



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**METALLI SISALDAVATE ORGAANILISTE
AEROGHEELIDE FOTOKATALÜÜTILINE MÕJU
TRIMETOPRIMI LAGUNDAMISELE**

PHOTOCATALYTIC EFFECT OF METAL-DOPED ORGANIC AEROGELS ON
TRIMETHOPRIM DEGRADATION

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Maarja Kask

Üliõpilaskood: 153440KAKM

Juhendajad: teadur Juri Bolobajev
vanemteadur Anna Goi

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.

“.....” 2017

Autor:
/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 2017

Juhendaja:
/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....”2017

Kaitsmiskomisjoni esimees
/ nimi ja allkiri /

EESSÕNA

Käesolev töö on teostatud Tallinna Tehnikaülikooli Inseneriteaduskonna Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis.

Soovin eelkõige tänada oma lõputöö juhendajat teadur Juri Bolobajevit. Olen tänulik tema abi ja toetuse eest nii laboratoorsete katsete teostamise kui ka diplomitöö kirjutamise ajal. Samuti avaldan tänu lõputöö kaasjuhendajale vanemteadur Anna Goile abivalmiduse ja vajalike nõuannete eest.

Lisaks soovin tänada professor Mihkel Koelit tema panuse eest käesoleva töö teema välja kujunemisesse ja PhD Kristiina Kreeki töös kasutatud katalüsaatorite sünteesimise eest.

Tallinn, mai 2017

Maarja Kask

SISUKORD

JOONISTE LOETELU	6
TABELITE LOETELU	7
LÜHENDITE LOETELU.....	8
SISSEJUHATUS	9
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	11
1.1 Mikrosaasteained – nähtamatu oht	11
1.1.1 Trimetoprim ja trimetoprime kasutusalaad ning levik.....	13
1.1.1.1 Trimetoprime füüsikalised ja keemilised omadused.....	13
1.1.1.2 Trimetoprime toimemehhanism ja toksilisus elusorganismidele.....	13
1.2 Süvaoksüdatsiooniprotsessid mikrosaasteainete ärastamiseks reoveest.....	19
1.2.1 Osoonimise kasutamine mikrosaasteainete lagundamiseks	21
1.2.2 Fenton ja foto-Fenton meetodi kasutamine mikrosaasteainete lagundamiseks	22
1.3 Käesolevas töös kasutatud meetodid trimetoprimega saastatud vee puhastamiseks	24
1.3.1 Fotolüüsi kasutamine mikrosaasteainete lagundamiseks	24
1.3.2 Fotokatalüüsi kasutamine mikrosaasteainete töötlemisel.....	25
1.3.2.1 Metallid sisaldavad orgaanilised aero- ja kserogeelid ja süsinik aero- ja kserogeelid ning nende süntees	29
2 MATERJALID JA MEETODID	34
2.1 Kasutatud reagentid	34
2.2 Fotolüüsi, fotokatalüüsi ja adsorptsiooni katsetingimused ja katsete käik.....	34
2.3 Trimetoprime fotolüüsi kvantsaagise määramine ferrioksalaadi aktinomeetriaga	36
2.4 Analüüsiseadmete ja -meetodite kirjeldused	37
2.4.1 Vedelikkromatograaf-massispektromeetri kasutamine trimetoprime kontsentratsiooni määramiseks töödeldud vees.....	37
2.4.2 Spektrofotomeetri kasutamine trimetoprime valguse neeldumisspektri ja trimetoprime fotolüüsi kvantsaagise määramiseks	38

3 TULEMUSED JA ARUTELU	39
3.1 Trimetoprimi fotolüüs UV-C ja UV-A kiirgusega	39
3.2 Metalli sisaldavate orgaaniliste aerogelide adsorptsiooni omadused	41
3.3 Trimetoprimi fotokatalüütiline oksüdatsioon metalli sisaldavaid orgaanilisi aerogeele kasutades	46
KOKKUVÕTE	51
ABSTRACT	53
VIIDATUD KIRJANDUSE LOETELU	55

JOONISTE LOETELU

Joonis 1. Ravimite levik keskkonnas (Stalder <i>et al.</i> , 2012).....	12
Joonis 2. Eeldatavad TMP aastased keskmised kontsentratsioonid Euroopa pinnaveses (Johnson <i>et al.</i> , 2015)	14
Joonis 3. TMP süntees 3,4,5-trimetoksübensaldehüüdist (Vardanyan ja Hruby, 2006) .	15
Joonis 4. Enim uuritud süvaoksüdatsiooni protsessid ravimite lagundamiseks (Klavariotia <i>et al.</i> , 2009).....	20
Joonis 5. Fotokatalüüsi mehhanism MeOA pinnal adsorbeerunud faasis (Orellana-García <i>et al.</i> , 2016)	27
Joonis 6. Aerogeelide ja kserogeelide sünteesimise etapid (Maleki, 2016)	30
Joonis 7. TMP lagundamiseks kasutatud perioodilise foto-reaktori 3D mudel.....	35
Joonis 8. LC-MS gradientelueerimise meetodi kasutamisel saadud tüüpiline TMP kromatogramm	38
Joonis 9. TMP valguse neeldumisspekter neutraalse pH juures.....	39
Joonis 10. TMP fotolüütiline lagunemine UV-A ja UV-C kiirguse mõjul neutraalse pH juures.....	40
Joonis 11. TMP adsorptsiooni kineetika MeOA-dele	43
Joonis 12. Tasakaalse adsorptsiooni andmete sobitumine Freundlichi ja Langmuiri isotermi	45
Joonis 13. TMP fotolüütiline lagundamine ja heterogeenne fotokatalüütiline lagundamine MeOA-de juuresolekul	49
Joonis 14. Langmuir-Hinshelwoodi graafik $1/r_o=f(1/C_o)$ trimetoprimi fotokatalüütilisel lagundamisel NiOA-ga.....	50

TABELITE LOETELU

Tabel 1. TMP kasutamise statistika Eestis väljendatuna päevadooside arvuna tuhande elaniku kohta ööpäevas.....	14
Tabel 2. TMP keemilised, füüsikalised ja bioloogilised omadused.....	16
Tabel 3. Parameetrid TMP biolagundatavuse, hüdrofiilsuse ja lahustuvuse hindamiseks.....	16
Tabel 4. Erinevate süvaoksüdatsiooni protsesside jagunemine rühmadesse (Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> , 2003).....	20
Tabel 5. Pseudo-esimest järku kiiruskonstandid Lagergreni adsorptsioonile.....	42
Tabel 6. Tasakaalse adsorptsiooni parameetrid Langmuiri ja Freundlichi isotermi mudelite puhul.....	45
Tabel 7. Pseudo-esimest järku kiiruskonstandid fotokatalüüsile ja UV-C fotolüüsile...	47

LÜHENDITE LOETELU

C_e	kontsentratsioon vesilahuses tasakaaluolekus
C_0	kontsentratsioon vesilahuses reaktsiooni alguses
C	kontsentratsioon vesilahuses kindlal ajahetkel t
CB	juhtivustsoon
DHBA	2,4-dihüdrosü bensoehape
q_e	tasakaaluolekus adsorbeerunud saasteaine kogus katalüsaatori massiühiku kohta
q_m	maksimaalne katalüsaatori üksikkihi mahtuvus
q_t	adsorbeerunud saasteaine hulk grammides kg katalüsaatori kohta ajahetkel t
K_F	Freundlichi isotermi konstant
K_L	Langmuiri isotermi konstant
k_{ads}	pseudo-esimest järku adsorptsiooni kiiruskonstant
$k_{näiv}$	pseudo-esimest järku näiv kiiruskonstant
k_f	pseudo-esimest järku fotolüüsi kiiruskonstant
MeOA	siirdemetalliga dopeeritud orgaaniline aergeel
m_a	katalüsaatori mass
n	Freundlichi eksponent
OA	orgaaniline aergeel
OX	orgaaniline kserogeel
R-FA	resortsinool-formaldehüüd
RPJ	reoveepuhastusjaam
SA	süsinik aergeel
SMX	sulfametoksasool
SOP	süvaoksüdatsiooniprotsess
SX	süsinik kserogeel
TMP	trimetoprim
US	ultraheli ehk sonolüüs
V	reaktsioonisegu ruumala
VB	valentskiht

SISSEJUHATUS

Viimase paari kümnendi jooksul on uueks keskkonnaprobleemiks välja kujunenud mikroaasteainete esinemine nii pinna-, joogi-, põhja- ja reovees, kui ka pinnases ja setetes. Rahvastiku arvu pideva kasvu tõttu on üha enam suurenenud ravimite tootmine ja nende tarbimine nii inim- kui veterinaarmeditsiinis. Üheks laialdaselt kasutusel olevaks ravimiks on antibiootikum trimetoprim (TMP), mille puhul on aastate vältel täheldatud kontsentratsioonide kasvu erinevates keskkonnaproovides, nende seas ka Läänemere keskkonnaseisundi monitooringutest saadud proovid.

Suur osa mikroaasteainetest on raskesti biolagundatavad ning tavapärastele veetöötlusprotsessidele vastupidavad. Sattudes heitveega nii muutumatul kujul kui ka metaboliitidena keskkonda, avaldavad orgaanilised saasteained toksilist mõju paljudele elusorganismidele, mistõttu väärib ravimijääke sisaldav reovesi töötlemisel erilist tähelepanu. Enamus mikroaasteainete puhul on ainsaks piisavalt tõhusaks meetodiks süvaoksüdatsiooniprotsessid, millest laialdaselt on uuritud UV-valgusel põhinevaid meetodeid, sh fotolüüs ja fotokatalüüs. Võrreldes teiste veepuhastuse tehnoloogiatega on fotolüüsi ja fotokatalüüsi peamiseks eeliseks lihtne ja ökonoomne viis lagundada orgaanilisi saasteaineid. Kuna üha enam pööratakse tähelepanu Läänemere veekvaliteedi tõstmisele ning suure tõenäosusega kehtestatakse tulevikus mikroaasteainete sisalduse reoveepuhastusjaamade heitvetes piinormid, siis on oluline pöörata tähelepanu uute ja veelgi tõhusamate tehnoloogiate välja töötamisele.

Viimastel aastakümnetel on teadlased hakanud üha enam uurima uudsete fotoaktiivsete materjalide mõju orgaanilise saasteaine lagundamisele fotokatalüütilistes protsessides. Erilist huvi on hakatud tundma madala tihedusega ja suure eripinnaga aerogeelide vastu, sh siirdemetallidega dopeeritud orgaanilised aerogeelid (MeOA). Metallide keemilisel sidumisel aerogeelide struktuuri saadakse väga tõhusaid katalüsaatoreid, mis on juba näidanud suurt tõhusust orgaanilise sünteesi valdkonnas. Selleks, et kasutada MeOA-sid fotokatalüütilistes veepuhastustehnoloogiates on vajalik kirjeldatud katalüsaatorite fotokatalüütilise mõju veelgi põhjalikum uurimine.

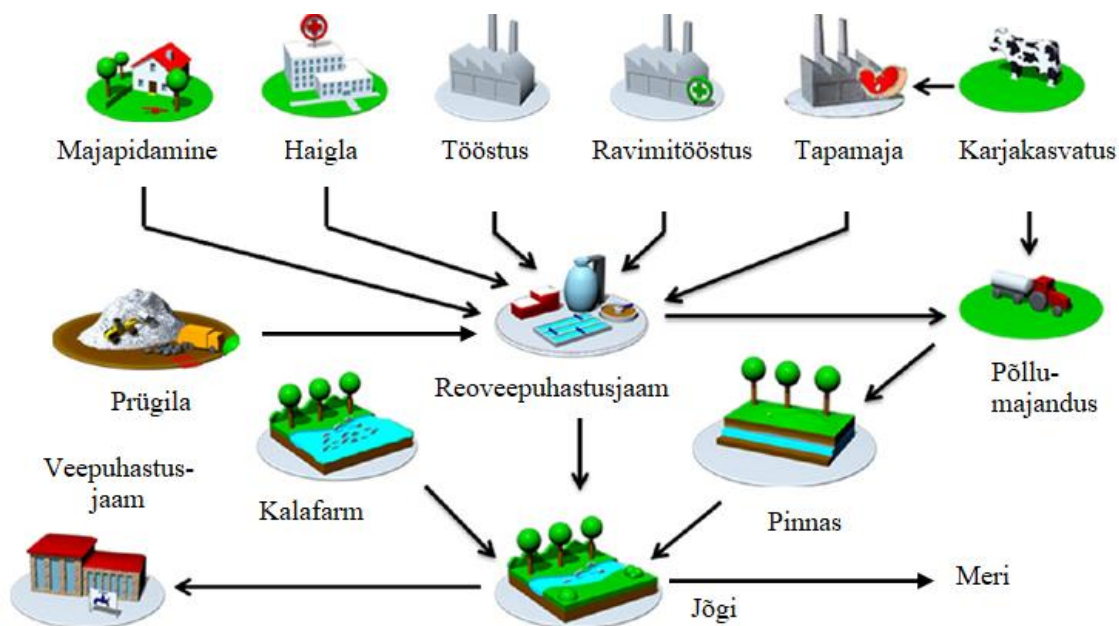
Sellest tulenevalt oli käesoleva töö peamiseks eesmärgiks uurida innovaatiliste fotokatalüsaatorite ehk MeOA-de fotokatalüütilist mõju keskkonnaproovides laialdaselt levinud antibiootikumi trimetoprim lagundamisele. Kuna aergeelid on väga head adsorbendid, koostatati antud töös matemaatiline mudel, mis võimaldas tõestada ka MeOA-de fotokatalüütiliste omaduste olemasolu. Heade fotokatalüütiliste omaduste tõttu saab MeOA-sid pidada pikemas perspektiivis potentsiaalseteks süvaoksüdatsiooni protsessides kasutatavateks katalüütilisteks materjalideks, mille keemilised ja füüsikalised omadused lubaksid neid liskas veepuhastustehnoloogiatele kasutada ka teistes keskkonnakaitse valdkondades.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Mikrosaasteained – nähtamatu oht

Viimase paari kümnendi jooksul on uueks keskkonnaprobleemiks välja kujunenud mikrosaasteainete esinemine nii pinna-, joogi-, põhja- kui ka reovees, kus kontsentratsioonid varieeruvad kõigest mõnest ng/l kuni $\mu\text{g/l}$ (Luo *et al.*, 2014). Lisaks võib ravimijääke leida pinnasest ja setetest kontsentratsioonide vahemikus $\mu\text{g/kg}$ kuni mg/kg (Li *et al.*, 2009; Siedlewicz *et al.*, 2016). Varasemat teadmatust mikrosaasteainete esinemisest keskkonnas tingis madala tõhususega analüütiliste seadmete olemasolu. Uuematel seadmetel ja analüütilistel meetoditel on madalam avastamispiir, mis võimaldab saasteainete esinemist keskkonnaproovides tuvastada ka väga väikeste kontsentratsioonide puhul (Kot-Wasik *et al.*, 2007). Mikrosaasteainete ilmumist vesikeskkonnas on seostatud mitmete negatiivsete mõjude, sh endokriinsüsteemihäired ning antibiootikumide resistentsus, ilmumisega mikroorganismidel (Fent *et al.*, 2006). Lisaks on suur osa mikrosaasteainetest raskesti biolagundatavad ning tavapärastele veetöötlusprotsessidele vastupidavad (Aziz *et al.*, 2017).

Mikrosaasteained jagunevad peamiselt kuute gruppi – pestitsiidid, hügieenitooted, pindaktiivsed ained, tööstuskemikaalid, steroidhormoonid ja ravimid (Luo *et al.*, 2014), millest üha suuremat tähelepanu on hakatud pöörama ravimitele ja nende esinemisele keskkonnaproovides (Aziz *et al.*, 2017). Ravimid on bioloogiliselt aktiivsed ühendid, mis sattuvad keskkonda muutumatul kujul ja metaboliitidena erinevatel viisidel. Peamiselt pärinevad medikamendid meditsiinasutuste, eramajapidamiste, tööstuse, ravimitööstuse, karjakasvatuse reoveest ning prügilate nõrgveest, mida enne veekogusse suunamist töödeldakse reoveepuhastusjaamas (RPJ) (Fent *et al.*, 2006) (joonis 1).



Joonis 1. Ravimite levik keskkonnas (Stalder et al., 2012)

Töötlemisest hoolimata sisaldab RPJ-st väljuv heitvesi ravimite aeglase biolagunemise tõttu farmatseutilisi ühendeid, mis avaldavad keskkonnale negatiivset mõju. RPJ-is tekkivad aktiivmuda ülejääki ja karjakasvatustes tekkivad sõnnikut kasutatakse põllumajanduses väetisena, mis põhjustab pinnase saastatust ning suurendab üleujutuste ajal riski pinnaveekogude saastumiseks äravooluga. Samuti võivad ravimid pinnaveekogudesse sattuda kalafarmidest (Fent *et al.*, 2006). Inim- ja loomorganismi jõuavad ravimid enamasti joogivee ja toiduahela kaudu ning puhastatud reovee taaskasutamisel kodumajapidamises (Luo *et al.*, 2014).

Ravimite alamkategoriateks on näiteks mittesteroidsed põletiku- ja krambivastased ravimid, β -blokaatorid, lipiidide regulaatorid ja antibiootikumid (Luo *et al.*, 2014), millest antibiootikumide esinemise vastu keskkonnas on hoolimata varasemast laialdasest kasutamisest hakatud huvi tundma alles viimasel aastakümnel (Kümmerer, 2009). Antibiootikumid on mikroorganismide poolt või tööstuslikult sünteesitud orgaanilised ühendid, mis inhibeerivad teiste mikroorganismide, nagu bakterid, seened ja algloomad, kasvu. Esimene antibiootikum oli looduslikku päritolu *Penicillium* perekonda kuuluvatest seentest toodetud penitsilliin. Tänapäeval on enamus antibiootikumidest sünteesitud keemiliselt või looduslikku päritolu orgaaniliste ühendite keemilisel modifikatsioonil. Paljud antibiootikumid koosnevad suhteliselt väikestest molekulidest, mille molekulmass on alla 1000 g/mool (Kümmerer, 2009).

Pideva ravimite juurdevoolu tõttu keskkonda ja vaid osalise lagunemise tõttu nimetatakse antibiootikumide pseudo-püsivateks saasteaineteks (Khetan ja Collins, 2007). Aastal 2002 hindas Wise ülemaailmseks antibiootikumide kasutamise koguseks 100–200 tonni aastas. Aastal 2014, Van Boeckel *et al.* avaldatud andmete põhjal tõusis ülemaailmne antibiootikumide tarbimine aastatel 2000–2010 36%. Kõrged ravimite kontsentratsioonid ohustavad just sisemerd, kus veevahetus teiste veekogudega on väike, ning seetõttu on hakatud üha rohkem tähelepanu pöörama Läänemere veekvaliteedi tõstmisele (HELCOM, 2007; Keskkonnaministeerium, 2017). Üheks sagedamini Läänemeres tuvastatud antibiootikumiks on üha suureneva tootmise ja kasutamise tõttu trimetoprim (Siedlewicz *et al.*, 2016).

1.1.1 Trimetoprim ja trimetoprini kasutusala ning levik

Trimetoprim (TMP, Ameerika Ühendriikides tuntud nime all *Primsol*) on sünteetiline antibiootikum (Ogbru ja Marks, 2016), mida kasutatakse peamiselt kuseteede põletiku, harvemini kopsupõletiku ja seedekulgla põletikuliste haiguste raviks (Zhang *et al.*, 2016). Tegemist on antibiootikumiga, mida on mitmeid aastaid kasutatud nii inim- kui ka veterinaarmeditsiinis, mistõttu on trimetoprini esinemise risk keskkonnaproovides kõrge (Li *et al.*, 2009).

Borecka *et al.* (2015) teostatud uuringu põhjal, kus vaatluse all oli 13 erineva antibiootikumi levik Läänemere lõunapoolses osas Poola rannikuvete eri piirkondades, leiti üheks enim levinumaks TMP, mille kontsentratsioonid varieerusid 1,1–14,2 ng/l. Siedlewicz *et al.* (2016) tehtud uuringu põhjal, kus vaatluse all oli 12 antibiootikumi levik Läänemere kaldal Poola rannikualade liivas, leiti 42% uuritud keskkonnaproovidest ka TMP-d ning seda samaaegselt sulfametoksasooliga (SMX). Põhjuseks on bakterite resistentsuse kasv TMP suhtes, mistõttu kasutatakse sageli antibakteriaalse mõju indutseerimiseks viimase kombinatsiooni antibiootikumiga SMX (Zhang *et al.*, 2016) suhtega 1:5 (Ji *et al.*, 2016). Lisaks on TMP-d leitud näiteks ka erinevates Šveitsi ja Ameerika Ühendriikide RPJ-des kontsentratsioonivahemikes vastavalt 68–81 ng/l ja 0.12–0.16 µg/l (Batt ja Aga, 2005; Göbel *et al.*, 2004). Ehkki TMP ja ka teiste saasteainete ärastamise tõhusust vesikeskkonnast on raske täpselt hinnata, jagatakse mikrosaasteained RPJ-i heitvetest ärastamise põhjal kolme rühma:

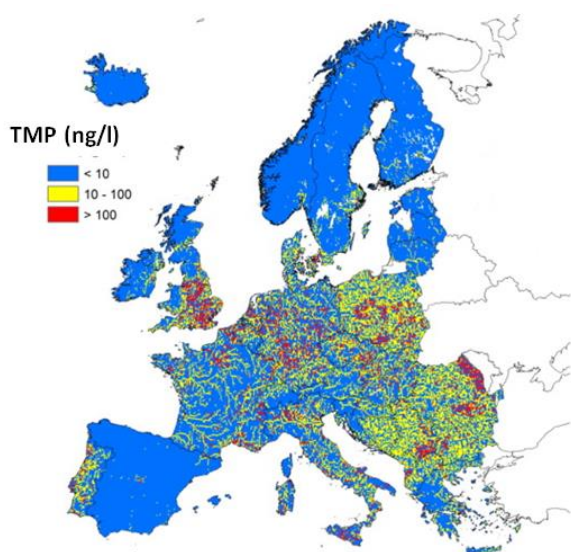
halvasti (<40%), mõõdukalt (40-70%) ja kergesti (>70%) ärastatavad. Seesuguse jaotuse järgi peetakse TMP-d mõõdukalt ärastatavaks saasteaineks (Luo *et al.*, 2014).

Aastal 2016 ulatus puhta trimetoprimi kasutamine Eestis 4875 g-ni. Tabelis 1 on välja toodud inimestele tarbimiseks mõeldud puhta TMP ja TMP kombineerituna SMX-ga kasutamise statistika Eestis väljendatuna defineeritud päevadooside (DPD) arvuna tuhande elaniku kohta ööpäevas (Ravimiamet, 2016).

Tabel 1. TMP kasutamise statistika Eestis väljendatuna päevadooside arvuna tuhande elaniku kohta ööpäevas (Ravimiamet, 2016)

	DPD/1000/ööpäevas						
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Trimetoprim	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Sulfametoksasool trimetoprimiga	0,4	0,51	0,49	0,5	0,48	0,45	0,42

Üldiselt leiab TMP Euroopas enim kasutust siiski veterinaarmeditsiinis (Johnson *et al.*, 2015). Joonisel 2 kajastuvad eeldatavad aastased TMP keskmised kontsentratsioonid Euroopa pinnaveekogudes.



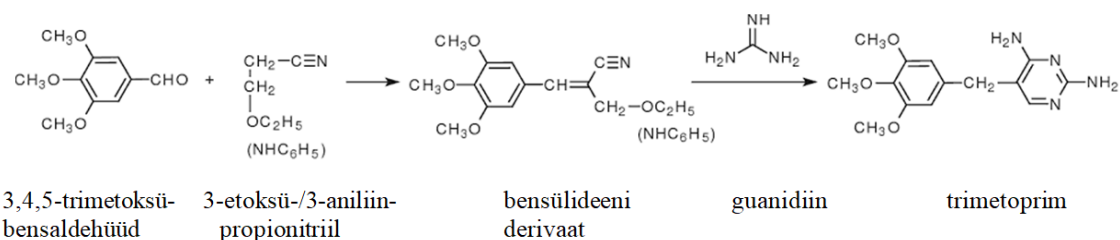
Joonis 2. Eeldatavad TMP aastased keskmised kontsentratsioonid Euroopa pinnaveses (Johnson *et al.*, 2015)

Kontsentratsioonide väärtused pinnaveekogudes sõltuvad peamiselt piirkonna asustatusest, hüdroloogiast ja inimeste ravimi tarbimisharjumustest. Jooniselt on näha TMP madalate kontsentratsioonide esinemist mõningates Euroopa riikides. Hispaania puhul on see tingitud TMP vähesest kasutusest rahva- ja veterinaarmeditsiinis. Skandinaaviamaades ning ka Iirimaal ja Kreekas võib madalaid TMP kontsentratsioone seostada hõredama asustatuse ja suurema lahjendusfaktoriga (Johnson *et al.*, 2015). Lahjendusfaktoriks peetakse suhet saadaoleva puhta vee (magevesi) ja kodumajapidamisest pärineva reovee vahel (Keller *et al.*, 2014).

Lõpuks rannikuvetesse jõudvas saastatud vees sisalduvad mikrosaasteained, ka TMP, võivad läbi teha biootilise ja abiootilise muutuse (sh lagunemise), sorbeeruda lahustunud tahketele osakestele ja setetele või akumulereeruda elusorganismide kudedes. TMP täpsem edasine saatus sõltub saasteaine ja reovee füüsikalise-keemilistest omadustest (Siedlewicz *et al.*, 2016).

1.1.1.1 Trimetoprimi füüsikalised ja keemilised omadused

TMP on lõhnatu ja kibeda maitsega sünteetiline kristalliline pulber (NIH, 2017), mille sünteesimiseks kasutatakse nelja erinevat mehhanismi. Neist ühe puhul algab süntees 3,4,5-trimetoksidehüdrokaneellappe etülestrist ning ülejäänud kolme puhul 3,4,5-trimetoksübensaldehüüdist (Vardanyan ja Hruby, 2006). Ühte võimalustest on kujutatud joonisel 3.



Joonis. 3 TMP süntees 3,4,5-trimetoksübensaldehüüdist (Vardanyan ja Hruby, 2006)

Sünteesi käigus kondenseerub 3,4,5-trimetoksübensaldehüüd esialgu 3-etoksi- või 3-aniliinpropionitriiliga andes bensülideeni derivaadi, mis otsesel reaktsioonil guanidiiniga annab TMP (Vardanyan ja Hruby, 2006). Lähtuvalt aine keemilisest struktuurist on TMP liikuvust vesikeskkonnas mõjutavateks peamisteks omadusteks lahustuvus vees, mikrosaasteaine hüdrofoobsuse/-fiilsuse põhjal sorptsiooni hindamist

võimaldavad vesi-oktaanol jaotustegur (K_{ow}) ja negatiivne kümnendlogaritm happe dissotsiatsioonikonstandist (pK_a) (Luo *et al.*, 2014; Siedlewicz *et al.*, 2016), mille väärtused olenevad keskkonna pH-st. Lisaks sõltuvad keskkonna pH-st veel teisedki TMP füüsikalised-keemilised ja bioloogilised omadused (Kümmerer, 2009). Tabelis 2 on välja toodud TMP keemilised, füüsikalised ja bioloogilised omadused ning tabelis 3 väärtuste vahemikud vees lahustuvuse, hüdrofiilsuse ja biolagundatavuse hindamiseks.

Tabel 2. TMP keemilised, füüsikalised ja bioloogilised omadused

Parameeter	
CAS number ¹	738-70-5
IUPAC nimi ²	5-[(3,4,5-trimetoksüfenüül)metüül]-pürimidiin-2,4-diamiin
Molekulvalem ¹	$C_{14}H_{18}N_4O_3$
Molekulmass (g/mol) ¹	290.32
Väljanägemine ²	Valge või helekollakas pulber
Tihedus (g/cm ³) ¹	1.25
Lahustuvus H ₂ O 25°C (mg/l) ²	400
log K_{ow} ²	0,91
k_{biol} [l/(g·p)] ³	0,15
pK_{a1} ⁴	3,23
pK_{a2} ⁴	6,76
Laeng pH 7 juures ⁵	neutraalne/positiivne

¹ – (WOC, 2017), ² – (NIH, 2017), ³ – (Suarez *et al.*, 2010), ⁴ – (Le-Minh *et al.*, 2010), ⁵ – (Verlicchi *et al.*, 2012)

Tabel 3. Parameetrid TMP biolagundatavuse, hüdrofiilsuse ja lahustuvuse hindamiseks

Parameeter	Tase	Parameetri väärtus
Lahustuvus, mg/l ¹	kõrge	>1000
	mõõdukas	1-1000
	madal	1>
Hüdrofiilsus, log K_{ow} ²	kõrge	<2,5
	mõõdukas	2,5-4
	madal	>4
Biolagundatavus, k_{biol} l/(g·p) ³	väga kõrge	>5
	kõrge	1-5
	mõõdukas	0,5-1
	madal	<0,5

¹ – (Ney, 1995), ² – (Luo *et al.*, 2014), ³ – (Suarez *et al.*, 2010)

TMP füüsikalis-keemiliste ning bioloogiliste omaduste väärtuste põhjal saab öelda, et tegemist on mõõduka lahustuvusega, kõrge hüdrofiilsusega ja madala biolagundatavusega saasteainega. Lisaks saasteaine ja reovee füüsikalis-keemilistele parameetritele sõltub TMP edasine saatus rannikuvetes ka vastuvõtva veekogu füüsikalis-keemilistest omadustest, sh soolsus, pH ja orgaanilise aine sisaldus (Siedlewicz *et al.*, 2016).

Paljud mikrosaasteained, mille kahjulikkust keskkonnale on peetud madalaks, satuvad rohke kasutamise tõttu suurtes kogustes nii rannikuvettesse kui ka pinnaveekogudesse, põhjustades pikemaajalisel kokkupuutel kroonilist toksilisust. Seni on akuutse toksilisuse riski peetud madalaks, ent mitmed teostatud uuringud on tõestuseks, et mõningate ravimite esinemine RPJ-st väljuvas heitvees võib kujutada mereelustikule ka akuutset toksilisust (Verlicchi *et al.*, 2012).

1.1.1.2 Trimetoprimi toimemehhanism ja toksilisus elusorganismidele

TMP inhibeerib põletikulisi haiguseid põhjustavate bakteriliikide nagu *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterobacter* paljunemist (Ogbru ja Marks, 2016), takistades geneetilise materjali biosünteesiks vajamineva tetrahüdfoolhappe biosünteesi dihüdfoolhappest ensüümi dihüdrolaadi reduktaasi abil (Dalla Bona *et al.*, 2015). Sel moel pidurdub infektsiooni levik ning immuunsüsteemi kaitsevalkude vastureaktsiooni abil hävivad ka haigust tekitavad mikroorganismid (*NetDoctor*, 2013).

Vähemal määral takistab TMP ka inimrakkude süsteemseks aminohapete ainevahetuseks vajamineva tetrahüdfoolhappe sünteesi, suurendades kehvveresuses ehk aneemia välja arenemise riski (Ogbru ja Marks, 2016). Erinevalt bakterirakkudest on inimrakud võimelised foolhapet ka toidust omastama, mistõttu võib aneemia riski siiski madalaks pidada. Teised kõrvaltoimed võivad olla nt jämesoolepõletik, naha tundlikkus päikesekiirgusele, iiveldus, peavalu (*NetDoctor*, 2013).

Ravimite teekonda inimorganismis iseloomustavad neli etappi, milleks on absorptsioon, ravimi levik organismis, ainevahetus ja eritumine. Peamiselt satuvad ravimid inimorganismi suukaudsel manustamisel, veenisiseselt, naha kaudu imendumisel, lihasesisesel või nahaaluse ravisüstiga (*NIOGMS*, 2017).

Suukaudsel manustamisel toimub soolestikus ja maksas enne ravimi absorbeerumist vereringesse seedeensüümide abil selle osaline lagunemine lihtsamateks ühenditeks (nn *first-pass effect*). Teiste ravimivormide puhul toimub absorbeerumine vereringesse koheselt, kandudes edasi kogu kehasse. Absorbeerumisele järgneb metaboliseerumine maksas, kus toimub ensüümide abil ravimi lõhustumine, kokkuliitmine ja transformeerumine (NIOGMS, 2017). Inimese organism on võimeline metaboliseerima vaid ligikaudu 22,5% TMP-st (Ji *et al.*, 2016) ning sageli võivad tekkivad metaboliidid olla lähteainest toksilisemad (NIOGMS, 2017). Ülejäänud osa tarbitud antibiootikumist eritub inimese organismist farmakoloogiliselt aktiivses vormis uriini ja ekskrementidega, jõudes seejärel kanalisatsiooni kaudu RPJ-i ja sealt edasi keskkonda (Zhang *et al.*, 2016). Madalatest kontsentratsioonidest hoolimata mõjutab TMP laialdane levik vee ökosüsteemi, avaldades toksilist mõju mereorganismidele ning inhibeerides magevee mikrovetikate kasvu (Ji *et al.*, 2016).

Claessens *et al.* (2013) tehtud uuringus testiti TMP toksilisust ränivetikatele *P. tricornutum* kokkupuutel 72 tunni jooksul pH 6–8 juures ja Yang *et al.* (2008) tehtud uuringus testiti TMP toksilisust rohevetikatele *Pseudokirchneriella subcapitata* kokkupuutel 72 tunni jooksul pH 7,72–8,65 juures. Uuringute tulemusena saadi EC₅₀ (keskmise mõju avaldav kontsentratsioon) väärtusteks vastavalt 5,1 mg/l ja 40 mg/l.

Dalla Bona *et al.* (2015) tehtud uuringus testiti TMP toksilisust planktonile *Daphnia Magna* kokkupuutel 21 päeva jooksul. Katse viidi läbi järgmistel tingimustel: pH 7,6–8,4, lahustunud hapniku hulk 6,54–8,40 mg/l ja elektrijuhtivus 1005–1120 µS/cm. TMP kontsentratsiooni 50 mg/l puhul oli surevus 50%.

Rahvastiku arvu pideva kasvu tõttu on keeruline ravimite tootmist kontrollida või täielikult elimineerida, mistõttu on inimkonna tervise, atmosfääri- ja vesikeskkonna ökosüsteemile tekitatavate võimalike riskide vältimiseks oluline farmatseutilise päritoluga orgaaniliste ühendite keskkonda sattumise optimeerimine ja piiramine (Aziz *et al.*, 2017). Seetõttu on oluline pöörata tähelepanu uute tehnoloogiate välja töötamisele, mis võimaldaksid uuritavat saasteainet tõhusamalt lagundada, olles seejuures piisavalt kulutõhusad (Zhang *et al.*, 2016, Gogate ja Pandit, 2004).

1.2 Süvaoksüdatsiooniprotsessid mikrosaasteainete ärastamiseks reoveest

Tavaliselt ei ole RPJ-id varustatud ravimite lagundamiseks piisavalt tõhusa tehnoloogiaga (Verlicchi *et al.*, 2012), ent oma püsivuse ja toksilisuse tõttu keskkonnas väärivad ravimijääke sisaldav reovesi töötlemisel erilist tähelepanu (Hijosa-Valsero *et al.*, 2013). Mikrosaasteainete eemaldamiseks veest kasutatakse peamiselt membraanprotsesse (nanofiltratsioon, pöördosmoos, membraanbioreaktorid), adsorptsiooni aktiivsõega ja süvaoksüdatsiooniprotsesse (SOP) (Luo *et al.*, 2014). Sageli on füüsikalise-keemilised veepuhastusprotsessid osutunud ebatõhusaks, kuna saasteaine lagundamise asemel toimub peamiselt selle transport veest teise maatriksisse. Orgaanilise aine kontsentreerumine põhjustab aga sekundaarset saastumist, mistõttu vajab saasteainega küllastatud maatriks omakorda lisa puhastusetappi (Oturán *et al.*, 2011). Oma tõhususe tõttu lagundada vastupidavaid saasteaineid on paljulubavateks töötlemisprotsessideks SOP-id (Giri *et al.*, 2007), mis on enamasti mikrosaasteainete puhul ainsaks piisavalt tõhusaks meetodiks (Oturán *et al.*, 2011).

Termin süvaoksüdatsiooniprotsessid võeti esmakordselt kasutusele 1987. aastal Glaze *et al.* poolt, kes defineerisid SOP-id kui veepuhastusprotsessid, mis kulgevad tavatemperatuuril ja -rõhul, genereerides seejuures piisavas koguses hüdroksüülradikaale ($\text{HO}\bullet$) vee puhastamise tõhustamiseks. $\text{HO}\bullet$ -id on väga reaktiivsed ja vähese selektiivsusega oksüdandid, mis on võimelised oksüdeerima kergesti suurt osa orgaanilistest ühenditest (Glaze *et al.*, 1992). Neist tugevam oksüdeerija on vaid elementaarne fluor (Giri *et al.*, 2007). Oksüdatsioonikiirus sõltub hapniku, saasteaine ja radikaalide kontsentratsioonist, millest viimaste genereerimine võib oleneda keskkonna pH-st, temperatuurist, ionide esinemisest oksüdeeritavas keskkonnas, saasteaine liigist ja püüduritest (*scavengers*) nagu näiteks bikarbonaatioon (Masschelein, 1992). SOP-de puhul on piisava ajalise kontakti ja sobivate töötingimuste korral võimalik saasteaine mineralisatsioon süsihappegaasiks ja veeks (Hijosa-Valsero *et al.*, 2013), välja arvatud osoonimisel, kus mineralisatsioon on kõrvalreaktsioonide poolt takistatud (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003).

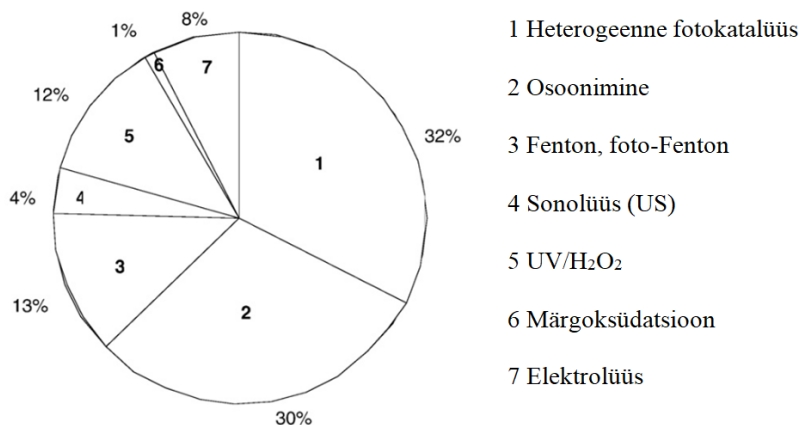
Tavapäraselt jagunevad SOP-id fotokeemilisteks ja mittefotokeemilisteks protsessideks (Hijosa-Valsero *et al.*, 2013), mida saab omakorda jagada heterogeenseteks ja homeogeenseteks süsteemideks (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003). Tabelis 4 on välja toodud erinevate SOP-de jagunemine rühmadesse.

Tabel 4. Erinevate süvaoksidatsiooni protsesside jagunemine rühmadesse (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003)

	Homogeensed süsteemid	Heterogeensed süsteemid
Fotokeemilised SOP-id	UV ¹ UV/H ₂ O ₂ (nn <i>Uvox</i>) UV/O ₃ (nn <i>Ultrax</i>) UV/H ₂ O ₂ /O ₃ foto-Fenton UV/US ²	UV/TiO ₂ ³ TiO ₂ /O ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV ¹
Mittefotokeemilised SOP-id	O ₃ ¹ O ₃ /H ₂ O ₂ (nn <i>Peroxene</i>) H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton) US ³ US/O ₃ ³ US/Fenton ³ märgoksidatsioon ³	elektro-Fenton elektrolüüs ³ US/TiO ₂ ² UV/US/TiO ₂ ²

¹ – (Lichthouse *et al.*, 2013), ² – (Tünay *et al.*, 2010), ³ – (Hijosa-Valsero *et al.*, 2013)

Enim uuritud SOP-id ravimite lagundamiseks on välja toodud joonisel 4.



Joonis 4. Enim uuritud süvaoksidatsiooni protsessid ravimite lagundamiseks (Klavariotia *et al.*, 2009)

Enim uuritud SOP-id on fotokatalüüs, osoonimine ja Fenton ning foto-Fenton, mille kohta tehakse ülevaade järgnevatel peatükkides. Vähem uuritud protsessid on elektrolüüs, sonolüüs ja märgoksidatsioon. Elektrolüüs on meetod, kus reaktsiooni

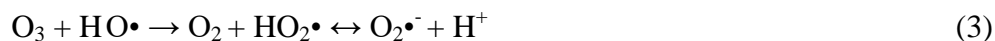
aktiveerimiseks kasutatakse alalisvoolu (Tünay *et al.*, 2010). Sonolüüs on protsess mis põhineb mikromullikeste moodustumisel, kasvamisel ja seejärel nende lagunemisel väga lühikese aja jooksul, vabastades seejuures saasteaine lagundamiseks väga suure energiahulga (Richards ja Loomis, 1927). Märgoksüdatsioon põhineb HO•-e genereerimisel kõrgetel rõhkudel (20-210 bar) ja temperatuuridel (200-325°C), võimaldades lagundada erinevate toksiliste, raskesti biolagundatavate ja kuumusele vastupidavaid orgaanilisi saasteaineid (Strehlenert, 1911; Tünay *et al.*, 2010).

Käesolevas töös on nimetatud meetoditest põhirõhk pandud fotokatalüüsile, ent tehakse ülevaade ka osoonimisest ja Fenton ning foto-Fenton protsessidest. Järgnevates peatükkides (1.2.1, 1.2.2, 1.2.3) on kirjeldatud ülevaatlikult osoonimist ja Fenton ning foto-Fenton meetodeid. Fotokatalüüsi, mille uurimine oli käesoleva töö eesmärgiks, olemust ja mehhanismi kirjeldatakse põhjalikult peatükis 1.3.2.

1.2.1 Osoonimise kasutamine mikrosasteainete lagundamiseks

Osoon, mida esimest korda kasutati veepuhastustehnoloogias hilistel 1800-ndatel (Oram, 2017), on vees vähelahustuv ning kõrge reaktiivsuse tõttu väga ebastabiilne gaas (Masschelein, 1992). Osoonimisel vesikeskkonnas saab saasteaine oksüdatsioon toimuda otsesel reaktsioonil molekulaarse osooniga või kaudsel reaktsioonil osooni lagunemisel tekkivate HO•-dega (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003).

Osooni lagunemine vees toimub peamiselt järgneva viieetapilise ahelreaktsioonina (Masschelein, 1992):



kus HO• – hüdroksüülradikaal, HO₂• – peroksüülradikaal, OH⁻ – hüdroksüülanioon ja O₂•⁻ – superoksiidanioon.

Osooni lagunemist vees mõjutab suuresti pH väärtus. Aluselises keskkonnas ($\text{pH} > 10$) domineerib radikaalne mehhanism, kus $\text{HO}\bullet$ -de teke suurendab osooni lagunemiskiirust. Happelises keskkonnas ($\text{pH} < 3$) domineerib molekulaarne mehhanism, kus $\text{HO}\bullet$ -de ei teki, mistõttu ei saa rääkida SOP-st. Kui pH jääb vahemikku 3–10 siis esinevad mõlemad mehhanismid (Masschelein, 1992). Vabad $\text{HO}\bullet$ -d on võimsamad oksüdeerijad ($E_0 = 2.8 \text{ V}$) kui molekulaarne osoon ($E^0 = 2,07 \text{ V}$), ent erinevalt osoonimolekulist on $\text{HO}\bullet$ -de reaktsioonid mitteselektiivsed, mistõttu võidakse need kõrvalreaktsioonide poolt maha suruda (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003; Dai *et al.*, 2012). Osooni lagunemise ahelreaktsiooni võivad sageli lõpetada püüdurid ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, humiinhape), mis $\text{HO}\bullet$ -dega reageerimisel takistavad superoksiidaniooni ($\text{O}_2\bullet^-$) regeneratsiooni ning peatavad sellega ahelreaktsiooni (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003).

Tavaliselt kasutatakse osoonimist veepuhastustehnoloogiates eel- või järeltöötlusena, peamiselt maitse ja lõhna parandamiseks ning orgaanilise ja anorgaanilise materjali eemaldamiseks reoveest (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003). Lisaks aitab osoonimine vähendada ka raua, mangaani ja väevli sisaldust (Oram, 2017). Reageerides broomiioonidega moodustuvad toksilised ja stabiilsed broomiühendid (HOBr , OBr^-), millest pikemaajalise osoonimise käigus võib OBr^- oksüdeeruda broaadiks (BrO_3^-) (Summerfelt, 2003). Osoonimine on leidnud kasutust tekstiili-, kosmeetika-, toidu-, farmaatsia-, kui ka tselluloosi- ja paberitööstuses (IOA, 2017), võimaldades kaudsete reaktsioonide abil osaliselt lagundada raskesti biolagundatavaid ja toksilisi orgaanilisi ja anorgaanilisi ühendeid (klorobenseenid, klorofenoolid) (Masschelein, 1992). Osoonimine üksi on oma selektiivsuse tõttu ebatõhus meetod orgaanilise aine täielikuks mineralisatsiooniks (Giri *et al.*, 2007), mistõttu kasutatakse saasteaine lagundamise tõhustamiseks kombineeritud oksüdatsiooniprotsesse (UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ jt) (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003; Dai *et al.*, 2012).

1.2.2 Fenton ja foto-Fenton meetodi kasutamine mikrosasteainete lagundamiseks

Fenton protsessi kasutamine sai alguse aastal 1894, kui Henry J. Fenton kirjeldas Fe^{2+} soolade katalüüsivat toimet õunhappe oksüdeerimisele H_2O_2 -ga (Fenton, 1894). 1934. aastal leidsid Haber ja Weiss, et Fenton protsessis genereeritud aktiivsed orgaanilisi

saasteaineid lagundavad oksüdandid on HO•-id. Haber ja Weiss (1934) pakkusid välja Fenton protsessi mehhanismi, mida 1951. aastal täiustasid Barb *et al.*

Mõningad Fenton protsessis toimuvad reaktsioonid on järgmised (Barb *et al.*, 1951):



kus HO• – hüdroksüülradikaal, HO₂• – peroksüülradikaal ja OH⁻ – hüdroksüülanioon.

Fenton protsessis initsieerivad Fe²⁺ ioonid H₂O₂ lagunemist, genereerides saasteainet lagundavaid HO•-e (Oturán *et al.*, 2011). Protsessi tõhususe tagamiseks on oluline keskkonna sobiv pH väärtus. Suurim saasteaine lagundamise tõhusus arvatakse olevat pH vahemikus 2–4 (Dai *et al.*, 2012).

Fentoni reagenti aktiveerimisel UV-kiirgusega toimub Fe²⁺ ionide regeneratsioon, mis võimaldab Fentoni reaktsiooni katalüüsi. Lisaks Fentoni reaktsiooni katalüüsimisele võimaldab UV-kiirgus rohkemate HO•-de teket (reaktsioon 10) (Oturán *et al.*, 2011).



Fe³⁺ fotoreduktsioon Fe²⁺ vormi UV-kiirguse abil võimaldab samuti rohkemate HO•-de teket (reaktsioon 11) (Pignatello ja Huang, 1993).



Fenton-protsessi kasutatakse sarnaselt osoonimisele peamiselt värvuse ja lõhna eemaldamiseks, ent võrreldes osoonimisega on Fenton-protsess energiatõhusam (Tünay *et al.*, 2010). Fenton meetod on leidnud rakendust nii värvi-, metalli-, keemia- kui ka farmaatsiatööstuses, võimaldades mitmete toksiliste ja raskesti biolagundatavate orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite (värvained, pestitsiidid, klorobenseen, klorofenoolid, kroom, raskmetallid) tõhusat lagundamist (Gogate ja Pandit, 2004).

1.3 Käesolevas töös kasutatud meetodid trimetoprimiga saastatud vee puhastamiseks

Viimastel kümnenditel on väga laialdaselt uuritud mikrosaasteainete lagunemiskineetikat UV-kiirgusel põhinevates SOP-des (Dai *et al.*, 2012). Enim on reoveepuhastustehnoloogiates uuritud fotokatalüütiliste protsesside mõju saasteaine lagundamisele (Klavariotia *et al.*, 2009). Antud meetodil on teadaolevalt madalad töö- ja installatsioonikulud (Lee ja Park, 2013), mistõttu valiti käesolevas töös trimetoprimiga saastatud vee töötlemiseks fotokatalüütiline oksüdatsioon.

1.3.1 Fotolüüsi kasutamine mikrosaasteainete lagundamiseks

Fotolüüs on tuntuim ja kõige laialdasemalt SOP-des kasutusel olev radiatsiooni meetod (Tünay *et al.*, 2010). Fotolüüsi puhul on tegemist keemilise reaktsiooniga, milles saasteaine reageerib valguskiirguselt pärinevate footonite mõjul moodustuvate hüdroksüülradikaalidega (Gogate ja Pandit, 2004).

Vee fotolüüsil HO•-e genereerivad reaktsioonid on järgmised (Knipe ja Watts, 2004):



Hüdroksüülradikaalide peamiseks tekkemehhanismiks on vee molekulis O–H sideme lõhkumine, mis annab vesiniku aatomi ja hüdroksüülradikaali. Vesiniku aatom võib seejärel reageerida kahel erineval viisil. Esiteks, teise vee molekuliga, andes vesiniku ja uue hüdroksüülradikaali, või teiseks, reageerida hapnikuga, andes uue hüdroksüülradikaali ja hapnikuaatomi. Uus hapnikuaatom võib reageerida tekkinud vee molekuliga andes kaks hüdroksüülradikaali (Knipe ja Watts, 2004).

Fotolüütiline lagunemine saab toimuda nii otseste kui ka kaudsete reaktsioonide abil. Otsesel fotolüüsil sihtkomponent absorbeerib valguse footoni, mis põhjustab saasteaine

lagunemise. Otsesel fotolüüsil rakendatakse enim UV-C ($\lambda=200\text{--}280\text{nm}$) kiirgust, mida on orgaanilised saasteained võimelised tõhusalt absorbeerima. Kaudse fotolüüsi puhul käitub lahustunud orgaaniline saasteaine kui valgustundlik osake, mis genereerib kiirguse mõjul tugevaid oksüdante (O_2 , $\text{HO}\bullet$, $\bullet\text{OOR}$) (Fujishima *et al.*, 2008).

Fotolüüsi on võimalik kasutada vaid fotosensitiivseid ühendeid sisaldavate reovete ja madala orgaanilise aine kontsentratsiooniga vete puhastamiseks (Fujishima *et al.*, 2008). Fotolüüsi abil on suudetud lagundada erinevaid kloreeritud ja nitreeritud aromaatsaid fenoolseid ühendeid, halogeenseid alifaatsaid ühendeid, õli- ja terase tootmisprotsessides tekkivat reovett ja paljusid teisi ohtlikke ühendeid sisaldavaid vesi (Legrini *et al.*, 1993).

Sageli ei osutu ainult UV-kiirguse kasutamine piisavalt tõhusaks meetodiks, mistõttu rakendatakse tihti peale kombineeritud SOP-e, millel on individuaalse oksüdatsiooniprotsessiga võrreldes kõrgem reaktsiooni tõhusus rohkemate $\text{HO}\bullet$ -de tekke tõttu (Dai *et al.*, 2012). Saasteainete mineraliseerimisvõime tõttu madalatel temperatuuridel ja rõhul on üha enam reoveepuhastustehnoloogiates tähelepanu pälvinud fotokatalüütilised protsessid (Gogate ja Pandit, 2004).

1.3.2 Fotokatalüüsi kasutamine mikrosasteainete töötlemisel

Aastal 1972 avastasid Fujishima ja Honda fotoanaoodist (rutiilsest TiO_2 -st) ja vastaselektroodist (plaatina) koosneva fotoelektrokeemilise raku võime lõhustada veemolekulis esinevaid sidemeid. Oma suhteliselt kõrge kvantsaagise ja odava maksumuse tõttu on TiO_2 fotokatalüsaatoritest veepuhastustehnoloogias enim kasutatud leidnud katalüsaator (Gogate ja Pandit, 2004; Orellana-García *et al.*, 2016). Esimest korda testiti TiO_2 -i tõhusust veepuhastustehnoloogias aastal 1977 ja seda tsüaniidi ja sulfiti eemaldamiseks vesikeskkonnast (Frank ja Bard, 1977). Sellest ajast peale on uuritud fotokatalüütilist mõju erinevate orgaaniliste ühendite nagu värvid, pestitsiidid ja ravimid lagunemisele (Fujishima *et al.*, 2008), kus on suudetud positiivseid tulemusi saavutada ka UV-A ($\lambda=315\text{--}400\text{nm}$) kiirguse abil (Tünay *et al.*, 2010). Fotokatalüüsiga on suudetud mineraliseerida erinevaid orgaanilisi saasteaineid nagu kloroform, toluen, fenool (Gogate ja Pandit, 2004).

Fotokatalüüsi puhul on tegemist keemilise reaktsiooniga, milles saasteaine reageerib valguskiirguselt pärinevate footonite mõjul katalüsaatori juuresolekul moodustuvate HO•-dega. Üheks võimaluseks HO•-de genereerimiseks on UV-kiirguse kasutamine oksüdantide (H₂O₂, O₃) aktiveerimiseks homogeenes fotokeemilises lagunemisprotsessis. Teiseks võimaluseks on lagunemist kiirendav pooljuhtmaterjalide pinnal ilmnev heterogeenne fotokatalüütiline mehhanism (Gogate ja Pandit, 2004).

Katalüsaatori pinnal toimuv heterogeenne fotokatalüüs koosneb järgmistest etappidest (Herrmann, 1999):

- Reagendi difusioon vedelast faasist katalüsaatori välispinnale
- Reagendi difusioon katalüsaatori pooris pinna aktiivtsentrini
- Reagendi adsorptsioon katalüsaatori aktiivstsentrile
- Reaktsioon adsorbeerunud faasis katalüsaatori pinnal
- Reaktsioonis tekkinud produkti desorptsioon katalüsaatori pinnalt
- Reaktsioonis tekkinud produkti difusioon pooris katalüsaatori välispinnale
- Produkti eemaldumine difusiooniga katalüsaatori välispinnalt vedelasse faasi

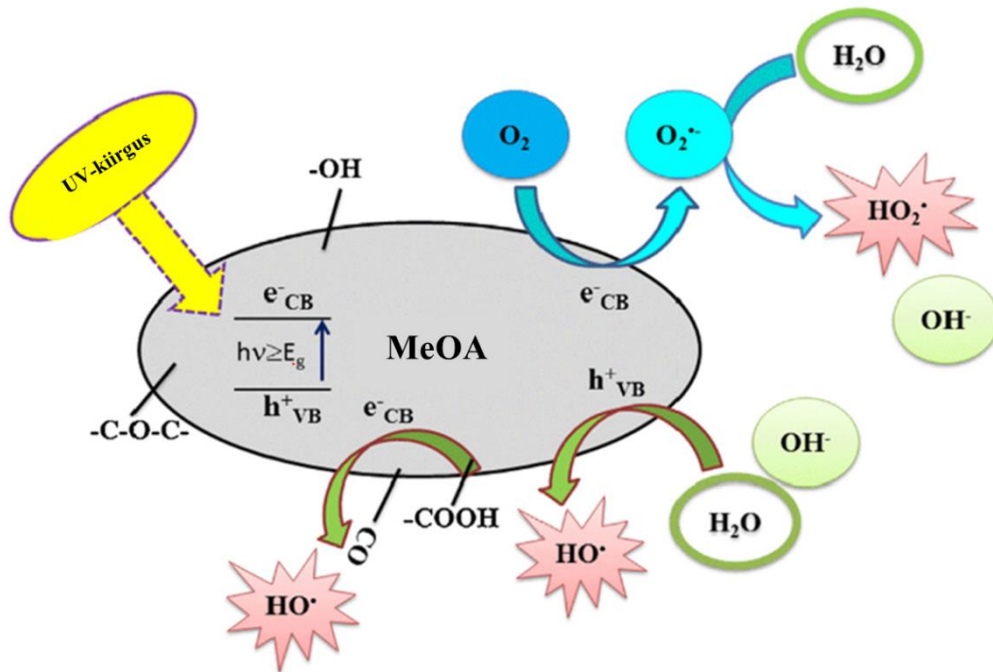
Nimetatud etappidest määrab kogu reaktsiooni toimumise kiiruse sihtkomponendi adsorptsioon katalüsaatori pinnale (nn sihtkomponendi lagunemiskiirust kontrolliv etapp) (Gogate ja Pandit, 2004).

Adsorptsioon toimub seni kaua kuni jõutakse tasakaaluni tahkisel ja vedelikus oleva saasteaine kontsentratsioonide vahel, mis ühtlasi tähendab protsessi lõppu. Tasakaal iseloomustab adsorbendi mahtuvust, näidates sellega kui palju suudab adsorbent antud tingimustel saasteainet adsorbeerida. Tuntuimad tasakaaluolukorda iseloomustavad adsorptsiooni isotermid on Langmuiri ja Freundlichi isotermid (Allen *et al.*, 2003).

Langmuiri isotermi kasutatakse adsorptsiooniprotsessi kirjeldamiseks homogeenel tahkel pinnal. Langmuiri isotermiga saab kirjeldada katalüsaatori ühekihilist täitumist saasteainega omades seejuures piiratud arvul identseid adsorptsiooni aktiivtsentreid. Vastupidiselt Langmuiri isotermile kasutatakse Freundlichi adsorptsiooni isotermi tavaliselt adsorptsiooniprotsessi kirjeldamiseks heterogeensel tahkel pinnal. Freundlichi adsorptsioonil toimub katalüsaatori mitmekihiline täitumine, mille puhul adsorbeerunud

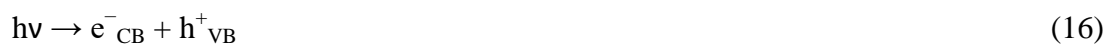
saasteaine kogus katalüsaatori ühe massiühiku kohta kasvab järk-järgult (Chung *et al.*, 2015).

Joonisel 5 on kujutatud heterogeense fotokatalüüsi mehhanismi fotokatalüsaatori (metalliga dopeeritud orgaaniline aerogeel [MeOA]) pinnal adsorbeerunud faasis. Antud katalüsaatoritest ja nende sünteesimisest saab põhjalikuma ülevaate peatükis 1.3.2.1.



Joonis 5. Fotokatalüüsi mehhanism MeOA pinnal adsorbeerunud faasis, kus $-OH$, $-C-O-C-$, $-CO$ ja $-COOH$ on katalüsaatori pinnal esinevad funktsionaalrühmad (Orellana-García *et al.*, 2016)

UV-kiirguselt pärinevate footonite kokkupuutel fotokatalüsaatori pinnaga genereerivad footonid kiirguse toimel elektronide ja positiivsete aukude paare (*electron/hole pairs*, e^-/h^+), et ergastada valentstsoonis (h^+_{VB} , *valence band*) olevaid elektrone juhtivustsooni (e^-_{CB} , *conduction band*). Ergastamiseks peab footoni energia ($h\nu$) olema võrdväärne või ületama keelutsooni (*bandgap*) energiat (E_g). Fotogenereeritud elektronid jaotuvad kogu katalüsaatori pinnale, kus võivad reageerida adsorbeerunud ühendite ja hapnikumolekulidega. Viimasel juhul võivad antud elektronid adsorbeerunud O_2 -e redutseerimisel genereerida superoksiidaniooni ($O_2^{\bullet-}$), mis võib reageerida veemolekuliga, võimaldades sellega rohkemate saasteaine lagundamist põhjustavate oksüdantide (HO_2^{\bullet}) moodustumist (reaktsioonid 16–19) (Orellana-García *et al.*, 2016) ning täites omakorda pooljuhi valentskihis tekitatud augud (Quiroz *et al.*, 2011).



Positiivsed augud (h^+_{VB}) reageerivad HO^{\bullet} -de genereerimiseks otse veemolekuliga (reaktsioon 20) (Orellana-García *et al.*, 2016).



Mitmed uurimustööd on näidanud, et nimetatud reaktsioonid (*trapping reactions*) leiavad aset vähem kui 30 ps (pikosekund) juures (Quiroz *et al.*, 2011).

Katalüsaatorite puhul on oluline materjali eripind ning aktiivtsentrite küllus (Gogate ja Pandit, 2004). Lisaks peaks ideaalne fotokatalüsaator olema keemiliselt ja bioloogiliselt inertne, fotoaktiivne ja -stabiilne, mittetoksiline ja -kulukas ja võimeline ergastuma nähtava ja UV-kiirguse toimel (Fujishima *et al.*, 2008). Fotokatalüsaatoritena saab kasutada erinevaid oksiide (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , jt) ja väävliühendeid (Gogate ja Pandit, 2004). Vaatamata mitmete erinevate oksiidsete pooljuhtkatalüsaatorite olemasolule ei saa neist ühtegi nimetada ideaalseks täiuslikku katalüsaatorit iseloomustavate omaduste puudumise tõttu (Quiroz *et al.*, 2011).

Sagedamini uuritud fotokatalüütilisteks meetoditeks on UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 ja UV/ O_3 , foto-Fenton (Li *et al.*, 2017). Lisaks on võimalik kasutada veelgi keerukamaid kombinatsioone (UV/US/ TiO_2 , $TiO_2/H_2O_2/UV$, $O_3/H_2O_2/UV$). Üheks suureks eeliseks fotokatalüütiliste oksüdatsiooniprotsesside rakendamisel on võimalus kasutada tõhusalt päikesevalgust või lähi UV-kiirgust, mis on palju ökonoomsem, eriti just suurte töötlemismahtude juures. Teisteks fotokatalüüsi eelisteks on kasutamise sobivus madalamate UV-kiirguse doosidega võrreldes individuaalse UV-kiirgusega; protsess on rakendatav madalatel kontsentratsioonidel; sobib teostamiseks toatemperatuuril ja tavarõhul; täielik mineralisatsioon suurema osa orgaaniliste saasteainete puhul; tõhus halogeenitud ühendite lagundamisel (Gogate ja Pandit, 2004).

Fotokatalüüsi puudusteks on elektronide ja positiivsete aukude paaride rekombineerumine, millega kaasneb tühine energiakulu ja mis limiteerib kvantsaagist (Quiroz *et al.*, 2011); võrreldes tavapäraste keemiliste reaktsioonidega kulgevad fotokatalüüsi reaktsioonid reaalses maatriksis püüdurite tõttu aeglasemalt ning vajavad suurtes kogustes katalüsaatorit; suspensioonide puhul on katalüsaatori eemaldamine ebamugav, aeganõudev ja kulukas protsess; katalüsaatoriosakesed blokeerivad valguskiirgust, väiksem valguse neeldumise % (Gogate ja Pandit, 2004); katalüsaatorid vajavad taastamist (Orellana-García *et al.*, 2016).

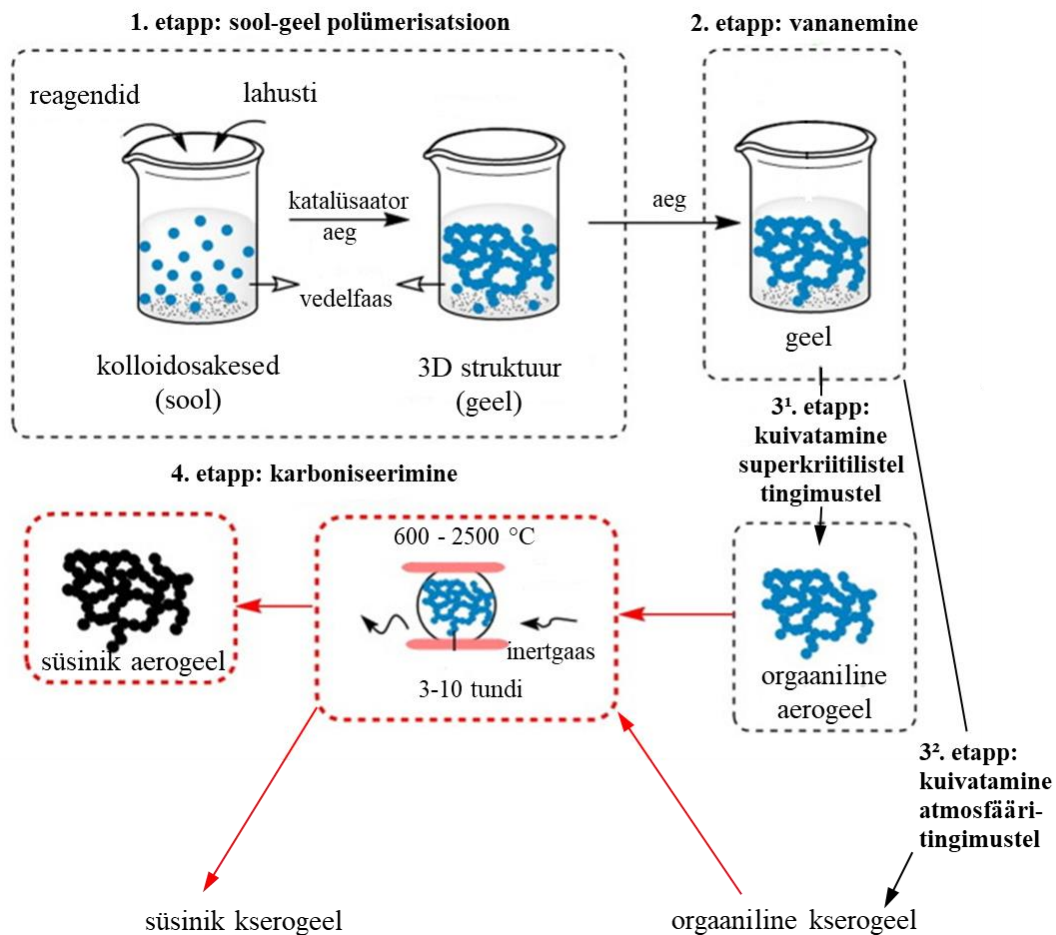
Hiljutised uuringud on keskendunud fotokatalüüsi protsessi puuduste vähendamisele. Erilist tähelepanu on hakatud pöörama suure eripinnaga pooljuhtmaterjalide ning metallidega dopeeritud karbonaatsete materjalide sünteesimisele (Orellana-García *et al.*, 2016).

1.3.2.1 Metalli sisaldavad orgaanilised aero- ja kserogeelid ja süsinik aero- ja kserogeelid ning nende süntees

Aerogeelid on tahked materjalid, mille sünteesimisel asendatakse geelis sisalduv vedelfaasiline komponent gaasifaasilise komponendiga. Aerogeelid on tuntud oma madala tiheduse, avatud poorse struktuuri ja suure eripinna poolest (Baumann *et al.*, 2002). Antud materjalide omadused sõltuvad geelide monomeersetest prekursoritest, mis võivad oma olemuselt olla orgaanilist, anorgaanilist või hübriidset molekulaarset päritolu (Moreno-Castilla ja Maldonado-Hódar, 2005; Maleki, 2016). Sõltuvalt prekursoritest ja sünteesimeetodist, võib aerogeelidel olla erinevaid omadusi nagu madal soojus- ja helijuhtivus, hea elektrijuhtivus, kõrge hüdrofoobsus ja madal murdumisnäitaja (Aegerter *et al.*, 2011).

Mitmete erinevate aerogeelide seast on paljulubavateks materjalideks orgaanilised aero- (OA) ja kserogeelid (OX) ning süsinik aero- (SA) ja kserogeelid (SX) (Orellana-García *et al.*, 2016). Esimesena sünteesis orgaanilisi aerogeele Pekala (1989), kes kasutas geelide valmistamiseks resortsinooli (R) ja formaldehüüdi (FA) ning kuivatamiseks superkriitilist CO₂-e. Superkriitilisel kuivatamisel viiakse vedelfaasiline komponent (solvent) temperatuuri ja rõhu tõstmisega üle kriitilise punkti superkriitilisse olekusse ning seejärel viiakse rõhu alandamisega solvent gaasilisse olekusse (García-González *et*

al., 2012). Pekala *et al.* (1992) on kirjeldanud ka resortsinool-formaldehüüd (R-FA) süsinik aerogelide saamist orgaaniliste R-FA aerogelide karboniseerimisel. Ehkki resortsinool ja formaldehüüd on enim uuritud ja kasutust leidnud reagentid antud aerogelide sünteesimisel, on lisaks neile kasutusele võetud veel teisi erinevaid prekursoreid (fenool, tselluloos, glükoos, polüstüreen jt) (Maleki, 2016). Aerogelide ja kserogelide sünteesimise etapid on välja toodud joonisel 6.



Joonis 6. Aerogelide ja kserogelide sünteesimise etapid (võetud ja modifitseeritud Maleki, 2016)

SA ja SX saadakse valitud reagentide segamisel solvendis (nt vesi, atsetoon jt) katalüsaatori (metallisoolad, sageli Na_2CO_3) juuresolekul toimival polükondensatsioonil ehk sool-geel (*sol-gel*) polümerisatsioonil, millele järgneb vananemine (*aging*) ja kuivatusetapp poore täitva solvendi aurustumiseks (Al-Muhthaseb ja Ritter, 2003). Sool-geel polümerisatsioonil tekivad klastrid, mis koonduvad kolloidosakesteks ja moodustavad seejärel kolmedimensioonilise struktuuri (geeli). Sõna „sol“ viitab reaktsioonidel algseks kasutatavate reagentide omavahelisel

reageerimisel hüdroolüüsil ja polükondensatsioonil tekkivate kolloidsete monomeersete ühendite disperssele lahusele (Maleki, 2016). Geeli vananemise aeg on varieeruv. Baumann *et al.* (2002) poolt sünteesitud aerogeelidel lasti vananeda esialgu üks päev toatemperatuuril ning seejärel 3 päeva 80 °C juures. Kreek *et al.* (2014) poolt sünteesitud aerogeelidel lasti vananeda 7 päeva 40 °C juures. Järgneval aerogeeli kuivatamisel õhutemperatuuril ja atmosfäärirõhul saadakse vaheproduktina OX, superkriitilistel tingimustel kuivatamisel saadakse vaheproduktina aga OA, millel on kserogeeliga võrreldes madalam tihedus ja kõrgem poorsus. Sageli kasutatakse viimasel juhul madalate kriitiliste parameetrite tõttu kuivatamiseks vedelat CO₂-e. OA ja OX karboniseerimisel ehk pürolüüsil kindlaks määratud aja jooksul (3-10 tundi) ja fikseeritud temperatuuril (600-2500°C) ning inertgaasi (N₂, Ar, He) läbi puhumisel saadakse vastavalt SA ja SX. Võrreldes omavahel OA-d ja SA-d on viimase tihedus suurem (Al-Muhthaseb ja Ritter, 2003).

Pürolüüsil väheneb aerogeeli ruumala tema kahanemise ja massi vähenemise tõttu (vastavalt 20 ja 50 massi%) makropooride arv, ent orgaanilise materjali välja põlemisel tekivad materjali võrgustikku uued meso- ja mikropoorid, mistõttu üldjuhul SA ja SX eripind suureneb. Materjalide veelgi suurema poorsuse tagavad süsinikust maatriksisse keemiliselt seotud metallid (Moreno-Castilla *et al.*, 1999). Metallidega dopeeritud materjalide puhul suureneb pürolüüsil samuti mikropooride arv, ent mesopooride arv võib kahaneda (Al-Muhthaseb ja Ritter, 2003). Orellana-García *et al.* (2016) tehtud uuringus leiti pürolüüsi mõju mikropoorsuse suurenemisele metalli sisaldavate süsinik aerogeelide ja kserogeelide (MeSA ja MeSX) puhul. MeSA puhul oli näha märkimisväärset mesopoorsuse vähenemist.

Metallidega dopeerimiseks on kolm erinevat viisi: metalli prekursori lisamine algsegusse enne kelaatumist, ioonvahetus meetod või metalli prekursori sadestamine orgaanilisse või süsinik aerogeeli ja kserogeeli erinevatel sadestusmeetoditel. Iga dopeerimise meetod mõjutab kujuneva aerogeeli struktuuri ja omadusi erinevalt (Moreno-Castilla ja Maldonado-Hódar, 2005). Metallide lisamise eesmärgiks on aerogeelide struktuuri, juhtivusnäitajate ja katalüütilise aktiivsuse muutmine (Baumann *et al.*, 2002).

Vanima meetodina kasutatakse metallidega dopeerimisel lahustuva metallisoola lisamist algseesse prekursorite segusse (Baumann *et al.*, 2002). Peale geelistumist on metallisool geeli struktuuris lõksus ning moodustunud metallioksiidid liidetakse kelaadi kompleksi polümeerse materjali funktsionaalrühmade poolt. Suur eripind ja kõrge metallioksiidide kontsentratsioon tagavad antud materjalide tõhususe fotooksüdatsiooniprotsessides orgaaniliste saasteainete lagundamisel. Kasutatavad metallisoolad käituvad kui katalüsaatorid, avaldades mõju nii aerogeeli poorsusele kui ka polümerisatsiooni kiirusele (Orellana-García *et al.*, 2016).

Lahustuva metalli soola lisamine algsegusse ei ole metalliioonide homogeenseks levitamiseks aerogeelis usaldusväärne. Meetod, millega on võimalik kontrollida metalliosakeste kogust ja levikut aerogeeli struktuuris on ioonvahetus (Baumann *et al.*, 2002). Antud meetodi puhul kasutatakse tavapärase resortsinooli prekursori asemel ioonvahetust soodustavat fragmenti (nt karboksüülrühma) sisaldavat resortsinooli derivaati (nt 2,4-dihüdroksü bensoehape [DHBA]; 2,6-dihüdroksü-4-metüülbensoehape [dHMBA]) (Baumann *et al.*, 2002; Kreek *et al.*, 2014). Iga korduv karboksüülrühm tagab metalliiooni kinnitumise aerogeeli struktuuri, tagades sellega ühtlase jaotuse. Kui metalli prekursor lisatakse peale kelaatumisprotsessi ei sega see sool-geel polümerisatsiooni ja saadava aerogeeli struktuuri (Baumann *et al.*, 2002).

Baumann *et al.* (2002) on kirjeldanud vasega dopeeritud süsinik aerogeelide sünteesi ioonvahetus meetodit kasutades. Aerogeelide sünteesimiseks lisati solvendile DHBA-d ja seejärel DHBA kaaliumsoola moodustumiseks K_2CO_3 . Seejärel lisati DHBA molekulide ristsidumiseks formaldehüüdi ja lõpuks katalüsaatorina K_2CO_3 , misjärel lasti *sol*-il geelistuda. Järgmiseks kasteti K^+ ionidega dopeeritud hüdrogeelid soovitud metalliioonidega vesilahusesse. Protsess kestis 3 päeva, kusjuures ionilahust vahetati iga 24 tunni tagant. Lõpuks solvent vahetati ja järgnes aerogeeli kuivatamine. Uuringus selgus, et antud meetodil valmistatud CuOA puhul oli vase sisaldus 4,4 massi% ja CuSA puhul 9,2 massi%. Võrdlus tavapäraste R-FA aerogeelidega andis tõestust funktsionaalrühmade olulisusest ioonvahetuses. Vaselahusesse sukeldatud R-FA geel oli ebatõhus metalliga dopeerimiseks, kuna suurem osa vaseioonidest pesti lahusti (atsetoon) vahetamisel välja. Peale karboniseerumist 1050 °C juures ioonvahetus meetodil sünteesitud aerogeelide morfoloogia säilis.

Metalli prekursori sadestamise meetodi puhul ei mõjuta metall aerogeeli struktuuri kujunemist. Sadestamismeetodina kasutatakse niiskusega immutamist (*incipient wetness*), adsorptsiooni, sublimatsiooni ja superkriitilist sadestamist. Peale metallisoola sadestamist on üldiselt vajalik dopeeritud aerogeeli kuumutamine inertgaasiga, et redutseerida metalli prekursoreid metalliosakesteks (Miller ja Dunn, 1998). Mitmetes publikatsioonides on kirjeldatud antud meetodi mõju SA poorsuse vähenemisele (Miller ja Dunn, 1998; Herrmann, 1999).

Kuigi aerogeelid on keskkonnatehnoloogias näidanud häid tulemusi, on nende peamisteks puudusteks kuivatusprotsessi keerukus ja mehaaniliselt õrn struktuur. Samuti vajab tähelepanu ka tootmiskulude täpsem hindamine (Maleki, 2016). Sellegipoolest on metallidega dopeeritud aerogeelid ja kserogeelid innovatiivsed materjalid (Moreno-Castilla *et al.*, 1999), mille üheks eeliseks on erinevate sünteesimeetodite olemasolu, mis võimaldavad vastavalt reagentide kogusele ja töötingimustele sünteesida sobiva poorsusega geeli (Maleki, 2016). Siiani on antud materjalid peamiselt kasutatud leidnud katalüsaatoritena, elektroodidena elektrilistes kahekihilistes kondensaatorites, soojusisolaatorites jt (Baumann *et al.*, 2002). Eripinna, pooride ruumala ja nende jaotumise seaduspärasus muudavad antud geelid paljulubavateks materjalideks ka adsorptsioonil CO₂-e ja lenduvate orgaaniliste süsivesinike (VOC – *volatile organic compound*) eemaldamiseks õhust (Moreno-Castilla ja Maldonado-Hódar, 2005; Maleki, 2016).

Kuna üha enam pööratakse tähelepanu Läänemere veekvaliteedi tõstmisele (*HELCOM* Läänemere tegevuskava, Eesti veemajanduse programm jt (*HELCOM*, 2007; Keskkonnaministerium, 2017)) ning suure tõenäosusega kehtestatakse tulevikus mikrosaasteainete sisaldusele RPJ-de heitvetes piirnormid, siis on oluline tagada piisavalt tõhusate tehnoloogiate olemasolu juba praegu (Gogate ja Pandit, 2004).

2 MATERJALID JA MEETODID

2.1 Kasutatud reagentid

Käesoleva töö eksperimentaalses osas kasutati ettevõttest *ACROS ORGANICS* ostetud TMP-d ($C_{14}H_{18}N_4O_3$, $\geq 98\%$), *o*-fenantroliin (1,10-fenantroliini monohüdraat, $\geq 98\%$) osteti ettevõttest *Lach-Ner*. Lahused valmistati *Millipore* ülipuhta vee UV-süsteemi (*Simplicity*[®], *EMD Millipore Corporation, Billerica, MA, USA*) kasutades.

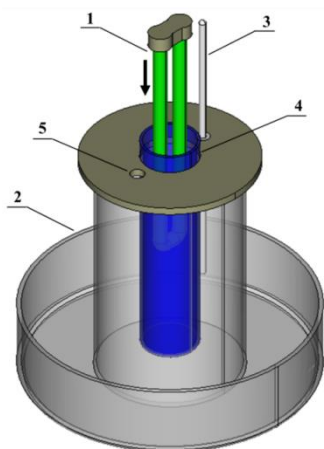
Metalli sisaldavad orgaanilised aerogelid pärinevad Tallinna Tehnikaülikooli Keemia ja biotehnoloogia instituudist. Katalüsaatorid saadi 5-metüülresortsinooli (MR), puhtusega $>99\%$ (saadud AS VKG-lt, Eesti), 2,6-dihüdrosü-4-metüül bensoehappe (*dHMBA*), puhtusega $>99\%$ (saadud ettevõttelt AS *Carboshale* OÜ, Eesti) ja formaldehüüdi (37% mass/mass lahust vees) (ostetud ettevõttest *Sigma-Aldrich*) polümerisatsioonil.

Kõik teised kemikaalid olid analüütiliselt puhtad.

2.2 Fotolüüsi, fotokatalüüsi ja adsorptsiooni katsetingimused ja katsete käik

Käesolevas töös kasutati fotolüüsil ja fotokatalüüsil TMP-ga saastatud vee töötlemiseks 1 l klaasist silindrilist segureaktorit, mille keskele oli asetatud kvartstoruga kaetud UV lamp (joonis 7). Antud reaktoritüüp on sageli kasutust leidnud suspensioonina esinevate fotokatalüütiliste protsesside uurimises. Silindrilise reaktori eeliseks on teravate nurkade puudumine, mis võimaldab valguse ühtlasemat langemist kogu reaktsioonisegule. Lisaks on seesuguse reaktori eeliseks saasteaine võimalik kontakt kogu katalüsaatori pinnal, kiirendades seejuures reaktsiooni kulgu. Antud meetodi puuduseks on peene katalüsaatoripuru eemaldamine ja taaskasutamine, mis võib olla ebamugav, aja- ja ressursikulukas. Lisaks on katalüsaatori ja lahustunud orgaanika absorbeerimisvõime tõttu lahuse läbitavus UV-kiirgusega limiteeritud (Mukherjee ja Ray, 1999). UV lampi katva kvartstoru eelis tavalise klaastoru ees on kvartsi kõrge valguse läbilaskevõime,

mistõttu neeldub toruseintes väiksem kogus valgust. Lisaks on kvarts palju tugevam võimaldades seetõttu vähendada toru seinapaksust (Ray *et al.*, 1997).



Joonis 7. TMP lagundamiseks kasutatud perioodilise foto-reaktori 3D mudel. 1 – UV-lamp, 2 – väline jahutussärk, 3 – termomeeter, 4 – kvartstoru, 5 – proovivõtuava

Reaktorisse kallatud TMP lahust ($V = 800$ ml, $C_0 = 10$ μM) temperatuuril 22 ± 2 °C töödeldi UV-kiirgusega ilma ja koos katalüsaatoriga (UV-A, UV-C, UV-C/MeOA, [MeOA] = 10 mg/l). UV-kiirguse allikana kasutati madalrõhu elavhõbelampi (*Philips* TUV PL-S, võimsus 11 W) UV-C kiirguse ning (*OSRAM*, DULUX® S BL, võimsus 11W) UV-A kiirguse puhul. Reaktsioonitemperatuuri stabiilse väärtuse saavutamiseks kasutati välist jahutussärki, mis võimaldas reaktsiooni temperatuuri vastavalt vajadusele reguleerida. Katalüsaator lisati lahusele pulbrilisel kujul, mis saadi MeOA (Ni, Co, Zn, Fe, Cu) pelletite uhmerdamisel. Katalüsaatori lisamisega reaktsioonisegule käivitati samaaegselt ka UV lamp. Katsed viidi läbi puhverdamata lahuses neutraalses keskkonnas ($\text{pH} = 6,5\text{--}7,5$), kuna eelnevalt tehtud katsed näitasid, et reaktsioonisegu pH püsis kogu töötlemise ajal tõenäoliselt reaktsiooni komponentide madala kontsentratsiooni tõttu muutumatuna. Fotokatalüüsi toimimise tõestamiseks teostatud Langmuir-Hinshelwoodi katsetingimused jäid samaks, ja TMP kontsentratsioon (5, 10, 20, 30, 40 μM).

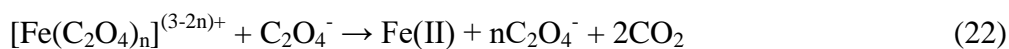
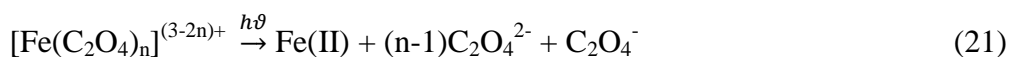
MeOA-de adsorptsiooni kineetika ja tasakaalu eksperimendid viidi läbi ilma UV-kiirguseta, kus reaktor oli kaetud fooliumiga, vältimaks ümbritseva valguse sattumist reaktsioonisegule. Kõik teised katsetingimused, ja TMP kontsentratsioon adsorptsiooni tasakaalse kontsentratsiooni määramisel (1,5; 4,6; 10; 20; 50; 80 mg/l) jäid fotolüüsi ja fotokatalüüsi katsetega võrreldes samaks.

Proove (2ml) võeti reaktsioonisegust kindlaks määratud aegadel. Adsorptsiooni tasakaalse kontsentratsiooni määramise katsel võeti proove katse alguses ja lõpus (0, 24h), Langmuir-Hinshelwoodi katse puhul (0, 1, 5, 15, 30 min) ning teiste katsete puhul (0, 5, 15, 30, 60, 90, 120 min) kindlate ajavahemike möödumisel. Adsorptsiooni ja fotokatalüüsi katsete puhul filtreeriti katalüsaatori eraldamiseks lahusest TMP-d mitte adsorbeeriva *PTFE* (*VWR International*, 25 mm süstalfilter, pooride suurus 0,45 µM) filtriga.). Seejärel süstiti proovid vedelikkromatograaf-massispektromeetrisse (*LC-MS*).

2.3 Trimetoprini fotolüüsi kvantsaagise määramine ferrioksalaadi aktinomeetriaga

Kõik fotokeemiliste protsesside uuringud nõuavad valgusallika täpset intensiivsuse määramist (Ahmed, 2004). Levinuimaks aktinomeetria meetodiks on kujunenud Hatchardi ja Parkeri (1956) valguse mõjul toimuva keemilise protsessi kvantsaagise mõõtmisel põhinev kaalium ferrioksalaadi aktinomeetria (Ahmed, 2004).

Käesolevas töös viidi aktinomeetria katsed läbi kasutades keemilist aktinomeetrit, 0,006 M kaalium ferrioksalaadi lahust. Võimalikult täpse tulemuse saamiseks viidi katse läbi pimedas ruumis, mis välistas ükskõik millise muu valguse mõju avaldumist reaktsiooni käigule. Ferrioksalaadi aktinomeetri kasutamisel tekivad raud(II) ioonid vastavalt reaktsioonidele 21 ja 22 (Demas *et al.*, 1981).



UV-kiirguse mõjul moodustunud Fe(II) moolid mõõdeti fotomeetriselt lainepikkusel $\lambda = 492$ nm *o*-fenantrolüüsi meetodit kasutades (Merck, 1994). Peale UV kiirguse (253.7 nm) kokkupuudet ferrioksalaadi lahusega lisati iga minuti tagant kogutud proovidele (katse pikkus 7 min) kompleksi moodustumiseks *o*-fenantrolüüsi. Tekkinud *o*-fenantrolüüsi kompleksseerunud Fe(II) ionide poolt põhjustatud punase värvuse intensiivistumist aja möödudes mõõdeti spektrofotomeetriga (Bolton *et al.*, 2011). Fe(II) kvantsaagise väärtuseks ferrioksalaadi aktinomeetrias lainepikkusel 253.7 nm on saadud 1,25 mool/Einstein (Hatchard ja Parker, 1956), mis on suurem kui üks

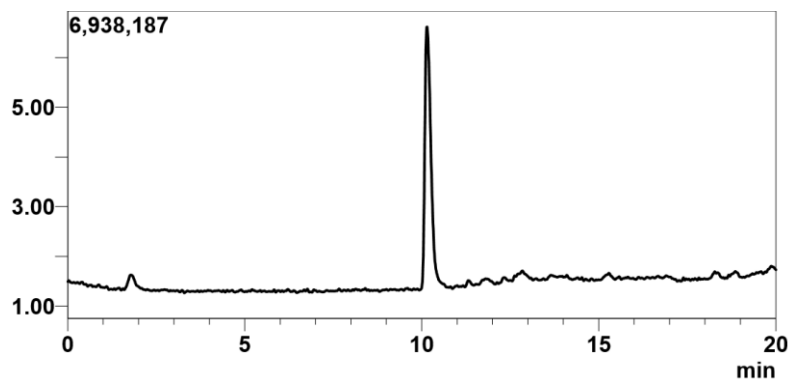
sekundaarse soojusreaktsiooni tõttu (reaktsioon 18) (Demas *et al.*, 1981). Kvantsaagise all peetakse silmas suhet tarbitud reaktiivi või tekkinud produkti koguse ja absorbeerunud footonite vahel (IUPAC, 2006).

Goldstein ja Rabani (2008) ning Bolton *et al.* (2011) tehtud uuringus saadi kvantsaagiseks lainepikkusel 253.7 nm vastavalt $1,40 \pm 0.03$ ja $1,38 \pm 0.03$. Nicodem ja Aquilera (1983) leidsid, et kvantsaagis antud meetodi puhul on temperatuurist sõltuv vahemikus 5–80 °C. Mida madalam on temperatuur, seda madalam on kvantsaagis (Bolton *et al.*, 2011).

2.4 Analüüsiseadmete ja -meetodite kirjeldused

2.4.1 Vedelikkromatograaf-massispektromeetri kasutamine trimetoprini kontsentratsiooni määramiseks töödeldud vees

Katse käigus kogutud proovides sisalduva TMP kontsentratsioon määramiseks kindlal ajahetkel kasutati kvadрупool massianalüsaatorit sisaldavat vedelikkromatograaf-massispektromeetrit (LC-MS 2020, Jaapan), mis oli varustatud *Phenomenex Gemini* (sisediameetriga 150 mm x 2.0) NX-C18 (poori suurusega 110 Å ja täitematerjali osakese suurusega 5 µm) kolonniga. Kitsa piigiga kromatogrammi (joonis 8) saamiseks osutus tõhusaks gradientelueerimise meetod, kus kasutati eluneti A (0,3% sipelghape) ülipuhtas vees ja eluneti B (atsetonitriil) voolukiirusel 0.2 ml/min. Seadmesse süstitud proov mahuga 20 µl elueerus läbi kolonni 45 minutiga. Eluendi B sisaldus oli gradientelueerimise alguses 0%. 30 minuti jooksul atsetonitriili sisaldus pidevalt kasvas kuni ulatus 100%-ni. Peale 5 minuti möödumist hakkas eluendi B tase kahanema kuni sisaldus oli taas 0% jäädes seejärel isokraatiliseks. Analüüdi ionisatsiooniks kasutati elektropihustuse (*ESI-electronspray ionization*) meetodit kapillaari pingega 4.5 kV. Pihustus- ja kuivatusgaasi voolukiirusteks olid vastavalt 1,5 ja 15 (l/min). Desolvatatsiooni liini küttekeha ja kuumutusploki temperatuurid olid vastavalt 250 °C ja 400 °C. TMP-d tuvastati SIM režiimil massi ja laengu suhtega (m/z) 291. TMP avastamispiir oli 0,1 µM.



Joonis 8. LC-MS-ga gradientelueerimise meetodi kasutamisel saadud tüüpiline TMP kromatogramm. TMP retentsiooniaeg oli 10,3 min

2.4.2 Spektrofotomeetri kasutamine trimetoprini valguse neeldumisspektri ja trimetoprini fotolüüsi kvantsaagise määramiseks

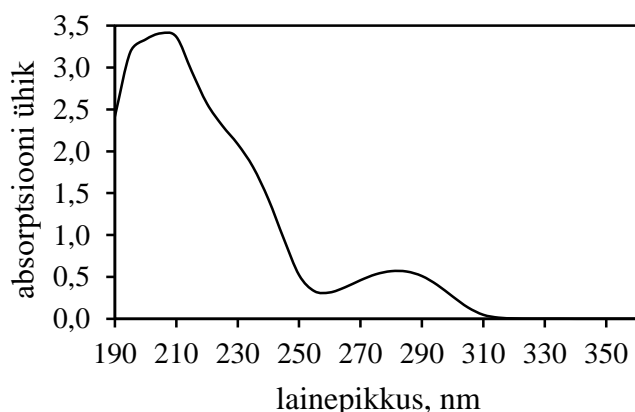
Spektrofotomeetrit kasutati TMP lahuse valguse neeldumisspektri ja TMP fotolüüsi kvantsaagise määramiseks ferrioksalaadi aktinomeetrias. Spektrofotomeetrilised analüüsid viidi läbi *Helos UV-vis* spektrofotomeetriga (*Thermo Electron Corporation, Beverly, MA, USA*).

3 TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Trimetoprimi fotolüüs UV-C ja UV-A kiirgusega

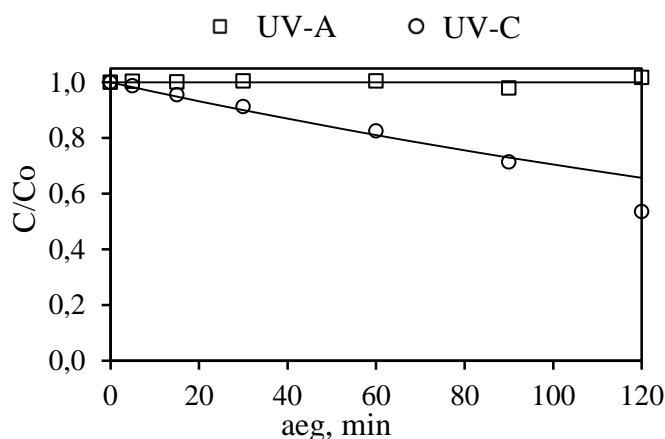
Orgaaniliste saasteainete otsene fotolüüs võidakse saavutada erinevatel valguse lainepikkustel. Mõned saasteained on lagundatavad ka nähtava valguse juuresolekul, ent suurem osa orgaanilistest ühenditest vajavad lagunemiseks lühilainelist valgust, mis avaldab keemiliste sidemete lagunemisele kõrgemat energiat (UV-A, UV-B, UV-C).

Käesolevas töös kasutati TMP lagundamiseks UV-C kiirgust (280–200 nm), kuna TMP valguse neeldumisspektrilt (joonis 9) on näha, et selles vahemikus toimub valguse intensiivseim neeldumine ning lainepikkustel >315 nm neeldumist ei toimu.



Joonis 9. TMP valguse neeldumisspekter neutraalse pH juures

Neeldumisspekter on kooskõlas teostatud UV-A (400–315 nm) fotolüüsi katsega, kus 120 minuti jooksul TMP kokkupuutel UV-A kiirgusega mõju antibiootikumi lagunemisele ei täheldatud. Kasutades TMP fotolüüsil UV-C kiirgust ülejäänud katsetingimuste samaks jätmisel ulatus töötlemise tõhusus ligikaudu 50%. TMP fotolüütilise lagunemise tõhusus UV-A ja UV-C kiirguse mõjul on välja toodud joonisel 10.



Joonis 10. TMP fotolüütiline lagunemine UV-A ja UV-C kiirguse mõjul neutraalse pH juures ($[TMP]_0 = 10 \mu M$)

Saasteaine vastuvõtlikkust fotolüütilisele lagunemisele saab iseloomustada kvantsaagisega (IUPAC, 2006). TMP fotolüüsi kvantsaagis arvatati aktinomeetria katsetes määratud valguse intensiivsust kasutades. Lahust läbivate footonite hulk reaktoris ajaühiku kohta (Einstein/min) leiti võrrandi 23 abil (Gordon ja Ford, 1972).

$$I = \frac{N}{\Phi_{Fe} t (1 - 10^{-\epsilon l [A]})} \approx \frac{N}{\Phi_{Fe} t} \quad (23)$$

kus Φ_{Fe} – ferrioksalaadi kvantsaagis (1,25 mool/Einstein), N – moodustunud Fe(II) moolide arv (mool), $(1 - 10^{-\epsilon l [A]})$ – aktinomeetrilise lahuse poolt absorbeeritud valgus (võetud tavaliselt võrdseks 1-ga), t – aeg (min).

TMP kvantsaagis lainepikkusel $\lambda = 253,7$ nm arvatati võrrandiga 24 (Gordon ja Ford, 1972).

$$\Phi_{TMP} = \frac{\Delta N_t}{I t} \quad (24)$$

kus ΔN_t – TMP sisalduse muutumise kiirus UV-C fotolüüsil aja t jooksul.

Võrrandi 24 kasutamisel saadi $\Phi_{TMP} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ mool/Einstein. TMP-ga sageli koos kasutatava antibiootikumi SMX kvantsaagise väärtus on ligikaudu 20 korda kõrgem ($\Phi_{SMX} = 3,79 \cdot 10^{-2}$ [Wols ja Hofman-Caris, 2012]), mistõttu saab kahe antibiootikumi võrdluses pidada TMP fotolüütilistele lagunemisprotsessidele vastupidavamaks. Baeza ja Knappe (2011) said $\Phi_{TMP} = 1,18 \cdot 10^{-3}$ mool/Einstein, mis on ligilähedane käesolevas töös saadud tulemusele.

Integraalsed analüüsid TMP kontsentratsiooni sõltuvusest katse kestvuse suhtes näitasid, et TMP fotolüütiline lagunemine sobitub pseudo-esimest järku kineetika võrrandisse (võrrand 25) (Ji *et al.*, 2016).

$$\frac{dC}{dt} = -k_f C \quad (25)$$

kus k_f – pseudo-esimest järku fotolüüsi kiiruskonstant (1/min) ja C – TMP kontsentratsioon vesilahuses kindlal ajahetkel t (mg/l).

Fotolüüsi kiiruskonstandi k_f väärtus UV-C kiirguse jaoks leiti $\ln(C_0/C)$ lineaarsest sõltuvusest aja t suhtes, mis saadi diferentsiaalvõrrandi 25 lahendina rajades $C = C_0$ kui $t = 0$ kuni $C = C$ kui $t = t$ (võrrandid 26 ja 27). Saadud kiiruskonstandi põhjal näidati graafiliselt TMP kontsentratsiooni profiili kasutades võrrandit 28.

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = - \int_0^t k_f dt \quad (26)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_f \cdot t \quad (27)$$

$$C = C_0 \cdot e^{-k_f \cdot t} \quad (28)$$

kus C_0 – TMP kontsentratsioon vesilahuses reaktsiooni alguses (mg/l).

3.2 Metallide sisaldavate orgaaniliste aerogelide adsorptsiooni omadused

Oma kõrge poorsuse ja eripinna tõttu saab MeOA-sid kasutada tõhusalt adsorbentidena. Tavaliselt on adsorptsioon esimene etapp heterogeense katalüüsi puhul, kuna fotokatalüütiliseks oksüdeerimiseks on vajalik saasteaine kinnitumine fotokatalüsaatori pinnale. Seetõttu oli käesoleva töö puhul oluline uurida sorptsiooni mõju TMP eemaldamisele vesikeskkonnast. Adsorptsiooni omadused sõltuvad uuritud katalüsaatorite puhul peamiselt MeOA-de struktuurist, mida mõjutab kasutatav metall ja tema sisaldus katalüsaatoris (Orellana-García *et al.*, 2016; Maleki, 2016).

Adsorptsiooni kineetika matemaatiliseks kirjeldamiseks tahke-vedel süsteemis kasutatakse enim Lagergreni pseudo-esimest järku diferentsiaalset võrrandit (võrrand 29) (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads}(q_e - q_t) \quad (29)$$

kus q_t ja q_e – vastavalt adsorbeerunud TMP hulk grammides kg katalüsaatori kohta ajahetkel t ja tasakaaluolekus (g/kg), k_{ads} – adsorptsiooni kiiruskonstant (1/min).

Võrrandi 29 integreerimisel (võrrand 30) rajades $q_t = 0$ kui $t = 0$ kuni $q_t = q_t$ kui $t = t$ saadi lineaarne sõltuvus $\ln(q_e - q_t)$ ja aja t vahel (võrrand 31).

$$\int_0^{q_t} \frac{1}{q_e - q_t} \cdot dq_t = \int_0^t k_{ads} \cdot dt \quad (30)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_{ads} \cdot t \quad (31)$$

Võrrandi 31 abil leiti kõikide katalüsaatorite puhul Lagergreni kiiruskonstandi k_{ads} väärtused, mis võimaldasid saadud katsetulemusi omavahel vastavate kiiruskonstantide abil võrrelda (tabel 5).

Tabel 5. Pseudo-esimest järku kiiruskonstandid Lagergreni adsorptsioonile ($[TMP]_0 = 10 \mu M$, $[MeOA] = 10 \text{ mg/l}$)

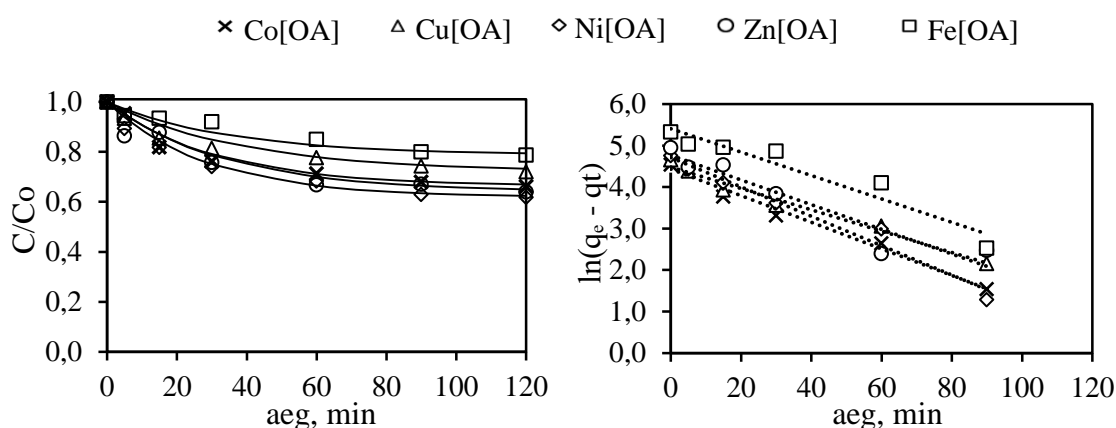
Katalüsaatori tüüp	$k_{ads} \cdot 10^2, (1/\text{min})$	R^2
CoOA	3,20	0,985
CuOA	2,58	0,977
FeOA	2,83	0,921
NiOA	3,54	0,970
ZnOA	2,97	0,902
Keskmine	3,02	-

R^2 – koefitsient lineaarse regressiooni määramiseks

Tabelist 5 võib näha k_{ads} väärtuste kõikumist piirides $(2,6-3,2) \cdot 10^{-3} (1/\text{min})$, mis on tõenäoliselt tingitud kasutatud metallide ioonraadiusest. Metallidega dopeeritud OX-de poorsuse sõltuvust polümeerisatsiooni käigus hüdraatunud metalli ioonraadiusest on kirjeldanud Orellana-García *et al.* (2016), kes leidsid, et keskmiste mikropooride suurus kasvab võrdväärselt hüdraatunud ionide raadiusega (Å – Ongström) järgmises

järjekorras: NiOX (2,05 Å) < CoOX (2,08 Å) < FeOX (2,12 Å) < NaOX (2,43 Å), kus NaOX on nn tühiproov. Sellest hoolimata oli väiksema ioonraadiusega proovidel suur mikro- ja mesopooride sisaldus, mis tähendab, et mikro- ja mesopooride ruumala ja pindala kasvavad järgnevalt: NaOX < FeOX < CoOX < NiOX. See on vastavuses käesolevas töös saadud tulemustega, kus suurim adsorptsioonivõime leiti olevat just NiOA-l.

Tabelis 5 välja toodud k_{ads} väärtuste põhjal saab järeldada, et uuritud orgaaniliste aerogeelide adsorptsioonivõime kasvab järgmiselt: CuOA < FeOA < ZnOA < CoOA < NiOA, mis on kolme katalüsaatori (FeOA, CoOA, NiOA) võrdluses vastavuses Orellana-García *et al.* (2016) poolt tehtud uuringuga. Saadud katsetulemustel põhinevat TMP adsorptsiooni kineetikat MeOA-dele on kujutatud toodud joonisel 11.



Joonis 11. TMP adsorptsiooni kineetika MeOA-dele ($[TMP]_0 = 10 \mu M$, $[MeOA] = 10 mg/l$)

Eksperimentidest saadud andmete kontrollimiseks Lagergreni kineetika vastavusele oli vajalik üleminek kontsentratsioonile mg/l kohta. Selleks asendati võrrandis 31 q vastavalt $q_t = V \cdot (C_0 - C) / m_a$ ja $q_e = V \cdot (C_0 - C_e) / m_a$, kus V – reaktsioonisegu ruumala (l), m_a – lisatud katalüsaatori mass (g) ja C_e – TMP kontsentratsioon vesilahuses tasakaaluolekus (mg/l). Seejärel saadi võrrand 32, mis võimaldas arvutuslikult leida TMP kontsentratsiooni adsorptsiooni protsessi käigus kindlal ajahetkel saadud kiiruskonstante kasutades.

$$C = C_e + (C_0 - C_e)e^{-k_{ads} \cdot t} \quad (32)$$

Kuna suurimat k_{ads} väärtust omab saadud katsetulemuste põhjal NiOA, siis kasutati sellest tulenevalt edaspidises adsorptsiooni tasakaalu eksperimentis NiOA-d. Adsorptsiooni tasakaalu täpne hindamine mängib olulist rolli heterogeense katalüüsi kirjeldamises. Selleks, et teha kindlaks tasakaaluolekus sorbeerunud TMP kontsentratsiooni sõltuvus MeOA-de tasakaalukontsentratsioonist lahuses teostati tasakaalse adsorptsiooni katse. Saadud andmed asendati kahte enim levinud füüsikaliselt vastuvõetavasse sorptsiooni mudelisse – Langmuiri ja Freundliche adsorptsiooni isotermid, millest mõlemad mudelid näitasid mitmetel eri tasakaalukontsentratsioonidel TMP jaotust tahke ja vedela faasi vahel.

Langmuiri adsorptsiooni isotermi kirjeldab võrrand 33 (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (33)$$

kus q_e – tasakaaluolekus adsorbeerunud TMP kogus grammi katalüsaatori kohta (mg/g), q_m – maksimaalne katalüsaatori üksikkihi mahtuvus (mg/g) ja K_L – Langmuiri isotermi konstant (l/mg), mis näitab saasteaine afiinsust adsorbendi suhtes.

Antud mudeli adsorptsiooni parameetrid K_L ja q_m (tabel 6) leiti võrrandi 33 lineariseerimisel saadud võrrandi 34 kasutamisel ning järgneval katseandmete asendusel funktsiooni $1/q_e = f(1/C_e)$.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (34)$$

Freundliche isotermi kirjeldav empiiriline võrrand (võrrand 35) avaldub järgmiselt (Freundlich, 1906; Chung *et al.*, 2015):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (35)$$

kus K_F – Freundliche isotermi konstant (l/g) ja n – Freundliche eksponent. Freundliche isotermi konstant iseloomustab adsorptsiooni mahtuvust ja Freundliche eksponent adsorptsiooni intensiivsust.

Sarnaselt Langmuiri isotermiga leiti vastavad parameetrid algse võrrandi (võrrand 35) lineariseerimisel saadud võrrandi (võrrand 36) abil ning järgneval katseandmete asendusel funktsiooni $\log(q_e) = f[\log(C_e)]$ (tabel 6).

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (36)$$

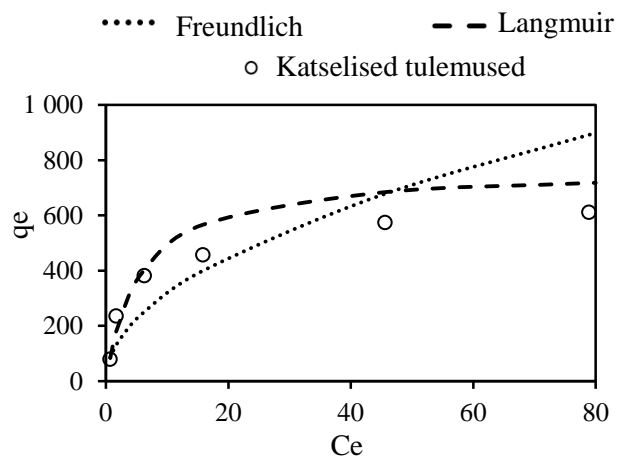
Saadud katsetulemuste sobitumist Langmuiri ja Freundlichi mudelitesse on võimalik hinnata vastavate regressiooni koefitsientide abil (tabel 6).

Tabel 6. Tasakaalse adsorptsiooni parameetrid Langmuiri ja Freundlichi isotermi mudelite puhul

	Langmuiri mudel			Freundlichi mudel		
	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	n	K_F (l/g)	R^2
NiOA	769	0,173	0,9709	2,59	2,15	0,8545

R^2 – koefitsient lineaarse regressiooni määramiseks

Tabelis 6 toodud tulemuste põhjal võib järeldada, et kahe mudeli võrdluses on täpsem Langmuiri mudel. Katseandmete paremat sobitumist Langmuiri mudelisse on näha ka jooniselt 12.



Joonis 12. Tasakaalse adsorptsiooni andmete sobitumine Freundlichi ja Langmuiri isotermi [MeOA]=10 mg/l)

Langmuiri mudel põhineb eeldusel, et adsorptsioon toimub ühtlasel pinnal, kus kõik adsorptsiooni aktiivtsentrid on teineteisele ekvivalentsed. Sellest saab järeldada, et MeOA-d sisaldavad suurema tõenäosusega homogeense adsorptsiooni aktiivtsentreid.

3.3 Trimetoprimi fotokatalüütiline oksüdatsioon metalli sisaldavaid orgaanilisi arogeele kasutades

Fotokatalüütiliste protsesside puhul on katalüsaatori juuresolekul reaktsiooni energiabarjäär tavareaktsiooni omast madalam, mistõttu suudab katalüütilise reaktsiooni barjääri ületada samal temperatuuril rohkem reagentide molekule. Reaktsioon toimub kiiremini, ent katalüsaator ei mõjuta reaktsiooni tasakaalulist koostist (Atkins ja Jones, 2013).

Orgaanilise saasteaine fotokatalüütilise lagunemise puhul on kõige tavalisem kasutada kineetilise mudelina Langmuir-Hinshelwoodi matemaatilist väljendust. Segureaktori tingimustele vastavat mudelit kirjeldab võrrand 37 (Atkins ja de Paula, 2006; Kumar *et al.*, 2008).

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_e C}{1 + K_e C} \quad (37)$$

kus C – TMP kontsentratsioon vesilahuses kindlal ajahetkel t , k_r – reaktsiooni limiteeriv kiiruskonstant maksimaalse täitumise juures, K_e – tasakaalukonstant saasteaine adsorptsiooniks katalüsaatori pinnale. Järgnevas lihtsustamiseks asendati $k_r K_e$ näiva kiiruskonstandiga ($k_{näiv}$) ja võrrandi 37 saab kirjutada järgmiselt:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_{näiv} \cdot C}{1 + K_e C} \quad (38)$$

Kui $K_e C$ on palju väiksem kui üks ($K_e C \ll 1$), saab selle nimetajast välja jätta ning võrrand 38 omandab võrrandile 25 sarnase kuju (võrrand 39).

$$-\frac{dC}{dt} = k_{näiv} \cdot C \quad (39)$$

Erinevate MeOA-de kasutamisel TMP fotokatalüütilisel lagundamisel vastasid kõik peale CuOA pseudo-esimest järku kineetikale (joonis 13). Erinevatele MeOA-dele vastavad kiiruskonstandid on välja toodud tabelis 7.

Tabel 7. Pseudo-esimest järku kiiruskonstandid fotokatalüüsile ja UV-C fotolüüsile ($[TMP]_0=10 \mu M$, $[MeOA]=10 \text{ mg/l}$)

Katalüsaatori tüüp või protsess	$k \cdot 10^{-2}$, (1/min)	R^2
CoOA	1,31	0,991
CuOA	-	-
FeOA	1,21	0,986
NiOA	1,49	0,981
ZnOA	1,24	0,990
UV-C	0,353	0,988

R^2 – koefitsient lineaarse regressiooni määramiseks

Uuritud katalüsaatoritest suurimat katalüüsiaktiivsust näitas NiOA, mille kasutamisel TMP lagundamisel saadi $k_{n\ddot{a}iv} = 1,49 \cdot 10^{-2}$ (1/min). See on neli korda suurem võrreldes tavalise UV-C fotolüüsiga. Vaatamata NiOA kõrgemale katalüüsiaktiivsusele olid teiste metallidega (Fe, Zn, Co) dopeeritud aerogeelide kasutamisel saadud kiiruskonstandid ligilähedased. Orellana-García *et al.* (2016) on samuti tõestanud NiOA kui ka NiOX kõrgemat fotokatalüütilist tõhusust võrreldes teist metalli sisaldava katalüsaatoriga herbitsiidi amitrool lagundamisele.

CuOA kasutamise korral ei sobitunud TMP kontsentratsiooniprofiil pseudo-esimest järku kineetika võrrandisse. Seetõttu kasutati semiempiirilist võrrandit (võrrand 40) (Asenjo *et al.*, 2013) ja selle integreeritud kuju (võrrand 41), mis arvestavad kordset reaktsioonijärku n vahemikus 0 ja 1.

$$\frac{dC}{dt} = -k_{n\ddot{a}iv} C^n \quad (40)$$

$$C = [C_0^{1-n} - (1-n)k_{n\ddot{a}iv}t]^{1/(1-n)} \quad (41)$$

Semiempiiriline võrrand ei taganud samuti rahuldavaid tulemusi, mistõttu oletati hüpoteesina, et TMP kontsentratsiooni kahanemine oli põhjustatud paralleelsest adsorptsioonist ja UV-C fotolüüsist ebapiisava või olematu fotokatalüüsi esinemise tõttu. Püstitatud hüpoteesi katseline tõestamine oli teostamatu, kuna kõiki fotolüüsi, adsorptsiooni ja fotokatalüüsi protsessi parameetreid ei saa süsteemist mingil kindlal ajahetkel arvestamata jätta. See-eest oli võimalik hüpoteesi tõestada matemaatilise mudeliga.

Lähtudes mudeli koostamisel materjalibilanssides vedelfaasis ja adsorptsiooni ning fotolüüsi kineetikast avaldub summaarne saasteaine mikroskoopiline bilanss vedelfaasis kindlaks määratud ruumalas V järgmiselt (võrrand 42):

$C|_{t=0} - C|_{t=t+\Delta t}$ – ära reageerinud fotolüüsi käigus – adsorbeerunud = 0

$$V \cdot C|_{t=0} - V \cdot C|_{t=t+\Delta t} + rV + N_A V = 0 \quad (42)$$

kus N_A – desorptsiooni kirjeldav massiläbikanne $\text{mg}/(\text{min} \cdot \text{l})$, rV – fotolüüsi reaktsiooni kiirus saasteaine lahuse ruumalas V (mg/min).

Lisavõrranditena kasutati fotolüüsi reaktsiooni kiirust $r = -k_f C$ ja adsorptsiooni massiläbikannet $N_A = -k_{ads}(C - C_e)$, mis asendati võrrandisse 42 ja korrutati ühikute teisendamiseks (mg/l) läbi Δt -ga:

$$C|_{t=0} - C|_{t=t+\Delta t} - k_f C \Delta t - k_{ads}(C - C_e) \Delta t = 0 \quad (43)$$

Võrrandit 43 jagati Δt -ga ning saadi adsorptsiooni ja fotolüüsi summaarne diferentsiaalvõrrand (võrrand 44), mis välistab fotokatalüüsi toimumise.

$$\frac{dC}{dt} = -[(k_{ads} + k_f)C - k_{ads}C_e] \quad (44)$$

Asendades Lagergreni adsorptsiooni kineetika diferentsiaalses võrrandis (võrrand 29) q_e ja q_t vastavalt $V \cdot (C_0 - C)/m_a$ ja $V \cdot (C_0 - C_e)/m_a$ avaldistele saadi võrrand 45.

$$\frac{dC}{dt} = -k_{ads}(C - C_e) \quad (45)$$

Võrrandi 45 kombineerimisel pseudo-esimest järku fotolüüsi võrrandiga (võrrand 25) jõuti samuti välja võrrandini 44.

Võrrand 44 lahendati rajades $C = C_0$ kui $t = 0$ kuni $C = C$ kui $t = t$ ning saadi võrrandid 46 ja 47.

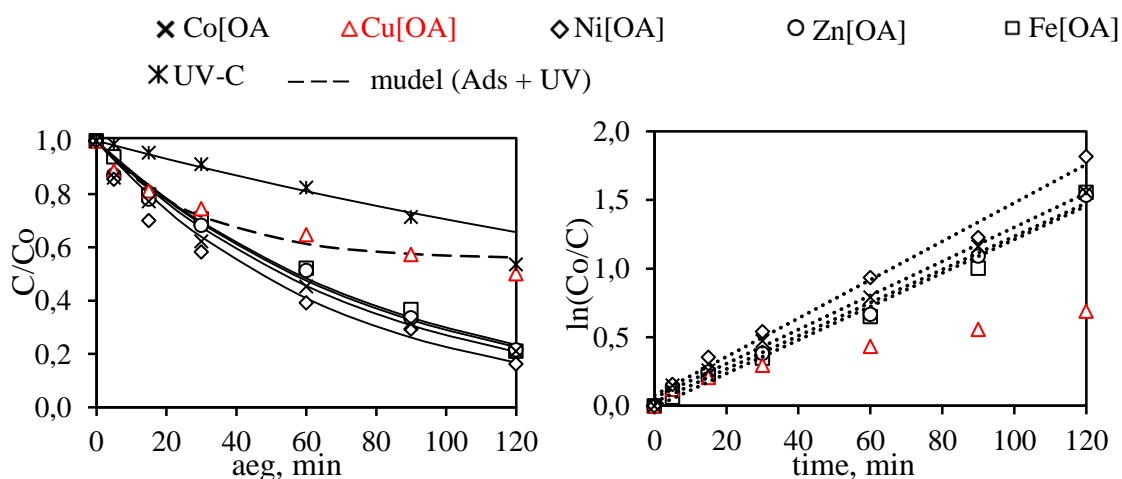
$$\begin{aligned} \ln[(k_{ads} + k_f) \cdot C - k_{ads}C_e] - \ln[(k_{ads} + k_f) \cdot C_0 - k_{ads}C_e] = \\ = -t(k_{ads} + k_t) \end{aligned} \quad (46)$$

$$\frac{(k_{ads}+k_f) \cdot C - k_{ads}C_e}{(k_{ads}+k_f) \cdot C_0 - k_{ads}C_e} = e^{-t(k_{ads}+k_f)} \quad (47)$$

Vedelfaasis oleva TMP kontsentratsiooni sõltuvus ajast t iseloomustab võrrand 48, mis võimaldas tõestada fotokatalüüsi toimumist reaktsioonisegus.

$$C = \frac{[(k_{ads}+k_f)C_0 - k_{ads}C_e] \cdot e^{-t(k_{ads}+k_f)}}{k_{ads}+k_f} + \frac{k_{ads}C_e}{k_{ads}+k_f} \quad (48)$$

Kasutades fotolüüsi kiiruskonstanti (k_f) ja keskmist adsorptsiooni kiiruskonstanti (k_{ads}) vastavalt $3,53 \cdot 10^{-3}$ ja $3,02 \cdot 10^{-2}$ 1/min (võetud tabelitest 5 ja 7) saadi kombineeritud adsorptsiooni ja fotolüüsi mudel (joonis 13).



Joonis 13. TMP fotolüütiline lagundamine ja heterogeenne fotokatalüütiline lagundamine MeOA-de juuresolekul ($[TMP]_0=10 \mu M$, $[MeOA]=10 \text{ mg/l}$)

Mudel oli vastavuses TMP kontsentratsiooni profiiliga CuOA puhul näidates oletatavat puudulikkust või tühist fotokatalüüsi mõju. Võib oletada, et antud fenomen on tingitud keelutsooni energiast (E_g), mis CuOA puhul on kõrgem kui 4 eV. Keelutsooni energia mõju pooljuhtmaterjalide omadustele on kirjeldanud Orellana-García *et al.* (2016), kes leidsid, et MeOA-d ja MeOX-d, mille puhul $E_g < 4$ eV, omavad kõik suuremal või vähesemal määral fotokatalüütilist mõju. Teised MeOA-d näitasid omakorda TMP lagundamise olulist kasvu, mis tõestab fotokatalüütilist mõju.

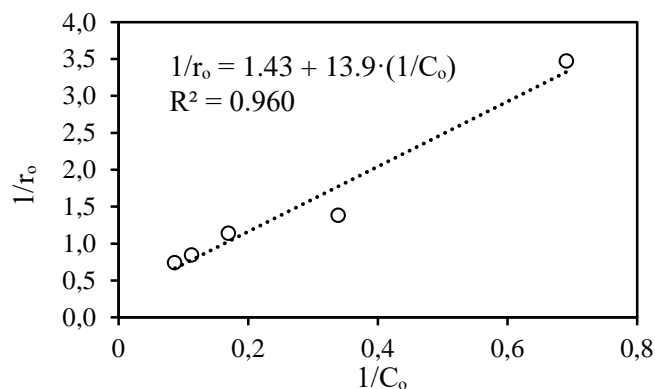
Langmuir-Hinshelwoodi kineetikat on edukalt kasutatud lagundamise hetkkiiruse ja orgaanilise saasteaine algkontsentratsiooni vahelise suhte määramiseks. Hetkkiirus r_0 (mg/(l·min)) funktsioonina TMP algkontsentratsioonist C_0 avaldub võrrandiga 49 (Kumar *et al.*, 2008):

$$r_0 = \frac{k_r K_e C_0}{1 + K_e C_0} \quad (49)$$

Võrrandi 49 lineariseerimisel saadi võrrand 50, mis võimaldas antud töös arvutada reaktsiooni limiteeriv kiiruskonstant maksimaalse täitumise juures (k_r) ja tasakaalukonstant saasteaine adsorptsiooniks katalüsaatori pinnale (K_e).

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_e C_0} \quad (50)$$

Saadud katsetulemuste sobitumine lineaarsesse sõltuvusse on välja toodud joonisel 14.



Joonis 14. Langmuir-Hinshelwoodi graafik $1/r_0=f(1/C_0)$ TMP fotokatalüütilisel lagundamisel NiOA-ga. r_0 ja C_0 on vastavalt hetkeline reaktsioonikiirus ja TMP algkontsentratsioon ($[NiOA]=10$ mg/l)

Vastavalt $1/r_0$ sõltuvusele $1/C_0$ -st joonisel 14 sobituvad katsetulemused lineaarsesse sõltuvusse tõestades Langmuir-Hinshelwoodi seost TMP lagundamise hetkkiirusega. k_r ja K_e väärtused saadi vastavalt 0,698 mg/l ja 0,103 l/mg.

KOKKUVÕTE

Viimase paari kümnendi jooksul on uueks keskkonnaprobleemiks välja kujunenud erinevates keskkonnaproovides esinevad toksilised mikrosaasteained, mille lagundamiseks on sageli ainsaks piisavalt tõhusaks töötlemise meetodiks süvaoksüdatsiooniprotsessid. Üha enam on hakatud uurima innovaatiliste fotoaktiivsete materjalide mõju orgaanilise saasteaine lagundamisele fotokatalüütilistes protsessides. Erilist huvi on hakatud tundma madala tihedusega ja suure eripinnaga siirdemetallidega dopeeritud aerogeelide (MeOA) vastu. Sellest tulenevalt oli käesoleva töö peamiseks eesmärgiks uurida keskkonnaproovides laialdaselt levinud ning bioloogilisele oksüdatsioonile resistentset antibiootikumi trimetoprim (TMP) fotokatalüütilist lagundamist kasutades orgaanilisi aerogeelide, millesse olid keemiliselt seotud erinevad siirdemetallid (Fe, Ni, Cu, Zn ja Co). Siiani on MeOA-de fotokatalüütilist mõju vähe uuritud, mistõttu pöörati erilist tähelepanu antud protsessi matemaatilisele kirjeldusele võttes arvesse materjali adsorptsiooni, fotolüüsi ja Langmuir-Hinshelwoodi fotokatalüüsi protsesse ja nende võimalikku koostoimet. Matemaatiline kirjeldus võimaldas tõestada MeOA-de fotokatalüütiliste omaduste olemasolu.

Käesoleva töö eksperimentaalse osa etapid ja saadud tulemustel põhinevad järeldused on järgmised:

- Antud töös leiti fotolüüsi eksperimentidest UV-A kiirguse tühine mõju TMP lagundamisele. Sellele andis kinnitust TMP neeldumisspekter, millelt oli näha valguse absorptsiooni puudumine lainepikkusel >315 nm. Seetõttu kasutati töötlemisprotsessis UV-C kiirgust, mille tõhusus TMP lagundamisel 120 min jooksul oli 50%. TMP vastuvõtlikkust UV-C fotolüütilisele lagunemisele võimaldas iseloomustada TMP kvantsaagise väärtus (1.9 mol/Einstein), mille põhjal võib teiste sarnaste saasteainetega (nt sulfametoksasool) võrreldes pidada TMP-d fotolüütilistele lagunemisprotsessidele vastupidavaks.
- Oma kõrge poorsuse ja suure eripinna tõttu on MeOA-d väga tõhusad adsorbendid. MeOA-de adsorptsiooni kineetika kirjeldamiseks kasutati Lagergreni mudelit. Saadud tulemuste põhjal kasvas MeOA-de adsorptsioonivõime vastavalt sisalduvale metallile järgmiselt: $\text{CuOA} < \text{FeOA} < \text{ZnOA} < \text{CoOA} < \text{NiOA}$.

- TMP adsorptsiooni tasakaalsed eksperimendid näitasid katseandmete sobitumist Langmuiri isotermi, mille põhjal võib järeldada, et MeOA-d sisaldavad suurema tõenäosusega homogeense adsorptsiooni aktiivtsentrid.
- Fotokatalüüsi iseloomustamiseks kasutatavad Langmuir-Hinshelwoodi ja pseudo-esimest järku võrrandid näitasid kõikidel MeOA-del, va CuOA puhul fotokatalüütiliste omaduste olemasolu. Saadud tulemuste põhjal kasvab MeOA-de tõhusus vastavalt sisalduvale metallile järgmiselt: FeOA < ZnOA < CoOA < NiOA. Suurima katalüüsiaktiivsusega oli NiOA, mille puhul saadud pseudo-esimest järku kiiruskonstandi väärtus oli võrreldes tavalise UV-C fotolüüsiga neli korda suurem.
- CuOA-ga tekkinud anomaalse TMP eemaldumise profiili seletamisel lähtuti hüpoteesist, mille kohaselt oli TMP kontsentratsiooni kahanemine põhjustatud paralleelsest adsorptsioonist ja UV-C fotolüüsist. Seejuures välistati fotokatalüütiline mõju. Püstitatud hüpoteesi tõestati fotolüüsi ja Lagergreni võrrandi omavahelisel kombineerimisel saadud matemaatilise mudeliga, mis oli CuOA puhul vastavuses TMP kontsentratsiooni kahanemise profiiliga. Teised MeOA-d näitasid CuOA-ga võrreldes TMP oluliselt tõhusamat lagundamist, mis tõestab nende fotokatalüütilist mõju.

Saadud tulemuste põhjal võib MeOA-sid pidada pikemas perspektiivis potentsiaalseteks süvaoksüdatsiooni protsessides kasutatavateks katalüütilisteks materjalideks, mille keemilised ja füüsikalised omadused lubaksid neid lisaks veepuhastustehnoloogiatele kasutada ka teistes keskkonnakaitse valdkondades.

ABSTRACT

Over the last few decades, the occurrence of toxic micropollutants in different environmental matrices has become a worldwide issue. Frequently, the only methods effective enough are advanced oxidation processes (AOPs). The recent studies on the degradation of organic pollutants in water have been ultimately focused on the application of novel photoactive materials in photocatalytic processes. Of particular interest are metal-doped aerogels (MeOAs) which demonstrate the properties favorable for photocatalytic activity, i.e. a large surface area and metal species deposited at high concentrations on the porous structure of aerogel. According to this, the present study was aimed to demonstrate the ability of highly porous organic aerogels doped with Fe, Ni, Cu, Zn and Co to catalyse the degradation of widespread antibiotic trimethoprim (TMP) by UV-C irradiation. TMP has recently been detected in wastewater and surface waters as it is known to be resistant to the biological oxidation. Therefore, the use of effective technology for its complete degradation from water matrix is of a high importance.

The TMP photolysis experiments indicated that UV-A irradiation had almost no effect on TMP degradation. Contrary to that, irradiation of TMP by UV-C light region resulted in 50% of TMP removal after 120 min of exposure. The calculated TMP quantum yield was 1.9 mol/Einstein. According to that, TMP is considered as resistant to photodegradation compared with other similar micropollutants, e.g. sulfamethoxazole.

The adsorption kinetics of MeOAs was described using Lagergren's first order equation. According to the type of MeOA the adsorption rate constant was found to increase in the order $\text{CuOA} < \text{FeOA} < \text{ZnOA} < \text{CoOA} < \text{NiOA}$.

The following equilibrium adsorption experiments indicated that the data of TMP adsorption at equilibrium state fit into Langmuir's isotherm model that indicates the surface homogeneity of the adsorbent.

The photocatalytic degradation of TMP using all studied photocatalysts except CuOA fit accurately to pseudo-first order kinetics. The efficacy of studied catalysts was found to increase in the order $\text{FeOA} < \text{ZnOA} < \text{CoOA} < \text{NiOA}$. NiOA resulted in more than a 4-

fold increase of a pseudo-first reaction rate constant comparing to that obtained by mere photolysis.

The probable explanation of the abnormal kinetic behaviour of CuOA mediated photocatalytic degradation of TMP comparing to other MeOAs could be based on the hypothesis that TMP concentration decrease was caused by parallel adsorption process and UV-C photolysis in the presence of insufficient photocatalysis if any. The hypothesis was verified with model based on the combined Lagergren's adsorption kinetics and pseudo-first order reaction rate kinetics for photolysis. The data obtained from the proposed model was consistent to TMP concentration profile in case of CuOA. As this model demonstrated substantially lower TMP removal comparing to that obtained in other aerogels confirming once again the prevalent role of photocatalysis provided by MeOAs.

The results obtained in this study highlighted the feasibility of novel materials in photocatalytic degradation of organic pollutants such as TMP. Thus, MeOAs may serve as a good alternative to existing photocatalytic materials in AOPs that could be used as effective photocatalysts in water treatment technologies and in other environmental protection fields as well.

VIIDATUD KIRJANDUSE LOETELU

- Aegerter, M. A., Leventis, N., Koebel, M. M. (2011). *Aerogels Handbook*. Springer.
- Ahmed, S. (2004). Photo electrochemical study of ferrioxalate actinometry at a glassy carbon electrode. – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161, 151–154.
- Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P. A. (2003) Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. – *Bioresource Technology*, 88, 143–152.
- Al-Muhtaseb, S. A., Ritter, J. A. (2003). Preparation and properties of resorcinolformaldehyde organic and carbon gels. – *Advanced Materials*, 15, 101–114.
- Asenjo, N. G., Santamaría, R., Blanco, C., Granda, M., Álvarez, P., Menéndez, R. (2013). Correct use of the Langmuir-Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. – *Carbon*, 55, 62–69.
- Aziz, K. H. H., Miessner, H., Mueller, S., Kalass, D., Moeller, D., Khorshid, I., Rashid, M. A. M. (2017). Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma. – *Chemical Engineering Journal*, 313, 1033–1041.
- Atkins, P., Jones, L. (2013). *Keemia alused. Teekond teadmiste juurde*. 4th ed. Tartu: Tartu Ülikooli kirjastus.
- Atkins, P., de Paulo, J. (2007). *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, 8th ed.
- Baeza, C., Knappe, D. R. U. (2011). Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes. – *Water Research*, 45, 4531–4543.
- Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P., Hargrave, K. R. (1951). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. – *Transaction of the Faraday Society*, 47, 591–616.
- Batt, A. L., Aga, D. S. (2005). Simultaneous analysis of multiple classes of antibiotics by ion trap LC/MS/MS for assessing surface water and groundwater contamination. – *Analytical Chemistry*, 77, 2940–2947.

Baumann, T. F., Fox, G. A., Satcher, J. H., Yoshizawa, N., Fu, R. W., Dresselhaus, M.S. (2002). Synthesis and characterization of copper-doped carbon aerogels. – *Langmuir*, 18, 7073–7076.

Borecka, M., Siedlewicz, G., Haliński, L. P., Sikora, K., Pazdro, K., Stepnowski, P., Białk-Bielińska, A. (2015). Contamination of the southern Baltic Sea waters by the residues of selected pharmaceuticals: Method development and field studies. *Marine Pollution Bulletin*, 94, 62–71.

Bolton, J. R., Stefan, M. I., Shaw, P-S., Lykke, K. R. (2011). Determination of the quantum yields of the potassium ferrioxalate and potassium iodide–iodate actinometers and a method for the calibration of radiometer detectors. – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222, 166–169.

Chung, H.-K., Kim, W.-H., Park, J., Cho, J., Jeong, T.-Y., Park, P.-K. (2015). Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. – *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 241–246.

Claessens, M., Vanhaecke, L., Wille, K., Janssen, C. R. (2013). Emerging contaminants in Belgian marine waters: Single toxicant and mixture risks of pharmaceuticals. – *Marine Pollution Bulletin*, 71, 41–50.

Dai, C-M., Zhou, X-F., Zhang, Y-L., Duan, Y-P., Qiang, Z-M., Zhang, T. C. (2012). Comparative study of the degradation of carbamazepine in water by advanced oxidation processes. – *Environmental Technology*, 33, 1101–1109.

Dalla Bona, M., Zounková, R., Merlanti, R., Blaha, L., De Liguoro, M. (2015). Effects of enrofloxacin, ciprofloxacin, and trimethoprim on two generations of *Daphnia magna*. – *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113, 152–158.

Demas, J. N., Bowman, W. D., Zalewski, E. F., Veiapoidi, R. A. (1981). Determination of the quantum yield of the ferrioxalate actinometer with electrically calibrated radiometers. – *The Journal of Physical Chemistry*, 85, 2766–2771.

Fent, K., Weston, A. A., Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. – *Aquatic Toxicology*, 76, 122–159.

Fenton, H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. – *Journal of Chemical Society, Transactions*, 65, 899–910.

Frank, S. N., Bard, A. J. (1977). Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at TiO₂ Powder. – *Journal of the American Chemical Society*, 99, 303–304.

- Freundlich, H. (1906). Adsorption in Solutions. – *Journal of Physical Chemistry*, 57, 384–410.
- Fujishima A., Honda K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. – *Nature*, 238, 37–38.
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. – *Surface Science Reports*, 63, 515–582.
- García-González, C. A., Camino-Rey, M. C., Alnaief, M., Zetzl, C., Smirnova, I. (2012). Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. – *Journal of Supercritical Fluids*, 66, 297–306.
- Giri, R. R., Ozaki, H., Ishida, T., Takanami, R., Taniguchi, S. (2007). Synergy of ozonation and photocatalysis to mineralize low concentration 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution. – *Chemosphere*, 66, 1610–1617.
- Glaze, W. H., Beltran, F., Tuhkanen, T., Kang, J. W. (1992). Chemical models of advanced oxidation processes. – *Water Pollution Research Journal of Canada*, 27, 23–42.
- Glaze, W. H., Kang, J-W, Chapin, D. H. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. – *Ozone Science and Engineering*, 9, 335–352.
- Gogate, P. R., Pandit, A. P. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. – *Advances in Environmental Research*, 8, 501–551.
- Goldstein, S., Rabani, J. (2008). The ferrioxalate and iodide–iodate actinometers in the UV region. – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193, 50–55.
- Gordon, A. J., Ford, R. A. (1972). *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*. A Wiley interscience publication.
- Göbel, A., McArdell, C.S., Suter, M. J.-F., Giger, W. (2004). Trace determination of macrolide and sulfonamide antimicrobials, a human sulfonamide metabolite, and trimethoprim in wastewater using liquid chromatography coupled to electrospray tandem spectrometry. – *Analytical Chemistry*, 76, 4756–4764.
- Haber, F., Weiss, J. (1934). The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts.
- Hatchard, C. G., Parker, C. A. (1956). A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. – *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 235, 518–536.

HELCOM. (2007). HELCOM Baltic Sea Action Plan. [<http://www.helcom.fi/>]. (9.03.2017).

Herrmann, J-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. – *Catalysis Today*, 53, 115–129.

Hijosa-Valsero, M., Molina, R., Schikora, H., Müller, M., Bayona, J. M.(2013). Removal of priority pollutants from water by means of dielectric barrier discharge atmospheric plasma. – *Journal of Hazardous Materials*, 262, 664–673.

IOA, International Ozone Association. Ozone and it's application [<http://www.ioa-ea3g.org/ozone-themes/ozone-and-its-application.html>]. (25.03.2017)

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.

Ji, Y., Xie, W., Fan, Y., Shi, Y., Kong, D., Lu, J. (2016). Degradation of trimethoprim by thermo-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics and transformation mechanisms. – *Chemical Engineering Journal*, 286, 16–24.

Johnson, A. C., Keller, V., Dumont, E., Sumpter, J. P. (2015). Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers. – *Science of The Total Environment*, 511, 747–755.

Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek M., Nawrocki J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. – *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 639–669.

Keller, V. D.J., Williams, R. J., Lofthouse, C., Johnson, A. C. (2014). Worldwide estimation of river concentrations of any chemical originating from sewage-treatment plants using dilution factors. – *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33, 447–452.

Keskkonnaministeerium. Veemajanduskavad 2015-2021. 2017. [<http://www.envir.ee/et/veemajanduskavad>]. (9.03.2017).

Khetan, S. K., Collins, T. J. (2007). Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. – *Chemical Reviews*, 107, 2319–2364.

Klavariotia, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. – *Environment International*, 35, 402–417.

- Knipe, A. C., Watts, W. E. (2004). *Organic Reaction Mechanisms 1999: An annual survey covering the literature dated December 1998 to November 1999*. John Wiley & Sons.
- Kot-Wasik, A., Dębska, J., Namieśnik, J. (2007). Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. – *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26, 557–568.
- Kreek, K., Kulp, M., Uibu, M., Mere, A., Koel, M. (2014). Preparation of Metal-Doped Carbon Aerogels From Oil Shale Processing By-products. – *Oil Shale*, 31, 185-194.
- Kumar, K. V., Porkodi, K., Rocha, F. (2008). Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. – *Catalysis Communications*, 9, 82–84.
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. – *Chemosphere*, 75, 417–434.
- Lagergren, S. (1989). About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. – *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1–39 .
- Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum. – *Journal of the American Chemical Society*, 38, 1361–1403.
- Lee, S.-Y., Park, S.-J. (2013). TiO₂ photocatalysts for water treatment applications, – *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1761–1769.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. – *Chemical Reviews*, 93, 671–698.
- Le-Minh, N., Khan, S. J., Drewes, J. E., Stuetz, R. M. (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. – *Water Research*, 44, 4295–4323.
- Li, B., Zhang, T., Xu, Z., Fang, H.H.P. (2009). Rapid analysis of 21 antibiotics of multiple classes in municipal wastewater using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. – *Analytica Chimica Acta*, 645, 64–72.
- Li, W., Wu, R., Duan, J., Saint, C. P., Mulcahy, D. (2017). Overlooked effects of organic solvents from sample preparation on reaction constants of micropollutants in UV-based advanced oxidation processes. – *Chemical Engineering Journal*, 313, 801–806.
- Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Robert, D. (2013). *Green Materials for Energy, Products and Depollution*. Springer.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal

during wastewater treatment. University of Wollongong Australia, Faculty of Engineering and Information Sciences.

Maleki, H. (2016). Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. – *Chemical Engineering Journal*, 300, 98–118.

Masschelein, W. J. (1992). *Unit Processes in Drinking Water Treatment*. New York: Marcel Dekker.

Merck, E. (1994). Iron. *The Testing of Water*, Merck, Darmstadt, 107–110.

Miller, J. M., Dunn, B. (1998). Morphology and electrochemistry of ruthenium/carbon aerogel nanostructures. – *Langmuir*, 15, 799–806.

Moreno-Castilla, C., Maldonado-Hódar, F. J. (2005). Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. – *Carbon*, 43, 455–465.

Moreno-Castilla, C., Maldonado-Hódar, F. J., Rivera-Utrilla, J., Rodriguez-Castello, E. (1999). Group 6 metal oxide-carbon aerogels. Their synthesis, characterization and catalytic activity in the skeletal isomerization of 1-butene. – *Applied Catalysis A: General*, 183, 345–356.

Mukherjee, P. S., Ray, A. K. (1999). Major Challenges in the Design of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. – *Chemical Engineering ja Technology*, 22, 253–260.

NetDoctor. Trimethoprim. 2013 [<http://www.netdoctor.co.uk/>]. (4.02.2017).

Ney, R. E. (1995). *Fate and Transport of Organic Chemicals in the Environment: A Practical Guide*. 2nd ed. New York: Government Institutes.

Nicodem, D. E., Aquilera, O. M. V. (1983). Standardization of the potassium ferrioxalate actinometer over the temperature range 5 – 80 °C. – *Journal of Photochemistry*, 21, 189–193.

NIH, National Institutes of Health. Trimethoprim. 2017. [<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>]. (11.03.2017)

NIOGMS, National Institute of General Medical Sciences. (2011). *Medicines By Design*. [<https://publications.nigms.nih.gov/medbydesign/chapter1.html>]. (14.03.2017).

Ogbru, O., Marks, J. W. (2016). Primsol (trimethoprim). MedicineNet. [<http://www.medicinenet.com>]. (4.02.2017).

Oram, B. Water Research Centre. Ozonation in Water Treatment. [<http://www.water-research.net/index.php/ozonation>]. (27.03.2017)

- Orellana-García, F., Álvarez, M. A., López-Ramón, M. V., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Fontecha-Cámara, M. A. (2016). Photoactivity of organic xerogels and aerogels in the photodegradation of herbicides from waters. – *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 94–102.
- Oturan, M. A., Oturan, N., Edelahia, M. C., Podvoricac, F. I., El Kacemi, K. (2011). Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. – *Chemical Engineering Journal*, 171, 127–135.
- Pekala, R. W. (1989). Low density, resorcinol-formaldehyde aerogels. – *US Patent 4,873,218*.
- Pekala, R. W., Alviso, C. T., Kong, F. M., Hulsey, S. S. (1992). Aerogels derived from multifunctional organic monomers. – *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145, 90–98.
- Pignatello, J. J., Huang, L. Q. (1993). Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contaminants in 2,4,5-T by photoassisted iron-catalyzed hydrogen peroxide. – *Water Research*, 27, 1731–1736.
- Quiroz, M. A., Bandala, E. R., Martínez-Huitle, C. A. (2011). Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media, Pesticides – Formulations, Effects, Fate. Intech.
- Ravimiamet. Ravimistatistika. 2016. [<http://ravimiamet.ee/ravimistatistika>]. (23.03.2017).
- Ray, A. K., Cornelis, A. A., Beenackers, M. (1997). A photocatalytic reactor for water purification and use thereof.
- Richards, W. T., Loomis, A. L. (1972). The Chemical Effects of high frequency sound waves: A Preliminary Survey. – *Journal of The American Chemical Society*, 49, 3086–3100.
- Siedlewicz, G., Borecka, M., Białk-Bielińska, A., Sikora, K., Stepnowski, P., Pazdro, K. (2016). Determination of antibiotic residues in southern Baltic Sea sediments using tandem solid-phase extraction and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. – *Oceanologia*, 58, 221–234.
- Stalder, T., Barraud, O., Casellas, M., Dagot, C., Ploy, M-C. (2012). Integron involvement in environmental Spread of antibiotic resistance. – *Frontiers in Microbiology*.
- Strehlenert, R. W. (Sept. 1911) Swed. Patent 34 941.

Suarez, S., Lema, J. M., Omil, F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. – *Water Research*, 44, 3214–3224.

Summerfelt, S. T. (2003). Ozonation and UV irradiation - an introduction and examples of current applications. – *Aquacultural Engineering*, 28, 21–36.

Zhang Y., Wang A., Tian X., Wen Z., Lv H., Li D., Li J. (2016). Efficient mineralization of the antibiotic trimethoprim by solar assisted photoelectro-Fenton process driven by a photovoltaic cell. – *Journal of Hazardous Materials*, 318, 319–328.

Tünay, O., Kabdasli, I., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hanci, T. (2010). Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters. London: IWA Publishing.

Van Boeckel, T. P., Gandra, S., Ashok, A., Caudron, Q., Grenfell, B. T., A Levin, S., Laxminarayan, R. (2014). Global antibiotic consumption 2000 to 2010: an analysis of national pharmaceutical sales data. – *The Lancet Infectious Diseases*, 14, 742–750.

Vardanyan, R., Hruby, V. (2006). *Synthesis of Essential Drugs*. 1st ed. Elsevier.

Verlicchi, P., Aukidya, M. A., Zambelloa, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – A review. - *Science of The Total Environment*, 429, 123–155.

Wise, R. (2002). Antimicrobial resistance: priorities for action. – *The Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 49, 585–586.

WOC, World of Chemicals. Trimethoprim. [<http://www.worldofchemicals.com>]. (2.03.2017).

Wols, B. A., Hofman-Caris, C. H. M. (2012). Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation process in water. – *Water Research*, 46, 2815–2827.

Yang, L-H., Ying, G-G., Su, H-C., Stauber, J. L., Adams, M. S., Binet, M. T. (2008). Growth Inhibiting Effects of Twelve Antibacterial Agents and Their Mixtures on the Freshwater Microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*. – *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 1201–1208.