

Magdalena FOSZPAŃCZYK, Marta GMUREK, Stanisław LEDAKOWICZ

e-mail: mfoszpancyk@gmail.com

Katedra Inżynierii Bioprocusowej, Wydział Inżynierii Procesowej, Politechnika Łódzka, Łódź

## Utlenianie 2,4-dichlorofenolu z zastosowaniem homogenicznego fotosensybilizatora

### Wstęp

**Fenole**, czyli związki mające w swojej budowie grupę hydroksylową -OH związaną bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym [Khoddami i in., 2013; Krygowski i in., 2001], są bardzo często związkami toksycznymi, które w sposób znaczący przyczyniają się do zanieczyszczenia wód [Commision of the European Communities, 1980; Davi i Gnudi, 1999].

**Chlorofenole**, chlorowane pochodne fenolu, również wykazują dużą toksyczność dla organizmów żywych [Dmitruk i in., 2006;]. Są one substancjami stałymi w temperaturze pokojowej, z wyjątkiem 2-monochlorofenolu, który topi się w temperaturze 8°C. Ich rozpuszczalność w wodzie jest niska [Sigma-Aldrich, 2014]. Pomimo ich dużej toksyczności stosuje się je jako środki bakteriobójcze, środki grzybobójcze i środki konserwujące [Jia i in., 2012]. Chlorofenole są często wytwarzane w procesach technologicznych podczas dezynfekcji wody chlorem oraz w procesach chlorowania fenolu. Związki te mogą być również zostać utworzone w wyniku transformacji środowiskowych jednego herbicydów np. kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego [Czaplicka, 2004].

**2,4-dichlorofenol** (2,4-DCP) jest przedstawicielem grupy chlorofenoli. Jest to atrakcyjny półprodukt wyjściowy stosowany w przemyśle organicznym np. do produkcji wyższych chlorofenoli [Chemicalbook, 2010] oraz półprodukt wykorzystywany do produkcji środków przeciwmolowych. Głównym zastosowaniem 2,4-DCP jest wynosząca rocznie wiele tysięcy ton produkcja środków chwastobójczych: kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego, kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy) propionowego jak również kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy) masłowego [USEPA, 1980]. Do końca lat 80. XX w. 2,4-DCP był stosowany jako składnik środków chemicznych służących do impregnacji drewna budowlanego i zabezpieczającego przed rozwojem grzybów oraz insektów. Od końca lat 80-tych XX w. ksylamid, w którym 2,4-DCP był stosowany został zakazany ze względu na pogorszenie ogólnego stanu zdrowia i samopoczucia osób, które wdychały opary środka, którym impregnowano drewno budowlane [Niestochowski, 2013].

**Wysoka toksyczność chlorofenoli** sprawia, że nawet niewielkie ich ilości uwolnione do środowiska niosą za sobą poważne konsekwencje. Powszechnie wiadomo, że bardzo niskie stężenia chlorofenoli w wodzie powodują znaczne pogorszenie jej smaku i zapachu [Dmitruk i in., 2006], należy więc zadbać o skuteczne ich usuwanie.

Istniejące metody usuwania związków organicznych z wody można podzielić na fizyczne, chemiczne i biologiczne. Metody te, nie zawsze są w stanie poradzić sobie z coraz to nowszymi i trudniej degradowanymi związkami chemicznymi. Szczególnie znaczenie w procesach oczyszczania wody z ciężko degradowalnych związków zyskały procesy zaawansowanego utleniania (AOP), wykorzystujące wysoki potencjał utleniający rodników hydroksylowych [Włodarczyk-Makuła i Obstój, 2013]. Jednak pomimo sukcesów niektórych metod AOP, nadal prowadzone są badania poszukujące doskonalszych i tańszych metod pozwalających uporać się z problemem zanieczyszczenia wód.

**Proces fotochemicznej degradacji**, jakim jest fotosensybilizowane utlenianie, w którym do degradacji związku wykorzystuje się formę tlenu singletowego  $^1\text{O}_2$  [Bartos, 2009] stanowi alternatywę dla wcześniej wspomnianych metod. Tlen singletowy  $^1\text{O}_2$  jest wzbudzoną formą tlenu cząsteczkowego. Nadmiar energii w cząsteczce tlenu singletowego powoduje, że cząsteczka  $^1\text{O}_2$  jest bardzo reaktywna i może bezpośrednio utleniać wiele makrocząsteczek. Wśród metod pozwalających na otrzymanie  $^1\text{O}_2$ , można wyróżnić następujące: wytwarzanie w reakcjach chemicznych, wyładowania w fazie gazowej oraz proces fotosensybilizacji.

**Fotosensybilizacja** jest procesem, w którym zmiany fotochemiczne zachodzą w cząsteczkach jednego indywiduum, podczas gdy promieniowanie zostaje zaabsorbowane przez cząsteczki innego związku nazywanego fotosensybilizatorem lub fotocuczulaczem [Pączkowski, 2003]. Fotosensybilizatory są cząsteczkami, często barwnikami, które usprawniają generowanie tlenu singletowego. Fotosensybilizatory występują zarówno w układach żywych jak również poza nimi. Endogenne fotosensybilizatory, występujące w organizmach żywych, obejmują takie cząsteczki jak chlorofil, bilirubiny, porfiryny. Wszystkie związki wykazujące działanie fotosensybilizujące można

podzielić na: barwniki ksantanowe, porfiryny, ftalocyjaniny, kompleksy metali przejściowych oraz półprzewodniki [DeRosa i Crutchley, 2002].

Fotosensybilizatory poza zastosowaniami w medycynie są wykorzystywane w technologii oczyszczania wody [Jiménez-Hernández E.M. i in., 2006; Manjón i in., 2008]. Procesy fotodegradacji zanieczyszczeń zachodzą w wodzie bardzo powoli w porównaniu do procesów zachodzących z fotosensybilizatorem. Wałorem procesu fotosensybilizowanego utleniania jest możliwość zastosowania promieniowania słonecznego zamiast wysoko kosztownych lamp.

W niniejszej pracy postanowiono przeprowadzić analizę porównawczą uwzględniającą energię zużytą w trakcie procesu fotosensybilizacji 2,4-DCP. Jako kryterium wybrano dawkę promieniowania podawaną w  $J\ m^{-2}$ , co pozwoliło oszacować tę zależność.

## Materiały i metody

2,4-DCP (czystość 99 %, Tab.1) zakupiono w firmie Sigma-Aldrich. Róż bengalski (RB, Tab.1) otrzymano z firmy Fluka. Roztwory przygotowano w buforach wg receptury Brittona Robinsona NaOH (cz.d.a – Chempur),  $H_3PO_4$  (85 % – POCh),  $CH_3COOH$  (80% – POCh),  $H_3BO_3$  (cz.d.a. – Chempur).

Roztwory wyjściowe 2,4-DCP ( $2,4 \times 10^{-4} M$ ) naświetlano przy użyciu lamp ksenonowych (100W, XBO OFR, Osram) w układzie półprzepływowym w pięciu reaktorach ( $0,01 dm^3$ ) płytowych umieszczonych wokół lampy.

Zanik substancji obserwowano przy zastosowaniu analizy chromatograficznej HPLC (Waters, kolumna NovaPack C18; 3,9 mmx15 mm).

Obliczenia aktywności wykonano przy zastosowaniu roztworu soli Reineckiego, absorbującej w zakresie długości fali 310÷770 nm. Ilość fotonów wchodzących do przestrzeni czynnej reaktora wynosi  $E_0 = 3,34 \times 10^{20}$  kwantów  $s^{-1} dm^{-3}$  ( $5,55 \times 10^{-4}$  einstein  $s^{-1} dm^{-3}$ ). Ilość fotonów zaabsorbowanych przez fotosensybilizator o stężeniu  $2 \times 10^{-5} M$  wynosi  $3,03 \times 10^{19}$  kwantów  $s^{-1} dm^{-3}$  ( $5,03 \times 10^{-5}$  einstein  $s^{-1} dm^{-3}$ ).

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne RB i 2,4DCP [Wilkinson i in., 1993; Larkin i in., 1999]

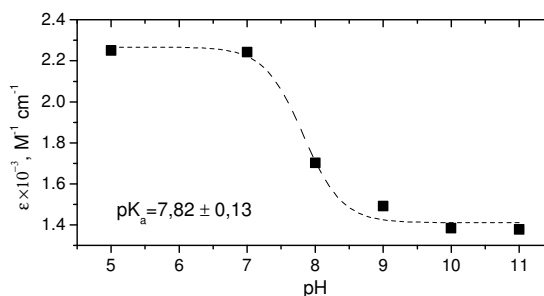
RB	2,4-DCP
$C_{20}H_{2}Cl_4LiNa_2O_5$	$C_6H_4Cl_2O$
1017.66 g $mol^{-1}$	163 g $mol^{-1}$
$\phi_A = 0.76$	Rozpuszczalność w wodzie 5g/1000ml
$\phi_T = 0.98$	Gęstość 1,38g/ml
$\epsilon_{548nm} = 72\ 800\ M^{-1}\ cm^{-1}$	$\epsilon_{285nm} = 2\ 248\ M^{-1}\ cm^{-1}$ (pH 5) $\epsilon_{285nm} = 1\ 378\ M^{-1}\ cm^{-1}$ (pH 10.8)

## Wyniki i dyskusja

Aby scharakteryzować proces fotosensybilizowanego utleniania 2,4-DCP w roztworach wodnych należy wziąć pod uwagę stopień dysocjacji tego związku zależny od pH. Został on obliczony na podstawie wyznaczonej wartości  $pK_a$  (Rys.1) i zastosowanego pH:

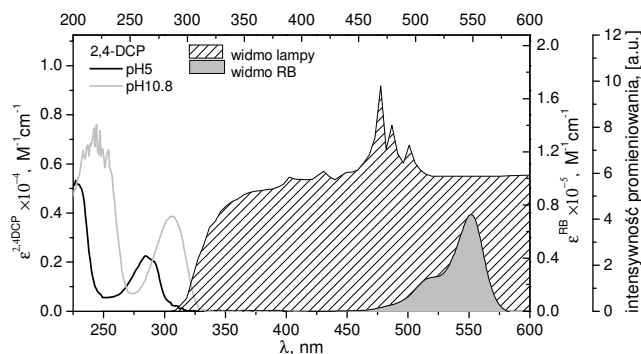
$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [A]} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} \quad (1)$$

Z tego względu badania prowadzono w pH równym 5 gdy związek znajduje się w formie niezdisocjowanej ( $\alpha_{2,4-DCP} = 0,15\%$ ) oraz w pH 10,8 dla formy zdysocjowanej ( $\alpha_{2,4-DCP} = 99,89\%$ ).



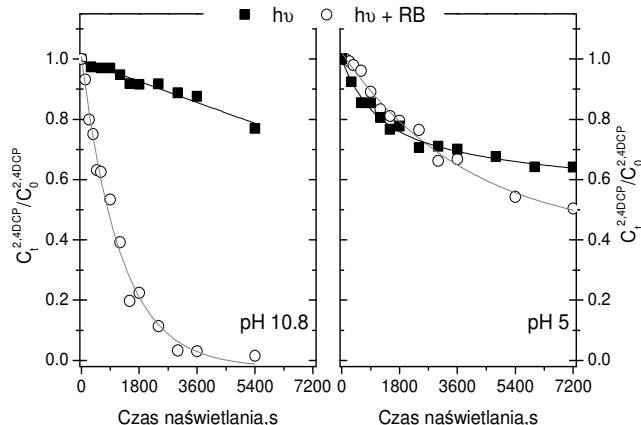
Rys. 1. Wyznaczona wartość  $pK_a$  dla 2,4-DCP ( $\lambda = 285\ nm$ )

Widma absorpcji promieniowania 2,4-DCP na tle widma emisyjnego zastosowanej w eksperymentach lampy przedstawiono na rys. 2. Pasma absorpcji 2,4-DCP, a szczególnie anionu, którego widmo w stosunku do widma formy niezdisocjowanej przesunięte jest w stronę fal dłuższych, po części pokrywają się z widmem emisyjnym lampy ksenonowej ( $\lambda = 288c770\ nm$ ). RB może efektywnie absorbować promieniowanie w stosowanym zakresie pH. Badania spektrofotometryczne wykazały, iż widmo RB jest niezmiennie w zakresie pH 5–12, zatem liczba fotonów zaabsorbowanych przez sensybilizator nie jest zależna od pH.



Rys. 2. Widmo absorpcji 2,4-DCP i RB na tle widma emisyjnego lampy XBO

Nakładanie się widma absorpcyjnego związku z widmem emisyjnym lampy może wskazywać na możliwość rozkładu tego związku pod wpływem działania światła. Aby wyznaczyć udział fotolizy bezpośredniej w procesie fotosensybilizacji wykonano serię naświetlań bez użycia sensybilizatora. Wyniki tych eksperymentów zestawiono na rys. 3. Można zauważyć istotny wpływ środowiska reakcyjnego na szybkość reakcji. Widmo spektrofotometryczne ulega zmianie wraz ze zmianą odczynu środowiska reakcyjnego (zakres absorpcji przesuwają się w kierunku fal dłuższych), ale pomimo lepszego dopasowania widm nie uzyskuje się przyśpieszenia procesu fotolizy w pH 10,8 (Rys. 3).



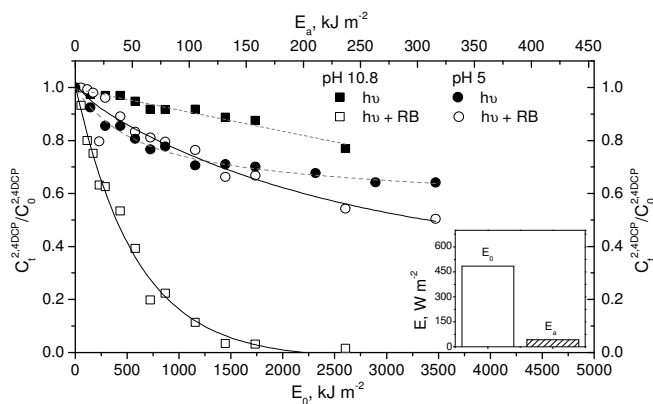
Rys. 3. Zmiana względnego stężenia 2,4-DCP podczas naświetlania roztworu reakcyjnego bez i z zastosowaniem fotosensybilizatora

Proces fotosensybilizacji 2,4-DCP prowadzony z wykorzystaniem rózu bengalskiego (układ homogeniczny) jako sensybilizatora doprowadził do znacznego przyspieszenia zaniku związku. Szybkość zaniku związku zależała od  $pH$  roztworu, w którym prowadzono proces fotosensybilizacji (Rys. 3).

W przypadku prowadzenia procesu w 10,8 uzyskano prawie 100% ubytek 2,4-DCP już po ok. 50 min., natomiast w przypadku tego samego procesu prowadzonego w  $pH$  5 po czasie 50 minut uzyskano tylko ok. 50% ubytek wykorzystywanego związku.

Ponadto stwierdzono, iż związek znajdujący się w postaci niezdysocjowanej ( $pH$  5) jest bardzo oporny na działanie tlenu singletowego. Przez pierwszą godzinę w środowisku kwaśnym 2,4-DCP ulega tylko fotolizie, a dopiero po tym czasie obserwuje się lekkie przyspieszenie reakcji w wyniku działania  $^1O_2$ .

Naświetlanie roztworów reakcyjnych zawierających fotosensybilizator, przy zastosowaniu promieniowania emitowanego przez lampę XBO, wymaga użycia dużej dawki promieniowania w celu osiągnięcia zadowalających fotodegradacji związku. Należy jednak zauważyć, że istnieje możliwość zmniejszenia kosztów prowadzenia tego procesu poprzez zastosowanie promieniowania słonecznego jako źródła światła. Jak można zauważyć na insercie rys. 4 dawka energii docierająca do przestrzeni czynnej reaktora wynosi  $483,64 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , natomiast do zapoczątkowania reakcji konieczna jest tylko dawka zaabsorbowana przez fotosensybilizator ( $43,88 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Pomimo że wartości wydają się duże, badania wykazały, że dawka naturalnego promieniowania słonecznego docierająca do reaktora i przypadająca na jednostkę jego powierzchni wynosi od 100 do  $810 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  [Grylik i Miller, 2005]. Dawka promieniowania stosowana w badaniach mieści się w zakresie dostarczonym przez Słońce, dlatego też fotodegradacja chlorofenoli przy zastosowaniu promieniowania słonecznego jako źródła światła w polskich warunkach atmosferycznych jest możliwa.



Rys. 4. Zmiana stężenia względnego 2,4-DCP w funkcji dawki promieniowania

## Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zanik 2,4-DCP zachodzi w obu badanych  $pH$ . Jednakże wydajność procesu degradacji, przy zastosowaniu fotosensybilizowanego utleniania, zachodzi znacznie szybciej w  $pH$  zasadowym. Badania wykonane z wykorzystaniem lampy ksenonowej wykazały, że fotosensybilizowane utlenianie jest procesem energochłonnym, co jednocześnie przekłada się na koszt przeprowadzenia procesu. Jednak należy zwrócić uwagę, że proces ten ma duży potencjał aplikacyjny i istnieje możliwość obniżenia kosztów jego prowadzenia poprzez zastosowanie jako źródła światła promieniowania słonecznego.

## LITERATURA

- Bartosz G., 2009. *Druga twarz tlenu: wolne rodniki w przyrodzie*. PWN, Warszawa.
- Chemicalbook, 2010. *Chemicalbook: CAS Data Base List*. (03. 2015) <http://www.chemicalbook.com/>
- Commission of the European Communities, 1980. (03.2015): <http://eur-lex.europa.eu>
- Czaplicka M., 2004. Sources and transformation of chlorophenols in the natural environment. *Sci. Total Env.*, **322**, 21-39. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2003.09.015
- Davi M.L., Gnudi F., 1999. Phenolic compounds in surface water. *Water Res.*, **33**, 3213-3219. DOI: 10.1016/S0043-1354(99)00027-5
- DeRosa M.C., Crutchley R.J., 2002. Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coordin. Chem. Rev.*, **233-234**, 351-371. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00034-6
- Dmitruk U., Zbieć E., Dojlido J., 2006. Występowanie i oznaczenie chlorofenoli w środowisku wodnym. *Ochr. Środ.*, **28**, nr 3, 25-28
- Grylik D., Miller J.S., 2005. Wykorzystanie promieniowania widzialnego do degradacji 2-chlorofenolu w środowisku wodnym. *Pr. Inst. Elektr.*, **228**, 225-242
- Jia J., Zhang S., Wang P., Wang H., 2012. Degradation of high concentration 2,4-dichlorophenol by simultaneous photocatalytic-enzymatic process using  $TiO_2/UV$  and laccase. *J. Haz. Mat.*, **205**, 205-206. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.12.052.
- Jiménez-Hernández M. E., Mamón F., García-Fresnadillo D., Orellana G., 2006. Solar Water Disinfection by oxygen photogenerated with polymer-supported Ru(II) sensitizer. *Solar Energy*, **80** (10), 1382-1387. DOI: 10.1016/j.solener.2005.04.027
- Khoddami A., Wilkes M.A., Roberts T.H., 2013. Techniques for analysis of plant phenolic compounds. *Molecules*, **18**, 2328-2375. DOI: 10.3390/molecules18022328
- Krygowski P., 2001. *Encyklopedia szkolna: Chemia*. WSiP, Warszawa
- Larkin J.M., Donaldson W.R., Foster T.H., Knox R.S., 1999. Reverse intersystem crossing from a triplet state of rose bengal populated by sequential 532-nm plus 1064-nm laser excitation. *Chem. Phys.*, **244** (2-3), 319-330. DOI: 10.1016/S0301-0104(99)00130-5
- Manjón F., Villen L., Garcia-Fresnadillo D., Orellana G., 2008. On the Factors Influencing the Performance of Solar Reactors for Water Disinfection with Photosensitized Singlet Oxygen. *Env. Sci. Technol.*, **42**, 301-307. DOI:10.1021/es071762y
- Niesłochowski A., 2013. Badanie emisji lotnych związków organicznych (VOC) techniką termicznej desorpcji i chromatografii GC-MS. *Pr. Inst. Tech. Bud.*, **1**, 9-20
- Pączkowski J., 2003. *Postawy fotochemii*. [w:] Pączkowski W J. (red.), *Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie*. Wyd. Uniw. Adama Mickiewicza, Toruń
- Sigma-Aldrich, 2014. *Sigma-Aldrich - Material Safety Data Sheet*. (03. 2015) <http://www.sigmaaldrich.com>
- USEPA, 1980. *Ambient Water Quality Criteria for 2,4-dichlorophenol*. Washington. (03.2015): [http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/upload/2001\\_10\\_12\\_criteria\\_ambientwqc\\_24dimethylphenol80.pdf](http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/upload/2001_10_12_criteria_ambientwqc_24dimethylphenol80.pdf)
- Wilkinson F., Helman W. P., Ross A. B., 1993. Quantum yields for the photosensitized formation of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **22**, 113-262. DOI: 10.1063/1.555934
- Włodarczyk-Makuła M., Obstój A., 2013. Fotodegradacja wybranych ksenobiotyków organicznych. *LAB Laboratoria Aparatura Badania*, **18**, nr 3, 20-27

**Badania przeprowadzono dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu UMO-2012/07/B/ST8/03787.**