

# LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Chem. Listy 92, 218 - 220 (1998)

## OXIDAČNÍ DEGRADACE POLYETHYLENGLYKOLŮ (PEG) ZA POUŽITÍ FENTONOVY A FOTOCHEMICKÉ FENTONOVY REAKCE

JOSEF PROUSEK a IVETA DURIŠKOVÁ

*Katedra životního prostředí, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

Došlo dne 23.VII.1997

### Úvod

Polyethylenglykoly (PEG) představují skupinu ve vodě rozpustných polymerů s molekulovou hmotností<sup>1</sup> od 200 do 14000. Mají mnoho prakticky využitelných vlastností<sup>2-7</sup>. Z hlediska zátěže životního prostředí představují nesnadno odbouratelné znečištění. Účinnost biodegradačních procesů je totiž ohraničena polymerními řetězci PEG dosahujícími maximálně 10 monomerních jednotek<sup>8-9</sup>. Proto se v současnosti hledají různé metody z kategorie AOP (Advanced Oxidation Processes), pomocí nichž je možné tyto sloučeniny degradovat<sup>10-13</sup>. Mezi ně patří rovněž Fentonova<sup>14</sup> a fotochemická Fentonova reakce<sup>15</sup>.

V naší předcházející práci<sup>16</sup> byla Fentonova reakce využita k degradaci barviv a k čištění odpadních vod. V předkládané práci jsme se zaměřili na využití Fentonovy a fotochemické Fentonovy reakce k oxidační degradaci polyethylenglykolů (PEG 6000, PEG 4000, PEG 1500, PEG 400 a PEG 300), 6-kaprolaktamu a k čištění odpadních vod. Mírou účinnosti použitého postupu byla odstraněná chemická spotřeba kyslíku (CHSK, %).

### Experimentální část

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. Vodné roztoky byly připraveny z demineralizované vody. Stanov-

ení CHSK se uskutečnilo pomocí modifikované semimikrometody<sup>17</sup>. Hodnoty pH byly měřeny pH-metrem OP-208/1. Stanovení koncentrace peroxidu vodíku se uskutečnilo manganistanovou metodou podle<sup>18</sup>.

### Degradace polyethylenglykolů za použití Fentonova činidla

Jako základní byly použity hmotnostní poměry  $H_2O_2$  :  $FeSO_4$  (875 : 500  $mg.l^{-1}$ ) dále označovaný jako (x) a (875 : 1000  $mg.l^{-1}$ ) dále označovaný jako (y). Potřebná množství chemikálií byla přepočítána pro  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  a 30 %  $H_2O_2$  a pro použitý objem vzorku 300 ml. Vyšší koncentrace Fentonova činidla potom představovaly celo-  
listvé násobky těchto základních koncentrací (tj. 2x, 3x a 2y, 3y).

Pro degradaci PEG, 6-kaprolaktamu a odpadních vod byl použit následující obecný postup: Odebralo se 300 ml vzorku o pH = 3,0 do Erlenmeyerovy baňky (500 ml) a za míchání se přidala potřebná množství  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  a  $H_2O_2$  v základním poměru (x, y) nebo jeho násobku. Směs se 90 min míchala při teplotě 22 °C na elektromagnetickém míchadle (200  $ot.min^{-1}$ ) a potom byla 30 min ponechána v klidu. Po 30 min se zneutralizovala uhlíkatým sodným na pH = 7,0 a nechala se sedimentovat potřebný čas (1–1,5 h). Potom se odebrala horní vrstva čiré kapaliny a určila se účinnost odstraněné CHSK (%).

V případě použití flokulantu se k směsi po neutralizaci přidala 1 kapka 0,1 % roztoku kationaktivního flokulantu a po 30 minutách sedimentace se určila hodnota CHSK čiré kapaliny.

V případě fotochemické Fentonovy reakce byla reakční směs za míchání vystavena 90 min slunečnímu ozařování (teplota 10 °C). Podobně byla prováděna i Fentonova reakce za tmy při teplotě 22 °C. Všechny ostatní reakce probíhaly za přítomnosti denního světla. Tento postup byl použit i v případě odpadních vod.

### Výsledky a diskuse

Praktické použití Fentonovy a fotochemické Fentonovy reakce je silně závislé na různých faktorech<sup>14,16</sup>. Z nich nejdůležitějšími jsou použitý poměr  $H_2O_2$  :  $FeSO_4$ , cha-

rakter degradované látky, složení odpadní vody, reakční čas a teplota. Zatím nejlepší použitou praktickou aplikací je koagulace iniciovaná Fentonovou reakcí<sup>19</sup>. Tento postup lze zlepšit použitím různých flokulantů<sup>20</sup>.

V případě degradace PEG Fentonovým činidlem lze předpokládat jako iniciační krok abstrakci vodíku na methylenové skupině radikálem HO<sup>•</sup>, dále oxidaci molekulárním kyslíkem a vzájemné zesíťování radikálů<sup>10-21,23</sup>. Bylo zjištěno<sup>10</sup>, že délka polymerního řetězce neovlivňuje reaktivitu methylenové skupiny a dále, že se při těchto reakcích uplatňuje rovněž Russellův mechanismus<sup>22-24</sup>, kdy se radikály ROO<sup>•</sup> přesmykují na příslušnou karbonylovou sloučeninu a alkohol.

### PEG 6000 - PEG 300

V první části práce jsme se zabývali degradací PEG 6000 za použití koncentrace Fentonova činidla (x), (2x) a (3x) pro navážky  $c = 3\ 000\ \text{mg.H}$  a  $c = 2\ 000\ \text{mg.l}^{-1}$  a za použití koncentrace Fentonova činidla (x) a (2x) pro navážky  $c = 1\ 000\ \text{mg.l}^{-1}$ ,  $700\ \text{mg.l}^{-1}$ ,  $500\ \text{mg.l}^{-1}$  a  $300\ \text{mg.l}^{-1}$ . Jednotlivé experimenty byly prováděny bez flokulantů a za jeho přidavku. Jak z tabulky I vyplývá, je už koncentrace (x) dostatečná pro nižší navážky PEG 6000. Při vyšších navážkách bylo dosaženo jen průměrných hodnot. Použití flokulantů vedlo vždy k lepším výsledkům. Nižších hodnot odstraněné CHSK bylo dosaženo použitím koncentrací (y), (2y) a (3y) (tabulka II). V případě PEG 4000 - PEG 300 a použité koncentrace Fentonova činidla (x) a (2x) + flokulantu bylo dosaženo již dobrých výsledků, zvláště pro nižší polymery. Pro navážky  $1\ 000\ \text{mg.l}^{-1}$  a  $300\ \text{mg.l}^{-1}$  a koncentraci Fentonova činidla (x) byla CHSK (%) odstraněna takto: PEG 4000 (60 a 74 %), PEG 1500 (63 a 75 %), PEG 400 (65 a 80 %) a PEG 300 (67 a 80 %). Pro stejné navážky a koncentraci Fentonova činidla (2x) byla CHSK (%) odstraněna takto: PEG 4000 (62 a 75 %), PEG 1500 (64 a 77 %), PEG 400 (67 a 83 %) a PEG 300 (69 a 84 %).

Použití fotochemické Fentonovy reakce vedlo k dalšímu zlepšení. Paralelně s reakcemi vystavenými slunečnímu záření byly prováděny stejné reakce za tmy (tabulka III). K částečnému zkreslení výsledků došlo v důsledku rozdílných reakčních teplot. V případě fotochemické Fentonovy reakce byla teplota  $10\ ^\circ\text{C}$  a za tmy laboratorní teplota  $22\ ^\circ\text{C}$ . Vedle teploty má podstatný vliv přítomnost nebo nepřítomnost světla. Z tabulky III jasně vyplývá, že fotochemická Fentonova reakce vedla vždy k lepším výsledkům než reakce prováděná za tmy nebo denního světla (porovnej rovněž tabulky I a III).

Tabulka I

Odstraněná CHSK (%) pro PEG 6000 bez přidavku flokulantu / s přidavkem flokulantu pro koncentrace Fentonova činidla (v  $\text{mg.l}^{-1}$ ) (x), (2x) a (3x)

c	CHSK (%) při konc.		
	x	2x	3x
3000	39/45	42/46	45/48
2000	48/50	51/53	53/56
1000	55/57	58/60	-
700	60/66	64/70	-
500	62/68	68/71	-
300	65/69	69/72	-

Tabulka II

Odstraněná CHSK (%) pro PEG 6000 bez přidavku flokulantu / s přidavkem flokulantů pro koncentrace Fentonova činidla (v  $\text{mg.l}^{-1}$ ) (y), (2y) a (3y)

c	CHSK (%) při konc.		
	y	2y	3y
3000	37/45	39/47	40/50
2000	45/47	47/50	48/51
1000	46/51	50/53	-
500	60/64	64/68	-

Tabulka III

Odstraněná CHSK (%) foto-Fentonovou a Fentonovou reakcí prováděnou za tmy pro PEG 6000 - PEG 300 za použití koncentrace Fentonova činidla  $c$  ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) (x)

PEG	c	Bez flokulantů		S flokulantem	
		slunce <sup>a</sup>	tma <sup>b</sup>	slunce	tma
PEG 6000	2000	58	51	61	54
	700	64	58	70	63
PEG 4000	2000	60	53	65	57
	700	67	60	72	65
PEG 1500	2000	62	56	69	60
	700	70	63	77	67
PEG 400	2000	65	60	72	62
	700	72	68	80	72
PEG 300	2000	68	63	76	68
	700	73	69	82	73

<sup>a</sup> Teplota  $10\ ^\circ\text{C}$ ; <sup>b</sup> teplota  $22\ ^\circ\text{C}$

## 6-Kaprolaktam a odpadní vody

V případě 6-kaprolaktamu pro navážku  $c = 2000 \text{ mg.l}^{-1}$  a koncentraci Fentonova činidla (x) byla CHSK (%) odstraněna takto: fotochemická Fentonova reakce (65 %), denní světlo (63 %) a tma (60 %). Z uvedených výsledků je rovněž vidět mírný příspěvek denního světla oproti situaci ve tmě.

Dále byla čištěna odpadní voda z výroby syntetických vláken. Lze ji charakterizovat jako vysoce mineralizovanou, zakalenou a zápachající, s výchozí hodnotou CHSK =  $1556 \text{ mg.l}^{-1}$ . Pro koncentraci Fentonova činidla (x) byla při denním světle CHSK odstraněna na 58 % a za tmy na 50 %. Za použití koncentrace (3x) (denní světlo) byla CHSK odstraněna na 65 %.

V případě odpadní vody z továrny na parfémy s výchozí CHSK =  $1855 \text{ mg.l}^{-1}$  bylo například použitím koncentrace (2y) dosaženo 87 % odstranění CHSK. V případě další odpadní vody s výchozí CHSK =  $3111 \text{ mg.l}^{-1}$  se použitím koncentrace (3x) dosáhlo rovněž 87 % odstranění CHSK.

## Závěr

V práci byly prozkoumány možnosti využití Fentonovy a fotochemické Fentonovy reakce pro degradaci polyethylen-glykolů, 6-kaprolaktamu a odpadních vod. Opět se potvrdilo, že pro každý systém je potřebné hledat nové optimální podmínky. Dosažené výsledky předurčují použité metody a postupy k čištění modelových i reálných odpadních vod.

## LITERATURA

1. Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 9, str. 464. J. Wiley, New York 1980.
2. Prousek I.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 53, 851 (1988).
3. Kuokkanen T.: *Acta Chem. Scand.*, B, 38, 813 (1985).
4. Zalipsky S., Lee C., v knize: *Poly (ethylene glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications* (Harris J. M., ed.), str. 347. Plenum Press, New York 1992.
5. Francis G. E., Delgado C., Fisher D., Malik F., Agrawal A. K.: *J. Drug Targeting* 3, 321 (1996).
6. Majewski J., Kuhl T. L., Gerstenberg M. C., Israelachvili J. N., Smith G. S.: *J. Phys. Chem. B*, 101, 3122 (1997).
7. Nitschke L., Wagner H., Metzner G., Wilk A., Huber L.: *Water Res.* 30, 644 (1996).
8. Suzuki I.: *J. Appl. Polym. Sci.* 20, 93 (1976).
9. Suzuki J., Taumi N., Suzuki S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 25, 3281 (1979).
10. Androzzi R., Caprio V., Insola A.: *Water Res.* 30, 2955 (1996).
11. Prousek J.: *Chem. Listy* 90, 229 (1996).
12. Vogelpohl A., Geissen S-U. (ed.): *Water Sci. Technol.* 35(4) 1, (1997).
13. Prousek J.: *Chem. Listy* 90, 307 (1996).
14. Prousek J.: *Chem. Listy* 89, 11 (1995).
15. Bauer R., Fallmann H.: *Res. Chem. Intermed.* 23, 341 (1997).
16. Prousek J., Ivanová E., Kocmaníková M.: *Chem. Listy* 97, 48 (1997).
17. Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL, Praha 1986.
18. Brodil J.: *Chemie užitá v laboratořích zemědělských technických škol*, str. 152. SZN, Praha 1958.
19. Agwiar A., Carbonnier F., Paillard H., Legube B.: *Water Supply* 11, 129 (1993).
20. Bolto B. A., Dixon D. R., Gray S. R., Chee H., Harbour P. J., Ngoc L., Ware A. J.: *Water Sci. Technol.* 34, 117 (1996).
21. Schwitzgebel J., Ekerdt J. G., Sunada F., Linguist S-E., Heller A.: *J. Phys. Chem. B*, 101, 2621 (1997).
22. Lindén L. A., Rabek J. F., Kaczmarek H., Kaminska A., Scoponi M.: *Coord. Chem. Rev.* 125, 195 (1993).
23. Kaczmarek H., Lindén L. A., Rabek J. F.: *Polymer Degrad. Stabil.* 47, 175 (1995).
24. Russel G. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 3871 (1957).

## J. Prousek and I. Ďurišková (Department of Environmental Science, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Slovak Republic): Oxidative Degradation of Poly(Ethylene Glycol)s (PEG) by the Fenton and Photo-Fenton Reactions

The oxidative degradation of PEG and 6-caprolactam by the Fenton and photo-Fenton reactions was investigated. The reduction in chemical oxygen demand (COD) ranged from 72 % for PEG 6000 to 84 % for PEG 300 at the initial concentration  $c = 300 \text{ mg.l}^{-1}$ . A satisfactory decrease in COD was also attained in the purification of technological waste waters. The results and, above all, technological parameters such as sludge structure, speed, and time of the sedimentation have been improved using the flocculant Zetag 57. Better results were obtained with photo-Fenton reaction than with Fenton reaction.