



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

## **Degradace polybromovaných difenyl éterů**

Vajglová, Zuzana  
2011

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-42783>

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

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

Datum stažení: 17.04.2024

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

# Degradace polybromovaných difenyl éterů

Ing. Zuzana Vajglová<sup>1</sup>, Ing. Hana Vychodilová<sup>1</sup>, CSc., Mgr. Petr Kotas<sup>2</sup>,  
prof. Ing. František Kaštánek<sup>1</sup>, DrSc., Ing. Vladimír Jiříčný<sup>1</sup>, CSc.

<sup>1</sup> Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Oddělení separačních procesů, Rozvojová 135, 165 02, Praha 6 – Suchbátka, tel. +420 220 390 231, e-mail: [vajglova@icpf.cas.cz](mailto:vajglova@icpf.cas.cz)

<sup>2</sup> Ústav systémové biologie a ekologie AV ČR, v. v. i., Branišovská 31, 370 05 České Budějovice

## Úvod

Polybromované difenyl étery (PBDE) tvoří jednu z nejvýznamnějších skupin zpomalovačů hoření, které se nepřetržitě a se vzrůstající tendencí používají již od roku 1960. Přirozenými degradačními procesy jejich nosičů se PBDE uvolňují do životního prostředí, kde se vyskytují na skládkách, v odpadních vodách a v čistírenských kalech. Jedná se o bioakumulativní látky globálně rozšířené, vysoce toxické a chemicky stálé. Pro živé organismy a člověka, v jejichž tkáních se akumulují, představují riziko s potenciálně závažnými zdravotními důsledky. Závažná je především jejich prokázaná karcinogenita u zvířat a ohrožování zdravého vývoje plodu. I přes zákaz výroby dvou (oktaBDE a pentaBDE) ze tří komerčně používaných směsí (dekaBDE, dosud používaný), celosvětová výroba i úniky polybromovaných difenyl éterů do životního prostředí nadále rostou a to i přes existenci bezpečnějších náhrad. Nezanedbatelná množství PBDE se stále vyskytují v existujících nebo importovaných produktech, stejně tak jako v odpadech.

Za účelem snížení zátěže životního prostředí a minimalizace šíření těchto látek potravinovým řetězcem až k člověku jsou zkoumány různé metody jejich odbourávání. Jednou z poměrně nově vyvíjených metod pro odbourávání polybromovaných difenyl éterů je metoda elektrochemické degradace. Elektrochemicky vyprodukované atomy vodíku jsou mnohem reaktivnější, a to i za mnohem mírnějších podmínek, než konvenční redukční metody debromace [1, 2].

## Elektrochemická degradace PBDE

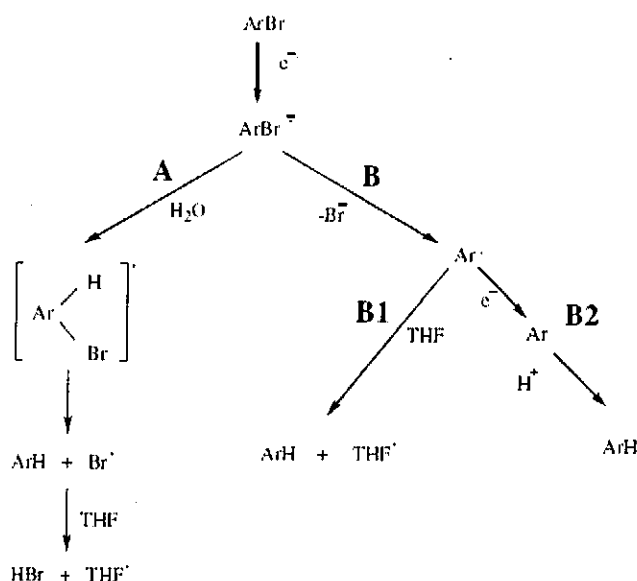
Bonin [2] se ve své práci zabýval elektrochemickým odbouráváním pentaBDE, diBDE a monoBDE, v roztoku methanolu a směsi methanol/voda (90:10), s použitím Pd katalyzátoru na alumině. Z práce vyplynulo, že elektrochemickou metodou dochází k úplné degradaci polybromovaných difenyl éterů a že rychlost debromace roste s rostoucím množstvím použitého katalyzátoru. Limitujícím faktorem elektrolýzy je špatná rozpustnost PBDE v roztoku methanol/voda.

Konstantinov [3] se zabýval možnostmi odbourávání dekaBDE rozpuštěného ve vodou zředěném THF v elektrochemické cele při redukčních podmínkách. Pro experimenty použil technickou směs dekaBDE, která je oproti čistému BDE-209 je v THF lépe rozpustná. Došel k závěru, že hydrodebromace je nejjednodušší pro těžší kongenery PBDE a že elektrochemická redukce zahrnuje přenos elektronu a protonu z vody a dále odnímání vodíku i z THF, což dokazují pokusy s deuterovanou vodou.

Účinnost elektrochemické degradace PBDE je značná, již během 4 hodin dochází k 100% odbourání dekaBDE až na diBDE a monoBDE s dominantní složkou kongenerů tetraBDE (57 %) a triBDE (40 %). TetraBDE a triBDE se v reakční směsi vyskytují již krátce

po zahájení reakce (po 2 min) [3]. Je příznačné, že elektronovým mechanismem debromace dekaBDE nebyli hlavními produkty environmentálně významné kongenery BDE-47, BDE-99 a BDE-154. Tím lze potvrdit trend v selektivitě dané debromace.

Preferenčně debromace probíhala v polohách *meta* a *para*, mechanismem přenosu elektronu [3]. Po této excitaci vznikne radikál anion a následně může dojít principiálně ke dvěma možnostem odbourání (Obrázek 1). Cesta A popisuje vznik radikálového komplexu působením protonu uvolněného vodou, následuje disociace za vzniku redukovaného produktu (ArH) a bromového radikálu Br $\cdot$ . Alternativní cestou rozpadu radikál anionu je uvolnění bromového anionu (Br $^-$ ) za vzniku arylového radikálu Ar $\cdot$ . Následně může vzniknout redukovaný produkt buď přijímáním vodíku z rozpouštědla (THF, cesta B1), nebo redukcí a následnou protonací (cesta B2). Zjištění redukčního potenciálu pro jednotlivé kongenery PBDE však nebylo možné, protože celkový redukční potenciál je dělen mezi redukcí vody a redukcí PBDE.

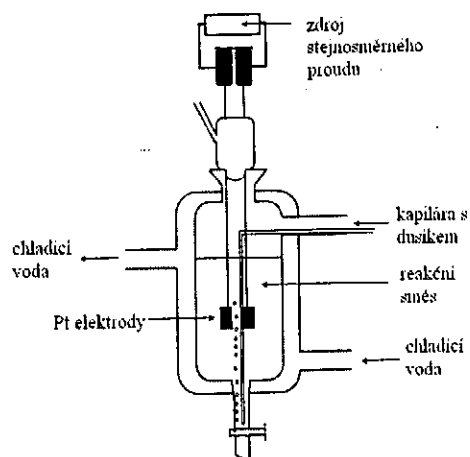


Obrázek 1 Mechanismus odbourávání PBDE při elektrochemické degradaci [3].

## Experimentální část

### *Elektrochemická metoda odbourávání v elektrochemické cele*

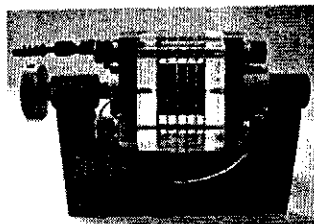
Vsádkové experimenty elektrochemického odbourávání dekaBDE byly prováděny v elektrochemické cele (Obrázek 2) s nasyceným roztokem dekaBDE a nasyceným roztokem dekaBDE zředěným methanolem v poměru 1:1. Pro zvýšení vodivosti reakční směsi byl použit podpůrný elektrolyt 0,01 mol/l KF. Experimenty probíhaly bez katalyzátoru s různou dobou trvání od 40 minut do 10 hodin v amperostatickém módu (za konstantního proudu 40 mA), při teplotě 25 – 33 °C, atmosférickém tlaku a kontinuálním promíchávání dusíkem z tlakové nádoby. Elektrody o rozměrech 1 x 1 cm a vzdálenosti elektrod 1 cm byly pokryty Pt černí. Reakční směs byla po celou dobu chlazena vodou v duplikovaném plášti elektrochemické cely.



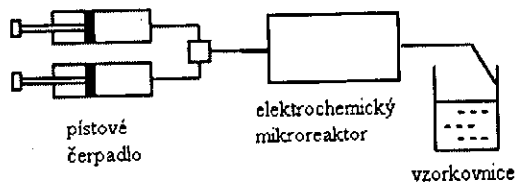
Obrázek 2 Schéma elektrochemické cely pro odbourávání PBDE.

### *Elektrochemická metoda odbourávání v elektrochemickém mikroreaktoru*

Kontinuální experimenty elektrochemického odbourávání dekaBDE byly prováděny v mikroreaktoru (EMR, Obrázek 3, Obrázek 4) s předem připraveným nasyceným methanolickým roztokem dekaBDE zředěným 1:1 methanolem. Roztok obsahoval 0,01 mol/l KF, pro zvýšení elektrické vodivosti. Pokusy probíhaly bez katalyzátoru, v první serii s konstantním průtokem 0,08 ml/min (s dobou zdržení 19,6 sec.) při různých proudech (12 - 70 mA) a v druhé serii s konstantním proudem 48 mA o různých průtocích (0,0 - 30,1 ml/min) výchozí suroviny. Všechny experimenty probíhaly v amperostatickém módu (za konstantního proudu), při teplotě 25 °C a atmosférickém tlaku. Elektrody o rozměrech 29 x 9 mm umístěné paralelně ve vzdálenosti elektrod 0,1 mm byly vyrobeny ze skelného uhlíku.



Obrázek 3 Elektrochemický mikroreaktor (EMR).



Obrázek 4 Schéma aparatury s EMR.

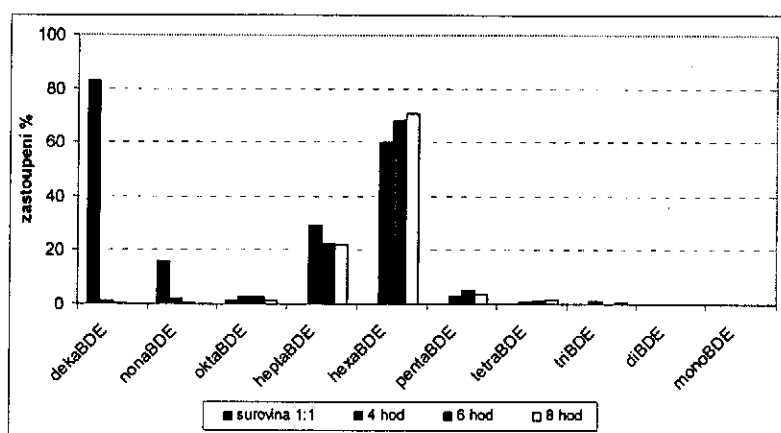
## Výsledky a diskuze

### *Elektrochemická metoda odbourávání ve vodivostní cele*

V elektrochemické cele byly provedeny vsádkové experimenty odbourávání dekaBDE. V průběhu pokusů byly průběžně sledovány hodnoty napětí na elektrochemické cele, teplota a pH reakční směsi.

Obrázek 5 ukazuje výsledky experimentu s nasyceným roztokem dekaBDE v methanolu zředěným na poloviční koncentraci přidavkem čistého methanolu. V průběhu experimentu docházelo k degradaci 97,6 % BDE-209 za vzniku celkem 63,5 % směsi hexaBDE, pentaBDE a tetraBDE kongenerů již během prvních 4 hodin. Po 8 hodinách docházelo k úplné degradaci BDE-209 za vzniku celkem 76,2 % směsi hexaBDE, pentaBDE a tetraBDE.

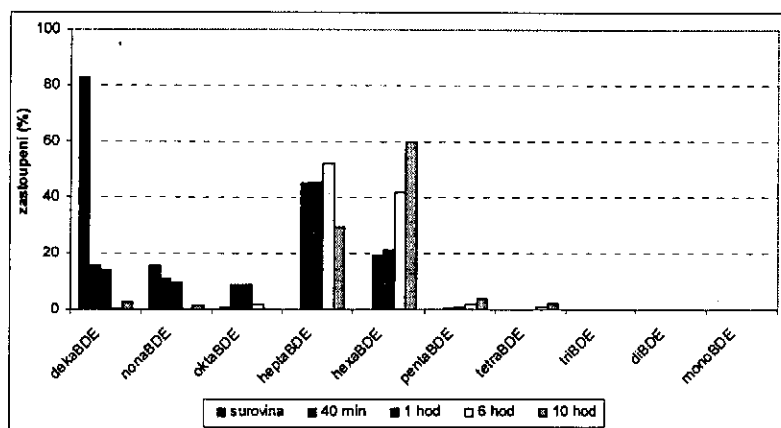
I po 8 hodinách experimentu je zastoupení heptaBDE ještě 21 %, dominantní je zastoupení hexaBDE kongenerů na úrovni 70 % a 5% podílem pentaBDE kongenerů. V dalším průběhu experimentu už nedocházelo k významným změnám v koncentracích PBDE v reakční směsi.



Obrázek 5 Elektrochemické odbourávání PBDE v elektrochemické cele s nasyceným methanolickým roztokem dekaBDE zředěným methanolem (1:1) po 4, 6 a 8 hodinách experimentu při konstantním proudu 40 mA.

Obrázek 6 dokumentuje experimenty s neředěným nasyceným methanolickým roztokem BDE-209 jako vstupní surovinou při stejném proudu 40 mA aplikovaném na celu.

Dvojnásobné koncentraci suroviny v systému odpovídá pomalejší charakter odbourávání. Zatímco zastoupení BDE-209 po 5 hodinách je 4%, je zastoupení heptaBDE kongenerů stále větší než hexaBDE kongenerů. Zvrat nastává až po 10ti hodinách pokusu. Kdy je zastoupení hexaBDE vyšší než zastoupení heptaBDE kongenerů. Podíl pentaBDE a tetraBDE kongenerů je srovnatelný se zředěným roztokem.



Obrázek 6 Elektrochemické odbourávání PBDE v elektrochemické cele s nasyceným methanolickým roztokem dekaBDE po 40 minutách a po 1, 6 a 10 hodinách experimentu při konstantním proudu 40 mA.

Naše elektrochemické experimenty ukázaly, že elektrochemické odbourávání probíhá i v nerozdělené cele, ve které na rozdíl od práce [3] mohou probíhat oxidační procesy na anodě a redukční procesy na katodě současně.

Experimenty prokázaly vysokou účinnost elektrochemické metody odbourávání i v nerozdělené elektrochemické cele s převládající tvorbou heptaBDE a hexaBDE kongenerů, přibližně 5% podílem pentaBDE a tetraBDE kongenerů a malým podílem tri BDE kongenerů.

Výše uvedená elektrochemická nerozdělená cela reprezentuje klasický deskový elektrochemický reaktor pro vsádkové experimenty (v našem případě platinové elektrody s povlakem Pt černě a paralelně umístěnými ve vzdálenosti 1 cm).

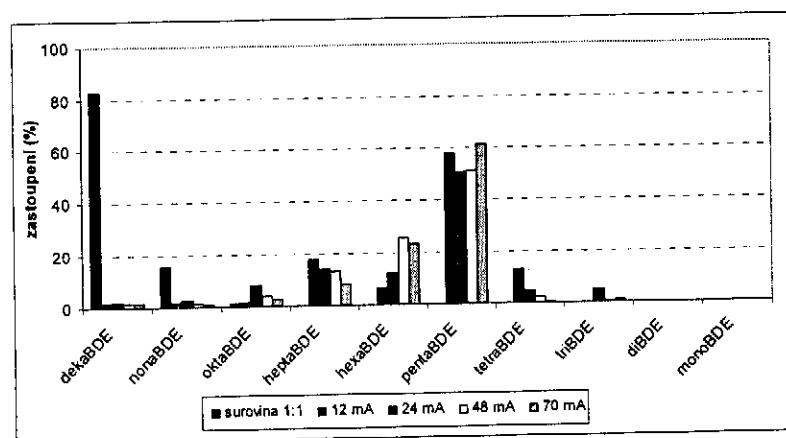
Pro srovnání s tímto reaktorem byly provedeny experimenty s elektrochemickým mikroreaktorem (EMR) s planárními paralelně umístěnými elektrodami ze skelného uhlíku (v x š, 29 x 9 mm) ve vzdálenosti 0,1 mm. EMR má rovněž nerozdělené uspořádání elektrod. Kromě materiálu elektrod a jejich vzdálenosti je rozdíl v průběhu procesu, kdy tento reaktor je průtočný a umožňuje kontinuální průběh sledovaného procesu.

Cílem porovnání bylo zjištění dosažené účinnosti odbourávání PBDE po jednom průchodu suroviny EMR. Kontinuální experimenty v mikroreaktoru byly prováděny se zředěným methanolickým roztokem dekaBDE jako v případě elektrochemické cely. Proměnným parametrem v tomto případě nebyl čas, ale proud přiváděný na svorky EMR o hodnotách 12, 24, 48 a 70 mA a v druhém případě proměnným parametrem byl průtok výchozí suroviny 0,03; 0,06; 0,08 a 0,10 ml/min.

#### **Elektrochemická metoda odbourávání v elektrochemickém mikroreaktoru**

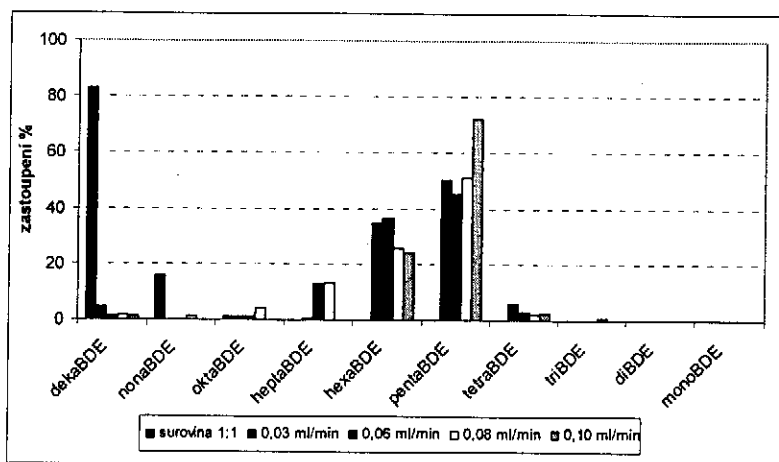
Experimenty elektrochemické degradace v mikroreaktoru byly vedeny při různých proudech s konstantním průtokem (Obrázek 7) a různých průtocích s konstantním proudem (Obrázek 8).

Během experimentů při proudu přiváděném na svorky EMR o hodnotách 12, 24, 48 a 70 mA a jednom průchodu roztoku suroviny mikroreaktorem s konstantním průtokem 0,08 ml/min (dobou zdržení 19,6 s) došlo k nejvýraznějšímu odbourávání dekaBDE při proudu 70 mA. Výsledkem byla degradace 96,8 % BDE-209 za vzniku celkem 85,5 % směsi hexaBDE, pentaBDE a tetraBDE již po jednom průchodu elektrolytu mikroreaktorem. Výsledky naznačují, že k vyšším koncentracím nižších kongenerů lze dospět s nižšími proudy. Při nižších proudech je menší vývoj vodíku na katodě, a tak bubliny vodíku blokují menší povrch elektrod a doba zdržení elektrolytu v mezielektrodovém prostoru je delší v důsledku menší zádrže vodíku.



Obrázek 7 Elektrochemické odbourávání PBDE v EMR s nasyceným methanolickým roztokem dekaBDE zředěným methanolem (1:1) při proudu přiváděném na svorky EMR o hodnotách 12, 24, 48 a 70 mA a jednom průchodu roztoku suroviny mikroreaktorem s konstantním průtokem 0,08 ml/min.

Během experimentů s různými průtoky o stejném proudu 48 mA a jednom průchodu roztoku suroviny mikroreaktorem došlo k nejvýraznějšímu odbourávání dekaBDE při průtoku 0,10 ml/min. Výsledkem byla degradace 98,2 % BDE-209 za vzniku celkem 95,4 % směsi hexaBDE, pentaBDE a tetraBDE již po jednom průchodu elektrolytu mikroreaktorem. Výsledky naznačují, že k vyšším koncentracím nižších kongenerů lze dospět s delší dobou prodloužení reakční směsi.



Obrázek 8 Elektrochemické odbourávání PBDE v EMR s nasyceným methanolickým roztokem dekaBDE zředěným methanolem (1:1) při průtocích 0,03; 0,06; 0,08; 0,1 ml/min a jednom průchodu roztoku suroviny mikroreaktorem při konstantním proudu 48 mA.

EMR prokázal uplatnění výhody spočívající u této aplikace především v řádově větším poměru plochy elektrod ku objemu elektrodové komory umožňující dosažení hlubší míry degradace PBDE po jednom průchodu aparátem v řádově kratším čase a kontinualizaci procesu.

## Závěr

V této práci byly testovány dva typy nerozdělených elektrochemických cel, kdy roztok při průchodu elektrodovým prostorem je v přímém kontaktu s oběma elektrodami. Všechny experimenty byly realizovány bez přítomnosti katalyzátoru.

Klasický elektrolyzátor je reprezentován elektrochemickou celou se vzdáleností elektrod 1 cm. Výsledky experimentů jasně dokumentují účinnost odbourávání. V závislosti na koncentraci a délce pokusu probíhá odbourávání velmi rychle na úroveň hepta, hexa a pentaBDE kongenerů. Experimenty ukazují na možnost hlubšího odbourávání na tetraBDE a triBDE kongenery s prodloužením experimentu. V případě nerozdělené cely probíhá odbourávání PBDE jak oxidačním tak zřejmě i redukčním mechanismem. Vzájemný podíl mechanismů jsme neidentifikovali.

Druhým testovaným aparátem byl EMR. Jde opět o nerozdělenou celou s paralelními deskovými elektrodami. Na rozdíl od výše popsané cely je zásadní výhodou EMR velký poměr povrchu elektrod ku objemu mezielektrodového prostoru daný malou vzdáleností elektrod 0,1 mm. Dalším rozdílem je skutečnost, že se jedná o průtočnou celou umožňující kontinuální proces. V našich experimentech jsme sledovali účinnost odbourávání PBDE po jednom průchodu roztoku suroviny mikroreaktorem. Z relace mezi geometrií elektrodového prostoru mikroreaktoru a použitými průtoky roztoku suroviny resp. elektrolytu je střední doba prodloužení elektrolytu v EMR v rozmezí cca 16 – 60 sec.

Výsledky experimentů se zředěným roztokem ukazují, že po jednom průchodu roztoku suroviny EMR (době zdržení 19,6 sec., proudu 48 mA) je účinnost odbourávání srovnatelná s výsledky získanými s elektrochemickou celou po 6 hodinovém vsádkovém experimentu a proudu 40 mA, přičemž míra odbourávání je hlubší na dominantní podíl pentaBDE a indikovatelný podíl tetraBDE a triBDE kongenerů.

Z hlediska praktické aplikace je potřeba prověřit možnosti těchto metod na hlubší stupeň odbourávání na úroveň preferenčně diBDE a monoBDE (které jsou i v přírodě produkovány rostlinami [6]), případně totální eliminaci bromu. Je pravděpodobné, že k ekonomicky přijatelné debromaci PBDE na tyto úrovně bude nutné kombinovat více metod.

## Poděkování

Výzkum degradace polybromovaných difenyl éterů je podporován grantovou agenturou České republiky GAČR, projekt č. GA104/09/0880.

## Literatura

1. Miller, L.L. and L. Christensen, *Electrocatalytic hydrogenation of aromatic compounds*. The Journal of Organic Chemistry, 1978. **43**(10): p. 2059-2061.
2. Bonin, P.M.L., et al., *Catalytic and electrocatalytic hydrogenolysis of brominated diphenyl ethers*. Chemosphere, 2005. **58**(7): p. 961-967.
3. Konstantinov, A., et al., *Electrolytic debromination of PBDEs in DE-83 (TM) technical decabromodiphenyl ether*. Chemosphere, 2008. **72**(8): p. 1159-1162.
4. Eriksson, J., et al., *Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(11): p. 3119-3125.
5. Shih, Y.H. and C.K. Wang, *Photolytic degradation of polybromodiphenyl ethers under UV-lamp and solar irradiations*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **165**(1-3): p. 34-38.
6. Carte, B. and D.J. Faulkner, *Polybrominated diphenyl ethers from *Dysedia-herbacea*, *Dysidea-chlore* and *Phyllospongia-foliascens**. Tetrahedron, 1981. **37**(13): p. 2335-2339.