



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2011**



Felületaktív anyagok mineralizációja

Készítette: Fónagy Orsolya, Környezetmérnöki B.Sc, III. évfolyam

Témavezető: Szabóné dr. Bárdos Erzsébet

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék

Veszprém, 2011.

Tartalmi összefoglaló

A víz az élethez szükséges nélkülözhetetlen természeti értékünk. Az egyre növekvő népesség, a fokozódó ipari és mezőgazdasági termelés jelentősen terheli vízkészleteinket. Hazánkban a legelterjedtebb az eleven iszapos szennyvíztisztítás. Hátránya, hogy a perzisztens vegyületek nem távolíthatóak el vele hatékonyan. Ezért fontos a kémiai víztisztítási technológiák fejlesztése, gyakorlati alkalmazásuk. Az új módszerek kidolgozása során lényeges, hogy olyan gazdaságos, minél kevesebb természettől idegen anyagot felhasználó és képző technológiákat alkossunk, amelyek képesek a toxikus, a biológiailag nehezen bontható vegyületek mineralizációjára is.

Az utóbbi évtizedekben részletesen kutatott, úgynevezett *nagyhatékonyságú oxidációs eljárások* közös alapja, hogy fotolízissel vagy kémiai úton nagy reakciókészségű gyököket állítanak elő. A lehetséges módszerek közül az eljárások költségigényének, a tisztítandó víz mennyiségének, szennyezettségének és a tisztítás céljának – távozó víz elvárt minőségének – figyelembevételével választhatjuk ki a megfelelőt.

Heterogén fotokatalízissel a szerves anyagok széles köre lebontható ártalmatlan vagy kevésbé környezetterhelő vegyületté: szén-dioxiddá, vízzé, illetve heteroatomot tartalmazó vegyületek esetében egyszerű szerves anyaggá. Az alkalmazott környezetbarát katalizátor az eljárás végén a kezelt szennyvízből viszonylag egyszerűen elkülöníthető ülepítéssel. A nem ülepedő, a szennyvízzel távozó töredék rész a környezetre nézve nem jelent káros terhelést. A tisztítás hatékonysága növelhető, ha a fotokatalitikus eljárást a szennyvíztisztításban jól ismert ózonizálással kombináljuk.

Az elmúlt években súlyos környezeti problémát jelentett a Rába habzása. A habzást okozó legfontosabb szennyezőanyagként a szakirodalomban a különböző naftalin-szulfonátokat jelölték meg. Kutatócsoportunk vizsgálta a vegyületcsoport fotokémiai degradációját, javaslatot tett a fotokatalízis során lejátszódó reakcióútra, melynek egyik lehetséges közterméke a benzolszulfonsav, melyet modellvegyületként választottam.

Diákköri munkámban részletesen tanulmányoztam a benzolszulfonsav mineralizációját különböző kísérleti körülmények között.

Méréseimet 3 dm³ térfogatú reakcióelegy besugárzására alkalmas fotokémiai reaktorban hajtottam végre. A bomlási folyamatot analitikai módszerekkel követtem nyomon (pH, TOC, a felületaktív anyag aktuális koncentrációjának meghatározása).

Megállapítottam, hogy a fotokatalitikus módszer és az ózonizálás együttesen szinergikus hatást fejt ki, vagyis kombinációjuk bontási hatékonysága jelentősen meghaladja egyedi hatékonyságaik összegét. Szimultán alkalmazásuk előnyös megoldásokat kínál a szennyvíztisztításban. Részletesen vizsgáltam a kombinált eljárás műveleti paramétereinek – ózonfokozat, reakcióelegy pH-ja – hatását a modellvegyület fotodegradációjának sebességére.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Szabóné dr. Bárdos Erzsébetnek a bátorítást és az önzetlen segítségnyújtást, valamint a lehetőséget, hogy részt vehettem a Kutatócsoport munkájában és tapasztalatot szerezhettem a kutatói munka mibenlétéről. Külön köszönet illeti a dolgozatom alapos átnézéséért, a konzultációkért, és amiért igazi oktatóként felhívta a figyelmet hibáimra, hogy tanulhassak belőlük.

Szeretném megköszönni Dr. Zsilák Zoltánnak, hogy megvalósította a fotoreaktort, amilyen méréseimet végeztem, valamint hálásan köszönöm Tilinger Ferencnének és Berzevici Zoltánnak a laboratóriumi munkák és a kivitelezés során nyújtott segítségüket. Köszönet illeti továbbá Törő Norbertet a Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék munkatársát, aki a HPLC-MS vizsgálatok elvégzésével járult hozzá dolgozatom elkészültéhez.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. A felületaktív anyagok – tenzidek.....	2
2.1.1. Felületaktív anyagok kémiai lebontása	4
2.2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	5
2.2.1. Heterogén fotokatalízis	5
2.2.1.1. Gerjesztett félvezetőn lejátszódó folyamatok	6
2.2.1.2. Fotokémiai rendszerekben használt félvezetők.....	7
2.2.2. Az ózon és az ózonos gyökgenerálási módszerek.....	7
2.2.2.1. Az ózonbomlás iniciálása.....	8
2.2.2.1.1. Iniciálás vas katalizátorokkal	8
2.2.2.1.2. Iniciálás ibolyántúli sugárzással.....	9
2.2.2.1.3. Az ózonizáció és a heterogén fotokatalízis együttes alkalmazása	10
3. A munka előzménye	11
4. Célkitűzés	14
5. Kísérleti rész: alkalmazott módszerek és eljárások	15
5.1. Felhasznált anyagok	15
5.2. A fotoreaktor	15
5.3. A reaktor aktinometrálnása	16
5.4. Ózon koncentráció meghatározása	17
5.5. A fotolizált minták kezelése	17
5.5.1. A szerves széntartalom mérése	18
6. Kísérleti eredmények értékelése	19
6.1. Degradáció különböző kísérleti körülmények között.....	19
6.1.1. A mineralizáció összehasonlítása levegő és ózon alkalmazása esetén	21
6.2. Az optimális műveleti paraméterek meghatározása.....	25
6.2.1. Ózon koncentrációjának változtatása	25
6.2.1.1. Spektrális változások.....	25
6.2.1.2. Bomlási sebességek összehasonlítása	28
6.2.1.3. Hidroxileződött köztitermékek mennyiségének változása	29
6.2.2. A reakcióelegy pH-jának hatása.....	31
7. Összefoglalás.....	33
Irodalomjegyzék.....	34

1. Bevezetés

Környezetünk (levegő, víz, talaj) minőségének megóvása nagyon sokrétű és összetett feladat, amelyben – sok minden mellett – a nemkívánatos anyagok kibocsátásának minimalizálása meghatározó jelentőségű. Fontos, hogy a környezetbe visszajutó anyagokból minél nagyobb mértékben távolítsuk el a szennyezőket. Az esetek jelentős hányadában kielégítő hatékonyságúak a nagyon gazdaságos biológiai módszerek, amelyekben sokszor a természettől elcsúszott öntisztulási folyamatokat találhatjuk meg. A gyakran nagyon kicsiny koncentrációban jelenlévő szennyezőket a mikroorganizmusok környezeti hőmérsékleten, sokszor a vízben „égetik el” oxigén aktiválásával. Vannak azonban olyan vegyületek, amelyeket a mikroorganizmusok alig, vagy egyáltalán nem bontanak le, illetve bizonyos esetekben számukra mérgező hatásúak, és így veszélyeztetik a biotechnológia hatékonyságát. Nagy gondot jelent a mutagén és rákkeltő halogéntartalmú szerves anyagok (pl. PCB) vagy az aromás vegyületek lebontása, valamint a nagy mennyiségű felületaktív vegyületet tartalmazó szennyvizek kezelése.

Mindezek szükségessé tették, teszik hatékonyabb tisztítási technológiák kifejlesztését. Hasonló a feladat, mint a biotechnológiai eljárásokban: a szennyezők „elégítése”. Az ember által alkotott módszerek sokkal körülményesebbek, nehezebbek, mint a természet egyszerű, elegáns „technológiái”. Az utóbbi évtizedekben kidolgozott, úgynevezett *nagyhatékonyságú oxidációs eljárások* (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 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].

Heterogén fotokatalízissel a szerves vegyületek széles köre lebontható ártalmatlan vagy kevésbé környezetterhelő vegyületté: szén-dioxiddá, vízzé, klórozott szénhidrogének esetén kloriddá, illetve más heteroatomok esetén a megfelelő szervetlen vegyületté. A fotokémiai eljárás előnye, hogy napenergiával is működhet a rendszer, aminek következtében nemcsak a költségek, hanem a környezetet terhelő kibocsátások is csökkenthetők. A foton egyfelől tiszta reagens, másfelől tiszta energia, s a reakció során alkalmazott környezetbarát katalizátor az eljárás végén visszanyerhető, újra felhasználható. A félvezető katalizátornak kémiaiilag és biológiailag inertnek, fotokatalitikusan aktívnek, könnyen gyárthatónak és nem utolsó sorban olcsónak kell lenni. A félvezetők közül leginkább a TiO_2 az, amely megfelel a fenti követelményeknek, ezért széleskörűen alkalmazzák. Hátrányos tulajdonsága, hogy nagy az aktiválási energiája, s így a napfénynek csak kis hányadát hasznosítja.

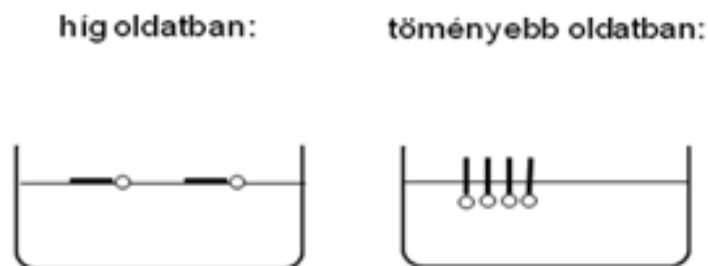
Az ózon önmagában is erőyes oxidálószer, hatása azonban fokozható ultraibolya fény besugárzásával, ami elősegíti a gyökképződést. Ivóvizek és erősen szennyezett vizek tisztítására egyaránt alkalmazzák ezt a módszert.

Munkám során a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közé tartozó heterogén fotokatalízis és az ózonos eljárás kombinációjának alkalmazhatóságát tanulmányoztam felületaktív anyagok mineralizációjára. Modellvegyületek a benzolszulfonsav, fotodegradációját különböző kísérleti körülmények között vizsgáltam. A reaktáns fotobomlásakor bekövetkező változásokat a reakcióelegy pH-jának, fényelnyelési szinképének, TOC értékének mérésével követtem nyomon.

2. Irodalmi áttekintés

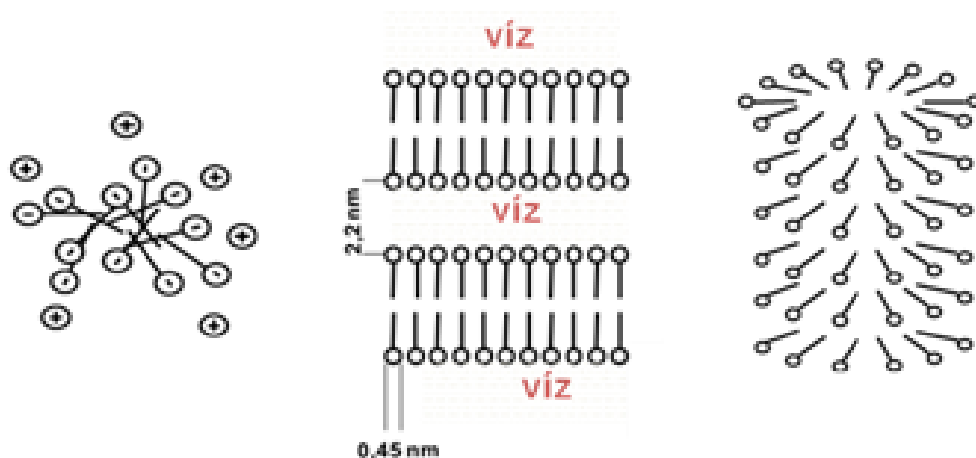
2.1. A felületaktív anyagok – tenzidek

Felületaktív anyagok azok a vegyületek, amelyek folyadékban – különösen vízben – oldva nem homogénen oszlanak el. Koncentrációjuk az oldat felületén nagyobb, mint az oldat belsejében és így csökkentik a felületi feszültséget (1. ábra).



1. ábra: Tenzidek elhelyezkedése híg és tömény oldatok felszínén [2].

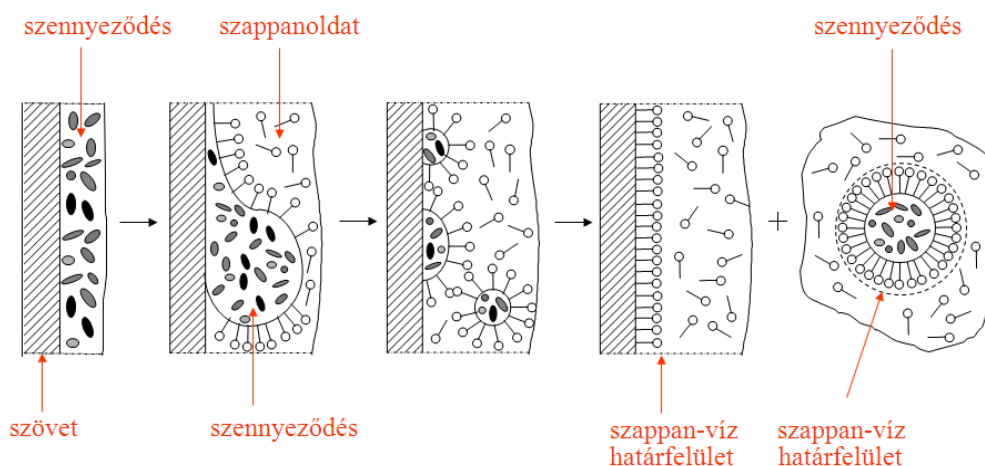
A detergens hatású szerves vegyületek molekulája egy kisebb poláros, hidrofíl részből és egy apoláros, lipofíl részből áll. A poláros vízkedvelő résznek köszönhetően a vegyület még a hidrofób rész ellenére is vízzoldhatóvá válik, és a molekulák vékony film formájában helyezkednek el a víz felületén, valamint tenzid-asszociátumok, azaz micellák formájában az oldat belsejében (2. ábra).



2. ábra: Különböző micellák: szférikus, lamelláris, cilindrikus [2].

A felületről a detergens nedvesítő hatása választja le a szennyrészecskéket és emulgeáló hatása tartja azokat emulzió formájában a vizes oldatban (3. ábra).

A felületaktív anyagok egy része erősen habképző, ennek köszönhetően a szennyeződés a habba kerül, vagyis a sűrűségkülönbség alapján a mosóoldat felszíni rétegébe jut, így csökken a mosóvíz szennytartalma. A tenzidek ezen tulajdonságát nevezzük szennyvivő képességnek.



3. ábra: A mosás folyamata [2].

A szintetikus detergenszek két nagy csoportját különböztetjük meg attól függően, hogy a poláros csoport ionosan disszociál-e vagy sem [2].

Ionos detergenszek:

Anionaktív anyagok: negatív töltésű hidrophil csoporttal rendelkeznek, ide tartoznak a szappanok és a naftalin-szulfonátok is.

Kationaktív anyagok: legalább egy hosszú alkilláncot tartalmazó kvaterner ammóniumsók, melyeket invert szappanoknak is neveznek, pl.: cetil-piridium-bromid. Mosáshoz savas kémhatású oldatokban alkalmazhatók előnyösen. Felhasználásukban az öblítőszerke emelhetők ki, fő feladatuk az antisztatizálás, a fertőtlenítés, a textil kellemes fogásának biztosítása.

Amfoter tenzidek: előnyük, hogy változó kémhatású mosóoldatban is használhatók, mert több funkciós csoporttal rendelkeznek, a közeg körülményeitől függően anionos vagy kationos jellegű lesz a molekula. Drágák, emiatt elsősorban ipari mosáshoz alkalmazzák ezeket a vegyületeket, amelyek különböző alkil-amino-etil-glikolok.

Nem ionos detergenszek: kiváló mosóhatásuk és gyenge habzásuk miatt jelentőségük egyre nő a szintetikus tenzidek között. Gyártás és forgalmazás szempontjából nagyon előnyös, hogy más felületaktív anyagokkal jól kombinálhatók, azok habzását is csökkentik. Összetételüket tekintve etilén-oxid-származékok, szénhidrogén részből és polietilén-oxid-láncból állnak [2].

A tenzidek felhasználása igen sokrétű:

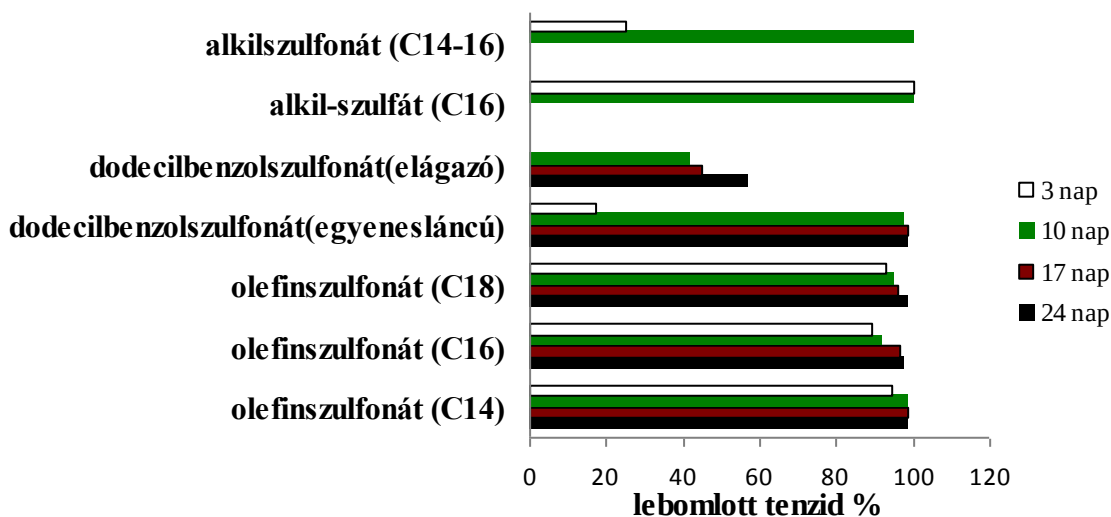
- gyógyszeripar: fertőtlenítő hatás, emészthető tenzidek, szintézisnél emulziók
- élelmiszeripar: emészthető tenzidek, monozsírsav-gliceridek (margarin, fagylalt, sütőipar)
- konzervipar: berendezések, üvegek, gyümölcsök, zöldségek mosása
- gépipar: fémek felületének olajtalanítása
- kőolajipar: fúrólyukak öblítése, másodlagos kitermelés
- bányászat: porok nedvesítése (robbanás ellen), ásványok flotálása
- építőipar: habarcs és beton előállítás, bitumenemulziók
- fényképészet: számos emulziót használnak
- kozmetikai ipar: samponok, bőrápoló krémek (nem lehetnek károsak a bőrre)
- textilipar: fonásnál, szövésnél, színezésnél, antisztatikus kikészítésnél
- festékipar: olajfestékek, lakkok, ragasztók

- növényvédőszer: formálásnál használt segédanyagok
- vegyipar: emulziós polimerizáció, gumiipar

2.1.1. Felületaktív anyagok kémiai lebontása

Az aromás szulfonátok széleskörű ipari felhasználásuk miatt gyakran bejutnak a természetes élővizeinkbe, előfordulásukat a folyókban és a tengerekben már régóta figyelemmel kísérik [3, 4]. A legtöbb anionos és nem ionos tenzid ártalmatlan, azonban az alifás egyenes láncú kationos tenzidek kifejezetten károsak. Már 0,05 mg/l koncentrációban elpusztítják a planktonokat és a fehérjéket lebontó baktériumokat. A felületaktív anyagok, valamint a bomlásuk során képződő különböző aromás vegyületek adszorbeálódhatnak és akkumulálódhatnak az algákban, a növényekben. Bekerülhetnek a táplálkozási láncba is, ezért nagyon fontos az eltávolításuk a vizekből. A felületaktív anyagok a szokásos tisztítási eljárásokkal (pl. aktív szénen való szűréssel) nem távolíthatók el, biológiai módszerekkel nehezen lebonthatók [5, 6] – a 4. ábra néhány fontosabb felületaktív vegyület bonthatóságát mutatja –, más megoldásokat kell keresni megsemmisítésükre.

Breithaupt és munkatársai az 1,5-naftalin-diszulfonát hatékony mineralizációját valósították meg az ózonizálás és a biológiai kezelés kombinációjával [7]. *Osella és munkatársai* az 1,5-naftalin-diszulfonát anódikus oxidációját tanulmányozták. Pt anódon „in situ” generáltak aktív oxidáló részecskéket: Ag^{2+} és $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ionokat. Vizsgálták a lejátszódó folyamatok kinetikáját, köztiterméként a kiindulási vegyület hidroxileződött származékait azonosították [8]. *Luft és munkatársai* különböző aromás szulfonsavakat oxidáltak hidrogén-peroxiddal, azonosították a keletkező intermediereket, s javaslatot tettek a lejátszódó reakciók sorrendjére: oldalláncok oxidálódása, az aromás gyűrű szabad szénatomjainak hidroxileződése, a szulfonát csoport leszakadása, az aromás gyűrű felnyílása [9].



4. ábra: Detergensek bomlékonysága [2].

A felületaktív anyagok hatékony lebontásának megvalósítására irányuló kutatások között nagy jelentőségűek a különböző fotokémiai eljárások vizsgálata.

Tanaka és munkatársai a nátrium-benzolszulfonát és különböző szubsztituált származékai fotokatalitikus degradációját vizsgálták TiO_2 tartalmú szuszpenziókban. A bomlás sebessége a szubsztituensektől a következőképpen függött: $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{OH} > \text{Cl} > \text{NO}_2$ [10]. *Hidaka és munkatársai* különböző butil-1-naftalin-szulfonátok és az 1-naftalin-szulfonát fotokatalitikus degradációját tanulmányozták. Elméleti számításokkal meghatározták az egyes

atomokon az elektronsűrűséget. Valószínűsítették, hogy az elektrofil tulajdonságú hidroxilgyök a legnagyobb elektronsűrűségű C-atomon támad, majd a támadást gyors szulfátion-képződés követi [11]. A biológiailag nehezen bontható kationos felületaktív anyagok (butil-naftalin-szulfonát, és a benzol-dodecil-dimetilammónium-bromid) fotodegradációjának vizsgálatakor a különböző módszereket együttesen alkalmazták: $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. Sugárforrásként nagy nyomású higanygőzlámpát használtak. A leghatékonyabbnak a $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ eljárás bizonyult [12]. *Brezova és munkatársai* valószínűsítették, hogy az antracén-1-szulfonát heterogén fotokatalitikus oxidációjakor a fotogenerált hidroxilgyökök támadása az első lépés [13]. *Porter és munkatársai* fotokatalitikus kaszkád reaktorban napfény és TiO_2 felhasználásával tanulmányozták a benzoésav eltávolíthatóságát szennyvizekből különböző kísérleti és időjárási körülmények között. *Orto*-, *meta*- és *para*-hidroxi-benzoésav képződését detektálták, legnagyobb mennyiségben *meta*-hidroxi-benzoésav keletkezett [14].

Horváth Ottó és munkatársai lauril-benzolszulfonát fotokatalitikus mineralizációját vizsgálták laboratóriumi körülmények között 3 dm^3 -es, majd kisüzemi körülmények között 120 dm^3 -es térfogatú reaktorban. Eredményeik szerint a hatékony degradációhoz $\text{pH}=5,0$ az optimális érték, bár a szennyezőanyag adszorpciója a katalizátor felületén alacsonyabb pH -nál kedvezőbb. Meghatározták a kisüzemi berendezés műveleti paramétereinek optimális értékeit (kezdeti reaktáns-, H_2O_2 -, katalizátor-koncentráció, hőmérséklet) [15].

2.2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

Kémiai úton vagy fotolízissel előállított aktív gyökök – általában hidroxilgyök, esetleg szerves szennyezőkből közvetlenül generált gyökök – révén indul meg a lebomlás, majd oxigén befogással képződő átmeneti peroxi-gyökökön és peroxidokon keresztül megtörténik a szennyezők teljes mineralizációja [16].

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közül az ózon bomlását alkalmazó módszerek a legelterjedtebbek [17]. Hatékonysága UV-sugárzással, valamint hidrogén-peroxid hozzáadásával növelhető. Az ózonalapú gyökgeneráláshoz hasonló eljárás a hidrogén-peroxidból történő gyökképzés [16], mely során UV-sugárzással vagy vas-sók adagolásával hatékonyan állíthatók elő az aktív gyökök [18, 19].

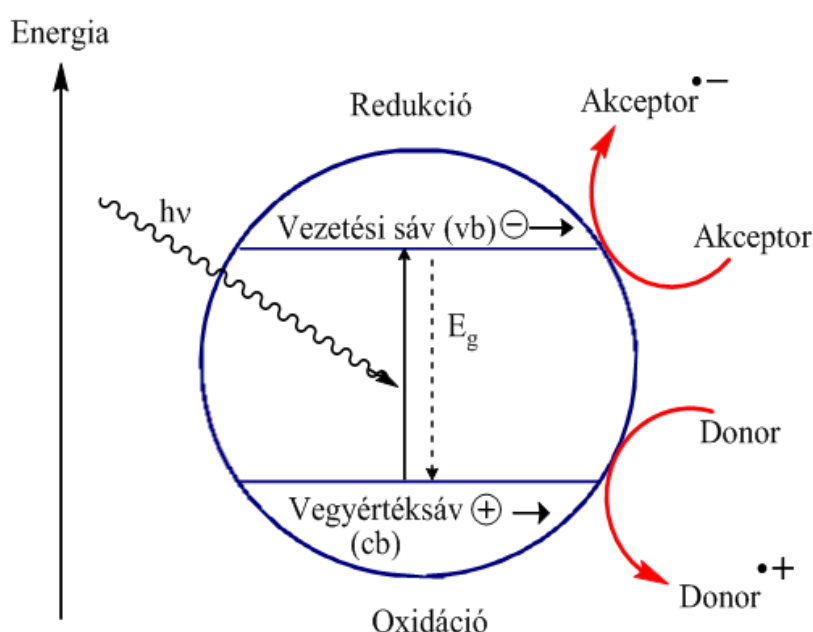
A heterogén fotokatalitikus módszerek egyre nagyobb népszerűségnek örvendenek. A besugárzás hatására a félvezetőn létre jövő töltés-szeparáció után képződő gyökök indítják el a szennyező molekula degradációját.

2.2.1. Heterogén fotokatalízis

Az 1960-as években kezdődő kutatások eredményeit 1972-ben publikálta *Fujishima és Honda* [20], akik vizet bontottak fényenergia felhasználásával. A publikáció megjelenésétől eltelt idő alatt rengeteg kísérleti eredmény halmozódott föl, új tudományág fejlődött ki, a heterogén fotokatalízis. A kutatások középpontjában ma már nemcsak a napenergia hasznosítása áll [21], hanem a szerves szennyezők lebontását célzó kísérleti eredmények környezetvédelmi felhasználása is. 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 szervetlen végtermékekké, azaz mineralizálhatók [22-24].

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) (5. 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. A félvezető belsejében a két ellentétes töltés egymástól nagyobb távolságra kerül. 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. Ebből következik, hogy a gerjesztett félvezető fotoindukált redoxireakcióinak kvantumhasznosítási tényezője akkor nagy, ha a heterogén rendszerben egyaránt található erős elektrondonor és erős elektronakceptor molekula, ekkor a redoxireakciók hatékonyan versenyeznek a részecske felületén lejátszódó rekombinációval [25].



5. ábra: A gerjesztett félvezető részecskén lejátszódó folyamatok [26].

2.2.1.1. Gerjesztett félvezetőn lejátszódó folyamatok

A heterogén fotokatalitikus reakciók fő lépései [26]:

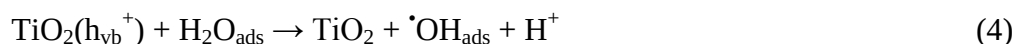
- Elektron-lyuk párok keletkezése megfelelő hullámhosszúságú foton elnyelésekor:



- 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 reaktiválódása.

A szerves vegyületek oxidációját – ami a szerves szubsztrátum teljes mineralizációjához vezethet – elindíthatja a (4) és az (5) reakcióban keletkező hidroxilgyök, illetve a (6) reakcióban keletkező szuperoxid-gyökanion, amely további reakciókban (8-9) gerjesztett oxigénatommá alakul át:



A hidroxilgyök rövid élettartamú, elektrofil karakterű, különösen erős oxidáló ágens – savas oldatban az oxidációs potenciálja 2,7 eV [27].

2.2.1.2. Fotokémiai rendszerekben használt félvezetők

Gyakorlati szempontokat is figyelembe véve a fotokémiai reakciókban használt félvezetőnek az alábbi tulajdonságokkal kell rendelkeznie [28]:

- fotoaktivitás – képes legyen a látható és/vagy az UV fény hasznosítására,
- biológiailag és kémiaiilag inert legyen,
- fotostabilitás, azaz fotoanodikus korrózióra ne legyen hajlamos,
- viszonylag olcsó legyen.

A különböző körülmények között végrehajtott kísérletek azt mutatják, hogy a TiO_2 az egyik legmegfelelőbb katalizátor. A titán-dioxidnak három módosulata fordul elő a természetben: a rutil, a brookit és az anatáz. A módosulatok közül termodinamikailag a rutil a legstabilabb, a másik két módosulat hevítve rutillá alakul. A brookit előállítása költséges, ezért fotokémiai reakciókhoz csak a másik két módosulatot alkalmazzák. Az esetek többségében az anatáz fotoaktívabb a rutinnál. 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 oxigénadszorpció, illetve fényabszorpció készségére vezetik vissza [28].

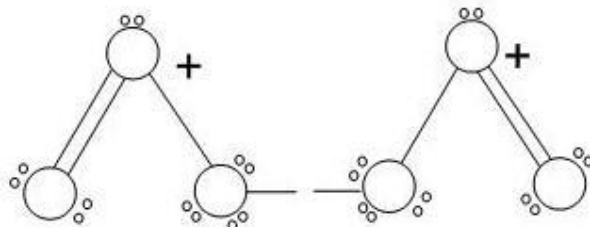
A különböző módosulatok közül a Degussa P25 TiO_2 (70% anatáz, 30% rutil) rendelkezik nagy fotokatalitikus aktivitással, és jelenleg ez az elfogadott standard a környezetvédelmi technológiákban. Ezt a TiO_2 módosulatot a TiCl_4 magas hőmérsékletű ($t>1200$ °C) hidrolízisével állítják elő H_2 és O_2 jelenlétében. A folyamat közben keletkező HCl eltávolításához a TiO_2 -ot gőzzel átfúvatják. Az így kapott termék 99,5%-os tisztaságú TiO_2 , amely 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 [29].

2.2.2. Az ózon és az ózonos gyökgenerálási módszerek

Az ózon standard hőmérsékleten és nyomáson halványkék gáz, -112°C alatt sötétkék folyadék, -193°C alatt sötétkék kristály. Az oxigén három izotópja (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) közül mindössze kettőt (^{16}O , ^{18}O) tartalmaz. Ütésre, jelentős nyomásingadozásra és oxidálható anyagokkal érintkezve már kis hőmérsékleten is robbanásszerűen bomlik. Az ózon

vízben jól oldódik, oldhatóságát és az oldott ózon stabilitását befolyásolja a víz pH-ja, hőmérséklete [30].

Először *Riesenfeld és Schwab* állított elő tiszta ózont, a molekula szerkezetének meghatározása az 1960-as években sikerült (6. ábra) [30].



6. ábra: Elektron diffrakciós mérések szerint a gáz halmazállapotú ózon szerkezete [30].

A határszerkezetek kettős kötése kevésbé reaktív, az egyszeres kötése gyenge és könnyen felhasad gyökök keletkezése közben.

Bár az ózon önmagában is erős oxidálószer, de a technológiai alkalmazások során a meghatározó kémiai kölcsönhatás a szennyező anyag és az ózon bomlásakor keletkező gyökök között jön létre. A bomlás mechanizmusát többen is tanulmányozták:

- *Tomiyasu, Fukutomi, Gordon (TFG-modell)* által alkotott kutatócsoport vizsgálatai alapján a bomlás (semleges és lúgos oldatban) a (10) és a (11) lépésekkel kezdődik [16]:



- *Sehested, Holcman, Hart (SHH-modell)* úgy vélték, hogy a láncreakciót az ózon disszociációjakor képződő oxigénatom (12) és a víz reakciójában (13) keletkező hidroxilgyökök indítják [16]:



Bár a pH növelésével ez a lehetőség háttérbe szorul, az elmélet helyességét bizonyítja, hogy a magas oldott oxigén-koncentráció csökkenti az ózon bomlását, valamint az oldatban $^{16,16,16}\text{O}_3$ és $^{18,18}\text{O}_2$ között izotópcsere megy végbe.

- *Staehelein, Bühler és Hoigné (SBH-modell)* egy új gyök, a perozonid ($\cdot\text{HO}_4$) létrejöttét feltételezték (az elmélet később megbukott) [16]. A *TFG*-modelltől eltérően a láncreakciót elindító gyökök (savas oldatban) az (14) reakcióban képződnek:



Az ózon alkalmazásán alapuló módszerek hatékonysága lényegesen növelhető, ha fokozzuk a gyökképződést, vagyis iniciáljuk az ózon bomlását. A bomlás iniciátorai lehetnek: pl. a vas(III)ion, a formiátion, a különböző huminanyagok, a hidrogén-peroxid és az ibolyántúli (UV) sugárzás.

2.2.2.1. Az ózonbomlás iniciálása

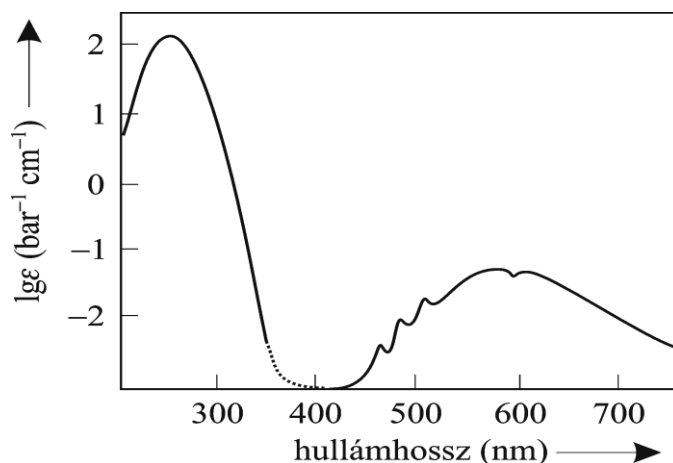
2.2.2.1.1. Iniciálás vas katalizátorokkal

Jellemzően két féle katalizátort alkalmaznak az ózonbomlás iniciálására: Fe(III)-ion oldatát és $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ keverékét. Az oxálsav ózonos mineralizációja során ezekkel a

katalizátorokkal minden esetben teljes lebomlás figyelhető meg erősen savas közegben (pH=2,5). *Beltra'n és munkatársai* megállapították, hogy az ózonbomlás iniciálása vas(III)oxalát képződésével kezdődik, amely a későbbiekben hidroxilgyökök részvétele nélkül képes reagálni az ózonnal, így téve gyorsabbá a reakciót. Valószínűsíthető, hogy a lejátszódó folyamatokra az Eley-Rideal mechanizmus érvényes, amely egy felületi reakciót foglal magába a nem adszorbeált ózon és adszorbeált oxálsav között [31].

2.2.2.1.2. Iniciálás ibolyántúli sugárzással

Az ózon az infravörös tartománytól a vákuum ultraibolya tartományig képes fényt abszorbeálni (7. ábra).



7. ábra: Az ózon elnyelési színeke [30].

Az elnyelt fény hullámhosszának megfelelően különböző energia állapotú oxigénatomra és oxigénmolekulára esik szét, a küszöbenergiákat az 1. táblázatban összesítettem.

O/O ₂	³ Σ _g ⁻	¹ Δ _g	¹ Σ _g ⁺	³ Σ _u ⁺	³ Σ _u ⁻
³ P	1180	611	463	230	173
¹ D	411	310	266	168	136
¹ S	237	200	180	129	109

1. táblázat: Az ózon szétesési küszöbenergiái [16].

A vízben oldott ózon fotokémiai bomlásakor ($h\nu(\lambda=254\text{ nm})$) képződő gerjesztett oxigénatom további reakciója (15) két hidroxilgyök képződéséhez vezet (16-18), amelyek azután tovább viszik a bomlási láncot [16]:



Más elméletek alapján azonban a reakció során közvetlenül hidrogén-peroxid képződik (20) [16], s az UV-sugárzás gyökkoncentráció növelő hatása a hidrogén-peroxid bomlásának köszönhető (21):



Összegezve a különböző elméleteket, elmondható hogy az ózon bomlása $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{HO}_2$, $\cdot\text{HO}_3$ gyökök és $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_3^-$ gyökionok képződésével megy végbe, koncentrációjukat az oldat pH-ja, valamint az aktuális ózon-koncentráció határozza meg.

2.2.2.1.3. Az ózonizáció és a heterogén fotokatalízis együttes alkalmazása

Az ózonnal történő bontás hatékonysága növelhető, ha az eljárást a heterogén fotokatalízissel együtt alkalmazzuk. *Sanchez és munkatársai* [32], valamint *Kerc és munkatársai* [33] 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. Fényforrásként 6 darab 6W-os közepes nyomású higanygőzlámpát alkalmaztak. A degradációs folyamatok közttermékeként 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 [34]. *Tong és munkatársai* a szulfoszalicilsav mineralizációját tanulmányozták. Megállapították, hogy a vegyület bomlási sebessége az általuk vizsgált különböző pH-jú reakcióelegyekben azonos sorrendet mutat: $\text{O}_3/\text{UV} - \text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV} > \text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV} > \text{O}_3/\text{UV}$ [35]. *Addamo és munkatársai* kísérletei alapján az oxalácion bomlása az ózonos és a fotokatalitikus eljárás együttes alkalmazásakor a legnagyobb mértékű [36].

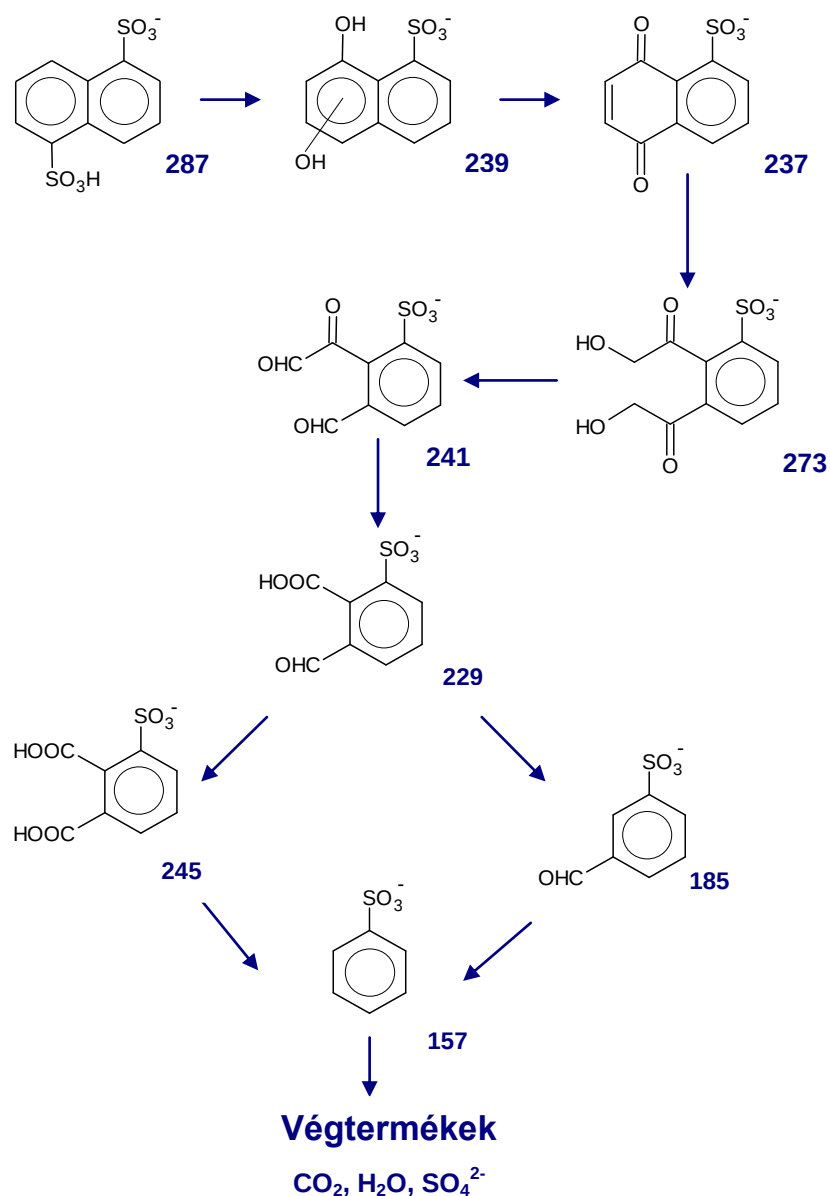
A kombinált eljárást igen vonzóvá teszi, hogy nagyobb mértékű mineralizációt érhetünk el az egyébként nehezen bontható szerves szennyezők lebontásakor.

3. A munka előzménye

Kutató munkámat a Pannon Egyetem Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszékén végzem. A heterogén fotokatalízissal foglalkozó csoport szisztematikusan vizsgálta, vizsgálja több modellvegyület: oxálsav, glicin, szerin, cisztein, aszparaginsav, fenilalanin, naftalin-szulfonátok, benzolszulfonsav, valamint különböző összetételű gyári szennyvizek fotodegradációját. Tanulmányozták a műveleti paraméterek – oldatfázis pH-ja, katalizátor mennyisége, minősége és a hőmérséklet – hatását a vegyületek fotooxidációjára.

Az elmúlt években súlyos problémát jelentett a Rába folyó szennyezése. Szakhatósági jelentések alapján három ausztriai bányászati okozta a folyó felszínén időnként akár 10 cm-es vastagságot is meghaladó sárgás-barnás habzást. A Rába vízminősége és ökológiai állapota jelentősen romlott. Anionaktív detergensre készült vizsgálatok magas naftalin-szulfonát koncentrációt mutattak ki. A naftalin-szulfonátok biológiai úton nem, vagy csak nagyon lassan bomlanak le.

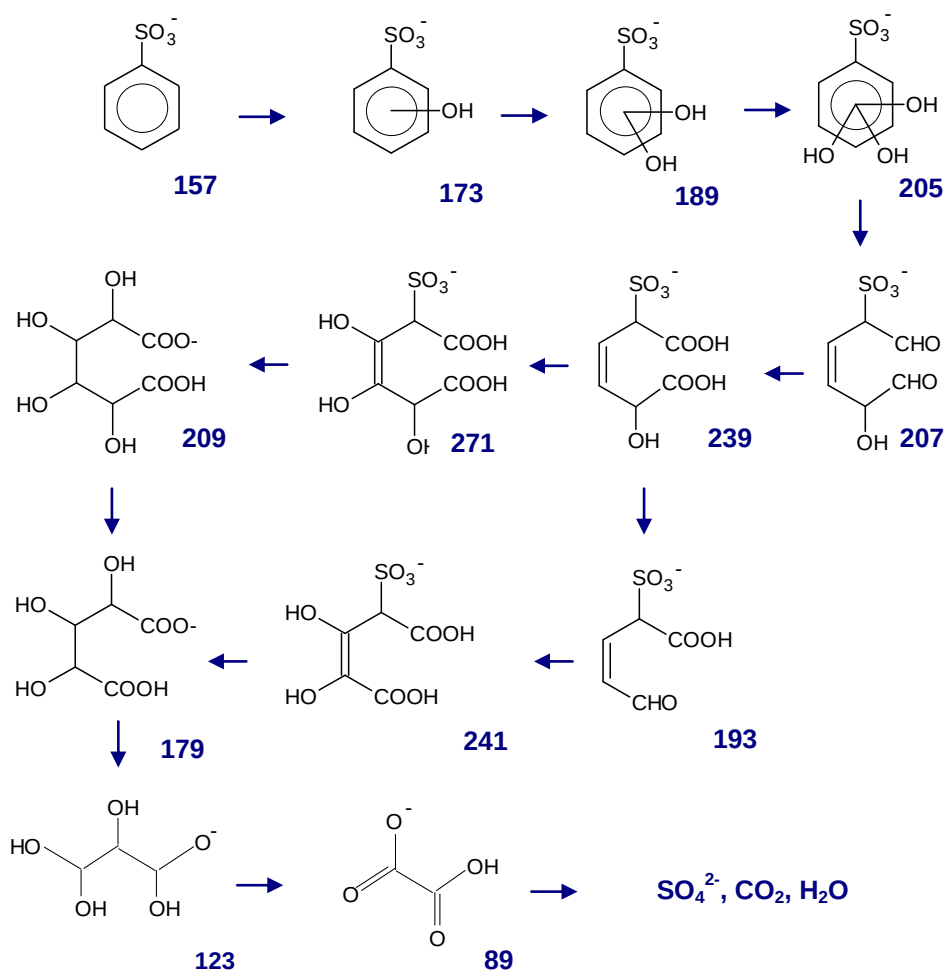
A tanszéki kutatócsoport tagjai a vegyületcsaládból néhányat kiválasztva, modelloldatokban vizsgálták meg a fotokémiai bontásuk során bekövetkező változásokat, a köztitermékek azonosítását HPLC-MS vizsgálatokkal végezték el [37]. Irodalmi adatok és mérési eredményeik alapján valószínűsítették, hogy az első lépés a TiO_2 gerjesztését követően keletkező hidroxilgyök támadása a félvezető felületén adszorbeálódott vagy a felülethez közel került naftalin gyűrűk. A hidroxileződést a szulfocsoport gyors leszakadása követi (szulfátion és hidrogénion képződik), illetve további reakciókban újabb hidroxileződés játszódik le. Az oxigén-tartalmú aktív gyökök reagálhatnak a köztitermékekkel, kémiai és termikus reakciók sorát követően pedig felnyílik a gyűrű, s bekövetkezik a szénlánc töredezése is. Kvantumkémia számítások alapján valószínűsítették, hogy az elektrofil hidroxilgyök támadása *para* helyzetben kedvezményezett. Javaslatot tettek az 1,5-naftalin-diszulfonát fotokémiai bontása során lejátszódó folyamatokra (8. ábra), egyik lehetséges köztitermék a benzolszulfonsav. A vegyület degradációját *Markovics Otília* diploma munkájában részletesen vizsgálta különböző kísérleti körülmények között [38]. Anaerob rendszerekben a vegyület hidroxileződik, gyűrűfelnyílás nem történik, a reakcióelegy szerves széntartalma nem változik. Levegő atmoszférában a benzolszulfonsav teljesen mineralizálódik. Argonnal kevert rendszerekben az intermedierek (hidroxileződött köztitermékek) felhalmozódnak, míg aerob körülmények között elbomlanak (9. ábra). Az áramoltatott gáz váltogatásával (argon, levegő) elvégzett kísérletek eredményei egyértelműen bizonyították, hogy a vegyület csak levegő jelenlétében mineralizálódik, anaerob körülmények között a reakció „befagy”.



8. ábra: Javasolt reakcióút az 1,5-naftalin-diszulfonát fotokémiai bontására [37].

Az eredmények alapján valószínűsítették, hogy az aromás gyűrű felnyílása a dihidroxiszármazékok és az aktív oxigén-tartalmú részecskék ($\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$, $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$) reakciójában történik meg [39].

Az alkalmazott heterogén fotokatalitikus eljárással a vizsgált felületaktív anyagok hatékonyan lebonthatók. Részletes termék analízis bizonyítja, hogy a bomlás során nem keletkeznek veszélyesebb anyagok, mint a kiindulási vegyület. Az aromás gyűrű felnyílása után a reakcióelegy komponensei biológiai úton is „megsemmisíthetők”.



9. ábra: Javasolt reakcióút a benzolszulfonsav fotokémiai bontására levegő atmoszférában [38].

4. Célkitűzés

Másfél éve kapcsolódtam be a Pannon Egyetem Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszékén működő fotokémiai kutatócsoport munkájába. Jelenlegi kutatási irány a heterogén fotokatalitikus eljárás hatékonyságának növelése. A cél elérése több módon lehetséges: hatékonyabb katalizátor alkalmazása, a félvezető felületének módosítása, illetve a heterogén fotokatalízis kombinálása különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal.

Feladatom a heterogén fotokatalízis és az ózonizációs eljárás összehasonlítása, illetve együttes alkalmazásuk vizsgálata. A kísérletek elvégzéséhez modellvegyületként a korábban már vizsgált benzolszulfonsavat választottuk.

Célul tűztük ki a kombinált eljárás optimális műveleti paramétereinek (ózonfokozat, reakcióelegy pH-ja) meghatározását.

5. Kísérleti rész: alkalmazott módszerek és eljárások

5.1. Felhasznált anyagok

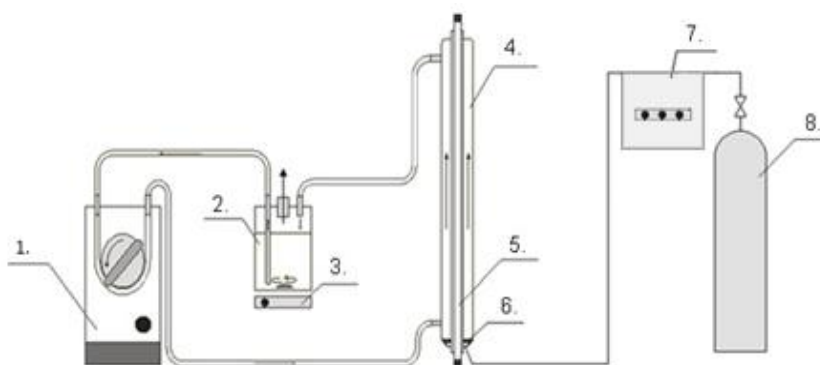
A kísérletekhez a kereskedelembe beszerezhető következő vegyszereket használtam további tisztítás nélkül:

- titán-dioxid (70% anatáz, 30% rutil)
- benzolszulfonsav
- cc. kénsav
- nátrium-hidroxid
- 38%-os hidrogén-fluorid oldat
- nátrium-karbonát
- ferrioxalát
- nátrium-hidrogén karbonát
- kálium-hidrogén-ftalát
- kálium-jodid
- nátrium-tioszulfát

5.2. A fotoreaktor

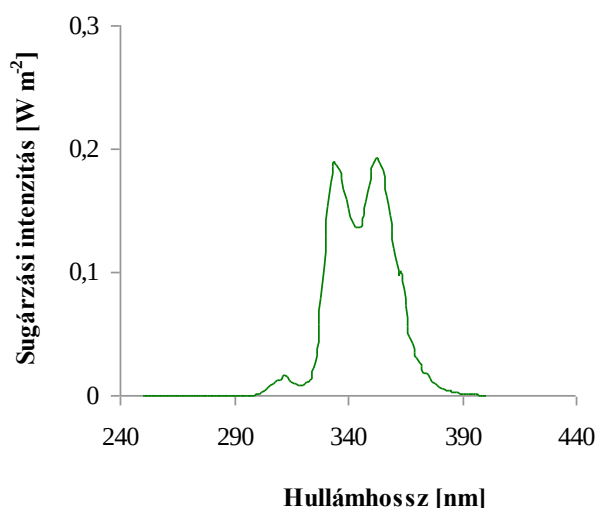
A modellvegyület bevilágítását a 10. ábrán feltüntetett $2,5 \text{ dm}^3$ hasznos térfogatú, belső cirkulációs fotoreaktorral végeztem. A fénycsövet körülölelő reaktorköpenyben áramlott a vizsgálandó oldat. A reaktor egy pufferedénnyel és egy perisztaltikus pumpával összekapcsolva alkotta a keringési rendszert. A folyamatos áramoltatást a perisztaltikus pumpa biztosította, míg a kolloid oldat 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 ózongenerátor állította elő az ózont. A reaktor tengelyvonalában elhelyezett sugárforrás egy kifejezetten ilyen célra gyártott 40 W-os fénycső, amely kibocsátott energiájának döntő hányadát 300 nm felett adja le (11. ábra).

A reaktornak nincs külön hűtőköpenye, így a fényforrás által leadott hőt közvetlenül a reakcióelegy veszi át. Kb. 300 perc után állandósul a hőmérséklet, ez idő alatt mintegy 15°C -os hőmérsékletnövekedés tapasztalható, a reaktorok üzemi hőmérséklete $30\text{--}35^\circ\text{C}$. 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.



10. ábra: A folyadék-keringtetéses fotokémiai reaktor vázlatos rajza.
1. Perisztaltikus pumpa, 2. Puffertartály, 3. Mágneses keverő, 4. Fotoreaktor,
5. Sugárforrás, 6. Üvegfritt, 7. Ózongenerátor, 8. Gázpalack

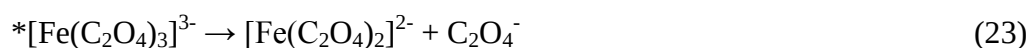
A mérések után a reaktort 3%-os HF-oldattal mostam, így a vékony rétegben lerakódott katalizátor leoldódott a reaktor csövének faláról, majd 4-5-ször desztillált vízzel savmentesítettem.

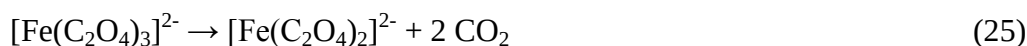
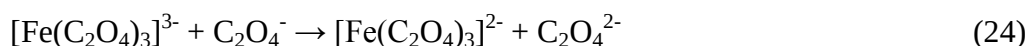


11. ábra: A fénycső sugárzás szinképe 40W terhelés mellett.
UV-B (280-315 nm): 0,15 W/m²
UV-A (315-400 nm): 6,3 W/m²

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 vagy 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 [41]. Az egyik leggyakrabban használt kémiai aktinométer a trioxalato-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 és az egyenes meredekségéből meghatároztam az egységnyi idő alatt elnyelt fotonok mennyiségét.

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

5.4. Ózon koncentráció meghatározása

A LAB2B típusú ózongenerátorral különböző mennyiségű ózon állítható elő. Az egyes fokozatokhoz tartozó koncentrációt a gáz kálium-jodid oldatban történő elnyelésével határoztuk meg. A felszabaduló jód mennyiségét nátrium-tioszulfáttal titráltuk meg.



5.5. A fotolizált 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 kevertettem 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 pufferoldattal kalibráltam.

A bevilágított reakcióelegy fényelnyelésének változását Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS típusú két fény utas spektrofotométerrel, míg emissziós színekéneke változását Perkin Elmer LS 50B típusú spektrofluoriméterrel vettem fel. A 2. táblázatban tüntettem fel a modellvegyület, valamint a bomlása során standard vegyületekkel azonosított köztitermékek spektrális adatait [38].

Vegyület	Abszorbancia		Emisszió
	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	λ_{max} [nm]
Benzolszulfonsav	262	438,8	287
4-hidroxi-benzolszulfonsav	277	1012,6	305
2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav	302	305	352

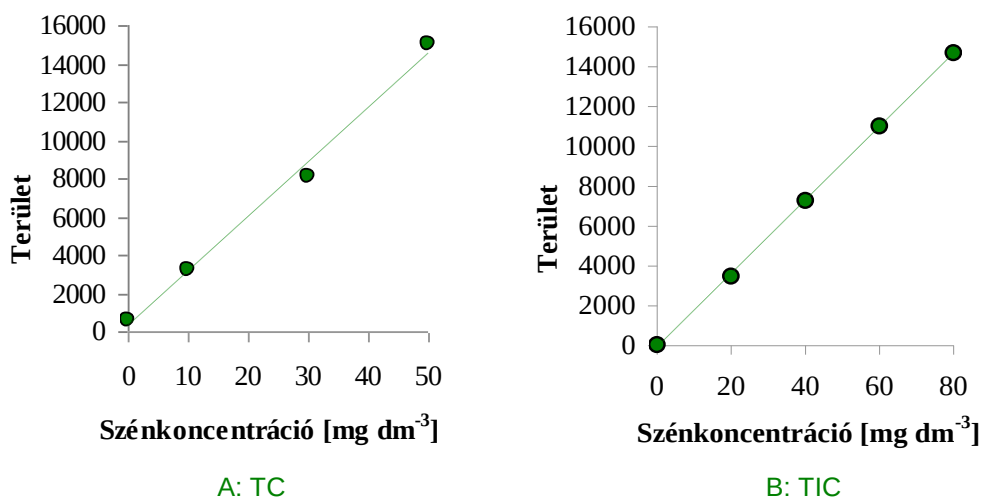
2. táblázat: A vizsgált vegyületek moláris fényelnyelési együtthatói (ϵ) és az emissziós sáv maximumai (λ_{max}).

A bevilágított minták HPLC-MS analízisét a Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszéken végezték el Agilent 1100-as készülékkel (manuális injektorszelep, biner gradiens pumpa, termosztálható kolonna, diódasoros detektor), tömegspektrométerként elektropray ionizációs detektort használtak. Az elemzéshez alkalmazott eluens 1,5% metanolt, 1,5% acetonitrilt, 97% Milli Q vizet tartalmazott, az áramlási sebesség $0,5 \text{ cm}^3 \text{ perc}^{-1}$ volt. C18-as Nova-Pack kolonna jellemzői: átmérője 4,6 mm, hossza 150 mm, az oszlopot 35°C -ra termosztálták, a felvételek 40-1000 m/z tartományban készültek. A tömegspektrométer negatív elektropray ionizációs módban működött, a porlasztókészülék gáz nyomása 40 psi, a száraz gáz hőmérséklete 305°C , az áramlási sebesség $9 \text{ dm}^3 \text{ perc}^{-1}$ volt.

5.5.1. 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), TIC (szervetlen széntartalom), TN (nitrogéntartalom) mérhető. A TOC (összes szerves széntartalom) a TC és a TIC különbsége.

A TC mérésekor a vizsgálandó elegy magas hőmérsékletű kemencében (1000°C) széndioxiddá ég 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 CO_2 gáz mennyiségét szintén az NDIR detektor méri. A TOC mérések adatgyűjtése és feldolgozása Thermo Euroglass Software-rel történt. Kalibráló oldatokat a TC mérésekhez (12/A. ábra) kálium-hidrogén-ftalát törzsoldatból, míg a TIC mérésekhez (12/B. ábra) azonos koncentrációjú Na_2CO_3 -ot és NaHCO_3 -ot tartalmazó törzsoldatból készítettünk. Minden elemzés 100-100 μl minta 3 párhuzamos méréssel történt.



12. ábra: TC és TIC kalibrációs görbe.

6. Kísérleti eredmények értékelése

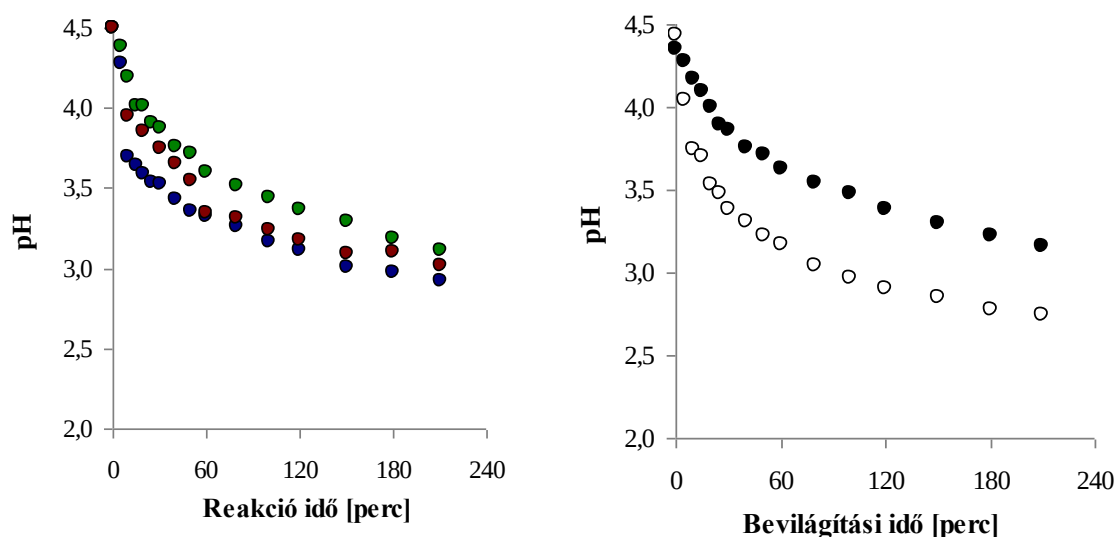
6.1. Degradáció különböző kísérleti körülmények között

Munkám során a felületaktív anyag 10^{-3} M koncentrációjú oldatában különböző kísérleti körülmények között vizsgáltam a felületaktív anyag bomlását. A degradáció mértékét a reakcióelegy pH-jának és szerves széntartalmának mérésével követtem nyomon.

A 210 perces kezelés alatt a folyadékfázis pH-ja minden esetben jelentősen csökkent, a tapasztalt pH-változást a 13. ábrán tüntettem fel.

– O_3 :	$\Delta pH=1,50$
– $O_3 + TiO_2$:	$\Delta pH=1,48$
– $O_3 + UV$:	$\Delta pH=1,39$
– levegő + $TiO_2 + UV$:	$\Delta pH=1,2$
– $O_3 + TiO_2 + UV$:	$\Delta pH=1,69$

Az $O_3 + TiO_2 + UV$ együttes alkalmazásakor a legnagyobb mértékű a változás, míg a többi esetben közel azonos a csökkenés.



13. ábra: A reakcióelegy pH-jának változása különböző kísérleti körülmények között.

● – O_3 ● – $O_3 + TiO_2$ ● – $O_3 + UV$ ● – levegő + $TiO_2 + UV$ ○ – $O_3 + TiO_2 + UV$
 $c(BS)_0=10^{-3}$ M, $pH_0=4,5$, ózon áram: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

A modellvegyület szulfocsoportját az oxidáló tulajdonságú aktív gyökök könnyen oxidálják. A reakcióelegyben szulfátionok detektálhatók, a szulfátion és a hidrogénion koncentrációjának alakulása hasonló tendenciát mutat a kezelési idő függvényében [38]. Valószínűsíthető, hogy közvetlen kapcsolat van a hidrogénion és a szulfátion képződése között, tekintettel a következő reakcióra (28), amely lejátszódhat a fő oxidáló ágens, a hidroxilgyök és a szulfocsoport között.

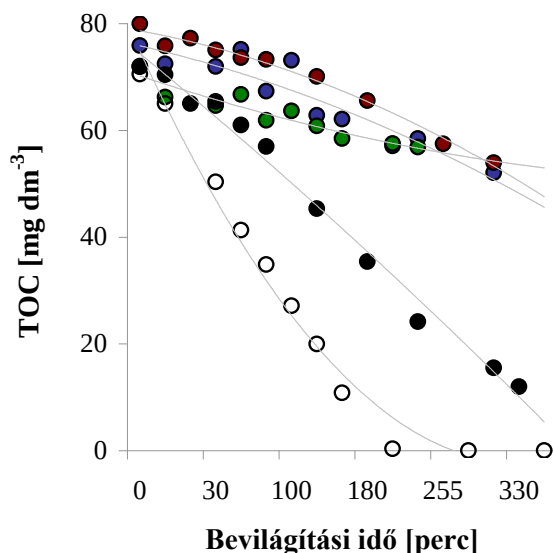


A szénlánc oxidációja nem járul hozzá a hidrogénion képződéséhez:



A szennyezőanyag degradációja nyomon követhető a reakcióelegy széntartalmának mérésével. A széntartalom csökkenése jelzi, hogy a vegyület oxidálódik, azaz a folyamat

során hidrogén-karbonát vagy szén-dioxid képződik. A hidrogén-karbonát ugyan oldódik, de pH=5 körül protonálódik. A reakcióelegy pH-ja a kísérletek során fokozatosan csökken – mindvégig kisebb, mint pH=5 –, a buborékoltatás ($40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ gáz) a szén-dioxidot kiviszi a rendszerből, így a minták szerveszéntartalma gyakorlatilag nulla. A reakcióelegyek TOC értékének változását a 14. ábrán mutatom be.



14. ábra: A reakcióelegy szerves széntartalmának változása különböző kísérleti körülmények között.

● – O_3 ● – $\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ● – $\text{O}_3 + \text{UV}$ ● – levegő + $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ ○ – $\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$
 $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 4,5$, ózon áram: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

A TOC %-os csökkenése 210 perces kezelés során:

– O_3 :	23%
– $\text{O}_3 + \text{TiO}_2$:	24%
– $\text{O}_3 + \text{UV}$:	21%
– levegő + $\text{TiO}_2 + \text{UV}$:	67%
– $\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$:	100%

A reakcióelegy szerves széntartalma ózon, ózon+katalizátor, illetve ózon+UV együttes alkalmazásakor kb. 21-24%-kal csökken. Jelentősen megnő a degradáció mértéke a heterogén fotokatalitikus kísérletekben: 67%-os, míg a heterogén fotokatalízis és az ózonizálás együttes alkalmazásakor gyakorlatilag teljes a reaktáns mineralizációja.

A TOC értékek időbeli változása alapján (14. ábra) egyszerű polinom illesztéssel határoztam meg a széntartalom kezdeti bomlási sebességét:

Jelölés	Kísérletek	Kezdeti bomlási sebesség [$\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$]
●	O_3	$10,0 \times 10^{-2}$
●	$\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	$5,9 \times 10^{-2}$
●	$\text{O}_3 + \text{UV}$	$11,2 \times 10^{-2}$
●	Levegő + $\text{TiO}_2 + \text{UV}$	$22,9 \times 10^{-2}$
○	$\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$	$52,9 \times 10^{-2}$

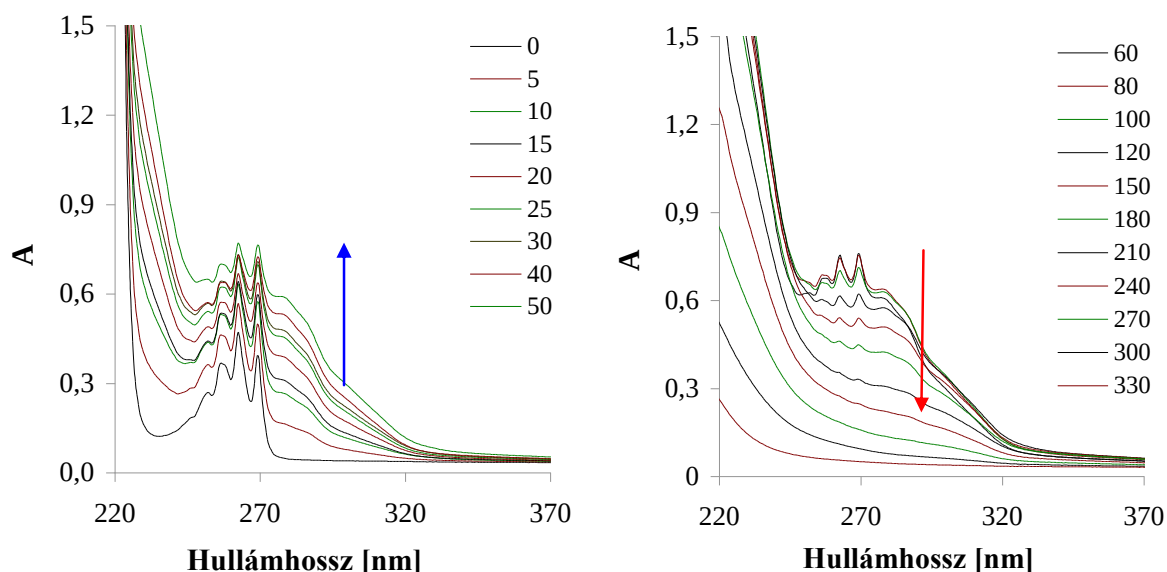
3. táblázat: TOC kezdeti bomlási sebességek különböző kísérleti körülmények között.

Az ózon önmagában is erélyes oxidálószer: a benzolszulfonsav szulfocsoportját szulfáttá oxidálja – jelentősen csökken a reakcióelegy pH-ja, a modellvegyület degradálódik – a TOC-tartalom csökkenése 23%-os. Az oxidáció hatékonyságát adott kísérleti körülmények között sem az UV fény, sem a TiO_2 jelenléte hatásosan nem befolyásolja (14. ábra, 3. táblázat). Az általunk használt fénycső 320 nm - 420 nm között sugároz (11. ábra), ebben a tartományban az ózon moláris fényelnyelési együtthatója jóval kisebb, mint 254 nm-en (7. ábra), így az UV besugárzás gyökképződést elősegítő hatása kisebb mértékű. Az ózon termikus bomlását az edény fala, illetve a nagy fajlagos felületű „inaktív” anyag, esetünkben a TiO_2 is katalizálhatja, azonban ilyen hatást a kísérleteinkben nem tapasztaltunk.

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a fotokatalitikus módszer és az ózonizálás együttes hatásakor szinergikus hatás lép fel, azaz kombinációjuk bontási hatékonysága ($52,9 \times 10^{-2} \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) jelentősen meghaladja egyedi hatékonyságaik összegét ($10,0 \times 10^{-2} \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1} + 22,9 \times 10^{-2} \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$). Hasonló eredményeket tapasztaltak Li és munkatársai is kutatásaik során [40]. Szimultán alkalmazásuk előnyös megoldásokat kínál a szennyvíztisztításban, ezért dolgozatom következő részében ezt a két eljárást vizsgálom meg részletesen.

6.1.1. A mineralizáció összehasonlítása levegő és ózon alkalmazása esetén

A modellvegyület fényelnyelési színeképében az UV tartományban mérhető, az aromás rendszerre jellemző $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenet a reakcióelegy bevilágításakor jellegzetes változást mutat. A kísérletek során a fényelnyelés mértéke kezdetben nő, majd csökken, a finom sávszerkezet fokozatosan eltűnik, nagyobb hullámhosszaknál új sávok jelennek meg (15. ábra).



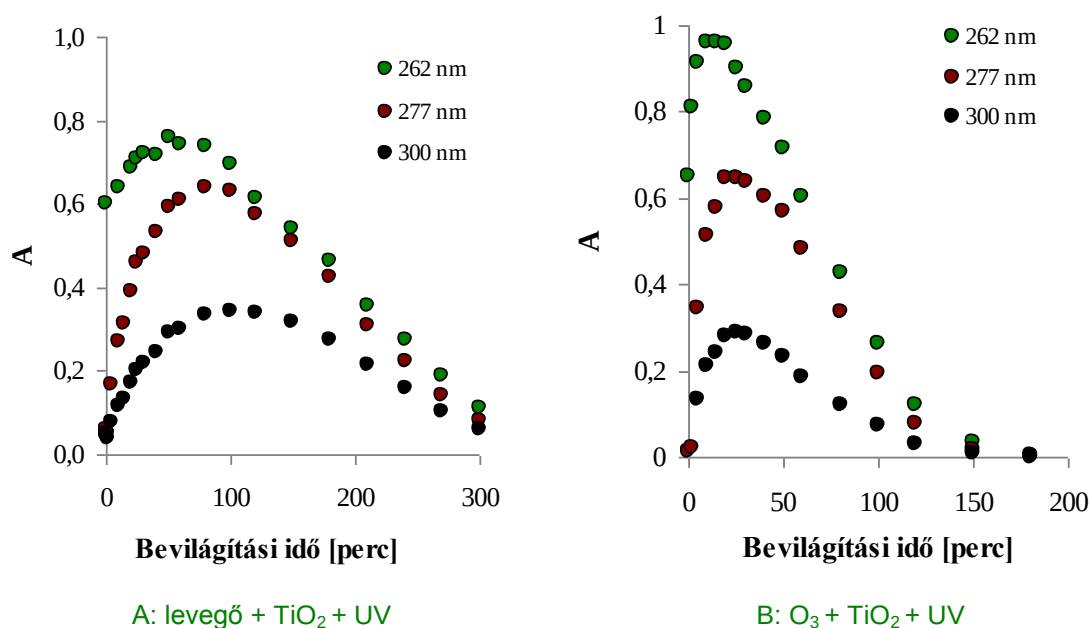
15. ábra: A felületaktív anyag fényelnyelési színeképének változása a heterogén fotokatalízis során. $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 4,5$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $l = 1 \text{ cm}$

Összehasonlítva a rendelkezésünkre álló standard vegyületek spektrális adataival (2. táblázat) a kapott spektrumokat, valószínűsíthetjük, hogy a 277 nm körül mérhető jelentős növekedés a hidroxibenzolszulfonsav, míg a 300 nm-es fényelnyelés a dihidroxibenzolszulfonsav izomerek képződésére utal. Az aromás felületaktív anyag színeképére jellemző tartományban (240 nm - 270 nm) tapasztalt abszorbancia-növekedés oka, hogy a keletkező hidroxileződött köztitermékek moláris fényelnyelése nagyobb, mint a

benzolszulfonsavé, ezért koncentrációjuk, azaz fényelnyelésük növekedése kompenzálja az eredeti sáv csökkenését:

$$\varepsilon(4\text{-hidroxi-benzolszulfonsav})=1012,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad \varepsilon(\text{benzolszulfonsav})=438,8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

A modellvegyülethez tartozó hullámhossznál (262 nm) és a képződő köztitermékekre jellemző „új vállaknál” (277 nm és 300 nm) a fényelnyelés értékének változását a különböző kísérleti körülmények között a 16. ábrán mutatom be. Az aromás rendszerre jellemző $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenethez tartozó (262 nm) fényelnyelés mértéke erőteljesen nő (levegő + TiO_2 + UV – 50 percig, O_3 + TiO_2 + UV – 25 percig), majd ezt követően csökken. A köztitermékekre jellemző fényelnyelés időbeli változása hasonló tendenciát mutat (16/A. és 16/B. ábra). A képződő hidroxileződött köztitermékek fokozatosan elbomlanak. Az O_3 + TiO_2 + UV kísérletekben a reakcióelegy 150 perc után már nem tartalmaz az adott hullámhosszakon abszorbeáló komponenseket (16/B. ábra).



16. ábra: A kiindulási és a képződő vegyületekre jellemző fényelnyelési értékek összehasonlítása. $c(\text{BS})_0=10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0=4,5$, ózon áram: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell=1 \text{ cm}$

A reakcióelegyek pH-jának változását a 13. ábrán mutattam be. 210 perces besugárzás alatt a folyadékfázisban jelentősen megnő a hidrogénion koncentrációja, s ennek következtében csökken a pH:

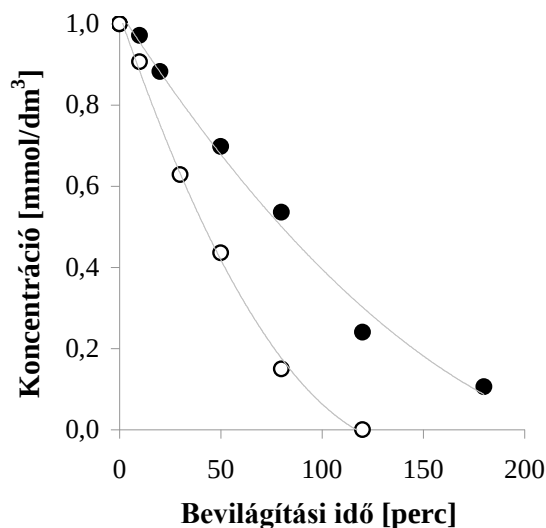
- **levegő + TiO_2 + UV:** 4,5-ről 3,3-ra $\Delta\text{pH}=1,2$
- **O_3 + UV + TiO_2 :** 4,44-ről 2,75-re $\Delta\text{pH}=1,69$

A jelentős különbség valószínűsíti, hogy ózon jelenlétében a szulfocsoport oxidálódása hatékonyabb, mint a csak TiO_2 -ot tartalmazó rendszerekben, azaz a benzolszulfonsav gyorsabban bomlik. A pH-változásból levonható következtetés jó összhangot mutat a HPLC elemzéssel kapott eredménnyel (17. ábra). A felületaktív anyag koncentrációja 2 óras bevilágítás alatt a kimutathatósági határ alá csökken az ózonos rendszerekben. A szennyező anyag koncentrációjának időbeli változása alapján egyszerű polinom illesztéssel meghatároztam a modellvegyület kezdeti bomlási sebességét:

- **levegő + TiO_2 + UV:** $7,7 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$

– $\text{O}_3 + \text{UV} + \text{TiO}_2$: $14,6 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$

A két eljárás együttes alkalmazása közel kétszeresére növelte a felületaktív anyag bomlási sebességét.



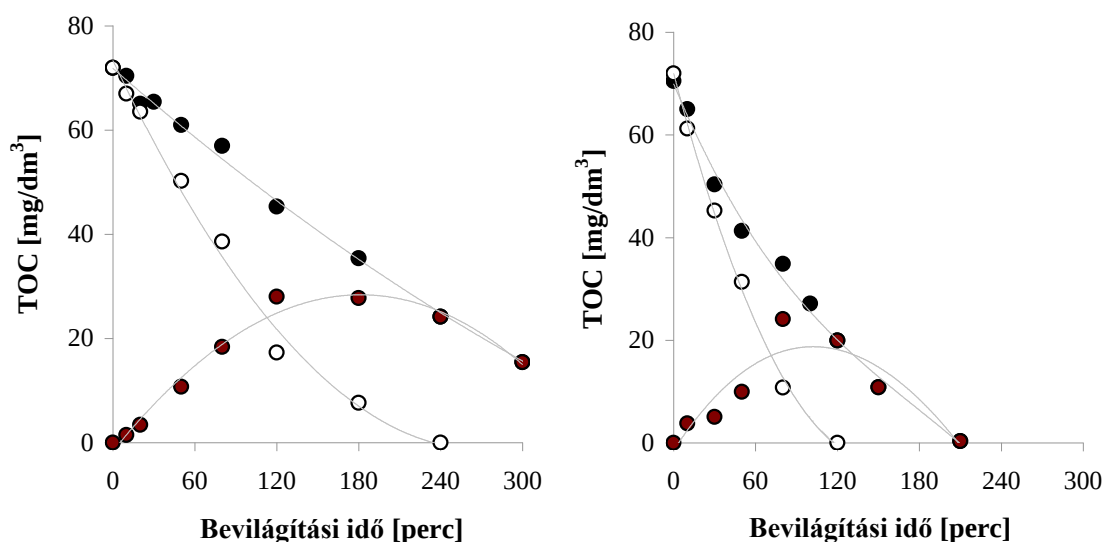
17. ábra: A felületaktív anyag koncentrációjának alakulása a mineralizáció során.

● – levegő + TiO_2 + UV

○ – O_3 + TiO_2 + UV

$c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 4,5$, ózon áram: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

A szennyezőanyag aktuális koncentrációja – a belőle számolható szerves széntartalom is (TOC-benzolszulfonsav) – jelentősen csökken a fotokatalízis során. A reakcióelegy aktuális TOC értékéből (TOC-oldat) kivonva a TOC-benzolszulfonsav értékét megkapjuk az oldatban jelenlévő köztitermékek széntartalmát (18. ábra).



A: levegő + TiO_2 + UV

B: O_3 + TiO_2 + UV

18. ábra: A TOC értékek változása a degradáció során

● – TOC-oldat

○ – TOC-benzolszulfonsav

● – TOC-köztitermék

$c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 4,5$, ózon áram: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

A bevilágítás kezdeti szakaszában az intermedierek mennyisége nő, majd csökken: ózont nem tartalmazó rendszerekben 180 perc után, míg ózon jelenlétében már 100 perc után. TiO_2 + ózonos rendszerekben 120 perc, TiO_2 + levegős reakcióelegyekben kb. 240 perc után a köztitermékek és a szuszpenzió széntartalma megegyezik, azaz az oldat ekkor már csak a fotobomlás során keletkező különböző vegyületeket tartalmazza. Nemcsak a kiindulási vegyület, de a belőle keletkező intermedierek is gyorsabban bomlanak a két eljárás együttes alkalmazásakor (18. ábra).

Kísérleti eredményeink jó összhangot mutatnak *Hidaka és munkatársai* eredményével, akik különböző felületaktív anyagok fotokatalitikus bomlását vizsgálták, s megállapították, hogy az O_3 + TiO_2 + UV együttes alkalmazása a leghatékonyabb eljárás. Valószínűsítették, hogy a jelentős sebesség növekedés oka, hogy ózon jelenlétében nagymértékben megnő a hatékony oxidáló tulajdonságú részecskék képződésének valószínűsége [42].



6.2. Az optimális műveleti paraméterek meghatározása

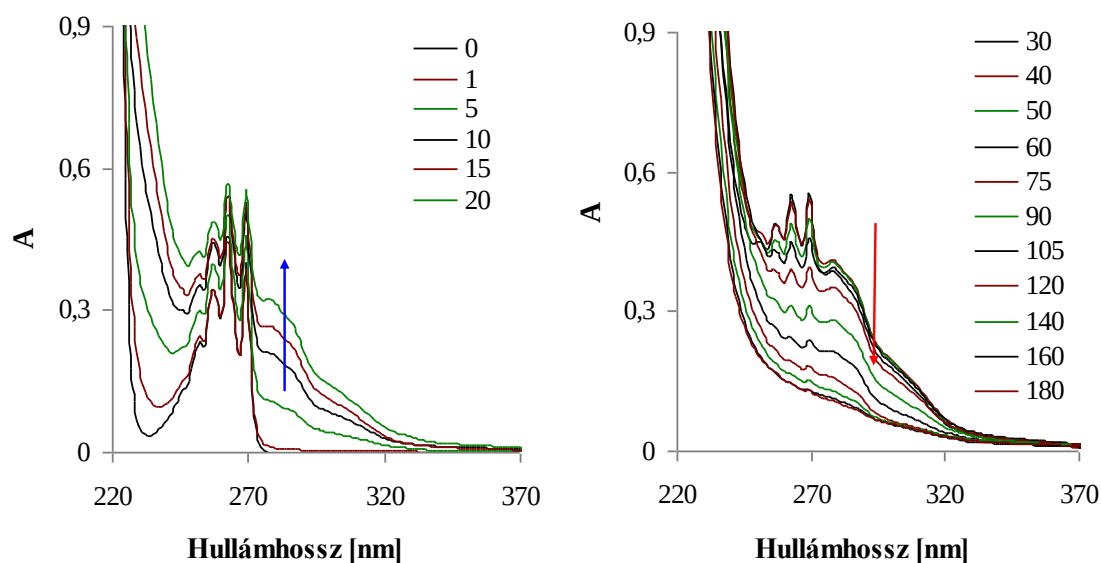
6.2.1. Ózon koncentrációjának változtatása

6.2.1.1. Spektrális változások

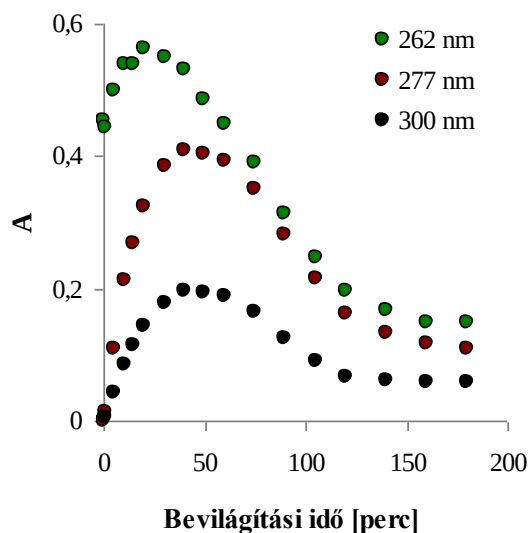
Az előzetes vizsgálatok során megállapítottam, hogy a modellvegyület az ózonizálás és a heterogén fotokatalízis együttes alkalmazásával hatékonyan mineralizálható. Munkám következő részében a különböző műveleti paraméterek hatását vizsgált, hogyan befolyásolják a degradáció sebességét.

A kísérletekhez szükséges ózont LAB2B laboratóriumi ózongenerátorral állítottuk elő, amely különböző fokozatokon üzemeltethető, s így lehetőség nyílik az ózon koncentrációjának változtatására. A degradációt nyomon követtem a reakcióelegy fényelnyelési színeképének, szerves széntartalmának és pH-jának mérésével.

Munkám ezen részét a $0,016 \text{ mM min}^{-1}$ ózon áramnál kapott eredményeken keresztül ismertetem. A 19. ábrán a spektrális változásokat, míg a 20. ábrán a meghatározott hullámhosszakon – a 262 nm a kiindulási vegyületre, a 277 nm és a 300 nm a köztitermékekre jellemző – a mérhető fényelnyelés változását szemléltetem. Ózonnal kevert rendszerekben a fényelnyelés gyorsan nő, majd csökken, az aromás gyűrűre jellemző finom sávszerkezet fokozatosan felbomlik.



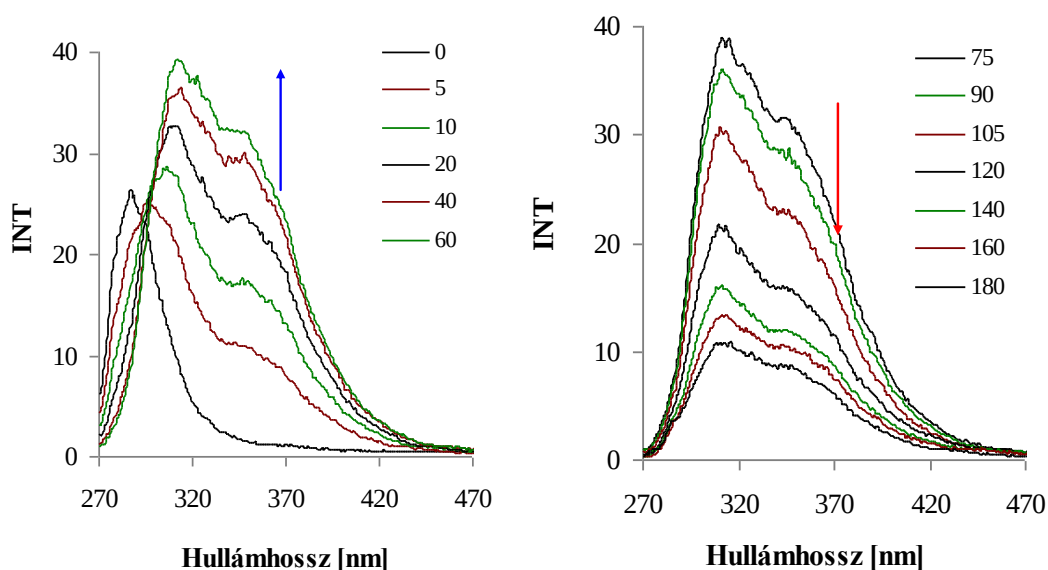
19. ábra: A vegyület fényelnyelési színeképének változása a kombinált eljárás alkalmazásakor. $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, ózon áram: $0,016 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell = 1 \text{ cm}$



20. ábra: A fényelnyelés változása a jellemző hullámhosszakon.
 $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, ózon áram: $0,016 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell = 1 \text{ cm}$

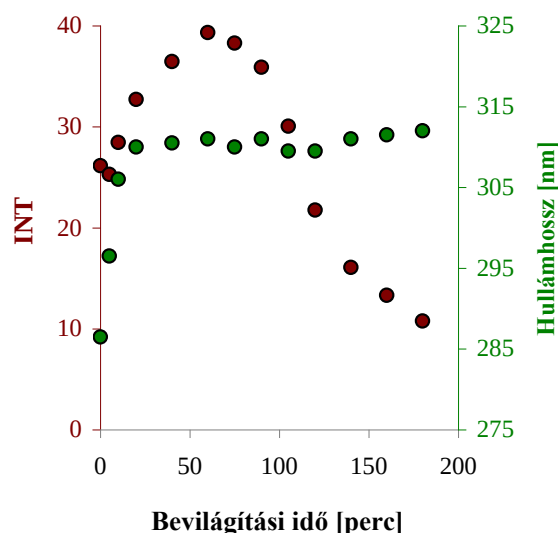
Az intermedierek koncentrációja a bevilágítás során 50 percig nő, majd csökken, fokozatosan elbomlanak. A kísérlet 180 perce alatt a mineralizáció nem teljes, a reakcióelegy még tartalmaz az adott hullámhosszakon elnyelő vegyületeket.

A vizsgált minták emissziós színekében vörös eltolódás és új emissziós sáv kialakulása – $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ – figyelhető meg (21. ábra).



21. ábra: A felületaktív anyag degradációjakor az emissziós színek változása.
 $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, ózon áram: $0,016 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell = 1 \text{ cm}$

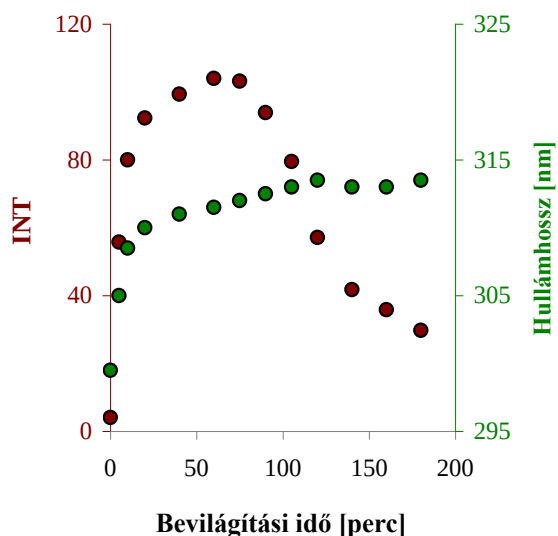
A kísérlet első 20 percében az emisszió intenzitásának gyors növekedését jelentős sáveltolódás kíséri (22. ábra): 286 nm-ről – 310 nm-re. A bevilágítást tovább folytatva a vörös eltolódás már csak néhány nm-nyi: 310 nm-ről – 313 nm-re. A lumineszcencia intenzitása 60-75 percig nő, majd csökken (21. és 22. ábra).



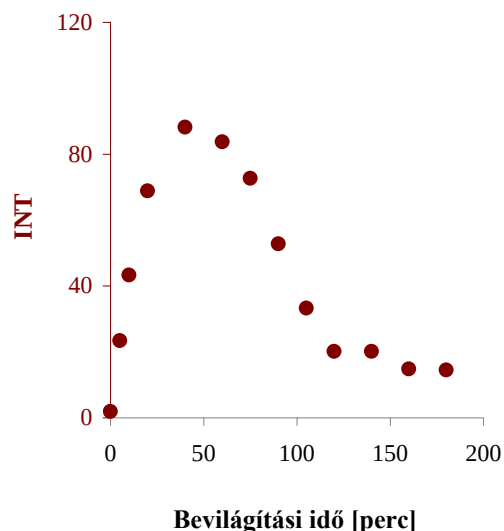
22. ábra: Az emisszió intenzitásának és sávmaximumának változása.

$c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, ózon áram: $0,016 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\lambda_{\text{gerj}} = 262 \text{ nm}$, $\ell = 1 \text{ cm}$

Ha a tapasztalt tendenciákat összehasonlítjuk a rendelkezésünkre álló standard hidroxí- és dihidroxí-benzolszulfonsavak spektrális adataival (2. táblázat) – 4-hidroxí-benzolszulfonsav $\lambda_{\text{em.}} = 305 \text{ nm}$, 2,5-dihidroxí-benzolszulfonsav $\lambda_{\text{em.}} = 352 \text{ nm}$ –, jól látható, hogy a színképi változások igazolják: a degradáció folyamán hidroxí- és dihidroxí-köztitermékek keletkeznek.



A: $\lambda_{\text{gerj.}} = 277 \text{ nm}$



B: $\lambda_{\text{gerj.}} = 302 \text{ nm}$

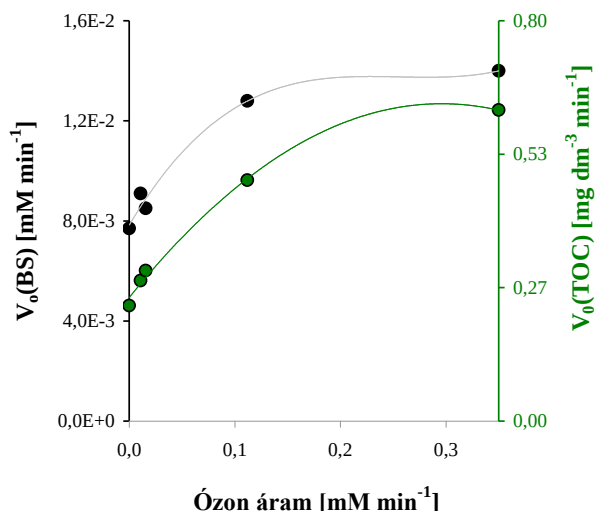
23. ábra: Az emisszió intenzitás és sávmaximum változása a jellemző gerjesztési hullámhosszaknál.

$c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, ózon áram: $0,016 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell = 1 \text{ cm}$

A 23/A. ábrán a hidroxí- illetve a 23/B. diagramon a dihidroxíszármazékokra jellemző hullámhosszakon történő gerjesztéskor kapott eredményeket mutatom be. A hidroxivegyületekre jellemző lumineszcencia sáveltolódása bizonyítja a köztitermékek további hidroxileződését. A dihidroxí-benzolszulfonsavakhoz tartozó emisszió hullámhossza gyakorlatilag állandó, további hidroxileződés nem történik.

6.2.1.2. Bomlási sebességek összehasonlítása

A reakcióelegy TOC-tartalmának és a felületaktív anyag koncentrációjának időbeni változásából egyszerű polinom illesztéssel meghatároztam a kezdeti bomlási sebességeket, melyeket a 24. ábrán tüntettem fel az ózon-áram függvényében.



24. ábra: A benzolszulfonsav kezdeti bomlási sebessége az ózon-koncentráció függvényében
 $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

A kísérletek során növelve az ózon mennyiségét a felületaktív anyag degradációjának sebessége kezdetben gyorsan nő, majd lassabban. A TOC-tartalom bomlási sebessége az ózon-koncentráció függvényében a vizsgált tartományban fokozatosan nő. A két kezdeti sebesség hányadosát képezve (4. táblázat) jól látható, hogy az ózon mennyiségének növelésével a TOC kezdeti bomlási sebessége nagyobb mértékben nő, mint a benzolszulfonsavé. Az eredmények valószínűsítik, hogy a két eljárás együttes alkalmazásakor az oxidáló gyökök elsősorban a köztitermékek bomlását gyorsítják meg.

Ózon áram [mM min ⁻¹]	Kezdeti bomlási sebesség		V ₀ (TOC)/V ₀ (BS)
	V ₀ (TOC) [mg dm ³ min ⁻¹]	V ₀ (BS) [mM min ⁻¹]	
0	0,23	0,0077	29,8
0,011	0,28	0,0091	30,7
0,016	0,3	0,0085	35,3
0,12	0,48	0,0128	37,5
0,35	0,68	0,014	44,3

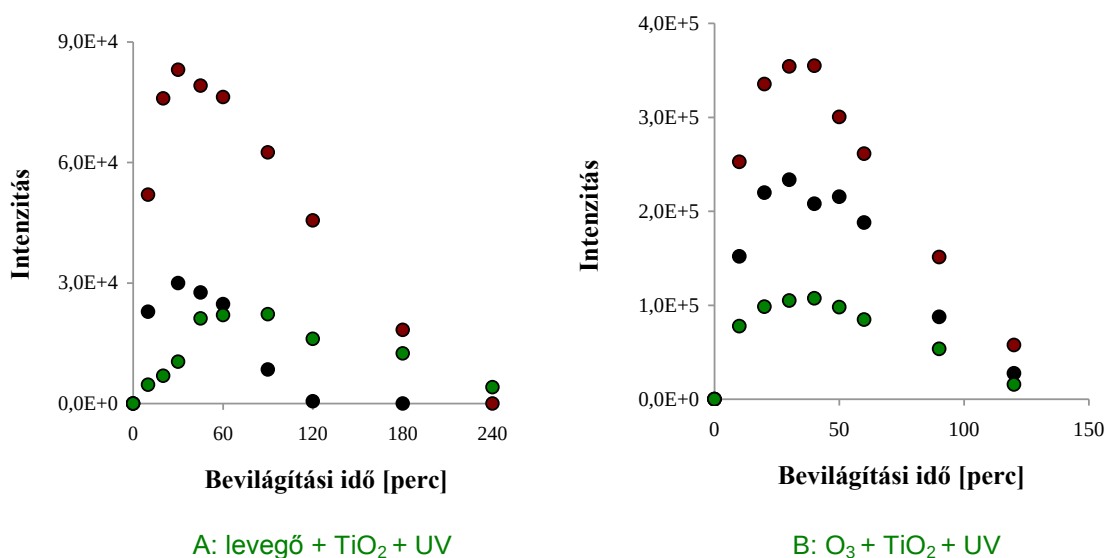
4. táblázat: A kezdeti bomlási sebességek összehasonlítása a különböző ózonfokozatoknál.
A kezdeti sebességek meghatározásának hibája: $\pm 10\%$.

6.2.1.3. Hidroxileződött közttermékek mennyiségének változása

A spektrális változások hidroxileződött közttermékek keletkezését valószínűsítik, az intermedierek azonosítása HPLC-MS vizsgálatokkal történt. *Markovits Otília* kutató munkája során a rendelkezésre álló standard vegyülettel végzett ellenőrző mérésekkel igazolta, hogy a fotokatalíziskor képződő 3 izomer hidroxi-vegyület közül az 1,9-es retenciós idejű a 4-hidroxi-benzolszulfonsav [38]. C18-as oszlopon az izomerek retenciós ideje *para*<*meta*<*orto* sorrendben változik [43], ennek megfelelően a 2,2-es retenciós idejű a *meta*-hidroxi-benzolszulfonsav, míg a 3,2-es retenciós idejű az *orto*-hidroxi-benzolszulfonsav. *Tanaka és munkatársai* csak *para*-hidroxi-benzolszulfonsav képződéséről számoltak be munkájukban [10].

Különböző kísérleti körülmények között a közttermékek mennyiségének változását (a tömegspektrumokból leolvasható, a koncentrációval arányos intenzitás értékeit) a 25. ábra szemlélteti.

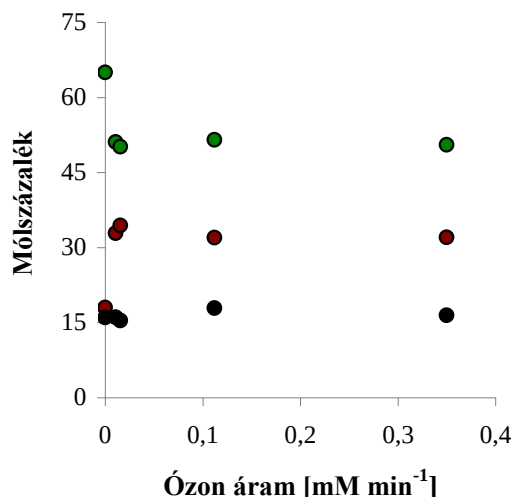
Mind a heterogén fotokatalitikus, mind pedig a kombinált eljárás során a különböző izomer hidroxiszármazékok közül a *meta*-származék keletkezik a legnagyobb, míg az *orto*-származék a legkisebb mennyiségben. Eredményeink összhangot mutatnak az általános szabállyal, mely szerint a szulfocsoport *meta*-irányító,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



25. ábra: A benzolszulfonsav hidroxileződött közttermékeinek intenzitás változása

● - *para*-hidroxi, ● - *meta*-hidroxi, ● - *orto*-hidroxi,
 $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, ózon áram: $0,016 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

Az intenzitás értékek alapján meghatároztam az izomer hidroxivegyületek mólszázalékos eloszlását a különböző kísérleti körülmények között, az eredményeket a 26. ábrán és az 5. táblázatban foglaltam össze.



26. ábra: A benzolszulfonsav hidroxileződött köztitermékeinek %-os aránya.

● - para-hidroxi, ● - meta-hidroxi, ● - orto-hidroxi
 $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

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

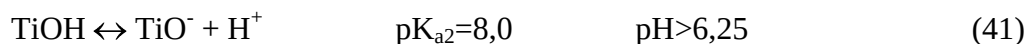
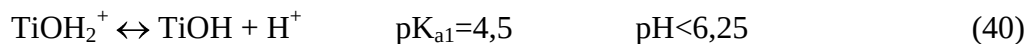
Az eredmények valószínűsítik, hogy a kombinált eljárás során olyan gyökök keletkeznek, melyek támadása para-helyzetben kedvezményezett. Az ózon-koncentráció változása nem befolyásolja a hidroxileződött köztitermékek mólszázalékos megoszlását.

Ózon áram [mM min ⁻¹]	Orto-hidroxi [mol%] ●	Meta-hidroxi [mol%] ●	Para-hidroxi [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

5. táblázat: A benzolszulfonsav hidroxilezett köztitermékeinek %-os megoszlása

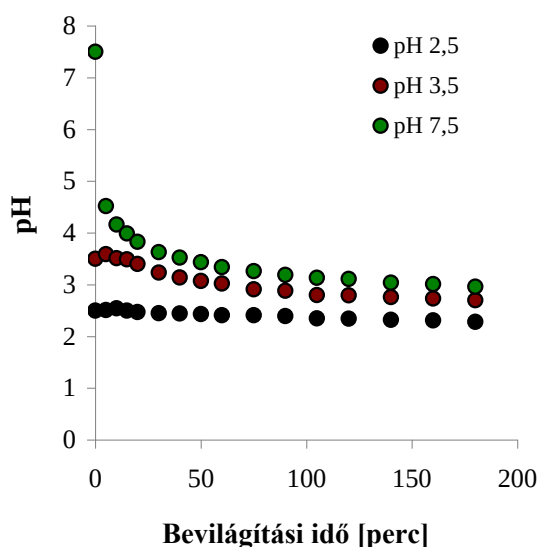
6.2.2. A reakcióelegy pH-jának hatása

A TiO_2 felülete amfoter karakterű titanol (TiOH) csoportokat tartalmaz, melyek sav-bázis egyensúlya a (40) és a (41) egyenletekkel írható fel. A Degussa P25 TiO_2 izoelektromos pontja 6,25, ha a közeg pH-ja ennél nagyobb, akkor negatívan, ha kisebb, akkor pozitívan töltött a felület [44]:



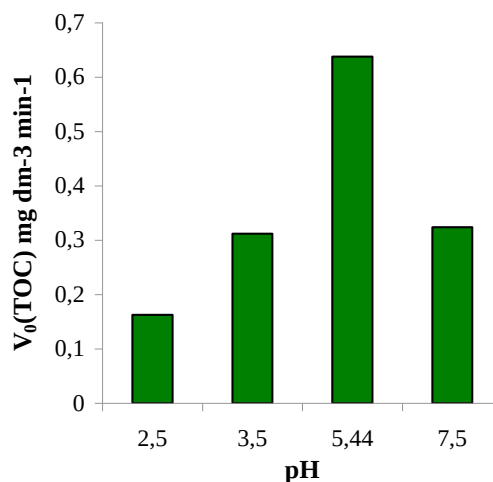
A folyadékfázis pH-ja szabályozza az oldott, különböző mértékben protonált részecskék koncentrációját és a félvezető felületi töltését. E két tényező együttesen befolyásolja az adszorpciós egyensúlyi folyamatokat, amelyek a szubsztrátum elsődleges fotokémiai reakciójának sebességét, és ennek következtében a teljes mineralizáció hatékonyságát is meghatározzák [44].

Kísérleti munkám jelen szakaszában különböző pH-jú reakcióelegyekben vizsgálom a modellvegyület degradációját – ózon-áram: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$. A megfelelő pH érték beállítása kénsav oldat illetve nátrium-hidroxid oldat adagolásával történik. Eredményeimet a 27. és a 28. ábrán foglaltam össze.



27. ábra: A reakcióelegy pH-jának változása a bevilágítási idő függvényében.
 $c(\text{BS})_0=10^{-3} \text{ M}$, ózon áram: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

A 27. ábrán a bevilágított szuszpenziók folyadék fázisának pH változását szemléltetem. A degradáció folyamán keletkező erős sav a gyengén lúgos kémhatású oldat ($\text{pH}_0=7,5$) pH-ját kb. 4,5-del csökkenti, az erősen savas oldat ($\text{pH}_0=2,5$) pH-ját nem befolyásolja. A 3,5-es pH-jú oldatban $\Delta\text{pH}=0,8$.



28. ábra: A TOC kezdeti bomlási sebessége különböző kiindulási pH-jú szuszpenziókban.
 $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, ózon áram: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

A reakcióelegy szerves széntartalmának időbeni változásából meghatároztam a TOC kezdeti bomlási sebességét, melyet a 28. ábrán mutatok be. Az elvégzett kísérletek eredményei azt mutatják, hogy erősen savas oldatban kicsi a bomlási sebesség, növelve az oldat pH-ját nő a degradáció sebessége. 5-ös körüli pH-jú szuszpenziókban mutat a degradáció sebessége maximumot, nagyobb pH-jú oldatban ismételtén csökken. A kombinált eljárás *Muller és munkatársai* szerint is a semleges környéki pH-n a leghatékonyabb [45]. A bomlási sebesség és a reakcióelegy pH-ja közötti összefüggés pontos meghatározásához további mérések szükségesek, elsősorban lúgos tartományban.

A benzolszulfonsav erős sav ($\text{pK} = -2,36$), a vizsgált pH-tartományban deprotonált formában található a reakcióelegyben. A negatív töltésű ion adszorpciója kedvezményezett a pozitív töltésű katalizátor felületén, 6,25-nél nagyobb pH-jú oldatokban a negatív töltésű felületen gátolt a negatív töltésű részecskék adszorpciója. Eddigi eredményeim alapján megállapítható, hogy a szuszpenzió pH-ja befolyásolja a reaktáns protonálódását, illetve deprotonálódását, a szubsztrátum és a $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ versenyét a felületi adszorpciós helyekért, s ezáltal a direkt, illetve az indirekt redoxifolyamatok sebességét, amelyek felelősek a fotodegradációért.

7. Összefoglalás

Szakmai munkám során detergensok fotodegradációját tanulmányoztam. A biológiailag nehezen bontható vegyületek megsemmisítésére egyik lehetséges megoldás a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazása. Az Általános és Szervetlen Kémiai Intézeti Tanszék kutató csoportja különböző modellvegyületek és ipari szennyvizek fotokémiai bonthatóságát vizsgálja heterogén fotokatalízissel. Az eljárás hatékonysága növelhető a módszerek kombinálásával, tehát új kutatási területet jelent a heterogén fotokatalízis és az ózon együttes alkalmazása. A modellvegyületként választott benzolszulfonsav mineralizációját heterogén fotokatalízissel már részletesen vizsgálták [38, 39]. A csoport munkájába bekapcsolódva feladatom a vegyület bomlási útjának feltérképezése ózon jelenlétében.

Különböző kísérleti körülmények között vizsgáltam a modellvegyület lebomlását. Megállapítottam, hogy a degradáció legnagyobb hatásfokkal $O_3 + TiO_2 + UV$ együttes alkalmazásakor végezhető el.

A fellépő szinergikus hatás lehetséges okai [46]:

- Az O_3 molekulához történő közvetlen elektron átmenet a TiO_2 -ről:
$$e_{cb}^- + O_3 \rightarrow O_3^{\bullet -} \quad (42)$$
$$O_3^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_3^{\bullet} \quad (43)$$
$$HO_3^{\bullet} \rightarrow O_2 + \bullet OH \quad (44)$$
- Elektron átmenet TiO_2 és az O_2 molekula között:
$$e_{cb}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (45)$$
$$O_2^{\bullet -} + O_3 \rightarrow O_3^{\bullet -} + O_2 \quad (46)$$
$$O_3^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_3^{\bullet} \quad (47)$$
$$HO_3^{\bullet} \rightarrow O_2 + \bullet OH \quad (48)$$
- Az ózon és az oxigén általi elektronbefogás csökkenti a fotogenerált részecskepár rekombinációjának valószínűségét.
- Az O_3 UV besugárzásával nő a H_2O_2 és a $\bullet OH$ gyökök mennyisége az oldatban
$$O_3 + H_2O_2 + h\nu \rightarrow O_2 + H_2O_2 \quad (49)$$
$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\bullet OH \quad (50)$$
$$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+ \quad (51)$$
$$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_3^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} \quad (52)$$
$$HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2^{\bullet -} + H^+ \quad (53)$$
$$O_3 + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_3^{\bullet -} + O_2 \quad (54)$$
- A gerjesztett TiO_2 részecskén a fotogenerált lyukak és az adszorbeált H_2O molekulák közötti reakcióban $\bullet OH$ gyökök képződnek.

Az ózon koncentrációjának növelésével, mind a reaktáns, mind pedig a reakcióelegy szerves széntartalmának bomlási sebessége nő. A kombinált eljárás során az ózon-koncentráció növekedtével elsősorban a köztitermékek bomlási sebessége nő meg.

A reakcióelegy pH-ja jelentősen befolyásolja a felületaktív anyag mineralizációját. Eddigi eredményeim alapján az optimális pH~5.

A heterogén fotokatalízis és az ózonizálás szimultán alkalmazása előnyös megoldást kínál a szennyvíztisztításban.

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 óriai előadásának jegyzete*, Pannon Egyetem (2010)
- [3] Brouwer E.R., Slobodnik J., Lingerma H., Brinkman U.A.: *Analisis*, 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., Luf, 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] Blazkova A., Mezeiova B., Brezova V., Ceppan M., Jancovicova V.: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 153 1-2 (2000) 129
- [14] Chan A. H. C., Chan C. K., Barford J. P., Porter J. F.: *Wat. Res.*, 37 (2003) 1125
- [15] Szabó-Bárdos E., Zsilák Z., Horváth O.: *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, 135 (2008) 21
- [16] Dombi A., Ilisz I.: *Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában*, A kémia újabb eredményei, sorozat, 86 kötet Akadémiai Kiadó, Budapest, (2000)
- [17] Lucas M. S., Peres, J. A., Puma, G. L.: *Sep. Purif. Techn.*, 72 (2010) 235
- [18] Joseph C. G.; Puma G. L.; Bono A.; Krishnaiah D.: *Ultrason. Sonochem.*, 16 (2009) 583
- [19] Ruppert G., Bauer R., Heiser G. J.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 73 (1993) 75
- [20] Fujishima A., Honda K.: *Nature*, 238 (1972) 37
- [21] Fujishima A., Rao, T. N., Tryk, D. A.: *J. Photochem. Photobiol. C1*. (2000) 1
- [22] Kanki T., Yoneda H., Sano N., Toyoda A., Nagai C.: *Chem. Eng. J.*, 97 (2004) 77
- [23] Kajitvichyanukul P., Ananpattarachai J., Pongpom S.: *Sci. Technol. Adv. Mater*, 6 (2005) 344
- [24] Horváth O., Bodnár E., Hegyi J.: *Colloid Surf. A*, 265 (2005) 135
- [25] Horváth A.: *Szervetlen fotokémia*, Veszprémi egyetemi kiadó, Veszprém (1998)

- [26] Herrmann J. M.: *Catal. Today*, 53 (1999) 115
- [27] Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17 (1988) 513
- [28] Frank S. N., Bard A J.: *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 1484
- [29] Mills A., Le Hunte.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 108 (1997) 1
- [30] Horváth M., Bilitzky L., Hüttner J.: *Az ózon*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1976)
- [31] Beltrán F. J., Rivas F. J., Montero-de-Espinosa R.: *Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water*, *Water Research* 39 (2005) 3553
- [32] Sanchez L., Peral J., Domenech X.: *Appl. Catal. B : Environ.* 19 (1998) 59
- [33] Kerc A., Bekbolet M., Saatcio A. M.: *Ozones Sci.Eng.* 25 (2003) 497
- [34] Ilisz I., Bokros A., Dombi A.: *Ozone Sci. Eng.* 26 (2004) 585
- [35] Tong S., Xie D., Wei H., Liu W.: *Ozone Sci. Eng.* 27 (2005) 233
- [36] Addamo M., Augugliaro V., Lopez E .G., Loddo V., Marci G., Palmisano L.: *Catal. Today* 107/108 (2005) 612
- [37] Szabó-Bárdos E., Zsilák Z., Lendvay Gy., Horváth O., Markovics O., Hoffer A., Törő N.: *J. Phys. Chem. B.*, 112 (2008) 14500
- [38] Markovics O.: *Környezetszennyező anyagok heterogén fotokatalitikus lebontása* (diplomadolgozat) (2010)
- [39] Szabó-Bárdos E., Markovics O., Horváth O., Törő N., Kiss Gy.: *Wat. Res.* 45 (2011) 1617
- [40] Li L., Zhu W., Chen L., Zhang P., Cben Z.: *J. Photocem. Photobiol. A. Chem.* 175 (2005) 172
- [41] Hatchard C. G., Parker C. A.: *Roy. Soc. London Proc.* 235 (1956) 518
- [42] Oyama T., Yanagisawa I., Takeuchi M., Koike T., Serpone N., Hidaka H.: *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (2009) 242
- [43] Chou K. C.; Kim, J.; Bandelli, G.;Somorjai, G. A.: *J. Electr. Anal. Chem.*, 253 (2003) 554
- [44] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W.: *Chem. Rev.* 95 (1995) 69
- [45] Muller T. S., Sun Z., Kumar G. M. P., Itoh K., Murabayashi M.: *Chemosphere* 36 (1998) 2043
- [46] Agustina T. E., Ang H. M., Vareek V. K.: *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 6 (2005) 264