

Mariusz DUDZIAK, Edyta BURDZIK-NIEMIEC*

WPLYW MATRYCY ŚRODOWISKOWEJ NA UTLENIANIE BISFENOLU A

Wzrost stężenia mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym stwarza konieczność opracowania efektywnych metod ich eliminacji z różnych strumieni wodnych. W oparciu o coraz częstsze doniesienia w literaturze przedmiotowej dotyczące skuteczności zastosowania różnych technik zaawansowanego utleniania do eliminacji mikrozanieczyszczeń podjęto badania nad oceną efektywności eliminacji bisfenolu A z modelowego odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie UV i UV/ TiO_2 . Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności rozkładu związku dla wody zdejonizowanej. W przypadku roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej rozkład bisfenolu A był większy w procesie fotolizy, niż w procesie fotokatalizy. Z kolei efektywność eliminacji bisfenolu A w procesie fotokatalizy zależała od składu fizykochemicznego oczyszczanego roztworu. Stopień rozkładu bisfenolu A był wyższy w przypadku odpływu modelowego, niż określono dla roztworu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej. Prawdopodobnie związane jest to z obecnością w odpływie modelowym substancji nieorganicznych, które wspomagają proces fotokatalizy.

1. WPROWADZENIE

Ze względu na niewielką podatność na biodegradację, mikrozanieczyszczenia występujące w wodzie i ściekach (związki fenolowe, niebiodegradowalne związki chlorowcoorganiczne, pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA, środki powierzchniowo czynne, farmaceutyki) nie są kompletnie usuwane przy zastosowaniu standardowych metod oczyszczania wód i ścieków. Wzrost świadomości społecznej odnośnie występowania problemu zanieczyszczenia wód, jak i również zagrożeń bezpośrednio związanych z tym zjawiskiem, wpłynął na wzrost zainteresowania nowymi rozwiązaniami technologicznymi, w tym procesami zaawansowanego utleniania (z ang. *Advanced Oxidation Processes* AOPs). Do

* Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Konarskiego 18, 44-100 Gliwice.

wymienionych procesów zaliczamy fotolizę, ozonowanie oraz procesy złożone O_3/H_2O_2 , Fe^{2+}/H_2O_2 , UV/H_2O_2 , UV/O_3 lub UV/TiO_2 . AOPs umożliwiają wytwarzanie rodników hydroksylowych w ilości zapewniającej skuteczne oczyszczenie strumieni wodnych [1-8]. Wymienione rodniki hydroksylowe posiadają bardzo wysoki potencjał redoks (2,8 V), co umożliwia im szybkie i nieselektywne utlenianie toksycznych i trudnobiodegradowalnych związków organicznych [9].

Podstawowym jednostkowym procesem stosowanym w zakresie AOPs jest proces fotolizy (UV) [10]. Polega on na oddziaływaniu naturalnych promieni (np. słonecznych) lub sztucznych promieni elektromagnetycznych na docelową cząsteczkę, w wyniku czego następuje szereg reakcji prowadzących do powstania produktów pośrednich, które następnie ulegają pełnej lub częściowej mineralizacji [3]. Jednakże efektywność procesu fotolizy wyraźnie zależy od rodzaju usuwanego mikrozanieczyszczenia. Badania Esplugass'a i in. przedstawione w pracy [11] wykazały, że stopień usunięcia wybranych farmaceutyków na drodze bezpośredniej fotolizy jest w zakresie od 5% dla karbamazepiny (lek psychotropowy) do 91% dla kwasu klofibrowego (lek stosowany w terapii zaburzeń lipidowych). Jak donoszą Neamtu i in. [12] w przypadku bisfenolu A, który jest typowym związkiem o pochodzeniu przemysłowym fotoliza praktycznie jest nieskuteczna. Prowadzi do rozkładu bisfenolu A na poziomie ok. 8%. Jednakże po zmianie warunków prowadzenia procesu tj. zamiany lampy niskociśnieniowej rtęciowej (moc lampy 15 W) na lampę metalohalogenkową (moc 250 W) możliwa jest eliminacja bisfenolu A na poziomie 40% [13]. Wyniki tych eksperymentów wskazują na selektywność procesu fotolizy oraz na zależność efektywności procesu od właściwego doboru źródła promieniowania.

Według prac wielu autorów [14, 15] zastosowanie tlenku tytanu podczas procesu fotolizy podnosi efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń w znaczącym stopniu, w porównaniu do zastosowania tego procesu w układzie pojedynczym. Z badań Sakkas'a i in. [16] wynika, że stężenie salbutamalu (związku należącego do grupy farmaceutyków) w procesie fotokatalizy prowadzonym przy użyciu TiO_2 w stężeniu 500 mg/dm^3 po 30 minutowym czasie naświetlania obniżyło się o około 90%. Skuteczność procesu fotokatalizy zależy od obecności w roztworze wysokocząsteczkowych substancji organicznych, które konkurencyjnie podlegają fotokatalitycznemu utlenianiu pełniąc rolę tzw. „zmiatacza” wysokoaktywnych rodników OH^\cdot [7-8]. Ponadto absorbują światło oraz mogą wchodzić w dodatkowe reakcje z usuwanymi mikrozanieczyszczeniami. Zjawiska te zostały opisane przez Chen'a i in. w pracy [8].

W oparciu o powyższe informacje w ramach niniejszej pracy podjęto badania nad oceną efektywności rozkładu bisfenolu A z odpływu z oczyszczalni ścieków komunalnych w procesie UV oraz UV/TiO_2 . Przedmiotem badań był odpływ modelowy zawierający substancje nieorganiczne i organiczne (opcjonalnie).

Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności rozkładu bisfenolu A dla wody zdejonizowanej.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

2.1. PROCES FOTOLIZY (UV) I FOTOKATALIZY (UV/TiO₂)

Oczyszczaniu w procesie fotolizy oraz fotokatalizy poddano roztwory sporządzone na bazie wody zdejonizowanej, odpływ modelowy zawierający substancje organiczne jak i nieorganiczne oraz odpływ modelowy zawierający wyłącznie substancje nieorganiczne z dodatkiem bisfenolu A w stałym stężeniu 500 µg/dm³. Charakterystyka fizyko-chemiczna badanych roztworów została przedstawiona w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanych roztworów zawierających bisfenol A

Oczyszczany roztwór	pH*	Przewodność właściwa, µS/cm	Absorbancja (UV ₂₅₄), 1/cm
Woda zdejonizowana	7,0	0,518	0,000
Odpływ modelowy zawierający substancje organiczne i nieorganiczne		0,793	0,055
Odpływ modelowy zawierający substancje nieorganiczne		0,522	0,005

*korygowano roztworem HCl o stężeniu 0,1 mol/dm³ lub roztworem NaOH 0,1 mol/dm³

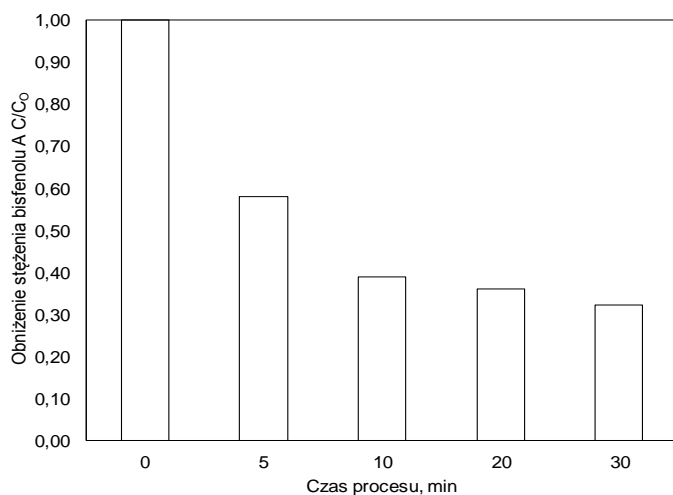
Odpływ modelowy zawierający substancje organiczne i nieorganiczne sporządzono na bazie bulionu suchego odżywczego, peptonu kazeinowego, NH₄Cl, NaCl, CaCl₂·6H₂O, MgSO₄·7H₂O, K₂HPO₄ oraz KH₂PO₄. Z kolei drugi z badanych odpływów został sporządzony bez dodatku substancji organicznych. Odczyn roztworów korygowano roztworem kwasu solnego (HCl) o stężeniu 0,1 mol/dm³ lub roztworem wodorotlenku sodu (NaOH) 0,1 mol/dm³. Procesy utleniania prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Warszawa, Polska) ze średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W. Fotolizę prowadzono w sposób ciągły przez 30 minut, natomiast proces fotokatalizy przez 60 minut. Jako katalizator zastosowano komercyjny dwutlenek tytanu firmy Degussa oznaczony symbolem P25. Dawka dwutlenku tytanu wynosiła 100 mg TiO₂/dm³.

2.2. OZNACZANIE BISFENOLU A

Bisfenol A oznaczano z użyciem ekstrakcji do fazy stałej SPE oraz analizy chromatograficznej HPLC z detekcją UV. Do ekstrakcji wykorzystano kolumnienki Supelclean™ ENVI-18 (objętość 6 cm³ i 1,0 g fazy) firmy Supelco. Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm³) i metanolem (5 cm³), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm³). Wydzielone związki eluowano mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v) o objętości 1 cm³. Do analizy jakościowej ekstraktu wykorzystano system analityczny HPLC firmy Varian (detektor UV, długośćfali 235 nm). Rozdział chromatograficzny przeprowadzono na kolumnie Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu 5 μm. Jako fazę ruchomą stosowano acetonitryl firmy POCH.

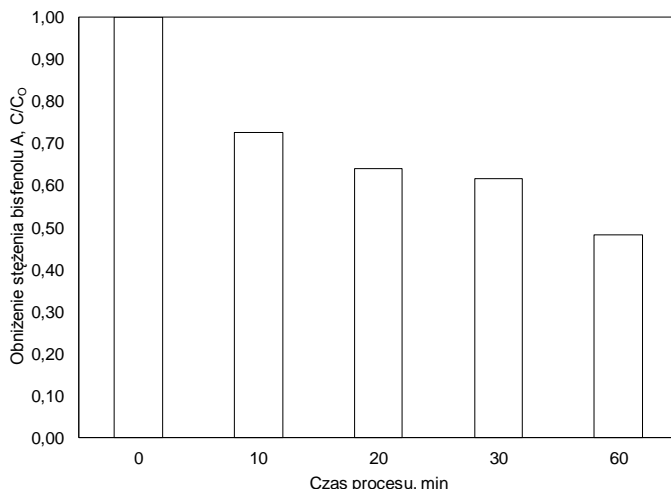
3. WYNIKI I DYSKUSJA

Na rysunku 1 przedstawiono zależność pomiędzy czasem naświetlania, a obniżeniem stężenia bisfenolu A w procesie fotolizy dla roztworu wody zdejonizowanej. Określono, że stężenie bisfenolu A obniżało się wraz z narastającym czasem naświetlania. Największe obniżenie stężenia związku zaobserwowano w początkowym czasie naświetlania, w zakresie od 0 do 10 minut. Następnie, pomimo dalszego naświetlenia roztworu stężenie badanego związku obniżyło się w niewielkim stopniu.



Rys. 1. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotolizy dla wody zdejonizowanej

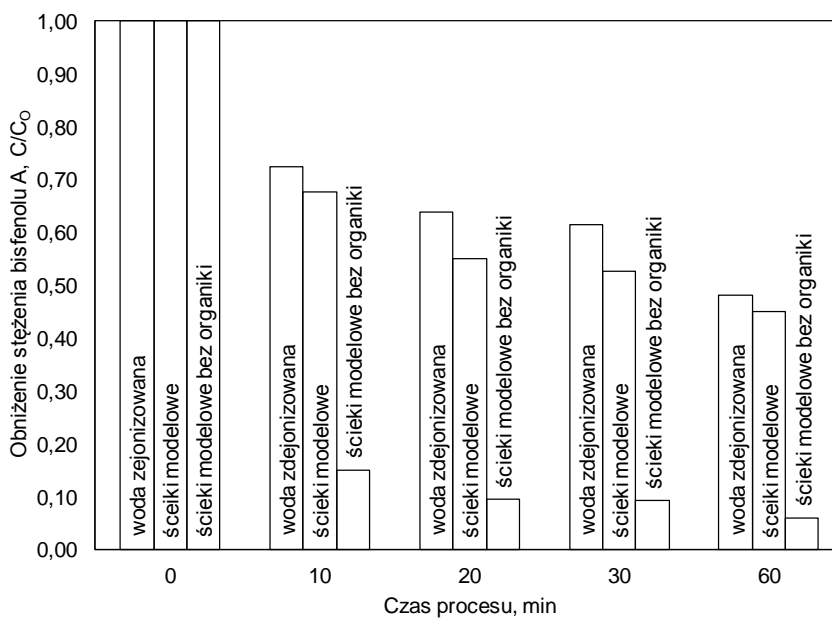
W kolejnym etapie badań przed naświetlaniem wprowadzono do roztworu katalizator TiO_2 (dawka 100 mg/dm^3). Wyniki badań przedstawiono na rysunku 2. Wraz z czasem naświetlania obserwowano obniżenie stężenia związku w roztworze. W konsekwencji po 60 minutach trwania eksperymentu zaobserwowano, że stopień obniżenia stężenia bisfenolu A wynosił ok. 50%. Wyniki te dowodzą, że proces fotokatalizy (UV/TiO_2) nie zawsze umożliwia osiągnięcie kompletnego rozkładu mikrozanieczyszczeń. W swojej pracy Esplugas i in. [11] również nie zaobserwowali efektu synergicznego działania różnych procesów utleniania. Autorzy stwierdzili, że żadna z zastosowanych przez nich kombinacji procesów utleniania ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 i $\text{O}_3/\text{UV/H}_2\text{O}_2$) nie zwiększyła szybkości rozkładu fenolu. Efektywność procesu jest zatem uwarunkowana wieloma czynnikami, takimi jak na przykład odczyn, skład roztworu czy właściwości fizyko-chemiczne samego reagenta [17]. W przypadku fotokatalicznego utleniania istotna jest również dawka katalizatora.



Rys. 2. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy dla wody zdejonizowanej

W dalszej kolejności badano wpływ matrycy środowiskowej na obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy (rys. 3). W przypadku zarówno modelowego odpływu z dodatkiem i bez substancji organicznych dla każdego rozpatrywanego punktu czasowego stopień rozkładu bisfenolu A był wyższy niż w przypadku roztworu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej. Dla przykładu po 20 minutach trwania procesu stężenie badanego związku obniżyło się o ok. 90% w przypadku modelowego odpływu, który nie zawierał substancji organicznych, około 60% dla modelowego odpływu zawierającego substancje organiczne, a dla roztworu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej wartość ta nie przekraczała

40%. Jak już wspomniano wcześniej, według Chen i in. [8] skuteczność procesu fotokatalizy uwarunkowana jest między innymi obecnością w roztworze wysokocząsteczkowych substancji organicznych, które konkurencyjnie podlegają fotokatalitycznemu utlenianiu pełniąc rolę tzw. „zmiatacza” wysokoaktywnych rodników OH[•]. Dodatkowo związki te absorbują światło i mogą tworzyć kompleksy z usuwanymi mikrozanieczyszczeniami. Głównie ostatnie z wymienionych zjawisk może wpływać na zwiększenie skuteczności tego procesu. Dowiedziono również, że wpływ na przebieg fotokatalitycznego rozkładu substancji aktywnych biologicznie ma obecność substancji nieorganicznych [18]. Zazwyczaj wspomagają one efektywność procesu. Powyższe informacje tłumaczą zaobserwowane w ramach pracy wyższe stopnie usunięcia badanego związku podczas fotokatalitycznego utleniania odpływu modelowego z i bez dodatku substancji organicznych w porównaniu do roztworu przygotowanego na bazie wody zdejonizowanej. Chociaż należy podkreślić, że zjawiska zachodzące podczas fotokatalitycznego utleniania mikrozanieczyszczeń mają złożony przebieg.



Rys. 3. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy badanych roztworów

4. WNIOSKI

W oparciu o przeprowadzone badania dotyczące eliminacji bisfenolu A w procesach utleniania wykazano, że istotny jest wpływ zarówno rodzaju procesu jak i matrycy środowiskowej. W przypadku roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej rozkład związku był większy, niż w procesie fotokatalizy. Z kolei porównując fotokatalizę dla różnych matryc stwierdzono, że substancje nieorganiczne wspomagają efektywność badanego procesu. Należy jednak podkreślić, że skuteczność fotokatalizy zależy od wielu czynników i zjawisk występujących w trakcie realizacji tego procesu.

LITERATURA

- [1] GLAZE W.H, KANG J.W, CHAPIN D.H, *Ozone Science and Engineering*, 9, 1987, 335–342.
- [2] SARITHA P, APARNA C, HIMABINDU V, ANJANEYULU Y., *Journal of Hazardous Materials* 149, 2007, 609–614.
- [3] HUANG L., JING H., CHENG Z., DONG W., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 251, 2013, 69–77.
- [4] MARTÍNEZ-ZAPATA M., ARISTIZÁBAL C., PEÑUELA G., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 251, 2013, 41–49.
- [5] VELA N., MARTÍNEZ-MENCHÓN M., NAVARRO G., PÉREZ-LUCAS G., NAVARRO S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 232, 2012, 32–40.
- [6] SANCHES S., LEITÃO C., PENETRA A., CARDOSO V.V., FERREIRA E., BENOLIEL M.J., BARRETO CRESPO M.T., PEREIRA V.J., *Journal of Hazardous Materials*, 192, 2012, 1458–1465.
- [7] KANIOU S, PITARAKIS K, BARLAGIANNI I, POULIOS I., *Chemosphere* 60, 2005, 372–380.
- [8] CHEN L., ZHOU H.Y., DENG Q.Y, *Chemosphere*, 68, 2007, 354–359.
- [9] PERA-TITUS M., GARCÍA-MOLINA V., BAÑOS M.A, GIMENEZ J., ESPLUGAS S., *Environmental*, 47, 2004, 219–256.
- [10] PEREIRA V.J., LINDEN K.G., WEINBERG H.G., *Water Research*, 41, 2007, 4413–4423.
- [11] ESPLUGAS S., GIMENEZ J., CONTRERAS S., PASCUAL E., RODRÍGUEZ M., *Water Research*, 36, 2002, 1034–1042.
- [12] NEAMTU M., FRIMMEL F.H., *Water Research*, 47, 2006, 3745–3750.
- [13] PENG Z., WU F., DENG N., *Environmental Pollution*, 144, 2006, 840–846.
- [14] KANIOU S., PITARAKIS K., BARLAGIANNI I., POULIOS I., *Chemosphere* 60, 2005, 372–380.
- [15] CHATZITAKIS A, BERBERIDOU C, PASPALTSIS I, KYRIAKOU G, SKLAVIADIS T, POULIOS I., *Water Research* 42, 2008, 386–394.
- [16] SAKKAS V.A, CALZA P., MEDANA C., VILLIOTI A.E., BAIOCCHI C., PELIZZETTI E., ALBANIS T., *Environmental* 77, 2007, 135–144.
- [17] GOTTSCHALK C., LIBRA J.A., SAUPE A., *W-ey-VCH*, Weinheim, New York, Brisbane, Singapore, Toronto, 2000.
- [18] XU Y., VIET NGUYEN T., REINHARD M., YEW-HOONG K. GIN, *Chemosphere*, 85, 2011, 790–796.

THE IMPACT OF ENVIRONMENTAL MATRIX ON BISPHENOL A OXIDATION

The increase of micropollutants concentrations in the aquatic environment necessitates development of effective methods for their elimination from various water streams. This has been reflected by the increasing number of literature reports regarding the efficiency of various advanced oxidation processes used for the abatement of micropollutants. Accordingly, the aim of this study was to assess the removal efficiency of bisphenol A from a simulated municipal wastewater treatment plant effluent by the photolysis (UV) and photocatalysis (UV/TiO₂) processes. The obtained results were compared in terms of the removal efficiency of the compound from deionized water. In the case of the solution prepared using deionized water decomposition of bisphenol A was greater in the photolysis process than in the photocatalysis process. The efficiency of the elimination of bisphenol A in the photocatalytic process depended on the physico-chemical composition of the treated solution. The degree of decomposition of bisphenol A was higher for the simulated effluent than for the solution in deionized water. This is probably related to the presence of inorganic substances in the effluent, which support the photolysis.