

2013•2014  
FACULTEIT INDUSTRIËLE INGENIEURSWETENSCHAPPEN  
*master in de industriële wetenschappen: chemie*

## Masterproef

Verwijdering van pollutanten uit afvalwater met behulp van actieve kool  
gecoat met TiO<sub>2</sub> en met perMOX

Promotor :  
dr. ir. Kristel SNIEGOWSKI

Copromotor :  
Prof. dr. ir. Leen BRAEKEN

Promotor :  
Prof. Dr. JAN YPERMAN  
dr. INGE VELGHE  
dr. ROBERT CARLEER

Stefanie Nys

*Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: chemie*

Gezamenlijke opleiding Universiteit Hasselt en KU Leuven

2013•2014  
Faculteit Industriële  
ingenieurswetenschappen  
*master in de industriële wetenschappen: chemie*

## Masterproef

Verwijdering van pollutanten uit afvalwater met behulp  
van actieve kool gecoat met  $\text{TiO}_2$   
en met perMOX

Promotor :  
dr. ir. Kristel SNIÉGOWSKI

Copromotor :  
Prof. dr. ir. Leen BRAEKEN

Promotor :  
Prof. Dr. JAN YPERMAN  
dr. INGE VELGHE  
dr. ROBERT CARLEER

Stefanie Nys

*Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen: chemie*

## Woord vooraf

Om te beginnen wil ik graag mijn begeleider, Jan Yperman, en promotor, Kristel Sniegowski, bedanken om bij de start van mijn stage mij toch een zo interessant mogelijk onderwerp aan te reiken. Ik wil hen bedanken voor de goede ondersteuning en de ideeën die zij hebben aangehaald om een logische opbouw in mijn thesis te verkrijgen.

Vervolgens wil ik mijn begeleiding in het labo, Inge Velghe, bedanken om mij elke dag bij te staan met de bekomen resultaten te interpreteren en de experimenten bij te sturen. Ook wil ik haar bedanken voor de tijd die ze heeft vrij gemaakt op zo korte tijd om mij te begeleiden, voor het geduld met mij en het mee helpen zoeken naar verklaringen voor de bekomen resultaten.

Als derde wil ik het bedrijf Biorem Engineering bedanken, met in het bijzonder Jan Dick, om op al mijn verzoeken te reageren. Maar vooral om het product perMOX en de gecoate AC met perMOX te voorzien om proeven op uit te voeren. Zonder dit product had ik geen vergelijkende studie kunnen uitvoeren en had ik vermoedelijk een heel ander onderwerp gekregen.

Als vierde wil ik alle medewerkers van de onderzoeksgroep TANC bedanken om mij zo goed op te vangen in hun kantoor en voor al de hulp in het labo. Als ik iets niet vond of een specifiek product nodig had stonden zij altijd klaar om mij verder te helpen en mee te helpen zoeken. Ook bedankt aan Sara, Jens en Kenny voor de leuke sfeer in het labo en al de hulp die ik van jullie heb gekregen. Het heeft zeker gezorgd voor de nodige motivatie elke dag opnieuw. Van de groep TANC wil ik in het bijzonder Martine bedanken voor het opnemen van de FT-IR spectra en Robert voor het regelen van de XRD en EDX spectra bij de onderzoeksgroep IMOMAF.

Als laatste, maar zeker niet minder belangrijk, wil ik al mijn vrienden en familie bedanken voor al de steun die zij mij boden. Voornamelijk mijn zus Annelien, Nordin, Cathy en Bart wil ik bedanken om er altijd voor mij te zijn als ik het even niet meer zag zitten. Zonder jullie was dit nooit gelukt.

Bedankt iedereen om me mijn droom te helpen verwezenlijken.



# Inhoudsopgave

<b>Woord vooraf</b>	<b>1</b>
<b>Inhoudsopgave</b>	<b>3</b>
<b>Lijst van tabellen</b>	<b>5</b>
<b>Lijst van figuren</b>	<b>7</b>
<b>Verklarende woordenlijst</b>	<b>9</b>
<b>Abstract</b>	<b>11</b>
<b>Abstract in English</b>	<b>13</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>15</b>
1.1 Probleemstelling	15
1.2 Onderzoeksvraag	16
1.3 Doelstellingen	17
<b>2 Literatuurstudie</b>	<b>19</b>
2.1 Actieve kool	19
2.1.1 Structuur	19
2.1.2 Adsorptie	22
2.1.3 Voor- en nadelen	23
2.2 Gekatalyseerde chemische oxidatie	23
2.2.1 Titaniumdioxide	23
2.2.2 PerMOX en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	27
2.3 AC coaten met katalysator	27
2.3.1 Coaten van AC	28
2.3.2 Chemische regeneratie van AC	29
2.4 Methyleenblauw	30
2.4.1 Problematiek	30
2.4.2 Chemische eigenschappen	30
2.4.3 de afbraakproducten van MB	31
<b>3 Materiaal en methode</b>	<b>33</b>
3.1 Gebruikte materialen	33
3.2 Coating op AC	33
3.3 Kwaliteitscontrole van AC/TiO <sub>2</sub> en TiO <sub>2</sub>	34
3.4 Kinetica experimenten	36
3.4.1 Kinetica experimenten m.b.v. AC <sub>g</sub> en TiO <sub>2</sub>	37

3.4.2 Kinetica experimenten m.b.v. AC <sub>g</sub> en AC/TiO <sub>2 g10</sub>	40
3.4.3 Kinetica experimenten m.b.v. AC <sub>p</sub> en AC/TiO <sub>2 p20</sub> en AC/TiO <sub>2 p40</sub>	40
3.4.4 Kinetica experimenten m.b.v. perMOX <sub>p</sub>	41
3.4.5 Kinetica experimenten m.b.v. AC/perMOX <sub>g</sub>	42
<b>3.5 Performantieproeven</b>	<b>42</b>
<b>4 Resultaten en discussie</b>	<b>45</b>
<b>4.1 Karakterisatie van AC/TiO<sub>2</sub></b>	<b>45</b>
4.1.1 Asrestbepaling van AC en AC/TiO <sub>2</sub>	45
4.1.2 FT-IR analyse van AC, TiO <sub>2</sub> en AC/TiO <sub>2</sub>	46
4.1.3 XRD analyse van TiO <sub>2</sub> en AC/TiO <sub>2</sub>	48
4.1.4 EDX analyse van TiO <sub>2</sub> en AC/TiO <sub>2</sub>	50
<b>4.2. Kinetica experimenten</b>	<b>53</b>
4.2.1 Kinetica experimenten m.b.v. AC <sub>g</sub> en TiO <sub>2</sub>	53
4.2.2 Kinetica experimenten m.b.v. AC/TiO <sub>2 g10</sub>	56
4.2.3 Kinetica experimenten m.b.v. AC <sub>p</sub> en AC/TiO <sub>2 p20</sub> en AC/TiO <sub>2 p40</sub>	58
4.2.4 Kinetica experimenten m.b.v. perMOX <sub>p</sub>	61
4.2.5 Kinetica experimenten m.b.v. AC/perMOX <sub>g</sub>	63
<b>4.3 Performantieproeven</b>	<b>67</b>
<b>5 Besluit</b>	<b>69</b>
<b>Literatuurlijst</b>	<b>71</b>
<b>Bijlage</b>	<b>77</b>
Procedure om TiO <sub>2</sub> of AC/TiO <sub>2</sub> te maken	77

## Lijst van tabellen

<i>Tabel 1: verschillende types van actieve kool en hun toepassing</i>	21
<i>Tabel 2: hoeveelheden gebruikt in de sol-gelprocedure voor het vervaardigen van <math>TiO_2</math> en AC/<math>TiO_2</math></i>	34
<i>Tabel 3: asrestbepaling van AC met en zonder katalysator</i>	45
<i>Tabel 4: hoeveelheden gebruikt in de sol-gelprocedure voor het vervaardigen van <math>TiO_2</math> en AC/<math>TiO_2</math></i>	77





## Lijst van figuren

<i>Figuur 1: actieve kool onder een elektronenmicroscop [16]</i>	20
<i>Figuur 2: eenvoudige voorstelling van grafiet [16]</i>	20
<i>Figuur 3: de verschillende soorten poriën in actieve kool [18]</i>	20
<i>Figuur 4: ruimtelijke structuur van titaniumdioxide (links: anataas; rechts: rutiel) [24]</i>	24
<i>Figuur 5: Schematische voorstelling van de fotokatalytische activiteit van <math>TiO_2</math> met UV [26]</i>	25
<i>Figuur 6: structuurformule van methyleenblauw [40]</i>	31
<i>Figuur 7: De afbraakproducten van MB verkregen in het degradatieproces met <math>TiO_2</math> [9]</i>	32
<i>Figuur 8: pyrolyse reactor gebruikt voor de calcinatie van AC/<math>TiO_2</math></i>	34
<i>Figuur 9: overzicht van de uitgevoerde kwaliteitscontroles op de verschillende producten</i>	35
<i>Figuur 10: roeropstelling voor kinetica experimenten onder UV</i>	37
<i>Figuur 11: UV-opstelling met 1 UV-lamp gebruikt voor de experimenten onder UV</i>	38
<i>Figuur 12: grote UV-opstelling gebruikt bij de experimenten onder UV (zijaanzicht)</i>	39
<i>Figuur 13: grote UV-opstelling gebruikt bij de experimenten onder UV (bovenaanzicht)</i>	39
<i>Figuur 14: schudbak, gebruikt voor de experimenten met AC/perMOX en perMOX (buitenaanzicht)</i>	41
<i>Figuur 15: schudbak, gebruikt voor de experimenten met AC/perMOX en perMOX (binnenaanzicht)</i>	41
<i>Figuur 16: FT-IR-spectra van <math>AC_g</math> (rood), <math>AC/TiO_{2\ g10}</math> (zwart), <math>TiO_2</math> (blauw) (KBr)</i>	47
<i>Figuur 17: FT-IR-spectra van <math>AC_p</math> (zwart), <math>AC/TiO_{2\ p10}</math> (blauw), <math>AC/TiO_{2\ p20}</math> (rood) en <math>AC/TiO_{2\ p40}</math> (groen) (KBr)</i>	48
<i>Figuur 18: XRD-spectra opgenomen van <math>TiO_2</math> (blauw), <math>AC/TiO_{2\ p20}</math> (rood) en <math>AC/TiO_{2\ p40}</math> (zwart)</i>	49
<i>Figuur 19: EDX van <math>TiO_2</math> (500X)</i>	50
<i>Figuur 20: EDX van <math>TiO_2</math> (10000X)</i>	50
<i>Figuur 21: EDX van <math>AC/TiO_{2\ p20}</math> (500X)</i>	51
<i>Figuur 22: EDX van <math>AC/TiO_{2\ p20}</math> (10000X)</i>	51
<i>Figuur 23: EDX van <math>AC/TiO_{2\ p40}</math> (500X)</i>	52
<i>Figuur 24: EDX van <math>AC/TiO_{2\ p40}</math> (10000X)</i>	52
<i>Figuur 25: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van <math>AC_g</math> in donker en UV-licht (procentueel). Per meetpunt zijn twee proeven uitgevoerd. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de proeven met de spreiding weergegeven in de verticale balk.</i>	54
<i>Figuur 26: Hoeveelheid MB verwijderd per g <math>AC_g</math> tijdens de kinetica experimenten in donker en UV-licht. Per meetpunt zijn twee proeven uitgevoerd. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de proeven met de spreiding weergegeven in de verticale balk.</i>	54
<i>Figuur 27: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van <math>TiO_2</math> in donker en UV-licht (procentueel). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.</i>	56
<i>Figuur 28: Hoeveelheid MB verwijderd per g <math>TiO_2</math> tijdens de kinetica experimenten in donker en UV-licht. Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.</i>	56
<i>Figuur 29: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van <math>AC_g</math> en <math>AC/TiO_{2\ g10}</math> in donker en UV-licht (procentueel). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.</i>	57
<i>Figuur 30: Hoeveelheid MB verwijderd per g AC of <math>AC/TiO_{2\ g10}</math> tijdens de kinetica experimenten in donker en UV-licht. Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.</i>	58
<i>Figuur 31: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van <math>AC_p</math>, <math>AC/TiO_{2\ p20}</math> en <math>AC/TiO_{2\ p40}</math> onder UV-licht (procentueel). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.</i>	60
<i>Figuur 32: Hoeveelheid MB verwijderd per g <math>AC_p</math> of <math>AC/TiO_{2\ p20}</math> of <math>AC/TiO_{2\ p40}</math> tijdens de kinetica experimenten onder UV-licht. Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.</i>	60

- Figuur 33: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van 50 mg perMOX<sub>p</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (6754 ppm en 26480 ppm) (procentueel) (C<sub>0</sub> = 25 ppm MB). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.* \_\_\_\_\_ 62
- Figuur 34: Hoeveelheid MB verwijderd per g AC of perMOX<sub>p</sub> tijdens de kinetica experimenten van 50 mg perMOX<sub>p</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (6754 ppm en 26480 ppm) (C<sub>0</sub> = 25 ppm MB). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.* \_\_\_\_\_ 62
- Figuur 35: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van 50 mg AC<sub>g</sub> en 50 mg AC/perMOX<sub>g</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (6754 ppm en 26480 ppm) (procentueel) (C<sub>0</sub> = 25 ppm MB). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.* \_\_\_\_\_ 63
- Figuur 36: Hoeveelheid MB verwijderd per g AC<sub>g</sub> of AC/perMOX<sub>g</sub> tijdens de kinetica experimenten van 50 mg AC<sub>g</sub> en 50 mg AC/perMOX<sub>g</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (6754 ppm en 26480 ppm) (C<sub>0</sub> = 25 ppm MB). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.* \_\_\_\_\_ 64
- Figuur 37: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van 200 mg AC<sub>g</sub> en 200 mg AC/perMOX<sub>g</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (26480 ppm) (procentueel) (C<sub>0</sub> = 25 ppm MB). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.* \_\_\_\_\_ 65
- Figuur 38: Hoeveelheid MB verwijderd per g AC<sub>g</sub> of AC/perMOX<sub>g</sub> tijdens de kinetica experimenten van 200 mg AC<sub>g</sub> en 200 mg AC/perMOX<sub>g</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (26480 ppm) (C<sub>0</sub> = 25 ppm MB). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.* \_\_\_\_\_ 66
- Figuur 39: Performantieproeven [1: AC<sub>p</sub> (2h); 2: TiO<sub>2</sub> (2h); 3: AC/TiO<sub>2 p20</sub> (1,5h); 4: AC/TiO<sub>2 p40</sub> (1,5h)]* \_\_\_\_\_ 68

## Verklarende woordenlijst

AC <sub>g</sub> :	actieve kool, granulaten
AC <sub>p</sub> :	actieve kool, poedervormig
AC/perMOX :	actieve kool gecoat met perMOX
AC/TiO <sub>2 g x</sub> :	actieve kool gecoat met x gew% titaniumdioxide, granulaten
AC/TiO <sub>2 p x</sub> :	actieve kool gecoat met x gew% titaniumdioxide, poedervormig
C <sub>0</sub> :	beginconcentratie
C <sub>x</sub> :	eindconcentratie
DGV:	deeltjesgrootteverdeling
Dopering:	een vreemd element of onzuiverheid in een zuiver materiaal inbrengen
MB :	methyleenblauw
Octaëder :	regelmatig achthoek of tetragonale bipiramide.
Valoriseren :	het weer bruikbaar of waardevol maken van iets



## Abstract

Om pollutanten te verwijderen uit water worden materialen zoals actieve kool (AC) gebruikt. Echter, AC en de verschillende regeneratiemethoden zijn duur. Een alternatief zou zijn om AC te coaten met een katalysator om het pollutant via chemische degradatie te verwijderen.

Een veel bestudeerd, maar duur voorbeeld hiervan, is het gebruik van AC gecoat met de fotokatalysator titaniumdioxide (AC/TiO<sub>2</sub>). Goedkopere katalysatoren, zoals perMOX, worden daarom onderzocht als alternatief voor TiO<sub>2</sub>. In combinatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zorgt perMOX voor de vorming van radicalen die de pollutanten zullen afbreken. In deze studie worden adsorptie-experimenten uitgevoerd, met als targetpolluent methyleenblauw (MB), om de verwijderingsefficiëntie van zuiver TiO<sub>2</sub> te vergelijken met zuiver perMOX, en om na te gaan of het coaten van AC met TiO<sub>2</sub> of perMOX zorg voor zowel adsorptie als degradatie van MB en hierdoor de performantie van de AC verhoogt.

De zelfbereide zuivere TiO<sub>2</sub> en de verkregen perMOX zijn in staat om radicalen te vormen die MB afbreken. TiO<sub>2</sub> verwijdert 58% MB, terwijl perMOX maar 44% MB verwijdert, en dus minder efficiënt blijkt te zijn dan TiO<sub>2</sub>. Indien deze katalysatoren gecoat worden op AC, is er een lagere (met AC/TiO<sub>2</sub>) of vergelijkbare (met AC/perMOX) verwijdering van MB t.o.v. zuiver AC en neemt de performantie van AC/TiO<sub>2</sub> af. Een mogelijke oorzaak van de verminderde prestatie van AC is het dichtslibben van de poriën door de coatinglaag. Verder onderzoek naar een betere coating die de adsorptiecapaciteit van AC niet beïnvloed is vereist.



## Abstract in English

In order to remove pollutants from water, materials such as activated carbon (AC) can be used. However, AC and the various regeneration methods are expensive. An alternative would be to coat a catalyst on AC to remove the pollutant through chemical degradation.

A well studied but expensive example of this, is the use of AC coated with the photocatalyst titanium dioxide (AC/TiO<sub>2</sub>). Cheaper catalysts, such as perMOX are therefore investigated as an alternative to TiO<sub>2</sub>. In combination with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, perMOX provides for the formation of radicals which will break down the pollutants. In this study, adsorption experiments were carried out with the target pollutant methylene blue (MB). This in order to compare the removal efficiency of pure TiO<sub>2</sub> with pure perMOX, and to determine whether the coating of AC with TiO<sub>2</sub> or perMOX care for both adsorption and degradation of MB and increases the performance of the AC.

The self-prepared pure TiO<sub>2</sub> and the perMOX are able to form radicals to break down MB. TiO<sub>2</sub> removes 58% MB, while perMOX removes 44% MB, and thus appears to be less efficient than TiO<sub>2</sub>. If these catalysts are coated on AC, there is a lower (with AC/TiO<sub>2</sub>) or similar (with AC/perMOX) removal of the MB in relation to pure AC and the performance of AC/TiO<sub>2</sub> decreases. A possible cause of the reduced performance of AC is the clogging of the pores due to the coating layer. Further research is needed to improve the coating which does not affect the adsorption capacity of AC.





# 1 Inleiding

## 1.1 Probleemstelling

Soms bevat afvalwater onzuiverheden die worden afgebroken na lozing in beken of kanalen. Maar afvalwater uit de procesindustrie is niet altijd zuiver genoeg om rechtstreeks in de waterlopen te lozen zoals huishoudelijk afvalwater. Polluenten of onzuiverheden kunnen toxisch worden vanaf een bepaalde concentratie en dienen verwijderd te worden om ethische, milieutechnische en gezondheidsredenen. Daarom worden er op dergelijk afvalwater andere zuiveringstechnieken dan een standaard fysische en biologische zuiveringsprocedure toegepast. Voorbeelden van alternatieve zuiveringstechnieken zijn bezinking, coagulatie, flotatie, *air stripping*, verdamping, kristallisatie, adsorptie, extractie, *advanced oxidation processes* (AOP's) en nog vele andere technieken. De techniek die nodig is hangt af van de onzuiverheid die verwijderd moet worden. Een veel gebruikte methode om het afvalwater te zuiveren is met behulp van actieve kool. De ongewenste polluenten adsorberen aan de actieve kool waarna deze wordt verwijderd uit de oplossing. [1], [2]

Actieve kool geraakt echter na enige tijd verzadigd. In het verleden was verzadigde actieve kool een afvalproduct dat werd gevaloriseerd als brandstof door de cementindustrie. Tegenwoordig ondergaat actieve kool een regeneratie en wordt het hergebruikt omdat dit ecologisch en economisch verkieslijk is. [3] [4] Het doel van regeneratie is het desorberen of afbreken/degraderen van opgenomen polluenten met behoud van de originele poreuze structuur en hoeveelheid en een zo min mogelijke beschadiging van de andere eigenschappen van de actieve kool. Regeneratie kan op verschillende manieren gebeuren zoals thermisch, chemisch of met een solvent. [1]

De verschillende manieren om actieve kool te regenereren zijn echter kostelijk door de benodigde hoge temperatuur of door het gebruik van specifieke reagentia of solventen. Daarom wordt er gezocht naar mogelijke alternatieven. Een goede manier om regeneratie uit te stellen of te vermijden is het gebruik van chemische oxidatie. Door middel van chemische oxidatie worden de polluenten op de actieve kool onmiddellijk gedegradeerd waardoor de poriën van de actieve kool vrij blijven om nieuwe polluenten te adsorberen en te degraderen. Een product dat bijvoorbeeld bij chemische oxidatie wordt gebruikt is titaniumdioxide ( $\text{TiO}_2$ ) in combinatie met UV-licht. Bij het gebruik van gecoatte actieve kool wordt een combinatie gemaakt van adsorptie en *advanced oxidation processes* (AOP's). Actieve kool gecoat met  $\text{TiO}_2$  (AC/ $\text{TiO}_2$ ) in combinatie met UV-licht wordt vaak gebruikt om kleurstoffen uit water te verwijderen. [5], [6], [7], [8], [9] Maar een installatie aanpassen voor het gebruik

van UV-licht en de kostprijs van  $\text{TiO}_2$  zorgen ervoor dat dit proces duur wordt. Daarom wordt voor deze specifieke katalysator (AC/ $\text{TiO}_2$ ) ook weer naar goedkopere alternatieven gezocht. Een mogelijk alternatief is een actieve kool gecoat met de nieuwe katalysator, perMOX afkomstig van Biorem Engineering.

Biorem Engineering (gelegen te Zwijnaarde) is de onderzoeksafdeling van de Biorem Groep en staat in voor alle nieuwe ontwikkelingen binnen de firma. Binnen het kader van een gekatalyseerde oxidatieve afbraak werd perMOX ontwikkeld. PerMOX heeft de specifieke eigenschap om waterstofperoxide katalytisch om te zetten naar reactieve zuurstofradicalen bij verschillende pH's, welke persistente polluenten in de bodem en het grondwater afbreken. Door de PerMOX katalysator te coaten op een drager van actieve kool, wordt getracht om de regeneratie ervan on site te kunnen laten plaatsvinden. Dit zou de levensduur van een AC/perMOX reactor drastisch kunnen verlengen.

## 1.2 Onderzoeksvraag

Er wordt voortdurend gezocht naar nieuwe, goedkopere, snellere en betere methoden om actieve kool te maken en te regenereren. In de onderzoeksgroep Toegepaste en Analytische Chemie (TANC) in UHasselt, waar de masterthesis doorgaat, zijn onder meer onderzoeken lopende om van verschillende afvalproducten, zoals koolzaadperskoek en framboospittenkoek, actieve kool te maken met goede adsorptie-eigenschappen via pyrolyse en activering. Zo wordt het productieproces van actieve kool goedkoper omdat het dure beginproduct, zoals steenkool, niet meer nodig is. [10] Tijdens de thesis wordt op actieve kool een coating gelegd van  $\text{TiO}_2$  om op deze manier regeneratie uit te stellen. Het is een vervolgstap op het onderzoek bij TANC.

Ook het bedrijf Biorem Engineering is bezig met het zoeken naar alternatieve methoden om bodem en water te zuiveren op een ecologische en duurzame manier. Hun doel is om unieke en innovatieve oplossingen te bieden om het milieu te herstellen. Ze werken nauw samen met verschillende bedrijven om hen te helpen vervuiling efficiënt te behandelen. In dit kader heeft Biorem actieve kool gecoat met een nieuwe katalysator, een metaaloxide genaamd perMOX. Deze katalysator werkt in combinatie met waterstofperoxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en heeft als doel onzuiverheden te verwijderen uit water en bodem. Het is de bedoeling tijdens de masterthesis na te gaan of deze katalysator een goed alternatief zou zijn voor de veel geteste AC/ $\text{TiO}_2$ . Hiervoor worden kinetica experimenten en performantieproeven op het pollutant methyleenblauw (MB) uitgevoerd om de verwijdering ervan uit artificieel afvalwater

na te gaan. Deze methodes zijn terug te vinden in deze thesis onder sectie 3. De gebruikte actieve kool is voor de twee katalysatoren dezelfde, namelijk organosorb 10.

### 1.3 Doelstellingen

Concreet omvat de hoofddoelstelling van deze masterthesis het evalueren van de verwijdering van MB uit artificieel afvalwater met behulp van AC/perMOX<sub>g</sub> ten opzichte van AC/TiO<sub>2</sub> g<sub>10</sub>.

Een eerste doelstelling is om de actieve kool te coaten met TiO<sub>2</sub> volgens de sol-gelmethode. Om na te gaan of de coating succesvol is, wordt een structuurkarakterisatie uitgevoerd en wordt de werking van de eigen gemaakte AC/TiO<sub>2</sub> vergeleken met AC/TiO<sub>2</sub> uit de literatuur. Hiervoor worden kinetica experimenten uitgevoerd met artificieel afvalwater vervuild met MB.

In een tweede doelstelling wordt het synergetisch effect van AC in combinatie met TiO<sub>2</sub> nagegaan op de verwijderingsefficiëntie van MB uit het afvalwater. Deze proeven zullen gebeuren in het donker en onder UV-licht om de invloed ervan na te gaan op de degradatie van MB onder verschillende omstandigheden. Deze resultaten worden eveneens vergeleken met resultaten uit de literatuur.

Als derde doelstelling worden AC/TiO<sub>2</sub> en AC/perMOX met elkaar vergeleken, meer bepaald hun efficiëntie om MB uit afvalwater te verwijderen. De proeven met AC/TiO<sub>2</sub> gebeuren in combinatie met UV-licht en de proeven met AC/perMOX gebeuren in combinatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Als laatste doelstelling wordt nagegaan of MB effectief wordt afgebroken en niet alleen wordt geadsorbeerd op de gecoate actieve kool. Om de effectiviteit van de degradatie van AC/TiO<sub>2</sub> en AC/perMOX na te gaan worden er performantietesten uitgevoerd. Dit houdt in dat een bepaalde hoeveelheid AC/katalysator verschillende cycli met telkens een nieuwe MB-oplossing zal doorlopen om na te gaan hoeveel MB er in elke cyclus wordt verwijderd.



## 2 Literatuurstudie

In deze thesis wordt de nadruk gelegd op het onderzoek naar gecoate actieve kool. Meer bepaald het zoeken naar alternatieven voor de regeneratie van actieve kool (AC) en de werking van de gecoate AC in afvalwater om ongewenste polluenten te verwijderen. In dit hoofdstuk wordt meer uitleg gegeven over de actieve kool en de katalysatoren qua structuur, werking, toepassingen en voor- en nadelen. Anderzijds wordt er besproken wat er al bekend is in de literatuur over het wetenschappelijk onderzoek rond gecoate actieve kool, onder andere het effect op de sorptie van polluenten, de degradatie van polluenten en de herbruikbaarheid van gecoate AC.

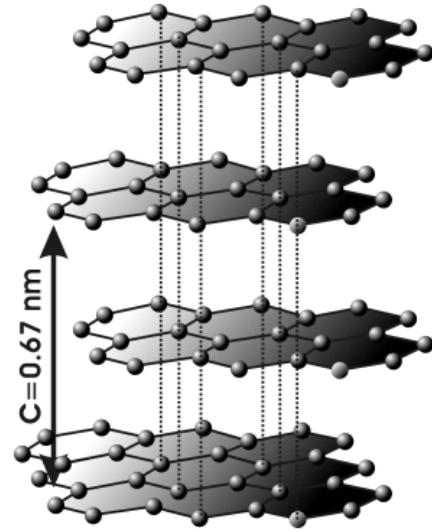
### 2.1 Actieve kool

#### 2.1.1 Structuur

De basisstructuur van AC is vergelijkbaar met deze van zuiver grafiet zoals te zien is in Figuur 1 en Figuur 2. Het verschil tussen actieve kool en grafiet is de hoeveelheid fijn verdeelde poriën die zorgen voor een groot intern oppervlak. Om AC te maken kunnen verschillende grondstoffen worden gebruikt. In theorie kan elke materiaal met een hoog koolstofgehalte gebruikt worden. Als standaardpraktijk worden materialen zoals steenkool, hout en kokosnootschalen gebruikt. Ook voor heel wat andere materialen zoals biomassa en afvalstromen afkomstig van de landbouw en de industrie zijn bruikbaarheid als basisgrondstof onderzocht. Onder andere in UHasselt is onderzoek gebeurd naar het gebruik van koolzaadperskoek en framboospittenkoek als basisproduct om actieve kool te maken. [10] Indien afvalstromen bruikbaar zijn voor de productie van actieve kool is dit een goede manier om de afvalberg van onze maatschappij te verkleinen. In het onderzoek van Slimen et al. [7] is gebleken dat de aanwezige oxiden in de actieve kool een effect hebben op de adsorptie van deze actieve kool. Naast het onderzoek naar het basisproduct om actieve kool uit te vervaardigen en de invloed van zijn samenstelling, zijn de invloeden van pyrolyse, activeringstijd, voorbehandeling, ed. op de capaciteit van de AC onderzocht. [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16].



Figuur 1: actieve kool onder een elektronenmicroscop [16]

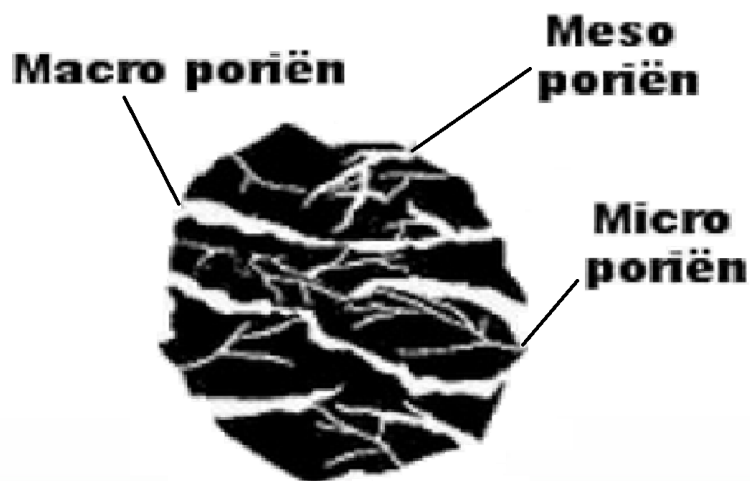


Figuur 2: eenvoudige voorstelling van grafiet [16]

Het groot intern oppervlak van AC, tot  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ , wordt verkregen tijdens het thermisch of chemisch activeren. Tijdens de activering worden een grote verscheidenheid aan fijne poriën gevormd. [17] Deze poriën worden opgedeeld in verschillende categorieën namelijk:

- macroporiën ( $>1000 \text{ \AA}$ ),
- transitionele of mesoporiën ( $10\text{-}1000 \text{ \AA}$ ),
- microporiën ( $<10 \text{ \AA}$ ).

De voorstelling van de verschillende poriën is weergegeven in Figuur 3.



Figuur 3: de verschillende soorten poriën in actieve kool [18]

Afhankelijk van de toepassing, kan de actieve kool in verschillende vormen geleverd worden. Voornamelijk wordt er een onderscheid gemaakt tussen drie types:

- granulaire actieve kool (GAC),
- poeder actieve kool (PAC),
- pellets.

Naaste deze typische vormen zijn er tegenwoordig ook nog andere vormen waarin AC kan gebruikt worden zoals te zien is in Tabel 1. AC in de vorm van vezels, doeken en briketten worden enkel gemaakt op aanvraag voor een specifieke toepassing. [15], [16]

**Tabel 1: verschillende types van actieve kool en hun toepassing**

	<b>Vorm</b>	<b>Grootte</b>	<b>Toepassing</b>
Granulaire AC	onregelmatig	0,3 – 5 mm	vloeistofstromen gasstromen
Poeder AC	poeder	< 0,3 mm	vloeistofstromen rookgasbehandeling
Pellets	cilindervormig	d = 0,8 – 5 mm	gasstromen
Doek of vezels	vezelvormig	/	specifieke toepassingen
Briketten	variërend	variërend	specifieke toepassingen

In het onderzoek van Carpio et al. [19] wordt gekeken naar het verschil in adsorptiesnelheid tussen poedervorm en granulaat. 50% van de fenol kan uit een wateroplossing worden geadsorbeerd in 70 minuten met het poedervorm terwijl dezelfde hoeveelheid granulaat hier bijna 240 minuten voor nodig heeft. De adsorptiesnelheid is duidelijk sneller voor AC in poedervorm.

Zoals reeds vermeld, wordt AC gebruikt om vloeistofstromen maar ook gasstromen te zuiveren van ongewenste polluenten. In het algemeen wordt AC meer toegepast bij het zuiveren van vloeistofstromen (~80%). Hiervoor worden reactoren gebruikt zoals een vastbedreactor, gepulseerd bedreactor en gefluidiseerd bedreactor. In een vastbedreactor wordt AC, voornamelijk granulair, gefixeerd in een bed waar de vervuilde stroom over stroomt. In een gepulseerd bedreactor zal het vervuilde afvalwater van bodem tot top stromen terwijl de AC in tegenovergestelde richting zal bewegen. Op deze manier ontstaat er een intens contact tussen het vervuilde afvalwater en AC. Onderaan de reactor wordt de verzadigde AC verwijderd. Een gefluidiseerd bedreactor is te vergelijken met een vastbedreactor met als verschil dat

de AC niet vast zit in een bed. Het vervuilde afvalwater zal opwaarts doorheen de AC stromen. De opgenomen vervuiling maakt de AC zwaarder waardoor deze zal zakken in de reactor en zo onderaan kan verwijderd worden uit de reactor. Bij al deze reactoren geraakt de AC verzadigd na verloop van tijd en dient deze vervangen of geregenereerd te worden. Voornamelijk granulair AC wordt gebruikt in de reactoren omdat deze makkelijker te verwijderen is uit de afvalstroom. [1]

### 2.1.2 Adsorptie

Adsorptie is een fenomeen dat gebeurt aan het oppervlak van de AC, hierbij worden pollutanten aangetrokken door middel van Van der Waals krachten en worden vervolgens vastgehouden aan het oppervlak. De adsorptie blijft doorgaan totdat er een evenwicht is bereikt tussen de pollutanten aangetrokken door het oppervlak en de vrij bewegende pollutanten in het water. [17]

De macroporiën dienen voornamelijk voor de doorgang van de pollutanten naar de kleinere poriën dieper in de actieve kool. De adsorptie van de onzuiverheden vindt plaats in de meso- en microporiën. Hoe groter het aantal meso- en microporiën, hoe groter het adsorptieoppervlak en bijgevolg hoe meer adsorptie mogelijk is. [16]

AC kan niet alle pollutanten of onzuiverheden verwijderen uit een vloeistofstroom. Het wordt voornamelijk gebruikt voor het verwijderen van pesticiden, aromatische koolwaterstoffen, detergenten, fenolen en hun derivaten, kankerverwekkende stoffen en zware metalen. [1] In het algemeen kan gesteld worden dat onzuiverheden beter worden verwijderd indien het een hogere molecuulmassa heeft en functionele groepen zoals halogenen en dubbele bindingen bevat. [15]

In de afvalwaterzuivering wordt AC gebruikt als extra fysische zuiveringstechniek. Dit kan aanvullend zijn bij de biologische zuivering om aan bepaalde milieuvergunningen te voldoen. Maar het is ook mogelijk dat een biologische zuivering niet mogelijk is door een hoge concentratie aan toxische onzuiverheden. AC is het meest gebruikte adsorbent om toxische en/of persistente organische componenten te verwijderen. Het wordt gebruikt in adsorptiekolommen, meestal twee parallel werkende ten opzichte van elkaar. Zo kan één kolom in gebruik zijn terwijl de andere een regeneratie ondergaat of waarbij de AC vervangen wordt. [2]



### 2.1.3 Voor- en nadelen

Het proces om AC te vervaardigen is al lange tijd gekend en bijgevolg een veelgebruikte en goede manier geworden om onzuiverheden te verwijderen. Andere voordelen van AC zijn dat het stabiel en mechanisch resistent is. Een nadeel is dat de kostprijs van AC zal toenemen door de toenemende kostprijs van kolen en door de afnemende bosbouw. Dit is een grote drijfveer om enerzijds onderzoek naar alternatieve basisproducten te stimuleren en anderzijds om alternatieven te zoeken voor het gebruik van AC. [10], [20] Ook de hoge kosten om AC te regenereren zorgen ervoor dat er gezocht wordt naar alternatieven voor het gebruik hiervan. [21] Het onderzoek van deze thesis kadert in het zoeken naar alternatieven voor het gebruik van AC opdat regeneratie hiervan vereenvoudigd kan worden.

## 2.2 Gekatalyseerde chemische oxidatie

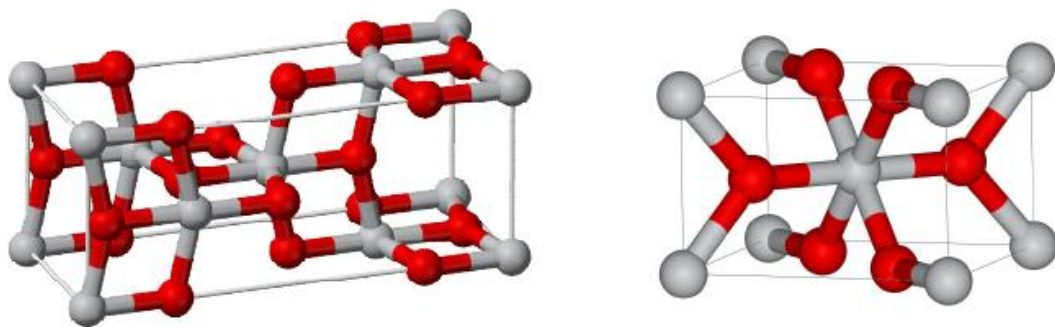
Een alternatieve manier om afvalwater te zuiveren, naast het gebruik van AC, is door gebruik te maken van chemische oxidatie. Het principe van chemische oxidatie of van *advanced oxidation processes* (AOP's) is de vorming van zeer reactieve OH radicalen. De vorming hiervan gaan uit van een oxidans (zoals ozon,  $H_2O_2$  en zuurstof) in combinatie met een katalysator (zoals halfgeleiders en metaalzouten). Er bestaan vele voorbeelden van dit proces, zoals het Fentonproces (ijzer en  $H_2O_2$ ), ozon ( $O_3$ ) en  $H_2O_2$ , UV en  $H_2O_2$ , UV en  $TiO_2$ . AOP's beginnen meer en meer aandacht te krijgen door de goede werking hiervan. [2] Meer uitleg over  $TiO_2$  in combinatie met UV wordt verder in deze literatuurstudie gegeven.

### 2.2.1 Titaniumdioxide

Een goed gekend en veel bestudeerde katalysator dat wordt gebruikt bij chemische oxidatie is  $TiO_2$  in combinatie met UV-licht en  $O_2$ . De degradatie met behulp van  $TiO_2$  gebeurt via heterogene fotokatalyse.  $TiO_2$  is veelbelovend vanwege zijn chemische stabiliteit, biologische veiligheid en zijn goede fotokatalytisch vermogen. [5], [8] Andere voordelen zijn dat zuiver  $TiO_2$  geurloos, niet toxisch (met uitzondering van nanopartikels) en chemisch inert is. [22], [23]

### 2.2.1.1 Structuur

Titaniumdioxide ( $\text{TiO}_2$ ) heeft een kristalstructuur en komt in de natuur voor onder de vormen anataas, rutiel en brookiet (Figuur 4). Ze bevatten allemaal een octaëdrisch gecoördineerd titaniumion en verschillen van elkaar op de manier hoe de octaëders aan elkaar gebonden zijn. Wegens het moeilijke syntheseproces heeft brookiet voorlopig maar weinig toepassingen.  $\text{TiO}_2$  komt het meeste voor onder de vorm van rutiel  $\text{TiO}_2$  en heeft goede geleider-eigenschappen. Anataas  $\text{TiO}_2$  is de meest fotokatalytisch actieve vorm van de drie. Een hogere activiteit wordt verkregen door een mengsel van 80% anataas en 20% rutiel  $\text{TiO}_2$  te gebruiken. [22], [23], [24]



Figuur 4: ruimtelijke structuur van titaniumdioxide (links: anataas; rechts: rutiel) [24]

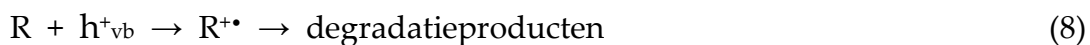
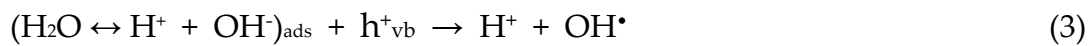
In het onderzoek van Andersson et al. [25] werd gevonden dat zowel de anatase als de rutiele fase van  $\text{TiO}_2$  fotokatalytische werking heeft. De anatase fase kon procentueel meer pollutent degraderen dan de rutiele fase, maar de initiële degradatiesnelheid van de anatase fase was wel trager. Ook werd gevonden dat bij de twee fasen verschillende intermediären werden gevormd wat wijst op verschillende decompositiemechanismen. De anatase fase krijgt nog wel steeds de voorkeur als het aankomt op de fotokatalytische werking.

### 2.2.1.2 degradatie

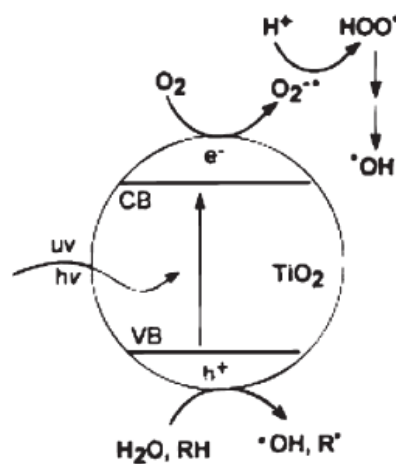
Onder de juiste omstandigheden kan  $\text{TiO}_2$  pollutenten afbreken via oxidatie reacties tot de basismoleculen  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CO}_2$ . Belangrijke parameters hierbij zijn het specifieke oppervlak en de bandgap energie van de katalysator. [22], [24]

De degradatie uitgevoerd door  $\text{TiO}_2$  treedt op als een specifieke *bandgap* overwonnen wordt. Deze *bandgap* ligt tussen de valentie- en conductieband (VB en CB) en bedraagt 3,2 eV. Het overwinnen van deze *bandgap* gebeurt met licht ( $h\nu$ ) met een golflengte kleiner dan 388 nm, vervolgens treedt er elektrische excitatie op. Dit houdt

in dat in de valentieband positieve gaten ontstaan,  $h^{+}_{vb}$ , en in de conductieband negatieve ladingen,  $e^{-}_{cb}$ . (1) Deze 'gaten' en 'ladingen' kunnen radicalen vormen met zuurstof en water. (2) (3) Deze gevormde radicalen,  $O_2^{\bullet-}$  en  $OH^{\bullet}$ , zorgen voor weer nieuwe radicalen (4) (5) (6) en voor de redoxreacties die zorgen voor de degradatie van pollutanten. (7) (8) Hieronder zijn de mogelijke reacties die optreden (zoals hiervoor beschreven) te zien. [9] R staat hier voor het pollutant dat wordt afgebroken.



Door middel van doping van  $TiO_2$  is het mogelijk om het kristalrooster te verstoren waardoor de *bandgap* kleiner wordt en fotonen met een lagere energie al kunnen zorgen voor deze excitatie. Zo een doping verbetert de fotokatalytische activiteit van het titaniumdioxide. [24] In Figuur 5 is de schematische voorstelling van de fotokatalytische activiteit te zien.



Figuur 5: Schematische voorstelling van de fotokatalytische activiteit van  $TiO_2$  met UV [26]

### ***2.2.1.3 synthese van TiO<sub>2</sub>***

De verschillende vormen van titaniumdioxide gewonnen uit de natuur bevatten nog onzuiverheden die chemisch verwijderd dienen te worden vooraleer het zuivere, witte pigment beschikbaar is. Zo een zuiveringsproces kan kostelijk zijn, wat een nadeel is voor de kostprijs van zuiver TiO<sub>2</sub>. De prijs hangt sterk af van de kwaliteit en de plaats waar het gekocht wordt. [27] Omdat zuiver TiO<sub>2</sub> duur is indien dit wordt gezuiverd uit de natuurlijke ertsen, zijn verschillende manieren ontwikkeld om TiO<sub>2</sub> op een synthetische manier te produceren.

Een eerste manier is door een hydrothermische behandeling van micro-emulsies. In deze behandeling kan, door gebruik te maken van een ander zuur, de fase van TiO<sub>2</sub> gekozen worden. Zo wordt de rutiele fase gevormd indien zoutzuur wordt gebruikt en de anatase fase wordt bekomen door gebruik te maken van salpeterzuur. De partikelgrootte wordt in deze methode gecontroleerd door het variëren van de concentratie aan titanium isopropoxide en de verhouding ethanol/water. [25] In het onderzoek van Chae et al. [28] wordt een betere afbraakefficiëntie bekomen indien gebruik wordt gemaakt van kleinere partikels TiO<sub>2</sub>.

Een tweede methode die wordt toegepast om zuiver TiO<sub>2</sub> te maken is met een chemische dampdepositie. Hiermee worden nanobuisjes en nanowanden verkregen. Titaniumdioxide wordt in de vorm van damp chemisch gevormd op een dragermateriaal zoals siliciumoxide. Afhankelijk van de temperatuur die wordt gebruikt kan de rutiele (630°C) of de anatase (560°C) fase worden gemaakt. [29], [30]

Een andere methode waarbij TiO<sub>2</sub> nanodraden worden gemaakt is met behulp van een fysische dampdepositie. Via deze methode wordt een film van de katalysator op een dragermateriaal gezet doordat de damp gevormd van de katalysator zal condenseren op het gewenste oppervlak. Uit verder onderzoek is gebleken dat deze nanodraden uit de rutiele fase bestaan, maar dat deze vergelijkbare degradatie vertonen als bulk TiO<sub>2</sub> anatase fase. [31], [32]

### ***2.2.1.4 Effect van pH op degradatie***

De pH van de oplossing blijkt uit onderstaande onderzoeken wel een effect te hebben op de degradatie van kleurstoffen. Zo is het oppervlak van TiO<sub>2</sub> positief geladen onder een pH van 6,7. Vanaf pH 6,7 (pH boven ladingsnulpunt van TiO<sub>2</sub>) wordt het oppervlak van TiO<sub>2</sub> negatief geladen. Indien een kleurstof ioniseert in water of deze een anionische of kationische configuratie heeft, wordt deze aangetrokken of afgestoten door TiO<sub>2</sub>. Door een bepaalde pH te gebruiken, kan het contact positief of negatief beïnvloed worden tussen kleurstof en TiO<sub>2</sub>.

Zo zal congorood in zuur en neutraal midden ioniseren met vorming van anionen. In dit milieu zal congorood gedegradieerd worden voor meer dan 95% (pH 2) met het beste resultaat in neutraal (pH 7) midden met een degradatie van 98%. Bij pH 10 is er nog slechts 62% degradatie. [33]

Voor het pollutant *C.I Reactive Black 5* was de fotodegradatie hoog in zuur milieu (pH 2 tot 4), namelijk tussen 93% en 95%. Tot een pH van 7 werd er tot 77% van de kleurstof gedegradieerd en bij een pH van 10 was dit nog slechts 70%. [34]

Uit het onderzoek van Houas et al. [9] blijkt dat de degradatie van MB met behulp van TiO<sub>2</sub> beter is bij pH 9 dan bij pH 3. Dit komt omdat MB een kationische configuratie heeft en het oppervlak van TiO<sub>2</sub> negatief geladen wordt bij een pH hoger dan 6,7.

#### **2.2.1.5 Herbruikbaarheid**

Saggioro et al. [34] hebben de herbruikbaarheid van TiO<sub>2</sub> getest op *C.I. Reactive Red 239*. Er werden 5 cyclussen uitgevoerd met 0,1 g/l aan katalysator. Uit dit onderzoek blijkt dat TiO<sub>2</sub> in deze experimenten een goede stabiliteit vertoont en dat de herbruikbaarheid mogelijk is. In de eerste cyclus werd 99% van de kleurstof gedegradieerd in 60 min. In de tweede en derde cyclus werd er 96% en 94% gedegradieerd. Hierna gaat de werking snel achteruit, mogelijk door agglomeratie en sedimentatie van de kleurstof rond TiO<sub>2</sub> bij elke cyclus. In de vierde en vijfde cyclus werd nog maar 63% en 62% gedegradieerd. Hoewel de degradatie achteruit gaat is het opmerkelijk hoeveel kleurstof er nog kan gedegradieerd worden na vijf cycli.

#### **2.2.2 PerMOX en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

PerMOX is afkomstig van het bedrijf Biorem Engineering en is een nieuw ontwikkelde katalysator, beschermd door een patent. Hierdoor kan er niet veel extra informatie over gegeven worden. Het is wel bekend dat deze katalysator werkt door middel van een chemische oxidatie in combinatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### **2.3 AC coaten met katalysator**

TiO<sub>2</sub> wordt echter in zijn zuivere vorm niet gebruikt omwille van agglomeratie, waardoor de werkingsefficiëntie afneemt en hoge filtratiekosten met zich meebrengt. Een oplossing voor deze problemen is TiO<sub>2</sub> coaten op een dragermateriaal zoals op

zeolieten, alumina, silica, glas, koolstof nanobuisjes en actieve kool. [7] Een veel gebruikt dragermateriaal is AC omdat dit stabiel en mechanisch resistent is, een groot contactoppervlak en een optimale poreusheid heeft. [5] Door gebruik te maken van gecoate AC wordt er gewerkt met een combinatie van adsorptie en degradatie om pollutanten uit afvalwater te verwijderen. De AC zal het pollutant adsorberen waardoor enerzijds de concentratie van pollutant rond de gecoate katalysator hoger is dan deze in de bulkoplossing en anderzijds een beter contact tussen pollutant en katalysator kan plaatsvinden. Door dit betere contact kan de degradatie van het pollutant d.m.v. de katalysator efficiënter gebeuren. [5], [6] Op deze manier wordt er getracht om de levensduur van AC te verlengen en de regeneratie uit te stellen of te elimineren. Ondanks de vele positieve resultaten bekomen met actieve kool gecoat met TiO<sub>2</sub> (AC/TiO<sub>2</sub>) wordt het gebruik in praktijk beperkt door de hoge kostprijs van TiO<sub>2</sub>. [27]

### 2.3.1 Coaten van AC

Er bestaan verschillende methoden om TiO<sub>2</sub> op AC te coaten. Hieronder wordt een overzicht gegeven van enkele van deze methoden.

Een eerste mogelijk methode om te coaten is door de sol-gelmethode. Hierbij wordt van titanium(IV)isopropoxide (gebruikt als titanium precursor) een gel gemaakt door het toevoegen van azijnzuur en ethanol. Vervolgens wordt hier AC aan toegevoegd. Deze oplossing wordt dan uitgedampt zodat TiO<sub>2</sub> op AC kan neerslaan. De sol-gelmethode wordt gevolgd door een calcinatie om de TiO<sub>2</sub>-coating te fixeren op AC. [7], [6] Deze methode wordt in deze thesis ook toegepast.

De manier van calcineren heeft een effect op de uiteindelijke werking van AC/TiO<sub>2</sub>, namelijk calcinatie onder inerte atmosfeer vergroot het intern oppervlak van AC zodat een goede synergetische werking tussen AC en TiO<sub>2</sub> mogelijk is. Calcinatie onder O<sub>2</sub> atmosfeer zou het intern oppervlak doen verkleinen waardoor de goede werking van AC en TiO<sub>2</sub> wordt tegengewerkt. [7] Ook de condities waarin wordt gecalcineerd zoals de temperatuur hebben een effect op de coating op de AC en de uiteindelijke werking van de AC/TiO<sub>2</sub>. In het onderzoek van Tao et al. [35] werden de beste resultaten voor het verwijderen van pollutanten uit water bekomen na een calcinatie van 2h op 300°C en dit in combinatie met een luchtatmosfeer.

Een andere manier om te coaten is door middel van een combinatie tussen impregnatie en damphydrolyse. Allereerst wordt de AC geïmpregneerd in een titanium tetraethoxide (Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)/methanol mengsel. Dit mengsel wordt

vervolgens gehydrolyseerd met behulp van waterdamp gedurende 3h. Om het proces af te ronden dient er nog gecalcineerd te worden. Deze methode wordt in het onderzoek van Huang et al. [5] en [36] vergeleken met de sol-gelmethode. Door het gebruik van de impregniatiemethode wordt een groter specifiek oppervlak bekomen, nl. 1483 m<sup>2</sup>/g t.o.v. 211 m<sup>2</sup>/g bij de sol-gelmethode en een lagere dekkingsgraad, nl. 22,8% t.o.v. 89% bij de sol-gelmethode. Een groter specifiek oppervlak en een lagere dekkingsgraad zorgt ervoor dat adsorptie uitgevoerd door de AC beter zal kunnen doorgaan in vergelijking met de sol-gelmethode. Bij de sol-gelmethode wordt een netwerk van katalysator over de AC gezet waardoor de nanoporiën geblokkeerd worden en de adsorptie achteruit gaat.

De andere methoden die kunnen gebruikt worden om AC te coaten zijn de hydrothermische behandeling van micro-emulsies, de chemische en fysische dampdepositie. De coating gebeurt bij deze methoden op dezelfde manier als het synthetiseren van TiO<sub>2</sub>, zie '2.2.1.3 synthese van TiO<sub>2</sub>'. Het verschil bestaat er hier in dat er AC wordt aan toegevoegd zodat TiO<sub>2</sub> zich zal vormen op de aanwezige AC. [25], [28], [29], [30], [31], [32]

### 2.3.2 Chemische regeneratie van AC

Uit onderstaande onderzoeken blijkt dat de herbruikbaarheid of regeneratie van gecoate actieve kool wel degelijk mogelijk is. Zowel met het pollutant methyleenblauw als met andere kleurstoffen worden veelbelovende resultaten bekomen.

In het onderzoek van Huling et al. [37] wordt de chemische regeneratie nagegaan van granulaire actieve kool (GAC) (1,65 kg) gecoat met ijzer (~0,67 gew%) en waterstofperoxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Dit onderzoek werd uitgevoerd op grondwater vervuild met 190-820 µg/l methyl tert-butyl ether (MTBE) Uit dit onderzoek blijkt dat regeneratie van GAC wel degelijk mogelijk is op deze manier. Er werden drie cycli achtereenvolgens uitgevoerd met dezelfde GAC met tussenin de chemische regeneratie d.m.v. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De adsorptiecapaciteit van de GAC was gedurende de verschillende cycli dezelfde wat het potentieel van chemische regeneratie aantoont.

In het onderzoek van Yuen et al. [8] werden 6 cycli uitgevoerd achtereenvolgens met AC/TiO<sub>2</sub> waarbij de verwijdering van methyleenblauw gedurende deze 6 cycli te vergelijken waren met elkaar. Er is een blijvende goede verwijdering met deze AC/TiO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> gebruikt in dit onderzoek was Degussa P25 en de gebruikte AC was

gemaakt van rayon, in de vorm van vilt met een oppervlakte van 749 m<sup>2</sup>/g en poriënvolume van 0,25 cm<sup>3</sup>/g.

## 2.4 Methyleenblauw

Een kleurstof die vaak gebruikt wordt als referentiemateriaal om adsorptie eigenschappen van AC te vergelijken is methyleenblauw (MB). [6], [8], [9], [38], [39]

Door het veelvuldige gebruik in de literatuur [6], [8], [9], [38], [39] en de eenvoudige bepaling van de concentratie met behulp van een UV-VIS-meter werd ervoor gekozen dit pollutent te gebruiken om de werking van de katalysatoren en de actieve kool te evalueren.

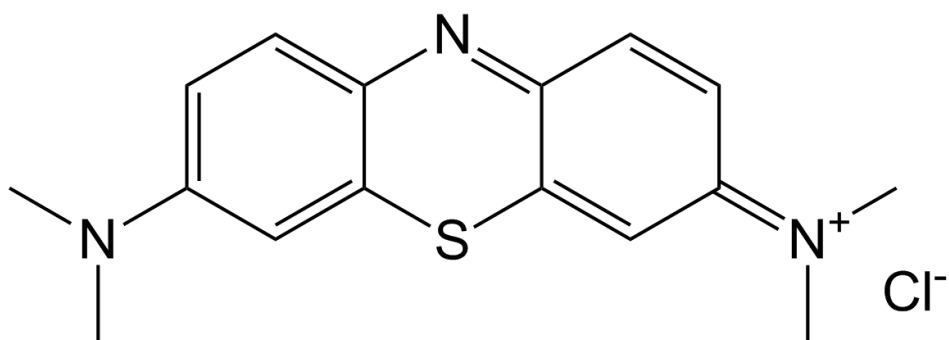
### 2.4.1 Problematiek

MB wordt gebruikt in het kleuren van allerlei materialen, maar bij contact kunnen er echter negatieve gevolgen optreden zoals het veroorzaken van branderige ogen, verstoorde ademhaling, branderig gevoel, misselijkheid, braken en overvloedig zweten. Naast bovenvermelde negatieve eigenschappen van MB dient deze eveneens verwijderd te worden uit het water omdat dit zorgt voor eutrofiëring in het oppervlaktewater en verstoring van het waterleven. Sommige kleurstoffen zijn zelfs nog zichtbaar in afvalwater met een concentratie lager dan 1 ppm. Omwille van toxicologische en esthetische redenen is het dus van groot belang dat dergelijke kleurstoffen worden verwijderd uit afvalwaters. [6], [9], [38]

### 2.4.2 Chemische eigenschappen

De structuur van MB wordt weergegeven in Figuur 6. MB heeft een kationische configuratie. De degradatie met behulp van TiO<sub>2</sub> zal bijgevolg het beste kunnen uitgevoerd worden bij een pH boven 6,7 omdat hierbij het oppervlak van TiO<sub>2</sub> negatief geladen is en MB zal aantrekken. [9] Het grote geconjugeerde systeem in de structuur zorgt ervoor dat MB een kleurstof is. De metingen met de UV-VIS-meter gebeuren bij een golflengte van 670 nm.





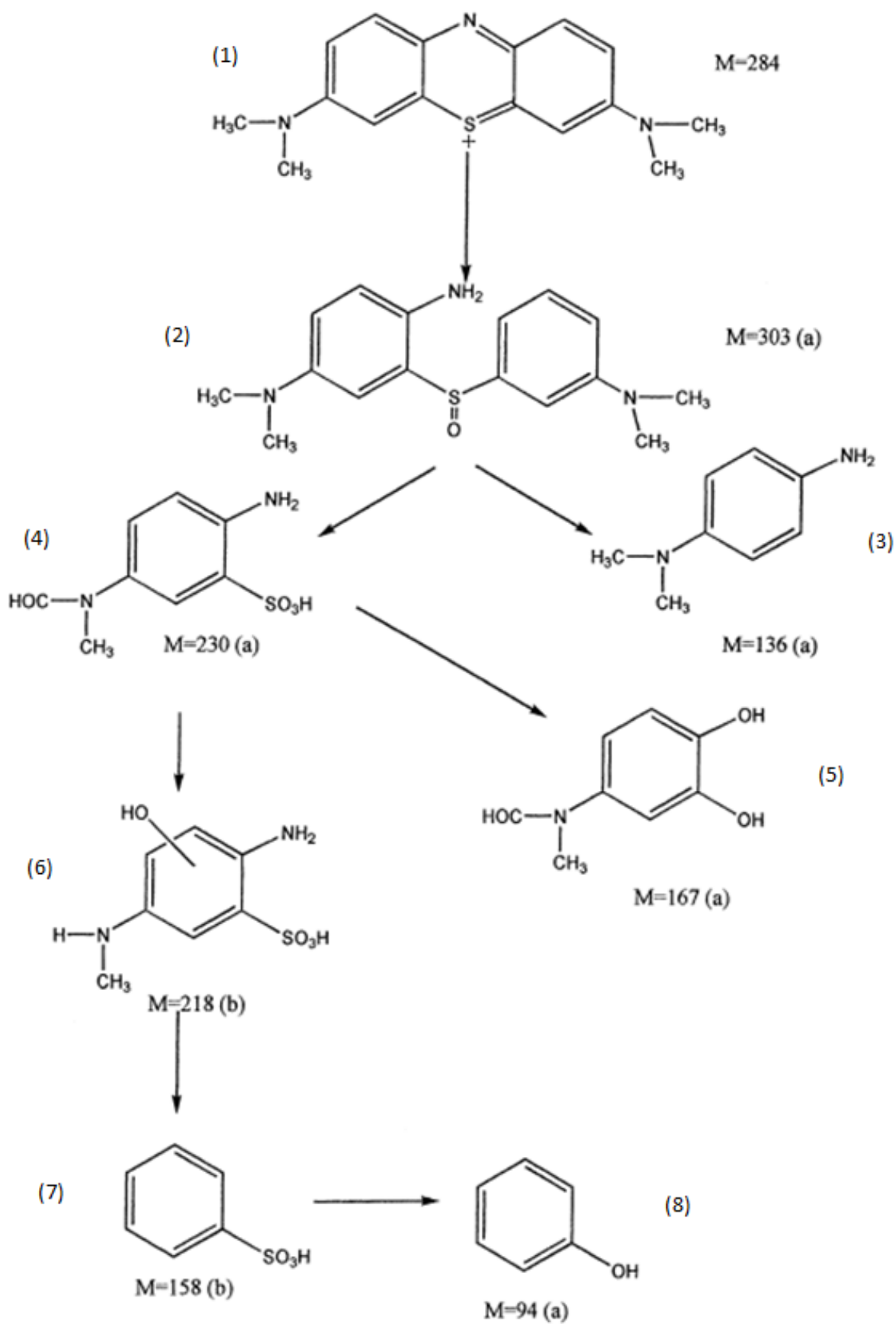
Figuur 6: structuurformule van methyleenblauw [40]

MB wordt vooral verwijderd door een combinatie van biologische behandeling en adsorberen op AC. Het gebruik van AC wordt beperkt door de hoge kost, daarom wordt steeds meer onderzoek gedaan naar een *low-cost* adsorbent. [6] [9] [8] [39]

### 2.4.3 de afbraakproducten van MB

Houas et al. [9] hebben de afbraakproducten en het afbraakmechanisme van MB door middel van degradatie onderzocht. De schematische weergave van deze afbraakproducten is te zien in Figuur 7.

De fotokatalysator  $\text{TiO}_2$  zorgt voor OH radicalen zoals uitgelegd in sectie 2.2.1.2. Deze radicalen ( $\text{OH}^\bullet$ ) zorgen voor de degradatie van methyleenblauw. Een eerste aanval van  $\text{OH}^\bullet$  zal plaatsvinden op het heterocyclische zwavelatoom van de methyleenblauwverbinding (1) met de vorming van een sulfoxide en een aminogroep centraal in de molecule (2). Vanuit deze verbinding zal een tweede aanval van  $\text{OH}^\bullet$  zorgen voor de scheiding van de twee ringen met de vorming van p-amino-N,N-dimethylaniline (3) en p-amino-m-sulfonzuur-N-methylaniline-N-al (4). Deze laatste verbinding (4) kan verder worden opgezet in m,p-dihydroxy-N-methylaniline-N-al (5) door tweemaal een aanval van  $\text{OH}^\bullet$  radicalen. Hierbij wordt zwavelzuur vrijgezet. Een andere mogelijkheid voor de omzetting van p-amino-m-sulfonzuur-N-methylaniline-N-al (4) is naar p-amino-m-sulfonzuur-N-methylaniline met nog een hydroxylgroep op de verbinding (6). Na nog een aanval van  $\text{OH}^\bullet$  radicalen kan deze verbinding (6) omgezet worden naar benzeensulfonzuur (7) en verder naar fenol (8).



Figuur 7: De afbraakproducten van MB verkregen in het degradatieproces met TiO<sub>2</sub> (a: opgemeten met GC/MS; b: opgemeten met LC/MS) [9]

## 3 Materiaal en methode

### 3.1 Gebruikte materialen

De gebruikte actieve kool in deze thesis is organosorb 10, afkomstig van het bedrijf Desotec. Het basisproduct bestaat uit steenkool en het wordt voornamelijk gebruikt in de waterzuivering. [15], [16] Deze actieve kool is geleverd in granulaatvorm en wordt op deze manier ook gebruikt. Het wordt ook in poedervorm gebruikt nadat deze is vermalen in een vijzel.

De gecoate AC met perMOX (AC/perMOX) is afkomstig van het bedrijf Biorem Engineering. De coating is in dit bedrijf gebeurt en hierover kan geen extra informatie gegeven worden omdat het wordt beschermd door een patent. AC gecoat met TiO<sub>2</sub> (AC/TiO<sub>2</sub>) wordt in het labo vervaardigd, zowel in poedervorm als in granulaten. Er worden verschillende gewichtspercentages van coating aangebracht. Als granulaat is er het gewichtspercentage van 10% (AC/TiO<sub>2</sub> g10) en in poedervorm de gewichtspercentages van 10% (AC/TiO<sub>2</sub> p10), 20% (AC/TiO<sub>2</sub> p20) en 40% (AC/TiO<sub>2</sub> p40). De zuivere producten TiO<sub>2</sub> en perMOX worden eveneens gebruikt in deze thesis. Net zoals AC/TiO<sub>2</sub> wordt ook TiO<sub>2</sub> in het labo gemaakt en perMOX is, zoals AC/perMOX, afkomstig van het bedrijf Biorem Engineering. Het pollutant dat in al de experimenten wordt gebruikt is methyleenblauw (MB).

### 3.2 Coating op AC

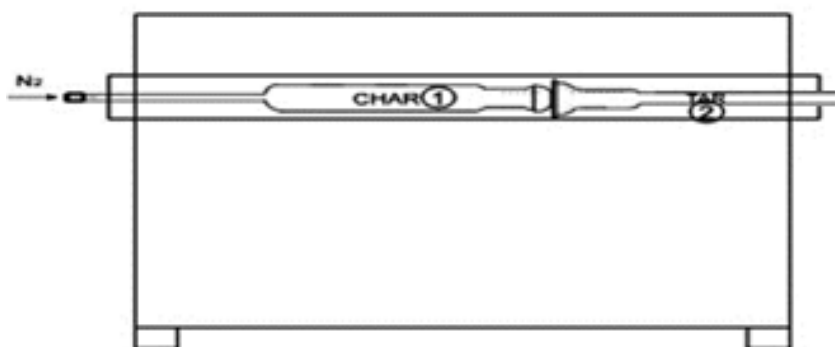
De verkregen AC/perMOX is afkomstig van het bedrijf Biorem Engineering. Dit product is gepatenteerd waardoor geen verdere informatie kan gegeven worden omtrent de coatingprocedure. Door het patent worden er ook geen karakterisatieproeven uitgevoerd op AC/perMOX.

Het product AC/TiO<sub>2</sub> wordt, zoals reeds vermeld in 'sectie 3.1', zelf vervaardigd in het labo van UHasselt te Diepenbeek. De coating gebeurt via een solgel-procedure waarbij de hoeveelheden van de producten afhangt van het percentage coating dat wordt aangebracht op de AC. De molaire ratio tussen de producten titanium(IV)isopropoxide (98+%, Acros organics); azijnzuur (100% p.a., Merck); ethanol (99,9% Normapur, VWR prolabo chemicals) en ultrapuur water (Sartorius, arium® 611 UV) dienen wel steeds gerespecteerd te worden, nl 1:10:100:50. De gebruikte hoeveelheden zijn terug te vinden in Tabel 2. Deze procedure kan gebruikt worden om zowel zuiver TiO<sub>2</sub> als AC/TiO<sub>2</sub> te maken. De precieze uitvoering is terug te vinden in de Bijlage.

Na deze procedure dient het TiO<sub>2</sub> of AC/TiO<sub>2</sub> gedroogd te worden op 80°C. Het gedroogde product wordt gecalcineerd in een reactor, welke te zien is in Figuur 8. De reactor wordt van kamertemperatuur opgewarmd tot 500°C met een snelheid van 4°C/minuut. Nadat de reactor deze temperatuur van 500°C 15 minuten heeft aangehouden zal deze terug afkoelen tot kamertemperatuur. Voor AC/TiO<sub>2</sub> is dit onder stikstofatmosfeer (70 ml/min) en voor TiO<sub>2</sub> onder zuurstofatmosfeer (70 ml/min). Na de calcinatie wordt het product gewassen met ultrapuur water (Sartorius, arium® 611 UV) en opnieuw gedroogd. De kwaliteit van het AC/TiO<sub>2</sub> of TiO<sub>2</sub> wordt getest alvorens ze gebruikt worden in de verschillende experimenten.

Tabel 2: hoeveelheden gebruikt in de sol-gelprocedure voor het vervaardigen van TiO<sub>2</sub> en AC/TiO<sub>2</sub>

	TiO <sub>2</sub>	10% coating	20% coating	40% coating
Beoogde hoeveelheid :	± 1 g	± 5 g	± 5 g	± 5 g
Azijnzuur (100% p.a., Merck)	7,64 ml	3,8 ml	7,64 ml	15,28 ml
Titanium(IV) isopropoxide (98+%, Acros organics)	4 ml	2 ml	4 ml	8 ml
Ethanol (99,9% Normapur, VWR prolabo chemicals)	77,36 ml	40 ml	77,36 ml	154,72 ml
AC (organosorb 10, Desotec)	/	4,8 g	4,3 g	3,2 g
Ultrapuur water (Sartorius, arium® 611 UV)	12 ml	6 ml	12 ml	24 ml



Figuur 8: pyrolyse reactor gebruikt voor de calcinatie van AC/TiO<sub>2</sub>

### 3.3 Kwaliteitscontrole van AC/TiO<sub>2</sub> en TiO<sub>2</sub>

De kwaliteit van de coating TiO<sub>2</sub> op AC, vervaardigd in het labo, dient allereerst gecontroleerd te worden. Onder deze kwaliteitscontrole behoren de asrestbepaling, Fourier-Transform-Infraroodspectroscopie (FT-IR) (UHasselt, TANC), X-ray diffraction (XRD) (UHasselt, IMOMAF) en energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

(UHasselt, IMOMAF). Niet elke techniek wordt toegepast op de gebruikte producten, daarom is er in Figuur 9 (rode tekst) een overzicht zichtbaar van de uitgevoerde technieken die op elk gebruikt product is toegepast. Zo wordt op het product AC/TiO<sub>2</sub> g10 de asrestbepaling en een FT-IR toegepast als kwaliteitscontrole. De interpretatie van de andere producten verloopt analoog.

AC	Granulaat	asrest, FT-IR	AC/TiO <sub>2</sub>	Granulaat, 10%	asrest, FT-IR
	poeder			poeder, 10%	asrest, FT-IR
TiO <sub>2</sub>	poeder	FT-IR, XRD, EDX		poeder, 20%	asrest, FT-IR, XRD, EDX
				poeder, 40%	asrest, FT-IR, XRD, EDX

Figuur 9: overzicht van de uitgevoerde kwaliteitscontroles op de verschillende producten

De eerste kwaliteitscontrole die wordt toegepast is de asrestbepaling om te berekenen hoeveel % TiO<sub>2</sub> er werkelijk op AC is gecoat. De asrestbepaling op AC dient als een blanco zodat bekend is welk percentage van de asrest van de gecoate AC afkomstig is van AC. Op TiO<sub>2</sub> gebeurt geen asrestbepaling omdat er geen massareductie plaatsvindt tijdens de asrestbepaling en bijgevolg deze controle overbodig wordt. De asrest van de producten wordt bekomen door 250mg of 500 mg product op te warmen tot 600 °C in zuurstofatmosfeer in 2 uur tijd (B150, Nabertherm GmbH). Vervolgens wordt de temperatuur 20 minuten op 600 °C behouden waarna wordt afgekoeld tot kamertemperatuur.

Met FT-IR wordt achterhaald uit welke functionele groepen de producten bestaan. Zo kan er bijgevolg gecontroleerd worden of er effectief TiO<sub>2</sub> is gevormd als coating of als zuiver product. Hieruit kan echter niet gehaald worden of het over de rutiele of anatase fase gaat. Al de FT-IR-spectra in deze thesis zijn gemaakt met een KBr-pastille.

Met de derde kwaliteitscontroletoets wordt bepaald of het gaat om de rutiele of de anatase fase van TiO<sub>2</sub>. Dit gebeurt met een XRD analyse. Deze kwaliteitscontrole wordt enkel toegepast op TiO<sub>2</sub>, AC/TiO<sub>2</sub> p20 en AC/TiO<sub>2</sub> p40 omdat deze producten worden getest in de performantieproeven.

Als laatste kwaliteitscontrole is er de EDX analyse om de oppervlakte van het product te onderzoeken. Hieruit kan de verdeling van de coating worden bekeken, alsook de korrelgrootte van de producten. Ook hierbij zijn niet alle producten onderzocht, enkel TiO<sub>2</sub>, AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>20</sub> en AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>40</sub>.

De FT-IR spectra, XRD spectra en de beelden zijn allen opgenomen in UHasselt. De FT-IR spectra door een medewerker van de onderzoeksgroep TANC, de XRD-spectra en EDX-beelden zijn opgenomen door een medewerker van de onderzoeksgroep IMOMAF.

### 3.4 Kinetica experimenten

Om de verwijderingscapaciteit van AC/TiO<sub>2</sub> en AC/perMOX te vergelijken en om de benodigde tijd voor maximale verwijdering van MB te bepalen met AC, TiO<sub>2</sub>, AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>20</sub> en AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>40</sub>, worden er kinetica experimenten uitgevoerd.

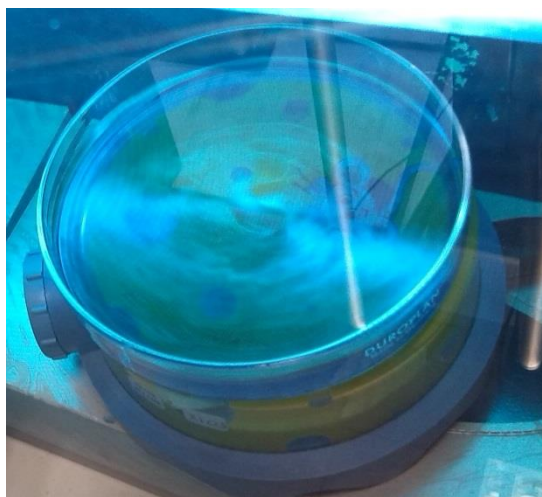
Methyleenblauw (MB-hydraat, Sigma-aldrich) wordt gebruikt als pollutant in deze experimenten. Het is de bedoeling om na te gaan hoeveel van dit pollutant kan geabsorbeerd of gedegradeerd worden in een bepaalde tijd en met een welbepaalde hoeveelheid product. MB is een kleurstof waarvan de concentratie kan gemeten worden door middel van een UV-VIS meter (Ultrospec 2000, Pharmacia Biotech). Er wordt een verdunnings-reeks gemaakt van de MB-oplossing met de concentraties 0, 1, 3, 5, 8 en 10 ppm. Hiermee wordt een ijklijn opgesteld waarmee de onbekende concentraties van de oplossingen mee kan vergeleken worden. Alle stalen worden eerst verdund totdat de concentratie binnen deze verdunningsreeks ligt en wordt vervolgens gemeten met de UV-VIS-meter. De golflengte waarbij MB wordt gemeten is 670 nm, dit is de golflengte waarbij maximale absorptie wordt bereikt.

Deze kinetica experimenten zijn allereerst uitgevoerd op AC<sub>g</sub> en op zuiver TiO<sub>2</sub> zowel in het donker als onder UV. Deze resultaten zullen vervolgens vergeleken worden met AC/TiO<sub>2</sub> g<sub>10</sub>. Naast de proeven met AC<sub>g</sub> en AC/TiO<sub>2</sub> g<sub>10</sub> zijn dezelfde proeven uitgevoerd met AC<sub>p</sub>, AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>20</sub> en AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>40</sub>. Hieruit kan enerzijds het verschil tussen de verschillende hoeveelheden TiO<sub>2</sub> gecoat op AC gehaald worden en anderzijds het verschil tussen granulaat en poeder. Als laatste zullen de kinetica experimenten van perMOX en AC/perMOX in combinatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> besproken worden. Deze resultaten worden vergeleken met de resultaten van AC/TiO<sub>2</sub> g<sub>10</sub>.

### 3.4.1 Kinetica experimenten m.b.v. $AC_g$ en $TiO_2$

Allereerst worden de experimenten van  $AC_g$  bekeken onder UV-licht en in het donker. Het doel van deze experimenten is de invloed van UV-licht op de actieve kool zonder coating na te gaan. Dit dient om te controleren dat er geen fotokatalytische deeltjes aanwezig zijn op de ongecoate AC. Vervolgens worden de kinetica experimenten met zuiver  $TiO_2$  uitgevoerd met en zonder UV-licht. Hierdoor wordt de fotokatalytische werking van het geproduceerde  $TiO_2$  gecontroleerd.

De experimenten worden uitgevoerd in een petrischaal en worden met een magnetisch roerstaafje geroerd om een zo goed mogelijk contact tussen MB-oplossing en het product te verkrijgen. Deze roeropstelling is te zien in Figuur 10 en wordt gebruikt zowel in de experimenten met als zonder UV-licht. Hierdoor worden er zo min mogelijk factoren veranderd zodat een vergelijking tussen de donkere experimenten en de experimenten onder UV mogelijk is. De gebruikte petrischaal in de donkere experimenten bedraagt 11,8 cm en deze onder UV-licht heeft, wegens praktische overwegingen, een afmeting van 11 cm.



Figuur 10: roeropstelling voor kinetica experimenten onder UV

Bij de experimenten van  $AC_g$  wordt er gewerkt met 50 mg  $AC_g$  en 50 ml van een 50 ppm (of 0,156 mM) MB-oplossing. Op verschillende tijdstippen wordt een staal genomen, dit wordt verdund tot binnen de verdunningsreeks en vervolgens gemeten met de UV-VIS-meter. De tijdstippen waarop een staal wordt genomen, zowel bij de donkere als bij de experimenten onder UV, zijn 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 4 h en 6h. Voor elk tijdstip wordt een nieuwe experiment opgestart. Alvorens het staal te verdunnen wordt de oplossing over een Whatman 40 filterpapier gefilterd zodat de  $AC_g$  verwijderd wordt van de MB-oplossing.  $AC_g$

stoort namelijk bij de UV-VIS-meting. Deze manier van filteren wordt enkel in deze experimenten toegepast omdat een deel van de MB achterblijft op het filterpapier. Door deze onnauwkeurigheid wordt de filtratie bij de andere experimenten op een andere manier uitgevoerd. Al de experimenten in het donker worden in tweevoud uitgevoerd.

Bij de experimenten van  $\text{TiO}_2$  wordt er eveneens gewerkt met 50 mg  $\text{TiO}_2$  en 50 ml van een 50 ppm MB-oplossing. In de donkere experimenten kan achterhaald worden of  $\text{TiO}_2$  het pollutant zal adsorberen zonder deze af te breken. Terwijl in de experimenten onder UV-licht wordt nagegaan of het pollutant wordt afgebroken met behulp van  $\text{TiO}_2$ . Het verschil in deze twee testen zal uitsluitsel geven of de zelfbereide  $\text{TiO}_2$  een fotokatalytische werking heeft of niet. De gebruikte UV-opstelling om de experimenten onder UV-licht uit te voeren is te zien in Figuur 11. Deze opstelling bevat 1 UV-lamp (GI5T8, Germicidal Sylvania, 15W,  $\tau_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ). In deze opstelling is er ruimte om twee petrischalen te zetten. Bijgevolg kunnen twee proeven gelijktijdig worden uitgevoerd. Om de invloed van de intensiteit van het UV-licht te onderzoeken op de fotokatalytische werking van  $\text{TiO}_2$ , wordt het experiment met  $\text{TiO}_2$  herhaald met een grotere UV-stelling, namelijk één met 8 lampen (MLU 18 kwiklamp, 8x15W, UV = 200-400 nm,  $\tau_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$ ). De gebruikte UV-opstelling is te zien in Figuur 12 en Figuur 13.



Figuur 11: UV-opstelling met 1 UV-lamp gebruikt voor de experimenten onder UV





Figuur 12: grote UV-opstelling gebruikt bij de experimenten onder UV (zijaanzicht)



Figuur 13: grote UV-opstelling gebruikt bij de experimenten onder UV (bovenaanzicht)

Wegens een beperkte hoeveelheid aan  $\text{TiO}_2$  wordt er maar 1 petrischaal klaargemaakt per drie tijdstippen. De tijdstippen waarbij stalen worden genomen bij de kleine UV-opstelling (1 lamp) zijn 0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h en 4 h. Voor de grote UV-opstelling (8 lampen) zijn de tijdstippen 1h, 2h en 4h. Al de experimenten worden éénmaal uitgevoerd, maar er worden telkens twee verdunningen gemaakt van elke staalname om op deze manier herhaling te verkrijgen in de metingen. Om het staal te scheiden van het product, wordt de oplossing telkens gefilterd over een polydisc filter  $0,2 \mu\text{m}$ . De totale hoeveelheid oplossing zal dus afnemen gedurende het experiment. Met deze volumeafname wordt rekening gehouden op de volgende manier:

$$\frac{m \text{ MB (mg)}}{m \text{ product (g)}} = \frac{(C_0 - C_x) \times V}{m \text{ product (g)}}$$

Vergelijking 1: berekening voor de hoeveelheid MB (mg) verwijderd per gram product (g)

$m$  staat hier voor de massa van MB of het gebruikte product in mg of g.  $C_0$  is de beginconcentratie in ppm van de MB-oplossing en  $C_x$  is eindconcentratie in ppm.  $V$  (l) staat voor het volume MB-oplossing waarbij het experiment wordt uitgevoerd. De volumeafname wordt bijgevolg in rekening gebracht door  $V$  correct in te vullen. Met deze vergelijking wordt berekend hoeveel mg MB er wordt verwijderd uit de oplossing per g product. Door de verwijdering op deze manier uit te drukken kunnen alle experimenten met elkaar vergeleken worden, ongeacht het volume, hoeveelheid product of de gebruikte concentratie van MB.

### 3.4.2 Kinetica experimenten m.b.v AC<sub>g</sub> en AC/TiO<sub>2</sub> g10

In dit experiment wordt de werking van de fotokatalysator TiO<sub>2</sub> nagegaan indien deze gecoat is op AC<sub>g</sub>. Het eerste experiment wordt uitgevoerd met AC/TiO<sub>2</sub> g10 in aan- en afwezigheid van UV/licht. Hierdoor kan het verschil tussen enkel adsorptie enerzijds en combinatie van adsorptie en degradatie anderzijds worden vergeleken. Enkel de kleine UV-opstelling (Figuur 11) wordt gebruikt omdat hierbij twee experimenten parallel kunnen uitgevoerd worden. Als controle worden ook experimenten uitgevoerd met AC<sub>g</sub> zonder coating zodat het effect van de coating op AC<sub>g</sub> kan vergeleken worden met het ongecoate product. Er wordt gewerkt met 50 ml van een 50 ppm MB-oplossing en er wordt 50 mg AC/TiO<sub>2</sub> g10 of AC<sub>g</sub> getest.

Bij deze experimenten wordt eveneens met de roeropstelling uit Figuur 10 gewerkt. De tijdstippen waarbij een staal wordt genomen zijn 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min, 1h, 2h en 4h. Voor elk tijdstip wordt een nieuwe test uitgevoerd. Het filteren van de MB-oplossing, zodat deze gescheiden is van de vaste stof, gebeurt over een polydisc filter 0,2 µm. Het berekenen van de verwijderingscapaciteit gebeurt met de formule weergegeven in Vergelijking 1.

### 3.4.3 Kinetica experimenten m.b.v. AC<sub>p</sub> en AC/TiO<sub>2</sub> p20 en AC/TiO<sub>2</sub> p40

Om het verschil tussen granulair en poedervorm te onderzoeken worden de kinetica experimenten opnieuw uitgevoerd met AC<sub>p</sub> en AC/TiO<sub>2</sub> p. Zowel een coating van 10 gew%, 20 gew% als 40 gew% worden op AC<sub>p</sub> gezet. Maar enkel de experimenten van AC/TiO<sub>2</sub> p20 en AC/TiO<sub>2</sub> p40 worden gebruikt in de kinetica experimenten omdat met een hoger gew% aan coating een hoger degradatievermogen van TiO<sub>2</sub> wordt verwacht.

Al de experimenten worden uitgevoerd in de UV-opstelling met één lamp (Figuur 11) en met de roeropstelling zoals in Figuur 10. Net zoals in de andere kinetica experimenten, wordt ook hier gewerkt met 50 ml van een 50 ppm MB-oplossing en 50 mg van het te testen product. Er worden stalen genomen op de tijdstippen 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min, 1h en 2h. Verder tijdstippen zijn niet nodig omdat na 2h de oplossing volledig is ontkleurd. De filtratie gebeurt over een polydisc filter 0,2 µm. Hier wordt ook Vergelijking 1 gebruikt om de verwijderingscapaciteit te berekenen.

### 3.4.4 Kinetica experimenten m.b.v. perMOX<sub>p</sub>

Om na te gaan of perMOX<sub>p</sub> (Biorem Engineering), een nieuwe katalysator, geschikt is om MB uit water te verwijderen in combinatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, p.a., Merck), worden er kinetica experimenten uitgevoerd met zuiver perMOX<sub>p</sub>. 50 mg perMOX wordt getest met 50 ml van een 25 ppm (of 0,78 mM) MB-oplossing in combinatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), zowel de concentratie van 6754 ppm als de concentratie van 26480 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%). Deze concentratie wordt gekozen op basis van het onderzoek van Zhang et al. [39] waaruit blijkt dat de verwijderingscapaciteit van MB stijgt als een verhoogde concentratie aan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) wordt gebruikt. In het onderzoek van Zhang et al. [39] wordt ongeveer 50% van de MB-concentratie verwijderd bij het gebruik van 6252 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) en 90% wordt verwijderd van de MB-concentratie bij een concentratie van 31287 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%).

De lagere MB-concentratie (25 ppm i.p.v. 50 ppm) is gekozen omdat de verwijderingscapaciteit van perMOX<sub>p</sub> lager ligt dan bij TiO<sub>2</sub><sub>p</sub> en op deze manier de reactietijd van de verschillende experimenten beperkt blijft. De tijdstippen waarbij een staal wordt genomen zijn 0 min, 15 min, 30 min, 1h, 2h, 4h en 18h. De filtratie gebeurt over een polydisc filter 0,2 μm en ook hier wordt Vergelijking 1 gebruikt om de verwijderingscapaciteit van MB te berekenen. De roeropstelling in deze experimenten verschilt met de voorgaande. Omdat hier niet gewerkt wordt met UV maar met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wordt er gekozen om met erlenmeyers van 250 ml te werken en het mengen van de oplossing gebeurt door gebruik te maken van een schudbak (Vel 1083, GFL) (Figuur 14 en Figuur 15).



Figuur 14: schudbak, gebruikt voor de experimenten met AC/perMOX en perMOX (buitenaanzicht)



Figuur 15: schudbak, gebruikt voor de experimenten met AC/perMOX en perMOX (binnenaanzicht)

### 3.4.5 Kinetica experimenten m.b.v. AC/perMOX<sub>g</sub>

Na de kinetica experimenten met perMOX, kunnen de kinetica experimenten met AC/perMOX uitgevoerd worden. AC/perMOX werd verkregen van het bedrijf Biorem Engineering en staat onder bescherming van een patent. Daarom kan geen verdere informatie gegeven worden omtrent de manier van coaten, de hoeveelheid coating of waaruit de coating precies bestaat.

Als eerste worden dezelfde experimenten als perMOX<sub>p</sub> herhaald met AC/perMOX<sub>g</sub> om na te gaan of AC/perMOX<sub>g</sub> een verbetering biedt voor AC<sub>g</sub>. Er wordt gewerkt met 50 ml van een 25 ppm MB-oplossing welke in een erlenmeyer (250 ml) wordt samengevoegd met 50 mg AC/perMOX<sub>g</sub> of AC<sub>g</sub>. De concentraties van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) die worden getest zijn 6754 ppm en 26480 ppm, welke dezelfde zijn als in de experimenten van perMOX. De schudbak (Figuur 14 en Figuur 15) wordt gebruikt als mengopstelling. De tijdstippen waarop stalen worden genomen zijn 0 min, 30 min, 1h, 2h, 4h en 6h. Deze resultaten worden vergeleken met deze van AC<sub>g</sub> en AC/TiO<sub>2</sub><sub>g</sub>.

Hierna wordt getest wat het effect is van een hogere concentratie aan AC/perMOX<sub>g</sub> op de verwijdering van MB. Er wordt gewerkt met 200 mg AC/perMOX<sub>g</sub> i.p.v. 50 mg. De andere parameters worden hetzelfde gehouden. Dit experiment wordt vergeleken met het experiment uitgevoerd met 200 mg AC<sub>g</sub> zonder coating. De tijdstippen waarop stalen worden genomen voor beide experimenten zijn 0 min, 30 min, 1h, 2h en 4h.

## 3.5 Performantieproeven

In de verschillende kinetica experimenten wordt telkens de benodigde tijd voor maximale verwijdering van MB uit een waterige oplossing bepaald. Deze tijd wordt nu gebruikt in de performantieproeven. Deze experimenten worden uitgevoerd met de producten die een significant verbeterde verwijdering van MB vertoonden t.o.v. AC<sub>g</sub> in de kinetica experimenten. De geteste producten zijn AC<sub>p</sub>, TiO<sub>2</sub>, AC/TiO<sub>2</sub><sub>p20</sub> en AC/TiO<sub>2</sub><sub>p40</sub>. Voor deze experimenten wordt de UV-opstelling met 1 lamp gebruikt (Figuur 11) in combinatie met de roeropstelling zichtbaar in Figuur 10. Er wordt telkens gewerkt met 50 mg van het product. Op deze massa worden achtereenvolgens vier cycli uitgevoerd met telkens een nieuwe 50 ml MB-oplossing van 50 ppm. Het scheiden van het product van de oplossing gebeurt met een centrifuge (Centrifuge 5702, Eppendorf AG). De MB-oplossing wordt na eventueel verdunnen gemeten met de UV-VIS-meter en het product wordt terug in de

petrischaal gebracht met een nieuwe 50 ml MB-oplossing van 50 ppm om de volgende cyclus uit te voeren. Voor de proeven van AC en TiO<sub>2</sub> wordt er telkens een cyclus doorlopen van 2 uur. De proeven met AC/TiO<sub>2</sub>p20 en AC/TiO<sub>2</sub>p40 doorlopen in totaal vier cycli van elk 1,5 h.



## 4 Resultaten en discussie

In deze thesis wordt actieve kool gecoat met  $\text{TiO}_2$  via de sol-gelmethode. Eén van de doelstellingen is om na te gaan of deze coating succesvol is gebeurd. Dit wordt enerzijds gecontroleerd door een karakterisatie uit te voeren op  $\text{AC}/\text{TiO}_2$  (sectie 4.1). Hieronder horen de asrestbepaling, FT-IR, XRD en EDX. Anderzijds wordt dit gecontroleerd door kinetica experimenten uit te voeren (sectie 4.2).

### 4.1 Karakterisatie van $\text{AC}/\text{TiO}_2$

#### 4.1.1 Asrestbepaling van AC en $\text{AC}/\text{TiO}_2$

De asrestbepaling wordt uitgevoerd op  $\text{AC}_p$ ,  $\text{AC}/\text{TiO}_2_{g10}$ ,  $\text{AC}/\text{TiO}_2_{p10}$ ,  $\text{AC}/\text{TiO}_2_{p20}$  en  $\text{AC}/\text{TiO}_2_{p40}$ . De asrest zal aangeven hoeveel gew% er effectief gecoat is op de actieve kool. Tabel 3 geeft een overzicht van de asrest en het gew% gecoat  $\text{TiO}_2$  bekomen met de asrestbepaling.

Tabel 3: asrestbepaling van AC met en zonder katalysator

	% asrest	gew% $\text{TiO}_2$
AC	10,72	/
$\text{AC}/\text{TiO}_2$ (g, 10 gew%)	15,36	4,64
$\text{AC}/\text{TiO}_2$ (p, 10 gew%)	17,14	6,42
$\text{AC}/\text{TiO}_2$ (p, 20 gew%)	18,77	18,05
$\text{AC}/\text{TiO}_2$ (p, 40 gew%)	44,82	34,10

AC heeft een asrest van 10,72%. Van al de asresten van  $\text{AC}/\text{TiO}_2$  is reeds deze waarde van 10,72% afgetrokken om enkel het gew% van  $\text{TiO}_2$  over te houden. Indien er 10 gew%  $\text{TiO}_2$  wordt gecoat op  $\text{AC}_g$  via de sol-gelmethode is er effectief maar 4,64 gew% coating aanwezig. Indien dit wordt toegepast op  $\text{AC}_p$  is er een coating aanwezig van 6,42 gew%. De gewenste coating van 10 gew% is nog niet bereikt, maar het is wel duidelijk dat het coaten van  $\text{TiO}_2$  via de sol-gelmethode beter werkt op  $\text{AC}_p$  dan op  $\text{AC}_g$ . Een mogelijk verklaring hiervoor is dat  $\text{TiO}_2$  niet goed doordringt tot in de poriën maar meer op het buitenoppervlak zich afzet. In poedervorm is er een groter buitenoppervlak waar  $\text{TiO}_2$  zich kan afzetten in vergelijking met granulair, waardoor er procentueel meer coating zich gehecht heeft aan  $\text{AC}_p$ .

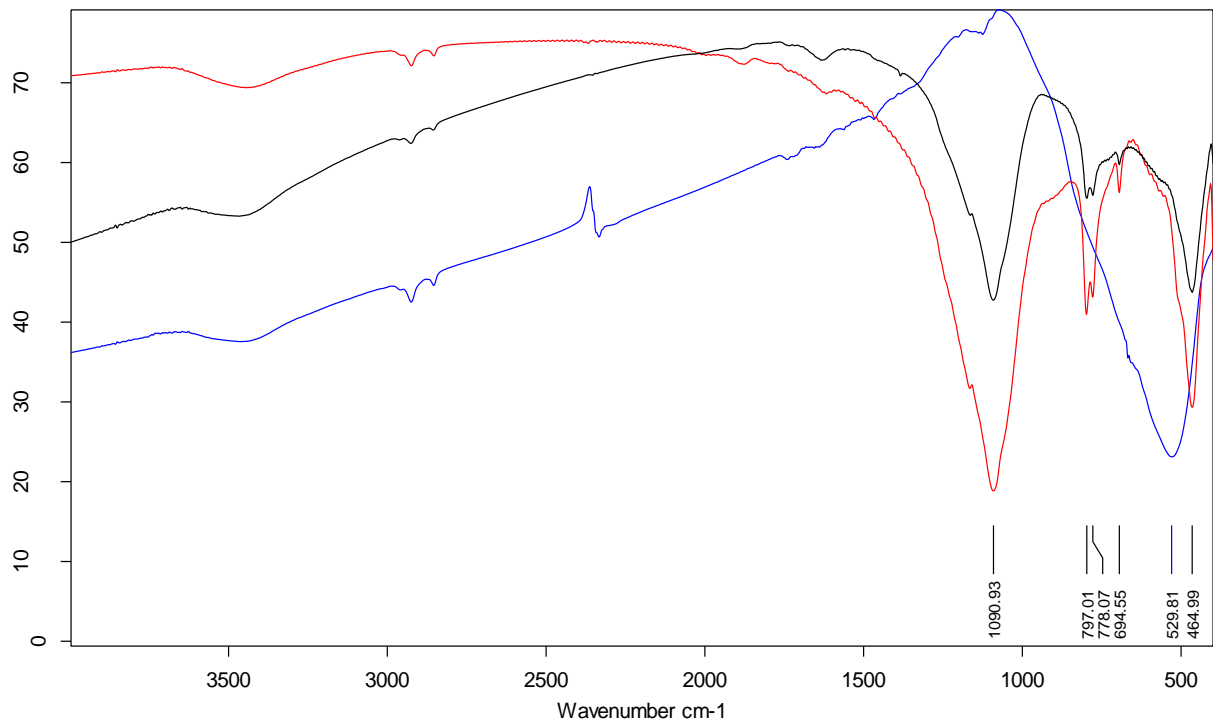
Indien 20 gew% en 40 gew% wordt gecoat op AC<sub>p</sub>, is er een effectieve coating aanwezig van respectievelijk 18,05 gew% en 34,10 gew%. Algemeen kan gesteld worden dat de gewenste waarde van coating niet bereikt wordt. Indien de sol-gelmethode gebruikt wordt om een coating van TiO<sub>2</sub> aan te brengen op AC, wordt er wel een coating gevormd maar niet het gewenste gew%. In voorgaande onderzoeken werd ook een coating bekomen op AC met behulp van de sol-gelmethode, maar hier wordt niet letterlijk vermeld of het gewenste gew% wordt bereikt [6], [7], [8]. Om meer te weten te komen over de kwaliteit van de coating, worden FT-IR, XRD en EDX uitgevoerd.

#### 4.1.2 FT-IR analyse van AC, TiO<sub>2</sub> en AC/TiO<sub>2</sub>

FT-IR wordt uitgevoerd op de asrest van AC<sub>g</sub>, asrest van AC/TiO<sub>2 g10</sub>, TiO<sub>2</sub>, AC<sub>p</sub>, AC/TiO<sub>2 p10</sub>, AC/TiO<sub>2 p20</sub> en AC/TiO<sub>2 p40</sub>.

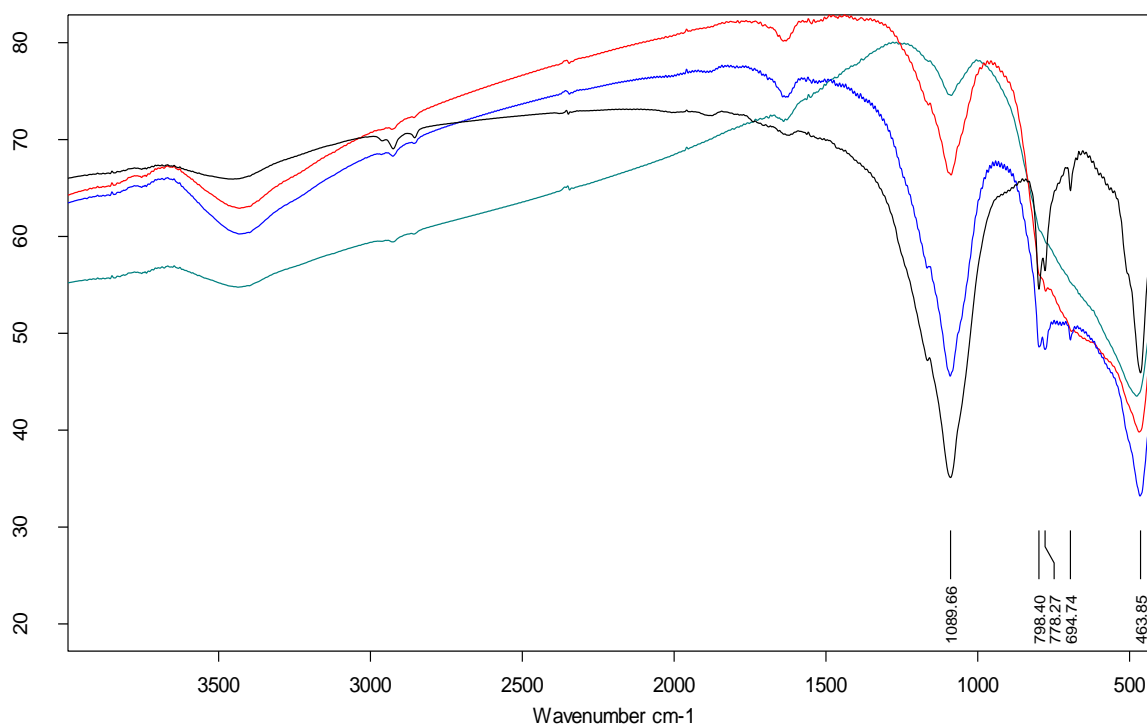
In Figuur 16 wordt het samengevoegde FT-IR-spectra van AC<sub>g</sub> (rood), AC/TiO<sub>2 g10</sub> (zwart) en TiO<sub>2</sub> (blauw) gegeven. De pieken van het rode spectrum in dit verloop (AC<sub>g</sub>) [1090,93 cm<sup>-1</sup> 797,01 cm<sup>-1</sup> 778,07 cm<sup>-1</sup> 694,55 cm<sup>-1</sup> 464,99 cm<sup>-1</sup>] wijzen erop dat deze pieken afkomstig zijn van siliciumdioxide (SiO<sub>2</sub>) [1079,3 cm<sup>-1</sup> 792,3 cm<sup>-1</sup> 774,4 cm<sup>-1</sup> 689,0 cm<sup>-1</sup> 456,0 cm<sup>-1</sup>] [41]. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de asrest van de bestudeerde AC, nl. organosorb 10, voornamelijk bestaat uit SiO<sub>2</sub>. De piek van het blauwe spectrum in dit verloop (TiO<sub>2</sub>) [529,81 cm<sup>-1</sup>] komt overeen met de pieken van titaniumdioxide (TiO<sub>2</sub>). De waarden voor anataas TiO<sub>2</sub> zijn [693,0 cm<sup>-1</sup> 548,7 cm<sup>-1</sup> 353,5 cm<sup>-1</sup>] en voor rutiele TiO<sub>2</sub> [676,4 cm<sup>-1</sup> 423,4 cm<sup>-1</sup> 352,8 cm<sup>-1</sup>] [41]. Dit FT-IR-spectrum geeft een indicatie dat het hier gaat om TiO<sub>2</sub>. De pieken [1090,93 cm<sup>-1</sup> 797,01 cm<sup>-1</sup> 778,07 cm<sup>-1</sup> 694,55 cm<sup>-1</sup> 464,99 cm<sup>-1</sup>] van het zwarte spectrum (AC/TiO<sub>2 g10</sub>) komen overeen met de pieken afkomstig van AC. Op de plaats waar de piek van TiO<sub>2</sub> is [529,81 cm<sup>-1</sup>], is bij de zwarte curve een verbreding waarneembaar. Dit duidt op de aanwezigheid van zowel AC als TiO<sub>2</sub>. Om meer uitsluitsel te krijgen over de fase waaruit dit TiO<sub>2</sub> bestaat en of de coating effectief aanwezig is op AC, zijn de XRD-spectra nodig van het zuiver TiO<sub>2</sub> en de coating op AC. De pieken [3446,04 cm<sup>-1</sup> 2924,24 cm<sup>-1</sup> 2853,36 cm<sup>-1</sup>] zijn afkomstig van aanwezig water in de pastille of van onzuiverheden afkomstig van het gebruikte KBr.





**Figuur 16: FT-IR-spectra van AC<sub>g</sub> (rood), AC/TiO<sub>2g10</sub> (zwart), TiO<sub>2</sub> (blauw) (KBr)**

In Figuur 17 wordt het spectrum van AC<sub>p</sub> (zwart) vergeleken met de spectra van AC gecoat met verschillende hoeveelheden TiO<sub>2</sub>, zijnde AC/TiO<sub>2p10</sub> (blauw), AC/TiO<sub>2p20</sub> (rood) en AC/TiO<sub>2p40</sub> (groen). Bij deze laatste drie spectra, gecoate AC, is een brede piek waarneembaar bij [463,85 cm<sup>-1</sup>] welke duidt op aanwezigheid van TiO<sub>2</sub>. De pieken [1089,66 cm<sup>-1</sup> 798,40 cm<sup>-1</sup> 778,27 cm<sup>-1</sup> 694,74 cm<sup>-1</sup>] komen overeen met deze van SiO<sub>2</sub>, afkomstig van de gebruikte AC.

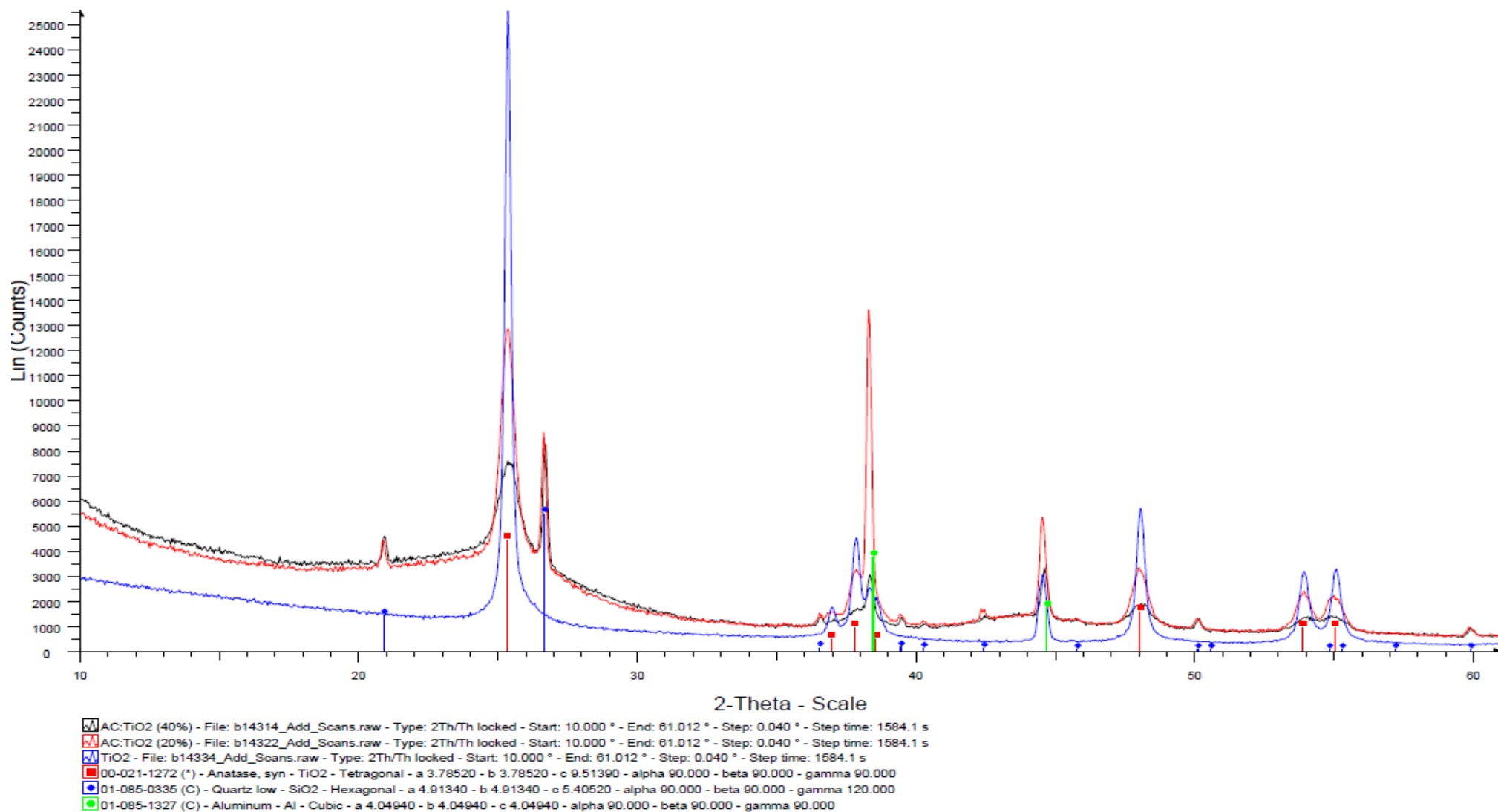


**Figuur 17:** FT-IR-spectra van AC<sub>p</sub> (zwart), AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>10</sub> (blauw), AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>20</sub> (rood) en AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>40</sub> (groen) (KBr)

#### 4.1.3 XRD analyse van TiO<sub>2</sub> en AC/TiO<sub>2</sub>

Er wordt gekozen om enkel de producten die ook worden gebruikt in de performantieproeven te onderzoeken via XRD, nl TiO<sub>2</sub> (blauw, Figuur 18), AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>20</sub> (rood, Figuur 18) en AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>40</sub> (zwart, Figuur 18). Hierin is het duidelijk dat het verloop van de verschillende spectra overeen komen, maar er kan geen conclusie worden getrokken over het gew% van de coating. Enkel waaruit de verschillende producten bestaan kan hieruit gehaald worden.

De pieken van het XRD-spectrum van TiO<sub>2</sub> met de rode indicaties komen overeen met anataas TiO<sub>2</sub> [25,2°; 37°; 37,9°; 38,6°; 48°; 54°; 55°]. In het blauwe XRD-spectrum (TiO<sub>2</sub>) zijn er geen pieken die overeen komen met een andere fase van TiO<sub>2</sub>. Hieruit kan besloten worden dat de geproduceerde TiO<sub>2</sub> via de sol-gelmethode volledig bestaat uit anataas TiO<sub>2</sub>. Dit is de fase die een goede fotokatalytische werking heeft [24]. De pieken met de rode indicatie van zuiver TiO<sub>2</sub> zijn ook aanwezig in de XRD-spectra van AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>20</sub> en AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>40</sub>. Hieruit kan besloten worden dat deze coating gezet op de actieve kool via de sol-gelmethode bestaat uit anataas TiO<sub>2</sub>. De pieken met de blauwe indicatie [20,9°; 26,7°; 36,5°; 39,4°; 40,2°; 42,3°; 45,8°; 50°; 50,6°; 54,9°; 55,2°; 57,2°; 60°] duiden op de aanwezigheid van siliciumoxide (SiO<sub>2</sub>). Dit is één van de bestanddelen waaruit de gebruikte AC bestaat. Dit bevestigt de resultaten bekomen uit het FT-IR-spectrum van AC.



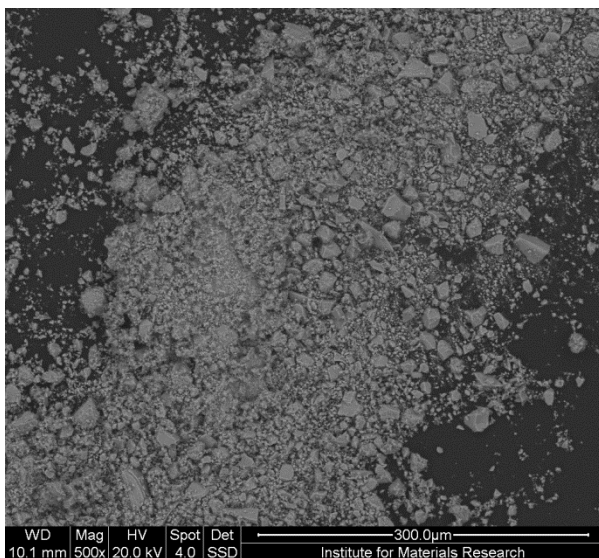
Figuur 18: XRD-spectra opgenomen van TiO<sub>2</sub> (blauw), AC/TiO<sub>2</sub><sub>p20</sub> (rood) en AC/TiO<sub>2</sub><sub>p40</sub> (zwart)

#### 4.1.4 EDX analyse van TiO<sub>2</sub> en AC/TiO<sub>2</sub>

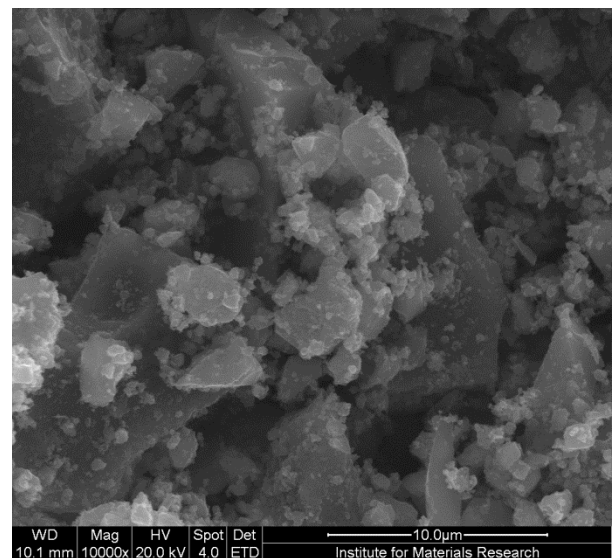
EDX is uitgevoerd op de producten TiO<sub>2</sub>, AC/TiO<sub>2</sub> p20 en AC/TiO<sub>2</sub> p40. Het wordt gebruikt om de deeltjesgrootteverdeling (DGV) van de TiO<sub>2</sub> te bestuderen en om na te gaan hoe de coating is verdeeld over de actieve kool.

Figuur 19 toont een vergroting van 500X van de TiO<sub>2</sub> deeltjes. Hierop is zichtbaar dat TiO<sub>2</sub> geen uniformiteit vertoont qua deeltjesgrootte. De grootte van de deeltjes liggen grotendeels tussen 0,5 µm en 30 µm. Met de hydrothermische behandeling van micro-emulsies kan een partikelgrootte van enkele nanometers bekomen worden. [25], [28] De bekomen TiO<sub>2</sub> partikels met de sol-gelmethode zijn een 10<sup>-3</sup> m groter.

Tijdens de verschillende experimenten wordt er geen controle gedaan op de DGV waardoor het niet bekend is welke verdeling van de partikelgrootte elke experiment heeft.



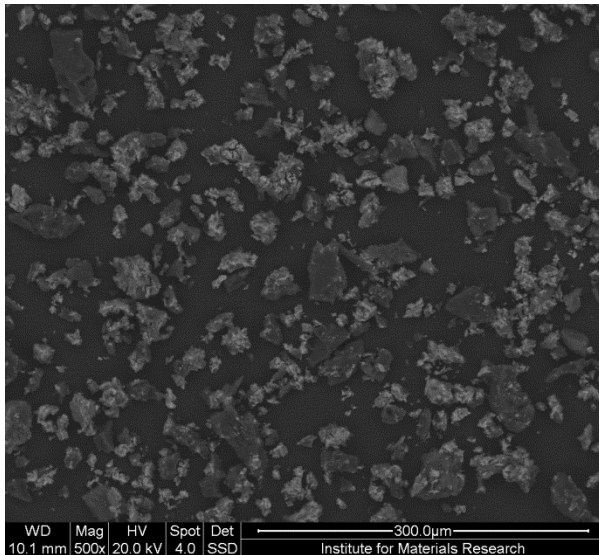
Figuur 19: EDX van TiO<sub>2</sub> (500X)



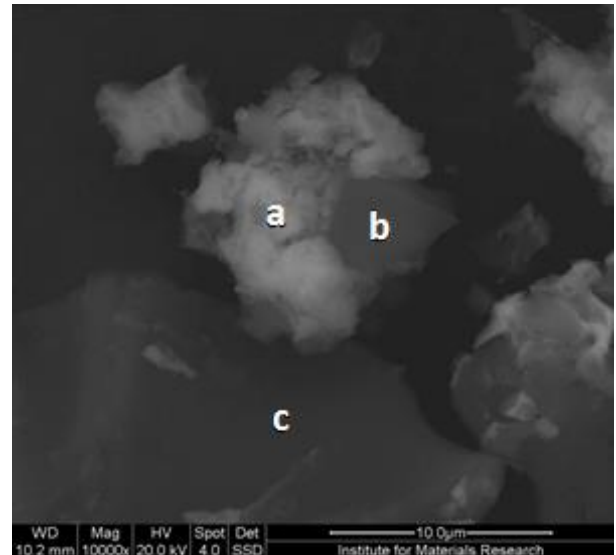
Figuur 20: EDX van TiO<sub>2</sub> (10000X)

Het volgende product dat wordt bestudeerd aan de hand van EDX is AC/TiO<sub>2</sub> p20. Net zoals bij TiO<sub>2</sub>, worden twee beelden gebruikt waarvan de vergroting 500X (Figuur 21) en 10000X (Figuur 22) bedraagt. De licht grijze kleur (Figuur 22, a) is de coating TiO<sub>2</sub> en de donker grijze kleur (Figuur 22, c) is AC zonder coating. De kleur zichtbaar bij b (Figuur 22) stelt een kleine coatinglaag voor op de AC. Op de afbeeldingen is het duidelijk dat de TiO<sub>2</sub> niet gelijkmatig is verdeeld over de actieve kool. Hierdoor zal de verwijderingscapaciteit afhangen van welke soort deeltjes aanwezig zijn in de verschillende experimenten, deeltjes met veel of met weinig coating. Ook zijn er plaatsen (Figuur 22, a) te zien waarop een dikkere laag coating

aanwezig is dan op andere plaatsen (Figuur 22, b). Deze dikke coatinglaag kan er mogelijk voor zorgen dat de poriën in de actieve kool verstopten waardoor de adsorptiecapaciteit van AC drastisch achteruit gaat. Hiermee dient eveneens rekening gehouden te worden bij het interpreteren van de resultaten bij de kinetica experimenten en de performantieproeven.

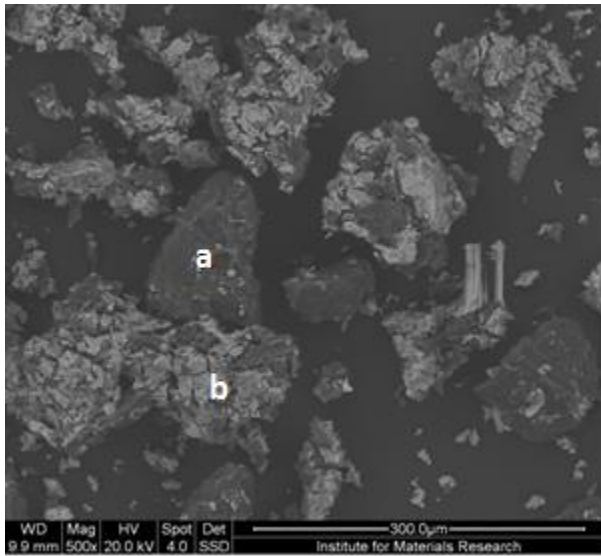


Figuur 21: EDX van AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>20</sub> (500X)

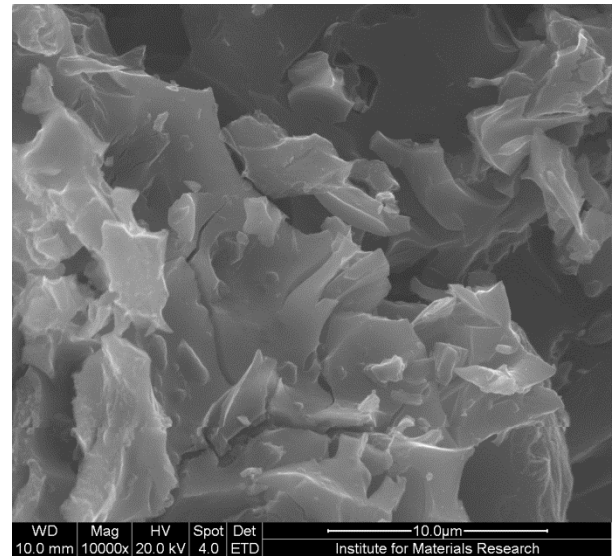


Figuur 22: EDX van AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>20</sub> (10000X)

Als laatste product wordt AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>40</sub> bestudeerd met behulp van EDX. Net zoals bij de coating van 20 gew% is er een ongelijke verdeling over de actieve kool waarneembaar. De donkergrijze kleur (Figuur 23, a) toont de AC zonder coating, terwijl de lichtgrijze kleur (Figuur 23, b) de TiO<sub>2</sub> coating voorstelt. Bij de AC met een hogere graad van coating (40 gew% i.p.v. 20 gew%) is meer AC bedekt met TiO<sub>2</sub> in vergelijking met AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>20</sub>. Mogelijk heeft dit voor gevolg dat meer poriën verstopt zijn van de AC. Dit laatste fenomeen zal een effect hebben op de uitgevoerde performantieproef.



**Figuur 23: EDX van AC/TiO<sub>2</sub> p40 (500X)**



**Figuur 24: EDX van AC/TiO<sub>2</sub> p40 (10000X)**

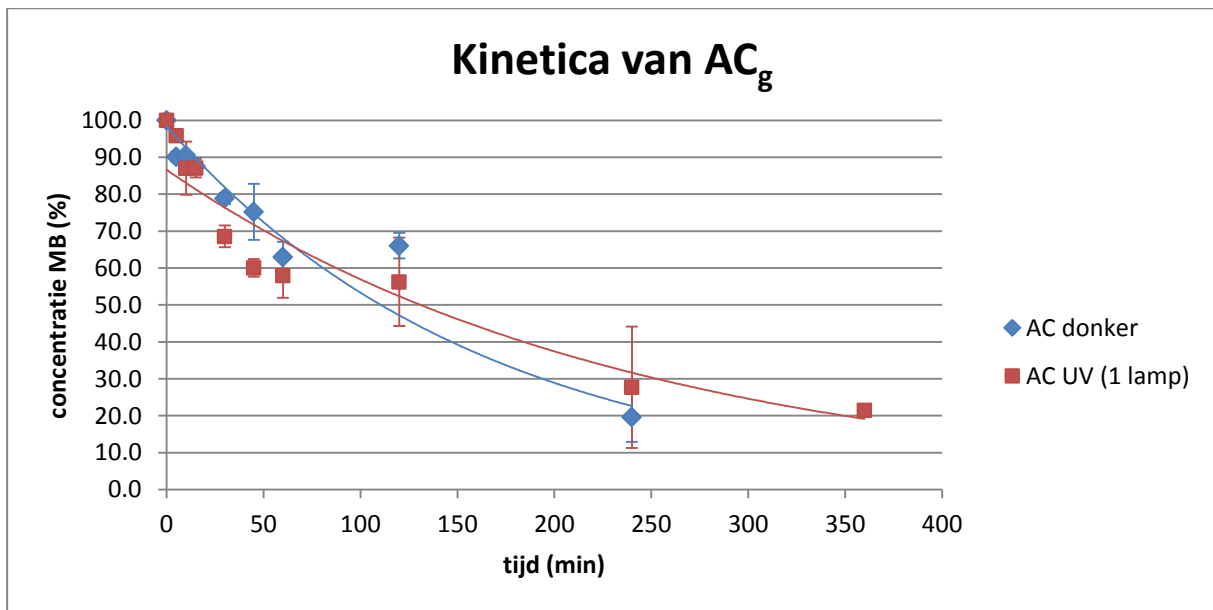
## 4.2. Kinetica experimenten

Om na te gaan of de coating van AC met TiO<sub>2</sub> succesvol is, dienen naast de karakterisatie van deze coating ook kinetica experimenten te gebeuren. Deze kinetica experimenten zijn allereerst uitgevoerd op AC<sub>g</sub> en op zuiver TiO<sub>2</sub> zowel in het donker als onder UV. Deze resultaten zullen vervolgens vergeleken worden met AC/TiO<sub>2 g10</sub>. Naast de proeven met AC<sub>g</sub> en AC/TiO<sub>2 g10</sub> zijn dezelfde proeven uitgevoerd met AC<sub>p</sub>, AC/TiO<sub>2 p20</sub> en AC/TiO<sub>2 p40</sub>. Hieruit kan enerzijds het verschil tussen de verschillende hoeveelheden TiO<sub>2</sub> gecoat op AC gehaald worden en anderzijds het verschil tussen granulaat en poeder. Als laatste zullen de kinetica experimenten van perMOX en AC/perMOX in combinatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> besproken worden. Deze resultaten worden vergeleken met de resultaten van AC/TiO<sub>2 g10</sub>.

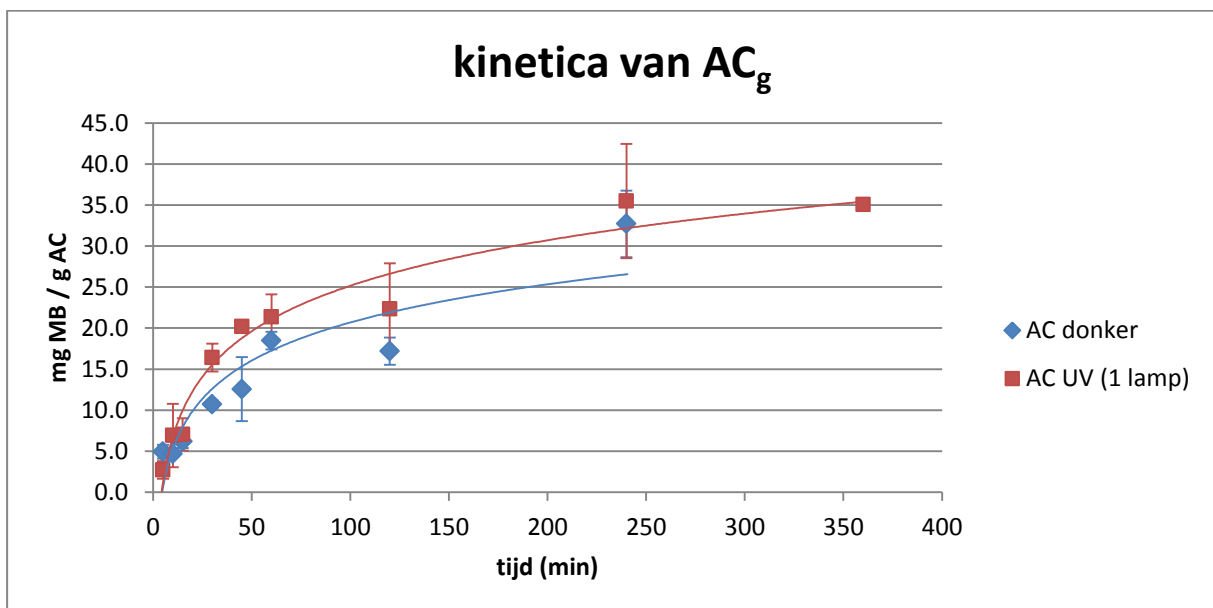
### 4.2.1 Kinetica experimenten m.b.v. AC<sub>g</sub> en TiO<sub>2</sub>

Allereerst worden de experimenten van AC<sub>g</sub> bekeken onder UV-licht en in het donker. De experimenten worden uitgevoerd zoals beschreven in sectie 3.4. Het doel van deze experimenten is de invloed van UV-licht op de actieve kool zonder coating na te gaan. Zodat met zekerheid geweten is of er fotokatalytische deeltjes aanwezig zijn of niet op de AC zonder coating. De resultaten hiervan zijn te zien in Figuur 25 en Figuur 26.

Verzadiging is voor AC<sub>g</sub> nog niet bereikt na 240 min in de UV-opstelling met 1 lamp (Figuur 26). In deze tijd wordt er 35 mg MB geadsorbeerd per gram AC<sub>g</sub> of anders gezegd, in deze tijd wordt 75% van de MB-concentratie uit de oplossing geadsorbeerd. Aangezien er geen significant verschil geadsorbeerd wordt tussen het UV en donker experiment kan er besloten worden dat UV-licht geen echt positief effect heeft op het gebruikte AC zonder coating en er dus geen fotokatalytische deeltjes aanwezig zijn op de zuivere AC.



Figuur 25: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van AC<sub>g</sub> in donker en UV-licht (procentueel). Per meetpunt zijn twee proeven uitgevoerd. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de proeven met de spreiding weergegeven in de verticale balk.



Figuur 26: Hoeveelheid MB verwijderd per g AC<sub>g</sub> tijdens de kinetica experimenten in donker en UV-licht. Per meetpunt zijn twee proeven uitgevoerd. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de proeven met de spreiding weergegeven in de verticale balk.

Vervolgens worden de kinetica experimenten met zuiver TiO<sub>2</sub> uitgevoerd in het donker en onder UV-licht. Hierdoor wordt de fotokatalytische werking van het geproduceerde TiO<sub>2</sub> gecontroleerd. De experimenten worden uitgevoerd met een 50 ppm MB-oplossing waaraan 50 mg TiO<sub>2</sub> wordt toegevoegd. Op verschillende tijdstippen worden stalen genomen om de concentratie aan MB te bepalen. De resultaten bekomen met deze experimenten zijn terug te vinden in Figuur 27 en

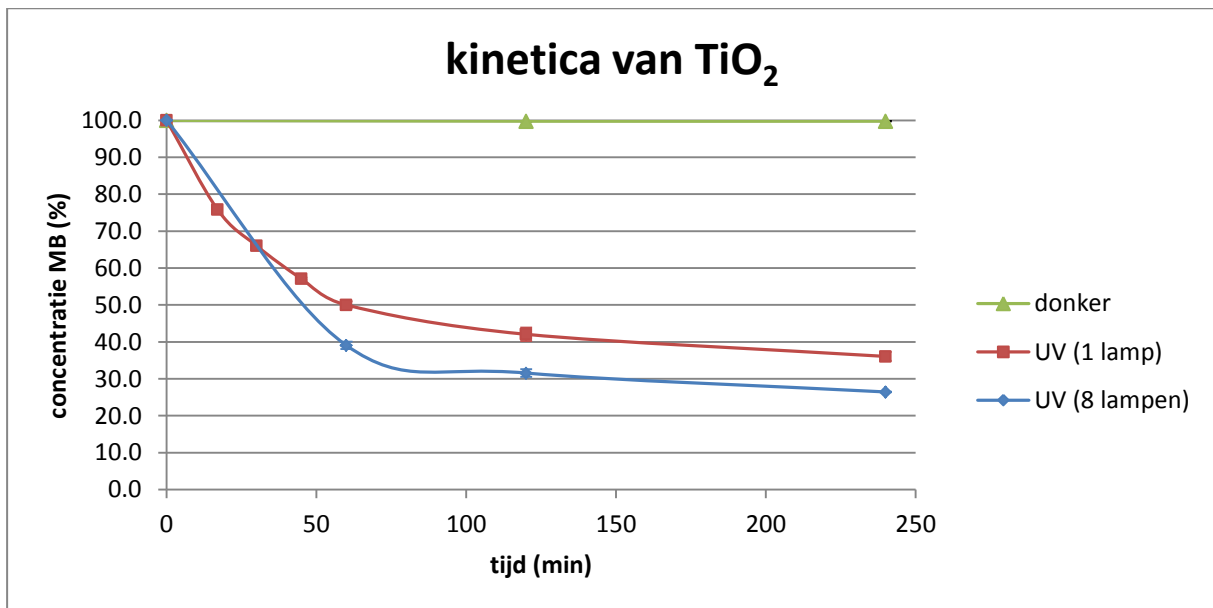


Figuur 28. In deze figuren zijn zowel de resultaten in het donker als in twee verschillende UV-opstellingen uitgezet. De specificaties en verschillen in de UV-opstellingen zijn terug te vinden in sectie 3.4. Dankzij deze opstellingen kan de invloed van de intensiteit van UV nagegaan worden op de MB verwijdering.

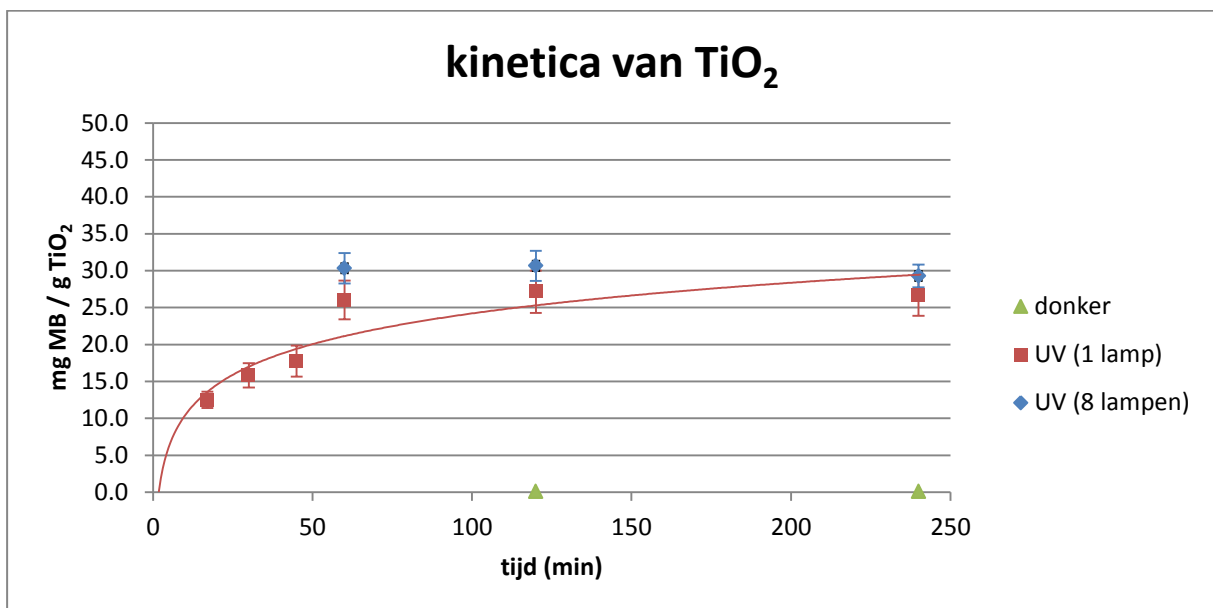
Na 120 minuten wordt in de kleine UV-opstelling (1 lamp) 27 mg MB per gram  $\text{TiO}_2$  of 58% van MB gedegradeerd en met de grote UV-opstelling (8 lampen) is dit 30,7 mg MB per gram  $\text{TiO}_2$  of 69% van de MB-concentratie in de oplossing. In de donkere opstelling wordt geen MB verwijderd uit de oplossing waaruit kan geconcludeerd worden dat er geen adsorptie, noch degradatie van MB optreedt bij zuiver  $\text{TiO}_2$ . Daarnaast toont het experiment aan dat MB fotokatalytische wordt afgebroken met behulp van  $\text{TiO}_2$  en UV-licht. De procedure om  $\text{TiO}_2$  te maken is hierdoor goedgekeurd. Het degradatievermogen met behulp van  $\text{TiO}_2$  ligt in het onderzoek van El-Sharkawy et al. [6] hoger, namelijk 120 mg MB/g  $\text{TiO}_2$ . Dit komt overeen met volledige degradatie van MB uit de oplossing en dit wordt bekomen na 22h reactietijd. Bij Houas et al. [9] wordt er volledige degradatie bekomen na 120 minuten reactietijd bij gebruik van aangekocht  $\text{TiO}_2$ , Degussa P25. Hiermee wordt 9,2 mg MB/g  $\text{TiO}_2$  gedegradeerd. Ook in het onderzoek van Yuan et al. [8] wordt er gebruik gemaakt van P25 als fotokatalysator en hier wordt 85 mg MB/g  $\text{TiO}_2$  gedegradeerd wat overeen komt met een volledige verwijdering van MB uit de oplossing en dit na 80 minuten. Het zelfbereide  $\text{TiO}_2$  uit deze thesis heeft niet hetzelfde verwijderingsvermogen als aangekocht  $\text{TiO}_2$ , zoals P25. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn dat de procedure voor het zelfbereide  $\text{TiO}_2$  nog niet helemaal op punt staat. Ook wordt in het labo kleine batches gemaakt, terwijl industrieel  $\text{TiO}_2$  in grote hoeveelheden wordt gemaakt en dit proces veel beter op punt staat.

Wat opvalt in Figuur 27 en Figuur 28 is een afvlakking van de degradatiecurve. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat de afbraakproducten van MB rond  $\text{TiO}_2$  aanwezig blijven en aanvoer van nieuwe MB hierdoor bemoeilijkt wordt. In al de experimenten wordt reeds geroerd om dit effect te verminderen, maar blijkt niet voldoende te zijn. Dit fenomeen kan ook de verminderde degradatie van MB verklaren in vergelijking met resultaten uit de literatuur.

Als de twee UV-opstellingen met elkaar worden vergeleken blijkt bij een verhoging van de intensiteit van het UV-licht een verhoging van de degradatie mogelijk te zijn van 58% naar 69% na twee uur reactietijd. Dit bevestigt dat een verhoogde UV-intensiteit een betere fotokatalytische degradatie teweegbrengt. In deze thesis wordt verder gewerkt met de kleine UV-opstelling (1 lamp) omdat in deze opstelling twee experimenten gelijktijdig kunnen uitgevoerd worden en in de grote opstelling niet.



Figuur 27: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van TiO<sub>2</sub> in donker en UV-licht (procentueel). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.



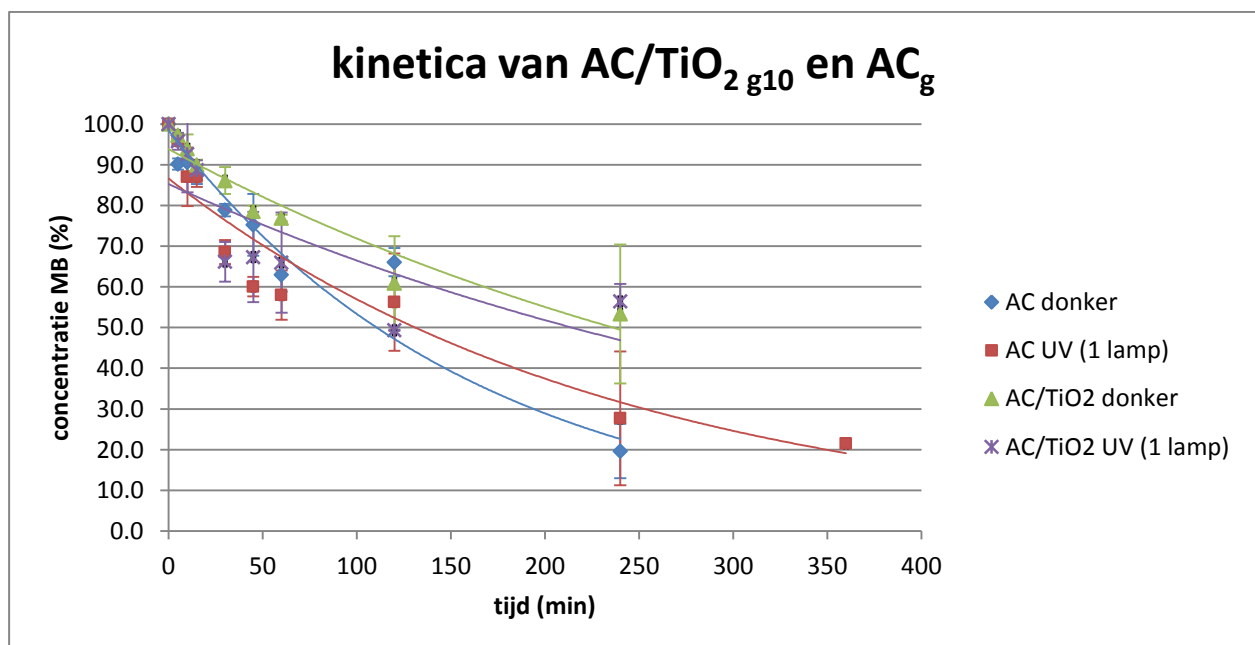
Figuur 28: Hoeveelheid MB verwijderd per g TiO<sub>2</sub> tijdens de kinetica experimenten in donker en UV-licht. Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.

#### 4.2.2 Kinetica experimenten m.b.v. AC/TiO<sub>2</sub> g<sub>10</sub>

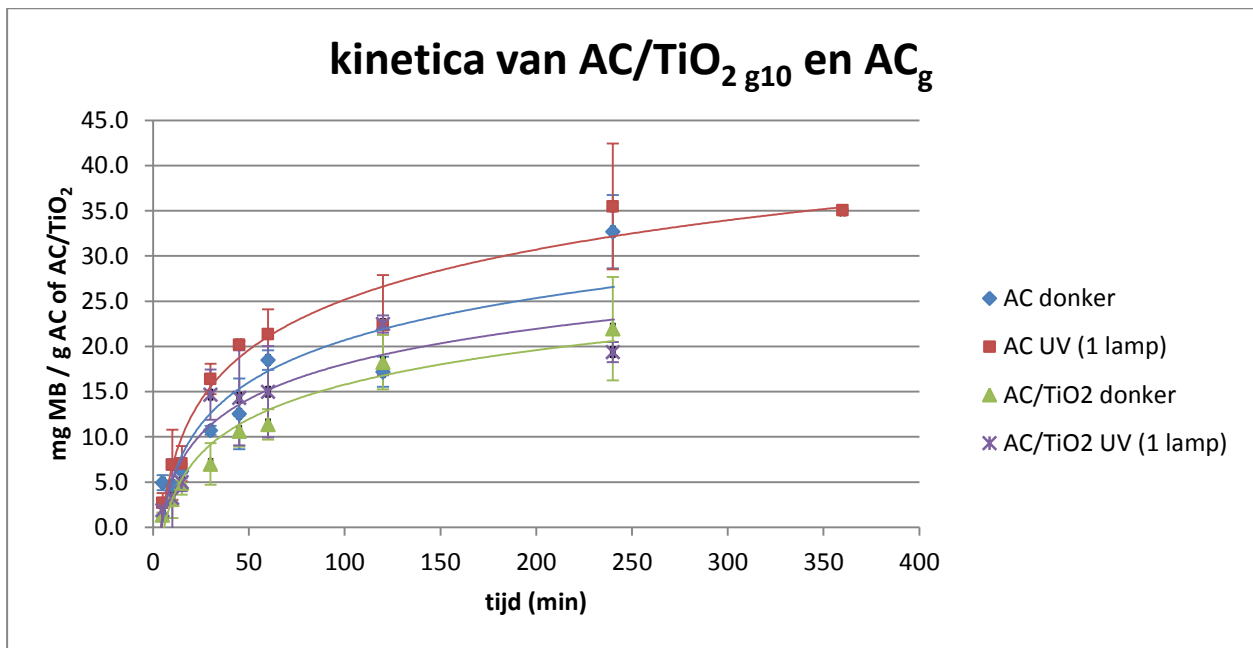
In dit experiment wordt de werking van deze fotokatalysator, TiO<sub>2</sub>, nagegaan indien deze gecoat is op AC. Het eerste experiment wordt uitgevoerd met AC/TiO<sub>2</sub> g<sub>10</sub> in aan- en afwezigheid van UV/licht. Als controle worden ook experimenten uitgevoerd met AC zonder coating. Er wordt gewerkt met een 50 ppm MB-oplossing (50 ml) en

er wordt 50 mg AC/TiO<sub>2 g10</sub> getest, de resultaten zijn terug te vinden in Figuur 29 en Figuur 30.

In zowel Figuur 29 als in Figuur 30 is zichtbaar dat verzadiging niet is bereikt. Ondanks onvolledige verzadiging, kan er vastgesteld worden dat de verwijdering van MB met AC/TiO<sub>2 g10</sub> trager gaat dan met AC<sub>g</sub>. AC/TiO<sub>2 g10</sub> verwijdert slechts 44% van de MB-oplossing in vier uur tijd onder UV-licht terwijl AC<sub>g</sub> bijna 73% van MB verwijdert onder dezelfde condities. In de literatuur wordt wel telkens een betere verwijdering van MB vastgesteld met gecoat AC in vergelijking met ongecoat AC [6], [8], [9]. Dit kan verklaard worden met wat er werd vastgesteld tijdens de karakterisatieproeven in sectie 4.1. De coating van TiO<sub>2</sub> zet zich af op het oppervlak van AC waardoor de poriën dicht slibben en minder MB kan geadsorbeerd worden zodat een verhoogde MB-concentratie aan het TiO<sub>2</sub> belemmerd wordt en verwijdering van MB moeilijk gaat. AC adsorbeert normaal het MB zodat TiO<sub>2</sub> dit kan degraderen en zo wordt verwijderd uit de oplossing. Maar het adsorberend vermogen van AC wordt verkleind door het aanbrengen van de coating. Een andere conclusie die uit deze gegevens kan gemaakt worden is dat er hoofdzakelijk adsorptie optreedt bij AC/TiO<sub>2</sub> omdat er geen significant verschil waarneembaar is tussen de experimenten met en zonder UV-licht. Als dit effectief het geval is, zal dit bevestigd worden in de performantieproeven.



Figuur 29: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van AC<sub>g</sub> en AC/TiO<sub>2 g10</sub> in donker en UV-licht (procentueel). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.



Figuur 30: Hoeveelheid MB verwijderd per g AC of AC/TiO<sub>2 g10</sub> tijdens de kinetica experimenten in donker en UV-licht. Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.

Omdat het contactoppervlak met poedervormig AC groter is en er procentueel dus minder AC bedekt is met coating (minder dichtslibben van de poriën), wordt in de volgende experimenten gewerkt met poedervormig AC waarop een coating van TiO<sub>2</sub> wordt aangebracht.

Een groot verschil tussen poedervormig en granulair AC is het adsorptievermogen. Zo kan met AC<sub>p</sub> 100% MB verwijderd worden uit de oplossing in 60 minuten reactietijd terwijl AC<sub>g</sub> in dezelfde tijd 42% van de MB-concentratie heeft verwijderd. De verwijdering van MB m.b.v. poedervormig AC is duidelijk efficiënter dan granulair AC. De beschikbare oppervlakte van de AC speelt dus een uiterst belangrijke rol. De volgende experimenten zullen nagaan of de poederkool gecoat met TiO<sub>2</sub> al dan niet MB efficiënter zal verwijderen uit de oplossing dan de niet-gecoate poederkool.

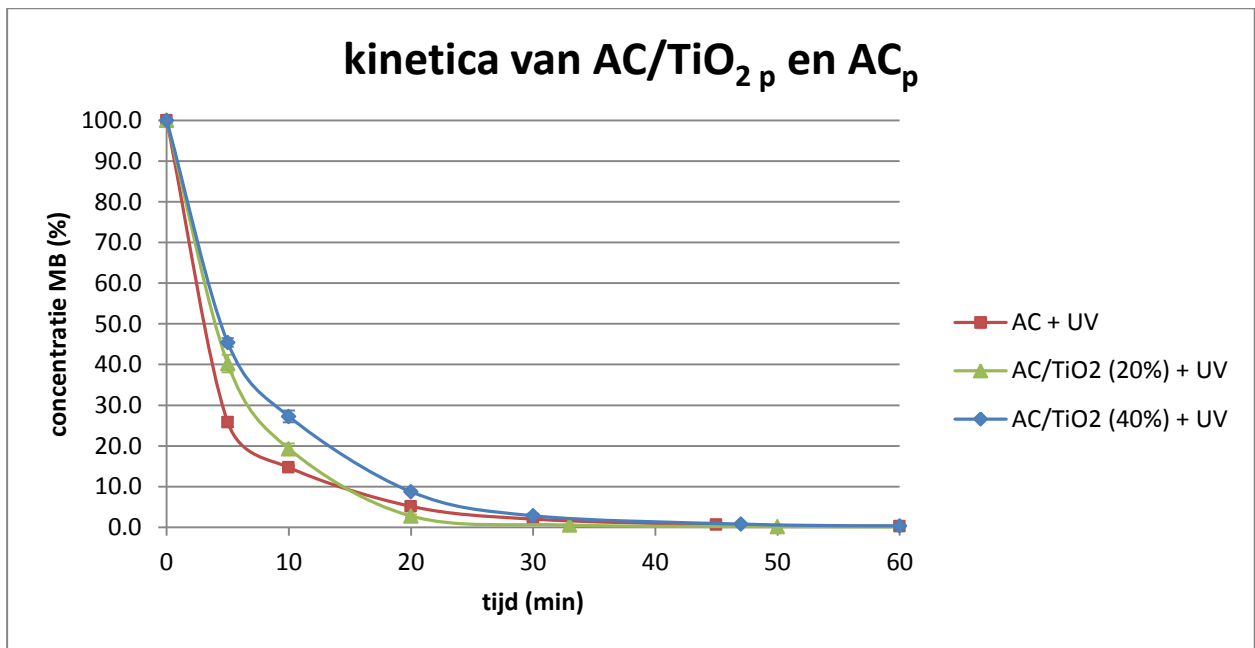
#### 4.2.3 Kinetica experimenten m.b.v. AC<sub>p</sub> en AC/TiO<sub>2 p20</sub> en AC/TiO<sub>2 p40</sub>

De kinetica experimenten worden opnieuw uitgevoerd met AC<sub>p</sub> en AC/TiO<sub>2 p</sub>. Zowel een coating van 10 gew%, 20 gew% als 40 gew% worden op AC<sub>p</sub> gezet. Maar enkel de experimenten van AC/TiO<sub>2 p20</sub> en AC/TiO<sub>2 p40</sub> worden gebruikt in de kinetica experimenten omdat met een hoger gew% aan coating een hoger degradatievermogen van TiO<sub>2</sub> wordt verwacht. Al de experimenten worden

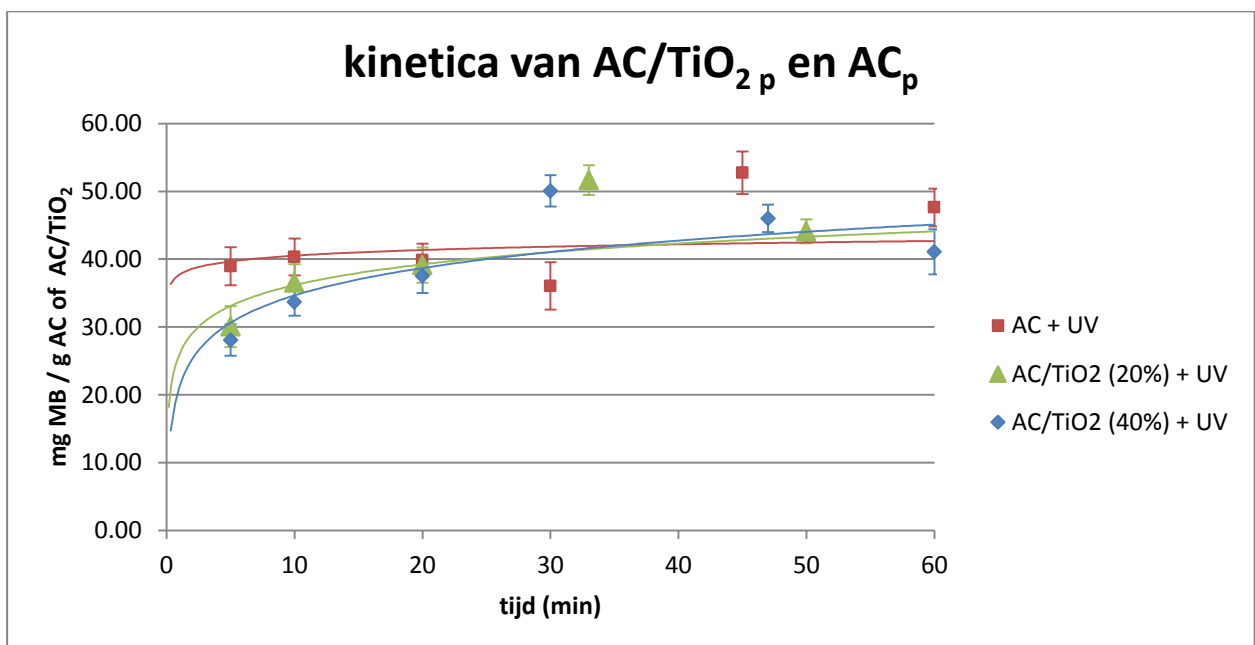
uitgevoerd in de UV-opstelling met één lamp. Net zoals in de andere kinetica experimenten, wordt ook hier gewerkt met 50 ml van een 50 ppm MB-oplossing en 50 mg van het te testen product. De bekomen resultaten van deze kinetica experimenten zijn terug te vinden in Figuur 31 en Figuur 32.

In Figuur 31 is duidelijk te zien dat alle MB verwijderd is uit de oplossing na 40 minuten en dit voor de drie geteste producten. Bij  $AC_g$  (Figuur 25) was dit pas na 240 minuten.  $AC_p$  heeft in de eerste 5 minuten al 75% MB verwijderd terwijl  $AC/TiO_2_{p20}$  en  $AC/TiO_2_{p40}$  respectievelijk slechts 60% en 55% MB verwijderen in de eerste vijf minuten. Zoals dus blijkt uit Figuur 31 verloopt de concentratievermindering van MB met zuiver  $AC_p$  significant sneller dan  $AC/TiO_2_{p20}$ .  $AC/TiO_2_{p40}$  wordt gekenmerkt door de traagste verminderingssnelheid. Dit verwijst mogelijk naar een synergetisch effect tussen adsorptie van MB en  $TiO_2$  degradatie van MB. Bijkomende experimenten moeten dit al of niet bevestigen. Door tijdsgebrek zijn deze experimenten niet kunnen uitgevoerd worden. In totaal adsorbeert  $AC_p$  52 mg MB per gram  $AC_p$  in vergelijking met 44 mg MB per gram  $AC/TiO_2_{p20}$  en 46 mg MB per gram  $AC/TiO_2_{p40}$ . Coating van meer dan 10 gew%  $TiO_2$  tonen aan dat de combinatie  $AC_p$  en  $TiO_2$  op zijn minst even goed presteren dan zuiver  $AC_p$  en beter dan zuiver  $TiO_2$  (26 mg MB/ g  $TiO_2$ ). Er is duidelijk een synergetisch gedrag. MB wordt goed verwijderd vermoedelijk volgens de twee mogelijkheden: adsorptie en degradatie. Dit kan geconcludeerd worden omdat de coating van  $TiO_2$  op  $AC_p$  zorgt voor het dichtslibben van de poriën en dus minder adsorptie, maar de verwijderingscapaciteit m.b.v.  $AC/TiO_2_p$  is gelijkaardig aan deze van  $AC_p$ . Mogelijke grotere fluctuaties die bekomen worden in de hoeveelheid mg MB/ g product, dienen gezocht te worden in de heterogeniteit van het gebruikte product. (cfr. Karakterisatie experimenten in sectie 4.1)

Uit de karakterisatie experimenten van  $AC/TiO_2_{p20}$  en  $AC/TiO_2_{p40}$  blijkt dat de coating met anataas  $TiO_2$  succesvol was en tonen de experimenten met zuiver  $TiO_2$  (sectie 4.2.1.) aan dat degradatie van MB onder UV-licht mogelijk is. Onderzoek van Huang et al. [5] toont aan dat coaten van  $TiO_2$  op AC via de sol-gelmethode kan leiden tot het vormen van een laag over de AC, met als gevolg dat de nanoporiën gaan verstoppelen. Indien de poriën verstopt worden door  $TiO_2$  zal minder MB geadsorbeerd worden en kan  $TiO_2$ , aanwezig op het oppervlak van AC, minder efficiënt in contact komen met de MB-oplossing.



Figuur 31: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van AC<sub>p</sub>, AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>20</sub> en AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>40</sub> onder UV-licht (procentueel). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.



Figuur 32: Hoeveelheid MB verwijderd per g AC<sub>p</sub> of AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>20</sub> of AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>40</sub> tijdens de kinetica experimenten onder UV-licht. Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.

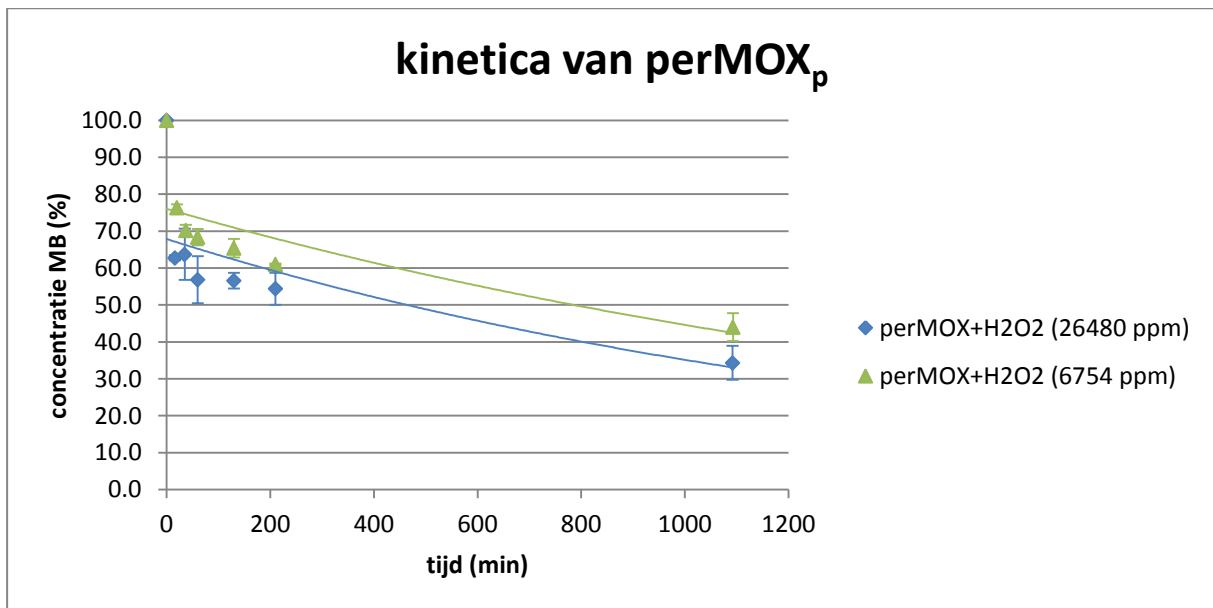
Dit zou een verklaring kunnen geven voor de verminderde MB-verwijdering die werd waargenomen in deze thesis. Bijkomende experimenten zijn nodig om te bepalen of de fysosorptie, waarbij de poriën van groot belang zijn, belangrijker is dan

de chemisorptie, waarbij de functionele groepen op AC belangrijker zijn. Een ander experiment dat kan worden uitgevoerd is de MB-verwijdering nagaan met AC/TiO<sub>2</sub> met een kleiner gew% coating. Op deze manier treedt fysosorptie wel op, maar zijn de poriën van AC minder geblokkeerd. Zo wordt adsorptie van AC minder verstoord en kan degradatie met behulp van TiO<sub>2</sub> wel nog optreden. Deze extra experimenten kunnen in een volgend onderzoek mee worden opgenomen.

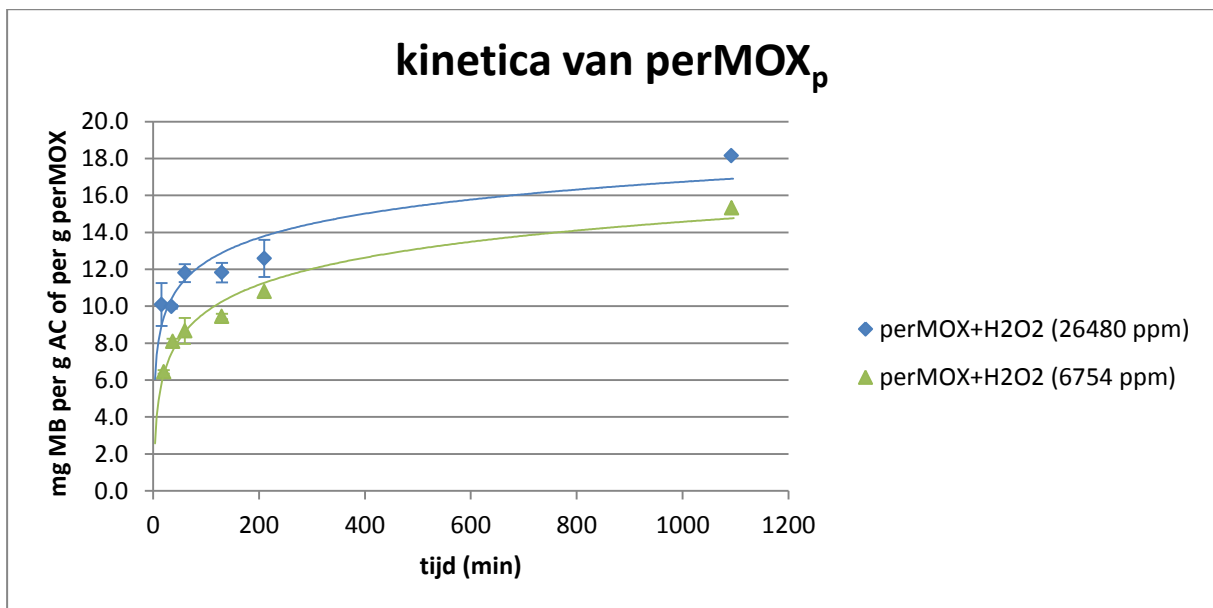
#### 4.2.4 Kinetica experimenten m.b.v. perMOX<sub>p</sub>

Om na te gaan of perMOX<sub>p</sub>, een nieuwe katalysator, geschikt is om MB uit water te verwijderen in combinatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, worden er kinetica experimenten uitgevoerd met zuiver perMOX<sub>p</sub>. 50 mg perMOX wordt getest met 50 ml van een 25 ppm MB-oplossing in combinatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%). Zowel de concentratie van 6754 ppm als 26480 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) worden getest.

Na één uur behandeling met de hoogste concentratie aan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (26480 ppm) wordt reeds 44% verwijderd. Bij de concentratie van 6754 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) is er een verwijdering van bijna 32% waarneembaar (Figuur 33). Hieruit kan gesteld worden dat de concentratie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> een effect heeft op de verwijderingscapaciteit van MB met behulp van perMOX<sub>p</sub>. Deze resultaten zijn niet zo goed als de resultaten bekomen met het zelfbereid TiO<sub>2</sub> welke na één uur tijd 50% van de MB-concentratie verwijderd. Uit Figuur 34 kan gehaald worden dat volledige deactivatie bijna is bereikt na meer dan 18h. Met de hoogste concentratie aan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (26480 ppm) heeft één gram perMOX<sub>p</sub> 18 mg MB verwijderd. Na meer dan 18h reactietijd wordt er in totaal 65% van MB-concentratie verwijderd uit de oplossing bij de hoogste concentratie aan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Praktisch zou het een te lange reactietijd vragen of een te grote hoeveelheid perMOX<sub>p</sub> om met deze katalysator MB volledig uit het afvalwater te verwijderen.



Figuur 33: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van 50 mg perMOX<sub>p</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (6754 ppm en 26480 ppm) (procentueel) (C<sub>0</sub> = 25 ppm MB). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.

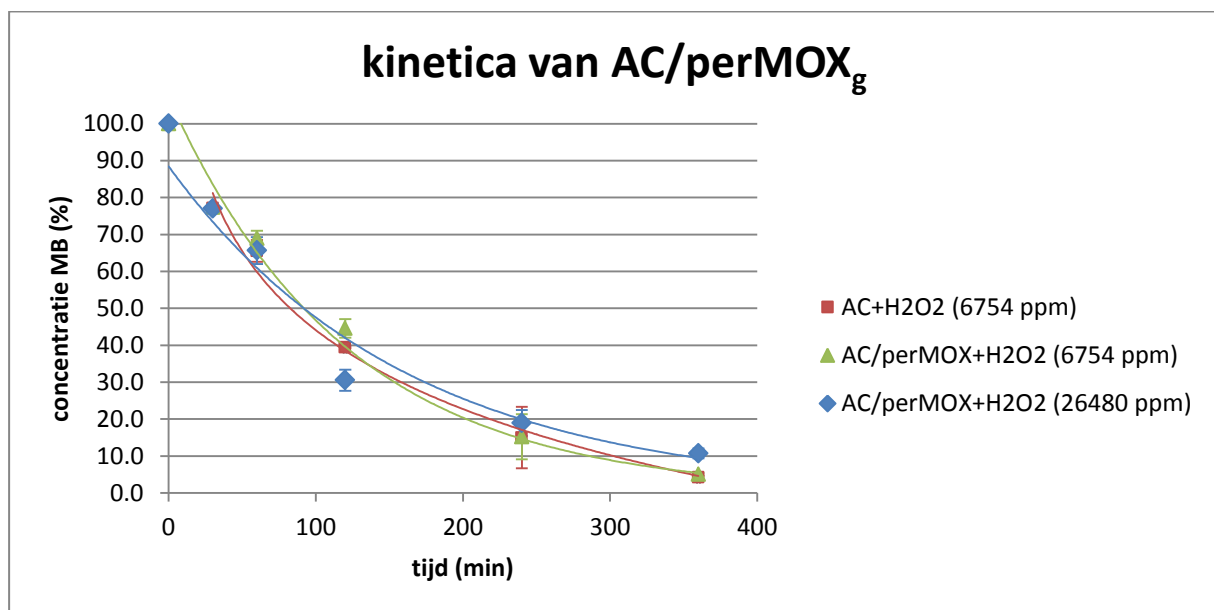


Figuur 34: Hoeveelheid MB verwijderd per g AC of perMOX<sub>p</sub> tijdens de kinetica experimenten van 50 mg perMOX<sub>p</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (6754 ppm en 26480 ppm) (C<sub>0</sub> = 25 ppm MB). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.

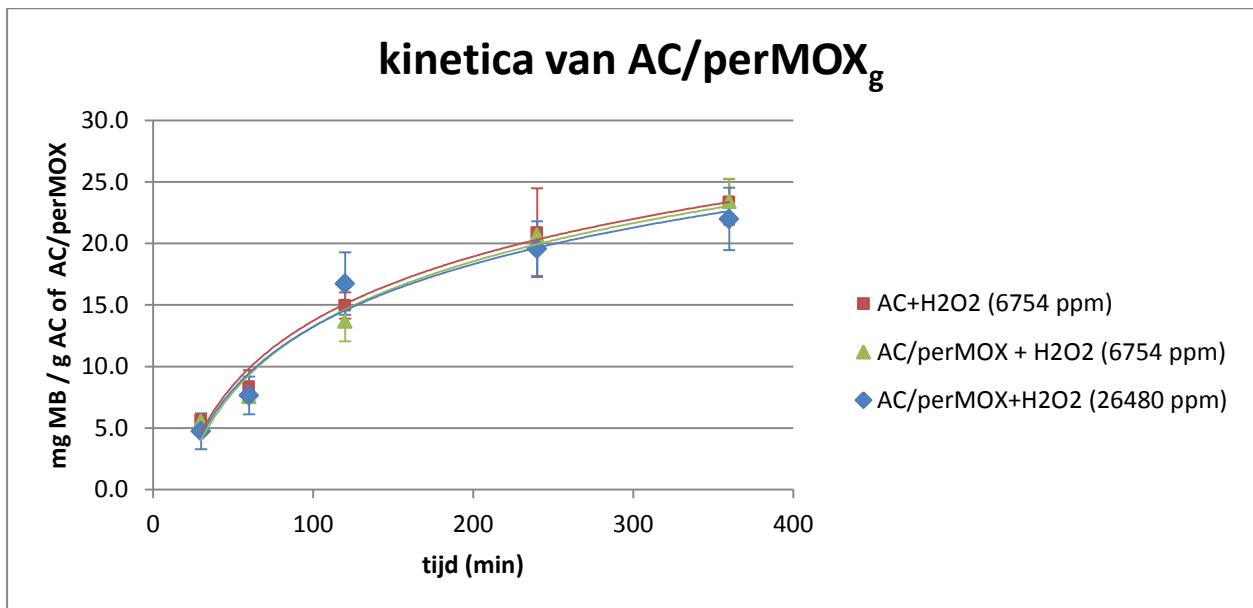


#### 4.2.5 Kinetica experimenten m.b.v. AC/perMOX<sub>g</sub>

AC/perMOX wordt op dezelfde manier getest als bij de kinetica experimenten van AC/TiO<sub>2</sub>. Op deze manier kan een vergelijking gemaakt worden tussen de twee katalysatoren. Bij de kinetica experimenten m.b.v. AC/perMOX<sub>g</sub> wordt gebruik gemaakt van 50 ml van een 25 ppm MB-oplossing. Er wordt 50 en 200 mg AC/perMOX<sub>g</sub> getest in combinatie van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%). Om de reactietijd, nodig om de MB-verwijdering tot stand te brengen, te beperken werd gekozen voor een concentratie van 25 ppm MB i.p.v. 50 ppm zoals bij de kinetica experimenten met TiO<sub>2</sub>. De hoeveelheden van 50 mg en 200 mg product worden getest om na te gaan wat een verviervoudiging van de hoeveelheid katalysator bijbrengt aan de verwijdering van MB uit de oplossing. De bekomen resultaten van AC/perMOX<sub>g</sub> in combinatie met 6754 ppm en 26480 ppm van een 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-oplossing zijn weergegeven in Figuur 35 en Figuur 36.



Figuur 35: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van 50 mg AC<sub>g</sub> en 50 mg AC/perMOX<sub>g</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (6754 ppm en 26480 ppm) (procentueel) (C<sub>0</sub> = 25 ppm MB). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.



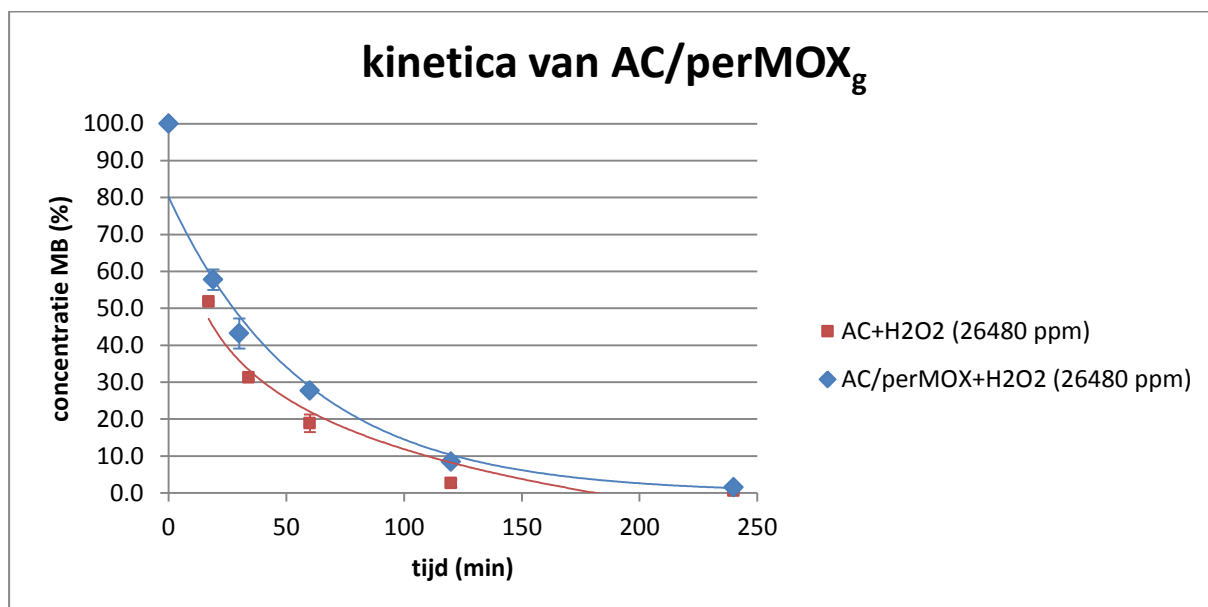
Figuur 36: Hoeveelheid MB verwijderd per g AC<sub>g</sub> of AC/perMOX<sub>g</sub> tijdens de kinetica experimenten van 50 mg AC<sub>g</sub> en 50 mg AC/perMOX<sub>g</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (6754 ppm en 26480 ppm) (C<sub>0</sub> = 25 ppm MB). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.

De kinetica experimenten worden stopgezet voordat volledige deactiviteit wordt bereikt omdat hieruit ook een besluit kan getrokken worden zonder nog meer tijd te besteden aan de experimenten. De verwijdering van MB met behulp van AC/perMOX<sub>g</sub> geeft dezelfde resultaten als wanneer AC<sub>g</sub> wordt gebruikt. Er wordt in 6h tijd 96% MB verwijderd als AC<sub>g</sub> wordt gebruikt, 95% MB bij gebruik van AC/perMOX<sub>g</sub> in combinatie met 6754 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en 90% MB in combinatie met 26480 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

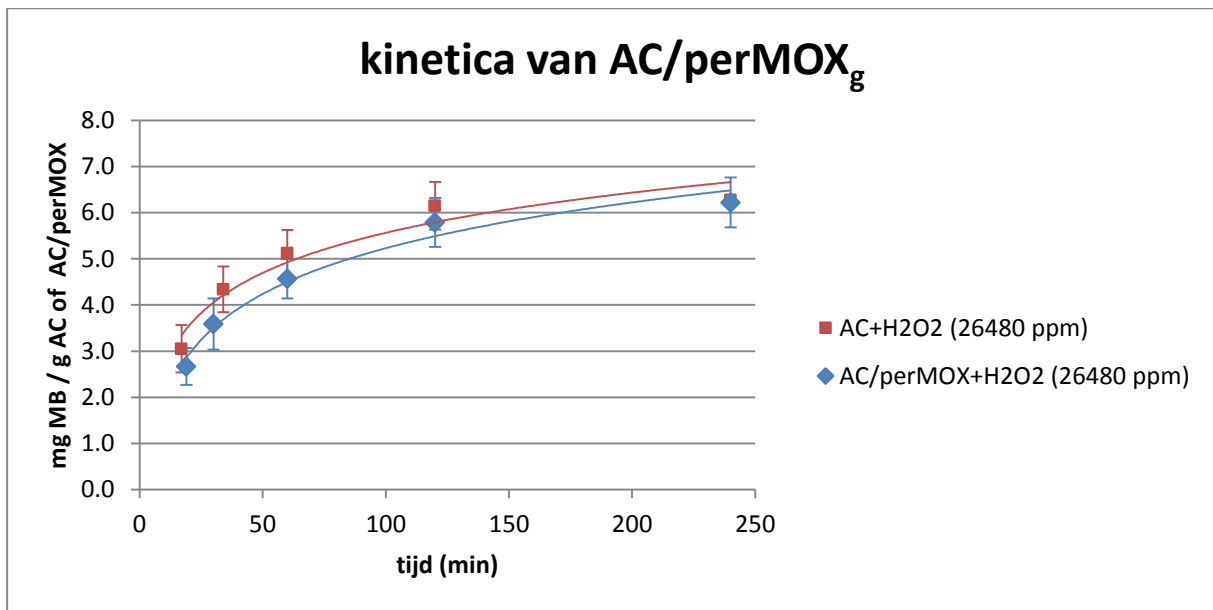
Het gebruik van AC/perMOX<sub>g</sub> geeft geen verbetering of verslechtering in het verwijderen van MB uit de oplossing. Bij AC/TiO<sub>2</sub> g<sub>10</sub> was wel een kleinere verwijdering van MB waarneembaar, namelijk 44% MB t.o.v. 73% MB verwijderd bij gebruik van AC<sub>g</sub>. Vermoedelijk is er niet voldoende perMOX aanwezig op AC om een bijdrage te leveren aan de verwijdering van MB uit de oplossing. Mogelijkheden hiervoor zijn een te lage gew% aan coating om mee te starten, een andere mogelijkheid is dat de coating op AC niet is gelukt of dat de degradatie van MB veel trager verloopt dan adsorptie waardoor lijkt dat er geen of weinig degradatie optreedt. Doordat het product AC/perMOX verkregen is van het bedrijf Biorem Engineering en beschermd is door een patent, zijn hierover geen gegevens. Het bedrijf Biorem Engineering kan deze informatie wel meenemen in hun verder onderzoek van de katalysator. Zo kunnen testen met een hoger gew% aan perMOX de bijdrage van de degradatie verhogen en zo zichtbaar maken.

Het experiment wordt herhaald met 200 mg aan AC/perMOX. Op deze manier is er meer katalysator aanwezig in de oplossing en is een bijdrage van de degradatie door middel van perMOX mogelijk wel waarneembaar. Daarom wordt er gewerkt met 50 ml van een 25 ppm MB-oplossing, maar in deze experimenten wordt 200 mg AC<sub>g</sub> of AC/perMOX<sub>g</sub> toegevoegd. De hoogste concentratie van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) wordt hierbij getest, namelijk 26480 ppm, omdat bij deze concentratie de beste resultaten worden bekomen bij het gebruik van zuiver perMOX. De resultaten zijn terug te vinden in Figuur 37 en Figuur 38.

Het toevoegen van een hogere hoeveelheid perMOX zorgt echter niet voor een hogere verwijdering van MB uit de oplossing in vergelijking met AC<sub>g</sub>. Na 4h reactietijd is MB volledig uit de oplossing verwijderd met de twee producten. Elk hebben ze een verwijderingsgraad van 6,2 mg MB / g product. Hieruit blijkt eveneens dat perMOX geen bijdrage levert in het sneller verwijderen van MB uit de oplossing.



Figuur 37: Concentratie MB tijdens de kinetica experimenten van 200 mg AC<sub>g</sub> en 200 mg AC/perMOX<sub>g</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (26480 ppm) (procentueel) (C<sub>0</sub> = 25 ppm MB). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.



Figuur 38: Hoeveelheid MB verwijderd per g AC<sub>g</sub> of AC/perMOX<sub>g</sub> tijdens de kinetica experimenten van 200 mg AC<sub>g</sub> en 200 mg AC/perMOX<sub>g</sub> met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (26480 ppm) (C<sub>0</sub> = 25 ppm MB). Per meetpunt is één proef uitgevoerd maar twee verdunningen gemaakt en gemeten. Elk meetpunt toont het gemiddelde van de verdunningen met de spreiding weergegeven in de verticale balk.

Vermoedelijk is de coating van perMOX op AC niet gelukt of is er onvoldoende gew% coating aanwezig op AC om een bijdrage te kunnen leveren aan de verwijdering van MB uit de oplossing. In een volgend onderzoek kan het gew% coating van perMOX op AC verhoogd worden opdat perMOX wel kan bijdragen aan de verwijdering van MB. Zowel de manier van coaten als de hoeveelheid coating kan gevarieerd worden om een optimale verhouding te zoeken. Anderzijds kan er ook geopteerd worden om een ander pollutent te gebruiken dan MB omdat de verwijdering van MB d.m.v. zuiver perMOX bijna de helft was i.v.m. deze met zuiver TiO<sub>2</sub>.

### 4.3 Performantieproeven

Performantieproeven worden uitgevoerd op vier producten, namelijk  $AC_p$ ,  $TiO_2_p$ ,  $AC/TiO_2_{p20}$  en  $AC/TiO_2_{p40}$ .  $AC/perMOX$  wordt niet mee opgenomen in deze proeven omdat  $perMOX$  geen meerwaarde blijkt te hebben in het verwijderen van MB uit de oplossing.

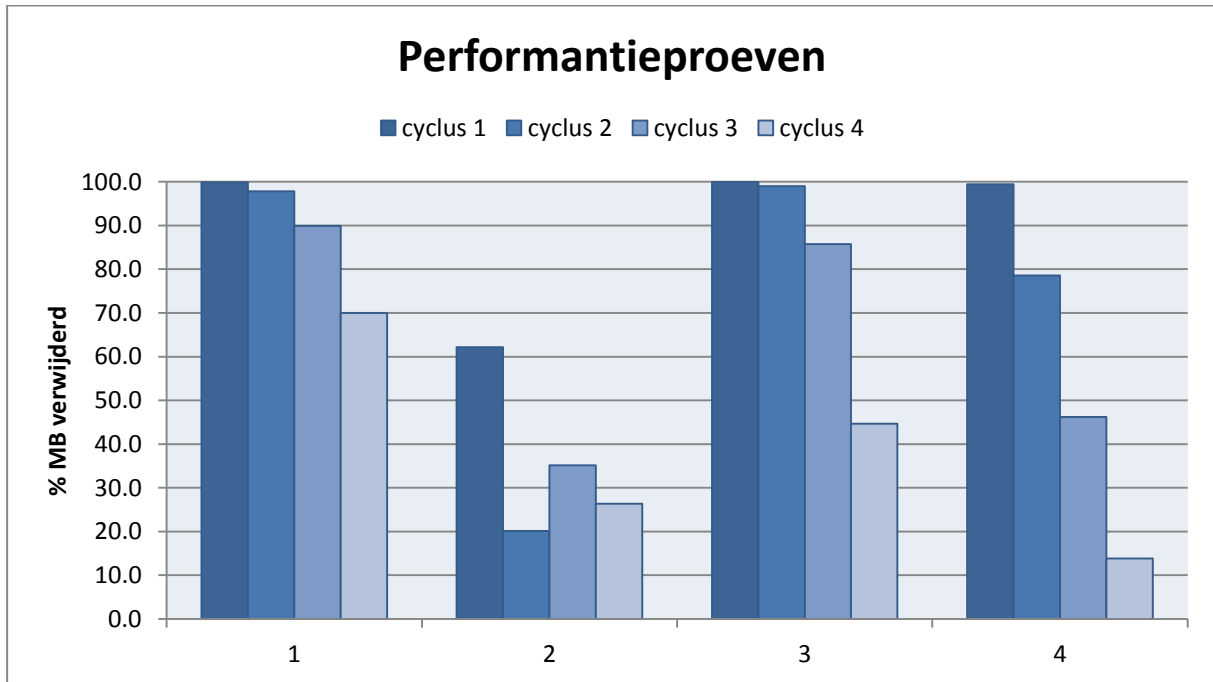
Met de performantieproeven wordt nagegaan wat de verwijderingscapaciteit is van éénzelfde hoeveelheid product gedurende vier cycli, welke achtereenvolgens worden uitgevoerd. Elke cyclus wordt uitgevoerd met 50 ml van een 50 ppm MB-oplossing. Voor de vier cycli wordt er 50 mg van het te testen product gebruikt en gedurende elke cyclus wordt dit product in een nieuwe MB-oplossing gebracht. De bekomen resultaten van de performantieproeven zijn terug te vinden in Figuur 39. Het eerste geteste product (nr. 1 in Figuur 39) is  $AC_p$ . Nr. 2 is zuiver  $TiO_2_p$ , nr. 3 zijn de resultaten voor  $AC/TiO_2_{p20}$  en nr. 4 geeft de resultaten van  $AC/TiO_2_{p40}$ . De cyclustijd van  $AC_p$  bedraagt 2h en deze van de andere drie producten bedraagt 1,5h.

In het eerste experiment wordt  $AC_p$  getest. Zoals verwacht, daalt de verwijderde hoeveelheid MB naargelang de cycli volgen omdat de gebruikte hoeveelheid AC meer en meer verzadigd geraakt met pollutant. In de eerste cyclus wordt 100% MB verwijderd, terwijl in de vierde cyclus nog maar 70% wordt verwijderd na 2 h.

In de eerste cyclus verwijdert  $TiO_2$  62 % van de MB-concentratie. Vanaf de tweede cyclus wordt er nog maar 20% MB verwijderd. Tijdens het experiment was te zien dat er klontervorming optrad bij  $TiO_2$ . Deze klontervorming wordt in de literatuur vaak aangehaald als een negatieve eigenschap van  $TiO_2$  omdat de fotokatalytische werking dan achteruit gaat. [5], [6], [7] Cyclus drie en vier geven respectievelijk een verwijdering van 35% en 26%. De klontervorming is hier zeker de oorzaak van.

Bij  $AC/TiO_2_{p20}$  en  $AC/TiO_2_{p40}$  is een verwijdering van MB van 100% waarneembaar in de eerste cyclus. In de hierop volgende cycli daalt de verwijderingscapaciteit van MB met behulp van de twee producten significant sneller dan bij  $AC_p$ . Voor  $AC/TiO_2_{p20}$  bedraagt de verwijderingscapaciteit van MB in de opeenvolgende drie cycli 99%, 86% en 44%. Voor  $AC/TiO_2_{p40}$  bedraagt deze verwijderingscapaciteit van MB 79%, 46% en 14%. Uit deze proeven blijkt dat de verwijderingscapaciteit van MB per cyclus sneller achteruit gaat met een coating van 40 gew%  $TiO_2$  in vergelijking met een coating van 20 gew%  $TiO_2$ . Volgens Figuur 31 werd reeds aangetoond dat 20 gew%  $TiO_2$  coating beter presteerde dan de 40 gew%  $TiO_2$  coating. Gezien zuiver  $TiO_2$ , ongeacht de klontervorming, reeds veel slechter presteerde, lijkt naast de hogere graad van poriëndichting bij 40 gew%  $TiO_2$  coating ook het hoger  $TiO_2$  % op

zich mogelijks voor gevolg te hebben dat dit adsorbent per performantieproef beduidend slechter begint te presteren dan zuiver AC<sub>p</sub>. Hoe lager het % van TiO<sub>2</sub>, hoe beter de performantieresultaten worden. Mogelijks kan bij een 10 gew% TiO<sub>2</sub> coating, of lager gew%, gelijkaardige prestaties bekomen worden. Dit moet uiteraard via bijkomende experimenten bevestigd worden.



Figuur 39: Performantieproeven [1: AC<sub>p</sub> (2h); 2: TiO<sub>2</sub> (2h); 3: AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>20</sub> (1,5h); 4: AC/TiO<sub>2</sub> p<sub>40</sub> (1,5h)]

## 5 Besluit

Concreet omvat de hoofddoelstelling van deze masterthesis het evalueren van de verwijdering van MB uit artificieel afvalwater met behulp van AC/perMOX ten opzichte van AC/TiO<sub>2</sub>.

Uit de kinetica experimenten met AC kan geconcludeerd worden dat de gebruikte AC onder UV-licht, net als in het donker, enkel MB uit de waterige oplossing kan verwijderen via adsorptie. Er treedt geen fotokatalytische werking op indien enkel zuiver AC wordt gebruikt. Dit betekent dat na verloop van tijd AC verzadigd is en deze moet geregenereerd worden voordat het opnieuw kan gebruikt worden. In deze thesis wordt onderzocht of regeneratie van AC uitgesteld kan worden door een coating met een katalysator.

Om na te gaan of de geproduceerde TiO<sub>2</sub> een fotokatalytische werking heeft en uit welke fase deze katalysator bestaat worden er kinetica experimenten en kwaliteitscontroles uitgevoerd. Uit de kwaliteitscontrole van TiO<sub>2</sub> blijkt dat er anataas TiO<sub>2</sub> gevormd wordt en dat er een grote spreiding is op de korrelgroottes. Uit de kinetica experimenten kan gehaald worden dat het zuiver, zelfbereide TiO<sub>2</sub> een fotokatalytische werking heeft en dus zorgt voor radicalen die MB zullen degraderen. Door gebruik te maken van een hogere intensiteit van UV-licht kan een verhoogde verwijderingscapaciteit van MB uit water bekomen worden, namelijk 69% MB verwijdering i.v.m. 58%. Ook met zuiver perMOX werd aangetoond dat verwijdering van MB uit water mogelijk is in combinatie met H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Al is de verwijderingscapaciteit van perMOX, 44% MB verwijdering, niet vergelijkbaar met deze van TiO<sub>2</sub>, 58% MB verwijdering. Hieruit volgt dat perMOX onder deze omstandigheden geen alternatief is voor de katalysator TiO<sub>2</sub>.

Nadat de katalytische werking van de zuivere katalysatoren zijn getest, werden deze gecoat op AC. De coating van TiO<sub>2</sub> op AC werd uitgevoerd in het labo van UHasselt. PerMOX werd gecoat op dezelfde AC door het bedrijf Biorem Engineering. Uit de kwaliteitscontrole van de TiO<sub>2</sub>-coating werd geconcludeerd dat er effectief een coating op AC aanwezig is van anataas TiO<sub>2</sub>, maar de verdeling over de AC is niet gelijkmatig. Uit de kinetica experimenten blijkt dat AC gecoat met één van deze katalysatoren zorgt voor een lagere of vergelijkbare verwijdering van MB t.o.v. zuiver AC. Voor de combinatie AC/perMOX werden er gelijkaardige resultaten bekomen als met ongecoate AC en zorgt de coating dus niet voor meer of snellere verwijdering van MB. Mogelijks is dit het gevolg van het feit dat de coating niet gelukt is. Dit kan niet met zekerheid gezegd worden, aangezien geen kwaliteitscontrole werd uitgevoerd op de perMOX-coating zoals dit werd gedaan

voor de AC/TiO<sub>2</sub> materialen. Een andere mogelijkheid is dat de coating van perMOX te weinig is om MB af te breken. Om hier meer uitsluitsel over te krijgen zijn verdere testen met MB en kwaliteitscontroles van de coating nodig. De oorzaak van lagere verwijderingscapaciteiten bij AC/TiO<sub>2</sub> t.o.v. zuiver AC ligt vermoedelijk aan het feit dat door de coating een deel van de poriën van AC is dichtgeslibt. Dit fenomeen is zowel te zien met de granulaire als de poedervormige AC/TiO<sub>2</sub> en wordt duidelijker indien het gew% aan coating hoger wordt. Het dichtslibben van de poriën heeft dus een groot effect op de verwijderingscapaciteit van AC. AC gecoat met een lagere gew% TiO<sub>2</sub> is dus noodzakelijk, niet alleen opdat de poriën meer vrij blijven, maar ook voor een fijnere verdeling van TiO<sub>2</sub> over het ganse AC oppervlak. Hiervoor is onderzoek naar een betere coating vereist.

Ook uit de performantieproeven is gebleken dat het dichtslibben van de poriën en het grove oppervlak van het afgezette TiO<sub>2</sub> bij AC/TiO<sub>2</sub><sub>p20</sub> en AC/TiO<sub>2</sub><sub>p40</sub> een probleem is. In deze proeven is waarneembaar dat AC met een verhoogde gew% aan TiO<sub>2</sub> sneller verzadigd geraakt en bijgevolg bij elke cyclus minder MB kan verwijderen uit de oplossing. Aangezien de performantie van gecoate AC niet verhoogde, is er geen duidelijke aanwijzing dat MB naast adsorptie ook chemisch wordt verwijderd. Performantieproeven geven een goed beeld over de werking op lange termijn, daarom is het aangeraden om deze proeven in de toekomst ook opnieuw uit te voeren. Hieruit kan achterhaald worden of er afbraak van MB gebeurt naast de adsorptie. Bij het gebruik van zuiver TiO<sub>2</sub> in deze proeven trad er klontervorming op waaruit blijkt dat TiO<sub>2</sub> niet geschikt is om langdurig te gebruiken als katalysator en beter als coating wordt gebruikt.

AC, TiO<sub>2</sub> en AC/TiO<sub>2</sub> presteren duidelijk beter dan perMOX en AC/perMOX. Er zal echter moeten aangetoond worden dat AC/TiO<sub>2</sub> na "ideale coating" MB effectiever kan verwijderen dan AC en dat ook de performantieprestaties beter zijn. Voor perMOX is bijkomend onderzoek nodig om de katalytische afbraak van organische pollutanten in water te verbeteren.



## Literatuurlijst

- [1] B. M. D. Sufnarski, *The regeneration of granular activated carbon using hydrothermal technology*, Austin, Texas: The university of Texas at Austin, 1999.
- [2] L. Braeken en L. Thomassen, *Industriële ingenieurswetenschappen: Ecologie*, Diepenbeek: UHasselt, 2013-2014.
- [3] „Reactivering,” Desotec Activated Carbon, 2013. [Online]. Available: <http://www.desotec.com/>. [Geopend 04 2013].
- [4] „Recyclage door thermische reactivatie,” Chemviron Carbon, 2014. [Online]. Available: <http://www.chemvironcarbon.com>. [Geopend 04 2014].
- [5] D. Huang, Y. Miyamoto, T. Matsumoto, T. Tojo, T. Fan, J. Ding, Q. Guo en D. Zhang, „Preparation and characterization of high-surface-area TiO<sub>2</sub>/activated carbon by low-temperature impregnation,” *Separation and Purification Technology*, nr. 78, pp. 9-15, 2011.
- [6] E. El-Sharkawy, A. Y. Soliman en K. M. Al-Amer, „Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation,” *Journal of Colloid and Interface Science*, nr. 310, pp. 498-508, 2007.
- [7] H. Slimen, A. Houas en J. P. Nogier, „Elaboration of stable anatase TiO<sub>2</sub> through activated carbon addition with high photocatalytic activity under visible light,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, nr. 221, pp. 13-21, 2011.
- [8] R. Yuan, R. Guan, W. Shen en J. Zheng, „Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO<sub>2</sub> and activated carbon fibers,” *Journal of Colloid and Interface Science*, nr. 282, pp. 87-91, 2005.
- [9] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard en J.-M. Herrmann, „Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water,” *Applied Catalysis B: Environmental*, nr. 31, pp. 145-157, 2001.
- [10] K. Smets, Valorization of agriculture waste cake by pyrolysis: Characterization of pyrolysis products and adsorption study on produced activated carbons, doctoraatsthesis, Diepenbeek: UHasselt, 2013.

- [11] O. Ioannidou en A. Zabaniotou, „Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nr. 11, pp. 1966-2005, 2007.
- [12] S. Ismadji, Y. Sudaryanto, S. Hartono, L. Setiawan en A. Ayucitra, „Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization,” *Bioresource Technology*, nr. 96, pp. 1364-1369, 2005.
- [13] W. Heschel en E. Klose, „On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon,” *Fuel*, nr. 74, pp. 1786-1791, 1995.
- [14] B. S. Girgis, S. S. Yunis en A. M. Soliman, „Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation,” *Materials Letters*, nr. 57, pp. 164-172, 2002.
- [15] „Actieve kool,” Chemviron Carbon, 2014. [Online]. Available: <http://www.chemvironcarbon.com>. [Geopend 04 2014].
- [16] „Actieve kool,” Desotec Activated Carbon, 2013. [Online]. Available: <http://www.desotec.com/>. [Geopend 04 2013].
- [17] TIGG, „Granular Activated Carbon (GAC) Selection,” TIGG Corporation, 2014. [Online]. Available: <http://www.tigg.com/granular-activated-carbon.html>. [Geopend 05 2014].
- [18] „actieve-koolfilters,” [Online]. Available: [http://home.scarlet.be/pedroalco/Praktisch\\_Stoken/praktisch\\_stoken.html](http://home.scarlet.be/pedroalco/Praktisch_Stoken/praktisch_stoken.html). [Geopend 04 2014].
- [19] E. Carpio, P. Zúñiga, S. Ponce, J. Solis, J. Rodriguez en W. Estrada, „Photocatalytic degradation of phenol using TiO<sub>2</sub> nanocrystals supported on activated carbon,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, nr. 228, pp. 293-298, 2005.
- [20] A. Dabrowski, „Adsorption - from theory to practice,” *Advances in Colloid and Interface Science*, nr. 93, pp. 135-224, 2001.
- [21] K. Smets, A. Roukaerts, J. Czech, G. Reggers, S. Schreurs, R. Carleer en J. Yperman, „Slow catalytic pyrolysis of rapeseed cake: Product yield and characterization of the pyrolysis liquid, doctoraatsthesis,” *Biomass and Bioenergy*,

- nr. Volume 57, pp. 180-190, 2013.
- [22] „Titaandioxide en zijn syntheses,” [Online]. Available: <http://www.scheikundeinbedrijf.nl>. [Geopend 04 2014].
- [23] L. Stryker, S. B., E. H. B. en E. B., „Titanium Dioxide: Toxic or Safe?,” 30 04 2013. [Online]. Available: <http://www.organicmakeup.ca/ca/titaniumdioxide.asp>. [Geopend 17 04 2014].
- [24] J. Defiliet, „Fotokatalytische activiteit van TiO<sub>2</sub> gecoate glasplaatjes,” Universiteit Antwerpen, Antwerpen, 2012.
- [25] M. Andersson, L. Österlund, S. Ljungström en A. Palmqvist, „Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol,” *The journal of Physical Chemistry B*, nr. 106, pp. 10674-10679, 2002.
- [26] S. G. Kumar en L. G. Devi, „Review on Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under UV/Visible light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics,” *Journal of physical chemistry A*, nr. 115, pp. 13211-13241, 2011.
- [27] J. de Gruiter, „Artikel 'Het gouden wit' Voorzichtige signalen prijsdaling titaandioxide (Verf & Inkt Magazine #24-2012),” 2012. [Online]. Available: <http://www.vvuf.nl>. [Geopend 04 2014].
- [28] S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee, T. Y. Kim, S. K. Kim en W. I. Lee, „Preparation of Size-Controlled TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films,” *Chemistry of Materials*, nr. 15, pp. 3326-3331, 2003.
- [29] J.-J. Wu en C.-C. Yu, „Aligned TiO<sub>2</sub> Nanorods and Nanowalls,” *The Journal of Physical Chemistry B*, nr. Vol. 108 nr. 11, pp. 3377-3379, 2004.
- [30] S. K. Prandhan, P. J. Reucroft, F. Yang en A. Dozier, „Growth of TiO<sub>2</sub> nanorods by metalorganic chemical vapor deposition,” *Journal of Crystal Growth*, nr. 256, pp. 83-88, 2003.
- [31] J.-M. Wu, H. C. Shih, W.-T. Wu, Y.-K. Tseng en I.-C. Chen, „Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO<sub>2</sub> nanowires,” *Journal of Crystal Growth*, nr. 281, pp. 384-390, 2005.

- [32] B. Xiang, Y. Zhang, Z. Wang, X. H. Luo, Y. W. Zhu, H. Z. Zhang en D. P. Yu, „Field-emission properties of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, nr. 38, pp. 1152-1155, 2005.
- [33] S. Erdemoglu, S. K. Aksu, F. Sayilkan, B. Izgi, M. Asiltürk, H. Sayilkan, F. Frimmel en S. Gücer, „Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and identification of degradation products by LC–MS,” *Journal of Hazardous Materials*, nr. 155, pp. 469-476, 2008.
- [34] E. M. Saggiaro, A. S. Oliveira, T. Pavesi, C. G. Maia, L. F. V. Ferreira en J. C. Moreira, „Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of Model Textile Wastewaters Containing Azo Dyes,” *Molecules*, nr. 16, pp. 10370-10386, 2011.
- [35] Y. Tao, S. Schwartz, C.-Y. Wu en D. W. Mazyck, „Development of a TiO<sub>2</sub>/AC Composite Photocatalyst by Dry Impregnation for the Treatment of Methanol in Humid Airstreams,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, nr. 44, pp. 7366-7372, 2005.
- [36] D. Huang, Y. Miyamoto, J. Ding, J. Gu, S. Zhu, Q. Liu, T. Fan, Q. Guo en D. Zhang, „A new method to prepare high-surface-area N-TiO<sub>2</sub>/activated carbon,” *Materials Letters*, nr. 65, pp. 326-328, 2011.
- [37] S. G. Huling, E. Kan, C. Caldwell en S. Park, „Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent granular activated carbon - A pilot study,” *Journal of Hazardous Materials*, nr. 205-206, pp. 55-62, 2012.
- [38] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim en A. Ahmad, „Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review,” *Journal of Hazardous Materials*, nr. 177, pp. 70-80, 2010.
- [39] L. Zhang, Y. Nie, C. Hu en X. Hu, „Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,” *Journal of Hazardous Materials*, nr. 190, pp. 780-785, 2011.
- [40] Wikipedia, „Methyleenblauw,” Wikimedia Foundation, Inc., 17 oktober 2013. [Online]. Available: <http://nl.wikipedia.org/wiki/Methyleenblauw>. [Geopend 26 mei 2014].

[41] D. O. Hummel en F. Scholl, *Atlas of Polymer and Plastics Analysis Volume 2 Part a/II*, Munich . Vienna: Carl Hanser Verlag, 1984.

[42] S. B. Hawthorne en A. Clifford, „Sub-critical water extraction of organic pollutants,” 23 12 1999. [Online]. Available: <http://www.epa.gov>. [Geopend 04 2014].



## Bijlage

### Procedure om TiO<sub>2</sub> of AC/TiO<sub>2</sub> te maken

Onder voortdurend roeren worden azijnzuur (100% p.a., Merck) en titanium isopropoxide (Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>) (98+%, Acros organics) samengevoegd. Na een reactietijd van 20 minuten wordt druppelsgewijs ethanol (99,9% Normapur, VWR prolabo chemicals) toegevoegd en na 30 minuten roeren wordt er actieve kool (organosorb 10, Desotec) toegevoegd. ultrapuur water (Sartorius, arium® 611 UV) wordt toegevoegd na 1 uur stevig roeren van deze oplossing. Hierna blijft er geroerd worden tot al de vloeistof is verdampt. Het overgebleven mengsel wordt vervolgens gedroogd in een oven bij 80°C.

Na het drogen dient de AC/TiO<sub>2</sub> gecalcineerd te worden opdat de TiO<sub>2</sub> zich vast zet op de AC. Deze calcinatie gebeurt op 500°C gedurende 2 uur onder stikstof-atmosfeer (70 ml/min) in een pyrolyse-reactor. Na de calcinatie dient het product nog gewassen te worden en hierna kan het AC/TiO<sub>2</sub> gebruikt worden in de proeven.

Na het drogen wordt de TiO<sub>2</sub> gecalcineerd. Deze calcinatie gebeurt op 500°C gedurende 2 uur onder zuurstofatmosfeer in een oven. Na de calcinatie dient het product nog gewassen te worden en hierna kan het TiO<sub>2</sub> gebruikt worden in de proeven.

De gebruikte hoeveelheden van elk product is weergegeven in Tabel 4.

Tabel 4: hoeveelheden gebruikt in de sol-gelprocedure voor het vervaardigen van TiO<sub>2</sub> en AC/TiO<sub>2</sub>

	TiO <sub>2</sub>	10% coating	20% coating	40% coating
Beoogde hoeveelheid :	± 1 g	± 5 g	± 5 g	± 5 g
Azijnzuur (100% p.a., Merck)	7,64 ml	3,8 ml	7,64 ml	15,28 ml
Titanium(IV) isopropoxide (98+%, Acros organics)	4 ml	2 ml	4 ml	8 ml
Ethanol (99,9% Normapur, VWR prolabo chemicals)	77,36 ml	40 ml	77,36 ml	154,72 ml
AC (organosorb 10, Desotec)	/	4,8 g	4,3 g	3,2 g
Ultrapuur water (Sartorius, arium® 611 UV)	12 ml	6 ml	12 ml	24 ml