



BENZOLSZULFONSAV MINERALIZÁCIÓJA NAGYHATÉKONYSÁGÚ OXIDÁCIÓS ELJÁRÁSOK KOMBINÁLÁSÁVAL

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

Témavezető: Szabóné dr. Bárdos Erzsébet, egyetemi adjunktus

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar
Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék
Veszprém, 2012.

Tartalmi összefoglaló

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közé tartozó heterogén fotokatalízissel a szerves anyagok széles köre lebontható ártalmatlan vagy kevésbé környezetterhelő egyszerű szervesetlen anyagokra. Ahhoz, hogy a módszer a gyakorlati életben felmerülő problémák megoldására is alkalmas legyen, növelni kell a hatásfokát. Egyik lehetséges megoldás, hogy más eljárásokkal, pl. az ózonizálással kombinálva alkalmazzuk.

Részletesen tanulmányoztam egy anionos felületaktív anyag, a benzolszulfonsav mineralizációját különböző körülmények között. Kísérleteimet 2,5 dm³ hasznos térfogatú fotokémiai reaktorban hajtottam végre. Sugárforrásként 40 W-os fénycsővet, fotokatalizátorként Degussa P25 titán-dioxidot alkalmaztam. A fotokémiai bontás során bekövetkező változásokat a reakcióelegy pH-jának, szerves széntartalmának mérésével, valamint fényelnyelési és emissziós színeképének felvételével követtem nyomon. A fotokémiai és termikus reakciók során keletkező különböző köztitermékek koncentrációját HPLC analízissel határoztuk meg.

Megállapítottam, hogy a heterogén fotokatalízis és az ózonizálás együttes alkalmazásakor szinergikus hatás lép fel, azaz kombinációjuk bontási hatékonysága jelentősen meghaladja egyedi hatékonyságaik összegét. Szimultán alkalmazásuk előnyös megoldásokat kínál a szennyvíztisztításban.

A benzolszulfonsav szulfocsoportjából aerob körülmények között oxidálódva szulfátion képződik, koncentráció változását ionkromatográfiás analízissel követtük nyomon. Az eredmények valószínűsítik, hogy a felületaktív anyag degradációjakor az első lépés a $\cdot\text{OH}$ támadása, a deszulfonálódás ezután következik.

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. Ezt figyelembe véve részletesen tanulmányoztam a modellvegyület fotodegradációját különböző pH-jú reakcióelegyekben levegő/TiO₂/UV és O₃/TiO₂/UV eljárások során. Megállapítottam, hogy a két módszer optimális pH-ja közel azonos.

Kulcsszavak: nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, benzolszulfonsav, fotokatalízis, ózon, pH

Abstract

Heterogeneous photocatalysis is one of the Advanced Oxidation Processes. It can be successfully applied for degradation of various organic pollutants into harmless or less harmful compounds. The efficiency of this technology is not too high, but it can be significantly enhanced by combination with other oxidative procedures such as ozonation.

In this work benzenesulfonic acid was chosen as a model compound and I had studied its mineralization in detail under different circumstances. For my experiments I have used a 2,5 dm³ volume, air-bubbled photoreactor, in which the light source was a 40 W UV tube. As a catalyst Degussa P25 colloidal titanium dioxide was applied. The mechanism of decomposition was elucidated by application of various analytical techniques, e.g. ion- and liquid chromatography, absorption and emission spectroscopy as well as TOC and pH measurements.

I have diagnosticated that the joint application of these two methods is resulted in a synergistic effect, offering an advantageous technique for purification of wastewaters.

During the mineralization under aerobic circumstances the sulfonate groups of benzenesulfonate are oxidized as indicated by the pH decrease and the sulfate-ions formed.

The pH of the effluent greatly affects the surface charge of the semiconductor particles and the concentration of the active radicals in the suspension. Therefore pH is a major factor determining the efficiency of the combined method. Based on these facts, in my work I examined the rate of the degradation at different pH values with air/TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV methods. According my research result, the optimal pH value is approximately the same for both of these methods.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, benzenesulfonate, photocatalysis, ozone, pH



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

F. Vester

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. A felületaktív anyagok – tenzidek.....	2
2.1.1. Felületaktív anyagok kémiai lebontása.....	4
2.2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások.....	6
2.2.1. Heterogén fotokatalízis	6
2.2.1.1. Gerjesztett félvezetőn lejátszódó folyamatok.....	7
2.2.1.2. Fotokémiai rendszerekben használt félvezetők	8
2.2.2. Az ózon és az ózonos gyökgenerálási módszerek	9
2.2.2.1. Az ózonbomlás iniciálása.....	11
2.2.2.1.1. Iniciálás vas katalizátorokkal.....	11
2.2.2.1.2. Iniciálás ibolyántúli sugárzással	11
2.2.2.1.3. Az ózonizáció és a heterogén fotokatalízis együttes alkalmazása	12
3. A munka előzménye	14
4. Célkitűzés	17
5. Kísérleti rész.....	18
5.1. Felhasznált anyagok	18
5.2. A fotoreaktor	18
5.3. A reaktor aktinometrálása	20
5.4. Ózon-koncentráció meghatározása	20
5.5. A minták kezelése	21
5.5.1. A szerves széntartalom mérése	22
6. Kísérleti eredmények és értékelésük	24
6.1. Degradáció különböző kísérleti körülmények között.....	24
6.2. Degradáció kombinált eljárással	26
6.3. Ózon koncentrációjának hatása.....	32
6.3.1. A Hidroxileződött köztitermékek mennyiségének változása.....	34
6.4. A reakcióelegy pH-jának hatása.....	36
6.4.1. Különböző degradációs eljárások összehasonlítása	36
6.4.2. A pH hatása a modellvegyület degradációjára.....	39
7. Összefoglalás	43
8. Kitekintés.....	44
Irodalomjegyzék.....	46
Köszönetnyilvánítás	49

1. Bevezetés

Környezetünk minőségének megóvása nagyon sokrétű és összetett feladat, amelyben – egyéb mellett – a nemkívánatos anyagok kibocsátásának minimalizálása meghatározó jelentőségű. Fontos, hogy a környezetbe visszajutó anyagokból minél nagyobb mértékben távolítsuk el a szennyező anyagokat. Az esetek jelentős hányadában kielégítő hatékonyságúak a nagyon gazdaságos biológiai módszerek. 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 és az aromás vegyületek lebontása, valamint a nagy mennyiségű felületaktív vegyületet tartalmazó szennyvizek kezelése. Mindezek szükségessé teszik hatékonyabb tisztítási technológiák kifejlesztését. Az utóbbi évtizedekben kidolgozott, úgynevezett nagyhatékonyságú oxidációs eljárások¹ közös vonása, hogy fotolízissel vagy kémiai úton nagy reakciókészségű gyököket állítanak elő. A képződött reaktív gyökök és a vízben oldott szerves vagy szervetlen molekulák reakciója elvezethet a szennyezők teljes lebomlásához [1]. A heterogén fotokatalízis előnye, hogy napenergiával is működhet a rendszer, melynek következtében nemcsak a költségek, hanem a környezetet terhelő kibocsátások is csökkenthetők: a foton egyfelől tiszta reagens, másfelől tiszta energia. A reakció során alkalmazott környezetbarát katalizátor az eljárás végén visszanyerhető, újra felhasználható. A félvezető katalizátornak kémiaileg és biológiailag inertnek, fotokatalitikusan aktívnak, könnyen gyárthatónak – és nem utolsósorban – olcsónak kell lennie. A félvezetők közül leginkább a TiO_2 az, amely megfelel a fenti követelményeknek, ezért széleskörűen alkalmazzák. Az ózon önmagában is erőlyes oxidálószer, hatása azonban fokozható ultraibolya fény besugárzásával, ami elősegíti a gyökképződést. Ivóvizek és erősen szennyezett vizek tisztítására egyaránt alkalmazzák ezt a módszert.

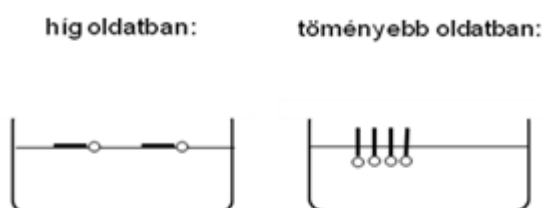
Munkám során a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közé tartozó heterogén fotokatalízis és az ózonos eljárás kombinációjának alkalmazhatóságát tanulmányoztam. Modellvegyületként a benzolszulfonsavat választottam, degradációját különböző kísérleti körülmények között vizsgáltam. A szubsztrátum bomlásakor bekövetkező változásokat a reakcióelegy pH-jának, szerves széntartalmának mérésével, valamint a spektrális változások rögzítésével követtem nyomon.

¹ AOPs - Advanced Oxidation Processes

2. Irodalmi áttekintés

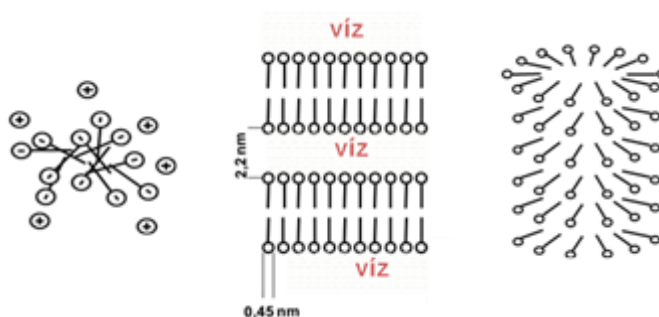
2.1. A felületaktív anyagok – tenzidek

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



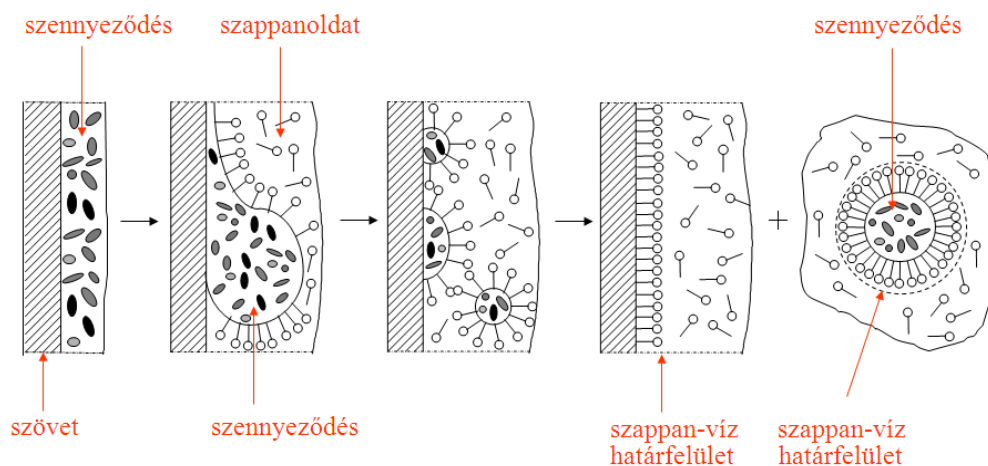
1. ábra: Tenzidek elhelyezkedése híg és tömény oldatok felszínén [2].

A detergens hatású szerves vegyületek molekulája egy kisebb poláros, hidrofil részből és egy apoláros, lipofil részből áll. A poláros vízkedvelő résznek köszönhetően a vegyület még a hidrofób rész ellenére is vízoldhatóvá válik. 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: gömbszerű, réteges és hengeres [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 detergensek két nagy csoportját különböztetjük meg aszerint, hogy a poláros csoport ionosan disszociál-e vagy sem [2].

Ionos detergensek:

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. Felhasználási területükből az öblítőszerke emelhetők ki, fő feladatuk az antisztatizálás, a fertőtlenítés és a textilek kellemes tapintásúvá tétele.

Amfoter tenzidek: több funkciós csoporttal rendelkeznek, a közeg pH-jától függően anionos vagy kationos jellegű lesz a molekulájuk. Előnyük, hogy változó kémhatású mosóoldatokban is használhatók. Azonban drágák és emiatt elsősorban ipari mosáshoz alkalmazzák ezeket a vegyületeket, melyek az alkil-amino-etil-glikolok csoportjába tartoznak.

Nem ionos detergensek: 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].

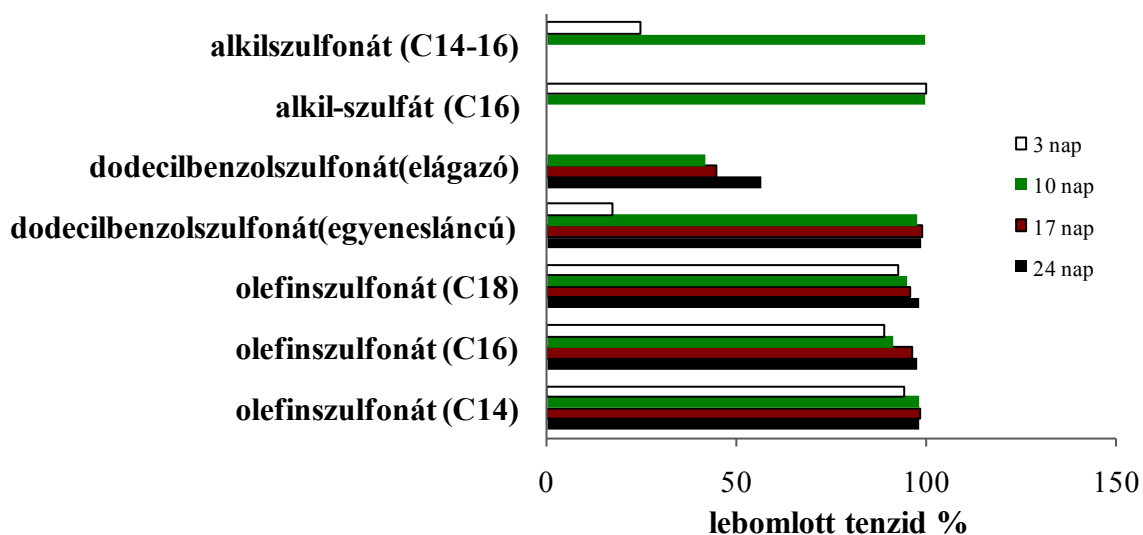
A tenzidek felhasználása igen sokrétű:

- gyógyszeripar: fertőtlenítő hatás, szintézisnél emulziók készítése

- élelmiszeripar: emészthető tenzidek, monozsírsav-gliceridek (margarin, fagylalt, sütőipar)
- konzervipar: berendezések, üvegek, gyümölcsök, zöldségek mosása
- gépipar: fémek felületének olajtalanítása
- kőolajipar: fűrólyukak öblítése, másodlagos kitermelés
- bányászat: porok nedvesítése (robbanás ellen), ásványok flotálása
- építőipar: habarcs és beton előállítás, bitumenemulziók
- 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 természetes élővizeinkbe, előfordulásukat a folyókban és a tengerekben már régóta figyelemmel kísérik [3, 4].



4. ábra: Detergensok biológiai bomlékonysága [2].

A legtöbb anionos és nem ionos tenzid kevésbé veszélyes, azonban az alifás egyenes láncú kationos tenzidek kifejezetten káros, toxikus anyagok. 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 felhalmozódhatnak az algákban és 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]. *Ravera és munkatársai* az 1,5-naftalin-diszulfonát anódikus oxidációját tanulmányozták [8]. Pt anódon „in situ” generáltak aktív oxidáló részecskéket: Ag^{2+} és $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ionokat. Vizsgálták a lejátszódó folyamatok kinetikáját, köztitermékként a kiindulási vegyület hidroxileződött származékait azonosították. *Stöffler és Luft* különböző aromás szulfonsavakat oxidáltak hidrogén-peroxiddal [9]. Azonosították a keletkező intermediereket, s javaslatot tettek a lejátszódó reakciók sorrendjére: oldalláncok oxidálódása, az aromás gyűrű szabad szénatomjainak hidroxileződése, a szulfocsoport leszakadása, az aromás gyűrű felnyílása. A felületaktív anyagok hatékony lebontásának megvalósítására irányuló kutatások között nagy jelentőségűek a különböző fotokémiai eljárások vizsgálata. *Sangachar és munkatársai* a nátrium-benzolszulfonát és szubsztituált származékai fotokatalitikus degradációját vizsgálták TiO_2 -tartalmú szuszpenziókban [10]. A bomlás sebessége a szubsztituensektől a következőképpen függött: $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{OH} > \text{Cl} > \text{NO}_2$. *Hidaka és munkatársai* különböző butil-1-naftalin-szulfonátok és az 1-naftalin-szulfonát fotokatalitikus degradációját tanulmányozták [11]. 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. *Oyama és munkatársai* a biológiailag nehezen bontható kationos felületaktív anyagok (butil-naftalin-szulfonát, és a benzol-dodecil-dimetilammónium-bromid) fotodegradációjának vizsgálatakor a különböző módszereket együttesen alkalmazták: $\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ [12]. Sugárforrásként nagy nyomású higanygőzlámpát használtak. A leghatékonyabbnak az $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ eljárás bizonyult. *Blazkova és munkatársai* valószínűsítették, hogy az antracén-1-szulfonát heterogén fotokatalitikus oxidációjakor a fotogenerált hidroxilgyökök támadása az első lépés [13]. *Chan és munkatársai* fotokatalitikus kaszkád reaktorban napfény és TiO_2 felhasználásával tanulmányozták a benzoésav eltávolíthatóságát szennyvizekből különböző

kísérleti és időjárási körülmények között [14]. *Orto*-, *meta*- és *para*-hidroxi-benzoésav képződését detektálták, legnagyobb mennyiségben *meta*-hidroxi-benzoésav keletkezett. Szabó-Bárdos és munkatársai lauril-benzolszulfonát fotokatalitikus mineralizációját vizsgálták laboratóriumban 3 dm³-es, majd kisüzemi körülmények között 120 dm³-es térfogatú reaktorban [15]. Eredményeik szerint a hatékony degradációhoz 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 szennyezőanyag-, H₂O₂-, katalizátor-koncentráció, hőmérséklet).

2.2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

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

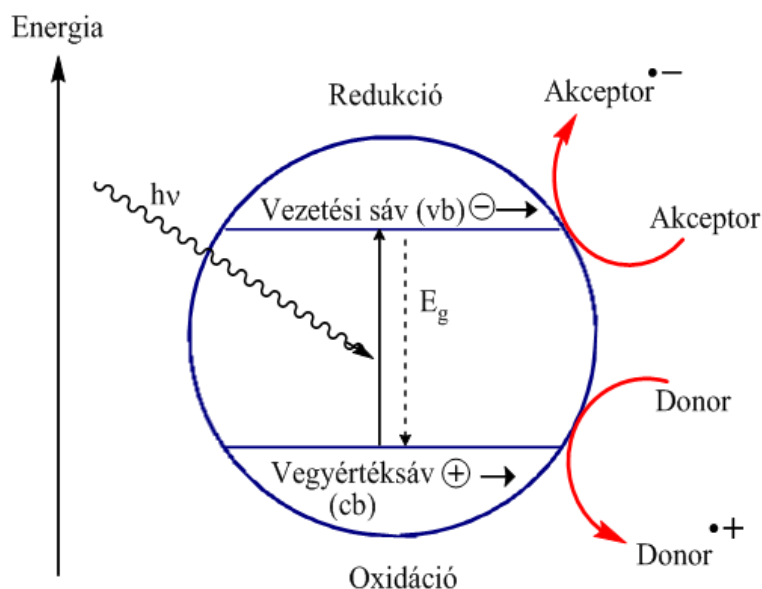
A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közül az ózon bomlását alkalmazó módszerek a legelterjedtebbek [17]. A hatékonyság UV-sugárzással, valamint hidrogén-peroxid hozzáadásával növelhető. Az ózonalapú gyökgeneráláshoz hasonló eljárás a hidrogén-peroxidból történő gyökképzés [16], mely során UV-sugárzással 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 létrejövő 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*, akik vizet bontottak fényenergia felhasználásával [20]. A cikk 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, hanem a szerves szennyezők lebontását célzó kísérleti eredmények környezetvédelmi felhasználása is [21]. 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 bekövetkezhethet. 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 elektronakceptor molekula, azaz a töltésátviteli folyamatok hatékonyan versenyeznek a rekombinációval [25].



5. ábra: A katalizátor gerjesztését követő reakciók sematikus ábrája [26].

2.2.1.1. Gerjesztett félvezetőkön lejátszódó folyamatok

A heterogén fotokatalitikus reakciók fő lépései, jellemzői [26]:

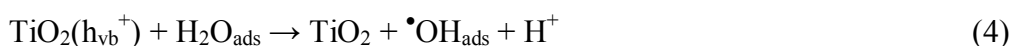
- Elektron-lyuk párok keletkezése megfelelő hullámhosszúságú foton elnyelésekor:



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



- Elektron donor molekula lehet a katalizátor felületén adszorbeálódott víz (H_2O):



- 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 szubsztrátum teljes mineralizációjához vezethet – elindíthatja a (4) és az (5) reakciókban képződő hidroxilgyökök, illetve a (6) reakcióban keletkező szuperoxid-gyökanion, amely további reakciókban gerjesztett oxigénatommá alakulhat:



A hidroxilgyökök 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,
- biológiai és kémiai inertség,

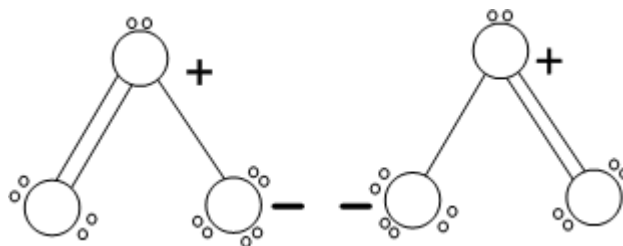
- fotostabilitás, azaz fotoanodikus korrózióra ne legyen hajlamos,
- viszonylag alacsony ár.

A különböző körülmények között végrehajtott kísérletek azt mutatják, hogy a TiO_2 az egyik legmegfelelőbb katalizátor. A természetben három módosulata fordul elő: a rutil, a brookit és az anatáz. Termodinamikailag a rutil a legstabilabb, a másik kettő hevítve rutillá alakul. A brookit előállítása költséges, ezért fotokémiai reakciókhoz csak a másik két módosulatot alkalmazzák. Az esetek többségében az anatáz fotoaktívabb a rutilnál. Az anatáz minimális gerjesztési energiája 3,23 eV ($\lambda=384$ nm), a rutilé 3,02 eV ($\lambda=411$ nm). A különbséget elsősorban a felületi hidroxilcsoportok eltérő számára, valamint az anatáz nagyobb oxigénadszorpció, illetve fényabszorpció készségére vezetik vissza [28]. Gyakran használnak keverék katalizátort, a fotoaktivitás jelentősen függ az anatáz/rutil aránytól. A különböző készítmények közül a Degussa P25 TiO_2 ($25\pm 5\%$ rutil, $75\pm 5\%$ anatáz) rendelkezik nagy fotokatalitikus aktivitással, jelenleg ez az elfogadott standard a környezetvédelmi technológiákban. A katalizátort 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 átfűvatják. Az így kapott termék 99,5%-os tisztaságú, nem porózus, részecskéinek alakja lekerekített élű kocka, fajlagos felülete $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, átlagos részecskeátmérője 21 nm. A részecskék azonban nem elkülönülve léteznek, hanem inkább aggregátumok formájában [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]. A határszerkezetek kettős kötése kevésbé reaktív, egyszeres kötése gyenge, könnyen felhasad különböző gyökök keletkezése közben. Bár az ózon önmagában is erős oxidálószer, a technológiai alkalmazások során a meghatározó kémiai kölcsönhatás mégis a szennyező anyag és az ózon bomlásakor keletkező gyökök között jön létre.



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

A bomlás mechanizmusát többen is tanulmányozták:

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



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

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



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

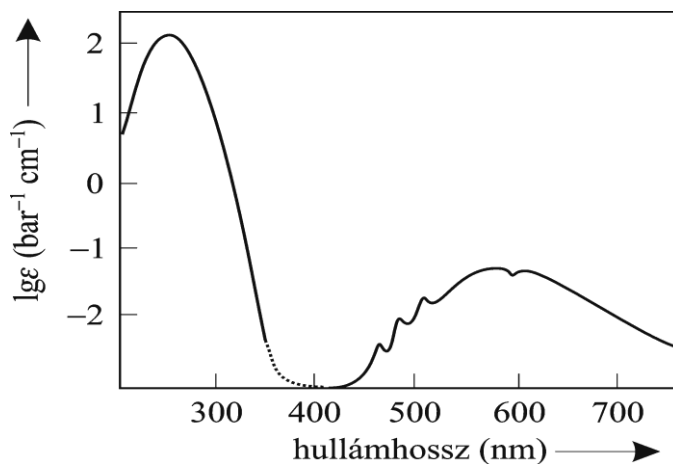
2.2.2.1. Az ózonbomlás iniciálása

2.2.2.1.1. Iniciálás vas katalizátorokkal

Jellemzően kétféle katalizátort alkalmaznak: vas(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 a reaktáns teljes lebomlása figyelhető meg erősen savas közegben ($\text{pH}=2,5$) [31]. *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 gyorsítva a reakciót. Valószínűsíthető, hogy a lejátszódó folyamatokra az *Eley-Rideal* mechanizmus érvényes, amely egy felületi reakciót foglal magába a nem adszorbeált ózon és az 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). Az elnyelt fény hullámhosszának megfelelően különböző energiájú oxigénatomra és oxigénmolekulára esik szét (1. táblázat)



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

O/O_2	$^3\Sigma_g^-$	$^1\Delta_g$	$^1\Sigma_g^+$	$^3\Sigma_u^+$	$^3\Sigma_u^-$
^3P	1180	611	463	230	173
^1D	411	310	266	168	136
^1S	237	200	180	129	109

1. táblázat: Az ózon szétesési küszöbenergiáinak megfelelő hullámhosszúságok nm-ben [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), s az UV sugárzás gyökkoncentráció növelő hatása a hidrogén-peroxid bomlásának köszönhető (21) [16]:



Összegezve a különböző elméleteket: az ózon bomlása $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, $\text{HO}_3\bullet$ gyökök, valamint $\text{O}_2\bullet$ és $\text{O}_3\bullet$ 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 kombináljuk. *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 [34]. Fényforrásként 6 darab 6W-os közepes nyomású higanygőzlámpát alkalmaztak. A degradációs folyamatok köztitermékeként hangyasavat és formaldehidet mutattak ki. Az ecetsav mineralizációjának sebessége hétszer, míg a propionsav bomlási sebessége tízszer akkora volt, mint az egyszerű fotokatalízis alkalmazása esetén mérhető sebesség. *Tong és munkatársai* a szulfoszalicilsav mineralizációját tanulmányozták [35]. Három módon vizsgálták a szennyező anyag degradációját. Egyszerű ózonizálással, az ózonizálás és heterogén fotokatalízis kombinációjával, valamint a két módszer egymás utáni alkalmazásával. A háromféle eljárás hatékonysága a következő képpen alakult: O_3/UV -

$O_2/TiO_2 > O_3/TiO_2/UV > O_3/UV$. *Addamo* kutatócsoportjának eredményei alapján az oxalátion bomlása az ózonos és a fotokatalitikus eljárás együttes alkalmazásakor a leggyorsabb [36].

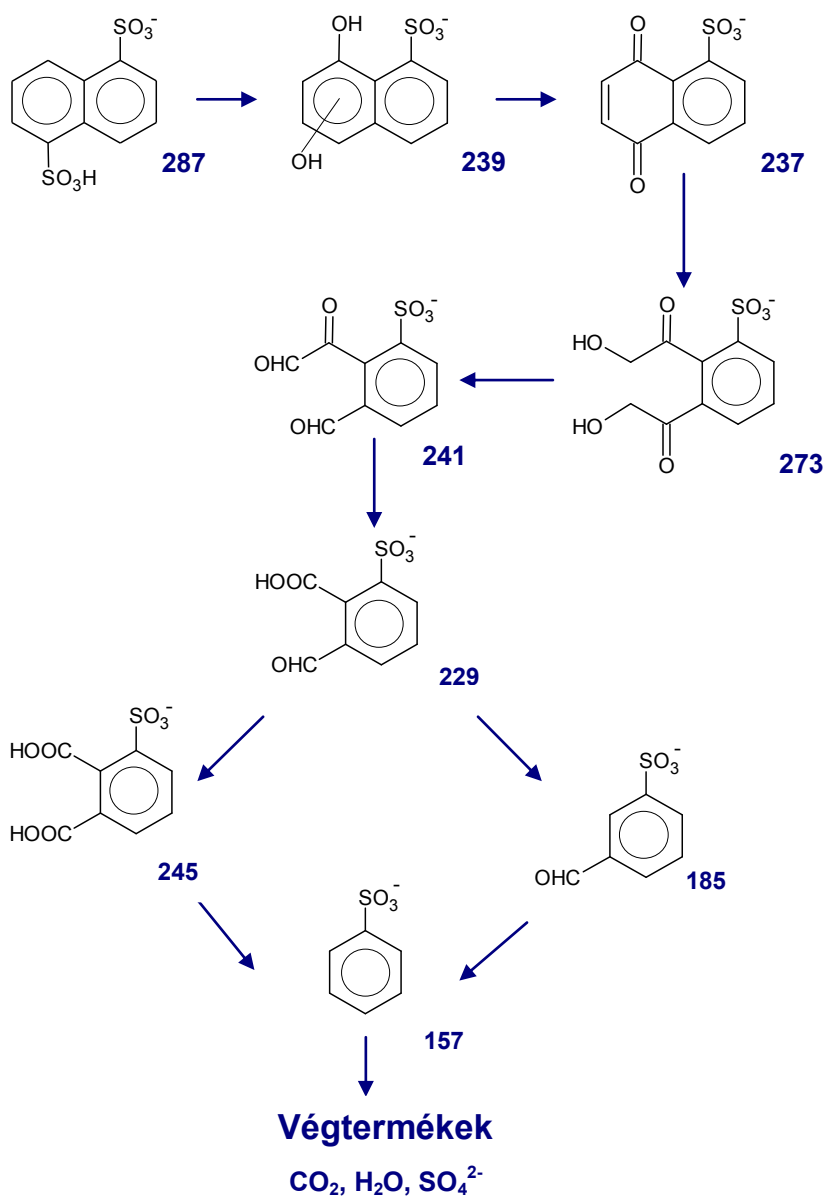
A kombinált eljárást igen vonzóvá teszi, hogy nagy mértékű mineralizációt érhetünk el az egyébként nehezen degradálható szerves szennyezők lebontásakor is.

3. A munka előzménye

Kutató munkámat a Pannon Egyetem Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszékén végeztem. A heterogén fotokatalízissel 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 bányász okozta a folyó felszínén időnként akár 10 cm-es vastagságot is meghaladó sárgás-barnás habzást. A Rába vízminősége és ökológiai állapota jelentősen romlott. Anionaktív detergenszerekre 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 köztermékek 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 gyűrűkén. A hidroxileződést a szulfocsoport leszakadása követi (szulfátion és hidrogénion képződik). Az oxigén-tartalmú aktív gyökök reagálhatnak a köztermékekkel, 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 köztermék a benzolszulfonsav [37]. A vegyület fotokatalitikus degradációját Markovics Otília diplomamunkájában részletesen vizsgálta [38]. Anaerob rendszerekben a szubsztrátum hidroxileződik, gyűrűfelnyílás nem történik, a reakcióelegy szerves széntartalma nem változik. Levegő atmoszférában a benzolszulfonsav teljesen mineralizálódik. Argonnal kevert rendszerekben az intermedierek (hidroxileződött köztermékek) felhalmozódnak, míg aerob körülmények között elbomlanak (9. ábra). Az áramoltatott gáz váltogatásával (argon, levegő) elvégzett kísérletek eredményei egyértelműen bizonyították, hogy a

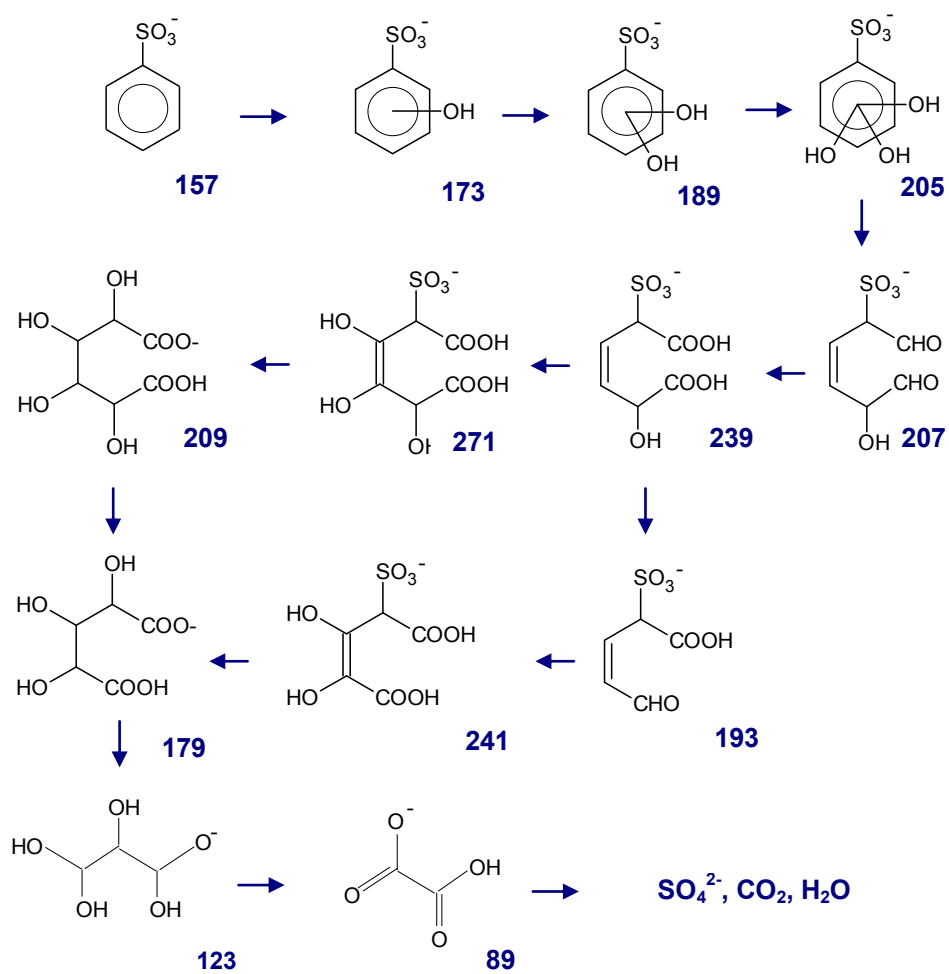
vegyület csak levegő jelenlétében mineralizálódik, anaerob körülmények között a reakció „befagy”.



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 ($\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$) reakciójában történik meg [38, 39].

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



9. ábra: Javasolt reakcióút a benzolszulfonsav fotokémiai lebomlására levegő jelenlétében [39].

4. Célkitűzés

Két 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 módszer 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 módszer optimális műveleti paramétereinek – ózon-koncentráció, reakcióelegy pH-ja – meghatározását.

5. Kísérleti rész

5.1. Felhasznált anyagok

A kísérletekhez a kereskedelembe beszerezhető vegyszereket használtam további tisztítás nélkül:

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

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

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

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

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

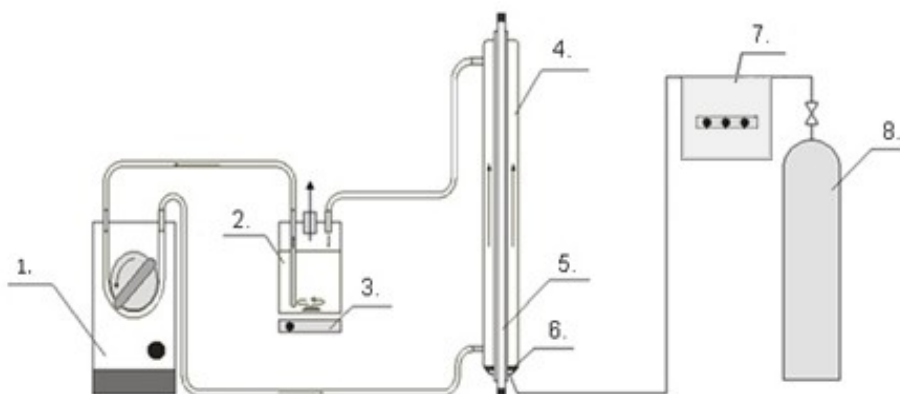
A fotokatalitikus kísérletekhez Degussa P25 TiO_2 ($25\pm 5\%$ rutil, $75\pm 5\%$ anatáz, fajlagos felület: $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) katalizátort alkalmaztam.

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

5.2. A fotoreaktor

A modellvegyület bevilágítását 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 recirkuláció sebessége $0,42\text{ dm}^3\text{ perc}^{-1}$ volt. A mintavételezés a pufferedényből történt. A reaktor alsó részében rögzített üvegszűrő betéten keresztül tápláltuk be a megfelelő gázt (levegő/ózon). Ózonos bontás esetén a $40\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$ sebességgel áramló levegőből LAB2B laboratóriumi ózongenerátorral állítottuk elő az ózont. A reaktor tengelyvonalaiban elhelyezett sugárforrás egy kifejezetten ilyen célra gyártott 40 W-os fénycső, amely kibocsátott energiájának, azaz fényteljesítményének döntő hányadát 300 nm felett adja le (11. ábra). A reaktornak nincs külön hűtőköpenye, így a fényforrás által leadott hő közvetlenül a reakcióelegy veszi át. Kb. 300 perc után állandósul a hőmérséklet, ez idő

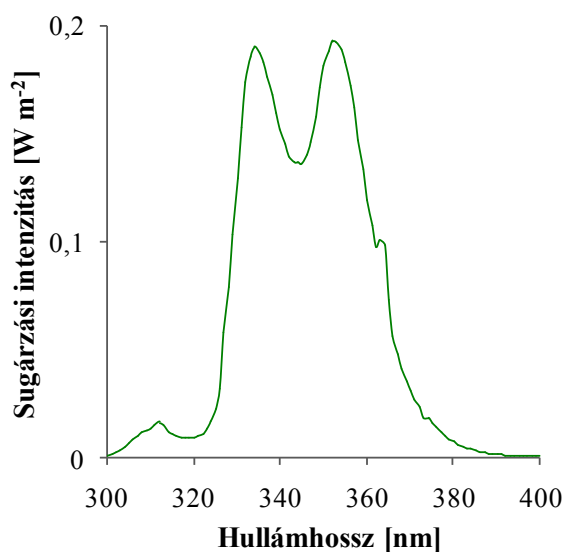
alatt mintegy 15 °C-os hőmérsékletnövekedés tapasztalható, a reaktor üzemi hőmérséklete 30-35°C. Az izoterm, illetve a nem-izoterm körülmények közötti mérések eredményei azt mutatják, hogy a hőmérséklet növelése lényegesen nem befolyásolja a fotooksidáció sebességét. Ennek oka, hogy a látszólagos sebességi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



10. ábra: A folyadék-recirkulációs 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.

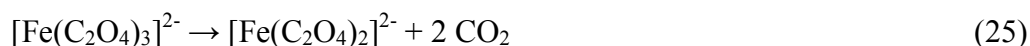
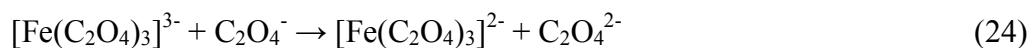
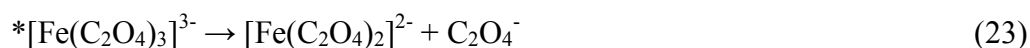


11. ábra: A fénycső sugárzási színeke 40W terhelés mellett.

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 és kémiai aktinométerek. Az utóbbiak olyan szervetlen vagy szerves vegyületet tartalmaznak, amelyek fény hatására ismert kvantumhasznosítási tényezővel alakulnak át, s az átalakulás mértéke gyorsan és egyszerűen mérhető [40]. Az egyik leggyakrabban használt kémiai aktinométer a trioxalátó-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 trioxalátó-ferrát(III) nyeli el a reaktorba belépő fotonokat. A képződő vas(II)ionok koncentrációját az 1,10-fenantrolinnal képzett vas(II)komplex fényelnyelése alapján határozzuk meg. A trisz-fenantrolin-ferrát(II) komplex vizes oldata vörös színű, ezt a színt eredményező elnyelési sáv maximuma 510 nm-nél figyelhető meg. A mért fényelnyelési értékeket a bevilágítási idő függvényében ábrázoltam, lineáris regresszióval egyenest illesztettem a mérési pontokra, az egyenes meredekségéből meghatároztam az egységnyi idő alatt elnyelt fotonok mennyiségét.

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

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 határoztam meg.



5.5. A minták kezelése

A 3 dm³ térfogatú, 10⁻³ mólos koncentrációjú vizsgálandó reakcióelegyet a megfelelő homogenizálás céljából a reaktorban a perisztaltikus pumpával 20-30 percig kevertetem 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 pufferoldatokkal kalibráltam.

A bevilágított reakcióelegy fényelnyelésének változását Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS típusú két fény utas spektrofotométerrel, míg emissziós színeképeinek változását Perkin Elmer LS 50B típusú spektrofluoriméterrel vettem fel. A 2. táblázatban tüntettem fel a modellvegyület, valamint a kereskedelmi forgalomban kapható 4-hidroxi-, illetve 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav abszorpciós és emissziós tulajdonságait jellemző paramétereket.

Vegyület	Abszorpció		Emisszió
	$\lambda_{\max}$ [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	$\lambda_{\max}$ [nm]
Benzolszulfonsav	262	439	287
4-hidroxi-benzolszulfonsav	277	1013	305
2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav	302	305	352

2. táblázat: A vegyületek spektrális adatai.

Munkám során vizsgáltam a különböző műveleti paraméterek hatását. Az ideális ózon-koncentráció meghatározását célzó méréssorozat mintáinak 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 és 97% Milli Q vizet tartalmazott, az áramlási sebesség 0,5 cm³ perc⁻¹ volt. Az elválasztáshoz használt 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

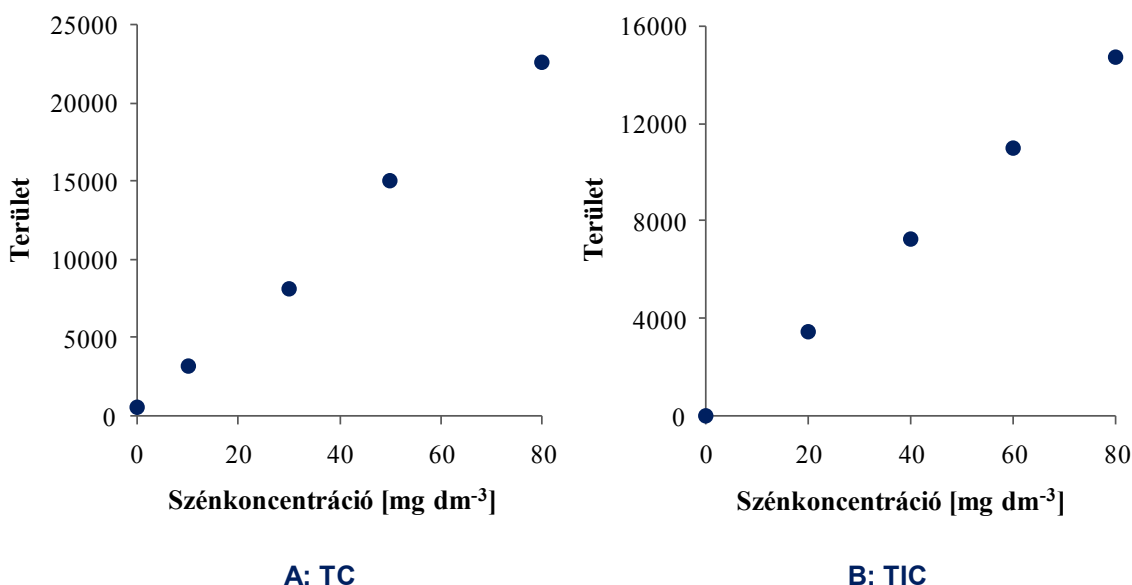
negatív elektrospray ionizációs módban működött, a porlasztókészülék gáz nyomása 40 psi, a száraz gáz hőmérséklete 305 °C, az áramlási sebesség 9 dm³ perc⁻¹ volt.

A pH hatásának vizsgálatakor mintáim HPLC analízisét az Analitikai Kémia Tanszék oktatója Dr. Horváth Krisztián végezte Agilent 1290 berendezéssel. A mozgófázis összetétele: 98% víz, 2% metanol, térfogatárama 0,5 cm³ perc⁻¹. A fordított fázisú elválasztások 1,8 µm-es szilikagél szemcsékkel töltött Zorbax Eclipse Plus C18-as folyadékkromatográfiás oszlopon történtek. Az oszlop 50 mm hosszú, belső átmérője 2,1 mm, hőmérséklete a vizsgálatok során 40 °C volt. A detektálás 210, 230 és 254,4 nm-en történt.

A képződő szulfácion koncentrációját Dionex DX 300 típusú gradiens kromatográfiás rendszerrel határozták meg az Analitikai Kémia Tanszék munkatársai. Az elválasztást IonPack AS4A-SC (250×4 mm) típusú, közepes hidrofobitású, anioncserélő oszlopon végezték. Az injektált minta térfogata 50 µl, a mozgófázis térfogatárama 1,2 cm³ perc⁻¹ volt. Az eluens oldat Na₂CO₃-ot és NaHCO₃-ot tartalmazott (pH=10,2).

5.5.1. A szerves széntartalom mérése

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



12. ábra: TC és TIC kalibrációs görbe.

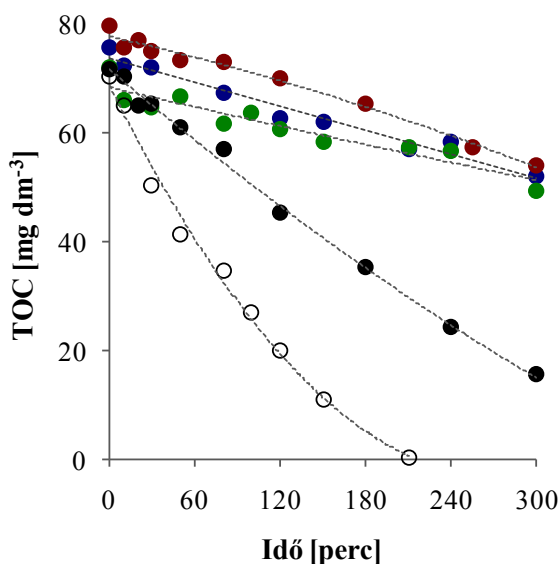
A TC mérésekor a vizsgálandó mintát magas hőmérsékletű kemencébe (1000 °C) helyezve a benne található széntartalmú vegyületek szén-dioxiddá égnek el. A képződő gázt egy ún. nem diszperzív infravörös (NDIR) detektor méri. Az TIC tartalom mérésekor a mintát közvetlenül a 10%-os foszforsav-oldatot tartalmazó gázmosóba adagoljuk, a felszabaduló CO₂ gáz mennyiségét szintén az NDIR detektor méri. A TOC mérések adatgyűjtése és feldolgozása Thermo Euroglass Software-rel történt. A kalibráló oldatokat a TC mérésekhez (12/A. ábra) kálium-hidrogén-ftalát törzsoldatból, míg a TIC mérésekhez (12/B. ábra) azonos koncentrációjú Na₂CO₃-ot és NaHCO₃-ot tartalmazó törzsoldatból készítettünk. Minden elemzés 100-100 µl minta 3 párhuzamos mérésével történt.

6. Kísérleti eredmények és értékelésük

6.1. Degradáció különböző kísérleti körülmények között

A benzolszulfonsav (BS) 10^{-3} M koncentrációjú oldatában vizsgáltam a kiindulási anyag bomlását. A reakcióelegy szerves széntartalmának 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 szerves széntartalma gyakorlatilag nulla. A reakcióelegy szerves széntartalmának (TOC) időbeli változása alapján (13. ábra) egyszerű polinom-illesztéssel határoztam meg a kezdeti csökkenési sebességet (3. táblázat).

A reakcióelegy szerves széntartalma 300 perces kezelés alatt kb. 31-32 %-kal csökken az O_3 , O_3/TiO_2 , illetve az O_3/UV eljárások alkalmazásakor (13. ábra). Az ózon önmagában is erélyes oxidálószer, az oxidáció hatékonyságát adott kísérleti körülmények között sem az UV fény, sem a TiO_2 jelentősen nem befolyásolja (13. ábra, 3. táblázat).



13. ábra: A szerves széntartalom változása különböző kísérleti körülmények között.

● – O_3 ● – O_3/TiO_2 ● – O_3/UV ● – levegő/ TiO_2 /UV ○ – $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$
 $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 4,5$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

Jelölés	Kísérletek	Kezdeti sebesség [mg dm ⁻³ min ⁻¹]
●	O ₃	10,0×10 ⁻²
●	O ₃ /TiO ₂	9,8×10 ⁻²
●	O ₃ /UV	11,2×10 ⁻²
●	Levegő/TiO ₂ /UV	22,9×10 ⁻²
○	O ₃ /TiO ₂ /UV	52,9×10 ⁻²

A kezdeti sebesség meghatározásának hibája: ±8%

3. táblázat: A TOC kezdeti csökkenési sebességei különböző kísérleti körülmények között.

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 a besugárzás gyökképződést elősegítő hatása is kisebb mértékű. Az ózon termikus bomlását az edény fala, illetve a nagy fajlagos felületű „inaktív” anyag, esetünkben a TiO₂ is katalizálhatja, azonban ilyen hatást a kísérleteinkben nem tapasztaltunk.

Jelentősen megnő a degradáció mértéke a heterogén fotokatalitikus kísérletekben: 300 perc alatt 78,5 %-os. A kombinált eljárás során – O₃/TiO₂/UV – már 210 perc alatt mineralizálódik a modellvegyület, a reakcióelegy szerves széntartalma gyakorlatilag nulla.

A heterogén fotokatalízis és az ózonizálás együttes alkalmazásakor szinergikus hatás lép fel, azaz kombinációjuk bontási hatékonysága (52,9×10⁻² mg dm⁻³ min⁻¹) jelentősen meghaladja egyedi hatékonyságaik összegét (10,0×10⁻² mg dm⁻³ min⁻¹ + 22,9×10⁻² mg dm⁻³ min⁻¹). Hasonló eredményt kaptak *Li és munkatársai* is kutatásaik során [41]. A fellépő szinergikus hatás lehetséges okai [42]:

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



- Elektronátmenet TiO₂ és az O₂ molekula között:





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

- Az O_3 UV besugárzásával nő a H_2O_2 és a $\bullet\text{OH}$ gyökök mennyisége az oldatban:



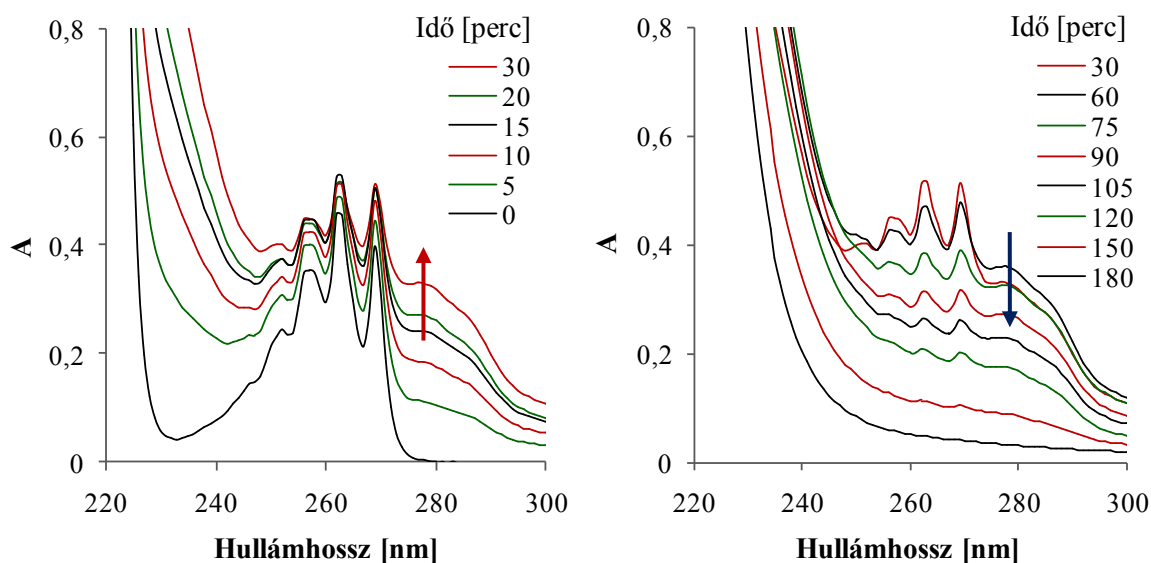
Kutatócsoportunk eredményei szerint a heterogén fotokatalízis és az ózonizálás szimultán alkalmazása hatékony eljárás lehet a gyári szennyvizek tisztításakor is, a műveleti paramétereket mindig optimalizálni kell az adott feladatra [43].

6.2. Degradáció kombinált eljárással

A benzolszulfonsav bomlási folyamatát különböző analitikai módszerekkel követtem nyomon, melyeket dolgozatomban ezen fejezetében részletesen ismertetek.

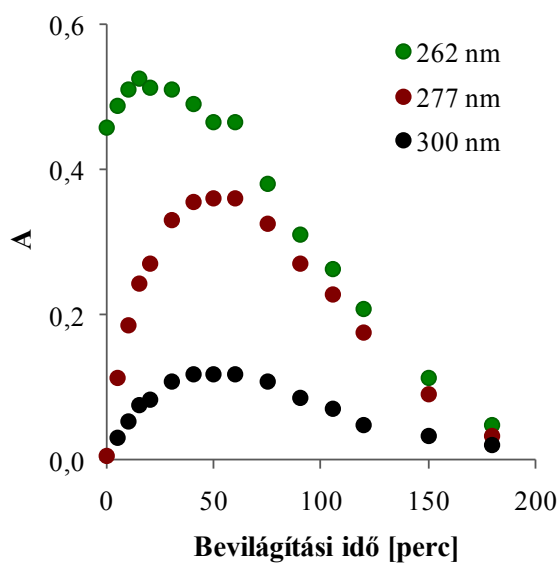
Kísérleti körülmények: a szennyezőanyag kiindulási koncentrációja $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, a reakcióelegy pH-ja 3,5, az alkalmazott eljárás: $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$.

A modellvegyület fényelnyelési színeképében az UV tartományban mérhető, az aromás rendszerre jellemző $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenet a reakcióelegy bevilágításakor jellegzetes változást mutat. A fényelnyelés a kísérlet kezdeti szakaszában nő, majd ezt követően csökken. A finom sáv szerkezet fokozatosan eltűnik, nagyobb hullámhosszaknál új sávok jelennek meg (14. és 15. ábra). A kapott színeképeket összehasonlítva a rendelkezésünkre álló standard vegyületek spektrális adataival (2. táblázat) valószínűsíthetjük, hogy a 277 nm körül mérhető jelentős növekedés hidroxibenzolszulfonsav, míg a 300 nm-es fényelnyelés dihidroxibenzolszulfonsav izomerek képződésére utal.



14. ábra: A fényelnyelési színekép alakulása a degradáció folyamán.

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



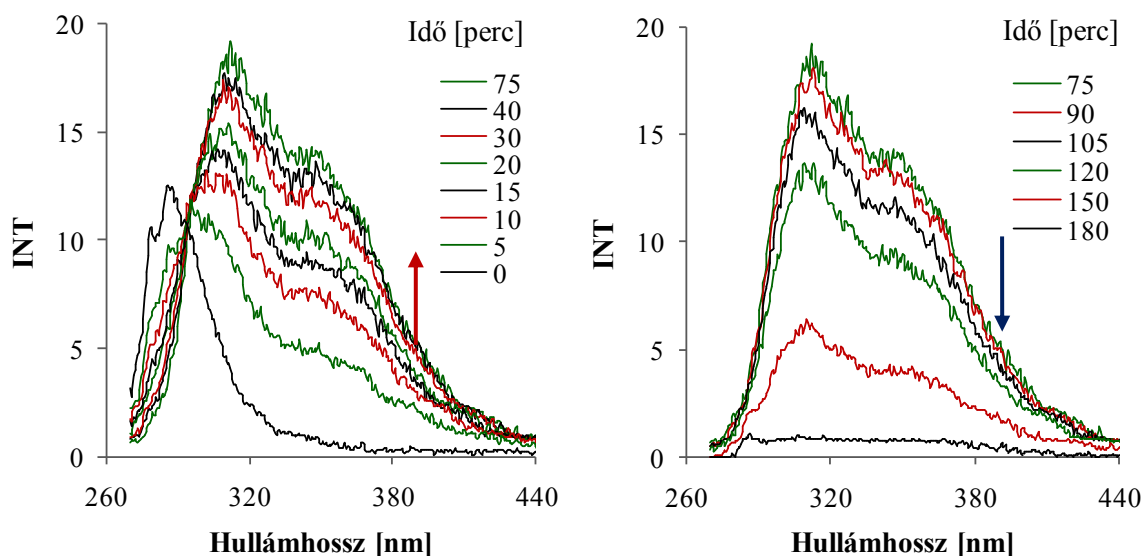
15. ábra: A modellvegyületre (262 nm) és a képződő intermedierekre (277 nm és 300 nm) jellemző fényelnyelési értékek változása.

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

A benzolszulfonsav fényelnyelése 262 nm-en az első félórában fokozatosan nő, majd csökken. A köztitermékeké 50-60 perc körül mutat maximális értéket, a bevilágítás későbbi szakaszában csökken, azaz a képződött hidroxileződött vegyületek is elbomlanak (15. ábra).

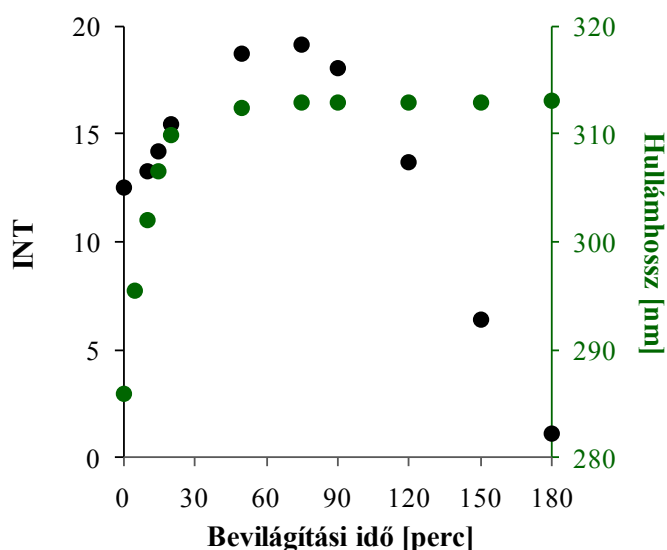
Az aromás felületaktív anyag színeképére jellemző tartományban (240 nm - 270 nm) tapasztalt abszorbancia-növekedés oka, hogy a keletkező hidroxileződött köztitermékek moláris fényelnyelése nagyobb, mint a benzolszulfonsavé (2. táblázat), ezért koncentrációjuk, azaz fényelnyelésük növekedése kompenzálja az eredeti sáv csökkenését:

$$\varepsilon(4\text{-hidroxi-benzolszulfonsav})=1013 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} \quad \varepsilon(\text{benzolszulfonsav})=439 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}.$$



16. ábra: A lumineszcencia intenzitásának és hullámhosszának változása.

$c(\text{BS})_0=10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0=4,5$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\lambda_{\text{gerj}}=262 \text{ nm}$, $\ell=1 \text{ cm}$



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

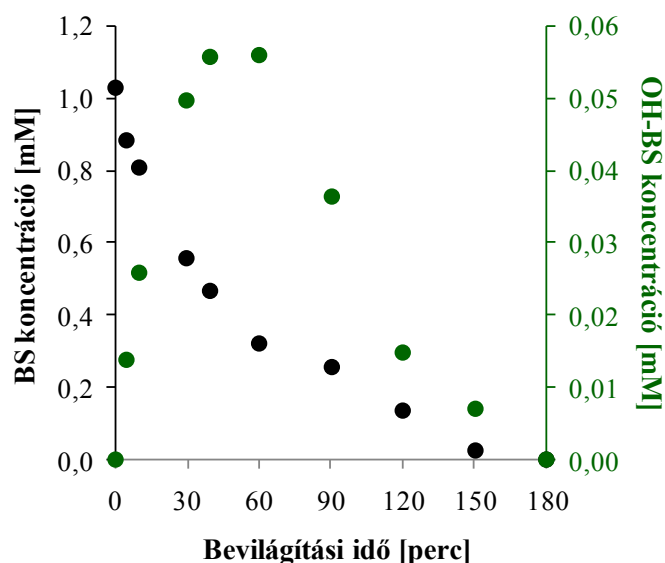
$c(\text{BS})_0= 10^{-3} \text{ M}$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $\lambda_{\text{gerj}}=262 \text{ nm}$, $\ell=1 \text{ cm}$

A vizsgált minták emissziós szinképében is jellegzetes változások figyelhetők meg: a lumineszcencia intenzitásának növekedése, a kiindulási vegyületre jellemző 290 nm-es sáv vörös eltolódása, valamint új emissziós sáv kialakulása (350 nm - 380 nm tartományban) (16. ábra).

A kísérlet első 20 percében a sáveltolódás mértéke 14 nm-nyi: 286 nm-ről – 310 nm-re (17. ábra). A besugárzást tovább folytatva a vörös eltolódás már csak 3 nm-nyi: 310 nm-ről – 313 nm-re. A lumineszcencia intenzitása 60-75 percig nő, majd csökken.

A tapasztalt spektrális változások egyértelműen igazolják: a modellvegyület bomlása folyamán hidroxí- és dihidroxí-köztitermékek keletkeznek, majd az intermedierek – 4-hidroxí-benzolszulfonsav ($\lambda_{em.}=305$ nm), 2,5-dihidroxí-benzolszulfonsav ($\lambda_{em.}=352$ nm) (2. táblázat) – is degradálódnak.

A benzolszulfonsav és a hidroxileződött köztitermékek (OH-BS) koncentrációjának változását a degradáció folyamán HPLC-elemzéssel határoztuk meg (18. ábra). A hidroxí-köztitermékek mennyiségének meghatározásakor közelítéssel éltünk: az izomerekre – *orto*-, *meta*-, *para*-izomer – jellemző csúcsok alatti területeket összegeztük, a standard vegyület a 4-hidroxí-benzolszulfonsav volt.



18. ábra: A felületaktív anyag degradációját kísérő változások.

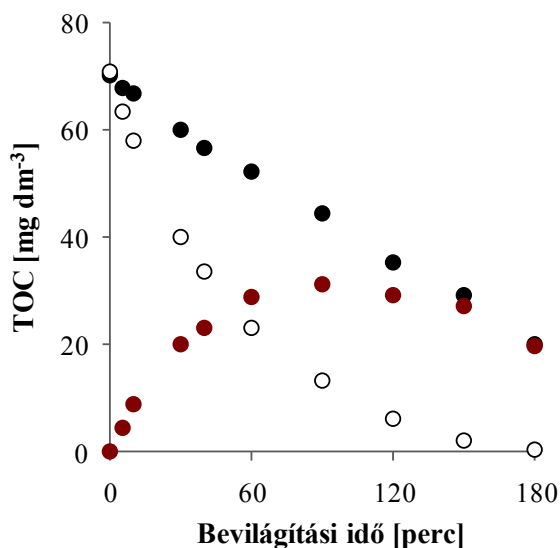
$c(\text{BS})_0=10^{-3}$ M, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

A szubsztrátum koncentrációja fokozatosan csökken, a reakcióelegy benzolszulfonsav-tartalma a bevilágítás 150. percében már gyakorlatilag nulla. A hidroxileződött

közttermékek koncentrációja a kezelés 50-60 percéig nő, majd csökken (18. ábra). Hasonló eredményeket kaptunk a spektrális adatok elemzésekor is (15. ábra).

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

A szennyezőanyag aktuális koncentrációja, illetve a belőle számolható szerves széntartalom is (TOC-benzolszulfonsav) gyorsan csökken a kombinált eljárás alkalmazásakor. A reakcióelegy mért TOC értékéből (TOC-oldat) kivonva a TOC-benzolszulfonsav értékét megkapjuk az oldatban jelenlévő közttermékek széntartalmát (19. ábra).



19. ábra: A TOC-tartalom változása.

● – TOC-oldat ○ – TOC-benzolszulfonsav ● – TOC-közttermék
 $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 3,5$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

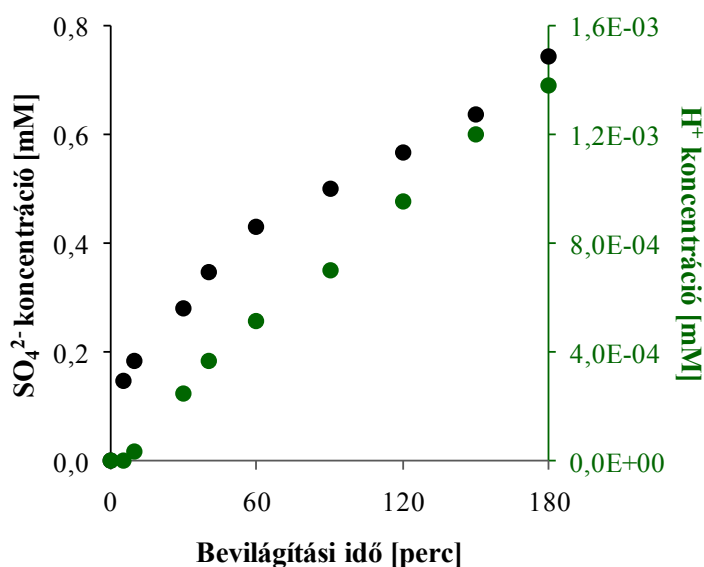
Az intermedierek koncentrációja, azaz széntartalmuk 90-120 percig nő, majd csökken. 150 perc után a közttermékek és a szuszpenzió széntartalma gyakorlatilag megegyezik, azaz a reakcióelegy már csak a fotobomlás során keletkező különböző intermediereket tartalmazza.

A modellvegyület szulfocsoportját a katalizátor gerjesztését követően keletkező aktív gyökök könnyen oxidálják. A reakcióelegyben szulfátionok detektálhatók, a szervesetlen anion koncentrációját ionkromatográfiával határoztuk meg, kezdeti képződési sebessége: $9,0 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$. A vegyület mineralizációjakor sztöchiometrikus mennyiségű SO_4^{2-} ion képződik. A degradáció folyamán a reakcióelegy pH-ja fokozatosan csökken, 3 óra alatt a

kiindulási 3,55 értékről 2,78-ra. A szulfácion és a képződött hidrogénion koncentrációjának változása a besugárzási idő függvényében hasonló tendenciát mutat (20. ábra). Valószínűsíthető, hogy közvetlen kapcsolat van a hidrogénion és a szulfácion képződése között, tekintettel a következő reakcióra (41), amely lejátszódhat a fő oxidáló ágens, a hidroxilgyök és a szulfocsoport között:



A szénlánc oxidációja nem járul hozzá a hidrogénion képződéséhez:

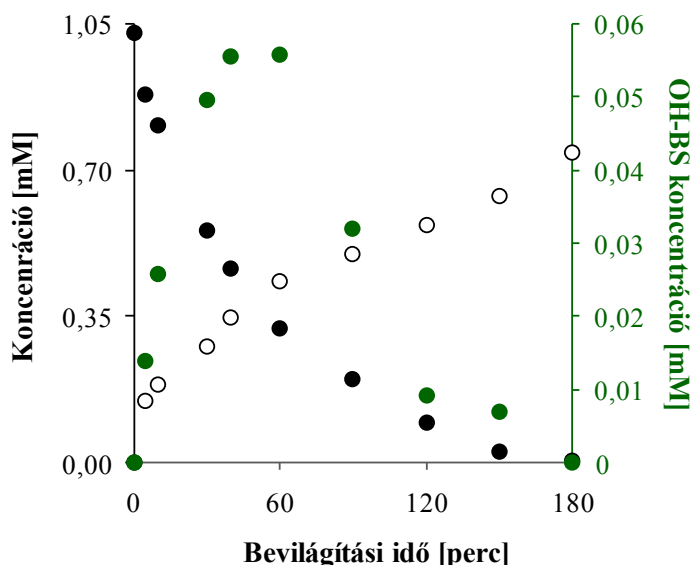


20. ábra: A szulfácion és a hidrogénion koncentrációjának változása.

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

A modellvegyület mineralizációját kísérő változásokat a 21. ábrán együtt szemléltetem. A benzolszulfonsav bomlási sebessége: $1,8 \times 10^{-2} \text{ mM min}^{-1}$, a szulfácion képződési sebessége $9,0 \times 10^{-3} \text{ mM min}^{-1}$. A hidroxileződött közttermékek koncentrációja 60 perc körül mutat maximumot, ez idő alatt kb. 0,68 mM-nyi benzolszulfonsav bomlik el, miközben kb. 0,43 mM-nyi szulfácion képződik. A reakcióelegy 3 órás bevilágítás után már nem tartalmaz sem kiindulási vegyületet, sem hidroxileződött köztterméket (21. ábra). A képződött szervesetlen anion koncentrációja kb. 0,75 mM. Tekintettel arra, hogy a vegyület mineralizációjakor sztöchiometrikus mennyiségű szulfácion keletkezik, megállapítható, hogy az aromás gyűrű felbomlásakor képződő különböző alifás közttermékek (19. ábra) szulfocsoportot is tartalmaznak. Az eredmények valószínűsítik,

hogy a felületaktív anyag fotokatalízisekor az első lépés a $\cdot\text{OH}$ támadása, a deszulfonálódás csak ezután következik.



21. ábra: A benzolszulfonsav mineralizációja: hidroxileződés és szulfátion-képződés.

● – BS ○ – SO₄²⁻

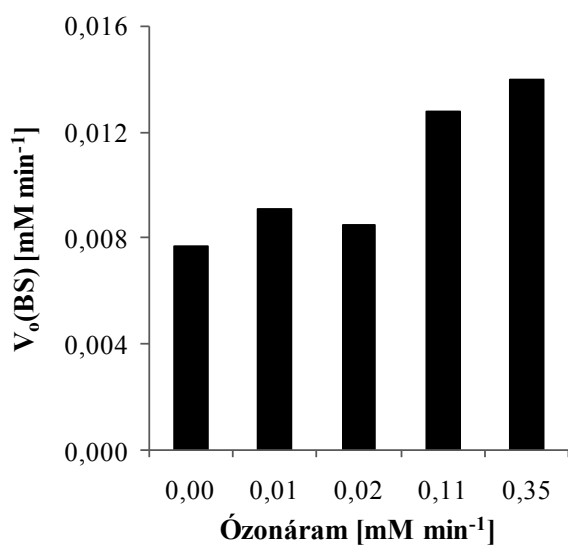
$c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 3,5$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

A szakirodalomban e tekintetben nem egységes az álláspont. *Ravera és munkatársai* szerint a degradáció a szulfocsoport lehasadásával kezdődik [44]. *Hidaka és munkatársai* [11], valamint *Stöffler és Luft* [9] velünk azonos megállapításra jutottak: először az aromás gyűrű hidroxileződik, ekkor hidrox-, dihidrox- és akár trihidroxiszármazékok is keletkezhetnek. A deszulfonálódás végbemehet egyrészt a hidroxileződött köztitermékekről, másrészt a gyűrű felnyílása után az alifás intermedierekről.

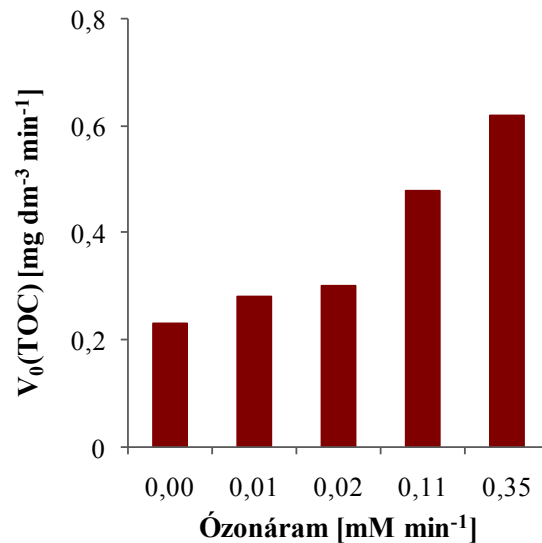
6.3. Ózon koncentrációjának hatása

A kísérletekhez szükséges ózont sűrített levegőből ($40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$) LAB2B laboratóriumi ózongenerátorral állítottuk elő, amely különböző fokozatokon üzemeltethető, így lehetőség nyílik az ózon koncentrációjának változtatására.

A reakcióelegy TOC-tartalmának és a felületaktív anyag mennyiségének időbeni változásából egyszerű polinom-illesztéssel meghatároztam a kezdeti csökkenési sebességeket, melyeket a 22. és a 23. ábrákon tüntettem fel az ózonáram függvényében.



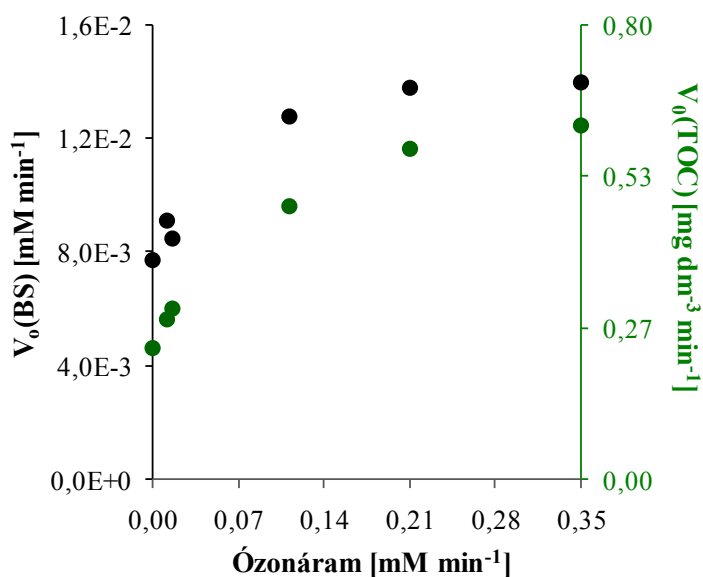
A: Benzolszulfonsav



B: TOC

22. ábra: A felületaktív anyag és a reakcióelegy szerves széntartalmának kezdeti csökkenési sebessége.

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



23. ábra: A BS és a TOC kezdeti csökkenési sebessége az ózon-koncentráció függvényében.

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

Mind a kiindulási anyag bomlási sebessége, mind a szerves széntartalom csökkenési sebessége fokozatosan nő az ózon-koncentráció növekedtével a vizsgált tartományban. Nulláról $0,12 \text{ mM min}^{-1}$ -re növelve az ózon mennyiségét a degradáció hatásfoka kb.

kétszeresére nő – a benzolszulfonsav bomlási sebessége 1,66-szorosára, a TOC csökkenési sebessége 2,09-szeresére. Tovább növelve az oxidálószer mennyiségét a változás mértéke kisebb. Miközben közel háromszorosára nő az ózon koncentrációja (0,12 mM min⁻¹-ről 0,35 mM min⁻¹-re), a reaktáns bomlási sebessége csak 1,5-szeresére, a széntartalom csökkenési sebessége pedig 1,6-szorosára nő. Az eredmények valószínűsítik, hogy adott kísérleti körülmények között – gáz áramlási viszonyok, reaktor elrendezés, katalizátor-koncentráció – az ózon mennyiségét tovább növelve a fotodegradáció hatásfoka jelentősen már nem változna. Mindkét sebességre az ózonáram függvényében telítési jellegű görbét kapunk (23. ábra). A következtetés megerősítése még további kísérleteket igényel.

A két kezdeti sebesség hányadosát képezve (4. táblázat) jól látható, hogy az ózon mennyiségének növelésével a TOC kezdeti csökkenési sebessége nagyobb mértékben nő, mint a benzolszulfonsavé. Az eredmények valószínűsítik, hogy a két eljárás együttes alkalmazásakor az ózomból keletkező különböző oxidáló gyökök elsősorban a köztitermékek bomlását gyorsítják meg.

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

A kezdeti sebességek meghatározásának hibája: ±10%.

4. táblázat: A kezdeti sebességek összehasonlítása.

6.3.1. A hidroxileződött köztitermékek mennyiségének változása

A benzolszulfonsav mineralizációját kísérő spektrális változások hidroxileződött köztitermékek keletkezését valószínűsítik (14. és 16. ábra), az intermedierek azonosítása HPLC-MS vizsgálatokkal történt. *Markovics Otília* kutatómunkája során a rendelkezésre álló standard vegyülettel végzett ellenőrző mérésekkel igazolta, hogy a fotokataliziskor keletkező 3 izomer hidroxil-vegyület közül az 1,9-es retenciós idejű a 4-hidroxibenzolszulfonsav [38]. C18-as oszlopon az izomerek retenciós ideje *para* < *meta* < *orto*

sorrendben változik [45], ennek megfelelően a 2,2-es retenciós idejű a *meta*-hidroxi-benzolszulfonsav, míg a 3,2-es retenciós idejű az *orto*-hidroxi-benzolszulfonsav.

A korábbi eredményeket is felhasználva a HPLC-MS intenzitás értékek alapján meghatároztam az izomer hidroxivegyületek mólszázalékos eloszlását a különböző kísérleti körülmények között. Az eredményeket az 5. táblázatban foglaltam össze.

Ózonáram [mM min ⁻¹]	<i>Orto</i> -hidroxi [mol%]	<i>Meta</i> -hidroxi [mol%]	<i>Para</i> -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 hidroxiköztitermékek %-os megoszlása.

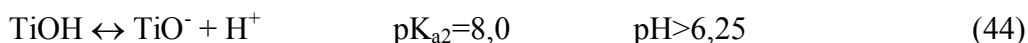
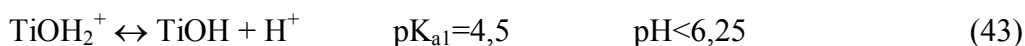
Mind a heterogén fotokatalitikus, mind pedig a kombinált eljárás során a különböző izomer hidroxiszármazékok közül a *meta*-származék keletkezik a legnagyobb, míg az *orto*-származék a legkisebb mennyiségben. Eredményeink összhangot mutatnak az általános szabállyal: a szulfocsoport *meta*-irányító, az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

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*-hidroxivegyületé 32-35. Az *orto*-hidroxi-származék mólszázaléka mindkét esetben közel azonos: 14-17.

Az eredmények valószínűsítik, hogy a kombinált eljárásakor keletkező gyökök támadása *para*-helyzetben kedvezményezett. Az ózon-koncentráció változása nem befolyásolja a hidroxileződött köztitermékek mólszázalékos megoszlását (5. táblázat).

6.4. A reakcióelegy pH-jának hatása

A TiO_2 felülete amfoter karakterű titanol (TiOH) csoportokat tartalmaz, melyek sav-bázis egyensúlya a (43) és a (44) 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 [46]:



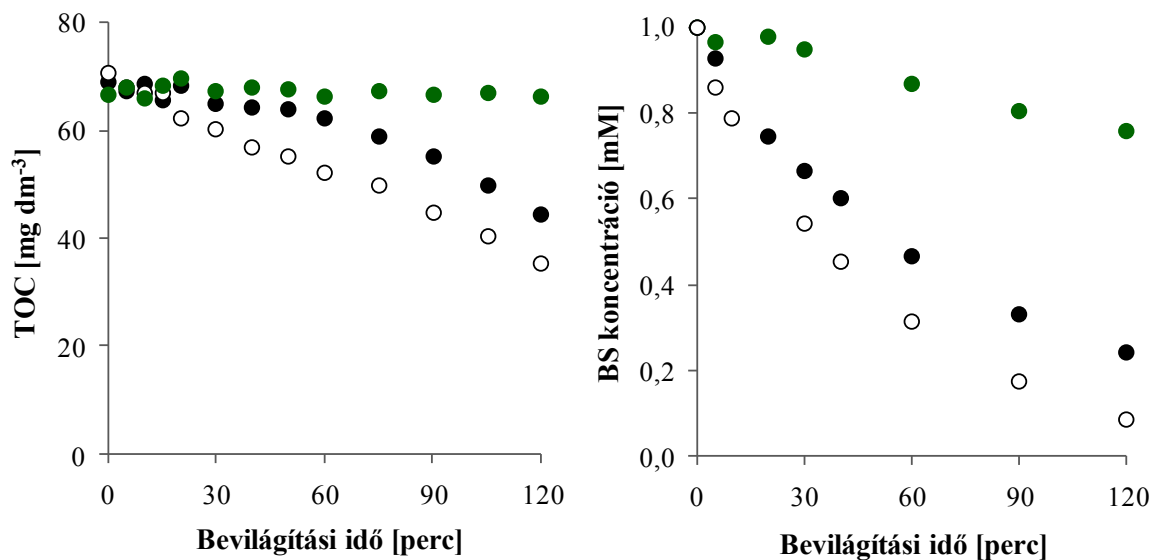
A folyadékfázis pH-ja szabályozza az oldott, különböző mértékben protonált részecskék koncentrációját és a félvezető felületi töltését. E két tényező együttesen befolyásolja az adszorpciós egyensúlyi folyamatokat, amelyek a szubsztrátum elsődleges fotokémiai reakciójának sebességét, és ennek következtében a teljes mineralizáció hatékonyságát is meghatározzák [46].

6.4.1. Különböző degradációs eljárások összehasonlítása

Részletesen vizsgáltam a modellvegyület degradációját különböző pH-jú reakcióelegyekben O_3/UV , levegő/ TiO_2/UV , $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ eljárások során. A megfelelő pH értékeket kénsav oldat, illetve nátrium-hidroxid oldat adagolásával állítottam be. Az eredményeket a 3,5-es pH-jú szuszpenziókban kapott kísérleti adatokon keresztül ismertetem (24-26. ábra).

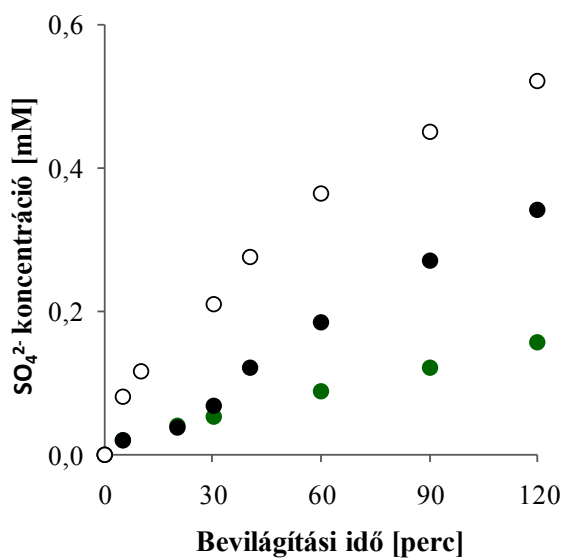
A 24. ábrán a reakcióelegy szerves széntartalmának és a szennyezőanyag koncentrációjának változását hasonlítom össze. A kétórás kísérlet alatt a TOC változása az O_3/UV eljárás alkalmazásakor gyakorlatilag elhanyagolható, az ingadozás mérési hibán belüli, ami azt jelenti, hogy a kiindulási vegyület nem mineralizálódik. Ez idő alatt a TOC csökkenése a másik két eljárásnál: levegő/ TiO_2/UV : 39,4 %-os, $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$: 49,8 %-os. A szerves anyag konverziója: O_3/UV : 24,2 %-os, levegő/ TiO_2/UV : 75,9 %-os, $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$: 91,2 %-os.

A 25. ábrán az anionos detergens bomlásakor képződő szulfátion koncentrációját ábrázoltam a besugárzási idő függvényében. Két órás kezelés alatt: O_3/UV : 0,2 mM, levegő/ TiO_2/UV : 0,34 mM, $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$: 0,52 mM szerves anion keletkezik.



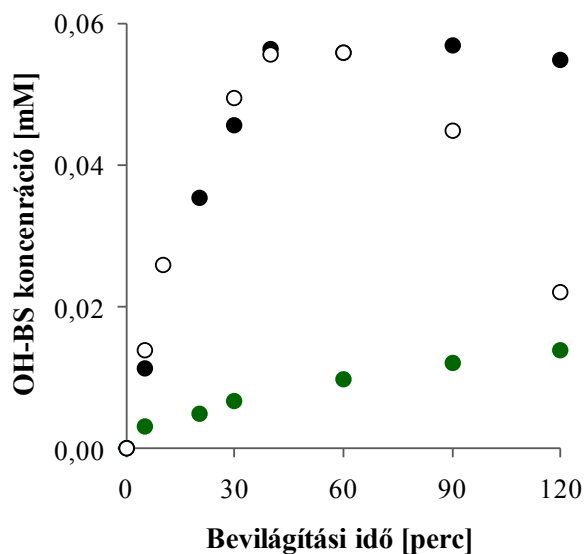
24. ábra: A TOC értékének és a BS koncentrációjának változása az idő függvényében.

● – O₃ + UV ● – levegő + TiO₂ + UV ○ – O₃ + TiO₂ + UV
 $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 3,5$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$



25. ábra: A SO₄²⁻ képződése különböző kísérleti körülmények között.

● – O₃ + UV ● – levegő + TiO₂ + UV ○ – O₃ + TiO₂ + UV
 $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 3,5$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$



26. ábra: A hidroxileződött közttermékek koncentrációjának változása.

● – O₃ + UV ● – levegő + TiO₂ + UV ○ – O₃ + TiO₂ + UV
 $c(\text{BS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 3,5$, ózon: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

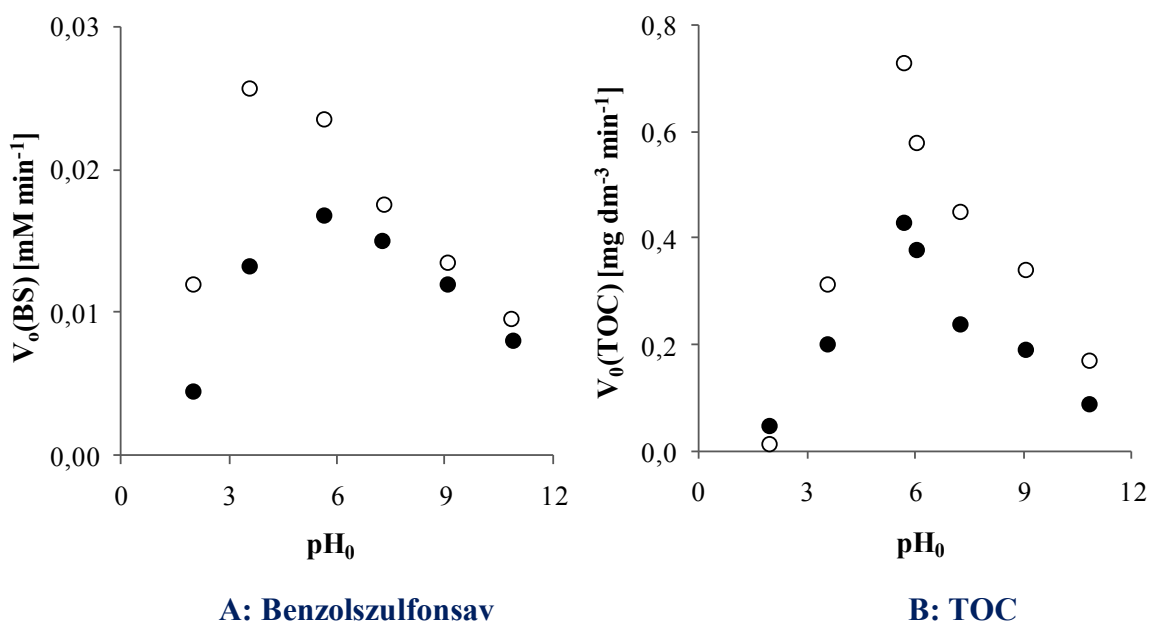
A besugárzás 120 perce alatt az O₃/UV eljárás során mindösszesen 0,012 mM hidroxileződött közttermék keletkezett (26. ábra), míg a heterogén fotokatalitikus kísérletekben ötször ennyi, kb. 0,06 mM. A heterogén fotokatalízis és az ózonizálás együttes alkalmazásakor két óra alatt a képződött hidroxileződött közttermékek kb. 60%-a már degradálódott is.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy az adott kísérleti körülmények között az O₃/UV eljárással végzett kezelés során gyűrűfelnnyílás nem történik, a kiindulási vegyület csupán hidroxileződik, illetve deszulfonálódik. Különböző pH-jú szuszpenziókban végzett vizsgálatoknál hasonló eredményre jutottam. A kiindulási reakcióelegy pH-jának változtatása nem befolyásolta számottevően az O₃/UV módszer hatékonyságát.

A másik két eljárás vizsgálatokor kapott eredményeket a következő fejezetben mutatom be részletesen.

6.4.2. A pH hatása a modellvegyület degradációjára

A különböző pH-jú szuszpenziókban elvégzett kísérletek alapján meghatároztam a benzolszulfonsav és a reakcióelegy szerves széntartalmának kezdeti csökkenési sebességét (27. ábra, 6. táblázat).



27. ábra: A felületaktív anyag és a reakcióelegy szerves széntartalmának kezdeti csökkenési sebessége a reakcióelegy pH-jának függvényében.

● – levegő/TiO₂/UV ○ – O₃/TiO₂/UV

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

pH	● $V_0(\text{BS})$ [mM min ⁻¹]	● $V_0(\text{TOC})$ [mg dm ⁻³ min ⁻¹]	○ $V_0(\text{BS})$ [mM min ⁻¹]	○ $V_0(\text{TOC})$ [mg dm ⁻³ min ⁻¹]
1,95	0,005	0,05	0,012	0,01
3,55	0,013	0,21	0,025	0,31
5,69	0,017	0,43	0,024	0,73
7,26	0,015	0,24	0,018	0,45
9,08	0,012	0,19	0,014	0,34
10,81	0,008	0,09	0,01	0,17

A kezdeti sebességek meghatározásának hibája: $\pm 10\%$.

6. táblázat: Mineralizáció különböző kísérleti körülmények között.

A folyadékfázis pH-ja mindkét módszer hatékonyságát jelentősen befolyásolja, a kiindulási reakcióelegy pH-jának változtatásával nagymértékben módosítható a degradáció mértéke. Ha a vizsgált szuszpenzió pH-ját 2,0-ról kb. 5,7-re növeljük, akkor a benzolszulfonsav bomlási sebessége $O_3/TiO_2/UV$ eljárás alkalmazásakor kb. kétszeresére, míg levegő/ TiO_2/UV módszernél kb. 3,5-szeresére nő (27. ábra, 6. táblázat). A vizsgált pH értékeknél minden esetben a kombinált eljárás a hatékonyabb.

A heterogén fotokatalitikus kísérletek eredményeit tekintve, megállapíthatjuk, hogy a benzolszulfonsav bomlási sebessége és a szerves széntartalom csökkenési sebessége a pH függvényében azonos tendenciát mutat. Erősen savas közegben mindkét sebesség kicsi, a reakcióelegy pH-ját növelve fokozatosan nő, 5-6 körüli pH-tartományban maximumot ér el. Lúgos oldatokban jelentősen csökken a degradáció hatékonysága.

A heterogén fotokatalízis és az ózonizáció együttes alkalmazásakor a felületaktív anyag bomlási sebessége és a szerves széntartalom csökkenési sebessége eltérő tendenciát mutat. A modellvegyület bomlási sebessége 3,5-ös pH-jú szuszpenziókban maximális, míg a TOC-tartalom csökkenési sebessége pH=5-6-nál mutat maximumot. A kombinált eljárás *Muller és munkatársai* szerint is a semleges körüli pH-n a leghatékonyabb [47].

A szerves széntartalom csökkenési sebessége mindkét eljárásnál ugyanabban a pH-tartományban mutat maximumot, a felületaktív anyag degradációs sebessége a kombinált eljárásnál pH=3,5-nél, a heterogén fotokatalízisnél pH=5-6-nál maximális.

Az eredmények értelmezéséhez egyfelől figyelembe kell vennünk, hogy a benzolszulfonsav erős sav ($pK_a=-2,36$), a vizsgált pH-tartományban deprotonált formában található a reakcióelegyben. A negatív töltésű ion adszorpciója kedvezményezett a pozitív töltésű katalizátor felületén, a felületi megkötődés mértéke kb. 3%-os. A katalizátor izoelektromos pontjánál, azaz 6,25-nél nagyobb pH-jú oldatokban a negatív töltésű felületen gátolt a negatív töltésű részecskék adszorpciója, amely a vizsgált szuszpenziókban gyakorlatilag nulla volt. Mindkét eljárásnál a degradáció hatékonysága 6,25-nél nagyobb pH-jú oldatokban jelentősen csökken.

Másfelől figyelembe kell vennünk, hogy a katalizátor gerjesztését követően keletkező aktív részecskék protonálódását, illetve deprotonálódását is jelentősen befolyásolja a reakcióelegy pH-ja. A (6) reakcióban képződő szuperoxid-gyökanion savas közegben gyorsan protonálódik ($pK_a(HO_2^\bullet/O_2^{\bullet-})=4,8$ [48]). A hidroperoxilgyök oxidációs potenciálja (pH=0) 1,7 V [49]. A primer gyökök reaktivitása a következő sorrendben változik: $^{\bullet}OH \gg O_2^{\bullet-} > HO_2^\bullet$. Fotokémiai kutatócsoportunk anaerob és aerob körülmények között elvégzett

kísérletek eredményei alapján valószínűsítette, hogy a gyűrű felnyílása a hidroxileződött aromás vegyületek és az erősen oxidáló oxigéntartalmú részecskék ($\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$) reakciójában következik be [38, 39]. A szerves széntartalom csökkenési sebessége mindkét víztisztítási módszernél 5-6 közötti pH tartományban maximális, azaz valószínű a szuperoxid-gyökion kulcsfontosságú szerepe a gyűrűfelnyílási reakciókban.

A kombinált eljárásnál a szerves anyag bomlási sebessége 3,5 körüli pH tartományban maximális. A benzolszulfonsav degradációjának első lépése a hidroxilgyök támadása az aromás gyűrűn. Ózon jelenlétében nagymértékben megnő a hatékony oxidáló tulajdonságú részecskék képződésének valószínűsége [12]:

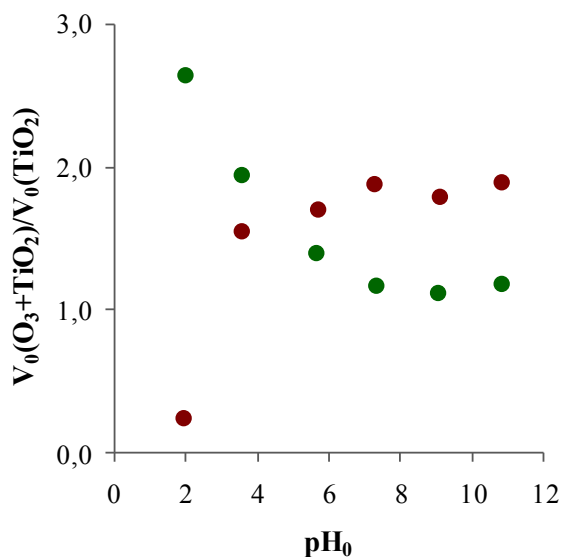


A (45) és (46) reakciókban keletkező gyökök savas tartományban könnyen protonálódnak (47) és (50), a képződött részecskék további reakcióiban (48), (50) és (51) hidroxilgyök keletkezik. Megnő az aktív gyök mennyisége, nő az aromás gyűrűn történő támadás valószínűsége.

A 28. ábrán a két vizsgált eljárás bomlási sebességeinek hányadosát – $V_0(\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV})/V_0(\text{levegő}/\text{TiO}_2/\text{UV})$ – ábrázoltam a reakcióelegy pH-jának függvényében. Érdekes megfigyelni, hogy a szerves széntartalom csökkenési sebességére vonatkozó hányados a pH függvényében 7-es körüli pH-ig nő, majd gyakorlatilag állandó. A felületaktív anyag degradációs sebességi hányadosára az előzővel ellentétes tendenciájú görbét kaptam.

Az ózon-tartalmú reakcióelegyekben hatékonyabbá válik a gyökképződés, savas közegben a gyökök protonálódása nagy mennyiségű hidroxilgyök képződéséhez vezet, nő a szubsztrátum bomlási sebessége. Lúgos pH-jú kiindulási oldatokban az ózon jelenléte nem növeli meg jelentősen a hidroxilgyök mennyiségét.

Kevésbé savas ózon-tartalmú szuszpenziókban megnő a gyűrű felnyílási reakcióban fontos szerepet játszó szuperoxid-gyökanion mennyisége (45), azaz megnő a szerves széntartalom csökkenési sebessége is.



28. ábra: A kezdeti sebességek hányadosa a bevilágítási idő függvényében.

Szerves széntartalom: ● – $V_0(\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{UV})/V_0(\text{levegő}+\text{TiO}_2+\text{UV})$

Benzolszulfonsav: ● – $V_0(\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{UV})/V_0(\text{levegő}+\text{TiO}_2+\text{UV})$

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

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a szuszpenzió pH-ja befolyásolja a kiindulási anyag protonálódását, illetve deprotonálódását, a szubsztrátum és a $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ versenyét a felületi adszorpciós helyekért, s ezáltal a fotodegradációért felelős direkt, illetve indirekt redoxifolyamatok sebességét.

7. Összefoglalás

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

A csoporthoz csatlakozva munkám során a biológiailag nehezen bontható felületaktív anyag, a benzolszulfonsav fotomineralizációját tanulmányoztam különböző kísérleti körülmények között.

- Megállapítottam, hogy a heterogén fotokatalízis és az ózonizálás együttes alkalmazásakor szinergikus hatás lép fel, azaz kombinációjuk bontási hatékonysága jelentősen meghaladja egyedi hatékonyságaik összegét.
- Az ózon koncentrációjának növelésével mind a kiindulási anyag, mind pedig a reakcióelegy szerves széntartalmának bomlási sebessége nő.
- Valószínűsítettük, hogy a kombinált eljárás során az ózon-koncentráció növekedtével elsősorban a köztitermékek bomlási sebessége nő meg.

A folyadékfázis pH-ja szabályozza az oldott, különböző mértékben protonált részecskék koncentrációját és a félvezető felületi töltését. Részletesen vizsgáltam a modellvegyület degradációját különböző pH-jú reakcióelegyekben levegő/TiO₂/UV, O₃/TiO₂/UV eljárások során.

- A folyadékfázis pH-ja mindkét módszer hatékonyságát jelentősen befolyásolja.
- A benzolszulfonsav bomlási sebessége és a szerves széntartalom csökkenési sebessége 5-6 körüli pH tartományban mutat maximumot a heterogén fotokatalitikus eljárás során.
- A heterogén fotokatalízis és az ózonizáció együttes alkalmazásakor a felületaktív anyag bomlási sebessége 3,5-ös pH-jú szuszpenziókban maximális, a TOC-tartalom csökkenési sebessége pH=5-6-nál mutat maximumot.

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

8. Kitekintés

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

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

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

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

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

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

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

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

Irodalomjegyzék

- [1] Dombi A.: *Vizekben és levegőben előforduló szerves szennyezők lebontása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal*, Akadémiai disszertáció, Szeged (2006)
- [2] Törös Sz.: *Ipari technológiák és szennyezéseik előadásának jegyzete*, Pannon Egyetem (2010)
- [3] Brouwer E. R., Slobodnik J., Lingerman H., Brinkman U. A.: *Analysis*, 20 (1992) 121
- [4] Altenbach B., Giger W.: *Symposium on Polar Organic Pollutants in the Environment*, Basel, (1993)
- [5] Markó L.: *Szerves kémia I*, Veszprémi Egyetem Kiadó, (2000) 184
- [6] Kővári I.: *A Rába habzásával kapcsolatos vízminőség vizsgálatok*, Nyugat-dunántúli Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség, Szombathely (2007)
- [7] Breithaupt T., Reemtsma T., Jekel M., Storm T., Wiesmann U.: *Acta Biotechnol.*, 23 (2003) 321
- [8] Ravera M., Ciccarelli C., Gianotti V., Scorza S., Osella D.: *Chemosphere*, 57 (2004) 587
- [9] Stöffler B., Luft G.: *Chemosphere*, 38 (1999) 1035
- [10] Sangachar B., Hisanga B., Tanaka K.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 85 (1995) 187
- [11] Hidaka H., Koike T., Serpone N.: *J. Oleo Science*, 52 (2003) 245
- [12] Oyama T., Yanagisawa I., Takeuchi M., Koike T., Serpone N., Hidaka H.: *Appl. Catal. B: Environ.*, 91 (2009) 242
- [13] Blazkova A., Mezeiova B., Brezova V., Ceppan M., Jancovicova V.: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 153 (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. C: Rev.*, 1 (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.*, 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., Hunte L.: *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.: *Water Res.*, 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.: *Ozones Sci. Eng.*, 26 (2004) 585
- [35] Tong S., Xie D., Wei H., Liu W.: *Ozones Sci. Eng.*, 27 (2005) 233
- [36] Addamo M., Augugliaro V., Lopez E. G., Loddó 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] Hatchard C. G., Parker C. A.: *Roy. Soc. London Proc.*, 235 (1956) 518
- [41] Li L., Zhu W., Chen L., Zhang P., Chen Z.: *J. Photocem. Photobiol. A: Chem.*, 175 (2005) 172
- [42] Agustina T. E., Ang H. M., Vareek V. K.: *J. Photochem. Photobiol. C: Rev.*, 6 (2005) 264
- [43] Horváth O., Szabó-Bárdos E., Zsilák Z., Bajnóczi Gy.: *Periodica Polytechnica Chem. Eng.*, 56/2 (2012) 1
- [44] Ravera M., Buico A., Gosetti F., Cassino C., Musso D., Osella D.: *Chemosphere*, 74 (2009) 1309
- [45] Chou K. C., Kim J., Bandelli G., Somorjai G. A.: *J. Electr. Anal. Chem.*, 253 (2003) 554
- [46] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W.: *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69
- [47] Muller T. S., Sun Z., Kumar G. M. P., Itoh K., Murabayashi M.: *Chemosphere*, 36 (1998) 2043
- [48] Rabani J., Nielson S. O.: *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 3736
- [49] Hager D. G.: *Innovat. Hazard Waste Treat. Technol. Ser.*, 2 (1990) 143

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Szabóné dr. Bárdos Erzsébetnek az önzetlen segítségnyújtását, valamint a lehetőséget, hogy részt vehettem a kutatócsoport munkájában és tapasztalatot szerezhettem a kutatói munka mibenlétéről. Külön köszönet illeti a dolgozatom alapos átnézéséért, és amiért igazi oktatóként mindig építőjelleű kritikával segítette fejlődésem. Hálás vagyok, hogy a szakmai vonatkozásokon túl, a konzultációk mellett nemcsak, mint hallgató foglalkozott velem, de emberileg is figyelmet és időt szentelt rám. Úgy gondolom ennek köszönhető, hogy a témámat igazán megszerettem.

Köszönöm Dr. Horváth Krisztiánnak az Analitikai Kémia Intézeti Tanszék oktatójának, hogy a HPLC mérések elvégzésével hozzájárult dolgozatom sikeres elkészültéhez, valamint szeretném megköszönni Dr. Zsilák Zoltánnak, hogy összeállította a fotoreaktort, amelyen méréseimet végeztem. Tilinger Ferencnének és Berzevici Zoltánnak köszönöm a laboratóriumi munkákban nyújtott segítségüket.

Végül, de nem utolsó sorban, hálásan köszönöm édesanyámnak, édesapámnak és a páromnak, Zsirka Balázsnak, hogy amiben csak lehetett a segítségemre voltak és folyamatos támogatásukkal mindvégig bátorítottak.

Veszprém, 2012. november 28.