

# Možnosti využití hydrodefluorace pro zvýšení biologické odbouratelnosti reziduí polyfluorovaných léčiv a pesticidů

**Weidlich Tomáš** <tomas.weidlich@upce.cz>, Kamenická Barbora, Nýdrle Vít

Skupina chemických technologií, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

## Souhrn

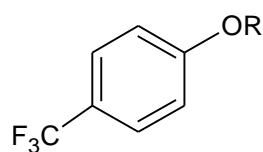
V příspěvku bude diskutována možnost chemické degradace obtížně biologicky odbouratelných aromatických sloučenin s vázanou trifluormethylovou skupinou, které se široce využívají jako moderní léčiva a pesticidy, což vede k jejich výskytu ve vypouštěných vodách. Tyto látky se řadí díky své vysoké biologické aktivitě mezi tzv. mikropolutanty. Pro jejich rozklad na příslušné biologicky mnohem lépe odbouratelné produkty je možné použít redukční proces, tzv. hydrodefluoraci.

**Klíčová slova:** flufenamová kyselina; redukce; hliník

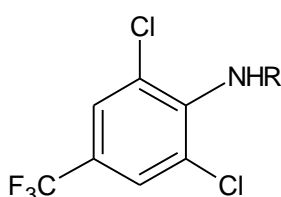
Keywords: flufenamic acid; reduction; aluminium

## Úvod

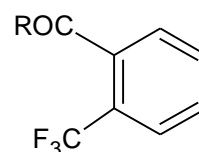
Průmyslově používané polární polyfluorované organické sloučeniny, mezi něž patří organické kyseliny a jejich deriváty (PFOA), případně další polární polyfluorované deriváty na bázi anilinů a fenolů (viz. Obr. 1) jsou v přírodě velmi obtížně degradovatelné, ale neexistuje pro ně dosud srovnatelná náhrada.



R = H, alkyl (Fluoxetin)



R = NH<sub>2</sub>; NHNH<sub>2</sub> (Fipronil)



R=OH; O-alk; CH<sub>2</sub>COOalk; NHary (Flutalanil)

**Obr. 1:** Příklady používaných polyfluorovaných biocidních sloučenin.

Díky své obtížné biodegradovatelnosti tvoří skupinu tzv. mikropolutantů, které kontaminují např. vodní zdroje [1]. Pro jejich odstraňování z vod je testována řada technik. Na problematiku řešení účinného rozkladu kontaminantů na bázi PFOA obecné struktury CF<sub>3</sub>-(CH<sub>x</sub>F<sub>y</sub>)<sub>n</sub>COO<sup>-</sup> začíná být kladen značný důraz. V odborné literatuře uvedené informace týkající se pokusů o degradaci PFOA jsou obvykle založeny na oxidacích využívajících silných oxidačních činidel (Advanced Oxidation Processes, AOPs)[2-3] (viz. Schéma 1, cesta 1). Nevýhodou těchto technik bývá neúplný rozklad PFOA vedoucí obvykle jen ke vzniku CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COO<sup>-</sup> odolným vůči dalším oxidacím, což je dáno velkou stabilitou C-F vazeb. Schéma 2 uvádí průběh elektrochemické oxidace PFOA. Publikovaný průběh dekontaminace podzemních vod působením peroxidisíranu popisuje Schéma 3.

Proto bývá odstraňování těchto PFOA někdy řešeno nepřímo, tedy nejprve vhodnou separační technikou, založenou na použití vhodného sorbentu [4-8], odstranění zmiňovaných kontaminantů z kontaminované matrice (vody), a následně oxidační rozklad sorbovaných PFOA ve spalovně nebezpečného odpadu (viz. Schéma 1, cesta 2), kde za podmínek řízeného spalování při teplotách na 1100 °C a době zdržení přes 2 s za podmínek dostatečného přebytku vzdušného kyslíku dochází k (téměř) úplnému rozkladu na anorganické produkty.

Alternativní technikou je pak využití reduktivní defluorace, která umožňuje reduktivní štěpení vazeb C-F, kdy produktem jsou nehalogenované organické sloučeniny vznikající redukcí původních PFOA (viz. Schéma 1, cesta 3) [9-10], příklad takového procesu je uveden ve Schématu 4.

V prezentaci bude představen vývoj metody levného a účinného, přitom energeticky nenáročného (šetrného) reduktivního rozkladu PFOA (hydrodefluorace), a jeho srovnání s publikovanými technikami. Předpokládáme, že námi vyvíjená technika bude uplatnitelná především při nakládání s odpadními vodami vznikajícími při výrobě sloučenin na bázi PFOA.

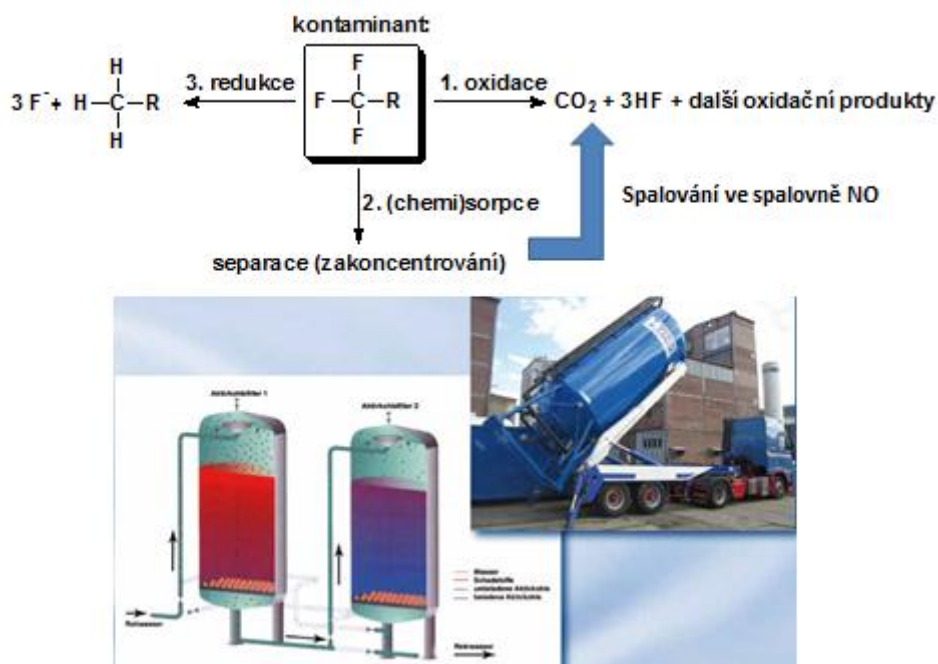


Schéma 1: Strategie používané pro odstraňování PFOA z kontaminovaných vod.

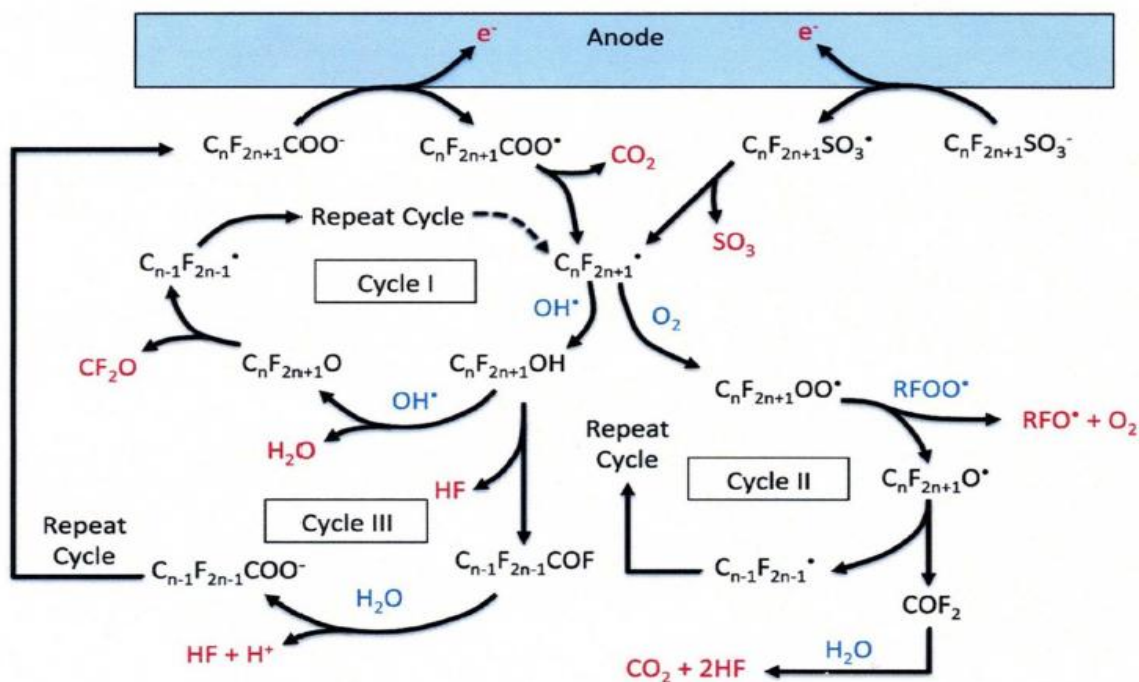
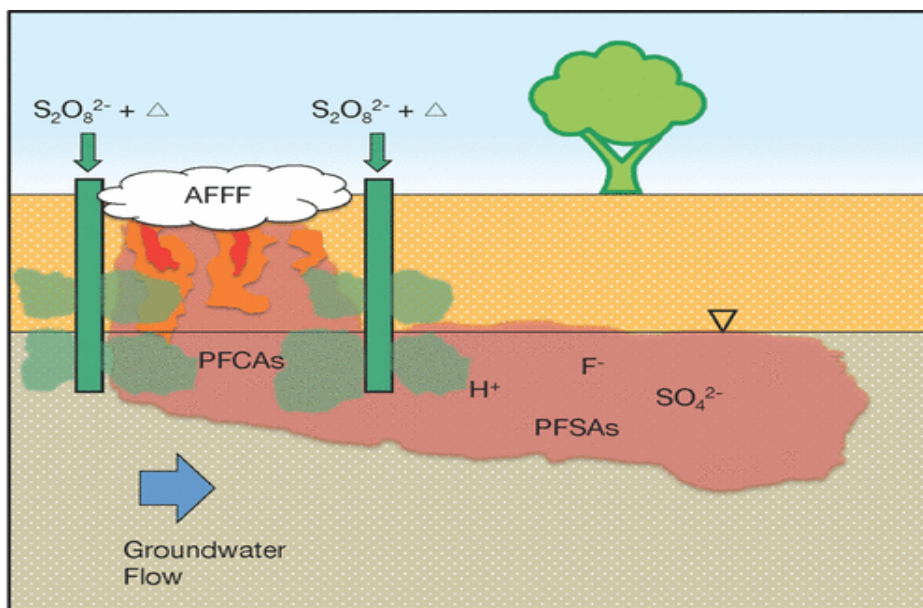


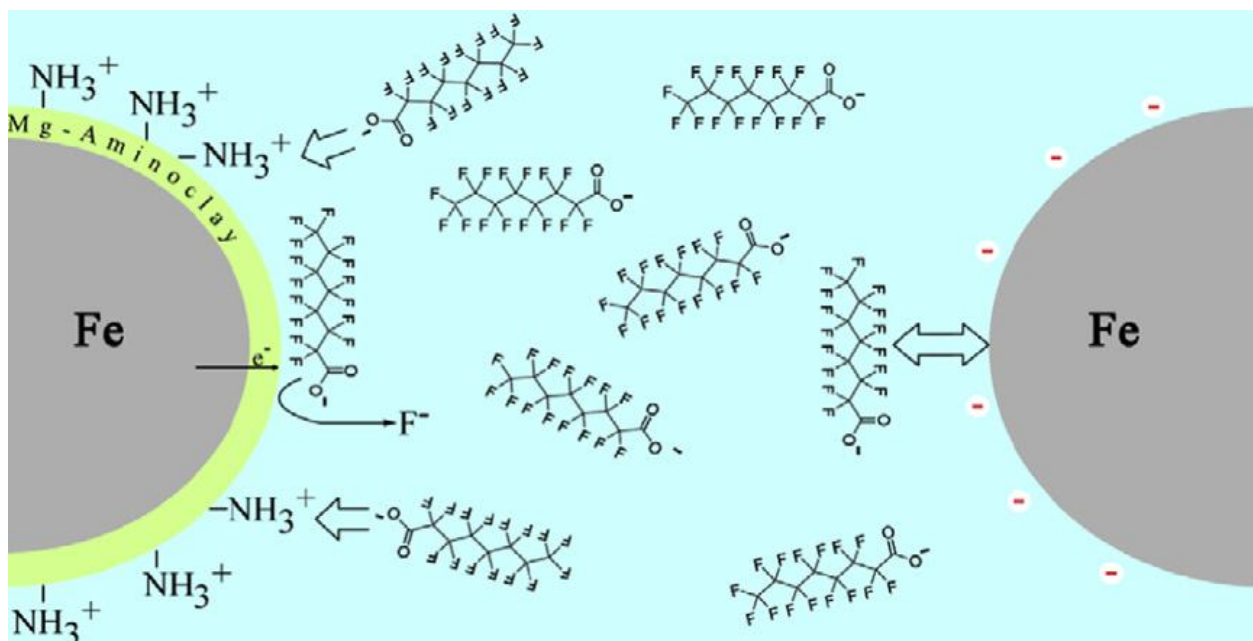
Schéma 2: Schéma průběhu elektrochemické oxidace PFOA [3].



**Schéma 3:** Schéma provedení *in-situ* oxidačního odbourávání PFOA v kontaminovaných podzemních vodách [2].

**Tab. 1:** Srovnání publikovaných testovaných sorpčních materiálů pro odstraňování polyfluorovaných kyselin z kontaminovaných vod [4-8].

Adsorbent	Adsorbát	Počáteční koncentrace (mg/l)	pH	Čas adsorpce (h)	Adsorpční kapacita mg/g
Práškové aktivní uhlí (PAC)	PFOS	20-300	5-7	3-5	0,1-8,06
	PFOA	20-300	5-7	4-5	0,03-0,36
Granulované aktivní uhlí (GAC)	PFOS	15-250	4,4-7,2	48-168	1,4.10 <sup>-4</sup>
	PFOA	15-250	5-7,2	Cca 168	1,7.10 <sup>-4</sup>
Aniontově výměnné pryskyřice	PFOS	20-400	3,5	48-168	1,3.10 <sup>-5</sup>
	PFOA	20-250	5	Cca 168	2,4.10 <sup>-5</sup>
Neiontově výměnné pryskyřice	PFOS	0,01-5	6,4-6,9	10-90	-
	PFOA	0,01-5	6,4-6,9	21-96	-
Zeolity	PFOS	15-300	6,8-7,2	3-5	63-142
	PFOA	15-300	6,8-7	3	8-126
Hydrotalcit	PFOS	1-1000	-	Cca 1	998
	PFOA	1-1000	-	Cca 1	1033
Montmorilonit	PFOS	50-500	3-6,3	24	83-99



**Schéma 4:** Grafické znázornění postupné hydrodefluorace PFOA vyvolané působením nanoželeza [10].

**Poděkování za finanční podporu Technologické agentuře České Republiky projektem ZÉTA, ev.č.: TJ02000134.**

#### **Použitá literatura:**

- [1] VYHNÁNEK, R.: Polutanty nového tisíciletí v legislativách evropských zemí. *Odpadové Fórum* 19(4) (2018) str.13-14.
- [2] BRUTON T.A., SEDLAK D.L. Treatment of Aqueous Film-Forming Foam by Heat-Activated Persulfate Under Conditions Representative of In Situ Chemical Oxidation. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51.23: 13878-13885.
- [3] XIAO, Hanshuang, et al. Hydrothermally enhanced electrochemical oxidation of high concentration refractory perfluorooctanoic acid. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115.47: 13836-13841.
- [4] YU, Qiang, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: kinetic and isotherm study. *Water research*, 2009, 43.4: 1150-1158.
- [5] LIANG, Xuanqi, et al. Facile preparation of magnetic separable powdered-activated-carbon/Ni adsorbent and its application in removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) from aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2011, 46.13: 1482-1490.
- [6] PUNYAPALAKUL, Patiparn, et al. Effects of surface functional groups and porous structures on adsorption and recovery of perfluorinated compounds by inorganic porous silicas. *Separation Science and Technology*, 2013, 48.5: 775-788.
- [7] RATTANAUDOM, Romchat; VISVANATHAN, Chettiyapan; BOONTANON, Suwanna Kitpati. Removal of concentrated PFOS and PFOA in synthetic industrial wastewater by powder activated carbon and hydrotalcite. *J. Water Sustain*, 2012, 2.4: 245-258.

- [8] OCHOA-HERRERA, Valeria; SIERRA-ALVAREZ, Reyes. Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere*, 2008, 72.10: 1588-1593.
- [9] KLAHN, Marcus, et al. Hydrodefluorination of non-activated C–F bonds by diisobutylaluminiumhydride via the aluminium cation  $[\text{i-Bu}_2\text{Al}]^+$ . *Tetrahedron Letters*, 2007, 48.50: 8900-8903.
- [10] ARVANITI, Olga S., et al. Reductive degradation of perfluorinated compounds in water using Mg-aminoclay coated nanoscale zero valent iron. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 133-139.