

## EFFECT OF VARIOUS RADICAL TRANSFERS AND SCAVENGERS ON THE TRANSFORMATION OF PHENOL OVER UV IRRADIATED TiO<sub>2</sub>

Milán Molnár<sup>a</sup>, Krisztina Schrantz<sup>a</sup>, Zsuzsanna Kozmér<sup>a</sup>, Klára Hernádi<sup>b</sup>, Tünde Alapi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, University of Szeged, Dóm tér 7, H-6720 Szeged, Hungary

<sup>b</sup>Department of Applied and Environmental Chemistry, Institute of Chemistry, University of Szeged, Rerrich Béla tér 1, H-6720 Szeged, Hungary

### Abstract

The influence of a radical scavenger methanol (MeOH) and tert-butanol (t-BuOH) on the transformation rate and radical set during heterogeneous photocatalytic transformation of a simple model compound, phenol (PhOH,  $1.0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) is discussed in this study. PhOH solutions were treated in the presence of  $5.0 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> MeOH and t-BuOH under deoxygenated and O<sub>2</sub>-saturated reaction conditions. The rate of transformation of PhOH increased significantly in the presence of dissolved O<sub>2</sub>. The radical scavenger materials used strongly reduced the rates of transformation of PhOH both in O<sub>2</sub> saturated and O<sub>2</sub>-free solutions.

### Bevezetés és célkitűzés

A nehezen átalakítható szerves szennyezőkkel szemben egy lehetséges megoldást kínálnak az olyan oxidációs reakciókon alapuló módszerek, melyek során a szerves szennyezők lebontására alkalmas reaktív részecskéket generálunk vizes oldatokban. Ezeket nevezzük *nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak*. A reaktív részecskék generálására többféle módszer létezik, ilyen például a heterogén fotokatalízis. A heterogén fotokatalízis tervezésének fontos feltétele, hogy megismerjük a rendszerben lejátszódó folyamatokat, a képződő reaktív részecskék, illetve gyökök hozzájárulását a folyamatokhoz. Munkánk során a fenol, mint egyszerű szerkezetű aromás modellmolekula heterogén fotokatalitikus átalakulását vizsgáltuk titán-dioxid (TiO<sub>2</sub>) fotokatalizátort alkalmazva, miközben a gyökkészletet gyökfogyó anyagok hozzáadásával változtattuk.

### Felhasznált anyagok és módszerek

Munkám során  $1,0 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> koncentrációjú fenol ((VWR, 99,0%)) oldatot (MILLIPORE Milli-Q Direct 8/16) használtam, melyhez terc-butanolt (VWR, 99,0%) vagy metanolt (VWR, 100,0%) adtam  $5,0 \times 10^{-1}$  mol dm<sup>-3</sup> koncentrációban. Minden esetben 250 cm<sup>3</sup> térfogatú TiO<sub>2</sub> szuszpenziót vizsgáltam, melynek áramoltatását egy PD5001-es típusú Heidolph perisztaltikus pumpa biztosította,  $375 \text{ cm}^3 \times \text{perc}^{-1}$  sebességgel a  $25 \pm 0,5$  °C-ra termosztált (360 mm hosszú, 40 mm külső és 30 mm belső átmérőjű). A mérés során egy GLC303T5/UVA (Ligtech) típusú, speciális fluoreszcens réteggel bevont higanygőzlámpát használtam fényforrásként, ezzel sugároztam be a TiO<sub>2</sub> szuszpenziót. A lámpa által kibocsátott fény elsősorban a 300-400 nm hullámhosszúságú tartományba esik, intenzitásának maximuma 365 nm-nél van.

A kísérlet során a 250 cm<sup>3</sup> oldathoz 0,25 g titán-dioxidot (TiO<sub>2</sub>, Evonik Aeroxide P25) adtam (1,0 g dm<sup>-3</sup> volt a szuszpenzió töménysége). Ezután a szuszpenziót minimum 15 percig homogenizáltam ultrahangos szonikálással. Az szuszpenziókon minden esetben 4.5 tisztaságú (99,995%) N<sub>2</sub> gázt vagy 2.5 tisztaságú (99,5%) O<sub>2</sub> gázt buborékolttam át. A reakciót a lámpa bekapcsolásával indítottam. A mérés során meghatározott időközönként a kezelt szuszpenzióból Eppendorf csövekbe vettem mintát, majd ezeket Dragonlab D2012 típusú centrifugával 2 percig,

15000 rpm fordulatszámon centrifugáltam. Ezután fecskendővel felszívtam a szuszpenziók felülészóját és 0,20 µm átmérőjű, Sartorius Stedim, Ministart®-plus márkájú fecskendőszűrőn átszűrtem.

A fenol átalakulását egy diódasoros UV-detektorral rendelkező Agilent 1100-as típusú HPLC-berendezés segítségével mértem. Az elválasztáshoz fordított fázisú RP-18 kolonnát alkalmaztam, eluensként 50% MeOH (VWR, 100,0%) és 50% MQ víz elegyét használtam. Az elúció 25 °C-on, 0,900 ml perc<sup>-1</sup> áramlási sebesség mellett (180 bar), a detektálás pedig 210 nm-es hullámhosszon történt.

## Eredmények és értékelésük

### Metanol és terc-butanol hatása a fenol átalakulási sebességére

T-BuOH-t és MeOH-t nem tartalmazó oldatokban az oxigén jelenléte számottevően megnövelte a fenol átalakulásának sebességét. Ebben az esetben az O<sub>2</sub> hatékony elektronbefogóként és <sup>•</sup>OH forrásként egyaránt pozitív hatással van a fenol heterogén fotokatalitikus átalakulására. Ugyanakkor a fenol és lyuk közti közvetlen töltésátmenetet sem akadályozza közvetlenül, csupán a képződött H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> következtében, ami ugyanakkor szintén hatékony elektronbefogó és <sup>•</sup>OH forrás egyaránt. Mindemellett az oldott oxigén szerves peroxilgyökök képződésén keresztül az oldat fázisban is megnövelheti a HO<sub>2</sub><sup>•</sup> és O<sub>2</sub><sup>•-</sup> koncentrációját.

1. táblázat Fenol különböző szakaszokra számolt átalakulási sebességei

	fenol átalakulási sebessége (×10 <sup>-4</sup> mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )					
	kezdeti szakasz		töréspont után		teljes szakasz	
	nitrogén	oxigén	nitrogén	oxigén	nitrogén	oxigén
-	3,70	24,2	3,70	24,2	3,70	24,2
t-BuOH	5,93	6,04	0,18	1,15	0,68	1,55
MeOH	2,97	4,00	0,03	0,07	0,37	0,35

A fenol oxigénmentes közegben mért átalakulásának sebessége arra utal, hogy a fenol átalakulása nem csupán a <sup>•</sup>OH-vel, hanem a fotogenerált töltéshordozókkal való közvetlen reakcióval is indulhat. A pozitív töltésű lyukkal a vízmolekula, a hidroxid-ion, maga a fenol és a képződő H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> egyaránt elreagálhat. Ebben az esetben, oxigén hiányában a fenolnak, vagy a lyukkal való reakció következtében képződött H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nak kell betöltenie az elektronbefogó szerepét. Oldatunk pH-ja a mérés során végig 6 körül volt, azaz a H<sup>+</sup> koncentráció értéke 10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup> volt megközelítőleg. Figyelembe véve, hogy a H<sup>+</sup> elektronnal való reakciójának sebességi állandója meglehetősen nagy



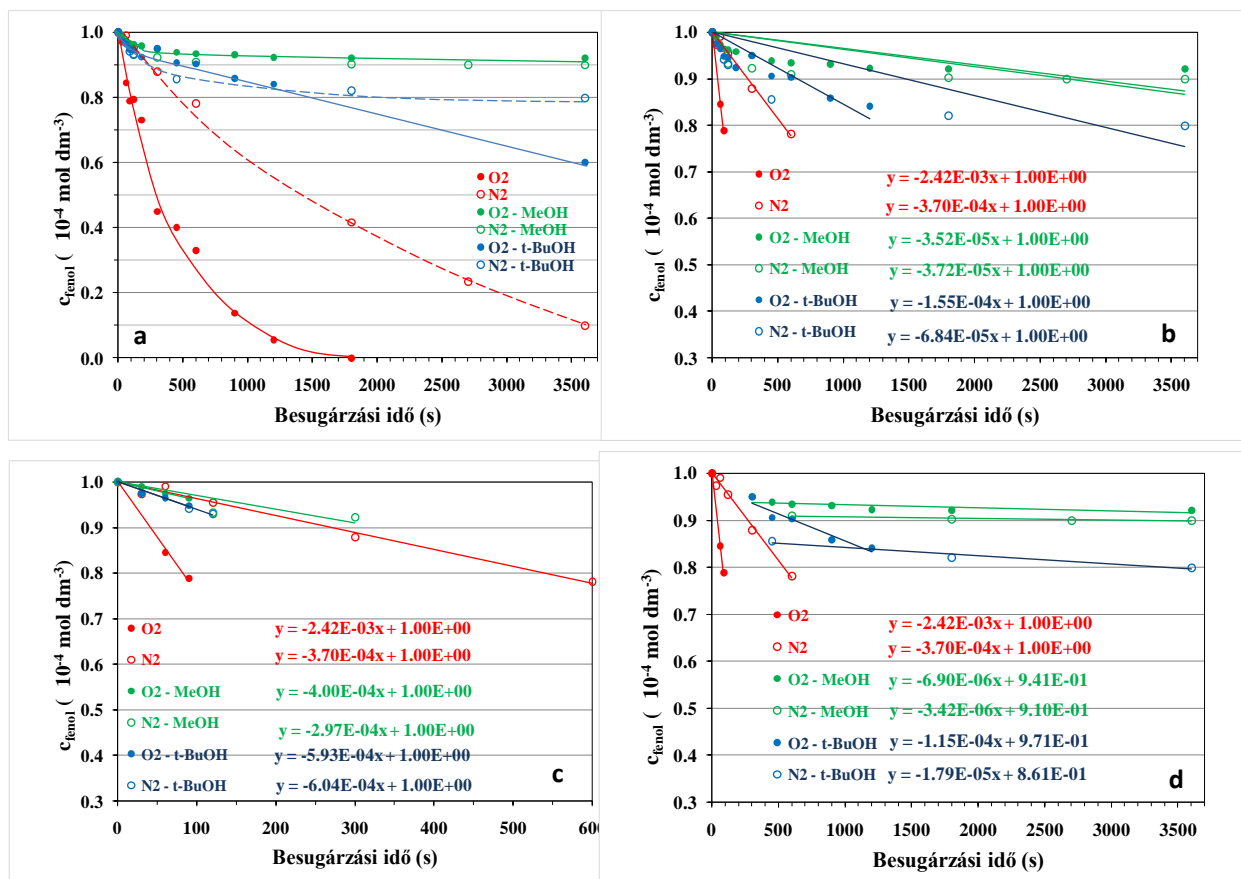
és a képződő <sup>•</sup>H szintén nagy sebességi állandóval reagál el a fenollal, a H<sup>+</sup>-ból képződő <sup>•</sup>H is szerepet játszhat a fenol átalakulásában



oxigénmentes körülmények között. Oxigén jelenlétében a <sup>•</sup>H a molekuláris oxigénnel reagál.



A t-BuOH-t és MeOH-t  $\cdot\text{OH}$  gyökfogóként alkalmaztam, 5000-szeres koncentráció feleslegben. Mivel a MeOH és a t-BuOH azonos nagyságrendű és relatíve nagy ( $10^8$  nagyságrendű) sebességi együtthatókkal reagálnak a  $\cdot\text{OH}$ -kel, feltehetően hasonló mértékben csökkentik annak oldatbeli koncentrációját. Feltehetően a t-BuOH és MeOH nem csupán gyökfogóként hat, hanem - három nagyságrenddel nagyobb koncentrációjuknak köszönhetően - a fotokatalizátor felületén is nagyobb valószínűséggel adszorbeálódnak, mint a fenol. (A fenol, a MeOH és a t-BuOH adszorpciója egyaránt igen csekély.)



1. ábra A fenol koncentrációja ( $c_{\text{fenol}} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) a besugárzási idő függvényében  $\text{O}_2$  mentes és  $\text{O}_2$ -vel telített ( $c_{\text{O}_2} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) szuszpenziókban ( $c_{\text{t-BuOH}} = c_{\text{MeOH}} = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ) (a), valamint a 20%-os konverzióig (b), a kezdeti szakaszra (c), és a kezdeti pontok kihagyásával a töréspont utáni szakaszra (d) illesztett egyenesek azok adatai

2. táblázat Fenol, MeOH, t-BuOH és oldott oxigén koncentrációja, valamint azok  $\cdot\text{OH}$ -kel és  $e_{\text{aq}}^-$ -nal való reakcióinak sebességi állandói és azok szorzatai

	c (mol dm <sup>-3</sup> )	k (×mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )		k <sub>·OH</sub> ×c	k <sub>e</sub> ×c
		$\cdot\text{OH}$	$e_{\text{aq}}^-$		
fenol	$1,0 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^9$	$3,0 \times 10^7$	$8,4 \times 10^5$	$3,0 \times 10^3$
t-BuOH	$5,0 \times 10^{-1}$	$6,0 \times 10^8$	$< 4,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^8$	$2,0 \times 10^5$
MeOH	$5,0 \times 10^{-1}$	$9,7 \times 10^8$	$< 1 \times 10^4$	$4,9 \times 10^8$	$5,0 \times 10^3$
O <sub>2</sub>	$2,5 \times 10^{-4}$	-	$1,9 \times 10^{10}$	-	$4,8 \times 10^6$

Az egyes vegyületek  $\cdot\text{OH}$ -kel és elektronnal való reakcióinak és kiindulási koncentrációinak szorzata, azaz az egyes vegyületeknek a két reaktív részecskével való reakciójának sebessége alapján feltételezhetjük, hogy a beállított reakció körülmények között a  $\cdot\text{OH}$  oxigén jelenlététől függetlenül elsősorban az alkoholokkal reagál el. Mérési eredményeink ezt igazolták, a t-BuOH és MeOH egyaránt szignifikánsan csökkentette a fenol átalakulási sebességét. Ugyanakkor a MeOH valamivel nagyobb mértékben fejtette ki hatását a fenol átalakulási sebességére, mint a t-BuOH. MeOH és t-BuOH hozzáadása során a kinetikai görbe kezdeti szakaszán az átalakulás sebessége szignifikánsan nagyobb, mint a kezdeti szakaszt követő töréspont után. Ennek egyik lehetséges magyarázata, hogy a MeOH és t-BuOH átalakulása jól adszorbeálódó kis szénatomszámú savakat, hangyasavat (MeOH) és oxálsavat eredményez, oxigénmentes körülmények között pedig aldehidek képződhetnek. Ezek jelentősen adszorbeálódva a felületen akadályozzák a közvetlen töltés átmenettel és  $\cdot\text{OH}$ -kel való reakciókkal történő átalakulását a rosszul adszorbeálódó fenolnak. Emellett a MeOH-ból képződő hangyasav és annak deprotonált formája egyaránt igen nagy sebességgel reagál el  $\cdot\text{OH}$ -kel ( $1.3 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [1];  $3.2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [1]) és elektronnal ( $1.4 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [2];  $8 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [3]). Azaz nem csak a MeOH hanem a belőle képződő jól adszorbeálódó hangyasav is  $\cdot\text{OH}$  gyökfogóként szerepel. Oxigénnel telített szuszpenziók esetét vizsgálva t-BuOH jelenlétében a bomlási sebesség oxigén jelenlétében kismértékben nagyobb volt, mint oxigénmentes esetben, míg a MeOH hatása ugyanolyan volt oxigén jelenlététől függetlenül. Ezt azzal értelmezhetjük, hogy oxigén jelenlétében mindkét alkohol elsősorban a  $\cdot\text{OH}$ -kért való versengésen keresztül fejt ki hatását a fenol átalakulási sebességére, mivel ebben az esetben az  $\text{O}_2$  az elektronbefogó, ami jelentősen megnövelheti a  $\cdot\text{OH}$ -koncentrációt az oxigénmentes oldathoz képest. Így a fenol és az alkoholok átalakulása is elsősorban a  $\cdot\text{OH}$ -kel való reakciókhoz rendelhető. A t-BuOH-t tartalmazó oldatokban a kinetikai görbe kezdeti szakaszán mért átalakulási sebességek közt szignifikáns különbség nem tapasztalható. Azonban a kinetikai görbe második szakaszán, a töréspont utáni átalakulási sebességeket összehasonlítva, azt látjuk, hogy oxigén jelenlétében a t-BuOH a MeOH-hoz képest kisebb mértékben befolyásolja a fenol átalakulásának sebességét. Ez feltehetően a MeOH-ból és t-BuOH-ból képződő köztitermékek eltérő gyökfogó, elektronbefogó és adszorpciós tulajdonságaival értelmezhető. A két használt alkohol közötti másik fontos különbség azok elektronbefogó tulajdonságával értelmezhető. A t-BuOH alkalmazása során nagyobb a valószínűsége, hogy az elektronbefogóként viselkedve megnöveli a szerves vegyületeknek a fotogenerált lyukkal, vagy az azon képződő  $\cdot\text{OH}$  gyökkel való reakciójának sebességét. Bár a MeOH-ból képződő széncentrumú gyök reaktivitása meghaladja a t-BuOH-ból képződő gyök reaktivitását, feltehetően ezen gyökök szerepe a fenol átalakulásában elhanyagolható az adott körülmények között.

### Összefoglalás

Munkánkban a fenol vizes oldatának heterogén fotokatalízisét vizsgáltuk. Az oldott oxigén jelenléte jelentősen megnövelte a fenol átalakulási sebességét az oxigénmentes esetben mérthez képest. Ezt a fotogenerált lyuk-eletronpár rekombinációjának gátlásával, és ennek következtében a rendszerben lévő reaktív részecskék, elsősorban a  $\cdot\text{OH}$  koncentrációjának megnövekedésével értelmezhető. Az alkoholok hozzáadásával a fenol átalakulásának sebessége nagymértékben lecsökkent oxigén jelenlétében és annak távollétében is. Ez egyértelműen azzal magyarázható, hogy a terc-butanol és a metanol is nagymértékben csökkenti a  $\cdot\text{OH}$ -ök koncentrációját.

**Irodalomjegyzék**

- [1] Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B., J. Phys. Chem. Ref. Data 17 513 – 886, 1988
- [2] S. Gordon, E.J. Hart, M.S. Matheson, J. Rabani, J.K. Thomas, Faraday Soc., 36 (1963) 193-205
- [3] H. A. Schwarz, J. Phys. Chem. 96 (1992) 8937-8941