

HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS OF OXALIC ACID, PHENOL AND COUMARIN -DETAILED INVESTIGATION OF THE EFFECT OF REACTION PARAMETERS

KUMARIN, MINT POTENCIÁLIS AKTINOMÉTER 185 NM HULLÁMHOSSZÚSÁGÚ VUV FOTOLÍZISÉNEK VIZSGÁLATA

Milán Molnár¹, Máté Náfrádi¹, Krisztina Schrantz¹, Klára Hernádi², Tünde Alapi¹

¹*Department of Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged, H-6720 Szeged, Dóm tér 7, Hungary*

¹*Department of Applied and Environmental Chemistry, University of Szeged, H-6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.
e-mail: alapi@chem.u-szeged.hu*

Abstract

In the case of heterogeneous photocatalysis the transformation of organic compounds can take place due to the hydroxyl radical (HO•) based reactions or direct charge transfer on the surface of the photocatalyst. The relative contribution of these ways to the transformation depends strongly on the chemical properties of the pollutant, and the surface properties of the photocatalyst, which can be strongly influenced by the properties of the solution, such as pH, ionic strength, etc.

In the present work the effect of various reaction parameters (methanol as non-adsorbed HO• scavenger, formic acid and Na-formate as well adsorbed HO• scavengers, NaF as surface modifier, EDTA and pH) were studied on the transformation of the phenol, oxalic acid and coumarin. The transformation of the phenol, which does not adsorb well on the TiO₂ surface is mainly taken place by HO• based reaction, which was confirmed by the effect of HO• scavengers. Oxalic acid adsorbs well and mainly the direct charge transfer is responsible for its transformation. The negligible effect of methanol and significant negative effect of NaF on the rate of transformation confirmed this. The relative contribution of the HO• based reaction and direct charge transfer to the transformation of coumarin depended strongly on the reaction parameters, such as pH and the presence of additives.

Bevezetés és célkitűzés

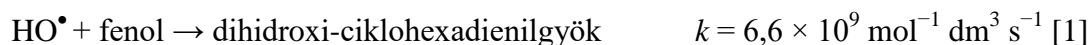
A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyike a napjainkban is dinamikusan fejlődő heterogén fotokatalízis. Ennek alkalmazás során a fotokatalizátor megfelelő energiájú fotonokkal történő gerjesztése következtében töltés szeparáció (pozitív lyuk, $h\nu_{VB}^+$ és elektron, e_{VB}^-) jön létre. A fotogenerált töltések a felületre kijutva számos oxidatív és redukzív folyamatot indíthatnak el.

A heterogén fotokatalízis során lejátszódó folyamatok még ma is vitatottak, feltehetően az alkalmazott fotokatalizátortól és az eltávolítandó szerves vegyület tulajdonságaitól egyaránt nagymértékben függ, hogy a közvetlen töltésátmenet, vagy a fotokatalizátor felületén képződő HO•-kel való reakciók a dominánsak a szubsztrátum átalakulásában. A lejátszódó folyamatokat természetesen a reakciókörülmények is jelentősen befolyásolják.

Méréseim során a TiO₂ (Aeroxide P25), mint fotokatalizátor alkalmazása mellett három, megfelelően megválasztott szubsztrátum, a kumarin, a fenol és az oxálsav átalakulását vizsgáltam különböző reakciókörülmények között. Vizsgáltam egyrészt a pH mint domináns

reakció paraméter hatását, valamint a NaF mint a TiO₂ hidropilitását és ezen keresztül az adszorpciót befolyásoló anyag, az EDTA mint a közvetlen töltésátmenettel való átalakulást gátló anyag, illetve néhány gyökfogó (metanol, terc-butanol, hangyasav és nátrium-formiát) hatását a fent említett három vegyület átalakulási sebességére, hogy a heterogén fotokatalízis során lejátszódó folyamatokról részletesebb képet kapjak.

A fenol csak kismértékben adszorbeálódik a TiO₂ felszínén, HO[•]-kel azonban az aromás vegyületekre jellemző addícióval, nagy sebességgel reagál



Az e_{aq}⁻-kal történő reakciója az előző folyamathoz képest két nagyságrenddel kisebb sebességi együtthatóval megy végbe:



Az adszorpció kiemelkedő jelentőségű és meghatározó a szubsztrátumok heterogén fotokatalitikus átalakulása szempontjából. Az oxálsav jól adszorbeálódik a TiO₂ felületén, ugyanakkor igen jó elektron donor is. Átalakulása során a h_{νB}⁺-kal való reakciója következtében COOH[•] képződik. Természetesen az oxálsav átalakulását ebben az esetben is iniciálhatja a HO[•]:



azonban ezen reakció sebességi állandójának értéke 2-3 nagyságrenddel kisebb a fenol és HO[•] közti reakcióra vonatkozó értéknél.

A kumarin HO[•]-kel való reakciója (k = 2×10⁹ mol dm⁻³ s⁻¹ [3]) umbelliferon (7-hidroxi-kumarin) képződését eredményezi. Heterogén fotokatalitikus vizsgálatok során a képződő umbelliferon által kibocsátott fluoreszcens fény intenzitásának időbeni változását tekintik a HO[•] képződési sebességével arányosnak [4]. Az e_{aq}⁻ és a kumarin reakciójára (k = 1,6×10¹⁰ dm⁻³ mol⁻¹ s⁻¹ [5]) vonatkozó érték azonban azonos az O₂ és e_{aq}⁻ közti reakcióra (k = 2×10¹⁰ dm⁻³ mol⁻¹ s⁻¹ [6]) vonatkozó értékkel, és egy nagyságrenddel nagyobb, mint a kumarin HO[•]-kel való reakciójára vonatkozó érték így átalakulása feltehetően közvetlen töltésátmenettel is végbemehet, azaz a kumarin elektronbefogóként is viselkedhet.

Kísérleti körülmények és módszerek

A fenol és oxálsav koncentrációját folyadékkromatográfiásan (Merck-Hitachi L-7100 típusú pumpa, L-4250 UV-Vis detektor) mértem. Az aromás vegyületek elválasztáshoz Lichrospher 100, RP-18 oszlopot (Merck), eluensként víz-metanol 50:50 arányú elegyét (0,90 cm³ perc⁻¹ áramlási sebesség) használtam. A detektálás 210 nm-en történt. Az oxálsav elválasztásához GROM RESIN ZH oszlopot (Herrenberg-Kayh) alkalmaztam, az eluens 0,01 M koncentrációjú kénsav (0,7 cm³ perc⁻¹) volt. A detektálás 205 nm-en történt.

A kumarin koncentrációját 0,2 cm-es kvarcküvetében spektrofotometriásan, Agilent 8453 diódasoros spektrofotométerrel 278 nm-en (ε_{kumarin} = 12400 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) mértem. A kumarin átalakulása során képződő umbelliferon gerjesztését követően kibocsátott fluorimetriás fény intenzitását Hitachi F4500-as spektrofluoriméterrel mértem. A gerjesztés 332 nm-es hullámhosszúságú fényvel történt. Az umbelliferon által kibocsátott fény intenzitása arányos az umbelliferon koncentrációjával, maximuma 456 nm-nél van.

A használt TiO₂ felületi töltésének és primer részecskék aggregációja mértékének pH függését, valamint az ionerősség beállítására használt NaCl hatását fényszórás segítségével vizsgáltuk. Az 1,0 g dm⁻³-es töménységű TiO₂ szuszpenzióból minden mérés alkalmával 100-

szoros hígítást készítettem. A pH beállítása HCl és NaOH oldatokkal történt. A méréseket Malvern típusú készüléken végeztem, mely DTS 1070 ZetaSizer típusú Zeta-cellát tartalmazott.

Eredmények és értékelésük

A NaCl hozzáadása csökkentette a kumarin átalakulásának sebességét és megnövelte az umbelliferon képződésének sebességét. Míg a kumarin átalakulási sebessége NaCl jelenlétében inkább a lúgos oldatban, negatív felületi töltésnél mért értékhez, az umbelliferon és ezzel együtt a HO[•] képződésének sebessége inkább a savas oldatban mért értékhez közelít. Az eredményt a felületen adszorbeálódott ionoknak a felületi potenciálra, és ezen keresztül az ott lejátszódó folyamatokra gyakorolt hatásával értelmezhetjük. Összehasonlítva a NaCl-ot tartalmazó különböző pH-jú oldatokra vonatkozóan a kumarin átalakulásának sebességét és az umbelliferon képződésének a sebességét, mindkettőnek a pH növelése kedvez.

1. Táblázat: Különböző adalékanyagok hatása a kumarin kezdeti átalakulási sebessége (r_0^{kum}) az umbelliferon által kibocsátott fluoreszcens fény intenzitása-idő függvény kezdeti meredeksége (m_0^{umb}), és maximális értéke (I_{max}), különböző pH-jú oldatok esetén

	r_0^{kum} ($\times 10^{-8}$ moldm ⁻¹ s ⁻¹)	m_0^{umb} ($\times 1000$)	I_{max}
pH = 5,5; NaCl nélkül	15	0,85	2472
pH = 5,5; NaCl	5,4	1,70	2500
NaF	25	1,10	1926
MeOH	7,0	0,44	2472
pH = 3,0; NaCl	5,8	0,74	2140
HCOOH, NaCl	0,5	0,00	215
pH = 9,0 NaCl	12	1,78	1570
NaCOOH, NaCl	1,7	0,00	187

A metanol, a hangyasav és a formiátion egyaránt igen nagy sebességi állandóval reagál el a HO[•]-kel, így mindhárom vegyület HO[•]-fogóként használható. Mérési eredményeink azonban azt mutatják, hogy, míg a metanol csupán felére csökkentette a kumarin átalakulásának sebességét (közel azonos mértékben, mint a NaCl), és az umbelliferon, azaz a HO[•] képződésének sebességét is, addig a hangyasav és a formiátion jóval nagyobb mértékben csökkentette a kumarin átalakulási sebességét és gyakorlatilag teljesen megakadályozta az umbelliferon, következésképpen a HO[•] képződését és/vagy oldatba jutását a TiO₂ felületéről. Mindez részben azzal értelmezhető, hogy mindkét vegyület, a metanollal ellentétben, igen jól adszorbeálódik a TiO₂ felületén. Feltehetően a metanol inkább az oldat fázisba kiszabaduló HO[•] gyökökkel reagál el, hasonlóan a kumarinhoz. A NaF a kumarin átalakulásának sebességére nem volt hatással, ami szintén alátámasztja, hogy annak átalakulása elsősorban oldatfázisban a HO[•]-kel való reakció során történik.

A NaF a NaCl-hoz hasonlóan egyáltalán nem befolyásolta a fenol átalakulásának sebességét, ellentétben a metanollal, ami ebben az esetben is határozottan csökkentette azt. Mindezt azzal értelmezhetjük, hogy a fenol átalakulásáért elsősorban az oldatfázisban lévő

HO[•]-kel való reakció a felelős. A metanolhoz hasonlóan a TiO₂ felszínén rosszul adszorbeálódó t-butanol is csökkentette a fenol átalakulásának sebességét, bár kisebb mértékben, mint a metanol. A TiO₂ felületén jól adszorbeálódó hangyasav a nátriumformiáthoz hasonlóan, a fenol esetében is nagyobb mértékben csökkentette az átalakulás sebességét, mint a metanol és terc-butanol. Az összehasonlítás minden esetben az azonos pH-jú, adott adalékanyagot nem tartalmazó fenol oldatában mért átalakulási sebességhez ($r^{\text{fen}}(\text{ref})$) viszonyítva történt.

2. Táblázat: Adalékanyagok hatása a fenol kezdeti átalakulási sebességére különböző pH-jú oldatok esetén

	$r^{\text{fen}} (\times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$	$r^{\text{fen}} / r^{\text{fen}}(\text{ref})$
-	12,9	-
NaCl	13,2	1,02
NaF	14,6	1,13
MeOH	2,6	0,20
t-BuOH	4,9	0,38
EDTA	0,5	0,04
pH = 3, NaCl	4,1	-
HCOOH	0,5	0,12
pH = 9, NaCl	13,2	-
HCOONa	1,5	0,11

3. Táblázat: Az oxálsav és nátrium-oxalát átalakulási sebessége (r) és relatív átalakulási sebessége (r / r^{ref}) valamint az adszorpció mértéke

	$r (\times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$	r / r^{ref}	adszorpció mértéke* (%)
oxálsav, pH = 4,2	8,50	-	10
oxálsav, pH = 4,2, NaCl	12,2	1,43 ¹	6
oxálsav, pH = 4,2, NaF	1,27	0,15 ¹	1
oxálsav, pH = 4,2, MeOH	7,89	0,93 ¹	5
oxálsav, pH = 4,2, t-BuOH	7,66	0,90 ¹	5
oxálsav, pH = 5,1 EDTA	0,71	0,08 ¹	0
oxálsav, pH = 3,8, HCOOH	3,15	0,37 ¹	2
oxálsav, pH = 5,2, HCOONa	0,82	0,10 ¹	2
Na-oxalát, pH = 7,5	0,65	0,08 ¹	2
Na-oxalát, pH = 8,0, HCOONa	0,69	1,06 ²	2

*a kiindulási koncentráció (c_0) és a TiO₂ szuszpenzióból 40 perces várakozás után vett felülúszóban mért koncentráció (c) hányadosa, azaz $c_0/c \times 100$

¹referenciaként az oxálsav, pH = 4,2 (r^{ref^1}), $8,50 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ értéket használva

²referenciaként a nátrium-oxalát, pH = 7,5 (r^{ref^2}), $6,5 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ értéket használva

Az oxálsav átalakulásában az adszorpció jelentőségét igazolja, hogy NaF hatására nem csupán az átalakulási sebesség csökkent, hanem az adszorpció mértéke is. Érdekes

megjegyezni azt is, hogy a NaF-dal ellentétben a NaCl (mely nem képes a felület adszorpciós tulajdonságait oly mértékben befolyásolni mint a NaF) nem csökkentette az oxálsav adszorpciójának mértékét, átalakulási sebességét pedig kismértékben növelte. Mindez alátámasztja az adszorpciónak az oxálsav heterogén fotokatalitikus átalakulásában betöltött kiemelkedő szerepét.

A fenollal ellentétben a rosszul adszorbeálódó metanol és terc-butanol nem volt hatással az átalakulás sebességére. Ugyanakkor az EDTA a kezdeti meredek szakasz után szinte teljesen inhibíálta az átalakulást. Mindez összhangban a NaF hatásával egyértelműen arra utal, hogy az oxálsav átalakulás szinte kizárólag a TiO₂ felületén adszorbeálódva, elsősorban közvetlen töltésátmenettel indul.

A hangyasav, mint jól adszorbeálódó HO[•]-fogó, az oxálsavhoz hasonlóan a h_{νB}⁺-kal is elreagálhat. A metanollal és terc-butanollal ellentétben, a hangyasav szignifikánsan csökkentette az átalakulás sebességét, ami elsősorban a két szubsztrátum adszorpciója és h_{νB}⁺-kal való reakciói közti versengéssel értelmezhető. Összehasonlítva az oxálsav nátrium-formiát jelenlétében mért átalakulási sebességét a nátrium-oxalátéval látjuk, hogy a két érték igen közel esik egymáshoz, így ebben az esetben valószínűleg a pH önmagában is felelős az átalakulási sebesség csökkenéséért.

Az alkalmazott adalékokok hatása alapján a fenol átalakulásában a HO[•]-kel való reakció a domináns, az oxálsav esetében a közvetlen töltésátmenet a meghatározó, melynek előfeltétele az oxálsav adszorpciója a felületen, valamint a vegyértéksáv megfelelő potenciálja, amit a pH és a jelenlévő egyéb ionok adszorpciója jelentősen befolyásolhat.

Összefoglalás, következtetések

- A kumarin és a fenol átalakulása szempontjából a HO[•]-kel való reakció, míg az oxálsav átalakulásában a közvetlen töltésátmenet a meghatározó.
- A vizsgált reakciókörülményeknek a szubsztrátum átalakulási sebességére kifejtett hatásával eldönthető, hogy a szubsztrátum átalakulásában a HO[•]-kel való reakció, vagy a közvetlen töltésátmenet a domináns.
- A pH és az adszorpció, valamint a jelen lévő egyéb ún. idegen ionoknak a felületi potenciálra és a HO[•] képződési sebességére gyakorolt hatásának jelentősége nem hagyható figyelmen kívül.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik a TÉT_15_IN-1-2016-0013 pályázat támogatását.

Irodalomjegyzék

- [1] Field, R.J.; Raghavan, N.V.; Brummer, J.G. *J. Phys. Chem.* **86**, 2443 - 2449. (1982)
- [2] Lai, C.C.; Freeman, G.R. *J. Phys. Chem.* **94**, 302 - 308. (1990)
- [3] Getoff, N.; Schwoerer, F.; Markovic, V.M.; Sehested, K.; Nielsen, S.O. *J. Phys. Chem.* **75** 749 - 755 (1971)
- [4] Gopakumar, K.; Kini, U.R.; Ashawa, S.C.; Bhandari, N.S.; Krishnan, G.U.; Krishnan, D. *Radiat. Eff.* **32** 199 – 203 (1977)
- [5] Czili. H. Horváth A. *Appl. Catal. B: Environ.* **81** 295–302 (2008)
- [6] Land, E.J.; Truscott, T.G. *Photochem. Photobiol.* **29** 861 - 866 (1979)
- [7] Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P. and Ross A. B. *J Phys Chem Ref Data*, **17** (2), 513–886. (1988)