

Utlenianie soli alkylotrimetyloamoniowych z anionem o działaniu herbicydowym

Monika STASIEWICZ*, Anna TURGUŁA - Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 9, 564-569

Wstęp

Jednym z głównych problemów przemysłu rolnego jest występowanie roślin niepożądanych w uprawach, co skutkuje zmniejszeniem ilości zbieranych plonów. Chwasty konkurują z roślinami uprawnymi o dostęp do światła, wody i soli mineralnych, powodując tym samym zwiększenie kosztów produkcji rolnej przy jednoczesnym zmniejszeniu wydajności zbiorów. W celu uzyskania jak największej zdolności produkcyjnej przypadającej na jednostkę arealu rolnego, stosuje się środki ochrony roślin, z których ponad 90% stanowią preparaty chemiczne. Z wielu występujących na rynku substancji o działaniu chwastobójczym, na szczególną uwagę zasługują związki należące do grupy fenoksyherbicydów, wśród których wyróżnić można kwasy: 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA), 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D), 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCP) oraz 4-(4-chloro-2-metylofenoksy)masłowy (MCPB) [1]. Niepodważalnymi zaletami stosowania wymienionych herbicydów jest ich wysoka aktywność biologiczna oraz selektywność, co przyczynia się do niszczenia wybranych gatunków chwastów z równoczesnym brakiem negatywnego oddziaływania na rośliny uprawne. Herbicydy, mimo wielu zalet, posiadają również wady, do których zalicza się przede wszystkim toksyczność preparatów, długi okres zalegania w glebie oraz uodpornianie się chwastów na działanie środków chwastobójczych [2, 3]. W celu zmniejszenia negatywnego wpływu herbicydów na środowisko, można zastosować modyfikacje już istniejących i szeroko stosowanych herbicydów, co za skutkowało pojawieniem się w literaturze w 2011 r. herbicydowych cieczy jonowych [4]. Opisane zostały sole z następującymi anionami: MCPA [4 ÷ 7], 2,4-D [8, 9], MCP [10], MCPB [11] i 4-CPA [12]. Obecność kationów o aktywności powierzchniowej poprawia zwilżalność, co umożliwi ograniczenie kosztów poprzez stosowanie mniejszych dawek herbicydowych cieczy jonowych względem ich komercyjnych odpowiedników [4, 5].

Rozpoznane zostały również wielofunkcyjne herbicydowe cieczy jonowe, np. regulator wzrostu i herbicyd [13 ÷ 15]. Jednak pozostaje problem ścieków z mycia maszyn do opryskiwania, zużytych opakowań i utylizacji przeterminowanych środków ochrony roślin. Z uwagi na dość duże stężenia substancji aktywnych, metody biologiczne są nieskuteczne. Jedynym rozwiązaniem jest stosowanie metod fizycznych, elektrochemicznych lub chemicznych [16 ÷ 18]. Często stosuje się je jako wstępne oczyszczenie przed rozkładem biologicznym. Metodą chemiczną, pozwalającą na szybki rozkład substancji aktywnych, jest utlenianie silnymi utleniaczami, tj. manganianem(VII) potasu [19] czy ozonem [20]. Zastosowanie procesu ozonowania umożliwia rozkład pestycydów z bardzo dobrą wydajnością, nawet w rozcieńczonych roztworach wodnych. Ponadto metoda ta cechuje się brakiem niebezpiecznych produktów rozpadu utleniacza [21 ÷ 24].

W niniejszej pracy sprawdzono podatność soli alkylotrimetyloamoniowych z anionami herbicydowymi: MCPA, MCP, 2,4-D w roztworach wodnych na działanie silnych utleniaczy jak manganian(VII) potasu i ozon.

*Autor do korespondencji:

Dr inż. Monika STASIEWICZ, e-mail: monika.stasiewicz@put.poznan.pl

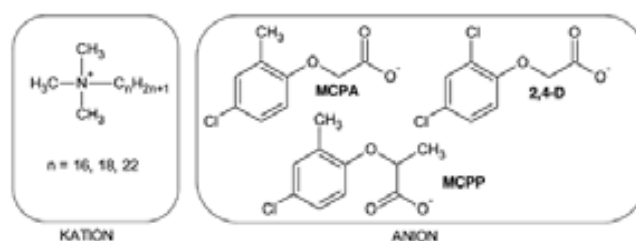
Część eksperymentalna

Ozonowanie prowadzono w szklanym reaktorze półprzepływowym o pojemności 500 cm³, przepuszczając zozonowany gaz o masowym natężeniu przepływu ozonu 3,07 g/godz. przez 250 cm³ wodnego roztworu badanego związku o stężeniu 0,001 M. Stężenie związku dobrano tak, żeby był rozpuszczalny w wodzie, a masowe natężenie przepływu tak, żeby w układzie cały czas był nadmiar ozonu. Ozon wytwarzano z tlenu w wytwornicy ozonu BMT 802N (BMT Messtechnik GMBH). Masowe natężenie przepływu ozonu oznaczano jodometrycznie. W czasie ozonowania co 5 min pobierano próby do analizy (1 cm³, który rozcieńczano dziesięciokrotnie i poddawano analizie spektrofotometrycznej). Oznaczano zawartość fenoksyoctanu na spektrofotometrze Spectrophotometer UV1601 (Rayleigh) przy długości fali 229 nm dla związków z anionem 2,4-D i MCP i przy długości 226 nm dla MCPA oraz zawartość substancji kationowo czynnej dla cieczy jonowych oznaczono metodą miareczkowania dwufazowego (ISO 2871-2:1990). Roztwory fenoksyoctanów sodu alkalizowano do pH 7 i 12 przez dodatek NaOH.

Oznaczenie indeksu nadmanganianowego (utlenialności) przeprowadzono wg PN-EN ISO 8467:2001.

Omówienie wyników

Ozon jest bardzo silnym utleniaczem (potencjał utleniający O₃ wynosi 2,07 V, podczas gdy KMnO₄ ma tylko 1,70 V). Jest skuteczniejszy od klasycznie stosowanych utleniaczy i rozkłada się do produktów obojętnych dla środowiska, nie powodując powstawania wtórnych zanieczyszczeń. Ozonowanie w środowisku wodnym powoduje rozkład ozonu do jeszcze silniejszych i mniej selektywnych utleniaczy – rodników hydroksylowych. Większość dostępnych na rynku czwartorzędowych soli amoniowych jest odporna na działanie ozonu w środowisku wodnym [25], zwłaszcza sole tetraalkiloamoniowe. Z kolei rozkład herbicydów z grupy fenoksykwasów w procesie ozonowania jest skuteczny i opisany w literaturze naukowej [21 ÷ 24].



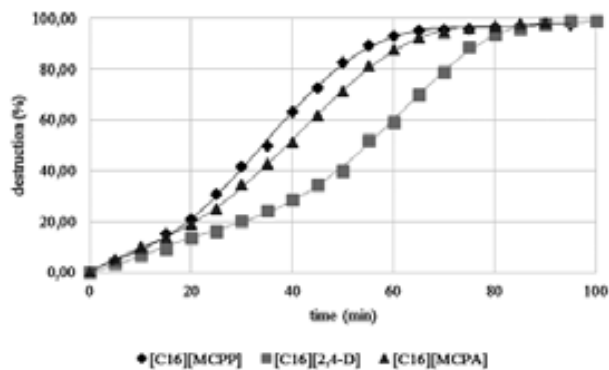
Rys. 1. Herbicydowe cieczy jonowe stosowane w badaniach

W niniejszej pracy ozonowano wodne roztwory soli sodowych MCPA, MCP i 2,4-D oraz herbicydowych cieczy jonowych (Rys. 1).

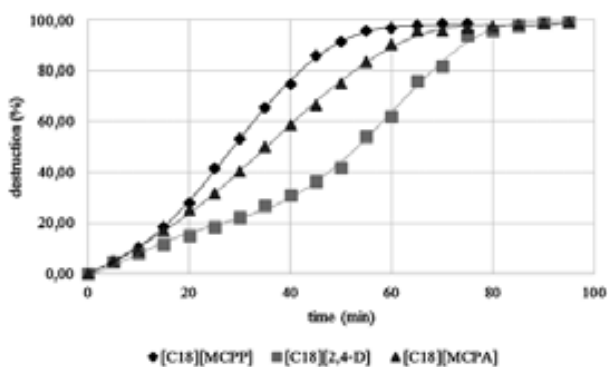
Uzyskane wyniki pokazują jednoznacznie, że efekty ozonowania zależą od rodzaju anionu herbicydowego (Rys. 2-4). Najlepiej rozkładają się związki z anionem MCP (4-chloro-2-metylofenoksypropionianowym), tylko nieco wolniej z anionem MCPA (4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym) i znacząco wolniej z 2,4-D (2,4-dichlo-

roofenoksyoctanowym). Mała różnica między wynikami dla MCPP i MCPA wynika z niewielkiej różnicy strukturalnej między anionami. Natomiast obecność drugiego atomu chloru w cząsteczce fenoksykwasu 2,4-D tak bardzo wyciąga elektrony z pierścienia aromatycznego, że elektrofilowy ozon znacznie wolniej z nim reaguje. Osiąga się co prawda niemal całkowity rozkład związku, ale w znacznie dłuższym czasie, co podwyższa koszty. Alternatywą może być wstępne ozonowanie roztworów zawierających herbicydowe ciecze jonowe, a następnie ich biodegradacja.

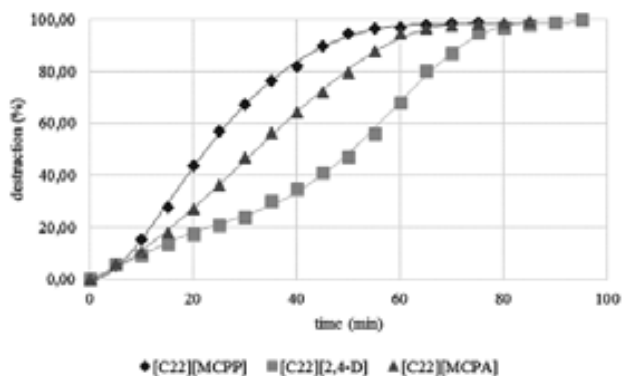
nowania, podobnie jak we wcześniejszych badaniach [20]. Efekt ten można tłumaczyć inertnością nasyconych podstawników alkilowych wobec ozonu, co potwierdził Corless [25].



Rys. 2. Rozkład herbicydowych cieczy jonowych z kationem heksadecylotrimetyloamoniowym

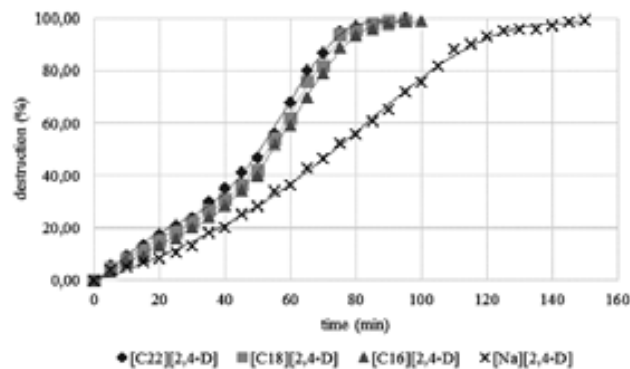


Rys. 3. Rozkład herbicydowych cieczy jonowych z kationem oktadecylotrimetyloamoniowym

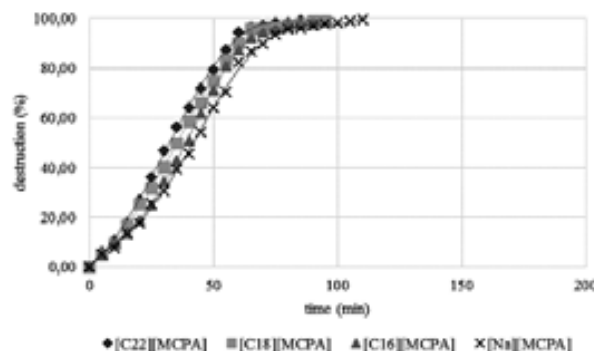


Rys. 4. Rozkład herbicydowych cieczy jonowych z kationem dokozylotrimetyloamoniowym

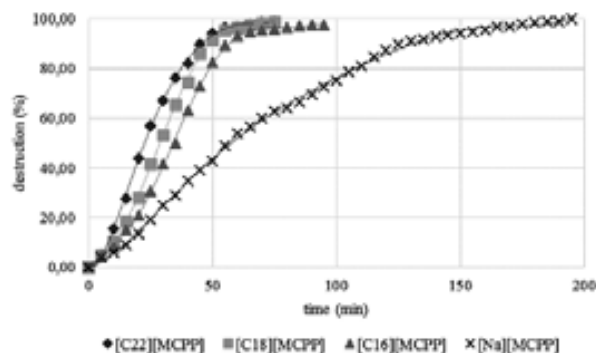
Wpływ kationu na szybkość rozkładu herbicydowej cieczy jonowej jest również widoczny. Reagują one z ozonem szybciej niż sole sodowe fenoksykwasów (Rys. 5–7). Jest to prawdopodobnie związane z lepszym rozpuszczaniem ozonu w roztworze cieczy jonowych (ciecze jonowe są dobrymi rozpuszczalnikami gazów [26]). Natomiast liczba atomów węgla w podstawniku alkilowym kationu alkilotrimetyloamoniowego w zasadzie nie ma wpływu na efekt ozo-



Rys. 5. Rozkład soli z anionem 2,4-D



Rys. 6. Rozkład soli z anionem MCPA



Rys. 7. Rozkład soli z anionem MCPP

Dla wszystkich związków wyznaczono indeks nadmanganianowy, jako określenie podatności związków na utlenianie. Wiadomo, że indeksu nie można traktować jako miary teoretycznego zapotrzebowania tlenu, ani całkowitej zawartości substancji organicznych. Wiele związków organicznych w tym oznaczaniu ulega tylko częściowemu utlenieniu, bo jest utlenianie w określonym czasie.

Tablica I

Indeks nadmanganianowy – I_{Mn} , mg O_2/dm^3

Anion \ Kation	2,4-D	MCPA	MCPP
$C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$	1,16	8,96	11,08
$C_{18}H_{37}(CH_3)_3N^+$	2,05	9,66	11,77
$C_{22}H_{45}(CH_3)_3N^+$	3,45	10,43	12,48
Na^+	0,90	7,04	7,49

Sole z anionem 2,4-D mają najniższy indeks nadmanganianowy, co świadczy o tym, że szybkość reakcji utleniania jest niewielka. Z kolei indeksy związków z anionem MCPP, są największe, bo te związki utleniają się najszybciej. Potwierdzają to wyniki ozonowania. Jednak manganian(VII) potasu, w odróżnieniu od ozonu, utlenia także kation, ponieważ indeksy nadmanganianowe rosną ze wzrostem liczby atomów węgla w podstawniku alkilowym, podobnie jak we wcześniejszych badaniach [27].

Podsumowanie i wnioski

Sole sodowe MCPA, 2,4-D i MCPP oraz herbicydowe cieczki jonowe utleniają się pod wpływem ozonu oraz manganianu(VII) potasowego. Wpływ na efekty ozonowania ma zarówno anion (najłatwiej rozkłada się MCPP a najstabiliej 2,4-D), jak i kation (sole z organicznym kationem utleniają się łatwiej niż sodowe). Ozon nie reaguje z podstawnikami alkilowymi (brak wpływu długości podstawnika na efekty ozonowania), natomiast manganian(VII) potasu je utlenia (indeks nadmanganianowy rośnie z liczbą atomów węgla w kationie). Utlenianie jest skuteczną metodą rozkładu herbicydowych cieczy jonowych.

Badania sfinansowane z grantu PBS2/A1/9/2013, NCBR (Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, Warszawa, Polska).

Literatura

- Praczyk T., Skrzypczak G.: *Herbicydy*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań 2004.
- Adamczewski K.: *Odporność chwastów na herbicydy*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014.
- Tomlin C.D.S.: *The Pesticide Manual: A World Compendium*. British Crop Protection Council, Alton, Hampshire 2009.
- Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T.: *Ionic liquids with herbicidal anions*. *Tetrahedron* 2011, 67, 26, 4838–4844.
- Kordala-Markiewicz R., Rodak H., Markiewicz B., Walkiewicz F., Sznajdrowska A., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T., Pernak J.: *Phenoxy herbicidal ammonium ionic liquids*. *Tetrahedron* 2014, 70, 32, 4784–4789.
- Pernak J., Czerniak K., Biedziak A., Marcinkowska K., Praczyk T., Erfurt K., Chrobok A.: *Herbicidal ionic liquids derived from renewable sources*. *RSC Advances* 2016, 6, 52781–52789.
- Pernak J., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk T.: *Betaine and carnitine derivatives as herbicidal ionic liquids*. *Chemistry – A European Journal* 2016, 22, 12012–12021.
- Praczyk T., Kardasz P., Jakubiak E., Syguda A., Materna K., Pernak J.: *Herbicidal Ionic Liquids with 2,4-D*. *Weed Science* 2012, 60, 2, 189–192.
- Pernak J., Syguda A., Materna K., Janus E., Kardasz P., Praczyk T.: *2,4-D based herbicidal ionic liquids*. *Tetrahedron* 2012, 68, 22, 4267–4273.
- Pernak J., Czerniak K., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk T.: *Herbicidal ionic liquids based on esterquats*. *New Journal of Chemistry* 2015, 39, 7, 5715–5724.
- Pernak J., Niemczak M., Materna K., Żelechowski K., Marcinkowska K., Praczyk T.: *Synthesis, properties and evaluation of biological activity of herbicidal ionic liquids with 4-(4-chloro-2-methylphenoxy)butanoate anion*. *RSC Advances* 2016, 6, 9, 7330–7338.
- Syguda A., Marcinkowska K., Materna K.: *Pyrrolidinium herbicidal ionic liquids*. *RSC Advances* 2016, 6, 63136–63142.
- Pernak J., Niemczak M., Zakrocka K., Praczyk T.: *Herbicidal ionic liquid with dual-function*. *Tetrahedron* 2013, 69, 38, 8132–8136.
- Praczyk T., Pernak J.: *Herbicidal ionic liquids*. *Przem. Chem.* 2013, 92, 9, 1660–1662.
- Pernak J., Niemczak M., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T.: *Ionic liquids as herbicides and plant growth regulators*. *Tetrahedron* 2013, 69 (23), 4665–4669.

- Badellino C., Rodrigues C.A., Bertazzoli R.: *Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid*. *Journal of Hazardous Materials B137* 2006, 856–864.
- Aaron J.J.: *New Photochemical and Electrochemical Methods for the Degradation of Pesticides in Aqueous media*. *Environmental Applications, Turkish Journal of Chemistry* 2001, 25, 509–520.
- Oturan M.A., Aaron J.J., Oturan N., Pinson J.: *Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method*. *Pesticide Science* 1999, 55, 558–562.
- Pernak J., Sobaszekiewicz K., Foksowicz-Flaczyk J.: *Ionic liquids with symmetrical dialkoxymethyl-substituted imidazolium cations*. *Chemistry – A European Journal* 2004, 10, 3479–3485.
- Pernak J., Branicka M.: *Synthesis and aqueous ozonation of some pyridinium salts with alkoxyethyl and alkylthiomethyl hydrophobic groups*. *Industrial&Engineering Chemistry Research* 2004, 43, 1966–1974.
- Ikehata K., El-Din M.G.: *Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: a review (part I)*. *Ozone: Science&Engineering* 2005, 27, 83–117.
- Hu J.Y., Morita T., Magara Y., Aizawa T.: *Evaluation of reactivity of pesticides with ozone in water using the energies of frontier molecular orbitals*. *Water Research* 2000, 34 (8), 2215–2222.
- Ikehata K., El-Din M.G.: *Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part II)*. *Ozone: Science&Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 2005, 27(3), 173–202.
- Gimeno O., Aguinaco A., Rey A., Novilloa F.J.B., Toledo J.R.: *Ozonation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in an activated sludge system*. *J Chem Technol Biotechnol* 2014, 89, 1219–1227.
- Corless C., Reynolds G., Graham N., Perry R., Gibson T.M., Haley J.: *Aqueous Ozonation of Quaternary Ammonium Surfactant*. *Water Research* 1989, 23(11), 1367–1371.
- Anderson J.L., Dixon J.K., Brennecke J.F.: *Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₂, O₂, and N₂ in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to other ionic liquids*. *Accounts of Chemical Research* 2007, 40(11), 1208–1216.
- Pernak J., Zygadło M., Branicka M.: *Functionalized imidazolium salt based ionic liquids*. *Polish Journal of Chemistry* 2005, 79(5), 867–881.

Dr inż. Monika STASIEWICZ ukończyła studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (1998). W 2002 r. uzyskała na tym samym Wydziale stopień doktora nauk chemicznych w zakresie technologii chemicznej. Zatrudniona jest w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Zainteresowania naukowe: synteza i właściwości czwartorzędowych soli amoniowych, cieczki jonowe, ochrona środowiska.

e-mail: monika.stasiewicz@put.poznan.pl, tel.: 00 48 61 6653681

Mgr inż. Anna TURGUŁA ukończyła studia magisterskie na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (2015). Aktualnie realizuje studia doktoranckie w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Zakres zainteresowań: technologia organiczna, cieczki jonowe, czwartorzędowe sole amoniowe, synteza organiczna.

e-mail: anna.s.turgula@doctorate.put.poznan.pl