



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2011**



Felületaktív anyagok mineralizációja

Készítette: Fónagy Orsolya

Témavezető: Szabóné dr. Bárdos Erzsébet

Mérnöki Kar, Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék

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 *nagyhatékonyágú 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 szervetlen 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 köztiterméke a benzolszulfonsav, melyet modellvegyületként választottam.

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

Méréseimet 3 dm^3 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 – ózonzóközpont, reakcióelegy pH-ja – hatását a modellvegyület fotodegradációjának sebességére.

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	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 UV iniciálása.....	9
3. Célkitűzés.....	11
4. Kísérleti rész: alkalmazott módszerek és eljárások.....	12
4.1. Felhasznált anyagok.....	12
4.2. A fotoreaktor	12
4.3. A reaktor aktinometrálnása	13
4.4. Ózon tartalom meghatározása.....	14
4.5. A fotolizált minták kezelése	14
4.5.1. A szerves széntartalom mérése	15
5. Kísérleti eredmények értékelése	16
5.1. Benzolszulfonsav degradációja különböző kísérleti körülmények között.....	16
5.1.1. A felületaktív anyag mineralizációjának összehasonlítása különböző körülmények között: levegő+ TiO ₂ + UV és O ₃ +TiO ₂ +UV	18
5.2. Optimális műveleti paramétereinek meghatározása	22
5.2.1. Ózon koncentrációjának hatása	22
5.2.1.1. Spektrális változások	22
5.2.1.2. Bomlási sebességek összehasonlítása	25
5.2.1.3. Hidroxileződött köztitermékek mennyiségének változása	26
5.2.2. A reakcióelegy pH-jának hatása	29
6. Összefoglalás.....	31
Irodalomjegyzék.....	32

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 ellesett 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 „elégetése”. 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 kémiaileg 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.

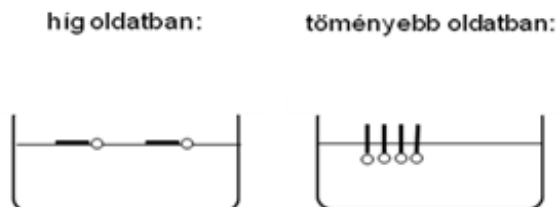
Az ózon önmagában is erőyes oxidálószer, hatása azonban fokozható ultraibolya fény besugárzásával, ami elősegíti a gyökképződést. Ivóvizek és erősen szennyezett vizek tisztítására egyaránt alkalmazzák ezt a módszert.

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

2. Irodalmi áttekintés

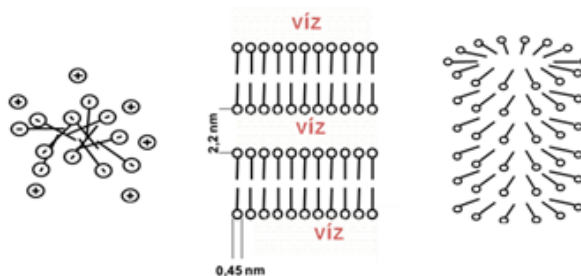
2.1. A felületaktív anyagok - tenzidek

Felületaktív anyagok azok a vegyületek, amelyek folyadékban - különösen vízben - oldva nem homogéнен oszlanak el, hanem koncentrációjuk az oldat felületén nagyobb, mint az oldat belsejében és így csökkentik az oldat felületi feszültségét (1. ábra).



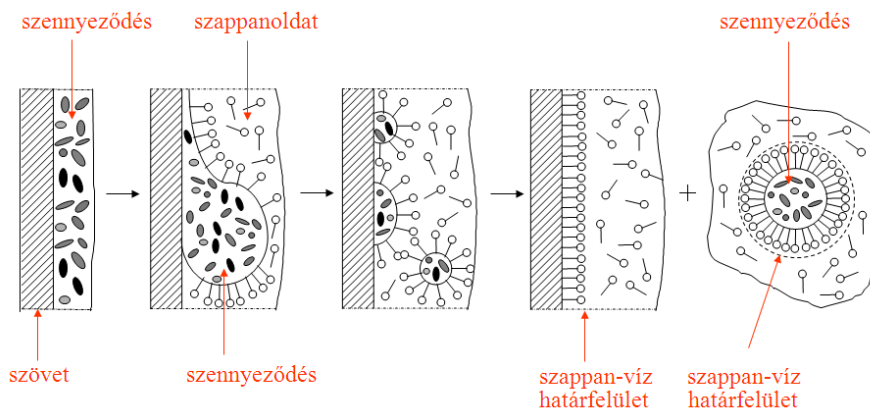
1. ábra: Tenzidek elhelyezkedése híg és tömény oldatok felszínén [2].

A detergens hatású szerves vegyületek molekulája egy kisebb poláros, hidrofil részből és egy apoláros, lipofil részből áll. A poláros vízkedvelő résznek köszönhetően a vegyület még a hidrofób rész ellenére is vízoldhatóvá 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).



3. ábra: A mosás folyamata [2].

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.

A szintetikus detergensok két nagy csoportját különböztetjük meg attól függően, hogy a poláris csoport ionosan disszociál-e vagy sem.

Ionos detergensok:

- *Anionaktív anyagok:* a hidratáció, az oldódás következtében negatív töltésű hidrofíll csoporttal rendelkeznek, ide tartoznak a szappanok és a naftalin-szulfonátok is.
- *Kationaktív anyagok:* a legalább egy hosszú alkilláncot tartalmazó kvaterner ammóniumsók, melyeket invert szappanoknak is neveznek, pl.: cetil-piridium-bromid. Mosáshoz előnyösen savas kémhatású oldatokban alkalmazhatók, felhasználásukban az öblítőszerrel 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 detergensok: 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, és azok habzását is csökkentik. Összetételüket tekintve etilén-oxid-származékok, szénhidrogén részből és polietilén-oxid-láncból állnak.

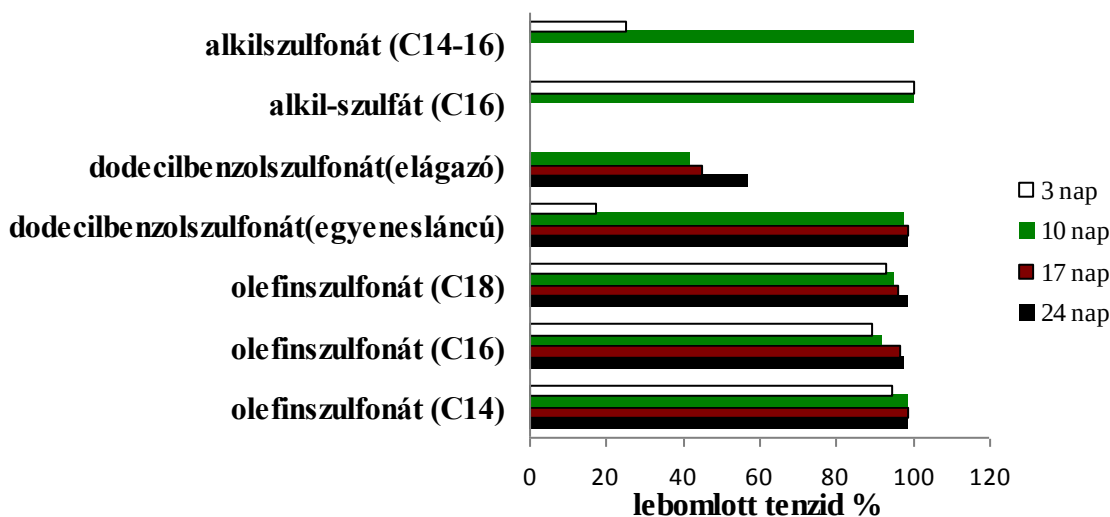
A tenzidek felhasználása igen sokrétű:

- gyógyszeripar: fertőtlenítő hatás, emészthető tenzidek; szintézisnél emulziók
- élelmiszeripar: emészthető tenzidek, mono- és disszociáló gliceridek (margarin, fagylalt, sütőipar)
- konzervipar: berendezések, üvegek, gyümölcsök, zöldségek mosása
- gépipar: fémek felületének olajtalanítása
- kőolajipar: másodlagos kitermelés, fúrólyuk öblítés, kenőolajok
- bányászat: porok nedvesítése (robbanás ellen), ásványok flotálása
- építőipar: habarcs és beton előállítás, bitumenemulziók
- fényképezés: 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, gumipar

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 fehérjét lebontó baktériumokat. A felületaktív anyagok és a bomlásuk során képződő különböző aromás vegyületek adszorbeálódhatnak és akumulálódhatnak az algákban és a növényekben. Bekerülhetnek a táplálkozási láncba is, ezért nagyon fontos az eltávolításuk a (szenny)vizekből. A felületaktív anyagok a szokásos tisztítási eljárásokkal (pl. aktív szénen való szűréssel) nem távolíthatók el, biológiai módszerekkel nehezen lebonthatóak [5,6] – a 4. ábra néhány fontosabb felületaktív vegyület bonthatóságát mutatja –, más megoldásokat kell keresni megsemmisítésükre.



4. ábra: Detergensek bomlékonysága [2].

Az egyik lehetőség a kémiai kezelés kiegészítése biodegradációval, *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(II)-, illetve $S_2O_8^{2-}$ ionokat. Vizsgálták a lejátszódó folyamatok kinetikáját, köztitermékként 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]. 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: $CH_3 > H > OH > Cl > NO_2$ [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 az 1-es C-atomon (legnagyobb elektronsűrűségű) 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]. *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) [14]. *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 *m*-hidroxi-benzoésav keletkezett [15].

2.2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások olyan módszerek, melyek során kémiai úton vagy fotolízissel előállított általában hidroxilgyök esetleg szerves szennyezőkből közvetlenül generált gyökök révén indul meg a lebomlás. A keletkezett gyökök oxigénbefogással az átalakulást segítő átmeneti peroxi-gyökökön és peroxidokon keresztül a szennyezők teljes mineralizációját eredményezik [16].

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közül az ózon bomlását kihasználó 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].

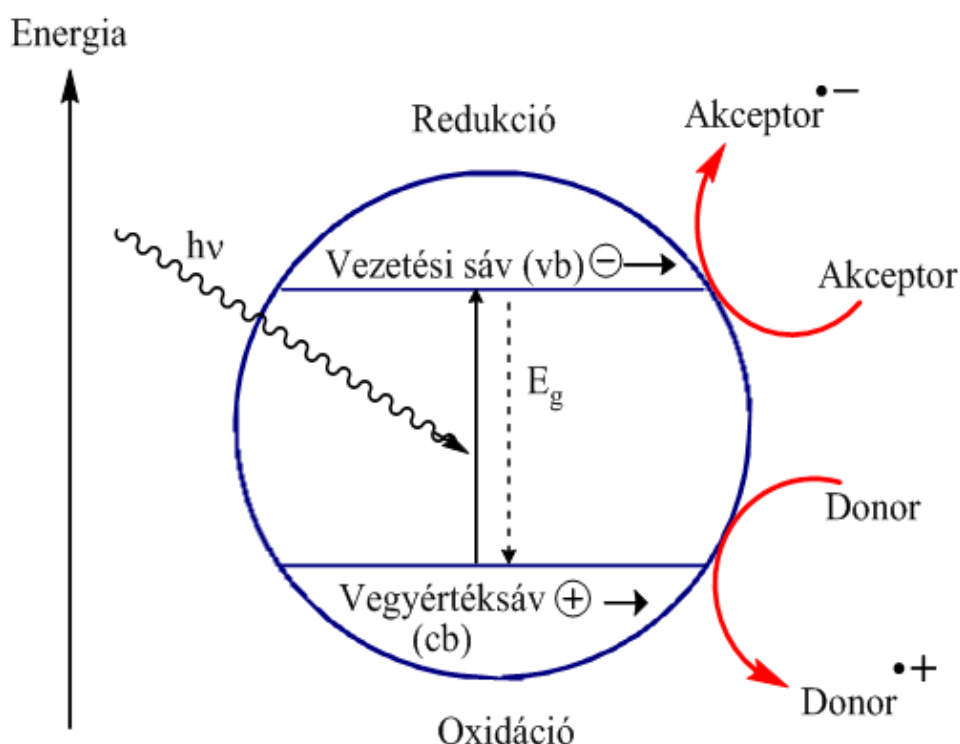
A heterogén fotokatalitikus módszerek egyre nagyobb népszerűségnek örvendenek. A besugárzás hatására a félvezetőn létre jövő töltés-szeperáció után képződő gyökök indítják el a szennyező molekula degradációját. A módszer előnye, hogy a félvezető anyagok napsugárzással is gerjeszthetők, így sokkal gazdaságosabb a megvalósítás.

2.2.1. Heterogén fotokatalízis

Az 1960-as években kezdődő kutatások eredményeit 1972-ben publikálta *Fujishima és Honda* [20], akik vizet bontottak fényenergia felhasználásával. Ez a folyamat egy fotoelektrokémiai cellában játszódott le a fény által gerjeszthető félvezető segítségével. 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 [21] áll, hanem a szerves szennyezők lebontásait célzó kísérletek eredményeinek 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 szervesetlen végtermékekké, azazmineralizálhatók [22-24].

A heterogén fotokémiai rendszerek kulcsfontosságú alkotórészei a kisméretű félvezető részecskék, melyeket speciális elektronszerkezetük tesz alkalmassá 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

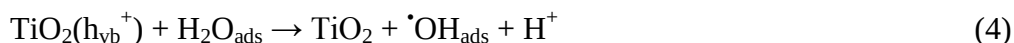
A heterogén fotokatalitikus reakciók fő lépései [26]:

- Elektron-lyuk párok keletkezése megfelelő hullámhosszúságú foton elnyelésekor:

$$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2(\text{e}_{\text{cb}}^- + \text{h}_{\text{vb}}^+) \quad (1)$$
- Elektronok és lyukak szétválasztása (befogása) a félvezető felületén található „csapdák” segítségével:

$$\text{TiO}_2(\text{h}_{\text{vb}}^+) + \text{D}_{\text{ads}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{D}_{\text{ads}}^+ \quad (2)$$

$$\text{TiO}_2(\text{e}_{\text{cb}}^-) + \text{A}_{\text{ads}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{A}_{\text{ads}}^- \quad (3)$$
- Az elválasztott töltések (elektron és lyuk) redoxifolyamatai a felületen adszorbeált anyagokkal:



- A keletkezett termékek deszorpciója és a felület reaktiválódása.

A szerves vegyületek oxidációját – ami a szerves szubsztrátum teljes mineralizációjához vezethet – elindíthatja az (4) és (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] –. Az elektronakceptor molekula általában az oldott oxigén, jelenlétében a hatékony elektronbefogás következtében kicsi az elektron-lyuk rekombináció valószínűsége.

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 kémiailag 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, különböző szerves vegyületek fotodegradációja során. 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 előállítás 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, illetve milyenségére, valamint az anatáz nagyobb oxigénadszorpció, illetve fényabszorpció készségére vezetik vissza [28].

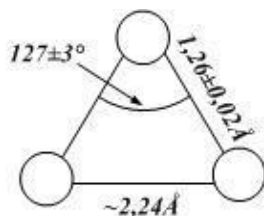
A különböző módosulatok közül az únevezett Degussa P25 TiO_2 (70% anatáz, 30% rutil) rendelkezik nagy fotokatalitikus aktivitással, és jelenleg ez az elfogadott a standard környezetvédelmi technológiákban. Ezt a TiO_2 módosulatot a TiCl_4 magas hőmérsékletű ($t>1200$ °C) hidrolízisével állítják elő H_2 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, és sötétkék kristály -193°C alatt. 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 és próbálták meghatározni pontos molekula szerkezetét, de ez egészen az '60-as évekig elhúzódott (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 meghatározó kémiai kölcsönhatás a szennyező anyag és a keletkező gyökök között jön létre. Hatása jelentősen növelhető, ha bontását úgy végezzük, hogy a lehető legtöbb gyök képződjön. A bomlás mechanizmusát többen is tanulmányozták, ugyanis a technológiai alkalmazások során a szennyezők lebontásában fontos és aktív szerepet a létrejött gyökök játszanak. A *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].



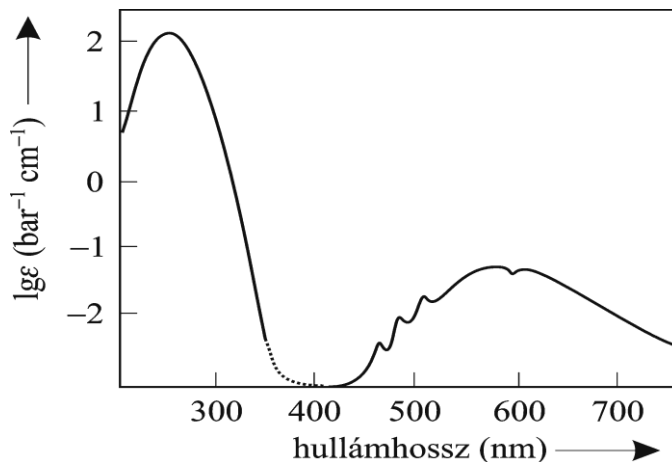
Bár a pH növelésével az ionok gyökkeltése miatt ez a lehetőség háttérbe szorul, az elmélet helyességét bizonyítja, hogy a magas oldott oxigén-koncentráció csökkenti az ózon bomlását és hogy az oldatban $^{16,16,16}\text{O}_3$ és $^{18,18}\text{O}_2$ közötti izotópcseré meggy végbe. Az előző javaslatoktól eltérően *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 eljárás hatékonysága lényegesen növelhető, ha fokozzuk a gyökképződést, vagyis iniciáljuk az ózon bomlását. Az iniciátorok az ózonnal különböző gyököket generálnak, melyek részt vesznek az ózon átalakulásában és növelik a rendszer gyök mennyiségét. A bomlás iniciátorai lehetnek: pl. a vas(II)-ion, a formiátion, a különböző huminanyagok, a hidrogén-peroxid és az ibolyántúli (UV) sugárzás. Mivel munkám során én is ibolyántúli sugárzást alkalmaztam, ezért ezt részletesen tárgyalom.

2.2.2.1. Az ózonbomlás UV iniciálása

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



7. ábra: Az ózon elnyelési színeképe [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), ami aztán tovább viszi az ózonbomlási láncot.



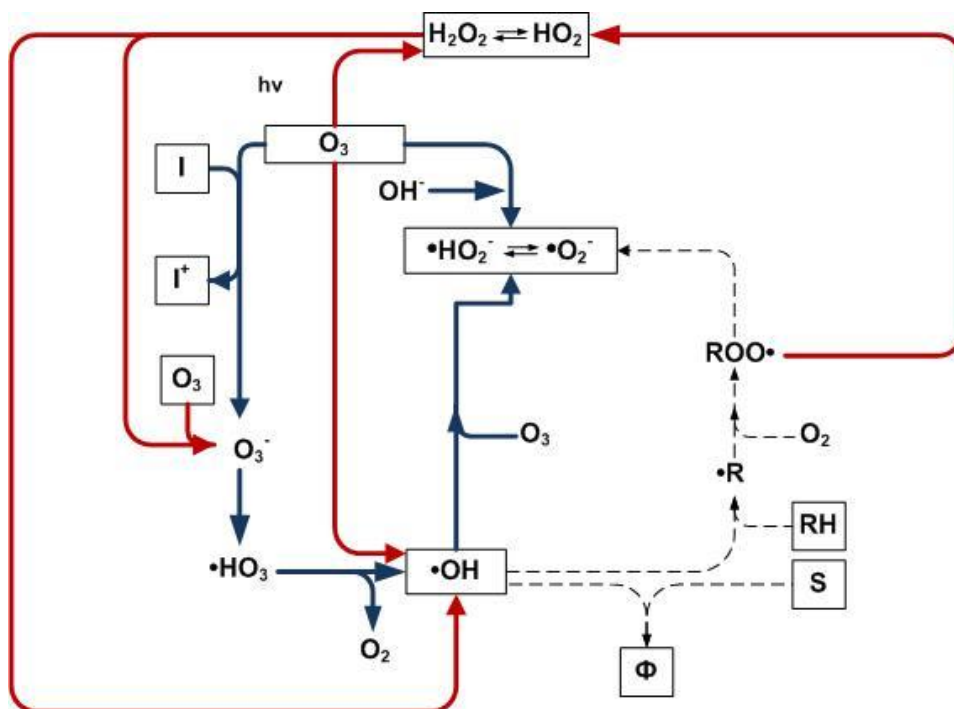
Más elméletek alapján azonban a reakció során közvetlenül hidrogén-peroxid képződik:



Az UV-sugárzás gyökkoncentráció növelő hatása a hidrogén-peroxid bomlásának köszönhető (21).



Összegezve a különböző modelleket, 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 ózonkoncentráció határozza meg (8. ábra).



8. ábra: Az ózonon alapuló nagyhatékonyságú eljárások összefoglalása [16]

(Magyarázat: — az ózon saját bomlása, ---- szennyezőkkel való reakcióutak, — hatékonyságnövelő reakcióutak, I: ózonidiont képző iniciátorok, RH: hidroxilgyökekkel reagáló szennyezők, S: gyökbefogók, Φ : reakciótermékek)

3. Célkitűzés

Kutató munkámat az Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszéken végeztem. A heterogén fotokatalízissel foglalkozó csoport szisztematikusan vizsgálta 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 és minősége, hőmérséklet) hatását a vegyületek fotooxidációjára. Azonosították a szerves anyagok bomlása során keletkező különböző közti- és végtermékeket.

A munkába bekapcsolódva a modellvegyületemként választott benzolszulfonsav heterofotokatalitikus degradációjáról szerzett elő tapasztalatok biztosították kutatásom alapját.

A heterogén fotokatalitikus degradáció hatékonysága különböző módon növelhető, egyik lehetséges eljárás a nagyhatékonyságú oxidációs módszerekkel történő együttes alkalmazása. Ezért célul tűztük ki a heterogén fotokatalízis és az ózonizációs eljárás összehasonlítását, illetve együttes alkalmazásuk vizsgálatát. Feladatomból volt a kombinált eljárás optimális műveleti paramétereinek (ózonfokozat, reakcióelegy pH-ja) meghatározása.

4. Kísérleti rész: alkalmazott módszerek és eljárások

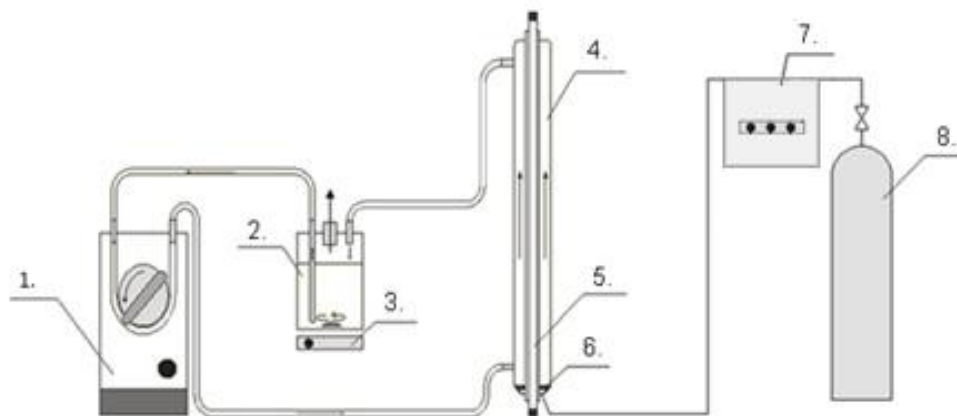
4.1. Felhasznált anyagok

A kísérletekhez a kereskedelemben beszerezhető következő vegyszereket használtam, további tisztítás nélkül:

- titán-dioxid (TiO_2 , Degussa P25 TiO_2 : 70% anatáz, 30% rutil)
- benzolszulfonsav ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{S}$, Alfa Aesar)
- cc. kénsav (H_2SO_4 , Carlo Erba)
- nátrium-hidroxid (NaOH , Reanal),
- 38%-os hidrogén-fluorid oldat (HF , Reanal),

4.2. A fotoreaktor

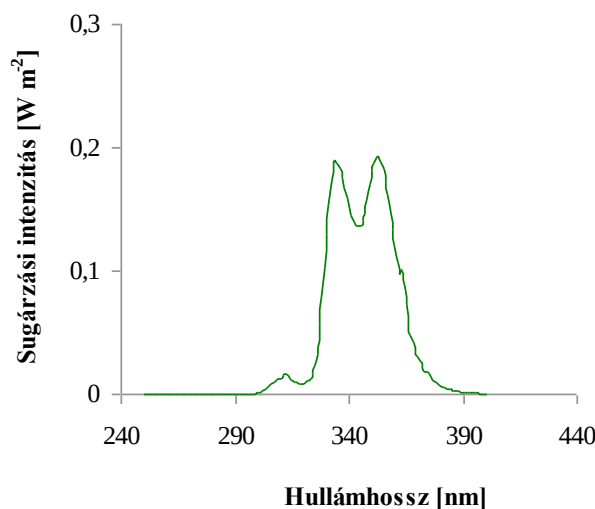
A modellvegyület bevilágítását a 9. ábrán feltüntetett 3 dm^3 reakcióelegy bevilágítására alkalmas $2,5 \text{ dm}^3$ hasznos térfogatú, belső cirkulációs fotoreaktorral végeztem. A fénycsövet körülölelő reaktorköpenyben áramlott a vizsgálandó oldat. A reaktor egy pufferedénnyel és egy perisztaltikus 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 betétén keresztül tápláltuk be a megfelelő gázt (levegő/ózon) $40 \text{ dm}^3/\text{h}$ sebességgel. Ózonos bontás esetén a $40 \text{ dm}^3/\text{h}$ sebességgel áramló levegőből a LAB2B laboratóriumi ózongenerátor szolgáltatja az ózont.



9. 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 reaktor tengelyvonalában elhelyezett sugárforrás egy kifejezetten ilyen célra gyártott 40 W -os fénycső, amely kibocsátott energiájának döntő hányadát 300 nm felett adja le (10. ábra). A reaktornak nincsen külső hűtőköpenye, így a fényforrás által leadott hő közvetlenül a reakcióelegy veszi át. Az üzemi hőmérséklet $35 - 40^\circ\text{C}$. 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.



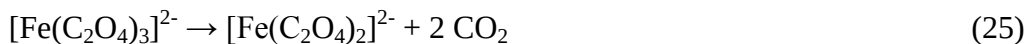
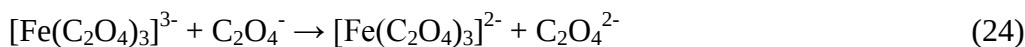
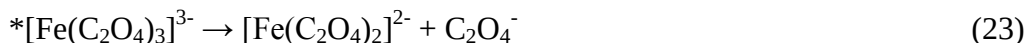
10. ábra: A fénycső sugárzás színeképe 40W terhelés mellett

UV-B (280-315 nm): 0,15 W/m²

UV-A (315-400 nm): 6,3 W/ m²

4.3. A reaktor aktinometrációja

A fotokémiai reakciók mennyiségi viszonyainak meghatározásához pontosan ismerni kell a reaktorba időegység alatt belépő fotonok számát. Erre alkalmas rendszerek a fizikai vagy kémiai aktinómeterek. Az utóbbiak olyan szerves vagy szervetlen vegyületet tartalmaznak, amelyek fény hatására ismert kvantumhasznosítási tényezővel alakulnak át, s az átalakulás mértéke gyorsan és egyszerűen mérhető [24]. Az egyik leggyakrabban használt kémiai aktinómetér a trioxalato-ferrát(III) kénsavval megsavanyított vizes oldata, a ferrioxalát-aktinómetér. 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 trioxalato-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: $I_a = 4,3 \times 10^{-6} \text{ mol foton dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

4.4. Ózon tartalom meghatározása

A módszer elve, hogy az ózon kálium-jodidot és nátrium-tioszulfátot tartalmazó, pufferolt (pH=6,8) elnyelető oldatban jódot szabadít fel (26), a keletkező jóddal a nátrium-tioszulfát azonnal reagál.



A mintaoldathoz ismert mennyiségű – feleslegben lévő – jódoldatot adagolunk, a jód felesleget nátrium-tioszulfát mérőoldattal titráljuk.

A módszer kidolgozása (megfelelő koncentrációk beállítása) az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között folyamatban van.

4.5. A fotolizált minták kezelése

A 3 liter 10^{-3} mólis 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 μm -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 színképének változását Perkin Elmer LS50B típusú spektrofluoriméterrel vettem fel. A 2. táblázatban tüntettem fel a modellvegyület, valamint a bomlása során standard vegyületekkel azonosított köztitermékek spektrális adatait [34].

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

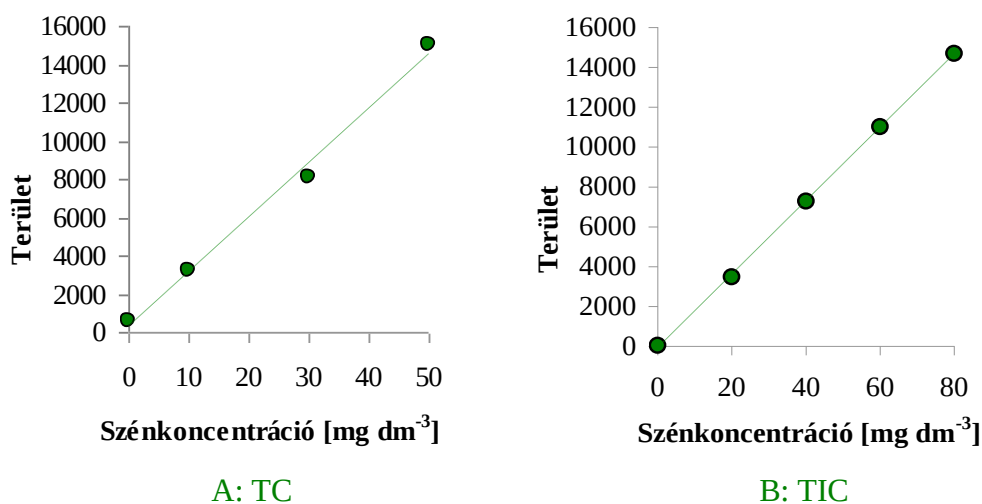
2. táblázat: A vizsgált vegyületek moláris fényelnyelési együtthatói (ϵ) és emissziós sáv-maximumai (λ_{max} (nm)).

A bevilágított minták HPLC-MS analízisét a Föld és Környezettudomány 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.

4.5.1. 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 mérések a vizsgálandó elegy magas hőmérsékletű kemencében (1000°C) szén-dioxiddá ég el, a képződő gázt egy ún. nem diszperzív infravörös (NDIR) detektor méri. Az TIC tartalom mérések 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. Kalibráló oldatokat a TC mérésekhez (11./A ábra) K-hidrogén-ftalát törzsoldatból, míg a TIC mérésekhez (11./B ábra) azonos koncentrációjú Na₂CO₃-ot és NaHCO₃-ot tartalmazó törzsoldatból készítettünk. Minden elemzés 100-100 µl minta 3 párhuzamos mérésével történt.



11. ábra: TC és TIC kalibrációs görbe.

5. Kísérleti eredmények értékelése

5.1. Benzolszulfonsav degradációja különböző kísérleti körülmények között

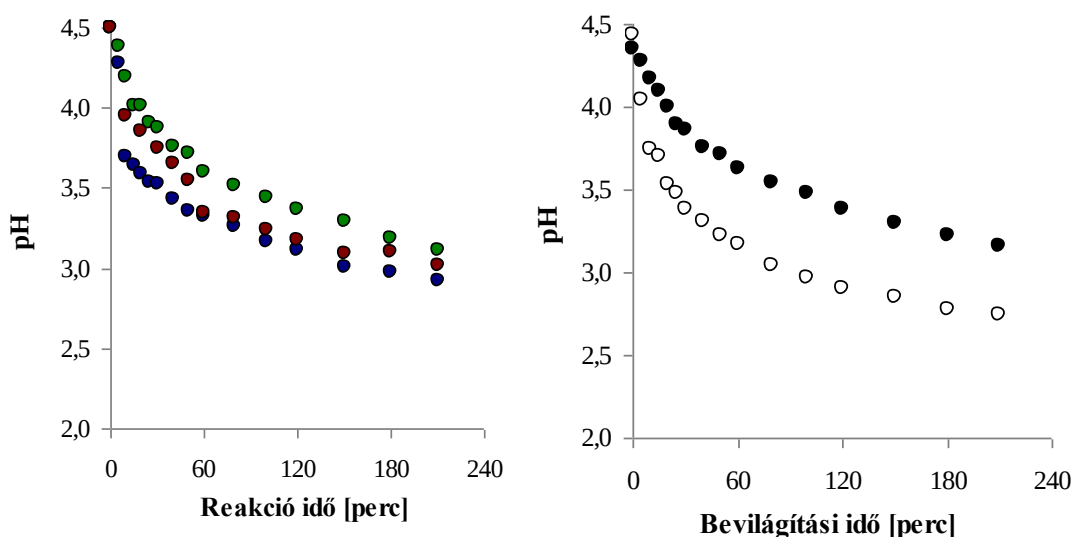
A modellvegyületként választott benzolszulfonsav heterofotokatalitikus degradációját az Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék fotokémiai kutatócsoportja már tanulmányozta. Kísérleteimben az általuk alkalmazott műveleti paramétereket alkalmaztam: $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ levegőáram [32, 34].

Munkám során a felületaktív anyag 10^{-3} M koncentrációjú oldatában különböző kísérleti körülmények között vizsgáltam meg a degradáció mértékét: O_3 , $\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, $\text{O}_3 + \text{UV}$, levegő + $\text{TiO}_2 + \text{UV}$, $\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$. A felületaktív anyag bomlását a reakcióelegy pH-jának és szerves széntartalmának mérésével követtem nyomon.

A 12. ábrán tüntettem fel a különböző körülmények között tapasztalt pH-változást. A 210 perces kezelés alatt a folyadékfázis pH-ja minden esetben jelentősen csökkent. A pH változás értéke a különböző reakciókörülmények között:

- O_3 : $\Delta \text{pH}=1,5$
- $\text{O}_3 + \text{TiO}_2$: $\Delta \text{pH}=1,48$
- $\text{O}_3 + \text{UV}$: $\Delta \text{pH}=1,39$
- levegő + $\text{TiO}_2 + \text{UV}$: $\Delta \text{pH}=1,37$
- $\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$: $\Delta \text{pH}=1,79$

Az $\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$ együttes alkalmazásakor a legnagyobb mértékű a változás, míg a többi esetben közel azonos a csökkenés, az eltérés mérési hibán belüli.



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

● – O_3 ● – $\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ● – $\text{O}_3 + \text{UV}$ ● – levegő + $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ ○ – $\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{UV}$
 $c(\text{benzolszulfonsav})_0=10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0=4,5$, ózonfokozat=5

A benzolszulfonsav szulfocsoportját az oxidáló tulajdonságú aktív gyökök könnyen oxidálják. A reakcióelegyben szulfátionok detektálhatók [34], a szulfátion és a hidrogénion koncentrációjának alakulása hasonló tendenciát mutat. Valószínűsíthető, hogy közvetlen kapcsolat van a hidrogénion és a szulfátion képződése között, tekintettel a következő reakcióra (27), amely lejátszódhat a fő oxidáló ágens, a hidroxilgyök és a szulfocsoport között.

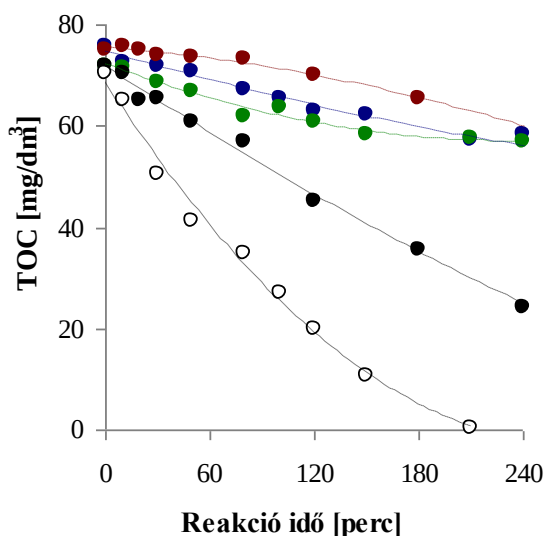


A szénlánc oxidációja nem járul hozzá a hidrogénion képződéséhez:



A szennyezőanyag degradációja nyomon követhető a reakcióelegy széntartalmának mérésével. A szerves 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 – kisebb, mint pH=5 –, a buborékoltatás ($40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ gáz) a szén-dioxidot kiviszi a rendszerből, így a fotokatalizált minták szerves széntartalma (karbonát) gyakorlatilag nulla.

Az általam alkalmazott kísérleti körülmények között a reakcióelegy TOC értékének változását a 13. ábrán mutatom be.



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

● – O₃ ● – O₃ + TiO₂ ● – O₃ + UV ● – levegő + TiO₂ + UV ○ – O₃ + TiO₂ + UV
c(benzolszulfonsav)₀=10⁻³ M, pH₀=4,5, ózonfokozat=5

A szerves széntartalom %-os csökkenése a különböző kísérleti körülmények között:

- O₃: 23%
- O₃ + TiO₂: 24%
- O₃ + UV: 21%
- levegő + TiO₂ + UV: 67%
- O₃ + TiO₂ + UV: 100%

A reakcióelegy szerves széntartalmának csökkenése 21%-24% közötti ózon, ózon+katalizátor, illetve ózon+UV együttes alkalmazásakor. Jelentősen megnő a degradáció hatékonysága a heterogén fotokatalízis alkalmazásakor: 67%-os. A modellvegyület ózonizálás és a heterogén fotokatalízis együttes használatakor közel 3,5 óra alatt teljesen mineralizálódik. Az alkalmazott kísérleti körülményekre meghatároztam a TOC kezdeti bomlási sebességeket, melyeket a 3. táblázatba összesítettem.

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 erélyes oxidálószer, a benzolszulfonsav szulfocsoportját szulfáttá oxidálja – jelentősen csökken a reakcióelegy pH-ja. Az oxidáció hatékonyságát sem az UV fény, sem a TiO_2 jelenléte hatásosan nem befolyásolja. Az általunk használt fénycső 320 nm-420 nm között sugároz (10. ábra), ebben a tartományban az ózon moláris fényelnyelési együtthatója jóval kisebb, mint 254 nm-en (7. ábra). Az ózon termikus bomlását a katalitikus hatások is felgyorsíthatják, így például az edény fala, illetve a nagy fajlagos felületű „inaktív” anyag, esetünkben a TiO_2 is, azonban ilyen hatást a kísérleteinkben nem tapasztaltunk.

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a fotokatalitikus módszer és az ózonizálás együttesen szinergikus hatást fejt ki, vagyis kombinációjuk bontási hatékonysága ($52,9 \times 10^{-2} \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) jelentősen meghaladja egyedi hatékonyságaik összegét ($10,0 \times 10^{-2} \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1} + 22,9 \times 10^{-2} \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$). Szimultán alkalmazásuk előnyös megoldásokat kínál a szennyvíztisztításban, ezért dolgozatom következő részében ezt a két eljárást vizsgálom meg részletesen.

5.1.1. A felületaktív anyag mineralizációjának összehasonlítása különböző körülmények között: levegő+ TiO_2 + UV és O_3 + TiO_2 +UV

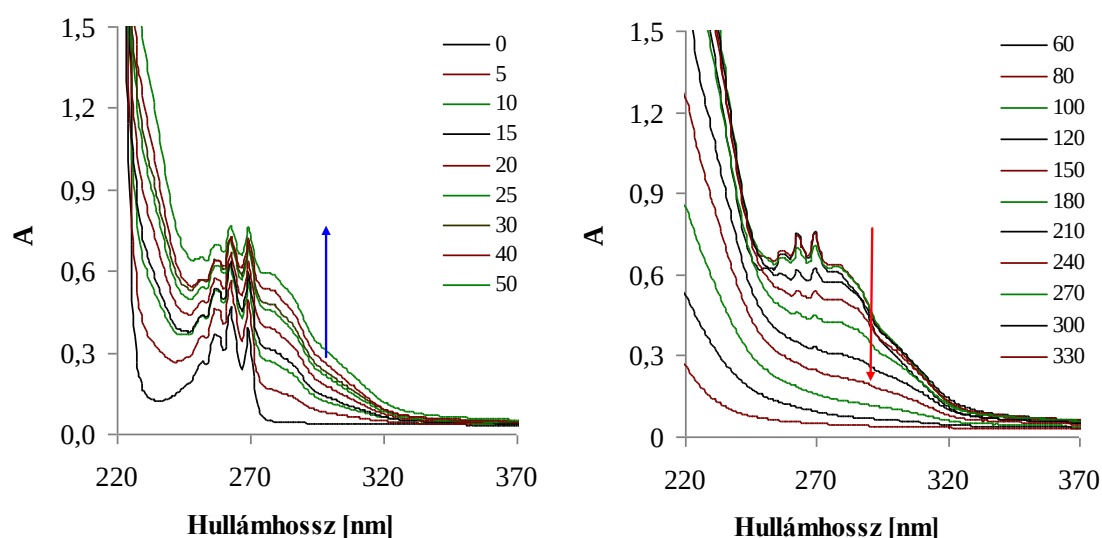
A modellvegyület fényelnyelési színeképében az UV tartományban mérhető, az aromás rendszerre jellemző $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenet a reakcióelegy bevilágításakor jellegzetes változást mutat. A kísérletek során a fényelnyelés mértéke kezdetben nő, majd csökken, a finom sávszerkezet fokozatosan eltűnik, nagyobb hullámhosszaknál új sávok jelennek meg (14. ábra).

Az aromás felületaktív anyag színeképére jellemző tartományban (240 nm – 270 nm) tapasztalt abszorbancia-növekedés oka, hogy a keletkező köztitermékek – vélhetően „hidroxi-aromás vegyületek” – fényelnyelése intenzívebb, mint a benzolszulfonsavé. Koncentrációjuk, azaz fényelnyelésük növekedése kompenzálja az eredeti sáv csökkenését.

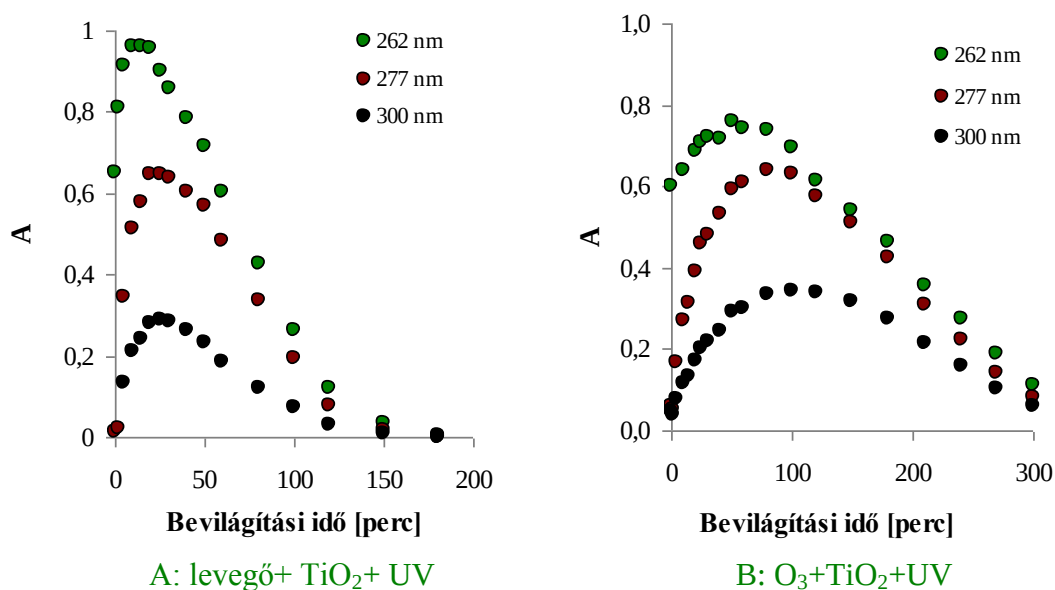
Összehasonlítva a rendelkezésünkre álló standard vegyületek spektrális adataival (2. táblázat) a kapott spektrumokat, valószínűsíthetjük, hogy a 277 nm körül mérhető

jelentős növekedés a hidroxi-benzolszulfonsav izomerek, míg a 300 nm-es fényelnyelés a dihidroxi-benzolszulfonsav izomerek képződésére utal

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 15. ábrán mutatom be. Az aromás rendszerre jellemző $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenethez tartozó (262 nm) fényelnyelés értéke erőteljesen nő (UV + TiO₂ – 50 percig, O₃ – 25 percig), majd ezt követően csökken. A nagyobb hullámhosszaknál megjelenő új sávoknál a fényelnyelés jelentősen nő (15. ábra), majd csökken, a degradáció során képződő hidroxileződött köztitermékek fokozatosan elbomlanak. Az O₃ + TiO₂ + UV kísérletekben a reakcióelegy 150 perc után már nem tartalmaz az adott hullámhosszakon abszorbeáló komponenseket (15./B ábra)



14. ábra: A felületaktív anyag fényelnyelési színeképének változása a heterogén fotokatalízis során



15. ábra: A kiindulási és a képződő vegyületekre jellemző fényelnyelési értékek összehasonlítása

$c(\text{benzolszulfonsav})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, ózonzokozat: 5, $l = 1 \text{ cm}$

- **levegő + TiO₂ + UV:** 4,5-ről 3,13-ra,
- **O₃ + UV + TiO₂:** 5-ről 2,71-re.

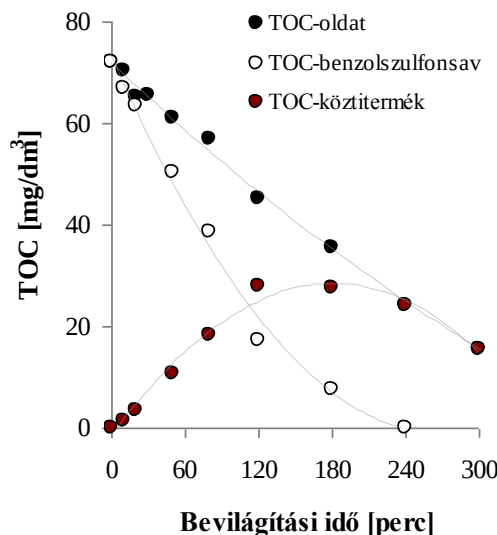
- levegő + TiO₂ + UV: $7,7 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$,
- O₃ + UV + TiO₂: $1,46 \times 10^{-2} \text{ mM/min.}$

The graph plots the concentration of hydrogen peroxide (H_2O_2) in mmol/dm^3 on the y-axis against the illumination time in minutes on the x-axis. Two data series are shown: one with open circles and one with filled circles. Both series start at a concentration of 1.0 mmol/dm^3 at 0 minutes. The series with open circles shows a faster decay rate, reaching 0.0 mmol/dm^3 at approximately 120 minutes. The series with filled circles shows a slower decay rate, reaching approximately 0.1 mmol/dm^3 at 180 minutes.

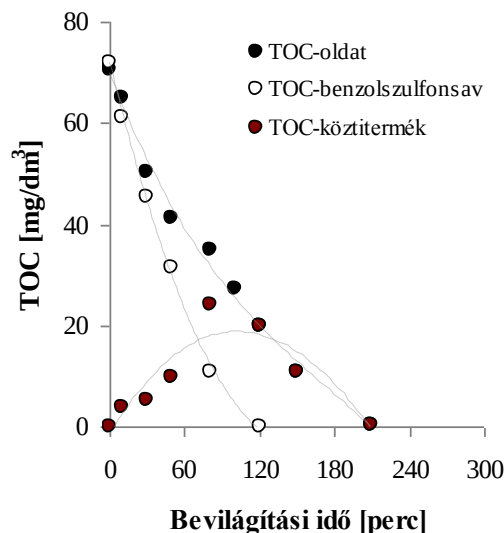
Bevilágítási idő [perc]	Koncentráció [mmol/dm^3] (Open Circles)	Koncentráció [mmol/dm^3] (Filled Circles)
0	1.0	1.0
10	0.9	0.98
20	0.65	0.9
50	0.45	0.7
80	0.15	0.55
120	0.0	0.25
180	-	0.1

● – levegő + TiO₂ + UV ○ – O₃ + TiO₂ + UV
c(benzolszulfonsav)₀=10⁻³ M, levegő áram: 40 dm³ h⁻¹, 1 g dm⁻³ TiO₂, ózonfokozat: 5

20



A: levegő+ TiO₂+ UV



B: O₃+TiO₂+UV

17. ábra: A TOC értékek változása a degradáció során
c(benzolszulfonsav)₀=10⁻³ M, levegő áram: 40 dm³ h⁻¹, 1 g dm⁻³ TiO₂, ózonfokozat: 5

Kísérleti eredményeink jó összhangot mutatnak *Hidaka és munkatársai* eredményével, akik különböző felületaktív anyagok fotokatalitikus bomlását vizsgálták, s megállapították, hogy az O₃+TiO₂+UV együttes alkalmazása a leghatékonyabb eljárás [35]. Valószínűsítették, hogy a jelentős sebesség növekedés oka, hogy ózon jelenlétében nagymértékben megnő a hatékony oxidáló tulajdonságú részecskék képződésének valószínűsége.



5.2. Optimális műveleti paramétereinek meghatározása

5.2.1. Ózon koncentrációjának hatása

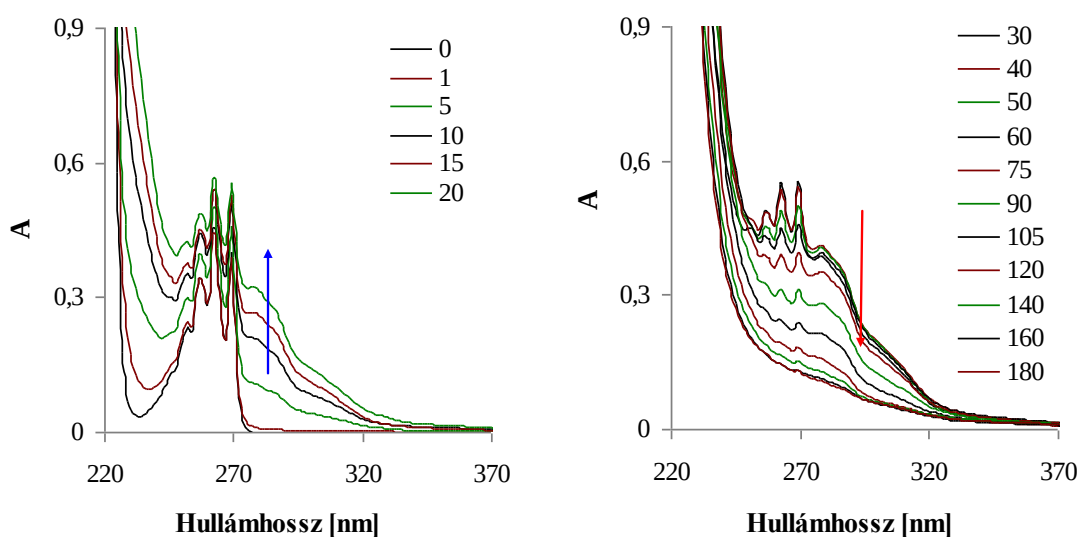
5.2.1.1. Spektrális változások

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

A kísérletekhez szükséges ózont LAB2B laboratóriumi ózongenerátorral állítottuk elő, amely 11 különböző fokozaton üzemeltethető. Különböző fokozatokat (0, 1, 3, 5, 8, 11) beállítva tanulmányoztam az ózon-koncentráció hatását a fotobomlás folyamatára. A degradációt nyomon követtem a spektrális változások, a reakcióelegy szerves széntartalmának és pH-jának mérésével.

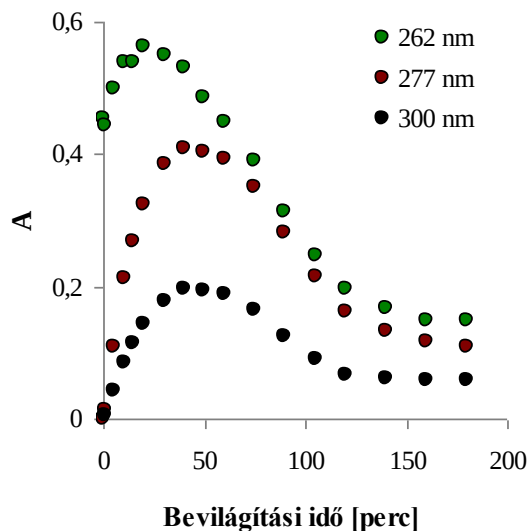
A 8-as fokozat eredményein keresztül ismertetem munkám, ezen részét. A 18. és a 19. ábrákon a fényelnyelési színeképeket, illetve meghatározott hullámhosszakon – a 262 nm a kiindulási vegyületre, míg a 277 nm és a 300 nm a köztitermékekre jellemző – a fényelnyelés változását szemléltetem. Ózonnal kevert rendszerekben a fényelnyelés gyorsan nő – a bevilágítás 20-30 percéig –, majd azt követően csökken. Az aromás gyűrűre jellemző finom sávszerkezet fokozatosan felbomlik.

Jól látható, hogy a kísérlet 180 perce alatt a mineralizáció nem teljes, a reakcióelegy még tartalmaz az adott hullámhosszakon elnyelő vegyületeket.



18. ábra: A felületaktív anyag fényelnyelési színeképeinek változása a heterogén fotokatalízis és O_3 együttes alkalmazása során 8-as ózonzokozaton

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



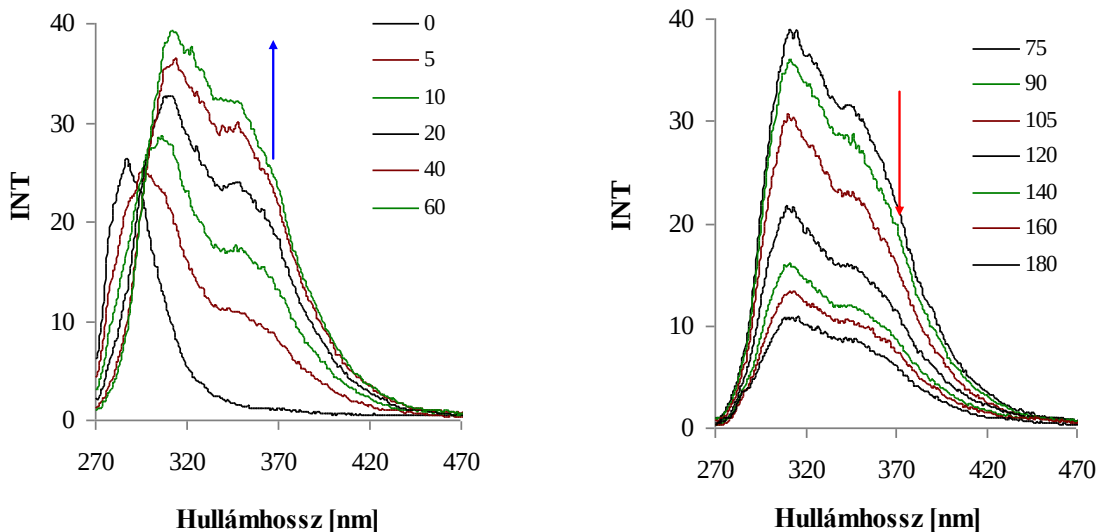
19. ábra: 8-as ózonzokozaton a fényelnyelés változása a heterogén fotokatalízis és O_3 együttes alkalmazása során

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

A vizsgált minták emissziós színekében vörös eltolódás figyelhető meg. 60-75 percig nő ez emisszió intenzitásának értéke, majd csökken (20. és 21. ábra). Jól megfigyelhető:

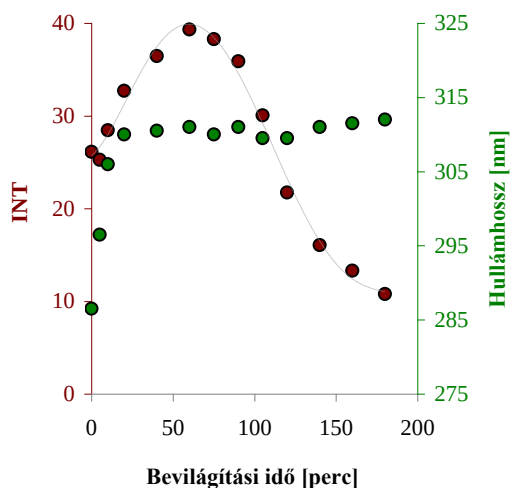
(i) *a jelentős mértékű sáv eltolódás:* 20 perc alatt 286 nm-ről -310 nm-re, utána már csak néhány nm-nyi a vörös eltolódás (21. ábra).

(ii) új emissziós sáv kialakulása: kb. 350 nm-es maximummal.

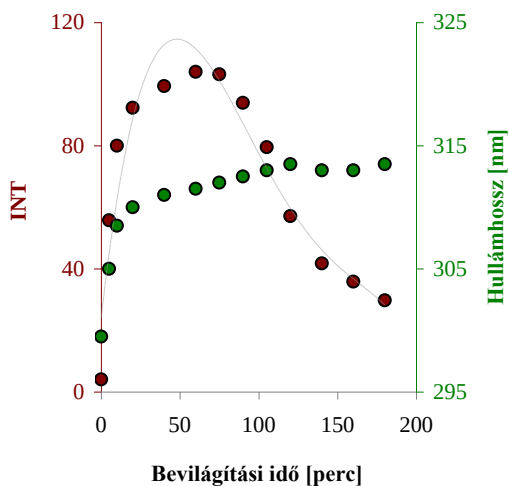


20. ábra: 8-as ózonzokozaton a felületaktív anyag emissziós színekének változása

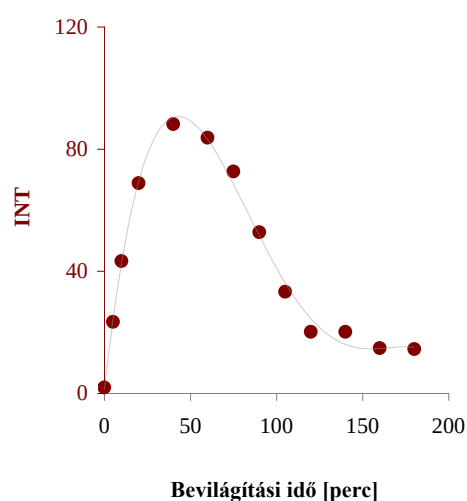
$c(\text{benzolszulfonsav})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\lambda_{\text{gerj}} = 262 \text{ nm}$, $\ell = 1 \text{ cm}$



21. ábra: Az emisszió intenzitásának és sávmaximumának változása 8-as ózonfokozaton $c(\text{benzolszulfonsav})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\lambda_{\text{gerj}} = 262 \text{ nm}$, $\ell = 1 \text{ cm}$,



A: $\lambda_{\text{gerj.}} = 277 \text{ nm}$
hidroxi-származékokra jellemző



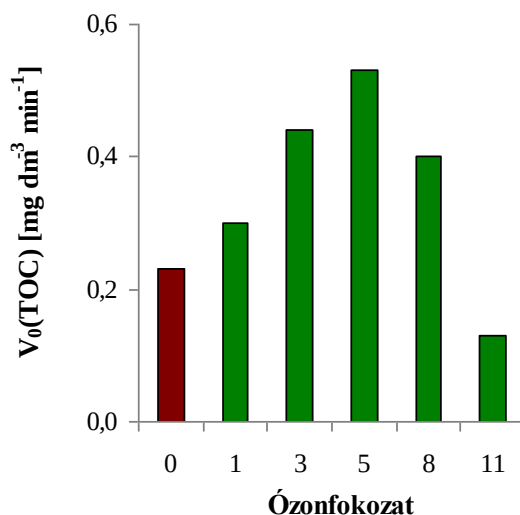
B: $\lambda_{\text{gerj.}} = 302 \text{ nm}$
dihidroxi-származékokra jellemző

22. ábra: Az emisszió intenzitásának és sávmaximumának változása 8-as ózonfokozaton $c(\text{benzolszulfonsav})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell = 1 \text{ cm}$,

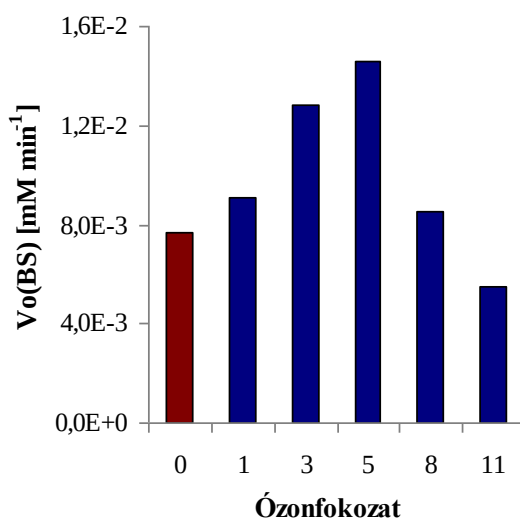
Ha a tapasztalt tendenciákat összehasonlítjuk a rendelkezésünkre álló standard hidroxi- és dihidroxi-benzolszulfonsavak spektrális adataival (2. táblázat), jól látható, hogy a színekpi változások egyértelműen tanúsítják: a degradáció folyamán hidroxi- és dihidroxi-közttermékek keletkeznek. A 22. ábrán a hidroxi- illetve a dihidroxiszármazékokra jellemző hullámhosszakon történő gerjesztéskor kapott eredményeket mutatom be.

5.2.1.2. Bomlási sebességek összehasonlítása

A különböző ózonfokokatoknál elvégzett kísérletek mindegyikénél meghatároztam a reakcióelegy TOC-tartalmának és a felületaktív anyag koncentrációjának időbeni változását. Egyszerű polinom illesztéssel meghatároztam a kezdeti bomlási sebességeket, melyeket a 23. és a 24. ábrákon tüntettem fel az ózon-koncentráció (fokozat) függvényében.



23. ábra: A szerves széntartalom kezdeti bomlási sebessége különböző ózonfokokatokon



24. ábra: A benzolszulfonsav kezdeti bomlási sebessége különböző ózonfokokatokon

$c(\text{benzolszulfonsav})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $l = 1 \text{ cm}$

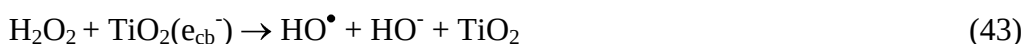
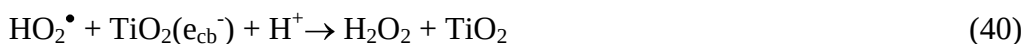
Az ózon-koncentráció növekedtével nő mind a TOC-tartalom, mind pedig a benzolszulfonsav (BS) kezdeti bomlási sebessége. Érdekes megfigyelni, hogy nagyobb ózon-koncentrációnál (8 és 11) csökkenés tapasztalható a degradáció hatékonyságában. Képeztem a két kezdeti sebesség hányadosát, az értékeket a 4. táblázatban tüntettem fel.

Ózonfokozat	Kezdeti bomlási sebesség		$V_0(\text{TOC})/V_0(\text{BS})$
	$V_0(\text{TOC})$ (mg dm ⁻³ min ⁻¹)	$V_0(\text{BS})$ (mM min ⁻¹)	
0	0,23	0,0077	29,8
1	0,3	0,0091	32,9
3	0,44	0,0128	34,3
5	0,53	0,0146	36,4
8	0,43	0,0085	50,5
11	0,13	0,0055	23,6

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

Az eredmények valószínűsítik, hogy a két eljárás együttes alkalmazásakor az oxidáló gyökök elsősorban a köztitermékek bomlását gyorsítják meg. Különösen igaz ez a 8-as ózonfokozatra, amikor is a két sebesség hányadosa nagyobb, mint 50. Tovább növelve az ózon mennyiségét mindkét bomlási sebesség, s az arányuk is jelentősen csökken.

Valószínűsíthető, hogy a sok ózonmolekula verseng az oxigénnel a vezetési sávban lévő elektronokért, csökkentve ezáltal a katódikus úton képződött HO• mennyiségét.

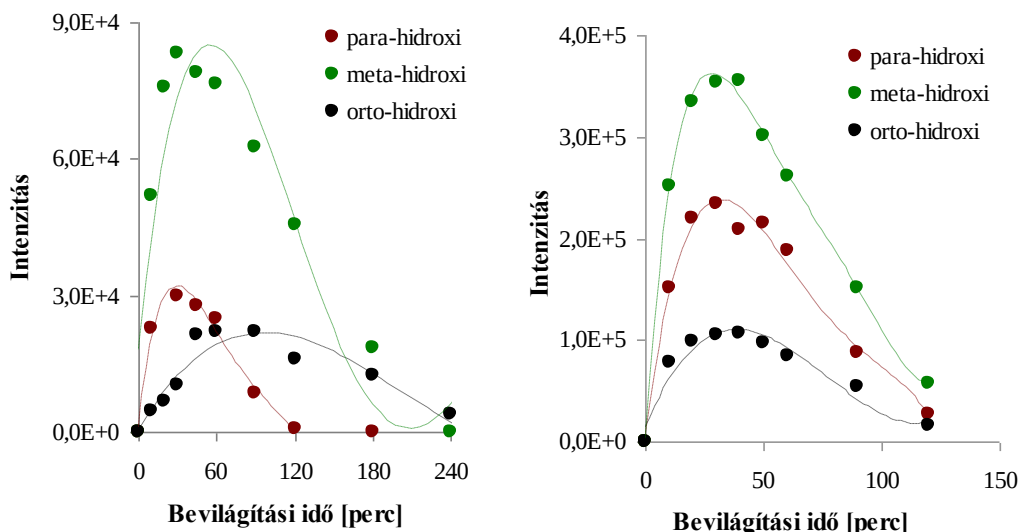


5.2.1.3. Hidroxileződött köztitermékek mennyiségének változása

A spektrális változások különböző hidroxileződött köztitermékek keletkezését valószínűsítették, az intermedierek azonosítása HPLC-MS vizsgálatokkal történt [32,34]. Standard vegyülettel végzett ellenőrző mérésekkel igazolták, hogy a fotokatalíziskor képződő 3 izomer hidroxil-vegyület közül az 1,9-es retenciós idejű a 4-hidroxil-benzolszulfonsav. C18-as oszlopon különböző izomerek retenciós ideje *para*<*meta*<*orto* sorrendben változik [36], ennek megfelelően a 2,2-es retenciós idejű a *meta*-hidroxil-benzolszulfonsav, míg a 3,2-es retenciós idejű az *orto*-hidroxil-benzolszulfonsav. Tanaka és munkatársai csak *para*-hidroxil-benzolszulfonsav képződéséről számoltak be munkájukban [10].

Különböző kísérleti körülmények között a köztitermékek mennyiségének változását (a tömegspektrumokból leolvasható, a koncentrációval arányos intenzitás értékeket) 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.



A: levegő+ TiO₂+ UV

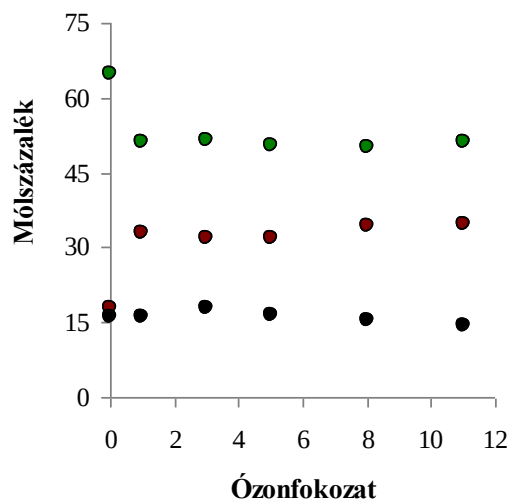
B: O₃+TiO₂+UV

25. ábra: A benzolszulfonsav hidroxileződött köztitermékeinek intenzitás változása.

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

Az intenzitásértékek alapján meghatároztam az izomer hidroxivegyületek mólszázalékos eloszlását a különböző kísérleti körülmények között, az eredményeket a 26. ábrán és az 5. táblázatban foglaltam össze. A heterogén fotokatalitikus kísérletekben a meta-hidroxi-benzolszulfonsav mólszázaléka 66, a para-hidroxi-benzolszulfonsavé 18. A kombinált eljárás során a meta-hidroxi-benzolszulfonsav mólszázaléka 51, a para-hidroxi-benzolszulfonsavé 32-35. Az orto-hidroxi-benzolszulfonsav mólszázaléka mindkét esetben közel azonos.

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



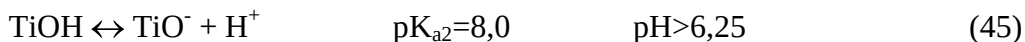
26. ábra: A benzolszulfonsav hidroxilezett köztitermékeinek %-os aránya
 $c(\text{benzolszulfonsav})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell = 1 \text{ cm}$

Ózonfokozat	Orto-hidroxi (%) ●	Meta-hidroxi (%) ●	Para-hidroxi (%) ●
0	16	66	18
1	16	51	33
3	17	51	32
5	17	51	32
8	15	50	35
11	14	51	35

5. táblázat: A benzolszulfonsav hidroxilezett köztitermékeinek %-os megoszlása
 $c(\text{benzolszulfonsav})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell = 1 \text{ cm}$

5.2.2. A reakcióelegy pH-jának hatása

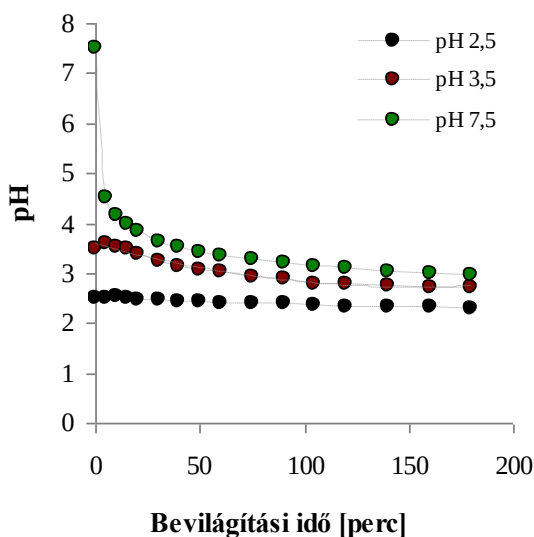
A TiO_2 felülete amfoter karakterű titanol (TiOH) csoportokat tartalmaz, melyek sav-bázis egyensúlya a (28) és a (29) egyenletekkel írható fel. A Degussa P25 TiO_2 izoelektromos pontja 6,25, ha a közeg pH-ja ennél nagyobb, akkor negatívan, ha kisebb, akkor pozitívan töltött a felület [37]:



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 [37].

Feltételeztem, hogy a fotokémiai bomlást erősen befolyásolja az oldat pH-ja, ezért kísérleti munkám jelen szakaszában különböző pH-jú reakcióelegyekben vizsgálok a modellvegyület degradációját – ózonfokozat:5. A megfelelő pH érték beállítása kénsav oldat illetve nátrium-hidroxid oldat adagolásával történik. Az eddigi eredményeimet a 27. és a 28. ábrán foglaltam össze.

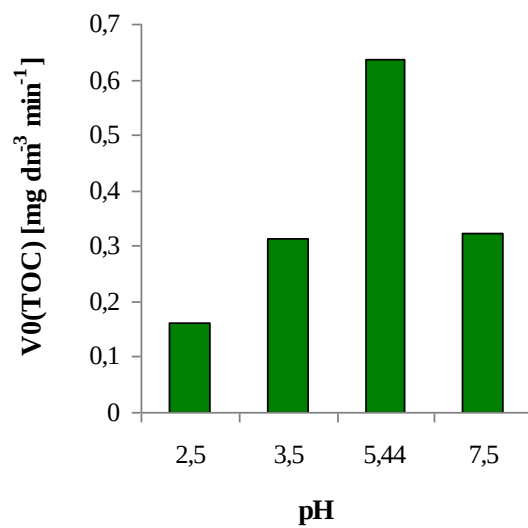
A 27. ábrán a reakcióelegy pH-változását szemléltetem. A degradáció folyamán keletkező erős sav a gyengén lúgos kémhatású oldat ($\text{pH}=7,5$) pH-ját kb. 4,5-del csökkenti, az erősen savas oldat ($\text{pH}=2,5$) pH-ját nem befolyásolja. A 3,5-es pH-jú oldatban $\Delta\text{pH}=0,8$.



27. ábra: A reakcióelegy pH-jának változása a bevilágítási idő függvényében

$c(\text{benzolszulfonsav})_0=10^{-3} \text{ M}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $l=1 \text{ cm}$

A reakcióelegy szerves széntartalmának időbeni változásából meghatároztam a TOC kezdeti bomlási sebességét, melyet a 28. ábrán mutatok be. Az eddig elvégzett kísérletek eredményei azt mutatják, hogy erősen savas oldatban kicsi a bomlási sebesség, növelve az oldat pH-ját nő a degradáció sebessége, az optimális pH 5-ös körüli érték. Efelett ismételen csökken a reakció sebesség. A részletes magyarázat megadásához további kísérletek szükségesek lúgos tartományban.



28. ábra: A TOC kezdeti bomlási sebessége különböző kiindulási pH-k esetén
 $c(\text{benzolszulfonsav})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, levegő áram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\ell = 1 \text{ cm}$

6. 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 különböző 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 [32,34]. 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 [38]:

- Az O_3 molekulához történő közvetlen elektron átmenet a TiO_2 -ről:



- Elektron átmenet TiO_2 és az O_2 molekula között:



- 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 $OH^{\bullet}$ gyökök mennyisége az oldatban



- A gerjesztett TiO_2 részecskén a fotogenerált lyukak és az adszorbeált H_2O molekulák közötti reakcióban $\bullet OH$ gyökök képződnek.

Eddigi vizsgálataim alapján a kombinált eljárás optimális paraméterei: ózonfokozat 5, pH=5,4

További célom az oldatfázisban az ózon koncentráció pontos meghatározása, illetve a műveleti paraméterek további optimalizálása.

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 órai előadásának jegyzete*, Pannon Egyetem (2010)
- [3] Brouwer E.R., Slobodnik J., Lingerman 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] Szabó-Bárdos E., Zsilák Z., Horváth O.: *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, 135 (2008) 21
- [15] Chan A.H.C., Chan C.K., Barford J.P., Porter J.F.: *Wat. Res.*, 37 (2003) 1125
- [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] Szabó-Bárdos E., Zsilák Z., Lendvay Gy., Horváth O., Markovics O., Hoffer A., Törő N.: *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 14500
- [32] Szabó-Bárdos E., Markovics O., Horváth O., Törő N., Kiss Gy.: *Wat. Res.* 45 (2011) 1617
- [33] Hatchard C.G., Parker C.A.; *Roy. Soc. London Proc.* 235 (1956) 518
- [34] Markovics Otília: *Környezetszennyező anyagok heterogén fotokatalitikus lebontása* (diplomadolgozat) (2010)
- [35] Oyama T., Yanagisawa I., Takeuchi,M., Koike T., Serpone N., Hidaka H.: *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (2009) 242
- [36] Chou K.C.; Kim, J.; Bandelli, G.;Somorjai, G.A.: *J. Electr. Anal. Chem.*, 253 (2003) 554
- [37] Hoffmann M.R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., *Chem. Rev.* 95 (1995) 69
- [38] Agustina T. E., Ang H. M., Vareek V. K.: *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 6 (2005) 264