

Ewa ADAMEK¹, Wojciech BARAN¹, Andrzej SOBCZAK^{1,2} i Natalia SZCZEPKA³

WPLYW SOLI Fe^{3+} NA FOTOKATALITYCZNY ROZKŁAD SUBSTANCJI PROMIENIOCHRONNYCH W WODNEJ ZAWIESINIE TiO_2

EFFECT OF Fe^{3+} SALTS ON THE PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF SUNSCREENS IN THE AQUEOUS SUSPENSION OF TiO_2

Abstrakt: Przedmiotem badań były dwie substancje promieniochronne: benzofenon 4 (BP-4) i kwas fenylenobenzimidazolosulfonowy (PBSA). W pracy zbadano możliwość zwiększenia efektywności procesu fotokatalitycznego utleniania tych związków, prowadzonego w obecności TiO_2 P25, po dodaniu soli Fe^{3+} . Roztwory wodne zawierające próbki badanych substancji promieniochronnych naświetlano promieniowaniem UVA (λ_{max} 366 nm) w obecności wyłącznie TiO_2 P25 lub soli Fe^{3+} oraz w mieszaninie TiO_2 P25 i soli Fe^{3+} , w każdym przypadku przy pH~3. W próbkach pobieranych podczas naświetlania oznaczano metodą HPLC stężenie nierozłożonych substancji promieniochronnych. W pracy oceniano m.in. dynamikę zmian stężenia tych związków w trakcie procesu fotodegradacji oraz określono jego kinetykę. Stwierdzono, że w warunkach doświadczalnych obie substancje promieniochronne ulegały fotokatalitycznej degradacji, a jony Fe^{3+} miały wpływ na szybkość tego procesu. Efektywność ich fotodegradacji w mieszaninie TiO_2 P25 i soli Fe^{3+} była większa w porównaniu z analogicznym procesem prowadzonym w obecności samego TiO_2 P25. Stwierdzono też, że omawiany proces przebiegał zgodnie z kinetyką reakcji pseudopierwszego rzędu.

Słowa kluczowe: fotokataliza, sole Fe^{3+} , TiO_2 P25, substancje promieniochronne

Wprowadzenie

Związki organiczne mające zdolność do absorpcji promieniowania ultrafioletowego (UV), czyli tzw. produkty promieniochronne, są powszechnie stosowane m.in. w kosmetykach. Ich zadaniem jest głównie ochrona skóry przed np. poparzeniami słonecznymi czy fotostarzeniem. Produkty promieniochronne, wraz z konserwantami, detergentami i związkami o działaniu antybakteryjnym, są zaliczane do produktów ochrony osobistej (Personal Care Products, PCPs). W ostatnich dziesięcioleciach produkcja i zużycie produktów promieniochronnych stale rośnie z powodu obawy wśród ludzi przed szkodliwym działaniem promieniowania słonecznego i - wynikającą stąd - powszechną, rekomendowaną w mediach ochroną skóry. Istnieją jednak obawy dotyczące bezpieczeństwa związanego z ich nadmiernym stosowaniem. Szczególne kontrowersje dotyczą niekorzystnych efektów biologicznych. Wiele spośród produktów promieniochronnych jest odpornych na procesy biodegradacji [1]. Ponadto z powodu wysokiej lipofilowości mogą gromadzić się w biocenozach wodnych, w tym również w tkankach ryb [2]. W licznych badaniach *in vitro* i *in vivo* wykazano ich działanie hormonalne u ryb (estrogenne, antyestrogenne, androgenne oraz antyandrogenne) [3, 4]. Ponieważ produkty promieniochronne mogą być absorbowane przez skórę, ich pozostałości wykryto w ludzkim mleku i w moczu [5]. Wiele produktów promieniochronnych wykryto

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 64

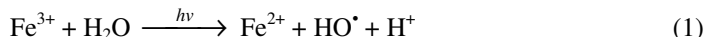
² Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec

³ była studentka, Wydział Farmaceutyczny, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec

w wodach powierzchniowych, osadach dennych, a także w ściekach nieoczyszczonych i oczyszczonych [6, 7]. Dlatego wciąż poszukiwane są efektywne, a zarazem tanie metody, które można by wykorzystać do usuwania zanieczyszczeń z biosfery.

Istotną zaletą technik zaliczanych do zaawansowanych metod utleniania (*Advanced Oxidation Processes*, AOPs) jest praktycznie całkowita mineralizacja tych związków. Jedną z takich technik jest proces fotokatalityczny. Z jego pomocą można usunąć i całkowicie zmineralizować niemal każdy związek organiczny. Jest to efekt szeregu reakcji wolnorodnikowych z udziałem wygenerowanych, wysokoreaktywnych rodników hydroksylowych (HO^\bullet). Najczęściej stosowanym fotokatalizatorem jest TiO_2 [8]. Charakteryzuje się on wysoką aktywnością fotokatalityczną w zakresie promieniowania UV (w porównaniu z innymi tlenkami i siarczkami o właściwościach półprzewodnikowych), wysoką trwałością i stabilnością fotochemiczną, jest nietoksyczny i tani. Jego wadą jest niska, całkowita wydajność kwantowa oraz fotoaktywność katalityczna wykazywana wyłącznie w zakresie UVA. Część badań z dziedziny fotokatalizy ma na celu opracowanie efektywnej metody syntezy fotokatalizatora tytanowego, który byłby aktywny w zakresie światła widzialnego, co zwiększyłoby możliwości jego praktycznych aplikacji. Z kolei inne prace dotyczą głównie wzrostu aktywności fotokatalitycznej TiO_2 przy jego wzbudzeniu za pomocą promieniowania UV. Omawiana fotoaktywność wzrasta w obecności m.in. jonów metali przejściowych [9].

Jedne z najbardziej rozpowszechnionych soli metali przejściowych, sole żelaza(III), również wykazują aktywność fotokatalityczną. Jony Fe^{3+} są źródłem HO^\bullet , które powstają w reakcji fotoredukcji:

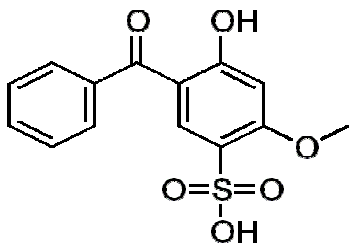


W zawiesinie TiO_2 , w środowisku kwaśnym (przy $\text{pH} = 3$), kationy Fe^{3+} powodowały zwiększenie szybkości fotodegradacji m.in. herbicydów [10].

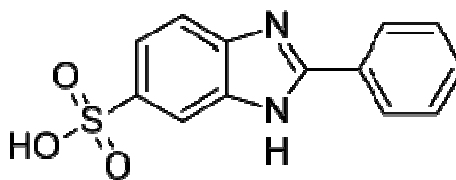
Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zwiększenia efektywności fotokatalitycznej degradacji substancji promieniochronnych w obecności suspensji TiO_2 po dodaniu soli Fe^{3+} oraz wyznaczenia dynamiki zmian stężeń oraz kinetyki tego procesu.

Metodyka badań

Przedmiotem badań były dwie substancje promieniochronne:



kwas 2-hydroksy-4-metoksybenzofenon-5-sulfonowy (BASF GmbH)
benzofenon 4, **BP-4**,
 $\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ nm}$



kwas fenylenobenzimidazolosulfonowy (Sigma-Aldrich)
PBSA,
 $\lambda_{\text{max}} = 309 \text{ nm}$

Jako fotokatalizator był stosowany TiO_2 , oznaczony symbolem P25 (Aeroxide[®], Degussa-Evonik GmbH). Do 100 cm^3 roztworu każdej z substancji promieniochronnych (o stężeniu wyjściowym $C_0 = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) dodawano naważki TiO_2 P25 i świeżo przygotowanego roztworu FeCl_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) lub wyłącznie roztworu FeCl_3 i ustalano pH = 3. Próbkę naświetlano promieniowaniem UVA w otwartych krystalizatorach przy swobodnym dostępie powietrza atmosferycznego i przy ciągłym mieszaniu za pomocą mieszadeł magnetycznych. Źródłem promieniowania UV o natężeniu $13,6 \text{ W m}^{-3}$ i maksimum emisji przy $\lambda = 366 \text{ nm}$ były 4 lampy Philips (Actynic BC, TL-40 W/10). Po odwirowaniu suspensji TiO_2 (15 min, 4000 rpm) w roztworach określano stężenie nierozłożonych związków metodą HPLC (detektor Waters 486, pompa Knauer 64, kolumna Supelcosil[™] LC-18, ziarno 5 μm , 25 $\text{cm} \times 4,6 \text{ mm}$). Fazami ruchomymi były: KH_2PO_4 (10 mmol dm^{-3} , pH = 8,2): CH_3CN , 80:20 (v/v) dla BP-4 oraz KH_2PO_4 (10 mmol dm^{-3} , pH = 8,2): CH_3CN , 90:10 (v/v) dla PBSA. Do analizy chromatogramów stosowano aplikację LP-Chrom ver.1.0. W trakcie badań wyznaczano zależność stopnia rozkładu badanych substancji od czasu naświetlania.

Procesy fotodegradacji zazwyczaj przebiegają zgodnie z kinetyką reakcji pseudopierwszego rzędu. Równanie kinetyczne dla tego typu reakcji ma postać:

$$\ln C/C_0 = -kt \quad (2)$$

gdzie: t - czas naświetlania [min], k - stała szybkości reakcji [min^{-1}].

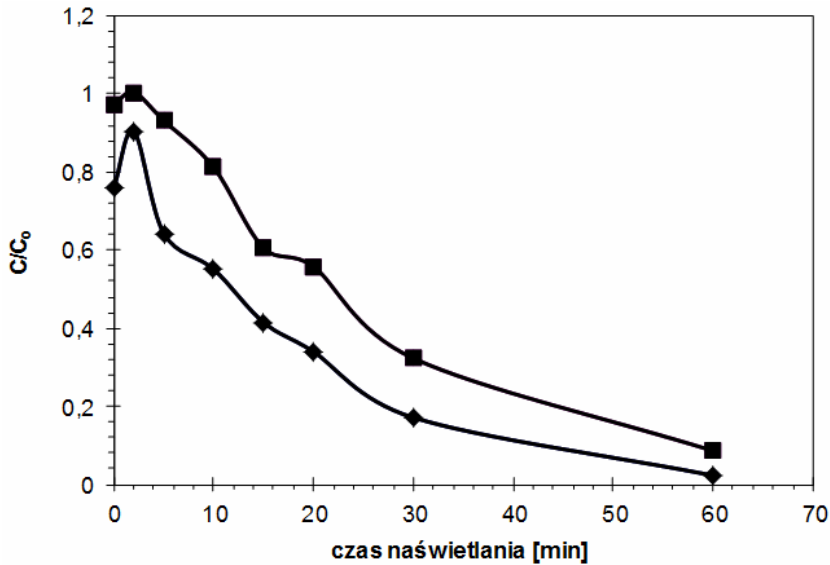
Początkową szybkość reakcji (r_0) można wówczas wyznaczyć na podstawie wzoru:

$$r_0 = k C_0 \quad (3)$$

Omówienie wyników i dyskusja

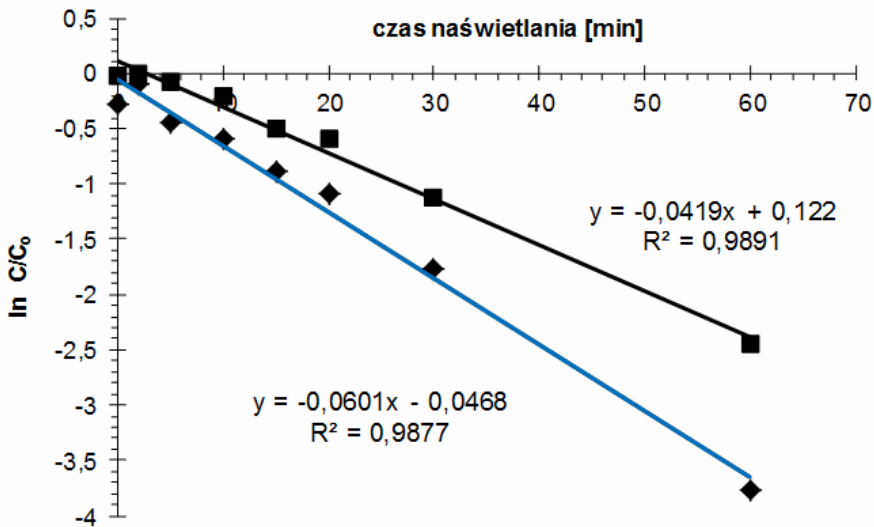
W trakcie badań wstępnych wyznaczono kinetykę degradacji BP-4 i PBSA, oddzielnie w procesach katalizowanych za pomocą TiO_2 P25 i soli Fe^{3+} (w postaci FeCl_3). Proces fotodegradacji przebiegał - zgodnie z przypuszczeniami - zgodnie z kinetyką pseudo-pierwszego rzędu. Jednocześnie, wyznaczono optymalne stężenie obu fotokatalizatorów. Stwierdzono, że w obecności TiO_2 P25 najwyższa szybkość degradacji obu substancji promieniochronnych zachodziła przy stężeniu fotokatalizatora wynoszącym $0,5 \text{ g dm}^{-3}$. Była ona jednakowa dla BP-4 i PBSA i wynosiła - przy pH 9,0 - $r_0 = 0,0055 \text{ mmol min}^{-1} \text{ dm}^{-3}$. Z kolei, przy pH 3,0 wartość r_0 była dla obu związków niższa i wynosiła dla BP-4 i PBSA odpowiednio $0,0038$ i $0,016 \text{ mmol min}^{-1} \text{ dm}^{-3}$. W przypadku procesu prowadzonego w obecności wyłącznie soli Fe^{3+} optymalne warunki wymagały zastosowania pH = 3. Przy tej wartości pH w roztworach soli Fe^{3+} występuje wysokie stężenie akwakompleksu $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$, charakteryzującego się najwyższą wydajnością kwantową [11]. Dla obu badanych substancji optymalne stężenie soli Fe^{3+} to $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$. Przy tym stężeniu szybkość początkowa fotodegradacji BP-4 i PBSA była największa i wynosiła, odpowiednio, $0,0039$ i $0,0028 \text{ mmol min}^{-1} \text{ dm}^{-3}$.

Dynamikę zmian stężeń BP-4 i PBSA podczas procesu fotokatalitycznego prowadzonego w obecności mieszaniny TiO_2 P25/ FeCl_3 przedstawiono na rysunku 1. Skład zastosowanego w tym eksperymencie układu fotokatalitycznego odpowiadał stężeniom TiO_2 P25 i FeCl_3 , wyznaczonym jako optymalne.



Rys. 1. Zmiany stężeń BP-4 (◆) i PBSA (■) w wyniku ich naświetlania promieniowaniem UV w obecności TiO_2 P25 ($0,50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) i soli Fe^{3+} ($1,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) przy pH 3

Fig. 1. The changes of BP-4 (◆) and PBSA (■) concentration in samples after UV irradiation with TiO_2 P25 ($0.50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) and Fe^{3+} salt ($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) at pH 3

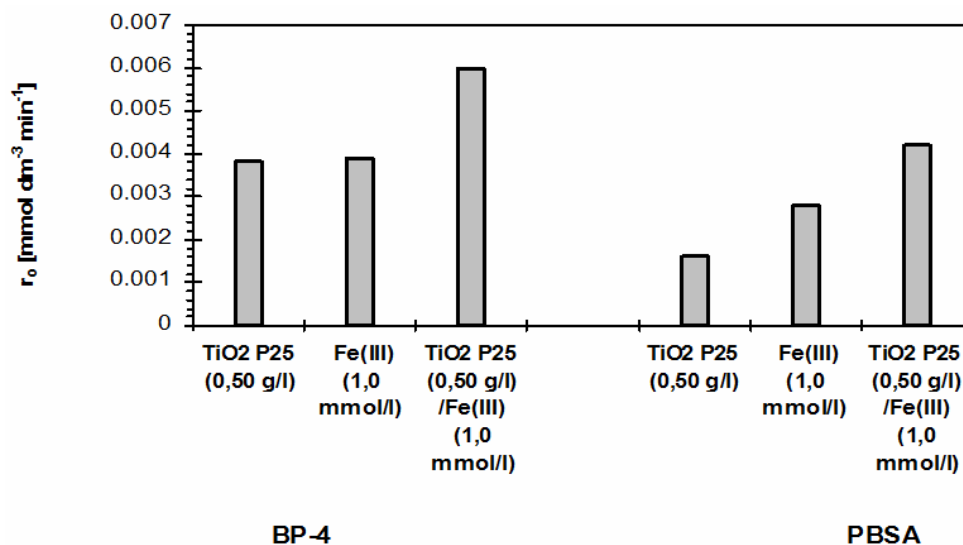


Rys. 2. Zależność pomiędzy $\ln C/C_0$ a czasem naświetlania dla BP-4 (◆) i PBSA (■). Próbkę naświetlano w obecności TiO_2 P25 ($0.50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) i soli Fe^{3+} ($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) przy pH 3

Fig. 2. The relationship between $\ln C/C_0$ and the irradiation time for BP-4 (◆) and PBSA (■). Samples were irradiated with TiO_2 P25 ($0.50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) and Fe^{3+} salt ($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) at pH 3

Stwierdzono, że jeden z badanych związków, mianowicie BP-4, adsorbował się na powierzchni fotokatalizatora (dla $t = 0$ min, $C/C_0 < 1$). Proces ten przyczynił się do bardziej efektywnej degradacji BP-4 podczas naświetlania; po 60 min stopień rozkładu tego związku wynosił prawie 100%. Z kolei stopień rozkładu PBSA po 60 min naświetlania był niższy, ale również wysoki, rzędu 90%. Ponieważ dla obu badanych związków proces fotokatalityczny jest opisany równaniem kinetycznym I rzędu, wyznaczono dla nich również zależności $\ln C/C_0 = f(t)$. Ich przebieg przedstawiono na rysunku 2.

W celu określenia efektywności mieszaniny TiO_2 P25/ Fe^{3+} porównano ją z innymi badanymi układami fotokatalitycznymi, tzn. TiO_2 P25 i Fe^{3+} , przy pH 3,0. Na rysunku 3 przedstawiono porównanie szybkości fotodegradacji BP-4 i PBSA w obecności TiO_2 P25, soli Fe^{3+} oraz TiO_2 P25/ Fe^{3+} .



Rys. 3. Porównanie wartości r_0 fotodegradacji BP-4 i PBSA ($0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) w obecności różnych układów fotokatalitycznych przy pH 3

Fig. 3. The comparison of the r_0 values for photodegradation of BP-4 and PBSA ($0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) in the presence of various photocatalytic systems at pH 3

Stwierdzono, że przy pH 3 szybkość początkowa fotodegradacji BP-4 i PBSA była najwyższa w mieszaninie zawierającej TiO_2 P25 ($0,50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) i soli Fe^{3+} ($1,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Dla BP-4 wartość r_0 była około 30% większa w porównaniu do omawianej wartości wyznaczonej podczas rozkładu BP-4 (przy pH 3,0) w obecności samego TiO_2 P25 oraz wyłącznie soli Fe^{3+} . Z kolei dla PBSA szybkość początkowa fotodegradacji była nawet 2,5 razy większa w porównaniu do wartości r_0 uzyskanej podczas rozkładu PBSA w suspensji TiO_2 P25, przy pH 3,0. Obserwowany dla mieszaniny TiO_2 P25/ Fe^{3+} efekt synergiczny jest prawdopodobnie wypadkową kilku czynników. Jony Fe^{3+} mogą adsorbować się na powierzchni TiO_2 , przy czym lepiej adsorbują się jony Fe^{3+} niż Fe^{2+} [12]. Elektrony, wygenerowane w paśmie przewodnictwa, mogą więc zredukować

Fe^{3+} , a powstałe Fe^{2+} będą szybko desorbowane z powierzchni fotokatalizatora. W rezultacie zmniejsza się możliwość reakcji odwrotnej, czyli utlenienia Fe^{2+} przez dziury (h^+), również wygenerowane w paśmie przewodnictwa TiO_2 . Tym samym h^+ będą uczestniczyć głównie w utlenieniu np. molekuł wody i - w efekcie - tworzeniu rodników HO^\bullet . Z drugiej strony, jony Fe^{3+} adsorbując się na powierzchni fotokatalizatora, modyfikują jego ładunek (zwiększa się ładunek dodatni) [13]. Tym samym możliwa jest większa adsorpcja badanych cząstek, mających ujemnie naładowane grupy sulfonowe i - w rezultacie - większą efektywność fotodegradacji.

Jednak z porównania maksymalnych szybkości fotodegradacji BP-4 i PBSA przebiegających w obecności suspensji TiO_2 P25, przy pH 9,0, a wynoszących 0,0055 (dla obu związków) z analogicznymi wartościami r_0 uzyskanymi dla mieszaniny TiO_2 P25/ Fe^{3+} przy pH 3,0 (rys. 3) wynika, że zastosowanie tej mieszaniny było korzystne jedynie w przypadku BP-4. Obserwowano wzrost efektywności rozkładu tego związku o około 10%. Dla drugiego ze związków obserwowano zmniejszenie szybkości rozkładu w omawianych warunkach.

Literatura

- [1] Rodil R, Moeder M, Altenburger R, Schmitt-Jansen M. *Anal and Bioanal Chem.* 2009;395:1513-24. DOI: 10.1007/s00216-009-3113-1.
- [2] Meinerling M, Daniels M. *Anal and Bioanal Chem.* 2006;386:1465-1473. DOI: 10.1007/s00216-006-0706-9.
- [3] Krause M, Klit A, Blomberg Jensen M, Søbørg T, Frederiksen H, Schlumpf M, i in. *Inter J of Androl.* 2012;35:424-36. DOI: 10.1111/j.1365-2605.2012.01280.x.
- [4] Kunz PY, Fent K. *Aquat Toxicol.* 2006;79:305-324. DOI:10.1016/j.aquatox.2006.06.016.
- [5] Felix T, Hall BJ, Brodbelt JS. *Analyt Chim Acta.* 1998;371:195-203. DOI:10.1016/S0003-2670(98)00293-1.
- [6] Balmer ME, Buser HR, Müller MD, Poiger T. *Environ Sci and Technol.* 2005;39:953-62. DOI: 10.1021/es040055r.
- [7] Rodil R, Moeder M. *Analyt Chim Acta.* 2008;612:152-159. DOI: 10.1016/j.aca.2008.02.030.
- [8] Carp O, Huisman CL, Reller A. *Progr in Solid State Chem.* 2004;32:33-177. DOI:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [9] Litter MI. *Applied Catalysis B: Environmental.* 1999;23: 89-114. DOI:10.1016/S0926-3373(99)00069-7.
- [10] Měšt'ánková H, Mailhot G, Jirkovský J, Krýsa J, Bolte M. *Appl Catal B: Environ.* 2005;57:257-265. DOI:10.1016/j.apcatb.2004.11.003.
- [11] Lee Ch, Yoon J. *Chemosphere.* 2004;57:1449-1458. DOI:10.1016/j.chemosphere.2004.07.052.
- [12] Ohno T, Haga D, Fujihara K, Kaizaki K, Matsumura M. *J of Phys Chem B.* 1997;101:6415-6419. DOI: 10.1021/jp971093i.
- [13] Mrowetz M, Selli E. *J of Photochem and Photobiol. A: Chemistry.* 2004;162:89-95. DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00315-0.

EFFECT OF Fe^{3+} SALTS ON THE PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF SUNSCREENS IN THE AQUEOUS SUSPENSION OF TiO_2

Medical University of Silesia, Sosnowiec

Abstract: The subjects of this study were two sunscreens: 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone-5-sulphonic acid (benzophenone 4, BP-4) and 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA). In this paper the possibility of increasing the photocatalytic oxidation efficiency of these compounds after the addition of Fe^{3+} salts to TiO_2 P25 suspension was studied. Aqueous solutions containing the investigated compounds were irradiated with UVA radiation (λ_{max} 366 nm) in the presence of TiO_2 P25 or Fe^{3+} salt only and in a mixture of TiO_2 P25 with Fe^{3+} salt in all cases at pH ~ 3. In the samples taken during irradiation, the concentrations of undecomposed sunscreens were

determined using RP-HPLC method. Additionally, the dynamics of the concentration changes during the photodegradation process and its kinetics were determined. It was found that under experimental conditions, both sunscreens underwent the photocatalytic degradation and Fe^{3+} ions influenced the rate of this process. Their photodegradation efficiency in the presence of TiO_2 P25 with Fe^{3+} salt was higher than that obtained in the process carried out in the presence of TiO_2 P25 alone. Moreover, the process was in accordance with the first-order kinetics.

Keywords: photocatalysis, Fe^{3+} ions, TiO_2 P25, photodegradation, sunscreens

