



**XXXII. Országos
Tudományos Diákköri
Konferencia**

2015



Triton X-100 fotokatalitikus degradációja

Készítette:

Hegedűs Péter

Környezetmérnök M.Sc. I. évf.

Témavezetők:

Szabóné Dr. Bárdos Erzsébet, Dr. Horváth Krisztián

Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék, Analitikai Kémia Intézeti
Tanszék

Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

2014

Kivonat

A technológiai fejlődés következtében a tenzidek felhasználása egyre növekszik, mind ipari szinten, mind otthon a háztartásokban. Az ipar számos területén alkalmazott Triton X-100 oktilfenol-polietoxilát típusú nemionos felületaktív anyag, hagyományos szennyvíztisztítóknál való kezelése nem kivitelezhető. A vegyület anaerob és anoxikus körülmények között alig, de aerob körülmények között is csak részlegesen bontható mikrobiológiai úton. A lebontásához új módszerek alkalmazása szükséges.

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 nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közé tartozó heterogén fotokatalízis alkalmazásakor UV fénnel történő besugárzás hatására a félvezető katalizátor felületén képződő nagy reaktivitású gyökök gyorsan és hatékonyan reakcióba lépnek a felületen adszorbeálódott szennyező anyagokkal. Az eljárással a szerves vegyületek széles köre lebontható ártalmatlan vagy kevésbé környezetterhelő vegyületté. A módszer hátránya, hogy hatásfoka alacsony. A hatékonyság különböző reagensek, pl. hidrogén-peroxid, ózon, vagy kálium-peroxo-diszulfát adagolásával növelhető.

Kutatómunkám célja, hogy a biológiailag nehezen bontható anyag mineralizációjára megfelelő eljárást dolgozzunk ki.

Munkám során a modellvegyület heterogén fotokatalitikus bonthatóságát vizsgáltam különböző körülmények között.

Meghatároztam a nemionos tenzid bontásának optimális körülményeit, javaslatot tettünk a degradáció első lépéseire.

A degradációs folyamatokat a reakcióelegy szerves széntartalmának mérésével, és a spektrális változások rögzítésével követtem nyomon. A szubsztrát aktuális koncentrációját ultra-nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás (UHPLC) módszerrel határoztam meg.

Kulcsszavak: nemionos felületaktív anyag, nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, UHPLC

Tartalom

1. Bevezetés.....	1
2. Elméleti háttér	2
2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	2
2.1.1. Heterogén fotokatalízis	4
2.1.1.1. TiO_2 fotokatalizátor jellemzői	5
2.1.1.2. A fotokatalízis hatásfokának növelése	6
2.2. Felületaktív anyagok	8
2.2.1. Alkilfenol-polietoxilát típusú felületaktív anyagok tulajdonságai	9
2.2.2. Modellvegyület: Triton X-100	10
2.2.2.1. Triton X-100 élettani hatásai	10
2.2.2.2. Triton X-100 bontásának lehetőségei.....	11
2.2.3. Alkilfenol-polietoxilátok bomlási mechanizmusa	13
3. Célkitűzés	15
4. Kísérleti rész.....	16
4.1. Felhasznált anyagok	16
4.2. A fotoreaktor	16
4.3. A minták kezelése	17
4.4. Szerves széntartalom mérése.....	18
4.5. Kétdimenziós emissziós színek rögzítése	18
4.6. UHPLC elemzés módszer fejlesztése.....	18
5. Kísérleti eredmények.....	21
5.1. A bontás optimális körülményeinek meghatározása	21
5.1.1. TiO_2 -UV-levegő rendszer.....	21
5.1.2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ fotokatalízisre gyakorolt hatásának vizsgálata	25
5.1.3. O_3 fotokatalízisre gyakorolt hatásának vizsgálata.....	28
5.1.4. Összehasonlítás	30

5.2. A lebomlás mechanizmusának vizsgálata	33
6. Összefoglalás.....	38
Irodalomjegyzék.....	39
Köszönetnyilvánítás	45

1. Bevezetés

A felületaktív anyagok szerepe kedvező tulajdonságaiknak köszönhetően egyre nagyobb az iparban és a háztartásokban is. Hulladékként a csatornarendszeren át a környezetbe jutva több gondot okozhatnak. A legnagyobb probléma, hogy szerkezetüknél fogva képesek oldatba vinni olyan vízoldhatatlan peszticideket, poliaromás szénhidrogéneket, melyek egyébként kicsapódnának. A szennyezők oldatba vitele ugyan növelheti a mikrobiológiai lebontás sebességét, de előfordulhat az is, hogy toxikus hatást gyakorolnak a mikroorganizmusokra és így csökkentik a módszer hatékonyságát.

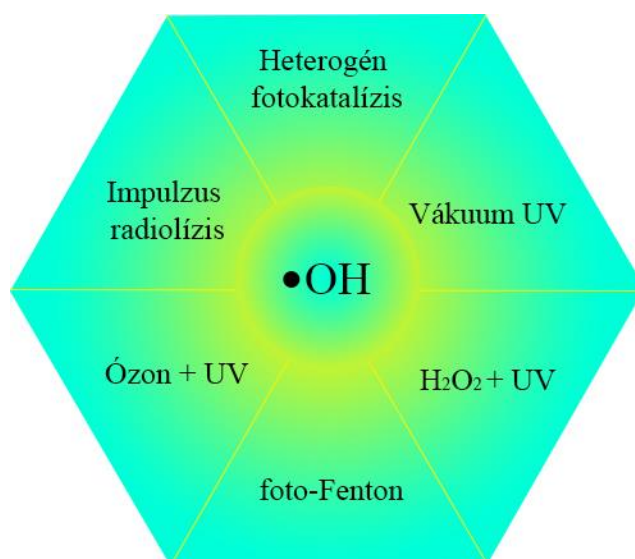
A nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal különböző módon nagy reaktivitású gyökök generálhatók, amelyek a veszélyes szerves anyagokkal reakcióba lépve képesek azokat teljes mértékben lebontani, vagy kevésbé toxikus vegyületekké alakítani. A módszerek közé tartozó heterogén fotokatalízis során a szennyezőt tartalmazó oldathoz félvezető anyagot, legtöbb esetben TiO_2 -t adagolunk, majd UV fénnel besugározzuk az így kapott szuszpenziót. A gerjesztés hatására képződő hidroxilgyökök gyorsan és hatékonyan reagálhatnak a felületen adszorbeálódott, vagy a felülethez közel került szubsztrátokkal, a folyamat végterméke CO_2 és víz [1].

Munkám során a Triton X-100 oktilfenol-polietoxilát típusú nemionos felületaktív anyag degradációját vizsgáltam heterogén fotokatalízissel különböző körülmények között. A lejátszódó folyamatokat a reakcióelegy pH-jának, szerves széntartalmának mérésével követtem nyomon, a szennyezőanyag aktuális koncentrációját folyadékkromatográfiás módszerrel határoztam meg.

2. Elméleti háttér

2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A kémiai oxidáció célja egyrészt a szennyezést okozó toxikus anyagok átalakítása veszélytelen inert anyagokká, másrészt a teljes mineralizáció megvalósítása. A lebomlás végterméke szén-dioxid, víz, valamint egyszerű szervesetlen anyagok, amennyiben a kiindulási vegyület heteroatomot is tartalmazott [2].



1. ábra: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások.

- *UV fotooxidáció:* UV fénnyel történő gerjesztéskor sugárforrásként legtöbbször kisnyomású higanygőzlámpát használnak ($\lambda=254\text{ nm}$). A fotooxidációs folyamatokban a gyökképződés többféleképpen is bekövetkezhet:

(i) A besugárzás hatására keletkező gerjesztett állapotú szerves molekula (R) és a vízben oldott oxigén reakciója különböző gyökök képződéséhez vezet:



(ii) A szerves molekula a besugárzás hatására egyből gyökökre is hasadhat:



Az így létrejövő gyökök további reakciója teljes mineralizációt eredményezhet. A gyökképzés hatékonyságát a vízben oldott anyagok fényelnyelése, a folyamatok kvantumhasznosítási tényezője, a gerjesztő fény hullámhossza, valamint az oldott oxigén koncentrációja is befolyásolja [3].

- O_3 : Az ózon önmagában is erélyes oxidálószer, hatása azonban fokozható, ha bomlását úgy vezetjük, hogy abból jelentős mennyiségben gyökök képződjenek (7-11). A kezelés során nem az ózon közvetlen reakciója a szennyező anyaggal a meghatározó kémiai kölcsönhatás, hanem a bomlásakor képződő nagyon reakcióképes gyököké:



A folyamat hatásfoka növelhető, ha a rendszerhez hidrogén-peroxidot adagolunk. Figyelembe véve, hogy a hidrogén-peroxid deprotonálódása (8) csak lúgos tartományban számottevő ($pK=11,65$), a H_2O_2 hatása csak $pH>5$ oldatokban érvényesül.

- O_3/UV : Az ózon az infravörös tartománytól a vákuum ultraibolya tartományig képes elnyelni a fényt. Vizes oldatban 254 nm-en rendelkezik a legnagyobb moláris fényelnyelési együtthatóval ($\epsilon_{254}=3292 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$). A gerjesztés hatására az ózon oxigénmolekulára és gerjesztett oxigénatomra bomlik. Az ezt követő reakciókban nagy mennyiségű hidroxilgyökök képződnek [3]:

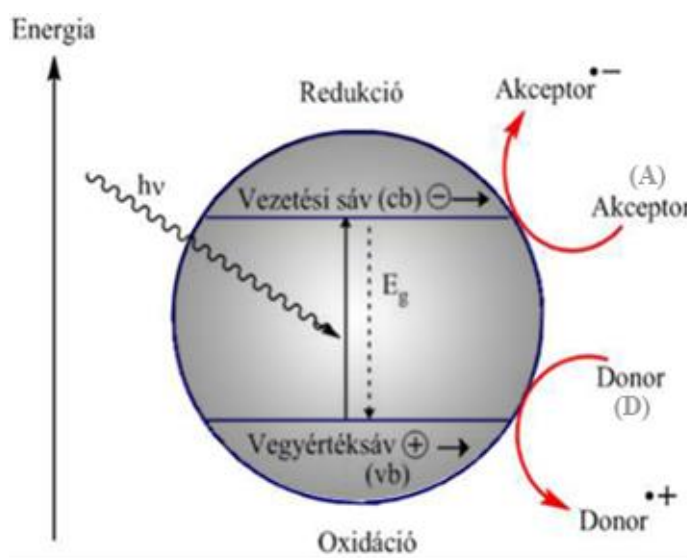




- *Heterogén fotokatalízis:* A módszer előnyös tulajdonságai miatt a legintenzívebben kutatott területe a nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak. Alkalmazásával igen hatékonyan távolíthatók el a szerves szennyeződések. Lehetőség nyílik a napenergia hasznosítására is, mivel az alkalmazott félvezetők többsége már látható fény hatására is gerjesztődik. Részletesen ezt az eljárást a következő fejezetben ismertetem.

2.1.1. Heterogén fotokatalízis

A fénnel katalizált folyamatokat, más néven a fotokatalitikus eljárásokat már az 1970-es évek óta kutatják. A fotoaktív félvezetőt a sávrés energiájánál (E_g) nagyobb energiájú fénnel besugározva a vegyértéksávban gerjesztünk egy elektront, amely a vezetési sávba kerül, miközben a vegyértéksávban egy pozitív töltésfelesleg, lyuk keletkezik. A fotoindukált elektron-lyuk (e_{cb}^- , h_{vb}^+) pár rekombinálódhat a félvezető belsejében vagy a felületén. Ez utóbbi folyamattal verseng a felületen lejátszódó elektronátadás. A fotogenerált elektron redukálhat egy, a félvezető felületén adszorbeálódott vagy a felülethez közel került elektron akceptor molekulát (A), a fotogenerált lyuk pedig oxidálhat egy elektrondonor molekulát (D) (2. ábra). Levegővel telített vizes reakcióelegyekben az oxigén az elektron akceptor, a víz pedig az elektron donor. A (18-20) reakciókban képződő részecskék erélyes oxidálószerrek – savas oldatban a hidroxilgyök oxidációs potenciálja 2,7 V [1] –, amelyek megtámadhatják az oldott reaktánst.



2. ábra: A fotokatalizátor gerjesztése során lejátszódó folyamatok [4].



Egy félvezető anyag fotokatalitikus aktivitását meghatározó tulajdonságok:

- (i) A fény-abszorpció képesség többnyire az adott anyag struktúrájától függ. Ha szuszpenzióként alkalmazzuk a félvezetőt, akkor a fotonok túlnyomó része abszorbeálódik a részecskéken.
- (ii) Fontos tényező az elektron-lyuk párok rekombinációjának valószínűsége, amelyet nehéz becsülni, de egy átlagos fotokatalitikus reakcióban a létrejövő párok körülbelül 70%-a további kémiai reakciókban való részvétel nélkül visszaalakul. A rekombinációt kiváltó okok egyike a katalizátor felületén található kristályhibák. Minél nagyobb a felület annál gyorsabb a rekombináció.
- (iii) A félvezető felületén lejátszódó töltésviteli folyamatok hatékonyságát befolyásolja az adszorbeálódott szubsztrát mennyisége, illetve az, hogy a létrejövő elektron-lyuk párok milyen gyorsan tudnak átjutni a szilárd-folyadék határrétegen. A reaktáns adszorpciójának mértéke a katalizátor felületi tulajdonságaitól is függ: pl. a felület töltésétől, nagyságától.

A fajlagos felület nagysága ellentétes hatást mutat az (ii) és (iii) pontokban. Egyrészt növeli a részecsképar rekombinációjának valószínűségét, másrészt növeli a szubsztrát adszorpciójának hatásosságát is. Jól látható, hogy a heterogén fotokatalízis összetett folyamat, megfelelő fotokatalitikus aktivitás elérése gondos tervezést igényel. A leggyakrabban alkalmazott fotokatalizátor a titán-dioxid [2], könnyen és olcsón beszerezhető, nagy aktivitású és nem toxikus [1].

2.1.1.1. TiO₂ fotokatalizátor jellemzői

A TiO₂ természetben megtalálható ásványai az anatóz, a rutil és a brookit, termodinamikailag a rutil a legstabilabb, a másik két módosulat hevítve rutillá alakul. A brookit előállítása költséges, ezért fotokémiai reakciókhoz nem használják. 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 kereskedelemben kapható TiO_2 általában az anatáz és a rutil módosulatok keveréke, melyek kristályszerkezete és fajlagos felülete is eltérő. A keverék tulajdonsága, így fotoaktivitása is jelentősen függ az anatáz/rutil arányától. A különböző módosulatok közül a legnépszerűbb a Degussa P25 TiO_2 , amely kb. 70% anatázt és 30% rutilt tartalmaz.

A TiO_2 fotokatalitikus aktivitását mindazon paraméterek befolyásolják, amelyek hatással vannak az elektron-lyuk párok keletkezésére, elválasztására, a felületi adszorpciós és deszorpciós folyamatokra, valamint a redoxifolyamatokra (pl. kristályszerkezet, fajlagos felület, porozitás, a hidroxilcsoportok sűrűsége a felületen, stb.)

2.1.1.2. A fotokatalízis hatásfokának növelése

A heterogén fotokatalízissel a szerves vegyületek széles köre mineralizálható, azonban a hatékonyság viszonylag kicsi. Ahhoz, hogy a módszer a gyakorlati életben felmerülő problémák megoldására is alkalmas legyen szükséges az eljárás hatásfokának növelése, ennek lehetséges útjai:

- (i) A katalizátorok fotoaktivitásának növelése: az elektron-lyuk pár rekombinációjának csökkentése, valamint a nagy sáv szélességű félvezetők ($\Delta E > 3$ eV) gerjeszthetőségének kiterjesztése a látható fény tartományára.
- (ii) Különböző módszerek együttes alkalmazása, illetve valamilyen oxidálószer, például hidrogén-peroxid, nátrium-peroxo-diszulfát adagolása a reakcióelegyhez [1].

Hatásfok növelése ózonizálással

Rajeswari és társa karbaril peszticid degradációjakor a heterogén fotokatalízist ózonizálással kombinálták, a kémiai oxigénigény csökkenési sebessége kétszeresére nőtt [5]. *Piera és munkatársai* 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav mineralizációját tanulmányozták különböző fotokatalitikus rendszerekben, ózon hatására a bomlási sebesség nőtt [6]. *Tanaka és társai* szerint az ecetsav bontásakor a leghatékonyabb az $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ eljárás [7]. *Kopf és munkatársai* monoklór-ecetsav és piridin mineralizálásakor alkalmaztak sikerrel ózont a heterogén fotokatalízis hatékonyságának növelésére [8].

A fotokatalitikus rendszerekben az ózon összetett folyamatokban növeli a hatásfokot:

(i) Az O_3 molekulához történő közvetlen elektronátmenet a TiO_2 -ről:



(ii) Elektronátmenet a TiO_2 és az O_2 molekula között:



(iii) Az ózon és az oxigén általi elektronbefogás csökkenti a fotogenerált részecskepár rekombinációjának valószínűségét, megnő a képződő hidroxilgyök mennyisége.

(iv) Az O_3 UV besugárzásával nő a H_2O_2 és a hidroxilgyökök mennyisége az oldatban:



Hatásfok növelése peroxo-diszulfát adagolásával

A peroxo-diszulfát, önmagában is erélyes oxidálószer, 254 nm hullámhosszúságú fény hatására szulfát-gyökkanionná alakul [9]:



A $\text{SO}_4^{\cdot-}$ erős oxidálószer, a normálláncú aromás és halogénezett szerves szennyezőket is oxidálja. Vizes oldatokban a vízmolekulával/hidroxidionnal reagálva hidroxilgyökök képződnek:



A heterogén fotokatalitikus rendszerekben alkalmazott fényforrás ($\lambda < 380$ nm) energiája nem elegendő a perszulfát-anion közvetlen gerjesztésére. A szuszpenziókhoz adagolt $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a hatékonyságot az ózonhoz hasonlóan a félvezető felületén keletkező elektronok csapdázásával, a rekombináció visszaszorításával növeli meg [10, 11].



2.2. Felületaktív anyagok

A felületaktív anyagokat, vagy más néven tenzideket régebben elsősorban textíliák mosására, tisztítószerként alkalmazták, napjainkban ezeket a vegyületeket széles körben használják emulgeáló-, nedvesítő- és diszpergálószerként is. A fokozott felhasználás miatt egyre nagyobb mennyiségben kerülnek a környezetbe, a kommunális és az ipari szennyvizek állandó összetevőinek tekinthetők. Csökkentik a felületi feszültséget, valamint habréteget képeznek, mindezek nehezítik az oxigén beoldódását, ennek következtében veszélybe kerül a vízi élővilág. Esetenként a különböző szintetikus mosószerek foszfátokat is tartalmazhatnak, melyek az eutrofizációt is serkenthetik.

A tenzidmolekulák hosszú, apoláris, zsírban jól oldódó láncból és egy hozzá kapcsolódó poláris hidrofil részből állnak. Az apoláris rész általában több szénatomból álló, heteroatomot és kettős kötések tartalmazó alifás szénhidrogénlánc. A tenzideket a tenzidhatást kifejtő molekularész alapján csoportosíthatjuk: *Anionaktív tenzidekben* a hosszú szénláncot tartalmazó negatív töltésű részhez valamilyen pozitív töltésű csoport

kapcsolódik: szappanok, szulfátok, szulfonátok, foszfátok. *Kationaktív tenzidekben* az aktív csoport a kation: ammóniumsók, kvaterner ammónium-kloridok.

Az ionos felületaktív anyagok oldatba kerülve disszociálnak, nagyobb koncentrációban micellákat képeznek. Dinamikus egyensúly alakul ki a micellákban, illetve a szabadon lévő disszociált molekulák között. A kritikus micella koncentráció (*cmc*) elérésekor az oldat kolloiddá válik, hirtelen megváltoznak fizikai tulajdonságai. A kritikus micella koncentráció értéke függ a tenzid szerkezetétől, a hőmérséklettől, valamint attól, hogy alkalmazunk-e polielektrolitot [12, 13, 14].

A *nemionos felületaktív anyagok* vizes oldatokban nem disszociálnak. Legnagyobb előnyük a kation- és az anionaktív tenzidekkel szemben, hogy stabilak, nem érzékenyek az oldat kémhatására és az elektrolitok sem zavarják működésüket [12].

2.2.1. Alkilfenol-polietoxilát típusú felületaktív anyagok tulajdonságai

A nemionos felületaktív anyagok családjába tartozó vegyületek [15]:

Alkilfenol-polietoxilátok

Alkohol-etoxilátok

Alkilfenolok

Kiemelkedő jelentőségűek az alkilfenol-polietoxilátok, amelyek az etilén-oxid eltérő hidrofób csoportokkal alkotott vegyületei, a hidrofób csoport legtöbbször valamilyen egyenes láncú alkohol, alkilfenol vagy zsírsav.

A nemionos felületaktív anyagok nem teljesen tiszta vegyületek, hanem különböző oligomerek, izomerek keverékei, ezért nehéz tulajdonságaikat pontos adatokkal jellemezni. A vegyületek viszkozitása molekulatömegetől függően változik, a kisebbek sűrűn folyó folyadékok, a nagyobbak pasztaszerűek.

A tenzidek vízzoldhatósága főként a hidrofíl csoport szerkezetétől függ. Az alkilfenol-polietoxilát tenzidek közül a kevés etoxilát csoportot tartalmazó vegyületek alig, míg a hosszabb láncúak jól oldódnak vízben. A hőmérséklet emelésével csökken az oldhatóságuk, ugyanis kevésbé tudnak hidratálódni a molekulák, az oldat zavarossá válik, a fázisok kezdenek szétválni.

következtében vizes közegben is könnyebben lebonthatóvá válik különböző mikroorganizmusok által, ugyanakkor a csapdázódás el is zárhatja az adott vegyületet, így nehezebben bontható. A Triton X-100 szerkezetéből adódóan képes különböző szerves molekulákat oldatba vinni, illetve oldatban tartani [20, 21, 22, 23], ezáltal meggyorsítani lebomlásukat [24, 25].

A felületaktív anyagok – pl. Triton X-100 – kölcsönhatásba léphetnek az eukarióta sejtmembránokkal, nagy koncentrációban károsodást okozhatnak [26, 27, 28].

A vegyület idegrendszerre gyakorolt hatását *Oz és társai* vizsgálták a központi és a perifériás idegrendszerrel kapcsolatban álló receptor működésén át [29]. Megállapították, hogy gátló hatást fejt ki a receptorok működésére.

A felületaktív anyagok a szokásos tisztítási eljárásokkal (pl. aktív szénen való szűréssel) nem távolíthatók el, biológiai módszerekkel nehezen lebonthatók, ezért más megoldásokat kell keresni megsemmisítésükre. Egyik lehetőség a biodegradáció kiegészítése kémiai kezeléssel. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (Advanced Oxidation Processes, AOPs) fotokémiai, illetve kémiai reakciókkal – vagy ezek kombinációjával – előállított nagy oxidációs potenciálú gyökökkel képesek a vízben jelenlévő oldott vagy diszpergált szerves komponenseket oxidatív úton eltávolítani.

2.2.2.2. Triton X-100 bontásának lehetőségei

Biológiai bonthatóságát több kutatócsoport is tanulmányozta [30, 31, 32]. A modellvegyület aerob körülmények között csak részlegesen bontható, míg anaerob és anoxikus körülmények között gyakorlatilag nem bontható.

Manhas és Khan a Triton X-100 polioxietilén láncát $[Ag^{III}(H_2IO_6)(H_2O)_2]$ -tal (*DPA*) oxidálták [33]. Nagy feleslegben alkalmazták a Triton X-100-at, az oxidációt a *DPA* fényelnyelésének változásával követték. A reakció után KCl vizes oldatát adagolták az elegyhez, fehér csapadék keletkezett, amely a *DPA* redukciójának termékeként megjelenő Ag^+ ionok jelenlétére utalt. Megállapították, hogy a Triton oxidációjának elsődleges termékei az acetaldehid és 4-(1,1,3,3-tetra-metilbutil)fenol. A vegyületben található alkillánc normál körülmények között stabilnak tekinthető.

Az AOPs technikák alkalmazhatóságát az alkifenol-polietoxilát típusú tenzidek lebontására már több kutatócsoport tanulmányozta, a módszerek eredményessége különböző.

A hidratált elektronok reakcióját Triton X-100-zal vizes közegben terc-butanol jelenlétében *Perkowski és társai* vizsgálták [34, 35]. Megállapították, hogy az impulzus radiolízissel előállított hidratált elektronok és a felületaktív anyag reakciójának sebessége kicsi. Különböző elektron-befogó (O_2 , N_2O) alkalmazásával nagyon reaktív hidroxilgyökök képződik (39):



A kísérletek során az abszorpciós spektrumokban 300-320 nm között új sáv megjelenését tapasztalták, amelyet a hidroxilgyökök és az aromás gyűrű reakciójában keletkező ciklohexadienil-gyökökhöz rendeltek. A Triton X-100 bomlási sebessége oxigén jelenlétében közel duplája volt, mint oxigénmentes közegben.

Perkowski és társai a heterogén fotokatalitikus eljárás hatékonyságát is tanulmányozták Triton X-100 vizes közegben történő bontásakor [36]. Vizsgálták a félvezető mennyiségének és a detergens kezdeti koncentrációjának hatását. Eredményeik szerint az optimális TiO_2 -koncentráció: $1,5-2 \text{ g dm}^{-3}$. A 40 mg/dm^3 kezdeti tenzid koncentrációt 250 mg/dm^3 -re növelve a fényelnyelés és a kémiai oxigénigény alapján a bomlás 10-20%-kal csökkent. Másik munkájukban a TiO_2 katalizátort Pt-val és SiO_2 -dal módosították, a katalizátor aktivitása közel kétszeresére nőtt [37].

Saien és munkatársai különböző heterogén és homogén AOP technikákat hasonlítottak össze a Triton X-100 bontásakor [38]. A vizsgálatok TiO_2/UV , hidrogén-peroxid, kálium-peroxo-diszulfát és ezek kombinációira terjedtek ki. A változásokat spektrofotometriás módszerrel, valamint a kémiai oxigénigény mérésével követték nyomon. Eredményeik szerint mind a hidrogén-peroxid, mind a kálium-peroxo-diszulfát javította a fotokatalízis hatásfokát. A hidrogén-peroxid azonban nagy koncentrációban visszaesést okozott, egyrészt a hidroxilgyököknél gyengébb reakcióképességű hidroperoxil-gyökök ($HO_2\cdot$) keletkeztek, másrészt az oxidálószer molekuláinak adszorpciója a katalizátor felületén csökkentette az aktív helyek számát. Munkájuk alapján az UV/kálium-peroxo-diszulfát kombináció bizonyult a leghatékonyabb eljárásnak.

2.2.3. Alkilfenol-polietoxilátok bomlási mechanizmusa

Számos kutatómunka kimutatta, hogy biodegradáció esetén a mikroorganizmusok a polietoxilát lánc darabolásával kezdik meg a lebontást. A bontás során a mintákban a rövidült láncú komponensek aránya növekedett [30, 39, 40].

Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazásakor a nagy reaktivitású hidroxilgyökök több helyen támadhatnak [41]:

- az etoxilát láncon
- az alkilcsoporton
- az aromás gyűrűn.

A keletkező közttermékek anyagonként és módszerenként eltérőek lehetnek. A leggyakrabban kimutatott intermedierek: a vizsgált alkilfenol-polietoxilát rövidült láncú változatai, eltérő hosszúságú polietilén-glikolok, valamint alkilfenol származékok [42, 43, 44]. Ezen termékek keletkezése főleg az etoxilát láncot érő támadáshoz kapcsolható, melynek sémája a 4. ábrán látható [45]. Az intermedierek között azonosított aldehidek és karbonsavak (hangyasav, ecetsav, oxálsav) nagy valószínűséggel az alkillánc terminális csoportjainak reakciói során keletkeznek [46].

3. Célkitűzés

A Pannon Egyetem Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszékén működő fotokémiai kutatócsoport jelenlegi kutatási iránya a heterogén fotokatalitikus eljárás hatékonyságának növelése. A cél több módon is elérhető: hatékonyabb katalizátor alkalmazása, a félvezető felületének módosítása, illetve a módszer kombinálása különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal.

Ebbe a munkába kapcsolódtam be, a heterogén fotokatalízis és különböző oxidálószeres együttes alkalmazását vizsgáltam nemionos felületaktív anyag bontásakor. A kísérletek elvégzéséhez modellvegyületként a kutatócsoport által még nem vizsgált Triton X-100 detergenst választottuk.

Célul tűztük ki egy optimális kombinált módszer műveleti paramétereinek meghatározását. Feladatomból volt a modellvegyület aktuális koncentrációjának nyomon követésére alkalmas folyadékkromatográfiás módszer kidolgozása is.

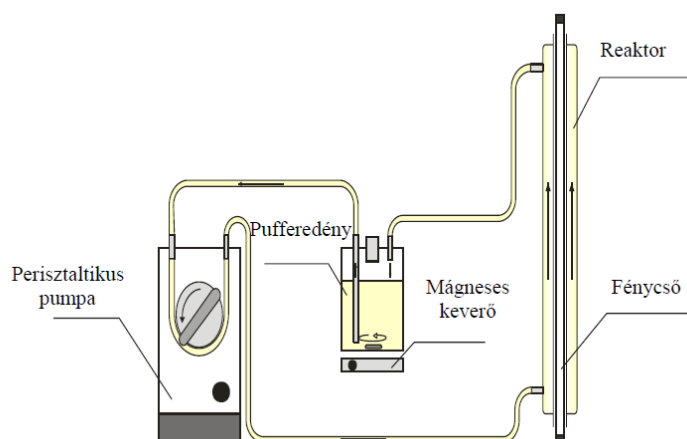
4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Kísérleteimhez a kereskedelmi forgalomban kapható vegyszereket további tisztítás nélkül használtam: 38%-os hidrogén-fluorid oldat (HF, Reanal), kálium-hidrogén-ftalát ($\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOK}$, Merck), metanol (HPLC tisztaság, CH_3OH , Chromasolv, Sigma Aldrich), nátrium-hidrogén-karbonát (NaHCO_3 , Sigma Aldrich), nátrium-karbonát (Na_2CO_3 , Sigma Aldrich), nátrium-peroxo-diszulfát ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Merck), titán-dioxid (Degussa P25 TiO_2), Triton X-100 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{9,5}$, Alfa Aesar).

4.2. A fotoreaktor

A besugárzásokat egy 2 dm^3 kapacitású reaktorban végeztem (5. ábra). A reakcióelegy áramoltatását a fénycsővet körülvevő reaktorköpenyben a változtatható sebességű perisztaltikus pumpa biztosította – a recirkuláció sebessége $0,42\text{ dm}^3/\text{perc}$ volt.



5. ábra: A fotoreaktor és a keringési rendszer [47].

A reaktor alsó részében rögzített üvegszűrő betétén keresztül tápláltuk be a megfelelő gázt (levegő/ózon). A $40\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$ sebességgel áramló levegőből a LAB2B laboratóriumi ózongenerátor állította elő az ózont, koncentrációját a gáz kálium-jodid oldatban történő elnyelésével határoztam meg. A felszabaduló jód mennyiségét nátrium-tioszulfáttal titráltam meg.

A puffertartályban mágneses keverővel homogenizáltuk a szuszpenziót. A fényforrás egy 40 W-os fénycső, amely energiájának döntő részét 300 nm felett adja le. A reaktor nem rendelkezik külön hűtéssel, így a fényforrás által leadott hőt közvetlenül a reakcióelegy veszi fel. A besugárzás során a szuszpenzió hőmérséklete körülbelül 15 °C-kal növekszik, az üzemi hőmérséklet 35-40 °C. Az izoterm, illetve a nem-izoterm körülmények közötti mérések eredményei azt mutatják, hogy a hőmérséklet növelése lényegesen nem befolyásolja a fotooxidáció sebességét. Ennek oka, hogy a látszólagos sebességi együttható (k) és az adszorpciós egyensúlyi állandó (K) ellentétes irányba változik a hőmérséklet függvényében. A kísérleteket nem-izoterm körülmények között végeztem.

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

A mérések után a reaktort 3%-os HF-oldattal mostam, hogy a reaktor falára nagyon vékony rétegben lerakódott katalizátort eltávolítsam, majd négy-ötször desztillált vízzel savmentesítettem.

4.3. A minták kezelése

A 3 dm³ térfogatú, $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú vizsgálandó reakcióelegyet a megfelelő homogenizálás céljából a reaktorban 20-30 percig kevertettem bevilágítás nélkül.

A minták analitikai vizsgálata előtt a szilárd fotokatalizátort Millipore Millex-LCR 0,45 µm-es szűrő segítségével választottam el a folyadéktól.

A folyadékfázis pH-ját SP 10T elektróddal mértem, amit Consort C561 készülékhez csatlakoztattam. A pH-mérőt mérés előtt 7 és 4 pH-jú pufferoldatokkal kalibráltam [47].

A bevilágított reakcióelegy fényelnyelésének színeképét Specord S100 UV/VIS típusú spektrofotométerrel vettem fel.

4.4. Szerves széntartalom mérése

A minták széntartalmának meghatározását Thermo Electron Corporation TOC-TN 1200 készülékkel végeztük. A berendezéssel a minta összes széntartalma (TC), szerves széntartalma (TIC), valamint összes nitrogéntartalma (TN) mérhető. A szerves széntartalmat (TOC) a TC és a TIC különbségéből kapjuk.

A TC meghatározásakor a vizsgálandó minta magas hőmérsékletű kemencében (1000 °C) szén-dioxiddá ég el, a képződő gáz mérését egy ún. nem diszperzív infravörös (NDIR) detektor végzi.

Az TIC tartalom mérésekor a minta adagolása közvetlenül a 10%-os foszforsav-oldatot tartalmazó gázmosóba történik, a felszabaduló CO₂ gáz mennyiségét szintén az NDIR detektor méri.

A kalibráló oldatokat TC mérésnél kálium-hidrogén-ftalátot, TIC méréseknél Na₂CO₃-ot és NaHCO₃-ot tartalmazó azonos koncentrációjú törzsoldatokból készítettük. Minden elemzés 100-100 µl minta 3 párhuzamos mérésével történt. Az adatok gyűjtését és feldolgozását Thermo Euroglass Software-rel végeztük.

4.5. Kétdimenziós emissziós színekép rögzítése

A minták emissziós térképét Aqualog (Horiba Scientific) készülékkel rögzítettük. A minta gerjesztése egy 150 W-os ózonmentes xenon lámpával történik (230-620 nm), a fénykibocsátást CCD rögzíti 250-620 nm tartományban. A műszer a teljes gerjesztési hullámhossztartományban rögzíti az emittált fény hullámhosszát és intenzitását. Az adatok alapján fluoreszcens gerjesztési-emissziós mátrixot kapunk.

4.6. UHPLC elemzés módszer fejlesztése

A nemionos felületaktív anyagok koncentrációjának meghatározása különböző klasszikus módszerekkel pl. kolorimetriás vagy potenciometriás titrálással lehetséges, hátrányuk, hogy nem elég specifikusak. A tenzidek azonosítására más analitikai módszerek kerültek előtérbe: pl. a gáz- és folyadékkromatográfia [48].

A gázkromatográfia felületaktív anyagok vizsgálatára nem előnyös, ugyanis a legtöbb tenzid alacsony illékonysággal rendelkezik, így magas hőmérsékletet kellene alkalmazni, amely akár a vegyületek bomlását is okozhatja.

A célra legalkalmasabb és leggyakrabban alkalmazott módszerek a különböző folyadékkromatográfiás eljárások, melyekkel lehetővé válik az eltérő hosszúságú alkil és etoxilát láncsal rendelkező oligomerek elválasztása. Az alkilfenol-etoxilát típusú tenzidek közvetlenül detektálhatók UV fénnel, mivel rendelkeznek kromofór csoporttal. Amennyiben a vizsgálatok során a melléktermékek és a különböző oligomerek vagy izomerek meghatározására is szükség van, akkor tömegspektrométeres detektálást célszerű alkalmazni [16, 49].

A folyadékkromatográfiás módszerfejlesztés célja, a TX-100 különböző polimerizáltsági fokú komponenseinek hatékony szétválasztása. A besugárzott minták analízisekor a komponensek egymáshoz viszonyított változásából következtethetünk a lejátszódó folyamatokra.

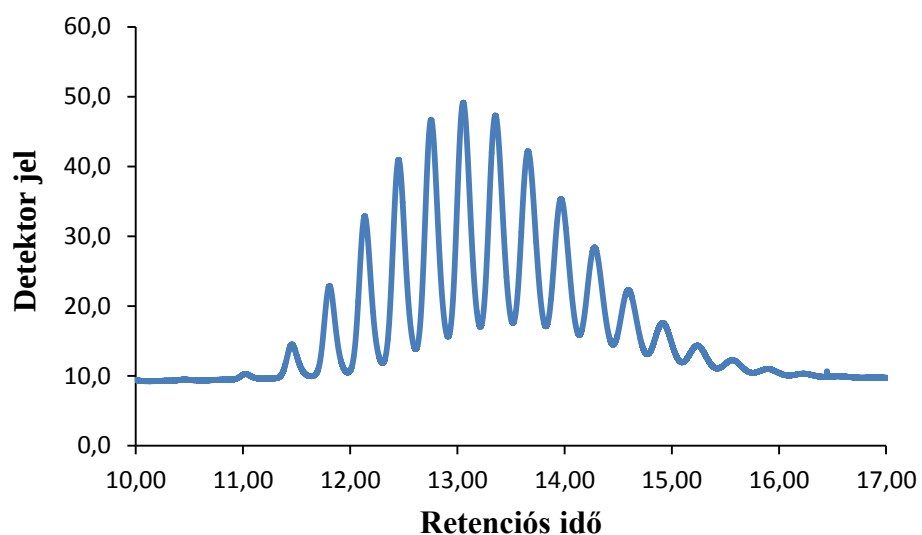
Fontos szempont volt, hogy viszonylag rövid elemzési idő mellett kapjunk értékelhető eredményt. A mérésekhez Zorbax 1,8 μm szemcseméretű Eclipse Plus típusú C18-as kolonnát használtam, melynek hosszúsága 5 cm, belső átmérője 2,1 mm. Az elválasztások során kétféle oldószer elegyből képzett eluent alkalmaztam:

- A: víz
- B: metanol

Első lépésként izokratikus elválasztási körülmények mellett vizsgáltam a Triton X-100 retenciós viselkedését. Magas metanol arány mellett rövid időn belül eluálódott az anyag, azonban a felbontás elégtelen volt. Alacsony metanol arány mellett pedig rendkívül megnőtt a retenciós idő.

Második lépésként az izokratikus elválasztást gradiens elválasztásra cseréltük, így az elemzési idő jelentősen csökkent. Az elfogadható elválasztásnál az oldószer arány (A:B) kezdetben 40:60 volt, majd 10 percen belül 30:70-re változtattam. A kolonna hőmérséklete 50 °C, az áramlási sebesség 0,5 ml/perc volt. A detektálás UV-VIS detektorral történt 223 nm-en.

A kromatogram alapján 17 csúcs különböztethető meg, amelyek az eltérő polimerizáltsági fokú komponensekhez rendelhetők (6. ábra, 1. táblázat).



6. ábra: $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú TX-100 minta kromatogramja.

Csúcs	Retenció idő (min)	Csúcs	Retenció idő (min)
1.	10,4	10.	13,63
2.	10,97	11.	13,94
3.	11,41	12.	14,24
4.	11,76	13.	14,55
5.	12,09	14.	14,87
6.	12,41	15.	15,20
7.	12,72	16.	15,54
8.	13,02	17.	15,87
9.	13,33		

1. táblázat: A kromatogramon kapott csúcsok és retenció idejük.

5. Kísérleti eredmények

5.1. A bontás optimális körülményeinek meghatározása

5.1.1. TiO₂-UV-levegő rendszer

A felületaktív anyag heterogén fotokatalitikus lebontását a korábban meghatározott műveleti paraméterek mellett végeztem: a fotoreaktor hatékony működtetéséhez 40 dm³ h⁻¹ levegőáram szükséges, a Degussa P25 TiO₂ (70% anatáz, 30% rutil) fotokatalizátor optimális mennyisége 1 g dm⁻³ [50].

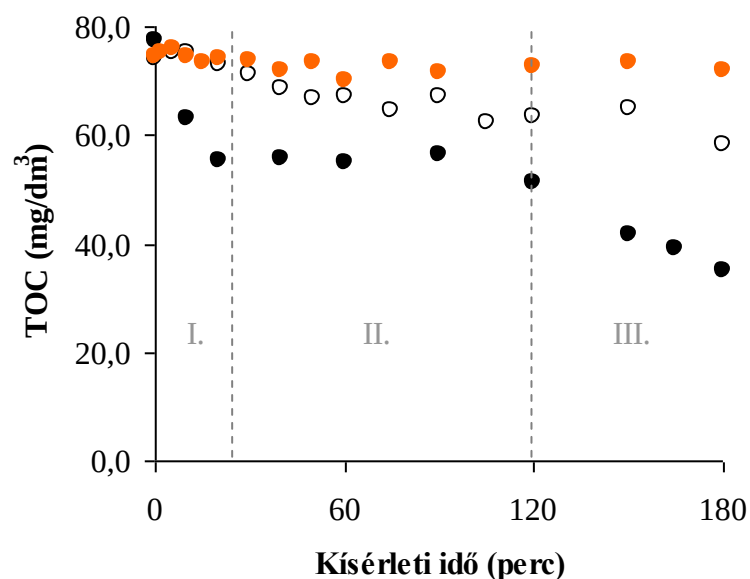
A fotoreaktorban (5. ábra) viszonylag nagy gázáramot kell alkalmazni, ezért vizsgáltam, hogy számolni kell-e anyagkihordással. 2×10⁻⁴ mol dm⁻³ koncentrációjú Triton X-100 oldatot bevilágítás nélkül keringettem a reaktorban. A reakcióelegy szerves széntartalma a keringetés alatt gyakorlatilag nem változott (7. ábra), ingadozása kb. 4%-os, ami a meghatározás mérési hibájából adódik. A reaktorral végzett kísérletek során anyagkihordással, még ilyen nagy gázáram esetén sem kell számolni.

Következő lépésként megvizsgáltam, hogy a felületaktív anyag fotooxidációjához szükséges-e a TiO₂ katalizátor jelenléte. A vegyület 2×10⁻⁴ mol dm⁻³ koncentrációjú oldatát világítottam be katalizátor jelenlétében és anélkül (7. ábra).

TiO₂ nélküli bevilágításkor a kísérlet 3 órája alatt a reakcióelegy TOC-értéke a kiindulási 74 mg dm⁻³-ről 58,4 mg dm⁻³-re csökkent, ami 21%-os degradációt jelent (7. ábra, 2. táblázat). UV fény hatására is bomlik a felületaktív anyag.

Katalizátor-tartalmú reakcióelegyben a szerves széntartalom három órás bevilágítás alatt 55%-kal csökkent. A TOC-változása érdekes tendenciát mutat, három szakaszra bontható (7. ábra):

- I. Az első húsz percben a reakcióelegy szerves széntartalma gyorsan csökken 77,3 mg dm⁻³-ről 55,2 mg dm⁻³-re. A szerves széntartalom időbeli változása alapján egyszerű polinom-illesztéssel határoztam meg a kezdeti csökkenési sebességet: 1,75 mg dm⁻³ min⁻¹.
- II. A 20. perctől a 120. percig a TOC-érték gyakorlatilag változatlan.
- III. A bevilágítás utolsó órájában a szerves széntartalom csökkenési sebessége: 0,67 mg dm⁻³ min⁻¹.



7. ábra: A TOC-változása különböző kísérleti körülmények között.

● levegő ○ levegő/UV ● levegő/UV/TiO₂
 (2×10^{-4} mol dm⁻³ Triton X-100, 1 g dm⁻³ TiO₂, 40 dm³ h⁻¹ levegő)

Kísérleti körülmény	TOC-csökkenés (%)	Kezdeti csökkenési sebesség (mg dm ⁻³ min ⁻¹)
levegő	-	-
levegő/UV	21	0,26
levegő/UV/TiO ₂	55	1,75*

2. táblázat: A szerves széntartalom alakulása három óra alatt.

A csökkenési sebesség meghatározási hibája: $\pm 8\%$

*- a fotokatalízis első húsz percében

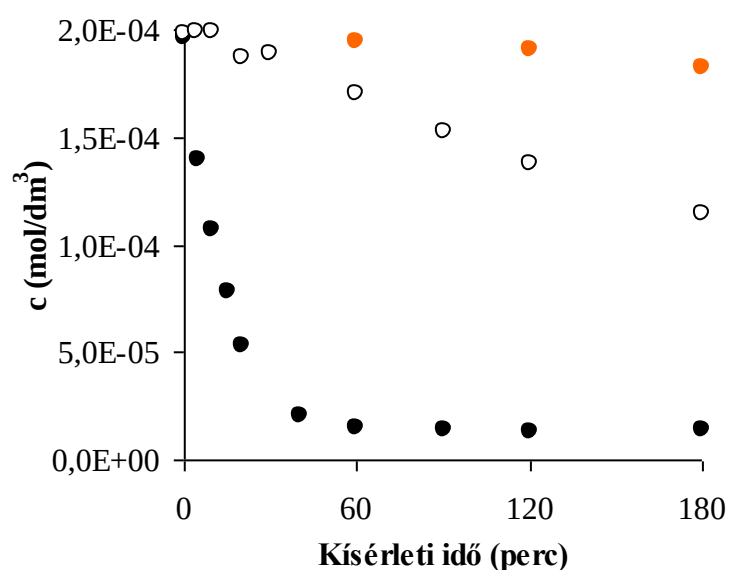
A kísérletek során a folyadékfázis pH-jának változását is mértem. Katalizátor nélküli oldatok pH-ja a 3 órás bevilágítás alatt gyakorlatilag nem változott, míg a katalizátort tartalmazó a kiindulási 5,9-es értékről 4,2-re csökkent.

A felületaktív anyag aktuális koncentrációját UHPLC-s analízissel határoztam meg, az eredményeket a 8. ábrán és a 3. táblázatban mutatom be.

Levegővel kevert reakcióelegyben a felületaktív anyag koncentrációjának változása mérési hibán belüli. Három óra alatt a modellvegyület koncentrációja katalizátor nélküli

bevilágításkor 42,5%-kal csökkent, kezdeti bomlási sebessége: $6 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Az általunk használt fénycső 320-420 nm között sugároz. A felületaktív anyag kismértékben degradálódik, ez azt jelenti, hogy természetes körülmények között – napfény hatására – is a szerves anyag részben átalakulhat.

Katalizátor-tartalmú reakcióelegyben a TX-100 mennyisége már az első órában a kimutatási határ alá csökkent, bomlási sebessége: $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ (8. ábra). A modellvegyület fotokémiai lebontása TiO_2 jelenlétében, megfelelő gerjesztő fény hatására hatékonyan megy végbe.



8. ábra: A Triton X-100 koncentrációjának változása a kísérleti idő függvényében.

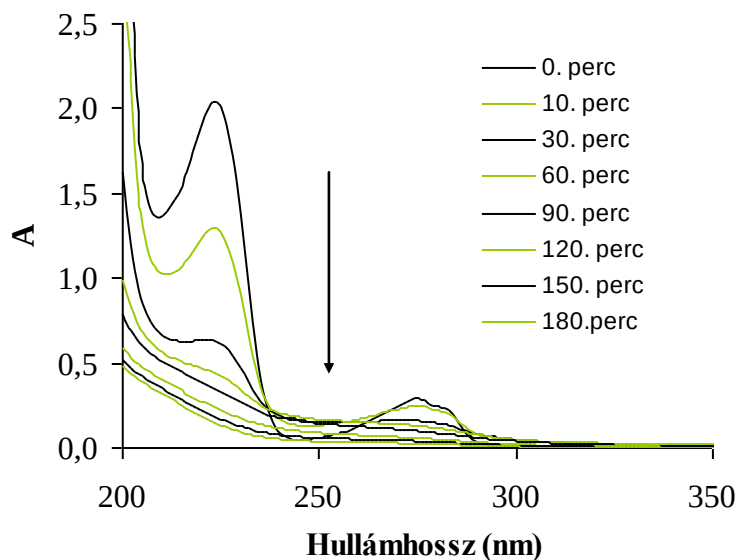
● levegő ○ levegő/UV ● levegő/UV/ TiO_2
 ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Triton X-100, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ levegő)

Kísérleti körülmény	Koncentráció csökkenés (%)	Kezdeti bomlási sebesség ($\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)
levegő	-	-
levegő/UV	43	4×10^{-7}
levegő/UV/ TiO_2	>90	10^{-5}

3. táblázat: A szubsztrát degradációja három óra alatt.

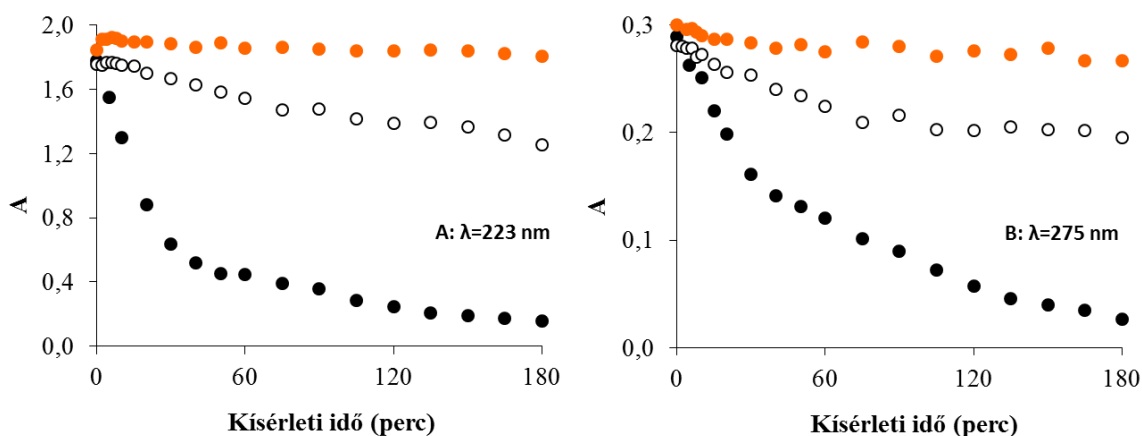
A bomlási sebesség meghatározási hibája: $\pm 8\%$

A szennyezőanyag átalakulását nyomon követtem a bevilágított minták fényelnyelési színeképének felvételével is. A modellvegyület 200 és 350 nm között két hullámhossztartományban mutat intenzív fényelnyelést: 210-240 nm (A) és 250-290 nm (B). Utóbbi az aromás rendszerre jellemző $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenethez rendelhető. A degradáció során a fényelnyelés értéke mindkét csúcsnál fokozatosan csökken (9-10. ábra).



9. ábra: A fényelnyelési színekép változása katalizátor tartalmú reakcióelegyekben.

(2×10^{-4} mol dm $^{-3}$ Triton X-100, 1 g dm $^{-3}$ TiO $_2$, 40 dm 3 h $^{-1}$ levegő, $\ell = 1$ cm)



10. ábra: A fényelnyelés változása eltérő körülmények között.

● levegő ○ levegő/UV ● levegő/UV/TiO $_2$

(2×10^{-4} mol dm $^{-3}$ Triton X-100, 1 g dm $^{-3}$ TiO $_2$, 40 dm 3 h $^{-1}$ levegő, $\ell = 1$ cm)

Levegővel kevert bevilágítás nélküli rendszerekben a tenzid koncentrációja nem változik (8. ábra), nem változik a fényelnyelés értéke sem (10. ábra).

UV fény hatására a vegyület kismértékben bomlik (8. ábra), fényelnyelése is csökken: 223 nm-en 1,8 –ről 1,3-re, míg 275 nm-en a kiindulási 0,3-es értékről 0,22-re.

5.1.2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ fotokatalízisre gyakorolt hatásának vizsgálata

A heterogén fotokatalitikus eljárás hatékonysága növelhető, ha oxidálószerrel adagolunk a rendszerhez. *Saien és munkatársai* Triton X-100 fotodegradációjának tanulmányozásakor a katalizátort is tartalmazó szuszpenzióhoz $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú kálium-peroxo-diszulfátot adagoltak, a szubsztrát bomlási sebessége közel háromszorosára nőtt [38].

A nátrium-peroxo-diszulfát hatását különböző kísérleti körülmények között tanulmányoztam:

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}$: az oxidálószerrel a TX-100 oldatához kevertem, a reakcióelegyet a reaktorban besugárzás és fotokatalizátor nélkül keringtettem levegő buborékolatásával.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}$: a kísérletet UV besugárzás mellett, de fotokatalizátor nélkül végeztem, az oxidálószer fotokémiai aktivitását vizsgáltam.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}/\text{TiO}_2$: a heterogén fotokatalitikus eljárást oxidálószer adagolásával kombináltam.

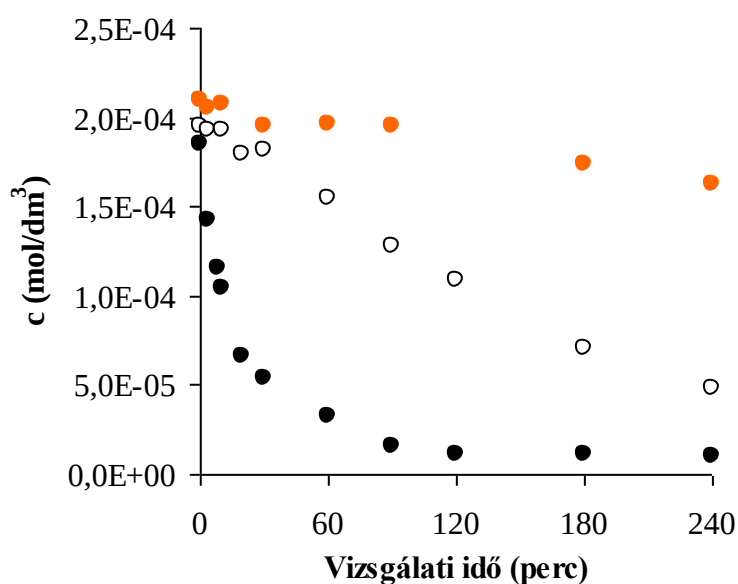
A lejátszódó folyamatokat nyomon követtem a reakcióelegy fényelnyelési színeképének, a szennyezőanyag aktuális koncentrációjának és reakcióelegy TOC-tartalmának meghatározásával.

A folyadékfázis pH-ja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}$ rendszerben gyakorlatilag nem változott. A besugárzás mellett végzett kísérletekben a kezdeti 5,4-es pH értékről a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}$ rendszer folyadékfázisának pH-ja 3-as, míg a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}/\text{TiO}_2$ rendszeré 2-es értékre csökkent. A jelentős pH-csökkenés egyik oka, hogy a szulfát-gyökkanion termikus reakcióiban (33-36) szulfátió és hidrogénion képződik, miközben savasodik az oldat.

A szennyezőanyag aktuális koncentrációjának változását a 11. ábrán és a 4. táblázatban láthatjuk. A modellvegyület és a nátrium-peroxo-diszulfát reakciójában 4 óra alatt 22%-kal csökkent a szubsztrát koncentrációja. UV besugárzás hatására a modellvegyület bomlása 4 óra alatt 76%-os, a kezdeti bomlási sebesség: $8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Katalizátort is

tartalmazó reakcióelegyekben a nemionos felületaktív anyag mennyisége kb. 90 perc alatt a kimutathatósági határ alá csökkent, bomlási sebessége $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$.

A tapasztalatok értékeléséhez figyelembe kell vennünk a korábbi kísérletek eredményeit is. Katalizátort és oxidálószer sem tartalmazó reakcióelegy bevilágításakor (levegő/UV) 4 óra alatt kb. 54%-kal csökkent a szennyezőanyag koncentrációja, ez azt jelenti, hogy a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /levegő/UV (kb. 76%) rendszerekben az UV fény (kb. 54%) és az oxidálószer (kb. 22%) hatása összeadódik, szinergikus hatásról nem beszélhetünk.



11. ábra: A szubsztrát aktuális koncentrációja a vizsgálati idő függvényében.

● $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}$ ○ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}$ ● $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}/\text{TiO}_2$
 ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Triton X-100, 1 g dm^{-3} TiO_2 , $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ levegő, $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

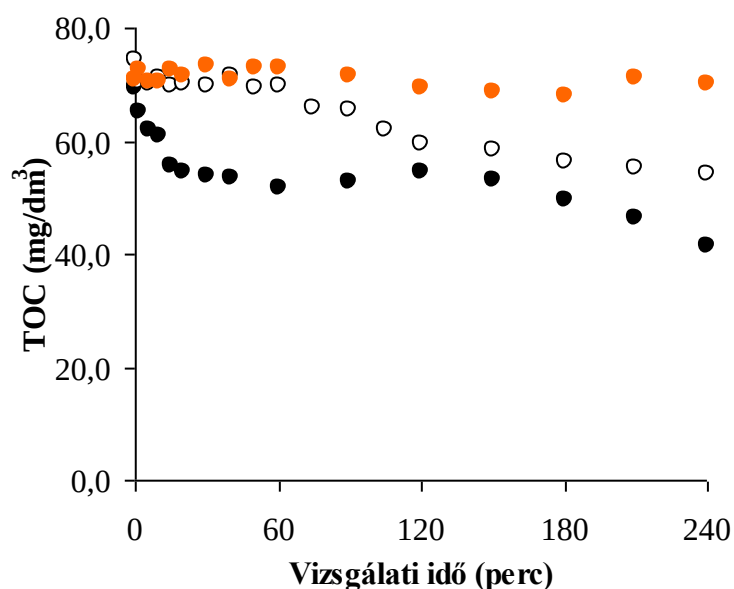
Kísérleti körülmény	Koncentráció csökkenés (%)	Kezdeti bomlási sebesség ($\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}$	22	2×10^{-7}
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}$	76	6×10^{-7}
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}/\text{TiO}_2$	>90	10^{-5}

4. táblázat: A szubsztrát koncentrációjának csökkenése 4 órás kezelés alatt.

A bomlási sebesség meghatározási hibája: $\pm 8\%$

A reakcióelegyek szerves széntartalmának változását a 12. ábrán és az 5. táblázatban szemléltetem. Jól látható, hogy bár a kiindulási vegyület koncentrációja mindegyik kísérlet során csökkent, a reakcióelegy szerves széntartalmának változása jóval kisebb mértékű.

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}$: a reakcióelegy szerves széntartalma gyakorlatilag nem változott, ingadozása mérési hibából adódik.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}$: a TOC-érték $74,3 \text{ mg dm}^{-3}$ -ról $54,3 \text{ mg dm}^{-3}$ -re változott, ami 27%-os csökkenést jelent.
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}/\text{TiO}_2$: 4 óra alatt 40%-kal csökkent a szerves széntartalom.



12. ábra: A szerves széntartalom alakulása.

● $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}$
 ○ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}$
 ● $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}/\text{TiO}_2$
 ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Triton X-100, 1 g dm^{-3} TiO_2 , $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ levegő, $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

Vizsgálati módszer	TOC-csökkenés (%)	Kezdeti csökkenési sebesség ($\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}$	-	-
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}$	27	0,01
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}/\text{TiO}_2$	40	1,07

5. táblázat: A reakcióelegy TOC-tartalmának alakulása 3 óra alatt.

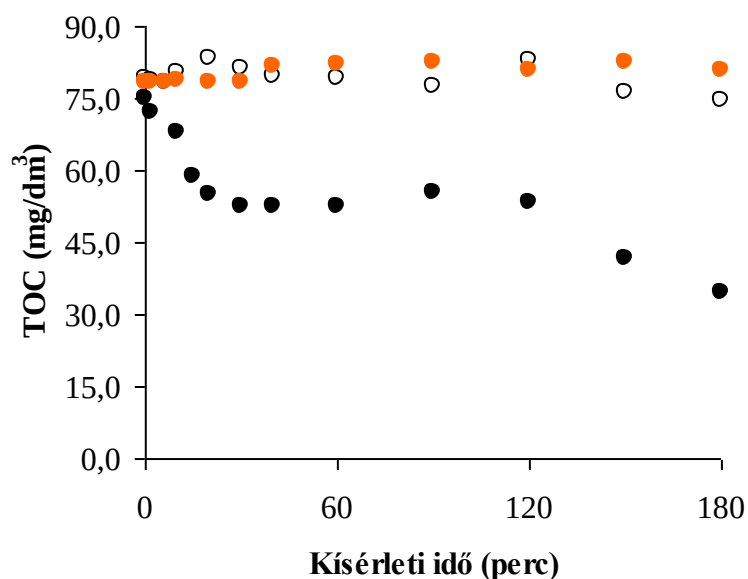
A csökkenési sebesség meghatározási hibája: $\pm 8\%$

5.1.3. O₃ fotokatalízisre gyakorolt hatásának vizsgálata

Munkám következő részében részletesen tanulmányoztam a heterogén fotokatalízis és az ózonizálás együtt alkalmazásának lehetőségét. A 40 dm³ h⁻¹ sebességgel áramló levegőből LAB2B laboratóriumi ózongenerátor állította elő az ózont: 0,35 mM min⁻¹.

Az egyes tényezők hatását ezúttal is külön-külön vizsgáltam, a kísérleti eredményeket a 13. és 14. ábrákon, illetve a 6. és 7. táblázatokban foglaltam össze:

- O₃/levegő: a TX-100 oldatát a reaktorban besugárzás és fotokatalizátor nélkül keringettem ózon/levegő buborékolatásával.
- O₃/levegő/UV: a kísérletet UV besugárzás mellett, de TiO₂ nélkül végeztem.
- O₃/levegő/UV/TiO₂: a heterogén fotokatalitikus eljárást ózonizálással kombináltam.



13. ábra: Ózon hatása a TOC-változására.

● O₃ ○ O₃/UV ● O₃/UV/TiO₂

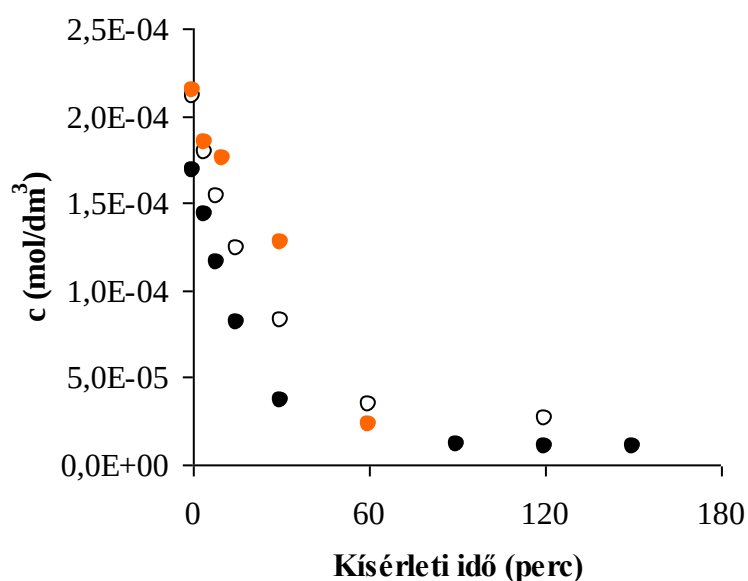
(2×10^{-4} mol dm⁻³ Triton X-100, 1 g dm⁻³ TiO₂, 40 dm³ h⁻¹ levegő, 0,35 mM min⁻¹ O₃)

Vizsgálati módszer	TOC-csökkenés (%)	TOC kezdeti csökkenési sebesség ($\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)
O_3	-	-
O_3/UV	-	-
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$	54	1,44

6. táblázat: A Triton X-100 degradációját kísérő változások 3 órás kezelés alatt.

A csökkenési sebesség meghatározási hibája: $\pm 8\%$

A reakcióelegy szerves széntartalma az O_3 , valamint az O_3/UV rendszerekben gyakorlatilag nem változott. A két nagyhatékonyságú oxidációs eljárás kombinálásakor a TOC-változás a bevilágítási idő függvényében az eddigiekhez hasonló tendenciát mutatott. Az első 30 percen $75,2 \text{ mg dm}^{-3}$ értékről $52,3 \text{ mg dm}^{-3}$ értékre csökkent. 20 és 120 perc között gyakorlatilag nem változott, majd ezt követően további egy órás besugárzás hatására $18,5 \text{ mg dm}^{-3}$ -rel csökkent, így a teljes szerves szénmennyiség 54%-a mineralizálódott (13. ábra).



14. ábra: A Triton X-100 koncentrációjának változása.

● O_3 ○ O_3/UV ● $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$
 ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Triton X-100, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ levegő, $0,35 \text{ mM min}^{-1} \text{ O}_3$)

A 14. ábra a szennyezőanyag koncentrációjának változását mutatja a különböző kísérleti körülmények között. A szubsztrát koncentrációja mindhárom kísérlet során gyorsan

csökkent. A mérés 60. percére a koncentráció mindhárom esetben a kimutatási határ közelébe került. A módszerek kezdeti bomlási sebességeit a 7. táblázat tartalmazza.

Vizsgálati módszer	Koncentráció csökkenés (%)	Kezdeti bomlási sebesség ($\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)
O_3	>90	2×10^{-6}
O_3/UV	>90	6×10^{-6}
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$	>90	6×10^{-6}

7. táblázat: A szubsztrát koncentrációjának csökkenése ózon jelenlétében 4 óra alatt.

A bomlási sebesség meghatározási hibája: $\pm 8\%$

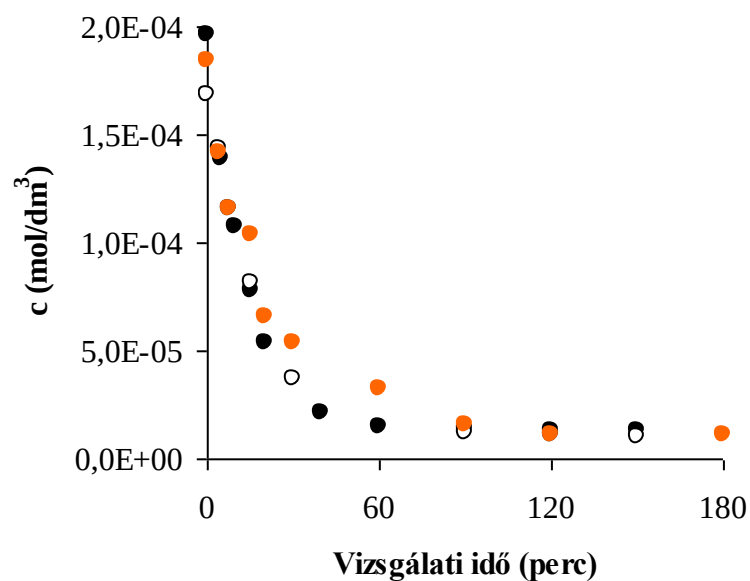
Az O_3 , valamint az O_3/UV kísérletek eredményei azt mutatják, hogy a kiindulási anyag átalakul, de a reakcióelegy szerves széntartalma nem változik, azaz a szubsztrát nem mineralizálódik. Feltételezhetően különböző intermedierek képződnek.

5.1.4. Összehasonlítás

A kutatómunkám során célul tűztük ki a nemionos felületaktív anyag, a Triton X-100 fotokémiai bonthatóságának vizsgálatát. A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a modellvegyület heterogén fotokatalízissel mineralizálható (7. és 8. ábra).

További célom volt az eljárás hatékonyságának növelése, a különböző kísérleti körülmények között kapott eredményeket a 15. és a 16. ábrákon, valamint a 8. táblázatban mutatom be.

A nemionos detergens koncentrációja mindhárom kísérletben 60 perces bevilágítás alatt a kimutatási határ alá csökkent. A koncentráció időbeni változása alapján meghatározott kezdeti bomlási sebességet (8. táblázat) az oxidálószer hozzáadása egyik esetben sem növelte meg. Az ózonizálás és a heterogén fotokatalízis kombinációjakor mérhető bomlási sebesség mérési hibán belül azonosnak tekinthető a heterogén fotokatalitikus rendszerben meghatározottal. Várakozásainkkal ellentétben a nátrium-peroxo-diszulfát adagolása csökkentette a fotodegradáció sebességét.



15. ábra: A szubsztrát koncentrációjának változása eltérő kísérleti körülmények mellett.

● levegő/UV/TiO₂ ● Na₂S₂O₈/levegő/UV/TiO₂ ○ O₃/UV/TiO₂

(2×10^{-4} mol dm⁻³ Triton X-100, 1 g dm⁻³ TiO₂, 0,35 mM min⁻¹ O₃, 40 dm³ h⁻¹ levegő, 10^{-3} mol dm⁻³ Na₂S₂O₈)

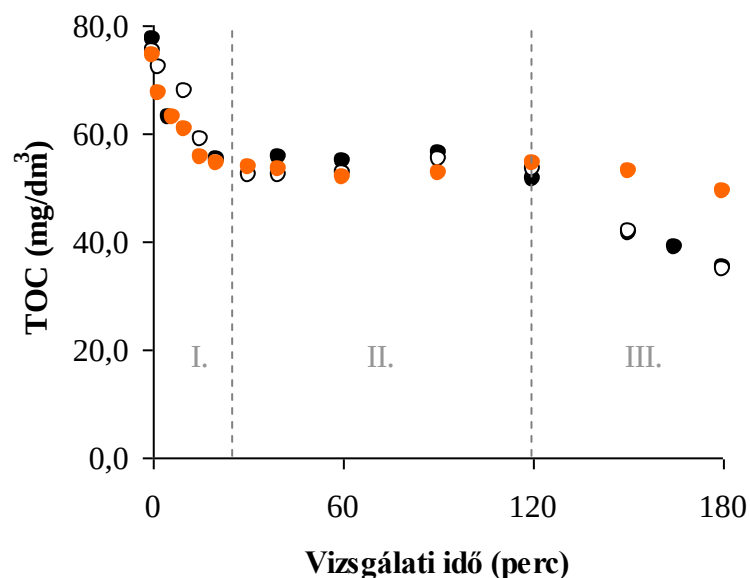
Vizsgálati módszer	A szubsztrát kezdeti bomlási sebessége (mol dm ⁻³ min ⁻¹)	TOC kezdeti csökkenési sebessége (mg dm ⁻³ min ⁻¹)
levegő/UV/TiO ₂	10^{-5}	1,75
Na ₂ S ₂ O ₈ /levegő/UV/TiO ₂	10^{-5}	1,07
O ₃ /UV/TiO ₂	6×10^{-6}	1,44

8. táblázat: A Triton X-100 fotodegradációját kísérő változások.

A kezdeti sebesség meghatározási hibája: $\pm 8\%$

A klasszikus fotokatalízis (a) és az ózonizálással kombinált változat (b) 3 órás alkalmazása alatt a reakcióelegy szerves széntartalma közel azonos mértékben csökkent, peroxo-diszulfát adagolásakor (c) tapasztalható változás kisebb (16. ábra):

- a) 55%-os mineralizáció
- b) 54%-os mineralizáció
- c) 29%-os mineralizáció



16. ábra: A reakcióelegy szerves széntartalmának változása.

● levegő/UV/TiO₂ ● Na₂S₂O₈/levegő/UV/TiO₂ ○ O₃/UV/TiO₂

(2×10^{-4} mol dm⁻³ Triton X-100, 1 g dm⁻³ TiO₂, 0,35 mM min⁻¹ O₃, 40 dm³ h⁻¹ levegő, 10⁻³ mol dm⁻³ Na₂S₂O₈)

A reakcióelegy szerves széntartalmának alakulása a bevilágítási idő függvényében mindhárom kísérletben azonos tendenciát mutat. A kezdeti gyors csökkenési szakaszt követően gyakorlatilag hosszú időn keresztül nincs változás, majd kb. kétórás besugárzást követően ismét csökken a TOC-tartalom, s megfelelő ideig végezve a kísérletet teljes mineralizáció valósítható meg.

A kezdeti szakaszban valószínűleg az oldalláncok gyors töredezése valósul meg, az így képződött, aromás gyűrűt tartalmazó köztitermékek azonban nehezen bonthatók. Úgy vélem az idő alatt, míg a TOC-tartalom nem változik, az aromás intermedierek átalakulása történik meg, majd a bevilágítás harmadik szakaszában az alifás nyílt láncú vegyületek mineralizálódnak.

A heterogén fotokatalízis hatékonyságának növelésére tett próbálkozásaink az adott kísérleti körülmények között nem voltak sikeresek. Eredményeink ellentétesek a *Saien és munkatársai* által kapottakkal [38], azaz a peroxo-diszulfát adagolása nem növelte meg a fotookidáció sebességét.

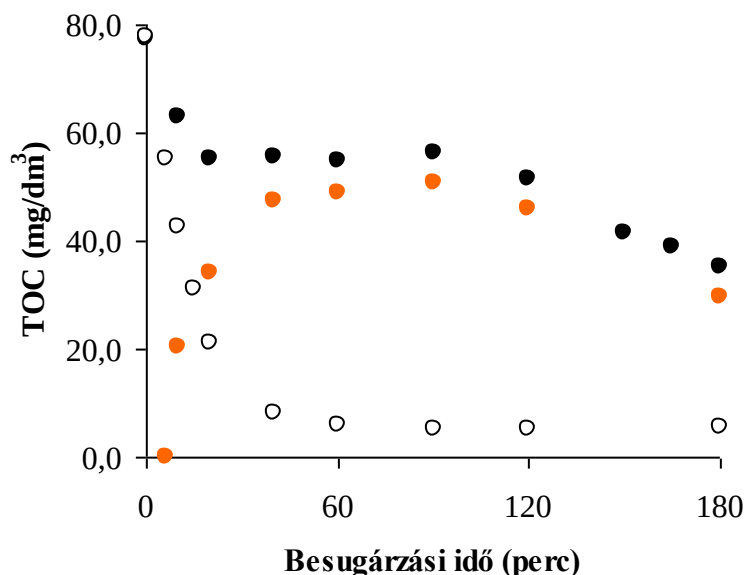
A kutatócsoportunk részletesen vizsgálta a benzolszulfonsav [51] fotookidációját az ózonizálás és a heterogén fotokatalízis együttes alkalmazásával. Megállapították, hogy a

kombinált eljárás alkalmazásakor szinergikus hatás lép fel, azaz kombinációjuk bontási hatékonysága jelentősen meghaladja egyedi hatékonyságaik összegét. A Triton X-100 vizsgálatakor az ózonizálás nem növelte meg a fotooxidáció sebességét.

5.2. A lebomlás mechanizmusának vizsgálata

A degradáció mechanizmusának vizsgálatát és a keletkező intermedierek azonosítását a klasszikus heterogén fotokatalízis módszerével bontott mintákon végeztem.

A szennyezőanyag koncentrációja – a belőle számolható szerves széntartalom is – jelentősen csökken a fotokatalízis első órájában (8. ábra.), ugyanakkor a reakcióelegy szerves széntartalma 1 óra alatt csak $22,6 \text{ mg dm}^{-3}$ -rel változott (7. ábra). Ez azt jelenti, hogy különböző intermedierek képződnek a degradáció során.

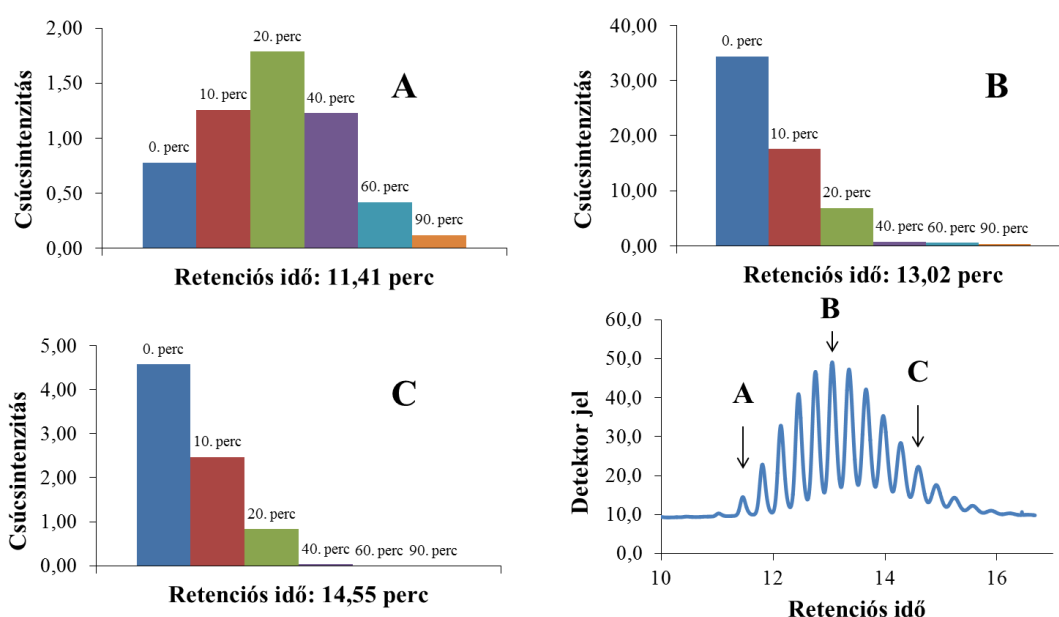


17. ábra: A reakcióelegy és a keletkező köztitermékek széntartalmának változása.

● TOC-köztitermék ○ TOC-Triton ● TOC-oldat
 ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Triton X-100, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ levegő)

A modellvegyület aktuális koncentrációjából kiszámoltam a hozzá tartozó szerves széntartalmat (TOC-Triton), melyet kivontam a reakcióelegy széntartalmából (TOC-oldat), így megkaptam a köztitermékekre jellemző széntartalom (TOC-köztitermék) változását (17. ábra). Jól látható, hogy 60 perc után az oldatban már csak a bomlás intermedierei találhatók meg, amelyek kezdetben lassabban – 60-120 perc között alig változik a TOC –, majd kétórás bevilágítás után már gyorsan bomlanak.

A 4.6. fejezetben bemutattam, hogy a modellvegyület kromatogramja több eltérő retenciós idejű csúcsból áll. Érdekes megvizsgálni a különböző retenciós idejű csúcsok intenzitásának változását (18. ábra). A kisebb retenciós idejű – rövidebb oldalláncú – csúcsok (10,4 perc - 11,76 perc) intenzitása a bevilágítás első húsz percében nő, majd azt követően csökken (18/A. ábra). A 12,09 perc - 14,24 perc retenciós idővel rendelkező összetevők intenzitás értékei, azaz koncentrációjuk lassabban csökken (18/B. ábra), mint a több etoxilát csoportból álló, hosszú oldalláncúaké (14,55 perc - 15,87 perc). Ez utóbbi vegyületcsoport koncentrációja már a bevilágítás 40. percében a kimutathatósági határ alá csökken (18/C. ábra).

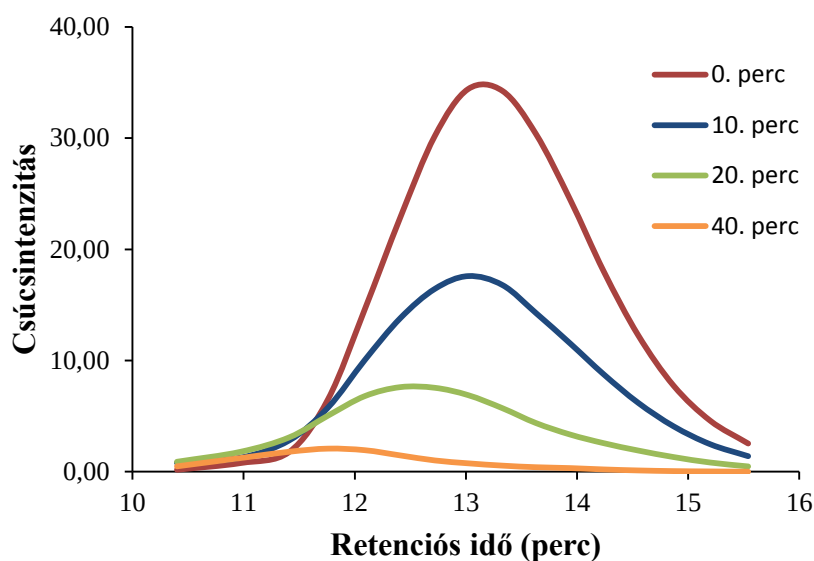


18. ábra: Három eltérő retenciós idejű csúcs intenzitásának változása.

($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Triton X-100, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ levegő)

A bevilágított minták kromatogramjaiban meghatároztam a különböző retenciós idejű sávok maximális intenzitását, amelyet a 19. ábrán mutatok be. Jól látható, hogy a szuszpenzió bevilágításakor a csúcsintenzitás maximumának retenciós ideje fokozatosan csökken, azaz a hosszabb láncú komponensek gyorsabban bomlanak.

Az eredmények valószínűsítik, hogy adott kísérleti körülmények között a TX-100 heterogén fotokatalízisekor a hidroxilgyökök támadása az etoxilát oldalláncon kedvezményezett.

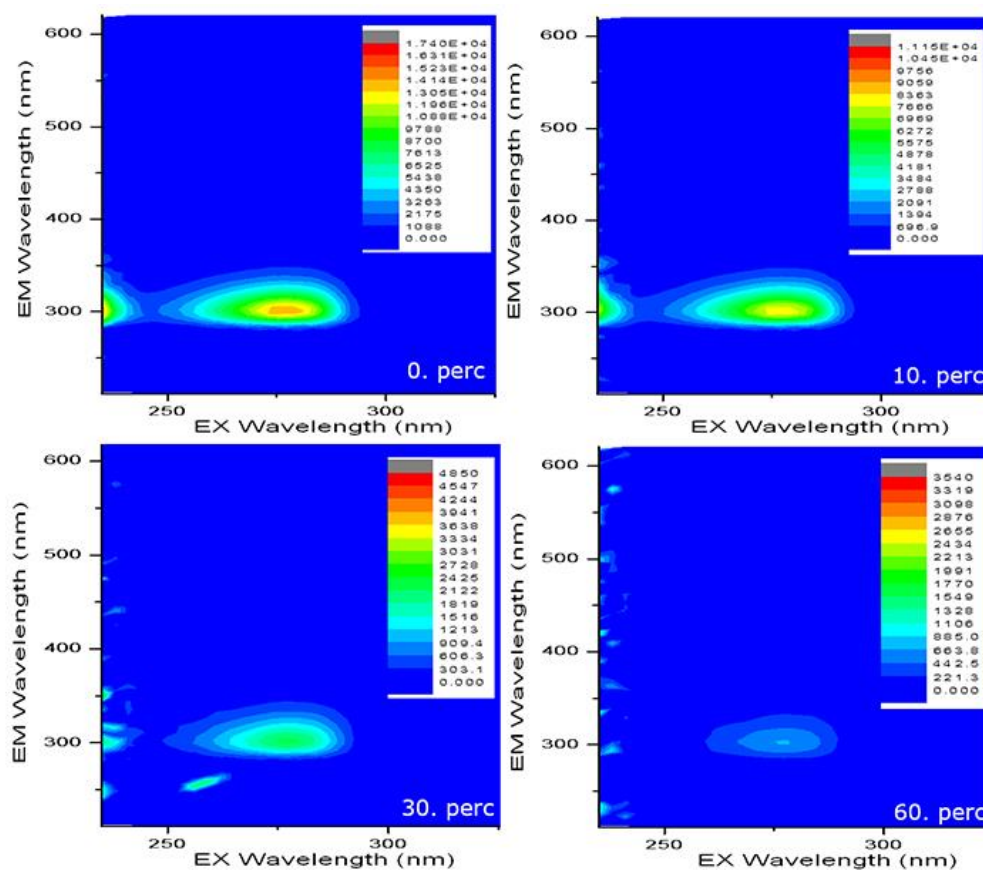


19. ábra: A különböző retenciós idejű komponensek maximális intenzitásának változása.

(2×10^{-4} mol dm⁻³ Triton X-100, 1 g dm⁻³ TiO₂, 40 dm³ h⁻¹ levegő)

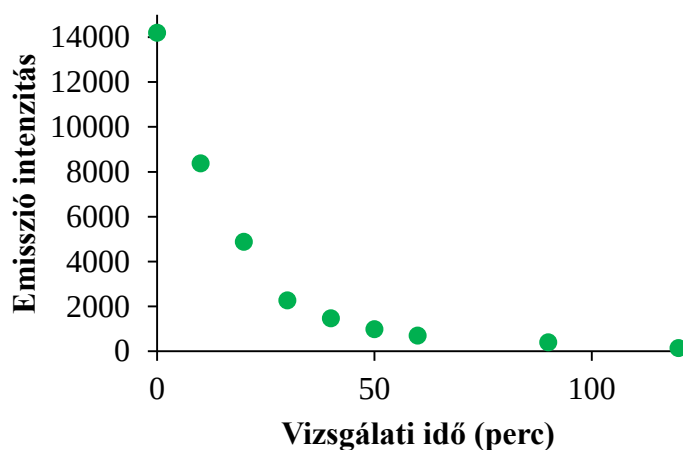
A modellvegyület fotokatalitikus degradációjakor a fényelnyelési színeképekben sáveltolódás, vagy új sávok megjelenése nem tapasztalható, a fényelnyelés mértéke csökken. A Triton X-100 koncentrációja a heterogén fotokatalitikus kísérletekben egy óra alatt gyakorlatilag a kimutatási határ alá csökkent (8. ábra). A 275 nm-en mérhető, az aromás gyűrűre jellemző fényelnyelés ez idő alatt 0,3-ról kb. 0,1-re csökkent. Ez azt jelenti, hogy a reakcióelegy fényelnyelést mutató közttermékeket, valószínűleg aromás intermediereket tartalmaz. A bevilágítást tovább folytatva csökken a fényelnyelés mértéke, a közttermékek is degradálódnak. Az aromás gyűrű felnyílik vagy telítődik, fényelnyelést nem mutató vegyületek képződnek, ekkor a reakcióelegy szerves széntartalma kb. 35 mg dm⁻³ (7. ábra).

A Triton X-100 bevilágított mintáinak kétdimenziós emissziós színeképében sáveltolódást nem tapasztaltunk (20. ábra): $\lambda_{\text{gerj.}}=277$ nm, $\lambda_{\text{em.}}=302$ nm, csak az emisszió intenzitásának értéke csökkent (21. ábra).



20. ábra: A Triton X-100 heterogén fotokatalízissal történő bontása során vett minták kétdimenziós emissziós színeképei.

(2×10^{-4} mol dm⁻³ Triton X-100, 1 g dm⁻³ TiO₂, 40 dm³ h⁻¹ levegő)



21. ábra: A 302 nm-en emittált fény intenzitásának változása a vizsgálat során.

(2×10^{-4} mol dm⁻³ Triton X-100, 1 g dm⁻³ TiO₂, 40 dm³ h⁻¹ levegő)

Az eredményeink értékelésekor figyelembe vettük kutatócsoportunk korábbi tapasztalatait, megállapításait is. Részletesen vizsgálták az aromás gyűrűt tartalmazó benzolszulfonsav [52] és a fenilalanin [53] fotodegradációját, nyomon követték a spektrális változásokat. A bevilágított minták fényelnyelési színekében nagyobb hullámhosszaknál új sávok alakultak ki, míg emissziós színekükben vörös eltolódást figyeltek meg [52, 53]. Megállapították, hogy mindkét vegyület fotobomlásakor az első lépés az aromás gyűrű hidroxileződése, a hidroxileződött köztitermékek anaerob körülmények között felhalmozódnak, míg aerob körülmények között bomlanak.

A nemionos felületaktív anyag degradációjakor kapott spektrális eredményeink azt sugallják, hogy a bomlás folyamán nem történik olyan változás, amely az aromás szerkezet elektronfelhőjét módosítaná, azaz valószínűsíthetjük, hogy a Triton X-100 mineralizációjakor adott kísérleti körülmények között az aromás gyűrű nem hidroxileződik. Ezen tapasztalatok egybevágnak a témában született szakirodalom általam vizsgált részével, azaz egyik esetben sem mutattak ki olyan hidroxileződött köztitermékeket melyek nem a lánc töredezéséből származtak [42, 43, 44, 45, 46].

6. Összefoglalás

A technológiai fejlődés következtében egyre több mesterségesen előállított anyag kerül a környezetbe, amelyek lebontása legtöbb esetben biológiailag nehezen megvalósítható, ezért az új, hatékony és gazdaságosan kivitelezhető módszerek fejlesztése egyre nagyobb hangsúlyt kap. A Pannon Egyetem Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszékén az utóbbi években a viszonylag új technikának számító heterogén fotokatalízis alkalmazhatóságát tanulmányozzák.

Munkámban a modellvegyületnek választott Triton X-100 alkilfenol-polietoxilát típusú nemionos felületaktív anyag degradációját vizsgáltam heterogén fotokatalízissel.

Megállapítottam, hogy ugyan a Triton X-100 már egy óra bevilágítás alatt átalakul, de a keletkező intermedierek nehezen mineralizálhatók.

A munka további szakaszában a klasszikus fotokatalízis hatásfokát oxidálószeres – nátrium-peroxo-diszulfát, ózon – adagolásával igyekeztem növelni. Részletesen megvizsgáltam az adalékok egyedi hatását:

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}$ és $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}/\text{TiO}_2$
- $\text{O}_3/\text{levegő}$, $\text{O}_3/\text{levegő}/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{levegő}/\text{UV}/\text{TiO}_2$

Az alkalmazott kísérleti körülmények között a heterogén fotokatalízis hatásfokát nem tudtuk növelni.

Megállapítottam, hogy a modellvegyület bomlása során a hidroxilgyökök támadása az etoxilát oldalláncon kedvezményezett az aromás gyűrűvel szemben. A degradáció során a hosszú láncok töredezését követően kezdődik meg az aromás szerkezet átalakulása.

A mechanizmus mélyebb szintű megismerése további kutatómunkát igényel.

Irodalomjegyzék

- [1] M. Kaneko, I. Okura (Eds.): „Photocatalysis” *Biological an Medical Physics Series*, (2002) 19-33, 157-172
- [2] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta: „Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery” *Catalysis Today*, 53 (1999) 51–59
- [3] A. Dombi: „Vizekben és levegőben előforduló szerves szennyezők lebontása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal” *MTA doktori értekezés*, (2006)
- [4] O. Fónagy: „Felületaktív anyagok mineralizációja kombinált nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal” *Pannon Egyetem*, (2012)
- [5] R. Rajeswari, S. Kanmani: „A study on synergistic effect of photocatalytic ozonation for carbaryl degradation” *Desalination*, 242 (2009) 277–285
- [6] E. Piera, J. C. Calpe, E. Brillas, X. Domènech, J. Peral: „2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVA/O₃ systems” *Applied Catalysis B: Environmental*, 27 (2000) 169–177
- [7] K. Tanaka, K. Abe, T. Hisanaga: „Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 101 (1996) 85-87
- [8] P. Kopf, E. Gilbert, S. H. Eberle: „TiO₂ photocatalytic oxidation of monochloroacetic acid and pyridine: influence of ozone” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 136 (2000) 163–168
- [9] Y. Chien-Hwa, W. Chung-Hsin, H. Tsung-Han, P. K. A. Hong: „Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study” *Chemical Engineering Journal*, 158 (2010) 578–583
- [10] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak: „Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends” *Catalysis Today*, 147 (2009) 1–59

- [11] A. Mills, M. A. Valenzuela: „The photooxidation of water by sodium persulfate, and other electron acceptors, sensitised by TiO_2 ” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165 (2004) 25–34
- [12] P. Bakó, E. Fogarassy, Gy. Keglevich: „Szerves vegyipari technológiák” *Typotex Kiadó*, (2011) 53-60
- [13] I. Barótfi: „Környezettechnika” *Mezőgazda kiadó*, (2000) 266-268
- [14] M. Ahel: „Behaviour of alkylphenol-polyethoxylate surfactants in the aquatic environment” *A dissertation*, (1987) 6-10
- [15] V. Gomez, L. Ferreres, E. Pocurull, F. Borrull: „Determination of non-ionic and anionic surfactants in environmental water matrices” *Talanta*, 84 (2011) 859–866
- [16] SIGMA, *Product Information* (2012)
- [17] T. Kamiyusukia, T. Monde, F. Nemoto, T. Konakahara, Y. Takahashi: „Separation and characterization of octylphenol ethoxylate surfactants used by reversed-phase high-performance liquid chromatography on branched fluorinated silica gel columns” *Journal of Chromatography A*, 852 (1999) 475–485
- [18] DOW, *Product Information* (2012)
- [19] M. Ahel, W. Giger, M. Koch: „Behaviour of alkylphenol-polyethoxylate surfactants in the aquatic environment I. Occurrence and transformation in sewage treatment” *Water Research*, 28 5 (1994) 1131-1142
- [20] M. A. White, K. M. Clark, E. J. Grayhack, M. E. Dumont: „Characteristics affecting expression and solubilization of yeast membrane proteins” *Journal of Molecular Biology*, (2007) 365, 621–636
- [21] B. M. Kubak, W. W. Yotis: „Analysis of staphylococcus aureus cytoplasmic membrane proteins by isoelectric focusing” *Biochimica et Biophysica Acta*, 649 (1981) 642 650

- [22] H. Anand, B. Balasundarama, A. B. Pandit, S. T. L. Harrison: „The effect of chemical pretreatment combined with mechanical disruption on the extent of disruption and release of intracellular protein from *E. coli*” *Biochemical Engineering Journal*, 35 (2007) 166–173
- [23] D. M. Miller: „Total solubilization of erythrocyte membranes by nonionic detergents” *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 40 3, 11 (1970) 716–722
- [24] J. Guanglei, Z. Haibo, H. Feng, H. Xirong: „Effects of nonionic surfactant Triton X-100 on the laccase-catalyzed conversion of bisphenol A” *Journal of Environmental Sciences*, 21 (2009) 1486–1490
- [25] R. Vargas, O. Núñez: „The photocatalytic oxidation of dibenzothiophene (DBT)” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 294 (2008) 74–81
- [26] N. Dias, R. A. Mortara, N. Lima: „Morphological and physiological changes in *Tetrahymena pyriformis* for the in vitro cytotoxicity assessment of Triton X-100” *Toxicology in Vitro*, 17 (2003) 357–366
- [27] D. Koley, A. J. Bard: „Triton X-100 concentration effects on membrane permeability of a single HeLa cell by scanning electrochemical microscopy (SECM)” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107 39 (2010) 16783–16787
- [28] R. G. Riepl, G. A. Vidaver: „Effects of Triton x-100 treatments on the composition and activities of membrane vesicles from pigeon” *Biochimica et Biophysica Acta*, 507 (1978) 94–106
- [29] M. Oz, C. E. Spivak, C. R. Lupica: „The solubilizing detergents, Tween 80 and Triton X-100 non-competitively inhibit $\alpha 7$ -nicotinic acetylcholine receptor function in *Xenopus* oocytes” *Journal of Neuroscience Methods*, 137 (2004) 167–173
- [30] C. Hsi-Jien, T. Dyi-Hwa, H. Shir-Ly: „Biodegradation of octylphenol polyethoxylate surfactant Triton X-100 by selected microorganisms” *Bioresource Technology*, 96 (2005) 1483–1491

- [31] G. C. Okpokwasili, A. O. Olisa: „River-water biodegradation of surfactants in liquid detergents and shampoos” *Water Research*, 25 11 (1991) 1425-1429
- [32] P. K. Mohan, G. Nakhla, E. K. Yanful: „Biokinetics of biodegradation of surfactants under aerobic, anoxic and anaerobic conditions” *Water Research*, 40 (2006) 533-540
- [33] M. S. Manhas, Z. Khan: „Kinetics of oxidation of polyoxyethylene chain of polyoxyethylene-t-octyl phenol (Triton X-100) by diperiodatoargenate (III)” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 277 (2006) 207–213
- [34] J. Perkowski, J. Mayer, L. Kos: „Reactions of non-ionic surfactants, Triton X-n Type, with OH radicals. A Review” *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 13 2 (2005) 50
- [35] J. Perkowski, J. Mayer: „Gamma-radiolysis of Triton X-100 aqueous solution” *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 157 1 (1992) 27-36
- [36] J. Perkowski, A. Bulska: W. K. Józwiak: „Titania-assisted photocatalytic decomposition of Triton X-100 detergent in aqueous solution” *Environment Protection Engineering*, 31 2 (2005)
- [37] J. Perkowski, A. Bulska, J. Góralski, W. K. Józwiak: „Pt/TiO₂-assisted photocatalytic decomposition of Triton X-100 detergent in aqueous solution” *Environment Protection Engineering*, 33 1 (2007)
- [38] J. Saïen, Z. Ojaghloo, A. R. Soleymani, M. H. Rasoulifardb: „Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania, hydrogen peroxide and potassium persulfate” *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011) 172–182
- [39] B. Wyrwas et al.: „Biodegradation of Triton X-100 and its primary metabolites by a bacterial community isolated from activated sludge” *Journal of Environmental Management*, 128 (2013) 292-299
- [40] B. Wyrwas et al.: „Utilization of Triton X-100 and polyethylene glycols during surfactant-mediated biodegradation of diesel fuel” *Journal of Hazardous Materials*, 197 (2011) 97– 103

- [41] A. Karci: „Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity” *Chemosphere*, 99 (2014) 1–18
- [42] T. Olmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, B. Genc: „Degradation of the nonionic surfactant Triton™ X-45 with HO[•] and SO₄^{•-} - Based advanced oxidation processes” *Chemical Engineering Journal*, 239 (2014) 332–340
- [43] P. M. Nagarnaik, B. Boulanger: „Advanced oxidation of alkylphenol ethoxylates in aqueous systems” *Chemosphere*, 85 (2011) 854–860
- [44] A. Jahnke, J. Gandrass, W. Ruckb: „Simultaneous determination of alkylphenol ethoxylates and their biotransformation products by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry” *Journal of Chromatography A*, 1035 (2004) 115–122
- [45] Guang-Guo Y., B. Williams, R. Kookana: „Environmental fate of alkylphenols and alkylphenolethoxylates—a review” *Environment International*, 28 (2002) 215–226
- [46] A. Karcia, I. Arslan-Alatonb, M. Bekbolet: „Advanced oxidation of a commercially important nonionic surfactant: Investigation of degradation products and toxicity” *Journal of Hazardous Materials*, 263 (2013) 275–282
- [47] O. Markovics: „Környezetszennyező anyagok heterogén fotokatalitikus lebontása” *Diplomadolgozat, Pannon Egyetem* (2010)
- [48] A. T. Kiewiet, E. de Voogt: „Chromatographic tools for analyzing and tracking non-ionic surfactants in the aquatic environment” *Journal of Chromatography*, 733 (1996) 185–192
- [49] P. A. Lara-Martín, A. Gómez-Parra, E. González-Mazo: „Simultaneous extraction and determination of anionic surfactants in waters and sediments” *Journal of Chromatography*, 1114 (2006) 205–210
- [50] K. Schmidt: „Az oxálsav és a hangyasav fotokémiai bontása különböző gerjesztett katalizátorok felületén” *Diplomadolgozat, Pannon Egyetem* (2012)

- [51] O. Fónagy: „Benzolszulfonsav mineralizációja nagyhatékonyságú oxidációs eljárások kombinálásával” *Szakdolgozat, Pannon Egyetem* (2012)
- [52] E. Szabó-Bárdos, O. Markovics, O. Horváth, N. Törő, G. Kiss: „Photocatalytic degradation of benzenesulfonate on colloidal titanium dioxide” *Water Research*, 45 (2011) 1617-1628
- [53] E. Szabó-Bárdos, K. Somogyi, N. Törő, Gy. Kiss, A. Horváth: „Photocatalytic decomposition of L-phenylalanine over TiO₂: Identification of intermediates and the mechanism of photodegradation” *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2011) 471–478

Köszönetnyilvánítás

Végül szeretnék köszönetet nyilvánítani mindazoknak, akik segítségemre voltak a kísérletek kivitelezésében és a dolgozat elkészítésében.

Első sorban szeretném megköszönni témavezetőimnek, Szabóné dr. Bárdos Erzsébetnek és Dr. Horváth Krisztiánnak a rengeteg munkát, időt, valamint segítséget, amikkel mind a kísérletek mind pedig az adatok feldolgozása és a dolgozat megírása során támogattak.

Továbbá hálás köszönet az Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék munkatársainak, hogy lehetővé tették a dolgozatom megírásához szükséges kutató munka elvégzését. Külön köszönöm Tilinger Ferencnének, aki a TOC mérésén túl a laboratóriumi kísérletek során is rengeteget segített.

A munka megvalósításának támogatását a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 és az OTKA K101141 projektek biztosították.

Veszprém, 2014. június 17.