

Aleksandra PEREK<sup>1</sup>, Adam SOCHA<sup>1</sup>, Lidia OSIEWAŁA<sup>1</sup> i Jacek RYNKOWSKI<sup>1</sup>

## OPTIMALIZACJA REAKCJI FOTOELEKTROCHEMICZNEGO UNIESZKODLIWIANIA BENZYLIDENOACETONU

### OPTIMIZATION OF THE PHOTOELECTROCHEMICAL TREATMENT OF BENZYLIDENEACETONE

**Abstrakt:** W przemyśle galwanizerskim wykorzystuje się różnego rodzaju substancje organiczne. Ich obecność w kąpielach umożliwia otrzymywanie powłok metalicznych o pożądanych właściwościach. Jedną z tych substancji jest benzylidenoaceton (BDA), należący do grupy  $\alpha,\beta$ -nienasyconych ketonów. Ponieważ związki te należą do trudno degradowalnych, konieczne jest zastosowanie odpowiedniej metody ich mineralizacji. Metody fotoelektrochemiczne ze względu na swoją efektywność unieszkodliwiania są obiektem coraz większego zainteresowania. Celem pracy było wykorzystanie planu całkowitego eksperymentu czynnikowego do procesu fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania benzylidenoacetonu. Badano zależność stopnia mineralizacji od trzech czynników: czasu trwania reakcji, natężenia prądu oraz wyjściowego stężenia substratu. Stopień mineralizacji, będący miarą destrukcji rozpatrywanego substratu, obliczono na podstawie zawartości całkowitego węgla organicznego (TOC). Na podstawie uzyskanych równań stwierdzono, że najistotniejszy wpływ na wzrost stopnia przemiany TOC ma czas trwania reakcji, nieznacznie mniejszy - natężenie prądu, a wzrost wyjściowego stężenia substratu zmniejsza efektywność reakcji. Największy stopień mineralizacji (99%) uzyskano w przypadku 106,5 minut reakcji fotoelektrochemicznej z zastosowaniem natężenia prądu 0,37 A oraz roztworu BDA o stężeniu 0,4 mmol/dm<sup>3</sup>. W celu sprawdzenia poprawności uzyskanego równania porównano obliczone wartości stopnia mineralizacji z wartościami uzyskanymi na drodze eksperymentu.

**Słowa kluczowe:** unieszkodliwianie fotoelektrochemiczne, benzylidenoaceton, optymalizacja

#### Wstęp

Wraz z postępowaniem gospodarczym wzrasta zapotrzebowanie na wodę zarówno dla celów sanitarnych, jak i przemysłowych, a co za tym idzie - rośnie ilość powstających ścieków. Odprowadzanie zużytych wód do zbiorników naturalnych powoduje ich zanieczyszczenie, które niekorzystnie wpływa na równowagę środowiska naturalnego i zdrowie ludzi. Dlatego oczyszczanie wód stanowi ważny temat ochrony środowiska. Wyróżnia się wiele kierunków ochrony wód, od oszczędnego gospodarowania nimi do oczyszczania już zużytych wód odpadowych. Stopień zanieczyszczenia ścieków jest bardzo zróżnicowany i dlatego każda gałąź przemysłu musi stosować specyficzne metody ich neutralizacji [1]. Powstające podczas procesów galwanicznych zużyte kąpiele i wody popłuczne można podzielić na odpowiednie grupy, np. chromowe, cynkowe, cyjankowe. Ponadto odprowadzane wody zawierają wiele związków organicznych mogących mieć działanie alergiczne, rakotwórcze czy trujące [2]. Jednym z takich zanieczyszczeń jest *benzylidenoaceton* (BDA), mający szerokie zastosowanie nie tylko w przemyśle galwanizerskim, ale także w produkcji kosmetyków, perfum czy leków [3]. Benzylidenoaceton należy do  $\alpha,\beta$ -nienasyconych ketonów i jest związkiem o potwierdzonej toksyczności, a zatem konieczne jest jego unieszkodliwienie [4]. Istnieje wiele metod oczyszczania ścieków z substancji organicznych. Wśród nich wyróżnia się procesy

<sup>1</sup> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. S. Żeromskiego 116, 90-942 Łódź, tel. 42 631 31 30, email: aleksandra.perek@edu.p.lodz.pl

chemiczne (chlorowanie, ozonowanie, wymiana jonowa), biologiczne (beztlenowe, tlenowe) oraz elektrochemiczne [5]. Dużym zainteresowaniem cieszą się procesy fotokatalitycznego utleniania, które pozwalają na rozkład wielu substancji organicznych bez stosowania dodatkowych chemikaliów. Najczęściej stosowanym związkami (półprzewodnikami) o właściwościach fotokatalitycznych jest ditlenek tytanu [6]. Proponowana metoda fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania benzylidenoacetonu jest połączeniem dwóch systemów: elektrochemicznego i fotokatalitycznego, gdzie  $\text{TiO}_2$  jest jednocześnie anodą i katalizatorem reakcji [7]. Wydajność reakcji jest uzależniona od wielu parametrów, których optymalne wartości można wyznaczyć przez zastosowanie metod chemometrycznych. Metody te pozwalają na opisanie danego procesu przy wykonaniu minimalnej liczby eksperymentów, a zatem koszt i czas poświęcony badaniom ulega zmniejszeniu [8, 9]. Celem tej pracy była optymalizacja parametrów fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania benzylidenoacetonu z zastosowaniem planu całkowitego eksperymentu czynnikowego.

## Metodyka

Procesy fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania BDA wykonano, wykorzystując reaktor Heraeus Noblelight o pojemności  $160 \text{ cm}^3$ , wyposażony w lampę emitującą promieniowanie UV o długości fali  $\lambda = 254 \text{ nm}$ . W układzie tym katodę stanowiła blaszka platynowa, natomiast anodę blaszka tytanowa pokryta 70%  $\text{TiO}_2$ /30%  $\text{RuO}_2$ . Powierzchnia geometryczna każdej z elektrod wynosiła  $40 \text{ cm}^2$ . Elektrolitem podstawowym, w którym rozpuszczano badany związek, był roztwór  $\text{KCl}$  ( $0,5 \text{ mol/dm}^3$ ) i  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ). Procesy prowadzono z odpowiednią zmianą parametrów: czasu trwania procesu ( $21,5 \div 106,5$  minut), natężenia prądu ( $0,11 \div 0,37$  A) oraz wyjściowego stężenia substratu ( $0,15 \div 2,0 \text{ mmol/dm}^3$ ). W celu określenia stopnia destrukcji badanego związku każdorazowo po reakcji próbkę poddawano oznaczeniu na zawartość *ogólnego węgla organicznego* (TOC). Analiza ta została przeprowadzona za pomocą analizatora TOC - 5050A firmy Shimadzu. Stopień mineralizacji benzylidenoacetonu ( $\alpha_{\text{TOC}}$  [%]) określono na podstawie zmiany TOC. Badania woltamperometrycznej redukcji wykonano dla  $1 \text{ mmol/dm}^3$  roztworu BDA (w elektrolicie podstawowym) w trójelektrodowym układzie, gdzie elektrodą pomiarową była stacjonarna *kroplowa elektroda rtęciowa* (WER), pomocniczą - elektroda grafitowa, natomiast odniesienia - kalomelowa. Woltamperometryczne utlenianie prowadzono z zastosowaniem elektrody platynowej jako pomiarowej, siatki platynowej jako elektrody pomocniczej oraz ferrocenowej jako elektrody odniesienia. Pomiar woltamperometrycznego utleniania wykonano dla  $1 \text{ mmol/dm}^3$  BDA w roztworze nadchloranu tetrabutylamonowego ( $0,1 \text{ mmol/dm}^3$ ) w acetonitrylu. W celu minimalizacji liczby doświadczeń dla trzech zmiennych zastosowano dwupoziomowy całkowity eksperyment czynnikowy. Zatem całkowita ilość doświadczeń wynosiła:

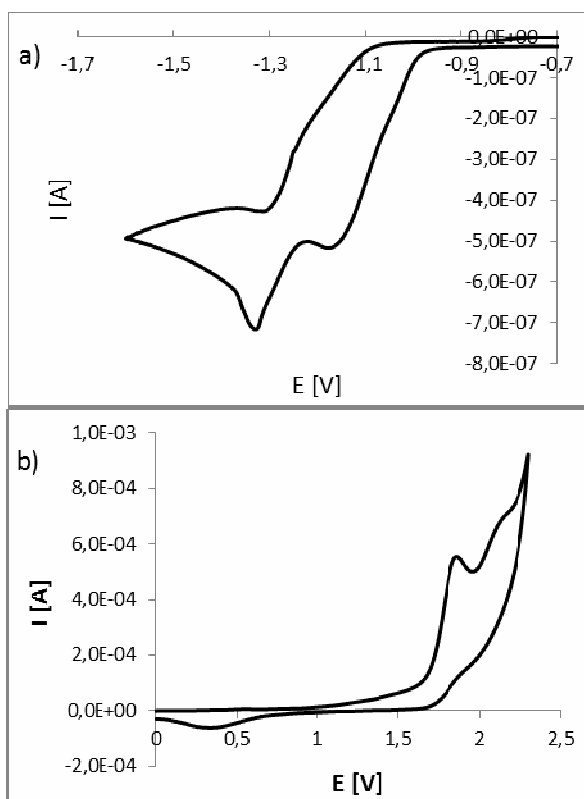
$$N = n^k = 2^3 = 8$$

gdzie:  $n$  - liczba poziomów,  $k$  - liczba czynników (zmiennych).

Dodatkowo wykonano eksperyment dla punktu centralnego. W celu statystycznej oceny uzyskanych efektów wykonano dwie serie pomiarowe.

### Wyniki i ich interpretacja

Wykonano pomiary woltamperometrycznej redukcji i utlenienia BDA. Badany substrat ulega redukcji w środowisku wodnym na stacjonarnej kroplowej elektrodzie rtęciowej. Jego redukcja przebiega w dwóch etapach przy potencjałach  $-1,15$  i  $-1,32$  V (rys. 1a).



Rys. 1. Cykliczne woltamperogramy ( $v = 0,1$  V/s): a) redukcji BDA; b) utleniania BDA

Fig. 1. Cyclic voltammograms ( $v = 0.1$  V/s): a) BDA reduction; b) BDA oxidation

W przypadku utleniania BDA w środowisku wodnym nie zaobserwowano żadnych pików utleniania. Dlatego też woltamperometryczne utlenianie prowadzono w acetonitrylu. Stwierdzono, że badany substrat ulega utlenieniu w dwóch etapach przy potencjałach  $1,78$  i  $2,06$  V (rys. 1b).

Preparatywne utlenianie prowadzono z zastosowaniem planu całkowitego eksperymentu czynnikowego, wykonując go na trzech poziomach i dla trzech zmiennych. Każdy eksperyment był jednokrotnie powtórzony. Wielkością badaną był stopień mineralizacji ( $\alpha_{\text{TOC}}$  [%]). Rozważano wpływ trzech parametrów: czasu trwania procesu ( $t$  [min]), natężenia prądu ( $I$  [A]) oraz początkowego stężenia substratu ( $c$  [mmol/dm<sup>3</sup>]). Zakres wartości parametrów określono na podstawie niezależnych doświadczeń.

W bezwymiarowym układzie współrzędnych poziom górny określany jest jako +1, dolny -1, a poziom centralny 0. Plan w postaci zmiennych w skali nieuormowanej i w bezwymiarowym układzie współrzędnych jest przedstawiony w tabeli 1.

Tabela 1

Całkowity eksperyment czynnikowy 2<sup>3</sup>

Table 1

Full-factorial experiment 2<sup>3</sup>

Układ	Plan 2 <sup>3</sup>				Układ	Plan 2 <sup>3</sup>			
	UklCentr	x1-t	x2-I	x3-c		t [min]	I [A]	c [mmol/dm <sup>3</sup> ]	α <sub>roc</sub> [%]
1	1	-1,000	-1,000	-1,000	1	21,500	0,110	0,400	40,010
2	1	1,000	-1,000	-1,000	2	106,500	0,110	0,400	87,520
3	1	-1,000	1,000	-1,000	3	21,500	0,370	0,400	63,180
4	1	1,000	1,000	-1,000	4	106,500	0,370	0,400	97,980
5	1	-1,000	-1,000	1,000	5	21,500	0,110	1,800	7,980
6	1	1,000	-1,000	1,000	6	106,500	0,110	1,800	59,300
7	1	-1,000	1,000	1,000	7	21,500	0,370	1,800	29,970
8	1	1,000	1,000	1,000	8	106,500	0,370	1,800	86,280
9C	0	0,000	0,000	0,000	9C	64,000	0,240	1,100	60,850
10	1	-1,000	-1,000	-1,000	10	21,500	0,110	0,400	39,240
11	1	1,000	-1,000	-1,000	11	106,500	0,110	0,400	91,520
12	1	-1,000	1,000	-1,000	12	21,500	0,370	0,400	64,180
13	1	1,000	1,000	-1,000	13	106,500	0,370	0,400	98,980
14	1	-1,000	-1,000	1,000	14	21,500	0,110	1,800	6,980
15	1	1,000	-1,000	1,000	15	106,500	0,110	1,800	58,300
16	1	-1,000	1,000	1,000	16	21,500	0,370	1,800	28,970
17	1	1,000	1,000	1,000	17	106,500	0,370	1,800	81,280
18C	0	0,000	0,000	0,000	18C	64,000	0,240	1,100	59,850

Na podstawie uzyskanych wyników umieszczonych w tabeli 1 wyznaczono współczynniki równania regresji dla poszczególnych zmiennych. Obliczenia wykonano przy użyciu programu Statistica. Tabela 2 pokazuje ocenę efektów dla poszczególnych parametrów. Błąd standardowy dla większości czynników i ich wzajemnych interakcji wynosi 0,833 przy R<sup>2</sup> równym 0,9980.

Tabela 2

Ocena efektów ANOVA

Table 2

Estimation of effects ANOVA

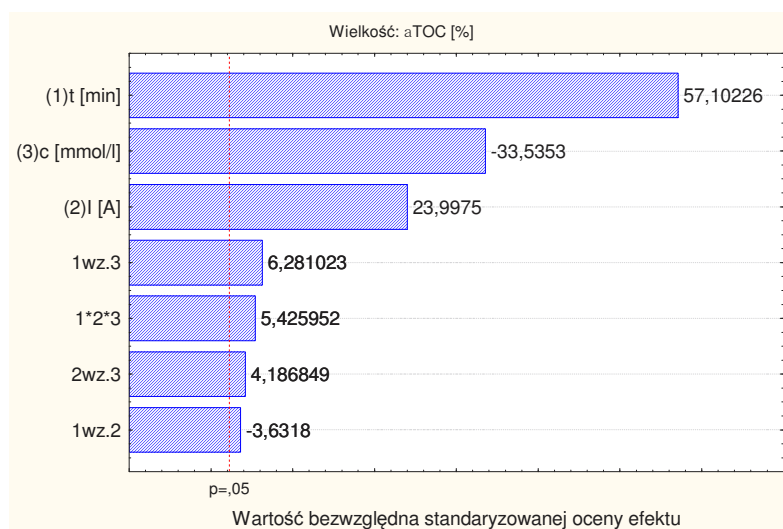
	Efekt	Błąd std	t(11)	p	Wsp.	Błąd std
Średn./Stała	59,0206	0,392804	150,2543	0,000000	59,0206	0,392804
(1) t [min]	47,5813	0,833264	57,1023	0,000000	23,7906	0,416632
(2) I [A]	19,9963	0,833264	23,9975	0,000000	9,9981	0,416632
(3) c [mmol/dm <sup>3</sup> ]	-27,9438	0,833264	-33,5353	0,000000	-13,9719	0,416632
1 wz.2	-3,0262	0,833264	-3,6318	0,004599	-1,5131	0,416632
1 wz.3	5,2338	0,833264	6,2810	0,000091	2,6169	0,416632
2 wz.3	3,4887	0,833264	4,1868	0,001867	1,7444	0,416632
1*2*3	4,5213	0,833264	5,4260	0,000291	2,2606	0,416632

Równanie regresji przedstawiające zależność stopnia mineralizacji BDA od badanych parametrów ma postać:

$$y = 59,02 + 23,79t + 10,00I - 13,97c - 1,51tI + 2,61tc + 1,74Ic + 2,26tIc$$

Analiza Pareto jest techniką pomagającą w wizualnym przedstawieniu i uszeregowaniu poszczególnych czynników. Pozwala ona na rozstrzygnięcie, który z parametrów reakcji wywiera najistotniejszy wpływ na jej przebieg [10].

Istotność współczynników danego równania regresji analizowano dla  $p = 0,05$  (dla poziomu ufności równego 95%). Jak wynika z rysunku 2, wszystkie z rozpatrywanych parametrów: czas reakcji, natężenie prądu oraz początkowe stężenie substratu istotnie wpływają na proces. Stopień mineralizacji BDA również zależy od wzajemnych interakcji poszczególnych czynników.

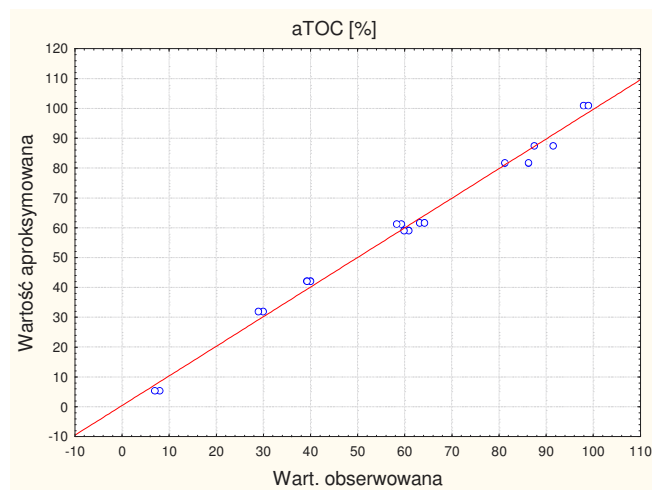
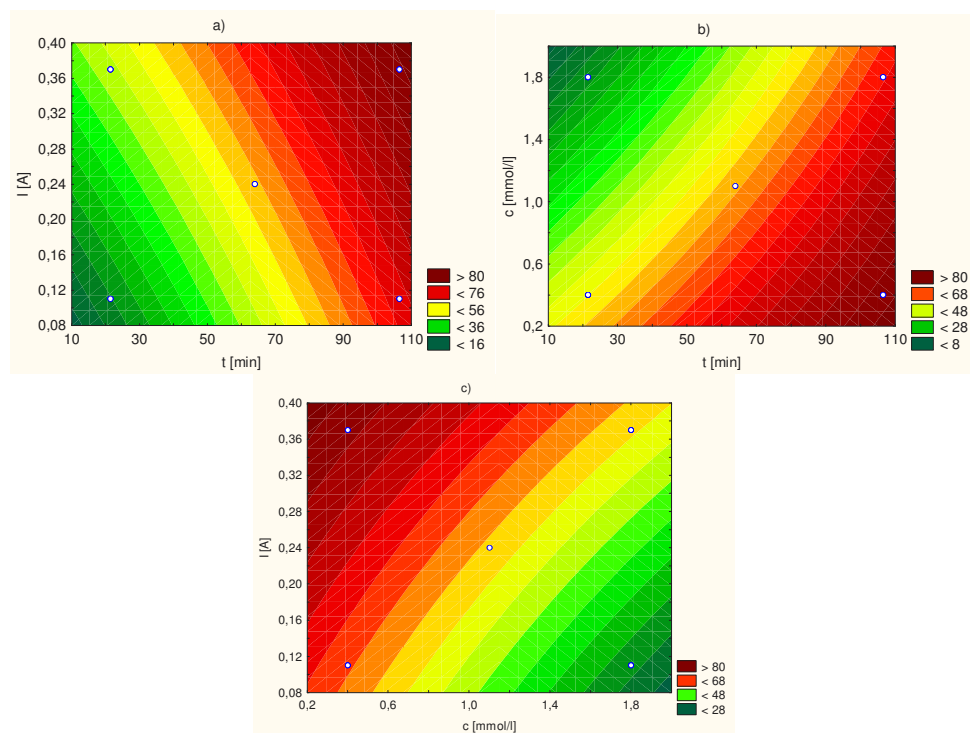


Rys. 2. Wykres Pareto efektów standaryzowanych czynników i ich interakcji dla procesu fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania BDA

Fig. 2. Pareto chart: standardized effects of factors and interactions on the photoelectrochemical decomposition of BDA

Do wyznaczenia eksperymentalnych wartości stopnia mineralizacji BDA wykorzystano pomiary TOC, a następnie porównano je z wartościami obliczonymi na podstawie uzyskanego równania. Zależność eksperymentalnych wartości  $\alpha_{TOC}$  względem wartości aproksymowanych przedstawiono na rysunku 3.

Jak wynika z obliczeń, wszystkie rozpatrywane parametry istotnie wpływają na proces. Zależność zmian zawartości TOC od wpływu poszczególnych parametrów przedstawia rysunek 4. Na podstawie poszczególnych wykresów można stwierdzić, że stopień mineralizacji BDA rośnie wraz ze wzrostem czasu trwania procesu oraz natężenia prądu, natomiast wzrost początkowego stężenia substratu zmniejsza efektywność procesu.

Rys. 3. Wartości  $\alpha_{\text{TOC}}$  [%]: obserwowane względem aproksymowanychFig. 3.  $\alpha_{\text{TOC}}$  [%] values: observed vs. approximatedRys. 4. Zależność  $\alpha_{\text{TOC}}$  [%] w funkcji: a)  $t$  i  $I$ ; b)  $t$  i  $c$ ; c)  $I$  i  $c$ Fig. 4. The  $\alpha_{\text{TOC}}$  [%] dependence on: a)  $t$  and  $I$ ; b)  $t$  and  $c$ ; c)  $I$  and  $c$

## Wnioski

Substrat w dwóch etapach ulega redukcji na stacjonarnej kroplowej elektrodzie rtęciowej oraz utlenieniu na elektrodzie platynowej. W zakresie stosowanych parametrów roztwór BDA łatwo ulega mineralizacji do  $H_2O$  i  $CO_2$ . Optymalnymi parametrami pozwalającymi uzyskać stopień mineralizacji na poziomie 99% jest czas trwania procesu, wynoszący 106,5 min, natężenie prądu 0,37 A oraz początkowe stężenie substratu równe  $0,4 \text{ mmol/dm}^3$ . Współczynnik  $R^2$  wynoszący 0,9980 i wartości błędów standardowych wskazują na to, że analizowany proces jest dobrze opisywany za pomocą otrzymanego równania.

## Literatura

- [1] VanLoon G, Duffy S. Chemia środowiska. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2007.
- [2] Kowal A, Świdorska-Bróz M. Oczyszczanie wody: podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Warszawa: Wyd. Nauk. PWN; 2007.
- [3] Malasiewicz A, Szydłowska I, Gembicki R, Beldowicz M, Brud W, Pilecki M. Patent PL nr 153267, C07C 49/213 (1991).
- [4] Schlede E, Aberer W, Fuchs T, Gerner I, Lessmann H, Maurer T, i in. Toxicology. 2003;193:219-259. DOI: 10.1016/S0300-483X(03)00266-X.
- [5] Nawrocki J. Uzdatnianie wody: procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Warszawa-Poznań: Wyd Nauk PWN i Wyd UAM; 2010.
- [6] Lin Y, Ferronato C, Deng N, Wu F, Chovelon J. Appl Catal B: Environ. 2009;88:32-41. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.09.026.
- [7] Luo J, Hepel M. Electrochim Acta. 2001;46:2913-2922. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00753-8.
- [8] Liu S, Kokot S, Will G. J Photoch Photobiol C. 2009;10:159-17. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2010.01.001.
- [9] Sakkas V, Islam M, Stalikas C, Albanis T. J Hazard Mater. 2010;175:33-44. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.050.
- [10] <http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html>.

## OPTIMIZATION OF THE PHOTOELECTROCHEMICAL TREATMENT OF BENZYLIDENEACETONE

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz

**Abstract:** A variety of organic substances are used in galvanic industry. Application of those compounds in galvanic baths enables the formation of anticorrosive coatings which have desired properties. Benzylideneacetone (BDA) is one of those substances, which belongs to a group of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones. These compounds are hardly degradable, thus it is necessary to find an appropriate method for their neutralization. Photoelectrochemical methods are more and more interesting, because of their effectiveness of neutralizing. The aim of this work was to use a full factorial experiment in order to plan the photoelectrochemical decomposition of benzylideneacetone. The influence of three parameters: duration, current and initial concentration of BDA on mineralization was investigated. The mineralization was calculated as a change of total organic carbon (TOC) and it was a measure of BDA destruction. Basing on the calculated regression equation the duration influences the most significantly, current - less, while high initial concentration of BDA decreases the efficiency. The highest mineralization was achieved in the case of 106.5 minutes of photoelectrochemical reaction using current 0.3 A and with initial BDA concentration of  $0.4 \text{ mmol/dm}^3$ . Calculated and experimental values of mineralization were compared in order to check the adequacy of the obtained equation.

**Keywords:** photoelectrochemical treatment, benzylideneacetone, optimization