



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

SULFAMETISOOLI FOTOKATALÜÜTILINE
LAGUNDAMINE LEGEERITUD
TITAANDIOKSIIDIGA KEEVKIHTREAKTORIS

AQUEOUS PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF SULPHAMETHIZOLE BY
DOPED TITANIUM DIOXIDE IN FLUIDISED-BED REACTOR

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Merylin Kurst

Üliõpilaskood: 153444KAKM

Juhendaja: Deniss Klauson

Tallinn, 2017.a.

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“.....” 201.....

Autor:
/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 201.....

Juhendaja:
/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....”201... .

Kaitsmiskomisjoni esimees
/ nimi ja allkiri /

Sisukord

Jooniste loetelu	5
Tabelite loetelu	6
Tänuõnad	7
Kasutatud lühendid	8
Sissejuhatus	9
1 KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE.....	10
1.1 Mikrosaasteained.....	10
1.1.2 Antibiootikumid	16
1.1.3 Sulfoonamiidid.....	20
1.1.4 Sulfametisool	20
1.2 Mikrosaasteainete eemaldamise meetodid.....	22
1.2.1 Bioloogilised töötlusmeetodid	22
1.2.2 Füüsikalised töötlusmeetodid	23
1.2.3 Keemilised töötlusprotsessid	24
1.3 Süvaoksüdatsiooniprotsessid.....	25
1.3.1 Mittefotokeemilised meetodid	27
1.3.2 Fotokeemilised meetodid.....	29
1.4 Fotokatalüsaatorid	33
1.5 Fotokatalüütilised reaktorid	37
2 EKSPERIMENTAALNE OSA	40
2.1 Seadmed	40
2.2 Materjalid ja meetodid	41

2.2.1 Töödeldud lahus	41
2.2.3 Katalüsaatorid	41
2.2.4 Analüütilised meetodid.....	42
2.2.4.1 pH määramine	42
2.2.4.2 Sulfametisooli kontsentratsioonide määramine	42
3 TULEMUSED.....	44
Kokkuvõte	52
Abstract	53
KASUTATUD KIRJANDUS	54

Jooniste loetelu

Joonis 1 Antibiootikumide allikad keskkonnas (Larsson jt, 2014 alusel).....	19
Joonis 2 Sulfametisooli keemiline struktuur	21
Joonis 3 Titaandioksiid kui fotokatalüsaator (Green Heart, 2016).....	34
Joonis 4 Fotokatalüütiline keevkiht reaktor	41
Joonis 5 Sulfametisooli kontsentratsiooni sõltuvus ajast fotokatalüütilisel oksüdatsioonil ja adsorptsioonil keramsiidile kinnitatud Pd-TiO ₂ fotokatalüsaatoritega	44
Joonis 6 Sulfametisooli kontsentratsiooni sõltuvus ajast fotokatalüütilisel oksüdatsioonil ja adsorptsioonil keramsiidile kinnitatud Ru-TiO ₂ fotokatalüsaatoritega	45
Joonis 7 Sulfametisooli kontsentratsiooni sõltuvus ajast fotokatalüütilisel oksüdatsioonil ja adsorptsioonil keramsiidile kinnitatud Ag-TiO ₂ fotokatalüsaatoritega.....	46
Joonis 8 Sulfametisooli kontsentratsiooni sõltuvus ajast fotokatalüütilisel oksüdatsioonil ja adsorptsioonil keramsiidile kinnitatud Rh-TiO ₂ fotokatalüsaatoritega.....	47
Joonis 9 Sulfametisooli kontsentratsiooni sõltuvus ajast fotokatalüütilisel oksüdatsioonil ja adsorptsioonil keramsiidile kinnitatud TiO ₂ fotokatalüsaatoritega.....	47

Tabelite loetelu

Tabel 1 Mikrosaasteainete grupid (Degremont, 2013)	10
Tabel 2 Mikrosaasteainete tekkeallikad (Guo jt, 2014)	12
Tabel 3 Pinnavees esinevad mikrosaasteained (Guo jt, 2014)	14
Tabel 4 Eestis kehtivad joogivee piirnormid (Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid, 2002)	15
Tabel 5 Antibiootikumide jagunemine rühmadesse (Moore jt, 2013).....	17
Tabel 6 Sulfametisooli füüsikalised-keemilised omadused (Pubchem;Toxnet)	21
Tabel 7 Mikrosaasteainete lagunemiseefektiivuse klassifikatsioon (Guo jt, 2014)	22
Tabel 8 Süvaoksüdatsiooni protsessid (Carp jt , 2004).....	26
Tabel 9 Süvaoksüdatsiooniprotsesside positiivsed ja negatiivsed omadused (Wang jt, 2012)	27
Tabel 10 Keevkihi reaktori eelised ja puudused (Catalon jt, 2017).....	39
Tabel 11 Sulfametisooli lagunemine erinevate fotokatalüsaatorite kasutamisel.....	48
Tabel 12 Fotokatalüsaatorite fotokatalüütiline efektiivsus	50

Tänuõnad

Tahaksin tänada kogu südamest enda juhendajat vanemteadur Deniss Klausonit, kes abistas mind nii laboratoorsetel katsetel kui magistritöö kirjutamisel. Samuti sooviksin tänada veel Marika Viisimaad, kes oli alati väga abivalmis mind laboris aitama ja nõustama.

Kasutatud lühendid

SOP – Süvaoksüdatsiooni protsess

UV – Ultraviolett

TOC – Orgaanilise süsiniku üldsisaldus

KHT –Keemiline hapniku tarve

SMZ – Sulfametisool

*OH – Hüdroksüülradikaal

HO₂* – Hüdroperoksiid radikaal

*H – Vesinikradikaal

Sissejuhatus

Mikroaasteained on saanud veekeskkonnas väga tõsiseks probleemiks, vaatamata sellele, et neid leidub nii pinna- kui põhjavees väga väikestes kontsentratsioonides. Mikroaasteaineteks on näiteks ravimid, kosmeetilised ained ja erinevad puhastusvahendid.

Käesolevas magistritöös keskendutakse mikroaasteainena laialt kasutatava antibiootikumide, täpsemalt sulfametisooli lagundamisele. Antibiootikumid on raskelt biolagunevad, keskkonnas püsivad ühendid, mis satuvad keskkonda mitmel moel, alates farmaatsiatööstuste heitvetest lõpetades eritumisel läbi loomade ja inimeste erituselundite. Antibiootikumide sattumisel keskkonda on mitmeid ohte, näiteks võivad tekkida antibiootikumresistentsed mikroorganismid. Samuti antibiootikumide akumulatsioonil organismi tekivad mitmed tervisehäired, näiteks võib saada tugevalt kahjustada kesknärvisüsteem.

Kuna mikroaasteained on nii väikeste kontsentratsioonidega, on neid väga raske levinumate töötlusprotsessidega veest eemaldada. Seepärast otsitakse erinevaid alternatiivseid töötlusprotsesse, millega oleks võimalik mikroaasteaineid täielikult eemaldada. Viimastel aastatel on leitud, et üheks variandiks on kasutada erinevaid süvaoksüdatsiooniprotsesse (SOP-e). Selles töös kasutatakse fotokatalüütilist oksüdatsiooni protsessi, mis on fotokeemiline SOP. Protsessi põhimõte on UV-kiirguse ja fotokatalüsaatori poolt initsieeritud oksüdatsiooni tulemusena eemaldada saasteaine. Fotokatalüsaatoritena saab kasutada erinevaid aineid, nagu näiteks ZnO, Cu_xO ja TiO₂. Katalüsaatori efektiivsusele aitab kaasa selle legerimine erinevate metallide ja mittemetallidega. Fotokatalüütiliseks reaktoriks on valitud keevkiht reaktor, kuna selle reaktoriga saab tagada intensiivsema massivahetuse katalüsaatori ja töödeldava lahuse vahel efektiivse valgustusega. Fotokatalüütiline oksüdatsioon on küll suhteliselt aeganõudev, kuid kindel ja tõhus protsess lagundamiseks erinevaid mikroaasteaineid.

Selles magistritöös lagundatakse 25 µg/l sulfametisooli fotokatalüütiliselt keevkihtreaktoris 9 erineva fotokatalüsaatoriga: puhta, legerimata TiO₂, ning Pd-, Rh-, Ru- ja Ag-TiO₂ (sünteesil kuumutatud nii õhu kui lämmastikuga). Eesmärgiks on leida parim sulfametisooli lagundav fotokatalüsaator.

1 KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE

1.1 Mikrosaasteained

Viimaste aastakümnete jooksul on saanud suureks probleemiks mikrosaasteainete esinemine veekeskkonnas (Mousel jt, 2017). Mikrosaasteaineteks on antropogeensed ja looduslikud ühendid, näiteks võib tuua farmaatsiatooted, hügieenitooted, steroidhormoonid, pestitsiidid jm (Huang jt, 2014). Mikrosaasteained on saanud enda nimetuse madalate saasteainete kontsentratsioonide tõttu, üldiselt on kontsentratsioon suuruse järgus ng/l kuni µg/l. Uuringud on näidanud, et keskmiselt 70% farmaatsiatoodete jääkidest reovees on tekkinud kodumajapidamisest, 20% loomakasvatusest ja 5% raviasutustest. Loomulikult on protsendid erinevates riikides ja regioonides aga erinevad (Lin jt, 2012; Primazone, 2017). Mikrosaasteained on võimalik jagada nelja suurde kategooriasse, mis on toodud tabelis 1 (Degremont, 2013).

Tabel 1 Mikrosaasteainete grupid (Degremont, 2013)

Kategooria	Näide
Metallid, metalloidid ja radioaktiivsed elemendid	Pb, Cd, As
Isikuhooldustooted	Kosmeetikatooted, puhastusvahendid
Hormoonid	Steroidid, glükoproteiinid
Ravimid	Antibiootikumid, valuvaigistid, antidepressandid

Mikrosaasteained on üldiselt väga püsivad ja bioaktiivsed, seega nad ei ole täielikult biolagunevad ning neid ei ole võimalik enamlevinud reovee puhastussüsteemidega veest kõrvaldada (Barreiros jt, 2016). Enamkasutatud puhastusprotsessid jagunevad keemilisteks, bioloogilisteks ja füüsikalisteks, millest lähemalt tuleb juttu mikrosaasteainete puhastusprotsesside peatükis 1.2. Keemilises puhastusprotsessis kasutatakse üldiselt kemikaalide lisamist, füüsikalistes protsessides on tähtsal kohal

füüsikalised jõud ja bioloogilistes töötusprotsessides kasutatakse ära mikroobide elutegevust. Puhastusprotsessi valik sõltub puhastatavast veest ja seal esinevatest saasteainetest. Samuti raskendab madal kontsentratsioon ja ühendite mitmekesisus ka saasteainete avastamist ja analüüsimist. Reovees leiduvate mikrosasteainete sisaldus põhjustab pikaajalist ohtu nii organismidele kui keskkonnale (Primazone, 2017). Mikrosasteained bioakumuleeruvad ning võivad moodustada uusi ühendeid reovees, mis võivad olla halvimal juhul tunduvalt toksilisemad kui algne ühend. Keskkonnas olevad mikrosasteained on üldiselt seotud mürgiste bioloogiliste protsessidega, näiteks mutageensuse, genotoksiluse ja östrogeensusega (Primazone, 2017).

Nagu eespool mainitud, praegused reovee puhastusprotsessid ei ole ette nähtud selleks, et puhastada vett mikrosasteainetest, seega läbivad paljud mikrosasteained püsivuse ja madala kontsentratsiooni tõttu erinevaid puhastusseadmeid adsorbeerudes aktiivmudas ning hiljem tagasi veefaasi desorptsiooni protsessiga sattudes. Lisaks ei ole võetud paljudes reovee puhastusprotsessides kasutusele ettevaatusabinõud ja järelevalve meetmed seoses mikrosasteainete sisaldusega vees (Guo jt, 2014). Üheks ettevaatusabinõuks on veeohutuse plaanide loomine koos kõiki protsessi osi hõlmava riskiohtusanalüüsiga (Almeida jt, 2015). Lõpp-tulemuseks on olukord, kus mikrosasteained võivad sattuda väga kergelt veekeskkonda. Veekeskkonnast satuvad saasteained toiduahela ja joogivee kaudu ka erinevate organismideni, kaasa arvatud inimeseni.

Mikrosasteained võivad põhjustada lühi- või pikaajalist mürgitust, antibiootikumresistentsete mikroorganismide, sh ka patogeenide teket ja endokriinsüsteemi häireid. Hetkel veel paljudele mikrosasteainetele ei ole loodud piirnorme ja standardeid, kuid nende loomine on võetud päevakorda (Guo jt, 2014). Euroopa Liit on loonud nimekirja mikrosasteainetest, mida peab vee puhastamisel jälgima. Nimekirjas on 33 erinevat keemilist ühendit, mida peetakse prioriteetseteks saasteaineteks ja 8 saasteainet, mis ei kuulu küll prioriteetsete saasteainete nimekirja, kuid mida tuleb samuti jälgida, sest need ühendid on määratud keskkonna kvaliteedistandardi direktiivides (EU Water Framework Directive).

Regulatiivsete piirnormide määramiseks on vaja aga teha kõigepealt palju erinevaid bioloogilisi ja keemilisi uuringuid, näiteks mikroorganismidele tekkiva mõju või

laguproduktide analüüsimine, et teada saada ühendi akuutne ja krooniline toime, nagu näiteks toksilisus ja mutageensus. Lisaks oleks vajalik teada saada erinevate mikroaasteainete koosmõju ja antagonistlik toime keskkonnale ja organismidele (Guo jt, 2014).

Mikroaasteainete tekkeallikad on väga erinevad ning paljud pärinevad masstoodanguna turule toodud materjalidest ja toodetest. Tabel 2 on toodud kokkuvõte põhilistest suurtest mikroaasteainete kategooriatest veekeskkonnas (Guo jt, 2014).

Tabel 2 Mikroaasteainete tekkeallikad (Guo jt, 2014)

Kategooria	Olulised ühenditeklassid	keemilised ravimid, regulaator,	Tekkeallikas
Farmaatsiatooted	Mittesteroidsed põletikuvastased, lipiidide, antibiootikumid, stimulaatorid, antikonvulsandid		Olmereovesi Haiglatest pärit reovesi
Hügieenitooted	Lõhnad, vahendid, putukatõrjevahendid	desinfitseerimis-UV-filtrid ja	Olmereovesi (vannivesi, ujulavesi jne)
Steroidsed hormoonid	Östrogeenid		Olmereovesi, vesiviljelus, loomapidamine
Pindaktiivsed ained	Mitte-ioonsed ained	pindaktiivsed ained	Olmereovesi (pesupesemine, vannivesi) Tööstusreovesi
Tööstuskemikaalid	Plastifikaatorid, tuleaeglustid		Olme ja tööstusreovesi
Pestitsiidid	Putukamürk, fungitsiidid	herbitsiidid ja	Olmereovesi ja põllumajandusest pärit vesi

Tabelis 2 toodud kõiki mikroaasteainete kategooriaid võib esineda ka nõrgvees. Reoveepuhastusjaama äravool ehk heitvesi on põhiliseks mikroaasteainete allikaks

pinnavees (Barreiros jt, 2016). Tabelis 3 on näidatud erinevate mikrosaaasteainete sisaldust erinevate riikide pinnaveses (Guo jt, 2014).

Võrreldes pinnaveega esineb põhjavees vähem mikrosaaasteained, sest imbumisel läbi pinnase põhjavette adsorbeeruvad paljud saasteained pinnase osakestele. Kõige rohkem saasteaineid satub põhjavette põhiliselt prügilate nõrgvetest, pinnavee nõrgumisest või septikute ja kanalisatsioonisüsteemidest tuleneva saastunud vee imbumisest põhjavette. Mikrosaaasteainete kontsentratsioon põhjavees tulenevalt prügila nõrgveest ja kanalisatsioonisüsteemi lekkest, jääb vastavalt $10\text{-}10^4$ ng/l ja $10\text{-}10^3$ ng/l piiridesse. (Guo jt, 2014)

Joogivees olevate mikrosaaasteainete hulk sõltub puhastatavast veest, aastaajast, jpm. Samuti on väga oluline roll joogivee töötlusprotsessidel (Guo jt, 2014). Nagu mainitud, reoveepuhastusjaamast väljuv heitvesi, mis sisaldab mikrosaaasteaineid, saastab nii pinna- kui põhjavett (Guo jt, 2017). Kuna aga joogivee ettevalmistusprotsessiks kasutatakse pinna ja ka põhjavett, on võimalik, et mõningad saasteained läbivad puhastusprotsessi oma kuju praktiliselt muundamata, enimlevinud puhastusmeetodite madala efektiivsuse tõttu nende lagundamisel, ning satuvad nii joogivesüsteemi (Abellan jt, 2007). Sellise olukorra võimalikkus muudab kaheldatavaks puhastatud heitvee kvaliteedi ning elimineerib võimaluse kasutada puhastatud heitvett joogivee allikana või põllumajanduses niisutussüsteemina (Mousel jt, 2017).

Tabel 3 Pinnavees esinevad mikrosasteained (Guo jt, 2014)

Ühendid	Kontsentratsioon, ng/L							
	Kanada	Hiina	Prantsusmaa	Saksamaa	Kreeka	Korea	Hispaania	UK
Ibuprofeen	0,98 (79)	ND-1417	ND-8	-	1-67	<15-414	-	0,3-100
Naprokseen	1 (87)	ND-328	ND-6,4	-	3-322	-	-	0,3-149
Ketoprofeen	-	-	ND-22,0	-	0,4-39,5	-	-	0,5-14
Diklofenak	-	-	ND-35,0	-	0,8-1043	-	-	0,5-261
Mefenaamhape	-	-	-	-	-	< 30-326	-	0,3-169
Karbamasepiin	3(749)	-	ND-31,6	102-1994	-	<4-595	-	0,5-684
Gemfibrosiil	-	-	-	-	-	-	-	-
Atenolool	-	-	ND-34	-	-	<100-690	-	1-560
Sulfa- metoksasool	0,2(284)	-	ND-5,1	-	-	-	-	0,5-4
Trimetoprim	-	-	-	-	-	-	-	7-122
Triklosaan	0,4(25)	35-1023	-	124-220	3-39	ND	-	5-95
Östriool	-	ND-1	-	-	-	-	-	-
Kofeiin	-	-	-	-	-	-	-	ND-225
Nonüülfenool	-	36-33231	-	-	558-2704	115-336	-	-
Bisfenool A	2,1 (87)	6-881	-	192-215	55-162	7,5-334	-	6-68
Atrasiin	-	-	-	-	-	-	11-39	-

Joogiveel on väga ranged kvaliteedi- ja kontrollinõuded, sest see vesi mõjutab otseselt inimeste tervist ja heaolu. Seega on väga rangelt kindlaks määratud mitmete mikrosaasteainete kontsentratsioonid joogivees. Eestis reguleerib joogivee kvaliteeti „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid“ määrus. Sellest määrusest on võimalik leida ka erinevad piirnormid mõndadele mikrosaasteainetele, nagu näiteks elavhõbedale ja trikloroetaanile, mida on võimalik näha tabelis 4. (Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid, 2002)

Tabel 4 Eestis kehtivad joogivee piirnormid (Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid, 2002)

Näitaja	Piirsisaldus	Ühik
Akrüülamiid	0,1	µg/l
Antimon	5	µg/l
Arseen	10	µg/l
Benseen	1,0	µg/l
Benso(a)püreen	0,01	µg/l
Boor	1,0	mg/l
Bromaat	10	µg/l
1,2-dikloroetaan	3,0	µg/l
Elavhõbe	1,0	µg/l
Epikloorhüdriin	0,10	µg/l
Flouriid	1,5	mg/l
Kaadmium	50	µg/l
Kroom	50	µg/l
Nikkel	20	µg/l
Nitraat	50	µg/l
Nitrit	0,50	µg/l
Pestitsiidid	0,10	µg/l
Pestitsiidide summa	0,50	µg/l
Plii	10	µg/l
Polütükslilised aromaatsed süsivesinikud (PAH)	0,10	µg/l
Seleen	10	µg/l
Tetrakloroeteen ja trikloroeteen	10	µg/l
Trihalometaanide summa	150	µg/l
Tsüaniid	50	µg/l
Vask	2,0	mg/L
Vinüülkloriid	0,50	µg/l

1.1.2 Antibiootikumid

Üheks probleemsemaks mikrosaaainete klassiks peetakse antibiootikume, kuna antibiootikumid on ühelt poolt raskelt biolagundatavad, teiselt poolt – kõrge bioloogilise aktiivsusega ühendid (Chen jt, 2016). Tänu tundlikumatele analüüsimeetoditele, eelkõige kõrgtoimevedelkromatograaf-massspektromeetria (HPLC-MS) täiustamisele, on olnud viimase 20 aasta jooksul võimalik kindlaks määrata erinevate mikrosaaainete, k.a. antibiootikumide, madalaid kontsentratsioone veeproovides. Antibiootikumid satuvad keskkonda erinevatest allikatest, alates ravimite tootmisest, lõpetades ravimite eritumisest läbi inimese uriini keskkonda (Larsson jt, 2014).

Antibiootikume saab jagada rühmadesse erinevate omaduste järgi. Tabelis 5 on toodud antibiootikumide klassifikatsioon nende toimemehhanismi kaudu (Moore jt, 2013).

Mõned üksikud antibiootikumid on kergelt biolagunevad, nagu näiteks penitsilliin, kuid paljud antibiootikumid on püsivamad, mille tõttu on nad keskkonnas pikemalt ja jõuavad akumulereuda kõrgema kontsentratsiooniga (Cao jt, 2016). Nende tugev antimikroobne toime on keskkonnale suureks probleemiks. Kuna üldiselt ei ole antibiootikumid kergelt biolagunevad, siis läbivad nad bioloogilise puhastusprotsessi puutumatusena või adsorbeeruvad aktiivmuda pinnal, akumulereudes selliselt keskkonda (Al-Iskandarani jt, 2017). Antibiootikumide akumulereumine organismides võib põhjustada palju erinevaid kahjulikke efekte, näiteks kahjustada kesknärvisüsteemi, spermatogeneesi ning tekitada silmade valgustundlikkust (Kümmerer jt, 2000). Veel üheks väga suureks ohuks on antibiootikumresistentsete mikroorganismide ja patogeenide areng keskkonnas (Kümmerer jt, 2000).

Paljud farmaatsiatooted, mida ostetakse ja ei suudeta enne kõlblikkuse aega ära kasutada, tuleb ära visata (Ahmad jt, 2000). Paljudes riikides ei ole loodud ravimite tagastusprogramme ning inimesed viskavad ravimid tavalisse prügikasti või tualetti. Sel juhul satuvad ravimid keskkonda. Hästi arenenud ravimite tagastuspunktid on näiteks loodud paljudes Skandinaavia riikides, nagu Rootsis ja Norras (Larsson jt, 2014).

Tabel 5 Antibiootikumide jagunemine rühmadesse (Moore jt, 2013)

Toimemehhanism	Antibiootikum
Rakuseina sünteesi inhibiitsioon	Penitsiliin Vankomütsiliin Tsefalosporiin Beetalaktamaane inhibiitor Astreonaam Karbapeneemid Polümütsiliin Tsinkbatsitratsiin
Valgusünteesi inhibiitor	Gentamütsiin Tetratsükliin Makroliid Klooramfenikool Klindamütsiin Linkosamiidid Streptogrammiidid
DNA-sünteesi inhibiitor	Fluorokinoloonid Metronidasool
RNA-sünteesi inhibiitor Mükoolhappe sünteesi inhibiitor	Rifampiin Isoniasiid
Foolhappe sünteesi inhibiitor	Sulfoonamiidid Trimetoprim

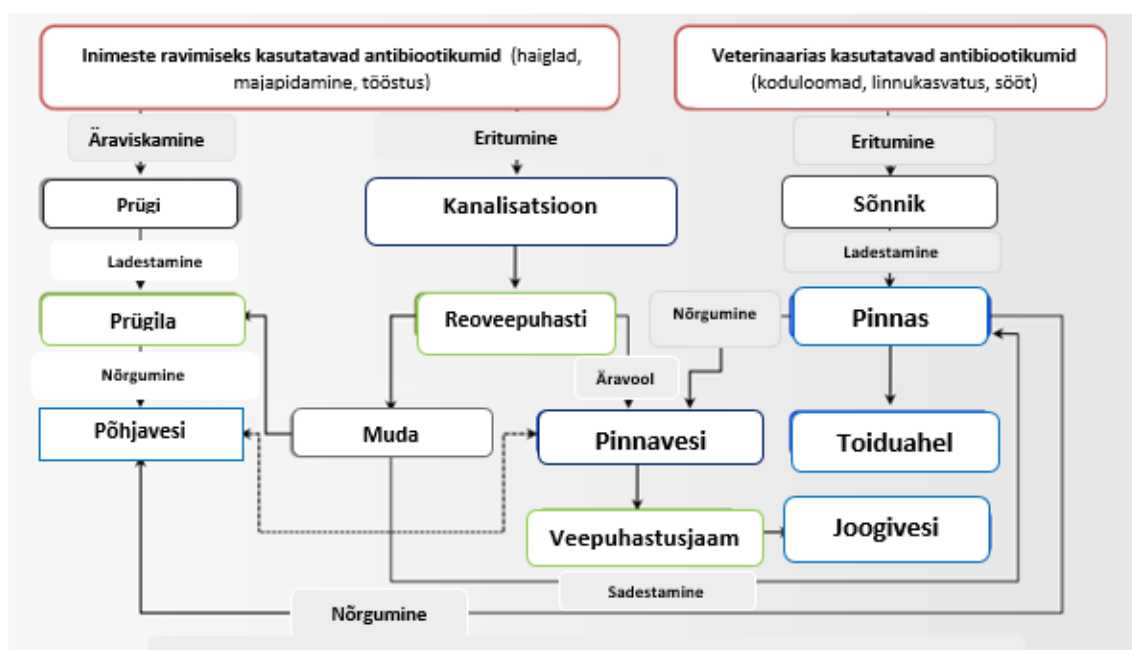
Ideaalne antibiootikum peaks olema toksiline ainult bakteritele, mitte inimestele ega loomadele, kuid kahjuks ideaalseid ravimeid ei ole olemas. Mitmeid püsivaid antibiootikume on leitud joogiveest madala kontsentratsiooniga ng/l. Tööstuse lähedal olevast põhjaveest on leitud saastumise suurenemine kuni mg/l (Larsson jt, 2014).

Üks potentsiaalne oht, mida antibiootikumid tekitavad, on ökosüsteemide ja nende funktsioneerimise häirimine. Mikroorganismid pinnases on väga olulised andmaks taimedele lämmastikku ja teisi olulisi toitaineid. Kahjuks aga võivad antibiootikumid selliseid protsesse häirida. Hetkel veel ei ole leitud kindlaid fakte, et tõestada, et ökosüsteemid on häiritud just pinnases olevate antibiootikumide kontsentratsioonide tõttu. Samuti ei ole veel jõutud tõestada, kuidas munitisipaalreoveetöötlustes olevate antibiootikumide kontsentratsioon võiks mõjuda töötlusprotsessi efektiivsusele (Larsson jt, 2014).

Riskide vähendamiseks tuleks leida kõige tõhusamad ja odavamad mikrosaaainete eemaldamise meetodid (Barreiros jt, 2016). Samuti on oluline luua erinevatele antibiootikumitele piirsalduste kohta käivad regulatsioonid (Larsson jt, 2014). Rangelt tsentraliseeritud viisil ühes kohas tekitatud ja regioonidesse käsu korral saadetud regulatsioonide miinuseks on aga see, et neid ei ole kerge viia kõikides regioonides ja riikides seadustesse ning regulatsioonid võivad mitte arvestada kohalikke eripärasid (Larsson jt, 2014). Lisaks on alati võimalus, et regulatsiooni ei järgita kõikjal. Seega üheks tõhusaks riski vähendamise võimaluseks on luua teadlikust kõigis asjasse puutuvates sektorites ning luua majanduslikud stiimulid, et motiveerida riski vähendamiseks rohkem tegutsema (Larsson jt, 2014). Majanduslikeks stiimuliteks võiks olla näiteks riigi poolt rahaline toetus või maksusoodustus ettevõtetele, kes loovad enda toodetud ravimitele tagastusprogrammid või teevad hügieeni- ja isikutooted keskkonnasõbralikumaks.

Joonisel 1 on näidatud, kuidas nii inimeste kui loomade ravimiseks kasutatavad antibiootikumid satuvad keskkonda (Larsson jt, 2014). Inimestele mõeldud antibiootikumide allikatena võib nimetada haiglaid, kodusid kui ka erinevaid farmaatsiatööstusi. Siinpool saab esile tuua kaks põhilist võimalust, kas kasutamata antibiootikumid visatakse prügikasti või kanalisatsiooni, või ravi eesmärgil kasutatud antibiootikumid erituvad läbi inimeste erituselundite kanalisatsiooni (Larsson jt, 2014).

Prügikastist lähevad antibiootikumid edasi prügilatesse, kus nad võivad sattuda prügila nõrgvette ja sealt edasi imbuda põhjavekke. Kanalisatsiooni sattunud antibiootikumide jäägid läbivad aga reoveepuhasti, kus toimub nende jaotus heitvee ja muda vahel, kusjuures vastavad aine kogused on määratud mikrosasteainete füüsikalise-keemiliste omaduste poolt (Larsson jt, 2014). Muda võidakse aga peale biogaasi eraldamist ja kompostimist edasi kasutada väetisena pinnasel. Nii heitveest kui ka mudast jõuavad mikroaasteained lõpuks ka pinnavekke, pinnavesi aga on sageli joogivee allikaks. Veterinaarias kasutatavad antibiootikumid erituvad samuti läbi loomade seedeelundite ja moodustavad sõnniku, mida kasutatakse väetisena pinnasel (Larsson jt, 2014). Pinnasel olevad mikroorganismid ja taimed kasutavad sõnnikus olevaid toitained, mistõttu võivad antibiootikumide jäägid sattuda toiduahelasse (Larsson jt, 2014). Pinnaselt läbi nõrgunud vedelik voolab pinnavekke ning peale töötlust saab joogiveeks või nõrgub põhjavekke. (Larsson jt, 2014).



Joonis 1 Antibiootikumide allikad keskkonnas (Larsson jt, 2014 alusel)

1.1.3 Sulfoonamiidid

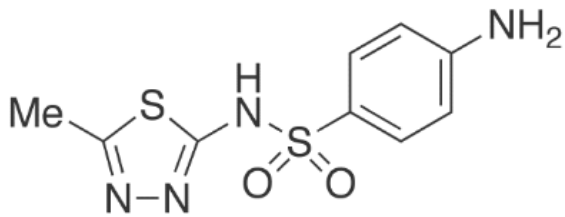
Sulfoonamiidid, mis on sünteetilised derivaadid sulfanüülamiidist, on ühed olulisemad antibiootikumide rühmad, mida kasutatakse nii loomade kui inimeste ravimisel (Ahmed jt, 2016). Sulfoonamiidid võeti kasutusele juba 1935. aastal (Allikmets, 2013). Neid antibiootikume kasutatakse laialdaselt erinevate infektsioonide, bronhiidi, bakteriaalse meningiidi jne raviks (Alfonso jt, 2013). Sulfoonamiidide toimemehhanism on bakteriostaatiline, mis tähendab, et nad ei hävita vaid hoopis peatavad mikroobide paljunemise, vähendades mikroorganismides paraaminobensoehape sisaldust, mis on vajalik foolhappe ja valgu sünteesimiseks (Allikmets, 2013; Alfonso jt, 2013).

Veterinaarias kasutatakse sulfoonamiide kasvueas olevate loomade söödas, et hoida ära haigusi, soodustada kasvu, kasvatada kaalu ja vähendada söötme hulka (Ahmed jt, 2016). Sulfoonamiidide jääke leidub paljudes loomsetes produktides, mida inimesed tarbivad, näiteks mesi, piim, muna, kala ning liha. Paljud sulfoonamiidid on üsna pika poolestusajaga, tekitades seetõttu organismi akumulierudes palju kahju, näiteks allergiliste ja toksiliste reaktsioonide näol (Allikmets, 2013).

Sulfoonamiidid on polaarsed ja lahustuvad vees suhteliselt hästi, mistõttu võivad need ühendid väga kergelt sattuda nii pinna- kui põhjavette. Seega äärmiselt tähtis on välja töötada kõige tõhusamaid ja keskkonnasäästlike puhastusmeetodeid (Alfonso jt, 2013).

1.1.4 Sulfametisool

Käesolev töö keskendub sulfametisoolile, mis kuulub sulfoonamiidide rühma. Sulfametisool ($C_9H_{10}N_4O_2S_2$) on efektiivne antibiootikum nii grampositiivsete kui gramnegatiivsete bakterite vastu, näiteks streptokokkid, meningokokkid, soolebakteri (*Escherichia coli*) ja samuti ka algloomade vastu (*Isospora belli*) (Abellan jt, 2007). Sulfametisooli (SMZ-i) kasutatakse nii inimeste kui loomade ravimisel. Inimeste ravimisel kasutatakse sulfametisooli kõige tihedamini just erinevate infektsioonide, näiteks kuseteede ägedate põletike ravimiseks (Abellan jt, 2007). Lisaks veterinaariale kasutatakse sulfametisooli loomade puhul ka loomasöödas, loomade kasvu soodustamiseks (Ahmed jt, 2016). Sulfametisooli üleannustamisel võib tekkida iiveldus, kõhuvalu, peavalu, peapööritus, uimasus ja teadvusetus (Toxnet). Joonisel 2 on näha sulfametisooli keemiline struktuur.



Joonis 2 Sulfametisooli keemiline struktuur

Sulfametisool on väljanägemiselt tahke valge pulbriline aine, mis kuumutamisel laguneb, eraldades toksilisi gaase, nagu NO_x ja SO_x . Sulfametisooli füüsikalise-keemilised omadused on toodud ära tabelis 6 (Pubchem). Tegemist on ioonsel kujul molekuliga, kuna sulfametisool on nõrk hape, mis tähendab et see ainult osaliselt dissotseerub lahuses andes vesinikioone.

Tabel 6 Sulfametisooli füüsikalise-keemilised omadused (Pubchem;Toxnet)

Molekulaarmass	270,325 g/mol
Sulamistemperatuur	208 °C
Lahustuvus vees	105 mg/L (37 °C juures)
Aururõhk	$2,06 \times 10^{-9}$ mm Hg
log K_{ow}	0,54
logS	-2,41
Log pKa (tugevaim alus)	2,1
Log pKa (tugevaim hape)	5,3

1.2 Mikrosaasteainete eemaldamise meetodid

Üldiselt jagunevad enamlevinud reovee puhastussüsteemid bioloogilisteks, keemilisteks ja füüsikalisteks töötlusprotsessideks. Mikrosaasteainete eraldamise efektiivsus sõltub kõige enam reoveepuhastusjaamas olevatest protsessidest ja mikrosaasteainete biolagunemisest. Tabelis 7 on lihtsustatud mikrosaasteainete lagunemiseefektiivsuse klassifikatsioon toodud (Guo jt, 2014).

Tabel 7 Mikrosaasteainete lagunemiseefektiivsuse klassifikatsioon (Guo jt, 2014)

Lagunemis efektiivsus	Ühendid
Halvasti lagundatavad (< 40%)	Karbamasepiin, metoprolool, diklofenak
Keskmiselt lagundatavad (40-70%)	Trimetoprim, ketoprofeen, sulfametoksasool, klobrihappe
Hästi lagundatavad (>70%)	Triklosaan, ibuprofeen, kofeiin

1.2.1 Bioloogilised töötlusmeetodid

Bioloogilised töötlusmeetodid põhinevad mikroorganismide elutegevusel, mis kasutavad nii orgaanilisi kui ka anorgaanilisi materjale sünteesimaks endale eluks vajalikku energiat (Kettunen, 1997). Aktiivmuda protsess toimub aerotankis, kus kontaktis on reovesi ja biomass (Kiely, 1997). Aerotankis on aeroobne keskkond ja seal elavad mikroorganismid adsorbeerivad vees olevaid orgaanilisi saasteaineid ning lagundavad neid (Wang jt, 2014). Peale aerotanki läheb puhastatav vesi järelselitisse, kus muda settib seliti põhja ning puhastatud vesi eraldatakse (Kiely, 1997). Aktiivmuda süsteem suudab eemaldada umbes 81-85% näiteks selliseid mikrosaasteaineid nagu bisfenool A-d, triklosaani ja sulfametoksasooli kuid nonüülfenooli vaid kuni 56%, samas mikrosaasteainete eemaldamine toimub aktiivmuda protsessis nii lagundamisel kui ka adsorptsioonil muda flokkidele (Guo jt, 2014). Pestitsiide on suudetud aktiivmuda süsteemiga kuni 60% eemaldada (Guo jt, 2014). Aktiivmuda protsessil on ka mõningad puudused, nagu näiteks on vajalik enne aktiivmuda protsessi puhastatav vesi eelselitada, tagada kogu protsessi vältel mikroorganismidele stabiilsust toite- ja

vooluhulkades ning temperatuuris, ning loomulikult on tähtis mõelda ka muda käitlemisele, kus võib esineda ka mikrosasteaineid (Kiely, 1977).

Fikseeritud polümeerkilega reaktori meetodi tööpõhimõte on reaktoris olevas biokiles toimuv saasteaine biolagunemine mikroorganismide abil (Kiely, 1977). Fikseeritud polümeerkilede näideteks on biorootor ja nõrgfilter (Kiely, 1977). Zwiener ja Frimmel (2003) võrdlesid lühiajalist biolagunemist sellistel ainetel nagu klofibriinhape, ibuprofeen ja diklofenak biokile reaktoris nii aeroobsetel kui anaeroobsetel tingimustel. Aeroobsel biokile reaktoril klofibriinhape ja diklofenak ei lagunenud, kuid ibuprofeeni suudeti lagundada kuni 70% (Zwiener ja Frimmel, 2003). Anoksilisel biokile reaktoril saavutati aga madalam ibuprofeeni lagundamine ja kõrgem diklofenaki (kuni 38%) ja klofibriinhappe (kuni 30%) lagundamine (Zwiener ja Frimmel, 2003). Polümeerkiledega protsessi puhul peetakse kõige suuremaks miinuseks protsessi külmakartust, mis tähendab et ainult teatud temperatuuril on võimalik töötlusprotsessi läbi viia (Kiely, 1977).

1.2.2 Füüsikalised töötlusmeetodid

Füüsikalised töötlusmeetodid nagu settimine ja membraanprotsessid põhinevad füüsikalistel jõududel (Michaud, 2013). Settetankides, kus veest settib hõljum, on võimalik eraldada endokriinsed ühendeid 13% (näiteks nonüülfenool ja monoetoksülaad) kuni 43% (bisfenool A) (Guo jt, 2014). Farmaatsatooteid eraldab seliti vaid kuni 28% (diklofenakk) (Guo jt, 2014). Mingit vähenemist sulfametoksasoolil ja ibuprofeenil ei ole tähendatud. Membraanprotsessi mikrosasteainete eemaldamise efektiivsus sõltub membraani tüübist ja mikrosasteaine keemilistest ja füüsikalistest omadustest. Tavalised mikrofiltratsioon ja ultrafiltratsiooni membraanide poorid on liiga suured, et eemaldada efektiivselt erinevaid mikrosasteaineid. Nanofiltratsiooni ja pöördosmoosi membraanil on aga pooride suurused väiksemad ning nende protsessidega on saavutatud mikrosasteainete lagundamiseks paremaid tulemusi (Guo jt, 2014). Näiteks on pöördosmoosiga võimalik eemaldada umbes 95% diklofenaki ja umbes 93% sulfametoksasooli (Guo jt, 2014). Puuduseks nanofiltratsiooni ja pöördosmoosi puhul on see, et enne neid töötlusprotsesse tuleb vesi eeltöödelda, et puhastatav vesi ei oleks hägune ega sisaldaks liialt saasteaineid (Guo jt, 2014).

Samuti saab nimetatud protsessidega toota vaid piiratud kogust ülipuhast vett, tootes seejuures suurel hulgal retentaati, kus saaste saab ainult kontsentreeritumaks.

Adsorptsioon on füüsikalise-keemiline protsess, kus saasteained viiakse vedelast faasist tahke aine pinnale füüsikaliste ja keemiliste (kemosorptsiooni korral) jõudude abil. Adsorptsiooni efektiivsus sõltub adsorbendist ja selle doosist, näiteks kasutatakse adsorbendina aktiivsüsi, silikageeli, alumiiniumoksiidi ja tseoliiti. Aktiivsöe adsorptsioon on enamlevinud ning sellega on võimalik lagundada kasutades 43 mg/L pulbrilisel kujul aktiivsütt 62% sulfametoksasooli, 99% diklofenakki ja umbes 94% propanooli (Guo jt, 2014). Lisaks aktiivsöele kasutatakse veel sulfoonamiidide lagundamiseks mitme seinaga süsiniknanotorusid. Adsorptsiooni puudusteks peetakse väikest efektiivsust väga madalate kontsentratsioonidega saasteainete eemaldamiseks ning samuti on adsorbentide regenereerimine suureks probleemiks (Abid jt, 2017). Peamine puudus on aga meetodi põhimõttes, kus saasteainet ei eemaldata, vaid viiakse üle teise faasi, kontsentreerides seda väiksemas tahke aine mahus – viimasega aga tuleb edasi tegeleda kui ohtliku jäägina.

1.2.3 Keemilised töötlusprotsessid

Keemilistes töötlusprotsessides kasutatakse kemikaalide lisamist või muud keemilist reaktsiooni saasteainete eemaldamiseks. Näiteks on üheks keemiliseks töötlusprotsessiks oksüdatsiooniprotsessid, kus lagundatakse puhastatavas vees olevaid saasteaineid oksüdantide abil, nagu nt osoon ja peroksiidid (Lehr jt, 2005). Üheks keemiliseks töötlusprotsessiks on kloorimine ehk desinfitseeriv protsess, mis puhastab efektiivselt vett patogeenidest ja viirustest. Kloorimisega on suudetud sulfometisooli lagundada kuni 65%, sulfometoksasooli kuni 22% (Almeida jt, 2016). Kloorimise suureks puuduseks on aga see, et see suudab lagundada vaid limiteeritud koguses orgaanilisi saasteaineid. Samuti on üheks keemiliseks töötlusprotsessiks KMnO_4 -ga oksüdeerimine. Mn(VII) on valiv oksüdant, mille eesmärgiks on elektron rikaste funktsionaalgruppide oksüdeerimine (Hu jt, 2011). Reaktsioon Mn(VII) ja orgaaniliste saasteaine vahel tekitab rea mittetäielikult oksüdeerunudprodukte (Hu jt, 2011). Permanganaadi oksüdatsiooni abil ei ole suudetud aga antibiootikume täielikult lagundada (Hu jt, 2011). Võrreldes permanganaadi oksüdeerimist kloori oksüdatsiooniga, siis on leitud, et permanganaat suudab lagundada 5 mg/l

sulfametoksasooli kuni 30% (Gao jt, 2014). KMnO_4 eeliseks on stabiilsus, odavus ja seda on kerge utiliseerida (Gao jt, 2014). Aina enam kasutatakse mikroaasteainete eemaldamiseks aga süvaoksüdatsiooniprotsesse, milleks on näiteks Fentoni protsess, fotokatalüütiline oksüdatsioon ja katalüütiline osoonimine, kõigist nendest protsessidest tuleb juttu aga järgmises peatükis 1.3.

Kahjuks ei ole võimalik kõiki mikroaasteaineid efektiivselt üldlevinud füüsikaliste, keemiliste ja bioloogiliste puhastusprotsessidega eemaldada. Probleemi lahendamiseks on hakatud kasutatama erinevaid süvaoksüdatsiooniprotsesse (Guo jt, 2014).

1.3 Süvaoksüdatsiooniprotsessid

Süvaoksüdatsiooniprotsessid (SOP-id) on oksüdatsiooniprotsessid, mis põhinevad nendes tekkivate radikaalide reaktsioonil erinevate saasteainetega (Irabien jt, 2015). Põhilisteks tekkivateks radikaalideks on hüdroksüülradikaalid. Hüdroksüülradikaal (*OH) on mitteselektiivne keemiline oksüdant, mis reageerib väga kiiresti enamike orgaaniliste ühenditega (Carp jt, 2004). Alates 1970. aastast on kasutatud SOP-e eemaldamiseks nii kõrge kui madala kontsentratsiooniga orgaanilisi ühendeid erinevatest reovetest. SOP on väga efektiivne paljude orgaaniliste saasteaine eemaldamiseks, nagu näiteks tolueni, trikloroetaani ja nitrofenooli lagundamiseks (Munter, 2001). Samuti on võimalik lagundada ka anorgaanilisi saasteaineid, nagu tsüaniide, nitriide ja sulfiide (Munter, 2001). Süvaoksüdatsiooniprotsesside toimimiseks vajalikud seadmeid on üldiselt suhteliselt madalama paigalduskuluga, kuid samas nende opereerimiskulud on kõrged, enamasti vajaminevate kemikaalide ja energia arvelt (Mazille jt, 2012). SOP-e kasutatakse nii eeltöötlusena kui ka järeltöötlusena, et eemaldada mikroaasteained, mida eelnev töötlus ei suutnud eemaldada (Mazille jt, 2012). SOP on võimeline lagundama enamik orgaanilised ühendid täielikult süsinikdioksiidiks ja veeks ehk teisisõnu mineraliseeruda neid. OH-radikaalide tekitamiseks on olemas mitmeid fotokeemilisi kui ka mitte-fotokeemilisi meetodeid. Erinevad süvaoksüdatsiooniprotsesside näited on toodud tabelis 8.

Tabel 8 Süvaoksüdatsiooni protsessid (Carp jt , 2004)

Mittefotokeemiline	Protsess
	Osoonimine (O ₃)
	Osoon + vesinikperoksiid (O ₃ /H ₂ O ₂)
	Osoon + katalüsaator
	Fenton-protsess (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)
Fotokeemiline	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
	Foto-Fenton-protsess
	Fotokatalüütiline oksüdatsioon TiO ₂ /UV

Sageli ei lagunda oksüdatsiooniprotsessid mikrosaaaineid täielikult vaid tekib ka rida orgaanilisi laguprodukte. Viimased saavad aga olla erinevate omadustega, kuigi ideaalselt nad võiksid olla bioloogiliselt lagundatavad. Tegelikuses olukord ei pruugi alati olla selline, ning võib juhtuda, et laguproduktide toksilisus võib olla algainega kas võrreldav või koguni seda ületada. Et vähendada mikrosaaainet orgaaniliste laguproduktide teket tuleks tegeleda protsessi optimeerimisega, või tuleks kaaluda erinevate tehnoloogiate kombineerimist, nagu näiteks adsorptsiooni aktiivsõega peale oksüdatsiooniprotsessi. (Guo jt, 2014)

Süvaoksüdatsiooniprotsesse peetakse küll nende toime poolest väga efektiivseteks, kuid lisaks paljudele positiivsetele omadustele on nendel protsessidel olemas ka mitmeid negatiivseid aspekte. Tabelis 9 on esitatud kõige sagedamini mainitavad süvaoksüdatsiooniprotsesside positiivsed ja negatiivsed omadused.

Tabel 9 Süvaoksüdatsiooniprotsesside positiivsed ja negatiivsed omadused (Wang jt, 2012)

Positiivne	Negatiivne
Hävitab toksilised orgaanilised ühendid ilma jääkreostuseta	Kallis opereerida kemikaalide ja energia maksumuse tõttu
Efektiivne eemaldamiseks paljud orgaanilised saasteained ja ka mõned toksilised metallid	Oksüdatsioonil tekkivad vaheühendid võivad olla toksilised
Odav paigaldada	Suures osas arenevad tehnoloogiad, mis vajavad edasist uurimist

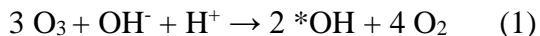
1.3.1 Mittefotokeemilised meetodid

Nagu eespool mainitud, siis süvaoksüdatsiooniprotsessid jagunevad fotokeemilisteks ja mitte-fotokeemilisteks. Mitte-fotokeemiliste protsesside jaoks on olemas mitmeid hästi tuntud meetodeid OH-radikaalide tekitamiseks ilma valgusenergiata. Näiteks võib tuua osoonimise protsessi ja Fentoni protsessi.

1.3.1.1 Osoonimine kindlal pH väärtusel

Osoonimise efektiivsus sõltub nii osooni doosist kui pH-st. Kui pH tõuseb, siis osooni lagunemiskiirus suureneb, nii saab tekitada rohkelt hapnikusisaldavaid radikaale, sh hüdroksüülradikaale, mis on võrreldes molekulaarse osooniga kõrgema reaktsioonivõimega. Näiteks kui pH on 10, siis osooni poolestus aeg vees on vähem kui 1 minut. Kõrgem pH hõlbustab osooni lagunemisel tekkivate OH-radikaalide teket. Kui pH on madalam kui 7, siis aeglustub osooni lagunemine. Tõhus osoonimine toimub, kui pH väärtus ületab 8,5, sest siis toimub orgaaniliste ühendite oksüdatsioon mitmete erinevate reaktsioonide kombinatsioonis nagu molekulaarse osooni ja OH-radikaalide reaktsioon (Munter, 2001).

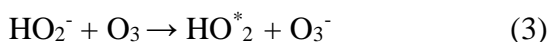
Reaktsioonis hüdroksiidioonide ja osooni vahel tekib anioonne radikaal O_2^- ja vesinikperoksiidi radikaal HO_2 . Osooni ja O_2 vahelisel reaktsioonil tekib oniidanioonradikaal O_3^- , mis laguneb väga kiiresti andes OH-radikaali. Kokkuvõtvalt saab öelda, et kolm osooni molekuli tekitab kaks OH-radikaali (reaktsioonid 1) (Gottschalk, 2000):



Osoonimisega on võimalik eemaldada karbametsaiini, diklofenakki ja trimetoprimi kuni 95% ulatuses (Guo jt, 2014). Samuti on suudetud osoonimisega lagundada 90% 5 mg/L sulfametoksasooli (Guo jt, 2014). Kõige kallim selle puhastusprotsessi juures on osooni genereerimiseks vajalik elekter. Osooni sünteesiks vajalik energia on umbes 36 MJ/Kg O₃, ümberarvestatuna on see umbes 10 kWh/Kg kasutades toitegaasiks õhku (Eliasson jt, 1988; Papa jt, 2013).

1.3.1.2 Osoon + vesinikperoksiid

Vesinikperoksiidi lisamine osoonile tekitab osooni lagunemistsükli, mille lõpptulemuseks on OH-radikaali teke (reaktsioonid 2-4) (Gottschalk, 2000)



Kahe reaktsiooni kombineerimisel saame aga:



Kaks osooni molekuli tekitavad kaks OH-radikaali (reaktsioon 4). Vesinikperoksiid on üsna odav, kergesti kättesaadav keemiline oksüdant, samas selle käitlemisel tuleb rakendada ranged ohutusabinõud. Selle protsessiga saab lagundada mitmeid mikrosasteaineid üsna tõhusalt, nagu näiteks ibuprofeeni 83%, sulfometaksosooli 98% ja triklosaani kuni üle 99% (Guo jt, 2014). Üheks suureks protsessi puuduseks on aga see, et tekivad mitmed radikaalsed vaheühendid, mis reageerivad hüdroksüülrühmadega, vähendades nii protsessi efektiivsust (EPA, 1999). Samuti ei ole vesinikperoksiid ohutu käsitlel ja hoiustamisel.

1.3.1.3 Katalüütiline osoonimine

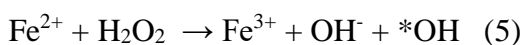
Veel üheks võimaluseks, kuidas osoonimisreaktsioone kiirendada on kasutada kas heterogeenseid või homogeenseid katalüsaatoreid.

Katalüsaatorite osas on palju uuritud mitmeid metallioksiide ja ioone nagu Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO₂, Ru/CeO₂, TiO₂, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ (Munter, 2001). Mitmetel juhtudel on suudetud saavutada väga kiire saasteaine lagunemine, kuid kahjuks enamikel juhtudel

on reaktsiooni mehhanism jäänud selgusetuks. Paillard on teinud uurimustöö võrreldes osoonimist katalüsaatoriga osoonimisega (O_3/TiO_2), ning saanud tulemuseks, et O_3/TiO_2 on efektiivsem just orgaanilise süsiniku (*ingl. k.* Total Organic Carbon, TOC) eemaldamiseks (Paillard, 1991). Näiteks on katalüütilisel osoonimisel lagundatud 62% nanoprokseeni ja 73% karbametsaiini (Munoz, 2010). Samuti on lagundatud katalüütilisel osoonimisel, mille katalüsaatoriks on aktiiv süsi, 60% sulfometoksasooli. (Goncalves jt, 2012)

1.3.1.4 Fentoni süsteem (H_2O_2/Fe^{2+})

Fentoni protsess avastati juba üle 100 aasta tagasi maleiinhape oksüdatsioonil (reaktsioon 5) (Fenton, 1884):



Kiiruskonstant raud (II) iooni ja vesinikperoksiidi reaktsioonile on kõrge ja Fe(II) oksüdeerub Fe(III)-ks mõne sekundi kuni minuti jooksul (Esplugas, 1998), seejuures vesinikperoksiid laguneb ja tekitab hüdroksüülradikaale, protsess toimub happelises keskkonnas. On leitud, et Fentoni reagent on võimeline lagundama mitmeid fenole, nitrobenseene ja herbitsiite ning samuti vähendama keemilist hapnikutarvet (KHT) vees (Esplugas, 1998). Mikrosaasteainetest suudab Fenton protsess täielikult lagundada 30 minutilise töötlemise käigus vaid norfloksatsiini ja näiteks sulfoonamiididest õnnestus sulfometoksasooli lagundada selle ajaga vaid 15% (Guo jt, 2014). 240 minutiga suudab Fentoni protsess lagundada sulfometoksasooli kuni 25% (Yang jt, 2014). Fentonit kasutatakse kuna raud on mittetoksiline element ja vesinikeperoksiidi on kerge käsitleda ning see on keskkonnasõbralikum (Munter, 2001). Üheks suureks puuduseks on aga Fenton protsessil tekkiv raudoksiidi sade (Hansson jt, 2012), kuigi viimasel ajal on uuritud selle sademe taaskasutamist (Bolobajev et al., 2013).

1.3.2 Fotokeemilised meetodid

Tavaline osoonimine või oksüdatsioon vesinikperoksiidiga ei lagunda sageli orgaanilisi ühendeid täielikult süsinikdioksiidiks ja veeks (Techcommentary, 1996). Mitmetes reaktsioonides võivad tekkida vaheühendid, mis on toksilisemad kui algsed saasteained. Selliste reaktsioonide orgaaniliste ühendite lagundamist saab kiirendada UV-kiirguse abiga.

UV-lampidel peab olema maksimaalne kiirgus 254 nm efektiivseks osooni fotolüüsiks (Munter, 2001). Paljud orgaanilised saasteained absorbeerivad UV-energiat 200-300 nm vahel ning lagunevad otsese fotolüüsi käigus või ergastuvad ning muutuvad seega reaktiivsemaks keemiliste oksüdantide suhtes.

Olemas on ka eksimeerlampid, mille emisioon valgus lainepikkus on 172-222 nm (Fassler jt, 1998). Sellised lambid on loodud otsese vee fotolüüsi jaoks, et tekitada OH- ja H-radikaale, mis on väga efektiivsed UV-oksüdatsiooni protsessis.

1.3.2.1 O₃/UV

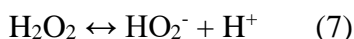
Osoon absorbeerib UV-kiirgust lainepikkusega 254 nm, tekitades vesinikperoksiidi vaheühendina, mis edasi lagunedes annab OH-radikaali. UV-valguse lisamine osoonimise protsessile kiirendab OH- radikaalide teket ning seega muudab protsessi efektiivsemaks. Selle protsessiga saab näiteks lagundada 27% haloatsetonitriili, 98% tiametoksiidi ning 84% metroprolooli (Srithep jt, 2017 ja Armakovic jt, 2012). O₃/UV protsessiga on suudetud lagundada ka 5 minuti jooksul 92% sulfametoksasooli 2,1 mg/l osooni kontsentratsiooniga (Umamaheshwar, 2010). Osooni kombineerimine UV-kiirgusega annab paremaid saasteainete lagunemistulemusi kui osoon ja UV-kiirgus protsessid üksinda annaksid. Negatiivseks küljeks selle protsessi juures on aga see, et ta on võrreldes teiste süvaoksüdatsiooni protsessidega energeetiliselt vähem tõhus (Armakovic jt, 2012)

1.3.2.2 Vesinikperoksiid ja UV-kiirgus (H₂O₂/UV)

Otsene vesinikperoksiidi fotolüüs tekitab OH-radikaale (reaktsioon 6) (Gottschalk, 2000):



Samuti HO₂⁻, mis samuti absorbeerib UV-valgust 254 nm juures (reaktsioonid 7-8) (Gottschalk, 2000):



H₂O₂/UV protsess on efektiivne just lagundamaks kloorfenoole ja teisi klooritud ühendeid. Samuti on saavutatud selle protsessiga 30 minuti juures 100% lagunemine ibuprofeenil, sulfometoksasoolil ja karbametsaiinil (Guo jt, 2014). Selle protsessi puuduseks on kõige enam UV-kiirguse levik, mis mõjutab tugevalt protsessi efektiivsust (Prado jt, 1999). Kui töödeldav vesi on hägune ja kõrge nitraadisisaldusega, siis on seda antud protsessiga raske puhastada (Prado jt, 1999).

1.3.2.3 Foto-Fenton

Kui Fe²⁺ ioonid lisada H₂O₂/UV protsessi siis seda protsessi nimetatakse foto-Fentoni protsessiks). Happelises keskkonnas toimub kokkuvõtvalt reaktsioon järgmiselt (reaktsioonid 9-10): (Munter, 2001):

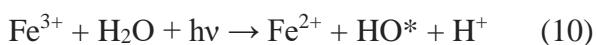
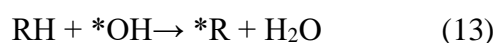
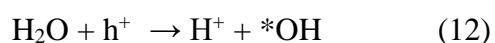
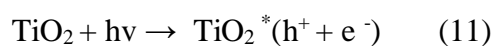


Foto-Fenton reaktsioon sõltub väga tugevalt UV-kiirgusest, et tekitada OH radikaale. Selle protsessiga on võimalik 10 minutiga lagundada sulfametoksasooli 97%, triklosaani 67% ja diklofenakki 100% (De la Cruz jt, 2012)

1.3.2.4 Fotokatalüütiline oksüdatsioon (UV/TiO₂)

Fotokatalüütiline oksüdatsioon põhineb pooljuhi ergastumisel UV-kiirguse toimel (Munter, 2001). Olemas on kahte tüüpi fotokatalüütilisi reaktsioone: homogeenne ja heterogeenne fotokatalüüs. Heterogeenne fotokatalüüs on näidanud häid tulemusi reovee puhastamiseks, kuna on üsna odav, universaalne, ning fotokatalüsaatori eemaldamine ja taaskasutus on suhteliselt lihtsad (Abellan jt, 2007). Heterogeenne fotokatalüüsi mehhanism põhineb pooljuhtide kasutamisel katalüsaatoritena ja UV-kiirgusel. Kui pooljuht on valgustatud footonite vooga, mille energia on kas võrdne või kõrgem kui pooljuhi keelutsoonienenergia, siis toimub valentstsooni elektronide fotoergastus ning nad võivad valentstsoonist liikuda juhtivustsooni (Abellan jt, 2007; vt reaktsiooni 12). Valentstsoonis tekkinud elektronide vakantse loetakse tinglikult positiivsete laengute kandjateks, ning nimetatakse positiivselt laetud aukudeks (h⁺) (Abellan jt, 2007). Elektron-auk paar ehk eksiton võib tekkida pooljuhi pinnapealsetes kihtides, ning liigub seejärel katalüsaatori pinnale, kus elektronid ja augud kas rekombineeruvad ja footonilt saadud energia hajub soojuse või pooljuhi kristallvõre võnkumistena, või reageerivad saasteainete või vee molekulidega (Abellan jt, 2007). Veemolekulide lagunemisel aukudel tekkivad hüdroksüülradikaalid. Juhtivustsooni elektronid saavad taandada vees oleva hapnikku, tekitades selliselt erinevaid hapnikusisaldavaid radikaale. Antud töös keskendume heterogeensele fotokatalüütilisele oksüdatsioonile, kus fotokatalüsaatoriks on TiO₂ ja selle baasil sünteesitud materjalid. Elektron juhtivusolekus taandab adsorbeeritud hapniku, et luua rida hapnikusisaldavaid radikaale, samas positiivne auk kas otse oksüdeerib saasteaine molekuli, või lagundab veemolekule, et luua OH-radikaale (Mohseni jt, 2017). Järgnevad reaktsioonid kirjeldavad üldiselt fotokatalüütilises protsessis toimuvaid reaktsioone (reaktsioonid 11-14) (Mohseni jt, 2017 ja Brezhova jt, 1991):



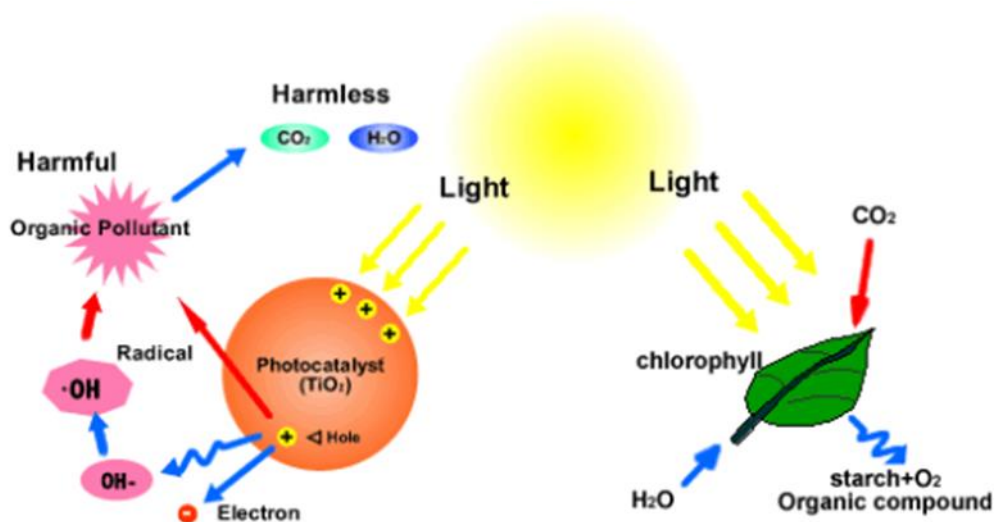
Fotokatalüüs on efektiivne protsess, kuna suudab opereerida ümbritseva temperatuuri ja rõhu juures madala energiaga footonitega, ei vaja kalleid katalüsaatoreid ning seda on võimalik viia läbi päikesevalguse toimetel (Irabien jt, 2015). Kuna paljud mikrosaasteained jäävad tavaliste puhastusprotsesside juures lagundamata, siis on leitud üheks efektiivseks variandiks fotokatalüütiline lagundamine. Fotokatalüüsiga, kus katalüsaatoriks on TiO_2 , on suudetud lagundada näiteks sulfometaksasooli kuni 100%, diklofenakki 65-100% ja karbamatseiini kuni 100% (Kümmerer jt, 2017) pH-l on suur mõju sellele protsessile, sest mitmed omadused, nagu pooljuhi pinnalaeng ja orgaanilise saasteaine dissotsatsioon (ehk sisuliselt saasteaine ja fotokatalüsaatori elektrostaatilised vastasmõjud) sõltub otseselt pH-st (Mohseni jt, 2017).

1.4 Fotokatalüsaatorid

Fotokatalüsaator on materjal, mis on võimeline absorbeerima valgust, tekitades elektron-auk paare, mis omakorda võimaldavad erinevaid keemilisi reaktsioone protsessis osalevate ühendite vahel ning uuendada keemilist koostis peale igat reaktsiooni (Adil jt, 2015). Viimase neljakümne aasta jooksul on rohkem pööratud tähelepanu lahustumatutele anorgaanilistele (TiO_2 , ZnO ja BiVO_4), lahustumatutele orgaanilistele (C_3N_4) ja lahustuvatele orgaanilistele (molekulaarfotokatalüsaatorid) fotokatalüsaatoritele (Li jt, 2017).

Üheks kasutatavamaks fotokatalüsaatoriks on titaandioksiid (TiO_2), mis on saanud palju tähelepanu, kuna see materjal on kõrgelt efektiivne fotokatalüsaator ja samuti on keemiliselt väga stabiilne. Titaandioksiidi kasutatakse lisaks laialdaselt värvides, paberis ja lakkides valget värvi pigmentina. Samuti kasutatakse titaandioksiidi täiteainena erinevates tablettides, kosmeetikas ja hambapastades (Filipic jt, 2011). Joonisel 3 on näidatud selliseid fotokatalüsaatoreid nagu titaandioksiid ja klorofüll (Green Heart, 2016). Klorofüll on naturaalne katalüsaator looduses, mis neelab valguskiirgust, et muuta vesi ja süsihappegaas hapnikuks ja glükoosiks. Kuigi titaandioksiidi on rohkem uuritud fotokatalüütilise oksüdatsiooni osas, on viimasel ajal ka rohkem uuritud TiO_2 abil vesiniku ja kergmolekulaarse orgaanika tootmist, ehk kunstliku fotosünteesi. TiO_2 puuduseks on aga suhteliselt lai keelutsoon (umbes 3,2 eV), seega on võimalik titaandioksiidil ergastuda ainult UV-kiirguse spektris, mis moodustab umbes 4-5% maapinnale jõudvast päikeseenergiast (Cao jt, 2017). Samuti

on raske taastada ja eraldada TiO₂ kui nanomaterjali puhastatud veest. Seetõttu on hakatud otsima võimalusi TiO₂ immobiliseerimiseks inertsetele kandjatele nagu nt klaas, metall, polümeerne kile ja poorsed materjalid (Abdullah jt, 2017). Kõige kasutatavamaks immobiliseerimise protsessiks on lahusesse kastmise protsess, kus fotokatalüsaator kantakse erinevate materjalide pinnale.



Joonis 3 Titaandioksiid kui fotokatalüsaator (Green Heart, 2016)

TiO₂ põhjal olevate materjalide fotokatalüütilisi omaduste parendamiseks on leitud, et valguse absorptsiooni suurendamiseks ning fotogenereeritud elektron-aukude tekke viivitamist saab muuta muutes mikrostruktuuri ja koostist. Et valguse absorptsiooni suurendada legeeritakse TiO₂ metallidega nagu Al, Ag, Li, Cd, Co, Fe, Pt, Zn, Cr, Ni ja Ze ning mittemetallidega nagu S, B, N, C, F, et vähendada fotokatalüsaatori keelutsooni energiat (Asahi jt, 2010 ja Yu jt, 2002). Keelutsooni energia vähendamisega saab kasutada fotokatalüsaatori ergastamiseks nähtavat valgust, mida on UV-ga võrreldes tunduvalt rohkem, millest tulenevalt saab tekitada rohkem auke ja radikaale, ning seega kokkuvõttes protsessi efektiivsus tõuseb. Näiteks on suudetud lagundada TiO₂-RH/FeCl₃ sulfometoksasooli 48% (Baran jt, 2009). Käesolevas töös kasutati metallidega legeeritud titaandioksiidi. Antud töös titaandioksiidi baasil fotokatalüsaatoreid sünteesiti sool-geel meetodil, legeerides Pd, Rh, Ru ja Ag-ga. Katalüsaatorite sünteesil saadud geeli kuumutati nii õhu kui lämmastiku atmosfääris,

eesmärgiga tekitada fotoatalüsaatoritel rohkem pinnadefekte, tõstes sellega fotokatalüsaatori toime efektiivsust.

Hõbedaga legeritud titaandioksiidil võib toimuda efektiivsem radikaalide tootmine, kuna hapnik redutseerub katalüsaatori pinnal olevate hõbeda nanoosakeste peal, mis omakorda toimivad laengukandjate (eeskätt elektronide) lõksudena, aeglaustdes elektron-auk rekombinatsiooni ja parandades oluliselt fotokatalüsaatori toimet (Hernandez jt, 2017). Pd, Rh, Ru kuuluvad platinoidide gruppi. Uuringud on näidanud, et 21 erineva metalli seast suudavad Ru ja Rh kõige enam titaandioksiidi fotokatalüütilist efektiivsust suurendada (Choi jt, 1994). Ruteeniumiga legeritud titaandioksiid tekitab fotokatalüsaatori ülitundlikkust nähtavale valgusele ja samuti vähenedab ülepinget O₂ eraldumisel nii valgustamata kui valgustatud juhul (Gutierrez, 1985). Erinevad uuringud on näidanud, et Rh-ga legeritud titaandioksiid suurendab nähtava valguse neeldumist (Grabowska jt, 2017), nagu ka teised legerivad komponendid. Pallaadiumit eelistatakse legeriva metallina, sest see soodustab laengukandjate (valentstsooni augud ja juhtivustsooni elektronid) eraldumist vabade laugute püüdjana, ning seega suurendab fotokatalüütilist aktiivsust (Camarillo jt, 2017)

Aina enam uuritakse materjale, millel on kitsam keelutsoon ja mis seetõttu saavad kasutada rohkem nähtavat valgust. Sellisteks materjalideks on näiteks Bi-põhinevad oksiidid nagu, BiFeO₃, Bi₂MoO₆, BiWO₆, BiVO₄ ja Bi₃NbO₇ (Hu jt, 2017). Need materjalid lagundavad efektiivselt sellised orgaanilisi saasteaineid nagu atsetoon, fenool, metüleensinine ja ammoniaakhüdraat (Hu jt, 2017). Selliste materjalidega on suudetud lagundada 92% sulfametoksasooli 120 minuti jooksul (Ding jt, 2013). Kahjuks on ka sellel materjalid omad puudused nagu näiteks madalam fotokatalüütiline aktiivsus kui näiteks titaandioksiidil, mis on kirjeldatav elektron/aukude rekombinatsiooniga ning mis kõige olulisem, Bi on keskkonnaohtlike omadustega (Hu jt, 2017).

Tsinkoksiid on samuti üks enim kasutatavamaid fotokatalüsaatoreid. ZnO on laia keelutsooniga pooljuht (3,37 eV) ning seda materjali kasutatakse mitmel otstarbel peale fotokatalüsaatori, näiteks nagu farmaatsiatootes ja laserites (Dionysioue jt, 2017). Kuna ZnO on sarnase keelutsooni energiaga võrreldes TiO₂-ga, siis on ka nende materjalide fotokatalüütilised võimed üsna sarnased, kuigi oma stabiilsuselt jääb tsinkoksiid

titaandioksiidile oluliselt alla (Dionyssiou jt, 2017). Tsinkoksiidiga on suudetud fotokatalüütilisel oksüdatsioonil eemaldada näiteks tetratsükliini täielikult 45 minuti jooksul, amoksitsilliini 100% 180 minuti jooksul ja sulfametoksasooli täielikult 360 minuti jooksul (Juan jt, 2016; Assi jt, 2015).

Selleks, et suurendada fotokatalüütilist efektiivust, on arendatud mitmeid heterosiirdematerjale (Hu jt, 2017). Need koosnevad kahest või enamast faasist erineva keeltesooniga. Heterosiirdega fotokatalüsaatorid saavad tõsta valguse neeldumise piiri nähtava valguse piirkonnas (Hu jt, 2017). Selline kombinatsioon laiat neeldumistsoonist ja efektiivsest elektron/augu separatsioonist võimaldab heterosiide fotokatalüsaatoril saavutada kõrget fotokatalüütilist efektiivsust nähtava valguse toimel (Hu jt, 2017).

On leitud uudseid heterstruktuurseid fotokatalüsaatoreid, mis eemaldavad efektiivselt orgaanilisi saasteaineid, näiteks nagu Ag/AgBr/AgVO_4 , Ag/AgCl/BiVO_4 , $\text{Ag/AgCl/g-C}_3\text{N}_4$, $\text{Ag/Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, AgI/AgIO_3 , $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3/\text{AgI/AgIO}_3$, $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3/\text{AgI}$, ja $\text{Ag}_2\text{O/Ag}_3\text{VO}_4/\text{AgVO}_3$ (Zhu jt, 2013). Näiteks on suudetud lagundada 90 minuti jooksul $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 42% sulfametoksasooli (Zhou jt, 2017). Enamike heterosiirdega materjalide probleemiks on valmistamine ja taaskasutamine. Heterosiirdega fotokatalüsaatoreid valmistatakse algselt mitme astamelise keerulise protsessiga, lõppproduktid on tavaliselt pulbrite ja nanoosakste kujul ning seega peab neid fotokatalüsaatoreid suspensioonis kasutama (Hu jt, 2017). Suspensioonist hiljem katalüsaatori separeerimine on aga omaette raskus: kuigi tehniliselt on see teostatav, nõuab see lisakulusid materjalide ja energiana.

Vaskoksiididel (CuO ja Cu_2O) on suurteks plussideks madal maksumus, kerge valmistamine ja mittetoksilisus (Zhang jt, 2014). Väikese keelutsooni tõttu suudavad vase oksiidid absorbeerida kiiresti enamiku valguse spetskrist, kuid nende materjalide fotokatalüütiline aktiivsus ja stabiilsus on kahjuks ebapiisavad (Hu jt, 2017). Cu-TiO_2 on suudetud lagundada 120 minuti jooksul 78% sulfametoksasooli (Chiang jt, 2015). Vaatamata kõikidele positiivsetele külgedele on ka neil materjalidel palju arenguruumi. Vähe on pööratud tähelepanu materjali ettevalmistuse maksumusele ning taaskasutusvõimalustele.

1.5 Fotokatalüütilised reaktorid

Reaktorite valimise puhul reguleerib valikut kõige enam valguse optiline tee reaktoris, mis omakorda määrab kui palju valgust on võimalik reageerival suspensioonil neelata ning seega on võimalik teada saada fotokatalüütilise protsessi efektiivsus (Thiruvenkatachari jt, 2008). Üks oluline küsimus on ka see, kas kasutatakse päikesekiirgust või tehiskliku UV-kiirgust. Päikesekiirguse kasutamine on küll odavam energia kasutus kui tehiskliku UV-kiirguse kasutamine, kuid reaktori avaus, kust päikesekiirgust reaktorisse siseneb, peab olema küllaltki lai (Abdel-Maksoud jt, 2016). Samuti on üheks probleemiks maapinnani jõudva päikesekiirguse intensiivsuse muutused, mis on seotud nii geograafilise laiuse kui ka ilmastiku tingimustega, ning sellest lähtuvalt on päikesekiirgusel fotokatalüüsil limiteeritud kasutusvõimalikkus. Üheks oluliseks otsustavaks asjaoluks on ka fotokatalüsaatori kasutusviis, kas see on suspendeeritud või kinnitatud inertse kandja külge. Lisaks tuleb otsustada, kas reaktorit valgustatakse otse, või abivahendite (ennekõike peegeldajate) abiga. Paraboolsete peegeldajate kasutamine tänapäeval on mittesoositav kuna need on üsna kallid ning vajavad pikemat seadistust (Chong jt, 2010). Otsese valguse jaotumise puhul on väga oluline valgusallika õige asend, et tagada maksimaalne valguse jaotus.

Suspendeeritud osakestega fotokatalüütilisel reaktoril on kõrge fotokatalüsaatori pindala reaktori mahu ühiku kohta, aga näiteks täidiskiht reaktoril oleneb massiülekanne efektiivsus just immobiliseeritud fotokatalüsaatorite kihist, mis võivad massiülekanne piirata (Cassano jt, 2000). Suspendeeritud osakestega reaktor on fotokatalüütiliselt aktiivsem kui immobiliseeritud fotokatalüüsi reaktor. Samas, need reaktorid vajavad TiO₂ osakeste separeerimist puhastatud veest ning see tõttu suureneb selle reaktoris kasutamise hind (Cassano jt, 2000).

Pikka aega oli eelistuseks pigem suspendeerunud-tüüpi fotokatalüütiline reaktor just suure fotokatalüsaatori pindala reaktori mahu kohta ja fotokatalüsaatorite reaktiveerimise lihtsuse tõttu (Fu jt, 2006). Fotokatalüsaatori osakesed saab separeerida settetankide või erinevate filtrimissüsteemide abil (Chong jt, 2008). Tehniliselt paljutootav lahendus suspensiooni allavoolu separatsiooni parandamiseks on kasutada hübriidse süsteemi fotokatalüüsist ja membraanprotsessist. Sellise protsessi kasutamine ennetab koagulatsiooni, flokulatsiooni või settimise vajaduse (Chong jt, 2008).

Samuti on positiivseks küljeks ka pikemas perspektiivis energia säästmine (Fu jt, 2006). Kasutades suspendeeritud fotokatalüsaatoreid peab hiljem puhastatud veest katalüsaatori välja separeerima. Üldiselt on TiO_2 osakesed suspensioonist eemaldatavad füüsiko-keemiliste protsessidega nagu näiteks filtratsiooni ja tsentrifugeerimisega (Thiruvengkatachari jt, 2008). Kasutatakse ka tavalist membraanfiltratsiooni, kus poolläbilaskvast membraanist nõrgub puhastatav vedelik läbi, jättes membraanile saasteained. Kuid tavalise membraanprotsessiga ei ole võimalik väga efektiivselt eraldada puhastatud vesi fotokatalüsaatorist, seega on leitud alternatiivseks variandiks hübriidse fotokatalüütiline membraanprotsess, mis on energiatõhusam ja minimaalse negatiivse keskkonnamõjuga ((Thiruvengkatachari jt, 2008). Hübriidne fotokatalüütiline membraanreaktor on loodud, et saavutada allavoolu režiimi fotokatalüsaatori separeerimine (Azis jt, 2013). Fotokatalüütiline membraanreaktorid jagatakse kahte kategooriasse: 1) membraanmoduli kiiritamine ja 2) suspensioonis oleva fotokatalüütilise toitetangi kiiritamine (Chong jt, 2010). Kasutatakse näiteks mikrofiltratsiooni, ultrafiltratsiooni ja nanofiltratsiooni membraane (Azis jt, 2013). Fotokatalüütilised membraanreaktorid lagundavad edukalt trikloroetüleeni ja nitrofenooli (Chong jt, 2010).

Membraanreaktoritel esineb ka puudusi nagu madal pindala ja ruumala suhe ja vajadus tekitada suurt rõhkude vahet, samuti on üheks probleemiks orgaaniliste ühendite aeglane difusioon katalüsaatori pinnale (Azis jt, 2013). Selle probleemi üheks lahenduseks võiks olla kasutada nanosuuruses poore, et vähendada fotokatalüsaatori selektiivset permeatsiooni (Azis jt, 2013).

Aina enam kasutatakse tänapäeval kandjale immobiliseeritud fotokatalüsaatoriga reaktoreid, mille suureks eeliseks on see, et peale puhastusprotsessi ei ole raske fotokatalüsaatoreid puhastatud veest eraldada. Ka käesolevas töös kasutatakse immobiliseeritud fotokatalüsaatoriga reaktorit, täpsemalt keevkihireaktorit. Valitud on keevkihireaktor just seetõttu, et see tagab immobiliseeritud fotokatalüsaatori ja saasteaine vahel hea massivahetuse ja valgustatuse. Keevkihi reaktoris on võimalik töödelda suhtelistelt suurtes kogustes vedelikku. Keevkihi reaktor on heterogeenne katalüütiline reaktor, milles olevad katalüsaatorid keevkihistatakse ehk pannakse välisjõu abil liikuma (Catalano jt, 2013). Tabelis 10 on toodud keevkihi reaktori eelised ja puudused.

Tabel 10 Keevkihi reaktori eelised ja puudused (Catalon jt, 2017)

Eelised	Puudused
Ühtlane temperatuur kogu reaktoris	Kallis konstrueerida ja hooldada
Katalüsaatorit on kerge vahetada või regenererida	Reaktori seintele võib tekkida erosioon
Võimaldab pidevat, automatiseeritud operatsiooni	Regenererimis seadmed on kallid
Tõhusaim kontakteerumine gaasi ja tahke katalüsaatori vahel	Katalüsaator võib deaktiveeruda

Keevkiht tekib kui väikesed tahked osakesed suspendeeruvad liikuvast vedelikust või gaasi voos (Catalano jt, 2013). Vedeliku liikumiskiirus on piisav, et tahked osakesed saaksid suspendeeruda, kuid ei ole nii suur, et neid osakesi reaktorist välja viia (Catalano). Tahked osakesed keerlevad keevkihis, moodustades parema segamise. Selline tegevus tagab, et kogu reaktoris olev segu on ühtlaselt segatud kõikides reaktori suundades. Tulemuseks on ühtlasem temperatuur kogu reaktoris ja suurepärane massiülekanne ja reaktsioonikiirus (Catalano jt, 2013). Uuringute tulemusel on leitud, et kõige efektiivsem on kasutada ümmargusi keevkihireaktoreid, kuna siis on võimalik kasutada maksimaalset kogu valguskiirgust (Catalano jt, 2012).

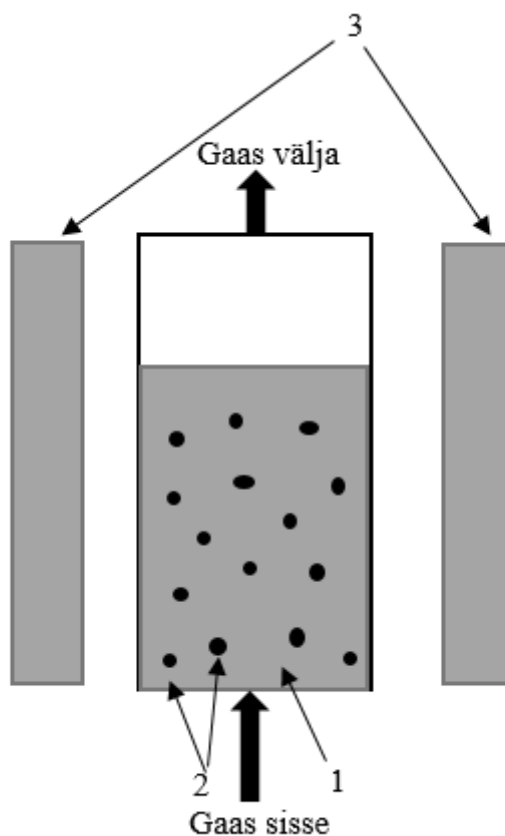
2 EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Seadmed

Kasutati kolme 200-ml, kõrgusega 37 cm, keevkihtreaktorit sisediameetriga 30 mm. Kahes reaktorites toimus fotokatalüütiline oksüdatsioon, kolmandas viidi läbi saasteaine adsorptsiooni fotokatalüsaatoril. Joonis 4 näitab töös kasutatud fotokatalüütilise keevkihi põhimõttelist skeemi. Keeskihi süsteemis graanulid koos fotokatalüsaatoriga viiakse hõljuvasse olekusse välisjõu abil, tavaliselt kasutatakse selleks vedeliku- või gaasivoogu, antud töös kasutati gaasivoogu. Viimasest lähtuvalt töödeldava lahuse maht oli 120-140 ml, sõltuvalt konkreetsest reaktorist. Käesolevas keevkihi reaktoris, siseneb gaas reaktori põhjast, reaktori sees on saastunud vedelik ning katalüsaatoriks on titaantioksiidiga kaetud keramsiit. Reaktori põhjast sisenev gaas liigub ülesse, tekitades mulle ning pannes vedeliku ja katalüsaatori liikuma. Selline viis suurendab massiülekannet, samas, fotokatalüütiliste graanulite valgustus on samuti hea. Selline süsteem lihtsustab hiljem vee ja fotokatalüsaatorite vahelist separatsiooni. Keeskihi reaktoritele on võimalik paigaldada mitmeid UV-lampide konfiguratsioone ning samuti on võimalik kasutada ka naturaalselt päikesevalgust, kuna reaktorite materjaliks on boorsilikaatne klaas.

Antud töös kasutati 15-W Philips Actinic UVA-lampe (365 nm). Kiirguse intensiivsuse väärtus on $0,9 \text{ mW}^{-2}$. UV-lambid asetsevad horisontaalselt mõlema reaktori külgedel, ning kiirguse efektiivsemaks kasutamiseks olid lambid varustatud peegeldajatega.

Lisaks kasutati ühte 200 ml keevkihireaktorit sisediameetriga 30 mm, mis oli kaetud fooliumkilega, et vältida valguse pääsemist reaktorisse. Selles reaktoris toimus adsorptsioon.



Joonis 4 Fotokatalüütiline keevkiht reaktor, kus 1 - töödeldav lahus, 2 – fotokatalüsaator, 3 – UV-lambid

2.2 Materjalid ja meetodid

2.2.1 Töödeldud lahus

Käesolevas magistritöö eesmärgiks oli lagundada sulfametisooli mudellahuses, mis oli tehtud ülipuhtas vees. Töödeldavaks lahuse kontsentratsiooniks oli 25 µg/l.

2.2.3 Katalüsaatorid

Fotokatalüsaatorina kasutati legeeritud titaandioksiidi. Legeerimiseks kasutati nelja erinevat metalli: Pd, Rh, Ru, Ag. Kinnitatud fotokatalüsaatori ettevalmistamine koosnes kolmest etapist: kandja ettevalmistamine, katalüsaatori suspensiooni valmistamine ja lahusesse kastmisega kandjatele pealekandmine. Fotokatalüsaatori kandjana kasutati selles töös keramsiiti. Keramsiidist sõeluti välja 2-3 mm fraktsiooni mehaaniliselt sõelade abil; see valik põhineb eelnevatel kogemustel (Pronina jt, 2015). Peale sõelumist pesti keramsiit destilleeritud veega seni kuni äravoolav vesi enam ei olnud

hägune. Peale pesemist pandi keramsiit 2-propanooli lahusesse ultrahelivanni kaheks tunniks ning hiljem pesti see taas destilleeritud veega puhtaks, seni, kuni enam 2-propanooli lõhna keramsiidil ei olnud. Lõpuks pandi puhastatud keramsiit kuivama 120 °C juures.

Järgmiseks sammuks oli fotokatalüsaatori suspensioonide valmistamine (Pronina jt, 2015). Esimene lahus koosnes 22,4 g 2-propanoolist, millele lisati 16,8 g dietanoolamiini ja 2,8 g destilleeritud vett. Saadud segu jäeti magnetsegajale 24 tunniks segama. Teine lahus koosnes 20 g 2-propanoolist ja 0,5 g tahkest fotokatalüsaatorist. Kasutati 9 erinevat fotokatalüsaatorit. Teine lahus pandi kaheks tunniks ultrahelivanni. Peale seda segati lahused omavahel kokku ning jäeti veel 24 tunniks magnetsegajale segama.

Kui fotokatalüsaatori sool oli valmis, kanti fotokatalüsaator keramsiidi pinnale. Pealekandmiseks kasutati robotkätt, mis oli ühendatud arvutiga. Robotkäe külge oli kinnitatud võrest keramsiidi hoidja. Arvutiga sai juhida keramsiidi sukeldumise aega fotokatalüsaatoriga sooli, ja selle väljastamise kiirust. Peale fotokatalüsaatori pealekandmist pandi keramsiit ahju kuivama 4 tunniks.

2.2.4 Analüütilised meetodid

2.2.4.1 pH määramine

Töödeldava lahuse pH mõõdeti enne töötlusprotsessi ning peale töötlusprotsessi. pH mõõdeti Mettler Toledo MP225 pH-meetriga. Lahuste pH-d jälgiti katsete alguses ja lõpus, kuid seda ei reguleeritud.

2.2.4.2 Sulfametisooli kontsentratsioonide määramine

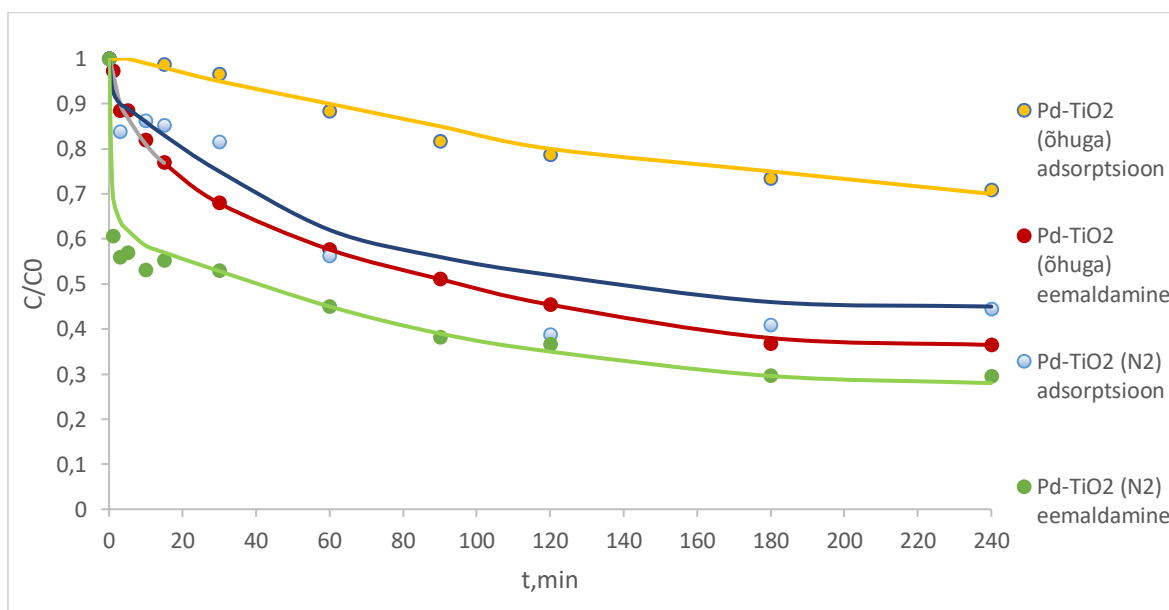
Sulfametisooli kontsentratsiooni lahuses mõõdeti kõrgefektiivse vedelikkromatograafia-massspektromeetriga (HPLC-PDA-MS, Shimadzu LC-MS 2020). Kasutati Phenomenex Gemini-Nx 5U C18 110 kolonni suurusega 150 x 2,0 mm, sisediaimeetriga 1,7 µm. Eluenditeks olid 0,3% vol. sipelghape vesilahus (eluent A) ja 0,3% vol. sipelghapet atsetonitriilis (eluent B), mille summaarne eluendi voog oli 0,3 ml/min. Eluent B algkontsentratsioon oli 5% mis kasvas 23 minuti jooksul lineaarse gradiendiga 48,5% seda kontsentratsiooni hoiti 2 minutit ning siis vähenes kontsentratsioon 30 minuti jooksul taas 5% tasemele. Mass-spektrid saadi täisskännimisrežiimis.

Masspektromeeter töötas positiivse ionisatsioonirežiimis pingega 4,5 kV ja detektori pingega 2,0 kV. Seadet opereeriti ja saadud tulemusi töödeldi kasutades Shimadzu LabSolutions tarkvara.

3 TULEMUSED

Fotokatalüüsil vahetult nähtav kontsentratsiooni vähenemine saab olla tingitud nii oksüdatsioonist kui adsorptsioonist. Selleks, et teada saada sulfametisooli kogust, mis on fotokatalüüsil lagundatud, tuleb adsorptsioonil saadud tulemused arvesse võtta. Seda saab teha, võttes fotokatalüütiliste katsete tulemustelt maha vastavate adsorptsioonikatsete tulemusi. Kuigi selline fotokatalüütilise lagundamise ja adsorptsiooni matemaatiline lahutus ei arvesta seda, et mõlemad protsessid toimuvad samaaegselt, ning oksüdatsioon on adsorptsioonist osaliselt sõltuv (st adsorbeeritud aine saab ka oksüdeeruda), saab ikkagi võrrelda erinevate fotokatalüsaatorite oksüdeerimistoimet.

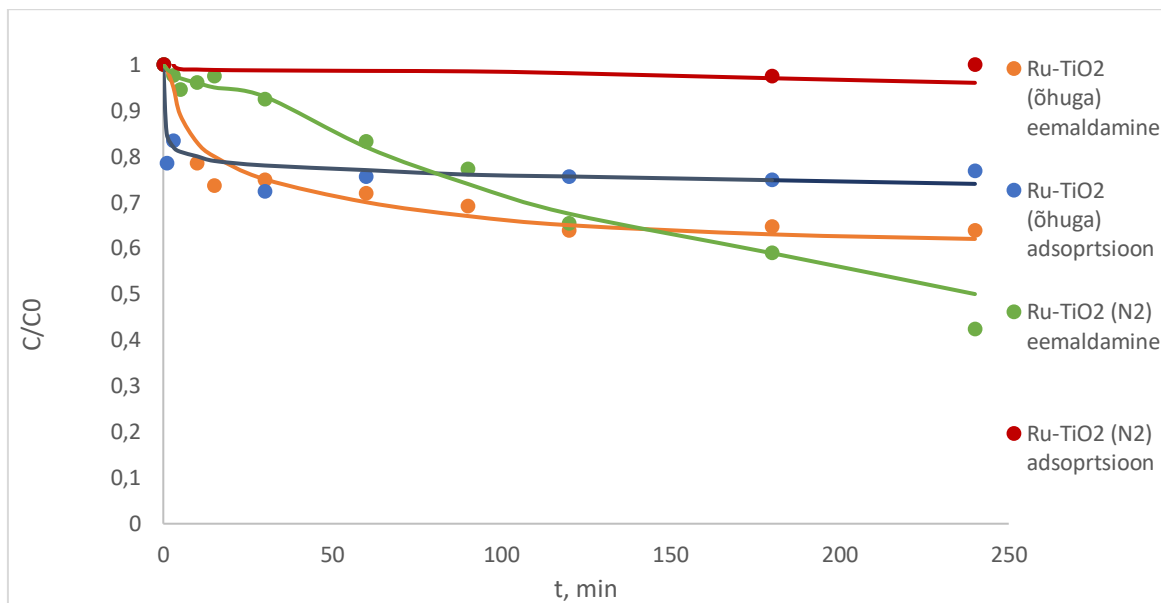
Läbiviidud katsetes keskmine algahuse pH oli ca 6,4. Katsete käigus tänu aluselise iseloomuga keramsiidile see kasvas kuni 7,5-7,6 nii oksüdatsiooni kui ka adsorptsiooni katsetes, vaatamata sellele, et oksüdatsiooni vaheproduktidena alati tekkivad orgaanilised happed, mis langetavad lahuse happelisust.



Joonis 5 Sulfametisooli kontsentratsiooni sõltuvus ajast fotokatalüütilisel oksüdatsioonil ja adsorptsioonil keramsiidile kinnitatud Pd-TiO₂ fotokatalüsaatoritega

Jooniselt 5 on toodud Pd-TiO₂ fotokatalüsaatorite fotokatalüüsi ja adsorptsiooni sõltuvus ajast. Jooniselt saab näha, et parema sulfametisooli lagundamist saab tagada Pd-TiO₂ (N₂) - see suudab eemaldada töödeldavast lahusest kuni 72% algsest

sulfametisoolist, kui aga arvestada vahetult sulfametisooli lagundamist, lahutades fotokatalüütilise oksüdatsiooni katsete tulemustest adsorptsiooni, saab öelda, et Pd-TiO₂ (N₂) lagundab kuni 66% sulfametisooli. Kuigi õhus kuumutatud Pd-TiO₂ sulfametisooli eemaldamine on lämmastikus kuumutatud fotokatalüsaatori omaga võrreldaval tasemel, Pd-TiO₂ (õhk) pinnal adsorberub oluliselt rohkem sulfametisooli (29,2 % võrreldes 6 %), mille tulemusena saab väita, et see lagundab peaaegu kaks korda vähem saasteainet.

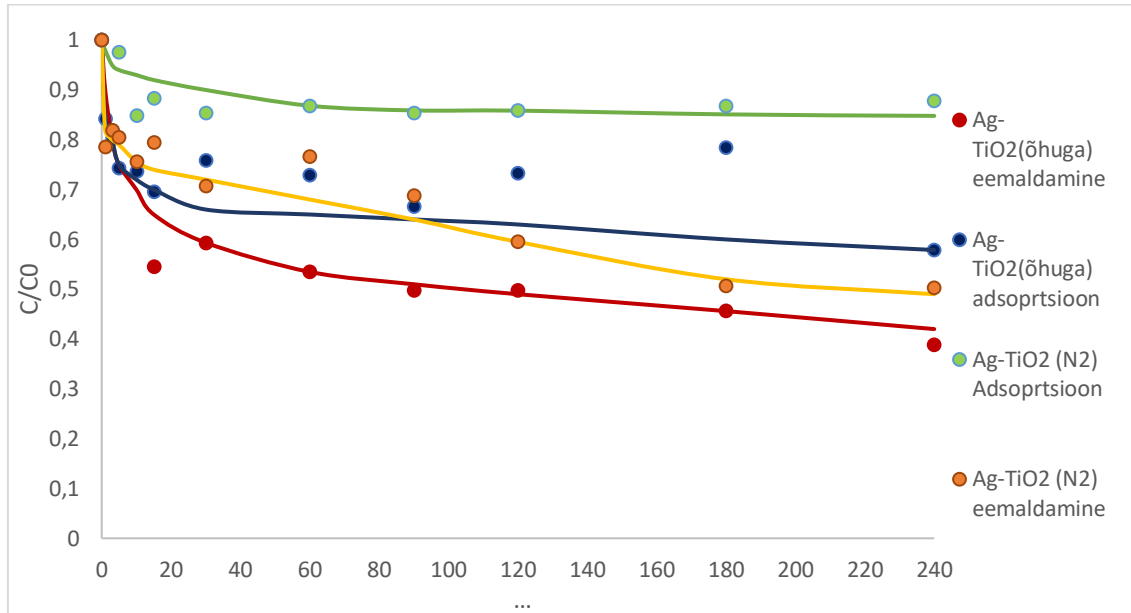


Joonis 6 Sulfametisooli kontsentratsiooni sõltuvus ajast fotokatalüütilisel oksüdatsioonil ja adsorptsioonil keramiidile kinnitatud Ru-TiO₂ fotokatalüsaatoritega

Ruteeniumiga legeritud fotokatalüsaatorite toime (vt joonist 6) on samuti hea (SMZ lagundamine 55% ja 45,1% ulatuses kuumutamisel vastavalt lämmastikus ja õhus), kuid jääb Pd-TiO₂ (N₂) toimele alla. Iseloomulik on see, et kuigi võrreldes Pd-TiO₂ (õhk) on sulfametisooli adsorptsioon Ru-TiO₂ (õhk) fotokatalüsaatoril sarnane, samas lämmastikus kuumutatud Ru-TiO₂ korral ei õnnestunud adsorptsiooni määrata analüütilise meetodi täpsuse piirides.

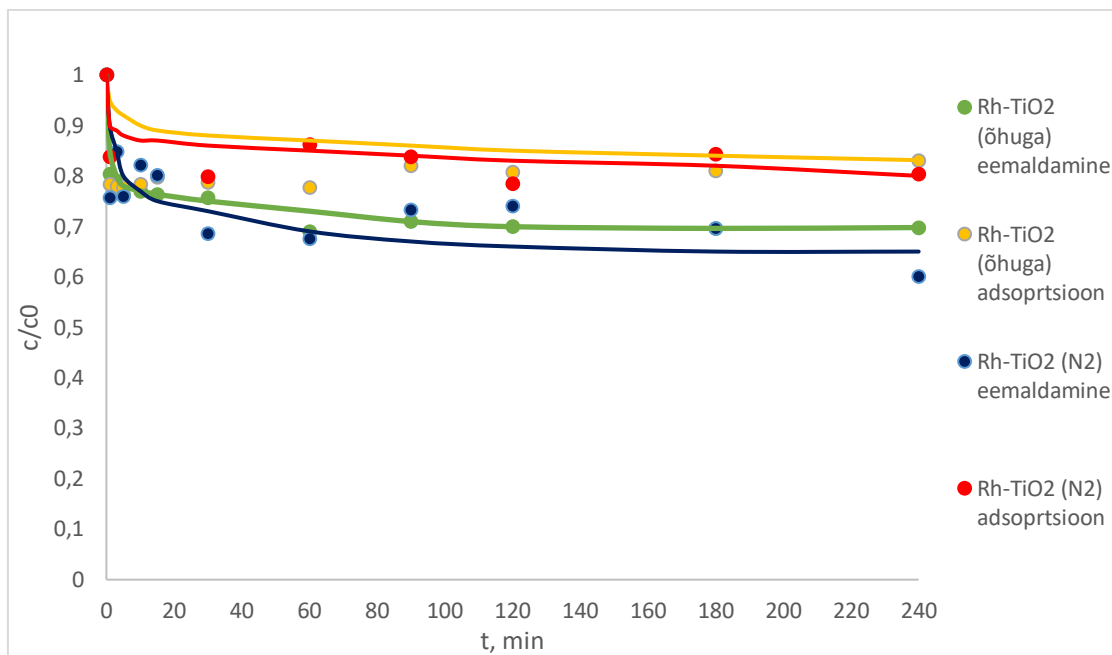
Joonisel 7 on toodud Ag-TiO₂ fotokatalüsaatoritel sulfametisooli fotokatalüütiline lagundamise ja adsorptsiooni tulemuste sõltuvus ajast. Jooniselt saab näha, et paremini eemaldab sulfametisooli õhu sünteesil kuumutatud hõbedaga legeritud fotokatalüsaator (vastavalt 61,2 ja 49,7 %), samas sellel on võrreldes lämmastikus kuumutatud fotokatalüsaatoriga ka oluliselt kõrgem sulfametisooli adsorptsioon, mille tulemusena

saab öelda, et Ag-TiO₂ (õhk) lagundab kokkuvõttes 19,1% sulfametisooli, Ag-TiO₂ (N₂) aga 37,5%. Lämmastiku sünteesil kuumutatud Ag-TiO₂ adsorptsioonil toimub vaid 12% sulfametisooli lagundamine (vt tabel 11).



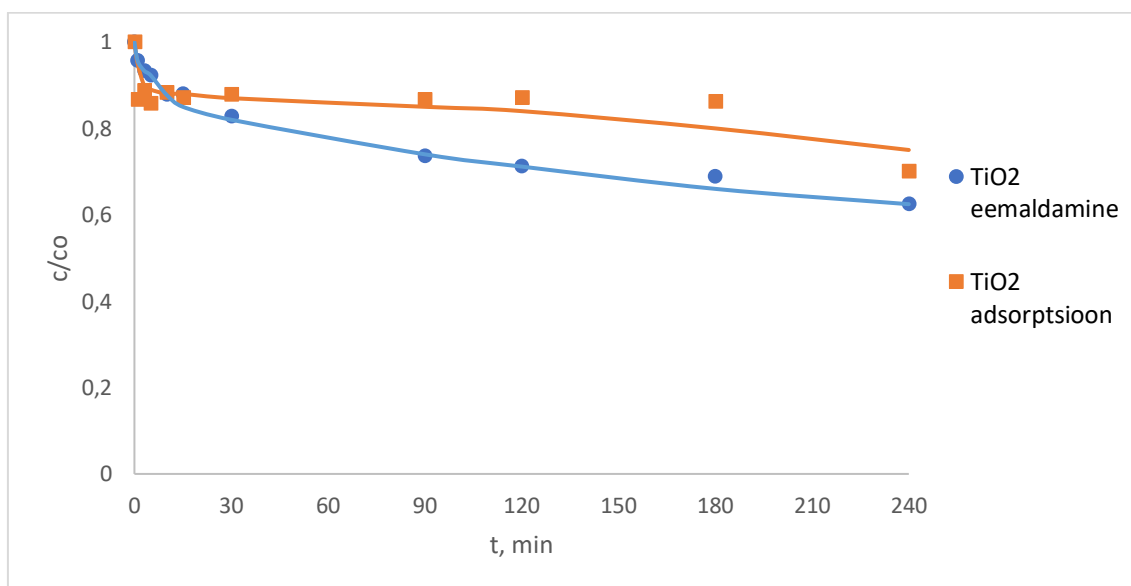
Joonis 7 Sulfametisooli kontsentratsiooni sõltuvus ajast fotokatalüütilisel oksüdatsioonil ja adsorptsioonil keramiidile kinnitatud Ag-TiO₂ fotokatalüsaatoritega

Joonisel 8 on toodud Rh-TiO₂ fotokatalüüsi ja adsorptsiooni tulemused. Legeeritud fotokatalüsaatoritest on kõige madalama puhastusvõimega Rh-TiO₂ (nii õhus kui lämmastikus kuumutatud materjalid), lagundades vastavalt 13,3% ja 20,3% algsest sulfametisoolist (vt tabel 11). Rh-TiO₂ fotokatalüsaatoritel on sulfametisooli suhtes üsna võreldatav adsorptsioonivõime.



Joonis 8 Sulfametisooli kontsentratsiooni sõltuvus ajast fotokatalüütilisel oksüdatsioonil ja adsorptsioonil keramsiidile kinnitatud Rh-TiO₂ fotokatalüsaatoritega

Joonisel 9 on toodud keramsiidile kinnitatud P25 TiO₂ sulfametisooli fotokatalüüsi ja adsorptsiooni katsete tulemuste sõltuvus ajast. Saab näha, et puhta titaandioksiidi toime on legeeritud fotokatalüsaatori omaga võrreldes märgatavalt tagasihoidlikum: saab arvestada ainult 7,7% sulfametisooli lagundamisega.



Joonis 9 Sulfametisooli kontsentratsiooni sõltuvus ajast fotokatalüütilisel oksüdatsioonil ja adsorptsioonil keramsiidile kinnitatud TiO₂ fotokatalüsaatoritega

Kokkuvõtlikult saaks töös kasutatud fotokatalüsaatorite toimet SMZ (25 µg/l) lahuste töötlemisel esitada tabelis 11, milles võrreldatakse töös kasutatavate keramsiidile kinnitatud fotokatalüsaatorite toimet.

Tabel 11 Sulfametisooli lagunemine erinevate fotokatalüsaatorite kasutamisel

Foto-katalüsaator	Fotokatalüüsiga (oksüdatsioon +adsorptsioon) sulfametisooli eemaldamine, %	Adsorptsiooniga sulfametisooli eemaldamine, %	Sulfametisooli vahetu lagundamine, %
TiO₂	37,5	29,8	7,7
Pd-TiO₂ (õhuga)	63,5	29,2	34,3
Pd-TiO₂ (N₂)	72,0	6,0	66,0
Rh-TiO₂ (õhuga)	30,2	16,9	13,3
Rh-TiO₂ (N₂)	39,9	19,6	20,3
Ru-TiO₂ (õhuga)	68,3	23,2	45,1
Ru-TiO₂ (N₂)	54	0,0	54
Ag-TiO₂ (õhuga)	61,2	42,1	19,1
Ag-TiO₂ (N₂)	49,7	12,2	37,5

Saadud tulemuste põhjal võib öelda, et sulfametisooli eemaldamiseefektiivsus kahaneb reas Pd-TiO₂(N₂), Ru-TiO₂(N₂), Ru-TiO₂(õhuga), Ag-TiO₂ (N₂), Pd-TiO₂(õhuga), Rh-TiO₂(N₂), Ag-TiO₂(õhuga), Rh-TiO₂(õhuga), P25 TiO₂, samas, paljude fotokatalüsaatorite korral toime on üsna võrreldav. Need tulemused tõestavad, et titaandioksiidi legerimine võib oluliselt (kuni kuus korda) parandada fotokatalüsaatori tõhusust. Samuti on tulemustest näha, et ühe ja sama fotokatalüsaatori kuumutamine kas õhu või lämmastiku atmosfääris oluliselt (1,2-2 korda) muudab vastava

fotokatalüsaatori puhastusefektiivsust, mille põhjuseks saab lugeda suurema pinnadefektide arvuga struktuuride teke. Samas väärrib märkimist see, et lämmastikus kuumutatud fotokatalüsaatoritel on üldjuhul madalam sulfametisooli adsorptsioonivõime. Sellest võib järeldada, et sulfametisooli lagundamisel nendel materjalidel radikaalreaktsioonide osakaal on üsna suur, samuti on võimalik ka erinevused radikaalide tootmises õhus ja lämmastikus kuumutatud materjalidel, kusjuures need erinevused saavad olla nii kvantitatiivsed, kui ka kvalitatiivsed. Juhul, kui kuumutamine lämmastiku voos tõi esile lagundatud aine koguse märkimisväärne kasv koos adsorptsiooni olulise langusega võib oletada OH-radikaalide suurendatud tootmist kiiritatud fotokatalüsaatori pinnal, samas, õhus kuumutatud fotokatalüsaatorite kiiritatud pinnal toodetakse valdavalt teisi, väiksema oksüdatsioonipotentsiaaliga hapnikusisaldavaid radikaale, ja tõenäoliselt ka väiksemates kogustes.

Üsk näitajatest, mis iseloomustab fotokatalüütilise oksüdatsiooni toimimist on fotokatalüütilise oksüdatsiooni efektiivsus, mis näitab, kui palju saasteainet saab lagundada, kulutades selleks 1 W h töödeldava lahuse pinnani jõudvast energiast. Fotokatalüütilise oksüdatsiooni efektiivsust saab arvutada järgmise valemi (15) järgi:

$$E = \frac{\Delta c \cdot V \cdot 1000}{I \cdot s \cdot t} \quad (15)$$

kus Δc on saasteaine (SMZ) kontsentratsiooni vähenemine lagunemise tõttu, $\mu\text{g L}^{-1}$,

V – töödeldud proovi maht, L;

I – kiirguse intensiivsus, mW cm^{-2} ;

s – kiiritatud lahuse pind, cm^2 ;

t – kiiritusaeg, h.

Fotokatalüütilise oksüdatsiooni efektiivsuse väärtused on esitatud tabelis 12. On näha, et kõige kõrgemad efektiivsuse väärtusi saab täheldada Pd-TiO₂ (N₂) ja Ru-TiO₂ fotokatalüsaatorite puhul. Kui reastada fotokatalüsaatore pingeritta efektiivsuse väärtuste kahanemise järgi, tuleb välja samasugune pingerida, kui sulfametisooli lagundamisel. Need tulemused näitavad, et ühe ja sama metalliga legeritud fotokatalüsaatori valmistamisel kuumutamine vastavalt lämmastikus ja õhus võimaldab toota materjale, mis saavad lagundada saasteaineid paremini, kasutades seejuures

valgusele saadava energia intensiivsemalt. See, omakorda, lubab tulevikus rakendada fotokatalüütilist oksüdatsiooni mitte ainult efektiivseks, vaid ka energiasäästlikumaks (eriti kunstlikke valgusallikate kasutamisel) mikrosaasteainete lagundamiseks.

Tabel 12 Fotokatalüsaatorite fotokatalüütiline efektiivsus

Fotokatalüsaator	Fotokatalüütilise oksüdatsiooni efektiivsus, $\mu\text{g SMZ}/(\text{Wh})$
TiO ₂	0,11
Pd-TiO ₂ (õhuga)	0,41
Pd-TiO ₂ (N ₂)	0,79
Rh-TiO ₂ (õhuga)	0,16
Rh-TiO ₂ (N ₂)	0,24
Ru-TiO ₂ (õhuga)	0,54
Ru-TiO ₂ (N ₂)	0,65
Ag-TiO ₂ (õhuga)	0,23
Ag-TiO ₂ (N ₂)	0,49

Metallidega legeritud fotokatalüsaatorite kõrgem efektiivsus puhta titaandioksiidiga võrreldes võib olla tingitud ka sellest, et legeerivate elementide ioonraadius on suurem kui Ti⁴⁺ (0,42 nm) (Banerjee jt, 2016): nt Pd²⁺ korral on see 0,86 nm, Ru⁴⁺ ioonil 0,62 nm, Ag⁺ ioonil - 0,67 nm, Rh³⁺ korral - 0,66 nm (Atomistic Simulation Group). Suurest ioonraadiuse erinevusest tekitab Pd-ga legerimine sidemete venituse fotokatalüsaatori kristallvõres (Banerjee jt, 2016). Selle tulemusel tekib suurem pinna ja ruumala suhe, mis parandab omakorda nanoosakeste pinna hüdrofiilsust. Samuti tekivad suures koguses nõrgalt seotud Ti³⁺-O sidemed, mis suurendavad laengute liikumiskiirust (Banerjee jt, 2016).

Kui võrrelda töös kasutatud legeerivate elementide mõju omavahel ja otsida erinevuste põhjusi, siis on näha, et kõigi uuritud metallide (Ru, Rh, Pd, Ag) omadused on üsna sarnased. Kõik need metallid kuuluvad d-elementide gruppi, ning omavad väga lähedasi aatomiraadiuse ja võrreldavaid (Ru^{4+} , Ag^+ , Rh^{3+}) ionraadiuse, ja elektronegatiivsuse väärtusi. Kui Pd-TiO₂ kõrge efektiivsus võib olla tingitud fotokatalüsaatori kristallvõre suuremast deformatsioonist ionraadiuste erinevuste tõttu (vt eespool), siis Ru-TiO₂ korral see kindlasti ei saa olla ainus põhjus. Võib oletada, et pallaadium ja ruteenium legeerivate komponentidena toimivad efektiivsemalt vabade laengukandjate lõksuna, kui roodium ja hõbe. Erinevatel legeeritud fotokatalüsaatoritel võivad olla ka erinevad vastasmõjud keramsiidiga, mis sisuliselt kujutab endast metalloksiidide segu. Samuti, võib panna tähele, et Pd ja Ru tavapärased oksüdatsiooni astmed on paarisarvud, 2 ja 4, mis tähendab, et nad võiksid paremini sobida TiO₂ kristallvõrres. Roodiumi ja hõbeda tavapärased oksüdatsiooni astmed on aga paaritud arvud, 1 ja 3.

Põhjalikumaks vastamiseks küsimusele, miks on Pd-TiO₂ fotokatalüütiliselt efektiivsem kui Ru-TiO₂, ning oluliselt efektiivsem, kui Rh-TiO₂ ja Ag-TiO₂, on vaja teha aga erinevaid materjalide uuringuid, nagu näiteks XRD, Ramani, UV-VIS spektroskoopia ja XPS-iga, et saada teade materjalide täpsed koostised, legeerivate elementide oksüdatsiooniastmed, keemiline kuju (nt osa legeerivast elemendist võib olla fotokatalüsaatori kristallstruktuuris, ja osa moodustada eraldi faasi fotokatalüsaatori pinnal, nt oksiidina) ja samuti nende materjalide keelutsooni laiust.

Kokkuvõte

Viimastel aastakümnetel on saanud suureks probleemiks mikrosaasteainete esinemine veekeskkonnas. Nii pinna- kui põhjaveest on leitud näiteks nii puhastusvahendite, hügieenitoodete kui ka hormoonide jääke mikrokontsentratsioonides. Üheks kõige muret tekitavamaks mikrosaasteaineks veekeskkonnas on aga farmaatsiatoodete jäägid, eriti antibiootikumid. Ravimite jäägid satuvad kõige enam keskkonda kodumajapidamisest, loomakasvatusest ja raviasutustest.

Antibiootikumide esinemine keskkonnas on ohtlik, kuna need on väga püsivad ja raskelt biolagunevad ühendid. Selliste ühendite tugev antimikroobne toime on keskkonnale väga suureks probleemiks. Antibiootikumide akumulatsioonil organismi võib saada kahjustada kesknärvisüsteem, spermatogenees ning võib tekkida valgustundlikkus. Kõige suuremaks ohuks on aga antibiootikumresistentsete mikroorganismide ja patogeenide areng keskkonnas. Selliste probleemide ära hoidmiseks tuleb keskkonda suunduvaid heitveed erinevate puhastusprotsessidega puhastada.

Raskelt biolagunevate mikrosaasteainete efektiivne lagundamine on väga raske kasutades tüüpilisi reovee puhastusprotsesse, kuna ühendid läbivad enamik töötlusprotsesse puutumatusena. Seetõttu otsitakse erinevaid alternatiivseid puhastusprotsesse. Üheks tõhusaks töötlusprotsessiks on leitud süvaoksüdatsiooniprotsessid, mille hulka kuulub fotokatalüütiline oksüdatsioon.

Käesolevas magistritöös uuritakse ühe laialdaselt kasutusel oleva antibiootikumi, sulfametisooli (25 µg/l), fotokatalüütilist oksüdatsiooni keevkihireaktoris keramsiidi graanulitega kinnitatud. Magistritöö eesmärgiks oli leida kõige tõhusamalt sulfametisooli lagundav fotokatalüsaator. Fotokatalüüs on UV-kiirguse ja fotokatalüsaatori poolt initsieeritud oksüdatsioon, mille tulemusena lagundatakse saasteaine. Fotokatalüsaatoritena kasutati TiO₂, mida legeriti paremate tulemuste saamiseks nii Ag, Pd, Rh kui ka Ru-ga, ning kuumutati sünteesil kas õhu või lämmastiku voos. Sulfametisooli lagunemiseefektiivsus kahaneb reas Pd-TiO₂(N₂), Ru-TiO₂(N₂), Ru-TiO₂(õhuga), Ag-TiO₂(N₂), Pd-TiO₂(õhuga), Rh-TiO₂(N₂), Ag-TiO₂(õhuga), Rh-TiO₂(õhuga), P25 TiO₂. Saadud tulemuste põhjal võib öelda, et TiO₂ legerimine võimaldab oluliselt (kuni kuus korda) tõsta fotokatalüütilise oksüdatsiooni efektiivsust; edaspidist efektiivsuse kasvu sai tekitada, kuumutades fotokatalüsaatorit sünteesi viimases etapis lämmastikuga – selliselt sai saavutada kuni üheksakordset toime parandamist võrreldes legerimata titaandioksiidiga.

Abstract

In the last decades there has been a major problem with micropollutants occurring in the aquatic environment. Micropollutants, such as hygiene and cleaning products residues, have been found both in surface and ground water. But the most worrying micropollutants in the aquatic environment are pharmaceuticals, especially antibiotics. Pharmaceutical residues get into the environment from households, production, health insitutions and livestock.

Antibiotics are dangerous in the environment, because they are very persistent and poorly biodegradable compounds. Strong antimicrobial effect of antibiotics is a problem as well. The accumulation of antibiotics in the organism can lead to nervous system damage and may cause eye sensitivity to light. However the biggest threat is the development of antibiotic resistant microorganisms, including pathogens, in the environment. To avoid these problems we have to use effective wastewater treatment processes.

Degradation of poorly biodegradable micropollutants is difficult using typical wastewater treatment processes, as most compounds do not degrade with these processes efficiently. Therefore, alternative water treatment processes are sought. One alternative is AOP, which include photocatalytic oxidation.

This research is focused on the degradation of one widely used antibiotic, exactly sulfamethisole (SMZ) (25 $\mu\text{g/l}$), using photocatalytic oxidation in fluidized bed reactor. The purpose of this study was to find the most effective photocatalyst to degrade SMZ. TiO_2 with four different metal dopants was studied; these were Pd, Ru, Rh, Ag. The photocatalyst were synthesized in heated stream of either air or nitrogen. SMZ degradation efficiency decreases in the following sequence: Pd- $\text{TiO}_2(\text{N}_2)$, Ru- $\text{TiO}_2(\text{N}_2)$, Ru- $\text{TiO}_2(\text{ari})$, Ag- $\text{TiO}_2(\text{N}_2)$, Pd- $\text{TiO}_2(\text{air})$, Rh- $\text{TiO}_2(\text{N}_2)$, Ag- $\text{TiO}_2(\text{air})$, Rh- $\text{TiO}_2(\text{air})$, P25 TiO_2 . Based on the results it can be said that TiO_2 doping with metals allows significant (up to six times) increase of the photocatalytic oxidation efficiency. Also heating the photocatalyst in synthesis of nitrogen can increas photocatalytic efficiency up to nine times compared to undoped TiO_2 .

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Abdel-Maksoud, Y., Imam, E., Ramadan, A. (2016). TiO₂ Solar Photocatalytic Reactor Systems: Selection of Reactor Design for Scale-up and Commercialization—Analytical Review. – *Catalysts*, 6(9), 138.
2. Abdullah, A. H., Hir, Z. A. M., Mohamed, M. A., Moradihamedani, P. (2017). Immobilization of TiO₂ into polyethersulfone matrix as hybrid film photocatalyst for effective degradation of methyl orange dye. – *Materials Science in Semiconductor Processing*, 57, 157-165.
3. Abellan, M. N., Bayarri, B., Gimenez, G., Costa, J. (2007). Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. – *Applied Catalysis. B-Environmental*, 74, 233–24.
4. Abid, H. R., Azhar, M. R., Periasamy, V., Sun, H., Tade, O. M., Wang, S. (2017). Adsorptive removal of antibiotic sulfonamide by UiO-66 and ZIF-67 for wastewater treatment. – *Journal of Colloid and Interface Science*, 500, 88-95.
5. Abolinco. What is Photocatalyst?
http://www.abolinco.com/downloads/downloads/What_is_Photocatalyst.pdf
(17.03.2017)
6. Adil, S. F., Al-Mayouf, A., Khan, M.M. (2015) Metal oxides as photocatalysts. - *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 462-464.
7. Ahmad, A. A., Mersch-Sundermann, V., Kümmerer, K. (2000). Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. – *Chemosphere*, 40, 701-710.
8. Ahmed, M. B., Guo, W., Johir, M. H., Ngo, H. H., Sornalingam, K., Zhu, J. L. M. (2016). Single and competitive sorption properties and mechanism of functionalized biochar for removing sulfonamide antibiotics from water. – *Chemical Engineering Journal*, 311, 348-358.
9. Alfonso, M. M., Hernandez-Borges, J., Herrera-Herrera, A. V., Palenzuela, J. A., Rodriques-Delfado, M. A. (2013). Comparison between magnetic and non magnetic multi-walled carbon nanotubes-dispersive solid-phase extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography for the determination of sulfonamide antibiotics in water samples. – *Talanta*, 116, 695-703.

10. Al-Iskandarani, M., Budzinski, H., Mazellier, P., Mokh, S., Nassar, R., Trivella, A. (2017). Photodegradation of sulfamethazine, sulfamethoxypyridazine, amitriptyline, and clomipramine drugs in aqueous media. – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 336, 176-182.
11. Allikmets L. (2013). Sulfoonamiidid. – *Tervise ABC*, https://www.kliinik.ee/haiguste_abc/sulfoonamiidid/id-1722 (10.01.17)
12. Almeida, C. M. M., Benoliel, M. J., Cardoso, V. V., Ferreira, E., Gaffney, V. de J. G., Rodrigues, A. (2015). Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment. – *Water Research*, 72, 199-208.
13. Almeida, C. M. M., Benoliel, M. J., Cardoso, V. V., Gaffney, V. de J. (2016). Chlorination and oxidation of sulfonamides by free chlorine: Identification and behaviour of reaction products by UPLC-MS/MS. – *Journal of Environmental Management*, 166, 466-477.
14. Altena, L. P., Dijk, J. C., Houtman, C. J., Lekkerkerker-Teunissen, K., Knol A. H., Verberk J. Q. J. C. (2012). Serial ozone/peroxide/low pressure UV treatment for synergistic and effective organic micropollutant conversion. – *Separation and Purification Technology*, 22-29.
15. Armakovic, S., Abramovic, B., Alapi, T., Arany, E., Bjelica, L., Despotovic, V., Dombi, A., Gajda-Schrants, K., Illes, E., Manczinger, L., Orcis, D., Palagyi, A., Sajben-Nagy, E., Sojic, D., Vagvolgyi, C. (2012). Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes: Kinetics, degradation intermediates and toxicity. – *Journal of Hydrology*, 472-473, 314-327.
16. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, T., Taga Y. (2010). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. – *Science*, 223, 269 – 271.
17. Assi, N., Kobarfard, F., Mohammadi, A., Pourmoslemi, S. (2015). Photocatalytic removal of two antibiotic compounds from aqueous solutions using ZnO nanoparticles. – *Desalination and Water Treatment*, 57, 14774-14784 .
18. Atomistic Simulation Group, Ionic Radii. – *Atomistic Simulation Group* <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (24.05.17)
19. Azis, H.A., Umar, M. (2013). Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. – *Intechology*, 195-204.

20. Bahruji, H., Bowker, M., Davies, P.R., Al-Mazroai, L.S., Dickinson, A., Greaves, J., James, D., Millard, L., Pedrono, F. (2010) Sustainable H₂ gas production by photocatalysis. – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216, 115-118.
21. Bamba, D., Atheba, P., Robert, D., Trokourey, A., Dongui, B., (2008). Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. – *Environmental Chemistry Letters*, 6, 163-167.
22. Banerjee, A. N., Hamnabard, N., Joo, S. W. A comparative study of the effect of Pd-doping on the structural, optical, and photocatalytic properties of sol-gel derived anatase TiO₂ nanoparticles. – *Ceramics International*, 42, 12010–12026.
23. Baran, W., Adamek, E., Makowski, A., Sobczak, A. (2009). Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO₂, Fe salts and TiO₂/FeCl₃ in aquatic environment—*Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 516-525.
24. Barreiros, L., Castro-Silvia, S., Faria, J. L., Macedo, G., Manaia, C. M., Moreira, F. F. N., Nunes, O. C., Pedrosa, M., Pererira, M. F. R., Segundo, M. A., Silva, A. M. T. (2016). Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO₂ with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity. – *Water Research*, 94, 10-22.
25. Brezova, B., Vodny, M., Vesely, M., Ceppan, M., Lapcik, L. (1991). Photocatalytic oxidation of 2-ethoxyethanol in a water suspension of titanium dioxide. – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 56, 125–134.
26. Camarillo, R., Jimenez, C., Martinez, F., Rincon, J., Toston, S. (2017). Enhancing the photocatalytic reduction of CO₂ through engineering of catalysts with high pressure technology: Pd/TiO₂ photocatalysts. – *The Journal of Supercritical Fluids*, 123, 18-27.
27. Cao, G., Cui, C., Han, Q., Lei, J., Lu, S., Lin, K., Zhang, D. (2016). Removal of trace level amounts of twelve sulfonamides from drinking water by UV-activated peroxymonosulfate – *Science of The Total Environment*, 572, 244-251.
28. Cao, S., Chen, J., Cheng, L., Shao, J., Qiu, S. (2017). A practical pathway for the preparation of Fe₂O₃ decorated TiO₂ photocatalyst with enhanced visible-light photoactivity. – *Materials Chemistry and Physics*, 190, 53-61.

29. Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide - *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33–177.
30. Cassano, A. E., Alfano, O. M. (2000). Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. - *Catal. Today*, 58, 167-197.
31. Catalano, S., Kaplan, K., Plegue, T., Wozniak, A. (2013). Fluidized Bed Reactors. – *Visual Encyclopedia of Chemical Engineering*.
<http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/Reactors/FBR/FBR.html> (15.05.17)
32. Chemicool. (2017). Silver. – *Chemicool*
<http://www.chemicool.com/elements/silver.html> (16.05.17)
33. Chen, J., Qiao, Y. L. X., Zhang, Y., Zhou, C., Xie, H. (2016). Effects of halide ions on photodegradation of sulfonamide antibiotics: Formation of halogenated intermediates – *Water research*, 102, 405-412.
34. Chiang, L-F., Doong, R. (2015). Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by visible-light-sensitive TiO₂ with low Cu addition. – *Separation and Purification Technology*, 156, 1003-1010.
35. Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M. R. (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination Dynamics. – *Journal of Physical Chemistry A*, 98, 13669–13679.
36. Chong, M. N., Chow, C. W. K., Jin, B., Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. – *Water research*, 44, 2997-3027.
37. Davis, M. L., Cornwell, D. A. (1998). Introduction to Environmental Engineering. Trükk 3. Boston: WCB/McGraw-Hill, 919.
38. De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, L. F., Pulgarín, C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. – *Water Resources*, 46, 1947.
39. Degremont. (2013) What are micropollutants?
<http://www.degremont.com/en/news/special-topics/what-are-micropollutants/>
(22.01.17)
40. Ding, S., Bao, Y., Hu, L., Niu, J. (2013). Evidence of superoxide radical contribution to demineralization of sulfamethoxazole by visible-light-driven

- Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃/Sr₆Bi₂O₉ photocatalyst. – *Journal of Hazardous Materials*, 262, 812-818.
41. Dionysioue, D.D., Fagana, R., Hinder, S. J., Myles, A., McCormacka D. E., Pillai, S. C., Podporska-Carroll, J., Quiltyc, B. (2017). Antibacterial properties of F-doped ZnO visible light photocatalyst. – *Journal of Hazardous Materials*, 324, 39-47.
 42. Eliasson, B., Hirth, M., Kogelschatz, U. (1988). Ozone Generation from Oxygen and Air: Discharge Physics and Reaction Mechanisms. – *OZONE SCIENCE & ENGINEERING*, 10, 367-378.
 43. Esplugas, S., Marco, A., Chamarro, E. (1998). Use of Fenton reagent to improve the biodegradability of effluents. – *International Register Conference Ozonation and AOPs in Water Treatment*, September 23– 25, Poitiers, France, 20-1–20-4.
 44. EU Water Framework Directive, 2008/105/EC, http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/priority_substances.htm (14.02.17)
 45. Fenton, H. J. (1884). Oxidative properties of the H₂O₂/Fe²⁺ system and its application – *Journal of the Chemical Society*, 65, 889–899.
 46. Filipic, M., Novak, S., Petkovic, J., Skocaj, M. (2011). Titanium dioxide in our everyday life; is it safe? – *Radiol Oncol*, 45(4), 227-247.
 47. Fu, J., Ji, M., Wang, Z., Jin, L., An, D. (2006). A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst. – *Journal of Hazardous Materials*, 131, 238-242.
 48. Gao, S., Cui, F., Lin, W., Tian, J., Zhao, Z., Qi, H., Xu, Y. (2014). Oxidation of sulfamethoxazole (SMX) by chlorine, ozone and permanganate—A comparative study.– *Journal of Hazardous Materials*, 274, 258-269.
 49. Goncalves, A. G., Orfao, J. J. M., Pereira, M. F. R. (2012). Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways. – *Journal of Hazardous Materials*, 239-240, 167-174.
 50. Gottschalk, C., Libra, J. A., Saupe, A. (2002) *Ozonation of Water and Waste Water*. Wiley-VCH.
 51. Grabowska, E., Diak, M., Klimczuk, T., Lisowski, W., Zaleska-Medynska, A. (2017). Novel decahedral TiO₂ photocatalysts modified with Ru or Rh NPs: Insight into the mechanism. – *Molecular Catalysis*, 434, 154-166.

52. Green Heart. (2016). What is Photocatalyst? www.GreenEarthNanoScience.com (12.03.17)
53. Guo, Q., Wang, C., Zhang, Y., Zhang, D., Xia, P., Yang, K., Yang, M., Yu, Z. (2017). Comparison of micropollutants removal performance between pre-ozonation and post-ozonation using a pilot study – *Water research*, 111, 147-153.
54. Guo, W., Hai, F. I., Liang, S., Luo, Y., Nghiem, L.D., Ngo, H. H., Zhang, J., Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. – *Science of The Total Environment*, 473-474, 619-641.
55. Gutierrez, C. (1985). The effect of the substitution of Ru for Ti on the electro- and photoelectrochemical properties of TiO₂ crystals. – *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 187, 139-150.
56. Hansson, H., Kaczala, F., Marques, M., Hogland, Q. (2012). Photo-Fenton and Fenton Oxidation of Recalcitrant Industrial Wastewater Using Nanoscale Zero-Valent Iron. – *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1-11.
57. Hernandez J. V., Coste, S., Kassiba, A., Murillo, A. G., Romo, F. C. (2017). Effects of metal doping (Cu, Ag, Eu) on the electronic and optical behavior of nanostructured TiO₂. – *Journal of Alloys and Compounds*, 710, 355-363.
58. Hilliard H. E. (2000). Platinum-Group Metals. - U.S. Geological Survey Yearbook.
59. Hu, L., Stemig, A. M., Strathmann, T. J., Wammer, K. H. (2011). Oxidation of Antibiotics during Water Treatment with Potassium Permanganate: Reaction Pathways and Deactivation. – *Environmental Science Technology*, 45(8), 3635-3642.
60. Hu, Z., Li, H., Yan, Y. (2017). Free-standing and flexible Cu/Cu₂O/CuO heterojunction net: A novel material as cost-effective and easily recycled visible-light photocatalyst. – *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 134-142.
61. Huang, C.-H., Kungu, F. T., Padhye, L. P., Yao, H. (2014). Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. – *Water Research*, 51, 266-276.
62. Irabien, A., Roman, M. F. S., Ortiz, I., Vallejo, M. (2015) Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. – *Chemosphere*, 118, 44-56.

63. Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid määrus (2002) – Riigiteataja, <https://www.riigiteataja.ee/akt/916518?leiaKehtiv>
64. Juan, J. C., Lai, C. W., Lee, K. M., Ngai K. S. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. – *Water Research*, 88, 428-448
65. Kettunen, R. H. (1997). Treatment of Landfill Leachates by Low-temperature Anaerobic and Sequential Anaerobic-Aerobic Processes. – *Bioresource Technology*, 142.
66. Kiely, G. (1997). Environmental Engineering. London: McGraw-Hill, 979.
67. Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V. (2000). Biodegradability of some antibiotics, elimination of their genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. – *Chemosphere*, 40, 701–710.
68. Kümmerer, K., Mahmoud, W. M. M., Rastogi, T. (2017). Application of titanium dioxide nanoparticles as a photocatalyst for the removal of micropollutants such as pharmaceuticals from water. – *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 6, 1-10.
69. Larsson, D. G. J. (2014). Antibiotics in the environment - *Upsala Journal of Medical Sciences*, 119, 108–112.
70. Lehr, J., Keeley, J., Lehr, J. (2005) Water Encyclopedia. Hoboken: Wiley-Interscience, 966.
71. Li, Y. H., Li, C., Zheng, L. R., Zhao, J. H., Yang, H. G. (2017). Water-soluble inorganic photocatalyst for overall water splitting. - *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 247-252.
72. Lin, C., Lin, A. Y., Tsai, Y., Wang, X. (2012). Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products in Taiwan's aquatic environment - *Desalination and Water Treatment*, 32, 57-64.
73. Lu, W.-H., Chen, C., Chou, C.-S., Wu, P. (2016). Micro- and electronic structure optimization of Ru-doped TiO₂ electrodes for efficient dye-sensitized solar cells. – *Solar Energy*, 139, 318-327
74. Mazille, F., Spuhler, D. (2011). Advanced Oxidation Processes - *Sustainable Sanitation and Water Management*, <http://www.sswm.info/content/advanced-oxidation-processes> (23.01.17)

75. Michaud, D. (2013). The Froth Flotation Process Explained - *Mining Examiner*, <http://www.911metallurgist.com/blog/whats-a-froth-flotation-process> (19.02.17)
76. Mohseni, M., Rezaei, R. (2017). Impact of pH on the kinetics of photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in a fluidized bed photocatalytic reactor - *Applied Catalysis B: Environmental*; 205, 302-309.
77. Moore, D. (2013). Antibiotic Classification & Mechanism - *Lineage medical*, <http://www.orthobullets.com/basic-science/9059/antibiotic-classification-and-mechanism> (09.02.17)
78. Mousel, D., Palmowski, L., Pinnekamp, J. (2017). Energy demand for elimination of organic micropollutants in municipal wastewater treatment plants - *Science of The Total Environment*, 575, 1139-1149.
79. Munoz M.S.G. (2010) Catalytic ozonation of pharmaceuticals in aqueous solution. <http://dspace.uah.es/dspace/bitstream/handle/10017/9824/catalyticozonationofpharmaceuticalsinaqueoussolution.pdf?sequence=1> (02.02.17)
80. Munter, R. (2001) Advanced oxidation processes – current status and prospects - *Estonian Academy of Sciences: Chemistry*, 50, 2, 59–80.
81. Paillard, H., Dore, M., Bourbigot, M. (1991) Prospect concerning applications of catalytic ozonation in drinking water treatment. In Proc. 10th Ozone World Congr., Monaco, 1, 313–331.
82. Papa, M., Pedrazzani, R., Bertanza, G. (2013) How green are environmental technologies? A new approach for a global evaluation: the case of WWTP effluents ozonation. – *Water Research*, 47, 3679–3687.
83. PEROXONE (OZONE/HYDROGEN PEROXIDE). (1999). - *EPA Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants*, 4607.
84. Prado, J., Esplugas, S. (1999). Comparison of Different AOPs involving Ozone to Eliminate Atrazine. – *Ozone Science and Engineering*, 21, 39-52.
85. Primazone. (2017) Why micropollutants are a problem in the water environment. <http://micropollutants.com/About-micropollutants> (23.01.17)
86. Pronina, N.; Klauson, D.; Moiseev, A.; Deubener, J.; Krichevskaya, M. (2015). Titanium dioxide sol-gel coated expanded clay granules for use in photocatalytic fluidized bed reactor.– *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 117–123.

87. Pubchem, Sulfamethizole.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sulfamethizole#section=LogS>
 (07.02.17)
88. RSC. (2017). Rhodium. – *Royal Society of Chemistry*, <http://www.rsc.org/periodic-table/element/45/rhodium> (16.05.17)
89. Srithep, S., Phattarapattamaqong, S. (2017). Kinetic removal of haloacetonitrile precursors by photo-based advanced oxidation processes (UV/H₂O₂, UV/O₃, and UV/H₂O₂/O₃). – *Chemosphere*, 176, 25-31.
90. Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., Liu, C., Yang, S. (2014) CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. – *Progress in Material Science*, 60, 208–337.
91. Zhou, L., Deng, H., Chen, L., Zhang, W. (2017). Z-scheme mechanism of photogenerated carriers for hybrid photocatalyst Ag₃PO₄/g-C₃N₄ in degradation of sulfamethoxazole. – *Journal of Colloid and Interface Science*, 487, 410-417.
92. Zhu, Q., Wang, W.S., Lin, L., Gao, G.Q., Guo, H.L., Du, H., Xu, A. W. (2013). Facile synthesis of the novel Ag₃VO₄/AgBr/Ag plasmonic photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability. – *The Journal of Physical Chemistry A*, 117, 5894–5900.
93. Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S. (1993). *Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues*. New York: McGraw-Hill, 898.
94. Techommentary, (1996). *Advanced Oxidation Processes for Treatment of Industrial Wastewater*. An EPRI Community Environmental Center Publ., 1.
95. Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., Moon, II. S. (2008). A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process. – *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(1), 64-72.
96. Toronto Research Chemicals, Sulfamethizole. <https://www.trc-canada.com/product-detail/?S689005> (07.02.17)
97. Toxnet. Sulphamethizole. <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~UnjzKb:3> (15.05.17)

98. Umamaheshwar, S. K. (2010). Degradation of sulfamethoxazole and sulfathiazole in aqueous solution by ozonation and advanced oxidation processes. Magistritöö, San Diego State University.
99. Wang, G., Fan, Z., Wu, D., Qin, L., Zhang, G., Gao, C., Meng, Q. (2014). Anoxic/aerobic granular active carbon assisted MBR integrated with nanofiltration and reverse osmosis for advanced treatment of municipal landfill leachate. – *Desalination*, 349, 136-144.
100. Wang, J., Xu, L. J. (2012) Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application.– *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), 251-325.
101. Yang, X., Chovelon, J-M., Ferronato, C., Ji, Y., Salvador, A. (2014). Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. – *Science of The Total Environment*, 472, 800-808.
102. Yu, J.C., Yu, J.G., Ho, W.K., Jiang, Z.T., Zhang, L.Z. (2002). Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. – *Chemistry of Materials*, 14, 3808-3816