties kontrolė vietoje [22].

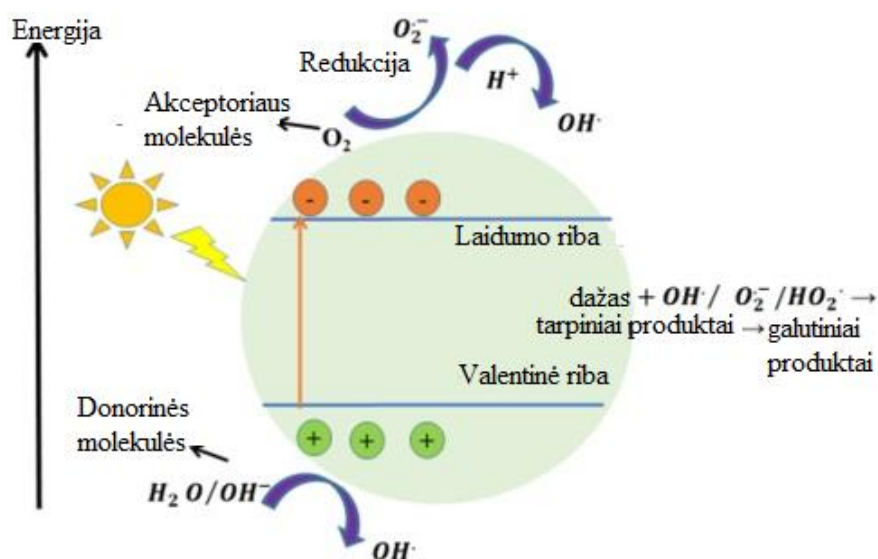
Nanodalelių fotokatalizė išryškėja kaip labai perspektyvi transformacinė technologija, galinti pastebimai selektyvumą nitrata redukuoti į nepavojingą azotą. Fotokatalizė yra šviesos valdomas procesas, kuris suteikia fotonams katalizatorių, skatinantį reakcijas jo paviršiuje. Pirmą kartą apie puslaidininkių medžiagų fotokatalizinę elgseną pranešta 1972 m, kur aprašomas TiO<sub>2</sub> foto- srovės atsakas po UV spinduliuotės. Nuo tos pradinės ataskaitos daugelis tyrinėtojų tyrė fotokatalizinių vandens valymo technologijų niuansus, daug pastangų skirdami foto- oksidacijos procesams įvertinti [23].

Fotonai, kurių energija lygi arba didesnė už juostos tarpą, sužadins elektronus nuo valentinės ribos iki laidumo ribos, o elektronų-skylių poros (e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup>) sukuriamos pagal reakciją:



Skylės (h<sup>+</sup>), susidariusios valentinėje juostoje, reaguos su elektronų donorais (H<sub>2</sub>O) ir hidroksilo jonais (OH<sup>-</sup>), kad susidarytų hidroksilo radikalas. Kita vertus, laidumo juostoje elektronai sureaguos su elektronų akceptoriumi, t. y. deguonies molekulėmis, ir susidarys reaktyvūs superoksido radikalų anijonai. Reakcijos metu ir toliau susidarys hidroperoksilo radikalas ir vandenilio peroksidas (o pabaigoje susidarys hidroksilo radikalai) [24]. Susidarę radikalai „užpuls“ dažus, dėl kurių susidarys

aromatiniai tarpiniai produktai, o po to mineralizuos dažus į galutinį produktą taip kaip vaizduojama 6 paveiksle.



6 pav. Fotokatalitinio proceso schematinis vaizdavimas [24]

#### 1.2.4.1. Fotokatalitinio skaidymo privalumai ir trūkumai

Skaidymo privalumai:

- veikia aplinkos temperatūroje ir nereikalauja papildomo slėgio [21];
- visiškas teršalų ir tarpinių produktų suoksidavimas iki mineralinių medžiagų, nesukeliant antrinės taršos [21];
- nedidelės eksploatacinės išlaidos [21].

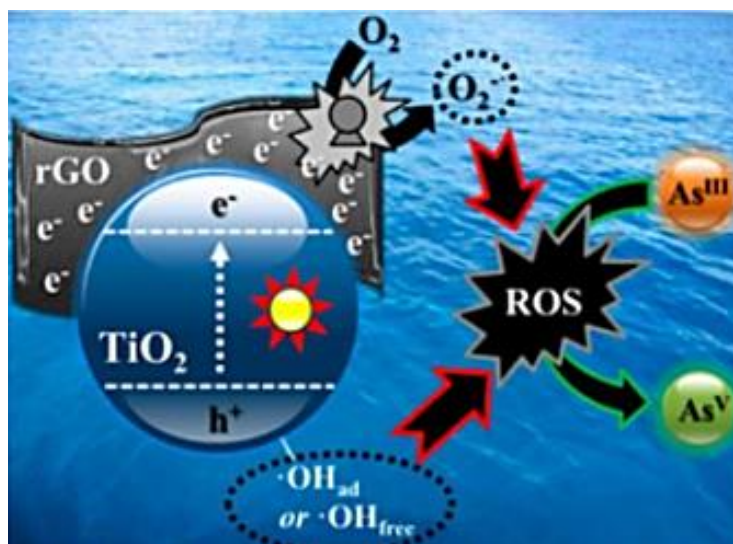
Pagrindiniai metodo trūkumai:

- sudėtingas katalizatoriaus pašalinimas po valymo proceso [21];
- dėl mažų katalizatoriaus dalelių, dydžio, didelio paviršiaus ploto bei paviršiaus energijos, katalizatorius yra linkęs sulipti, o tai lemia trumpesnį katalizatoriaus tarnavimo laiką [21];
- sunku nustatyti optimalias veikimo sąlygas, dėl nežinomų fotokatalizės reaktoriaus parametrų ir tarpusavio sąveikų [21].

### 1.3. Patvarių organinių teršalų skaidymas naudojant $TiO_2$ katalizatorių

Pastaraisiais metais fotokatalitinio skilimo technologija sėkmingai taikoma teršalų skaidymui vandenyje ir nuotekose. Esant šviesai ir katalizatoriui, teršalai gali palaipsniui oksiduotis į mažos molekulinės masės tarpinius produktus ir galiausiai virsti  $CO_2$ ,  $H_2O$  ir anijonais, tokiais kaip  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  ir  $Cl^-$  [25, 26]. Dėl fotokatalizės aktyvumo, kainos, cheminio bei biologinio stabilumo  $TiO_2$  iki šiol yra labiausiai ištirtas ir išskirtinis katalizatorius. Katalizatoriaus efektyvumas valant vandenį priklauso nuo vandens pH, deguonies kiekio vandenyje užteršimo intensyvumo ir masto [26].

Didelio  $\text{TiO}_2$  juostos tarpo energijai (3,2 eV) reikalingas ultravioletinis sužadėjimas, kad sukeltų dalelių krūvio atskyrimą [25]. Kaip parodyta 7 paveiksle apšvitinus UV spinduliais,  $\text{TiO}_2$  sukurs reaktyvias deguonies rūšis (ROS), kurios per labai trumpą reakcijos laiką gali visiškai suardyti teršalus. Be to,  $\text{TiO}_2$  rodo mažą selektyvumą ir todėl yra tinkamas skaidyti visų rūšių teršalus, tokius kaip chloruotus organinius junginius, policiklinius aromatinius angliavandenilius, dažiklius, fenolius, pesticidus, arseną, cianidą ir sunkiuosius metalus [25, 26]. Hidroksilo radikalai, susidarantys švitinant UV spinduliais ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ), leidžia  $\text{TiO}_2$  paveikti įvairių ląstelių funkciją ir struktūrą ir sunaikinti daugybę mikroorganizmų, tokių kaip gram neigiamas ir gram teigiamas bakterijas, taip pat grybus, dumblius, pirmuonis ir virusus[25].



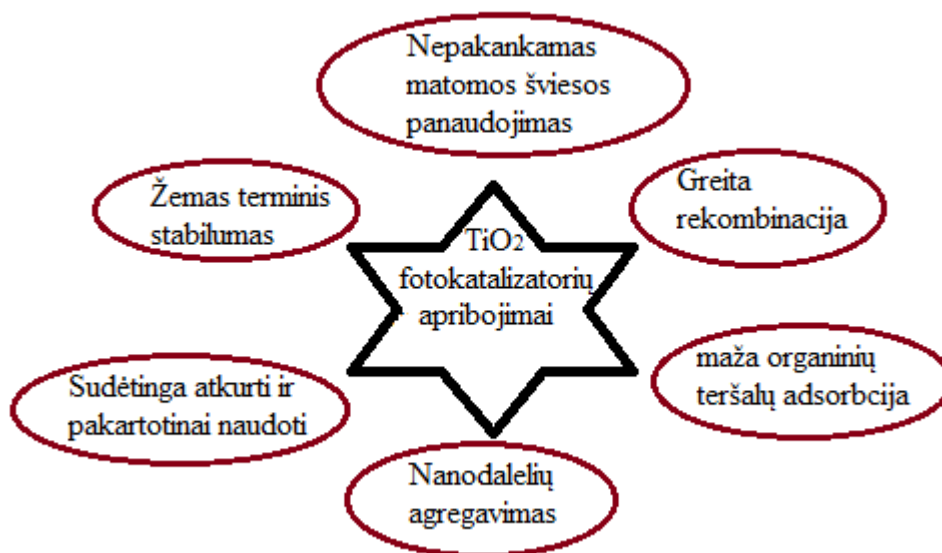
7 pav.  $\text{TiO}_2$  fotokatalizės procesas [25]

Vieno tyrimo metu nustatyta, kad ant anglies nanovamzdelių ( $\text{TiO}_2/\text{Co} @ \text{NCT}$ ) užfiksuoti  $\text{TiO}_2$  nanotaškėliai yra veiksmingi pašalinant PAH ir pasiekia 98,48% pašalinimą per 15 minučių. Dar kitame tyrime naudojant kristalines  $\text{TiO}_2$  sintetintas nanodaleles paaiškėjo, kad fotokatalizė buvo labai sėkminga pašalinant PAA ir pasiekia maždaug 95% efektyvumą per 120 minučių. Be to, nustatyta, kad PAA pašalinimas padidėja, kai į  $\text{TiO}_2$  dedama tauriųjų metalų, daugiausia dėl padidėjusios hidroksilo radikalų gamybos. Stroncio (Sr) pridėjimas ant  $\text{TiO}_2$  nanodalelių efektyviai padidino nanodalelių pašalinimo efektyvumą 40%, o PAA beveik 100% pašalintas iš vandens tirpalų.  $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{SrCO}_3$  nanokompozitai, legiruoti grafeno oksidu su  $\text{TiO}_2$ , pasižymėjo stipriu fotokataliziniu aktyvumu fenantreno skaidymui. Šis skilimas buvo susijęs su hibridizacija tarp  $\text{TiO}_2$  susiejimo su  $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{SrCO}_3$  ir elektronų perdavimo grafeno oksido lakštuose. Šie rezultatai parodė beveik 100% PAA pašalinimą esant 50 mg/l fotokatalizatoriui per 1 valandą kontakto [27].

Grafeno oksido lakštuose sintetinto  $\text{TiO}_2$  fotokatalizė taip pat parodė fotokatalizės efektyvumo padidėjimą esant didesnėms PAA koncentracijoms. Darbas, kurį tyrinėjo Bai ir kt. nurodė, kad beveik 80% vandenyje esančių PAA pašalinta paruoštomis nanomedžiagomis per 2 valandas nuo sąlyčio esant 2  $\mu\text{g}/\text{ml}$  PAA koncentracijai, sąveikaujant aplinkos sąlygomis. Pašalinimo mechanizmas buvo siejamas su  $\pi - \pi$  sąveika tarp PAA molekulių ir aromatinės nanomedžiagos srities. Tyrimo rezultatai rodo, kad šią nanomedžiagą galima laikyti galimu kandidatu PAA pašalinti iš vandeninių tirpalų. Šiame kontekste tyrimas, kurį atliko Shabanas ir kt. pranešė, kad anglies modifikuotų titano oksido nanodalelių ( $\text{CM-n-TiO}_2$ ) fotokatalizinis efektyvumas yra labai didelis (93%), kai jos naudojamos užterštame PCB vandenyje. Šio tyrimo fotodegradacijos rezultatai atskleidė, kad 0,5 g/l

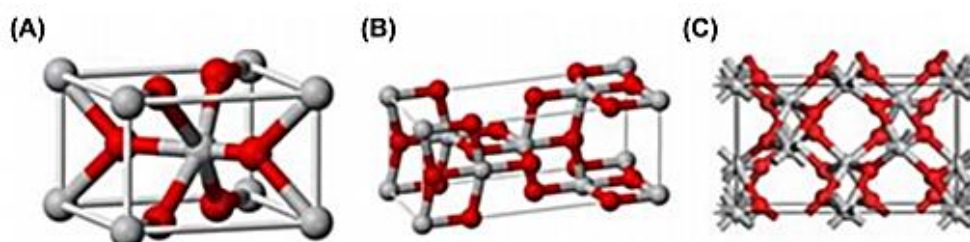
nanomedžiagos dozės vertės pakanka pašalinti didelę PCB koncentraciją esant aplinkos sąlygoms, sąveikaujant 24 valandas rūgštinėje (pH 5) terpėje [27].

Plačiam katalizatoriaus naudojimui reikia įveikti ir keletą apribojimų (8 pav.). Pagrindinis  $\text{TiO}_2$  trūkumas yra prastas jo gebėjimas absorbuoti saulės spinduliavimą. Jo platus juostos tarpas (3,2 eV) riboja matomos šviesos kaip šviesos šaltinio naudojimą [25, 28]. Greita fotogeneruotų krūvininkų rekombinacija taip pat yra  $\text{TiO}_2$  apribojimas fotokatalizėje, o tai sumažina visos reakcijos kiekybinį efektyvumą. Kadangi fotokatalizatorių degradacija vyksta fotokatalizatorių paviršiuje, adsorbicija yra būtina gero veikimo sąlyga. Tačiau  $\text{TiO}_2$  adsorbicijos pajėgumas yra palyginti mažas, todėl fotokatalizės skilimo greitis yra lėtas. Sumažinus  $\text{TiO}_2$  dalelių dydį nanometrinėmis skalėmis, galima padidinti paviršiaus plotą; tačiau agregacija gali pasirodyti kaip problema, trukdanti šviesos patekimui į aktyvų centrą, taip sumažinant katalizinį aktyvumą [26, 28]. Be to, nanostruktūruoto  $\text{TiO}_2$  atskyrimas, atkūrimas ir pakartotinis naudojimas gali būti pagrindinė kliūtis jį praktiškai pritaikyti. Kitas  $\text{TiO}_2$  apribojimas yra prastas jo efektyviausios anatazo fazės šiluminis stabilumas. Anatazas yra labai aktyvus polimorfai ir paprastai yra mažiau stabilus ir virsta rutilo faze aukštesnėje temperatūroje (aukštesnėje nei  $\sim 700^\circ\text{C}$ ) [28].



8 pav.  $\text{TiO}_2$  katalizatoriaus apribojimai [28]

Titano dioksidas gali būti aptinkamas trijose skirtingose mineralinėse fazėse, tokiose kaip rutilas, anatazas ir brukitas [29]. Rutilo ir anatazo fazės naudojamos pramoninėje keraminių medžiagų, pigmentų ir katalizatorių gamyboje, tuo tarpu brukitą yra sunku apdoroti ir išgauti netgi laboratorinėmis sąlygomis [30].



9 pav. kristalinės fazės: A - rutilas, B - anatazas, C - brukitas [30]

Pagrindiniai titaninių polimorfų statybiniai vienetai yra šeši deguonies atomai, supantys titano atomus iškraipytoje  $\text{TiO}_2$  oktaedrinėje konfigūracijoje. Kritinė struktūra gali skirtis pagal jos grandinės aštaedrinius iškraipymus ir surinkimo modelius (9 pav.). Rutile kaimyninės  $\text{TiO}_2$  ląstelės dalijasi kampais, kurie sukrauti ilgąja ašimi pakaitomis 90 laipsnių kampu [30]. Anatazas susideda iš labai iškreipto krašto, turinčio  $\text{TiO}_6$  oktaedrą. Esant aukštai temperatūrai, anatazo fazės, kurios yra mažiau stabilios termodinamiškai nei rutilo, virsta stabilesnėmis fazėmis. Anatazas taip pat yra labiausiai fotoaktyvi iš titanijos fazių. Išsamios žinios apie termodinaminę fazių stabilumą yra pagrindinės nanokristalinės titanijos naudojimo galimybės [30].

### 1.3.1. $\text{TiO}_2$ katalizatoriaus formavimas – pritaikymas

Medžiagų savybes veikia tokie veiksniai kaip sudėties fazė, morfologija, cheminė sudėtis, kristalinė struktūra, poringumas ir forma, kurią lemia pasirinktas sintezės slėgis. Paviršiaus stabilumas, ir fazių perėjimai esant aukštam slėgiui ir šilumai priklauso nuo  $\text{TiO}_2$  nanomedžiagų dydžio, formos ir kristalų struktūros [30].

$\text{TiO}_2$  pagrindu pagamintos fotokatalizinės plonos plėvelės ir nanostruktūros dabar plačiai naudojamos įvairioms reikmėms, tokioms kaip aplinkos atstatymas, savaiminio valymo langai, vandens dalijimasis, vandenilio išsiskyrimas ir antibakterinė medžiaga dėl jų įdomių cheminių, elektrinių ir optinių savybių. Plonos plėvelės gali būti dedamos ant įvairių pagrindų ir yra naudojamos vietoj birių medžiagų, kurios leidžia žymiai sutaupyti išlaidų. Inžinerijos būdu pagamintos plonos plėvelės nanometriniame skalėje suteikia galimybę atskirti mechanines, chemines ir fizines paviršiaus funkcijas, įskaitant didesnę paviršiaus plotą ir didesnę fotokatalizės efektyvumą.  $\text{TiO}_2$  plonose plėvelėse gali būti anatazas, rutilas arba abiejų šių fazių derinys. Daugiausia organinėms teršalams skaidyti ir antibakterinėms priemonėms buvo naudojamos fotokatalizinės plonos  $\text{TiO}_2$  plėvelės [28]. Titano dioksido katalizatorius paruošiamas naudojantis zolių gelių metodu, micelių ir atvirkštinių micelių metodu, bevandeniu zolių gelių metodu, elektrodepozicija, aerogelio metodu.

Taikant zolių gelių metodą, dėl neorganinių metalų poslinkių arba metalinių organinių medžiagų hidrolizės ir polimerizacijos reakcijų susidaro zolis arba koloidinė suspensija. Kietojo gelio fazė gali būti formuojama iš skysto zolio, baigus polimerizaciją ir prarandant tirpiklį. Toliau kaitinant ir džiovinant, iš šlapio gelio susidaro tanki medžiaga [30]. Šio metodo privalumai: padidėjęs cheminis homogeniškumas daugiakomponentėse sistemose, taip pat legiruotose sistemose; didelio paviršiaus ploto miltelių gamyba; produktams gali būti užtikrintas didelis cheminis grynumas, nes nėra šlifavimo ir presavimo pakopų; reikia tik paprastos įrangos ir žemos paruošimo temperatūros; palyginti lengvai galima paruošti įvairius produktus, tokius kaip pluoštai, milteliai ir dangos [31].

Micelių ir atvirkštinių micelių metodas. Esant kritinei micelių koncentracijai (KMK), disperguotos paviršiaus aktyviosios medžiagos molekulės gali kauptis ir formuoti mices. KMK apibrėžiamas kaip paviršinio aktyvumo medžiagų koncentracija laisvame tirpale, esanti pusiausvyroje su agreguotosiomis paviršinio aktyvumo medžiagomis. Micelės susidaro nukreipiant paviršiaus aktyviųjų medžiagų hidrofobines dalis į micelės šerdį, o hidrofiliųjų galvūčių grupes - į vandeninę fazę. Atvirkštinės micelės taip pat gali būti suformuotos nevandeniniame terpėje nukreipiant hidrofiliines galvas grupes į micelių šerdį ir hidrofobines grupes į išorę iki nevandeninės terpės. Micelės ir atvirkštinės micelės paprastai yra naudojamos  $\text{TiO}_2$  nanomedžiagoms sintetinti [30].

Taikant nevandeninį zolio gelio metodą, titano chloridas paprastai reaguoja su įvairiais metalų alkoksidadais arba organiniais eteriais kaip deguonies donorinėmis molekulėmis [30]. Palyginti su

sudėtinga vandenine chemija, nevandeniniai procesai suteikia galimybę geriau suprasti ir kontroliuoti reakcijos kelius molekulinio lygmeniu, sudarant sąlygas sintetinti nanomedžiagas, pasižyminčias dideliu kristališkumu, aiškiai apibrėžtomis ir vienodomis dalelių morfologijomis. Organiniai komponentai stipriai veikia neorganinio produkto sudėtį, dydį, formą ir paviršiaus savybes, pabrėždami poreikį suprasti organinių rūšių vaidmenį visuose šių procesų etapuose siekiant sukurti racionalią neorganinių nanomedžiagų sintezės strategiją [32].

Bevandenis zolių gelių metodas išskirtomas į smulkesnius paruošimo būdus, dažniausiai pritaikomi hidroterminis ir solvoterminis (*angl. solvothermal*), tiesioginio oksidavimo metodai [30]. Hidroterminis metodas. Šiuo metodu hidrotermininei sintezei vandeninėje terpėje naudojami autoklavai, plieniniai slėginiai indai su tefloniniais įdėklais arba be jų. Temperatūrą ir slėgį galima atitinkamai pakelti virš vandens virimo temperatūros ir garų prisotinimo. Vidinis slėgis priklauso nuo įpildo tirpalo temperatūros ir kokybės. Šis metodas taikomas mažoms keramikos pramonės dalelėms gaminti, įskaitant  $TiO_2$  nanodaleles [30].

Solvoterminė technika yra panaši į hidroterminį metodą, tačiau joje naudojami įvairūs nevandeniniai tirpikliai, nes pakilus temperatūrai reikalingi tirpikliai, kurių virimo temperatūra aukštesnė. Kristalinių  $TiO_2$  nanodalelių dydžio ir formos pasiskirstymas yra geriau kontroliuojamas solvoterminiame nei hidroterminiame metode [30]. Valant solvoterminiu būdu, galima gauti įvairių siaurų nanodalelių pasiskirstymų ir dispersijų. Šis metodas naudojamas  $TiO_2$  nanodalelėms ir nanodiodams sintetinti be paviršinio aktyvumo medžiagų ar jų neturint [33].

Tiesioginio oksidavimo metodas. Titaninis metalas oksiduodamas arba anoduodamas oksiduojasi ir formuoja  $TiO_2$  nanomedžiagas. Pavyzdžiui, dėl titano metalinės plokštės tiesioginio oksidavimo vandenilio peroksidu gaunami kristaliniai  $TiO_2$  nanodiodai [30]. Įdėjus išvalytą Ti plokštelę į 50 ml 30 % masės  $H_2O_2$  tirpalą esant 353 K temperatūrai 72 valandas, per ištirpimo nusodinimo mechanizmą susidaro  $TiO_2$  nanodiodai. Be to, titano folijos anodinės oksidacijos būdu galima gauti  $TiO_2$  nanovamzdelius [30].

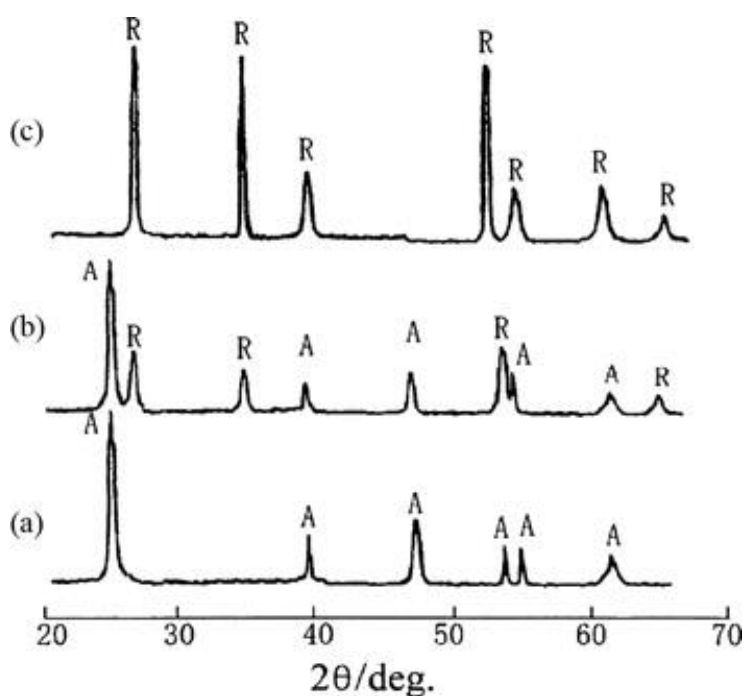
Elektrodepozicijos proceso metu galima gauti nikelio apvaskalą, kuris turi geras mechanines savybes ir gerai atkuria paviršiaus apdailą. Tačiau šie procesai vyksta labai lėtai; paprastai išgauti 3 mm storio apvaskalą trunka apie 2 savaites. Tuomet virš modelio suformuotas apvaskalas sutvirtinamas metalu užpildytomis epoksidinėmis dervomis [34]. Elektrocheminis nusodinimas arba trumpai elektrodepozicija reiškia plėvelės augimo procesą, kurį sudaro metalinės dangos susidarymas ant pagrindinės medžiagos (pagrindo), vykstantis elektrocheminiu būdu sumažinant metalų jonus iš elektrolito, kad būtų pasiektas norimas atsparumas elektrai ir korozijai, sumažinti nusidėvėjimą ir trintį, pagerinti šilumos toleranciją [35].

Teoriškai idealios kompozicijos realiam naudojimui turėtų būti nepertraukiamos, birios nejudančios medžiagos, kurių nanoreaktyvumas gaunamas įtvirtinant arba impregnuojant pirminės medžiagos struktūrą nanomedžiagomis. Be to, plačiai pripažįstama, kad norint valyti vandenį ir nuotekas reikia netoksiškų, ilgalaikių stabilių ir nebrangių medžiagų. Norint gauti pageidaujamus nanokompozitus, vis dar atliekami tyrimai [25]. Kai reikalingi dideli paviršiaus plotai, nano dalelių nusodinimo sistema yra tinkamas metodas titano dioksidui padengti [36]. Pagal tai, kur katalizatorius bus pritaikomas pasirenkamas atitinkamas jo paruošimo metodas, įskaitant kiekvieno metodo privalumus ir trūkumus.

### 1.3.2. TiO<sub>2</sub> katalizatoriaus savybės

Norint tinkamai įvertinti katalizatoriaus savybes reikia atlikti daugybę tyrimų, dažniausiai katalizatoriaus savybes formuoja susidariusi kristalinė fazė, vėliau yra atliekami testavimai įvertinant katalizatoriaus savybes bei tinkamumą pasiekti reikiamą išvalymo efektyvumą.

Viename iš tyrimų titano dioksido nanodalelės sintetamos kontroliuojant titano tetrachlorido hidrolizę. Norint sintetinti titano nanodaleles su kristaline anatazo forma, į 3 M TiCl<sub>4</sub> lėtai įpilta 0,025 M amonio sulfato, kad būtų pasiekta 0,5 M koncentracija. 2,5 M amonio hidroksido tirpalas buvo pridėtas kol pasiekta pH 7 terpė. Sintetinti titano nanodaleles esant rutilo fazei, į 3 M TiCl<sub>4</sub> palaipsniui pridedama 0,5 M HCl, kad pasiekti 0,5 M koncentracijos lygį. Tuo pačiu metu sintetinant abi fazes, prie 3 M TiCl<sub>4</sub> buvo pridėtas nedidelis amonio sulfato kiekis. Galutinė 0,5 M koncentracija buvo gauta pridėjus distiliuoto vandens. Norint užbaigti hidrolizę, tirpalai 10 valandų buvo kaitinami iki 70 °C ir švelniai maišomi. Norint atlikti homogeninį hidrolizės procesą ir išvengti produkto heterogeniškumo (kurį sukelia tiesioginis reagentų mišinys), veiksmus reikia atlikti lėtai. Užbaigus hidrolizės procesą, susintetinti milteliai centrifuguojami ir du kartus plaunami distiliuotu vandeniu. Siekiant užkirsti kelią gelio porų sunaikinimui ir kietai aglomeracijai tarp nanodalelių, kurią sukelia įprasti džiovavimo metodai, buvo naudojama pažangi superelektrinė technika. Galiausiai mėginiai buvo kalcinuoti 400 °C temperatūroje 2,5 valandos [37].



**10 pav.** Titano dioksido fazių rentgeno difrakcijos modelis: (a) anatazas, (b) anatazas – rutilas ir (c) rutilas. [37]

**2 lentelė.** Titano dioksido fazių tekstūrinės savybės [37]

Titano dioksido fazė	Anatazas	Anatazas / Rutilas = 4	Anatazas / Rutilas = 2	Rutilas
Anatazo svorio dalis (masės %)	100	80	66,66	0
Dalelių dydis (nm)	18,2	19,6	20,7	21,8
Paviršiaus plotas(m <sup>2</sup> /g)	94,86	85,32	78,16	64,92
Porų tūris (cm <sup>3</sup> /g)	0,2397	0,2147	0,2012	0,1364

10 paveiksle pateiktas sintetintų dalelių XRD modelis. Gerai atskiriamos anatazo ir rutilo nanodalelių smailės. Anatazo ir rutilo vidutiniai kristaliniai dydžiai buvo nustatyti atitinkamai 18 ir 22 nm., XRD spektre, kristalinėse dalelėse buvo 20 % rutilo ir 80 % anatazo. 2 lentelėje parodytos dvifazių titano dioksido nanodalelių, taip pat anatazo ir rutilo dalelių paviršiaus savybės [37].

Kitame tyrime TiO<sub>2</sub> dangos buvo pagamintos ant metalinių ir polimerinių substratų, naudojant naujai sukurtą nano-dalelių nusodinimo sistemą (NPDS) kambario temperatūroje esant dideliame nusėdimo greičiui. Kaip metalo pagrindai buvo naudojami nerūdijantis plienas, vario lydinys ir aliuminio lydinys, o polimerų substratais - polietileno tereftalatas ir polimetilmetakrilatas. Pirma, norint patikrinti dangos savybes, buvo išmatuotos nerūdijančio plieno TiO<sub>2</sub> dangų charakteristikos, tokios kaip kietumas, modulis, cheminė sudėtis, sukibimas ir morfologija [36].

TiO<sub>2</sub> dangos pagamintos ant metalinių pagrindų (nerūdijančio plieno, Cu lydinio, Al lydinio) ir polimerinių pagrindų (PET, PMMA), naudojant naujai sukurtą NPDS kambario temperatūroje be jokių šiluminių pažeidimų. Danga turėjo šiurkštų paviršių ir didelį paviršiaus plotą, todėl ji labiau tinka fotokataliziniams paviršiams ir dujų jutikliams, nei tiems, kuriems reikalinga vienoda paviršiaus danga [36]. Padengtų dalelių dydis yra įvairus, o tai lemia geresnę dalelių filtravimą bei skilimą.

2017 metų tyrime titano dioksido (TiO<sub>2</sub>) nanodalelės buvo paruoštos sol-gelio būdu naudojant titano tetrachloridą (TiCl<sub>4</sub>) kaip pirmtaką ir deginamos skirtingose kalcinavimo temperatūrose (400, 600, 800 ir 1000) °C. Sintetintoms nanodalelėms būdinga rentgeno difrakcija (XRD), skenuojančioji elektroninė mikroskopija (SEM), ultravioletinių spindulių spektroskopija (Uv-Vis), atominės jėgos mikroskopija (AFM). Savaiminio išsivalymo savybės buvo atliktos atliekant du svarbius bandymus; hidrofiliškumas matuojant kontakto su vandeniu kampą ir fotokatalizinį aktyvumą naudojant kalio permanganatą (KMnO<sub>4</sub>) kaip pavyzdinį organinį teršalą. Antra, sukant, padengta plona TiO<sub>2</sub> nanodalelių plėvelės danga. TiO<sub>2</sub> nanodalelių antimikrobinis aktyvumas buvo vertinamas kiekybiškai prieš dvejų tipų bakterijas [38].

Nustatyta, kad TiO<sub>2</sub> nanodalelių struktūrinės ir optinės savybės priklauso nuo kalcinavimo temperatūros. Didėjant kalcinavimo temperatūrai, kristališkumas pagerėja, o kristalito dydis tampa didesnis. Optinės juostos tarpas priklauso nuo kalcinavimo temperatūros, o esant žemesnei kalcinavimo temperatūrai, optinės energijos juostos tarpas yra didesnis. Vidutinis paviršiaus kvadratinis šiurkštumas didėja didėjant kalcinavimo temperatūrai dėl fazės perėjimo iš anatazo į rutilą ir TiO<sub>2</sub> kristalitų augimo. TiO<sub>2</sub> dangos (1 mg cm<sup>-2</sup>) yra veiksmingos prieš *Staphylococcus aureus* ir *Pseudomonas aeruginosa* bakterijas. TiO<sub>2</sub> dengtos plėvelės pasižymi didesniu pralaidumu, mažesniu vandens kontakto kampu, geru fotokatalizatoriaus aktyvumu ir puikiomis antibakterinėmis savybėmis. Šios savybės yra būtinos norint katalizatorius naudoti valymo procese [38].

TiO<sub>2</sub> pasižymi optinėmis absorbcijos savybėmis UV spinduliuose ir veikia kaip puslaidininkis, turintis platų juostų tarpą. Sensibilizatoriai, naudojami TiO<sub>2</sub> medžiagoms, turi siaurą juostos tarpą arba rodo absorbciją matomoje arba infraraudonųjų spindulių srityje. Jie apima neorganinius puslaidininkius (turinčius siauros juostos tarpus), organinius dažus ir metalus. Norint išvengti krūvio sulaikymo ir rekombinacijos, kurios galiausiai sumažina įjautrinto TiO<sub>2</sub> našumą, reikia kruopščiai sintezuoti [30]. Katalizatoriaus optinės savybės priklauso nuo kalcinavimo temperatūros, pasižymi geru fotokataliziniu aktyvumu, turi stiprias antibakterines savybes [38].

#### 1.4. Apibendrinimas

Pastaraisiais metais, aplinkoje, vis didesnėmis koncentracijomis yra aptinkami patvarūs organiniai teršalai, tai rodo, kad įprasti ir dažniausiai naudojami nuotekų valymo būdai, tokie kaip biologinis skaidymas, koaguliacija, sėsdinimas ir filtravimas, yra neveiksmingi pašalinant juos iš nuotekų. Tradiciniai nuotekų valymo metodai reikalauja daug energijos ir gali sukelti toksiško dumblo gamybą, todėl būtina sukurti pažangias šių junginių pašalinimo iš vandens šaltinių ir vandens sistemų metodikas.

Patvarių organinių teršalų skaidymui taikomi pažangiosios oksidacijos metodai, tokie kaip ozonavimas, UV spinduliuotė, skaidymas vandenilio peroksidu, fotokatalitinis skaidymas bei kiti. Visi šie metodai turi savų privalumų ir trūkumų. Pagrindinis bendras šių metodų privalumas – gebėjimas skaidyti mikroorganizmus, o pagrindinis trūkumas – reikalingas nuolatinis proceso stebėjimas.

Pagal literatūros apžvalgą pastebėta jog daugiausiai dėmesio skiriama fotokatalitiniais tyrimams bei katalizatorių testavimui. Skaidymo metu daugiausiai naudojami puslaidininkiai katalizatoriai tokie kaip  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{GaP}$  ir  $\text{ZnS}$  [21]. Heterogeninė fotokatalizė pasižymi dideliu efektyvumu skaidant sunkiai skaidomus, stabilius, organinius teršalus iki tarpinių, lengviau skaidomų, produktų ir galiausiai jie suskaidomi iki mineralinių  $\text{CO}_2$  ir  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dėl fotokatalizės aktyvumo, kainos, cheminio bei biologinio stabilumo  $\text{TiO}_2$  iki šiol yra labiausiai ištirtas ir išskirtinis katalizatorius. Titano dioksido katalizatorius paruošiamas naudojantis zolių gelių metodu, micelių ir atvirkštinių micelių metodu, bevandeniu zolių gelių metodu, elektrodepozicija, aerogelio metodu. Titano dioksido katalizatoriaus optinės savybės priklauso nuo kalcinavimo temperatūros ir pasižymi geru fotokataliziniu aktyvumu bei turi stiprias antibakterines savybes [38].

Atsižvelgiant į literatūros analizę, pasirinkta įvertinti zolių gelių metodu paruoštus titano dioksido katalizatorius. Darbo metu planuojama įvertinti  $\text{TiO}_2$  katalizatorių formavimo sąlygų įtaką jų fizikocheminėms savybėms, fotokatalitiniam patvarių organinių teršalų skaidymui vandenyje.

## 2. Tyrimų metodika

Tiriamajame darbe skirtingomis sąlygomis vykdyta titano dioksido katalizatorių sintezė ir jo dangų suformavimas ant nerūdijančio plieno plokštelių. Tam pritaikyti mokslinėje literatūroje aprašyti metodai. Taip pat atliktas suformuotų katalizatorių struktūrinių savybių nustatymas naudojant SEM ir XRD analizę. Atliktas katalizatorių efektyvumo tyrimas vykdant fotokatalitinį modelinio metileno mėlio tirpalo skaidymą UV – TiO<sub>2</sub> sistemoje. Šiame skyriuje detalai aprašyta tyrimų eiga, naudotos medžiagos bei tyrimo metodai. Eksperimentas susideda iš: katalizatorių sintezės „zolių – gelių“ metodu ir jo dangų suformavimo ant plokštelių išpurškimo metodu; modelinio vandens paruošimo; katalizatorių charakterizavimo.

### 2.1. Titano dioksido sintezė ir katalizatorių formavimas

Titano dioksido suspensija katalizatoriams paruošta zolių – gelių metodu ir išpurškimo būdu padengta ant nerūdijančio plieno plokštelių.

#### 2.1.1. TiO<sub>2</sub> katalizatoriaus paruošimas

3 lentelė. Eksperimento planas

Nr.	Zolio koncentracija	Temperatūra			Sluoksnių skaičius
		Kaitinimas	Išlaikymas	Aušinimas	
1	0,3 M	5 °C/min	400 °C 1 h	3 °C/min	1
2	0,3 M		400 °C 1 h		3
3	0,3 M		400 °C 1 h		6
4	0,3 M		500 °C 1 h		1
5	0,3 M		500 °C 1 h		3
6	0,3 M		500 °C 1 h		6
7	0,3 M		600 °C 1 h		1
8	0,3 M		600 °C 1 h		3
9	0,3 M		600 °C 1 h		6
10	0,6 M		400 °C 1 h		1
11	0,6 M		400 °C 1 h		3
12	0,6 M		400 °C 1 h		6
13	0,6 M		500 °C 1 h		1
14	0,6 M		500 °C 1 h		3
15	0,6 M		500 °C 1 h		6
16	0,6 M		600 °C 1 h		1
17	0,6 M		600 °C 1 h		3
18	0,6 M		600 °C 1 h		6
19	0,9 M		400 °C 1 h		1
20	0,9 M		400 °C 1 h		3
21	0,9 M		400 °C 1 h		6
22	0,9 M		500 °C 1 h		1
23	0,9 M		500 °C 1 h		3
24	0,9 M		500 °C 1 h		6
25	0,9 M		600 °C 1 h		1
26	0,9 M		600 °C 1 h		3
27	0,9 M		600 °C 1 h		6

TiO<sub>2</sub> katalizatorius paruoštas iš tetra-n-butilo ortotitanato (TBT), kurio cheminė formulė – (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Ti, etanolio - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, kurio molekulinė masė 46,07 g/mol., acetylacto rūgšties

etilo esterio, kitaip vadinamo – etilacetoacetato –  $C_6H_{10}O_3$ , medžiagos molekulinė masė 130,14 g/mol., dejonizuoto vandens. Reikiamos medžiagos įsigytos iš TCI Chemicals ir Labochema tiekėjų.

$C_2H_5OH$  ir etilacetoacetatas sumaišomi kambario temperatūroje. Tuomet 1 ml/min greičiu supilama TBT. Mišinys nuolat maišomas 8 h, per pirmas 3 valandas, atsargiai, supilamas dejonizuotas vanduo. Reakcijai užbaigti, mišinys laikomas 24 h. Gaminti 27 skirtingi bandiniai, trijų skirtingų koncentracijų, parinkta skirtinga išlaikymo temperatūra, bei užpurkšti skirtingi sluoksnių skaičiai ant nerūdijančio plieno plokštelių, taip kaip pateikta 3 lentelėje.

### **2.1.2. Zolių – gelių technologija**

Zolis yra stabili koloidinių kietųjų dalelių suspensija skystoje fazėje. Šios kietosios dalelės yra tankesnės už aplinkinį skystį ir pakankamai mažos, kad dispersijos jėgos būtų didesnės nei gravitacijos. Zoliai klasifikuojami kaip liofobiniai ir liofiliniai. Kai tirpiklio dalelių sąveika yra palyginti silpna, ji vadinama liofobiniu zoliu, o jei ši sąveika yra gana stipri - liofiliniu zoliu. Zolis tampa stabilus, kai jėgos tarp dviejų dalelių yra atstumiančios, o prisidedančios jėgos iš paviršiaus užkirs kelią aglomeracijai, taigi ir krešėjimui. Kai dalelės krūvį pašalina kitas priedas, sistema žlunga (vyksta flokuliacija), todėl susidaro gelis [31].

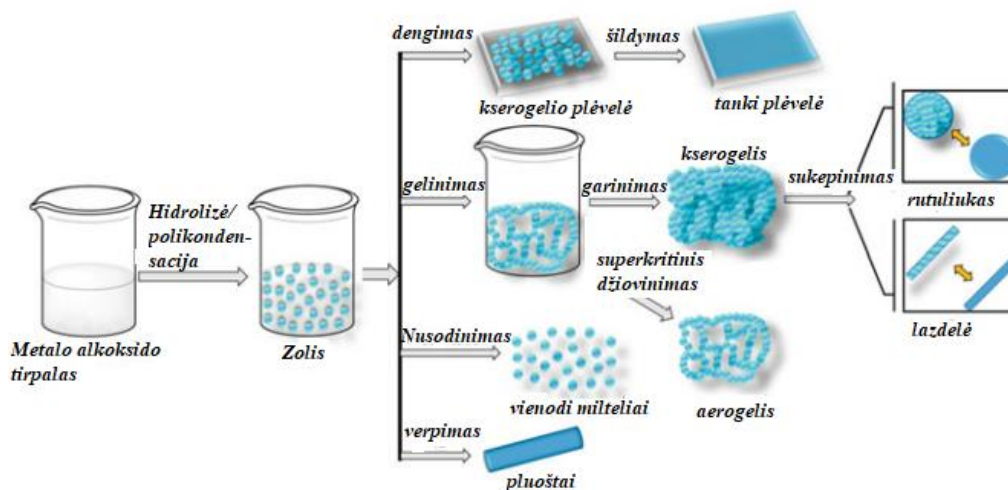
Gelis yra porėtas trimatis tarpusavyje sujungtas vientisas tinklas ir yra skaidrus dėl mažesnio dydžio dalelių. Kitaip tariant, gelis yra dviejų komponentų pusiau kieto skysčio sistema. Gelinimas yra procesas, kurio metu zolis arba tirpalas virsta geliu, o kietos struktūros tęstinumas suteikia geliui elastingumo. Šios kietos dalelės, esančios gelyje, gali būti amorfinės, kristalinės kietosios medžiagos arba makromolekulės. Kai kietasis tinklas susideda iš koloidinio zolio dalelių, žinoma, kad gelis yra koloidinis, o kai kietasis tinklas susideda iš subkoloidinių cheminių vienetų, gelis yra polimerinis. Pagrindinis skirtumas tarp koloidinių ir polimerinių gelių yra pirmasis - zolio ir gelio perėjimas, kurį sukelia fizikocheminis poveikis, o antrasis - cheminis sujungimas, priešingai nei cheminė reakcija, tokia kaip polikondensacija [31].

Medžiagų sintezė zolių-gelių technologijos metodu dažniausiai atliekama nesudėtingomis sąlygomis ir jai nereikia brangios ir sudėtingos įrangos. Zolių – gelių proceso mechanizmas yra molekulių pradinių medžiagų hidrolizė bei kondensacija [39]. Naudojant šį procesą, galima pagaminti pačias įvairiausias keramikos ar stiklo medžiagas ypač smulkių arba sferinės formos miltelių, plonos plėvelės dangos, keraminių pluoštų, mikroporų neorganinių membranų, monolitinės keramikos ir stiklų pavidalu arba ypač poringų aerogelio medžiagų pavidalu [31]. Dažniausiai literatūroje yra sutinkami du proceso atvejai:

- 1) kai pradinėmis medžiagomis yra naudojamos neorganinės druskos, ištirpintos vandenyje;
- 2) kai pradinėmis medžiagomis yra naudojami metalų alkoholiatai.

Svarbu tinkamai parinkti pradines medžiagas, jų koncentracijas, tirpalo pH, temperatūra, maišymo greitį ir laiką [39]. Hidrolizės ir polimerizacijos metu reakcijos sudaro koloidinę suspensiją arba zolį. Tolesnis zolio apdorojimas leidžia gaminti įvairių formų keramines medžiagas. Įdėjus zolį į formą, susidarys drėgnas „gelis“. Toliau džiovinant ir termiškai apdorojant, gelis virsta tankiomis keramikinėmis medžiagomis. Jei skystis drėgname gelyje pašalinamas superkritinėmis sąlygomis, gaunama labai akyta ir ypač mažo tankio medžiaga, vadinama aerogeliu. Kai zolio klampa yra

pritaikyta tinkamam klamos diapazonui, iš zolio galima ištraukti keraminius pluoštus. Itin smulkūs ir vienodi keraminiai milteliai susidaro nusodinant, purškiant hidrolizę arba emulsijos metodais. Zolio-gelio proceso detalės parodytos 11 pav. [31].

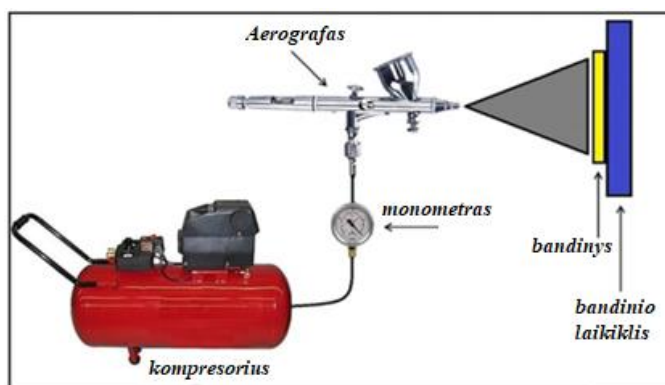


11 pav. Zolių - gelių metodo principinė schema [31]

### 2.1.3. TiO<sub>2</sub> „užnešimas“ ant metalo išpurškimo metodu

Terminis purškimas (*angl. spray coating*) yra dengimo procesų grupė, kurios metu smulkiai padalintos metalinės ar nemetalinės medžiagos nusodinamos išlydytoje arba pusiau išlydytoje būsenoje, kad susidarytų danga. Dangos medžiaga gali būti milteliai, keraminė lazdelė, viela arba išlydyta medžiaga. Dengiant dangą naudojama terminio purškimo procedūra (12 pav.). Dengimo medžiagos, naudojamos metalinėms purškiamoms dangoms padengti, yra šios: volframo karbidai, keramika, nikelio-chromo karbidai (chromo oksidas, titano dioksidas, aliuminio oksidas, cirkonio oksidas, titanija) [40].

Padengiami 0,5 mm storio, 50 mm skersmens nerūdijančio plieno 304 markės diskeliai. Plokštelė nuplaunama vandeniu bei etanoliu, po 15 minučių išlaikoma ultragarsinėje vonelėje ir tada vėl nuplaunama vandeniu išlaikant 5 minutes. Puršktuvo skersmuo 0,2 mm. slėgis apie 3 bar, atstumas apie 7 cm. Išgarinamas tirpiklis 100 °C ir 400-600 °C valandą laiko kalcinuojama 5 °C/min.



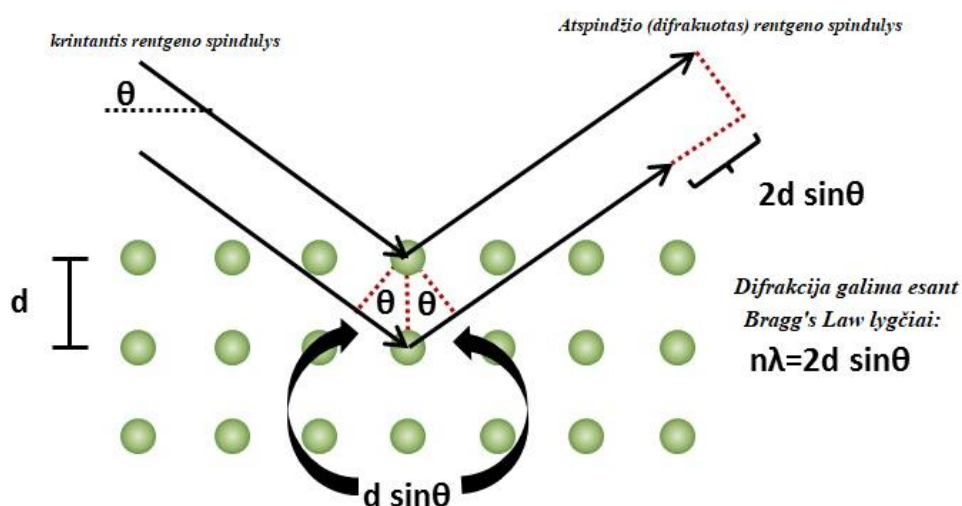
12 pav. Scheminis sistemos vaizdavimas, purškiant TiO<sub>2</sub> zolius ant nerūdijančio plieno pagrindų [41]

## 2.2. Katalizatorių charakterizavimas XRD ir SEM analize

Pagaminti katalizatoriai analizuoti kokybinės analizės metodu atliekant XRD ir SEM analizes. Šios analizės reikalingos įvertinti titano dioksido medžiagos susidarymą ant plokštelės ir nustatyti gautą  $\text{TiO}_2$  kristalinę fazę.

### 2.2.1. Rentgeno difrakcija

Rentgeno difrakcija naudojama titano dioksido kristalinei fazei tirti [42].  $\text{CuK}\alpha$  spinduliuotėje nuo 20 iki 80,  $2\theta^\circ$  ribose. Rentgeno spindulių difrakcija (XRD) yra rentgeno spindulių bangos ir dalelės dvilypumu paremtas kristalinių medžiagų struktūros analizės metodas. Pagrindinė šios nedestruktyvios ir plačiai panaudojamos analizės technikos paskirtis yra medžiagų struktūros identifikavimas ir charakterizavimas pagal jai būdingą rentgeno spindulių difraktogramą [43]. Difraktograma - tai rentgeno spindulių intensyvumo diagrama y ašyje, palyginti su kampu  $2\theta$  ( $2\theta$  apibrėžiamas kaip kampas tarp krintančio ir difrazuoto pluošto) ant rentgeno ašies [42]. Schematiškai tai parodyta 13 paveiksle.



13 pav. Rentgeno spindulių difrakcijos schema [42]

Taškai grafike atitinka kristalinės medžiagos statybinius elementus. Dėl kristalinės prigimties atomai yra išdėstyti periodiškai. Krintantis rentgeno spindulys yra išsklaidytas skirtingose medžiagos plokštumose. Todėl gaunami difrazuoti rentgeno spinduliai turi skirtingą optinio kelio ilgį. Šio kelio ilgio dydis priklauso tik nuo atstumo tarp kristalų plokštumų ir rentgeno spindulio krentančio kampo. Tai apibendrinta garsiojoje „Bragg“ – lygtyje [42]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2.1.1)$$

Žodžiais šią lygtį galima apibūdinti taip: konstruktyvūs trukdžiai atsiranda tik tuo atveju, jei atstumo skirtumas (pateiktas  $2d \sin \theta$ ) yra daugybinis ( $n = 1, 2, \dots$ ) panaudoto rentgeno spindulio bangos ilgio. Kadangi bangos ilgis atliekant XRD eksperimentus yra žinomas ir matuojami kampai, kuriais vyksta konstruktyvūs trukdžiai, naudojant Braggo lygtį galima nustatyti atstumą tarp medžiagos grotelių plokštumų [42].

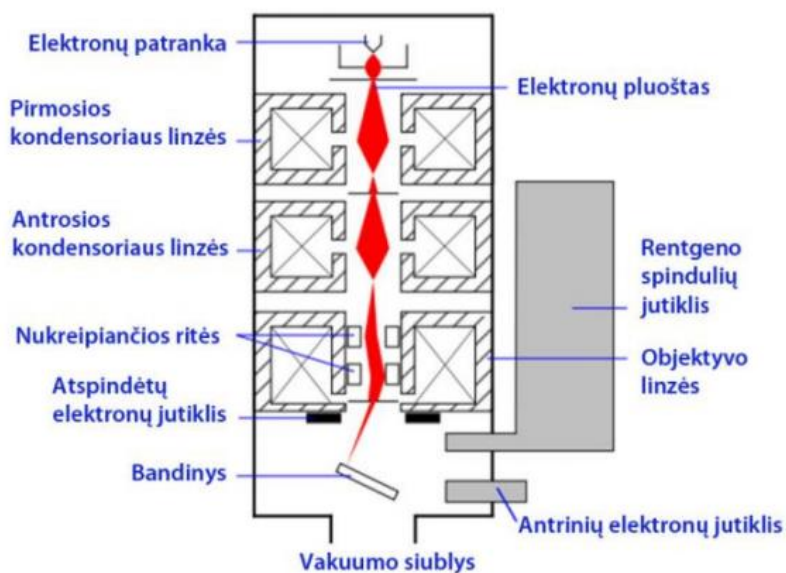
XRD analizė plačiai naudojama tiek mokslinėse laboratorijose, tiek pramonėje, kur yra tiriama organinių medžiagų struktūra, puslaidininkiai, plonos plėvelės, grynai metalai ir jų lydiniai bei mineralai [43].

## 2.2.2. Skenuojamoji elektronų mikroskopija

Skenuojamasis elektroninis mikroskopas (SEM) vaizdą formuoja objekto paviršių skenuodamas elektroniniu zondų (elektronų spinduliu). Skenuojamojo elektroninio mikroskopo skiriamoji geba ir ryškumo gylis gerokai didesni, palyginti su optiniu mikroskopu, be to, galima gauti papildomos informacijos apie tiriamojo objekto cheminę sudėtį, kristalografinę sandarą, magnetinio ir elektrinio lauko pasiskirstymą paviršiuje [44]. Skenuojamoji elektronų mikroskopija katalizatoriaus naudojama storiui, formai, sluoksnių skaičiui ir morfologijai nustatyti.

Vakuume generuojamas pirminis elektronų pluoštas (dažniausiai naudojamas katodas – volframas), kuris greitinas elektriniame lauke ir formuojamas magnetiniame lauke lęšiais. Elektronų pluoštas, kurio energija paprastai svyruoja nuo 0,2 keV iki 40 keV, yra sutelktas vieno ar dviejų kondensatorių lęšių iki maždaug 0,4 – 5 nm skersmens taško. Praėjus kondensatorių, elektronų srautas yra nukreipiamas ritėmis į patį bandinį ir nuo jo yra išspinduliuojami rentgeno spinduliai ir atsispindėjęs elektronų srautas. Rentgeno spindulius fiksuoja rentgeno spindulių detektorius, o atsispindėjusį elektronų srautą atvaizduoja antrinis elektronų detektorius. Spinduliai yra sugeneruojami į matomo bandinio vaizdą. Iš atsispindėjusių arba išmuštų elektronų srauto galime išnagrinėti bandinio cheminę sudėtį [45].

Naudojant SEM, galima matyti nuo 10 iki 500 000 kartų padidintus vaizdus [46]. Norint atlikti SEM analizę, nemetaliniai bandiniai turi būti padengti aukso sluoksniu, kad jų paviršius taptų laidus. Tamprioji elektronų sklaida atsiranda dėl elektronų susidūrimo su teigiamais branduoliais. Esant šiai sąveikai elektronų energija pakinta mažai, bet stipriai pakinta momentas, todėl elektronų sklaida (taip pat ir atgalinė – atsispindėtų elektronų sklaida) gali vykti įvairiais kampais. Nuo skirtingų branduolių atsispindėti elektronai turi skirtingą energiją, todėl gaunamas tamsių ir šviesių šešėlių vaizdas [46]. Principinė SEM schema pateikta 14 paveiksle.



14 pav. SEM veikimo schema [46]

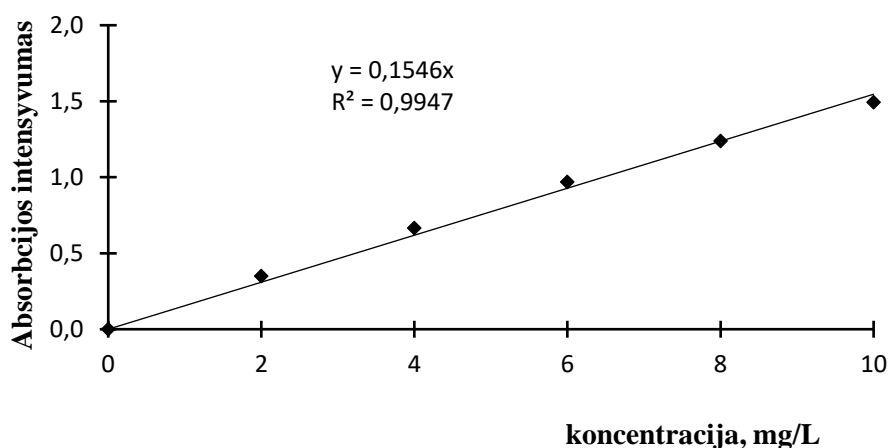
## 2.3. Skaidymo efektyvumo ir proceso kinetikos tyrimai

Su paruoštais katalizatoriais atliktas efektyvumo tyrimas, kurio metu vykdant fotokatalitinį modelinio metileno mėlio tirpalo skaidymo efektyvumą UV – TiO<sub>2</sub> sistemoje atlikti kinetiniai skaičiavimai, nurodantys reakcijos greitį.

### 2.3.1. Modelinio vandens paruošimas

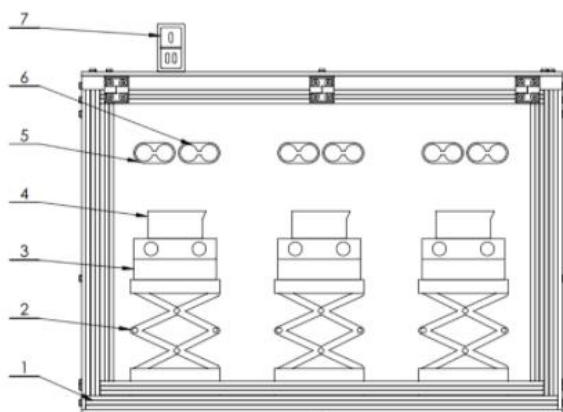
Tyrimams naudotas modelinis ~ 5 mg/L metileno mėlio tirpalas. Literatūrinės analizės metu pastebėta kad nuotekos, kuriose yra mažesnė sunkiai skaidomų junginių koncentracija yra išvalomos efektyviau [47].

Kalibracinė kreivė, parodanti bandinio intensyvumo priklausomybę nuo bandinio koncentracijos, sudaroma pagal penkių serijų kalibracinių tirpalų absorbcijos matavimo rezultatus (15 pav.). Kiekviena serija pagaminta iš darbinio metileno mėlio tirpalo. Kalibracinei kreivei nustatyti paruošti 5 kalibraciniai tirpalai ir matuotas absorbcijos intensyvumas, esant 668 nm bangos ilgiui. Kalibraciniai tirpalai ruošiami 50 ml talpos matavimo kolbutėse. Gauta tiesinė priklausomybė ( $R^2 = 0,9947$ ), apibrėžta lygtimi –  $y = 0,1546x$ .



15 pav. Metileno mėlio kalibracinė kreivė

Pagamintą tyrimų stendą sudaro sandari kamera (1), jos viduje sumontuoti cokoliai (5, 6), skirti pajungti UV- C lempas. Specialiuose reguliuojamo aukščio laikikliuose (2) įmontuotos magnetinės maišyklės (3), ant kurių dedamas pasirenkamo tūrio reakcijos kameros (4). Mygtuko (7) pagalba tyrimų stendas įjungiamas ir išjungiamas. Tyrimų stendas bei jo scheminis vaizdavimas parodytas 16 paveiksle. Spektrofotometru matuojama šviesos absorbcija, esant 668 nm bangos ilgiui. Atliekant eksperimentą, absorbcijos intensyvumas matuojamas prieš valymo procesą, valymo proceso metu periodiškai kas 20 minučių. Eksperimentas atliekamas 200 minučių.



16 pav. Fotokatalizatorių tyrimų stendas ir jo schema

### 2.3.2. Kinetiniai skaičiavimai

Temperatūra yra viena iš sąlygų lemiančių kokybišką dangų padengimo lygį, nuo jos priklauso, prie substrato vystančių cheminių reakcijų kinetika. Pakeitus bandinio temperatūrą, gali pakisti sluoksnio storis, reagentų skilimo ir atomų migracijos greičiai, dangų fazinė sudėtis, paviršiaus šiurkštumas ir kt.

Eksperimento metu analizuota pirmos eilės reakcija, tai reakcija, kuri vyksta greičiu, kuris tiesiškai priklauso tik nuo vienos reagento koncentracijos [48]. Gali būti analizuojama diferencinėmis ir integralinėmis priklausomybėmis. Diferencinio greičio dėsniai paprastai naudojami apibūdinant, kas vyksta molekuliname lygyje reakcijos metu, o integruoti greičio dėsniai naudojami nustatant reakcijos eilę ir greičio konstantos vertę iš eksperimentinių matavimų. Diferencialinė lygtis, apibūdinanti pirmos eilės kinetiką, pateikiama žemiau [48]:

$$\text{greitis} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A] \quad (2.2.3.1)$$

"Greitis" (angl. rate) yra reakcijos greitis (molinais vienetais / laiko vienetais), o k - reakcijos greičio koeficientas (1 / laiko vienetais). Tačiau k vienetai skiriasi esant ne pirmos eilės reakcijoms. Šios diferencialinės lygtys yra atskiriamos, o tai supaprastina sprendimus, kaip parodyta žemiau.

Pirmiausia nurodoma diferencinė normos dėsnio forma [48]:

$$\text{greitis} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2.2.3.2)$$

Koreaguojant:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad (2.2.3.3)$$

Integruojant abi lygties puses:

$$\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = -\int_{t_0}^t k dt \quad (2.2.3.4)$$

$$\int_{A_0}^A \frac{1}{[A]} d[A] = -\int_{t_0}^t k dt \quad (2.2.3.5)$$

$$\int \frac{1}{x} = \ln(x) \quad (2.2.3.6)$$

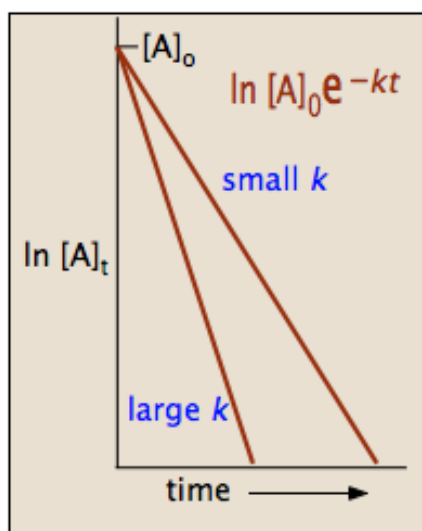
Po integracijos:

$$\ln [A] - \ln [A]_0 = -kt \quad (2.2.3.7)$$

Pagal logaritmo dėsnį:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad (2.2.3.8)$$

kur  $[A]_t$  yra koncentracija laike t, o  $[A]_0$  yra koncentracija laike 0, o k yra pirmos eilės greičio konstanta.



**17 pav.** Skilimo profiliai pirmos eilės reakcijoms su didelėmis ir mažomis greičio konstantomis [48]

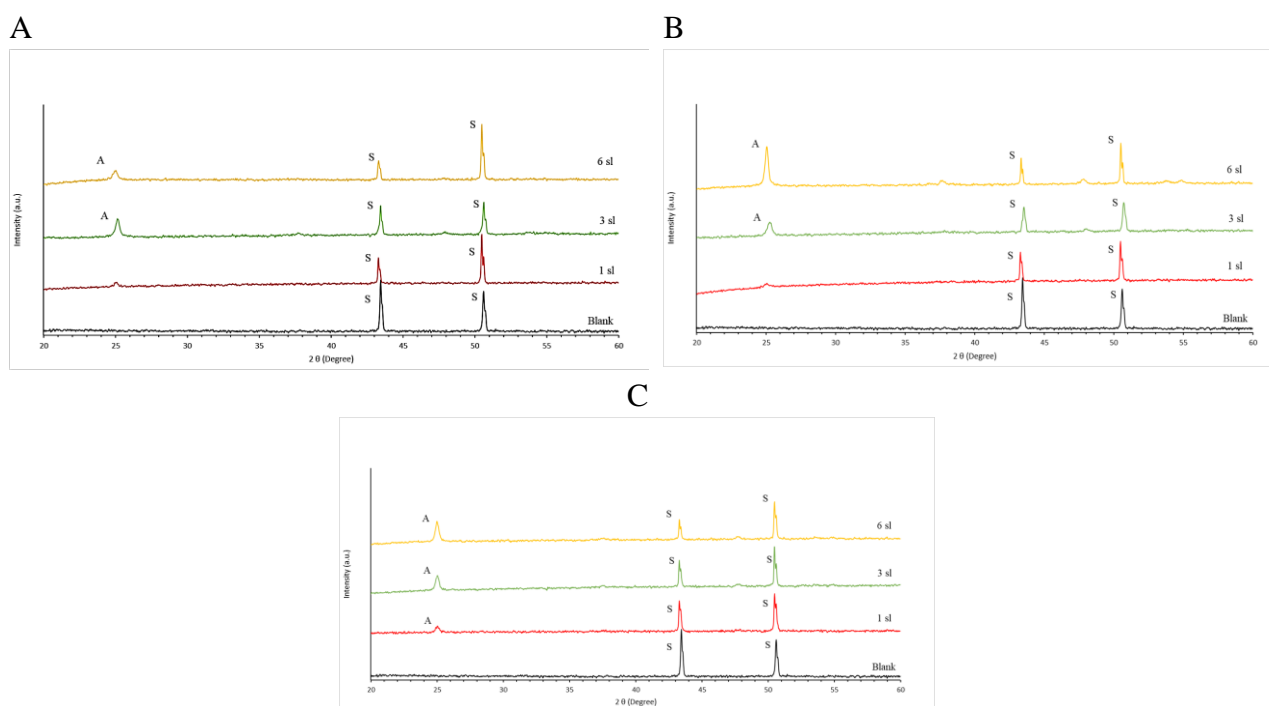
Integruotos normos dėsnio formos gali būti naudojamos norint rasti reagento populiaciją bet kuriuo metu nuo reakcijos pradžios.  $\ln [A]$  braižymas pirmos eilės reakcijos laiko atžvilgiu suteikia tiesę, kurios tiesės nuolydis lygus  $-k$  [48].

### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Tyrimo pradžioje buvo suformuoti TiO<sub>2</sub> katalizatoriai, taip kaip aprašyta metodinėje dalyje. Paruošti katalizatoriai charakterizuoti naudojant SEM ir XRD analizės metodus. Tirtas katalizatorių efektyvumas skaidant modelinį metileno mėlio tirpalą ir įvertintas valymo efektyvumas bei atlikti kinetiniai skaičiavimai.

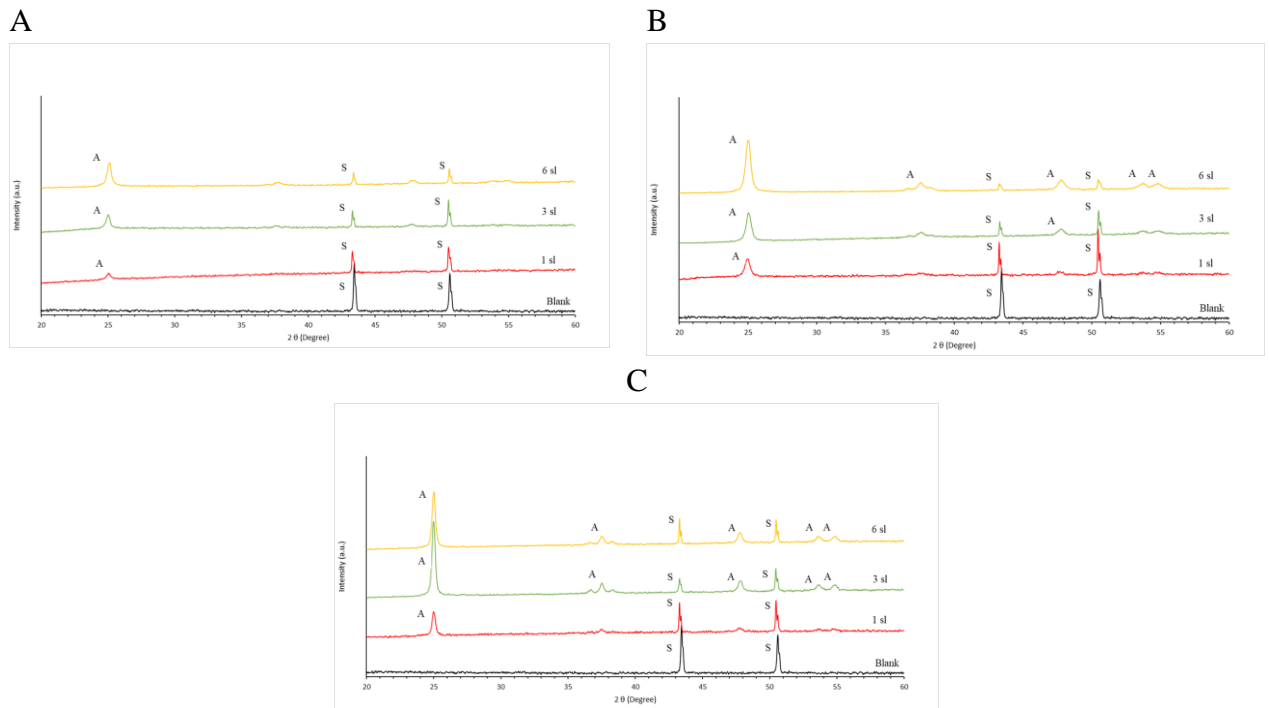
#### 3.1. Struktūrinių paviršių įvertinimas XRD ir SEM analize

Zolių gelių metodu padengti TiO<sub>2</sub> katalizatoriai analizuoti rentgeno difrakcinės analizės metodu. Rentgenogramos (18 pav.) atskleidė, kad bandiniuose esant skirtingai temperatūrai (A – 400 °C; B – 500 °C; C – 600 °C), titano dioksidas egzistuoja anatazo kristalografinėse modifikacijose (anatazo 2θ kampas ~ 25°). Labai neryškiai aptinkama anatazo fazė esant 1 sluoksnio padengimui visais (A; B; C; dalys) temperatūrų pokyčiais. Esant 400 °C temperatūrai ryškiausias pikas matomas užpurškus 3 sluoksnius bandinio, tuo tarpu prie 500 °C ir 600 °C temperatūrų ryškesni pikai pastebimi esant 6 sluoksniams.

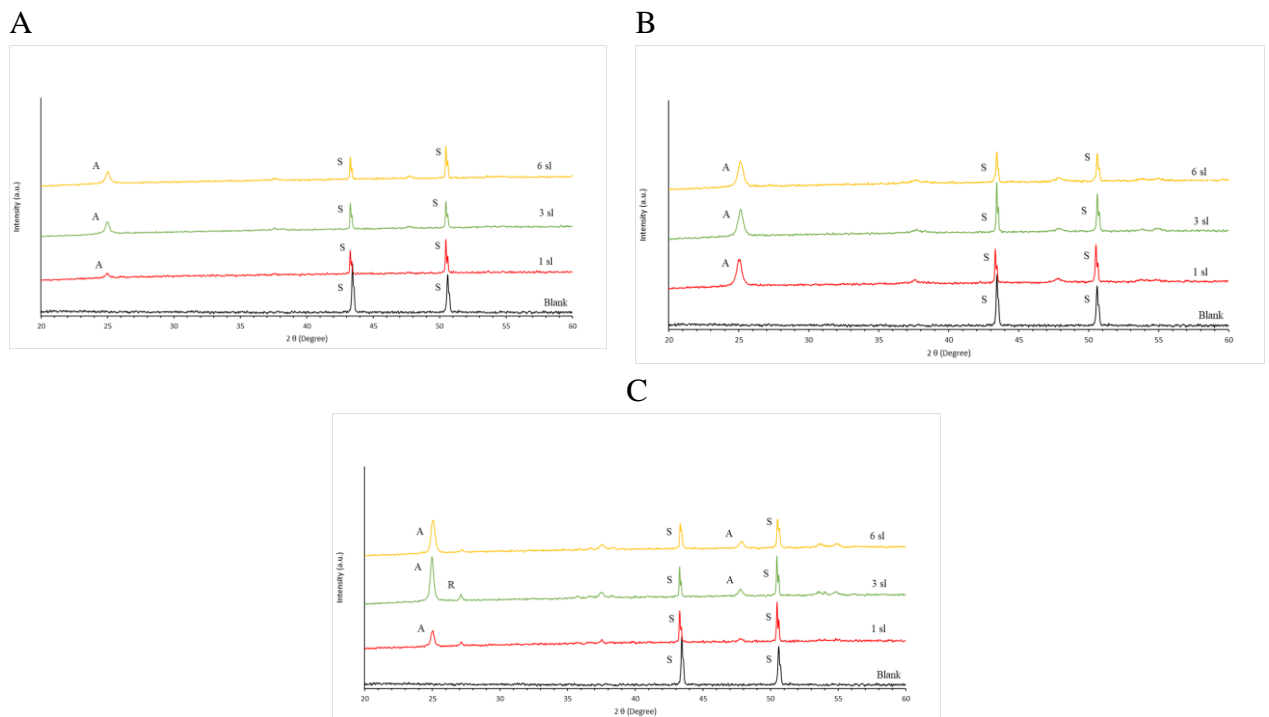


18 pav. XRD vaizdas, esant 0,3 M koncentracijai, A – 400 °C; B – 500 °C; C – 600 °C temperatūrai

Stebint fazių susidarymą esant 0,6 M koncentracijai (19 pav.) pastebimas dažnesnis anatazo fazės užfiksavimas prie 500 °C ir 600 °C temperatūrų. 19 paveikslo rentgenograma esant 400 °C temperatūrai, panaši su 18 paveikslo C dalies rentgenograma ir 20 paveikslo A dalimi, tik esant didesnei koncentracijai matyti jog katalizatoriaus plokštelė fiksuojama mažesniu pikų. Esant 500 °C pastebimas anatazo fazės dažnesnis užfiksavimas (19 pav.). Anatazo 2θ kampas esant 1 sluoksniui ~ 25°, esant 3 sluoksniams ~ 25° ir 48°, o ties 6 sluoksniais anatazas aptinkamas 2θ kampui esant ties ~ 25°, 37°, 48°, 54° ir 55°. Esant didesnei koncentracijai (20 pav.) prieš analizę iškaitinus katalizatorių 600 °C temperatūroje (20 pav, c dalis, 3 sluoksniai) anatazo fazė tampa nestabili ir formuojasi termodinamiškai stabilus rutilas. Kadangi rutilo pikas nėra didelis, galima teigti jog ant katalizatoriaus yra labai nedidelis procentas rutilo bei didžioji dalis anatazo forma. Pagal visus tris grafikus (18, 19, 20 pav.) matyti, jog rutilo susidarymas priklauso ne tik nuo temperatūros pokyčio, bet ir nuo esamos bandinio koncentracijos.



19 pav. XRD vaizdas, esant 0,6 M koncentracijai, A – 400 °C; B – 500 °C; C – 600 °C temperatūrai

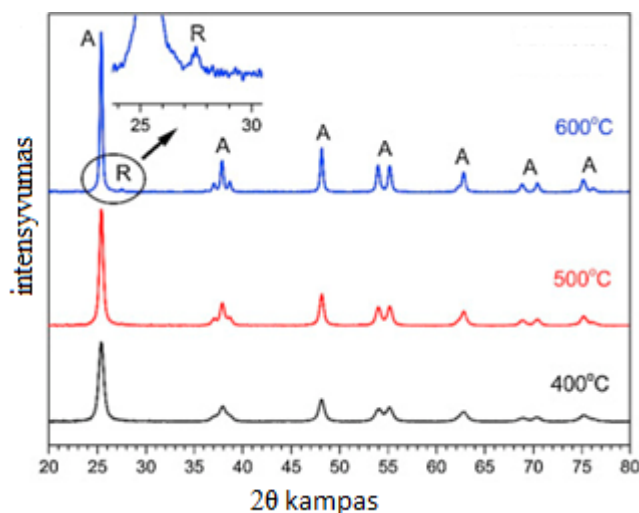


20 pav. XRD vaizdas, esant 0,9 M koncentracijai, A – 400 °C; B – 500 °C; C – 600 °C temperatūrai

Pagal mokslinę literatūrą, panašiomis sąlygomis buvo bandyta išgauti rutilo ir anatazo fazes bei jas palyginti, mokslininkai nustatė jog rutilas gali susidaryti esant 0,5 M koncentracijai, bandinį kalcinuojant 400 °C temperatūroje 2,5 val. [37]. Plačiau apie eksperimentą pateikta 1.3.2 poskyryje. Tuo tarpu eksperimento metu kalcinuojant 0,6 M ir 0,9 M koncentracijos bandinius prie 400 °C ir 500 °C išlaikant 24 val., rutilas nebuvo pastebėtas. Pagal kitus mokslinius duomenis rutilo fazė formuojasi esant ~ 700 °C temperatūrai [28]. Tai paaiškina kodėl galėjo nesusidaryti rutilas

kalcinuojant prie 600 °C temperatūros. Pagal pateikta XRD vaizdą (20 pav.) matomas labai nedidelis rutilo pikas esant 2θ kampui ties ~ 27°.

Atliktame moksliniame tyrime, kuris buvo vykdomas panašiomis sąlygomis, išlaikymo temperatūros bei užpurškimo technikos vienodos pastebimi panašūs rezultatai. Mėginius, kalcinuotus 400 ir 500 °C temperatūroje, sudaro tik anatazo fazė, tačiau padidinus temperatūrą iki 600 °C, pirmąjį rutilo struktūros smailę galima pastebėti esant 27,44 ° 21 paveikslas [41].

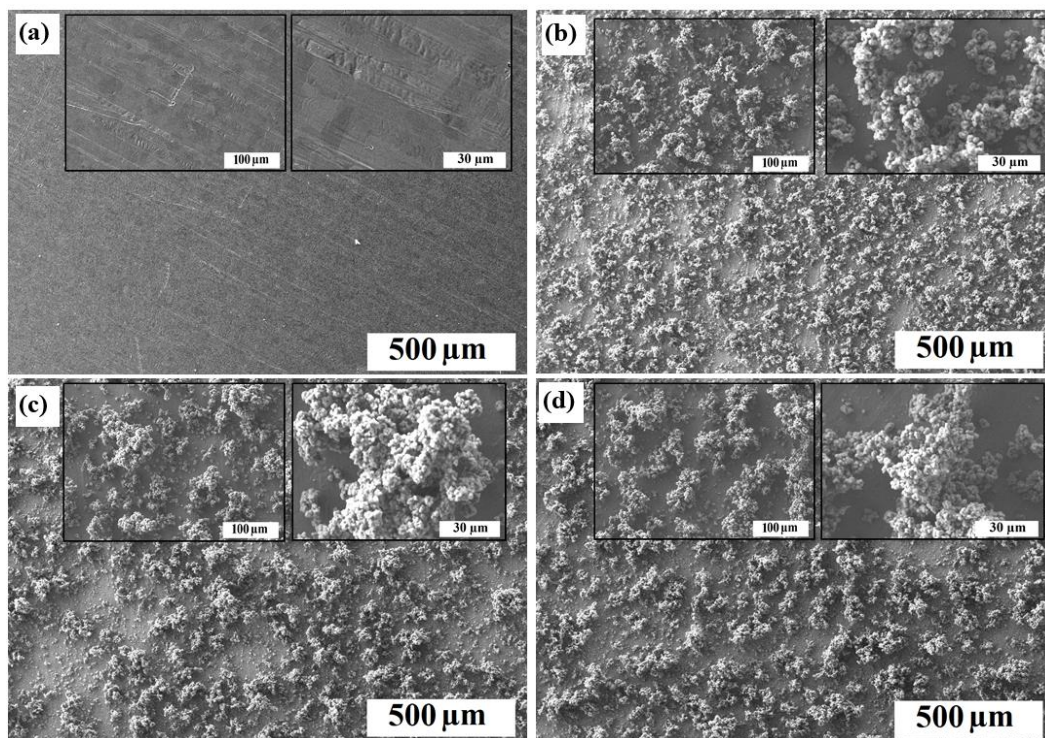


21 pav. XRD mėginių modelis [41]

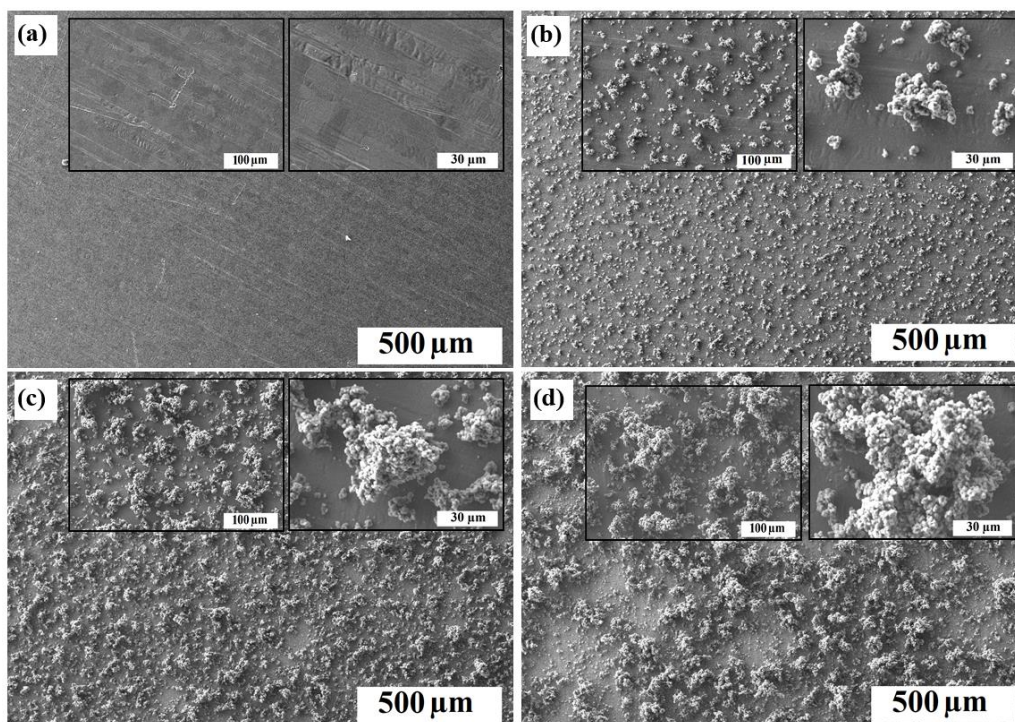
Atlikus XRD analizę pastebėta, jog daugiausiai TiO<sub>2</sub> anatazo formoje aptinkamas esant 0,6 M koncentracijai. Norint įvertinti kiek susidaro titano dioksido reikia atlikti kiekybinę analizę, tačiau tai nebuvo šio darbo tikslas. Pagal atliktą kokybinę analizę pasirinkta SEM analizę atlikti esant 0,6 M koncentracijai ir vertinti temperatūros bei sluoksnių įtaką. Titano dioksido daugiausiai susidaro užpurškus 6 sluoksnius bandinio, tad koncentracijos pokytis stebėtas esant 600 °C plokštelę padengus 6 sluoksniais suspensijos.

Pirminė SEM analizė atlikta, kai katalizatorius padengtas 6 sluoksniais, esant 0,6 M paruošto mišinio koncentracijai ir lyginama temperatūros įtaka. Kaip matoma 22 pav. nusodinta danga yra tolygiai pasiskirsčiusi ir smulkiakristalinė. Iškaitinimo temperatūra (400 °C, 500 °C, 600 °C) turi dalinę įtaką suformuotų katalizatoriaus dangų paviršiaus morfologijai, matoma jog didėjant temperatūrai TiO<sub>2</sub> dalelės aglomeruojasi. Tokiu būdu yra padidinamas paviršiaus plotas ir valymas vyksta efektyvesnis, nes teršalai skaidomi iš visų pusių. Didesnis efektyvumas turėtų būti esant 500 °C ir 600 °C temperatūroms.

23 paveiksle pateikti SEM vaizdai, esant tai pačiai koncentracijai, kaip ir prieš tai pateiktame paveiksle (22 pav.). Mėginiai kalcinuoti 500 °C, esant skirtingam sluoksnių skaičiui. Kaip matyti 23 paveiksle didinant sluoksnių skaičių, keičiasi ir morfologija. Didinant sluoksnių skaičių kristalitų dydis taip pat didėja. Padengus plokštelę vienu sluoksniu TiO<sub>2</sub> suspensijos, pastebima nedidelė titano dioksido danga ant plokštelės. Tuo tarpu užpurškus 6 sluoksnius suspensijos ant plokštelės matomas jau didesnis dalelių susijungimas. Esant didesniai dalelių susijungimui valymas turėtų būti efektyvesnis, nes teršalas bus skaidomas iš visų pusių ir bus pasiektas greitesnis išvalymo efektyvumas.

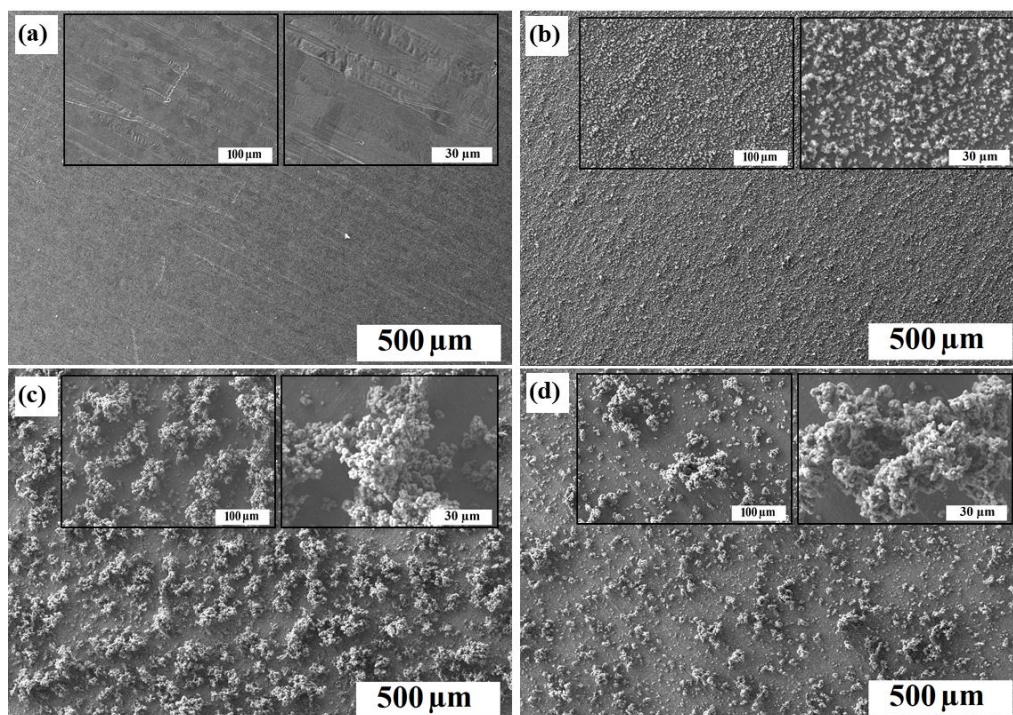


**22 pav.** SEM vaizdai 6 sl 0,6 M: (a) plokštelė; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C.



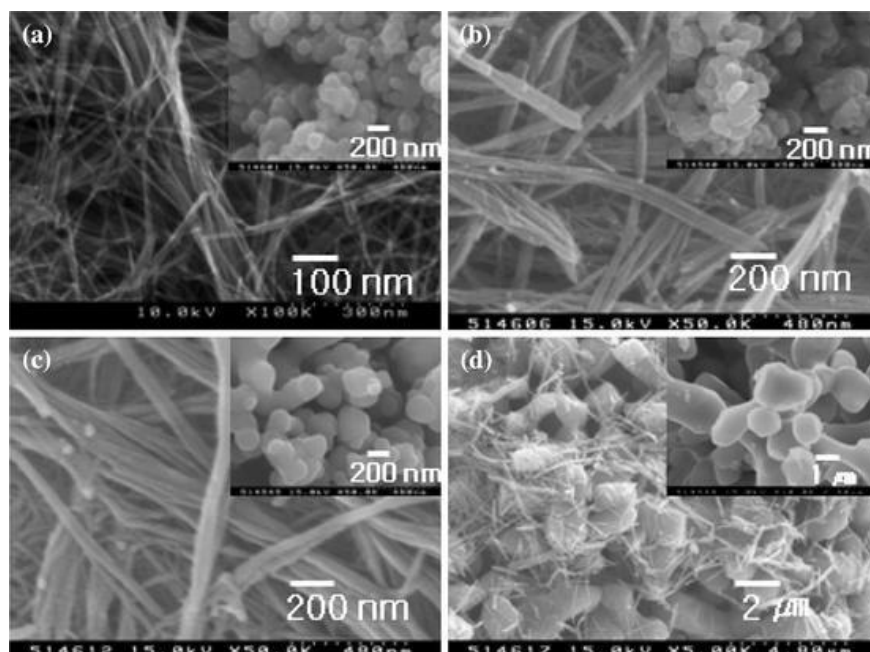
**23 pav.** SEM vaizdai 0,6 M 500 °C: (a) plokštelė; (b) 1 sl; (c) 3 sl; (d) 6 sl.

24 paveiksle matyti koncentracijos įtaka katalizatoriaus sluoksnio susidarymui. Visos plokštelės padengtos 6 sluoksniais ir kalcinuotos esant 600 °C temperatūros krosnyje išlaikant 24 val. Esant 0,3 M koncentracijai susidaro nedideli kristaliukai, kurie susijungę į nedideles grupes, kai tuo tarpu esant 0,6 M ir 0,9 M koncentracijai matomas didesnis  $\text{TiO}_2$  dalelių susijungimas. Esant šioms sąlygoms efektyviausias katalizatorius turėtų būti 0,6 M koncentracijos, nes matomas didesnis ir tankesnis dalelių susijungimas lyginant su kitais dviem katalizatoriais.



**24 pav.** SEM vaizdai 6 sl. 600 °C: (a) plokštelė; (b) 0,3 M; (c) 0,6 M; (d) 0,9 M

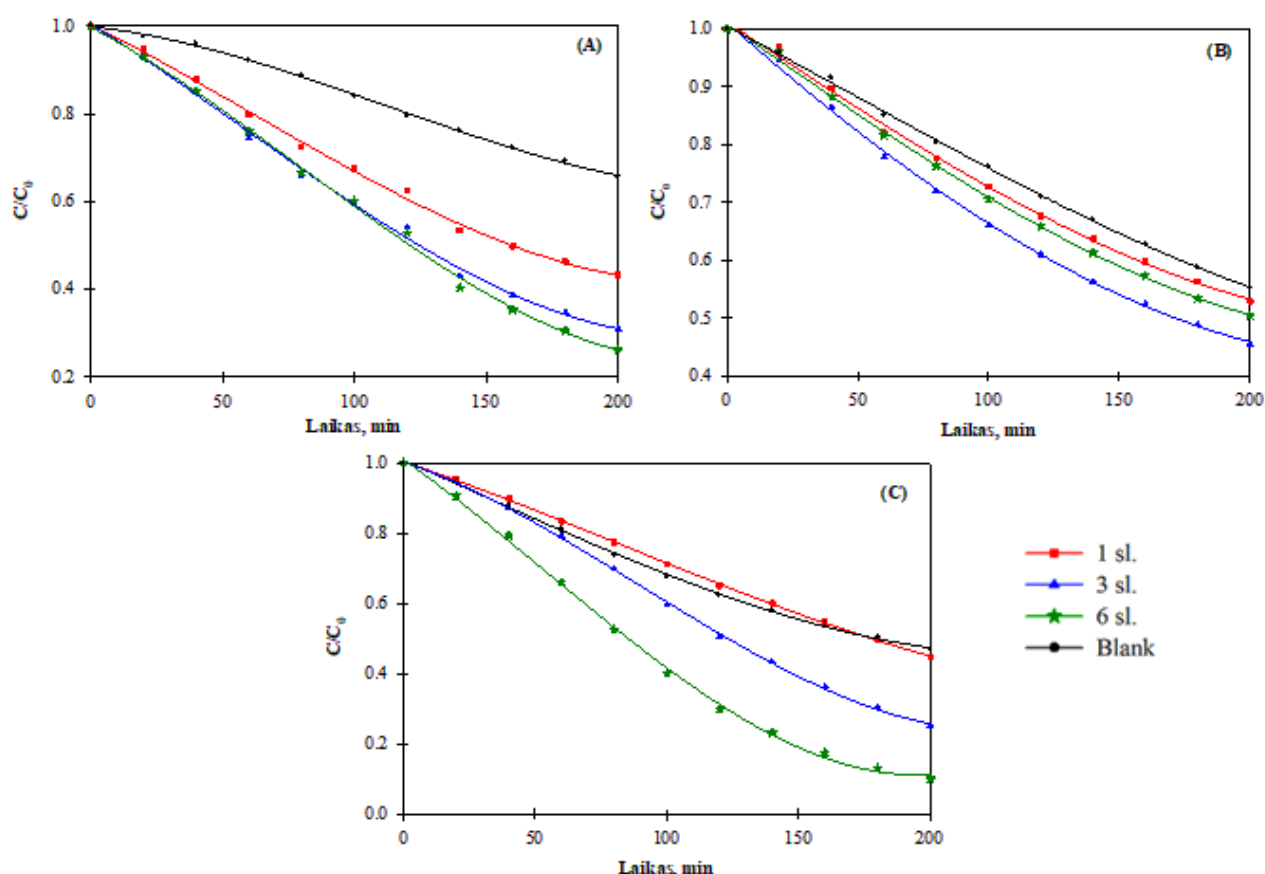
Kitomis sąlygomis atliktame moksliniame eksperimente pastebima jog  $\text{TiO}_2$  taip pat aglomeruojasi į didelius ryšulius, kurių skersmuo didesnis nei  $10 \mu\text{m}$  [49]. Nusodintos titano dioksido dalelės buvo kaitinamos  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Tiek moksliniame tyrime tiek eksperimento metu pastebėta jog didinant kalcinavimo temperatūrą gaunamas didesnis titano dioksido paviršius. Literatūros straipsnyje nurodoma, jog net ir išlaikant didžiausią kaitinimo temperatūrą išlieka anatazo fazė. Pastebėta jog naudojant kitą plokštelių padengimo metodą bei didesnę iškaitinimo temperatūrą gali susidaryti ne tik dalelės, bet ir gijos. Pagal tai kur bus naudojami titano dioksido katalizatoriai reikia pasirinkti sintezės būdą bei kalcinavimo temperatūrą.



**25 pav.** Titano dioksido SEM analizės vaizdas esant anatazo fazei [49]

### 3.2. Temperatūros, sluoksnių skaičiaus ir koncentracijos poveikis katalizatoriams

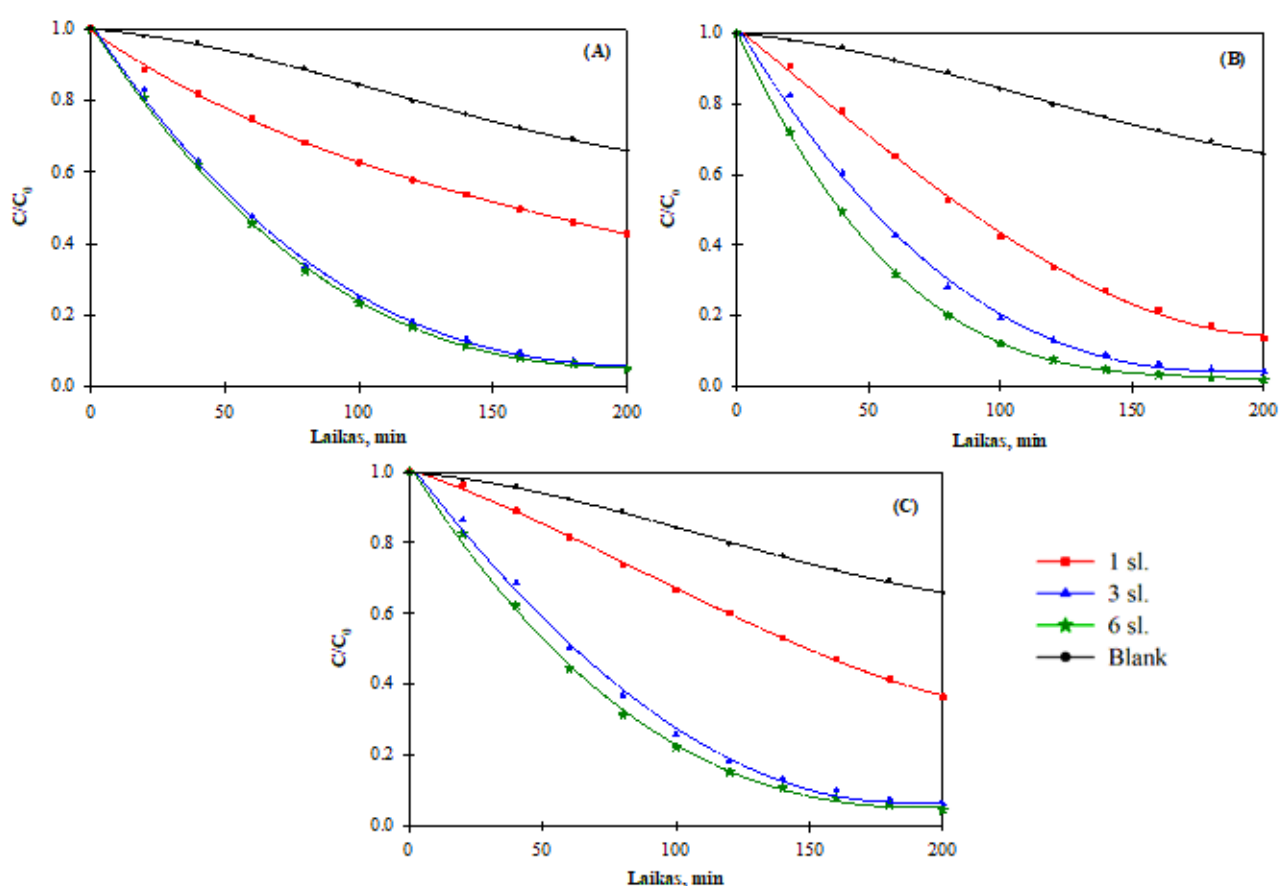
Atlikus eksperimentą, kai  $\text{TiO}_2$  koncentracija 0,3 M, kalcinavimo temperatūra A – 400 °C; B – 500 °C; C – 600 °C, o valomo metileno mėlio pradinė koncentracija A – 5,23 mg/L ; B – 4,92 mg/L, C - 5,21 mg/L, gauti rezultatai pateikti 26 paveiksle. A ir C (26 pav.) dalyse pastebimas didžiausias išvalymo efektyvumas esant 6 užpurškimo sluoksnių katalizatoriui. Metileno mėlio koncentracija, eksperimento pabaigoje (esant 6 sluoksniams) atitinkamai sumažinama iki 1,36 mg/L; 2,42 mg/L; 0,51 mg/L. Tai reiškia jog pasiekiamas 74 %, 51 %, 90 %, efektyvumas. B atveju pastebimas mažas išvalymo efektyvumas, galimai dėl eksperimentui netinkamai padengtų katalizatorių ir kaip matyti iš 18 paveikslo XRD analizės, nedidelio anatazo fazės susidarymo.



26 pav. Eksperimento rezultatai esant 0,3 M koncentracijai (A) 400 °C; (B) 500 °C; (C) 600 °C

27 paveiksle pateikti eksperimento rezultatai esant 0,6 M koncentracijai. Metileno mėlio pradinė koncentracija visais trimis atvejais – 5,2 mg/L. Tiriamojo vandens koncentracija po 200 min. padengus 6 sluoksnius titano dioksido suspensijos ant plokštelės A – 0,24 mg/L, B – 0,08 mg/L, C – 0,22 mg/L. Pasiektas išvalymo efektyvumas A – 95,4 %, B – 98,5 %, C – 95,8 %. Kaip matyti 27 paveiksle visais trimis atvejais katalizatorių padengus 3 ir 6 sluoksniais pasiekiamas beveik identiškas išvalymo efektyvumas. Esant 3 sluoksniams A – 95,2 %, B – 96,4 %, C – 94,2 %. Norint pritaikyti valymo sistemą pramonėje tikslinga rinktis 3 sluoksnių katalizatorių, taip sutaupoma laiko ir sąnaudų katalizatoriaus paruošimui ir pasiekiamas didelis išvalymo efektyvumas. Didžiausias išvalymo efektyvumas matomas esant 500 °C. Tyrimo metu pastebėta jog išvalymo efektyvumas didėja iki 100 min., vėliau išvalymo efektyvumas šiek tiek sumažėja, tai paaiškina tarpinių metileno mėlio produktų susiformavimą. Tuo metu vyksta lygiagretus metileno mėlio ir jo tarpinių produktų

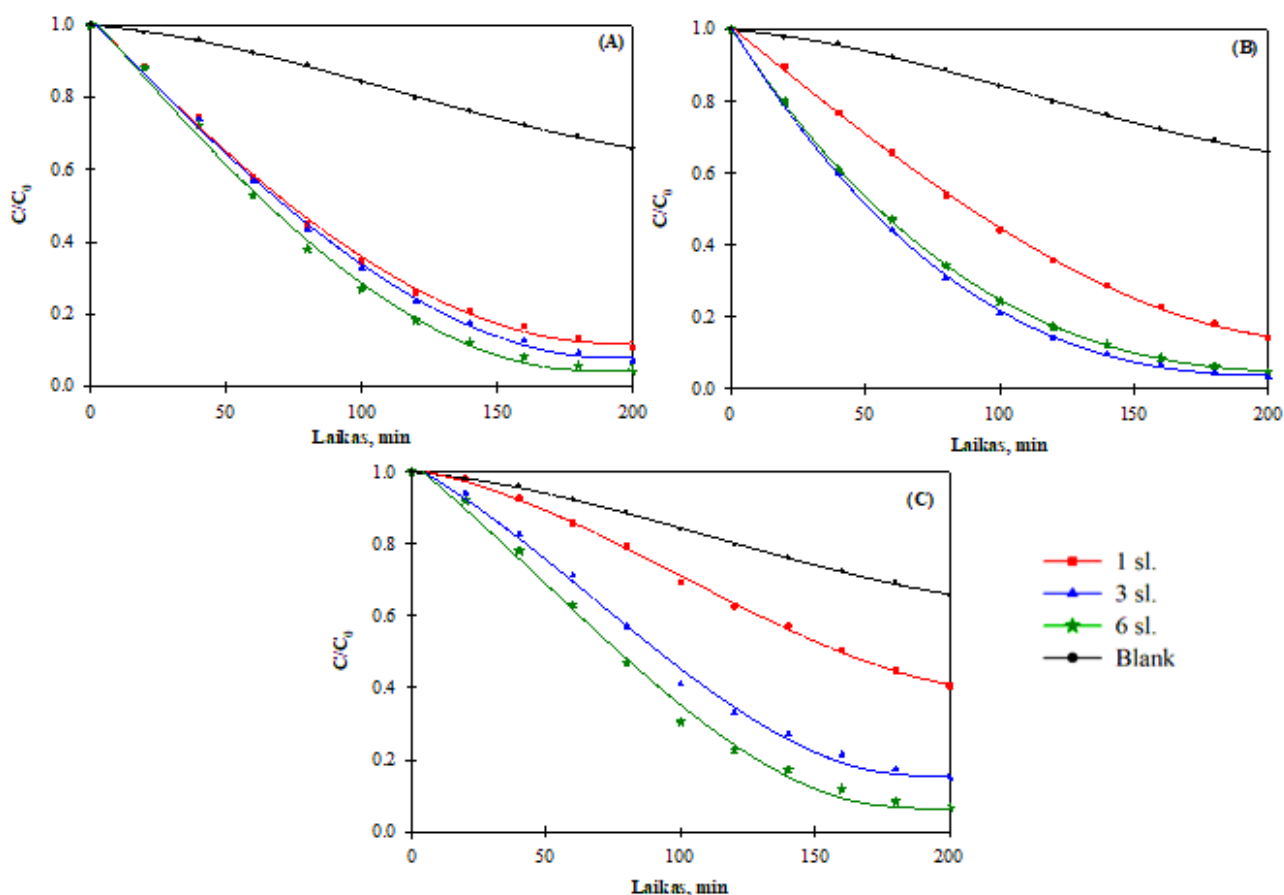
skaidymas. Tyrimo metu įvertintas tik metileno mėlio kitimas, nes tarpiniams produktams analizuoti reikalinga BOA analizė, tačiau šitomis sąlygomis jos taikyti negalima nes naudojama per maža tiriamojo vandens koncentracija. Metileno mėlio skilimo metu susidaro tarpiniai produktai tokie kaip trimetilaminas, alitiokarbomidas, etilendiamintetraacto rūgštis, kalio ferocianidas [50]. Kadangi nėra pasiekama šimtaprocentinio išvalymo, todėl proceso metu tikslinga derinti su kita valymo sistema, pasirenkant sorbcinį valymą arba ozonavimą. Išanalizavus mokslinį straipsnį kurio metu vertintas teršalų skaidymas naudojant kelis kombinuotus metodus, pastebėta jog didžiausias efektyvumas pasiekiamas naudojant kombinuotą valymo metodą, fotokatalizės ir ozonavimo procesą. Tarpusavyje buvo lyginami keli metodai, tai ozonavimas, fotokatalize ir oksidacija bei fotokatalizė ir ozonavimas [51]. Analizuoto straipsnio atveju katalizatoriai buvo dengti zolių – gelių metodu, tyrimo metu nustatytas patvarus TiO<sub>2</sub> sluoksnis. Taip pat tyrimo metu kaip ir šio eksperimento metu nustatyta, kad koncentracijos pokytis svarbus teršalų valymo metu.



**27 pav.** Eksperimento rezultatai esant 0,6 M koncentracijai (A) 400 °C; (B) 500 °C; (C) 600 °C

28 paveiksle pateikti eksperimento rezultatai esant 0,9 M koncentracijai. Metileno mėlio pradinė koncentracija visais A ir B atvejais – 5,2 mg/L, C – 5,1 mg/L. Tiriamojo vandens koncentracija po 200 min. padengus 6 sluoksnius titano dioksido suspensijos ant plokštelės A – 0,20 mg/L, B – 0,25 mg/L, C – 0,32 mg/L. Pasiektas išvalymo efektyvumas A – 96,2 %, B – 95,2 %, C – 93,7 %. Esant 0,9 M suspensijos koncentracijai ant katalizatoriaus, pastebima, jog 1 sluoksnio išvalymo efektyvumas geriausias esant žemiausiai kalcinavimo temperatūrai. Kai kalcinavimo temperatūra yra didžiausia, 1 sluoksnio valymo efektyvumas sumažėja. Katalizatorius iškaitinus žemiausioje ir vidutinėje temperatūroje pastebimas 3 bei 6 sluoksnių modelinio vandens išvalymo efektyvumas. Tiek esant 0,6 M koncentracijai, tiek 0,9 M koncentracijai, pasiekiamas labai didelis išvalymo

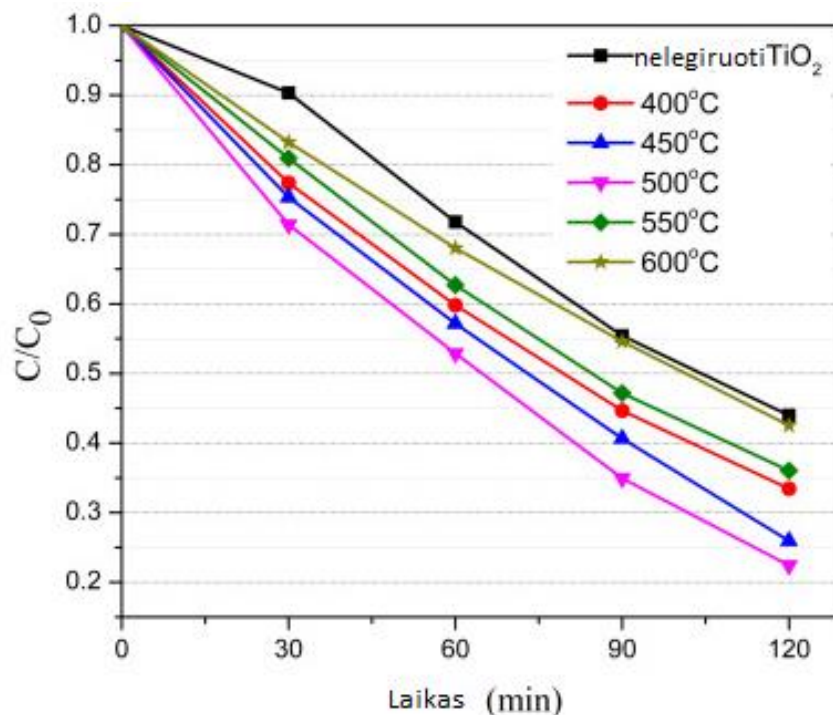
efektyvumas. Visais atvejais (26 pav. 27 pav. 28 pav.) išskyrus 28 pav. A dalį matyti, jog 1 sluoksnio padengimas yra per mažas siekiant tinkamai išvalyti teršalą. Padidinus koncentraciją ir išlaikant žemiausia kalcinavimo temperatūrą, net ir padengus vienu sluoksniu plokštelę, pasiekiamas didelis 89,8 % išvalymo efektyvumas. Pasirinkus naudoti 0,9 M koncentraciją ir pritaikant tai praktikoje tikslingiausia gaminti 3 padengimo sluoksnių katalizatorių, išlaikant jį 400 °C arba 500 °C temperatūroje. Pasirinkus 3 sluoksnių katalizatorių sutaupomos medžiagų sąnaudos, laikas ir reikiamų suspensijai reagentų kaina, nes reikės mažiau suspensijos nei išpurkšti 6 sluoksnius ant katalizatoriaus.



**28 pav.** Eksperimento rezultatai esant 0,9 M koncentracijai (A) 400 °C; (B) 500 °C; (C) 600 °C

Moksliniame tyrime, kuriame taip pat analizuotas metileno mėlio pašalinimo efektyvumas, gauti panašūs rezultatai. Didžiausias valymo efektyvumas 95 % pasiektas esant 500 °C temperatūrai, eksperimentas vykdytas trumpiau tik 120 min, todėl nėra matomas valymo kreivės pokytis esant ilgesniam valymui [41]. Šiuo atveju nėra galimybės palyginti eksperimento efektyvumą nuo 120 iki 200 minučių ir negalima pastebėti pokyčio, dėl metileno mėlio skaidymo vėlesniame laikotarpyje. Mažiausias efektyvumas stebimas esant nelegiruotiems mėginiams. Visi išskyrus vieną mėginiai yra legiruoti azotu, tokiu būdu pasiekiamas didesnis išvalymo efektyvumas. Tyrimo metu nustatyta jog legiruoti junginiai gali būti labiau pritaikomi praktikoje ir tokiu būdu pasiekiamas didesnis ir greitesnis valymo efektyvumas. Pagal mokslinį tyrimą matyti, kad didinant temperatūrą iki 500 °C pasiekiamas didesnis išvalymo efektyvumas, vėliau keliant temperatūrą efektyvumas mažėja. Moksliniame tyrime teigiama jog efektyvumas galimai mažėja nes susidaro ne titano dioksido plėvelė, o grūdeliai. Tačiau atliktas eksperimentas rodo, jog grūdeliai pasiekia didelį išvalymo

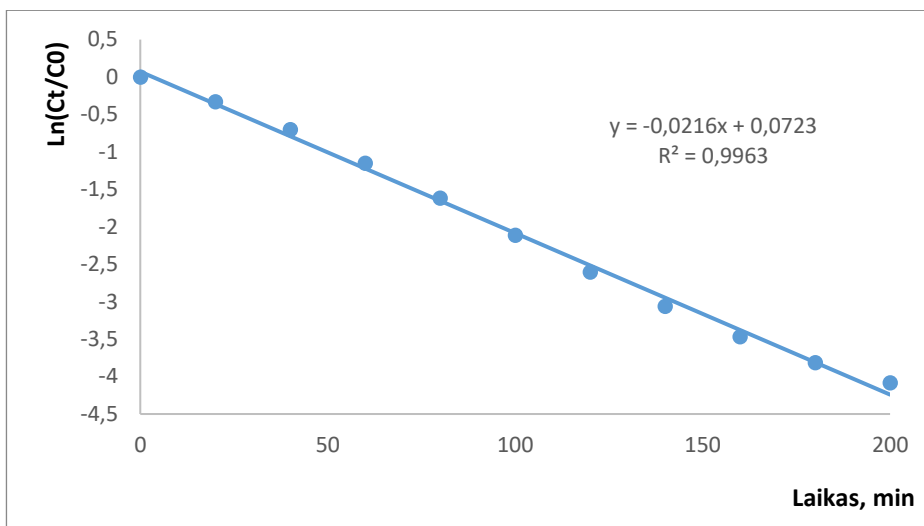
efektyvumą, nes tokiu būdu yra padidinamas naudingasis paviršiaus plotas ir teršalą galima skaidyti iš kelių pusių. Lyginant eksperimentą ir šį mokslinį tyrimą pastebėta jog abiem atvejais efektyviausia pasirinkti iškaitinimo temperatūra apie 500 °C.



29 pav. Metileno mėlio skilimas naudojant titano dioksido katalizatorius [41]

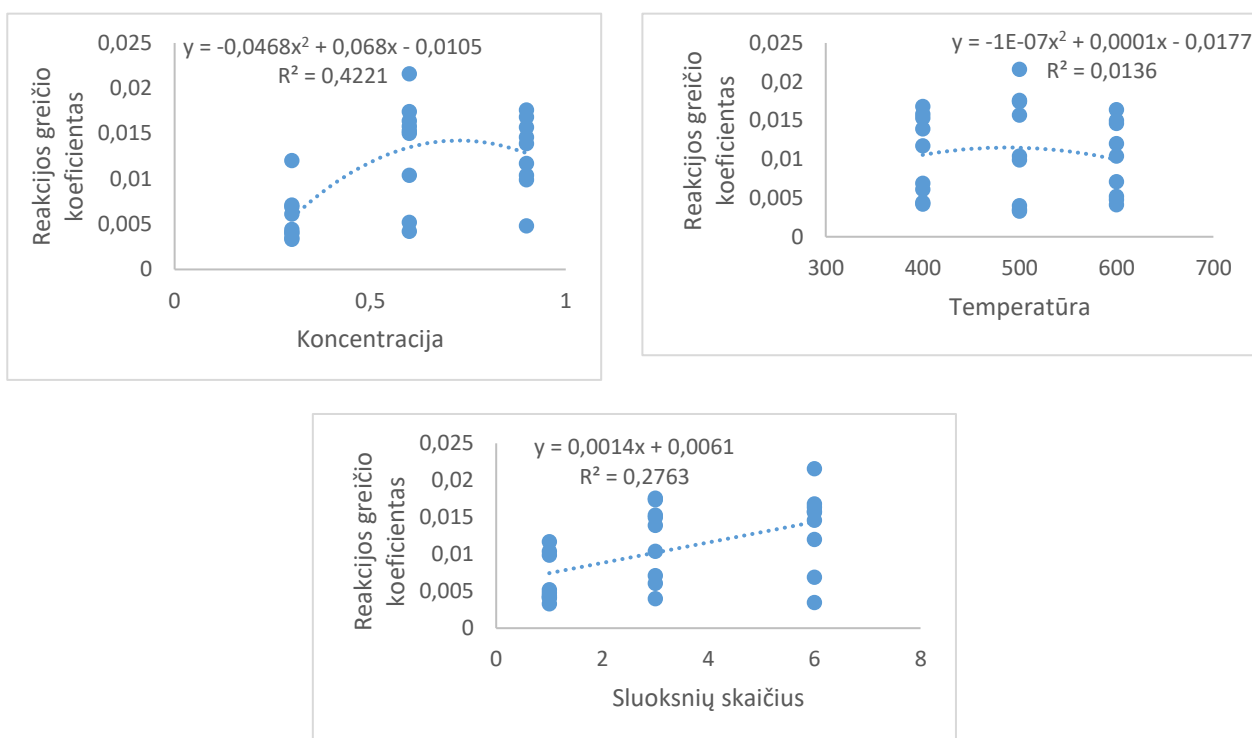
### 3.3. Reakcijos greičio įvertinimas

Atlikus kinetinius skaičiavimus pastebėta jog reakcijos greičio koeficientas kinta nuo 0,004 iki 0,0216. Mažiausias greičio koeficientas pastebimas esant mažesnei suspensijos koncentracijai ir katalizatorių padengus 1 sluoksniu suspensijos. Reakcijos greičio kitimas, esant 0,6 M koncentracijai, 500 °C temperatūrai ir 6 sluoksniams pavaizduotas 30 paveiksle. Esant šioms eksperimento sąlygoms nustatytas didžiausias reakcijos greičio koeficientas. Reakcijos greičio konstanta tyrimo metu parodė katalizatoriaus paruošimo priklausomybę teršalo skaidymo laikui. Nustatyta greičio konstantos kitimo lygtis yra  $y = -0,0216x + 0,0723$ . Nubraižytas pirmos eilės logaritminis grafikas, reakcijos laiko atžvilgiu suteikia tiesę, kurios tiesės nuolydis lygus  $-k$ , todėl reakcijos greičio koeficientas yra 0,0216. Modelis, esant šioms bandinio sąlygoms paaiškina 99 % viso kc kitimo.



**30 pav.** Reakcijos greitis, esant 0,6 M koncentracijai, 500 °C temperatūrai, 6 sluoksniams

Pagal 31 paveikslą matyti jog sluoksnių skaičius bei koncentracija sudaro didesnę eksperimento reakcijos greitį. Nustatytas vidutinis ( $R^2 = 0,42$ ) reakcijos greičio koeficiento ir koncentracijos ryšys, kurį aprašo lygtis  $y = -0,0468x^2 + 0,068x - 0,0105$ , tai reiškia, kad 42 % reakcijos greičio kitimo priklauso nuo koncentracijos. Nustatytas labai silpnas kalcinavimo temperatūros ( $R^2 = 0,0136$ ) ir reakcijos greičio kitimo ryšys. Sluoksnių skaičius nusako 28 % reakcijos greičio kitimo, tai parodo silpną ryšį, kurį aprašo  $y = 0,0014x + 0,0061$  lygtis.



**31 pav.** Reakcijos greičio koeficiento pokytis trijose skirtingose sąlygose

**4 lentelė.** Kinetikos skaičiavimų rezultatai

konc. M	temperatūra	sluoksniai	kc	lygtis
0,3	400	1	0,0044	$y = -0,0044x + 0,0305; R^2 = 0,9946$
0,3	400	3	0,0061	$y = -0,0061x + 0,0618; R^2 = 0,992$
0,3	400	6	0,0069	$y = -0,0069x + 0,1005; R^2 = 0,9823$
0,3	500	1	0,0033	$y = -0,0033x + 0,0124; R^2 = 0,9975$
0,3	500	3	0,004	$y = -0,004x + 0,0032; R^2 = 0,9975$
0,3	500	6	0,0035	$y = -0,0035x + 0,0116; R^2 = 0,9986$
0,3	600	1	0,0041	$y = -0,0041x + 0,0461; R^2 = 0,9924$
0,3	600	3	0,0071	$y = -0,0071x + 0,1273; R^2 = 0,9798$
0,3	600	6	0,012	$y = -0,012x + 0,1958; R^2 = 0,9855$
0,6	400	1	0,0042	$y = -0,0042x - 0,0315; R^2 = 0,9972$
0,6	400	3	0,0153	$y = -0,0153x + 0,1092; R^2 = 0,998$
0,6	400	6	0,0158	$y = -0,0158x + 0,0958; R^2 = 0,9974$
0,6	500	1	0,0104	$y = -0,0104x + 0,1296; R^2 = 0,9927$
0,6	500	3	0,0174	$y = -0,0174x + 0,1073; R^2 = 0,9952$
0,6	500	6	0,0216	$y = -0,0216x + 0,0723; R^2 = 0,9963$
0,6	600	1	0,0052	$y = -0,0052x + 0,0775; R^2 = 0,988$
0,6	600	3	0,015	$y = -0,015x + 0,1377; R^2 = 0,9952$
0,6	600	6	0,0164	$y = -0,0164x + 0,1128; R^2 = 0,9975$
0,9	400	1	0,0117	$y = -0,0117x + 0,0995; R^2 = 0,9962$
0,9	400	3	0,0139	$y = -0,0139x + 0,1842; R^2 = 0,9914$
0,9	400	6	0,0168	$y = -0,0168x + 0,2542; R^2 = 0,9889$
0,9	500	1	0,0099	$y = -0,0099x + 0,118; R^2 = 0,9915$
0,9	500	3	0,0176	$y = -0,0176x + 0,1468; R^2 = 0,9964$
0,9	500	6	0,0157	$y = -0,0157x + 0,1123; R^2 = 0,9971$
0,9	600	1	0,0048	$y = -0,0048x + 0,0914; R^2 = 0,982$
0,9	600	3	0,0104	$y = -0,0104x + 0,1586; R^2 = 0,9873$
0,9	600	6	0,0146	$y = -0,0146x + 0,2499; R^2 = 0,9854$

Pagal lentelės duomenis (esant šioms eksperimento sąlygoms) apskaičiuotas daugialypės tiesinės regresijos modelis, kurio lygtis:

$$y = A_0 + A_1 \cdot x_1 + A_2 \cdot x_2 + A_3 \cdot x_3:$$

$$kc = 4,71053 \cdot E^{-4} + 0,01185 \cdot \text{konc.} - 3,05556 \cdot E^{-6} \cdot \text{temp.} + 0,00138 \cdot \text{sluoksnių skaičius.}$$

Pagal tokį modelį skaičiuojant,  $R^2 = 0,51$  (modelis paaiškina pusę viso kc kitimo). Modelis yra statistiškai reikšmingas. Į šį modelį sustačius koncentracijos, temperatūros ir sluoksnių skaičių vertes, galima išskaičiuoti kc vertę, nebedarant eksperimento.

## Išvados

1. Tyrimo metu, esant trims skirtingoms suspensijos koncentracijoms (0,3 M; 0,6 M; 0,9 M), trims skirtingiems dengiamų sluoksnių skaičiams (1, 3, 6) ir išlaikant skirtingas katalizatoriaus kaitinimo temperatūras (400 °C; 500 °C; 600 °C) paruošti 27 TiO<sub>2</sub> katalizatoriai.
2. Atlikus paruoštų katalizatorių XRD analizę, nustatyta, kad suformuotose TiO<sub>2</sub> dangose dominavo anatazo kristalinė fazė, kuri yra efektyvi valant mikroteršalus. Nustatyta, kad daugiausia anatazo fazės susidarė esant 0,6 M koncentracijai, katalizatorių išlaikant 500 °C temperatūroje, plokštelę padengus 6 sluoksniais ir katalizatorių kaitinant 600 °C temperatūroje, plokštelę padengus 3 ir 6 sluoksniais suspensijos.
3. Atlikus SEM analizę įvertinta, jog TiO<sub>2</sub> ant plokštelių pasidengė tolygiai, sudarant aglomeratus, tai padidina modelinio vandens valymo efektyvumą. Pagal temperatūros įtaką, (katalizatorių padengus 6 sluoksniais ir 0,6 M konc.) didžiausias dalelių aglomeravimasis ant plokštelės paviršiaus įvertintas esant 500 °C temperatūrai. Sluoksnių skaičius lemia (0,6 M konc. ir 500 °C temp.) didesnę aglomeraciją. Įvertinus koncentracijos įtaką (6 sl. 600 °C temp.) nustatyta jog, didžiausia aglomeracija esant 0,6 M suspensijos koncentracijai.
4. Atlikus modelinio vandens skaidymo tyrimą įvertintas fotokatalitinis teršalų skaidymas. Išvalymo efektyvumas visais atvejais tiesiškai didėjo skaidant teršalus iki 100 minučių ir vėliau skaidymo efektyvumas sulėtėjo, tai paaiškina tarpinių metileno mėlio produktų susiformavimą. Tuo metu vyksta lygiagretus metileno mėlio ir jo tarpinių produktų skaidymas. Didžiausias išvalymo efektyvumas 93 – 98 % yra gaunamas naudojant 0,6 M – 0,9 M koncentraciją, katalizatorių padengus 3 – 6 sluoksniais suspensijos, išlaikius 500 °C temperatūroje.
5. Atlikus kinetinius skaičiavimus nustatyta jog reakcijos greičio koeficientas kinta nuo 0,004 iki 0,0216. Reakcijos greičio kitimas, esant 0,6 M koncentracijai, 500 °C temperatūrai ir 6 sluoksniams yra didžiausias. Remiantis atliktais kinetiniais skaičiavimais, nustatyta kad katalizatorių sluoksnių skaičius ir koncentracija turi didžiausią įtaką eksperimento reakcijos greičiui. Nustatytas vidutinio stiprumo ( $R^2 = 0,28$ ;  $R^2 = 0,42$ ) sluoksnių skaičiaus, reakcijos greičio koeficiento ir koncentracijos ryšys.
6. Tyrimo metu įvertinta sluoksnių skaičiaus, temperatūros ir koncentracijos įtaka katalizatoriui. Siekiant pritaikyti katalizatorių praktikoje optimalu rinktis 0,6 M koncentracijos suspensiją, trijų sluoksnių, 500 °C kaitintą katalizatorių. Naudojant tokį katalizatorių pasiekiamas 96 % išvalymo efektyvumas.

## Literatūros sąrašas

1. A. Pariatamby, Y. L. Kee. Persistent organic pollutants management and remediation. *Procedia Envir. Sciences* 31 (2016) 842-848. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.093>
2. O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala. *Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review*, *Chemical Engineering Journal* 323 (2017) 361-380 Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
3. G. Crini, E. Lichtfouse. *Wastewater treatment: an overview. Green Adsorbents for Pollutant Removal*, 18, Springer Nature, pp.1-22 (2018) *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, 978-3-319-92111-2. [ff10.1007/978-3-319-92111-2\\_1ff](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92111-2_1ff). [ffhal-02065607f](https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02065607f). Prieiga per internetą: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02065607/document>
4. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro Įsakymas „Dėl nuotekų tvarkymo reglamento patvirtinimo“. Galiojanti suvestinė redakcija 2021-04-01, nuoroda į puslapį: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.276576/asr>
5. J.A. Khan, M. Sayed, S. Khan, N.S.Shah, D.D.Dionysiou, G. Boczkaj. *Chapter 9 - Advanced oxidation processes for the treatment of contaminants of emerging concern*, *Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater* (2020) 299-365. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813561-7.00009-2>
6. D. Kanakaraju, B.D.Glass, M. Oelgemöller. *Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review*, *Journal of Environmental Management* 219 (2018) 189-207. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>
7. I.S. Arvanitoyannis, A. Kassaveti. *8 - Olive Oil Waste Management: Treatment Methods and Potential Uses of Treated Waste*, *Waste Management for the Food Industries Food Science and Technology* (2008) 453-568. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/B978-012373654-3.50011-0>
8. H. Vatankhah, S.M. Riley, C. Murray, O. Quiñones, K.X. Steirer, E.R.V. Dickenson, C. Bellona. *Simultaneous ozone and granular activated carbon for advanced treatment of micropollutants in municipal wastewater effluent*, *Chemosphere* 234 (2019) 845-854 Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.082>
9. L. Snowden-Swan, John Piatt, Ann Lesperance. *Ozone (trioxygen or O<sub>3</sub>); advantages and disadvantages in the water industry*, Pacific Northwest National Laboratory, 2018. Nuoroda per internetą: <https://www.bridgebiotechnology.com/ozone-trioxygen-or-o3-advantages-and-disadvantages/> .
10. Pixel LED Dienoraštis. UVA VS UVB VS UVC šviesa (2019) Nuoroda per internetą: <http://lt.programmableleds.com/info/uva-vs-uvb-vs-uvc-light-38194896.html> .
11. ALFAA UV IS AN ISO 9001 COMPANY. *UV disinfection system water treatment* Nuoroda per internetą: <https://www.alfaa.com/blog/uv-disinfection-system-water-treatment/> .
12. G. Uslu, A. Demirci, J.M. Regan. *Disinfection of synthetic and real municipal wastewater effluent by flow-through pulsed UV-light treatment system*, *J. Water Process Engineering* 10 (2016) 89-97. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.02.004>
13. J. Wang, J. Shen, D. Ye, X. Yan, Y. Zhang, W. Yang, X. Li, J. Wang, L. Zhang, L. Pan. *Disinfection technology of hospital wastes and wastewater: Suggestions for disinfection strategy during coronavirus Disease 2019 (COVID-19) pandemic in China*, *Environmental Pollution* 262 (2020) 114665. Nuoroda per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114665>

14. EPA United States Environmental protection agency, *Wastewater Technology fact sheet ultraviolet disinfection* 1999 EPA 832-F99-064. Nuoroda per internetą: <https://www3.epa.gov/npdes/pubs/uv.pdf>
15. Lighting Portal, *What Are the Advantages and Disadvantages of UVC Disinfection?* 2020, nuoroda per internetą: <https://www.aydinlatma.org/en/what-are-the-advantages-and-disadvantages-of-uv-c-disinfection.html>
16. P. Pedziwiatr, F. Mikołajczyk, D. Zawadzki, K. Mikołajczyk, A. Bedka. *Decomposition of hydrogen peroxide – kinetics and review of chosen catalysts*, Acta Innovations 26 (2018) 45-52. Nuoroda per internetą: [http://www.proakademia.eu/gfx/baza\\_wiedzy/461/nr\\_26\\_45-52\\_2\\_2.pdf](http://www.proakademia.eu/gfx/baza_wiedzy/461/nr_26_45-52_2_2.pdf)
17. L. Zhou, W. Song, Z. Chen, G. Yin, *Degradation of Organic Pollutants in Wastewater by Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide with a Supported Cobalt Catalyst*, Environmental Science & Technology 47 (2013) 3833–3839. Nuoroda per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es400101f>
18. Y. Li, H. Li, X. Lu, X. Yu, M. Kong, X. Duan, G. Qin, Y. Zhao, Z. Wang, D.D. Dionysiou. *Molybdenum disulfide nanosheets vertically grown on self-supported titanium dioxide/nitrogen-doped carbon nanofiber film for effective hydrogen peroxide decomposition and “memory catalysis”*, J. Colloid and Interface Science 596 (2021) 384-395. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.140>
19. Y.-K. Park, B.-J. Kim, S.-C. Kim, C.-S. You, J. Choi, J. Park, H. Lee, S.-C. Jun. *Decomposition of naproxen by plasma in liquid process with TiO<sub>2</sub> photocatalysts and hydrogen peroxide*, Environmental Research 195 (2021) 110899. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110899>
20. E.M. Cuerda-Correa, M.F. Alexandre-Franco, C. Fernández-González. *Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview*. Water 12 (2020) 102. Prieiga per internetą: <https://www.mdpi.com/2073-4441/12/1/102/pdf>
21. M. N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint. *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review*, Water Res. 44 (2010) 2997-3027. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
22. M. Lelis, S. Tuckute, Š. Varnagiris, M. Urbonavicius, K. Bockute, G. Laukaitis. *Synthesis and analysis of metallic Zn phase rich ZnO oxide films for the photocatalytic water treatment technologies*, Materials Today: Proceedings 33 (2020) 2484-2489. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.197>
23. H. O'Neal Tugaoen, S. Garcia-Segura, K. Hristovski, P. Westerhoff, *Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology*, Science of The Total Environment 599–600 (2017) 1524-1551 Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.238>
24. R.E. Adam, G. Pozina, M. Willander, O. Nur. *Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH*, Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications 32 (2018) 11-18. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.08.005>
25. H. Lu, J. Wang, M. Stoller, T. Wang, Y. Bao, H. Hao. *An overview of nanomaterials for water and wastewater treatment*, Advances in Materials Science and Engineering (2016) 1-10. <https://doi.org/10.1155/2016/4964828>.

26. M. Taran, M. Safaei, N. Karimi, A. Almasi. *Benefits and application of nanotechnology in environmental science: an overview*, *Biointerface Research in Applied Chemistry* 11 (2021) 7860 - 7870. <https://doi.org/10.33263/BRIAC111.78607870>.
27. H. Borji, G. M. Ayoub, M. Al-Hindi, L. Malaeb&Hamdan, Z. Hamdan. *Nanotechnology to remove polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons from water: a review*, *Environmental Chemistry Letters* 18 (2020) 729–746. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00979-x>.
28. B. Pant, M. Park, S.-J. Park. *Recent advances in TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities*, *Coatings* 9(10) (2019) 613. <https://doi.org/10.3390/coatings9100613>.
29. K.W. Shah, G.F. Huseien, T. Xiong. *11 - Functional nanomaterials and their applications toward smart and green buildings*, *New Materials in Civil Engineering* (2020) 395-433. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818961-0.00011-9>.
30. S. Jafari, M.Sillanpaa. *Chapter 2 - Adsorption of dyes onto modified titanium dioxide*, *Advanced Water Treatment Adsorption* (2020) 85-160. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819216-0.00002-3>.
31. S.G. Ullattil, P. Periyat. *Sol-gel synthesis of titanium dioxide*, *SolGel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications* (2017) 271-283. ([https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-50144-4\\_9](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-50144-4_9)).
32. M. Niederberger. *Nonaqueous sol–gel routes to metal oxide nanoparticles*, *Acc. Chem. Res.* 40(9) (2007) 793–800. <https://doi.org/10.1021/ar600035e>.
33. X.-L. Li, Q. Peng, J.-X. Yi, X. Wang, Y. Li. *Near monodisperse TiO<sub>2</sub> nanoparticles and nanorods*, *Chemistry – A European Journal*, 12 (2006) 2383-2391. <https://doi.org/10.1002/chem.200500893>.
34. B.R. Nagahanumaiah. *10.13 - Indirect Rapid Tooling*, *Comprehensive Materials Processing* 10 (2014) 345-373. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01014-1>.
35. S.A.M. Al-Bat’hi. *Electrodeposition of nanostructure materials*, *Electroplating of Nanostructures* (2015) 1-24 <http://dx.doi.org/10.5772/61389>.
36. D.M. Chun, M.H. Kim, J.C. Lee, S.H. Ahn. *TiO<sub>2</sub> coating on metal and polymer substrates by nano-particle deposition system (NPDS)*, *CIRP Annals* 57(1) (2008) 551-554. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2008.03.111>.
37. H. Ijadpanah-Saravy, M. Safari, A. Khodadadi-Darban, A. Rezaei. *Synthesis of titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic degradation of cyanide in wastewater*, *Analytical Letters* 47(10) (2014) 1772–1782. <https://doi.org/10.1080/00032719.2014.880170>.
38. A.J. Haidera, R.H. AL–Anbari, G.R. Kadhim, C.T. Salame. *Exploring potential environmental applications of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, *Energy Procedia* 119 (2017) 332-345. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.117>.
39. A. Kareiva. *Neorganinės chemijos rinktiniai skyriai, metodinė priemonė*, 2012. Prieiga per internetą: [<https://www.ebooks.ktu.lt/eb/912/neorganines-chemijos-rinktiniai-skyriai/>]. doi:10.5755/e01.9786093441299.
40. Corrosionpedia. *Metal spray coating*, 2019. Prieiga per internetą: <https://www.corrosionpedia.com/definition/5681/metal-spray-coating>.
41. M. Momeni, F. Golestani-Fard, H. Saghafian, N. Barati, A. Khanahmadi. *Development of visible light activated TiO<sub>2</sub> thin films on stainless steel via sol spraying with emphasis on microstructural*

- evolution and photocatalytic activity*, Applied Surface Science 357 (2015) 1902-1910. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.122>.
42. Anton-paar. *X-Ray diffraction (XRD)*. Prieiga per internetą: <https://wiki.anton-paar.com/hu-hu/roentgendiffrakcio-xrd/>.
43. Labochema. *Rentgeno spindulių difrakcijos spektrometrai*. Prieiga per internetą: <https://www.labochema.lt/products/rentgeno-spinduliu-difrakcijos-spektrometrai/>.
44. P. Ambroza, L. Kavaliauskienė. *Medžiagų sandaros ir savybių tyrimas*. Technologija, Kaunas, (2012) 81-84. Prieiga per internetą: <https://www.ebooks.ktu.lt/eb/879/medziagu-sandaros-ir-savybiu-tyrimas/>.
45. D.J. Stokes. *Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. (2008) Chichester: John Wiley & Sons. ISBN 978-0470758748. DOI:10.1002/9780470758731.
46. R. Makuška. *Polimerų tyrimo metodai, metodinė priemonė*. (2011) UAB TEV, [https://www.chgf.vu.lt/files/doc/konspektai\\_polimeru\\_tyrimo\\_metodai.pdf](https://www.chgf.vu.lt/files/doc/konspektai_polimeru_tyrimo_metodai.pdf)
47. D. Li, Q. Zhu, C. Han, Y. Yang, W. Jiang, Z. Zhang. *Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO<sub>2</sub>-coated silica gel beads*, J Hazard Mater. 285 (2015) 398-408. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.12.024.
48. *First-Order Reactions*. 2021. Prieiga per internetą: <https://chem.libretexts.org/@go/page/1433>.
49. J.-Y. Kim, T. Sekino, D.J. Park, S.-I. Tanaka. *Morphology modification of TiO<sub>2</sub> nanotubes by controlling the starting material crystallite size for chemical synthesis*, Journal of Nanoparticle Research 13 (2011) 2319-2327. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9990-6>.
50. K. Shunji, M. Masaharu, K. Masao. *Studies of the transient intermediates in the photoreduction of methylene blue*, Bulletin of the Chemical Society of Japan 37 (1964) 117-124. <https://doi.org/10.1246/bcsj.37.117>.
51. A. Khataee, M.E. Farshchi, M. Fathinia, H. Aghdasinia. *Photocatalytic ozonation process for degradation of an anthelmintic drug using ceramic coated TiO<sub>2</sub> NPs: CFD simulation coupling with kinetic mechanisms*, Process Safety and Environmental Protection 141 (2020) 37-48. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.012>.