



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2013**



A benzolszulfonsav hidroxileződött köztitermékeinek fotokatalitikus bomlása

Készítette: Fónagy Orsolya

Témavezető: Szabóné dr. Bárdos Erzsébet

Mérnök Kar, Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék



„A természet az általa előállított anyagok lebontására ugyanolyan gondot fordít, mint előállításukra. A termelés örömétől elragadtatott ember még nem tart itt.”

F. Vester

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	2
2.1. A felületaktív anyagok – tenzidek.....	2
2.1.1. Felületaktív anyagok kémiai lebontása.....	3
2.2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások.....	3
2.2.1. Ózonizálás.....	4
2.2.1.1. Iniciálás vas katalizátorokkal.....	4
2.2.1.2. Iniciálás ibolyántúli sugárzással.....	4
2.2.2. Heterogén fotokatalízis.....	5
2.2.2.1. Gerjesztett félvezetőn lejátszódó folyamatok.....	6
2.2.2.2. Fotokémiai rendszerekben használt félvezetők.....	7
2.2.2.3. A heterogén fotokatalízis hatékonyságának növelési lehetőségei.....	8
2.2.2.3.1. A TiO ₂ aktivitásának növelése.....	8
2.2.2.3.2. A heterogén fotokatalízis és az ózonizáció együttes alkalmazása.....	10
3. A munka előzménye.....	11
4. Célkitűzés.....	14
5. Kísérleti rész.....	15
5.1. Felhasznált anyagok.....	15
5.2. A fotoreaktor.....	15
5.3. A reaktor aktinometrálnása.....	17
5.4. A minták kezelése.....	17
5.4.1. A szerves széntartalom mérése.....	19
6. Kísérleti eredmények és értékelésük.....	20
6.1. Hidroxileződött köztitermékek keletkezése.....	20
6.1.1. Köztitermékek azonosítása és mennyiségük változása.....	23
6.2. A 4-hidroxi-benzolszulfonsav mineralizációja.....	25
6.2.1. Szulfátion képződés és pH-változás.....	28
6.2.2. A HBS köztitermékeinek keletkezése és bomlása.....	29
6.2.3. Spektrális változások a 4-hidroxi-benzolszulfonsav degradációjakor.....	31
6.3. A 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav mineralizációja.....	34
7. Összefoglalás.....	39
8. Kitekintés.....	40

1. Bevezetés

A víz az élethez szükséges nélkülözhetetlen természeti értékünk, tisztán tartása az emberiség egyik legfontosabb feladata. Az egyre növekvő népesség, a fokozódó ipari és mezőgazdasági termelés jelentősen terheli vízkészleteinket. Az élővizekbe nagy mennyiségben jutnak olyan toxikus – elsősorban ipari eredetű – anyagok, melyeket az egyébként kielégítő hatékonyságú, gazdaságos biológiai módszerek nem képesek lebontani. Nagy gondot jelent a rákkeltő halogéntartalmú szerves anyagok és az aromás vegyületek eltávolítása, valamint a nagy mennyiségű felületaktív vegyületet tartalmazó szennyvizek kezelése. Mindezek szükségessé teszik hatékonyabb tisztítási technológiák kifejlesztését. Olyan eljárásokra van szükség, melyek csak korlátozott számú és mennyiségű anyagot, illetve természetes anyaggá bomló kémiai adalékot alkalmaznak. Fontos elvárás, hogy kis energiafelhasználás mellett a szerves vegyületek széles skálájával szemben eredményesen bevetethetők legyenek.

A vázolt feltételeknek eleget tesznek az utóbbi évtizedekben kidolgozott, úgynevezett nagyhatékonyságú oxidációs eljárások¹, melyek közös vonása, hogy fotolízissel vagy kémiai úton nagy reakciókészségű gyököket állítanak elő. A képződött reaktív gyökök és a vízben oldott szerves vagy szervetlen molekulák reakciója elvezethet a szennyezők teljes lebomlásához [1]. A lehetséges módszerek közül a tisztítandó víz szennyezettségének és a tisztítás céljának (távozó víz elvárt minőségének) figyelembevételével választhatjuk ki a megfelelőt.

A heterogén fotokatalízis előnye, hogy napenergiával is működhet a rendszer, az alkalmazott környezetbarát katalizátor az eljárás végén visszanyerhető, újra felhasználható. A tisztítás hatékonysága tovább növelhető, ha a fotokatalitikus eljárást ózonizálással kombináljuk.

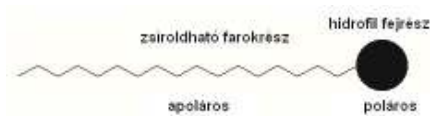
Tudományos diákköri munkámban korábbi kutatásaimat folytattam. Az előzőekben részletesen tanulmányozott modellvegyület, a benzolszulfonsav fotodegradációja során keletkező hidroxileződött köztitermékek mineralizációját vizsgáltam heterogén fotokatalízissel, ózonizálással és a két módszer kombinálásával. A szubsztrátum bomlását a reakcióelegy pH-jának, szerves széntartalmának mérésével, valamint a spektrális változások rögzítésével követtem nyomon.

¹ AOPs - Advanced Oxidation Processes

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A felületaktív anyagok – tenzidek

A felületaktív anyagok molekulái egy kisebb poláros, hidrofil részből és egy apoláros, lipofil részből állnak (1. ábra). A tenzidek poláros vízkedvelő fejének köszönhető, hogy a vegyület még a hidrofób rész ellenére is vízoldható, így a molekulák vékony film formájában helyezkednek el a víz felületén, valamint tenzid-asszociátumok, azaz micellák formájában az oldat belsejében.



1. ábra: Tenzid molekula felépítése.

A felületaktív anyagok egy része erősen habképző. Adott felületről a detergens nedvesítő hatása választja le a szennyrészecskéket és emulgeáló hatása tartja azokat emulzió formájában a vizes oldatban. A szintetikus detergensnek két nagy csoportját különböztetjük meg aszerint, hogy a poláros csoport ionosan disszociál-e vagy sem [2].

1. Ionos detergensok:

- *Anionaktív anyagok:* negatív töltésű hidrofil csoporttal rendelkeznek, ide tartoznak többek között a naftalin-szulfonátok, illetve mineralizációjuk egyik lehetséges köztiterméke a benzolszulfonsav is.
- *Kationaktív anyagok:* legalább egy hosszú alkiláncot tartalmazó kvaterner ammóniumsók, melyeket invert szappanoknak is neveznek, pl.: cetil-piridium-bromid.
- *Amfoter tenzidek:* az alkil-amino-etil-glikolok csoportjába tartozó vegyületek, több funkciós csoporttal rendelkeznek, a közeg pH-jától függően anionos vagy kationos jellegű lesz a molekulájuk.

2. **Nem ionos detergensok:** etilén-oxid-származékok, szénhidrogén részből és polietilén-oxid-láncból állnak. Kiváló mosóhatásuk és gyenge habzásuk miatt jelentőségük egyre nő.

2.1.1. Felületaktív anyagok kémiai lebontása

Az aromás szulfonátok széleskörű felhasználásuk miatt gyakran bejutnak élővizeinkbe, előfordulásukat a folyókban és a tengerekben már régóta figyelemmel kísérik [3, 4]. Adszorbeálódhatnak, s ennek következtében felhalmozódhatnak az algákban, a növényekben, bekerülhetnek a táplálkozási láncba is. A szokásos tisztítási eljárásokkal (pl. aktív szénen való szűréssel) nem távolíthatók el, biológiai módszerekkel nehezen lebonthatók [5, 6], más megoldásokat kell keresni megsemmisítésükre.

Breithaupt és munkatársai ózonizálás és biológiai kezelés kombinációjával mineralizálták az 1,5-naftalin-diszulfonátot [7]. *Ravera és munkatársai* az 1,5-naftalin-diszulfonát anódikus oxidációját tanulmányozták [8]. *Stöffler és Luft* különböző aromás szulfonsavakat oxidáltak hidrogén-peroxiddal [9]. A felületaktív anyagok hatékony lebontásának megvalósítására irányuló kutatások között nagy jelentőségűek a különböző fotokémiai eljárások vizsgálata is. *Sangachar és munkatársai* a nátrium-benzolszulfonát és szubsztituált származékai fotokatalitikus degradációját vizsgálták TiO_2 -ot tartalmazó szuszpenziókban [10]. *Hidaka és munkatársai* különböző butil-1-naftalin-szulfonátok és az 1-naftalin-szulfonát fotokatalitikus degradációját tanulmányozták [11]. Valószínűsítették, hogy az elektrofil tulajdonságú hidroxilgyök a legnagyobb elektronsűrűségű C-atomon támad, majd a támadást gyors szulfátion-képződés követi. *Oyama és munkatársai* a biológiailag nehezen bontható kationos felületaktív anyagok fotodegradációjának vizsgálatakor a következő módszereket alkalmazták: $\text{O}_2 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$, $\text{O}_3 + \text{UV}$, $\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$ [12]. Eredményeik alapján a leghatékonyabbnak az $\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$ eljárás bizonyult. *Szabó-Bárdos és munkatársai* lauril-benzolszulfonát fotokatalitikus mineralizációját vizsgálták laboratóriumi, majd kisüzemi körülmények között [13]. Meghatározták a hatékony degradáció optimális pH értékét és a kisüzemi berendezés műveleti paramétereinek optimális értékeit.

2.2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

Kémiai úton vagy fotolízissel előállított aktív gyökök – általában hidroxilgyökök – révén indul meg a lebomlás, majd oxigén befogással képződő átmeneti peroxi-gyökökön és peroxidokon keresztül megtörténik a szennyezők teljes mineralizációja [14].

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közül az ózon bomlását alkalmazó módszerek a legelterjedtebbek [15]. A hatékonyság UV-sugárzással, valamint hidrogén-

peroxid hozzáadásával növelhető. Az ózonalapú gyökgeneráláshoz hasonló eljárás a hidrogén-peroxidból történő gyökképzés [14], mely során UV-sugárzással vagy vassók adagolásával hatékonyan állíthatók elő az aktív gyökök [16, 17].

A heterogén fotokatalitikus módszerek egyre nagyobb népszerűségnek örvendenek. A besugárzás hatására a félvezetőn létrejövő töltés-szeparáció után képződő gyökök indítják el a szennyező molekula degradációját.

2.2.1. Ózonizálás

Bár az ózon önmagában is erős oxidálószer, a meghatározó kémiai kölcsönhatás mégis a szennyező anyag és az ózon bomlásakor keletkező gyökök között jön létre. Ezért az ózon alkalmazásán alapuló módszerek hatékonysága lényegesen növelhető, ha fokozzuk a gyökképződést. A bomlás iniciátorai lehetnek: pl. a vas(III)ion, a formiátió, a különböző huminanyagok, a hidrogén-peroxid és az ibolyántúli (UV) sugárzás.

2.2.1.1. Iniciálás vas katalizátorokkal

Erősen savas közegben (pH=2,5) az oxálsav ózonos mineralizációjakor katalizátorként vas(III)ion oldatát és Fe₂O₃/Al₂O₃ keverékét alkalmazták, a reaktáns mindkét esetben teljesen lebomlott [18]. *Beltra'n és munkatársai* megállapították, hogy az ózonbomlás iniciálása vas(III)oxalát képződésével kezdődik, amely a későbbiekben hidroxilgyökök részvétele nélkül reagál az ózonnal. Valószínűsíthető, hogy a lejátszódó folyamatokra az *Eley-Rideal* mechanizmus érvényes, amely egy felületi reakciót foglal magába a nem adszorbeált ózon és adszorbeált oxálsav között [19].

2.2.1.2. Iniciálás ibolyántúli sugárzással

Az ózon az infravörös tartománytól a vákuum ultraibolya tartományig képes fényt abszorbeálni. Az elnyelt fény hullámhosszának megfelelően különböző energia állapotú oxigénatomra és oxigénmolekulára esik szét [14].

A vízben oldott ózon fotokémiai bomlásakor – $h\nu(\lambda=254 \text{ nm})$ – képződő gerjesztett oxigénatom további reakciója két hidroxilgyök képződéséhez vezet (2-4), amelyek azután tovább viszik a bomlási láncot [14].



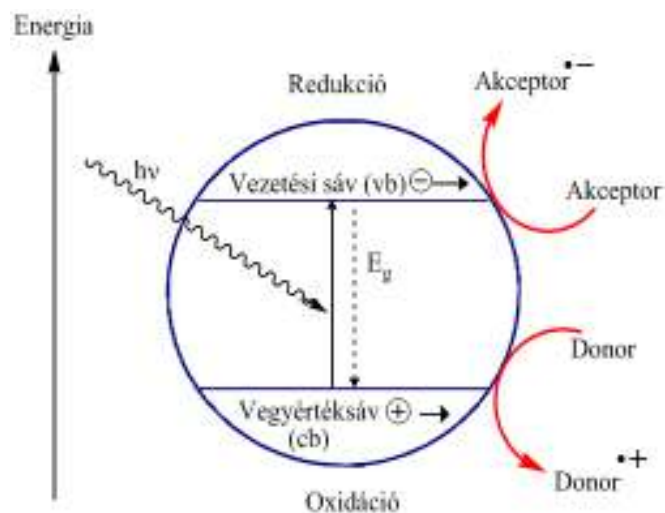


Más elméletek alapján azonban a reakció során közvetlenül hidrogén-peroxid (6) képződik, s az UV sugárzás gyökkoncentráció növelő hatása a hidrogén-peroxid bomlásának köszönhető [14].



2.2.2. Heterogén fotokatalízis

A heterogén fotokémiai rendszerek kulcsfontosságú alkotórészei a kisméretű félvezető részecskék, melyeket speciális elektronszerkezetük tesz alkalmassá a fotokémiai folyamatok katalizálására. A félvezetők legfőbb jellemzői a legnagyobb energiájú betöltött sáv, a vegyértéksáv (valence band, vb), a legkisebb energiájú üres sáv, a vezetési sáv (conduction band, cb) és energiájuk különbsége, a gerjesztési küszöbenergia (bandgap energy, E_g) (2. ábra). Ha a félvezető részecske ennél nagyobb energiájú fotont nyel el, akkor a vegyértéksávból elektron kerül a vezetési sávba, miközben a vegyértéksávban pozitív töltésfelesleg, lyuk keletkezik.



2.ábra: A katalizátor gerjesztését követő reakciók sematikus ábrája [19].

Az elektron-lyuk pár gyors rekombinációja a félvezető belsejében és a félvezető felületén is bekövetkezhet. Ez utóbbi folyamat verseng a felületen lejátszódó

elektronátadással. A fotogenerált elektron redukálhat egy, a félvezető felületén adszorbeált vagy a felülethez közel került elektronakceptor (A) molekulát, a fotogenerált lyuk pedig oxidálhat egy elektrondonor (D) molekulát [20]. Az elmúlt évtizedek kutatásai bebizonyították, hogy a laboratóriumi heterogén fotokatalitikus kísérletekben különböző szerves vegyülettípusok (alifás és aromás szénhidrogének, alkoholok, aminok, szerves savak, fenolok, klórozott vegyületek) lebonthatók egyszerű szervesetlen végtermékekké, azaz mineralizálhatók [21, 22].

2.2.2.1. Gerjesztett félvezetőn lejátszódó folyamatok

A heterogén fotokatalitikus reakciók fő lépései, jellemzői [19]:

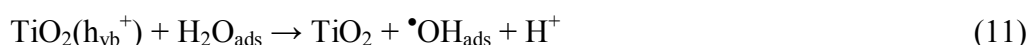
- Elektron-lyuk párok keletkezése megfelelő hullámhosszúságú foton elnyelésekor:



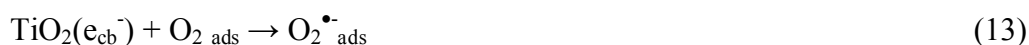
- Elektronok és lyukak szétválasztása (befogása) a félvezető felületén található „csapdák” segítségével:



- Elektrondonor molekula lehet a katalizátor felületén adszorbeálódott víz/ OH^- :

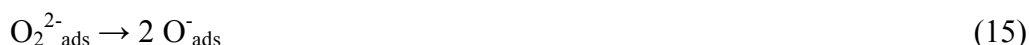


- Elektronakceptor molekula általában az oldott oxigén, jelenlétében a hatékony elektronbefogás következtében kicsi az elektron-lyuk rekombináció valószínűsége.



- A keletkezett termékek deszorpciója és a felület reaktíválódása.

A szerves vegyületek oxidációját – ami a szubsztrátum teljes mineralizációjához vezethet – elindíthatja a (11) és a (12) reakciókban képződő hidroxilgyökök, illetve a (13) reakcióban keletkező szuperoxid-gyökönion, amely további reakciókban gerjesztett oxigénatommá alakulhat:





A hidroxilgyök rövid élettartamú, elektrofil karakterű, különösen erős oxidáló ágens – savas oldatban az oxidációs potenciálja 2,7 eV [23].

2.2.2.2. Fotokémiai rendszerekben használt félvezetők

Gyakorlati szempontokat is figyelembe véve a fotokémiai reakciókban használt félvezetőnek az alábbi tulajdonságokkal kell rendelkeznie [24]:

- fotoaktivitás – képes legyen a látható és/vagy az UV fény hasznosítására
- biológiai és kémiai inertség
- fotostabilitás, azaz fotoanodikus korrózióra ne legyen hajlamos
- viszonylag alacsony ár

A leggyakrabban vizsgált egyszerű oxid és szulfid félvezetők például a ZnO, SnO₂, NiO, Cr₂O₃, WO₃, CdS, TiO₂, In₂S₃.

A ZnO lúgos és savas közegben egyaránt alkalmas szerves vegyületek mineralizációjára [25]. Gerjesztési küszöbenergiáját tekintve hasonló a TiO₂-hoz ($\Delta E=3,2$ eV), ugyanakkor a napsugárzás nagyobb hányadát képes hasznosítani. Jelentős hátránya, hogy kis pH-jú vizes oldatokban instabillá válhat. Az SnO₂ ($\Delta E=3,8$ eV) látható fénnel nem gerjeszthető, mivel nagy a gerjesztési küszöbenergiája. A WO₃ gerjesztési küszöbenergiája kisebb, mint a TiO₂-é. Vegyérték sávjának oxidációs potenciálja nagy, de vezetési sávjának potenciálja nem elegendő az oxigén redukciójához, ezért a fotogenerált elektron-lyuk pár rekombinációjának valószínűsége nagy, emiatt kicsi a katalizátor fotoaktivitása. A CdS gerjesztési küszöbenergiája szintén kisebb a TiO₂-énál, de a fotokorrózióval szemben nem ellenálló. A szulfid típusú félvezetők korróziójának megelőzése céljából erős elektrondonort pl. (NH₄)₂SO₃-ot kell adagolni a szuszpenzióba [26].

A különböző körülmények között végrehajtott kísérletek és az előbbi példák is azt mutatják, hogy a TiO₂ az egyik legmegfelelőbb katalizátor. Három módosulata: a rutil, a brookit és az anatáz. Termodinamikailag a rutil a legstabilabb, a másik kettő hevítve rutillá alakul. Az anatáz előnyös tulajdonsága, hogy savakban oldhatatlan. A brookit a természetben ritkán fordul elő és előállítása költséges, ezért fotokémiai reakciókhoz csak a másik két módosulatot alkalmazzák. Az esetek többségében az anatáz fotoaktívabb a rutilnál. Az anatáz minimális gerjesztési energiája 3,23 eV ($\lambda=384$ nm), a rutilé 3,02 eV ($\lambda=411$ nm). A különbséget elsősorban a felületi hidroxilcsoportok eltérő számára,

valamint az anatáz nagyobb oxigénadszorpciós, illetve fényabszorpciós készségére vezetik vissza [24]. Gyakran használnak keverék katalizátort, a fotoaktivitás jelentősen függ az anatáz/rutil aránytól. A különböző készítmények közül a Degussa P25 TiO₂ (25±5% rutil, 75±5% anatáz) rendelkezik nagy fotokatalitikus aktivitással, jelenleg ez az elfogadott standard a környezetvédelmi technológiákban. A katalizátort a TiCl₄ magas hőmérsékletű ($t > 1200$ °C) hidrolízisével állítják elő H₂ és O₂ jelenlétében. A folyamat közben keletkező HCl eltávolításához a TiO₂-ot gőzzel fűvatják át. Az így kapott termék 99,5%-os tisztaságú, nem porózus, részecskéinek alakja lekerekített élű kocka, fajlagos felülete $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, átlagos részecskeátmérője 21 nm. A részecskék azonban nem elkülönülve léteznek, hanem inkább aggregátumok formájában [27].

2.2.2.3. A heterogén fotokatalízis hatékonyságának növelési lehetőségei

A heterogén fotokatalízissel a szerves vegyületek széles köre mineralizálható, azonban a fotokatalitikus oxidáció hatásfoka viszonylag kicsi. Ahhoz, hogy az eljárás a gyakorlati életben felmerülő problémák megoldására is alkalmas legyen ezt valahogyan növelni kell, lehetséges útjai: a katalizátor fotoaktivitásának növelése, illetve a fotokatalízis kombinálása más nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal.

2.2.2.3.1. A TiO₂ aktivitásának növelése

A heterogén fotokatalízis során alkalmazott katalizátorok, így a TiO₂ aktivitásának növelése is megvalósítható:

- a fotoindukált töltésszétválás hatékonyságának növelésével, vagyis az elektron-lyuk pár rekombinációjának csökkentésével, illetve
- a nagy sávszélességű félvezetők ($\Delta E > 3 \text{ eV}$) gerjeszthetőségének kiterjesztésével a látható fény tartományára.

A fotoaktivitás növelésére irányuló törekvések közül néhányat az alábbiakban mutatok be.

Az SnO₂-TiO₂ együttes alkalmazásakor jelentősen megnő a rodamin-B fotobomlásának sebessége, ugyanis csökken a töltés-rekombináció valószínűsége: a fotogenerált lyukak a TiO₂ ($E_{cb} = -0,34 \text{ eV}$, $E_{vb} = 2,87 \text{ eV}$), míg az elektronok az SnO₂ ($E_{cb} = 0,7 \text{ eV}$, $E_{vb} = 3,67 \text{ eV}$) felületén halmozódnak fel [28]. A TiO₂ és a CdS ($E_{cb} = -1,0 \text{ eV}$, $E_{vb} = 1,67 \text{ eV}$) kombinálásakor a lyukak a CdS felületén, az elektronok a TiO₂

felületén halmozódnak fel, és az oxigén általi hatékony elektronbefogás következtében megnő a szuperoxid-gyökönion képződésének valószínűsége [29].

Egyes agyagásványokkal kompozitot képezve javíthatók a TiO_2 tulajdonságai. *Zhanga és munkatársai* TiO_2 -kaolinit kompozitot állítottak elő, az új katalizátor fotoaktivitását a 4-nitrofenol bontásának vizsgálatával ellenőrizték. A hatékonyság növekedésének oka, hogy a kaolinit megakadályozza a TiO_2 agglomerátum képződését, megnő a katalizátor fajlagos felülete [30].

A katalizátor felületének módosítása különböző festékekkel és komplexekkel a fényelnyelés vörös eltolódását eredményezheti. *Hilal és munkatársai* 2,4,6-trifénilpirilium hidrogén-szulfáttal módosított TiO_2 -ot alkalmaztak fenol és benzoésav fotodegradációjakor [31]. *Gilma és munkatársai* a fenol bomlását Zn(II)- és Co(II)tetra-karboxi-ftalocianinnal érzékenyített platinázott TiO_2 felületén vizsgálták [32]. A gerjesztett ($\lambda=670$ nm) érzékenyítőről elektronátvitel történik a TiO_2 vezetési sávjába, megnő a szuperoxid-gyökönion képződésének a valószínűsége.

Mind a természetes, mind a szennyvizekben előforduló fémionok jelentősen befolyásolhatják a fotokémiai reakciók sebességét és hatékonyságát. A kísérleti munkában az egyszerű átmeneti fémionokkal módosított fotokatalizátorokat részesítik előnyben [33-44]. A kapott eredmények igen változatosak, ugyanis a katalizátor hatékonyságát jelentősen befolyásolja a preparálás módja, a beépített ionok fizikai és kémiai tulajdonságai. A fémionok közül azok alkalmazásától várható aktivitást növelő hatás, amelyek elektron-, valamint lyukcsapdaként is működnek. A vas(III)ionból elektronbefogással Fe^{2+} , lyukbefogással Fe^{4+} képződik. Mindkettő ion instabil, könnyen adnak át elektront a felületen adszorbeálódott oxigénnek, valamint lyukat a hidroxilcsoportnak, azaz csökken a részecskepár rekombinációjának valószínűsége [45].

Khan és munkatársai szénnel szennyezett rutil TiO_2 -ot állítottak elő. A katalizátor gerjesztési küszöbenergiája így 3,0 eV-ról 2,3 eV-ra csökkent [46].

Két vagy több ionnal végzett felületmódosításkor jelentős szinergikus hatás érhető el. A $\text{Fe}^{3+}-\text{Ho}^{3+}-\text{TiO}_2$ esetében a vas(III)ionok széles abszorpciós sávja megnöveli a TiO_2 fényhasznosítását, a holmium(III)ionok gátolják a szemcseméret növekedését és megakadályozzák a töltéshordozók rekombinációját [47].

Ha a katalizátor felületét nemesfémekkel (pl. Ag) módosítjuk, akkor a kirakódott fém elektroncsapdaként viselkedik, az elektron akkumulálódik a fémlerakódás felületén. A fém *Fermi* szintje a negatív potenciálok felé tolódik, ami jobb töltésszeparációt és

reduktívabb tulajdonságot okoz. Másrészt a „színes” katalizátor fényelnyelése megnövekedett a látható tartományban [48].

Az oxidálószer (pl. H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) növelik a befogott elektronok számát, ezáltal csökken az $\{e_{cb}^-, h_{vb}^+\}$ rekombinációjának valószínűsége, több szabadgyök képződik, s ennek következtében megnövekedett az intermedierek oxidációjának sebessége is [49].

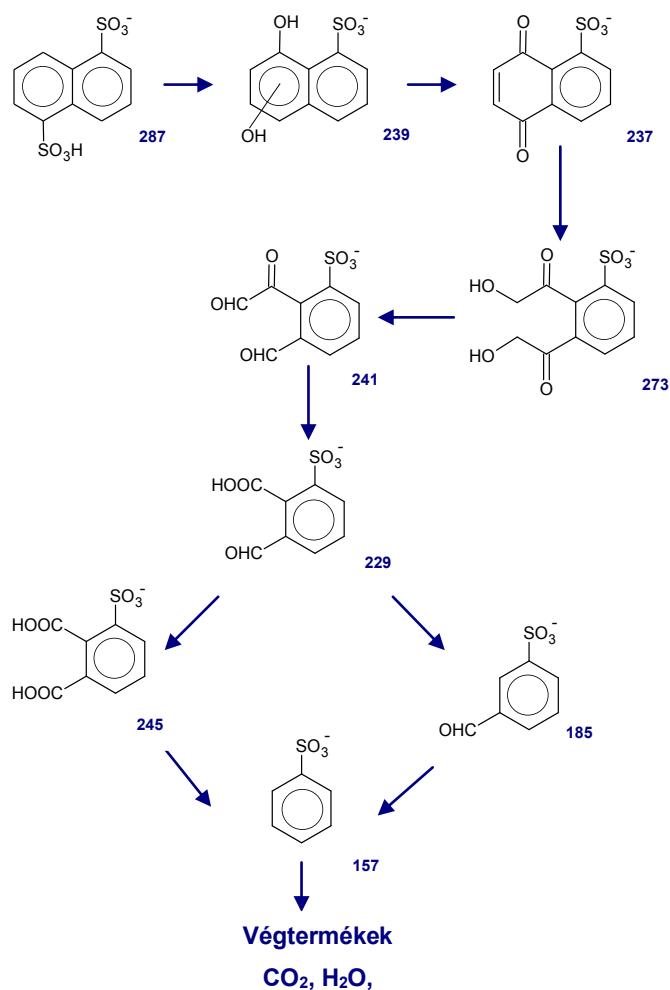
2.2.2.3.2. A heterogén fotokatalízis és az ózonizáció együttes alkalmazása

A heterogén fotokatalízissel történő bontás hatékonysága növelhető, ha az eljárást egy másik nagyhatékonyságú oxidációs eljárással, például az ózonizációval együtt alkalmazzuk. *Sanchez és munkatársai* [50], valamint *Kerc és munkatársai* [51] a két módszert egymás után alkalmazták, s megfelelő hatékonyságot értek el a különböző szennyező anyagok degradációjának vizsgálatakor. *Ilisz és munkatársai* az ecetsav és a propionsav bomlását tanulmányozták a kombinált eljárással [52]. Fényforrásként 6 darab 6W-os közepes nyomású higanygőzlámpát alkalmaztak. A degradációs folyamatok köztermékeként hangyasavat és formaldehidet mutattak ki. Az ecetsav mineralizációjának sebessége hétszer, míg a propionsav bomlási sebessége tízszer akkora volt, mint az egyszerű fotokatalízis alkalmazása esetén mérhető sebesség. *Tong és munkatársai* a szulfoszalicilsav mineralizációját tanulmányozták [53]. Megállapították, hogy a vegyület bomlási sebessége az általuk vizsgált különböző pH-jú reakcióelegyekben azonos sorrendet mutat: $\text{O}_3+\text{UV} < \text{O}_2+\text{TiO}_2+\text{UV} < \text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{UV}$. *Addamo és munkatársai* kísérletei alapján az oxalation bomlása az ózonos és a fotokatalitikus eljárás együttes alkalmazásakor a legnagyobb mértékű [54].

3. A munka előzménye

A Pannon Egyetem Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszékének heterogén fotokatalízissel foglalkozó kutatócsoportja szisztematikusan vizsgálta, vizsgálja több modellvegyület (oxálsav, glicin, szerin, cisztein, aszparaginsav, fenilalanin, naftalin-szulfonátok, benzolszulfonsav), valamint különböző összetételű gyári szennyvizek fotodegradációját.

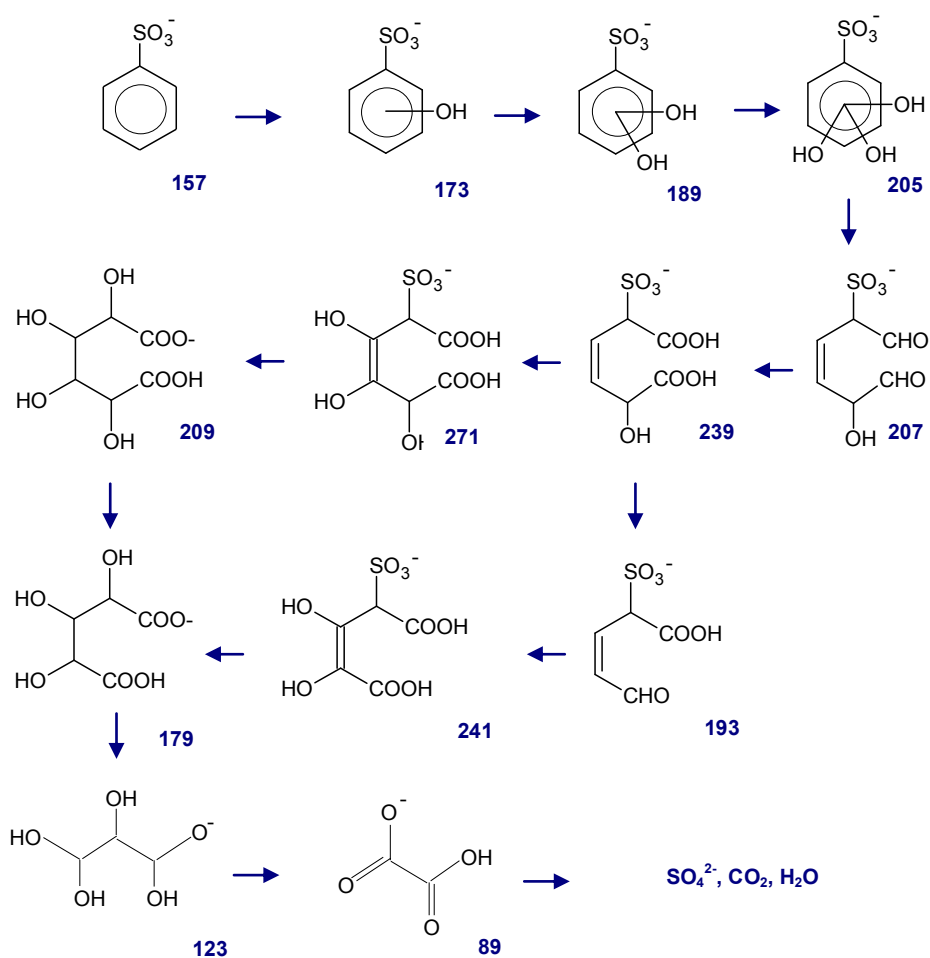
Az elmúlt években súlyos problémát jelentett a Rába folyó szennyezése. Anionaktív detergensre készült vizsgálatok alapján a naftalin-szulfonátok okozták a folyó habzását. A tanszéki kutatócsoport a vegyületcsaládból néhányat kiválasztva, modelloldatokban vizsgálta meg azok fotokémiai bonthatóságát [55]. Javaslatot tettek az 1,5-naftalin-diszulfonát mineralizációja során lejátszódó folyamatokra (3. ábra), egyik lehetséges köztitermék a benzolszulfonsav [55].



3. ábra: Javasolt reakcióút az 1,5-naftalin-diszulfonát fotokémiai bontására [55].

Irodalmi adatok és mérési eredményeik alapján valószínűsítették, hogy az első lépés a TiO_2 gerjesztését követően keletkező hidroxilgyök támadása a félvezető felületén adszorbeálódott, vagy a felülethez közel került naftalin gyűrűkön. A hidroxileződést a szulfocsoport leszakadása követi (szulfácion és hidrogénion képződik). Az oxigéntartalmú aktív gyökök reagálhatnak a köztitermékekkel, kémiai és termikus reakciók sorát követően pedig felnyílik a gyűrű, s bekövetkezik a szénlác töredezése is.

A benzolszulfonsav fotokatalitikus degradációját Markovics Otilia diplomamunkájában részletesen vizsgálta [56].



4. ábra: Javasolt reakcióút a benzolszulfonsav fotokémiai bontására [57].

Anaerob rendszerekben a szubsztrátum hidroxileződik, gyűrűfelnyílás nem történik, a reakcióelegy szerves széntartalma nem változik. Levegő atmoszférában a benzolszulfonsav teljesen mineralizálódik. Argonnal kevert rendszerekben a hidroxileződött köztitermékek felhalmozódnak, míg aerob körülmények között elbomlanak. Az áramoltatott gáz váltogatásával (argon, levegő) elvégzett kísérletek eredményei egyértelműen bizonyították, hogy a vegyület csak levegő jelenlétében

mineralizálódik, anaerob körülmények között a reakció „befagy”. Az eredmények alapján valószínűsítették, hogy az aromás gyűrű felnyílása a dihidroxiszármazékok és az aktív oxigén-tartalmú részecskék ($O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$, $O_2(^1\Delta g)$) reakciójában történik meg [56, 57].

A kutatócsoport munkájához csatlakozva feladatom a kombinált eljárás – heterogén fotokatalízis és az ózonizálás – vizsgálata és optimális paramétereinek meghatározása volt [58, 59]:

- Megállapítottam, hogy a két eljárás együttes alkalmazásakor szinergikus hatás lép fel, azaz kombinációjuk bontási hatékonysága jelentősen meghaladja egyedi hatékonyságaik összegét.
- Az ózon koncentrációjának növelésével mind a kiindulási anyag, mind pedig a reakcióelegy szerves széntartalmának bomlási sebessége nő.
- A folyadékfázis pH-ja mindkét módszer hatékonyságát jelentősen befolyásolja, ugyanis a pH szabályozza az oldott, különböző mértékben protonált részecskék koncentrációját és a félvezető felületi töltését.
- A kombinált eljárás alkalmazásakor a felületaktív anyag bomlási sebessége 3,5-ös pH-jú szuszpenziókban maximális, a TOC-tartalom csökkenési sebessége pH=5-6-nál mutat maximumot.

Kutatási eredményeim alapján úgy vélem, hogy a heterogén fotokatalízis és az ózonizálás szimultán alkalmazása előnyös megoldást kínál a szennyvíztisztításban.

4. Célkitűzés

Három éve kapcsolódtam be a Pannon Egyetem Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszékén működő fotokémiai kutatócsoport munkájába.

A heterogén fotokatalitikus eljárás hatékonyságának növelése több módon lehetséges: hatékonyabb katalizátor alkalmazása, a félvezető felületének módosítása, illetve a módszer kombinálása különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal.

Feladatom a heterogén fotokatalízis és az ózonizációs eljárás összehasonlítása, valamint együttes alkalmazásuk vizsgálata. A kísérletekhez modellvegyületként a korábban már vizsgált benzolszulfonsavat választottuk, az elért eredményeket szakdolgozatomban és a megjelenés alatt lévő cikkben ismertettem [58, 59].

A kutatómunkát tovább folytatva jelen tudományos diákköri dolgozatomban a modellvegyület hidroxileződött köztitermékeinek – 4-hidroxi- és 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav – fotokémiai bonthatóságát tanulmányoztam.

A kísérletsorozat célja kettős volt, egyrészt a hidroxiszármazékok degradációs mechanizmusának feltárása, másrészt arra a kérdésre is kerestük a választ, hogy a hidroxivegyületek bontásakor a kombinált eljárás alkalmazása esetén is fellép-e a korábban tapasztalt szinergikus hatás.

5. Kísérleti rész

5.1. Felhasznált anyagok

A kísérletekhez a kereskedelemben beszerezhető vegyszereket használtam további tisztítás nélkül:

Aldrich vegyszerek: nátrium-hidrogén-karbonát (NaHCO_3), nátrium-karbonát (Na_2CO_3)

Alfa Aesar vegyszerek: benzolszulfonsav ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{S}$), 4-hidroxi-benzolszulfonsav ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}_3\text{S}$), 2,5-hidroxi-benzolszulfonsav ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{O}_3\text{S}$)

Carlo Erba vegyszerek: cc. hidrogén-fluorid (HF), cc. kénsav (H_2SO_4)

Merck vegyszer: kálium-hidrogén-ftalát ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$)

Reanal vegyszerek: kálium-trioxaláto-ferrát(III) ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nátrium-hidroxid (NaOH).

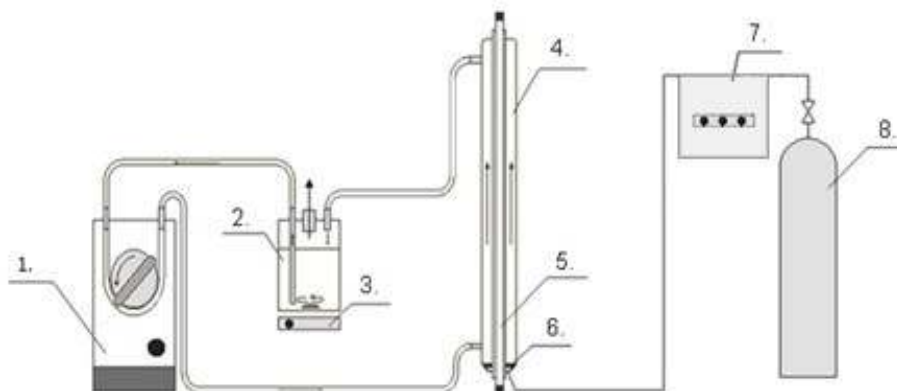
A fotokatalitikus kísérletekhez Degussa P25 TiO_2 ($25\pm 5\%$ rutil, $75\pm 5\%$ anatáz, fajlagos felület: $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) katalizátort alkalmaztam.

Az oldatokat kétszer desztillált, majd Milli-Q rendszerrel kezelt víz felhasználásával készítettem.

5.2. A fotoreaktor

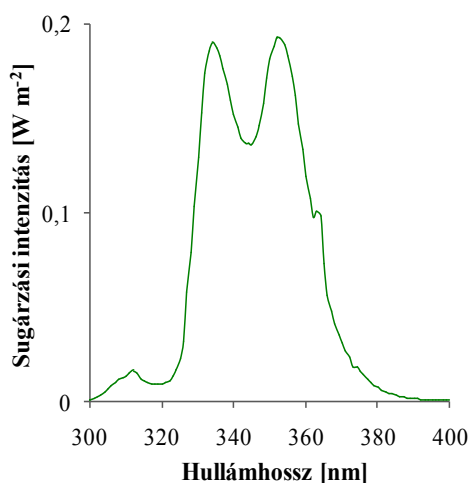
A modellvegyület bevilágítását az 5. ábrán feltüntetett $2,5 \text{ dm}^3$ hasznos térfogatú, belső cirkulációs fotoreaktorral végeztem. A fénycsövet körülölelő reaktorköpenyben áramlott a vizsgálandó oldat. A reaktor egy pufferedénnyel és egy perisztaltikus pumpával összekapcsolva alkotta a keringési rendszert (össztérfogat 3 dm^3). A folyamatos áramoltatást a perisztaltikus pumpa biztosította – a recirkuláció sebessége $0,42 \text{ dm}^3 \text{ perc}^{-1}$ volt –, a reakcióelegy homogenizálását mágneses kevertetéssel végeztem. A mintavételezés a pufferedényből történt. A reaktor alsó részében rögzített üvegszűrő betéten keresztül tápláltuk be a megfelelő gázt (levegő/ózon) $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ sebességgel. Ózonos bontás esetén a $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ sebességgel áramló levegőből a LAB2B laboratóriumi ózongenerátorral állítottuk elő az ózont. A reaktor tengelyvonalaiban elhelyezett sugárforrás egy kifejezetten ilyen célra gyártott 40 W-os fénycső, amely kibocsátott energiájának, azaz fényteljesítményének döntő hányadát 300 nm felett adja le (6. ábra). A reaktornak nincs külön hűtőköpenye, így a fényforrás által leadott hő

közvetlenül a reakcióelegy veszi át. Kb. 300 perc után állandósul a hőmérséklet, ez idő alatt mintegy 15 °C-os hőmérsékletnövekedés tapasztalható, a reaktor üzemi hőmérséklete 30-35°C. Az izoterm, illetve a nem-izoterm körülmények közötti mérések eredményei azt mutatják, hogy a hőmérséklet növelése lényegesen nem befolyásolja a fotooxidáció sebességét. Ennek oka, hogy a látszólagos sebességi együttható (k) és az adszorpciós egyensúlyi állandó (K) ellentétes irányba változik a hőmérséklet függvényében. Kísérleteinket nem-izoterm körülmények között végeztük.



5. ábra: A folyadék-recirkulációs fotokémiai reaktor vázlatos rajza.

1. Perisztaltikus pumpa, 2. Puffertartály, 3. Mágneses keverő, 4. Fotoreaktor,
5. Sugárforrás, 6. Üvegfritt, 7. Ózongenerátor, 8. Gázpalack



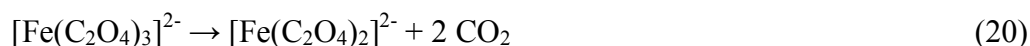
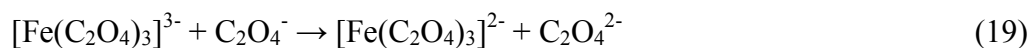
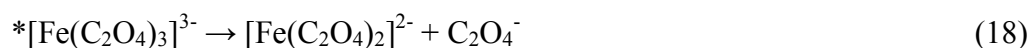
6. ábra: A fénycső sugárzási színeke 40W terhelés mellett.

UV-B (280-315 nm): 0,15 W/m² UV-A (315-400 nm): 6,3 W/ m²

A mérések után a reaktort 3%-os HF-oldattal mostam – így a vékony rétegben lerakódott katalizátor leoldódott a reaktor csövének faláról –, majd 4-5-ször desztillált vízzel savmentesítettem.

5.3. A reaktor aktinometrálása

A fotokémiai reakciók mennyiségi viszonyainak meghatározásához pontosan ismerni kell a reaktorba időegység alatt belépő fotonok számát. Erre alkalmas rendszerek a fizikai és kémiai aktinométerek. Az utóbbiak olyan szervetlen vagy szerves vegyületet tartalmaznak, amelyek fény hatására ismert kvantumhasznosítási tényezővel alakulnak át, s az átalakulás mértéke gyorsan és egyszerűen mérhető [60]. Az egyik leggyakrabban használt kémiai aktinométer a trioxaláto-ferrát(III) kénsavval megsavanyított vizes oldata, a ferrioxalát-aktinométer. Vizes oldatban látható és ultraibolya fény hatására fotoindukált redoxireakció megy végbe az alábbi mechanizmus szerint:



A vas(II)komplex fényelnyelése elhanyagolhatóan kicsi a vas(III)komplexé mellett, ezért a fotolízis alatt gyakorlatilag csak a trioxaláto-ferrát(III) nyeli el a reaktorba belépő fotonokat. A képződő vas(II)ionok koncentrációját az 1,10-fenantrolinnal képzett vas(II)komplex fényelnyelése alapján határozzuk meg. A trisz-fenantrolin-ferrát(II) komplex vizes oldata vörös színű, ezt a színt eredményező elnyelési sáv maximuma 510 nm-nél figyelhető meg. A mért fényelnyelési értékeket a bevilágítási idő függvényében ábrázoltam, lineáris regresszióval egyenest illesztettem a mérési pontokra, az egyenes meredekségéből meghatároztam az egységnyi idő alatt elnyelt fotonok mennyiségét.

A mérési adatok alapján a lámpa fényintenzitása: $I_a = 4,3 \times 10^{-6}$ mol foton $\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

5.4. A minták kezelése

A 3 dm^3 térfogatú, 10^{-3} mólos koncentrációjú vizsgálandó reakcióelegyet a megfelelő homogenizálás céljából a reaktorban a perisztaltikus pumpával 20-30 percig keverttem bevilágítás nélkül. A besugárzás időtartama és a mintavételezés gyakorisága a kísérlet jellegétől függött.

A minták analitikai vizsgálata előtt Millipore Millex-LCR $0,45 \mu\text{m}$ -es szűrő segítségével választottam el a szuszpenzió szilárd részét a folyadéktól.

SP 10T elektróddal mértem az oldatok pH-ját, amit Consort C561 készülékhez csatlakoztattam. A pH-mérőt mérés előtt 7 és 4 pH-jú pufferoldatokkal kalibráltam.

A bevilágított reakcióelegy fényelnyelésének változását Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS típusú két fény utas spektrofotométerrel, míg emissziós színképének változását Perkin Elmer LS 50B típusú spektrofluoriméterrel vettem fel. A 1. táblázatban tüntettem fel a vizsgált vegyületek abszorpciós és emissziós tulajdonságait jellemző paramétereiket.

Vegyület	Abszorpció		Emisszió
	λ_{\max} [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]
Benzolszulfonsav	262	439	287
4-hidroxi-benzolszulfonsav	277	868	305
2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav	302	3337	352

1. táblázat: A vegyületek spektrális adatai.

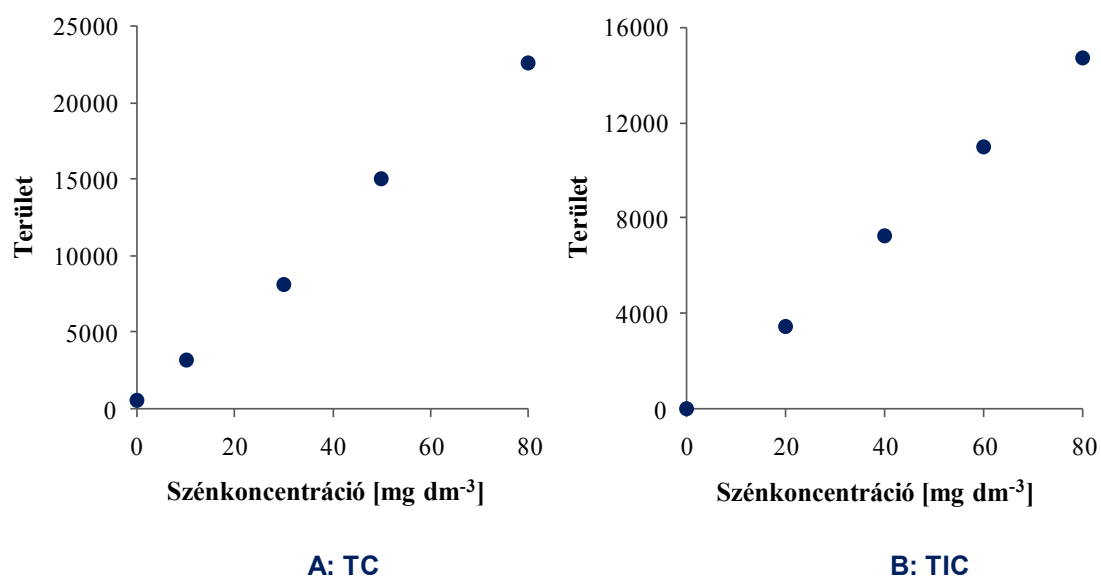
A bevilágított minták HPLC analízisét az Analitikai Kémia tanszék munkatársai végezték Agilent 1290 berendezéssel. A mozgófázis összetétele 98:2 arányú víz:metanol (0,1 v/v% foszforsav), térfogatárama 0,5 ml perc⁻¹ volt. A fordított fázisú elválasztások 1.8 μm -es szilikagél szemcsékkel töltött Zorbax Eclipse Plus C18-as folyadékkromatográfiás oszlopon történtek. Az oszlop 50 mm hosszú és 2,1 mm-es belső átmérővel rendelkezett, hőmérséklete a vizsgálatok során 40 °C volt. Az injektált minta térfogata 2 μl volt, a detektálás 254,4; 210 és 230 nm-en történt. A mérések rögzítését, a kromatogramok kiértékelését és a szükséges számításokat Agilent Chemstation for LC 3D systems B.04.03., szoftverrel végezték.

A keletkezett szulfátionokat Dionex DX 300 típusú gradiens kromatográfiás rendszerrel mutatták ki. Az elválasztást IonPack AS4A-SC (250×4 mm) típusú, közepes hidrofobitású, anioncserélő oszlopon végezték. Az injektált minta térfogata 50 μl volt és a mozgófázis térfogatárama 1,2 ml/min. Az eluens oldat literenként 0,2292 g Na₂CO₃-ot és 0,1240 g NaHCO₃-ot tartalmazott (pH = 10,2).

5.4.1. A szerves széntartalom mérése

A fotolizált minták széntartalmának meghatározását Thermo Electron Corporation TOC-TN 1200 berendezéssel végeztük. A készülékkel a minta előkészítésétől függően TC (összes széntartalom) és TIC (szervetlen széntartalom), TN (nitrogéntartalom) mérhető. A TOC (összes szerves széntartalom) a TC és a TIC különbsége.

A TC mérésekor a vizsgálandó mintát magas hőmérsékletű kemencébe (1000 °C) helyezve a benne található széntartalmú vegyületek szén-dioxiddá égnak el. A képződő gázt egy ún. nem diszperzív infravörös (NDIR) detektor méri. Az TIC tartalom mérésekor a mintát közvetlenül a 10%-os foszforsav-oldatot tartalmazó gázmosóba adagoljuk, a felszabaduló CO₂ gáz mennyiségét szintén az NDIR detektor méri. A TOC mérések adatgyűjtése és feldolgozása Thermo Euroglass Software-rel történt. A kalibráló oldatokat a TC mérésekhez (7/A. ábra) kálium-hidrogén-ftalát törzsoldatból, míg a TIC mérésekhez (7/B. ábra) azonos koncentrációjú Na₂CO₃-ot és NaHCO₃-ot tartalmazó törzsoldatból készítettünk. Minden elemzés 100-100 µl minta 3 párhuzamos mérésével történt.

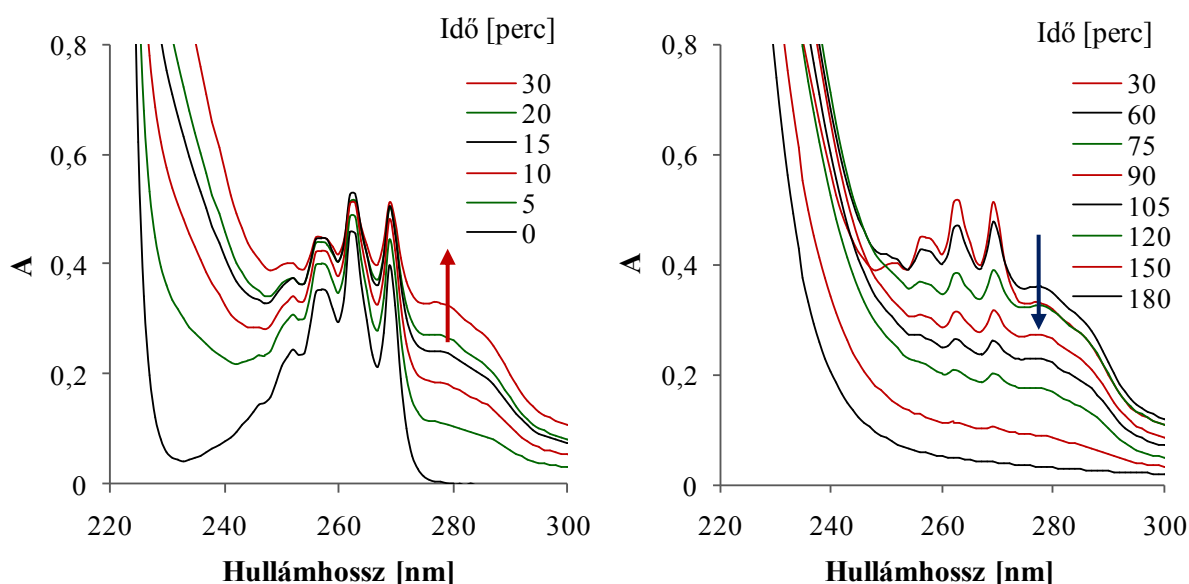


7. ábra: TC és TIC kalibrációs görbe.

6. Kísérleti eredmények és értékelésük

6.1. Hidroxileződött köztitermékek keletkezése

A benzolszulfonsav fényelnyelési színeképében az UV tartományban mérhető, az aromás rendszerre jellemző $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenet a reakcióelegy bevilágításakor jellegzetes változást mutat. A fényelnyelés a kísérlet kezdeti szakaszában nő, majd ezt követően csökken. A finom sávszerkezet fokozatosan eltűnik, nagyobb hullámhosszaknál új sávok jelennek meg (8. és 9. ábra). A kapott színeképeket összehasonlítva a rendelkezésünkre álló standard vegyületek spektrális adataival (1. táblázat) valószínűsítjük, hogy a 277 nm körül mérhető jelentős növekedés hidroxibenzolszulfonsav, míg a 300 nm-es fényelnyelés dihidroxibenzolszulfonsav izomerek képződésére utal.



8. ábra: A fényelnyelési színekép alakulása a kombinált eljárás folyamán.

$c(\text{BS})_0=10^{-3}$ M, $\text{pH}_0=3,5$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell=1 \text{ cm}$

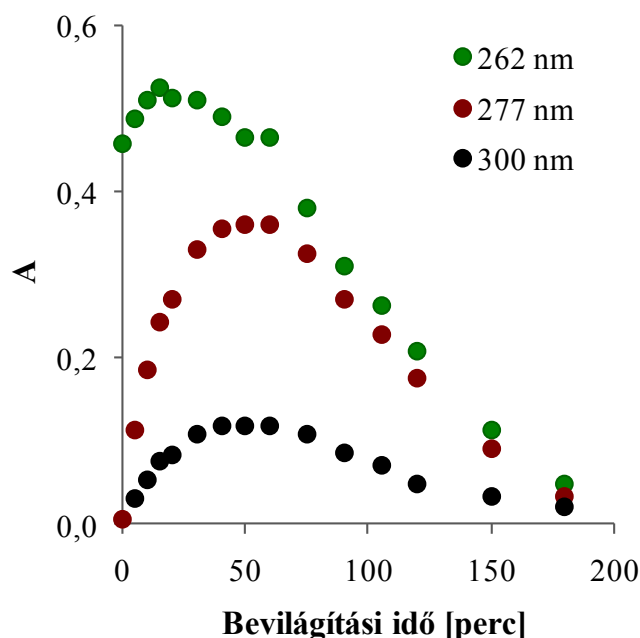
A kiindulási vegyület fényelnyelése 262 nm-en az első félórán fokozatosan nő, majd csökken. A köztitermékeké 50-60 perc körül mutat maximális értéket, a bevilágítás későbbi szakaszában csökken, azaz a képződött hidroxileződött vegyületek is elbomlanak (9. ábra).

Az aromás felületaktív anyag színeképére jellemző tartományban (240 nm - 270 nm) tapasztalt abszorbancia-növekedés oka, hogy a keletkező hidroxileződött vegyületek moláris fényelnyelése nagyobb, mint a benzolszulfonsavé (1. táblázat), ezért

koncentrációjuk, azaz fényelnyelésük növekedése kompenzálja az eredeti sáv csökkenését:

$$\varepsilon(\text{benzolszulfonsav})=439 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad \varepsilon(4\text{-hidroxi-benzolszulfonsav})=868 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$\varepsilon(2,5\text{-dihidroxi-benzolszulfonsav})=3337 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

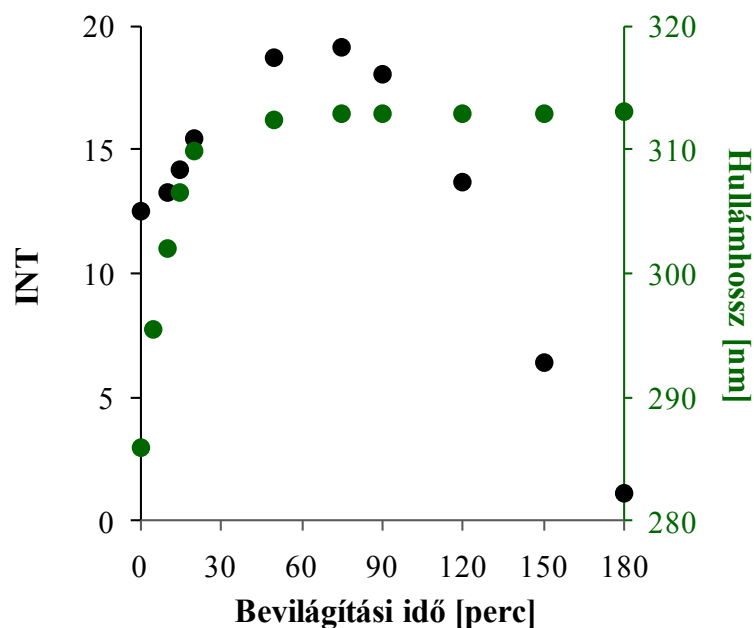


9. ábra: A modellvegyületre (262 nm) és a képződő intermedierekre (277 nm és 300 nm) jellemző fényelnyelési értékek változása.

$$c(\text{BS})_0=10^{-3} \text{ M}, \text{ pH}_0=3,5, \text{ ózon: } 0,35 \text{ mM min}^{-1}, \text{ levegő: } 40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}, 1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2, \ell=1 \text{ cm}$$

A bevilágított minták emissziós színekében is jellegzetes változások figyelhetők meg: a lumineszcencia intenzitásának növekedése, a kiindulási vegyületre jellemző 290 nm-es sáv vörös eltolódása, valamint új emissziós sáv kialakulása (350 nm - 380 nm tartományban). A kísérlet első 20 percében a sáveltolódás mértéke 14 nm-nyi: 286 nm-ről – 310 nm-re. A besugárzást tovább folytatva a vörös eltolódás már csak 3 nm-nyi: 310 nm-ről – 313 nm-re. A lumineszcencia intenzitása 60-75 percig nő, majd csökken (10. ábra).

A tapasztalt spektrális változások egyértelműen igazolják, hogy a modellvegyület bomlása folyamán hidroxi- és dihidroxi-köztitermékek keletkeznek, majd az intermedierek is degradálódnak.



10. ábra: Az emisszió intenzitásának és hullámhosszának alakulása a bevilágítási idő függvényében.

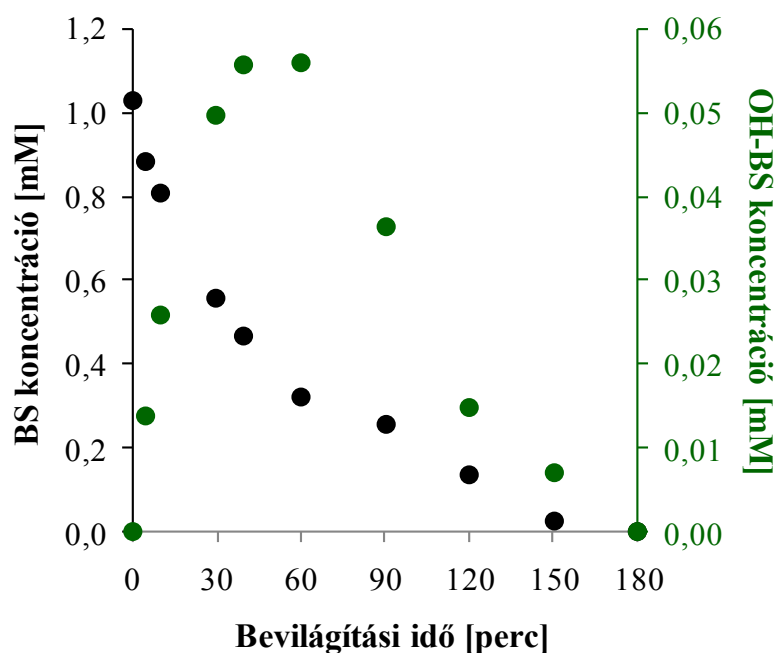
$c(\text{BS})_0=10^{-3}$ M, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\lambda_{\text{gerj}}=262 \text{ nm}$, $\ell=1 \text{ cm}$

A benzolszulfonsav (BS) és a hidroxileződött köztitermékek (OH-BS) koncentrációjának változását HPLC-elemzéssel határoztuk meg (11. ábra). A hidroxivegyületek mennyiségének számításakor közelítéssel éltünk: az izomerekre – *orto*-, *meta*-, *para*-izomer – jellemző csúcsok alatti területeket összegeztük, a standard vegyület a 4-hidroxi-benzolszulfonsav volt.

A szubsztrátum koncentrációja fokozatosan csökken, a reakcióelegy benzolszulfonsav-tartalma a bevilágítás 150. percében már gyakorlatilag nulla. A hidroxileződött köztitermékek koncentrációja a kezelés 50-60 percéig nő, majd csökken (11. ábra). Hasonló eredményeket kaptunk a spektrális adatok elemzésekor is (9. ábra).

A koncentrációk időbeli változása alapján polinom-illesztéssel határoztam meg a modellvegyület bomlási sebességét – $1,8 \times 10^{-2} \text{ mM min}^{-1}$ –, valamint a hidroxileződött intermedierek képződési sebességét: $2 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$.

A modellvegyület szulfocsoportját a katalizátor gerjesztését követően keletkező aktív gyökök könnyen oxidálják. A reakcióelegyben szulfátionok detektálhatók, a szerves anion koncentrációját ionkromatográfiával határoztuk meg.



11. ábra: A felületaktív anyag degradációját kísérő változások.

$c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

Az eredmények valószínűsítik, hogy a felületaktív anyag fotokatalízisekor az első lépés a $\bullet\text{OH}$ támadása, a deszulfonálódás csak ezután következik. A szakirodalomban e tekintetben nem egységes az álláspont. *Ravera és munkatársai* szerint a degradáció a szulfocsoport lehasadásával kezdődik [61]. *Hidaka és munkatársai* [11], valamint *Stöffler és Luft* [9] velünk azonos megállapításra jutottak: először az aromás gyűrű hidroxileződik, ekkor hidrox-, dihidrox- és akár trihidroxiszármazékok is keletkezhetnek. A deszulfonálódás végbemehet egyrészt a hidroxileződött köztitermékekről, másrészt a gyűrű felnyílása után az alifás intermedierekről.

6.1.1. Köztitermékek azonosítása és mennyiségük változása

A benzolszulfonsav mineralizációját kísérő spektrális változások hidroxileződött köztitermékek keletkezését valószínűsítik (8-10. ábra), az intermedierek azonosítása HPLC-MS vizsgálatokkal történt. *Markovics Otília* kutatómunkája során a rendelkezésre álló standard vegyületekkel – 4-hidroxibenzolszulfonsav, 2,5-dihidroxibenzolszulfonsav –, és annak figyelembevételével, hogy C18-as oszlopon az izomerek retenciós ideje *para* < *meta* < *orto* sorrendben változik [62], azonosította a keletkező 3

izomer hidroxivegyületet, valamint kimutatta, hogy a degradáció folyamán dihidroxiszármazékok is keletkeznek [56].

Ózonáram [mM min ⁻¹]	<i>Orto</i> -hidroxide [mol%]	<i>Meta</i> -hidroxide [mol%]	<i>Para</i> -hidroxide [mol%]
0	16	66	18
0,011	16	51	33
0,016	17	51	32
0,12	17	51	32
0,35	15	50	35

2. táblázat: A hidroxileződött köztitermékek %-os megoszlása.

A korábbi eredményeket is felhasználva a HPLC-MS intenzitás értékek alapján meghatároztam az izomer hidroxivegyületek mólszázalékos eloszlását a különböző kísérleti körülmények között. A kombinált eljárás – heterogén fotokatalízis és ózonizálás együtt – során a szükséges ózont sűrített levegőből (40 dm³ h⁻¹) LAB2B laboratóriumi ózongenerátorral állítottuk elő, amely különböző fokozatokon üzemeltethető, így lehetőség nyílik az ózon koncentrációjának változtatására. Az eredményeket a 2. táblázatban foglaltam össze.

Mind a heterogén fotokatalitikus, mind pedig a kombinált eljárás során a különböző izomer hidroxiszármazékok közül a *meta*-származék keletkezik a legnagyobb, míg az *orto*-származék a legkisebb mennyiségben. Eredményeink összhangot mutatnak az általános szabállyal: a szulfocsoport *meta*-irányító, az aromás gyűrűn *orto*- és *para*-helyzetben csökkenti az elektronsűrűséget, a hidroxilgyök támadása a *meta*-pozícióban kedvezményezett.

A heterogén fotokatalitikus kísérletekben a *meta*-hidroxide-benzolszulfonsav mólszázaléka 66, a *para*-hidroxide-benzolszulfonsavé 18. A kombinált eljárás során a *meta*-hidroxide-benzolszulfonsav mólszázaléka 51, a *para*-hidroxivegyületé 32-35. Az *orto*-hidroxide-származék mólszázaléka mindkét esetben közel azonos: 14-17.

Az eredmények valószínűsítik, hogy a kombinált eljárás során keletkező gyökök támadása *para*-helyzetben kedvezményezett. Az ózon-koncentráció változása nem befolyásolja a hidroxileződött köztitermékek mólszázalékos megoszlását (2. táblázat).

Ózon áram [mM min ⁻¹]	Kezdeti sebesség		V ₀ (TOC)/V ₀ (BS)
	V ₀ (TOC) [mg dm ³ min ⁻¹]	V ₀ (BS) [mM min ⁻¹]	
0	0,23	0,008	29,8
0,011	0,28	0,009	30,7
0,016	0,3	0,008	35,3
0,12	0,48	0,013	37,5
0,35	0,68	0,014	44,3

A kezdeti sebességek meghatározásának hibája: ±10%.

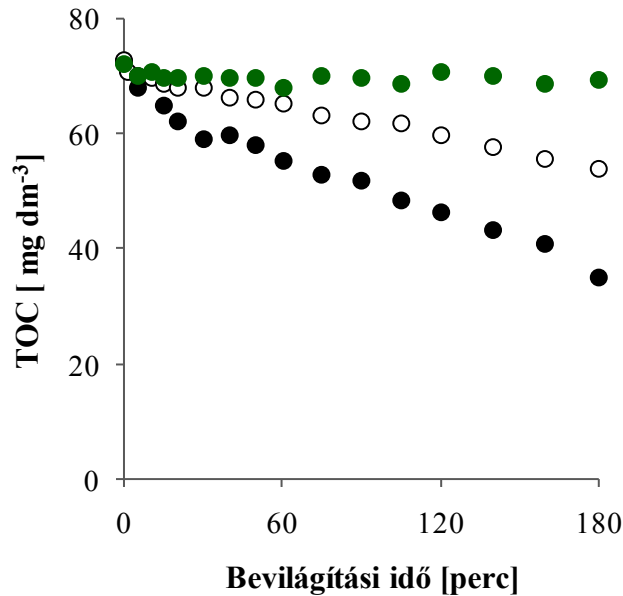
3. táblázat: A kezdeti sebességek összehasonlítása.

Mind a kiindulási anyag bomlási sebessége, mind a szerves széntartalom csökkenési sebessége fokozatosan nő az ózon-koncentráció növekedtével a vizsgált tartományban. Megállapítottuk, hogy adott kísérleti körülmények között – gáz áramlási viszonyok, reaktor elrendezés, katalizátor-koncentráció – az ózon mennyiségét tovább növelve a fotodegradáció hatásfoka jelentősen már nem változna. Mindkét sebességre az ózonáram függvényében telítési jellegű görbét kaptunk. A két kezdeti sebesség hányadosát képezve (3. táblázat) jól látható, hogy az ózon mennyiségének növelésével a TOC kezdeti csökkenési sebessége nagyobb mértékben nő, mint a benzolszulfonsavé. Ez azt sugallja, hogy a két eljárás együttes alkalmazásakor az ózomból keletkező különböző oxidáló gyökök elsősorban a köztitermékek bomlását gyorsítják meg.

A bomlási mechanizmus pontos felderítéséhez szükséges az intermedierek fotodegradációjának tanulmányozása is. Dolgozatom következő fejezeteiben részletesen ismertetem a két legfontosabb köztitermék – a 4-hidroxi-benzolszulfonsav és a 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav – vizsgálatok kapott eredményeket.

6.2. A 4-hidroxi-benzolszulfonsav mineralizációja

A 4-hidroxi-benzolszulfonsav (HBS) mineralizációját különböző kísérleti körülmények között vizsgáltuk meg: O₃+UV, levegő+TiO₂+UV, O₃+TiO₂+UV, a kiindulási anyag kezdeti koncentrációja 10⁻³ mol dm⁻³ volt. A 12. ábra a teljes szerves széntartalom változását mutatja a 180 perces bevilágítások alatt.



12. ábra: A reakcióelegy TOC-tartalmának változása.

● – O₃ + UV ● – levegő + TiO₂ + UV ○ – O₃ + TiO₂ + UV
 c(HBS)₀ = 10⁻³ M, ózon: 0,35 mM min⁻¹, levegő: 40 dm³ h⁻¹, 1 g dm⁻³ TiO₂

Az egyszerű ózonos kezelés alatt a reakcióelegy TOC-tartalma alig változott, a csökkenés ~3%-os, a TOC-csökkenés kezdeti sebessége: 5×10⁻³ mg dm⁻³ min⁻¹ (12. ábra). A heterogén fotokatalízis 180 perce alatt közel 30%-kal csökkent a TOC-érték, a kezdeti bomlási sebesség: 9,6×10⁻³ mg dm⁻³ min⁻¹ (12. ábra). A kombinált eljárás alkalmazásakor – hasonlóan a benzolszulfonsav vizsgálatok szerzett tapasztalatainkhoz – szinergikus hatást figyeltünk meg. Jelentősen megnő a degradáció mértéke: 180 perc alatt ~52%-os, a szerves széntartalom kezdeti csökkenési sebessége 0,23 mg dm⁻³ min⁻¹.

A fellépő szinergikus hatás lehetséges okai [63]:

- Az O₃ molekulához történő közvetlen elektronátmenet a TiO₂-ről:

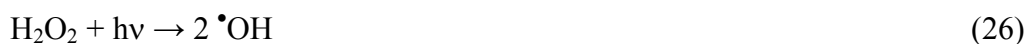


- Elektronátmenet TiO₂ és az O₂ molekula között:



- Az ózon és az oxigén általi elektronbefogás csökkenti a fotogenerált részecskepár rekombinációjának valószínűségét.

- Az O₃ UV besugárzásával nő a H₂O₂ és a •OH gyökök mennyisége az oldatban:

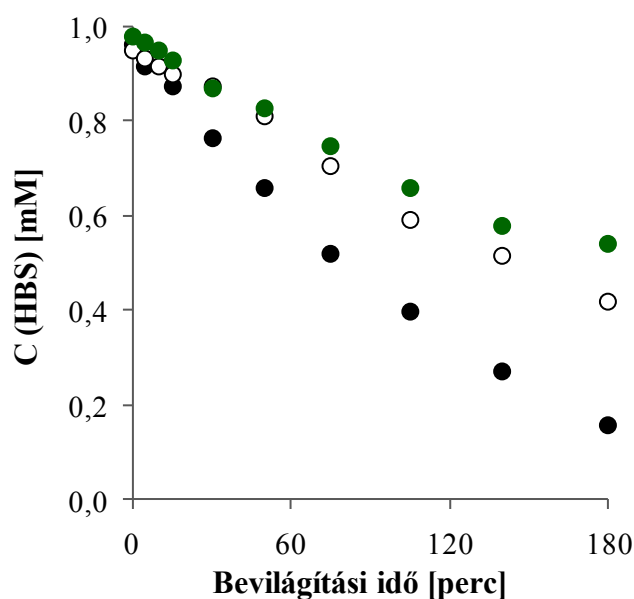


A hidroxi-benzolszulfonsav koncentrációjának változását is nyomon követtük, az aktuális értékeket HPLC-elemzéssel határoztuk meg (13. ábra). A kiindulási anyag koncentrációjának alakulása az O_3 +UV és a levegő+ TiO_2 +UV kezelés alatt közel hasonló, ózonizálás során ~45%-os, míg a heterogén fotokatalitikus kísérletben 55%-os a bomlás. A kombinált eljárás alkalmazásakor 180 perc alatt a hidroxivegyület 84%-a degradálódott. A kiindulási vegyület bomlási sebességeire a következő értékeket kaptuk:

$$\text{O}_3+\text{UV}: 4 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1} \quad \text{levegő}+\text{TiO}_2+\text{UV}: 4 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$$

$$\text{O}_3+\text{UV}+\text{TiO}_2: 6,9 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$$

Összehasonlítva a három módszernél kapott eredményeket, megállapíthatjuk, hogy a 4-hidroxi-benzolszulfonsav átalakulása a kombinált eljárásnál a leggyorsabb, de szinergikus hatásról nem beszélhetünk. Az O_3 + TiO_2 +UV módszer kezdeti bomlási sebessége nem haladja meg az egyedi eljárások hatékonyságának összegét. Ebből arra következtethetünk, hogy a TOC-nél tapasztalt szinergikus hatás, a kiindulási anyag mineralizációja során keletkező köztitermékek hatékony bontásából ered.



13. ábra: A 4-hidroxi-benzolszulfonsav koncentrációjának változása.

● – $\text{O}_3 + \text{UV}$ ● – levegő + $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ ○ – $\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$

$c(\text{HBS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

Érdekes megfigyelni azt is, hogy az ózonos kezelés alatt a reakcióelegy szerves széntartalma alig változik (12. ábra), míg a szubsztrátum átalakulása ~45%-os (13. ábra).

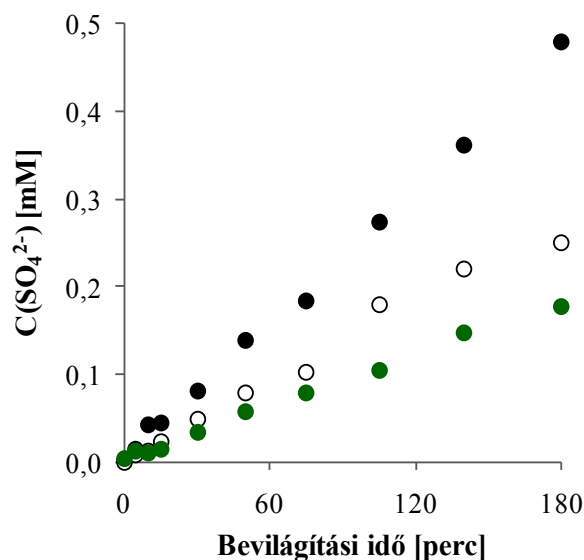
Ez azt jelenti, hogy az O₃+UV eljárás során az aromás gyűrű felnyílása, s a keletkezett szénlánc töredezése minimális, csak csekély mennyiségű szén-dioxid keletkezik. A heterogén fotokatalitikus kísérlet során a szennyezőanyag bomlásának mértéke hasonló, azaz ~55%-os, ugyanakkor az aromás gyűrű felnyílása, majd az intermedierek degradációja is megfigyelhető, a reakcióelegy szerves széntartalma ~28%-kal csökken.

6.2.1. Szulfátion képződés és pH-változás

A reaktáns szulfócsoportját a különböző aktív gyökök könnyen oxidálják, a reakcióelegyekben szulfátionok detektálhatók, a szervetlen anion koncentrációját ionkromatográfiával határoztuk meg. A kapott eredményeket a 14. ábrán mutatom be.

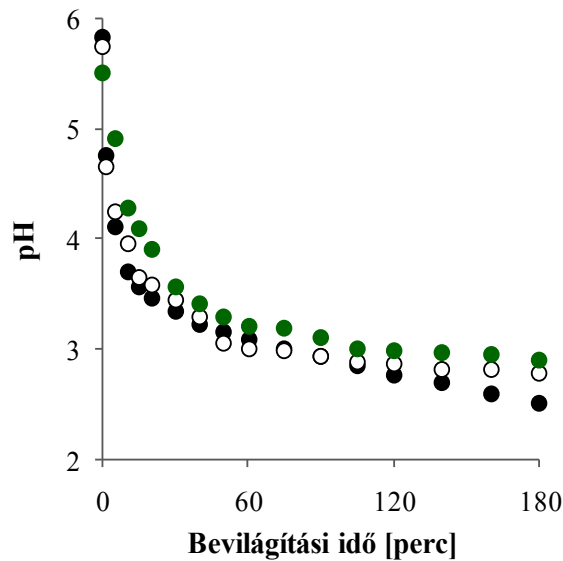
A szulfátionok képződési sebessége a kombinált eljárásnál $2,4 \times 10^{-3}$ mM min⁻¹, nagyobb mint a másik két módszer sebességeinek összege ($9 \times 10^{-4} + 1,1 \times 10^{-3}$ mM min⁻¹). Meg kell azonban jegyezni, hogy nincs akkora különbség, mint a szerves széntartalom csökkenésére vonatkozó kezdeti sebességeknél, azaz nincs szinergikus hatás.

A szulfátképződés kezdeti sebessége minden esetben kisebb, mint a kiindulási vegyület bomlási sebessége, ezek az eredmények is azt bizonyítják, hogy a mineralizáció első lépése a hidroxileződés, a deszulfonálódás csak utána következik.



14. ábra: Szulfátképződés a 4-hidroxi-benzolszulfonsav mineralizációjakor.

● – O₃ + UV ● – levegő + TiO₂ + UV ○ – O₃ + TiO₂ + UV
 c(HBS)₀ = 10⁻³ M, ózon: 0,35 mM min⁻¹, levegő: 40 dm³ h⁻¹, 1 g dm⁻³ TiO₂



15 ábra: A pH változása különböző kísérleti körülmények között.

● – O₃ + UV ● – levegő + TiO₂ + UV ○ – O₃ + TiO₂ + UV
 c(HBS)₀ = 10⁻³ M, ózon: 0,35 mM min⁻¹, levegő: 40 dm³ h⁻¹, 1 g dm⁻³ TiO₂

A degradáció folyamán a reakcióelegyek pH-ja fokozatosan csökken, mindhárom eljárásnál erős savasodás figyelhető meg (15. ábra). Valószínűsíthető, hogy közvetlen kapcsolat van a hidrogénion és a szulfácion képződése között, tekintettel a következő reakcióra (27), amely lejátszódhat a fő oxidáló ágens, a hidroxilgyök és a szulfocsoport között:

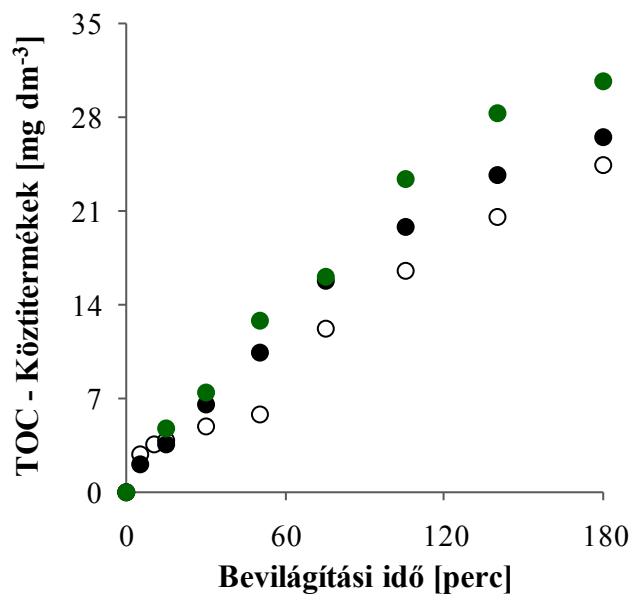


A bevilágítás során ugyan képződhetnek különböző szerves savak is, melyek hozzájárulhatnak a pH változásához, de amikor a reakcióelegy pH-ja kisebb, mint 3, akkor disszociációjuk elenyésző, a további pH változás a szulfácionok képződésének eredménye.

6.2.2. A HBS köztitermékeinek keletkezése és bomlása

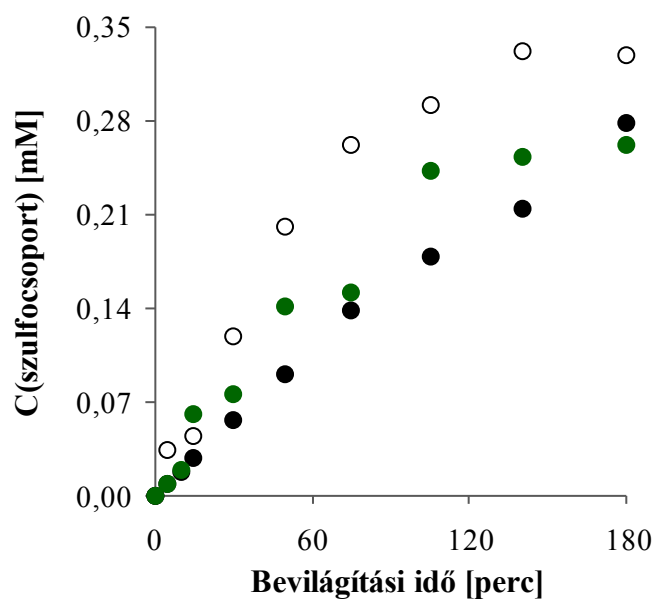
A 4-hidroxi-benzolszulfonsav degradációjakor képződő köztitermékek mennyiségének időbeni változását mutatom be ebben a fejezetben.

Ha a szennyezőanyag aktuális koncentrációjából számolható szerves széntartalmat kivonjuk a reakcióelegyre mért TOC értékekből, megkapjuk az oldatban jelenlévő köztitermékek széntartalmát (16. ábra).



16. ábra: Keletkező intermedierek teljes szerves széntartalma.

● – O₃ + UV ● – levegő + TiO₂ + UV ○ – O₃ + TiO₂ + UV
 c(HBS)₀ = 10⁻³ M, ózon: 0,35 mM min⁻¹, levegő: 40 dm³ h⁻¹, 1 g dm⁻³ TiO₂



17. ábra: Szulfocsoportot tartalmazó köztitermékek koncentrációja az egyes eljárások esetén.

● – O₃ + UV ● – levegő + TiO₂ + UV ○ – O₃ + TiO₂ + UV
 c(HBS)₀ = 10⁻³ M, ózon: 0,35 mM min⁻¹, levegő: 40 dm³ h⁻¹, 1 g dm⁻³ TiO₂

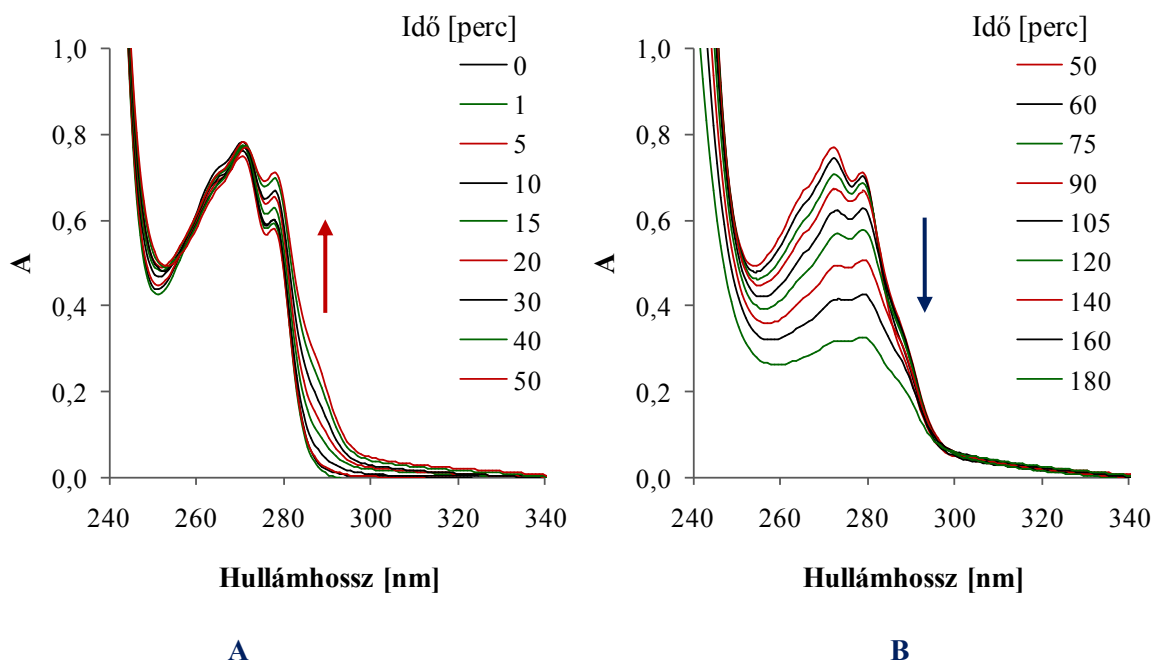
Az intermedierek széntartalma az ózonos eljárással kezelt oldatban a legnagyobb, míg a kombinált módszer alkalmazásakor a legkisebb. Ez is alátámasztja azt a feltételezésünket, miszerint az O_3+TiO_2+UV eljárás esetén nemcsak a köztitermékek kialakulása, de azok bomlása is gyorsabb, mint a másik két eljárásnál.

A degradáció során keletkező szulfocsoportot tartalmazó vegyületek mennyisége meghatározható, ha a szubsztrátum kiindulási koncentrációjából, azaz $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ -ból kivonjuk a reaktáns aktuális koncentrációját és a képződött szulfátion mennyiségét (17. ábra). A szulfocsoportot tartalmazó intermedierek koncentrációja a kombinált eljárással végrehajtott degradációkor a legnagyobb, míg a másik két módszernél közel azonos.

A korábban tárgyalt TOC-tartalom csökkenés és szulfátion képződés eredményeivel egybe vetve a kapott adatokat, megállapíthatjuk, hogy az ózonizáció és a heterogén fotokatalízis együttes alkalmazásakor a vegyület hidroxileződése, valamint a köztitermékek mineralizációja gyorsabban játszódik le, mint a deszulfonálódás.

6.2.3. Spektrális változások a 4-hidroxi-benzolszulfonsav degradációjakor

A 4-hidroxibenzolszulfonsav fényelnyelési színeképében az UV tartományban mérhető, az aromás rendszerre jellemző $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenet a reakcióelegy bevilágításakor jellegzetes változást mutat. Az első 50 percben a 4-hidroxi-benzolszulfonsavra jellemző 270 nm környéki hullámhosszon jelentősebb változás nem tapasztalható, míg 280-300 nm tartományban új váll kialakulása figyelhető meg (18/A. ábra). A kereskedelmi forgalomban kapható standardvegyületek spektrális adatait figyelembe véve (1. táblázat) valószínűsíthetjük, hogy a 300 nm-es fényelnyelés dihidroxi-benzolszulfonsav izomerek képződésére utal. 50 perces besugárzást követően a vizsgált tartományban a fényelnyelés fokozatosan csökken. Mind a kiindulási vegyület, mind pedig a hidroxileződött köztitermékek tovább degradálódnak.

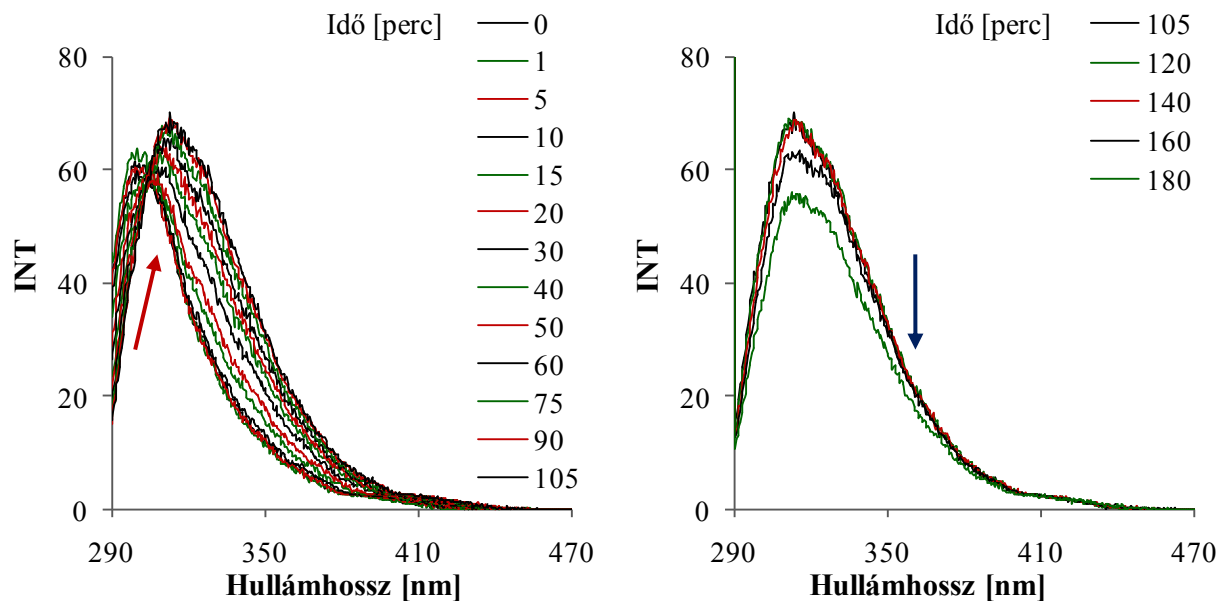


18. ábra: A fényelnyelési szinkép változása 4-hidroxi benzolszulfonsav O_3+TiO_2+UV eljárással végrehajtott degradációjakor.

$c(HBS)_0=10^{-3}$ M, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell=1 \text{ cm}$

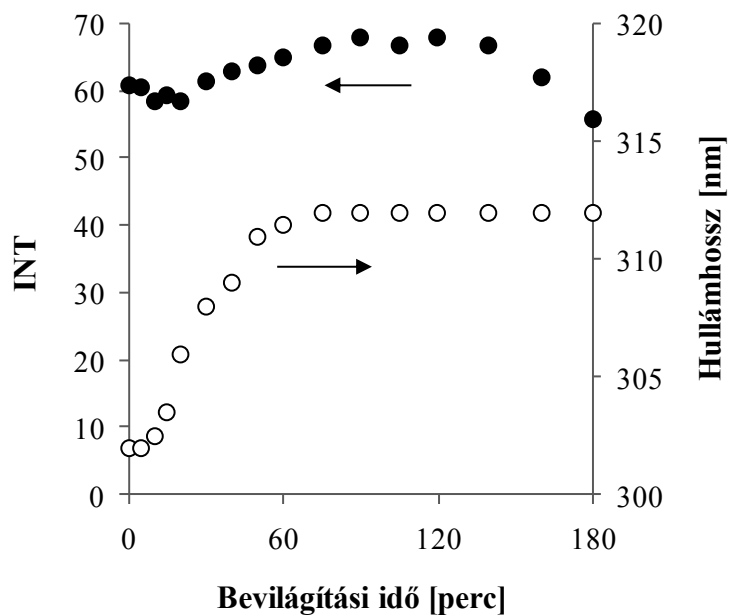
A bevilágított minták emissziós szinképében is érdekes változások figyelhetők meg: a lumineszcencia intenzitásának növekedése, majd csökkenése, valamint a kiindulási vegyületre jellemző 302 nm-es sáv vörös eltolódása (19. és 20. ábra). A kísérlet első órájában a sáveltolódás mértéke 10 nm-nyi: 302 nm-ről – 312 nm-re. A besugárzást folytatva további vörös eltolódás már nem tapasztalható.

A spektrális változásokból egyértelműen látszik, hogy a kiindulási vegyület degradálódik, s ennek a folyamatnak az első lépése a hidroxileződés, azaz dihidroxivegyületek képződnek, majd mineralizálódnak.



19. ábra: Az emissziós színekép változása 4-hidroxi benzolszulfonsav O_3+TiO_2+UV eljárással végrehajtott degradációjakor.

$c(HBS)_0=10^{-3}$ M, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\lambda_{gerj}=277 \text{ nm}$, $\ell=1 \text{ cm}$



20. ábra: Az emisszió intenzitásának és hullámhosszának változása.

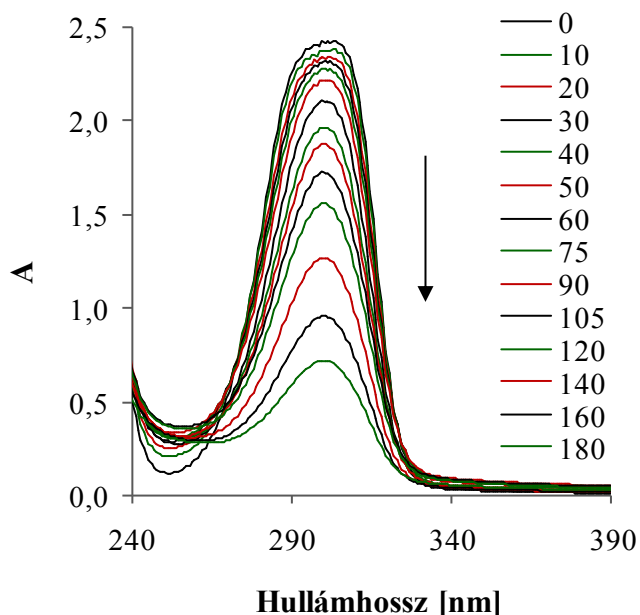
$c(HBS)_0=10^{-3}$ M, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\lambda_{gerj}=277 \text{ nm}$, $\ell=1 \text{ cm}$

6.3. A 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav mineralizációja

A 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav (DHBS) a benzolszulfonsav mineralizációjának egyik kulcsfontosságú intermediere, degradációját különböző kísérleti körülmények között tanulmányoztuk: O_3+UV , levegő+ TiO_2+UV , O_3+TiO_2+UV .

Az eredmények ismertetését a spektrális változások bemutatásával kezdem. A vegyület fényelnyelési színeképében intenzív sáv található az UV tartományban 302 nm-es maximummal, moláris fényelnyelési együtthatója 7,5-szer akkora mint a benzolszulfonsavé (1. táblázat).

A heterogén fotokatalízis és az ózonizáció együttes alkalmazásakor mért színeképi változásokat a 21. ábrán mutatom be. A besugárzás 180 perce alatt a fényelnyelés fokozatosan csökken, új sávok kialakulása nem figyelhető meg.

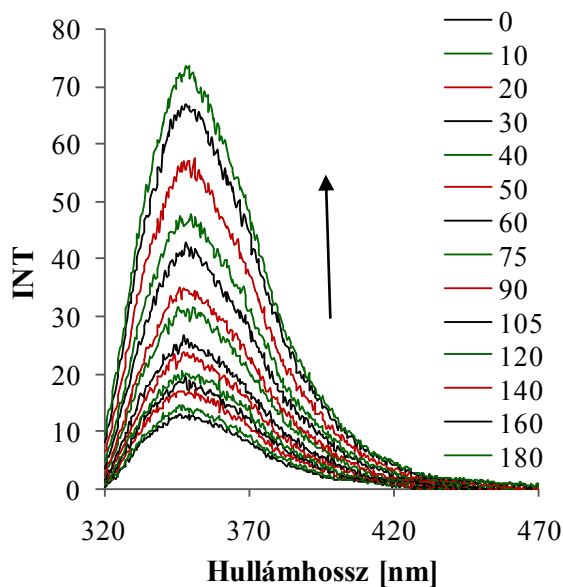


21. ábra: A fényelnyelési színekép változása a 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav kombinált eljárással elvégzett degradációjakor.

$c(DHBS)_0=10^{-3}$ M, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell=1 \text{ cm}$

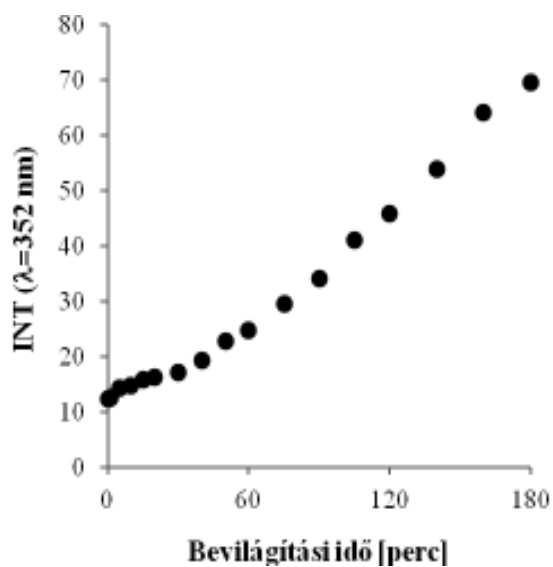
A 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav-tartalmú minták emissziós színeképeiben érdekes, az eddigiektől eltérő tendencia figyelhető meg (22. és 23. ábra). Az emisszió intenzitása 302 nm-es gerjesztéskor a bevilágítás 180 perce alatt fokozatosan nő, sáveltolódás nincs. Feltételezhetően e jelenség oka, hogy bár a kiindulási vegyület hidroxileződik, azaz bomlik, de a keletkező trihidroxivegyület és a 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav emissziós

sávja átlapol, a változások eredőjeként növekedést tapasztalunk. A vegyület anaerob körülmények között elvégzett heterogén fotokatalitikus degradációjakor $M=206 \text{ g mol}^{-1}$ moláris tömegű, trihidroxi-benzolszulfonsav jelenléte mutatható ki HPLC-MS analízissel.



22. ábra: Az emissziós színek változása a 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav kombinált eljárással elvégzett degradációjakor.

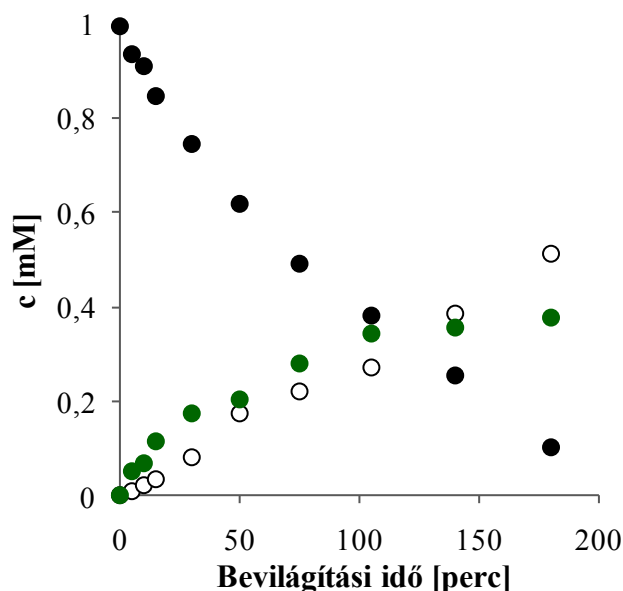
$c(\text{DHBS})_0=10^{-3} \text{ M}$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell=1 \text{ cm}$



23. ábra: Az emisszió intenzitásának változása a 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav kombinált eljárással elvégzett degradációjakor.

$c(\text{DHBS})_0=10^{-3} \text{ M}$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell=1 \text{ cm}$

A 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav koncentrációjának változását a degradáció folyamán HPLC-elemzéssel, míg a keletkező szulfátionok koncentrációját IC-elemzéssel határoztuk meg (24. ábra). A szubsztrátum koncentrációja fokozatosan csökken, 180 perces kezelés alatt 90%-os a bomlás (24. ábra).



24. ábra: A S-tartalmú vegyületek koncentrációjának változása a 2,5-dihidroxibenzolszulfonsav kombinált degradációjakor.

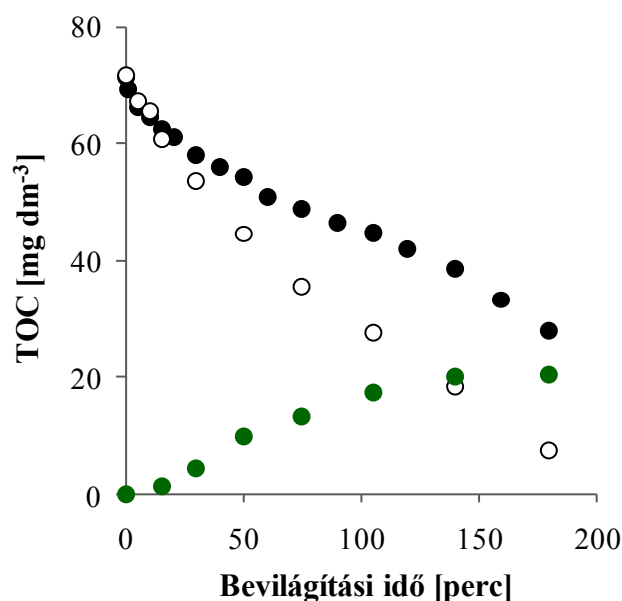
● – C (DHBS) ○ – C (SO₄²⁻) ● – C szulfocsoport

$c(\text{DHBS})_0 = 10^{-3}$ M, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell = 1 \text{ cm}$

A koncentrációk időbeli változása alapján polinom-illesztéssel határoztam meg a kiindulási vegyület bomlási sebességét: $9,7 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$, valamint a szulfátionok képződési sebességét: $4 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$. A szulfocsoportot tartalmazó intermedierek koncentrációja a bevilágítás 150 percéig fokozatosan nő, majd ezt követően csökken.

Heterogén fotokatalitikus kísérletekben a kiindulási vegyület bomlási sebessége $3,7 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$, míg a szulfátionok képződési sebessége: $1,7 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$ volt.

Mintahogyan a 24. ábrán látható a szennyezőanyag aktuális koncentrációja, valamint a belőle számolható szerves széntartalom is (TOC-dihidroxi-benzolszulfonsav) gyorsan csökken a kombinált eljárás alkalmazásakor. A reakcióelegy mért TOC értékéből (TOC-oldat) kivonva a TOC-dihidroxi-benzolszulfonsav értékét megkapjuk az oldatban jelenlévő köztitermékek széntartalmát (25. ábra). Az intermedierek koncentrációja, azaz széntartalmuk a 150-180 percig nő, majd csökken.

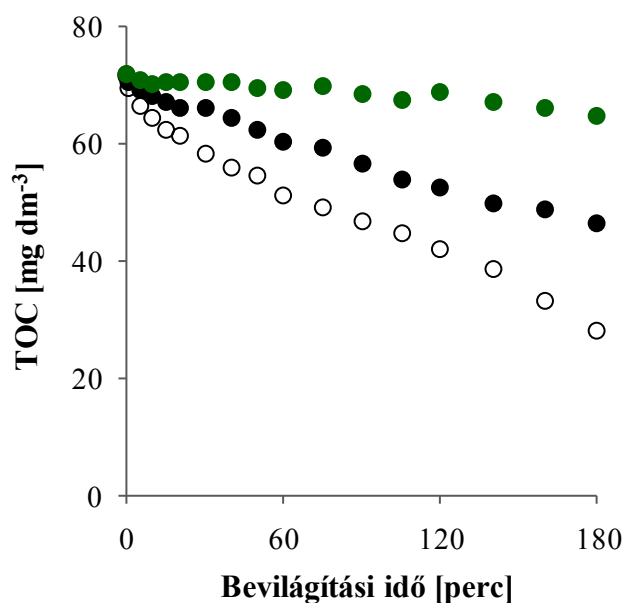


25. ábra: A TOC-tartalom változása a 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav kombinált degradációjakor.

● – TOC-köztitermékek ● – TOC-oldat ○ – TOC-DHBS

$c(\text{DHBS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell = 1 \text{ cm}$

A 26. ábra a reakcióelegyek szerves széntartalmának változását mutatja a különböző módszerek alkalmazásakor. A tendenciák a hidroxibenzolszulfonsavnál tapasztaltakkal azonosak, a mineralizáció hatékonyságára a következő sorrendet kaptuk: $\text{O}_3 + \text{UV} < \text{levegő} + \text{TiO}_2 + \text{UV} < \text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$. A heterogén fotokatalízis és az ózonizálás együttes alkalmazásakor ez esetben is szinergikus hatás lép fel – bár kisebb mértékű, mint a 4-hidroxibenzolszulfonsavnál –, azaz kombinációjuk bontási hatékonysága meghaladja egyedi hatékonyságaik összegét (4. táblázat).



26. ábra:: A 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav degradációja során a TOC-tartalom változása.

● – O₃ + UV ● – levegő + TiO₂ + UV ○ – O₃ + TiO₂ + UV
 $c(\text{DHBS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

	Hidroxi-benzolszulfonsav	Dihidroxi-benzolszulfonsav
	TOC kezdeti bomlási sebesség [mg dm ⁻³ min ⁻¹]	
O ₃ +UV	0,005	0,0045
levegő+TiO ₂ +UV	0,096	0,18
O ₃ +TiO ₂ +UV	0,23	0,31

A kezdeti sebességek meghatározásának hibája: ±10%.

4. táblázat: A kezdeti bomlási sebességek összehasonlítása.

Dolgozatomban a 4-hidroxi-benzolszulfonsav és a 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav fotodegradációját vizsgáltam különböző kísérleti körülmények között, a kapott eredményeket a 4.táblázatban foglaltam össze. Megállapítható, hogy a két reaktáns szerves széntartalmának kezdeti csökkenési sebessége ózonos kezelés alatt közel azonos. Ilyen körülmények között mindkét vegyület mineralizációja igen csekély mértékű.

A heterogén fotokatalitikus kísérletekben és a kombinált eljárás alkalmazásakor a dihidroxi-benzolszulfonsav degradációja nagyobb mértékű, ennek egyik oka, hogy az aromás gyűrű felnyílásának valószínűségét megnöveli a gyűrűn minél nagyobb számban lévő hidroxilcsoportok jelenléte.

7. Összefoglalás

Az Általános és Szervetlen Kémiai Intézeti Tanszék kutató csoportja különböző modellvegyületek és ipari szennyvizek fotokémiai bonthatóságát vizsgálja heterogén fotokatalízissel. A degradáció hatékonysága növelhető a nagyhatékonyságú oxidációs módszerek kombinálásával, új kutatási terület a heterogén fotokatalízis és az ózonizálás együttes alkalmazása, melyet korábban részletesen vizsgáltam.

A modellvegyületként alkalmazott benzolszulfonsav mineralizációjának pontosabb megértése érdekében, diákköri dolgozatomban a felületaktív anyag degradációja során keletkező kulcsfontosságú köztitermékek: a 4-hidroxi-benzolszulfonsav és a 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav degradációját vizsgáltam O_3+UV , levegő+ TiO_2+UV , O_3+TiO_2+UV eljárásokkal.

A lejátszódó folyamatokat nyomon követtem a reakcióelegy szerves széntartalmának, valamint a kiindulási anyagok és a képződő szulfátionok aktuális koncentrációjának mérésével. Rögzítettem a degradációt kísérő spektrális változásokat is.

Megállapítottam, hogy a vizsgált vegyületek fotodegradációjának első lépése a hidroxileződés. Az aromás gyűrű felnyílása csak később következik be, s annál valószínűbb, minél több hidroxilcsoportot tartalmaz a vegyület. Eredményeink bizonyítják, hogy a bevilágítást kísérő erőteljes savasodást okozó deszulfonálódás a hidroxileződött és egyéb köztitermékeken történik.

A heterogén fotokatalízis és az ózonizálás együttes alkalmazásakor mindkét hidroxivegyület esetében szinergikus hatás lép fel – bár a 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsavnál kisebb mértékű, mint a 4-hidroxibenzolszulfonsavnál.

Kísérleti eredményeink alapján megállapítottuk, hogy a kombinált eljárás esetén nemcsak a köztitermékek kialakulása, de azok bomlása is gyorsabb, mint a másik két módszernél.

A jövőben tervezem kumarinnal, mint hidroxilgyökbefogóval a fotokatalízis során képződő, nagy oxidációs potenciállal rendelkező, reaktív hidroxilgyök képződési sebességét és mennyiségét megmérni a különböző módszerek esetén. Ezen mérésekre eddig technikai okok miatt nem került sor.

8. Kitekintés

A Világ jelentős geopolitikai mozgatórugói a fosszilis energiahordozók és a víz. Nagyon sokáig számos információs csatorna az energiaválság problémájától volt hangos. Egy ideje azonban nem hallottunk a témáról. A nagy hallgatás oka valószínűleg, hogy új nagy mennyiségű kőolajtelepre bukkantak Venezuelában, valamint a különböző kinyerési technológiák jelentős fejlődésével a korábban kitermelhetetlennek hitt olaj készletek elérhetővé váltak. Energiaválság tehát nem fenyegeti az emberiséget, inkább más alapvetőnek vélt igényünk okozhat világméretű problémát, ami nem más, mint a vízhiány. A tiszta, édesvíz minden élet forrása. Számptalan módon és célra alkalmazzuk. A Föld népesség robbanásával és az iparosodás növekedésével egyre több vizet használunk és szennyezzük el világszerte. Ezt csak tetézi az emberi felelőtlenség, a környezetvédelmi szabályok figyelmen kívül hagyása és a különböző balesetek, katasztrófák.

A lakossági és ipari szennyvizek tisztítása alapvetően a különböző nagyon gazdaságos biológiai módszerekre (csepegtetőtestes, eleveniszapos) rendezkedett be. Ugyanakkor vannak olyan vegyületek, amelyeket a mikroorganizmusok alig, vagy egyáltalán nem képesek lebontani. Nagy gondot jelent a mutagén és rákkeltő halogéntartalmú szerves anyagok, az aromások degradálása, valamint a nagy mennyiségű felületaktív vegyületet tartalmazó szennyvizek kezelése. Az elmúlt évtizedekben jelentős környezet károsodást okozott a Tisza cianid szennyezése, a vörösiszap katasztrófa, illetve a Rába folyó szennyezése. A folyó több mint nyolc éves habzását szakhatósági jelentések alapján három ausztriai bőrgyár okozta. A habzásért leginkább felelős szennyezőkként a naftalin-szulfonátokat mutatták ki, melyek biológiai úton nem, vagy csak nagyon lassan bomlanak le.

Környezetmérnök szakos hallgatóként fontosnak tartom a hagyományos lakossági szennyvízkezeléseken túl további, speciális összetételű szennyvizek tisztítására alkalmas technológiák kidolgozását. Emiatt választásom a felületaktív anyagok mineralizációs lehetőségeinek kutatására esett. Az általam tanulmányozott kombinált eljárás alkalmazása egy újszerű megoldást kínál a nehezen bomló anyagok degradációjára. A felhasznált katalizátor ülepíthető és szűréssel elkülöníthető, azaz visszanyerhető, így csak némi utánpótlásra van szükség. Hatékonysága többszöri felhasználás után sem csökken, nem kell regenerálni. A környezetre nézve ártalmatlan, a tisztított vízzel való

kikerülése esetén nem jelent problémát. A kezelések során nem keletkezik semmilyen melléktermék (pl. iszap), így nincs gond annak feldolgozásával, megsemmisítésével és elhelyezésével. Az eljárás hátránya, hogy a módszer csak szakaszos üzemeltetéssel ideális. A folyamatos működés biztosításához a titán-dioxidot rögzíteni kellene, így azonban csökken a rendelkezésre álló reakciófelület és a mineralizáció hatékonysága is. A technológia kiépítése ugyan nagy kiadással jár, de az üzemeltetési költségek viszonylag alacsonyak.

Fotokémiai kutatócsoportunk különböző modellvegyületek mellett gyári szennyvizek fotokémiai kezelhetőségét is vizsgálta. Eredményeink alapján az eljárás nem csak felületaktív anyag tartalmú vizek tisztítására alkalmas. Jó bontási hatékonyságot értünk el festék - és mosószeripari szennyvizek, olajos emulziók és gyógyszer maradványokkal szennyezett vizek kezelésekor is. Mivel a degradáció alapja a szuszpendált félvezetők UV fény általi gerjesztése, a módszert hátráltathatja a nagy lebegőanyag tartalom és különböző fémionok jelenléte. Ezért szükséges, hogy a fotokémiai tisztítást valamilyen más vegyszeres vagy biológiai eljárás előzze meg.

Tanszéki kutatások részletesen vizsgálták a fotokatalitikus és biológiai kezelések együttes alkalmazásának lehetőségeit. Megfigyeléseink alapján a biológia egy bizonyos pontig viszonylag rövid idő alatt képes a nagy KOI tartalmat jelentősen csökkenteni, azonban ettől kezdve hatékonysága romlik. A lecsökkentett KOI koncentrációjú vizet ezután érdemesebb fotokatalizissal tovább kezelni, ami a biológia számára szükséges idő töredéke alatt elvégzi a mineralizációt.

Természetesen ahányféle szennyvíz, annyiféle jó megoldás létezik. Mindig az adott kiindulási összetételnek és igényeknek megfelelően kell a tisztítási paramétereket beállítani.

Mindent összevetve - véleményem szerint - a kombinált módszer jó kiegészítése lehet a biológiai eljárásoknak és alkalmazása még inkább előtérbe kerülhet a kibocsátási határértékek csökkentésével.

Irodalomjegyzék

- [1] Dombi A.: *Vizekben és levegőben előforduló szerves szennyezők lebontása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal*, Akadémiai disszertáció, Szeged (2006)
- [2] Törös Sz.: *Ipari technológiák és szennyezéseik előadásának jegyzete*, Pannon Egyetem (2010)
- [3] Brouwer E.R., Slobodnik J., Lingerman H., Brinkman U. A.: *Analysis*, 20 (1992) 121
- [4] Altenbach B., Giger W.: *Symposium on Polar Organic Pollutants in the Environment*, Basel, (1993)
- [5] Markó L.: *Szerves kémia I*, Veszprémi Egyetem Kiadó, (2000) 184
- [6] Kővári I.: *A Rába habzásával kapcsolatos vízminőség vizsgálatok*, Nyugat-dunántúli Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség, Szombathely (2007)
- [7] Breithaupt T., Reemtsma T., Jekel M., Storm T., Wiesmann U.: *Acta Biotechnol.*, 23 (2003) 321
- [8] Ravera M., Ciccarelli C., Gianotti V., Scorza S., Osella D.: *Chemosphere*, 57 (2004) 587
- [9] Stöffler B., Luft G.: *Chemosphere*, 38 (1999) 1035
- [10] Sangachar B., Hisanga B., Tanaka K.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 85 (1995) 187
- [11] Hidaka H., Koike T., Serpone N.: *J. Oleo Science*, 52 (2003) 245
- [12] Oyama T., Yanagisawa I., Takeuchi M., Koike T., Serpone N., Hidaka H.: *Appl. Catal. B: Environ.*, 91 (2009) 242
- [13] Szabó-Bárdos E., Zsilák Z., Horváth O.: *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, 135 (2008) 21
- [14] Dombi A., Ilisz I.: *Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában*, A kémia újabb eredményei, sorozat, 86 kötet Akadémiai Kiadó, Budapest, (2000)

- [15] Lucas M.S., Peres J. A., Puma G. L.: *Sep. Purif. Techn.*, 72 (2010) 235
- [16] Joseph C. G., Puma G. L., Bono A., Krishnaiah D.: *Ultrason. Sonochem.*, 16 (2009) 583
- [17] Ruppert G., Bauer R., Heiser G. J.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 73 (1993) 75
- [18] Beltra'n F. J., Rivas F. J., Montero-de-Espinosa R.: *Water Res.*, 39 (2005) 3553
- [19] Herrmann J. M.: *Catal. Today*, 53 (1999) 115
- [20] Horváth A.: *Szervetlen fotokémia*, Veszprémi egyetemi kiadó, Veszprém (1998)
- [21] Kanki T., Yoneda H., Sano N., Toyoda A., Nagai C.: *Chem. Eng. J.*, 97 (2004) 77
- [22] Horváth O., Bodnár E., Hegyi J.: *Colloid Surf.*, 265 (2005) 135
- [23] Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17 (1988) 513
- [24] Frank S. N., Bard A. J.: *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 1484
- [25] Faisal M., Khanb S. B., Rahmanb M. M., Jamala A., Abdullah M. M., *Appl. Surf. Science*, 258 (2012) 7515
- [26] Riboni F., Bettin L. G., Bahnemann D. W., Selli E.: *Catal. Today*, (2013) in press.
- [27] Mills A., Hunte L.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 108 (1997) 1
- [28] Zhou M., Yu J., Liu S., Zhai P., Jiang Li: *J. Hazard. Mater.*, 154 (2008) 1141
- [29] Wu L., Yu J. C., Fu X.: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 244 (2006) 25
- [30] Zhanga Y., Ganb H., Zhang G.: *Chem. Eng. J.*, 172 (2011) 936– 943
- [31] Hilal H. S., Majjad L. Z., Zaatar N., El-Hamouz A.: *Solid State Sci.*, 9 (2007) 9
- [32] Gilma O. G., Carlos A. P. M., Fernando O. M., Mozo E. A. P.: *Cat. Today*, 107–108 (2005) 589
- [33] Sclafani A., Palmisano L., Schiavello M.: *Res. Chem. Intermed.*, 18 (1992) 211
- [34] Wei T. Y., Wang Y. Y., Wan C. C.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 69 (1992) 241

- [35] Bideau M., Claudel B., Faure L., Kazouan H.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 67 (1992) 337
- [36] Sykora J., Pado M., Tatarko M., Izokovic M.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 110 (1997) 167
- [37] Sykora J.: *Coord. Chem. Rev.*, 159 (1997) 95.
- [38] Xin B., Wang P., Ding D., Liu J., Ren Z., Fu H.: *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 2569
- [39] Tran H., Chiang K., Scott J., Amal R.: *Photochem. Photobiol. Sci.*, 4 (2005) 565
- [40] Wilke K., Breuer H. D.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 121 (1999) 49
- [41] Ikeda S., Sugiyama N., Pal B., Marci G., Palmisano L., Noguchi N., Othani B.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 267
- [42] Dvoranová D., Brezová V., Mazúr M., Malati M. A.: *Appl. Catal. B: Environ.*, 37 (2002) 91
- [43] Vamathevan V., Amal R., Beydoun D., Low G., Mcevoy S.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 148 (2002) 233
- [44] Tran T. H., Scot J., Chiang K., Amal R.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 183 (2006) 41
- [45] Zhou M., Yu J., Cheng B.: *J. Hazard. Mater.*, 137 (2006) 1838
- [46] Khan S. U. M., Al-Shahary M., Ingler W. B.: *Science*, 297 (2002) 2243
- [47] Shi J. W., Zheng J. T., Hu Y., Zhao Y. C.: *Mater. Chem. Phys.*, 106 (2007) 247
- [48] Szabó-Bárdos E., Czili H., Horváth A.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 154 (2003) 195
- [49] Qourzal S., Barka N., Tamini M., Assabbane A., Ait-Ichou Y.: *Appl. Catal. A: Gen.*, 334 (2008) 386
- [50] Sanchez L., Peral J., Domenech X.: *Appl. Catal. B: Environ.*, 19 (1998) 59
- [51] Kerc A., Bekbolet M., Saaticio A. M.: *Ozones Sci. Eng.*, 25 (2003) 497
- [52] Ilisz I., Bokros A., Dombi A.: *Ozones Sci. Eng.*, 26 (2004) 585
- [53] Tong S., Xie D., Wei H., Liu W.: *Ozones Sci. Eng.*, 27 (2005) 233

- [54] Addamo M., Augugliaro V., Lopez E. G., Loddo V., Marci G., Palmisano L.: *Catal. Today*, 107/108 (2005) 612
- [55] Szabó-Bárdos E., Zsilák Z., Lendvay Gy., Horváth O., Markovics O., Hoffer A., Törő N.: *J. Phys. Chem. B.*, 112 (2008) 14500
- [56] Markovics O.: *Környezetszennyező anyagok heterogén fotokatalitikus lebontása* (diplomadolgozat) (2010)
- [57] Szabó-Bárdos E., Markovics O., Horváth O., Törő N., Kiss Gy.: *Wat. Res.*, 45 (2011) 1617
- [58] Fónagy O.: *Benzolszulfonsav mineralizációja nagyhatékonyságú oxidációs eljárások kombinálásával* (szakdolgozat) (2012)
- [59] Zsilák Z., Szabó-Bárdos E., Fónagy O., Horváth O., Horváth K., Hajós P.: *Catal. Today*, (2013) in press
- [60] Hatchard C. G., Parker C. A.: *Roy. Soc. London Proc.*, 235 (1956) 518
- [61] Ravera M., Buico A., Gosetti F., Cassino C., Musso D., Osella D.: *Chemosphere*, 74 (2009) 1309
- [62] Chou K. C., Kim J., Bandelli G., Somorjai G. A.: *J. Electr. Anal. Chem.*, 253 (2003) 554
- [63] Agustina T. E., Ang H. M., Vareek V. K.: *J. Photochem. Photobiol. C: Rev.*, 6 (2005) 264

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Szabóné dr. Bárdos Erzsébetnek az önzetlen segítségnyújtását, valamint a lehetőséget, hogy részt vehettem a Kutatócsoport munkájában és tapasztalatot szerezhettem a kutatói munka mibenlétéről. Külön köszönet illeti a dolgozatom alapos átnézéséért, és amiért igazi oktatóként mindig építőjelleű kritikával segítette fejlődésem.

Köszönöm Dr. Horváth Krisztiánnak az Analitikai Kémia Intézeti Tanszék oktatójának, hogy a HPLC mérések elvégzésével hozzájárult dolgozatom sikeres elkészültéhez. Továbbá köszönöm az Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék dolgozóinak a laboratóriumi munkában nyújtott segítségüket.

A kutatás az Európai Unió és Magyarország támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretei között valósult meg.