

DEGRADÁCIA VYBRANÝCH TYPOV CYKlickÝCH SILOXÁNOV AKO POTENCIÁLNY ZDROJ ZNEČISTENIA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

TOMÁŠ MACKULAK, ALŽBETA TAKÁČOVÁ,
MIROSLAVA SMOLINSKÁ, JOSEF PROUSEK,
IGOR BODÍK a MILOSLAV DRTEL

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, Bratislava 812 37
miroslava.smolinska@yahoo.com, mackulakt@azet.sk

Došlo 6.6.12, prijaté 27.9.12.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Kľúčové slová: degradácia siloxánov, cyklické siloxány, Fentonova reakcia, GC-MS

Úvod

Siloxány sa vyznačujú odolnosťou voči biologickej degradácii^{1–5}. Ich ročná produkcia sa pohybuje okolo 1,2 milióna ton. V životnom prostredí sa môžu akumulovať, čím sa stávajú veľkou ekologickou záťažou. V súčasnosti sa javí ich najvýznamnejší vplyv na výskyt rakoviny krčka maternice^{1–3}. Degradáciou a vplyvom siloxánov na životné prostredie sa zaoberá len malé množstvo prác^{1,3–6}. Odhaduje sa, že životnosť niektorých typov cyklických siloxánov v atmosfére je až 10 dní. Ich doba degradácie v atmosfére sa líši od ročného obdobia a zemepisnej šírky. Rozdielna štruktúra molekúl lineárnych či cyklických zlúčenín ovplyvňuje správanie a tým aj spôsob šíre-

nia sa životným prostredím^{1,3–5}. V atmosfére podliehajú po určitom čase fotodegradačným procesom spôsobených prítomnosťou hydroxylových radikálov ($\cdot\text{OH}$)^{1–3}. Vypúšťanie siloxánov do vodných tokov má za dôsledok ich zachytávanie sa v sedimentoch a akumuláciu vo vodných organizmoch, čím sa dostávajú do potravinového reťazca^{2–4}. Štúdium akumuláčnych a karcinogénnych vlastností týchto zlúčenín v rôznych organizmoch poukazuje na to, že sú prítomné aj v malých množstvách v pečeni tresiek a lososov^{2,3}. Vo väčších množstvách sa vyskytujú aj v skládkových plynoch^{4–6} a v bioplyne produkovanom na čistiarniach odpadových vôd (ČOV)^{1,4}.

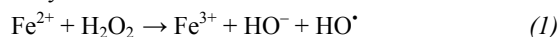
Najpoužívanejšou technológiou ich odstránenia z bioplynu je adsorpcia na aktívnom uhlí. Aktívne uhlie sorbuje aj prchavé organické látky a sírne zlúčeniny, čo ovplyvňuje životnosť náplne a vyžaduje ich následnú regeneráciu. Podobne sa využívajú aj molekulové sitá, zeolity a silikagély. Ďalšou z možností je ochladenie bioplynu. Zaujímavosťou sa javí využitie nízkej rozpustnosti siloxánov vo vode pri absorpcii. Tiež je možné absorpciu kombinovať s ochladzovaním. Pomocou membrán je možné odstraňovať z bioplynu siloxány, oxid uhličitý a prchavé organické zlúčeniny. Systém je však náchylný na prítomnosť častíc a organických kyselín v bioplyne. Všetky tieto postupy sú finančne nákladné^{1–7}. V bioplyne majú najväčšie zastúpenie cyklické siloxány D₃, D₄ a D₅ (tabuľka I). V dôsledku zmeny teploty v kogeneračnej jednotke dochádza ku kryštalizácii na oxid kremičitý (SiO₂), ktorý vytvára izolačný povlak podobný sklu. Usadzuje sa na piestoch motora, na sviečkach a meracích zariadeniach, čím dochádza k ich rýchlejšiemu opotrebeniu a zvyšujú sa tak niekoľkonásobne náklady na údržbu^{3–6}. Na obr. 1 je znázornená súvislá vrstva SiO₂ vytvorená kryštalizáciou siloxánov prítomných v bioplyne. Chemicky je vedľa alkalického a kyslej degradácii možné siloxány štiepiť pomocou $\cdot\text{OH}$ radikálov^{8,9}. Preto sme pri ich degradácii použili pokročilé oxidačné procesy (AOPs)^{8–12} generujúce $\cdot\text{OH}$ radikály, ktoré sú schopné oxidovať rôzne typy zlúčenín. Ich nevýhoda však spočíva v energetickej náročnosti. Výnimkou je Fentonova reakcia (FR)^{8,10}.

Tabuľka I
Organické zlúčeniny kremíka prítomné v bioplyne

Látka ^{4,9}	Skratka	M [g mol ⁻¹]	b.v. [°C]	b.t. [°C]	Rozpustnosť vo vode, 25 °C [mg l ⁻¹]	Tlak pár pri 25 °C [kPa]
Hexametyldisiloxán	L ₂	162	106,9	-67	0,93	4,12
Oktametyltrisiloxán	L ₃	237	153	-82	0,034	0,52
Hexametyltetrasiloxán	L ₄	311	194	-68	0,00674	0,07
Dodekametylpentasiloxán	L ₅	385	232	-81	0,000309	0,009
Hexametylcyklotrisiloxán	D ₃	223	135,2	65	1,56	1,14
Oktametylcyklotetrasiloxán	D ₄	297	175,7	17,4	0,056	0,13
Dekametylcyklopentasiloxán	D ₅	371	211,2	-44	0,017	0,02
Dodekametylcyklohexasiloxán	D ₆	444	245,1	-3	0,005	0,003

Obr. 1. Vnútro motora pokrytého vrstvou SiO₂

Fentonova reakcia (H₂O₂/Fe²⁺) je katalytický proces, ktorého podstatou je elektrónový prenos medzi kovom a peroxidom vodíka činným ako homogénny katalyzátor⁸. FR sa zaraďuje medzi radikálové reakcie, ktoré sa uplatňujú nielen v životnom prostredí, ale aj v biosystémoch¹⁰. Je ňou možné štíepiť široké spektrum organických zlúčenín, napr. pesticídy alebo biologicky ťažko rozložiteľné zlúčeniny^{11–13}.



Experimentálna časť

Všetky použité chemikálie mali p.a. čistotu. Vodné roztoky boli pripravené v demineralizovanej vode. Jednotlivé experimenty sa uskutočnili v 500ml Erlemeyerovej banke s použitím elektromagnetického miešadla MM2A pri 300 ot min⁻¹. Hepta-hydrát síran železnatý (FeSO₄ · 7 H₂O), 30% roztok peroxidu vodíka, kyselina sírová a hydroxid sodný boli získané z firmy Lachema (Brno, Česká republika). Skúmané typy siloxánov – oktametylcyklotetrasiloxán (D₄) a dekametylcyklopentasiloxán (D₅) boli zakúpené z firmy Sigma-Aldrich (USA).

Degradácia vybraných typov siloxánov D₄ a D₅ bola uskutočnená nasledujúcim postupom: Do 200 ml demineralizovanej vody sa za stáleho miešania nadávkovali sledované siloxány D₄ (75 mg l⁻¹) a D₅ (55 mg l⁻¹). pH sa upravilo na hodnotu 3 (5% H₂SO₄), pridalo sa potrebné množstvo FeSO₄ · 7 H₂O (0,2 g) a 30% H₂O₂ (0,8 ml). Homogénna zmes sa intenzívne miešala na elektromagnetickom miešadle (300 ot min⁻¹) 60 minút. Po ukončení reakcie sa pH upravilo na hodnotu 7 pomocou 20% NaOH a zmes sa prefiltrovala. Pribeh a účinnosť rozkladu zmesi siloxánov D₄ a D₅ sa meral pomocou GC-MS.

Predúprava vzorky

Celý objem vzorky sa vyextrahoval 30 ml hexánu v uzavretej nádobe pomocou ultrazvuku. Objem extraktu bol zakoncentrovaný na 1 ml. Týmto spôsobom predupravené vzorky boli umiestnené do autosampléra GS-MS.

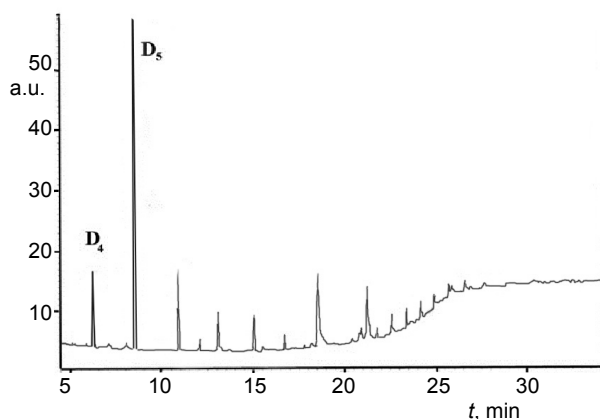
Analýza vzoriek metódou GC-MS

GC-MS merania boli vykonané na plynovom chromatografe Varian-Saturn 2100T (USA). Vzorky boli dávkovalé automatickým autosamplérom Varian CP-8410 (USA), s injektorom Varian type 1177, split/splitless s konštantnou teplotou 290 °C. Plynový chromatograf pracoval v on-line zapojení s detektorom (Mass Spectrometric Detector – MSD), ktorým bol hmotnostný spektrometer – iónová pasca. MSD pracoval s elektrónovou ionizáciou (EI) vo „Full Scan“ (FS) v rozsahu hmotností 45–650 m/z. Dáta boli spracované použitím MS Workstation. Separácia prebiehala v chromatografickej kolóne EZ-Guard VF-5 (Varian, USA) s rozmermi L (30 m) × ID (0,25 mm) × OD (0,39 mm) + 10 m EZ – predkolóna. Predkolóna bola napojená priamo na hlavnú kolónu bez použitia spojky. Ako nosný plyn bolo použité hélium (He 6,0; Messer, Bratislava, Slovenská republika) s konštantným prietokom 1,0 ml min⁻¹. Do injektora sa dávkoval objem 1 μl striekačkou (Hamilton 10 μl). Chromatografická separácia bola vykonaná s teplotným programom: 50 °C (čas zdržania 1 min), 10 °C za minútu na 290 °C (čas zdržania 10 min). Celková dĺžka analýzy bola 35 minút.

Výsledky a diskusia

AOPs sa vyznačujú vysokou účinnosťou pri degradácii toxických zlúčenín¹². Z tohto dôvodu sme sa zamerali na ich využitie pri degradácii siloxánov. Jedným z najúčinnjších je Fentonova reakcia⁹. V experimentoch sme pomocou GC-MS pozorovali rozklad zmesi vybraných cyklických siloxánov, a to oktametylcyklotetrasiloxánu (D₄) a dekametylcyklopentasiloxánu (D₅).

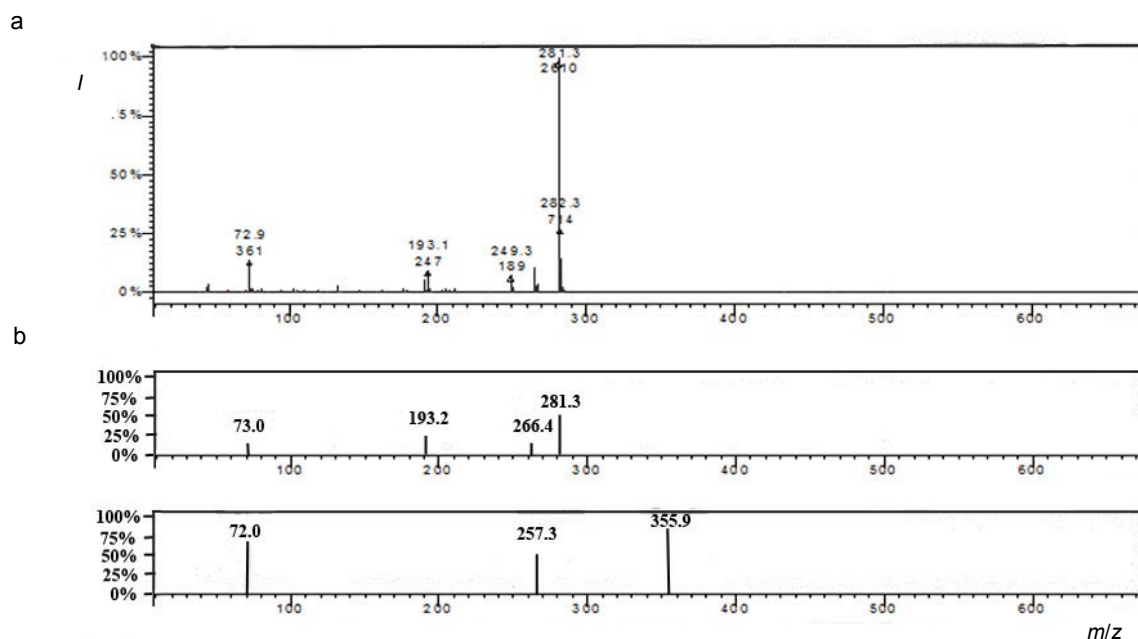
Tabuľka II popisuje účinnosť degradácie D₄ a D₅ pomocou FR. Hodnoty v tab. II boli merané pomocou GC-MS metódy. Na obr. 2 je znázornený chromatogram GC-MS analýzy, na ktorom môžeme pozorovať rôzne typy

Obr. 2. GC-MS chromatogram rozkladu cyklických siloxánov D₄ a D₅ pomocou Fentonovej reakcie

Tabuľka II

Účinnosť degradácie vybraných cyklických siloxánov Fentonovou reakciou

Vstup D4 a D5 [mg l^{-1}] ^a	Výstup D4 a D5 [mg l^{-1}]	η [%]
D4 : 75,00	D4 : 0,00172	99,8
D5 : 55,00	D5 : 0,02278	99,5

^a Postup v experimentálnej časti meranej GC-MSObr. 3. Hmotnostné spektrum štandardov cyklického siloxánu D₄ (a) a jeho rozkladné produkty (b)

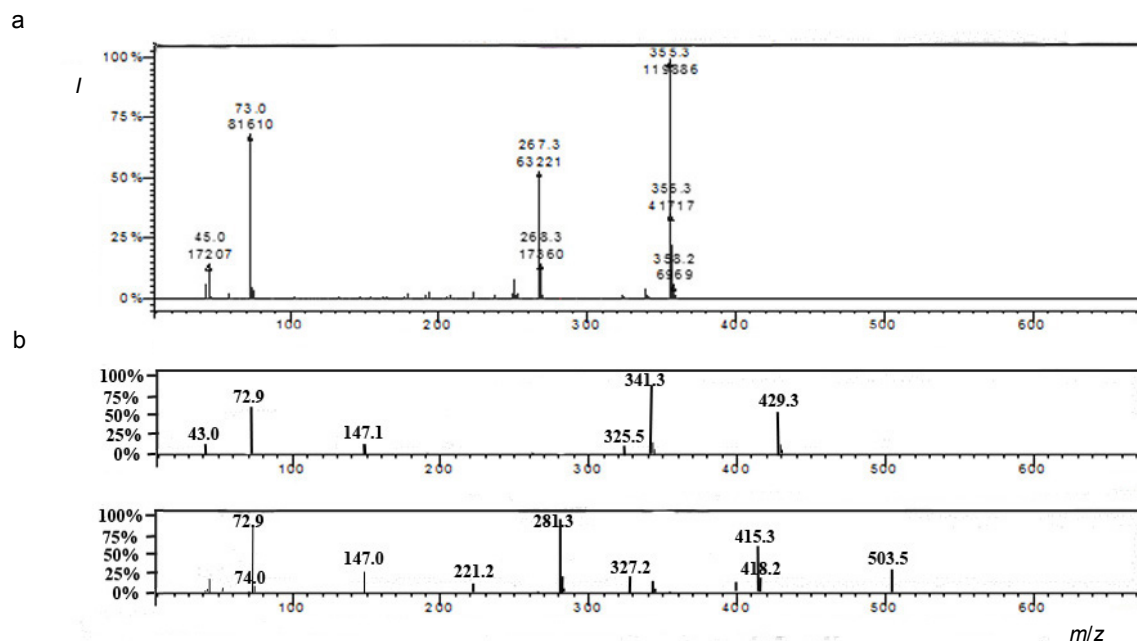
produktov degradácie siloxánov D₄ a D₅. Obr. 3 a 4 popisuje namerané spektrá cyklických siloxánov D₄ a D₅.

Vysoká účinnosť degradácie je spôsobená silnými oxidačnými vlastnosťami $\cdot\text{OH}$ radikálov. Vyznačené píky na obr. 2 predstavujú skúmané siloxány a veľké množstvo menších píkov ich produkty degradácie. Predpokladáme, že FR štiepi cyklické siloxány aj na lineárne. Pri degradácii môže následne dochádzať k odštiepeniu metylovej skupiny a tvorbe nízkomolekulových fragmentov. Ako produkty degradácie boli určené hexametyldisiloxán (L₂) a hexametylcyclotrisiloxán (D₃). Taktiež sme pozorovali aj vysoko a nízkomolekulové rozkladné produkty (obr. 3 a 4).

Záver

Na rozklad D₄ a D₅ bola použitá Fentonova reakcia, ako možný zdroj $\cdot\text{OH}$ radikálov. Účinnosť degradácie D₄ bola 99,8 % a D₅ bola 99,5 % (tab. II). Priebeh degradácie bol pozorovaný pomocou GC-MS a následne boli merané aj hmotnostné spektrá produktov rozkladu. Ako produkty degradácie boli identifikované L₂ a D₃. Taktiež boli pozorované vysoko a nízkomolekulové fragmenty rozkladu (obr. 3 a 4).

Výsledky ukazujú, že FR má vysokú účinnosť pri štiepení skúmaných siloxánov a tým predstavuje zaujímavý spôsob ich odstraňovania zo životného prostredia. Keďže FR je súčasťou širokej škály reakcií prebiehajúcich v prírode, namerané výsledky poukazujú na možnosť roz-

Obr. 4. Hmotnostné spektrum štandardov siloxánu D₅ (a) a jeho produkty rozkladu (b)

kladu siloxánov v životnom prostredí nielen chemickými, ale aj biologickými procesmi pomocou mikroorganizmov využívajúcich FR¹⁰, čo doposiaľ v životnom prostredí nebolo pozorované.

Výhody FR oproti už spomínaným metódam odstraňovania siloxánov sú hlavne v jednoduchosti systému a nižším prevádzkovým nákladom. Ďalšou výhodou je jej nízka energetická náročnosť a len vo veľmi malej miere pôsobenie na životné prostredie. Je možné ju prevádzkovať ako prietokový alebo vsádzkový systém a zaradiť ju napríklad pred kogeneračnú jednotku.

Tento článok vznikol s podporou OP Výskum a vývoj pre projekt Centrum excelentnosti integrovanej protipovodňovej ochrany územia, ITMS 26240120004 spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Zoznam symbolov a skratiek

•OH	hydroxylový radikál
AOPs	pokročilé oxidačné procesy (advanced oxidation processes)
c	koncentrácia (mg l ⁻¹)
D ₃	hexametylcyklotrisiloxán
D ₄	oktametylcyklotetrasiloxán
D ₅	dekametylcyklopentasiloxán
EI	elektrónová ionizácia
FR	Fentonova reakcia

GC-MS	plynová chromatografia s hmotnostným spektrometrom
CHSK	chemická spotreba kyslíka
L ₂	hexametyldisiloxán
MSD	detektor hmotnostnej spektrometrie

LITERATÚRA

- Mackuľak T.: *Dizertačná práca*. FCHPT STU, Bratislava 2011.
- Kierkegaard A., McLachlan M. S.: *J. Chromatogr., A* 1217, 3557 (2010).
- McLachlan M. S., Kierkegaard A., Hansen K. M., Van Egmond R. Ch., Jesper H., Skjøth C. A.: *Environ. Sci. Technol.* 44, 5365 (2010)(2010).
- Straka F., Dědek J., Dohanyos M., Kunčarová M., Malijevský A., Novák J. P., Záborská J.: *Bioplyn*. GAS s.r.o., Praha 2006.
- Ajhar M., Travesset M., Yuce S., Melin T.: *Bioresource Technol.* 101, 2913 (2010).
- Piechota G., Hagemann M., Buczkowski R.: *Bioresource Technol.* 103, 16 (2012).
- Pitter P.: *Hydrochemie*, 3.vydání. VŠCHT, Praha 1999.
- Fenton H. J. H.: *J. Chem. Soc.* 65, 899 (1894).
- Dewil R., Appels L., Baeyens J.: *Energy Convers. Manage.* 47, 1711 (2006).
- Prousek J.: *Pure Appl. Chem.* 79, 2325 (2007).

11. Mackuľak T., Prousek J., Švorc L.: *Monat. Chem.* 142, 6 (2011).
12. Mackuľak T., Olejníková P., Prousek J., Švorc L.: *Chem. Papers* 65, 6 (2011).
13. Prousek J., Ivanová E., Kocmaníková M.: *Chem. Listy* 97, 48 (1997).

T. Mackuľak, A. Takáčová, M. Smolinská, J. Prousek, I. Bodík, and M. Drtil (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava*): **Degradation of Selected Types of Cyclic Siloxanes as Potential Sources of Environmental Pollution**

The current studies show that some types of siloxanes have a significant impact on environment. They are penetrating into the environment mainly as components of various preparations. The review is focused on the identification and possible degradation of selected cyclosiloxane types – octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) and decamethylcyclopentasiloxane (D₅). In GC-MS of hexamethylcyclotrisiloxane (D₃) and hexamethyldisiloxane (L₂) degradation products have been identified. The efficiency of degradation of D₄ and D₅ was 99.8 % and 99.5 %, respectively. The results suggest biodegradation of cyclic siloxanes using the Fenton reaction under aerobic or anaerobic conditions in the environment.