



národní
úložiště
šedé
literatury

Chemická reduktivní debromace retardátorů hoření nanoželezem

Vajglová, Zuzana
2011

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-81788>

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 .

CHEMICKÁ REDUKTIVNÍ DEBROMACE RETARDÁTORŮ HOŘENÍ NANOŽELEZEM

CHEMICAL REDUCTIVE DEBROMINATION OF FLAME RETARDANTS BY NANO ZERO VALENT IRON

Zuzana Vajglová¹⁾, Hana Vychodilová¹⁾, Petr Kotas²⁾, Vladimír Jiříčný¹⁾

1) Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Oddělení separačních procesů, Rozvojová 135, 165 02, Praha 6 – Suchbátka, e-mail: vajglova@icpf.cas.cz

1) Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, v. v. i., Department of Diffusion Processes, Rozvojova 2/135, 165 02 Prague 6 – Suchbátka, Czech Republic, e-mail: vajglova@icpf.cas.cz

2) Centrum výzkumu globální změny AV ČR, v. v. i., Branišovská 31, 370 05 České Budějovice

2) Global Change Research Centre of the ASCR, v. v. i., Branišovská 31, 370 05 Ceske Budejovice, Czech Republic

UEK-B

Abstrakt:

Retardátory hoření (FR z angl. *flame retardant*) patří mezi látky, které výrazně snižují bezpečnostní riziko vzniku požáru a šíření ohně. Jednu z nejvýznamnějších skupin retardátorů hoření tvoří polybromované difenyl étery (PBDE). Široké využití nacházejí především v plastech, a to zejména díky své tepelné stabilitě, která hraje důležitou roli při výběru vhodného zpomalovače hoření, a také díky své nízké ceně. Na druhou stranu se jedná o látky vysoce toxické, které se z výrobků snadno uvolňují a kontaminují tak životní prostředí (Carvalho-Knighton, Talalay and DeVor, 2009; Birnbaum and Stokes, 2010). Za účelem snížení zátěže životního prostředí a minimalizace šíření těchto látek potravinovým řetězcem jsou zkoumány různé metody jejich odbourávání. Zatím není k dispozici metoda umožňující jejich úplné zneškodnění. Biologické odbourávání PBDE je extrémně pomalé. Destrukce molekul PBDE oxidací a za použití UV záření může vést ke tvorbě vysoce toxických polybromovaných dibenzodioxinů a furanů.

Vhodnou metodou snížení zdravotní rizikovosti těchto látek je chemická reduktivní debromace. Možnosti této redukce jsou již velice rozšířeny v technologiích čištění vod od různých organických polutantů, zejména u různých chlorovaných látek (Wang and Zhang, 1997; Li et al., 2007). Velice účinné je zejména použití železa (Shih and Tai, 2010) s rozměry částic v nanometrech (NZVI z angl. *nano zero valent iron*). V práci jsou prezentovány výsledky reduktivní debromace PBDE s využitím železa ve formě disperze – NZVI. Ve shodě s literaturou vsádkové experimenty potvrdily větší účinnost odbourávání PBDE v kyselém prostředí pH 4. Na syntetickém nanostrukturovaném železe bylo odstraněno 79 % dekabrom difenyl éteru (BDE 209) již během 4 hodin, s dominantní složkou pentabrom difenyl éteru ve výsledné reakční směsi.

Abstract:

Flame retardants (FR) are products distinctly reducing the hazards of fire. Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) constitute one of the most important FR. FR appear primarily in plastics. This is so mainly thanks to their thermal stability and the low price that play an important role in the choice of a suitable FR. Unfortunately, PBDE are toxic, cumulative and easily loosen from the material while contaminating the environment (Carvalho-Knighton et al., 2009; Birnbaum and Stokes, 2010). With the purpose of diminishing the burden for the environment and minimization of the spread of these substances various means of their degradation are being investigated. Unfortunately, there is no appropriate method for their efficient disposal. Biological degradation of PBDE's is basically useless due to the extremely slow reaction. Possible way of destruction of PBDE molecules by oxidation using UV radiation can lead to the formation of highly toxic polybrominated dibenzodioxins and furans.

One of suitable methods to reduce the health risks of PBDE's is a reductive debromination. Options of the chemical reduction are very widespread in water treatment technologies from a variety of organic pollutants, especially at various chlorinated compounds (Wang and Zhang, 1997; Li et al., 2007). Very effective is the use of iron (Shih and Tai, 2010) with particle size in nanometers (NZVI). The work presents the results of the reductive debromination of PBDE by nano zero valent iron. In conformity

with the literature, batch experiments confirmed the greater efficiency of degradation of PBDE in the acidic pH 4. The synthetic nanostructured iron was removed by 79% decaBDE (BDE 209) during 4 hours with the dominant component of pentaBDE in the resulting reaction mixture.

Klíčová slova:

Chemická redukce, retardátor hoření, polybromované difenyl étery, debromace, nanoželezo, dehalogenace

Keywords:

Chemical reductive, flame retardant, polybrominated diphenyl ethers, debromination, nano zero valent iron, dehalogenation

Úvod

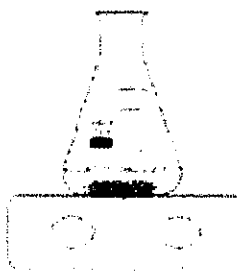
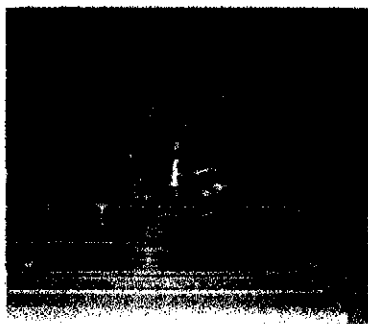
Je známo, že železo (ZVI z angl. *zero valent iron*) je výborné redukční činidlo pro mnoho organických sloučenin v anaerobních podmínkách. Jeho velkou předností je i jeho cena a netoxicity. Jednou z možností, jak lze zvýšit reaktivitu železa jako redukčního činidla a urychlit rychlost degradace PBDE, je jeho použití ve formě nanočástic (NZVI z angl. *nano scale zero valent iron*) (Li et al., 2007; Shih and Tai, 2010). Výhodou těchto nanočástic je velký měrný povrch a velká koncentrace aktivních center pro chemický rozklad (Nurmi et al., 2005). Nevýhodou pro průmyslové aplikace je pak jeho až příliš vysoká reaktivita se vzduchem, která vede ke zvýšení nebezpečí požáru nebo výbuchu během skladování a manipulace (Li et al., 2007).

Ze studií, které se zabývají chemickou redukcí PBDE na nanostrukturovaném železe (NZVI), vyplývá, že je tato metoda vysoce účinná, a to i bez použití katalyzátoru. V porovnání s rychlostí, kterou uvedl Keum a Li (Keum and Li, 2005) při degradaci pomocí ZVI, je degradace NZVI výrazně rychlejší. Na syntetickém nanostrukturovaném železe bylo sice odstraněno 100 % kongeneru dekaBDE již během 8 hodin, ale z větší části se pokles připisuje adsorpci na velkém povrchu nanostrukturovaného železa a zbytek samotné chemické redukci, jak ve své práci uvádí Zhang (Zhang, Wang and Lien, 1998). Silnou adsorpci na částicích nanostrukturovaného železa potvrdily i naše experimenty s odbouráváním PBDE adsorbovaném na umělém kalu z koksu.

Mezi faktory, které ovlivňují rychlost dehalogenačních reakcí, patří teplota, hodnota pH, povrch kovového železa, jeho pasivace a následná tvorba hydratovaných oxidů železa a v neposlední řadě i vlastní chemické složení vody, jako přítomnost dusičnanů, zvýšené koncentrace vápníku a oxidu uhličitého (Shih and Tai, 2010). Ne všechny tyto vlivy na degradaci PBDE jsou detailně prozkoumány.

Metodika

Vsádkové experimenty chemické redukce dekaBDE nanostrukturovaným železem byly prováděny s 50 ml předem připraveného methanolickeho roztoku dekaBDE s různou délkou trvání (4 a 24 hodin). Probíhaly při teplotě 25 °C a atmosférickém tlaku a při různých hodnotách pH (4, 6). Během experimentu byly průběžně sledovány hodnoty teploty a pH reakční směsi upravováno přidávkem HCl (obrázek 1).



Obr. 1: Chemická reduktivní debromace PBDE nanostrukturovaným železem

Veškeré experimenty byly prováděny s methanolickeým roztokem dekaBDE (9000 ng/ml), který je od roku 2004 v EU jako jediný povolený PBDE retardátor hoření. Jako redukční činidlo byla zvolena

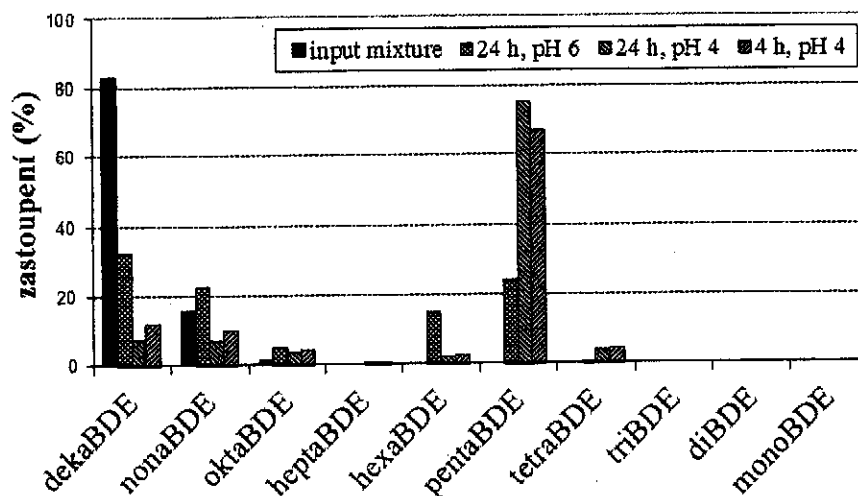
vodná disperze nanočástic železa (NANO FER 25S, NANO IRON, s.r.o.) stabilizovaná biodegradovatelným organickým a anorganickým modifikátorem (obrázek 2).



Obr. 2: TEM snímky nanočástic NANO FER 25S stabilizovaných kombinací organických a anorganických fází

Výsledky a diskuse

Obrázek 3 dokumentuje výsledky pokusů pro dvě různá pH a délky trvání experimentů. Ve shodě s literaturou (Shih and Tai, 2010) výsledky experimentů (po 24 hod.) dokumentují rychlejší průběh odbourávání PBDE v kyselém (pH 4, vzor tmavý šikmo dolů) než neutrálním prostředí (pH 6, vzor jemná šachovnice). Z grafu je zřejmé, že 4 hodinový pokus v kyselém prostředí (pH 4, vzor tmavý šikmo nahoru) vykazuje hlubší odbourávání než 24 hodinový pokus v neutrálním prostředí.



Obr. 3: Chemická reduktivní debromace PBDE nanostrukturovaným železem během 4 a 24 hodin při dvou různých hodnotách pH (4 a 6)

V obou případech jsou dominantním produktem pentaBDE kongenery. HexaBDE kongenery za daných podmínek nejsou zcela odbourány ani v jednom provedení experimentů. Kyselé prostředí kromě větší rychlosti ukazuje i na hlubší proces odbourávání na úroveň tetraBDE kongenerů.

Ze studie Keum a Li (Keum and Li, 2005), která se zabývá chemickou redukcí PBDE na nanostrukturovaném železe (NZVI), vyplývá, že je tato metoda vysoce účinná, a to i bez použití katalyzátoru. Na syntetickém nanostrukturovaném železe bylo v našich experimentech odstraněno 79 % BDE 209 již během 4 hodin. Zhang (Zhang et al., 1998) ve své práci uvádí 100% úbytek BDE 209, ale z větší části pokles připisuje adsorpci na velkém povrchu nanostrukturovaného železa.

Závěr

Závěrem lze konstatovat, že reduktivní odbourávání PBDE nanoželezem v kyselém prostředí bez přítomnosti katalyzátoru reprezentuje velmi účinný proces. Redukce PBDE nanoželeza je ve shodě s literaturou rychlejší a již po 4 hodinách vykazuje více než 79% pokles počátečního zastoupení BDE 209.

Výhodou této metody pro odbourávání PBDE v odpadních a skládkových vodách je obecně silný degradační efekt nanoželeza na další organické látky s minimálním přídatkem solí železa do zpracovaných vod a eliminace katalyzátoru. Nevýhodou z hlediska životního prostředí je větší účinnost v kyselém prostředí pH 4. Pro ověření podmínek, za kterých lze dosáhnout hlubšího odbourávání na diBDE a monoBDE kongenery, bude třeba realizovat další experimenty.

Poděkování

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

Literatura:

Birnbaum, L. S. & W. S. Stokes (2010) Safety Testing: Moving Toward Alternative Methods. *Environ Health Perspect*, 118.

Carvalho-Knighton, K., L. Talalaj & R. DeVor. 2009. PBDE Degradation with Zero-valent Bimetallic Systems. In *Environmental Applications of Nanoscale and Microscale Reactive Metal Particles*, 75-87. Washington DC: American Chemical Society.

Keum, Y. S. & Q. X. Li (2005) Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by zerovalent iron. *Environmental Science & Technology*, 39, 2280-2286.

Li, A., C. Tai, Z. S. Zhao, Y. W. Wang, Q. H. Zhang, G. B. Jiang & J. T. Hu (2007) Debromination of decabrominated diphenyl ether by resin-bound iron nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 41, 6841-6846.

Nurmi, J. T., P. G. Tratnyek, V. Sarathy, D. R. Baer, J. E. Amonette, K. Pecher, C. M. Wang, J. C. Linehan, D. W. Matson, R. L. Penn & M. D. Driessen (2005) Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environmental Science & Technology*, 39, 1221-1230.

Shih, Y. h. & Y. t. Tai (2010) Reaction of decabrominated diphenyl ether by zerovalent iron nanoparticles. *Chemosphere*, 78, 1200-1206.

Wang, C. B. & W. X. Zhang (1997) Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology*, 31, 2154-2156.

Zhang, W. X., C. B. Wang & H. L. Lien (1998) Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today*, 40, 387-395.