



**XXXII. Országos Tudományos
Diákköri Konferencia**

2015

**Szerves szennyezők mineralizációja
nagyhatékonyságú oxidációs eljárások
kombinálásával**

Készítette:

Pikó István

Témavezető:

Szabóné dr. Bárdos Erzsébet

Mérnöki Kar

Általános és Szervetlen Kémiai Intézeti Tanszék

2014

Pannon Egyetem

Veszprém

Kivonat

A szennyvizek kezelésére, tisztítására különböző biológiai, fizikai-kémiai módszerek alkalmazhatók. Egyes esetekben azonban a hagyományos technológiák nem elegendőek, s így új, hatékony eljárások szükségesek a biológiailag nehezen eltávolítható szennyezők lebontásához. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közös vonása, hogy fotolízissel vagy kémiai úton nagy reakciókészségű gyököket állítanak elő. A vízben oldott szerves vagy szervetlen molekulák és a gyökök reakciója elvezethet a szennyezők teljes lebomlásához.

A heterogén fotokatalízis az elmúlt évszázad végén vált intenzív kutatási területté. A félvezető katalizátornak kémiai és biológiailag inertnek, fotokatalitikusan aktívnak, könnyen gyárthatónak és nem utolsó sorban olcsónak kell lenni. A félvezetők közül leginkább a TiO_2 az, amely megfelel a fenti követelményeknek, ezért széleskörűen alkalmazzák.

A laboratóriumi kísérletekben ezzel az eljárással a különböző szerves vegyülettípusok egyszerű szervetlen végtermékké lebonthatóknak bizonyultak, azonban a fotokatalitikus oxidáció hatékonysága viszonylag kicsi. Ahhoz, hogy a heterogén fotokatalízis a gyakorlati életben használható legyen, növelni kell a fotooxidáció hatékonyságát. Ennek egyik lehetséges módja, hogy a fotokatalitikus módszert más eljárásokkal kombináljuk, pl. oxidálószerrel adagolunk a szuszpenzióhoz.

Modellvegyületként az 1-naftalin-szulfonátot választottuk, kutató munkám során a felületaktív anyag fotokémiai bonthatóságát vizsgáltam különböző kísérleti körülmények között.

Eredményeim alapján megállapítottam, hogy a fotooxidáció és a mineralizáció hatásfoka növelhető a heterogén fotokatalízis és különböző oxidálószerek (kálium-peroxo-diszulfát, illetve ózon) együttes alkalmazásakor.

Kulcsszavak: 1-naftalin-szulfonát, heterogén fotokatalízis, ózon, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	3
2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	3
2.1.1. Heterogén fotokatalízis	4
2.1.1.1. A titán-dioxid mint félvezető	6
2.2. Heterogén fotokatalízis hatékonyságának növelése.....	8
2.2.1. Az eljárás kombinálása ózonizálással	10
2.2.2. Hatékonyság növelés kálium-peroxo-diszulfát adagolásával	11
2.3. Az aktív gyök, a hidroxilgyök meghatározásnak módja	13
2.4. Naftalin-szulfonátok degradációja	14
2.4.1. Naftalin-szulfonátok vizsgálata a kutatócsoportban	17
3. Célkitűzés	19
4. Kísérleti rész: alkalmazott módszerek és eljárások.....	20
4.1. Felhasznált anyagok	20
4.2. Fotoreaktor bemutatása	20
4.3. Fotolizált minták kezelése	22
5. Kísérleti eredmények	24
5.1. Az 1-naftalin-szulfonát fotokatalitikus degradációja	24
5.2. A fotooxidáció hatékonyságának növelése peroxo-diszulfáttal	27
5.3. A fotooxidáció sebességének növelése ózonnal	31
5.4. Hidroxilgyök-képződés vizsgálata	33
6. Összefoglalás	38
Irodalomjegyzék.....	39

1. Bevezetés

A bennünket körülvevő makro-, illetve mikrokörnyezet minőségi megóvása összetett feladat, egyik legfontosabb része a maguktól nehezen vagy egyáltalán le nem bomló szerves anyagok koncentrációjának minimalizálása a talajban, a vízben, illetve a levegőben. A tisztításokra különböző biológiai, fizikai, kémiai módszerek alkalmazhatók, viszont egyes esetekben a hagyományos technikák nem kielégítőek.

Az úgynevezett nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közös vonása, hogy fotolízissel vagy kémiai úton nagy reakciókészségű gyököket állítanak elő. A reaktív gyökök és a vízben oldott szerves molekulák reakciója elvezethet a szennyezők teljes lebomlásához. Az idetartozó heterogén fotokatalízis előnye, hogy a rendszer napenergiával is működhet. Az alkalmazott katalizátornak kémiaiilag és biológiailag inertnek, fotokatalitikusan aktívnek, könnyen gyárthatónak és nem utolsó sorban olcsónak kell lennie. A félvezetők közül leginkább a TiO_2 az, amely megfelel a fenti követelményeknek. A laboratóriumi heterogén fotokatalitikus kísérletekben különböző szerves vegyülettípusok egyszerű szervetlen végtermékké lebonthatóknak bizonyultak, azonban a fotokatalitikus oxidáció hatékonysága viszonylag kicsi. A hatékonyság növelésének egyik lehetséges módja, a heterogén fotokatalízis kombinálása más nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal.

2003-ban súlyos problémát jelentett a Rába szennyezése, a folyó vízminősége és ökológiai állapota jelentősen romlott. Anionaktív detergenszerekre készült vizsgálatok magas naftalin-szulfonát koncentrációt mutattak. A naftalin-szulfonátok biológiai úton nem, vagy csak nagyon lassan bomlanak le. A vegyületcsaládból néhányat kiválasztva, kutató csoportunk modelloldatokban vizsgálta meg a fotokémiai bontás során bekövetkező változásokat [1, 2]. Argon atmoszférában mineralizáció nem történik – a reakcióelegy szerves széntartalma nem változik –, a vegyület hidroxileződik. Levegővel kevert rendszerekben a keletkező köztitermékek, a hidroxileződött vegyületek elbomlanak, a kiindulási reaktáns mineralizálódik [2]. A naftalin-szulfonátok degradációjának egyik lehetséges köztiterméke a benzolszulfonsav [3]. Az aromás gyűrű felnyílása csak

oxigén jelenlétében játszódik le, valószínűleg a hidroxiszármazékok és a fotokémiai reakciókban keletkező oxigéntartalmú aktív részecskék (szuperoxid-gyökanion vagy szingulett oxigén) reakciójában [2].

Kutatómunkám során az 1-naftalin-szulfonát fotokémiai bonthatóságát vizsgáltam különböző kísérleti körülmények között.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

Közös jellemvonásuk, hogy a kémia úton vagy fotolízissel előállított hidroxilgyökök, esetleg a szerves szennyezőanyagokból közvetlen generált gyökök révén indul meg a lebomlás [4]:

- *Vákuum ultraibolya fotolízis (VUV)*

Hatékonyan használhatók víztisztításra a víz vákuum ultraibolya fotolízise során keletkező gyökök. A reakcióhoz 185 nm-nél kisebb hullámhosszúságú fotonok szükségesek. Az eljárás speciális sugárforrást igényel, melynek üzemeltetése költséges. Eredményesen alkalmazható a módszer gázhalmazállapotú szennyező anyagok, pl. halogénezett szénhidrogének bontására.

- *Ózon és ultraibolya sugárzás alkalmazásán alapuló eljárás (O_3/UV)*

Az ózon erőlyes oxidálószer, hatása a gyökképződést elősegítő ultraibolya sugárzással fokozható. Ivóvizek, valamint erősen szennyezett vizek tisztítására alkalmazzák.

- *Hidrogén-peroxid és ultraibolya sugárzás kombinációja (H_2O_2/UV)*

Az erősen pH-függő módszer előnye, hogy a hidrogén-peroxid olcsó, alkalmazása egyszerű. Hátránya, hogy a fényelnyelés csak 254 nm-nél kisebb hullámhosszakon intenzív.

- *Foto-Fenton reakció*

A szerves szennyezőanyagok $Fe(II)/H_2O_2$ - vagy $Fe(III)/H_2O_2$ -tartalmú rendszerben 3-as pH mellett hatékonyan lebonthatók. A degradáció sebessége 300 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú fény besugárzásával növelhető. A fotolízis során a $Fe(III)$ redukálódik, majd visszaoxidálódik, azaz nem fogy el a rendszerből, így állandó gyökkoncentráció érhető el. Olcsó, kivitelezése egyszerű.

- *Impulzus radiolízis*

Az impulzus radiolízis során ^{60}Co γ -sugárzással vagy van de Graaf-generátorral rövid élettartamú, nagy energiájú impulzusokat állítanak elő. Ennek hatására a vízből aktív részecskék: $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$ és hidratált elektronok képződnek.

- *Heterogén fotokatalízis*

Az eljárást a következő fejezetben mutatom be részletesen.

2.1.1. Heterogén fotokatalízis

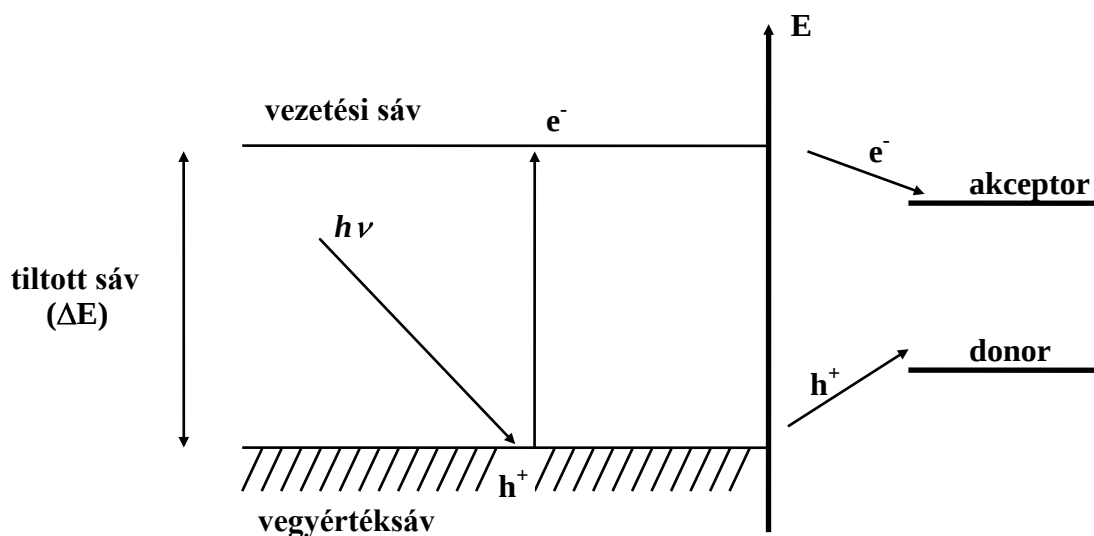
1972-ben jelent meg *Fujishima* és *Honda* cikke, melyben a fény által gerjeszthető, TiO_2 elektróddal végzett vízbontásról számoltak be [5]. Új tudományágat indítottak el, amelynek fejlődése napjainkig tart.

A fotokémiai rendszerekben alapvetően három különböző típusú fotokatalitikus reakció játszódhat le [6]:

- **Fotoindukált katalitikus reakció:** az elsődleges fotokémiai reakciókban katalitikusan aktív részecske keletkezik.
- **Fotoindukált reakció:** a gerjesztett félvezető és a felületén adszorbeálódott alapállapotú molekula reakciója.
- **Katalizált fotokémiai reakció:** az alapállapotú félvezető az adszorbeált gerjesztett molekula reakciójában katalizátorként működik.

Szilárd félvezető részecskéket tartalmazó heterogén rendszerben csak akkor állapítható meg, hogy fotoindukált (érzékenyített) vagy katalizált fotokémiai reakció játszódik le, ha pontosan ismert a reakció mechanizmusa.

Félvezetőknek azokat az anyagokat nevezzük, amelyek adott körülmények között vezetőként és szigetelőként is tudnak viselkedni. Jellegzetességük a kettős sávszerkezet: a vezetési és a vegyértéksáv között található a tiltott sáv, energiája az adott anyagra jellemző (1. ábra).

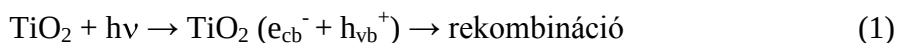


1. ábra: A félvezető elektronszerkezete.

Fénnyel történő gerjesztés során a foton energiájának el kell érnie a vegyértéksáv és a vezetési sáv energiaszintjének különbségét, a tiltott sáv energiáját (1. ábra). A foton abszorpcióját követően elektron kerül a vegyértéksávból a vezetési sávba, miközben a vegyértéksávban visszamarad egy elektronhiányos hely, az ún. lyuk. Az elektron-lyuk pár gyors rekombinációja a félvezető belsejében és a félvezető felületén is bekövetkezhet. Az utóbbi folyamatok versengenek a felületen lejátszódó elektronátadással. A fotogenerált elektron redukálhat egy, a félvezető felületén adszorbeált vagy a felülethez közel került elektronakceptor molekulát, a fotogenerált lyuk pedig oxidálhat egy elektrondonor molekulát.

A heterogén fotokatalitikus reakciók fő lépései [7]:

- Elektron-lyuk párok keletkezése megfelelő hullámhosszúságú foton elnyelésekor:



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



- Az elválasztott töltések (elektron és lyuk) redoxifolyamatai a felületen adszorbeált anyagokkal:



A (6) reakcióban keletkező gyök a reakcióelegy pH-jától függően (pK=4,8) protonált formában is megjelenhet ($\text{HO}_2^\bullet$):



- A keletkezett termékek deszorpciója és a felület reaktiválódása.

A szerves vegyületek oxidációja gerjesztett TiO_2 jelenlétében elvileg kétféle mechanizmus szerint mehet végbe:

- Az oxidáció első lépése vizes oldatban a $\bullet\text{OH}$ gyökök keletkezése (4) és (5), illetve a pozitív lyukak közvetlen támadása lehet (2). A hidroxilgyökök rövid élettartamú, elektrofil karakterű, különösen erős oxidáló ágens.
- Az elektronakceptor molekula általában az oldott oxigén. Jelenlétében, egyfelől a hatékony elektronbefogás következtében kicsi az elektron-lyuk rekombináció valószínűsége, másfelől a szuperoxid-gyökanion ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (6) további reakcióiban képződő gerjesztett atomos oxigén (7-9), illetve a hidroxilgyökök (10-12) gyors oxidációt eredményeznek.

2.1.1.1. A titán-dioxid mint félvezető

Ahhoz, hogy egy félvezetőt fotokémiai reakcióban katalizátorként használjunk, meg kell felelnie bizonyos elvárásoknak: ellenállónak kell lennie a fotokorrózióval szemben, stabil szerkezet szükséges, képes legyen a látható vagy a közeli UV-fény hasznosítására és a gerjesztési küszöbenergiája sem lehet túl

magas. Fotokatalitikus reakciókban leggyakrabban egyszerű oxid és szulfid félvezetőket alkalmaznak [7]: TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , SnO_2 , MoO_3 .

Az általános tapasztalatok azt mutatják, hogy a TiO_2 az egyik legmegfelelőbb katalizátor a különböző anyagok fotodegradációjára. A fent említett feltételeknek eleget tesz, csupán az tekinthető gyenge pontnak, hogy a TiO_2 félvezető részecskék a Nap Föld felszínére érkező sugárzásának csak kis hányadát nyelik el.

A TiO_2 természetben megtalálható három kristály módosulata: az anatáz (1. kép), a rutil (2. kép) és a brookit (3. kép) [7].



1. kép: Anatáz.



2. kép: Rutil.



3. kép: Brookit.

A módosulatok közül termodinamikailag a rutil a legstabilabb, a másik két módosulat hevítve rutillá alakul. A brookit előállítás költséges, ezért fotokémiai vizsgálatokban általában csak az anatázt és a rutilt használják. Az anatáz TiO_2 minimális gerjesztési energiája 3,23 eV ($\lambda=384$ nm), a rutil TiO_2 -é 3,02 eV ($\lambda=411$ nm) [8]. Az anatáz nagyobb fotoaktivitást mutat a legtöbb rendszerben, mint a rutil. Oka, hogy az anatáz Fermi szintje nagyobb, kisebb az O_2 -adszorpciós képessége, nagyobb a felületi hidroxilcsoportok sűrűsége. Ismeretesek olyan reakciók is, amelyek mindkét fázisra azonos fotoaktivitást mutatnak, de beszámolnak a kutatók, olyan fotokémiai rendszerekről is, melyekben a rutil kristályforma bizonyult hatékonyabbnak. Gyakoribbak azok az esetek, amikor keverék katalizátort alkalmaznak. A keverék tulajdonsága, így fotoaktivitása is jelentősen függ az anatáz/rutil arányától. A különböző módosulatok közül az ún. Degussa P25 TiO_2 (70% anatáz, 30% rutil) rendelkezik nagy fotokatalitikus aktivitással, jelenleg ez az elfogadott standard a környezetvédelmi technológiákban [9, 10].

Napjainkban szulfátos és kloridos eljárással állítják elő a katalizátort.

Szulfátos módszer: Az őrölt salakot kénsavban feloldják, szűrés után vizet adagolnak, a hidrolízis során titán-dioxid-hidrát keletkezik. A szárítás alatt a felesleges vizet és kénsavat elvonják. Befejező lépésként a kristály felszínét maratással vagy kémiai úton kezelik. Az eljárás előnye, hogy tiszta anatóz-tartalmú katalizátor állítható elő, hátránya: sok melléktermék keletkezik [11].

Kloridos eljárás: A titán-dioxidot a TiCl_4 magas hőmérsékletű hidrolízisével állítják elő H_2 és O_2 jelenlétében. A folyamat során keletkező HCl eltávolítására a TiO_2 -ot gőzzel fűvatják át. A késztermék 99,5%-os tisztaságú TiO_2 , nem porózus, részecskéinek alakja lekerített élű kocka. Fajlagos felülete $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, átlagos részecskeátmérője 21 nm. A részecskék nem elkülönülve léteznek, hanem inkább komplex, elsődleges aggregátumok formájában, átmérőjük 21 μm körüli [7, 12, 13].

A félvezető fotoaktivitását a TiO_2 kristályszerkezetén kívül befolyásolja: a félvezető részecskék mérete, eloszlása és fajlagos felülete [14, 15]. Ezek a tulajdonságok együttesen határozzák meg az elektron-lyuk rekombináció sebességét és a felületi hidroxilcsoportok számát, a katalizátor adszorpciós képességét.

2.2. Heterogén fotokatalízis hatékonyságának növelése

A szerves vegyületek heterogén fotokatalitikus oxidációjának hatékonysága viszonylag kicsi. Ahhoz, hogy az eljárás a gyakorlati életben felmerülő problémák megoldására is alkalmas legyen a katalizátorok aktivitásának növelése szükséges. Ennek lehetséges útjai:

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

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

- *Különböző félvezetők összekapcsolása:* Az $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ együttes alkalmazásakor jelentősen megnő a rodamin-B fotobomlásának sebessége, ugyanis csökken a töltés-rekombináció valószínűsége: a fotogenerált lyukak a TiO_2 ($E_{cb} = -0,34 \text{ eV}$, $E_{vb} = 2,87 \text{ eV}$), míg az elektronok az SnO_2 ($E_{cb} = 0,7 \text{ eV}$, $E_{vb} = 3,67 \text{ eV}$) felületén halmozódnak fel [16].
- *Érzékenyítés szerves vegyületekkel vagy szervesetlen fémkomplexekkel:* A katalizátor felületének módosítása különböző festékekkel és komplexekkel a fényelnyelés vörös eltolódását eredményezheti. *Hilal és munkatársai* 2,4,6-trifenilpirilium hidrogén-szulfáttal módosított TiO_2 -ot alkalmaztak fenol és benzoésav fotodegradációjakor [17].
- *TiO_2 módosítása fémionokkal:* Mind a természetes, mind a szennyvizekben előforduló fémionok jelentősen befolyásolhatják a fotokémiai reakciók sebességét és hatékonyságát. A kísérleti munkában az egyszerű átmeneti fémionokkal módosított fotokatalizátorokat részesítik előnyben [18]. A fémionok közül azok alkalmazásától várható aktivitást növelő hatás, amelyek elektron-, valamint lyukcsapdaként is működnek. A vas(III)ionból elektronbefogással Fe^{2+} , lyukbefogással Fe^{4+} képződik. Mindkettő ion instabil, könnyen adnak át elektront a felületen adszorbeálódott oxigénnek, valamint lyukat a hidroxilcsoportnak, azaz csökken a részecskepár rekombinációjának valószínűsége [19].
- *TiO_2 módosítása nemfém ionokkal:* *Khan és munkatársai* szénnel szennyezett rutil TiO_2 -ot állítottak elő, a katalizátor gerjesztési küszöbenergiája 3,0 eV-ról 2,3 eV-ra csökkent [20].
- *Oxidálószer adagolása:* Az oxidálószerek (pl. O_3 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) növelik a befogott elektronok számát, ezáltal csökken az $\{e_{cb}^-, h_{vb}^+\}$ rekombinációjának valószínűsége, több szabadgyök képződik, s ennek következtében megnő az intermedierek oxidációjának sebessége is [21].

2.2.1. Az eljárás kombinálása ózonizálással

Az ózon standard hőmérsékleten és nyomáson, halványkék gáz, -112°C alatt sötétkék folyadék, és sötétkék kristály -193°C alatt [22]. 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.

Bár az ózon önmagában is erős oxidálószer, de a meghatározó kémiai kölcsönhatás a szennyező anyag és a keletkező gyökök között jön létre. Hatása jelentősen növelhető, ha bontását úgy végezzük, hogy a lehető legtöbb gyök képződjön.

Tomiyasu, Fukutomi, Gordon (TFG-modell) megállapították, hogy a bomlás (semleges és lúgos oldatban) a (13) és a (14) lépésekkel kezdődik [4]:



Sehested, Holcman, Hart (SHH-modell) úgy vélték, hogy a láncreakciót az ózon disszociációjakor képződő oxigénatom (15) és a víz reakciójában (16) keletkező hidroxilgyökök indítják [4]:



Bár a pH növelésével ez a lehetőség háttérbe szorul, az elmélet helyességét bizonyítja, hogy a magas oldott oxigén-koncentráció csökkenti az ózon bomlását, illetve az oldatban $^{16,16,16}\text{O}_3$ és $^{18,18}\text{O}_2$ között izotópcsere megy végbe. Az előző javaslatoktól eltérően *Staehelein, Bühler és Hoigné (SBH-modell)* egy új gyök, a perozonid ($\text{HO}_4^{\bullet}$) létrejöttét feltételezték (az elmélet később megbukott) [4]. A *TFG-modell*től eltérően a láncreakciót elindító gyökök a (17) reakcióban képződnek:



Az eljárás hatékonysága lényegesen növelhető, ha fokozzuk a gyökképződést, vagyis iniciáljuk az ózon bomlását. A bomlás iniciátorai lehetnek: pl. a vas(II)-

ion, a formiátion, a különböző huminanyagok, a hidrogén-peroxid és az ibolyántúli (UV) sugárzás.

Az ózonnal történő bontás hatékonysága növelhető, ha az eljárást a heterogén fotokatalízissel együtt alkalmazzuk. *Sanchez és munkatársai* [23], valamint *Kerc és munkatársai* [24] a két módszert kombinálva megfelelő hatékonyságot értek el a különböző szennyező anyagok degradációjának vizsgálatokor.

Ilisz és munkatársai az ecetsav és a propionsav bomlását tanulmányozták a kombinált eljárással [25]. Fényforrásként 6 darab 6W-os közepes nyomású higanygőzlámpát alkalmaztak. A degradációs folyamatok közttermékeként hangyasavat és formaldehidet mutattak ki. Az ecetsav mineralizációjának sebessége hétszer, míg a propionsav bomlási sebessége tízszer akkora volt, mint az egyszerű fotokatalízis alkalmazása esetén mérhető sebesség.

Tong és munkatársai a szulfoszalicilsav mineralizációját tanulmányozták [26]. A vegyület bomlási sebessége az általuk vizsgált reakcióelegyekben a következő sorrendet mutatta: $O_3/UV < O_2/TiO_2/UV < O_3/TiO_2/UV$.

Addamo és munkatársai kísérletei alapján az oxalátion bomlása az ózonos és a fotokatalitikus eljárás együttes alkalmazásakor a legnagyobb mértékű [27].

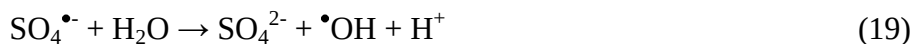
A kombinált eljárást igen vonzóvá teszi, hogy nagyobb mértékű mineralizációt érhetünk el az egyébként nehezen degradálható szerves szennyezők lebontásakor.

2.2.2. Hatékonyság növelés kálium-peroxo-diszulfát adagolásával

A kálium-peroxo-diszulfát színtelen rombos szerkezetű kristályos vegyület, vízben jól oldódik, nedvesség hatására hidrolizál, kálium-hidrogén-szulfáttá alakul. Kálium-hidrogén-perszulfátból állítják elő anódikus oxidációval. Fehérítőszerként illetve oxidálószerként használják, bár a szerves vegyületeket lassan oxidálja.

Fotokémiai úton, radiolízissel, illetve redoxi reakciókban bomlásakor erőlyes oxidáló részecske szulfát-gyökanion képződik, melynek redoxipotenciálja 2,6 V [28]. A szulfát-gyökion további termikus reakcióiban hidroxilgyök képződik. E két részecske együttesen járulhat hozzá az adott szubsztrát oxidációjához:





A peroxo-diszulfátion jobb elektronbefogó, mint a molekuláris oxigén, a befogással keletkezett szulfát-gyökanion stabilabb, mint a hidroxilgyök. TiO_2 -tartalmú szuszpenziókban a peroxo-diszulfát anion és a fotogenerált elektron reakciójában (25) képződő szulfát-gyökanion termikus reakcióiban hidroxilgyökök keletkezhetnek (19-20). Az oxidálószer általi elektronbefogás a rekombinációval versenghet, s hozzájárulhat az elektron-lyuk pár élettartamának növeléséhez, azaz megnő a (4) és az (5) reakció valószínűsége, melyekben hidroxilgyök képződik.



Másik fontos tényező, hogy a peroxo-diszulfát alkalmazásakor megnő a felület savassága, ezáltal kedvezményezetté válik a szennyezőanyagok adszorpciója [29].

Napjainkban kiterjedt kutatások folynak a kálium-peroxo-diszulfát alkalmazhatóságának vizsgálatára, ugyanis olcsóbb, mint akár az ózon, vagy a hidrogén-peroxid.

Yongbing és munkatársai a 2-klór-bifenil heterogén fotokatalitikus oxidációját $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -ot különböző koncentrációban tartalmazó reakcióelegyekben vizsgálták. Megállapították, hogy az oxidálószer jelenléte csökkentette a fotokémiai oxidáció hatékonyságát [28].

Wagih és munkatársai E124 szintetikus élelmiszer adalék heterogén fotokatalitikus mineralizációjakor a lebontás hatékonyságát NaIO_4 és $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oxidálószeres adagolásával igyekeztek növelni. Kísérleti eredményeik alapján megállapították, hogy mindkét oxidálószer növeli a bontás hatékonyságát [30].

Kositzi és munkatársai munkájuk során a textilgyártás közben keletkező szennyvíz fotokémiai bonthatóságát tanulmányozták. Kimutatták, hogy a heterogén fotokatalitikus eljárás hatékonysága nő, ha oxidálószer is adagolnak a szuszpenzióhoz. H_2O_2 alkalmazása kísérleteikben sokkal hatékonyabbnak bizonyult, mint a peroxo-diszulfát adagolása [31].

Brijesh és a munkatársai különböző festékanyagokat bontottak ZnO katalizátorral. Hidrogén-peroxid, illetve peroxo-diszulfát jelenlétében megnőtt a fotodegradáció sebessége [32].

Huan és munkatársai egy komplex technikával kísérleteztek. Több lépcsős mineralizációt valósítottak meg: első lépésben UV/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ eljárással bontották a *biszfenol A* vegyületet, a második lépésben a klasszikus foto-Fenton reakciót alkalmazták. A hőmérséklet emelésével nőtt a bomlás hatékonysága [33].

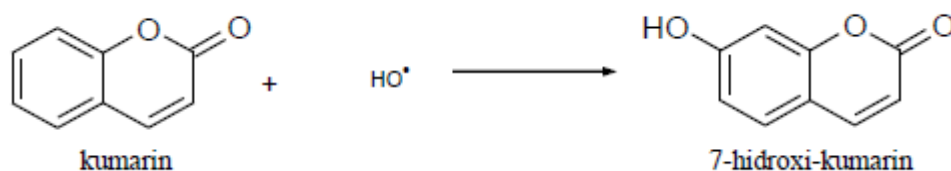
Yang és munkatársai az AO7 jelölésű tesztvegyület degradációját különböző körülmények között vizsgálták. Hőmérséklet növelésekor a lebontás hatékonysága a következő sorrendben változott: peroxo-diszulfát > peroxo-monoszulfát > H_2O_2 . 50°C felett az utóbbi két esetben már alig történt változás [34].

2.3. Az aktív gyök, a hidroxilgyök meghatározásnak módja

A legelfogadottabb nézetek szerint a heterogén fotokatalízis kulcsfontosságú szereplője a hidroxilgyök. Az elsődleges elektronátadási folyamatokban (4 és 5), illetve az azokat kísérő termikus reakciókban képződhet a félvezető felületén vagy a folyadékfázisban. Rövid élettartamú, elektrofil karakterű, különösen erős, nem szelektív oxidáló ágens (oxidációs potenciálja 2,8 eV, csak a fluoré nagyobb) [35, 36], detektálása nagy reakciókészsége miatt nehéz. Fontos információ lehet a reakció mechanizmusának tisztázása, valamint a katalizátor fotoaktivitásának megítélése szempontjából, ha tudjuk az adott körülmények között képződő hidroxilgyök mennyiségét.

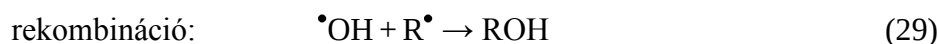
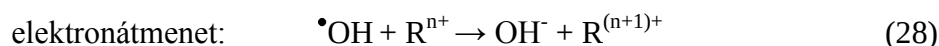
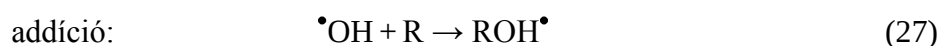
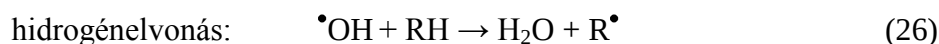
Ishibashi és munkatársai kumarint és tereftálsavat használtak hidroxilgyök-befogóként. A reakció során képződő 7-hidroxi-kumarin (4. ábra), illetve a 2-hidroxi-tereftálsav intenzív emissziót mutat, így mennyiségük a fluoreszcencia intenzitás mérésével könnyen nyomon követhető, az eredményből meghatározható

a reaktív gyök képződésének sebessége [37, 38]. Az általam használt kísérleti berendezésre és az alkalmazott kísérleti körülményekre *Czili Hajnalka* határozta meg az eljárás optimális paramétereit [39].



4. ábra: A 7-hidroxi-kumarin képződése kumarinból.

Az oxidáló részecske vagy a felületen kötött formában, vagy diffúzió révén bekerülve a homogén fázisba reagálhat a szerves anyaggal (R). Lehetséges reakciók:



A szerves molekulából képződő széncentrumú gyökre ($\text{R}\bullet$) oldott oxigént tartalmazó oldatokban O_2 addicionálódhat:



A peroxilgyökök ($\text{ROO}\bullet$) uni- vagy bimolekuláris reakciókban alakulhatnak át, jellemző reakcióik: szerves peroxidokat eredményező hidrogénelvonás, különböző intra- és intermolekuláris gyökaddíció, töltésátvitel, valamint a gyökrekombináció, amelynek során labilis tetroxidok keletkeznek [4].

2.4. Naftalin-szulfonátok degradációja

A szulfonsavak a szerves savak $\text{X-S(=O)}_2\text{-OH}$ általános képletű csoportja, ahol X szénhidrogén oldalláncot jelöl. A szulfonsavak sokkal erősebb savak, mint a megfelelő karbonsavak. Egyedi sajátosságuk, hogy szorosan képesek kötődni a

fehérjékhez és a szénhidrátokhoz, ezért a legtöbb „mosható” színezék szulfonsav vagy szulfonilcsoportot tartalmaz.

A szulfonsavakat és sóikat, a szulfonátokat rendkívül széles körben használják, például detergensekben, antibakteriális gyógyszerekben (szulfonamidok), anioncserélő gyantákban víztisztításhoz, növényvédőszerekben és színezékekben is. Más területeken utáncserző- és nedvesítőanyagként, katalizátorokként és oxidálószerként alkalmazzák ezeket a vegyületeket [40, 41]. Általában ipari vagy kommunális szennyvizekkel kerülnek a felszíni vizekbe, hulladéklerakókból a talajvízbe [42].

Széleskörű felhasználásuk miatt több tanulmány is foglalkozik a környezetre gyakorolt hatásukkal, toxicitásukkal, biológiai lebonthatóságukkal [43, 44]. A szövetek felületén csak kismértékben adszorbeálódnak, ezért feltehetően nem halmozódnak fel az élő szervezetben. A szervezetbe bejutva – hidrofíl jellegüknél fogva –, onnan gyorsan kiürülnek, kémiaiilag nem változnak meg, nem vesznek részt az anyagcsere folyamatokban.

Az 1990-es években az olaszországi Bormida folyóba azofestékek gyártása során keletkező anyagok, főként naftalin-szulfonátok jutottak, nagymértékű szennyeződést okoztak [45]. A folyóvíz vizsgálata során (FAB/MS és HPLC) a szennyező anyagok mellett, olyan molekulatömegű vegyületeket is találtak, amelyek feltételezhetően a naftalin-szulfonátok oxidatív degradációja során keletkeztek.

A felületaktív anyagok a szokásos tisztítási eljárásokkal (pl. aktív szénen való szűréssel) nem távolíthatók el, biológiai módszerekkel nehezen lebonthatók [46, 47], ezért más megoldásokat kell keresni megsemmisítésükre.

Egyik lehetőség a kémiai kezelés kiegészítése biodegradációval, *Breithaupt és munkatársai* az 1,5-naftalin-diszulfonát hatékony mineralizációját valósították meg az ózonizálás és a biológiai kezelés kombinációjával [47].

Ravera és munkatársai az 1,5-naftalin-diszulfonát anódikus oxidációját tanulmányozták. Pt anódon „in situ” generáltak aktív oxidáló részecskéket, Ag(II)-, illetve $S_2O_8^{2-}$ ionokat. Vizsgálták a lejátszódó folyamatok kinetikáját,

közttermékként a kiindulási vegyület hidroxileződött származékait azonosították [48].

Stöffler és munkatársai különböző aromás szulfonsavakat oxidáltak hidrogén-peroxiddal, meghatározták a keletkező intermediereket, s javaslatot tettek a lejátszódó reakciók sorrendjére: az oldalláncok oxidálódása, az aromás gyűrű szabad szénatomjainak hidroxileződése, a szulfocsoport leszakadása, az aromás gyűrű felnyílása [49].

Az ismertetett degradációs módszerek közös vonása, hogy különböző eljárással nagy reaktivitású gyököket generálnak, amelyek „támadása” indítja el a reaktáns bomlását. A felületaktív anyagok hatékony lebontásának megvalósítására irányuló kutatások között nagy jelentőségűek a különböző fotokémiai eljárások vizsgálata.

Ravera és munkatársai az 1,5-naftalin-diszulfonát bonthatóságát tanulmányozták UV-fotolízissel H_2O_2 jelenlétében és távollétében. H_2O_2 adagolással a degradáció hatékonyabb. Kimutatták, hogy a bomlási folyamatban biológiailag könnyen lebontható, nem toxikus vegyületek keletkeznek [50]. Az 1,5-naftalin-diszulfonát hatásos oxidatív degradációját valósították meg H_2O_2 és mikrohullámú vagy UV besugárzás együttes alkalmazásával is [51]. A keletkező köztitermékek hidroxil- és ketocsoportokat tartalmaztak. Az elektronakceptor szulfocsoport csökkenti az aromás gyűrű elektronsűrűségét, gátolja az elektrofil hidroxilgyök támadását, ezért a kutatók feltételezték, *Stöffler és munkatársainak* állításával szemben [49], hogy az első lépés a SO_3 -csoport lehasadása, melyet a gyűrű hidroxileződése követ [51].

Chiuo a 2-naftalin-szulfonát mineralizációját foto-Fenton reakcióval vizsgálta. A fotobomlás sebessége pH=2,5-nél volt a legnagyobb, a pH további növelésével csökkent a hatékonyság [52].

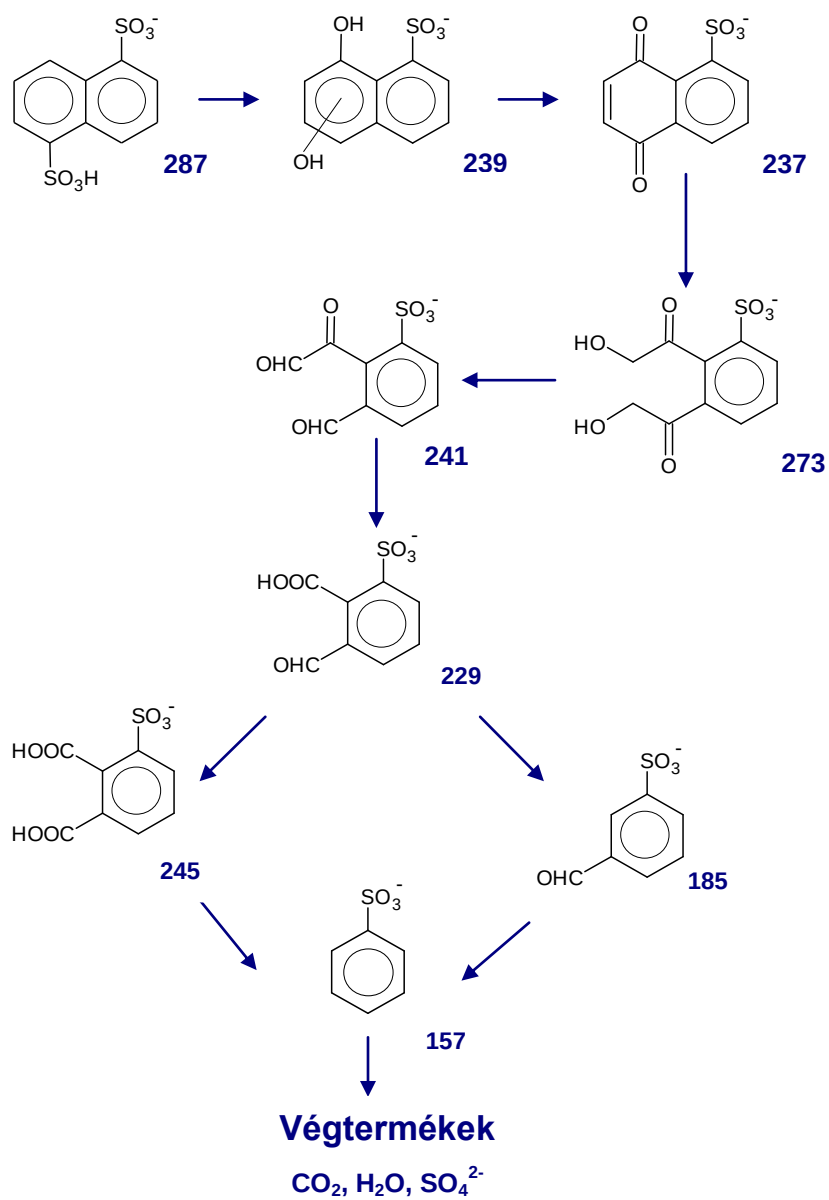
Hidaka és munkatársai különböző butil-1-naftalin-szulfonátok és az 1-naftalin-szulfonát fotokatalitikus degradációját tanulmányozták. Elméleti számításokkal meghatározták az egyes atomokon az elektronsűrűséget. Valószínűsítették, hogy az elektrofil tulajdonságú hidroxilgyök az 1-es C-atomon (legnagyobb elektronsűrűségű) támad, majd a támadást gyors szulfátion-képződés követi [53]. A biológiailag nehezen bontható kationos felületaktív anyagok fotodegradációjának vizsgálatokor a különböző módszereket együttesen

alkalmazták: $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. Sugárforrásként nagy nyomású higanygőzlámpát használtak. A leghatékonyabbnak a $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ eljárás bizonyult [54].

2.4.1. Naftalin-szulfonátok vizsgálata a kutatócsoportban

Az elmúlt években súlyos problémát jelentett a Rába folyó szennyezése. Szakhatósági jelentések alapján három ausztriai börgyár okozta a folyó felszínén időnként akár 10 cm-es vastagságot is meghaladó sárgás-barnás habzást. A Rába vízminősége és ökológiai állapota jelentősen romlott. Anionaktív detergenszerek készült vizsgálatok magas naftalin-szulfonát koncentrációt mutattak ki. A naftalin-szulfonátok biológiai úton nem, vagy csak nagyon lassan bomlanak le. A tanszéki kutatócsoport tagjai a vegyületcsaládból néhányat kiválasztva, modelloldatokban vizsgálták meg a fotokémiai bontásuk során bekövetkező változásokat, a köztitermékek azonosítását HPLC-MS vizsgálatokkal végezték el [55]. Irodalmi adatok és mérési eredményeik alapján valószínűsítették, hogy az első lépés a TiO_2 gerjesztését követően keletkező hidroxilgyök támadása a félvezető felületén adszorbeálódott, vagy a felülethez közel került naftalin gyűrűkön. A hidroxileződést a szulfocsoport leszakadása követi (szulfátion és hidrogénion képződik). Kvantumkémia számítások alapján valószínűsítették, hogy az elektrofil hidroxilgyök támadása *para* helyzetben kedvezményezett. Javaslatot tettek az 1,5-naftalin-diszulfonát fotokémiai bontása során lejátszódó folyamatokra (5. ábra), egyik lehetséges köztitermék a benzolszulfonsav [1, 56]. Anaerob rendszerekben a naftalin-szulfonátok hidroxileződnek, gyűrűfelnyílás nem történik, a reakcióelegy szerves széntartalma nem változik. Levegő atmoszférában teljes a mineralizáció. Argonnal kevert rendszerekben az intermedierek (hidroxileződött köztitermékek) felhalmozódnak, míg aerob körülmények között elbomlanak.

Az eredmények alapján valószínűsítették, hogy az aromás gyűrű felnyílása a hidroxiszármazékok és az aktív oxigén-tartalmú részecskék ($\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$, $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$) reakciójában történik meg [1, 56].



5. ábra: Javasolt reakcióút az 1,5-naftalin-diszulfonát fotokémiai bontására [56].

3. Célkitűzés

A fotokémiai eljárást szennyvizek tisztítási technológiájában akkor érdemes alkalmazni, amikor a szokásos fizikai vagy biológiai eljárások nem kellő hatásúak, ha pl. a kezelt vízben le nem bomlott – nyomokban még meglevő – szennyezések vagy káros ható- és szaganyagok maradtak.

Ahhoz hogy a módszert a gyakorlati életben felmerülő problémák megoldására alkalmazni tudjuk, szükséges a hatékonyság növelése.

Egyik lehetséges megoldás, hogy a fotokatalitikus módszert különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal kombináljuk, pl. ózonizálással. Ha a rendszerhez oxidálószerrel adagolunk, megnő a szabadgyökök képződésének valószínűsége, s ennek következtében megnő az intermedierek oxidációjának sebessége is.

Munkám során a tanszék kutatócsoportja által már korábban részletesen tanulmányozott 1-naftalin-szulfonát fotooxidációjának sebességét vizsgáltam különböző körülmények között.

Feladatom annak megállapítása volt, hogy a kondenzált gyűrűt tartalmazó vegyület heterogén fotokatalitikus bomlásának hatékonysága hogyan változik, ha ózonizálással kombináljuk az eljárást, illetve ha kálium-peroxo-diszulfátot adagolunk a rendszerhez.

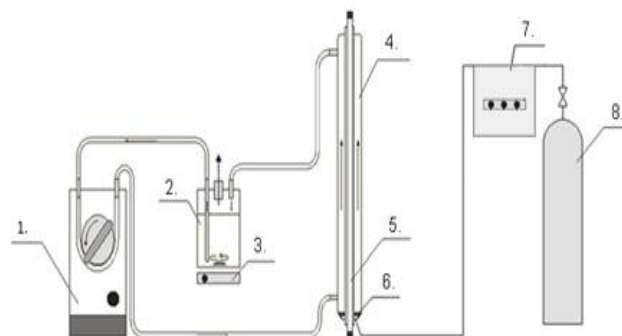
4. Kísérleti rész: alkalmazott módszerek és eljárások

4.1. Felhasznált anyagok

Kísérleteimhez a kereskedelmi forgalomban kapható vegyszereket további tisztítás nélkül használtam: 7-hidroxi-kumarin ($C_9H_6O_3$, Aldrich), hidrogén-fluorid (HF, Reanal), kálium-peroxo-diszulfát ($K_2S_2O_8$, Aldrich), kálium-hidrogén-ftalát ($HOOC C_6H_4 COOK$, Merck), kumarin ($C_9H_6O_2$, Carlo Erba), 1-naftalin-szulfonsav ($C_{10}H_8O_3S$, Aldrich), nátrium-hidrogén-karbonát ($NaHCO_3$, Aldrich), nátrium-karbonát (Na_2CO_3 , Aldrich), titán-dioxid (TiO_2 , Degussa).

4.2. Fotoreaktor bemutatása

A modellvegyület bevilágítását a 6. ábrán bemutatott $2,5\text{ dm}^3$ hasznos térfogatú, belső cirkulációs fotoreaktorral végeztem.



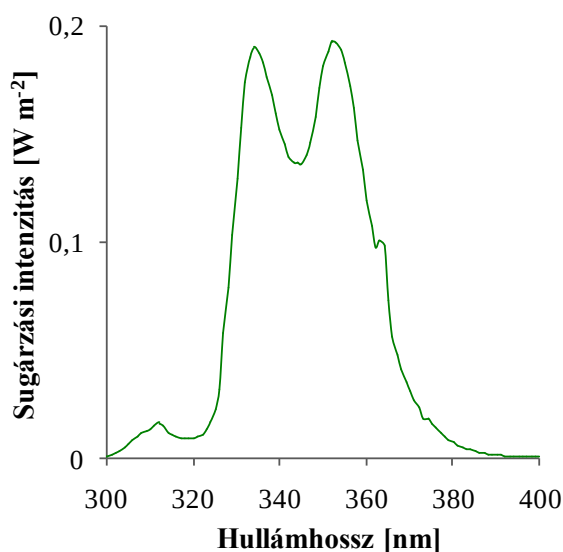
6. ábra: A folyadék-recirkulációs fotokémiai reaktor vázlatos rajza.

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

A 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 betétten keresztül tápláltuk be a megfelelő gázt. Ózonos bontás esetén a $40\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$ sebességgel áramló levegőből LAB2B laboratóriumi ózongenerátorral állítottuk

elő az ózont, koncentrációját a gáz kálium-jodid oldatban történő elnyelésével határoztuk meg. A felszabaduló jód mennyiségét nátrium-tioszulfáttal titráltam meg.

A reaktor tengelyvonalában elhelyezett sugárforrás egy kifejezetten ilyen célra gyártott 40 W-os fénycső, amely kibocsátott energiájának, azaz fényteljesítményének döntő hányadát 300 nm felett adja le (7. ábra). A reaktornak nincs külön hűtőköpenye, így a fényforrás által leadott hőt közvetlenül a reakcióelegy veszi át. Kb. 300 perc után állandósul a hőmérséklet, ez idő alatt mintegy 15°C-os hőmérsékletnövekedés tapasztalható, a 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 fotookidáció 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.



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

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

A 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 [57]. Az egyik leggyakrabban használt kémiai aktinométer a trioxalato-ferrát(III) kénsavval megsavanyított vizes oldata, a ferrioxalát-aktinométer. A mérési adatok alapján a lámpa fényintenzitása: $I_a=4,3 \times 10^{-6}$ mol foton $\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

4.3. Fotolizált minták kezelése

A 3 liter 10^{-3} mólos koncentrációjú vizsgálandó reakcióelegyet a megfelelő homogenizálás céljából a reaktorban a perisztaltikus pumpával 30-40 percig kevertettem bevilágítás nélkül.

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 Specord S100 UV/VIS spektrofotométerrel, míg emissziós színeképének változását Perkin Elmer LS50B típusú spektrofluoriméterrel vettem fel.

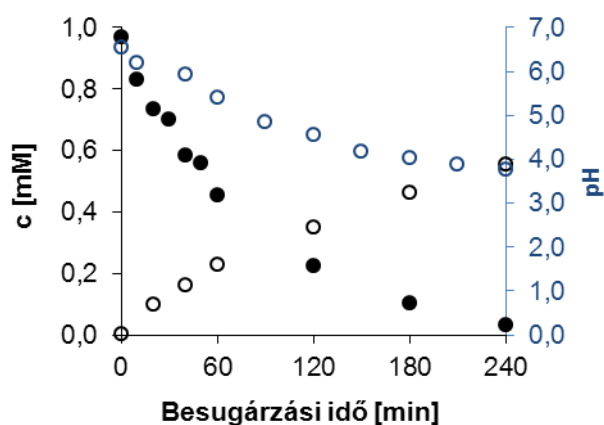
A minták szénttartalmának meghatározását Thermo Electron Corporation TOC-TN 1200 berendezéssel végeztük. A készülékkel a minta előkészítésétől függően TC (összes szénttartalom), TIC (szervetlen szénttartalom), TN (nitrogéntartalom) mérhető. A TOC (összes szerves szénttartalom) a TC és a TIC különbsége. A TC mérésekor a vizsgálandó elegy magas hőmérsékletű kemencében (1000°C) széndioxiddá ég el, a képződő gázt egy ún. nem diszperzív infravörös (NDIR) detektor méri. A TIC-tartalom mérésekor a mintát közvetlenül a 10%-os foszforsav-oldatot tartalmazó gázmosóba adagoljuk, a felszabaduló CO_2 gáz mennyiségét szintén az NDIR detektor méri. A TOC mérések adatgyűjtése és feldolgozása Thermo Euroglass Software-rel történt. Kalibráló oldatokat a TC mérésekhez K-hidrogén-ftalát törzsoldatból, míg a TIC mérésekhez azonos koncentrációjú Na_2CO_3 -ot és NaHCO_3 -ot tartalmazó törzsoldatból készítettünk. Minden elemzés 100-100 μl minta 3 párhuzamos méréssel történt.

A minták HPLC analízisét az Analitikai Kémia Tanszék munkatársai végezték Agilent 1290 ultranagy-hatékonyságú folyadékkromatográfiás berendezéssel. A fordított fázisú oszlop Phenomenex Hydro-RP (100x2mm, 2,5 μm) volt. A mozgófázis víz: metanol (0,1 v/v% ecetsav) keverék volt, melynek metanol tartalma 5%-ról 50%-ra változott az analízis során. Az eluens térfogatárama 0,5 ml perc^{-1} , hőmérséklete 40°C volt. Az injektált minta térfogata 1 μl volt, a detektálás 210 és 285 nm-en történt. A mérések rögzítését, a kromatogramok kiértékelését és a szükséges számításokat Agilent Chemstation for LC 3D systems B.04.03. szoftverrel végezték.

5. Kísérleti eredmények

5.1. Az 1-naftalin-szulfonát fotokatalitikus degradációja

Kísérleti munkám során a modellvegyületként választott 1-naftalin-szulfonát fotokémiai bonthatóságát vizsgáltam. A szennyezőanyag 10^{-3} mol dm^{-3} koncentrációjú oldatát 4 óráig világítottam be a korábban meghatározott műveleti paraméterek mellett (1 g dm^{-3} TiO_2 , $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ levegőáram). A kapott eredményeket a 8. és a 9. ábrákon mutatom be.



8. ábra: A folyadékfázis pH-jának, a modellvegyület és a fotooxidáció során keletkező szulfáton koncentrációjának változása a bevilágítási idő függvényében.

Kísérleti körülmény: TiO_2 /levegő/UV

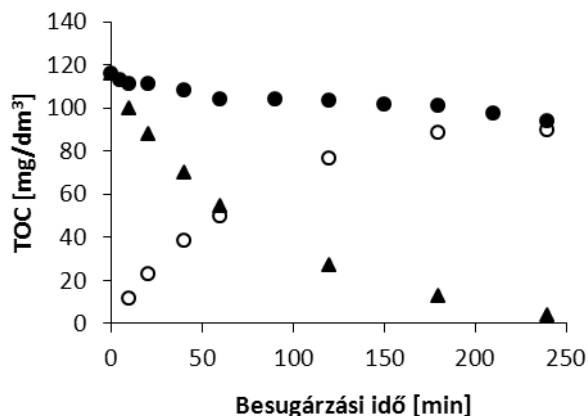
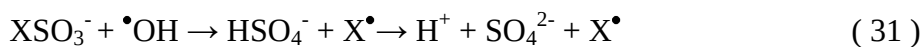
● – $c(1\text{-naftalin-szulfonát})$ ○ – $c(\text{szulfát-ion})$

$c(1\text{-naftalin-szulfonát})_0: 10^{-3} \text{ M}$, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

A kiindulási vegyület aktuális koncentrációját HPLC-analízissel határoztuk meg. A modellvegyület koncentrációja 4 órás bevilágítás alatt a kimutathatósági határ alá csökkent (8. ábra), a tenzid kezdeti bomlási sebessége: $0,0037 \text{ mM min}^{-1}$.

A felületaktív anyag mineralizációjakor az oldatfázis pH-ja jelentősen csökken: 6,55-ről 3,75-re (8. ábra). A reakcióelegyben szulfátonok jelenlétét detektáltuk (8. ábra), kezdeti képződési sebesség: $0,0022 \text{ mM min}^{-1}$. Valószínűsíthető, hogy közvetlen kapcsolat van a hidrogénion és a szulfáton képződése között [3], tekintettel a következő reakcióra (31), amely lejátszódhat a fő oxidáló ágens, a

hidroxilgyök és a szulfocsoport között, a szénlánc (X) oxidációja nem járul hozzá a hidrogénion képződéséhez:



9. ábra: A szerves széntartalom alakulása a heterogén fotokatalízis során.

Kísérleti körülmény: $\text{TiO}_2/\text{levegő}/\text{UV}$

● – TOC-oldat ▲ – TOC-1-naftalin-szulfonát ○ – TOC-köztitermék

$c(1\text{-naftalin-szulfonát})_0: 10^{-3} \text{ M}$, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

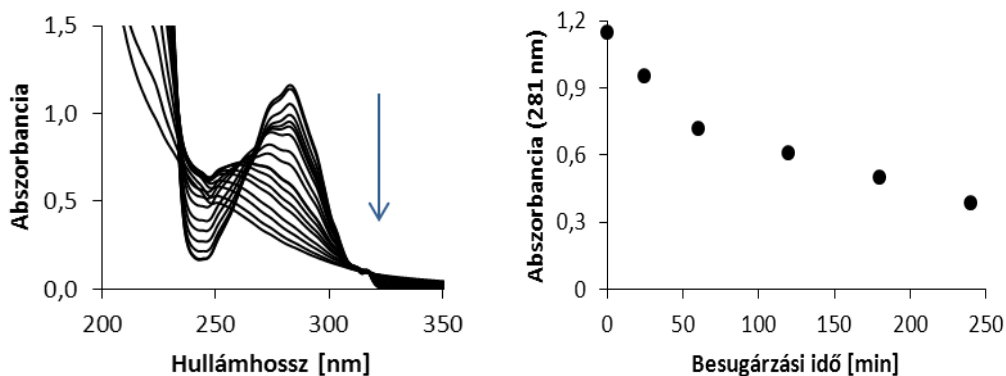
A szennyezőanyag degradációja nyomon követhető a reakcióelegy széntartalmának mérésével. A szerves széntartalom csökkenése jelzi, hogy a vegyület oxidálódik, azaz a folyamat során hidrogén-karbonát vagy szén-dioxid képződik, amely a reakcióelegyben adott pH viszonyok mellett csak kis mértékben oldódik. A bevilágított minták szerves széntartalma (karbonát) gyakorlatilag nulla. A reakcióelegy szerves széntartalma 116 mg dm^{-3} -es értékről a 4 órás bevilágítás alatt $93,9 \text{ mg dm}^{-3}$ -re csökkent. A TOC-értékek időbeli változása alapján egyszerű polinom illesztéssel határoztam meg a kezdeti csökkenési sebességet: $0,057 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ (9. ábra).

A modellvegyület aktuális koncentrációjából kiszámoltam a hozzá tartozó szerves széntartalmat (TOC-1-naftalin-szulfonát), melyet kivontam a reakcióelegy széntartalmából (TOC-oldat), így megkaptam a köztitermékekre jellemző széntartalom (TOC-köztitermék) változását (9. ábra). A köztitermékek koncentrációja a degradáció folyamán fokozatosan nő, 4 órás bevilágítást követően a reakcióelegyben már csak a felületaktív anyag bomlásának

intermedierjei találhatók meg. A teljes mineralizációhoz hosszabb bevilágítás szükséges.

A fotodegradáció folyamatát nyomon követtem a spektrális változások rögzítésével is. A naftalin-szulfonát fényelnyelési színeképében 2 jellemző sávot találunk az UV tartományban, a nagyobb hullámhosszú sávhoz az aromásrendszerre jellemző π - π^* átmenet rendelhető ($\lambda_{\max}=281$ nm). A fényelnyelési színekép változását a 10. ábra mutatja.

A felületaktív anyag fotodegradációjakor a reakcióelegy fényelnyelése fokozatosan csökkent, 281 nm-en 4 órás bevilágítás alatt 1,14-ről 0,38-ra. A fényelnyelési színeképben új sávok nem jelentek meg, ugyanakkor jól látható, hogy az eredeti sáv alakja fokozatosan megváltozik. Ennek oka, hogy a mért fényelnyelés a kiindulási vegyület és a bomlás során keletkező különböző köztitermékek fényelnyelésének eredője. 240 perces bevilágítás után a reakcióelegyben az 1-naftalin-szulfonát koncentrációja gyakorlatilag nulla. A fényelnyelés aromás gyűrűt vagy konjugált kettős kötések tartalmazó intermedierekhez rendelhető, a köztitermékek TOC-tartalma kb. 90 mg dm^{-3} (9. ábra).



A. Fényelnyelési színekép

B. 281 nm-en mérhető fényelnyelés

10. ábra: Spektrális változások a fotodegradáció során.

Kísérleti körülmény: TiO_2 /levegő/UV

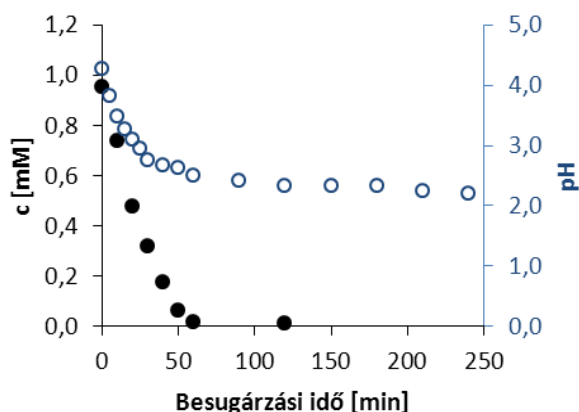
$c(1\text{-naftalin-szulfonát})_0: 10^{-3} \text{ M}$, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, l : 1 cm

5.2. A fotooxidáció hatékonyságának növelése peroxo-diszulfáttal

A fotodegradáció hatékonysága növelhető, ha oxidálószerrel, például $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ot adagolunk a katalizátort tartalmazó szuszpenzióhoz [58]. A kálium-peroxo-diszulfát hatását különböző kísérleti körülmények között vizsgáltam meg.

A modellvegyület 10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú oldatához 10^{-2} mol/dm³ koncentrációban adagoltam az oxidálószerrel ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /levegő), a reakcióelegyet katalizátor és bevilágítás nélkül keringtettem a reaktorban. A kísérlet 4 órája alatt a felületaktív anyag koncentrációja és a reakcióelegy szerves széntartalma nem változott. A két vegyület adott kísérleti körülmények között nem reagált egymással.

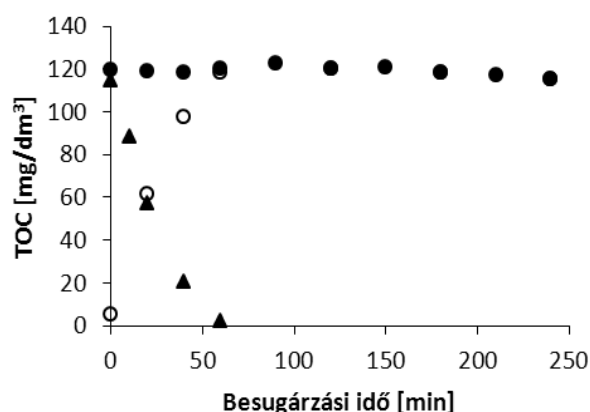
Ha a modellvegyület oxidálószerrel is tartalmazó oldatát UV fénnel bevilágítottam, akkor a folyadékfázis pH-ja a kiindulási 4,26-os értékről 2,21-re csökkent (11. ábra). A jelentős pH-változás egyik oka, hogy az oxidálószerből keletkező szulfát-gyökanion termikus reakcióiban (19-22) szulfácion és hidrogénion képződik, savasodik az oldat. A modellvegyület közel 60 perc alatt átalakult, kezdeti bomlási sebessége: $0,0075 \text{ mM min}^{-1}$ (11. ábra). A reakcióelegy szerves széntartalma a bevilágítás 4 órája alatt gyakorlatilag nem változott (12. ábra). Bár a felületaktív anyag átalakult, de nem mineralizálódott, azaz nem történt gyűrűfelnyílás.



11. ábra: A reakcióelegy pH-jának és a reaktáns koncentrációjának változása.

Kísérleti körülmény: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /levegő/UV

$c(1\text{-naftalin-szulfonát})_0: 10^{-3} \text{ M}$, $10^{-2} \text{ M } \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$



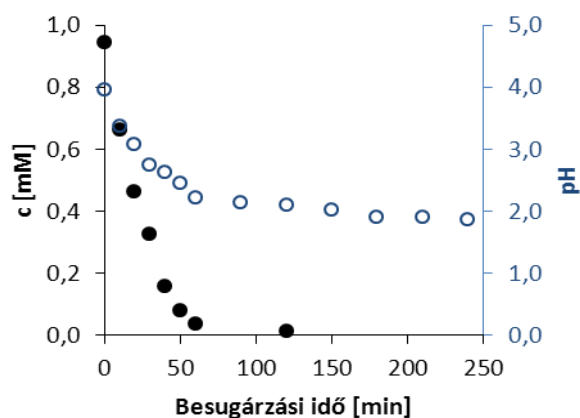
12. ábra: A szerves széntartalom változása oxidálószer adagolásakor.

Kísérleti körülmény: $K_2S_2O_8$ /levegő/UV

● – TOC-oldat ▲ – TOC-1-naftalin-szulfonát ○ – TOC-köztitermék

$c(1\text{-naftalin-szulfonát})_0: 10^{-3} \text{ M}$, $10^{-2} \text{ M } K_2S_2O_8$, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$

Az oxidálószer és katalizátort egyaránt tartalmazó szuszpenzió bevilágításakor kapott eredményeket a 13-15. ábrákon mutatom be. A folyadékfázis pH-ja kb. 2,1-del csökkent a 4 órás bevilágítás alatt (13. ábra), a modellvegyület koncentrációja kb. 60 perc alatt közel nullára csökkent, kezdeti bomlási sebessége: $0,0074 \text{ mM min}^{-1}$ volt (13. ábra).

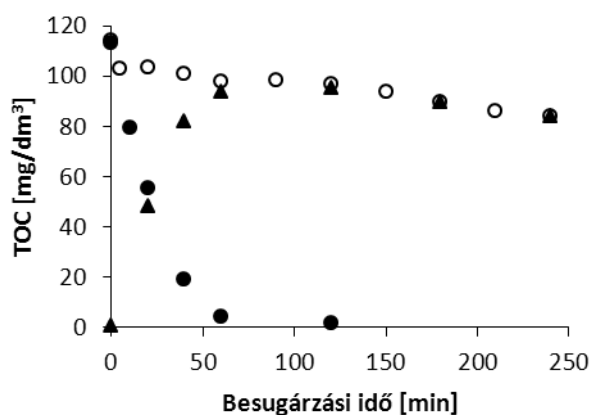


13. ábra: A reakcióelegy pH-jának és a felületaktív anyag koncentrációjának alakulása.

Kísérleti körülmény: $K_2S_2O_8$ /levegő/UV/ TiO_2

$c(1\text{-naftalin-szulfonát})_0: 10^{-3} \text{ M}$, $1 \text{ g dm}^{-3} TiO_2$, $10^{-2} \text{ M } K_2S_2O_8$, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$

A reakcióelegy szerves széntartalma a kiindulási 114 mg/dm^3 -ről 83 mg/dm^3 -re, azaz 31 egységgel változott (14. ábra) a kísérlet 4 órája alatt, a kezdeti csökkenési sebessége: $0,096 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. A vizsgált szuszpenzió kiindulási anyagot másfél órás bevilágítás után már nem tartalmazott, a degradáció folyamán keletkező intermedierek mineralizációjából adódik a további TOC-csökkenés.

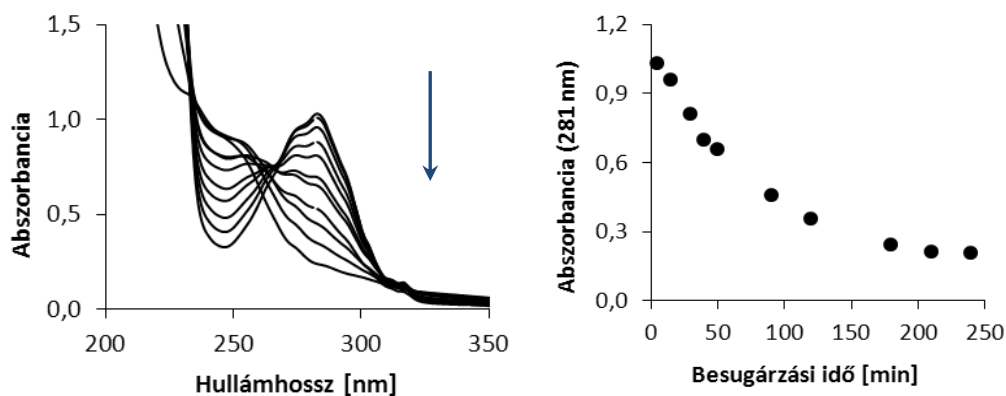


14. ábra: A szerves széntartalom változása oxidálószer alkalmazásakor.

Kísérleti körülmény: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}/\text{TiO}_2$

O – TOC-oldat ● – TOC-1-naftalin-szulfonát ▲ – TOC-köztitermék

$c(1\text{-naftalin-szulfonát})_0: 10^{-3} \text{ M}$, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $10^{-2} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$



A. Fényelnyelési színekép

B. 281 nm-en mérhető fényelnyelés

15. ábra: A fényelnyelés változása a besugárzási idő függvényében.

Kísérleti körülmény: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{levegő}/\text{UV}/\text{TiO}_2$

$c(1\text{-naftalin-szulfonát})_0: 10^{-3} \text{ M}$, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, $10^{-2} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\ell: 1 \text{ cm}$

A 15/A. ábra a fényelnyelési színekép változását mutatja a 200 nm - 350 nm hullámhossz tartományban. A 281 nm-en mérhető abszorbanca értéke a kiindulási 1,1 értékről 0,25-ra csökken (15/B. ábra). A spektrális változás is jól mutatja, hogy mind a felületaktív anyag, mind pedig a keletkező intermedierek koncentrációja fokozatosan csökken.

Kísérleti körülmények	Szerves széntartalom kezdeti csökkenési sebessége [mg dm ⁻³ min ⁻¹]	Modellvegyület bomlási sebessége [mM min ⁻¹]
TiO ₂ +UV	0,057	0,0037
K ₂ S ₂ O ₈	0	0
K ₂ S ₂ O ₈ +UV	0	0,0075
K ₂ S ₂ O ₈ +UV+TiO ₂	0,096	0,0074

A kezdeti sebesség meghatározási hibája: ± 8%

1. táblázat: A különböző módszerek hatékonyságának összehasonlítása.

Az 1. táblázatban foglaltam össze a kálium-peroxo-diszulfátot tartalmazó reakció elegyek vizsgálatakor kapott eredményeket, melyeket összehasonlítok a heterogén fotokatalitikus lebontás eredményeivel.

UV fénnel megvilágított, katalizátort nem tartalmazó reakcióelegyben ugyan megnőtt a felületaktív anyag bomlási sebessége, de mineralizáció nem történt. Nem, vagy csak nagyon kis mennyiségben képződtek a gyűrű felnyílásáért felelős részecskék.

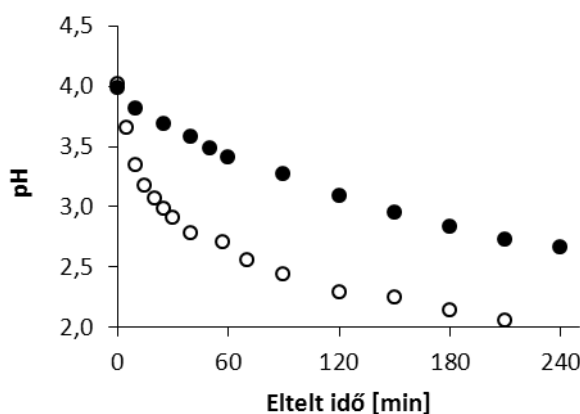
Oxidálószer és katalizátor jelenlétében a modellvegyület kezdeti bomlási sebessége közel kétszeresére nőtt, míg a szerves széntartalom kezdeti csökkenési sebessége másfélszeresére.

Katalizátor-tartalmú reakcióelegyekben a peroxo-diszulfát ion (25) hatékonyan verseng a fotogenerált elektronokért, csökken az elektron-lyuk pár rekombinációjának valószínűsége, megnő a részecsképár élettartama, ennek következtében megnő a fotooxidációért és a gyűrű felnyílásáért felelős aktív oxigén-tartalmú részecskék ([•]OH, O₂^{•-}, HO₂[•], O₂(¹Δg)) koncentrációja.

5.3. A fotooxidáció sebességének növelése ózonnal

A heterogén fotokatalízis hatékonyságát úgy is növelhetjük, hogy a fotokémiai eljárást ózonizálással kombináljuk. A modellvegyület 10^{-3} mol dm^{-3} koncentrációjú oldatának degradációját vizsgáltam különböző kísérleti körülmények között (16. és 17. ábra). A reakcióelegyet minden esetben fél óráig levegővel kevertettem a reaktorban, majd az adszorpciós egyensúly kialakulása után kapcsoltam be az ózongenerátort, illetve a fényforrást.

A reakcióelegyek pH-jának változását a 16. ábrán szemléltetem. A 240 perces kísérlet alatt a folyadékfázisban jelentősen megnőtt a hidrogénion koncentrációja, ennek következtében csökkent a pH: O_3/TiO_2 – 3,9-ről 2,7-re, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ – 4,0-ről 2,0-re.



16. ábra: A folyadékfázis pH-jának változása.

Kísérleti körülmény: O – $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ • – O_3/TiO_2

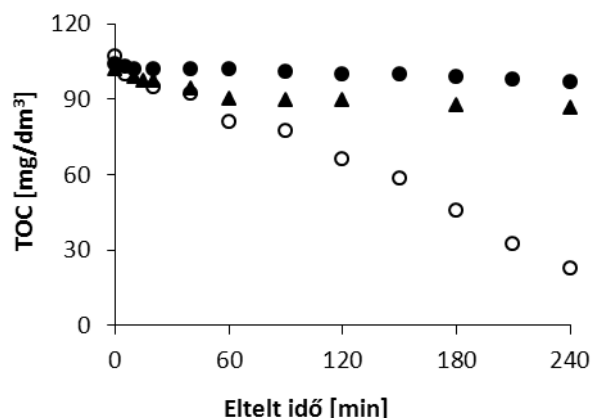
$c(1\text{-naftalin-szulfonát})_0: 10^{-3}$ M, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, ózonáram: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$

A szerves széntartalom csökkenése 4 órás bevilágítás alatt 18 mg dm^{-3} az O_3/TiO_2 -os kísérletekben, 23 mg dm^{-3} az $\text{UV}+\text{TiO}_2$ esetében és 90 mg dm^{-3} az $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ -os kísérletekben (17. ábra).

A ózont tartalmazó szuszpenziókban a TOC csökkenési sebessége $0,033 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ -ről UV fény hatására közel tízszeresére, azaz $0,34 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ -re nőtt (17. ábra).

Ha az eredményt összevetjük a heterogén fotokatalízisre kapottal: szerves széntartalom kezdeti csökkenési sebessége: $0,057 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, akkor jól látható,

hogy a két eljárás együttes alkalmazásakor a mineralizáció sebessége 6-szorosára nőtt. Szinergikus hatás is megfigyelhető, a kombinált eljárásakor mérhető szerves széntartalom csökkenési sebesség nagyobb, mint az egyedi módszerekkel mérhető sebességek összege.



17. ábra: A szerves széntartalom változása ózonnal kevert szuszpenziókban.

O – O₃/UV/TiO₂ ● – O₃/TiO₂ ▲ – TiO₂/UV

c(1-naftalin-szulfonát)₀: 10⁻³ M, levegőáram: 40 dm³ h⁻¹, ózonáram: 0,35 mM min⁻¹, 1 g dm⁻³ TiO₂

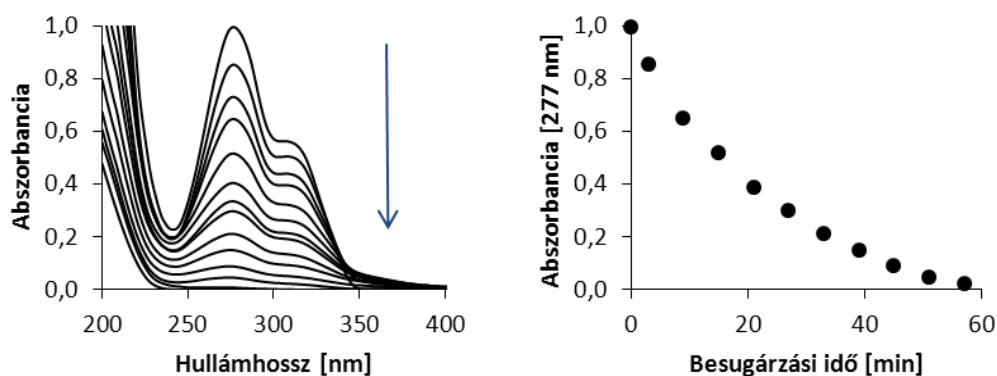
Kísérleti eredményeink jó összhangot mutatnak Oyama és munkatársai eredményével, akik különböző felületaktív anyagok fotokatalitikus bomlását vizsgálták, s megállapították, hogy az O₃/UV/TiO₂ együttes alkalmazása a leghatékonyabb eljárás [54]. Valószínűsítették, hogy a jelentős sebesség növekedés oka, hogy ózon jelenlétében nagy mértékben megnő a hatékony oxidáló tulajdonságú részecskék képződésének valószínűsége:



5.4. Hidroxilgyök-képződés vizsgálata

A kumarin 10^{-4} mol/dm³-es koncentrációjú oldatát világítottam be katalizátort is tartalmazó szuszpenzióban. A fotokémiai reakciókat a reakcióelegy spektrális változásainak mérésével követtem nyomon.

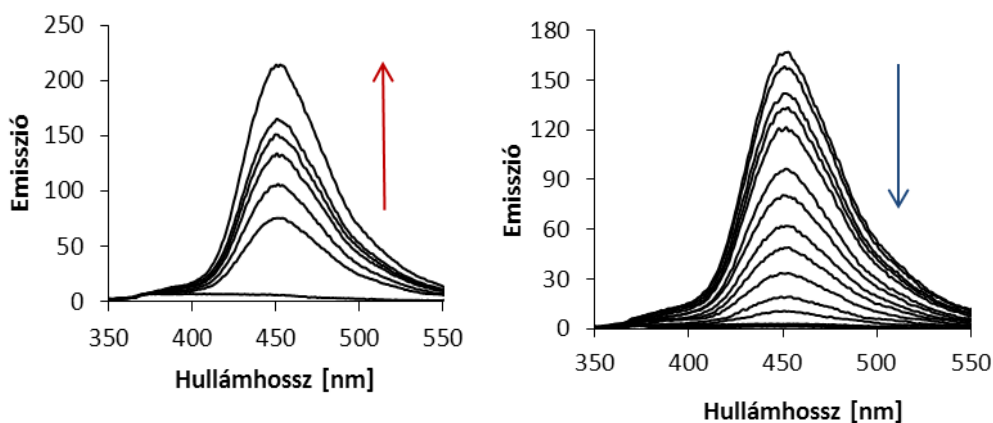
A kumarin fényelnyelési színeképében 277 nm-nél intenzív sávot, míg 300 nm körül egy vállat találunk. Bevilágítás hatására a fényelnyelés értéke fokozatosan csökken, amely jelzi, hogy a kiindulási vegyület degradálódik (18. ábra).



18. ábra: A kumarin fényelnyelésének változása TiO₂-tartalmú szuszpenzióban.

Kísérleti körülmény: TiO₂/levegő/UV

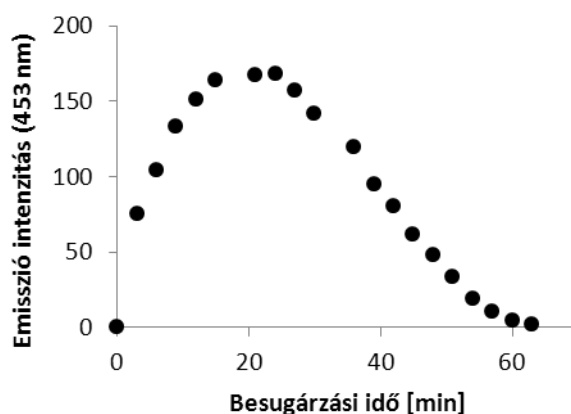
$c(\text{kumarin})_0: 10^{-4}$ M, levegőáram: 40 dm³ h⁻¹, ℓ : 1 cm, 1 g dm⁻³ TiO₂



19. ábra: Az emissziós színekép változása TiO₂-ot tartalmazó szuszpenzióban.

Kísérleti körülmény: TiO₂/levegő/UV

$c(\text{kumarin})_0: 10^{-4}$ M, levegőáram: 40 dm³ h⁻¹, 1 g dm⁻³ TiO₂, ℓ : 1 cm, $\lambda(\text{gerj.}): 332$ nm, rés: 5



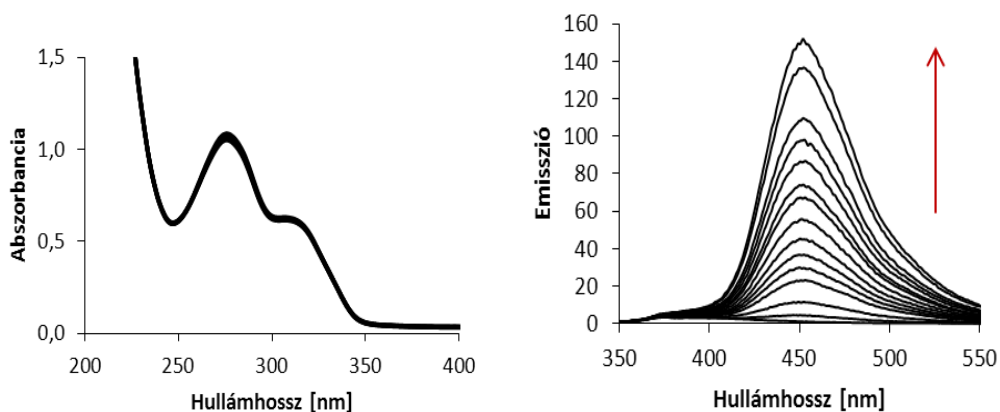
20. ábra: A képződött 7-hidroxi-kumarin lumineszcenciájának változása.

Kísérleti körülmény: $\text{TiO}_2/\text{levegő}/\text{UV}$

$c(\text{kumarin})_0: 10^{-4} \text{ M}$, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$, ℓ : 1 cm , $\lambda(\text{gerj.}): 332 \text{ nm}$, rés: 5

A keletkező 7-hidroxi-kumarin intenzív emissziót mutat 332 nm -es gerjesztés hatására 453 nm -es sáv maximummal [39]. A lumineszcencia időbeni változása a 19-20. ábrákon látható.

Munkám következő részében megvizsgáltam, hogy oxidálószer, azaz $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ jelenlétében a fotokémiai rendszerekben képződő hidroxilgyök mennyiségének meghatározására alkalmas-e a kumarin.



A. Fényelnyelés

B. Emisszió

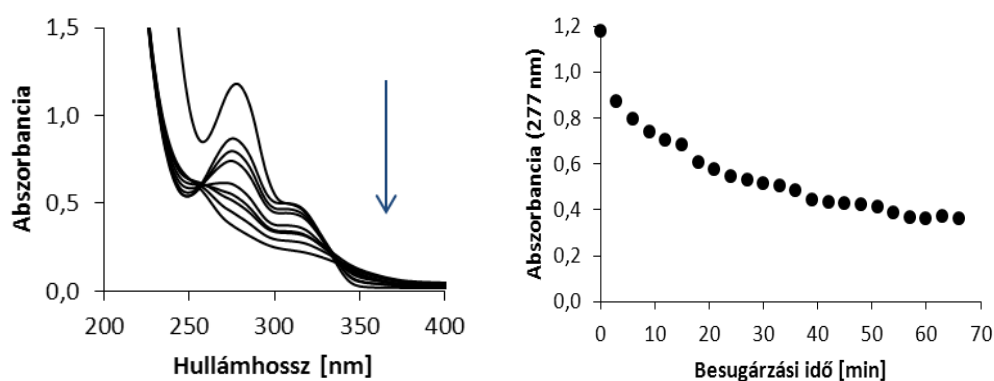
21. ábra: Spektrális változások kumarint és oxidálószeret is tartalmazó oldatban.

Kísérleti körülmény: levegő/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

$c(\text{kumarin})_0: 10^{-4} \text{ M}$, $10^{-2} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, ℓ : 1 cm , $\lambda(\text{gerj.}): 332 \text{ nm}$, rés: 5

A hidroxilgyök-befogót 10^{-4} M-es, $K_2S_2O_8$ -ot 10^{-2} M-es koncentrációban tartalmazó oldatot bevilágítás nélkül levegővel kevertetem a reaktorban. A kísérlet 5 órája alatt a fényelnyelési színekben jelentős változás nem tapasztalható (21/A. ábra), ugyanakkor 332 nm-es gerjesztés hatására a reakcióelegy emissziójának intenzitása fokozatosan nő (21/B. ábra). A két komponens termikus reakciójában olyan vegyület képződik, melynek fényelnyelési színe megegyezik a kumarin színeével. Emissziós színe hasonlít a 7-hidroxi-kumarinéra ($\lambda_{\max}=453$ nm), de az emisszió intenzitásának maximuma kisebb hullámhosszon van ($\lambda_{\max}=451$ nm).

Érdekes megvizsgálni, hogy mi történik, ha kumarint és oxidálószer egyaránt tartalmazó oldatot világítunk be, a kapott eredményeket a 22.-24. ábrákon mutatom be.



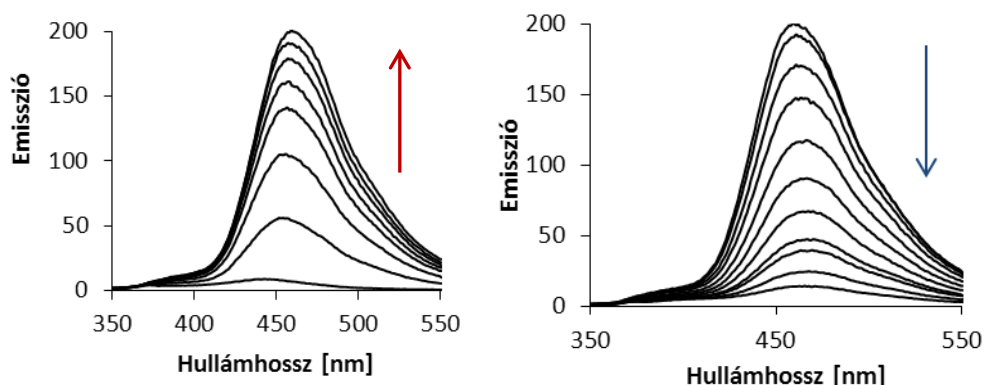
22. ábra: A fényelnyelés változása kumarint és oxidálószer is tartalmazó oldat bevilágításakor.

Kísérleti körülmény: levegő/UV/ $K_2S_2O_8$

$c(\text{kumarin})_0: 10^{-4}$ M, 10^{-2} M $K_2S_2O_8$, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, ℓ : 1 cm

A fényelnyelés a bevilágított mintákban fokozatosan csökken (22. ábra), de jól látható, hogy a színek jellege jelentősen eltér a kumarint és TiO_2 -ot tartalmazó szuszpenzió bevilágításakor kapottaktól (18. ábra). Az emisszió intenzitása 30 percig fokozatosan nő, majd csökken (23. és 24. ábra). Az emissziós színek vizsgálatakor az is szembe tűnik, hogy az emisszió intenzitásának maximumában vörös eltolódás figyelhető meg: 23 nm-nyi eltolódás, azaz az emisszió intenzitásának maximuma 453 nm-ről 476 nm-re tolódik (23. és 24. ábra). A

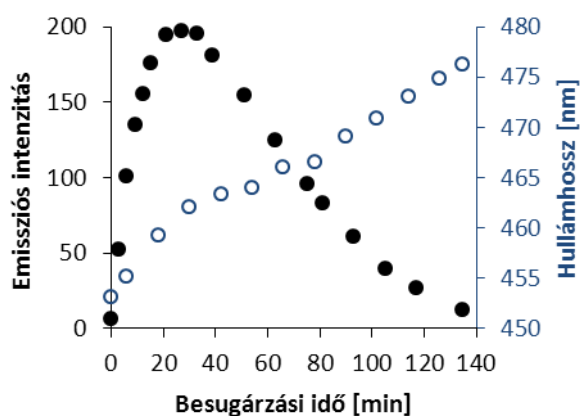
kísérleti eredmények valószínűsítik, hogy a kumarin és az oxidálószer reagálnak egymással, de reakciójukban nem 7-hidroxi-kumarin keletkezik.



23. ábra: Az emisszió intenzitásának változása kumarint és oxidálószer is tartalmazó oldatokban.

Kísérleti körülmény: levegő/UV/K₂S₂O₈

c(kumarin)₀: 10⁻⁴ M, 10⁻² M K₂S₂O₈, levegőáram: 40 dm³ h⁻¹, ℓ: 1 cm, λ(gerj.): 332 nm, rés: 5



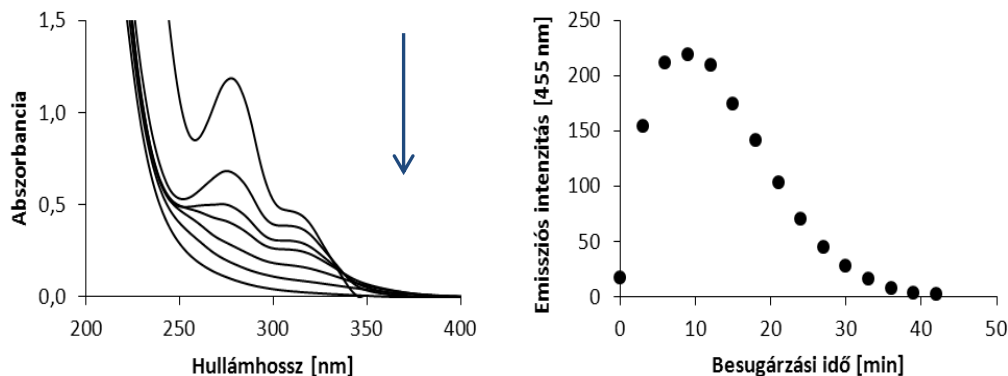
24. ábra: A kísérlet során képződő vegyület lumineszcenciájának változása.

Kísérleti körülmény: levegő/UV/K₂S₂O₈

c(kumarin)₀: 10⁻⁴ M, 10⁻² M K₂S₂O₈, levegő áram: 40 dm³ h⁻¹, ℓ: 1 cm, λ(gerj.): 332 nm, rés: 5

Katalizátort is tartalmazó reakcióelegy bevilágításakor mérhető spektrális változásokat a 25. ábrán szemléltetem. A fényelnyelés fokozatosan csökken, az emisszió intenzitása a kísérlet első tíz percében nő, majd csökken. A lumineszcencia spektrumban sáveltolódás nem tapasztalható, az emissziós sáv maximuma 455 nm-en található. Az eredmények alapján feltételezzük, hogy két

egymással versengő folyamat játszódik le: (i) a kumarin és a katalizátor gerjesztését követően keletkező hidroxilgyök közötti reakció, illetve (ii) a kumarin és az oxidálószer közötti reakció.



A. Fényelnyelés

B. Emisszió

25. ábra: Spektrális változások katalizátort is tartalmazó reakcióelegyekben.

Kísérleti körülmény: $\text{TiO}_2/\text{levegő}/\text{UV}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

$c(\text{kumarin})_0: 10^{-4} \text{ M}$, $10^{-2} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, levegőáram: $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$,

$\lambda(\text{gerj.}): 332 \text{ nm}$, $\ell: 1 \text{ cm}$

Mindezeket figyelembe véve, a kísérlet sorozat elején feltett kérdésre nem a válasz, azaz az oxidálószer is tartalmazó reakcióelegyekben a képződő hidroxilgyök mennyiségének kimutatására nem alkalmas a kumarin, ugyanis a hidroxilgyök-befogó reagál az oxidálószerrel is.

A lejátszódó folyamatok pontos feltérképezése és a keletkezett vegyület(ek) azonosítása további kísérleteket igényel.

6. Összefoglalás

A biológiailag nehezen bontható vegyületek megsemmisítésére egyik lehetséges megoldás a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közé tartozó heterogén fotokatalízis alkalmazása, azonban a hatékonyságát növelni kell. Új kutatási területet jelent a heterogén fotokatalízis és az ózonizálás, illetve a heterogén fotokatalízis és a kálium-peroxo-diszulfát együttes alkalmazása.

A modellvegyületként választott 1-naftalin-szulfonát mineralizációját heterogén fotokatalízissel már részletesen vizsgálták [2, 3]. A csoport munkájába bekapcsolódva feladatomban volt a vegyület fotobomlásának tanulmányozása ózon és kálium-peroxo-diszulfát jelenlétében.

Különböző kísérleti körülmények között vizsgáltam a modellvegyület lebomlását.

Megállapítottam, hogy a felületaktív anyag mineralizációjának sebességét a heterogén fotokatalitikus rendszerekben mindkét oxidálószer megnövelte.

Adott kísérleti körülmények között (10^{-3} M 1-naftalin-szulfonát, 1 g dm^{-3} TiO_2 , 10^{-2} M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) az oxidálószer jelenlétének következtében a modellvegyület bomlási sebessége kétszeresére, míg a mineralizáció sebessége másfélszeresére nőtt.

A heterogén fotokatalízis és az ózonizálás (ózonáram: $0,35 \text{ mM min}^{-1}$) kombinálásakor a mineralizáció sebessége mintegy hatszorosára nőtt.

Megállapítottam, hogy a fotokatalitikus rendszerekben képződő hidroxilgyök kimutatására oxidálószerrel ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) tartalmazó reakcióelegyekben a kumarin nem alkalmazható, ugyanis a hidroxilgyök-befogó reagál az oxidálószerrel.

A munka folytatásának lehetőségei

A különböző körülmények között lejátszódó folyamatok feltárásához további részletes vizsgálatok szükségesek. HPLC-MS mérésekkel kívánjuk a közti- és a végtermékeket azonosítani.

Irodalomjegyzék

- [1] **Markovics O.:** „Környezetszennyező anyagok heterogén fotokatalitikus lebontása” (diplomadolgozat) 2010
- [2] **Szabó-Bárdos E.; Zsilák Z.; Horváth O.:** Prog. Colloid. Polym. Sci., 135, 21, 2008
- [3] **Szabó-Bárdos E.; Markovics O.; Horváth O.; Törő N.; Kiss Gy.:** Water Res., 45, 1617, 2011
- [4] **Dombi A.; Ilisz I.:** „Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában”; A kémia legújabb eredményei, Akadémia Kiadó, Budapest, 2000
- [5] **Fujishima A.; Honda K.:** Nature, 238, 37, 1972
- [6] **Dr. Horváth A.:** Szervetlen fotokémia; Veszprém Egyetemi Kiadó, 1998
- [7] **Mills A.; Le Hunte S.:** J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 108, 1, 1997
- [8] **Krautler B.; Bard A. J.:** J. Am. Chem. Soc., 100, 5985, 1978
- [9] **Ismail A. A.; Kandiel T. A.; Bahnemann D. W.:** J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 216, 183, 2010
- [10] **Ohtani B.; Prieto-Mahaney O. O.; Li D.; Abe R.:** J. Photochem. Photobiol. A. Chem., 216, 179, 2010
- [11] **Belt S.; Overton, T.; Summerfield S.:** Titan Project, 2009
- [12] **Sebesta F.; John J.; Motl A.; Danacikova E.; Rosikova K.; Hooper E.W.:** „Study of Combined Processes for Waste Containing Complexing Agents”, meeting of the IAEA CRP on „Combined Methods of Liquid Radioactive Waste Treatment”, 1998
- [13] **Khatae A. R.; Aleboyeh H.; Aleboyeh A.:** J. Exp. Nanosci. 4-2, 121, 2009
- [14] **Krýsa J.; Keppert M.; Jirkovský J.; Štengl V.; Šubrt J.:** Mat. Chem. Phys.; 86, 333, 2004
- [15] **Arslan I.; Balcioglu I. A.; Bahnemann D. W.:** App. Cat., 26, 193, 2000
- [16] **Zhou M.; Yu J.; Liu S.; Zhai P.; Jiang L.:** J. Hazard. Mater., 154, 1141, 2008
- [17] **Hilal H. S.; Majjad L. Z.; Zaatar N.; El-Hamouz A.:** Solid State Sci., 9, 9, 2007
- [18] **Sclafani A.; Palmisano L.; Schiavello M.:** Res. Chem. Intermed., 18, 211, 1992
- [19] **Zhou M.; Yu J.; Cheng B.:** J. Hazard. Mater., 137, 1838, 2006
- [20] **Khan S. U. M.; Al-Shahary M.; Ingler W. B.:** Science, 297, 2243, 2002
- [21] **Qourzal S.; Barka N.; Tamini M.; Assabbane A.; Ait-Ichou Y.:** Appl. Catal. A: Gen., 334, 386, 2008
- [22] **Horváth M.; Bilitzky L.; Hüttner J.:** Az ózon, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976
- [23] **Sanchez L.; Peral J.; Domenech X.:** Appl. Catal. B: Environ., 19, 59, 1998
- [24] **Kerc A.; Bekbolet M.; Saatcio A. M.:** Ozones Sci. Eng., 25, 497, 2003
- [25] **Ilisz I.; Bokros A.; Dombi A.:** Ozones Sci. Eng., 26, 585, 2004
- [26] **Tong S.; Xie D.; Wei H.; Liu W.:** Ozones Sci. Eng., 27, 233, 2005

- [27] **Addamo M.; Augugliaro V.; Lopez E. G.; Loddo V.; Marci G.; Palmisano L.:** Catal. Today, 107/108, 612, 2005
- [28] **Yongbing W.; Chia-Swee H.:** Wat. Res, 33, 9, 2031, 1999
- [29] **Devi L. G.; Kumar S. G.; Reddy K. M.; Munikrishnappa C.:** J. Hazard. Mater., 164, 459, 2009
- [30] **Wagih A. S.; Adel W. N.; Abdel-Ghaffar M. E.:** J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 189, 135, 2007
- [31] **Kositzi M; Antoinidis A.; Poulios I.; Kiridis I.; Malato S.:** Solar Energy 77, 591, 2004
- [32] **Brijesh P.; Jonnalagadda S .B.; Tomar H.; Singh P.; Bhagwat V. W.:** Desalination 232, 80, 2008
- [33] **Huan Y-F.; Huang Y-H.:** J. Hazard. Mater. 162, 1211, 2009
- [34] **Yang S.; Wang P.; Yang X.; Shan L.; Zhang W.; Shao X.; Niu R.:** J. Hazard. Mater. 179, 552, 2010
- [35] **Buxton G. V.; Greenstock C. L.; Helman W. P., Ross A. B.:** J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 513, 1988
- [36] **Nosaka Y.; Yamashita Y.; Fukuyama H.:** J. Photochem. Photobiol., B 101, 5822, 1997
- [37] **Ishibashi K.; Fujishima A.; Watanabe T.; Hasimoto K.:** J. Photochem. Photobiol., 134, 139, 2000
- [38] **Ishibashi K.; Fujishima A.; Watanabe T.; Hasimoto K.:** Elektrochem. Comm., 2, 207, 2000
- [39] **Czili H.; Horváth A.:** Appl. Catal. B: Environ., 81, 295, 2008
- [40] **Ravera M.; Ciccarelli C.; Gianotti V.; Scorza S.; Osella D.:** Chemosphere, 57, 587, 2004
- [41] **Ash M.; Ash I.:** Concise encyclopedia of industrial chemical additives, Edward Arnold, London, 859, 1991
- [42] **Riediker S.; Suter M. J.-F.; Giger W.:** Wat. Res. 34, 7, 2069, 2000
- [43] **Diekmann R.; Hempel D. C.:** Appl. Microbiol. Biotechnol., 32, 113, 1989
- [44] **Diekmann R.; Naujoks M.; Gerdes-Kuehn M.; Hempel D. C.:** Bioprocess. Eng., 5, 13, 1990
- [45] **Zerbinati O.; Vincenti M.; Pittavino S.; Gennaro M. C.:** Chemosphere, 35, 10, 2295, 1997
- [46] **Nigam P.; Armour G.; Banat I. M.; Singh D.; Marchant R.:** Bioresource Technol., 72, 219, 2000
- [47] **Breithaupt T.; Reemtsma T.; Jekel M.; Storm T.; Wiesmann U.:** Acta Biotechnol., 23, 321, 2003
- [48] **Ravera M.; Ciccarelli C.; Gianotti V.; Scorza S.; Osella D.:** Chemosphere, 57, 587, 2004
- [49] **Stöffler B.; Luft G.:** Chemosphere, 38, 5, 1035, 1999

- [50] **Ravera M.; Musso D.; Gosetti F.; Cassino C.; Gamalero E.; Osella D.:** Chemosphere, 79, 2, 144, 2010
- [51] **Ravera M.; Buico A.; Gosetti F.; Cassino C.; Musso D.; Osella D.:** Chemosphere, 74, 1309, 2009
- [52] **Chiou C.:** Separ. Purif. Tech., 55, 110, 2007
- [53] **Hidaka H.; Koike T.; Serpone N.:** J. Oleo Sci., 52, 5, 245, 2003
- [54] **Oyama T.; Yanagisawa I.; Takeuchi M.; Koike T.; Serpone N.; Hidaka H.:** Appl. Catal. B, 91, 242, 2009
- [55] **Szabó-Bárdos E., Zsilák Z., Lendvay Gy., Horváth O., Markovics O., Hoffer A.; Törő N.:** J. Phys. Chem. B., 112, 14500, 2008
- [56] **Szabó-Bárdos E., Markovics O., Horváth O.; Törő N., Kiss Gy.:** Wat. Res., 45, 1617, 2011
- [57] **Hatchard C. G., Parker C. A.:** Roy. Soc. London Proc., 235, 518, 1956
- [58] **Saien J.; Ojaghloo Z.; Soleymani A. R.; Rasoulifard M. H.:** Chem. Eng. J., 167, 172, 2011

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni Szabóné dr. Bárdos Erzsébetnek a sok, időt és energiát nem sajnáló munkáját, amit a dolgozatom elkészítésében segítségként fektetett.

Köszönöm Dr. Horváth Krisztiánnak a munkám során nyújtott segítségét az Analitikai Kémia Intézeti Tanszéken a HPLC-s mérések során.

Köszönöm a tanszék dolgozóinak Tilinger Ferencnének illetve Berzevici Zoltánnak a mérések során nyújtott segítségüket.

Illetve nem utolsó sorban, köszönöm a hosszú éveken át tartó segítséget és támogatást a Családomnak, a segítséget a Barátnőmnek és a Barátaimnak.

2014.05.16