

Vliv použitého kovu na reduktivní degradaci biocidních sloučenin na bázi AOX

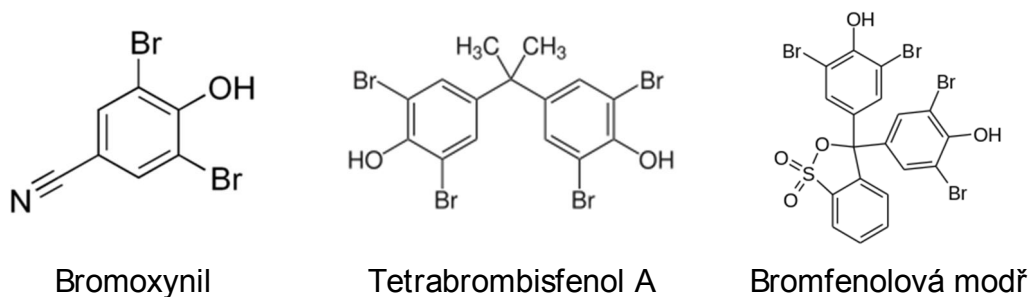
KAMENICKÁ BARBORA a WEIDLICH TOMÁŠ*

Ústav chemického a environmentálního inženýrství

* Garant

ÚVOD

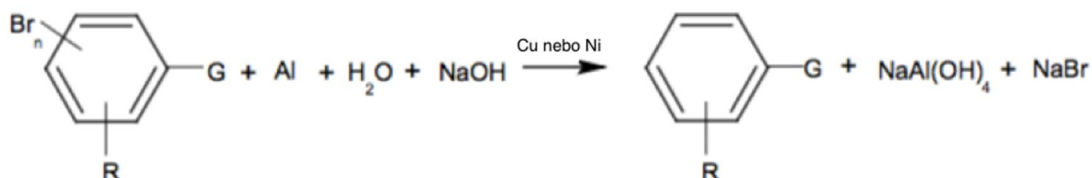
Halogenované aromatické sloučeniny jsou široce průmyslově využívány jako vysoce ceněná rozpouštědla v oblasti výroby organických chemických specialit a jako výchozí suroviny a intermediáty pro výrobu organických specialit jako jsou např. barviva a pigmenty, pesticidy a zpomalovače hoření. Tyto sloučeniny tvoří skupinu v životním prostředí velmi těžko odbouratelných (perzistentních) látek, které ve vypouštěných komunálních a průmyslových vodách způsobují nárůst parametru AOX (celkový obsah adsorbovatelných organických halogenderivátů) [1]. Mezi takové látky lze zařadit například Bromoxynil, který se používá se jako herbicid pro likvidaci jednoletých plevelných listnatých dřevin. Mezi chronické účinky u člověka při expozici delší než 1 rok patří ztráta hmotnosti, horečka, zvracení a bolest hlavy [2]. Tetrabrombisfenol A je bromovaná organická sloučenina používaná převážně jako zpomalovač hoření v epoxidových pryskyřicích a polyesterech na deskách tištěných spojů (např. ve spotřební elektronice). Roční světová spotřeba se odhaduje na 119 600 tun, z toho 11 600 tun v Evropě. Většina studií se shoduje na tom, že kontakt s výrobky, které jej obsahují, nepřispívá k jeho příjmu do organismu, protože je v polymerech silně vázán, ale do ŽP se uvolňuje při procesech výroby a recyklace [3]. Bromfenolová modř (Tetrabromophenol Blue) se používá jako indikátor pH, barevný značkovač a barvivo [4], byl vybrán jako barevný standard pro posouzení účinnosti reduktivní degradace polybromované aromatické sloučeniny.



Obrázek 1 Chemické struktury studovaných biocidních sloučenin na bázi AOX

Cílem technologických procesů omezujících dopady použití halogenovaných sloučenin na životní prostředí je provést jejich odstranění ze složek ŽP a následný ekonomicky i ekologicky efektivní rozklad. Možným ekonomickým řešením pro odstranění stabilních halogenovaných aromatických sloučenin je využití reduktivní dehalogenace založené na redukci neušlechtilými kovy jako je např. hliník, který vykazuje dehalogenační účinky při redukci alifatických

halogenderivátů, ale pro redukci aromatických chlorderivátů je prakticky neúčinný. Avšak v případě, že je použita hliníková slitina s kovem, který má vlastnosti hydrogenačního katalyzátoru (např. Raneyova slitina hliníku s niklem, Devardova slitina hliníku, mědi a zinku), probíhá hydrodehalogenace i u aromatických halogenderivátů prakticky kvantitativně i za laboratorní teploty a atmosférického tlaku [5,6]. Cílem této práce bylo ověřit vliv jednotlivých kovů na účinnost debromace na Obr. 1 uváděných biocidních polybromovaných aromatických sloučenin.



Obrázek 2 Reakční schéma dehalogenace bromované organické speciality pomocí Devardovy Al-Cu nebo Raneyovy Al-Ni slitiny

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentech byla pro ředění a přípravu roztoků používána demineralizovaná voda. V práci byly použity roztoky halogenovaných biocidů dodaných firmou Sigma-Aldrich, ze kterých byly připraveny zásobní vodné roztoky: 5mM Bromoxynil (1,41 g v 1 l vody) v 0,1M NaOH, 1mM Bromfenolová modř (1,16 g v 1 l vody) v 0,5M NaOH, 2,5mM Tetrabromobisfenol A (1,36 g v 1 l vody) v 0,1M NaOH. Dále byly použity tyto chemikálie od komerčních dodavatelů: hydroxid sodný, práškový hliník, síran nikelnatý heptahydrát, síran železitý, chlorid měďnatý, tetrahydridoboritan sodný, prášková měď, dural, Al-Ni slitina, Devardova slitina, hliníková folie (alobal). Při provádění experimentů bylo použito běžné laboratorní vybavení (baňky, kádinky, teploměr, zpětný chladič, dělicí nálevka, přikapávací nálevka, analytické váhy, horkovzdušná sušárna, magnetické míchadlo, Starfish nástavec, odstraňovač kapek). Experimenty byly prováděny v 250ml kulatých baňkách umístěných na Starfish nástavci na elektromagnetickém míchadle. Po předložení reakčních činidel byl na baňku nasazen chlorkalciový uzávěr plněný granulovaným aktivním uhlím a reakční směs byla míchána po přesně odměřeném čase při 400 otáčkách. Obsah hliníku a niklu ve vodných roztocích byly analyzovány pomocí ICP OES (Intergra XL2, GBC Austrálie). Parametr AOX charakterizující celkový obsah organických halogenderivátů ve vodných vzorcích byl stanoven analyzátozem AOX multi X 2500 (Analytic Jena AG). Účinnost úbytku AOX (RE – removal efficiency) ve vodných roztocích byla počítána dle následujícího vztahu: $RE_{\text{AOX}} (\%) = [1 - (\text{AOX}/\text{AOX}_0) \times 100]$, kdy AOX je absorbance u měřeného roztoku a AOX_0 u výchozího roztoku organické látky. Úbytek koncentrace barviva Bromfenolová modř ve vodných roztocích byl zjištěn na základě spektrofotometrického měření pomocí Spektrofotometru DR2800 (HACH LANGE) při vlnové délce 610 nm. Účinnost úbytku barviva (DE – decolorization efficiency) ve vodných roztocích byla počítána dle následujícího vztahu: $DE (\%) = [1 - (A/A_0) \times 100]$, kdy A je absorbance u měřeného roztoku a A_0 u výchozího roztoku barviva.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Debromace Bromoxynilu

Testovaná účinnost debromace Bromoxynilu pomocí slitin (Devardovy slitiny, Al-Ni slitiny, dural), působením směsi práškové mědi a hliníku a dále kovy, které byly in-situ vyredukovány s NaBH_4 je shrnuta v Tab. 1. Byl též ověřován vliv množství násady redukčních činidel a reakční doby.

Tabulka 1: Výsledky AOX dehalogenace Bromoxynilu různými redukčními činidly

Vzorek č.	Násada (reakční činidla)	Reakční doba	AOX [mg/l]	RE AOX [%]	Al [mg/l]
-	5mM Bromoxynil (BRX)	-	334	-	-
1408BK1	100 ml 5mM BRX + 0,31 g Devardovy slitiny + 30 ml vody + 10 ml 10% NaOH	3 dny	11	95,1	1105
1511BK2	100 ml 5mM BRX + 0,16 g Devardovy slitiny + 40 ml vody + 10 ml 10% NaOH	2 dny	79,2	64,4	483,4
2903BK1	0,14 g Al-Ni + 50 ml 100mM NaOH + 50 ml 5mM BRX	3 hod	9,86	94,1	-
2903BK4	1 g duralu + 50 ml 100mM NaOH + 150 ml 5mM BRX	3 hod	9,21	96,3	-
2903BK5	0,13 g Al + 0,64 g Cu + 50 ml 100mM NaOH + 150 ml 5mM BRX	3 hod	96,4	61,4	-
2211BK1	50 ml 200mM NaBH_4 + 50 ml 50mM CuCl_2 + 50 ml 5mM BRX + 50 ml vody	21 hod	8,86	89,4	-
2211BK2	50 ml 200mM NaBH_4 + 50 ml 50mM FeSO_4 + 50 ml 5mM BRX + 50 ml vody	21 hod	128	0	-
2211BK3	50 ml 200mM NaBH_4 + 100 ml 50mM CuCl_2 s FeSO_4 + 50 ml 5mM BRX + 50 ml vody	21 hod	73,4	12,1	-
2211BK4	50 ml 200mM NaBH_4 + 50 ml 50mM FeSO_4 s NiSO_4 + 50 ml 5mM BRX + 50 ml vody	21 hod	52,8	36,8	-
2211BK5	50 ml 200mM NaBH_4 + 50 ml 50mM NiSO_4 + 50 ml 5mM BRX + 50 ml vody	21 hod	90,7	0	-
1303BK1	50 ml 200mM NaBH_4 + 75 ml 50mM CuCl_2 + 50 ml 5mM BRX	21 hod	4,33	95	-
1303BK2	50 ml 200mM NaBH_4 + 75 ml 50mM FeSO_4 + 50 ml 5mM BRX	21 hod	8,11	91	-
1303BK3	50 ml 200mM NaBH_4 + 75 ml 50mM CuCl_2 s FeSO_4 + 50 ml 5mM BRX	21 hod	133	0	-
1303BK4	50 ml 200mM NaBH_4 + 75 ml 50mM FeSO_4 s NiSO_4 + 50 ml 5mM BRX	21 hod	82,4	13	-
1303BK5	50 ml 200mM NaBH_4 + 75 ml 50mM NiSO_4 + 50 ml 5mM BRX	21 hod	109	0	-
604BK2	0,4 g NaBH_4 + 50 ml 50mM NiSO_4 + 50 ml 5mM BRX + 100 ml vody	3 dny	1,73	97,9	-
604BK1	0,4 g NaBH_4 + 50 ml 5mM BRX + 150 ml vody	2 dny	48,6	41,8	-

Opakované využití Devardovy slitiny pro dehalogenaci Bromoxynilu

Byla též ověřována možnost opakovaného použití Cu kalu vznikajícího při použití Devardovy slitiny při debromaci Bromoxynilu. Po dehalogenaci Bromoxynilu čerstvou Devardovou slitinou byl vzniklý Cu kal dekantován a separován filtrací s pomocí nového 5mM roztoku Bromoxynilu byl převeden do reakční baňky a využit k další hydrodebromaci Bromoxynilu. Použitý Cu kal byl recyklován dvakrát, poprvé bez přídavku Al, ve druhém kole s přídavkem Al, viz Tab. 2.

Tabulka 2: Výsledky opakovaného využití Devardovy slitiny pro dehalogenaci Bromoxynilu

Vzorek č.	Násada (reakční činidla)	Reakční doba	AOX [mg/l]	RE AOX [%]	Al [mg/l]
-	100 ml 5mM Bromoxynilu (BRX) + 40 ml vody	-	238	-	-
1408BK1	100 ml 5mM BRX + 0,31 g Devardovy slitiny + 30 ml vody + 10 ml 10% NaOH	3 dny	11	95,1	1105
1408BK2	Cu kal + 100 ml 5mM BRX + 30 ml vody + 10 ml 10% NaOH	21 hod	284	0	22,95
1408BK3	Cu kal + 100 ml 5mM BRX + 0,28 g práškového Al + 30 ml vody + 10 ml 10% NaOH	21 hod	107	55,5	1774

Dehalogenace Tetrabromobisfenolu A různými redukčními činidly

Účinnost debromace tetrabromobisfenolu A byla testována pomocí slitin (Devardovy slitiny, Al-Ni slitiny, dural) a dále kovy, které byly in-situ vyredukovány pomocí NaBH₄. Byl ověřován vliv množství násady redukčních činidel, ale i doba dehalogenace, výsledky jsou shrnuty v Tab. 3.

Tabulka 3: Výsledky AOX dehalogenace Tetrabromobisfenolu A různými redukčními činidly

Vzorek č.	Násada (reakční činidla)	Reakční doba	AOX [mg/l]	RE AOX [%]
-	2,5mM Tetrabromobisfenolu A (TBBA)	-	425	-
1512BK1	100 ml 2,5mM TBBFA + 100 ml 100mM NaOH + 0,27 g Al-Ni slitiny	21 hod	25,7	87,9
1512BK2	100 ml 2,5mM TBBFA + 100 ml 100mM NaOH + 0,54 g Devardovy slitiny	21 hod	52,1	75,5
1512BK3	100 ml 2,5mM TBBFA + 100 ml 100mM NaOH + 1 g Duralu	21 hod	72,6	65,8
1203BK1	100 ml 2,5mM TBBFA + 150 ml 100mM NaOH + 0,41 g Al-Ni slitiny	3 hod	88,3	48,3
1203BK2	100 ml 2,5mM TBBFA + 150 ml 100mM NaOH + 0,8 g Devardovy slitiny	3 hod	30,8	81,9
1203BK3	100 ml 2,5mM TBBFA + 150 ml 100mM NaOH + 2 g Duralu	3 hod	86,6	49

Tabulka 4: Výsledky AOX dehalogenace Tetrabromobisfenolu A různými redukčními činidly (pokračování)

Vzorek č.	Násada (reakční činidla)	Reakční doba	AOX [mg/l]	RE AOX [%]
1203BK1	100 ml 2,5mM TBBFA + 150 ml 100mM NaOH + 0,41 g Al-Ni slitiny	2 dny	2,38	98,6
1203BK2	100 ml 2,5mM TBBFA + 150 ml 100mM NaOH + 0,8 g Devardovy slitiny	2 dny	6,43	96,2
1203BK3	100 ml 2,5mM TBBFA + 150 ml 100mM NaOH + 2 g Duralu	2 dny	43	74,7
2302BK1T	50 ml 200mM NaBH₄ + 50 ml 50mM CuCl₂ + 50 ml 2,5mM TBBA + 50 ml vody	21 hod	0,703	99,3
2302BK2T	50 ml 200mM NaBH ₄ + 50 ml 50mM FeSO ₄ + 50 ml 2,5mM TBBA + 50 ml vody	21 hod	109	2,6
2302BK3T	50 ml 200mM NaBH₄ + 100 ml 50mM CuCl₂ s FeSO₄ + 50 ml 50 ml 2,5mM TBBA + 50 ml vody	21 hod	0,709	99,3
2302BK4T	50 ml 200mM NaBH ₄ + 50 ml 50mM FeSO ₄ s NiSO ₄ + 50 ml 50 ml 2,5mM TBBA + 50 ml vody	21 hod	18,3	83
2302BK5T	50 ml 200mM NaBH ₄ + 50 ml 50mM NiSO ₄ + 50 ml 50 ml 2,5mM TBBA + 50 ml vody	21 hod	41,6	61,3

Dehalogenace Bromfenolové modři různými redukčními činidly

Debromace Tetrabromophenolu Blue byla testována pomocí slitin (Devardovy slitiny, Al-Ni slitiny, duralu), kombinací práškové mědi s alobalem a dále in-situ redukovanými kovy, které vznikaly redukcí příslušných ve vodě rozpustných kovových solí pomocí NaBH₄, výsledky jsou uvedeny v Tab. 4.

Tabulka 5: Výsledky AOX dehalogenace Bromfenolové modři různými redukčními činidly

Vzorek č.	Násada (reakční činidla)	Reakční doba	AOX [mg/l]	RE AOX [%]	DE [%]
-	1mM Bromfenolová modř (TBPB)	-	336	-	
1903BK1	100 ml 1mM TBPB + 0,27 g Al-Ni slitiny	21 hod	1,13	99,7	99,99
1903BK2	100 ml 1mM TBPB + 1 g Devardovy slitiny	21 hod	70,1	79,1	99,99
1903BK3	100 ml 1mM TBPB + 0,6 g alobalu + 0,6 g práškové Cu	21 hod	183	45,5	94,8
1903BK4	100 ml 1mM TBPB + 1 g NaBH ₄ + 100 ml 50mM NiSO ₄	21 hod	63	62,5	84,9
1903BK5	100 ml 1mM TBPB + 1 g NaBH ₄ + 100 ml 50mM CuCl ₂	21 hod	50,6	69,9	99,99

ZÁVĚR

Byl testován vliv různých redukujících kovů na dehalogenaci bromovaných organických sloučenin Bromoxynil, Tetrabrombisfenol A a Bromfenolová modř. Účinnost odstraňování bromovaných biocidů byla hodnocena na základě stanovení souhrnného parametru AOX. Pro debromace všech tří studovaných sloučenin se vedle Raneyovy Al-Ni slitiny osvědčila i Devardova slitina Al-Cu-Zn, která se jeví jako výhodnější z důvodu nižší toxicity Cu oproti Ni. Pro posouzení recyklovatelnosti Devardovy slitiny byla při dehalogenaci Bromoxynilu testována možnost opakovaného využití Cu kalu z použité Devardovy slitiny, ale výsledky nebyly uspokojivé. Pro posouzení vlivu jednotlivých kovů obsažených v účinných slitinách byl ověřován vliv práškového Al a Cu, Ni i Fe získávaných in-situ redukcí z příslušných ve vodě rozpustných solí působením NaBH_4 . Tato práce ukázala, že se jako velmi účinné debromační činidlo pro hydrodebromaci všech studovaných biocidů ukázaly být mikročástice mědi produkované in-situ redukcí z vodného roztoku CuCl_2 přebytkem NaBH_4 , přičemž bylo prokázáno, že samotný tetrahydridoboritan sodný bez přídavku mědi není účinným debromačním činidlem. Při reduktivním odbourávání Bromfenolové modři pomocí práškové Cu s Al folií či in-situ s NaBH_4 vyredukovanými Cu a Ni se prokázalo, že účinnost odbarvení roztoků tohoto barviva vyvolané jeho rozkladem nekoresponduje s účinností odstranění AOX, což znamená, že při redukcí těmito činidly přednostně dochází ke štěpení C-C vazeb za pravděpodobného vzniku bromovaných fenolů, až následně dochází k pomalejší redukcí C-Br vazeb.

LITERATURA

- [1] Weidlich T.; Lacina P.: Využití reduktivní dehalogenace pro jednoduchý rozklad aromatických chlorderivátů s následnou biodegradací vznikajících produktů, v knize: *Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VIII: Vodní zdroje EKOMONITOR*, Chrudim 2015.
- [2] Donald D.B., Cessna A.J., Sverko E., Glozier N.E.: *Environ Health Perspect.* **115**, 1183 (2007).
- [3] Shaw S.D., Blum A., Weber R., Kannan K., Rich D., Lucas D., Koshland C.P., Dobraca D., Hanson S., Birnbaum L.S.: *Rev. Environ. Health.* **25**, 261 (2010).
- [4] *PubChem Compound. Bromphenol Blue - Compound Summary*. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=8272&loc=ec_cs.
- [5] Pérko J., Kamenická B., Weidlich T.: *Monatsh. Chem.* (2018) - přijato.
- [6] Weidlich T., Krejčová A., Prokeš L.: *Monatsh. Chem.* **144**, 155 (2013).