



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

## **Fotokatalytická degradace bisfenolu A**

Spáčilová, Lucie  
2013

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-161342>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 10.04.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz) .

# Fotokatalytická degradace bisfenolu A

L. Spáčilová, Y. Maléterová, <sup>1</sup>T. Cajthaml, O. Šolcová

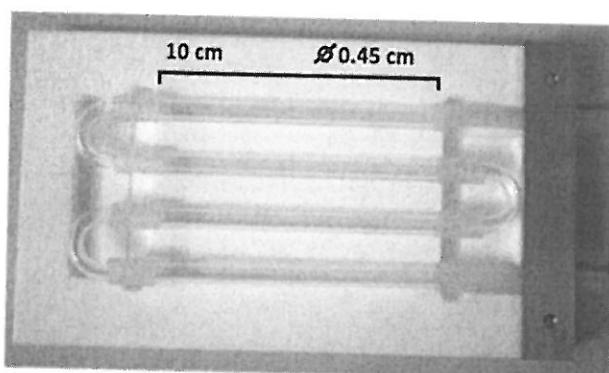
ÚCHP AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6 - Suchdol, Tel.: 220 390 139, email: spacilova@icpf.cas.cz, <sup>1</sup> MBÚ AV ČR, v.v.i., Vídeňská 1083, 142 00 Praha 4 - Krč

## Úvod

Bisfenol A patří do skupiny environmentálních estrogenů, které působí na hormonální systém člověka. Je to jeden z nejvíce reprezentativních endokrinních disruptorů v odpadních vodách, do kterých se dostává z výroby polykarbonátů, respektive z jeho zpracování. Více než 75 % české spotřeby polykarbonátu je soustředěno ve třech klíčových ekonomických sektorech: v automobilovém, stavebním, elektronickém a elektrotechnickém průmyslu<sup>1</sup>.

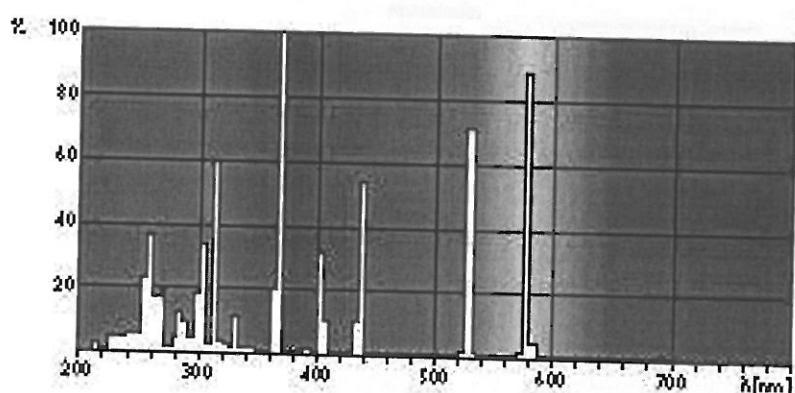
## Experimentální podmínky

Fotokatalytická degradace bisfenolu A byla studována na simulované a reálné odpadní vodě ve vsádkovém a průtočném reaktoru s pístovým tokem. Počáteční koncentrace bisfenolu A (BPA) v simulované odpadní vodě se pohybovala v rozmezí od 10 do 25 ppm v obou typech reaktorů. Hodnoty pH klesaly z 6 na 5, teplota byla udržována okolo 30°C a množství použitého katalyzátoru bylo 2,2 - 2,5 mg. Pro fotokatalytické odstranění BPA byl použit oxid titaničitý nanesený ve čtyřech tenkých vrstvách metodou dip-coating na skleněné kuličky o průměru 1,5 mm v případě vsádkového uspořádání, respektive na vnitřní stranu trubek o vnitřním průměru 4,5 mm a délce 10 cm v případě průtočného reaktoru (Obr. 1).



Obrázek 1. Průtočný reaktor s pístovým tokem potažený oxidem titaničitým uvnitř trubek

Oxid titaničitý byl připraven metodou sol-gel a po nanesení byl kalcinován při 400°C po dobu čtyř hodin. Za těchto podmínek vzniká krystalická forma anatas s významnou fotokatalytickou aktivitou. Pro aktivaci fotokatalyzátoru byla použita střednětlaká rtuťová výbojka Philips HOK 4/120 SE, 400 W s maximem při vlnové délce 365 nm (Obr. 2).



Obrázek 2. Spektrum střednětlaké rtuťové výbojky

V průběhu experimentů byly testovány různé vzdálenosti lampy. U vsádkového uspořádání byla použita vzdálenost 20 cm, což byla nejnižší možná hodnota díky sterickým překážkám (výška baňky). V případě průtočného reaktoru bylo možné dosáhnout i nižších hodnot, ale pro nebezpečí přehřátí byla volena vzdálenost 10 cm. Vyzařovací data použitých vzdáleností dané lampy jsou uvedeny v tabulce 1. Zabránění pronikání vlnových délek nižších než 280 nm (UVC), a tedy zabránění průběhu degradace fotolyticky, bylo provedeno použitím borosilikátového skla<sup>2</sup>. Důvodem proč byla použita tato lampa vyzařující také v UVC oblasti je její průmyslová i ekonomická dostupnost pro pozdější aplikaci (např.: dočištěování odpadních vod v komunálních čistírnách).

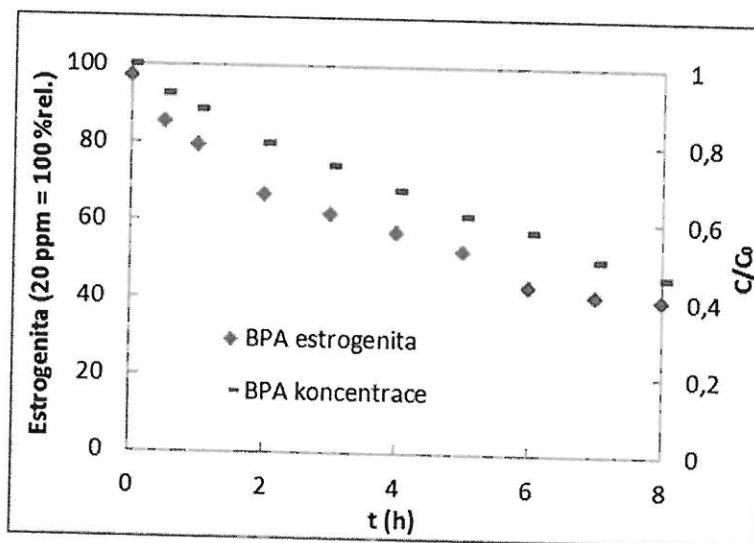
Tabulka 1. Vyzařovací data střednětlaké rtuťové výbojky Philips HOK 4/120 SE, 400 W

Vzdálenost lampy	20 cm	10 cm
Intenzita (W.m <sup>-2</sup> )	UV – Vis	62
	UVA	55
	UVB	46
	UVC	108
		376

Informace o vznikajících metabolitech byly poskytnuty měřením toxicity a estrogenity. Toxicita byla stanovována inhibicí bioluminiscence bakterií *Vibrio fischeri*, která je způsobená toxicckými látkami rozpuštěnými ve vodě. Pro měření estrogenní aktivity byly použity rekombinantní kmeny kvasinek *Saccharomyces cerevisiae*. Po vystavení hormonálně aktivním látkám produkuje kvasinky luciferázu, která s luciferinem obsaženým v mediu vytváří světlo následně měřené na luminometru.

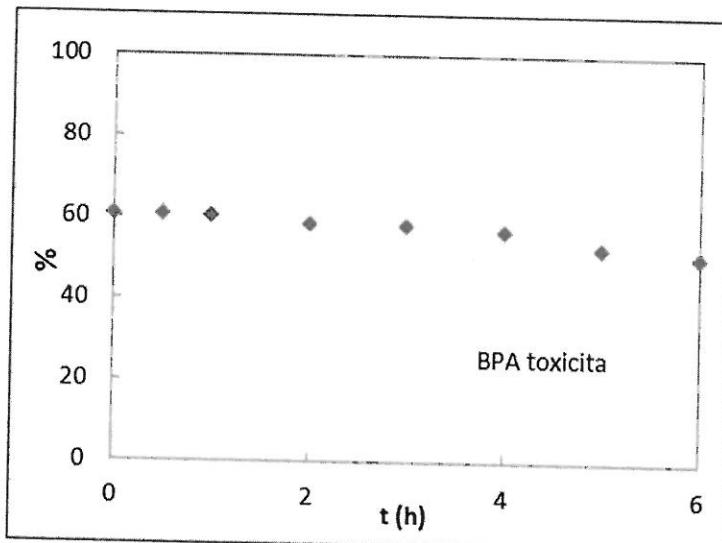
## Výsledky

Společně s poklesem koncentrace bisfenolu A v průběhu fotokatalytického procesu byla studována i estrogenní aktivita připravených roztoků. Ukázka získaných dat je na obrázku 3. Je zřejmé, že pokles estrogenní aktivity kopíruje průběh degradace bisfenolu A. Tento fakt potvrzuje předpoklad, že v průběhu fotokatalytické degradace bisfenolu A nedochází ke vzniku meziproduktů s estrogenní aktivitou.



Obrázek 3. Koncentrace a estrogenita bisfenolu A ve vodném roztoku v průběhu fotokatalytické degradace

Další důležitou informací pro tento experiment je také toxicita, díky které je možno definovat, zda-li v průběhu reakce nedochází ke vzniku meziproduktů s významnými toxicckými účinky. Na obrázku 4 je patrný velmi mírný pokles toxicity z počáteční hodnoty toxicity 60% na 50% i v případě 60% konverze. Přesto je možno tento výsledek považovat za úspěch, jelikož většina meziproduktů bisfenolu A má vyšší toxicitu než výchozí látka samotná.



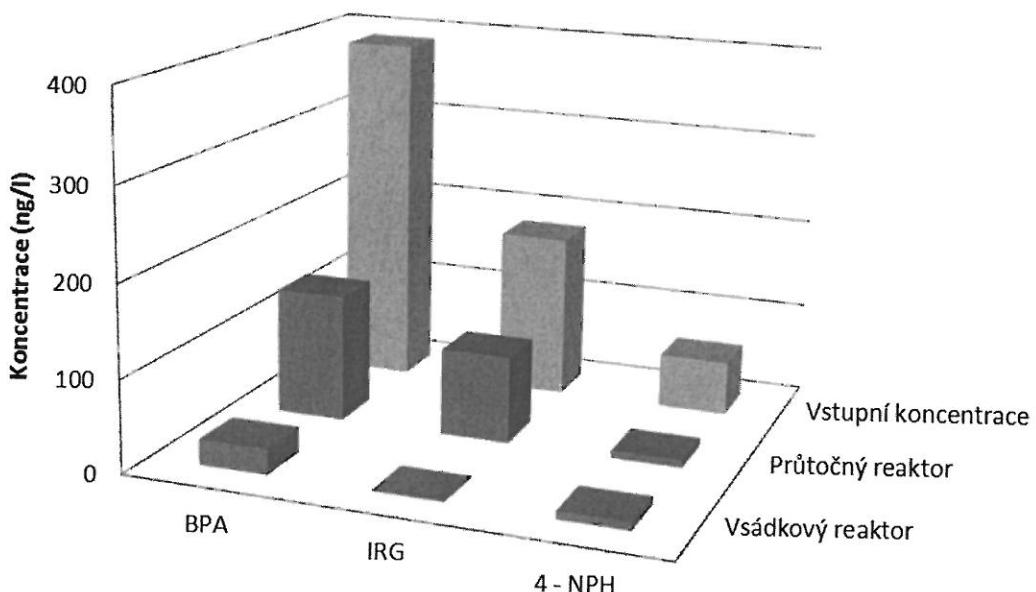
Obrázek 4. Toxicita bisfenolu A v průběhu fotokatalytické degradace

Ve výše uvedených reaktorech byla studována i možnost fotokatalytického čištění reálné vody z výstupu komunální čistírny odpadních vod, která mimo bisfenolu A v koncentraci do 400 ng/l obsahovala v nemalém množství i další látky s výraznou estrogenní aktivitou (Tab.2).

Tabulka 2. Obsah endokrinních disruptorů v reálné odpadní vodě

Látka	Bisfenol A	Irgasan	4-nonylfenol
Zkratka	BPA	IRG	4 - NPH
Jednotky	ng/L	ng/L	ng/L
Koncentrace	<b>387.2</b>	<b>180.2</b>	<b>59.6</b>

Na obrázku 5 je ukázána účinnost obou typů reaktorů na třech hlavních polutantech obsažených v reálné odpadní vodě, a to bisfenolu A, irgasanu a 4-nonylfenolu. V obou případech bylo zpracováváno 500 ml odpadní vody. Ve vsádkovém reaktoru probíhala reakce 8 hodin, kdežto v průtočném reaktoru byla doba zdržení, tudíž osvitu pouze 6,4 minuty.



Obrázek 5. Koncentrace endokrinních disruptorů v reálné odpadní vodě po degradaci ve dvou typech fotokatalytických reaktorů

## Závěr

Nanesené vrstvy oxidu titaničitého na skelném nosiči byly úspěšně použity k degradaci bisfenolu A i reálné odpadní vody ve dvou typech reaktorů, vsádkovém a průtočném reaktoru. Nespornou výhodou oxidu titaničitého v podobě tenkého filmu je možnost použití až desetinásobně menšího množství k dosažení stejných výsledků než v případě jeho práškové formy<sup>3</sup>. Dále není nutné se zabývat separací prášku z roztoku a opětovného navrácení do reakce. Bylo zjištěno, že nedocházelo k mechanickému otřtu tenkého filmu oxidu titaničitého z povrchu nosiče, takže mohl být použit opakován. Z výsledků je patrné, že zvolený experiment je vhodný pro odbourávání nejen bisfenolu A, ale i dalších endokrinních disruptorů obsažených v odpadní vodě. Hodnoty toxicity i estrogenity dokazují odbourávání i toxických meziproduktů. Taktéž nedocházelo ke vzniku jiných hormonálně aktivních látek.

## Poděkování

Tato práce byla podporována grantovou agenturou TAČR, projekt TA01010578 a grantovou agenturou NATO, projekt SFP. 984398.

## Literatura

1. [http://www.bisphenol-a-europe.org/uploads/CZ\\_cz\\_Socio-economic%20contribution.pdf](http://www.bisphenol-a-europe.org/uploads/CZ_cz_Socio-economic%20contribution.pdf), staženo 10.8.2013
2. *H.M. Coleman, B.R. Eggins, J.A. Byrne, F.L. Palmer, E. King:* Photocatalytic degradation of 17-β-oestradiol on immobilized TiO<sub>2</sub>. Appl. Catal. B: Environ., 24 (2000), pp. L1–L5
3. *Y. Ohko, I. Ando, C. Niwa, T. Tatsuma, T. Yamamura, T. Nakashima, Y. Kubota, A. Fujishima:* Degradation of bisphenol A in water by TiO<sub>2</sub> photocatalyst. Environ. Sci. Technol., 35 (2001), pp. 2365–2368