

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM**

**Természettudományi és Informatikai Kar**

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék



**Országos Tudományos Diákköri Dolgozat**

**Antibiotikum hatóanyagok fotokatalitikus bontása BiOX  
fotokatalizátorokkal peroxodiszulfát-ion jelenlétében**

**Veres Bence**

Vegyész MSc

Témavezető:

**Dr. Alapi Tünde**, egyetemi adjunktus

**Dr Pap Zsolt**, tudományos munkatárs

Szeged

2022

## Tartalomjegyzék

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Bevezetés .....                                                                   | 2  |
| 2. Irodalmi áttekintés .....                                                         | 3  |
| 2.1. Napjaink víztisztítási kihívásai .....                                          | 3  |
| 2.2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások .....                                      | 4  |
| 2.3. A heterogén fotokatalízis alapjai .....                                         | 5  |
| 2.4. A BiOX fotokatalizátorok .....                                                  | 8  |
| 2.5. Szulfátgyökionok generálásán alapuló eljárások a vízkezelésben .....            | 10 |
| 2.6. Az célvegyületként használt antibiotikum hatóanyagok és átalakulásuk .....      | 12 |
| 2.6.1. Hidrokinon .....                                                              | 12 |
| 2.6.2. Trimetoprim .....                                                             | 14 |
| 2.6.3. Szulfametoxipiridazin .....                                                   | 15 |
| 3. Célkitűzés .....                                                                  | 18 |
| 4. Kísérleti rész .....                                                              | 19 |
| 4.1. Felhasznált anyagok .....                                                       | 19 |
| 4.2. A fotokatalizátorok szintézise .....                                            | 19 |
| 4.3. A katalizátorok jellemzésére használt módszerek .....                           | 20 |
| 4.4. A fotoreaktor .....                                                             | 21 |
| 4.5. Analitikai módszerek .....                                                      | 22 |
| 5. Eredmények bemutatása és értékelése .....                                         | 24 |
| 5.1. A katalizátorok jellemzése .....                                                | 24 |
| 5.2. Fotokatalitikus aktivitásra vonatkozó tesztek .....                             | 24 |
| 5.2.1. Az 1,4-hidrokinon és 1,4-benzokinon bontása BiOX fotokatalizátorokkal .....   | 24 |
| 5.2.2. A szulfametoxipiridazin (SMP) bontása BiOX fotokatalizátorokkal .....         | 29 |
| 5.2.3. A trimetoprim (TMP) bontása BiOX fotokatalizátorokkal .....                   | 31 |
| 5.3. PDS hatása a fotokatalitikus aktivitásra .....                                  | 32 |
| 5.3.1. A PDS bontása szerves anyag nélkül és hatása a katalizátor szerkezetére ..... | 32 |
| 5.3.2. PDS hatása a szerves vegyületek átalakulására .....                           | 33 |
| 5.3.3. Az oldott oxigén szerepe .....                                                | 36 |
| 5.3.4. A PDS koncentráció hatása .....                                               | 37 |
| 5.4. A fotokatalizátorok újrahasznosíthatósága .....                                 | 38 |
| 5.5. A mátrixhatás vizsgálata .....                                                  | 40 |
| 6. Összefoglalás .....                                                               | 45 |
| Irodalomjegyzék .....                                                                | 48 |

## 1. Bevezetés

A globális klímaváltozás számos negatív hatása közül egyre többször esik szó a vízhiányról és a vízszennyezésről. A víz körüli problémákat azonban csak tetézi, hogy 2022 novemberében a világ népessége átlépte a lélektani 8 milliárd főt [1], 2050-re pedig a 10 milliárdos lélekszám elérése sem kizárt. Ez a népességnövekedés és a fejlődő országok fokozatos gazdasági felzárkózása szükségszerűen maga után vonja a mezőgazdasági és ipari termelés további növekedését, márpedig ezen ipari szektorok vízigénye jelentősen meghaladja a lakossági szükségleteket. A növekvő vízhasználat a szennyvíz mennyiségének növekedését eredményezi, ami további problémákat vet fel.

A napjainkban széleskörben elterjedt biológiai víztisztítás a lakossági és a legtöbb ipari szennyvíz esetében jó hatékonysággal működik. Azonban a biológiailag nehezen lebomló szerves szennyezők átalakítására már nem, vagy csak korlátozottan alkalmas. Bizonyos biológiai hatással rendelkező szennyezők már kis mennyiségben a környezetbe kerülve is súlyos ökológiai károkat okozhatnak és (nép)egészségügyi kockázatot is jelentenek. Kiemelt figyelmet érdemelnek ezek közül a gyógyszermaradványok, közülük pedig az antibiotikumok [2], melyek gyakran változatlan formában hagyják el a szennyvíztisztító telepeket, így kikerülnek a természetes vizekbe, majd az ivóvízbázisokba.

Az antibiotikumok környezetünkbe kerülésének egyik következménye az antibiotikum rezisztens baktériumtörzsek kialakulása, melyek súlyos, nehezen gyógyítható fertőzéseket okoznak jelenleg Európában évente az egészségügynek 1,5 milliárd eurós kárt okozva, nem beszélve az ehhez köthető évi 33 000 halálesetről [3]. Az antibiotikum rezisztens baktériumok által okozott fertőzések és halálos esetek száma folyamatosan növekszik, a probléma megoldása egyre sürgetőbb. Felmérhetetlen még, hogy ilyen szempontból nézve a COVID-19 világjárvány következtében globálisan megnövekedett antibiotikum fogyasztás milyen következményekkel jár majd a következő években.

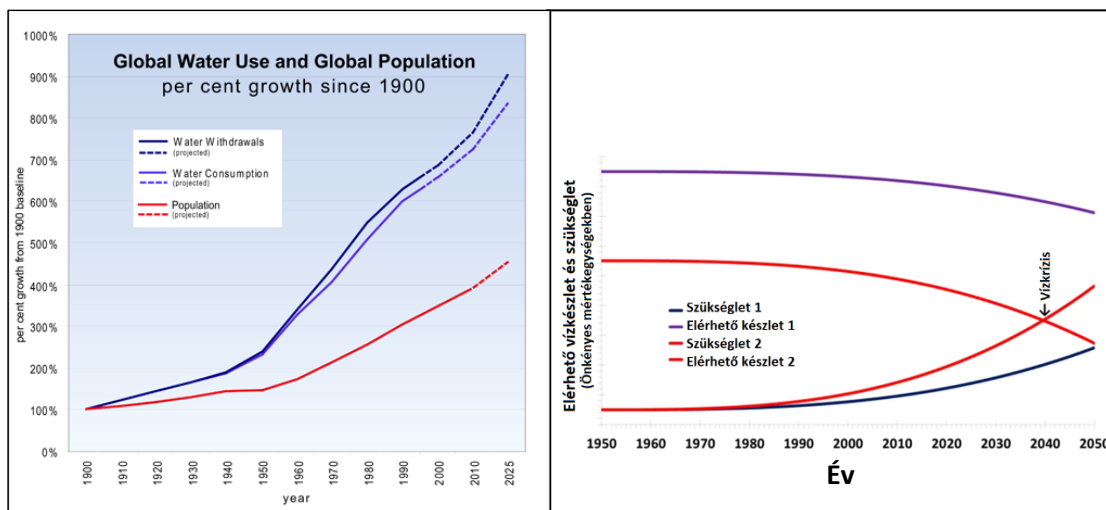
Az antibiotikumok használatának szigorítása mellett a probléma megoldásának részét képezik olyan kiegészítő víztisztítási eljárások, melyek segítségével a biológiai víztisztítást követően az annak ellenálló gyógyszer hatóanyagokat (és egyéb biológiai hatással rendelkező, de biológiailag nem lebontható vegyületeket) maradéktalanul és költséghatékonyan el tudjuk távolítani. A kémiai eljárásokon alapuló technológiák széles körben kutatott csoportját alkotják az ún. nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, melyek egyike a heterogén fotokatalízis.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Napjaink víztisztítási kihívásai

A „sok víz - kevés víz - szennyezett víz” problémáját egyre többen érezzük (elég csak a 2022-ben Magyarországot sújtó rekordméretű aszályra gondolni), és nem kizárt, hogy az elkövetkezendő évtizedekben a víz, azon belül is a tiszta víz lesz az egyik legfontosabb és legértékesebb kincs. A téma súlyosságát mi sem bizonyítja jobban, mint az elmúlt időszakban rendszeresen megszervezett Víz Világtalálkozók, és a sorra születő nemzetközi egyezmények, amelyek egyre komolyabb vállalásokat és szigorodó határértékeket fogalmaznak meg [4].

A statisztikák alapján a globális vízszükséglet növekedésének üteme nagyjából kétszerese a lakosságénak [5], ezt pedig a víztakarékosabb zöld technológiákra történő áttérés is csupán mérsékelni tudja. A Föld népességének intenzív növekedése mellett a lakosság csaknem egyharmada él olyan területen, ahol nincs tiszta ivóvíz, illetve nincs kiépítve valamilyen szennyvíztisztító technológia, így ezeken a területeken már most komoly gondot okoznak az erősen szennyezetté vált vízbázisok. A hatékony víztisztítási technológiák kifejlesztése és kiépítése égető fontosságúvá vált, ha el akarjuk kerülni az újabb járványokat, menekültválságokat és vízéért folytatott háborúkat.



**1. ábra: balra)** A világ népességének (piros), teljes vízkinyerésének (sötét kék) és vízfogyasztásának (világos kék) növekedése 1900 óta napjainkig és **jobbra)** a tiszta víz igény és elérhetőség alapján előre jelzett krízis. [6] [7]

A vízkezelési technológiák az elmúlt évtizedek alatt jelentős fejlődésen mentek keresztül. A szennyvízkezelés szempontjából a biológiai vízkezelés maradt továbbra is a leggyakoribb eljárás, tekintettel kis energiaigényére és hatékonyságára. Azonban számos

additív vízkezelési eljárást alkalmaznak a biológiai eljárás hatékonyságának növelésére, a vízkezelés idejének rövidítésére, valamint a konvencionális biológiai eljárással kezelt vizek utókezelésére – erre elsősorban a biológiailag nehezen lebontható, kis koncentrációban jelenlévő, környezeti vagy egészségügyi kockázatot jelentő vegyületek maradéktalan eltávolítása miatt van szükség.

Mivel munkám során elsősorban antibiotikum hatóanyagok eltávolításával foglalkoztam, ezen vegyületcsoport környezetben való megjelenését és annak következményeit szeretném ismertetni. Antibiotikumokat azóta használ az emberiség, hogy Sir Alexander Fleming 1928-ban felfedezte a penicillint, alkalmazásuk az orvostudomány egyik legnagyobb vívmánya. Ma már számos különböző hatóanyagot alkalmaznak, használatuk általános terápiás kezeléssé vált a humán gyógyászatban, valamint nélkülözhetetlenné az állattenyésztés területén. Következésképpen termelésük és felhasználásuk évről évre növekszik. Az Európai Betegségmegelőzési és Járványvédelmi Központ (ECDC) adatai alapján több mint 10 000 tonna aktív hatóanyag kerül piacra évente az Európai Unióban [8]. Ezek jellemzően az állati vagy emberi szervezetben csak részlegesen hasznosulnak, illetve alakulnak át, jelentős részük az ürülékkel és vizelettel távozik a célszervezetből. Az állati ürülékkel és az istállók tisztítása során használt vízzel közvetlenül kikerülhetnek a környezetünkbe, valamint a szennyvízzel, köztük a kommunális szennyvízzel bekerülnek a víztisztítóba, ahol a biológiai víztisztítás csak részben képes velük megbirkózni. A környezetünkbe került antibiotikumok szennyezve a talajt és a vizeket hosszútávon befolyásolják az ökoszisztémát és komoly közegészségügyi veszélyt jelentenek [9].

Az utóbbi években számos olyan felmérés készült, amelyben a folyókban található gyógyszermaradványok minőségét és mennyiségét vizsgálták. Egy 72 országra, 711 folyószakaszra és 14 antibiotikum hatóanyagra kiterjedő kutatás például a mintavevő helyek 65%-ánál mutatott ki valamilyen szennyeződést, és több esetben is riasztó koncentrációkat mértek [10]. Külön aggasztó, hogy ebben a felmérésben az európai folyók közül a Duna bizonyult a legszennyezettebbnek.

## **2.2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások**

A biológiai eljárás mellett jelenleg is alkalmaznak egyéb víztisztítási eljárásokat, mint az adszorpció, az ioncsere és a koagulálás útján történő leválasztás, vagy a membrán szeparáció [11]. Ezek azonban nem szüntetik meg magát a szennyeződést, csupán koncentráltabb formába alakítják, amelyet ezután mindenképpen tovább kell kezelni vagy szélsőséges esetben tárolni. Mindeközben pedig a tisztított vízben másodlagos

szennyeződések jelenhetnek meg. Az elmúlt évtizedekben a kémiai eljárásokon alapuló víztisztítási technológiák vizsgálata és fejlesztése nagy hangsúlyt kapott. Ezen módszerek egyike a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások csoportja, amelyek alapvetően gyökgeneráláson alapulnak [12].

Bizonyos nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat alkalmazhatunk a szennyvizek előkezelésére (Fenton eljárás, ózonos kezelés, gamma radiolízis), többségük azonban inkább a biológiai vízkezelést követően a vízben maradó, kis koncentrációjú, perzisztens szerves vegyületek maradéktalan eltávolítására szolgál. [13] Közös jellemzőjük, hogy általában elektromágneses sugárzás és/vagy valamilyen oxidálószer alkalmazásán alapulnak, és az oxidálószerből vagy magából a közegből (vizes oldatok esetén a vízből) generált gyökök iniciálják a célvegyületek átalakítását. Egyik hátrányuk, hogy többnyire jóval költségesebbek (elsősorban a fotokémia eljárásoknál alkalmazott fényforrások működtetése miatt), mint a hagyományos biológiai víztisztítás. A képződő reaktív részecskék nem csak a célvegyülettel, hanem a kezelendő víz egyéb komponenseivel is reakcióba lépnek, így a mátrix negatív hatása az egyes eljárások hatékonyságára erőteljesen érvényesülhet [14]. Munkám során a heterogén fotokatalízis és annak perszulfáttal való kombinációjával foglalkoztam, így a számos nagyhatékonyságú eljárás közül a következőkben ezek alapjait ismertetem.

### **2.3. A heterogén fotokatalízis alapjai**

A heterogén fotokatalízis a fotokémia és a heterogén katalízis fogalmait egyaránt használja, azonban a fotokatalízis sajátosságainak megfelelően. Érdekes áttekintenünk először röviden a fotokémiai alaptörvényeit. A fotokémia első törvénye, a Grotthus–Draper-törvény szerint csak az elnyelt fény okozhat bármilyen fotofizikai vagy kémiai változást. A fotokémia második törvénye, a Bunsen–Roscoe-törvény, mely szerint a fotokémiai hatás a besugárzás intenzitása és a besugárzási idő szorzatával arányos. A harmadik törvény, az Einstein v. Stark–Einstein-törvény, kimondja, hogy egy foton elnyelése csak 1 primer történést (1 primer fotofizikai vagy kémiai változást) okozhat. Ennek megfelelően primer történések kvantumhatásfoka nem haladhatja meg az egységnyi értéket. [15] Kvantumhatásfok alatt az adott hullámhosszúságú foton által okozott fotofizikai vagy kémiai változást elszenvedő részecskék és az elnyelt fotonok hányadosát értjük. Gyakran azonban nehéz a primer folyamatok követése, így inkább a kvantumhasznosítási tényezőt ( $\Phi_{\lambda}$ ) használjuk a lejátszódó folyamatok jellemzésére, mely a másodlagos folyamatokat is beleértve adja meg az elnyelt foton hatására keletkező termékek, vagy átalakult részecskék

számát az elnyelt fotonok számához képest. A Stark–Einstein-törvény értelmében ennek értéke általában kisebb, mint egy, de láncreakciók során meghaladhatja az egységnyit.

$$\Phi_{\lambda} = \frac{\text{termékek vagy átalakult reaktánsok száma}}{\text{elnyelt fotonok száma}}$$

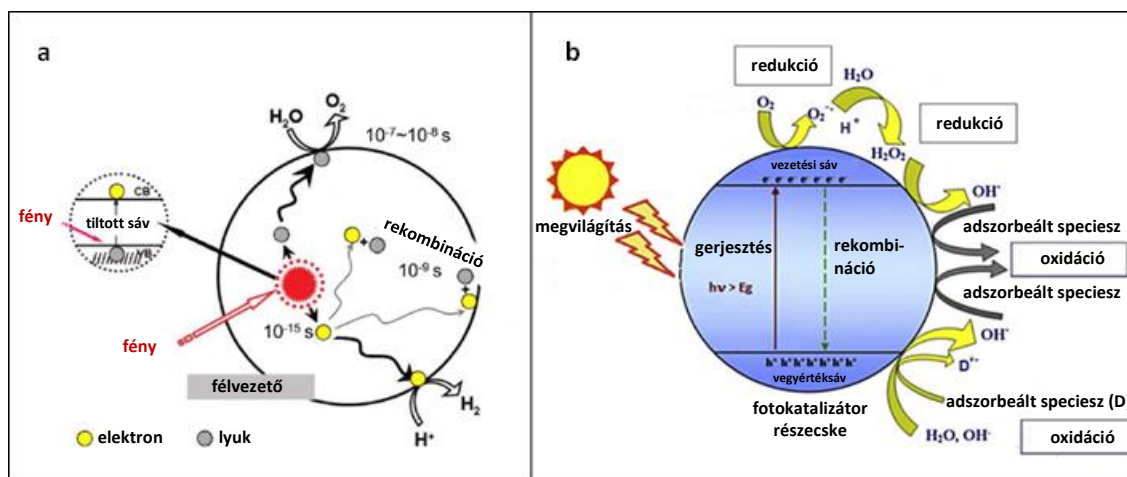
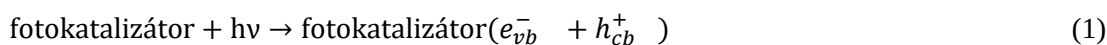
Heterogén katalízis során a folyamatok a katalizátor felületén játszódnak le, azaz az egymással érintkező, katalizátor és a reaktánsokat tartalmazó közeg határán. A gáz- vagy folyadékfázisú, illetve a közegben oldott anyagok átalakulása a katalizátor teljes felületén (kontakt katalízis) vagy csupán egy részén, az ún. aktív centrumokon megy végbe. A katalizátor hatására a reakció aktiválási energiája csökken, új reakcióutak nyílhatnak meg, illetve a kémiai reakció felgyorsul, miközben a katalizátor nem szenvedhet irreverzibilis változást.

Heterogén fotokatalízis során a megfelelő hullámhosszúságú fény és a fotokatalizátor együttes jelenléte szükséges az átalakuláshoz. A fotokatalizátor meghatározott energiájú fotonok elnyelését követően, a fotogenerált töltéseknek köszönhetően képes a szerves és szervetlen vegyületek átalakítására. Ebben az esetben a fotonokat reaktánsként fogjuk fel. Mivel a két fázis határán a fény visszaverődik, a fotokatalizátor által elnyelt fotonok számát igen nehéz meghatározni. Másrészt többnyire nem monokromatikus fényforrást használnak, ami a hullámhosszúságtól függő mennyiségek meghatározását lehetetlenné teszi. Így heterogén fotokatalízis során gyakran csak a látszólagos kvantumhasznosítási tényezőt tudjuk meghatározni, mely alatt a reaktort érő fotonok számának és az átalakult vagy keletkezett molekulák számának hányadosát értjük – azaz nem vesszük figyelembe a fotonok határfelületén történő visszaverődését, sőt elnyelődésük mértékét sem.

$$\Phi_{app} = \frac{\text{termékek vagy átalakult reaktánsok száma}}{\text{reaktort érő fotonok száma}}$$

Heterogén fotokatalízis során a fotokatalizátor jellemzően valamilyen félvezető, amely a megfelelő hullámhosszúságú fotonokat elnyelve gerjesztett állapotba kerül és így a felületén számos kémiai reakció lejátszódására nyílik lehetőség. A félvezetőkben alapesetben az összes elektron a vegyértéksávban, a kristályrács rácspontjaihoz kötött állapotban tartózkodik. Energiaközlés (gerjesztés) hatására az elektronok magasabb energiájú pályára léphetnek (vezetési sáv), így már szabadon mozoghatnak. A vegyértéksáv és a vezetési sáv között nem léteznek további energianívók, itt nem tartózkodhat elektron, ezt a tartományt tiltott sávnak nevezzük. A tiltott sáv szélessége (band gap,  $E_g$ , 2. ábra) határozza meg, hogy az elektronnak mekkora többletenergiára kell szert tennie ahhoz, hogy a vezetési sávba jusson. A sikeres gerjesztéshez az kell, hogy a foton energiája egyenlő,

vagy nagyobb legyen, mint a félvezető anyag tiltott sávjának szélessége. Ha ez megtörténik, akkor a vezetési sávba jutott elektron ( $e_{vb}^-$ ) egy virtuális pozitív töltéssel rendelkező „lyukat” ( $h_{cb}^+$ ) hagy maga után a vegyértéksávban.



**2. ábra:** A heterogén fotokatalízis során a fotokatalizátor belsejében (a) és felületén (b) lejátszódó folyamatok. [16] [17]

A gerjesztett állapot gyorsan relaxálódik, a fotogenerált töltések rekombinálódnak.



A fotogenerált töltések csak akkor képesek a felületen kémiai reakciót elindítani, ha a rekombinációt elkerülve kijutnak a félvezető belsejéből a felületére. A töltések rekombinációja a felületen is megtörténhet, de ha a félvezető felszíne olyan anyaggal érintkezik, amely képes az elektront felvenni (akceptor), vagy a visszamaradt „lyuknak” elektront leadni (donor),



akkor kémiai reakciók egész sora indulhat el a felületen lejátszódó redukció és oxidáció következtében. Azaz heterogén fotokatalízis során egy erős versengés van a képződő töltéshordozók rekombinációja és a felületen lejátszódó töltésvitelti reakciók közt. Következésképpen egy erős elektron akceptor jelenléte igen fontos a lyukon történő oxidáció lejátszódása szempontjából. A leggyakoribb elektron akceptor az oldott oxigén ( $O_2$ ), mely egy elektron felvételével szuperoxid-gyökionná ( $O_2^{\bullet-}$ ) alakul.



A  $\text{O}_2^{\cdot-}$  további töltésátviteli reakciók reaktív hidroxilgyököket ( $\cdot\text{OH}$ ) eredményez. A „lyuk” vagy a felületen adszorbeálódott szerves vegyülettel reagál közvetlenül, vagy (vizes oldatok esetén) lehetőség van a víz közvetlen átalakulására, mely szintén  $\cdot\text{OH}$  képződésével jár:



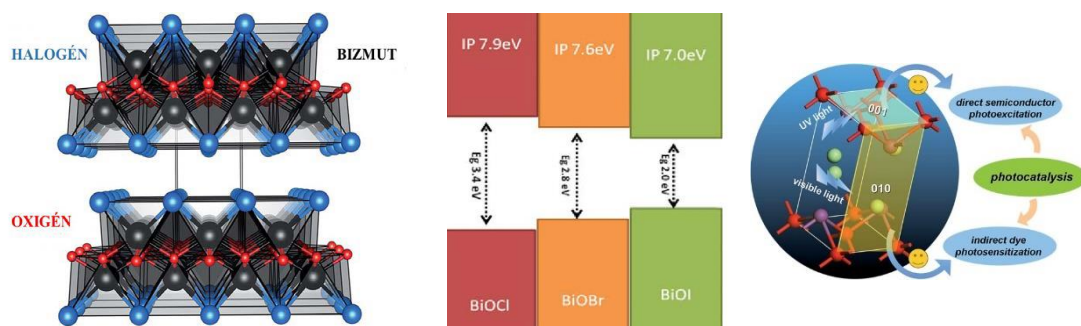
A keletkező gyökök ezután reakcióba léphetnek a vízben található szerves szennyeződésekkel, amelyek így soklépéses folyamatokban átalakulnak, ideális esetben végül vízzé és szén-dioxiddá, valamint szervesetlen ionokká. A heterogén fotokatalízis hatásfokát jelentősen befolyásolja minden olyan tényező, mely hatással van a gerjesztett állapot élettartamára [18], illetve a felület állapotán keresztül az ott lejátszódó folyamatokra.

## 2.4. A BiOX fotokatalizátorok

A jelenleg leginkább használt, ún. első generációs fotokatalizátorok a  $\text{TiO}_2$  és  $\text{ZnO}$ , melyek az UV-tartományban gerjeszthetők, ami a földfelszínre elérő napfény spektrumának csupán 4%-át teszi ki. [19] Sokkal előnyösebb lenne, ha a látható fényt (Vis) tudnánk felhasználni, mely a földfelszínre elérő napfény spektrumának közel 50%-át teszi ki. A heterogén fotokatalízissel foglalkozó publikációk számtalan katalizátor szintéziséről, módosításáról és teszteléséről számolnak be, melyek elsősorban kis tiltott sáv szélességgel rendelkeznek, így a látható fénnel való megvilágítás során is aktívak, valamint a fotogenerált töltések élettartama elegendően nagy ahhoz, hogy a felületükön a szerves vagy szervesetlen komponensek oxidációja és redukciója hatékonyan megtörténjen. Ezen anyagok egy igen intenzíven kutatott csoportját alkotják a bizmut tartalmú katalizátorok, melyek felépítésük szempontjából rendkívül sokfélék lehetnek. Szerves vegyületek átalakítása szempontjából vizsgálták többek között a  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  fotokatalitikus tulajdonságait, [20] azonban a legtöbb publikáció a bizmut-oxohalogenidekkel ( $\text{BiOX}$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) foglalkozik, azok figyelemre méltóan egyedülálló szerkezetük és ebből adódó optikai és elektromos, valamint katalitikus tulajdonságaik miatt. [19] [21]

A bizmut-oxohalogenidek tetragonális struktúrát (avagy  $\text{PbFCl}$ -típusú) szerkezettel rendelkeznek. [22] A primitív cellában 6 atom található [23]; egy Bi atomot a térben 4 oxigénatom és 4 halogénatom vesz körül oly módon, hogy a Bi és O atomok több  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  összetételű réteget alakítanak ki, amelyekhez mindkét oldalról halogenidionok kapcsolódnak (3. ábra). A rétegeken belül, a  $[001]$  kristálysík erős kovalens kötések ( $[\text{X}-$

Bi–O–Bi–X]) vannak, míg a rétegek között már csak gyengébb van der Waals kötőerők működnek. Ennek a struktúrának az eredménye egy erősen anizotróp szerkezet, mely összefügg a fotokatalitikus aktivitással, valamint számos termikus, optikai és mechanikai tulajdonsággal. A BiOX-ek szerkezeti anizotrópiájának következménye, hogy a szabad felületek szerkezete eltérő, tehát különböző atomokat tartalmaznak vagy azok másképpen rendeződnek el, így ezek elektromos tulajdonságai is eltérőek. A BiOX vegyületeknél kialakuló két legfontosabb felületi sík a (001) és a (010). A (001) sík oxigénatomokban gazdag, míg a (010) sík. [24] Ezek eltérő módon aktiválják az oldott  $O_2$  molekulákat, előbbi  $O_2^{\bullet-}$ , utóbbi pedig  $O_2^{2-}$  ionokat generál, valamint a két sík eltérő adszorpciós tulajdonságokkal is rendelkezik.



**3. ábra: Balra:** A BiOX (X = Cl, Br, I) anyagok réteges kristályszerkezete [25], **középen:** a tiltott sávjaik energiája [23] és **jobbra:** az eltérő felszíni síkok hatása a fotokatalízisre. [26]

A tiltott sáv szélessége a  $F > Cl > Br > I$  irányban csökken (3. ábra), értéke a szintézis körülményeitől függően a BiOF esetén 4,2 eV BiOCl esetén 3,2-3,5 eV, a BiOBr esetén 2,5-2,6 eV, a BiOI esetén pedig 1,8-2,0 eV. Ez alapján a BiOF, BiOCl és a BiOBr csak UV fény hatására, a BiOI viszont már a látható fény hatására is gerjeszthető. Ugyanakkor több publikáció is beszámol arról, hogy UV fénnel történő megvilágítás hatására a BiOCl és BiOBr fotokatalizátorok reverzibilis színváltozást szenvedtek (feketednek), fotokatalitikus aktivitásuk pedig eközben javult [27]. A megfigyelt reverzibilis színváltozást és megváltozott aktivitást hibahelyek (oxigén vakanciák) keletkezésével értelmezték, mely hatására a tiltott sáv szélessége csökkent és abszorpciós tulajdonságaik is megváltoztak. Így a BiOBr és BiOCl is képessé válhat arra, hogy már a látható tartományban is fotokatalitikus aktivitást mutasson. Az egyes BiOX katalizátorok nem csak gerjeszthetőségük szempontjából különböznek. Fajlagos felületük és felületi töltésük is jelentősen eltér [28], ennek megfelelően adszorpciós tulajdonságaik is különbözőek. Ökotoxikológiai

vizsgálat során kiderült, hogy a BiOCl és a BiOBr nagy mortalitással rendelkezik, a BiOI azonban nem.

A fotokatalitikus aktivitás összefügg a képződő gyökök milyenségével. BiOCl, BiOBr és BiOI gerjesztése során megállapították, hogy  $\bullet\text{OH}$  csak a BiOCl esetén képződhet, ebben az esetben is csak kis hatékonysággal, sokkal jellemzőbb ezen katalizátoroknál a  $\text{O}_2^{\bullet-}$  képződése, ennek hatékonysága a BiOCl, BiOBr, BiOI sorrendben csökkent. [19]

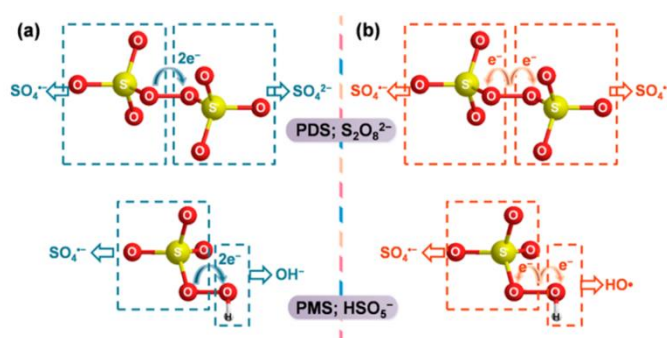
A BiOX fotokatalizátorok előállítására leggyakrabban szolvotermális eljárást alkalmaznak. A katalizátor morfológiáját és szerkezetét az oldószer típusa és összetétele (szintézis közeg), valamint a hőkezelés körülményei is jelentősen befolyásolják. [29] Viszonylag alacsony hőmérsékleten (120 °C) és rövid kristályosítási idő (2-3 óra) esetén is jó aktivitású katalizátorokat lehet előállítani, a hőmérséklet emelésével azonban fém bizmut kiválását figyelték meg. [28] [30] [31] A szolvotermikus előállítás mellett BiOI-t és BiOCl sikeresen szintetizáltak ultrahangos eljárással [32], valamint mechanokémiai előállítással is jól szabályozott összetételű BiOX katalizátorokat lehet előállítani. [33]

A BiOX fotokatalizátorok bár ígéretesek, tiszta állapotban a teljesítményük elmarad a széleskörű felhasználás (megfelelő hatékonyság és fotostabilitás) követelményeitől. A tiltott sáv szélessége és a fotogenerált töltések élettartama két fontos paraméter a hatékonyság szempontjából, ezért elsősorban ezeket igyekeznek javítani különböző módszerekkel. Ilyen lehet a morfológia irányított kialakítása [34], gyakran a szintézis körülményeinek segítségével, a fémekkel dópolás, [35] [36] vagy más félvezető anyagokkal történő összekapcsolásuk, azaz kompozitok létrehozása. Utóbbi esetben igen gyakoriak a kompozit BiOX katalizátorok, melyeknél többnyire BiOCl/BiOI [37], BiOBr/BiOI [38] vagy BiOBr/BiOCl [39] kompozitokat vizsgáltak, ezek aktivitása a hatékonyabb töltésszeparáció következtében jelentősen javult. Emellett a  $\text{TiO}_2$  aktivitását és gerjeszthetőségének a látható tartomány felé való kiterjesztését is el lehet érni  $\text{TiO}_2/\text{BiOI}$  kompozitokkal. [40] A kompozit katalizátorok esetén a hatékonyság növelése elsősorban a két fázis közti elektronátmenetnek az ún. „heterojunction” jelenségnek köszönhető, ami hatékonyabb töltésszeparációt, így hatékonyabb gyökképződést, illetve töltésvitelt eredményez.

## 2.5. Szulfátgyökionok generálásán alapuló eljárások a vízkezelésben

Az elmúlt évtizedben a  $\bullet\text{OH}$  generálásán alapuló nagyhatékonyságú eljárások mellett egyre több publikáció jelent meg a szulfátgyökion ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) képződésén alapuló

módszerekkel kapcsolatban.  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  forrásaként jellemzően a peroxomonoszulfát ( $\text{HSO}_5^-$ , PMS) vagy a peroxodiszulfát ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , PDS) nátriumsóit alkalmazzák. [41] A módszert sokszor a  $\text{H}_2\text{O}_2$  alkalmazásán alapuló, vagy azzal kombinált nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alternatívájaként emlegetik. Az eljárást az 1990-es évek végén kezdték alkalmazni talajvizek kármentesítésére. [42] A perszulfát sók könnyen és nagy mennyiségben előállíthatók, stabilisak és könnyen szállíthatók. A két perszulfát ion a környezeti kármentesítésben használt legerősebb oxidálószer közé tartozik, standard redoxpotenciáljaik  $2,08 \text{ V}$  ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2 \text{HSO}_4^-$ ) [43] és  $1,82 \text{ V}$  ( $\text{HSO}_5^-/\text{HSO}_4^-$ ) [44]. Áruk kedvezőbb, mint a legtöbb in situ használt oxidálószeré, a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -nál viszont drágábbak.

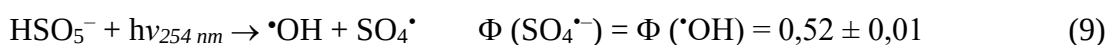


**4. ábra:** A peroxomonoszulfát (PMS) és peroxodiszulfát (PDS) aktiválása elektron- (a) és energiatranszfer (b) révén. [45]

A  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  számos kedvező tulajdonsággal bír a  $\bullet\text{OH}$ -höz képest. Nagyobb oxidációs potenciálja ( $2,6\text{--}3,1 \text{ eV}$ ), közel kétszer akkora élettartama ( $40 \mu\text{s}$ ) van, számos lehetőség kínálkozik a generálására, és a  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  PDS-sel vagy PMS-sel való reakciójának, valamint a  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -ok egymással való sebességi állandója is kisebb, mint a  $\bullet\text{OH}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ -vel, vagy a  $\bullet\text{OH}$ -ök egymással való reakciójáé. [46]

A  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  peroxid-kötés homolitikus vagy heterolitikus hasításával szabadítható fel. A peroxidkötések eltérő elektroneloszlási szimmetriájának következtében a disszociációs energia a PDS-ben mindössze  $92 \text{ kJ/mol}$ , míg a PMS-ben  $377 \text{ kJ/mol}$  [47], tehát az előbbi felbontásához jóval kevesebb energiára van szükség. Az energiatranszferrel való aktiválásra alkalmas a termikusan [48] módszer is, de a leggyakrabban használt az UV fotolízis, mely során  $254 \text{ nm}$ -en sugárzó kisnyomású higanygőzlámpát alkalmaznak. [49] Bár a PDS ( $20\text{--}22 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) [50] és a PMS ( $14 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) [51] moláris abszorbanciája ezen a hullámhosszágon meglehetősen kicsi, de a  $\text{H}_2\text{O}_2$  moláris abszorbanciájával ( $19 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) [52] összemérhető érték. A  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke PDS esetén kifejezetten nagy ( $\Phi = 1.4 \pm 0.3$ ), [46] jelentősen meghaladja

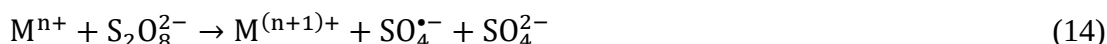
a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotolízise során a •OH képződésre vonatkozó értéket [53]. PMS esetén a SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup> mellett •OH is képződik:



A PDS és PMS elektrontranszfer során is aktiválható, hidratált elektronnal (gamma radiolízis),



vagy fémionokkal (gyakran a Fenton-eljáráshoz hasonlóan Fe<sup>2</sup>-nal) reagálva.



A homogén katalízis egyik hátránya, hogy a vízből a fémionokat el kell távolítani a kezelés végén, valamint, hogy a kezelendő víz azon komponensei, melyek komplexet képeznek a fémionokkal jelentősen csökkentik a hatékonyságot, illetve gyakran mellékreakciók is lejátszódhatnak, melyek a SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup> helyett a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> képződés irányába tolják el a folyamatokat [46]

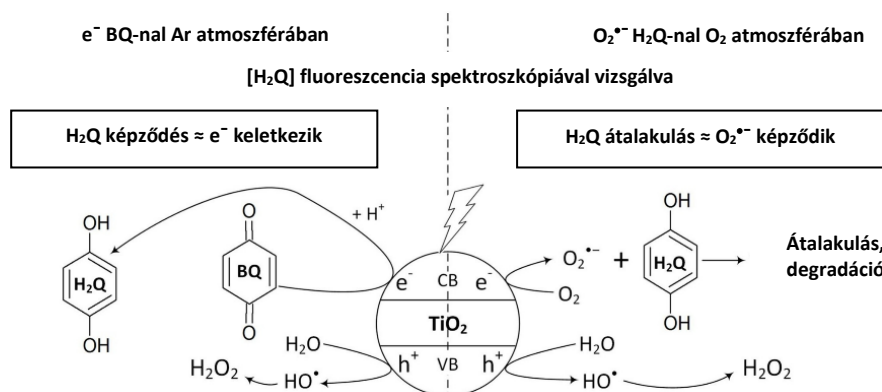
Heterogén katalízis során fémek (Fe<sup>0</sup>), fém-oxidok (CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) vagy kompozitok (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>) alkalmazhatók a PDS és PMS aktiválására. [54] Az elmúlt években egyre több publikáció foglalkozik a heterogén fotokatalízissel való kombinációval, mely során a vezetési sávjába került e<sub>vb</sub><sup>-</sup>-nal való reakció eredményezi a SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup>-t. A PDS vagy PMS ebben az esetben elektron befogóként a töltések rekombinációját is gátolja, valamint a SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup> sokkal hatékonyabb reakciópartner mint az oldott O<sub>2</sub>-ből képződő O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, ami összességében jelentős hatékonyság növekedést eredményez. A heterogén fotokatalízis PDS-sel való kombinációját TiO<sub>2</sub> [55], g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [56], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> és egyéb vastartalmú katalizátorok [57], valamint néhány esetben BiOX katalizátorok [58] esetén is vizsgálták.

## 2.6. Az célvegyületként használt antibiotikum hatóanyagok és átalakulásuk

### 2.6.1. Hidrokinon

A hidrokinon (HQ, benzol-1,4-diol) egy kétértékű fenol, amelyben két hidroxicsoport kapcsolódik egy benzolgyűrűhöz para helyzetben. Igen erős redukálószer, elsősorban ilyen irányú felhasználása vált elterjedté, gyógyászatban pedig mint bőrféherítő szerként

alkalmazzák. A HQ antibakteriális tulajdonságokkal is rendelkezik [59] [60], így újabban a hagyományos antibiotikumok egyfajta alternatívájaként került előtérbe. Képes roncsolni a sejtfalat és a sejtmembránt, növelve annak átjárhatóságát és előidézve az intracelluláris folyadék szivárgását, amely megzavarja a sejt proteinszintézisét.



**5. ábra:** A HQ heterogén fotokatalitikus átalakulása TiO<sub>2</sub> fotokatalizátor és UV fény (365 nm) esetén (Fónagy és mtsai, [61])

A HQ és BQ fotolízise meglehetősen nagy szakirodalommal rendelkezik [62]. A HQ-t és az 1,4-benzokinont (BQ) heterogén fotokatalízis során, TiO<sub>2</sub>-ot alkalmazva a O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> kimutatására, illetve a közvetlen töltésátmenettel járó folyamatok követésére használják. *Fónagy és mtsai.* igazolták, hogy a 1,4-benzokinon (BQ) átalakulását követve a BQ → HQ átalakulás O<sub>2</sub>-mentes TiO<sub>2</sub> szuszpenzióban az e<sub>vb</sub><sup>-</sup>-nal való reakcióhoz köthető, mely során a BQ teljes mértékben HQ-ná alakul. A HQ heterogén fotokatalízisét vizsgálva megállapították, hogy rossz e<sub>vb</sub><sup>-</sup>-akceptor, O<sub>2</sub>-mentes szuszpenzióban nem alakult át, míg O<sub>2</sub> jelenlétében átalakulása elsősorban O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>-nal való reakcióhoz köthető, melynek elsődleges terméke a BQ, mely szintén elreagál a O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>-nal: [62]



A HQ fotodegradációjának további lépéseivel *Rahimi és társai* foglalkoztak [63], ennek során a HQ-ból gyűrűfelnyílással alifás savak képződnek. A *Fónagy és mtsai* által kidolgozott eljárást *Náfrádi és mtsai* [37] sikeresen alkalmazták BiOI, BiOCl és kompozitjuk fotokatalitikus aktivitásának összehasonlítására.

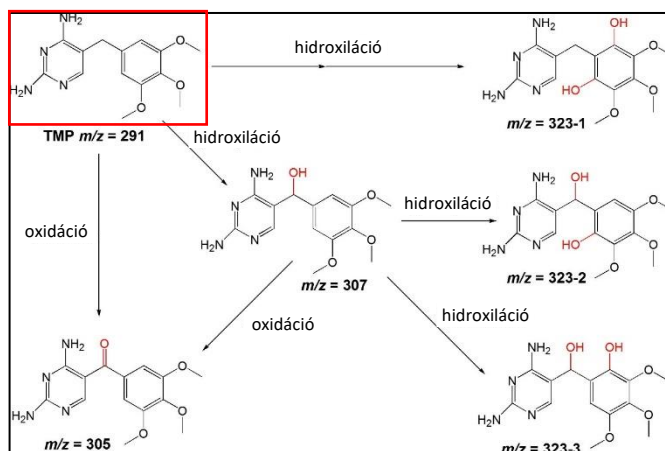
A töltésátviteli folyamatok jelentőségét igazolja, hogy a PDS aktiválása kinonok segítségével is lehetséges. *Fang és társai* [64] 2,4,4'-triklórbifenil (PCB28) PDS-al történő degradációjának hatékonyságát kinonok hozzáadásával javították talajvizek tisztítása során. A vizsgálataik azt mutatták, hogy a  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -keletkezése a  $\text{HBQ}^{\bullet}$  jelenlétével volt összefüggésben. *Zhang és társai* [65] halogénezett és metilált kinonokkal aktivált PMS-ot alkalmaztak szulfametoxazol bontására.

### 2.6.2. Trimetoprim

A trimetoprim (TMP) bakteriosztatikus hatású gyógyszer hatóanyag, azaz a baktériumok szaporodását gátolja, de nem pusztítja el őket. [66] Emberi és állati felhasználásra egyaránt engedélyezett, többnyire szulfonamidokkal, elsősorban szulfametoxazollal együtt használják. A TMP-ot kezdetben csak malária kezelésére használták, alkalmazási köre azonban folyamatosan szélesedett, ma elsősorban húgyuti fertőzések, tüdőgyulladás és középfülgyulladás kezelésére használják. Számos szerves vegyület a felszíni vizekbe kerülve részben fotolízissel alakul át [67], azonban a TMP fotostabilis vegyület, ami részben indokolja a környezetben való gyakori detektálását, ahová a háztartási, kórházi és gyógyszeripari szennyvíz, valamint az állattartásból származó szennyvíz révén kerül. A TMP a biológiai víztisztítása során is csak kismértékben alakul át, így a biológiai vízkezeléssel nem lebontható szennyezők közé tartozik. Következésképpen pedig a TMP a felszíni vizek egyik gyakori, perzisztens szennyezője világszerte [68]: az USA-ban, Európában, Kínában és Vietnámban is kimutatták felszíni vizekben, a kínai Haihe-folyóban 100-140  $\mu\text{g/L}$  koncentrációban mértek [69]. Jelenléte érzékenyen érinti a vízi ökoszisztémát, többek közt a mikroalgák növekedésének gátlásán keresztül, valamint felelős az antibiotikum rezisztens baktériumtörzsek kialakulásáért.

A TMP molekulája egy metilénhiddal összekötött pirimidin-2,4-diamin (DAPD) és 1,2,3-trimetoxibenzol gyűrűből (TMBz) áll, az antibakteriális hatásáért elsősorban a DAPD rész felelős. Ózonos kezeléssel a TMP könnyen átalakítható [70], köszönhetően elsősorban TMBz molekularészlet aktivitásának. Azonban a mineralizáció nem történik meg, a képződő termékek enyhén megnövelik a kezelt oldat toxicitását. Oxidálószer ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , PDS,  $\text{HOCl}$ ) jelenlétében, vagy UV fotolízissel kombinálva az ózonos kezelés hatékonysága és a mineralizáció mértéke is jelentősen növekszik [71] [72]. Bár a vízkezelésben fertőtlenítésre használt UV (254 nm) fotolízis nem hatékony az átalakítása szempontjából, UV/VUV (254 és 185 nm) fotolízissel a képződő  $\bullet\text{OH}$ -nek köszönhetően hatékonyan átalakítható. [73] A TMP fotolízisét vizsgálva az UV és UV/VUV fotolízis

egyaránt kevésbé hatékony a TMP, mint a vele együtt használt szulfonamid vegyületek átalakításában. [74] Oxidálószer (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaS<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) jelenlétében azonban a bontási hatékonyság számottevően növekedett.



**6. ábra:** A TMP SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> hatására történő átalakulásának lehetséges reakcióútjai. [75]

Az egyes módszerek során a TMP átalakulása különböző reaktív részecskékkel való reakcióknak köszönhetően történik. A •OH és SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> egyaránt reagál mindkét aromás molekularészlettel, de különböző reaktivitással és más mechanizmuson keresztül. A •OH elsősorban a TMBz csoporttal lép reakcióba és hidroxilálja azt, míg a SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> inkább a DAPD csoporttal reagál töltésátviteli reakcióban. (Ji és mtsai. [75]). A TMP a szingulett oxigénnel (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) is reagál, ebben az esetben a DAPD csoport mutat nagyobb reaktivitást. [76] UV/klór eljárás során a (Wu és mtsi., [77]) a TMP és a klórtartalmú gyökök (Cl•, Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> és ClO•) közötti reakciók sebességi állandói megközelíti a •OH-kel való reakció sebességi állandójának értékét. Az eljárás igen hatékynak bizonyult a TMP átalakításában, viszont klórozott köztitermék keletkezésével járt.

A TMP heterogén fotokatalitikus átalakulását többnyire TiO<sub>2</sub> alkalmazása vizsgálták. [78] [79] Ruis és mtsai a TiO<sub>2</sub>-P25 felületére szintetizált különböző fém nanorészecskék (Au, Ag, Cu, ill. Ni) segítségével jelentős mértékben megnöveltek a hatékonyságot. Bianculo és mtsai. UVA-LED fényforrást használva szintén TiO<sub>2</sub> esetén igen jó hatékonyságot mutattak ki.

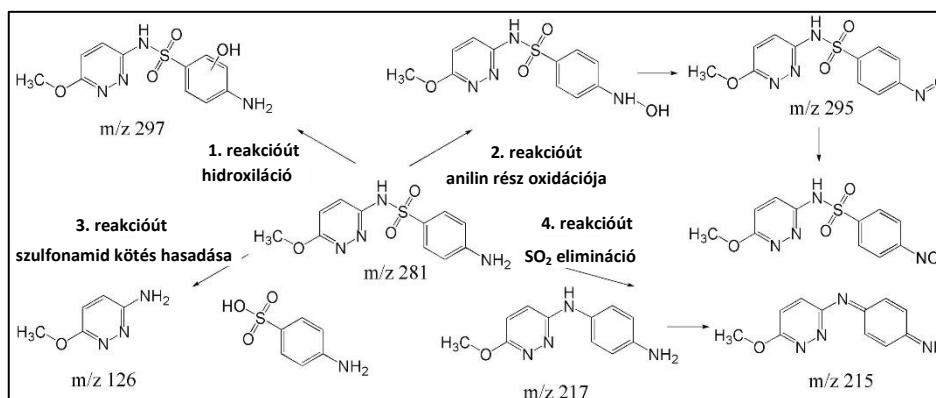
### 2.6.3. Szulfametoxipiridazin

A szulfametoxipiridazin (N<sup>1</sup>-(6-metoxi-3-pidiazinil)szulfanilamid) [80] hosszú hatóidejű antibakteriális szer, mely a szulfonamidok családjába tartozik. A TMP-hez hasonlóan szintén a purin metabolizmusába avatkozik be. Tüdőgyulladás, hörghurut,

mandulagyulladás, fülgyulladás, agyhártyagyulladás, húgyúti gennyes fertőzések, hüvelyi irritáció és vérhas esetén is használják.

2020-ban a különböző szulfonamidok az EU-ban és az USA-ban forgalomba hozott antibiotikumok közel 10%-át tették ki. [81] Bár a felhasznált mennyiség az elmúlt években némileg csökkenő tendenciát mutatott, egy sertés gazdaságokat érintő felmérés szerint a trágya szárazanyagtartalma így is átlagosan 50 mg/kg koncentrációban tartalmazott szulfonamidokat [82], de halgazdaságokban ez az érték a 400 mg/kg értéket is elérheti. [83] Ez a kutatás arra is rávilágít, hogy bár a szulfonamidok természetes degradációja biológiai vagy kémiai úton is végbemegy, ez jellemzően több hónapot vesz igénybe. Ez azért is problémás, mert a szulfonamidok antibakteriális tulajdonságuk mellett fitotoxikusak is [84] (számos származékuk gyomirtó szerekben is megtalálható), így felhalmozódásuk további környezeti károkat is okozhat.

A szulfonamidok UV fotolízissel történő átalakítása sokkal nagyobb hatékonysággal történik, mint a TMP esetén, ennek során jellemző reakciójuk az  $-SO_2-$  kihasadás a molekula két gyűrűjét összekötő „hídból” [85]. A szulfonamidok, köztük a SMP átalakulásában igen hatékonynak bizonyult az ózonos kezelés is. [86] Az UV fotolízis és ózonos kezelés során azonban sokszor toxikus köztitermékek képződnek, melyek csak kombinált módszerekkel (UV/O<sub>3</sub>, UV/PDS, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) alakíthatók tovább a teljes mineralizációig. [87]



**7. ábra:** A szulfametoxipiridazin bomlási reakcióútjai  $SO_4^{\bullet-}$  és  $\bullet OH$  jelenlétében. [85]

A szulfonamidok gyökös átalakulására vonatkozóan számos irodalom felellhető [88] [89], melyek alapján nem csak a különböző gyökökkel és gyökionokkal, hanem a hidratált elektronnal ( $e_{aq}^-$ ) is szívesen reakcióba lépnek. Az UV/PDS eljárás során a  $SO_4^{\bullet-}$  és  $\bullet OH$  bár különböző módon és mechanizmus szerint reagál a SMP-vel, gyakran azonos köztitermékek képződnek. [85] A benzol gyűrű hidroxilációja a  $\bullet OH$  és a  $SO_4^{\bullet-}$  reakciói révén egyaránt megtörténik. A N-tartalmú gyűrűs vegyületek reaktivitása a  $\bullet OH$ -kel való

reakciókban kisebb, mint a benzol gyűrűé, így oxidációja inkább a  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -nal való reakcióhoz rendelhető. A szulfonamidok oxidatív átalakulása során gyakori a szulfonamin kötés hasadása, ami két kisebb molekulát eredményez.

*Chuang és mtsai* [90] különböző pH értékek mellett vizsgálták a TMP fotokatalitikus átalakulását 365 nm-es UV fény és  $\text{TiO}_2$  esetén. A semleges közeli pH kedvezőbb volt, mint a savas és lúgos pH, mert a kationos és anionos formák egyaránt rosszul adszorbeálódnak a  $\text{TiO}_2$  felületére. *Náfrádi és mtsai*. [91] az SMP és SMT (szulfametazin) bontását hasonlították össze  $\text{TiO}_2$  és ZnO fotokatalizátorok, valamint 365 és 398 nm-es LED fényforrások alkalmazása mellett. Míg 365 nm-en nem volt érdemi különbség a katalizátorok között, addig 398 nm-en a ZnO rosszabb, míg a  $\text{TiO}_2$  sokkal jobb hatékonyságot mutatott, az SMP pedig 16-szor nagyobb mértékben alakult át ebben az esetben, mint az SMT. További vizsgálatokkal kimutatták, hogy a gyökképződés mellett közvetlen töltésátmenet is lezajlott, illetve az SMP bomlása során mindkét katalizátor mellett azonos köztitermék keletkeztek, az ökotoxicitás pedig a bontás során előbb kissé növekedett, majd folyamatosan csökkent. Az SMP hatékony átalakulásáról  $\text{BiOI/BiOCl}$  keverékkatalizátorok esetén is olvashatunk. [37]

### 3. Célkitűzés

Munkám témája BiOX fotokatalizátorok aktivitásának vizsgálata volt 398 nm (UV) és látható (Vis) fénnel történő megvilágítás mellett. Az előállított katalizátorok jellemzése a fajlagos felület, tiltott sáv energia és az abszorpciós tulajdonságok meghatározását, valamint röntgen diffraktometriás vizsgálatokat terveztük. A heterogén fotokatalízis hatékonysága a szakirodalom alapján növelhető peroxodiszulfát-ion (PDS) hozzáadásával, mely egyrészt hatékony elektron-befogó, másrészt a belőle képződött  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  a  $\bullet\text{OH}$ -höz hasonló reaktivitással bír. Elsődleges célom a PDS hatásának vizsgálata volt a katalitikus aktivitásra, melyet benzokinon (BQ), hidrokinon (HQ) és két gyógyszer hatóanyag, a szulfametoxipridazin (SMP) és trimetoprim (TMP) modellvegyületek esetén terveztem vizsgálni.

Annak érdekében, hogy átfogó képet kapjak a PDS hatását illetően, célom volt vizsgálni a PDS átalakulását az egyes katalizátorok esetén, mindkét megvilágítás mellett, valamint az oldott  $\text{O}_2$  hatását az átalakulás sebességére. Egy katalizátortól elvárjuk, hogy több cikluson keresztül megtartsa aktivitást – ezt csak a legjobban működő katalizátor esetén szerettem volna vizsgálni. Egy másik fontos szempont, hogy a kezelendő víz komponensei hogyan befolyásolják az aktivitást. Ennek vizsgálatára biológiailag kezelt kommunális szennyvizet használtam mátrixként, melynek szervesanyag koncentrációja meglehetősen kicsi, viszont kloridion és hidrogén-karbonát ion koncentrációja nagy. Külön is célszerűnek tartottam vizsgálni a két leggyakoribb ionnak a hatását.

Fontos szempont, hogy a katalizátor szenved-e valamilyen változást használata során. Ennek megfelelően terveztem a fotokatalizátorok használat utáni anyagvizsgálatát, elsősorban azzal a céllal, hogy a PDS, valamint a szerves vegyületek bontása, illetve a mátrix és annak komponensei okoznak-e valamilyen változást a katalizátor szerkezetében, és amennyiben igen, akkor ehhez hozzájárul-e a PDS jelenléte.

## 4. Kísérleti rész

### 4.1. Felhasznált anyagok

Méréseink és a fotokatalizátorok előállítása során alkalmazott anyagokat és vegyszereket az 1. Táblázat tartalmazza.

| Vegyszer                                              | Gyártó          | Tisztaság   |
|-------------------------------------------------------|-----------------|-------------|
| Nagy tisztaságú víz (Milli-Q)                         | Merck Millipore |             |
| $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | Alfa Aesar      | 98 %        |
| KCl / KBr / KI                                        | Molar Chemicals | 99.7 %      |
| Etilén-glikol                                         | Sigma-Aldrich   | 99.95 %     |
| Etanol                                                | VWR             | 99.9 %      |
| 1,4-benzokinon (BQ)                                   | Acros Organics  | 99 %        |
| 1,4-hidrokinon (HQ)                                   | Sigma Aldrich   | 99 %        |
| Szulfametoxipiridazin (SMP)                           | Fluka           | 99 %        |
| Trimetoprim (TMP)                                     | Fluka           | 99 %        |
| Nitrogén gáz                                          | Messer Hungary  | 99.995 %    |
| Sűrített levegő                                       | Messer Hungary  | Orvosi min. |
| Metanol                                               | VWR             | 99.8 %      |
| Acetonitril                                           | VWR             | 99.8 %      |
| Hangyasav                                             | VWR             | 100 %       |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$                              | VWR             | 98 %        |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$                     | VWR             | 98 %        |
| Hangyasav                                             | VWR             | 100 %       |

1. táblázat: A felhasznált vegyszerek, gyártójuk, és tisztaságuk.

Méréseim során a Szegedi Vízműtől kapott biológia eljárással tisztított kommunális vizet használtuk mátrixként, melynek vízanalitikai paramétereit a 2. Táblázat tartalmazza.

| vízanalitikai paraméter                       |       |
|-----------------------------------------------|-------|
| pH                                            | 7,8   |
| Vezetőképesség ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )      | 1258  |
| KOI ( $\text{mg L}^{-1}$ )                    | 24,4  |
| $\text{NH}_4\text{-N}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | <0,4  |
| $\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )        | 3,37  |
| $\text{Cl}^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )          | 120   |
| TOC ( $\text{mg L}^{-1}$ )                    | 6,9   |
| $\text{HCO}_3$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )         | 103,4 |

2. táblázat: A biológiailag kezelt kommunális szennyvíz vízanalitikai paramétereit.

### 4.2. A fotokatalizátorok szintézise

A fotokatalizátorok előállítása során a Bárdos E. és mtsai [28] [29] által kidolgozott szolvotermális módszert használtam. 50 mL etilén-glikolban 2,065 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -t oldottam fel és ehhez 1:1 anyagmennyiség arányban 0,3174 g KCl-ot, 0,5066 g KBr-ot vagy 0,7067 g KI-ot adtam. Az oldatot 45 °C-on mágneses keverővel addig kevertettem,

amíg a kristályok feloldódtak, majd teflonbetétes autoklávokban 120 °C-on 3 óráig hőkezelttem. A szilárd kristályokat leszűrtem (0,1 µm pórusméretű szűrőpapír, Durapore®, hydrophilic PVDF), és desztillált víz és etanol (VWR, 99.9 %) 1:1 térf. arányú keverékével mostam. A szintézisek során törekedtem arra, hogy azokat inkább halogenid felesleggel végezzem, hiszen ellenkező esetben fém Bi is keletkezne. [28] Az előállított fotokatalizátorok por állagúak voltak, színük pedig eltérő. A BiOCl fehér, a BiOBr halványszürke, a BiOI pedig narancssárga.

A méréseim anyagszükséglete miatt a katalizátorok szintézise több részletben történt. Az egyes szintézisek során kapott anyagokkal mindig próbabontásokat végeztem (HQ célvegyülettel), hogy ellenőrizsem aktivitásukat, illetve a szintézis sikerességét. Az előállított katalizátorokat műanyag mintatartóban, fénytől elzárva tároltuk. A felhasznált anyagok tisztaságát és gyártóját az 1. Táblázat tartalmazza.

#### 4.3 A katalizátorok jellemzésére használt módszerek

Az XRD mérésekkel (Rigaku Miniflex II típusú diffraktométer) határoztuk meg a minták kristályfázis összetételét. A méréseket a következő paraméterek mellett végeztük el: vizsgált szögtartomány 20–80° (2θ); mérési sebesség: 2 illetve 4°(2θ)/perc; feszültség: 40 kV; áramerősség: 30 mA; röntgenforrás: λ<sub>Cu-Kα</sub> sugárzás: 0,15406 nm hullámhosszúságú röntgen sugárzás; grafit monokromátor. A részecskék méretét a Scherrer egyenlet segítségével határoztuk meg.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (19)$$

ahol θ a Bragg-szög (rad), β a diffrakciós csúcs vonalszélessége (rad), λ a röntgensugár hullámhossza (nm), K pedig állandó.

A diffúz reflexiós spektrometria (DRS) vizsgálatokat egy JASCO-V650 típusú spektrofotométerrel végeztük 250-800 nanométer hullámhossz intervallumban ILV-724-es diffúz reflexiós modul segítségével. Referenciaként BaSO<sub>4</sub>-ot használtunk. Az abszorpció és a reflexió között a Kubelka-Munk-egyenlet teremt kapcsolatot:

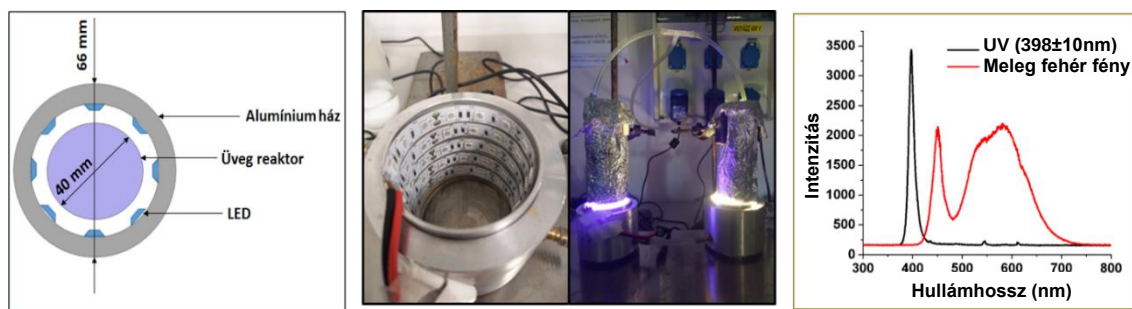
$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (20)$$

ahol K az abszorpciós együttható, S a szórási együttható, R<sub>∞</sub> pedig a végtelen mély réteg reflexiója adott hullámhosszon. S-ről feltételezzük, hogy állandó, míg K = 2α, ahol, α az abszorpciós koefficiens. A Kubelka-Munk-egyenlet segítségével meghatároztuk a fotokatalizátorok tiltotsáv szélességeinek értékeit. Adott esetben az elsőrendű derivált segítségével megvizsgáltuk a kapott értékek helyességét.

A katalizátorok fajlagos felületének meghatározásához nitrogén adszorpciót alkalmaztunk egy BELCAT-A típusú készülék segítségével, majd a Brunnauer-Emmett-Teller izoterma egyenlet alapján határoztuk meg a fajlagos felületet.

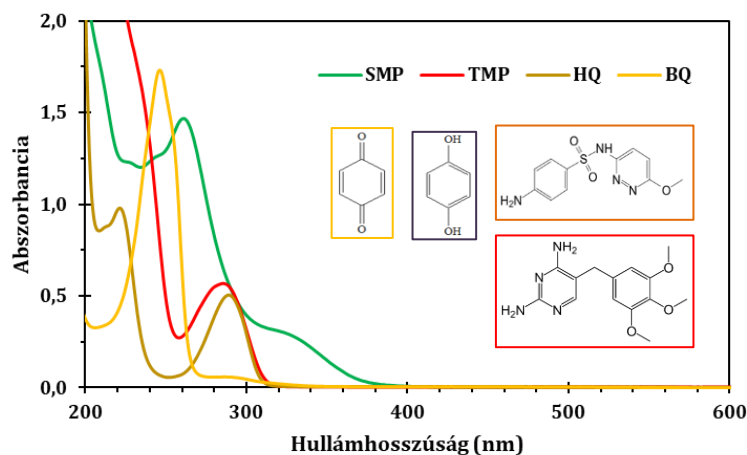
#### 4.4. A fotoreaktor

A fotokatalitikus mérésekhez kétféle LED fényforrást használunk (8. ábra). Az egyik 398 nm-en sugárzó (UV LED, LEDmaster,  $\lambda_{\text{emission}} = 398 \pm 10$  nm, 288 lumen) a másik pedig meleg fehér fényt kibocsátó (Vis LED, LEDmaster,  $\lambda_{\text{emission}} = 430\text{--}700$  nm, 600 lumen) LED szalag volt. A LED-ek száma (60 db/m) és a LED szalagok hosszúsága (1 m) valamint elektromos paraméterei (4,6 W) azonosak voltak. Az UV LED által kisugárzott fotonok fluxusa  $5,81 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$ , a látható LED fényforrása pedig  $3,25 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$  volt. A LED szalagot 6,7 cm belső átmérőjű és 7 cm magasságú vízhűtéses dupla falú alumínium-henger belső részére rögzítettük, ennek belsejében helyezkedett el a henger alakú üveg reaktor (8. ábra).



**8.ábra:** A használt fotoreaktor sematikus ábrája, fényképe, valamint a két LED emissziós spektruma.

A bontáshoz a fotokatalizátorra nézve  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  töménységű szuszpenziót használtunk. A szerves vegyület (HQ, SMP, TMP) kiindulási koncentrációja a legtöbb esetben  $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  volt. Méréseink során a megvilágított, szerves vegyületet és fotokatalizátort is tartalmazó szuszpenzió térfogata minden esetben 200 ml volt. A modellvegyületek törzsoladatának koncentrációját mérés előtt spektrofotometriásan ellenőriztük, az adott vegyület abszorpciós spektrumának maximumához (9 ábra) tartozó hullámhosszúságon mért abszorbancia segítségével. A minták spektrumát Agilent 8453 UV-látható abszorpciós spektrofotométerrel vettük fel.



**9. ábra:** Az 1,4-hidrokinon (HQ), szulfamteoxipiridazin (SMP), trimetoprim (TMP) és az 1,4-benzokinon UV-látható abszorpciós spektruma

A fotokatalizátor szuszpendálását rövid idejű ultrahangos kezeléssel biztosítottuk, és a szerves modellvegyület szuszpenzióba juttatása után követően indítottuk a megfelelő gáz (levegő vagy nitrogén) buborékoltatását. A rendszert mágneses keverővel kevertetve, SMP és HQ esetén 10 percig, TMP esetén 20 percig sötétben tartottuk, hogy beálljanak a megfelelő adszorpciós-deszorpciós egyensúlyok és az oldat az adott gázzal telített legyen. A PDS hozzáadása közvetlenül a reakció indítása előtt történt, a reakciót a fényforrás bekapcsolásával indítottuk.

A mintavételezés után a maradék PDS elbontását 25 µL megfelelő koncentrációjú (a PDS kiindulási koncentrációjához képest kétszeres anyagmennyiségű) nátrium-tioszulfát ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) oldattal végeztük.



A mintákból a fotokatalizátort centrifugálással (Dragonlab, 15000 RPM), majd szűréssel (0,22 µm, FilterBio, PVDF-L fecskendősszűrő) távolítottuk el.

#### 4.5. Analitikai módszerek

A szerves modellvegyületek koncentrációját az egyes mintákban nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC/DAD) segítségével, UV-látható detektálás mellett mértük. A kromatográf egy diódasoros UV detektorral (DAD) felszerelt Agilent 1100 HPLC berendezés volt. A BQ, HQ és SMP esetén Kinetex 2.6u XB-C18 100A (Phenomenex) oszlopot használtunk, BQ és HQ esetén a mozgó fázis 50/50% metanol-víz keverék, az SMP esetén 10:90 acetonitril:hangyasav (0,1%) keverék volt. A TMP és bomlástermékei elválasztása Gemini 3u C6-phenyl 110A típusú kolonnán történt, 0,4 mL  $\text{perc}^{-1}$  áramlási

sebességgel, 10:90 arányú metanol:formiát-puffer (20 mM, pH=3,7) eluenst alkalmazva. A detektálás hullámhossza a célvegyületek abszorbancia maximumánál történt, az 1,4-BQ esetén 250 nm, az 1,4-HQ esetén 290 nm, az SMP esetén 261 nm-en, a TMP esetén 275 nm-en.

A modellvegyületek koncentrációjának meghatározásához kalibrációs görbét vetünk fel az  $1,0 \times 10^{-5}$  –  $2,0 \times 10^{-4}$  M koncentráció tartományban. A vegyület kezdeti átalakulási sebességét a kinetikai görbék kezdeti szakaszára a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenesek meredekségéből számoltuk.

A PDS átalakulása során keletkező  $\text{SO}_4^{2-}$  ion koncentrációját ionkromatográfia segítségével (Shimadzu Prominence LC-20AD) határoztuk meg, Shodex 5U-YS-50 típusú állófázis, 4,0 mM metilszulfonsav és 2,5 mM ftálsav eluens összetétel és 1,0 mL perc<sup>-1</sup> áramlási sebesség mellett.

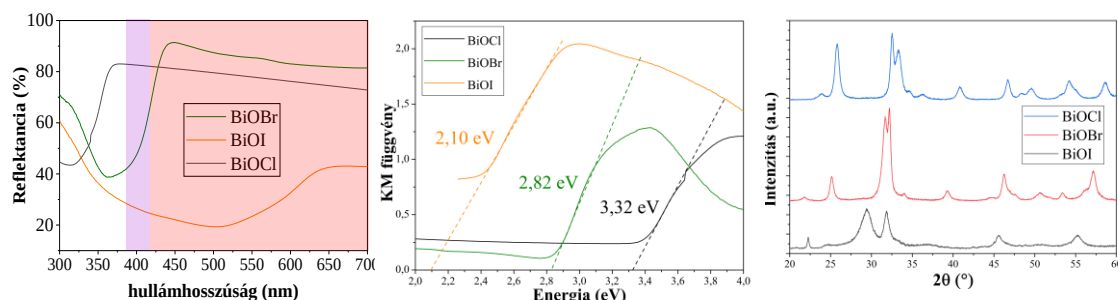
A minták teljes szerves széntartalma (TOC) az összes szén (TC) és szervesetlen szén (IC) különbségéből számítható. A TC, IC és TOC meghatározásához az Analytik Jena által gyártott multi N/C 3100 típusú berendezést használtuk, mérési tartománya: 0,5 mg L<sup>-1</sup> – 1,0 g L<sup>-1</sup>. A műszer működése magas hőmérsékletű termokatalitikus oxidáción alapul, a mintát oxidálva szén-dioxid keletkezik, melynek mennyisége arányos a teljes széntartalommal (TC). A mintához automatikusan, folyamatosan adagolt foszforsav direkt módon teszi lehetővé szervesetlen széntartalom (IC) meghatározását.

A pH méréséhez InoLab pH 730p típusú pH-mérőt, és Sentix® 61 típusú elektródot használtunk.

## 5. Eredmények bemutatása és értékelése

### 5.1. A katalizátorok jellemzése

Méréseink során a szintetizált fotokatalizátorok esetén meghatároztuk azok fajlagos felületét ( $N_2$  adszorpción alapuló mérésekkel), valamint a reflektanciát és a tiltott sáv szélességet, azaz az elektron-lyuk pár generálásához szükséges (DRS mérésekkel), minimális energiát. Az eredmények (10. ábra és 3. táblázat) a szakirodalomban szereplő adatokkal összhangban lévő adatokat szolgáltatottak. [23]



**10. ábra:** Az előállított BiOX katalizátorok reflektancia spektruma (a lila sáv az UV, a piros a látható LED emissziós tartományát jelzi), az abból meghatározott tiltott sáv energia, valamint az XRD diffraktogramok (az egyes mintákhoz tartozó értékek az y-tengely mentén eltolva).

|              | $E_g$ |     | fajlagos felület | primer kristálméret |
|--------------|-------|-----|------------------|---------------------|
|              | eV    | nm  | $m^2 g^{-1}$     | nm                  |
| <b>BiOI</b>  | 2,10  | 617 | 21               | 31                  |
| <b>BiOBr</b> | 2,82  | 449 | 16               | 39                  |
| <b>BiOCl</b> | 3,32  | 380 | 16               | 41                  |

**3. táblázat:** A szintetizált fotokatalizátorok jellemzői.

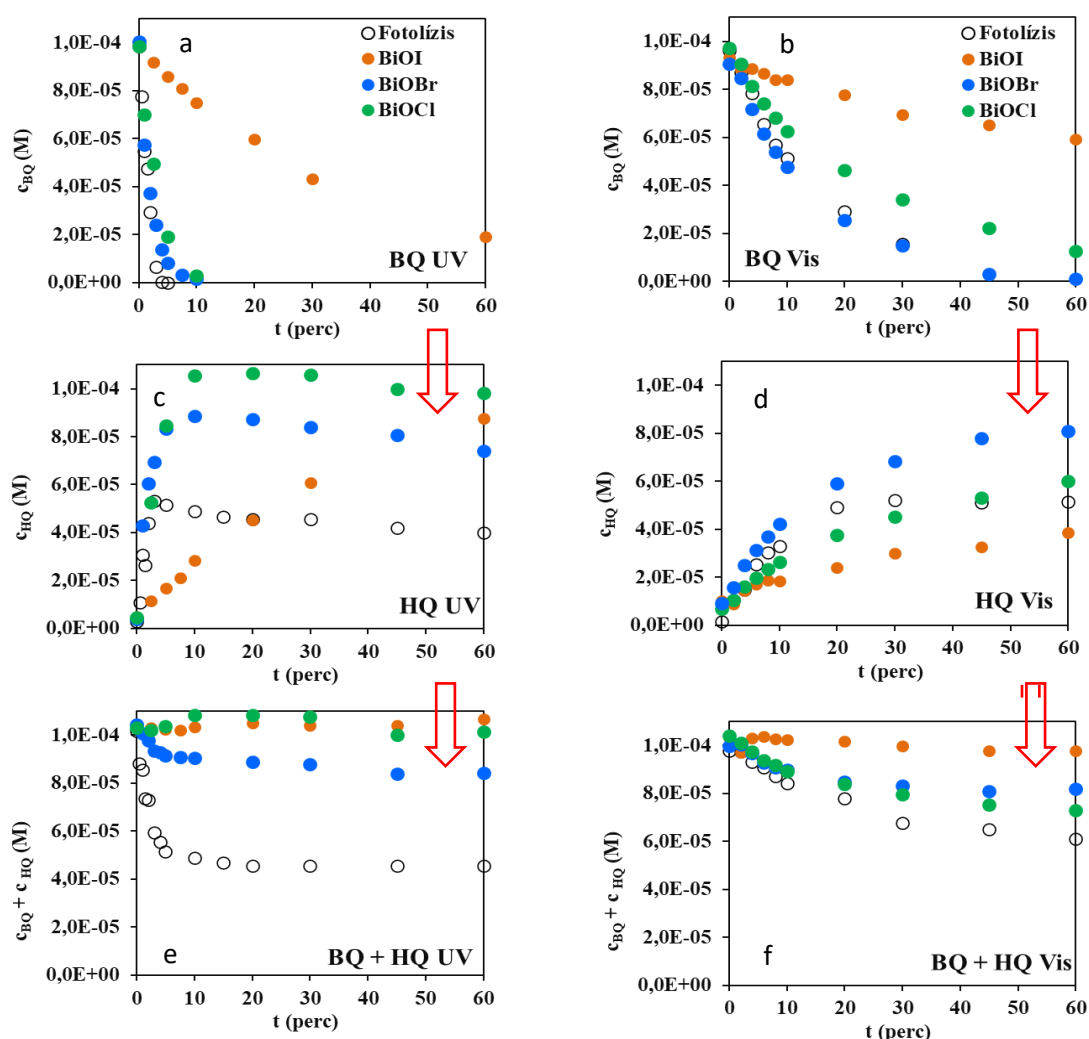
### 5.2. Fotokatalitikus aktivitásra vonatkozó tesztek

#### 5.2.1. Az 1,4-hidrokinon és 1,4-benzokinon bontása BiOX fotokatalizátorokkal

Méréseim során elsőként HQ és BQ modellvegyületekkel hasonlítottam össze a három katalizátor aktivitását, UV (398 nm) és látható fénnel való besugárzás mellett. Hátterméréseink alapján a HQ fotolízissel, valamint fotokatalizátor és fény együttes jelenlétében, megvilágítás mellett  $O_2$ -mentes szuszpenzióban nem alakul át 60 perc alatt. Azaz a HQ átalakulása a fény, fotokatalizátor és oldott  $O_2$  együttes jelenlétét igényli. A BQ bomlása viszont fotolízissel is végbemegy. Fónagy és mtsai [61] eredményei alapján heterogén fotokatalízis során átalakulása oxigénmentes körülmények közt a katalizátor felületén közvetlen töltésátmenettel, a fotogenerált  $e_{cv}^-$ -nal való reakciónak tulajdonítható,

melynek eredményeként HQ képződik. Amennyiben a katalizátor nyeli el a besugárzó fotonokat, a BQ teljes mennyisége HQ-ná alakul.

A három fotokatalizátor esetén első lépésben  $O_2$ -mentes körülmények közt a BQ átalakulását hasonlítottam össze (11. ábra). Elvárásaim szerint ez a mérés információt ad a felületre jutó fotogenerált töltések mennyiségére nézve a három katalizátor esetén összehasonlító jelleggel, hiszen a méréseket azonos körülmények között végeztem. A BQ nem adszorbeálódik kimutatható mértékben egyik BiOX katalizátor felszínén sem, így ezzel a különbséggel nem kellett számolnunk.



**11. ábra:** BQ (a és b), a belőle képződő HQ (c és d) a kettő összege (HQ+BQ; e és f) fotolízis és heterogén fotokatalízis során UV (a, c, e) és látható (Vis) (b, d, f) megvilágítás mellett, oxigénmentes szuszpenziókban.

A BQ töltésátmenettel való átalakulása során HQ képződik, melynek átalakulása  $O_2$ -nélkül, megvilágított fotokatalizátor mellett 60 perc alatt elhanyagolható (11. ábra). A BQ átalakulásának sebességét elsősorban a megvilágított katalizátor felületének

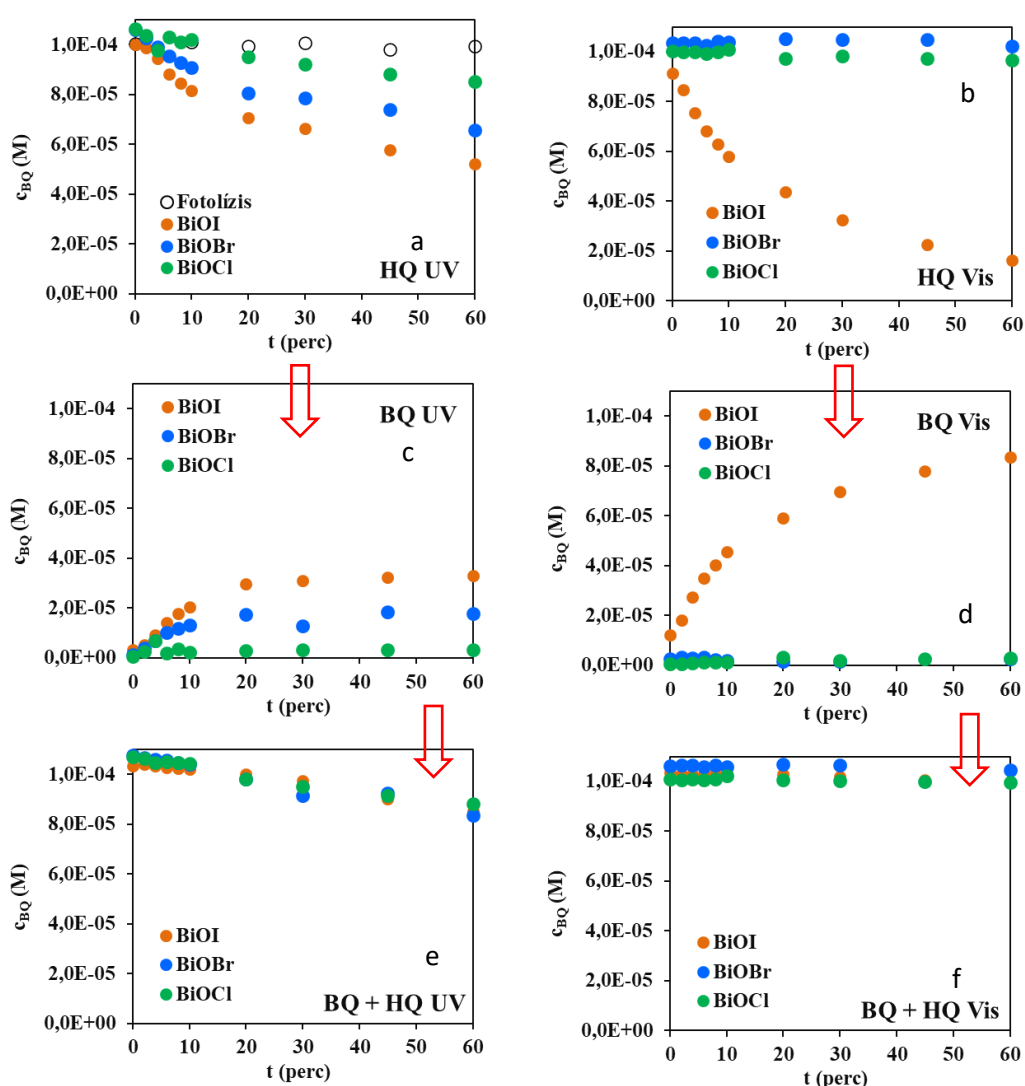
töltéssűrűsége határozza meg, mely adott foton fluxus és hullámhosszúság esetén függ a katalizátor abszorpciós tulajdonságától, gerjeszthetőségétől és a fotogenerált töltések rekombinációjára való hajlamától. Azonban a BQ fotolízissel is átalakul, mind UV, mind látható fénnel való megvilágítás mellett. UV megvilágítás mellett az átalakulás nagyon gyors, a BQ teljes mennyisége 5 perc alatt átalakul, de csak 55%-a mutatható ki HQ-ként (11. ábra). Látható fénnel való megvilágítás mellett lassabb a fotolízis és 40%-os HQ konverzió mérhető. A BQ fotolízise során annak átalakulása a HQ mellett egyéb hidroxilált aromás vegyületek, illetve gyűrűfelynyílási termékek képződésével is jár [63], így a BQ és HQ koncentrációjának összege jelentősen kisebb, mint a kiindulási BQ koncentráció.

A tiltott sáv energiája alapján 398 nm-es fotonokkal a három katalizátor közül a BiOI és BiOBr gerjeszthető, azonban a BiOCl nem, míg Vis LED alkalmazásával ( $\lambda > 430$  nm) már csak a BiOI gerjeszthető (3. táblázat, 10. ábra). Ennek ellenére UV LED esetén a BQ átalakulása BiOCl és BiOBr esetén is a fotolízishez hasonló sebességgel történt és a látható fénnel való megvilágítás mellett is tapasztaltunk átalakulást. Azonban a mérések során mindkét katalizátor színe erőteljesen megfeketedett, ami felületi oxigén hiányok (vakanciák), illetve a felületi  $\text{Bi}^{3+}$  ionok redukciójával, azaz  $\text{Bi}^0$  képződésével [27] értelmezhető. A jelenséget korábban is megfigyelték a kutatócsoportban és más publikációkban is beszámolnak róla, megemlítve azt is, hogy sokszor a katalitikus hatékonyság növekedésével, illetve a gerjeszthetőség és a tiltott sáv energiájának megváltozásával jár. A változás reverzibilis, oxigénnel érintkezve a katalizátorok visszanyerik eredeti színüket, amit mi is tapasztaltunk. Feltehetően ez a jelenség a felelős a BiOI és BiOBr aktivitásért, amit külön megerősít, hogy látható fénnel való gerjesztésnél is aktivitást mutatott mind a BiOCl, mind a BiOBr, bár tiltott sáv szélességük alapján egyik sem gerjeszthető hatékonyan.

A mérések során követtük a képződő HQ koncentrációját, valamint a HQ és BQ koncentrációjának összegét (11. ábra). UV fénnel való megvilágítás mellett a BiOCl és a BiOBr esetén is a HQ konverziója jelentősen nagyobb volt (85 és 100% körüli), mint fotolízis esetén, ami arra utal, hogy képződésükhöz mindenképpen hozzájárul a heterogén fotokatalitikus átalakulás, mely mellett valószínűleg nem hanyagolható el a BQ közvetlen fotolízise sem. Vis megvilágításnál már sokkal jobban közelít a HQ+BQ koncentrációja a fotolízisnél mért értékhez, ami a fotolízis nagyobb hozzájárulására utal a két, látható fény tartományában nagy reflexiót (10. ábra) mutató katalizátornál. Nem szabad azonban arról sem megfeledkezni, hogy megvilágítva a két katalizátor felülete megváltozik, így a

3. táblázatban megadott értékek nem feltétlenül mérvadóak sem a gerjeszthetőség, sem a fotonok abszorpciója szempontjából.

A BiOI katalizátort érdemes külön tárgyalnunk. Ebben az esetben színváltozást nem tapasztaltunk, és a BQ átalakulása UV és látható fénnel való megvilágítás mellett is sokkal lassabb volt, mint fotolízis során (11. ábra). A BQ teljes mértékben HQ-ná alakult, a két anyag koncentrációjának összege megegyezett a BQ kiindulási koncentrációjával. A BiOI hatékonyan nyeli el mindkét fényforrás fényét és gerjeszthető is a 690 nm-nél kisebb hullámhosszúságú fotonokkal (10. ábra, 3. táblázat). Feltehetően a BiOI esetén érvényesül, hogy a besugárzó fényt a katalizátor nyeli el, így a BQ átalakulása közvetlen töltésátmenettel történik, és a fotolízis szerepe elhanyagolható.

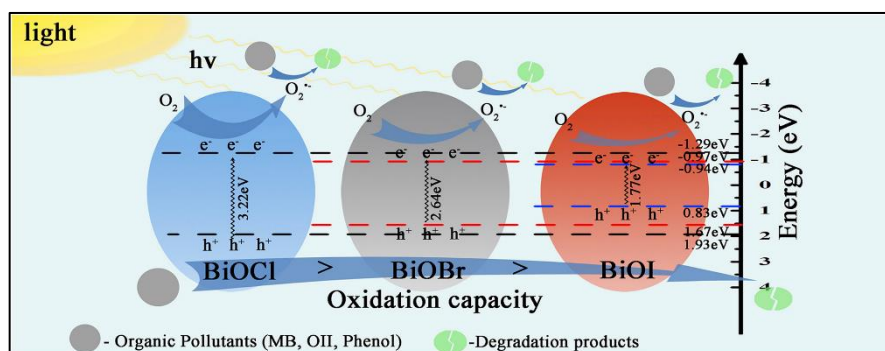


**12. ábra:** HQ (a és b), a belőle képződő BQ (c és d) a kettő összege (HQ+BQ; e és f) fotolízis és heterogén fotokatalízis során UV és látható (Vis) fénnel való megvilágítás mellett, levegővel telített szuszpenziókban.

|              | BQ UV fény       |                  |                                                   |                      | BQ látható fény (Vis) |                  |                                                   |                      |
|--------------|------------------|------------------|---------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------|---------------------------------------------------|----------------------|
|              | % <sup>10p</sup> | % <sup>60p</sup> | r <sub>0</sub> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | Φ                    | % <sup>10p</sup>      | % <sup>60p</sup> | r <sub>0</sub> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | Φ                    |
| <b>BiOI</b>  | 100              | 80               | 3,9×10 <sup>-8</sup>                              | 1,3×10 <sup>-3</sup> | 15                    | 40               | 1,5×10 <sup>-8</sup>                              | 9×10 <sup>-4</sup>   |
| <b>BiOBr</b> | 100              | 100              | 4,2×10 <sup>-7</sup>                              | 1,4×10 <sup>-2</sup> | 53                    | 83               | 7,9×10 <sup>-8</sup>                              | 4,7×10 <sup>-3</sup> |
| <b>BiOCl</b> | 100              | 100              | 2,9×10 <sup>-7</sup>                              | 9,9×10 <sup>-3</sup> | 38                    | 100              | 6,2×10 <sup>-8</sup>                              | 2,1×10 <sup>-3</sup> |
|              | HQ UV fény       |                  |                                                   |                      | HQ látható fény (Vis) |                  |                                                   |                      |
|              | % <sup>10p</sup> | % <sup>60p</sup> | r <sub>0</sub> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | Φ                    | % <sup>10p</sup>      | % <sup>60p</sup> | r <sub>0</sub> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | Φ                    |
| <b>BiOI</b>  | 28               | 51               | 2,2×10 <sup>-8</sup>                              | 1,5×10 <sup>-3</sup> | 43                    | 80               | 6,6×10 <sup>-8</sup>                              | 4,1×10 <sup>-3</sup> |
| <b>BiOBr</b> | 14               | 43               | 3,0×10 <sup>-8</sup>                              | 1,0×10 <sup>-3</sup> |                       |                  | -                                                 | -                    |
| <b>BiOCl</b> | 11               | 26               | 4,3×10 <sup>-8</sup>                              | 7×10 <sup>-4</sup>   |                       |                  | -                                                 | -                    |

**4. táblázat:** A BQ és HQ kezdeti átalakulási sebességei, 10 és 60 percnél mért %-os átalakulás mértéke, valamint a látszólagos kvantumhasznosítási tényező értékek

A BQ átalakulásának vizsgálata után a HQ átalakulását is vizsgáltam, levegővel átbuborékolatott oldatokban (12. ábra). A •OH képződése nem kedvezményezett ezen katalizátorok esetén, a HQ átalakulása elsősorban az oldott O<sub>2</sub>-ből képződő O<sub>2</sub><sup>•-</sup>-nal való reakciónak tulajdonítható. Az O<sub>2</sub><sup>•-</sup> képződési sebessége a BiOCl > BiOBr > BiOI sorrendben csökken és a lyuk oxidációs potenciálja is ebben a sorrendben változik [92]. A HQ átalakulási sebessége viszont épp ellentétesen, a BiOI > BiOBr > BiOCl sorrendben változott, ami inkább a gerjeszthetőség mértékére (10. ábra) utal. Az O<sub>2</sub><sup>•-</sup> domináns szerepét igazolta, hogy O<sub>2</sub>-mentes szuszpenziókban a HQ átalakulása UV és látható fénnyel való megvilágítás mellett is elhanyagolható volt BiOBr/UV, BiOI/UV és BiOI/Vis esetén is.

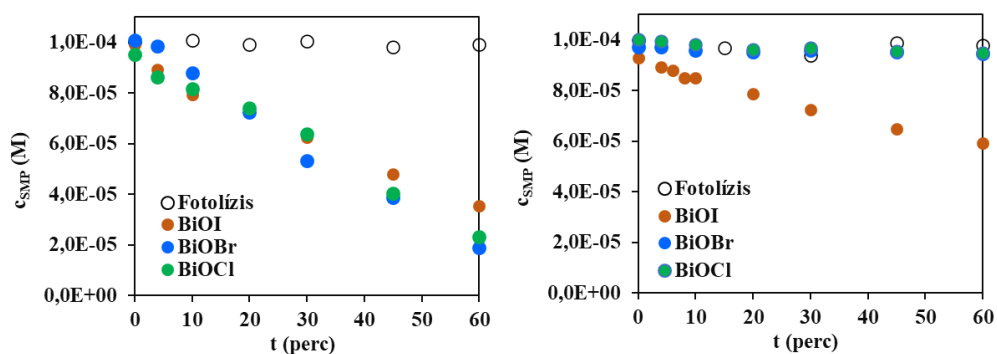


**13. ábra:** A BiOX fotokatalizátorok vezetési és vegyértéksávjának potenciálja. [92]

A HQ átalakulása történhet közvetlen töltésátmenettel is, ennek hozzájárulása katalizátoronként eltérő, a vegyértéksáv és a vezetési sáv potenciáljainak megfelelően. A tiltott sáv szélessége mellett ugyanis az is fontos, hogy a fotogenerált lyuk-elektron pár milyen energiaszintekkel, redoxpotenciálokkal rendelkezik. Ezek abszolútértékei a BiOCl>BiOBr>BiOI sorrendben csökkennek (13. ábra), így a fotogerjesztett BiOI esetén a

fotogenerált lyuk gyengébb oxidáló, míg a fotogenerált elektron gyengébb redukáló hatással bír, mint a fotogerjesztett BiOCl és BiOBr esetén.

UV megvilágítás mellett a HQ átalakításában a BiOCl elhanyagolható aktivitást mutatott, az átalakulási sebesség a BiOCl, BiOBr, BiOI sorrendben nőtt (12. ábra), ahogyan a katalizátorok abszorpciós tulajdonságai és tiltott sáv szélességei (10. ábra, 3. táblázat) alapján várható volt. Annak ellenére, hogy levegővel telített szuszpenzióban dolgoztunk, a BiOCl és BiOBr szürkülése ebben az esetben is megfigyelhető volt. A látható fénnel való gerjesztéssel végzett mérések sokkal élesebb különbséget mutattak a három katalizátor között. A BiOCl és a BiOBr aktivitása elhanyagolható, míg a BiOI hatékonysága igen jónak bizonyult; ekkor 60 perc alatt a HQ több mint 80%-a átalakult BQ-ná. Az eredmények összhangban vannak azzal a ténnyel, hogy a BiOCl és BiOBr tiltott sáv szélessége miatt látható fénnel nem, vagy csak kismértékben gerjeszthető (10. ábra, 3. Táblázat). Meglepő módon látható fény esetén a BiOI nagyobb aktivitást mutatott, mint UV fény mellett, annak ellenére, hogy az UV fotonfluxus kétszerese a látható tartományba eső fotonfluxusnak. Az egyes eredményeket összehasonlítottuk a kezdeti átalakulási sebességek, valamint a 60 perc megvilágításnál mért %-os átalakulás, és a látszólagos kvantumhasznosítási tényező alapján is (4. táblázat). A látszólagos kvantumhasznosítási tényező értékekben nagyságrendnyi különbség is van.



**14. ábra:** A SMP átalakulása fotolízis és heterogén fotokatalízis során UV (a) és látható fénnel (b) megvilágítás mellett, levegővel telített szuszpenziókban.

### 5.2.2. A szulfametoxipiridazin (SMP) bontása BiOX fotokatalizátorokkal

A heterogén fotokatalízis hatékonysága adott fotokatalizátor és fényforrás esetén jelentősen függhet a modellvegyülettől, különösen látható fényben is aktív fotokatalizátorok esetén, ahol gyakran szelektív gyökök, gyökionok, reaktív részecskék képződnek. Ezért fontosnak tartottuk a katalitikus aktivitás tesztelésébe bevonni egyéb, lehetőség szerint környezeti jelentőséggel bíró modellvegyületeket is. A kutatócsoporton belül már

voltak tapasztalatok a SMP fotokatalitikus átalakulására nézve, elősorban  $\text{TiO}_2$  és  $\text{ZnO}$  fotokatalizátorok esetén, valamint  $\text{BiOI}$  esetén [37] [91], így választásunk erre a vegyületre esett. Az SMP a HQ-hoz és BQ-hoz hasonlóan nem adszorbeálódik a katalizátorok felületén, illetve oldott  $\text{O}_2$ -t nem tartalmazó szuszpenziókban, valamint az alkalmazott fényforrásokat használva fotolízissel nem alakítható át.

|              | SMP UV           |                                         |                      | SMP látható fény (Vis) |                                         |                      |
|--------------|------------------|-----------------------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------------------------|----------------------|
|              | % <sup>60p</sup> | $r_0$ ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | $\Phi$               | % <sup>60p</sup>       | $r_0$ ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) | $\Phi$               |
| <b>BiOI</b>  | 64               | $2,5 \times 10^{-8}$                    | $8,6 \times 10^{-4}$ | 36                     | $1,7 \times 10^{-8}$                    | $1,1 \times 10^{-3}$ |
| <b>BiOBr</b> | 80               | $2,6 \times 10^{-9}$                    | $8,9 \times 10^{-4}$ | 7                      | -                                       | -                    |
| <b>BiOCl</b> | 74               | $2,2 \times 10^{-8}$                    | $7,5 \times 10^{-4}$ | 5                      | -                                       | -                    |

**5. táblázat:** A BQ és HQ kezdeti átalakulási sebességei és 60 percnél mért %-os átalakulás mértéke, valamint a látszólagos kvantumhasznosítási tényező értékek.

Az UV fénnel végzett alapmérések azt mutatták, hogy az SMP átalakulása meglepő módon mindhárom katalizátornál gyorsan, közel azonos sebességgel történt meg (14. ábra, 5. táblázat), ugyanakkor látható fénnel való megvilágítás mellett ebben az esetben is csak a  $\text{BiOI}$  katalizátor mutatott aktivitást. A  $\text{BiOCl}$  és  $\text{BiOBr}$  színváltozása ebben az esetben is megfigyelhető volt, elsősorban UV fénnel való megvilágításnál. Az SMP  $\text{BiOI}$  és  $\text{BiOI/BiOCl}$  kompozit katalizátorokon való átalakulására vonatkozóan Náfrádi és mtsai [37] arra a következtetésre jutottak, hogy az elsősorban közvetlen töltésátmenettel, a fotogenerált lyukkal való reakción keresztül történik, a  $\bullet\text{OH}$  elhanyagolható szerepét gyökfogós mérések segítségével igazolták. Azonban a szulfonamidok nagy reaktivitást mutatnak a hidratált elektronnal való reakcióban is, így esetleg a versengés az  $\text{O}_2$ -nel a fotogenerált elektronnal való reakcióban, valamint a  $\text{O}_2^{\bullet-}$ -nal való reakció sem zárható ki. Az SMP és  $\text{TiO}_2$  esetén egy viszonylag ritka jelenséget, a közvetlen energiaátadást is feltételezték 398 nm-es fénnel megvilágított  $\text{TiO}_2$  esetén, ami az átalakulási sebesség meglepő mértékű növekedésével járt. [91] Emellett a HQ-hoz képes gyors átalakulását az SMP-nek érdemes lenne az átalakulási mechanizmusa szempontjából is vizsgálni, azonban ez már meghaladta jelen munka kereteit, többek közt azért is, mert a töltésátmenettel járó folyamatok vizsgálata heterogén fotokatalízis esetén meglehetősen nehezen igazolható. Az  $\text{O}_2$ -mentes szuszpenziókban nem alakult át az SMP, ami arra utal, hogy a  $\text{O}_2$ -nek elektron befogóként (gátolva a fotogenerált töltések rekombinációját és ezzel lehetőséget teremtve a lyukkal való oxidációra), vagy az  $\text{O}_2$ -ből képződő reaktív részecskéknek ( $^1\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) reakció partnerként, esetleg mindkettőnek együtt domináns szerepe van az

SMP átalakulásában. Fang és mtsai [93] CoS/CN fotokatalizátor esetén szulfonamidok átalakítása során a  $^1\text{O}_2$  domináns szerepét feltételezték, melynek képződése itt sem zárható ki.

Látható fénnel való megvilágítás mellett az SMP átalakulása BiOI-ot használva jelentősen lassabb volt, mint a HQ átalakulása (13., 14. ábra, 4. és 5. táblázat). Az SMP átalakulására vonatkozó kvantumhasznosítási tényezők értékei UV és látható fénnel (Vis) való megvilágítás mellett, a HQ átalakulásánál tapasztaltakkal ellentétben, egymáshoz közeli értékeket adtak. Azonban figyelembe kell vennünk az eredmények értékelésénél, és összehasonlításánál, hogy az általunk használt látható tartományban sugárzó LED által kibocsátott fotonoknak csupán egy része alkalmas a katalizátorok gerjesztésére még a BiOI esetén is. Ezek az eredmények is rávilágítanak arra, hogy heterogén fotokatalízis során az egyes lehetséges átalakulási mechanizmusok számottevően függenek nem csak a katalizátortól, hanem a modellvegyülettől.

### 5.2.3. A trimetoprim (TMP) bontása BiOX fotokatalizátorokkal

Egy másik, környezeti szempontból releváns modellvegyületnek szintén egy antibiotikum hatóanyagot, a TMP-t választottuk. A HQ, BQ és SMP esetén tapasztaltakkal ellentétben, a TMP különböző mértékben adszorbeálódik a BiOX fotokatalizátorok felszínén. Az adszorpció mértékét  $1,0 \text{ g dm}^{-3}$  szuszpenzió töménység és  $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  TMP koncentráció mellett mértem 60 perc sötétben kevertetés során. Ezen körülmények közt a TMP adszorpciójának mértéke a BiOI esetén 39%, a BiOBr esetén 6%, a BiOCl esetén elhanyagolható (<2%) volt. A fényforrás bekapcsolásakor BiOI esetén a TMP koncentrációjának enyhe (~15%-os) növekedését figyeltük meg az első mintánál, ami a fotodeszorpció jelenségére utal – azaz a töltésszeeparáció következtében a katalizátor felületi állapotának megváltozása az adszorpció tulajdonságok változásával jár. A TMP ( $\text{pK}_a = 6,4 - 7,1$ ) [94] egy része anionos formában van jelen a  $\text{pH} = 6,0$  szuszpenzióban, így az adszorpció mértékét befolyásolja a BiOX katalizátorok felületi töltése, azonban az mindhárom esetben negatív [95] [96] [97], így feltehetően más effektus van a háttérben.

Az adszorbeált és az átalakult TMP mennyiségének megkülönböztetése céljából a fotokatalitikus méréseket BiOBr/UV és BiOI/Vis esetén kétféleképpen végeztem. A minták felét a szokásos módon centrifugáltam és szűrtem, a másik feléhez NaF-ot adtam a TMP deszorpciója céljából, ahogyan azt Náfrádi és mtsai is alkalmazták BiOI esetén a méréseik során [37]. A mérési eredményeim azt mutatták, hogy a TMP kevesebb mint 10%-a alakult át 60 perces megvilágítás során mind a BiOBr/UV, mind pedig a BiOI/Vis mérések

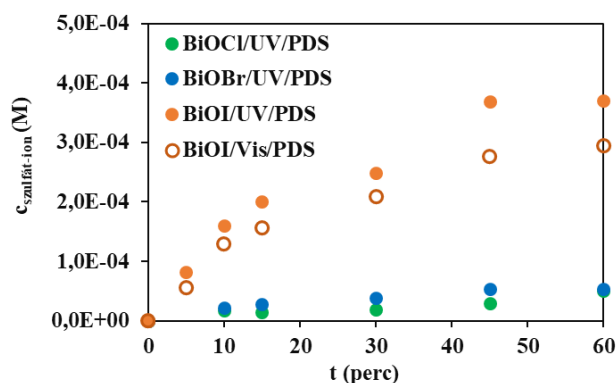
esetén. A tapasztalt átalakulás is a bontási görbék kezdeti (10 perces) szakaszára jellemző, ami után a koncentráció változás gyakorlatilag teljesen megáll. Egy lehetséges magyarázata ennek, hogy a katalizátor felületén adszorbeálódott, közvetlen töltésátmenettel nehezen oxidálható, a  $O_2^{\bullet-}$ -nal nem, a  $^1O_2$ -nel pedig lassan reagáló TMP [74] gátolja a katalizátor gerjesztését, és az  $O_2$  reakcióját is a fotogenerált elektronnal, így blokkolja a felületen lejátszódható folyamatokat.

### 5.3. PDS hatása a fotokatalitikus aktivitásra

#### 5.3.1. A PDS bontása szerves anyag nélkül és hatása a katalizátor szerkezetére

Ahogy az irodalmi előzmények tárgyalásánál is olvasható, a PDS aktiválása heterogén fotokatalízis esetén a fotogenerált elektronnal való reakció során történik, így reaktív  $SO_4^{\bullet-}$  képződik, ami várhatóan megnöveli a szerves vegyületek átalakulási sebességét. Természetesen annak valószínűsége, hogy megtörténik-e a PDS átalakulása függ a katalizátor vezetési sávjának potenciáljától is, ami a három katalizátornál eltérő (13. ábra). Ráadásul a BiOCl és BiOBr katalizátorok felületén a fény hatására oxigén hibahelyek, illetve  $Bi^0$  kialakulása valószínűsíthető.

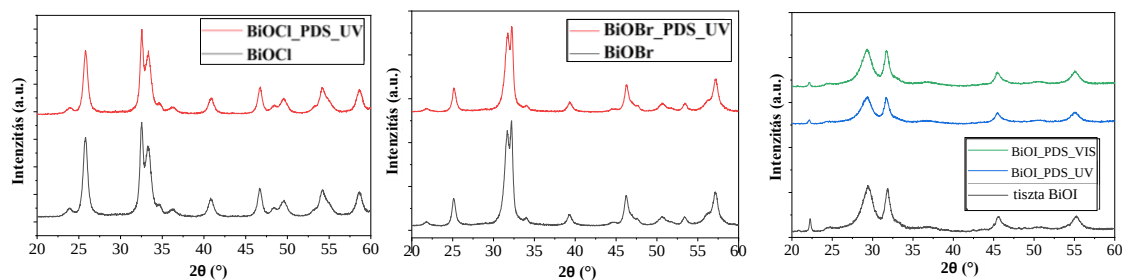
Első lépésben megvizsgáltuk, hogy megtörténik-e a PDS átalakulása az egyes fotokatalizátorok felületén.  $1,0 \times 10^{-3}$  M koncentrációjú PDS koncentrációnál ionkromatográfián mértem a  $SO_4^{2-}$  képződési sebességét BiOCl/UV, BiOBr/UV, valamint BiOI/UV és BiOI/Vis megvilágítás mellett, levegővel telített szuszpenziókban (15. ábra). Az  $O_2$  jelenlétében ugyan versengés alakulhat ki az oldott  $O_2$  és a PDS közt a fotogenerált elektronért, de reálisabbnak tartottam így végezni a vizsgálatot, mint  $O_2$ -mentes szuszpenzióban, hiszen alapvetően szerves anyagok átalakulásával teszteltem a hatékonyságot, ebben pedig az oldott  $O_2$  sokféle, gyakran esszenciális szerepet tölt be.



**15 ábra:**  $SO_4^{2-}$  képződése BiOX fotokatalizátorok esetén PDS átalakulása során  $1,0 \times 10^{-3}$  M kiindulási PDS koncentráció esetén, levegővel telített szuszpenziókban.

A PDS átalakulása, illetve az ebből származó  $\text{SO}_4^{2-}$  képződése BiOCl és BiOBr esetén nem volt jelentős. Ez BiOCl esetén nem meglepő, hiszen a 398 nm-es fotonok energiája nem elegendő a gerjesztéséhez, illetve BiOBr esetén is ezen a hullámhosszágon még meglehetősen nagy a katalizátor reflektanciája (10. ábra), bár a fotonok energiája már elvileg elegendő a BiOBr gerjesztéséhez (3. táblázat). Azonban BiOI esetén a PDS átalakulása egyértelműen megtörtént, ennek során UV megvilágítás mellett  $3,0 \times 10^{-4}$  M, illetve Vis megvilágítás mellett  $3,7 \times 10^{-4}$  M  $\text{SO}_4^{2-}$  képződött 60 perc alatt, azaz a PDS 15-20%-a alakult át (15. ábra). BiOBr és BiOCl esetén ez nem volt több, mint 3%.

XRD és DRS méréseket végeztünk arra nézve, hogy a PDS és a megvilágítás együtt okoz-e változást a fotokatalizátorokban, vagy azok felületén. Eredményeink alapján nem történik szignifikáns szerkezeti változás és nincs változás a katalizátorok gerjeszthetőségében ( $E_g$  értékek nem változnak) sem.



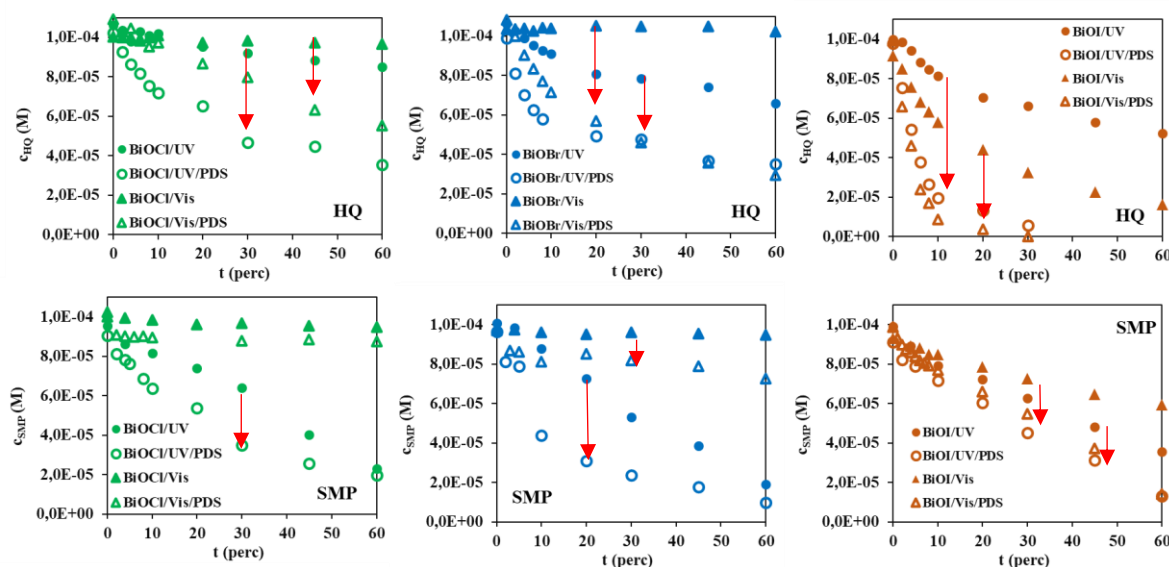
**16. ábra:** PDS hatása a BiOX fotokatalizátorok fázis összetételére UV megvilágítás,  $1,0 \times 10^{-3}$  M kiindulási PDS koncentráció esetén, levegővel telített szuszpenziókban.

### 5.3.2. PDS hatása a szerves vegyületek átalakulására

A továbbiakban a szerves vegyületekkel folytattam a vizsgálatot, a PDS koncentrációja ezeknél a méréseknél  $1,0 \times 10^{-3}$  M volt. Mivel a PDS önmagában is erős oxidálószer, első lépésben megvizsgáltam, hogy a HQ, SMP és TMP átalakul-e PDS hatására katalizátor nélkül sötétben, vagy 398 nm-es fénnel megvilágítva, illetve BiOX katalizátort tartalmazó szuszpenzióban, megvilágítás nélkül. Egyik esetben sem tapasztaltam 1 óra elteltével 5%-nál nagyobb koncentráció változást. Azonban az egyes minták analízise során a maradék PDS elbontása miatt hozzáadott nátrium-tioszulfát a BQ-t teljesen átalakította, így ennek koncentrációját nem tudtam követni a HQ átalakulása során.

A PDS hatását először a HQ esetén vizsgáltam. A PDS átalakulására vonatkozó vizsgálatok alapján elsősorban a BiOI használata lenne indokolt. Azonban *Bu és mtsai* [98] BiOBr esetén a PDS aktiválásáról számoltak be, méghozzá feltevésük szerint ebben az esetben a BiOBr felületén lévő oxigén hiányos helyek (oxigén-vakanciák), illetve a

felületen kialakuló  $\text{Bi}^{5+}$  és  $\text{Bi}^0$  a felelősek a modellvegyületként használt biszfenol-A átalakulásáért, és elsősorban nem a  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , hanem a  $^1\text{O}_2$  képződésével indokolták az aktivítást. Az átalakulási sebesség ennek megfelelően nagyon függött a modellvegyület szerkezetétől. Így érdekesnek tartottam a másik két katalizátor aktivitását is vizsgálni, különösen az előzetes mérési eredmények alapján, ahol nem várt aktivitást mutattak az SMP átalakulásában.

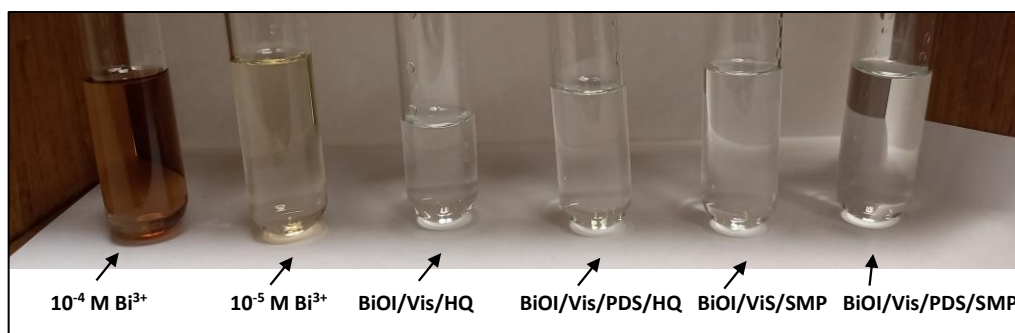


**17. ábra:** PDS ( $1,0 \times 10^{-3}$  M) hatása a HQ és SMP átalakulási sebességére, levegővel telített szuszpenziókban.

A HQ átalakulási sebességét a PDS meglepő módon minden esetben megnövelte, annak ellenére, hogy szerves anyag nélkül mérve csak a BiOI esetén képződött jelentős mennyiségben  $\text{SO}_4^{2-}$  (17. ábra). Azonban egyértelműen a BiOI és PDS kombinációja bizonyult a leghatékonyabb módszernek, ebben az esetben 20 perc alatt a HQ teljes mennyisége átalakult, míg PDS nélkül 60 perc alatt csupán UV fény esetén 40%-a, illetve látható fénnyel való megvilágítás mellett több mint 80%-a alakult át.

Fang és társai [64] 2,4,4'-triklórbifenil PDS-tal való degradációját kinonok hozzáadásával javította. A  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  keletkezését a félkinon-gyök ( $\bullet\text{HBQ}$ ) jelenlétével hozták összefüggésbe és a módszert sikeresen alkalmazták szennyezett talajvizek tisztítására. Zhang és társai [65] halogénezett és metilált kinonokkal aktivált PMS esetén szulfametoxazolt bontottak sikeresen. Ezek alapján a PDS bontása nem csak a katalizátor felületén a fotogenerált elektronnal való reakcióban történhet meg, hanem esetleg szerepe lehet a szerves vegyület átalakulása során képződő gyököknek/gyökionoknak is. Egy 2022-ben megjelent publikációban a BiOBr esetén a kialakuló oxigén-hiányok és a felületen lévő

különböző oxidációs számmal jelenlévő Bi speciesek ( $\text{Bi}^0$ , valamint  $\text{Bi}^{5+}$ ) is indukálhatják akár megvilágítás nélkül is a PMS átalakulását – azonban ennek következtében elsősorban nem a  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -t tekintették fő reakciópartnernek, hanem a PMS jelenlétében képződő  $^1\text{O}_2$ -t. [93] Co-tartalmú katalizátor esetén a PMS átalakulását a felületi fémionok által katalizált folyamatként írják le. [99] A  $\text{BiOCl}$  és  $\text{BiOBr}$  esetén UV fény hatására a színváltozás sokkal erőteljesebb, mint látható fény hatására. Lehetséges, hogy a felületi oxigén vakanciáknak, illetve a  $\text{Bi}^{3+}$  ionok fény által indukált oxidációs szám változásának fontos szerepe van az aktivitásban különösen PDS esetén. Mindezt befolyásolhatja a szerves vegyület és a belőle képződő gyökök/gyökionok jelenléte is. Egy másik lehetőségként felmerült bennünk a  $\text{Bi}^{3+}$  kimosódása a katalizátorból. A rendelkezésemre álló idő rövidsége miatt egy egyszerű tesztet végeztünk el. HQ és SMP bontása esetén egy óra megvilágítás után leszűrtük a katalizátort és  $\text{H}_2\text{S}$  tartalmú vizet adtunk hozzá. A  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{S}^{2-}$ -al sötét, gyakorlatilag oldhatatlan  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  csapadékot alkot.  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  oldattal ellenőriztük, hogy a  $\text{Bi}^{3+}$  jelenléte ezzel a módszerrel  $2 \times 10^{-5}$  M koncentrációban még szemmel látható sárgás elszíneződést okoz a képződő finom eloszlású fekete szuszpenzió miatt. (18. ábra)



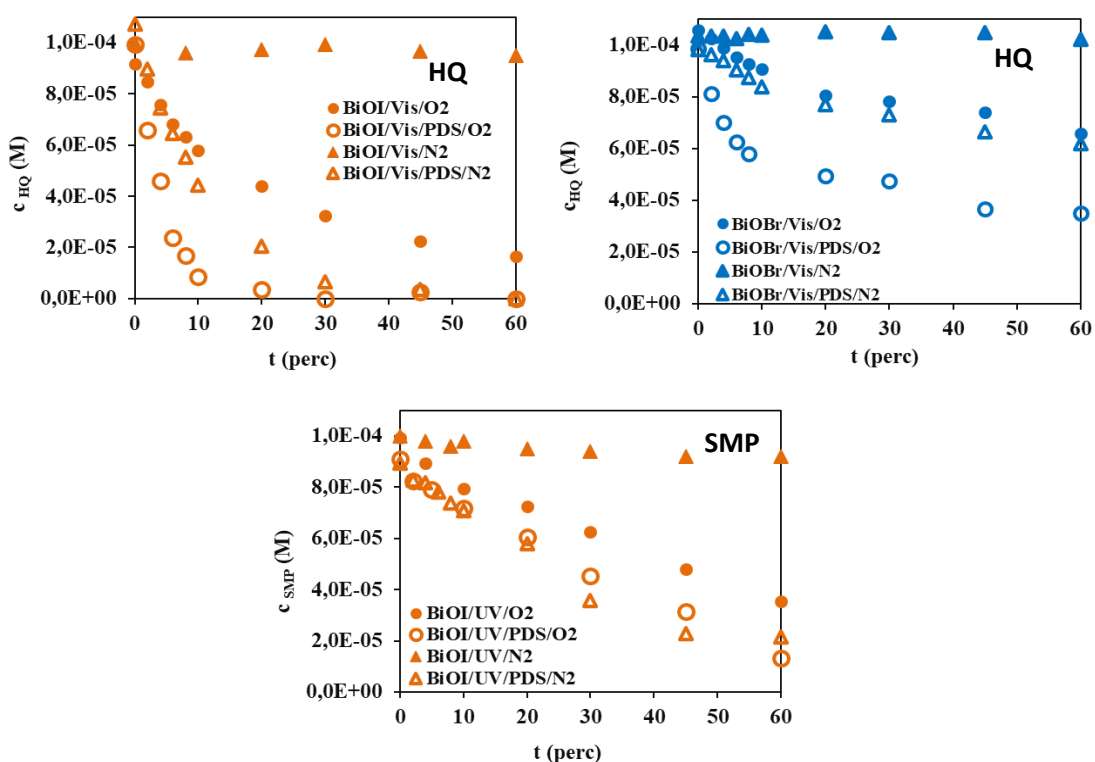
**18. ábra:** A  $\text{Bi}^{3+}$  oldatba kerülésére végzett tesztek fotói ( $2 \times 10^{-4}$  M  $\text{Bi}^{4+}$  +  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $2 \times 10^{-5}$  M  $\text{Bi}^{3+}$  +  $\text{H}_2\text{S}$ ; illetve BiOI 1 órás bontás utáni szűrletei +  $\text{H}_2\text{S}$ ).

Ez alapján az általunk alkalmazott katalizátor töménységénél ( $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ ) ha a  $\text{Bi}^{3+}$  ionok 1%-a kimosódik a katalizátorból, akkor azt elvileg látnunk kellene a  $\text{H}_2\text{S}$  hozzáadása után. Az oldatunk azonban tiszta maradt (18. ábra). Természetesen ettől érzékenyebb analitikai módszerrel kellene egyértelműen igazolnunk a  $\text{Bi}^{3+}$  oldatba kerülését, vagy annak ellenkezőjét, de ez a kísérlet azt azért alátámasztja, hogy nagyobb mennyiségű  $\text{Bi}^{3+}$  nem oldódik ki a katalizátorokból.

Az SMP esetén más tendenciát figyeltünk meg, itt a  $\text{BiOCl}$  és  $\text{BiOBr}$  katalizátoroknál csak UV megvilágításnál növelte az átalakulás sebességét a PDS. BiOI esetén a PDS hatása jelentősen elmarad a HQ-nál tapasztalt hatás mértékétől, azonban még így is azt tapasztaltuk, hogy látható fénnel való megvilágítás mellett 60 perc után a 40%-os

átalakulás több mint 90%-ra nőtt a PDS hatására (17. ábra). A HQ esetén UV és látható fénnel való megvilágításnál is lényegesen nagyobb bontási hatékonyságot mértünk, míg az SMP-nél UV fény esetén, ahol eleve magas volt a bontási hatékonyság, a PDS hatása csekély volt. Összehasonlítottuk néhány mérés erejéig a HQ és SMP bontása során az oldatok teljes szerves széntartalmának (TOC értékének) változását is. A HQ esetén, BiOI katalizátor és látható fénnel való megvilágítás mellett 60 perc alatt SMP nélkül és SMP-vel is csak 10% TOC csökkenést értünk el, míg SMP esetén ezek az értékek 9 és 19% voltak SMP nélkül és SMP jelenlétében.

Egy-két tájékozódó mérés erejéig (BiOI/Vis és BiOBr/UV) megvizsgáltuk a TMP esetén is a PDS hatását. Mindkét esetben enyhe hatékonyság növekedést tapasztaltunk, közel 20% alakult át a kezelés első 15 percében, majd az átalakulás leállt. Azonban ez a mérés is megerősíti, hogy a BiOX katalizátorok aktivitása meglehetősen függ az átalakítandó vegyülettől is.



19. ábra: Oldott oxigén hatása az átalakulásra HQ és SMP esetén.

### 5.3.3. Az oldott oxigén szerepe

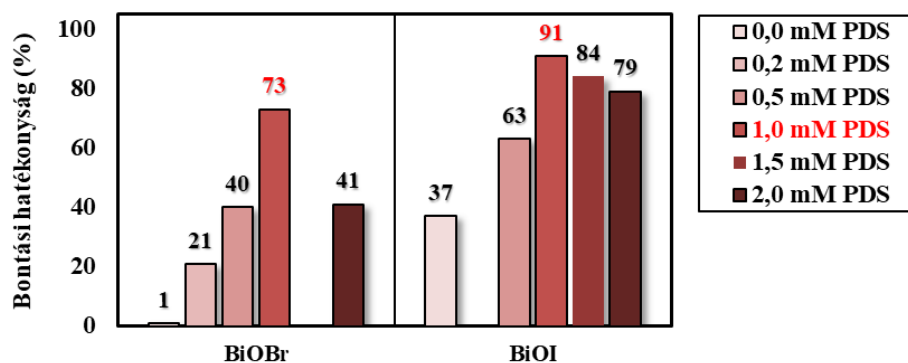
Eddigi eredményeink alapján nehéz eldönteni, hogy az egyes katalizátoroknál pontosan minek köszönhető a PDS hatása és milyen reakcióutak és reaktív részecskék a dominánsak a HQ és az SMP átalakulásában. PDS nélkül az O<sub>2</sub>-nek esszenciális szerepe

van a lejátszódó folyamatokban, nélküle nincs mérhető átalakulása a szerves vegyületeinknek. Azonban PDS mellett BiOBr és BiOI esetén is oldott  $O_2$ -t nem tartalmazó szuszpenziókban is a HQ gyors, bár a levegővel telített szuszpenzióhoz képest lassabb átalakulását mértünk. Ez kizárja, hogy a  $^1O_2$ -nek vagy a  $O_2^{\bullet-}$ -nak domináns szerepe legyen az átalakulásban, és megerősíti a közvetlen töltésátment vagy  $SO_4^{\bullet-}$  szerepét, melynek képződése nem kötődik az oldott  $O_2$ -hez. Különösen érvényes ez SMT estén amikor BiOI-ot használva oxigénmentes és levegővel telített oldatban gyakorlatilag megegyezett az átalakulási sebesség (19. ábra).

#### 5.3.4. A PDS koncentráció hatása

A PDS koncentrációjának hatását BiOBr és BiOI katalizátor esetén látható fénnnyel való megvilágítás mellett vizsgáltam, HQ átalakulása esetén (20. ábra).

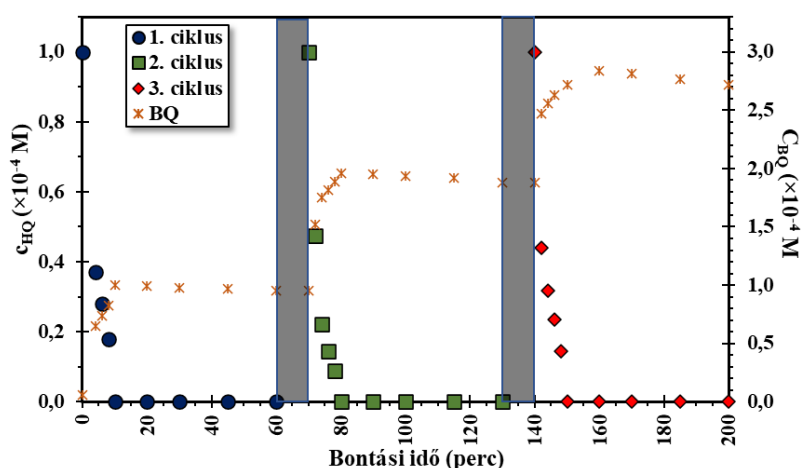
Az eredmények azt mutatták, hogy a koncentráció csökkentésével csökken a bontási hatékonyság, de a PDS nélkül mért hatékonyságot még a legkisebb,  $2,0 \times 10^{-4}$  M PDS koncentráció esetén is jelentősen meghaladtuk. Azonban  $1,0 \times 10^{-3}$  M fölött a PDS koncentráció növelésével már csökkent a hatékonyság. Felmerült a kérdés, hogy esetleg a képződő szulfátionok befolyásolják-e a hatékonyságot a katalizátor felületi állapotának megváltoztatásán keresztül. Az adszorbeálódott ionok megváltoztathatják a felület állapotát, ezen keresztül pedig az ott lejátszódó folyamatokat. Azonban  $2,0 \times 10^{-3}$  M  $Na_2SO_4$  hatására csak enyhén csökkent a HQ és az SMP átalakulási sebessége, a változás elhanyagolható mértékű volt a PDS hatásához képest.



20. ábra: A PDS koncentráció hatása a HQ és SMP átalakulásának hatékonyságára (60 perc kezelés után mért bomlás %-ban kifejezve).

#### 5.4. A fotokatalizátorok újrahasznosíthatósága

Mivel a katalizátornak alapvetően úgy kell egy folyamatot meggyorsítania, hogy közben aktivitása nem változik meg, fontos megvizsgálni, hogy a BiOX fotokatalizátoraink hatékonysága változik-e többszöri használatot követően, illetve, hogy a PDS-nek lehetnek-e negatív hatásai hosszú távon. Az újrahasznosíthatóság vizsgálatának egyik módja, hogy a mérések végeztével a katalizátort leszűrjük, ha szükséges regeneráljuk, megszáritjuk, majd ismét felhasználjuk. Ennek során azonban anyagvesztés léphet fel és időigényes is a módszer, ezért egy másikat választottunk. Az eddigi méréseink eredménye alapján úgy választottam meg a szerves vegyület kezdő koncentrációját, hogy az egyes ciklusok végére azok teljesen átalakuljanak. Így a következő mérés elkezdéséhez csupán vissza kellett pótolni a kiindulás koncentrációkat a szerves vegyületre és a PDS-re vonatkozóan is.



**21. ábra:** A HQ átalakulása három egymás utáni cikluson keresztül, BiOI katalizátor és látható fénnel való megvilágítás mellett ( $c_0^{\text{HQ}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$  és  $c_0^{\text{PDS}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ).

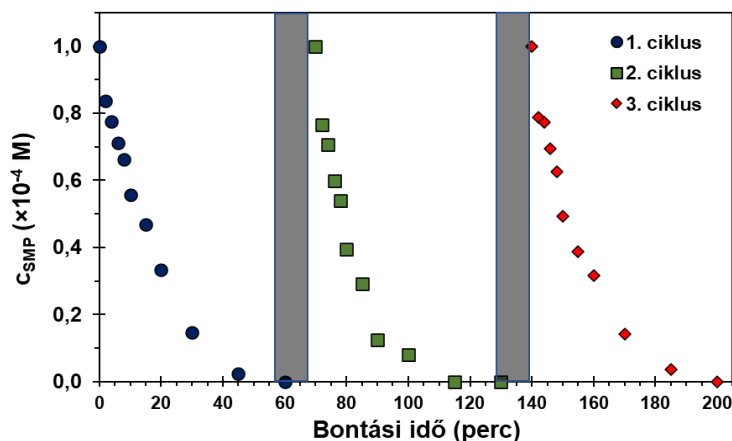
Kettő mérést végeztem el, egyet a HQ-nal (21. ábra), egyet pedig az SMP-vel (22. ábra), mindkettőt BiOI/Vis/PDS körülmények között, három egymásutáni cikluson keresztül vizsgálva a katalizátor aktivitását. A BiOI és a látható fénnel való megvilágítás mellett egyrészt a BiOI hatékonysága miatt, valamint a fényforrás nagyobb foton fluxusa miatt (energia hatékonyság), döntöttem, illetve ez volt az egyetlen katalizátor, melynél a PDS is hatékonyan átalakult és nem mutatkozott színváltozás a megvilágítás során. Mérési tervet készítettem, kiszámolva, hogy a mérés során történő mintavételek milyen térfogatcsökkenést eredményeznek, illetve milyen töménységű törzsoldatokra van szükségem, ahhoz, hogy a lehető legkisebb térfogat változással történhessen a kiindulási

koncentrációk visszaállítása. A PDS koncentrációját a korábbi  $1,0 \times 10^{-3}$  M helyett  $5,0 \times 10^{-4}$  M-ra állítottam be, mert bár így a bontás sebessége lassabb lesz, az 5.3.1. pontban végzett mérések alapján a PDS is jó eséllyel elbomlik a 60 perc során, így könnyebben vissza lehet állítani a kezdeti koncentrációját. Amennyiben pedig nem bomlik el teljesen, úgy a kis koncentrációnövekedés akár ellensúlyozhatja is a katalizátor hígulásából származó esetleges sebességcsökkenést.

A HQ oldat koncentrációja  $1,0 \times 10^{-4}$  M volt, a törzsoldat töménysége pedig  $1,0 \times 10^{-2}$  M volt. Az egyes ciklusokban levett minták teljes térfogata 31 mL volt, így a második ciklus elején 1,72 mL HQ-törzsoldatot és 0,57 mL PDS-törzsoldatot adtam a 169 mL maradékhoz, míg a harmadik ciklus elején 1,42 mL-t és 0,47 mL-t az ekkor már csak 140 mL-hez. A fotokatalizátor koncentrációja így 1,0, 0,98 és 0,97 g/L volt az egyes ciklusokban. A HQ bontási hatékonysága mindhárom ciklusban 100%-os volt, ráadásul az átalakulás már 10 perc alatt megtörtént, annak lassulását az egyes ciklusok között nem tapasztaltam (21. ábra). A korábbi tapasztalatok alapján itt mellőztem a nátrium-tioszulfát használatát, így mérhető volt a HQ-ból képződő BQ. A BQ koncentrációja a minden ciklusban 10 perc után érte el a maximumot (ekkorra fogyott el a HQ), ezt követően pedig egyenletesen csökkent, tehát a BQ lassú tovább alakulása is megtörtént.

Az ionkromatográfiás mérések alapján a szulfát-ion koncentráció az egyes ciklusok végén 0,277 mM, 0,523 mM és 0,78 mM volt, tehát a PDS elbomlásának mértéke végig közel állandó volt (0,14 mM, 0,12 mM és 0,13 mM), és annak teljes mennyisége nem bomlott el a 60 perces ciklus végére, így a koncentrációja növekedett az egyes ciklusokban, ami a bontás sebességének kismértékű növekedését okozhatta. A fotokatalizátort illetően azonban egyértelműen azt mutatják az eredmények, hogy a három ciklus alatt a hatékonysága nem csökkent észrevehetően.

Az SMP viszonylag rossz oldhatósága  $10^{-3}$  M-nál töményebb oldatot nem tudtam készíteni, így a bontáshoz használt SMP oldat koncentrációját  $5,0 \times 10^{-5}$  M-ra csökkentettem, a nagyobb hígulás elkerülése miatt. Az egyes ciklusokban levett minták teljes térfogata 36 mL volt. A második ciklus elején 0,61 mL PDS és 9,1 mL SMP törzsoldatot adtam a 173 mL oldathoz, míg a harmadik ciklusban 0,53 mL PDS-t és 8,0 mL SMP-t a 151 mL-hez. A fotokatalizátor koncentrációja 1,0, 0,94 és 0,89 g/L volt az egyes ciklusokban. Az SMP esetében a mérési eredmények a hidrokinonhoz hasonlóan a katalitikus aktivitás megőrzését igazolták. A bomlás görbék lefutásában nem tapasztaltam változást (22. ábra).

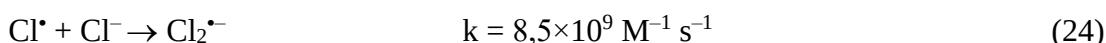
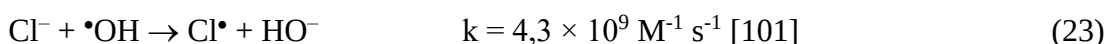
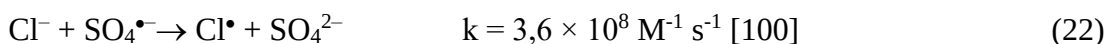


**22. ábra:** Az SMP átalakulása három egymás utáni cikluson keresztül, BiOI katalizátor és látható fénnel való megvilágítás mellett ( $c_0^{\text{SMP}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$  és  $c_0^{\text{PDSP}} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ).

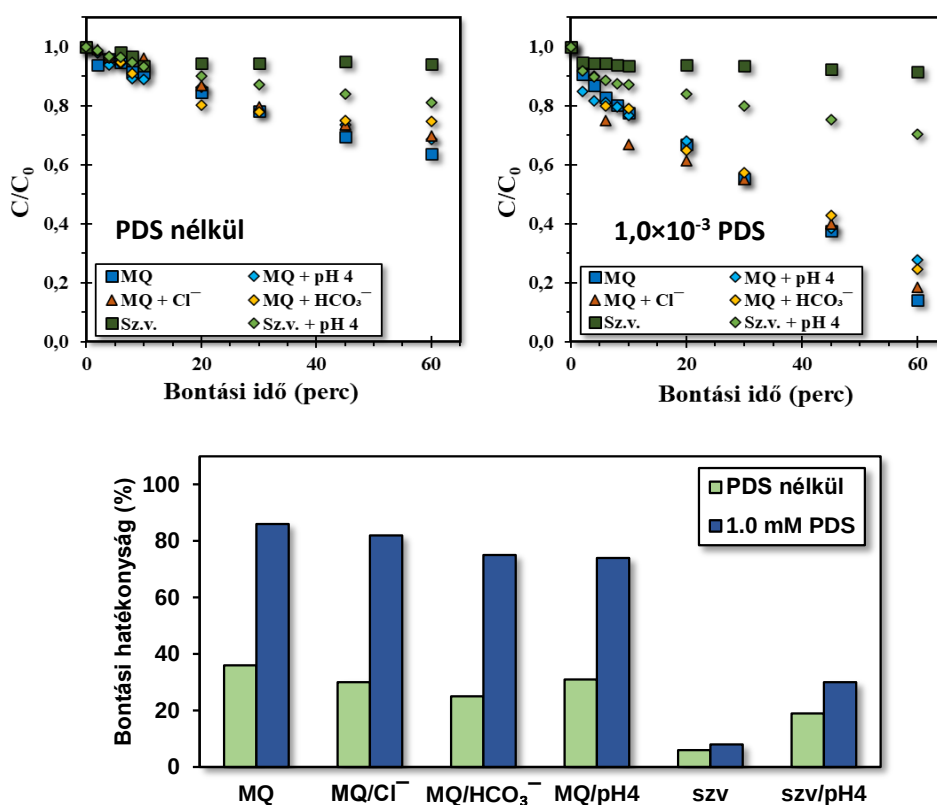
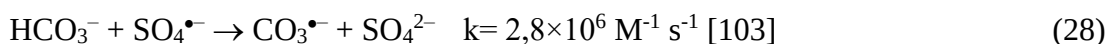
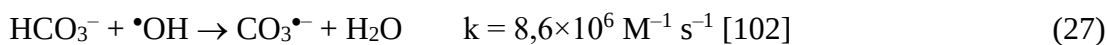
### 5.5. A mátrixhatás vizsgálata

A fotokatalizátorok tényleges felhasználása során (pl. szennyvíz utókezelése) nem csak egyféle szennyező található a vízben, ráadásul számos szerves ion is jelen van, amelyek befolyásolhatják a fotokatalitikus reakciókat, esetleg gyökfogóként viselkedhetnek. A következőkben megvizsgáltam a BiOI aktivitását biológiailag tisztított kommunális szennyvízben (2. táblázat), mint mátrixban, valamint a benne lévő  $\text{Cl}^-$  és  $\text{HCO}_3^-$  hatását. A méréseket BiOI fotokatalizátorral, látható megvilágítás mellett és SMP szennyezővel végeztem el, a  $\text{Cl}^-$  és  $\text{HCO}_3^-$  hatás vizsgálata során a mátrixban lévő ion koncentrációkat állítottam be (23. ábra).

A  $\text{Cl}^-$  ( $3,4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) hatása elhanyagolható volt, PDS-sel és anélkül egyaránt, hasonlóan a  $\text{SO}_4^{2-}$  hatásához, annak ellenére, hogy a  $\text{Cl}^-$  gyökfogóként viselkedhet, mivel reagál a  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -nal és a  $\bullet\text{OH}$ -kel is. Azonban a képződő klórtartalmú gyökök/gyökionok különböző hozzájárulással részt vehetnek a szerves vegyületek átalakulásában, ráadásul nagy  $\text{Cl}^-$  koncentráció esetén a lejátszódó folyamatok  $\bullet\text{OH}$ -öt eredményeznek, így a gyökfogó hatás gyakran egyáltalán nem nyilvánul meg [46]:



A  $\text{HCO}_3^-$  ( $8,6 \times 10^{-3}$  M) kisebb hatékonysággal, de szintén viselkedhet gyökkfogóként, a gyökökkel való reakció során a  $\bullet\text{OH}$  és  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -nál sokkal kisebb reaktivitású és szelektív  $\text{CO}_3^{\bullet-}$  képződik:



**23. ábra:** Ionok ( $\text{Cl}^-$  és  $\text{HCO}_3^-$ ), mátrix (biológiailag kezelt kommunális szennyvíz (szv) és pH hatása az SMP átalakulására PDS nélkül és PDS jelenlétében, valamint a 60 perces kezelés után mért bontási hatékonyságok ( $c_0^{\text{SMP}} = 5,0 \times 10^{-5}$  M és  $c_0^{\text{PDS}} = 5,0 \times 10^{-4}$  M).

Egyik ionnál sem tapasztaltunk számottevően lassabb átalakulási sebességet (23. ábra). A  $\text{HCO}_3^-$  esetén az eddigiektől eltérő jelenséget figyeltem meg: a BiOI fotokatalizátor narancssárga színe teljesen kifehéredett a reakció végére (24. ábra). A színváltozás megvilágítás nélkül is megtörténik és 20 perc alatt a katalizátor teljesen kifehéredik. A szemcseméret eközben sokkal kisebb lett és a képződő finom eloszlású pelyhes csapadék lassan ülepedett. Ennek a fényében különösen érdekesek az eredmények, mivel az átalakulás hatásfoka csak enyhén csökkent PDS nélkül és PDS-sel is, és nem állt le a katalizátor drasztikus változása mellett sem. Ennek ellenére ez a megfigyelés elszomorító volt,

hiszen egy olyan ion hatására történt, amely jelentős mennyiségben van jelen valamennyi kezelendő vízben.

A  $\text{HCO}_3^-$ -t tartalmazó oldatok pH-ja 9 körüli érték volt (a kezelése kezdetén 8,9 a végén a pH PDS nélkül 9,2, PDS-sel pedig 8,7 volt), tehát lúgos kémhatású, míg a többi esetben a pH 5,0 és 6,0 között változott, tehát semleges, enyhén savas volt. Ezért a jelenség okát először a pH hatásán keresztül kezdtem vizsgálni, amihez kémcsőkísérleteket végeztem. Kénsav és NaOH oldatokkal egy pH = 4, 6, 8, 10 oldatsorozatot készítettem, az ionerősséget NaCl-dal azonos értékre állítottam, majd hozzáadtam a BiOI katalizátort azonos mennyiségben. A kémcsövekhez ezt követően  $\text{NaHCO}_3$  oldatot adtunk, aminek hatására a katalizátor kifakult, azaz a katalizátor változása a  $\text{HCO}_3^-$  jelenlétéhez köthető és nem a pH-hoz (24. ábra).

Ezután megnéztem, mi történik, ha a tisztított szennyvízhez adom a katalizátort. Ehhez oldatsorozatot készítettem, mely az alábbi tagokból állt:

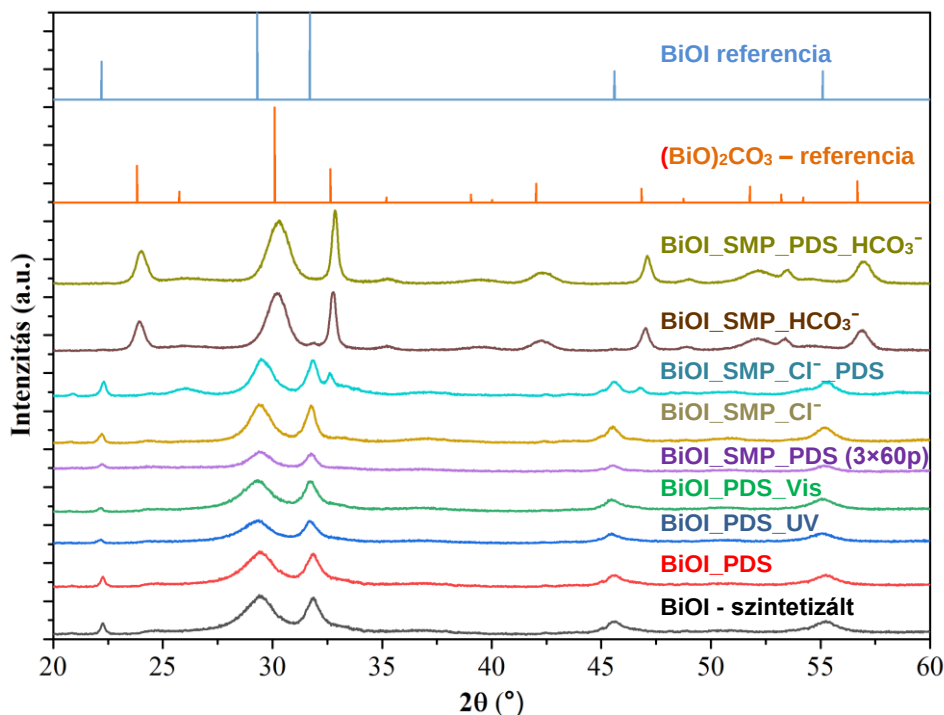
- a: BiOI Milli-Q vízben szuszpendálva
- b: tisztított szennyvízben szuszpendált BiOI (pH = 8)
- c: tisztított szennyvízben, a szennyvíz pH = 4-re állítás után és 15 perces kevertetés után szuszpendáltam a BiOI-ot,
- d:  $\text{HCO}_3^-$  oldatban szuszpendált BiOI (pH = 8)
- e.  $\text{HCO}_3^-$  oldatban pH = 4-re állítás után és 15 perces kevertetés után szuszpendáltam a BiOI-ot
- f.  $\text{HCO}_3^-$  és  $\text{Cl}^-$  oldatban szuszpendált BiOI (pH = 8)
- g:  $\text{HCO}_3^-$  és  $\text{Cl}^-$  oldatban pH = 4-re állítás után és 15 perces kevertetés után szuszpendáltam a BiOI-ot
- h:  $\text{Cl}^-$  oldatban szuszpendált BiOI (pH = 8)
- i:  $\text{Cl}^-$  oldatban pH = 4-re állítás után szuszpendáltam a BiOI



**24. ábra:** A pH és szerves ionok, valamint szennyvíz hatása a BiOI katalizátor színére (a: Milli-Q vízben; b: tisztított szennyvízben, pH = 8; c: tisztított szennyvízben, pH = 4-re állítás után; d:  $\text{HCO}_3^-$  oldatban; e:  $\text{HCO}_3^-$  oldatban pH 4-re állítás, majd kevertetés után szuszpendálva; a képek fél óra állás után készültek)

Csak a d és a f oldatban szuszpendált BiOI esetében tapasztaltam gyors színváltozást, a többi esetben nem (24. ábra). A kémcsőkísérletek alapján egyértelmű volt, hogy a BiOI színváltozásáért nem a pH, hanem a  $\text{HCO}_3^-$  a felelős. Ennek ellenére a tisztított szennyvíz hasonló  $\text{HCO}_3^-$  koncentráció mellett sem okozott gyors színváltozást, azonban pár nap alatt a többi mintától eltérően ennél is megtörtént a kifehéredés. Valószínűleg a kommunális szennyvízben lévő szervesanyag tartalmat ( $\text{TOC} = 6,9 \text{ mg dm}^{-3}$ , 2. Táblázat) okozó szerves vegyületek a BiOI felületére adszorbeálódva megvédi azt a  $\text{HCO}_3^-$  hatásától. A  $\text{HCO}_3^-$  azonban egyszerű pH állítással és kevertetéssel eltávolítható az oldatból, így a mátrixban végzett méréseinket a tisztított szennyvízzel 4-es pH-ra állításával és kevertetésével készített, " $\text{HCO}_3^-$ " mentes mátrixban is elvégeztük. Az így végzett bontások hatékonysága is kisebb lett, mint a Milli-Q vízben szuszpendált katalizátorral végzettké, de a pH állítás nélküli eredményekhez képest javulást értünk el, és a BiOI színváltozását sem tapasztaltuk. Azonban a pH állítással nem tudtuk kiküszöbölni a mátrix szervesanyag tartalmának a hatását, ami feltehetően a felületre adszorbeálódva, a TMP-hez hasonlóan jelentősen akadályozta a felületen lejátszódó folyamatokat (23. ábra).

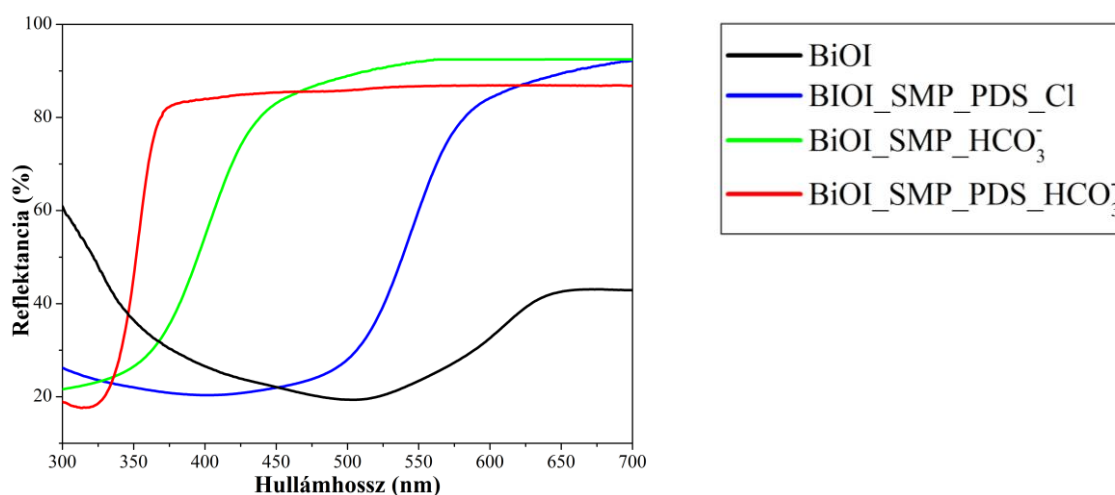
XRD és DRS méréseket végeztünk arra vonatkozóan, hogy mi történhet a BiOI-al a  $\text{HCO}_3^-$  hatására. Amennyiben SMP,  $\text{Cl}^-$  és PDS együttesen jelen van egy új kristályfázis keletkezése vált megfigyelhetővé egy kisebb amorf háttérrel együtt. Az átalakulás teljes



**25. ábra:** Különböző hatásoknak kitett BiOI minták röntgen diffraktogramjai. (Az egyes mintákhoz tartozó értékek az y-tengely mentén el lettek tolva.)

mértékű, amennyiben az SMP mellett  $\text{HCO}_3^-$  vagy PDS és  $\text{HCO}_3^-$  található (25. ábra). Az új kristályos anyag az XRD mérések alapján egyértelműen a bizmut-szubkarbonát ( $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ) volt. A BiOI azonosításánál a JCPDS 73-2062, valamint a bizmut-szubkarbonát esetében a JCPDS 09-0393 diffrakciós kártyákat használtuk. A primer kristallitméret változatlan volt a BiOI esetében mindvégig (31,2 nm), azonban a frissen keletkezett  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  kristallitok 19 nm-esek voltak.

A DRS mérések (26. ábra) eredménye alapján a PDS, UV vagy pedig látható fény jelenlétében, a tiltotsáv-szélesség értéke  $2,10 \pm 0,02$  eV volt. Hasonló eredményt kaptunk, amikor SMP és PDS, valamint SMP és klorid jelenlétében történt a kísérlet ( $E_g = 2,11 \pm 0,02$  eV). Amennyiben SMP, PDS és  $\text{Cl}^-$  is volt a vizsgált rendszerben egy kicsit nagyobb értéket ( $E_g = 2,25$  eV) mértünk. Még drasztikusabb változást értünk el  $\text{HCO}_3^-$ , valamint  $\text{HCO}_3^-$ , PDS és megvilágítás együttes jelenlétében, amikor az anyag kifehéredett és 3,12 eV, valamint 3,52 eV-os tiltotsáv-szélesség értékeket mértünk. Ezek az értékek megerősítették az XRD eredmények alapján levont következtetést, miszerint  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  képződik, melynek tiltotsáv szélessége a szakirodalom alapján 3,14 eV és szintén rendelkezik fotokatalitikus aktivitással [104] a szakirodalomban fellelhető adatok alapján. A  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  képződése nem meglepő a  $\text{HCO}_3^-$  jelenléte miatt, azonban  $\text{Cl}^-$ , PDS és megvilágítás hatására való keletkezése igen. Ez esetben valószínűleg a levegőben lévő  $\text{CO}_2$  beoldódása a kezelt oldatba is szerepet játszhat.



**26. ábra:** Különböző hatásoknak kitett BiOI minták reflektancia spektrumai.

## 6. Összefoglalás

Munkám során három BiOX katalizátor, BiOI, BiOBr és BiOCl aktivitását vizsgáltam UV közeli (398 nm) és látható (Vis) fénnel való megvilágítás mellett különböző szerves vegyületek (benzokinon (BQ), hidrokinon (HQ), két antibiotikum hatóanyag, szulfametoxipiridazin (SMP) és trimetoprim (TMP)) átalakulásában peroxodiszulfát-ion (PDS) jelenlétében. A BiOX katalizátorok szintézisének a szakirodalomban leírt módszert használtam, a szintézis módosítása nem tartozott a céljaim közé. XRD és DRS mérésekkel jellemeztem az előállított anyagokat, azok paraméterei megfeleltek az irodalmi adatoknak, ennek megfelelően a BiOCl gerjesztésére elméletileg a 398 nm-es UV fény sem alkalmas, a BiOBr-ot elsősorban az UV fény gerjeszti, míg a BiOI hatékonyan gerjeszthető látható fénnel is. A PDS hatékony elektron-befogóként, valamint az aktiválása során képződő szulfát-gyökion ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) miatt jelentősen megnövelheti a szerves vegyületek átalakulási sebességét – a céloom elsősorban ennek vizsgálata volt.

Oldott  $\text{O}_2$ -t nem tartalmazó szuszpenziókban megvilágítás hatására a BQ átalakulása elsősorban a fotogenerált elektronnal való redukciónak köszönhető, mely során HQ képződik. A BiOCl és BiOBr katalizátorok megfeketedtek a megvilágítás hatására – feltehetően a felületükön lévő  $\text{Bi}^{3+}$  oxidációs számának a változása, illetve a rácsban kialakuló oxigén hiány (vakancia) a felelős a színváltozásért - és az UV, illetve látható fényben megmutatkozó aktivitásért is. A BiOI sokkal kisebb aktivitást mutatott a BQ átalakításában, mint a BiOBr és BiOCl, azonban kedvezőbb optikai tulajdonságai, valamint a BQ teljes mértékben HQ-ná alakulása alapján feltételeztük, hogy ebben az esetben valóban a töltésátmenet a domináns folyamat, míg a másik két katalizátornál a közvetlen fotolízis is szerepet játszhat.

A HQ levegővel telített BiOX szuszpenziókban sokkal lassabban alakult át, mint a BQ oxigénmentes szuszpenziókban. A HQ átalakulási sebessége jól tükrözte a katalizátorok eltérő gerjeszthetőségét és abszorpciós tulajdonságát. Látható fénnel való megvilágítás mellett a BiOI igen jó aktivitást mutatott, míg a másik két katalizátor nem volt aktív. Az SMP átalakulása során meglepő módon UV megvilágítás mellett nem volt különbség a három BiOX katalizátor hatékonysága közt, azonban most is csak a BiOI volt aktív látható fény esetén. A másik antibiotikum hatóanyagunk, a TMP annak ellenére, hogy jól adszorbeálódott a BiOI felszínén, csak elhanyagolható mértékben alakult át. Méréseink jól tükrözik, hogy ezen katalizátorok aktivitása, különböző tényezőkön keresztül, jelentősen függ az alkalmazott modellvegyülettől is. A BiOCl és BiOBr katalizátoroknál az

UV fény hatására a felületen kialakuló különböző oxidációs állapotú Bi ( $\text{Bi}^0$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{5+}$ ) és az oxigén-vakanciák jelentősen befolyásolják az aktivitást.

Munkám második felében rátértem a PDS hatásának vizsgálatára. A PDS peroxid kötése elektron felvétellel is könnyen felbontható, reaktív  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -t eredményezve. Az elektron felvétel megtörténhet a gerjesztett fotokatalizátor felületén, és várhatóan jelentősen megnöveli a fotokatalitikus bontás hatékonyságát. A PDS hatására a HQ átalakulási sebessége jelentősen megnőtt, UV és látható fénnel való megvilágítás esetén is, különösen BiOI-ot használva. Az SMP bontásánál viszont elsősorban az alapvetően kisebb aktivitást mutató BiOCl és BiOBr hatékonyságát növelte meg a PDS. A BiOI felületén jól adszorbeálódó TMP átalakulási sebességére azonban csak csekély hatása volt. A PDS átalakulását a belőle képződő  $\text{SO}_4^{2-}$  képződésével követtük, ami meglepő módon csak a BiOI esetén volt jelentős, a BiOCl és BiOI megvilágítása mellett 60 perc alatt is a PDS-nek csak néhány százaléka volt kimutatható  $\text{SO}_4^{2-}$ -ként. Felmerült, hogy esetleg a katalizátorokból az oldatba kerülő  $\text{Bi}^{3+}$  a felelős a PDS pozitív hatásáért, azaz nem heterogén, hanem homogén katalízis játszódik le. Az általunk alkalmazott egyszerű módszerrel nem tudtuk teljesen kizárni a  $\text{Bi}^{3+}$  oldatba kerülését, ennek meggyőző bizonyításához kisebb kimutathatási határral rendelkező, megfelelő analitikai módszereket kell alkalmaznunk, azt azonban egyértelműen igazoltuk, hogy nagyobb mennyiségű (a katalizátor Bi-tartalmának 1%-át meghaladó) kimosódás nem történik. A szakirodalom alapján azonban a PDS heterogén fotokatalízissel való kombinációja során nem feltétlenül a  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  képződése a meghatározó. A TOC változás sebességét nem növelte meg jelentősen a PDS jelenléte BiOI esetén sem, ami szintén arra utal, hogy nem feltétlenül a  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  a meghatározó reakció partner a BiOX/PDS kombináció során. Egyes esetekben a megnövekedett aktivitást a  $^1\text{O}_2$  képződéséhez kötik. Ennek viszont ellentmond az, hogy BiOX/PDS módszernél a HQ és SMP átalakulása hasonló sebességgel ment végbe  $\text{O}_2$ -mentes és levegővel átbuborékolgatott szuszpenziókban.

Az általam vizsgált katalizátorok közül a BiOI mutatta a legnagyobb aktivitást, ráadásul látható fénnel való megvilágítás mellett is igen hatékonyan működött, valamint színváltozást nem tapasztaltunk a megvilágítása során, és igazoltuk azt is, hogy PDS hatására nincs jelentős változás a BiOI szerkezetében és gerjeszthetőségében, így ezt a katalizátort választottam a további vizsgálatokhoz. Egy katalizátornál fontos szempont, hogy több cikluson keresztül is megőrizze aktivitását. Három cikluson keresztül,  $1,0 \times 10^{-3}$  M

kiindulási PDS koncentrációt alkalmazva a BiOI aktivitása nem csökkent sem HQ, sem SMP bontása során.

Mivel a nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat elsősorban utókezelésként alkalmazzák, méréseket végeztem biológiailag tisztított kommunális szennyvizet használva mátrixként, melyet kis TOC, de meglehetősen nagy  $\text{Cl}^-$  és  $\text{HCO}_3^-$  koncentráció jellemez. A mátrix jelentős mértékben, a  $\text{Cl}^-$  és  $\text{HCO}_3^-$  azonban csak kismértékben csökkentette a hatékonyságot. A  $\text{HCO}_3^-$  jelenlétében azonban a katalizátorunk kifakult, mivel (fotokatalitikusan szintén aktív) bizmut-szubkarbonáttá alakult át. A pH csökkentésével (és ezzel a  $\text{HCO}_3^-$  bontás előtti eltávolításával a mátrixból) a  $\text{HCO}_3^-$  hatása kivédhető volt, ami megnövelte a hatékonyságot, de az még így is jelentősen elmaradt a Milli-Q vízben készített szuszpenziókban mért értékhez képest. Ennek oka valószínűleg a mátrixban lévő szerves vegyületeknek a BiOI felületén való adszorpciója, és ezáltal a felületen lejátszódó folyamatokra gyakorolt hatása volt. A PDS hozzáadása és a pH csökkentése együtt megnövelte a BiOI hatékonyságát a mátrixban alkalmazva is.

A célkitűzésemnek megfelelően munkám során három BiOX katalizátor aktivitását vizsgáltam több szerves vegyület esetén PDS jelenlétében és anélkül, kitérve a legjobb aktivitást mutató BiOI esetén az újra használhatóság és a tisztított kommunális szennyvíz, valamint annak komponensei hatásának vizsgálatára. A BiOI igen jó aktivitást mutatott látható fénnel való megvilágítás mellett is, melyet a PDS tovább növelt. A mátrix részben szervesanyag tartalmának köszönhetően, jelentősen csökkentette az átalakulási sebességet. A BiOI szerkezete nem szenvedett változást a PDS hatására azonban igen érzékenynek bizonyult a  $\text{HCO}_3^-$  jelenlétére. Úgy gondolom, munkám során sikerült igazolnom, hogy a perszulfátos eljárás heterogén fotokatalízissel történő ötvözése egy ígéretes eljárás, amely akár antibiotikum hatóanyagok szelektív átalakítására és lebontására is eredményesen használható lehet, mivel hatékonysága jelentősen függ az eltávolítandó modellvegyület tulajdonságaitól. Eredményeim rávilágítottak néhány, a hatékonyság és a gyakorlati szempontból igen fontos limitáló tényezőkre (szerves anyagok abszorpciója a katalizátor felszínén és átkristályosodás  $\text{HCO}_3^-$  hatására), amelyek problémát jelenthetnek a felhasználás során. A kapott válaszok mellett pedig számos kérdés merült fel, nem csak a BiOI, hanem a BiOCl és BiOBr működésével, és a PDS-nek a katalizátorok működésére és hatékonyságára gyakorolt hatásával kapcsolatban, melyekre nem tudtam választ találni, így további motivációt jelentenek ezen munka folytatására nézve.

## Irodalomjegyzék

- [1] <https://www.un.org/en/dayof8billion> (utolsó mt: 2022. 11. 08)
- [2] [https://hvg.hu/tudomany/20200625\\_gyogyszermaradvany\\_duna\\_ivoviz](https://hvg.hu/tudomany/20200625_gyogyszermaradvany_duna_ivoviz) (utolsó mt: 2022. 11. 08)
- [3] [https://joint-research-centre.ec.europa.eu/jrc-news/antibiotics-water-and-risk-drug-resistant-bacteria-2019-03-26\\_en](https://joint-research-centre.ec.europa.eu/jrc-news/antibiotics-water-and-risk-drug-resistant-bacteria-2019-03-26_en) (utolsó mt: 2022. 11. 08)
- [4] <https://www.consilium.europa.eu/hu/press/press-releases/2019/03/05/safe-and-clean-drinking-water-eu-updates-quality-standards/> (utolsó mt: 2022. 11. 08)
- [5] Y. Wada, I. E. M. de Graaf, and L. P. H. van Beek, *Adv Model Earth Syst*, vol. 8, no. 2, 735–763 (2016)
- [6] R. Clayton – *Review of Current Knowledge: Desalination for Water Supply*, Thames Water Utilities Ltd. (2015)
- [7] A. Boretti, L. Rosa, *NPJ Clean Water*, 2(1), 15 (2019)
- [8] Publication Office of the European Union – „*Antimicrobial consumption and resistance in bacteria from humans and animals*” (2021)
- [9] S. Manzetti, R. Ghisi, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 79(1-2), 7–15 (2014)
- [10] <https://www.biokontroll.hu/europa-legszennyezettebb-folyoja-a-duna> (utolsó mt: 2022. 11. 08)
- [11] Halász J., Hannus I., Kiricsi I. – Környezetvédelmi technológia (2012)
- [12] Dombi-Ilisz-Keszei-Csákvári – A kémia újabb eredményei (1999)
- [13] Illés E., Dombi A. – Vizek Szerves Szennyezőinek Eltávolítása Nagyhatékonyságú Oxidációs Módszerekkel, InnoGeo Kft. (2010)
- [14] N. Rioja, S. Zorita, F. J. Peñas, *Appl Catal B*, vol. 180, 330–335 (2016)
- [15] Horváth Ottó – Szervetlen Fotolízis könyv
- [16] Z. Z. Pan, Y. Li, Y. Zhao, C. Zhang, and H. Chen, *Catal Today*, vol. 364, pp. 2–6, (2021)
- [17] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibañez, and I. di Somma, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 170–171. Elsevier, pp. 90–123, (2015)
- [18] L. Zhang, H. H. Mohamed, R. Dillert, and D. Bahnemann, *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, vol. 13, no. 4. pp. 263–276, (2012)
- [19] Y. Yang, C. Zhang, C. Lai, G. Zeng, *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 254, 76–93 (2018)
- [20] P. Chen, H. Liu, W. Cui, S. C. Lee, L. Wang, and F. Dong, *EcoMat*, vol. 2, no. 3 (2020)
- [21] S. Garg, M. Yadav, A. Chandra, K. Hernadi, *J Nanosci Nanotechnol*, 19(1), 280–294 (2019)
- [22] X. Sun, M. Wang, N.X. Qian, X.Y. Sun, *Appl Surf Sci*, vol. 489, pp. 1030–1041 (2019)
- [23] S. Singh, R. Sharma, and M. Khanuja, *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, no. 10, 1955–1968 (2018)
- [24] H. Li, J. Li, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, *Angewandte Chemie International*, vol 57(1), 122–138 (2017)
- [25] D.S. Bhachu, S.J.A. Moniz, S. Sathasivam, ***Chem. Sci.***, 2016,7, 4832–4841 (2016)
- [26] J. Jiang, K. Zhao, X. Xiao, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 10, 4473–4476 (2012)
- [27] X. Meng and Z. Zhang, *Mater Lett*, vol. 225, 152–156 (2018)
- [28] Bárdos E. *Bizmut-oxohalogenidek előállítása, vizsgálata és alkalmazhatóságuk látható fényben aktív fotokatalizátorként* (Doktori disszertáció, SZTE, 2020)
- [29] E. Bárdos, A. K. Király, Z. Pap, L. Baia, S. Garg, and K. Hernádi, *Appl Surf Sci*, vol. 479, 745–756, (2019)
- [30] Y. Li, H. Yao, J. Wang, N. Wang, U. Li, *Materials Research*, vol 46, issue 2, 292–296 (2011)
- [31] Mera, A. C., Moreno, Y., Contreras, D., Escalona, N., Meléndrez, M. F., Mangalaraja, R. V., & Mansilla, H. D. *Solid State Sciences*, 63, 84–92 (2017)
- [32] Intaphong, P., Phuruangrat, A., Thongtem, S., & Thongtem, T. *Materials Letters*, 213, 88–91 (2018)
- [33] Sun, J., Xu, H., Li, D., Zou, Z., Wu, Q., Liu, G., *New Journal of Chemistry*, 42(24), 19571–19577 (2018)
- [34] C. Yang, F. Li, T. Li, W. Cao, *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 418–419, 132–137 (2016)

- [35] W. Liu, Y. Shang, A. Zhu, P. Tan, Y. Liu, *J. Mater. Chem. A*, 2017,5, 12542-12549 (2018)
- [36] Yu, C., Cao, F., Li, G., Wei, R., Jimmy, C. Y., Jin, R., *Separation and Purification Technology*, vol. 120, 110-122 (2013)
- [37] M. Náfrádi, K. Hernádi, Z. Kónya, T. Alapi, *Chemosphere*, vol. 280, 130636 (2021)
- [38] Du, M., Du, Y., Feng, Y., Li, Z., Wang, J., Jiang, N., Liu, Y., *Cellulose*, 26(9), 5543-5557 (2019)
- [39] Zhang, J., Lv, J., Dai, K., Liang, C., Liu, Q., *Applied Surface Science*, 430, 639-646 (2018)
- [40] L. Yang, R. Wang, N. Zhou, L. Jiang, *Applied Surface Science*, vol. 601, 154277 (2022)
- [41] S. Waclawek, H. v. Lutze, K. Grübel, V. V. T. Padil, M. Černík, and D. D. Dionysiou, *Chemical Engineering Journal*, vol. 330, 44–62 (2017)
- [42] Y. Yang, J. J. Pignatello, J. Ma, and W. A. Mitch, *Water Research*, vol. 89, 192–200, (2016)
- [43] W.V. Steele, E.H. Appelman, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 14(4), 337-344 (1982)
- [44] Benson, *Chemical Reviews*, 78, 23-25 (1978)
- [45] S. He, Y. Chen, X. Li, L. Zeng, M. Zhu, *ACS EST Engg.* (2022), 2, 4, 527–546
- [46] Mihaela I. Stefan – *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, IWA Publishing (2017)
- [47] J. Lee, U. von Gunten, J. Kim, *Environ. Sci. Technol.* (2020), 54, 6, 3064–3081
- [48] Y. Li, W. Xie, Y. Fan, Y. Shi, D. Kong, J. Lu, *Chemical Engineering Journal*, vol. 286, 16-24 (2016)
- [49] W. Oh, Z. Dong, T. Lim, *Applied Catalysis B*, vol. 194, 169-201 (2016)
- [50] Heidt L. J. *Journal of Chemical Physics*, 10(5), 297–302. (1942)
- [51] Guan Y.-H., Ma J., Li X.-C., Fang J.-Y. and Chen L.-W. *Environmental Science & Technology*, 45, 9308–9314. (2011).
- [52] Chu L. and Anastasio C., *Journal of Physical Chemistry A*, 109(28), 6264–6271. (2005)
- [53] C.J. Hochanadel, J.A. Ghormley, *Radiat Res* (1962) 16, 653-60
- [54] S. Waclawek, H.V. Lutze, K. Grübel, *Chemical Engineering Journal*, vol. 330, 44-62 (2017)
- [55] M. Ge, Z. Hu, J. Wei, Q. He, Z. He, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 888, 161625 (2021)
- [56] M. Xie, J. Tang, L. Kong, W. Lu, V. Natarajan, *Chemical Engineering Journal*, vol. 360, 1213-1222 (2019)
- [57] J. Lu, Y. Zhou, Y. Zhou, *Chemical Engineering Journal*, vol. 422, 130126 (2021)
- [58] W. Tang, Y. Zhang, H. Guo, Y. Liu, *RSC Adv.*, 2019, 9, 14060-14071 (2019)
- [59] C. Ma, N. He, Y. Zhao, D. Xia, J. Wei, W. Kang, *Appl. Biochem Biotechnol.*, 189(4):1291-1303 (2019)
- [60] V. Jeyanthi, P. Velusamy, G.V. Kumar, K. Kiruba, *Heliyon*, 7(5), e07021 (2021)
- [61] O. Fónagy, E. Szabó-Bárdos, O. Horváth, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, vol. 407, 113057 (2021)
- [62] Zhu, M., Lu, J., Hu, Y. et al. *Environ Sci Pollut Res* 27, 31289–31299 (2020)
- [63] S. Rahimi, B. Ayati, A. Rezaee, *Environ Sci Pollut Res* (2016) 23:12185–12198
- [64] G. Fang, J. Gao, D.D. Dionysiou, *Environ Sci Technol.* (2013) 47(9), 4605-11
- [65] H. Zhang, L. Qiao, J. He, et. al, *RSC Adv.* (2019) 9(47), 27224-27230
- [66] Wróbel, A., Arciszewska, K., Maliszewski, D., & Drozdowska, D.: *The Journal of Antibiotics*, 73 (1), 5–27 (2020)
- [67] V. Burke, D. Richter, J. Greskowiak, et. al. *Water Environment Research*, 88(7), 652-659 (2016)
- [68] K.G. Karthikeyan, M.T. Meyer, *Sci Total Environ.* (2006) 361(1-3), 196-207
- [69] Y. Luo, L. Xu, et al., *Environmental Science and Technology*, 45(5) 1827-1833 (2011)
- [70] J. Kuang, J. Huang, B. Wang, et al. *Water Research*, 47(8) 2863-2872 (2013)
- [71] S. Adi, B. Maryam, E. Kim, N. Dulova, *Environmental Research*, vol. 189, 109889 (2020)
- [72] M. Sgroi, T. Anumol, et al., *Science of The Total Environment*, vol. 765, 142720 (2021)
- [73] A. Covic, L. Farkas, T. Alapi, „*Nagyhatékonyságú Oxidációs Eljárások Vizsgálata Trimetoprim és 5-Fluorouracil Eltávolítására*”, XLIV. Kémiai Előadó Napok (2021)
- [74] H.Y. Kim, T. Kim, S. Yu, *Journal of Environmental Science and Health A*, 50(3) 292-300 (2015)

- [75] Y. Ji, W. Xie, Y. Fan, et al., *Chemical Engineering Journal*, vol. 286, 16-24 (2016)
- [76] Luo, X., Zheng, Z., Greaves, J., Cooper, W.J., Song, W., *Water Research*, 46(4), 1327-1336. (2012)
- [77] Wu, Z., Fang, J., Xiang, Y., Shang, C., Li, X., Meng, F., *Water Research*, 104, 272-282. (2016)
- [78] F. Biancullo, N.F.F. Moreira, et al. *Chemical Engineering Journal*, vol. 367, 304-313 (2019)
- [79] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, B. Prado, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 263/1, 28-35 (2013)
- [80] R.S. Vardanyan, V.J. Hruby - *Synthesis of Essential Drugs*, 499-523 (2006)
- [81] D. Sapinka, E. Adamek, et al., *Toxics* (2022), 10(11), 655
- [82] H. Wang, Y. Chu, C. Fang, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* vol. 98, 472–477 (2017)
- [83] E. Adamek, W. Baran, A. Sobczak, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 313, 147-158 (2016)
- [84] D.G. Hillis, P. Antures et al. *Chemosphere*, 73(3), 344-352 (2008)
- [85] Y. Gao, N. Gao, et al., *Chemical Engineering Journal*, vol. 370, 706-715 (2019)
- [86] I.C. Iakovitch, I. Michael-Kordatou, et al., *Water Research*, vol. 159, 333-347 (2019)
- [87] A. Lopez, A. Bozzi, G. Mascolo, J. Kiwi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 156(1-3), 121-126 (2003)
- [88] S.P. Mezyk, T.J. Neubauer, W.J. Cooper, J.R. Peller, *J. Phys. Chem. A* (2007), 111, 37, 9019–9024
- [89] Gy. Sági, T. Csay, L. Szabó, et al. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 106, 52-60 (2015)
- [90] L. Chuang, C. Luo, C. Lin, *Procedia Engineering*, vol. 15, 5133-5137 (2011)
- [91] M. Náfrádi, T. Alapi, L. Farkas, G. Bencsik, G. Kozma, K. Hernádi, *Materials*, 15(1), 49 (2022)
- [92] J. Lv, Q. Hu, C. Cao, Y. Zhao, *Chemosphere*, vol. 191, 427-437 (2018)
- [93] Z. Fang, J. Qi, Y. Xu, Y. Liu, et al, *Chemical Engineering Journal*, vol. 441, 136051 (2022)
- [94] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Trimethoprim>
- [95] A.C. Mera, H. Váldez, F.J. James, M.F. Meléndrez, *Solid State Sciences* 65 (2017) 15-21
- [96] M.A.M. Yusoff et al, (2019) *Mater. Res. Express* 6 0850g5
- [97] F. Al Marzouqi et al, *ACS Omega* (2019), 4, 4671–4678
- [98] Y. Bu, H. Li, W. Yu, et al., *Environ. Sci. Technol.* (2021) 55, 3, 2110–2120
- [99] J. He, T. Xie, T. Luo, et al. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 216, 112189 (2021)
- [100] Zuo, Z., Katsumura, Y., Ueda, K., Ishigure, K.: *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1885-1891 (1997)
- [101] Jayson, G.G., Parsons, B.J., Swallow, A.J.: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1597-1607. (1973)
- [102] Duca, C., Imoberdorf, G., Mohseni, M., *Journal of Environmental Science and Health*, 52(6) 1–9. (2017)
- [103] Buxton, G. V., Salmon, G. A., and Wood, N. D.: A pulse radiolysis study of the chemistry of oxysulfur radicals in aqueous solution; *Proceedings of the Fifth European Symposium: Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Dordrecht, (1990).
- [104] Z. Ni, Y. Sun, Y. Zhang, F. Dong, *Applied Surface Science*, vol. 365, 314-335 (2016)