

WSTĘPNE BADANIA NAD USUWANIEM FTALANU DIBUTYLU Z ROZTWORÓW WODNYCH ZA POMOCĄ ULTRADŹWIĘKÓW

Małgorzata Kida¹, Sabina Książek¹, Piotr Koszelnik¹

¹ Zakład Inżynierii i Chemii Środowiska, Wydział Budownictwa Inżynierii Środowiska i Architektury, Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, e-mail: mkida@prz.edu.pl

STRESZCZENIE

Usuwanie trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) z różnych komponentów środowiska jest istotnym problemem, któremu aktualnie poświęca się wiele uwagi. Konwencjonalne metody stosowane do ich eliminacji często są nieskuteczne i wymagają dodatkowych rozwiązań. W tym celu prowadzone są badania nad możliwością zastosowania zaawansowanych metod utleniania, do których zalicza się również fale ultradźwiękowe. Praca zawiera ocenę możliwości zastosowania metody sonochemicznej do utleniania ftalanu dibutyli (DBP). Przedstawiono wyniki badań dotyczące skuteczności działania pola ultradźwiękowego o stałej częstotliwości 20 kHz. Badano wpływ pH roztworu, czasu nadźwiękowania i amplitudy drgań na przebieg procesu rozkładu. Do izolacji analitu wykorzystano ekstrakcję do fazy stałej (SPE). Ocenę stopnia obniżania zawartości DBP dokonano na podstawie oznaczeń ilościowych techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Przeprowadzone badania wstępne udowodniły skuteczność zastosowania ultradźwięków do usuwania ftalanu dibutyli.

Słowa kluczowe: ftalany, trwałe zanieczyszczenia organiczne, ultradźwięki

PRELIMINARY STUDIES ON REMOVAL OF DIBUTYL PHTHALATE FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ULTRASOUND

ABSTRACT

Removal of persistent organic pollutants (POPs) from various components of the environment is an important issue, which currently much attention is paid to. Conventional methods used for their elimination are often ineffective and require additional solutions. For this reason, studies are being conducted on the possibility of using advanced methods of oxidation, which also includes ultrasonic waves. The work includes an assessment of the applicability of the sonochemical method to the oxidation of dibutyl phthalate. Presents results of tests on the effectiveness of the ultrasonic field with a fixed frequency of 20 kHz. The effect of pH, sonication time and amplitude on the process of decomposition were investigated. To the isolation of analyte was used solid phase extraction (SPE). The degree of reduction of dibutyl phthalate was determined using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). Preliminary studies have shown the efficacy of the use of ultrasound to remove of dibutyl phthalate.

Keywords: phthalates, persistent organic pollutants, ultrasounds

WPROWADZENIE

Zanieczyszczenie środowiska związkami organicznymi jest obecnie jednym z podstawowych problemów związanych z ochroną środowiska. W ostatnich latach szczególną uwagę zwraca się na substancje wprowadzane do środowiska, których skutki toksycznego oddziaływania pojawiają się dopiero po kilkunastu latach. Emisja tych sub-

stancji jest zazwyczaj niewielka, jednak ulegają one kumulacji w środowisku [Fernández i in., 2011, Bergé i in., 2013]. Znaczne zagrożenie stanowią związki z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO), do których zaliczane są m.in. ftalany. Są to estry kwasu ftalowego, które otrzymuje się syntetycznie w wyniku estryfikacji kwasu ftalowego z różnymi alkoholami. W zależności od zastosowanych alkoholi uzysku-

je się cząsteczki o różnych właściwościach fizyko-chemicznych, które ogólnie można podzielić na związki o wysokim (np. ftalan diizodecylowy DIDP) lub o niskim (np. ftalan di-n-butyłowy DBP) ciężarze cząsteczkowym [Kryłów, 2005, Kotowska i in., 2011, Ventrice i in., 2013]. Ftalany są jedną z najbardziej rozpowszechnionych grup związków stosowanych przy produkcji tworzyw sztucznych. Globalną produkcję plastyfikatorów ftalanowych szacuje się na około 3 mln ton w skali roku [Wowkonowicz i in., 2013].

W ostatnich latach nastąpił spadek produkcji tych związków z powodu odkrycia ich szkodliwości. Wykazano, że estry kwasu ftalowego zawierające poniżej 6 atomów węgla w łańcuchu alkilowym są toksyczne dla organizmów wodnych, mogą negatywnie wpływać na rozmnażanie i dalszy rozwój oraz prowadzić do zaburzeń gospodarki hormonalnej. Dyrektywa Komisji 2007/19/WE nakłada ograniczenia na obecność w środowisku pięciu ftalanów, takich jak ftalan di-n-butyłowy DBP, ftalan benzylu butylu BBP, ftalan di-2-etyloheksylowy DEHP, ftalan diizodecylowy DIDP, ftalan diizononyłowy DINP [Dąbrowski i in., 1998, Jarmołowicz i in., 2010, Abdel daïem i in., 2012, Wowkonowicz i in., 2013, Ventrice i in., 2013].

Ftalany przedostają się do środowiska zarówno podczas procesu produkcji tworzyw sztucznych, jak i podczas ich użytkowania. Stwierdzono występowanie ftalanów w wielu komponentach środowiska, m.in. w rzekach, osadach dennych, powietrzu, wodzie pitnej, ściekach, osadach ściekowych, rybach i innych organizmach wodnych. Tym samym potwierdza to fakt, że eliminacja tych związków w procesach oczyszczania ścieków i samooczyszczania wód zachodzi w niewystarczającym stopniu. W tym celu prowadzone są badania nad możliwością zastosowania zaawansowanych metod utleniania, do których zalicza się także fale ultradźwiękowe [Dąbrowski i in., 1998, Fernández i in., 2011, Abdel daïem i in., 2012, Bergé i in., 2013]. Ultradźwięki to dźwięki o częstotliwości powyżej 16 kHz. Mechanizm ich działania polega na powstawaniu w cieczy pulsujących pęcherzyków próżniowych lub wypełnionych parą nasyconą/gazem rozpuszczonym w cieczy. Gwałtowny wzrost ciśnienia i temperatury we wnętrzu pęcherzyków powoduje ich pękanie i powstawanie hydrodynamicznej fali uderzeniowej. Te ekstremalne warunki przyczyniają się do termicznego rozpadu cząsteczek wody w trakcie którego powstają atomy wodoru i rodniki

hydroksylowe. Mogą one reagować ze sobą lub cząsteczkami rozpuszczonymi w cieczy zapoczątkowując reakcje łańcuchowe. Atomy wodoru i rodniki hydroksylowe wchodzą ze sobą w reakcje prowadząc jednocześnie do wytworzenia H_2 , H_2O_2 , H_2O lub oddziałują na rozpuszczone związki organiczne, które ulegają destabilizacji lub utlenianiu [Nasseri i in., 2006, Villaroel i in., 2014]. Zjawisko sonifikacji stanowi więc alternatywną metodę utleniania zanieczyszczeń organicznych w porównaniu z innymi procesami fizykochemicznymi. Zastosowanie pola ultradźwiękowego nie wymaga dodawania utleniaczy lub katalizatorów oraz nie generuje dodatkowych odpadów. Metoda ta może być traktowana jako „zielona” technika ze względu na znacznie krótszy czas trwania procesu w porównaniu z innymi znanymi technikami, wysoką wydajność oraz brak konieczności stosowania dodatkowych odczynników chemicznych oraz specjalistycznej aparatury [Ingole i in., 2012, Upadhyay i in., 2012, Stępiak i in., 2013].

Celem prowadzonych badań była ocena skuteczności usuwania ftalanu dibutyłu z roztworu modelowego (woda destylowana + DBP) o stężeniu ok. 0,02 mg/l przy zastosowaniu metod sonochemicznych.

METODYKA BADAŃ

Procesowi nadźwiękawiania poddawano próbki o objętości 50 cm³. Zastosowano dezintegrator SONOPULS HD 3200, który charakteryzował się następującymi parametrami: częstotliwość ultradźwięków 20 kHz, średnica sonotrody 13 mm, maksymalna amplituda $A = 170 \mu m$.

Oceniano wpływ amplitudy drgań i czasu nadźwiękawiania jako podstawowych parametrów ultradźwięków decydujących o poziomie natężenia pola i wprowadzonej energii. W tym celu sprawdzono kombinację parametrów ultradźwiękowych: stała amplituda drgań i różny czas nadźwiękawiania 0, 5, 10, 20 i 30 minut oraz stały czas nadźwiękawiania przy zróżnicowanej amplitudzie drgań 10, 20, 30%. Dodatkowo zbadano wpływ pH roztworu wyjściowego na przebieg nadźwiękawiania stosując kolejno pH = 2,5, 6,5 i 10. Badania przeprowadzono w trzech seriach, wyniki uśredniono.

Dla roztworu wyjściowego i po zastosowaniu ultradźwięków wykonywano oznaczenia następujących parametrów: zawartość DBP, OWO,

absorbancja w UV_{254} , pH i temperatura. Podczas badań monitorowano również wielkość wniesionej energii do próbek.

Po zastosowaniu pola ultradźwiękowego roztwór chłodzono w temperaturze pokojowej, a następnie w celu izolacji i zateżenia przeprowadzono ekstrakcję do ciała stałego SPE. Wydajność usuwania ftalanu dibutyłu obliczono na podstawie zmian ilości tego związku oznaczonego za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem masowym (GC-MS).

WYNIKI I DISKUSJA

Zmiany wybranych wskaźników fizykochemicznych oraz skuteczność usuwania ftalanu dibutyłu i ogólnego węgla organicznego z roztworu wodnego pod działaniem ultradźwięków o różnych parametrach zaprezentowano w tabelach 1–2. Wydajność rozkładu badanego związku analizowana chromatograficznie zmieniała się w zakresie od 50 do 99%. Drugim wskaźnikiem wykorzystanym do oceny stopnia degradacji DBP był parametr OWO, którego wartości dla amplitudy drgań 20% zmniejszyły się o 5, 12, 31, 56% odpowiednio dla czasu 5, 10, 20, 30 minut. Natomiast nie stwierdzono znaczących zmian wartości pH roztworu poddawanego nadźwiękawianiu bez względu na czas trwania procesu oraz amplitudy drgań.

Najlepszą efektywność osiągnięto dla najdłuższego czasu nadźwiękawiania równego 30 minut dla każdej zastosowanej amplitudy drgań

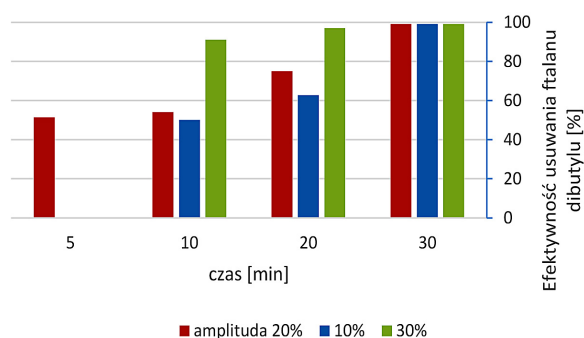
(10, 20, 30%) (tab. 1 i 2). Proces prowadzony dla $A = 30\%$ okazał się już skuteczny po 10 minutach działania pola ultradźwiękowego, gdzie uzyskano eliminację DBP na poziomie 91%, dla porównania wydajność dla $A = 10\%$ wyniosła 50%. Natomiast stosując 5-minutowe nadźwiękawianie ($A = 20\%$) odnotowano skuteczność rozkładu badanego związku wynoszącą 51% (rys. 1 i 2), wartość OWO zmniejszyła się tylko o 5% (rys. 3). Niższe efektywności usuwania OWO najprawdopodobniej wynikają z fragmentacji podczas utleniania struktur wielkocząsteczkowych na produkty o mniejszych ciężarach cząsteczkowych. Rodniki hydroksylowe reagując z molekułami różnych substancji organicznych prowadzą do ich chemicznego rozpadu, jak również do wytworzenia nowych związków. Utlenienie trudno rozkładalnych związków organicznych przyczynia się często do wzrostu ich biodegradowalności. Wykazano, że podczas chemicznego utleniania pewna ilość ftalanów ulega degradacji do prostych alkoholi i kwasów (propanol, butanol, kwas butanowy) oraz estrów, wśród których dominuje octan etylu i octan butylu [Świdarska-Dąbrowska i in., 2008, Świdarska-Bróz i in., 2011, Upadhyay i in., 2012, Stępnik i in., 2013]. Podobne badania nad zastosowaniem metod sonochemicznych do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód naturalnych prowadzone były przez Kusiak i in., 2010. Autorzy odnotowali redukcję substancji humusowych mierzonych wskaźnikiem OWO na poziomie 51% dla amplitudy równej $54 \mu m$ i krótkiego czasu ekspozycji 3 minuty. Z kolei Villaroel i in., 2014 zbadali efek-

Tabela 1. Zakresy wartości wskaźników przed i po procesie nadźwiękawiania (amplituda drgań 20%)

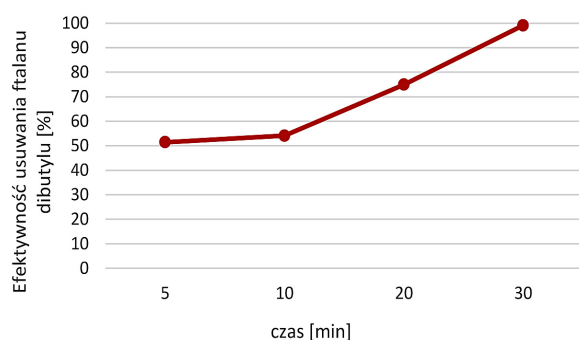
Amplituda [%]	t [min]	pH	T [°C]	Absorbancja w UV_{254} [1/cm]	E [kJ]	Efektywność usuwania DBP [%]	Efektywność usuwania OWO [%]
20	0	6,36	14	0,3	0	0	0
	5	6,36	40	1,1	13,9	51	5
	10	6,94	53,5	1,9	26,7	54	12
	20	6,75	64,2	2,7	48,9	75	31
	30	6,75	64,9	3,3	70,5	99	56

Tabela 2. Zakresy wartości wskaźników przed i po procesie nadźwiękawiania (amplituda drgań 10 i 30%)

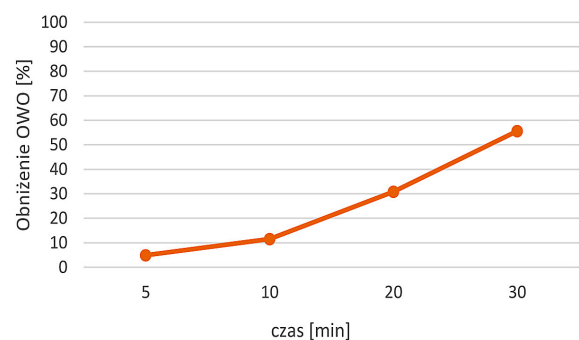
Amplituda 10 [%]					Amplituda 30 [%]				
t [min]	pH	T [°C]	E [kJ]	Efektywność usuwania DBP [%]	t [min]	pH	T [°C]	E [kJ]	Efektywność usuwania DBP [%]
0	6,36	14	0	0	0	6,36	14	0	0
10	6,75	53,1	24,5	50	10	6,70	68,2	30,2	91
20	5,97	62,6	43,3	63	20	6,80	71,8	55,8	97
30	6,45	63,5	59,3	99	30	7,07	72,4	81,4	99



Rys. 1. Skuteczność usuwania ftalanu dibutyli przy zmiennym czasie nadźwiękawiania i przy zmiennej amplitudzie drgań



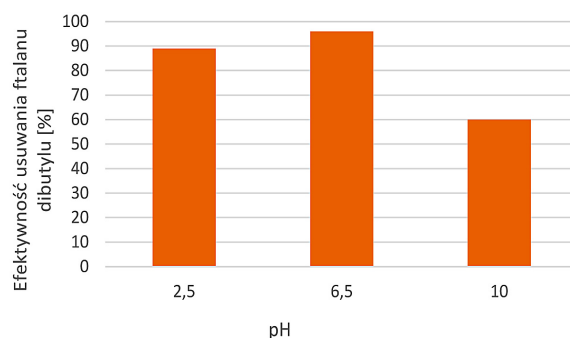
Rys. 2. Skuteczność usuwania ftalanu dibutyli przy zmiennym czasie nadźwiękawiania i stałej amplitudzie drgań równej 20%



Rys. 3. Skuteczność obniżania OWO przy zmiennym czasie nadźwiękawiania i stałej amplitudzie drgań równej 20%

tywność ultradźwiękowego usuwania paracetamolu. Zaobserwowali praktycznie całkowitą eliminację tej substancji po 180 minutach nadźwiękawiania, natomiast parametr OWO zmniejszył się o 30% (po 480 minutach). Podczas usuwania pestycydu aldryny oraz bisfenolu A metodą sonifikacji uzyskuje się podobne rezultaty [Torres i in., 2008, Torres i in., 2009].

Na wydajność procesu wpływ miał także odczyn roztworu wyjściowego, najbardziej korzystnym okazał się odczyn obojętny, co zostało



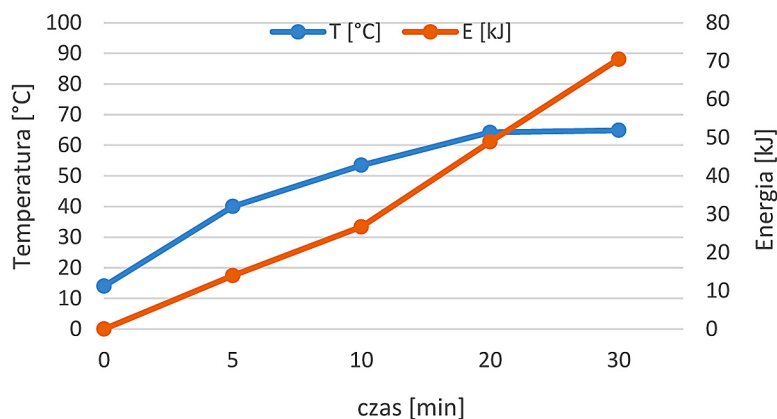
Rys. 4. Skuteczność usuwania ftalanu dibutyli przy zmiennym pH, czasie nadźwiękawiania $t = 30$ min i stałej amplitudzie drgań równej 20%

przedstawione na rysunku 4. Nieznacznie niższą skuteczność usuwania DBP otrzymano dla $\text{pH} = 2,5$. W środowisku zasadowym efektywność usuwania ftalanu dibutyli była niższa o około 30% w porównaniu do pozostałych wariantów badań. W opisanych przez Kusiak i in., 2010 badaniach również najkorzystniejszy do eliminacji związków organicznych okazał się odczyn wody naturalnej.

Dodatkowo mierzono wartości zmian absorbancji w roztworze poreakcyjnym. Jednak nie zaobserwowano korelacji pomiędzy absorbancją a parametrem OWO. Stwierdzono, że skuteczność obniżania OWO była odwrotnie proporcjonalna do wartości wskaźnika absorbancji (UV_{254}), który wraz z długością czasu trwania procesu wzrósł z wartości 0,3 do $3,3 \text{ cm}^{-1}$. Wzrost pochłaniania promieniowania w roztworach poddawanych nadźwiękawianiu najprawdopodobniej wynika ze zjawiska wytrącania się osadu w trakcie procesu utleniania.

W trakcie badań zaobserwowano wzrost temperatury roztworu wraz z długością czasu prowadzonego procesu, co ma bezpośredni związek z wielkością wniesionej energii do próbki (rys. 5). Po 30 minutach procesu dla amplitudy 10, 20, 30 % ilość wprowadzonej energii wyniosła odpowiednio 59,3, 70,5, 81,4 kJ. Ze względów ekonomicznych najbardziej wydajnym wariantem wydaje się być proces sonifikacji dla $A = 30\%$ i $t = 10$ min, gdzie efektywność usuwania DBP wynosi 91% przy zużyciu energii 30,2 kJ, natomiast przy $A = 10\%$ wartość wprowadzonej energii 24,5 kJ powoduje degradację 50% DBP. Z kolei zwiększeniem długości procesu do 30 minut dla $A = 30\%$ uzyskuje się nieznaczną poprawę wydajności usuwania (z 91 do 99%) przy prawie trzykrotnie wyższym zużyciu energii – 81,4 kJ.

W aspekcie potencjalnego wykorzystania ultradźwięków do usuwania trwałych zwią-



Rys. 5. Wpływ czasu nadźwiękawiania na zmianę temperatury oraz ilość wprowadzonej energii do próbek (amplituda 20%)

ków organicznych (TZO) z roztworów wodnych niezbędnym staje się określenie ich wpływu na eliminację i rozkład związków obecnych w mieszaninie. Konieczne są również dalsze prace nad doбором warunków procesu sonifikacji w celu uzyskania jak najlepszej efektywności usuwania związków z grupy TZO.

WNIOSKI

Negatywny wpływ ftalanów na stan środowiska wodnego oraz powszechność ich występowania wymaga opracowania nowych technologii oczyszczania i/lub optymalizacji istniejących procesów. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że rozkład ftalanu dibutyłu poddanego działaniu fali ultradźwiękowej zależy od następujących czynników: czasu nadźwiękawiania, amplitudy drgań oraz pH środowiska reakcji.

Na podstawie analizy wyników badań sformułowano następujące wnioski:

1. Sonifikacja jest skutecznym procesem eliminacji ftalanu dibutyłu z roztworu wodnego.
2. Wraz ze wzrostem amplitudy drgań i czasu trwania procesu wzrasta skuteczność eliminacji ftalanu dibutyłu.
3. Odczyn mieszaniny reakcyjnej w istotny sposób wpływa na wydajność procesu sonifikacji, optymalnym środowiskiem procesu okazał się odczyn obojętny.
4. Sonifikacja jest alternatywną metodą niewymagającą stosowania dodatkowych odczynników chemicznych i może być traktowana jako „zielona” technika.

Dalsze badania będą skierowane na porównanie skuteczności pola ultradźwiękowego i procesu hybrydowego (ultradźwięki + H_2O_2) na usuwanie wybranych związków z grupy ftalanów z różnych matryc środowiskowych.

LITERATURA

1. Abdel daïem M. M., Rivera-Utrilla J., Ocampo-Pérez R., Méndez-Díaz J. D., Sánchez-Polo M. 2012. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies – A review. *Journal of Environmental Management*, 109, 164–178.
2. Bergé A., Cladière M., Gasperi J., Coursimault A., Tassin B., Moilleron R. 2012. Meta-analysis of environmental contamination by phthalates. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 3798–3819.
3. Dąbrowski Ł., Nowak A., Kędzierska M., Gaca J., Biziuk M. 1998. Występowanie ftalanów w środowisku naturalnym: źródła i zagrożenia. *Ekologia i Technika* 1, 14, 14–19.
4. Dyrektywa Komisji 2007/19/WE z dnia 2 kwietnia 2007 r. zmieniająca dyrektywę 2002/72/WE w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi oraz dyrektywę Rady 85/572/EWG ustanawiającą wykaz płynów modelowych do zastosowania w badaniach migracji składników materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi. (Tekst mający znaczenie dla EOG).
5. Fernández M. A., Gómara B., González M. J. 2012. Occurrence of Phthalates and Their Metabolites in the Environment and Human Health Implications. *The Handbook of Environmental Chemistry Emerging Organic Contaminants and Human Health* 2012.

6. Ingole N.W., Khedkar S.V. 2012. The ultrasound reactor technology-a technology for future, IJAERS, 2, 1, 72–75.
7. Jarłołowicz S., Demska-Zakęś K., Zakęś Z. 2010. Toksyczność wybranych ftalanów w granicach ich rozpuszczalności w wodzie na przykładzie sandacza europejskiego, *Sander lucioperca* (L.). Komunikaty Rybackie, 6, 119, 9–12.
8. Kotowska U., Jasińska M. 2011. Analiza jakościowa śladowych zanieczyszczeń organicznych w ściekach komunalnych z miast północno-wschodniej Polski. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 3, 14, 223–232.
9. Kryłów M. 2005. Mikrozanieczyszczenia środowiska wodnego. Czasopismo Techniczne, 4, 17–26.
10. Kusiak M., Stępiak L. 2010. Metody sonochemiczne usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody. Proceedings of ECOpole, 4, 2, 439–445.
11. Nasser S., Vaezi F., Mahvi. A. H., Nabizadeh R., Haddadi S. 2006. Determination of the ultrasonic effectiveness in advanced wastewater treatment. Iranian Journal of Environmental Health Science Engineering, 3, 2, 109–116.
12. Stępiak L., Olesiak P., Stańczyk-Mazanek E. 2013. Comparison of ultrasound-assisted sorption under different conditions of the process. Chemical Engineering Transactions, 32, 493–498.
13. Świdorska-Bróz M., Wolska M. 2011. Zmiany zawartości substancji organicznych w wodzie w procesie utleniania chemicznego. Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2, 14, 111–120.
14. Świdorska-Dąbrowska R., Piaskowski K., Schmidt R. 2008. Zastosowanie osadów żelazowych do utleniania ftalanów w procesie Fentona. Przemysł Chemiczny, 87, 5, 587–589.
15. Torres R.A., Mosteo R., Pétrier C., Pulgarin C. 2009. Experimental design approach to the optimization of ultrasonic degradation of alachlor and enhancement of treated water biodegradability. Ultrasonics Sonochemistry, 16, 425–430.
16. Torres R.A., Pétrier C., Combet E., Carrier M., Pulgarin C. 2008. Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products. Ultrasonics Sonochemistry, 15, 605–611.
17. Upadhyay K., Khandate G. 2012. Ultrasound Assisted Oxidation Process for the Removal of Aromatic Contamination from Effluents: A Review. Universal Journal of Environmental Research and Technology, 2, 6, 458–464.
18. Ventrice P., Ventrice D., Russo E., De Sarro G. 2013. Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity. Environmental Toxicology and Pharmacology, 36, 1, 88–96.
19. Villaroel E., Silva-Agreto J., Petrier C., Taborda G., Torres-Palma R. A. 2014. Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix. Ultrasonics Sonochemistry, 21, 1763–1769.
20. Wowkonowicz P., Barański A. 2013. Uwalnianie ftalanów di(2-etyloheksylu) oraz dibutyłu do środowiska ze składowisk odpadów komunalnych w Polsce. Przemysł Chemiczny, 92, 12, 2345–2350.