

Dorota GRYGLIK
Jacek S. MILLER

WYKORZYSTANIE PROMIENIOWANIA WIDZIALNEGO DO DEGRADACJI 2-CHLOROFENOLU W ŚRODOWISKU WODNYM

STRESZCZENIE *W artykule przedstawiono wyniki badań nad możliwością wykorzystania promieniowania widzialnego do degradacji 2-chlorofenolu (2-CP) poprzez fotosensybilizowane utlenianie. 2-CP stanowi składnik wielu popularnych środków ochrony roślin. Badano szybkość zaniku 2-CP w roztworach wodnych w zależności od różnych parametrów doświadczalnych: mocy promieniowania świetlnego, stężenia tlenu i sensybilizatora oraz pH środowiska reakcyjnego. W doświadczeniach źródło światła stanowiły łukowe lampy ksenonowe, o widmie emisyjnym zbliżonym do widma promieniowania słonecznego. Wykonano również serię eksperymentów z wykorzystaniem światła słonecznego. Uzyskane wyniki wskazują, że 2-CP może być skutecznie degradowany na drodze sensybilizowanego fotoutleniania, również z immobilizowanym sensybilizatorem. Potwierdzono też możliwość zastosowania do degradacji 2-CP w środowisku wodnym najtańszego źródła światła, a mianowicie promieniowania słonecznego, skutecznego również przy naszych szerokościach geograficznych.*

Słowa kluczowe: *fotosensybilizowane utlenianie, 2-chlorofenol, promieniowanie widzialne*

dr Dorota GRYGLIK

e-mail: gryglik@mitr.p.lodz.pl

Katedra Wodociągów i Kanalizacji,
Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska
Politechniki Łódzkiej

dr Jacek S. MILLER

e-mail: miller@wipos.p.lodz.pl

Katedra Inżynierii Bioprocessowej,
Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska
Politechniki Łódzkiej

1. WSTĘP

Detoksykacja z udziałem światła słonecznego może być użyteczną technologią w unieszkodliwianiu różnego typu zanieczyszczeń w środowisku. Wykazano jej skuteczność w degradacji wielu związków organicznych m.in. fenoli, halogenowanych węglowodorów, pestycydów czy antybiotyków [Galvez i Rodriguez, 2003]. Może być więc stosowana do oczyszczania ścieków przemysłowych, agrochemicznych i farmaceutycznych zawierających związki toksyczne, dla których oczyszczanie biologiczne nie jest skuteczne.

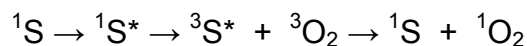
Z teoretycznego punktu widzenia oddziaływanie promieniowania słonecznego w procesie degradacji zanieczyszczeń w środowisku wodnym może prowadzić do:

1. reakcji fotolizy bezpośredniej lub
2. pośrednich reakcji fotochemicznych (reakcji fotoutleniania typu I i II inicjowanych odpowiednio przeniesieniem elektronu i energii).

Bezpośrednia fotoliza, podczas której degradacja zanieczyszczenia następuje w wyniku bezpośredniego wzbudzenia światłem jego cząsteczek, może mieć zastosowanie jedynie dla ograniczonego zakresu ścieków, których składniki mają zdolność absorpcji promieniowania. Z reguły jednak związki organiczne absorbują silnie promieniowanie z zakresu niskich długości fali – szczególnie poniżej 250 nm, których udział w docierającym do powierzchni Ziemi promieniowaniu słonecznym jest niewielki (szacowany na ok. 3,5 – 8 % całości promieniowania słonecznego w zależności od zachmurzenia, pory roku, szerokości geograficznej i in. [Galvez i Rodriguez, 2003]). Dlatego też wydajność bezpośredniej fotolizy w degradacji większości zanieczyszczeń nie jest znacząca.

Reakcja fotosensybilizowanego utleniania następuje natomiast przy udziale pośrednika (sensybilizatora, S), który ma zdolność absorpcji promieniowania słonecznego i przekazania pochłoniętej energii cząsteczce nieabsorbującej. W mechanizmie typu I (tzw. rodnikowym) fotouczulacz we wzbudzonym stanie trypletowym reaguje bezpośrednio z sąsiadującymi substratami dając produkty rodnikowe, które mogą być następnie utleniane przez tlen w stanie podstawowym [Bartosz, 1995]. Cząsteczka fotosensybilizatora może również wejść w reakcję z cząsteczką tlenu, przekazując mu elektron i generując anionorodnik ponadtlenkowy $O_2^{\cdot-}$, który jest prekursorem innych reaktywnych cząstek, poczynając od H_2O_2 poprzez rodnik wodorotlenowy $\cdot OH$ i tlen singletowy 1O_2 [Ishibashi i in., 1996]. Mechanizm typu II (tzw. tlenowy) polega wyłącznie na oddziaływaniu pomiędzy wzbudzonym stanem trypletowym sensybilizatora i tle-

nem cząsteczkowym. W wyniku przeniesienia energii ze wzbudzonego sensybilizatora na cząsteczkę tlenu w stanie podstawowym, powstaje znacznie bardziej reaktywny tlen singletowy:



Ważną własnością tego mechanizmu jest fakt, że sensybilizator po przekazaniu energii lub elektronu cząsteczce tlenu powraca na ogół do swego stanu wyjściowego bez chemicznego przekształcenia, może więc zaabsorbować następny foton i powtórzyć cykl. Sensybilizator pełni więc rolę fotokatalizatora zdolnego generować tzw. reaktywne formy tlenu wiele razy. W praktyce okazuje się jednak, iż w warunkach dostępu tlenu większość sensybilizatorów ulega stopniowej fotodestrukcji w wyniku działania światła, tzw. fotowybieleniu [Gutierrez i Garcia, 1998]. Polega ono na bezpośredniej fotolizie cząsteczki lub jej autodestrukcji w procesie fotoutleniania, nie wykluczone, że po części mającego miejsce w wyniku reakcji barwnika z generowanym przez niego samego tlenem singletowym.

Działanie światła słonecznego jest sumą wszystkich reakcji, tzn fotolizy bezpośredniej i fotosensybilizowanego utleniania typu I i II, których względny udział zależy od wielu różnych czynników, w tym składu ścieków (szczególnie obecności węglanów i wodorowęglanów, substancji humusowych, zawartości tlenu), ich odczynu, temperatury itp.

Wśród najefektywniejszych technologii opartych na reakcji fotochemicznej wymienić należy metody tzw. zaawansowanego utleniania (ang. AOP), mianem których określa się procesy, podczas których powstają reaktywne formy tlenu, głównie – rodnik hydroksylowy. Jest on nieselektywnym utleniaczem o jednym z najwyższych potencjałów utleniających. Spośród metod AOP, wspomaganych procesami fotochemicznymi niewiele nadaje się do praktycznego wykorzystania energii słonecznej do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska. Główną przyczyną braku możliwości czerpania energii ze Słońca są niskie współczynniki absorpcji związków w zakresie promieniowania docierającego do powierzchni Ziemi. Związki wykorzystywane w technikach AOP absorbują poniżej 260nm: H_2O_2 : $\varepsilon = 190 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ przy 200 nm, ozon: $\varepsilon = 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ przy 260 nm [Galvez i Rodriguez, 2003]. Jedynie w reakcji foto-Fentona promieniowanie słoneczne może być skuteczne i w pewnych specyficznych zastosowaniach uzyskuje się w tym układzie wysokie wydajności degradacji [Blake, 1995]. Obecnie coraz większego znaczenia w tej dziedzinie nabiera fotokataliza z udziałem półprzewodników typu TiO_2 czy ZnO [Bahnemann, 1999], mimo, iż ich wykorzystanie również wymaga stosowania promieniowania o długości fali poniżej 400 nm. Już w 1995 roku Blake donosił [Blake, 1995], że ponad 80 publi-

kacji na temat heterokatalizy w układzie heterofazowym dotyczy wykorzystania Słońca jako źródła światła. Modyfikacje TiO_2 np. Pt, przesuwają zakres absorpcji do zakresu promieniowania widzialnego [Gogate i Pandit, 2005].

Zastosowanie sensybilizatorów absorbujących światło w zakresie widzialnym (barwników), generujące głównie tlen singletowy stanowi interesujący obiekt badań. Mają one do dyspozycji znacznie szersze spektrum promieniowania w stosunku do półprzewodników. Ma to duże znaczenie przy procesach prowadzonych na większą skalę, gdyż korzystanie ze źródeł światła UV jest nieporównywalnie droższe niż korzystanie z lamp imitujących światło widzialne (np. lamp Xe). Niekorzystną właściwością większości barwników jest niestety ich mała fotostabilność. To oczywiście znacznie ogranicza ich zastosowanie jako katalizatora i wywołuje konieczność znalezienia prostych metod wymiany barwnika po jego zużyciu. Dlatego też obecne badania nad fotosensybilizowanym utlenianiem koncentrują się na poszukiwaniu trwałych sensybilizatorów unieruchomionych na nierozpuszczalnych w wodzie nośnikach [van Laar i in., 2001]. Fotosensybilizowane utlenianie zanieczyszczeń przy użyciu barwników może więc stać się w niedalekiej przyszłości procesem niezwykle atrakcyjnym zarówno pod względem praktycznym, jak i ekonomicznym. Zaletą tej metody jest możliwość wykorzystania powszechnie dostępnych składników: tlenu z powietrza i energii światła słonecznego.

Wiele przemawia za tym, że w procesach fotosensybilizowanego utleniania, kluczową rolę odgrywa tlen singletowy [Braun i in., 1991; Midden i Wang, 1983]. W literaturze opisano skuteczność tlenu singletowego w usuwaniu wielu rodzajów zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. Badania nad fotosensybilizowanym utlenianiem skupiają się jak dotąd głównie na związkach modelowych, typu 3-hydroksypirydyny [Amat-Guerri i in., 1999], metylopirymidyny [Pajares i in., 2000], siarczki [Gerdes i in., 1999], fenole [Nowakowska i Kępczyński, 1998] i chlorofenole [Gerdes i in., 1997; Ozoemena i in., 2001a,b].

Fotochemiczne procesy generowania tlenu singletowego przebiegają również w naturze, w morzach i oceanach [Andrews i in., 2000], wodach śródlądowych [Aguer i Richard, 1996; Canonica i in., 1995]. Inicjowane tlenem singletowym reakcje utleniania mają swój udział w autoregeneracji środowiska wodnego. Wykazano, iż znaczącą rolę odgrywają w nich kwasy humusowe i fulwinowe (naturalne sensybilizatory występujące w zbiornikach wodnych), ponieważ szybkość zaniku badanych zanieczyszczeń była znacząco większa w próbkach rzeczywistych niż w eksperymentach prowadzonych w wodzie destylowanej [Sakkas, 2002a,b].

Niestety liczba doniesień literaturowych dotyczących fotosensybilizowanego utleniania zanieczyszczeń przy użyciu światła słonecznego jest wciąż niewielka. Pomimo zachęcających wyników badań laboratoryjnych i kilku prób na skalę przemysłową detoksykacja tymi metodami jest wciąż ograniczona do

kilku jedynie instalacji pilotażowych. Pierwszą taką instalację uruchomiono na Malcie [Braun i in., 1997]. W reaktorze o pojemności 150m³ i sektorze naświetlanym o powierzchni ok. 1 m² testowano immobilizowany róż bengalski do dezynfekcji wody. Udane eksperymenty na skalę pilotażową przeprowadzono w Izraelu [Acher i in., 1997], w Niemczech i w Livingstone, TN [N.N., 1985 za Schäfer i in., 2000], gdzie, jako sensybilizatora, używano błękitu metylenowego. Doświadczenia z udziałem naturalnego światła słonecznego prowadzone były również przez Sakkasa i in. [2002 a,b], badających proces fotodegradacji wybranych herbicydów (Irgarolu 1051 i chlorotalonilu) w wodach z naturalnych rzek, jezior i mórz. Część próbek poddawana była działaniu promieniowania słonecznego, równolegle zaś prowadzono eksperymenty laboratoryjne z wykorzystaniem symulujących światło słoneczne lamp ksenonowych.

Celem poniższej pracy było zbadanie możliwości zastosowania światła widzialnego (docelowo światła słonecznego) do degradacji 2-chlorofenolu w środowisku wodnym w obecności tlenu i fotosensybilizatorów unieruchomionych na nierozpuszczalnym w wodzie nośniku. Immobilizacja sensybilizatorów daje możliwość wielokrotnego ich stosowania oraz znacząco ułatwia usunięcie barwnika z układu po zakończeniu reakcji.

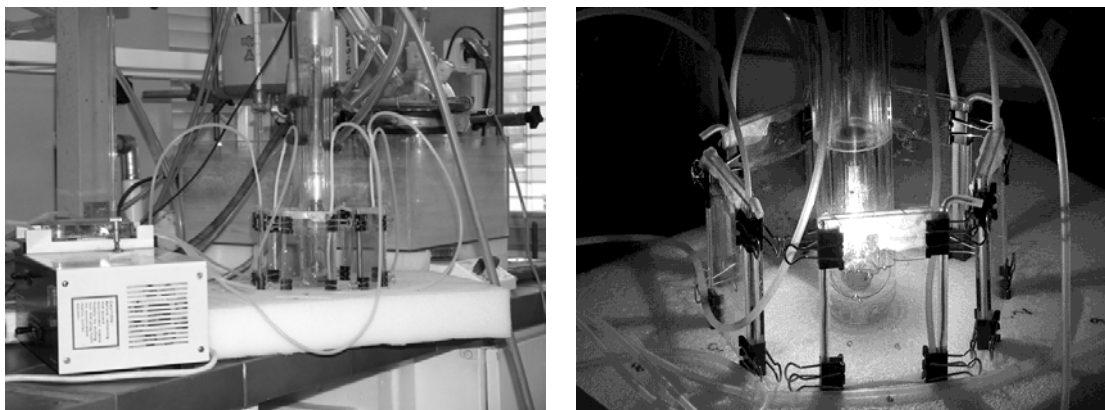
2. Dyskusja wyników

2.1. Przebieg doświadczeń

Rozkład 2-CP badano w układzie z sensybilizatorem unieruchomionym na nierozpuszczalnym w wodzie nośniku. Wykorzystano w tym celu przygotowywany techniką zol – żel nośnik krzemianowy. Głównymi składnikami żelu były: tetraetyloortokrzemian, 3-aminopropylotrietoksylian i polidimetylosiloksan. Jako sensybilizatory zastosowano róż bengalski (RB) i chlorynę e6 (Che6), które unieruchamiano w żelu, zgodnie z opisaną wcześniej procedurą [Gryglik i in., 2004].

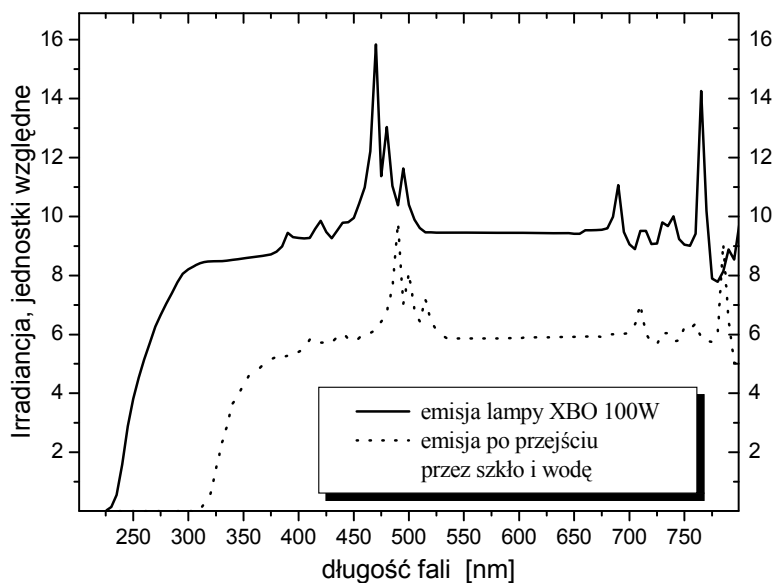
Ekspertymenty prowadzono w małych reaktorach płytowych, których wewnętrzne ścianki były pokryte żelazem z osadzonym barwnikiem. Reaktory umieszczone były wokół źródła światła (lampy Xe 100 W), przy czym odległość od lampy mogła być zmieniana w 3 zakresach: 7 cm, 11 cm i 15,5 cm. Zdjęcia układu eksperymentalnego pokazano na rys. 1. W trakcie naświetlania do reaktora doprowadzano tlen lub powietrze, co zapewniało również mieszanie

roztworu reakcyjnego. Procesy prowadzono w temperaturze pokojowej i obojętnym pH. Początkowe stężenie 2-CP wynosiło $c_{0,2CP} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Zanik substratu obserwowano z wykorzystaniem techniki HPLC z detektorem UV-Vis diode array.



Rys. 1. Zdjęcia układu reaktorów płytkowych wykorzystywanych w doświadczeniach laboratoryjnych

Na rysunku 2. przedstawiono widmo emisji łukowej lampy ksenonowej stosowanej w doświadczeniach oraz widmo tej samej lampy po uwzględnieniu absorpcji studni szklanej z wodą, w której lampa się znajdowała.



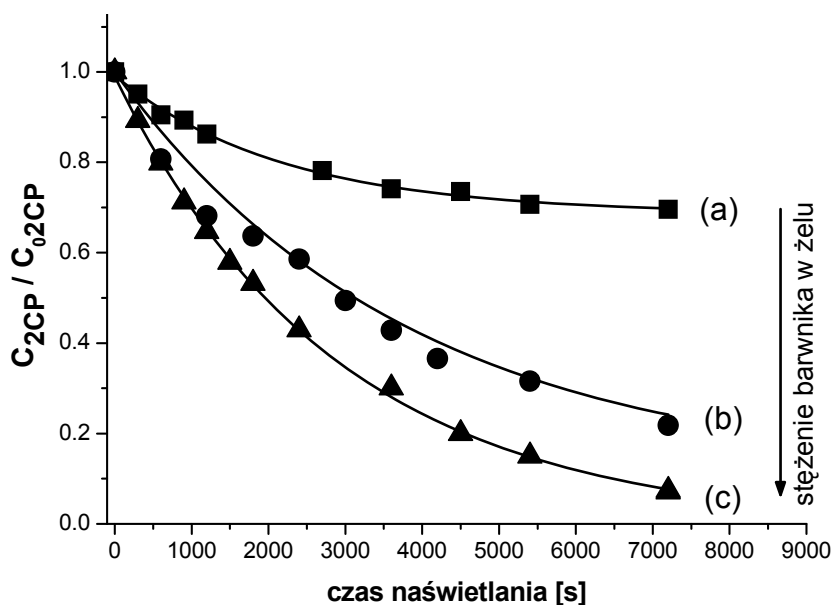
Rys. 2. Widma emisyjne lampy ksenonowej bez i z uwzględnieniem absorpcji promieniowania w studni chłodzącej

Lampa ta emituje promieniowanie w zakresie powyżej $\lambda = 225$ nm, jednak ze względu na oddzielające ją od roztworu dwie warstwy szklane i znajdującą się między nimi warstwę wody, zakres spektralny światła wchodzącego do wnętrza reaktora był węższy i obejmował promieniowanie powyżej $\lambda = 310$ nm. Ilość fotonów wchodzących do przestrzeni czynnej reaktora była obliczana na podstawie pomiarów z wykorzystaniem soli Reineckiego jako aktywności w zakresie długości fali $310 \div 770$ nm.

2.2. Badanie degradacji 2-CP

W badaniach wstępnych wykazano obecność $^1\text{O}_2$ w układzie światło-barwnik-tlen oraz stwierdzono skuteczność degradacji 2-CP w środowisku wodnym z sensybilizatorem immobilizowanym w żelu silanowym.

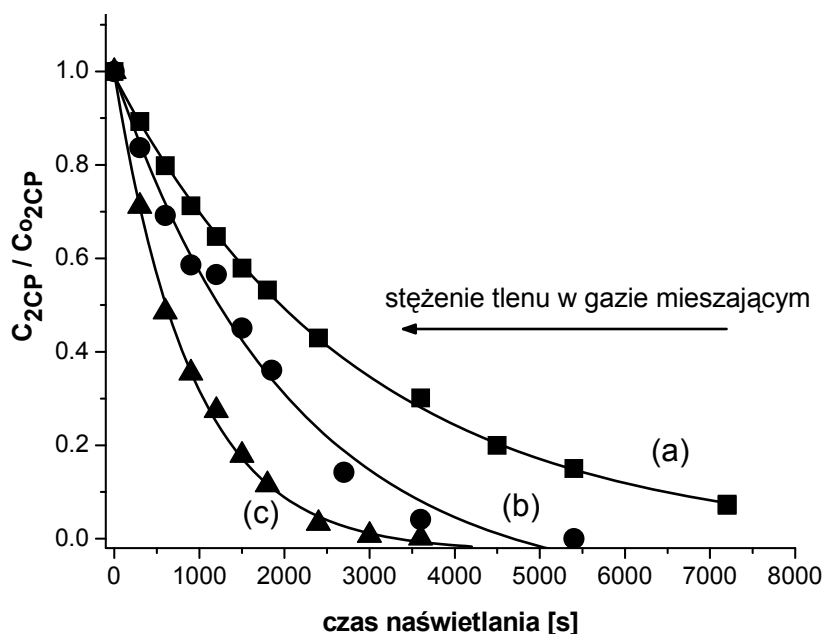
Pierwszym krokiem było zbadanie wpływu stężenia barwnika unieruchomionego w żelu na szybkość procesu degradacji 2-CP. Sporządzono trzy porcje żelu, każda z inną zawartością barwnika. Ilość osadzonego na powierzchniach obu ścianek reaktorów RB wynosiła łącznie $0,25$, $0,5$, i 2×10^{-7} mola/reaktor. Rezultaty doświadczeń przedstawia rys. 3.



Rys. 3. Zmiany względnego stężenia 2-CP zachodzące w trakcie naświetlania roztworu w obecności różnej zawartości RB w żelu: a) $0,25 \times 10^{-7}$, b) $0,5 \times 10^{-7}$ i c) 2×10^{-7} mola reaktor⁻¹. Moc promieniowania wchodzącego do reaktora $3,34 \times 10^{18}$ kwantów s⁻¹, $C_{0\ 2CP} = 5 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³. Temperatura pokojowa, pH = 7, mieszanie powietrzem atmosferycznym

Z uzyskanych wyników można wnioskować, iż użycie większych ilości RB powoduje wzrost szybkości badanego procesu. Z punktu widzenia zastosowań praktycznych należałoby więc dążyć do maksymalizacji zawartości unieruchamianego barwnika. W trakcie eksperymentów okazało się jednak, że górną granicę ilości sensybilizatora w żelu wyznacza jego rozpuszczalność w etanolu. W przypadku RB zastosowanie ilości większych od 2×10^{-7} mola/reaktor powodowało wytrącanie się barwnika z żelu do roztworu w trakcie reakcji podczas styku powierzchni płytek z wodą a na obrazach mikroskopowych żelu widoczne były agregaty RB. Ponadto należy mieć na uwadze, że zastosowanie większych ilości barwnika może wpływać na zmniejszenie przejrzystości żelu, przez co skutkować ograniczeniem dostępu światła a co za tym idzie spadkiem wydajności inicjowanych światłem reakcji.

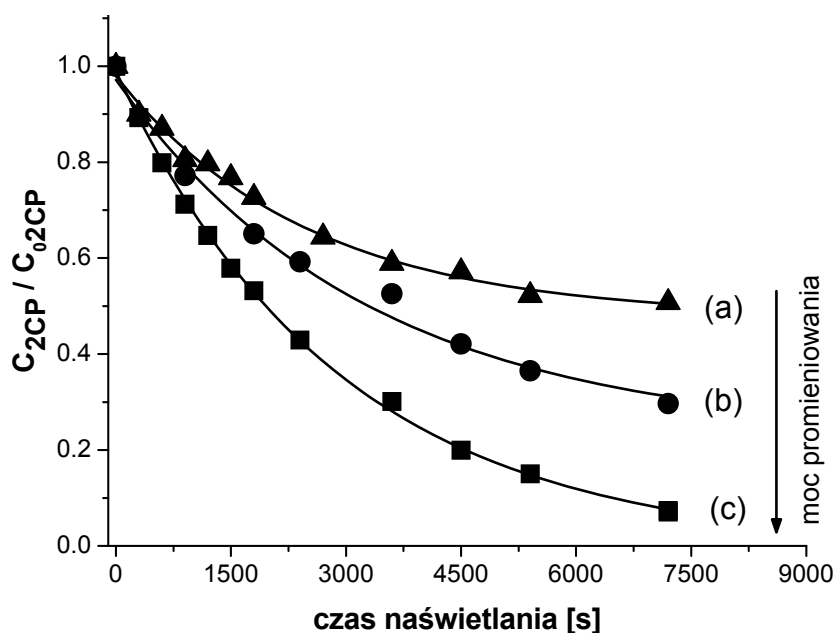
W kolejnej serii doświadczeń zbadano wpływ stężenia tlenu na szybkość fotosensybilizowanej degradacji 2-CP w układzie heterogenicznym. Zmieniając skład gazu mieszającego roztwór przeprowadzono 3 warianty doświadczeń: roztwory reakcyjne mieszano czystym tlenem, powietrzem atmosferycznym lub mieszaniną tlenu z azotem w stosunku 1:1. Wyniki zilustrowano na rys. 4.



Rys. 4. Wpływ stężenia tlenu na zanik 2-CP. Roztwory naświetlano w temperaturze pokojowej i pH = 7, mieszając a) powietrzem atmosferycznym, b) mieszaniną O₂:N₂ obj. 1:1 i c) czystym tlenem. Moc promieniowania wchodzącego do reaktora wynosiła $3,34 \times 10^{18}$ kwantów s⁻¹, Zawartość RB = 2×10^{-7} mola/reaktor a $c_{0\ 2-CP} = 5 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³

Przedstawione krzywe wyraźnie sugerują, iż szybkość reakcji degradacji 2-CP w istotny sposób zależy od stężenia dostępnego tlenu. Najwyższą szybkość reakcji obserwowano dostarczając do układu czysty tlen, najniższą przy zastosowaniu powietrza atmosferycznego. Wyższe stężenie tlenu powoduje wzrost szybkości jego reakcji ze wzbudzonym sensybilizatorem, a to skutkuje wzrostem ilości powstałego $^1\text{O}_2$ i przyspieszeniem procesu utleniania 2-CP. Mając na uwadze skuteczność fotosensybilizowanego utleniania najkorzystniejsze byłoby więc dostarczanie do roztworu reakcyjnego czystego tlenu. Niemniej jednak z punktu widzenia kosztów procesu należałoby porównać użycie łatwo dostępnego tlenu z powietrza. Dlatego też w następnych doświadczeniach roztwory były mieszane powietrzem.

Aby ustalić wpływ natężenia padającego światła na przebieg procesu degradacji 2-CP przeprowadzono 3 serie eksperymentów, w których reaktory umieszczano w różnych odległościach od źródła światła (promienie okręgów wynosiły odpowiednio 7, 11 i 15,5 cm). Rezultaty tych doświadczeń pokazano na rys. 5.

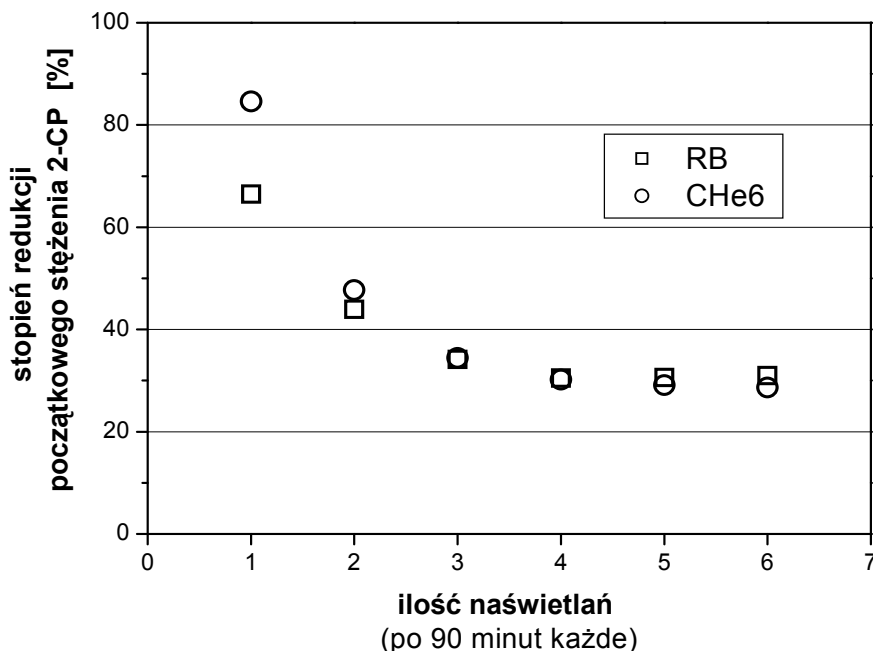


Rys. 5. Wpływ mocy padającego promieniowania na zanik 2-CP: a) $1,46 \times 10^{18}$, b) $1,95 \times 10^{18}$ i c) $3,34 \times 10^{18}$ kwantów s^{-1} . Temperatura pokojowa, pH = 7, mieszanie powietrzem atmosferycznym. Zawartość RB = 2×10^{-7} mola reaktor $^{-1}$, $C_{0-2-CP} = 5 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}

Zgodnie z oczekiwaniami proces degradacji 2-CP przebiegał najszybciej gdy reaktory ustawione były na pozycjach najbliższych źródła światła. Wyniki wskazują na liniowy charakter zależności szybkości reakcji od ilości fotonów

wchodzących do reaktora, co sugeruje, że jest to reakcja pierwszego rzędu w odniesieniu do mocy promieniowania wpadającego do reaktora. Taka zależność obowiązuje również dla procesów przebiegających w roztworach homogenicznych [Wilkinson i in., 1993] dla stosowanych mocy promieniowania.

Jedną z najistotniejszych zalet użycia sensybilizatorów unieruchomionych na nośniku jest możliwość ich ponownego użycia. W przypadku stosowanych w pracy układów heterogenicznych (z RB i CHe6) sprawdzono tę ewentualność porównując wydajność degradacji 2-CP podczas naświetlania po 6 razy w tych samych reaktorach. Obojętne roztwory 2-CP o tym samym stężeniu wyjściowym ($c_{0\text{ 2-CP}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) naświetlano za każdym razem po 90 minut, mieszając powietrzem. Po upływie tego czasu badano zawartość 2-CP w roztworze a reaktory płukano wodą destylowaną, suszono w temperaturze pokojowej bez dostępu światła oraz używano w następnej serii naświetlania wlewając do nich świeży roztwór związku. Na rysunku 6. pokazano stopień degradacji 2-CP uzyskany w kolejnych eksperymentach liczony jako $(c_0 - c_t)/c_0 \times 100 \%$. Przedstawione wyniki przedstawione są średnią arytmetyczną z pięciu powtórzeń eksperymentu.

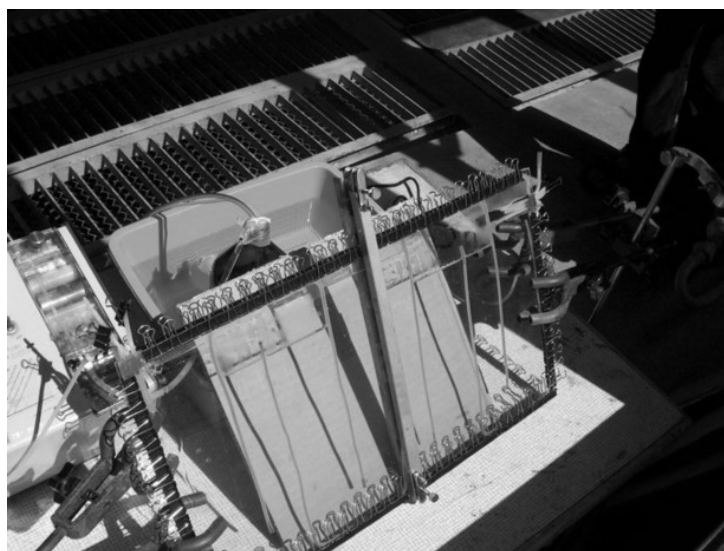


Rys. 6. Zależność stopnia redukcji początkowego stężenia 2-CP w roztworze od krotności użycia tych samych płytek z immobilizowanymi RB i Che6. Naświetlanie prowadzono w pH = 7 i temperaturze pokojowej, mieszając roztwory powietrzem atmosferycznym. Moc promieniowania wpadającego do reaktora wynosiła $3,34 \times 10^{18} \text{ kwantów s}^{-1}$, zawartość sensybilizatora była równa $0,5 \times 10^{-7} \text{ mola/reaktor}$ a $c_{0\text{ 2-CP}} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Jak widać w danych warunkach doświadczalnych skuteczność działania sensybilizatora po kilkukrotnym zastosowaniu znacząco maleje. Po pierwszym naświetlaniu osiągnięto ok. 85 % zaniku początkowego stężenia 2-CP przy zastosowaniu CHE6 i ok. 67 % przy zastosowaniu RB. Od czwartej serii doświadczeń skuteczność naświetlania w obu przypadkach nie zmieniała się i wynosiła ok. 30 %. Była to wartość porównywalna do sumy zaniku 2-CP w wyniku procesu bezpośredniej fotolizy 2-CP i jego adsorpcji na żelu w tym samym pH i czasie. Obserwowany spadek wydajności działania fotosensybilizatorów jest zapewne rezultatem ich autodegradacji inicjowanej działaniem światła. W naszych warunkach eksperymentalnych po 4,5 h naświetlania barwniki uległy prawie całkowitemu wybieleniu i przestały wykazywać aktywność w generowaniu tlenu singletowego, co stwierdzono w dodatkowej serii eksperymentów.

Ostatecznym celem badań było sprawdzenie możliwości fotosensybilizowanego utleniania 2-CP przy użyciu promieniowania słonecznego w układzie heterogenicznym w naszej szerokości geograficznej (51°46'N). W okresie sierpień – wrzesień przeprowadzono więc serię kilku eksperymentów na świeżym powietrzu. W oparciu o wyniki wcześniejszych doświadczeń, jako sensybilizator wybrano chlorynę e6.

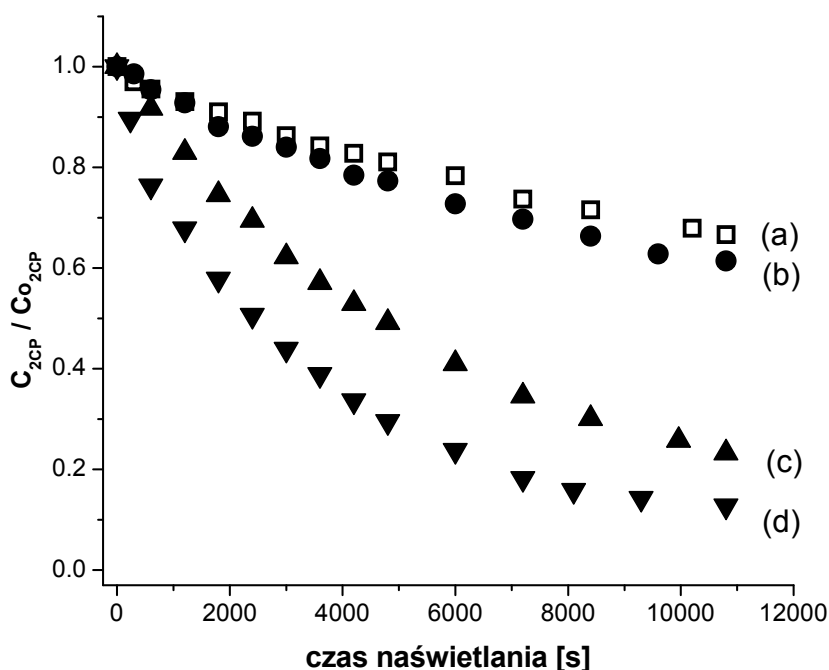
Eksperymenty prowadzono w układzie ciągłym, w reaktorze, którego zdjęcie pokazano na rys. 7.



Rys. 7. Zdjęcie reaktora płytkowego wykorzystywanego w doświadczeniach w polu promieniowania słonecznego

Mieszanka reakcyjna była pompowana do reaktora za pomocą pompki perystaltycznej z objętościowym natężeniem przepływu ok. $0,77 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Zapewniało to całkowitą wymianę roztworu w reaktorze w ciągu ok. 9 minut. Po opuszczeniu reaktora roztwór spływał do naczynia, w którym był mieszany i natleniany powietrzem atmosferycznym po czym ponownie był zawracany do reaktora. W trakcie naświetlania w określonych odstępach czasu pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej (4 ml) wypływającej z reaktora i poddawano je analizie na obecność 2-CP. Eksperymenty prowadzono w różnych warunkach oświetlenia, w dni słoneczne i pochmurne. Natężenie światła słonecznego (powyżej długości 310 nm) mierzono za pomocą światłomierza, którego działanie oparte było na zjawisku fotoprzewodnictwa siarczku kadmu. W zależności od warunków atmosferycznych moc promieniowania przypadająca na jednostkę powierzchni fotoreaktora zmieniała się w granicach 100 – 810 W m⁻². Wyjściowe stężenie 2-CP było równe $c_0 = 1 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³. Otrzymane wyniki ilustruje wykres na rys. 8.



Rys. 8. Zanik 2-CP w eksperymentach z wykorzystaniem światła słonecznego:

a) bezpośrednia fotoliza 2-CP, b) fotosensybilizowane utlenianie 2-CP w obecności CHE6 w układzie homogenicznym, c) fotosensybilizowane utlenianie 2-CP w obecności CHE6 unieruchomionej w żelu (pod wpływem promieniowania rozproszonego), d) fotosensybilizowane utlenianie 2-CP w układzie heterogenicznym (pod wpływem promieniowania bezpośredniego). Reakcje prowadzono w pH = 7, mieszanie powietrzem atmosferycznym. Zawartość Che6 w żelu = 3×10^{-6} mola/reaktor a $C_{0_{2-CP}} = 1 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³.

Przedstawione rezultaty wykazują dużą zbieżność z wynikami doświadczeń prowadzonych w skali laboratoryjnej przy użyciu lampy ksenonowej jako symulatora światła słonecznego. Potwierdzono udział bezpośredniej fotodegra-

dacji 2-CP pod wpływem pochłoniętego promieniowania. Wykazano, że zanik substratu w układzie heterogenicznym jest szybszy niż w obecności tej samej ilości sensybilizatora rozpuszczonego w roztworze. Stwierdzono, że danych warunkach wydajność reakcji w roztworze homogenicznym była tylko nieznacznie większa od efektu fotolizy bezpośredniej. Warto zauważyć, iż proces fotodegradacji 2-CP w układzie z sensybilizatorem heterogenicznym przebiegał efektywnie nie tylko pod wpływem bezpośredniego promieniowania słonecznego, ale również przy dostępie jedynie promieniowania rozproszonego. Jest to niezwykle istotnym rezultatem ponieważ w Polsce ilość dni pochmurnych jest większa niż słonecznych. Ponadto, z przeprowadzonych wcześniej prób wynikało, iż w warunkach braku bezpośredniego promieniowania słonecznego znacznie wolniej przebiegał proces fotowysyblizacji sensybilizatorów.

3. WNIOSKI

Zastosowana w pracy metoda fotosensybilizowanego utleniania przy udziale promieniowania widzialnego, tlenu i barwników jest efektywna w usuwaniu 2-chlorofenolu ze środowiska wodnego. Z przeprowadzonych badań wynika, iż proces fotosensybilizowanej degradacji 2-CP w środowisku wodnym przebiega najefektywniej w środowisku alkalicznym, przy dostępie czystego tlenu oraz większej mocy promieniowania. Metoda jest prosta w wykonaniu, wydajna i niedroga a ponadto uniwersalna, jeżeli wziąć pod uwagę np. wybór warunków reakcji (w szczególności temperatury i rozpuszczalnika). Ponadto oprócz sensybilizatora niezbędne są tylko światło widzialne i tlen – substraty łatwo dostępne i odnawialne.

Rezultaty przeprowadzonych eksperymentów stanowią podstawę do podejmowania prób wykorzystania promieniowania słonecznego w celu rozwiązania niektórych problemów środowiskowych za pomocą fotosensybilizowanego utleniania również w naszej strefie klimatycznej. Udowodniono skuteczność tej metody nawet w mniej nasłonecznionych regionach, takich jak zachodnie Niemcy, Irlandia. Jej znaczenie jest większe ze względu na możliwość zastąpienia uciążliwych i zanieczyszczających procesów fotodegradacji zanieczyszczeń przez przychylne dla środowiska.

Oczywiście, planując wykorzystanie energii słonecznej, szczególnie w naszej strefie geograficznej, nie można pominąć problemu dziennej i sezonowej zmienności natężenia promieniowania docierającego do powierzchni Ziemi. Tu dużym wyzwaniem jest optymalizacja i modelowanie reaktorów słonecznych

oraz oszacowanie wydajności utleniania w zmniejszaniu toksyczności ścieków. Zachęcający dla inżynierów powinien być brak konieczności stosowania sztucznych źródeł energii, a co za tym idzie bezpieczeństwo i łatwość projektowania aparatury. Zniechęcająca jest niewątpliwie niestałość promieniowania i w zasadzie brak możliwości konkretnej oceny wydajności procesu oraz oszacowania warunków ekonomicznych jego prowadzenia. W dużym stopniu może to zniechęcać inwestorów pozostawiając, tę jakże atrakcyjną metodę, w laboratorium. Ostatecznie planując wykorzystanie światła słonecznego należy wziąć pod uwagę szereg parametrów, od których zależy przebieg procesu (pH środowiska, stężenia substratów, dostępną moc promieniowania itp.). Pokazane w pracy doświadczenia laboratoryjne wskazują na generalne zależności pomiędzy szybkością procesu degradacji a warunkami prowadzenia reakcji i mogą pomóc wybrać optymalne warunki prowadzenia reakcji zarówno pod względem praktycznym jak i ekonomicznym.

LITERATURA

1. Acher A., Fischer E., Tornheim R. i Manor Y. „Sunlight technologies for photochemical deactivation of organic pollutants in water” w *Proceedings of the 8th International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies*, Becker M. i Böhmer M. (Eds), Vol. 3, str. 1403–1413, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 1997.
2. Aguer J.-P. i Richard C. „Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acids” *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 93, 193-198, 1996.
3. Amat-Guerri F., Pajares A., Gianotti J., Haggi E., Stettler G., Bertolotti S., Miskoski S. i Garcia N.A. „Singlet molecular oxygen-mediated photooxidation of 2-substituted 3-hydroxypyridines” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 126, 59–64, 1999.
4. Andrews S.S., Caron S. i Zafiriou O.C. „Photochemical oxygen consumption in marine waters: A major sink for colored dissolved organic matter?” *Limnol. Oceanogr.* 45, 267-277, 2000.
5. Bahnemann D. „Photocatalytic Detoxification of Polluted Waters” w „*Environmental Photochemistry*”, Boule P. (Eds), Vol. 2, str. 285–351. Springer Verlag, Berlin, 1999.
6. Bartosz G. „*Druga twarz tlenu*” PWN, W-wa, 1995.
7. Blake D.M. „*Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*” National Technical Information Service, US Depart. of Commerce, Springfield, VA22161, USA, May 1994. Update Number 1 To June, EPA 1995.
8. Braun A.M., Maurette M.-T. i Oliveros E. „Photooxidation” w „*Photochemical Technology*” str. 445-99, John Wiley & Sons Ltd, England, 1991.
9. Canonica S., Jans U., Stemmler K., Hoigne J. „Transformation kinetics of phenol in water: Photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones” *Environ. Sci Technol.* 29, 1822-1831, 1995.

10. Galvez J.B. i Rodriguez S.M. „Solar Detoxification”, UNESCO, 2003.
11. Gerdes R., Bartels O., Schneider G., Wöhrle D. i Schulz-Ekloff G. „Photooxidation of sulfide, thiols, phenols and cyclopentadiene by artificial light and solar light irradiation” *International Journal of Photoenergy* 1, 41–47, 1999.
12. Gerdes R., Wöhrle D., Spiller W., Schneider G., Schnurpfeil G., i Schulz-Ekloff G. „Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 111, 65–74, 1997.
13. Gogate P.R. i Pandit A.B. „A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions” *Advances in Environmental Research* 8, 501-551, 2004.
14. Gogate P.R. i Pandit A.B. „A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods” *Advances in Environmental Research* 8, 553-597, 2004.
15. Ishibashi T., Lee C.I. i Okabe E. „Skeletal Sarcoplasmic Reticulum Dysfunction Induced by Reactive Oxygen Intermediates Derived from Photoactivated Rose Bengal” *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics* 277, 350-358, 1996.
16. Gutierrez M.I. i Garcia N.A. „Dark and photoinduced interactions between xanthene dyes and quinones” *Dyes and Pigments* 38, 195–209, 1998.
17. Midden W.R. i Wang S.Y. „Singlet Oxygen Generation for Solution Kinetics: Clean and Simple” *Journal of American Chemical Society* 105, 4129-4135, 1983.
18. N. N. Chem. Eng. News October 14, 1985, p 41. American Chemical Society
19. Nowakowska M. i Kępczyński M. „Polymeric photosensitizers 2. Photosensitized oxidation of phenol in aqueous solution” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 116, 251-256, 1998.
20. Ozoemena K., Kuznetsova N. i Nyokong T. „Comparative photosensitized transformation of polychlorophenols with different sulphonated metallophthalocyanine complexes in aqueous medium” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* 176, 29–40, 2001.
21. Ozoemena K., Kuznetsova N. i Nyokong T. „Photosensitized transformation of 4-chlorofenol in the presence of aggregated and non-aggregated metallophthalocyanines” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 139, 217–224, 2001.
22. Pajares A., Gianotti J., Stettler G., Haggi E., Miskoski S., Criado S., Amat-Guerri F. i Garcia N.A. „Kinetics of the dye sensitized photooxidation of 2-amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidine, a model compound for some fungicides” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 135, 207–212, 2000.
23. Sakkas V.A., Lambropoulou D.A. i Albanis T.A. „Photochemical degradation study of irgarol 1051 in natural waters: influence of humic and fulvic substances on the reaction” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 147, 135-141, 2002.
24. Sakkas V.A., Lambropoulou D.A. i Albanis T.A. „Study of chlorothalonil photodegradation in natural waters and in the presence humic substances” *Chemosphere* 48, 939-945, 2002.
25. Schäfer M., Schmitz C., Facius R., Horneck G., Milow B., Funken K.-H. i Ortner J. „Systematic Study of Parameters Influencing the Action of Rose Bengal with Visible Light on Bacterial Cells: Comparison Between the Biological Effect and Singlet-Oxygen Production” *Photochemistry and Photobiology* 71, 514-523, 2000.
26. van Laar F.M.P.R., Holsteyns F., Vankelecom I.F.J., Smeets S., Dehaen W. i Jacobs P.A. „Singlet oxygen generation using PDMS occluded dyes” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 144, 141–151, 2001.

27. Wilkinson F., Helman W.P. i Ross A.B. „Quantum Yields for the Photosensitized Formation of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution” *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 22, 113-262, 1993.

Rękopis dostarczono, dnia 31.08.2006 r.

APPLICATION OF VISIBLE RADIATION FOR 2-CHLOROPHENOL DEGRADATION IN AQUEOUS ENVIRONMENT

D. GRYGLIK, J. S. MILLER

ABSTRACT *In the article the results of studies on the 2-chlorophenol (2-CP) degradation possibility through photosensitized oxidation, using visible radiation, are presented. 2-CP constitutes the major ingredient of many popular crop protection products. The rate of 2-CP decay in aqueous solution was investigated with respect to experimental parameters such as radiant power, oxygen and sensitizer concentration and pH of reaction medium. The arc xenon lamps simulating solar radiation were used in the experiments. Field experiments involving direct and scattered solar radiation were performed as well. The obtained results indicate the possibility of the application of solar radiation – the cheapest source of light – for the 2-CP degradation via photosensitized oxidation, especially in the middle latitude.*

Dr Dorota Gryglik jest absolwentką Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Łódzkiego. Pracę doktorską obroniła na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej, obecnie pracuje na Wydziale Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska Politechniki Łódzkiej. Zainteresowania naukowe: chemiczna analiza zanieczyszczeń środowiska oraz ich fotodegradacja.



Dr inż. Jacek S. Miller jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej. Obecnie jest adiunktem na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej. Jego zainteresowania naukowe koncentrują się na badaniach podstawowych i stosowanych dotyczących procesów fotochemicznych. Ostatnio zajmuje się badaniami kinetycznymi reakcji degradacji zanieczyszczeń w środowisku wodnym za pomocą technik zaawansowanego utleniania. Szczególną uwagę skupia on w swoich pracach na poznaniu procesów fotochemicznych, przebiegających w przyrodzie i sprzyjających procesom samooczyszczania wód, które mogą znaleźć zastosowanie w ochronie środowiska.