

Rola rodników hydroksylowych w utlenianiu mikrozanieczyszczeń organicznych

Maria Włodarczyk-Makuła*

Wstęp

Procesy zaawansowanego (pogłębionego) utleniania AOP prowadzone są jako chemiczne lub fotochemiczne. Procesy chemiczne skupiają się wokół stosowania silnych utleniaczy, utleniania elektrochemicznego lub w warunkach nadkrytycznych, a także mokrego utleniania powietrzem. Jako utleniacze stosuje się głównie ozon, nadtlenek wodoru oraz odczynnik Fentona. Procesy te często prowadzone są w obecności katalizatorów. Obecnie wprowadza się modyfikacje metody utleniania prowadzące do całkowitej destrukcji złożonych związków organicznych. Polega to na integracji katalitycznego utleniania różnymi reagentami z ekspozycją na promieniowanie ultrafioletowe czy zastosowaniu sonifikacji czyli fal ultradźwiękowych [Chung 2009]. W procesach tych czynnikiem utleniającym są rodniki hydroksylowe OH[•], które charakteryzują się wysokim potencjałem utleniającym (2800 mV) i dlatego ich obecność może doprowadzić do całkowitego utlenienia wielu związków organicznych. Ich działanie jest nieselektywne i reagują praktycznie z wszystkimi związkami organicznymi. Z tego powodu metody te mogą być stosowane do oczyszczania ścieków przemysłowych charakteryzujących się zróżnicowaną matrycą organiczną.

Wyróżnia się trzy grupy sposobów inicjujących generowanie wolnych rodników hydroksylowych. Jednym z nich jest wytwarzanie rodników podczas ozonowania lub utleniania nadtlenkiem wodoru albo reakcji Fentona (H₂O₂/Fe²⁺). Kolejną grupę stanowią procesy utleniania wspomagane promieniowaniem ultrafioletowym. Natomiast do trzeciej grupy zalicza się utlenianie lub fotoutlenianie w obecności katalizatorów [Barbusiński 2013].

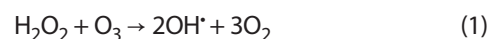
Procesy chemiczne

Do procesów chemicznych zaliczanych do zaawansowanego utleniania zalicza się następujące [www.chem.uni.gda.pl]:

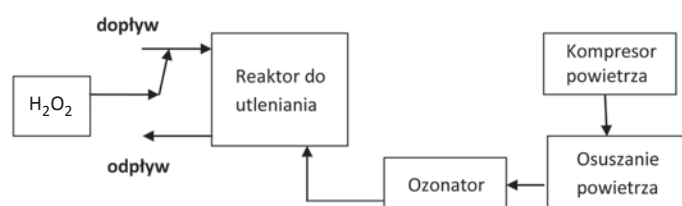
- utlenianie ozonem lub ditlenkiem wodoru lub jednocześnie zastosowanie obu reagentów,
- reakcja Fentona z wykorzystaniem jonów Fe²⁺ oraz nadtlenku wodoru,
- utlenianie elektrochemiczne,
- utlenianie w warunkach nadkrytycznych (SCWO – Supercritical Water Oxidation),

- mokre utlenianie powietrzem (WAO – Wet Air Oxidation),
- reakcje sonochemiczne (kawitacja).

W metodzie utleniania ozonem i nadtlenkiem wodoru (Peroxone) wolne rodniki hydroksylowe powstają zgodnie z reakcją (1).

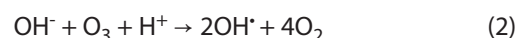


Najprostszy układ do prowadzenia tego procesu przedstawiono na rys.1.



Rys. 1. Schemat procesu Peroxone [Barbusiński 2010]

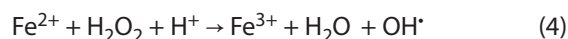
Powstawanie rodników hydroksylowych z ozonu przebiega szybciej w zasadowym środowisku (reakcja 2) [Barbusiński 2013].



Dla porównania, gdy wartość pH pozostaje w zakresie od 7 do 10 czas rozpadu cząsteczki ozonu sięga wynosi średnio 20 minut. Natomiast dla wyższych wartości pH czas ten może być krótszy od 1 minuty. Na tej podstawie określono optymalny odczyn, zapewniający powstawanie rodników hydroksylowych, na poziomie 11,8. Powstawanie rodników hydroksylowych pod wpływem odczynnika Fentona można przedstawić w postaci reakcji 3.



Powstałe jony Fe²⁺ również reagują z nadtlenkiem wodoru i powstają nowe rodniki OH[•] (reakcja 4), co w efekcie zwiększa efektywność rozpadu zanieczyszczeń organicznych.

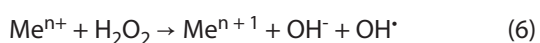




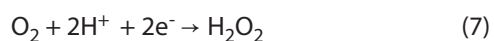
Reakcje 3 i 4 podają w sposób uproszczony przebieg tworzenia wolnych rodników hydroksylowych, który w rzeczywistości jest bardziej złożony. W wyniku reakcji tych rodników ze związkami organicznymi powstają produkty pośrednie oraz/i tlenek węgla(IV) i woda (reakcja 5).



Rodniki hydroksylowe powstają nie tylko w obecności jonów żelaza(II) lecz mogą powstawać także w obecności innych kationów metali, jednak wydzielanie rodników hydroksylowych przebiega podobnie jak w reakcji Fentona (reakcja 6) [Neyens 2003, Pouran 2014].

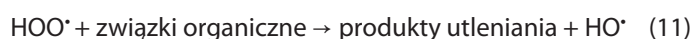
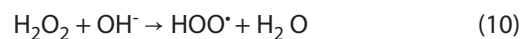
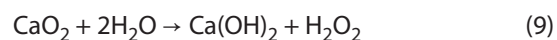


Do modyfikacji reakcji Fentona zalicza się takie zabiegi, w których stosowane są alternatywne źródła jonów żelaza albo alternatywne źródła nadtlenu wodoru. Proponowane wspomaganie procesu Fentona obejmuje także proces elektro-Fentona oraz wspomaganie ultradźwiękami lub promieniowaniem jonizującym. Alternatywne źródła jonów żelaza skupiają się na zastosowaniu tlenków metali, zeolitów zawierających żelazo oraz metalicznego żelaza, grafitu i węgla aktywnego modyfikowanego wodorotlenkiem żelaza [Barbusinski 2013, Mahamuni 2010]. W procesie elektro-Fentona albo nadtlenek wodoru jest generowany elektrochemicznie (reakcja 7), albo tą drogą powstają jony żelaza II (reakcja 8) lub ich kombinacje [Barbusinski 2013].



Zastosowanie ultradźwięków podczas reakcji Fentona powoduje zwiększenie efektywności procesu utleniania poprzez redukcję jonów żelaza III do jonów żelaza II. Ponadto nadźwiękawanie jest czynnikiem wywołującym zjawisko kawitacji co przyspiesza reakcje rodników hydroksylowych ze związkami organicznymi [Bagal 2014]. Wpływ promieniowania jonizującego w reakcji odczynnikiem Fentona na skuteczność utleniania nie zostało dotychczas w pełni wyjaśnione. Jednak wykazano, że podczas działania promieniowania gamma następuje wybitcie elektronu z cząsteczki wody i wtedy powstają rodniki hydroksylowe, wodorowe i inne. Wysoką skuteczność utleniania związków organicznych uzyskuje się poprzez zastosowanie metalicznego żelaza np. w postaci wiórek stalowych. W środowisku kwaśnym powstają jony żelaza II, które katalizują powstawanie rodników hydroksylowych z nadtlenu wodoru, wprowadzanego do środowiska reakcji podobnie jak w klasycznej reakcji Fentona. Inne modyfikacje klasycznej reakcji Fentona polegają na zastosowaniu alternatywnych źródeł nadtlenu wodoru takich jak nadtlenek wapnia, nadtlenek magnezu czy nadwęglan sodu. W środowisku kwaśnym związki te hydroli-

zują i powstaje nadtlenek wodoru (reakcja 9), który jest, jak pisano wcześniej, źródłem rodników hydroksylowych wchodzących w reakcje z zanieczyszczeniami organicznymi (reakcje 10, 11).



Zaletą tego rozwiązania jest stopniowe uwalnianie nadtlenu wodoru, z którego – w reakcji z jonami Fe^{2+} lub Fe^{3+} – generowane są rodniki hydroksylowe odpowiedzialne za degradację zanieczyszczeń organicznych. Stopniowe uwalnianie nadtlenu wodoru w środowisku reakcji powoduje, że jest on bardziej efektywnie wykorzystywany w reakcji z jonami Fe^{2+} , przez co powstają większe ilości rodników hydroksylowych odpowiedzialnych za utlenianie związków organicznych.

Czynnikami, które mają wpływ na efektywność procesu są dawki reagentów, odczyn, czas reakcji oraz rodzaj utlenianej substancji. Optymalny zakres pH dla reakcji Fentona wynosi od 3 do 5, a najkorzystniejsza temperatura powstawania rodników hydroksylowych pozostaje w zakresie 20-40°C [Dąbek]. Efektywność rozkładu związków organicznych w reakcjach wolnorodnikowych podczas ozonowania oceniana jest w zakresie 50-70%. Lepsze wyniki uzyskuje się w procesie utleniania z wykorzystaniem ozonu i nadtlenu wodoru, a te można jeszcze zwiększyć poprzez prowadzenie tego procesu w obecności światła i katalizatora (utlenianie fotokatalityczne). Również wspomaganie reakcji Fentona promieniowaniem elektromagnetycznym przynosi zwiększenie szybkości rozpadu związków organicznych o kilka punktów procentowych [Neczaj 2010].

W reakcjach sonochemicznych powstawanie rodników hydroksylowych jest związane z dysocjacją cząsteczek wody w czasie kompresji pęcherzyków kawitacyjnych, które powstają pod wpływem fali ultradźwiękowej. Oprócz rodników hydroksylowych powstaje także nadtlenek wodoru i ozon. Przydatność rozkładu sonochemicznego potwierdzono nie tylko w odniesieniu do związków organicznych lecz także nieorganicznych [Stępiak 2006].

Procesy fotochemiczne

Do procesów fotochemicznych zalicza się:

- fotolizę promieniami ultrafioletowymi,
- utlenianie ozonem lub nadtlenukiem wodoru (także w układzie $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) w obecności promieni ultrafioletowych,
- reakcja foto-Fentona,
- fotokataliza.

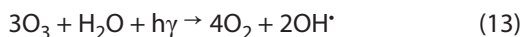
Ogólnie, procesy fotochemiczne polegają na wspomaganii chemicznego utleniania promieniami ultrafioletowymi. Przy zastosowaniu utleniaczy, jak w metodach chemicznych, reakcja prowadząca do powstawania rodników hydroksylowych zachodzi przy udziale fotonów (reakcja 12). Proces utleniania nadtlenukiem wodoru w czasie naświetlania jest wysoce efek-



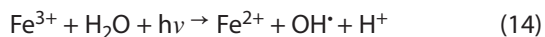
tywny gdyż z każdej cząsteczki nadtlenu powstają dwa rodniki hydroksylowe [Hofl 1997].



W przypadku gdy utleniaczem jest ozon rodniki generowane są w wyniku jego fotolizy, a produktem pośrednim jest nadtlenek wodoru (reakcja 13).



Ekspozycja na promieniowanie UV oraz połączenie nadtlenu wodoru i ozonu intensyfikuje rozkład ozonu przez co zwiększa się szybkość powstawania rodników hydroksylowych. W przypadku reakcji foto-Fentona pod wpływem promieniowania UV powstawanie rodników hydroksylowych zachodzi według reakcji (12) i jednocześnie następuje fotoredukcja jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} z utworzeniem rodników OH^{\cdot} (reakcja 14).



W procesie fotokatalizy powstawanie rodników hydroksylowych jest wywołane poprzez wzbudzenie katalizatora promieniami ultrafioletowymi w obecności tlenu. Oprócz rodników hydroksylowych powstają także anionrodniki ponadtlenu, które również (obok hydroksylowych) powodują rozkład związków organicznych. Do procesu stosowane są półprzewodnikowe katalizatory takie jak TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2 , siarczki, selenki oraz tellurki metali.

Zastosowanie reakcji rodnikowych do rozkładu związków organicznych

Bezpośrednia fotoliza zachodzi w naturalnych warunkach w środowisku i dotyczy powierzchniowej warstwy wód. Polega na adsorpcji promieniowania świetlnego przez związki organiczne powodując ich wzbudzenie. Podczas wzbudzenia energia może być przekazana do wytworzenia reaktywnych form tlenu. Te formy tlenu mogą reagować ze związkami organicznymi i tworzyć formy pośrednie, które z kolei mogą ulegać dalszemu utlenianiu i w rezultacie doprowadzić do mineralizacji związku podstawowego [Rubio-Clemente2014].

Procesy fotokatalicznego rozkładu najszerzej są stosowane do utleniania zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery. Dotyczy to skutecznego ograniczenia emisji dioksyn i furanów czyli chlorowych pochodnych organicznych z procesów przemysłowych [Wielgoński 2009]. Procesy pogłębionego utleniania z zastosowaniem utleniaczy chemicznych wspomagane promieniowaniem są również stosowane do oczyszczania wód, remediacji gleb oraz oczyszczania ścieków przemysłowych. Zdolność do absorpcji światła o określonej długości fali zależy od struktury związku. Przebieg degradacji zależy od dawki promieniowania, odczynu środowiska, temperatury, rodzaju utleniacza, udziału

katalizatora oraz obecności innych związków, które mogą inhibować lub stymulować utlenianie wolnorodnikowe [Rubio-Clemente2014]. W literaturze znajdują się informacje opisujące możliwości degradacji organicznych związków takich jak fenol i jego pochodne, kwasy humusowe, chloraminy, antybiotyki, związki aromatyczne, węglowodory i chlorowcopochodne organiczne. Doświadczenia laboratoryjne i praktyczne dotyczą zastosowania procesów pogłębionego utleniania do oczyszczania ścieków przemysłu chemicznego, petrochemicznego, farmaceutycznego, środków ochrony roślin i włókienniczych [Barbusiński 2013, Stepniak 2006, Skoczko 2013]. Jednak ze względu na to, że efektem częściowego utlenienia związków organicznych może być powstawanie produktów pośrednich o często większej toksyczności niż związki wyjściowe, warunki utleniania powinny być tak dobrane aby uzyskać całkowite utlenienie ksenobiotyków lub zminimalizowanie ilości produktów pośrednich.

Podsumowanie

Procesy chemicznego utleniania oparte na reakcjach wolnorodnikowych inicjowane są poprzez różne utleniacze, źródła energii i mogą być prowadzone w obecności katalizatorów. Wyróżnia się procesy chemiczne i fotochemiczne oraz katalityczne. Zastosowanie metod pogłębionego utleniania skupia się na degradacji trudno rozkładalnych biologicznie zanieczyszczeń organicznych. Szczególnie dotyczy to ścieków przemysłowych obciążonych takimi zanieczyszczeniami jak węglowodory aromatyczne, chlorowcopochodne organiczne, fenole, oleje, tłuszcze czy barwniki. Stosowane są do oczyszczania ścieków z przemysłu chemicznego, włókienniczego, farmaceutycznego i petrochemicznego oraz odcieków ze składowisk odpadów. Są to metody o wysokiej skuteczności, które pozwalają na całkowity rozkład większości związków organicznych [Martins 2011, Skoczko 2013a, Cartinescu 2012, Soon 2011, Neczaj 2010]. Jednak ich zastosowanie w praktyce wymaga każdorazowo doboru reagentów i określenia optymalnych parametrów technologicznych do charakterystyki jakościowej ścieków.

Pracę wykonano w ramach realizacji BS-PB-402-301/11

Literatura

- [1] Bagal M. V., P. R. Gogate, Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review, *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, (2014), 1-14.
- [2] Barbusiński K., Metody pogłębionego utleniania, *BMP-Chemia Przemysłowa*, 2, 2010, 65-70.
- [3] Barbusiński K., Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych, *Politechnika Śląska, Monografia* 2013.
- [4] Catrinescu C., D. Arsene, P. Apopei, C. Teodosiu, Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC, *Application Clay Science* 58 (2012) 96-101.



- [5] Chung Y.C., Chen C.Y., Degradation of di-(2-ethylexyl)phthalate (DEHP) by TiO_2 photocatalysis, *Water and Air Pollution*, 200, 2009, 191-198.
- [6] Gorzka Z., Żarczyński A., Zaborowski M., Paryjczak T., Kaźmierczak M., Utlenczenie związków chloroorganicznych występujących w ciekłych odpadach przemysłowych w obecności katalizatora palladowego, *Annual set the Environmental Protection*, 13(2011) 557-570.
- [7] Hofl C., Sigl G., Specht O., Wurdack I., Wabner D., Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation process: A comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater, *Water Science and Technology*, 4 (1997) 257-264.
- [8] Mahamuni N. N., Y. G. Adewuyi, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 990-1003.
- [9] Martins R.C., R.M. Quinta-Ferreira, Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: Comparative studies, *Chemical Engineering Science*, 66 (2011) 3243-3250.
- [10] Neczaj E., Ultradźwiękowe wspomaganie biologicznego oczyszczania odcieków wysypiskowych, *Politechnika Częstochowska, Monografie* 179, Czestochowa 2006.
- [11] Neyens E., J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials B98* (2003) 33-50.
- [12] Pourn S. R., A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud, Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions, *Journal of Cleaner Production* 64 (2014) 24-35.
- [13] Rubio-Clemente A., R. A. Torres-Palma, G. A. Penuela, Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review, *Science of the Total Environment*, 478 (2014) 201-225.
- [14] Skoczko I., Rozkład pestycydów metodą Fentona z wykorzystaniem MgO_2 , *Annual set the Environmental Protection*, 15 (2013) 1460-1473.
- [15] Soon A.N., B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination* 269 (2011) 1-16.
- [16] Stępnik L., Zastosowanie pola ultradźwiękowego do wspomaganie procesu koagulacji w uzdatnianiu wody, *Politechnika Częstochowska, Monografie* 112, Czestochowa 2006.
- [17] Wielgoński G., Emisja dioksyn z procesów termicznych i metody ich ograniczania, *Polska Akademia Nauk, Monografia*, Łódź 2009.
- [18] www.chem.uni.gda.pl.
- * *Prof. Maria Włodarczyk-Makuła; Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Politechnika Częstochowska, e-mail: mwm@is.pcz.czyst.pl.*

THE LINDE GROUP

Linde

Gazy specjalne HiQ[®] w Twoim laboratorium.

Zielone światło dla sukcesu.

Wysoka czystość, dokładność przygotowania i pewność co do składu to podstawowe wymagania stawiane gazom laboratoryjnym. Odpowiedzią na te wymagania są gazy specjalne HiQ[®] – gazy czyste i wysokiej jakości mieszaniny gazowe, w tym również akredytowane mieszaniny kalibracyjne zgodnie z ISO 17025 i ISO Guide 34 oraz certyfikowane materiały odniesienia.

HiQ[®]. Dla nas liczy się precyzja. We wszystkim, co robimy.

Skontaktuj się z nami:
Tel. +48.600.060.914

Linde Gaz Polska Sp. z o.o.
al. Jana Pawła II 41a, 31-864 Kraków
Telefon: +48.12.643.92.00
Fax: +48.12.643.93.00; www.linde.pl

HiQ[®] jest zarejestrowanym znakiem towarowym Grupy Linde.