

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Chem. Listy 91, 575 - 579 (1997)

FOTOKATALYTICKÁ DEGRADACE BENZIMIDAZOLU A PYRIDINU ZA POUŽITÍ VODNÝCH POLOVODIČOVÝCH DISPERZNÍCH SMĚSÍ ZnO

JOSEF PROUSEK a ADRIANA KLČOVÁ

Katedra životního prostředí, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dne 16.1.1997

Úvod

I *H*-Benzimidazol a pyridin představují dusíkaté heterocykly, které našly široké praktické uplatnění. Benzimidazol a pyridin se do vod dostávají po aplikaci různých herbicidních a fungicidních prostředků^{1,2} a z technologických odpadních vod³. Obě sloučeniny představují poměrně rezistentní znečištění hydrosféry. Největší pozornost při odstraňování derivátů pyridinu z odpadních vod byla věnována pesticidu picloramu. Byla studována hlavně jeho fotochemická degradace⁴. Z oxidačních metod, používaných při technologickém čištění odpadních vod obsahujících dusíkaté heterocykly, se často používá ozonizace. Tato byla aplikována jak v případě homologů pyridinu, tak i pyridinu samotného⁵.

Benzimidazol vykazuje ve vodě absorpční maxima v ultrafialovém spektru při vlnových délkách 243 nm a 271 nm. Podobně pyridin vykazuje ve vodě absorpční maximum při 256 nm. Proto mohou být oba polutanty vedle chemických metod⁶ degradovány přímou fotolýzou za použití UV záření nebo nepřímou fotokatalytickými^{7,8} případně fotosenzibilizovanými^{9,10} degradačními reakcemi.

V našich předcházejících pracích jsme se zaměřili na fotokatalytickou degradaci fenolu¹¹, nitrofenolu¹², kyseliny pikrové¹³ a hexamethylentetraminu (HTM)¹⁴. Cílem této práce bylo posouzení možnosti použití ZnO jako fotokatalyzátoru a methylenové modři jako fotosenzibilizátoru produkujícího singletový kyslík pro degradaci benz-

imidazolu a pyridinu za použití střednětlaké a nízkotlaké rtuťové lampy nebo slunce jako zdrojů záření. Stupeň odbourání obou látek byl sledován spektrofotometricky a míra mineralizace na základě změny hodnoty chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a zvýšení koncentrace NH₃.

Experimentální část

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. (Lachema, Brno) Jako fotokatalyzátor byl použit oxid zinečnatý (ZnO, Lachema, Brno) a jako fotosenzibilizátor methylenová modř (MM, Lachema, Brno). Fotochemické experimenty za použití slunečního záření se prováděly ve fotochemickém reaktoru I, který pozůstával z válcové kolony (sklo Simax, rozměry 50x2,5 cm, plněný objem 120 ml) ukončené na dně fritou, přes níž se vhněl vzduch takovou rychlostí, aby byl zajištěn vznos fotokatalyzátoru v celém objemu. Dále byl použit fotochemický reaktor II (Applied Photophysics Ltd., U.K.)¹² pracující se 125 W střednětlakou rtuťovou lampou (použitý objem reaktoru byl 150 ml) a fotochemický reaktor III. Jde o ponorný fotoreaktor, do kterého se vkládá temperované zábrusové jádro z křemenného skla. Jako zdroj záření byla použita nízkotlaká Hg výbojka (GL-15-157, Japonsko) o výkonu 40 W. Vznos katalyzátoru byl zajištěn magnetickým míchadlem a provzdušňováním a nucená cirkulace suspenze vrtulovým míchadlem. Použitý objem reaktoru byl 200 ml. Experimenty s methylenovou modří (MM) se prováděly v 250 ml baňce (sklo Simax) s výchozími koncentracemi benzimidazolu (BIM) $c_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ a pyridinu $c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a koncentrací MM $c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Analytická stanovení se uskutečnila po centrifugaci disperzní směsi před a po ozařování (10 min při 3000 ot.min⁻¹, Centrifuge MPV-340, Polsko). Elektronová spektra byla naměřena na přístroji SPECORD UV VIS (SRN). Analytická stanovení benzimidazolu se prováděla spektrofotometricky na základě absorpčních maxim BIM ve vodě při 243 nm a 271 nm. Kalibrační křivky sestavené pro tato absorpční maxima měly koncentrační rozsah 0 až 120 mg.l⁻¹. Podobně se provádělo i analytické stanovení pyridinu na základě jeho UV absorpčního maxima při 256 nm. Kalibrační křivka sestavená pro toto maximum měla koncentrační rozsah 0 až 80 mg.l⁻¹. Na stanovení CHSK byla použita modifikovaná semimikrometoda s di-

chromanem draselným^{15,16}. Amoniak byl stanoven spektrofotometricky za použití Nesslerova činidla¹⁷. Jako výchozí byly v případě benzimidazolu použity koncentrace $c_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ a $1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a navážky ZnO 1 g.l^{-1} . V případě pyridinu byla jako výchozí použita koncentrace $c_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ s navážka ZnO $1,5 \text{ g.l}^{-1}$.

V práci uvedené grafy udávají závislost změny hodnoty CHSK (mg.l^{-1}) a nárůst koncentrace NH_3 (mg.l^{-1}) na délce doby ozařování.

Výsledky a diskuse

Fotodegradace benzimidazolu za použití ZnO

Benzimidazol představuje stabilní dusíkatou heterocyklickou sloučeninu. V úvodní serii pokusů jsme se proto zaměřili na zjištění degradační účinnosti za daných podmínek v závislosti na výchozí koncentraci BIM.

Jako výchozí byla v experimentu 1 zvolena koncentrace BIM $c_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Fotodegradace se prováděla ve fotoreaktoru II. Celková doba ozařování byla 120 min. Koncentrace BIM poklesla po 20 min o 46 % a po 120 min o 61 %. Hodnota CHSK se snížila o 80 % a koncentrace NH_3 stoupla z počáteční hodnoty $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ na $11,3 \text{ mg.l}^{-1}$ (obr. 1,2).

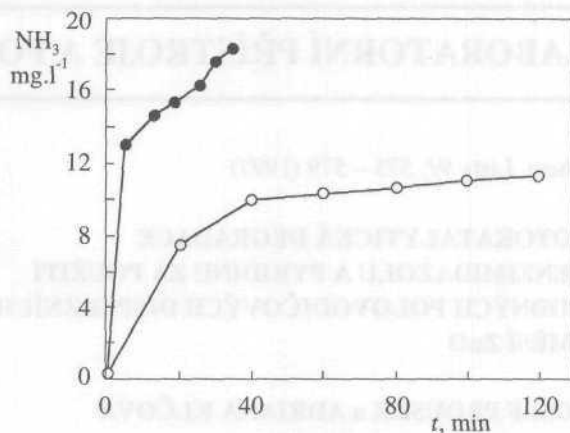
V experimentu 2 byly výchozí podmínky stejné jako v experimentu 1. Byl použit fotoreaktor III s nízkotlakou Hg lampou. Doba ozařování byla 35 min. Koncentrace BIM poklesla v průběhu 5 min o 80 % a po 35 min o 85 %. CHSK poklesla o 56 % a koncentrace NH_3 vzrostla na $18,2 \text{ mg.l}^{-1}$ (obr. 1 a 2).

V experimentu 3 byly stejné podmínky jako v experimentu 2, ale výchozí koncentrace BIM byla $c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Koncentrace BIM poklesla o 48 % a CHSK o 37 %. Koncentrace NH_3 se zvýšila z výchozí 2 mg.l^{-1} na $189,9 \text{ mg.l}^{-1}$.

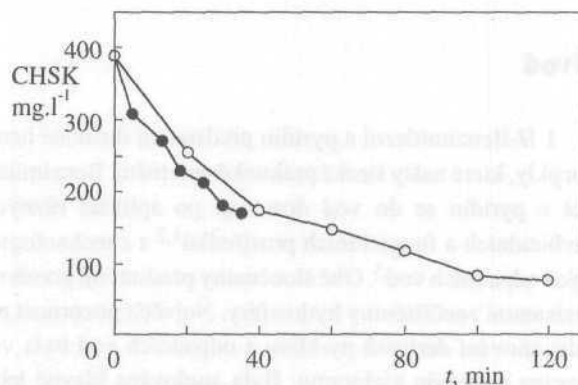
Ze získaných výsledků vyplývá, že k neúčinnějšímu odbourání BIM došlo za použití nízkotlaké Hg lampy. Podobný trend vykazoval i pokles hodnoty CHSK. Zvýšená koncentrace substrátu nevedla k zvýšení rychlosti odbourání.

Fotodegradace pyridinu za použití ZnO

Dalším zkoumaným dusíkatým heterocyklem byl nenasadno rozložitelný mikropolutant - pyridin. Cílem bylo opět zjistit jeho fotodegradabilitu. V úvodní serii pokusů



Obr. 1. Závislost koncentrace vzniklého NH_3 na době ozařování při použití střednětlaké (O) a nízkotlaké (•) Hg výbojky pro výchozí koncentraci benzimidazolu $c_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Použitý katalyzátor ZnO

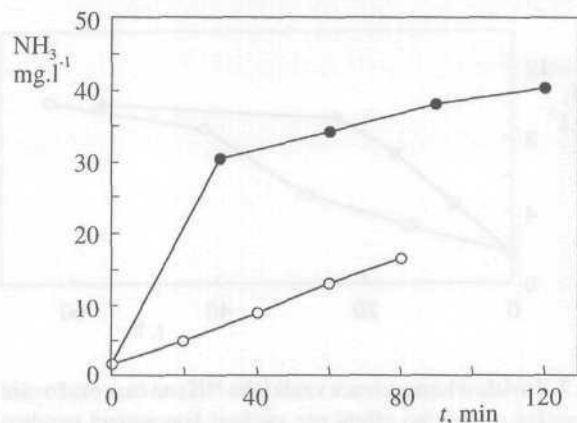


Obr. 2. Fotodegradace benzimidazolu vyjádřená snížením hodnoty CHSK (mg.l^{-1}) při použití střednětlaké (O) a nízkotlaké (•) Hg výbojky pro výchozí koncentraci benzimidazolu $c_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Použitý katalyzátor ZnO

s fotokatalyzátorem ZnO byla zjišťována fotodegradace pyridinu z výchozí koncentrace $c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, která představuje koncentraci vyskytující se v odpadních vodách.

V experimentu 4 se fotodegradace prováděla ve fotoreaktoru II. Doba ozařování byla 80 min. Jak z výsledků vyplývá, koncentrace pyridinu poklesla o 21 % a hodnota CHSK vzrostla proti počáteční o 59 %. Koncentrace NH_3 se zvýšila z $1,7 \text{ mg.l}^{-1}$ na $14,9 \text{ mg.l}^{-1}$ (obr. 3 a 4).

V experimentu 5 byl použit fotoreaktor III. Ostatní podmínky byly stejné jako v experimentu 4. Doba ozařování byla 120 min. Koncentrace pyridinu poklesla o 16 %,



Obr. 3. Závislost koncentrace vzniklého NH₃ na době ozáření při použití střednětlaké (O) a nízkotlaké (•) Hg výbojky pro výchozí koncentraci pyridinu $c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Použitý katalyzátor ZnO

ale hodnota CHSK vzrostla z 99,6 mg.l⁻¹ na 493 mg.l⁻¹. Koncentrace NH₃ se zvýšila o 38,8 mg.l⁻¹ (obr. 3 a 4).

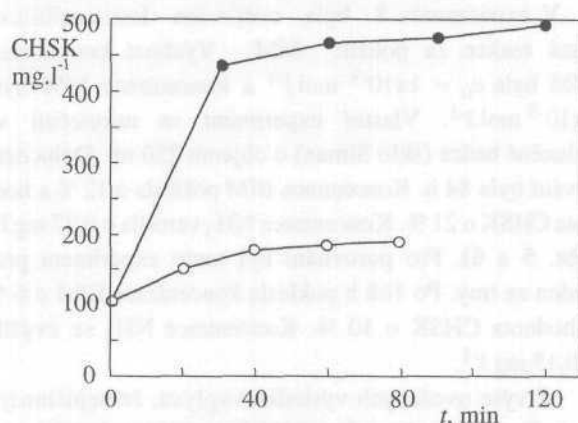
Jak vyplývá z uvedených výsledků a z počáteční nízké hodnoty CHSK je pyridin nesnadno oxidovatelný. Nárůst hodnoty CHSK v průběhu a na konci experimentů svědčí o vzniku lépe oxidovatelných intermediátů.

Fotodegradace benzimidazolu za použití slunečního záření

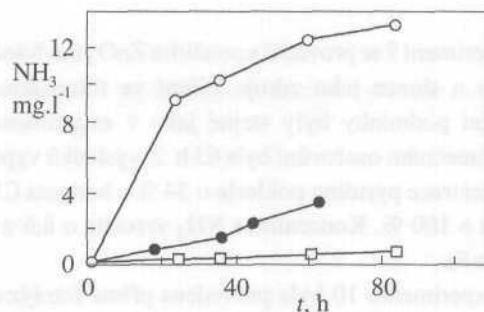
Tyto experimenty se uskutečnily ve fotoreaktoru I za účelem porovnání účinnosti slunečního záření a rtuťových výbojek a pro porovnání degradační účinnosti fotosenzibilizované reakce s MM. Výchozí koncentrace BIM byla $c_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

V experimentu 6 byly použity podmínky experimentu 2 s tím, že fotodegradace se ZnO se uskutečnila ve fotoreaktoru I. Doba ozáření byla 84 h (čas ozáření se počítal od 10.00 do 16.00). Výchozí koncentrace BIM poklesla o 57 % a hodnota CHSK o 73 %. Koncentrace NH₃ vzrostla na 13,4 mg.l⁻¹ (obr. 5 a 6).

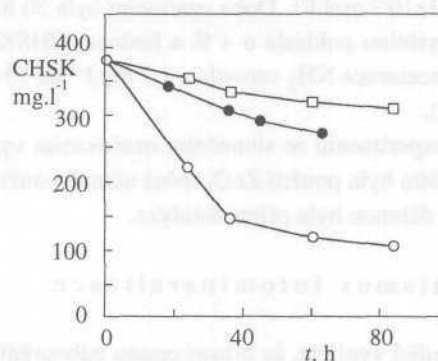
Přímá fotolýza se uskutečnila v 250 ml baňce (sklo Simax), doba expozice byla 63 h. Koncentrace BIM v experimentu 7 poklesla o 42 % a hodnota CHSK o 30 %. Koncentrace NH₃ se zvýšila na 3,5 mg.l⁻¹ (obr. 5 a 6). Pro porovnání byl udělán stejný pokus za tmy a tak ověřena stabilita BIM ve vodě. Pro získání lépe pozorovatelných změn byla doba tohoto experimentu 168 h. Po tomto čase koncentrace BIM poklesla o 4 % a hodnota CHSK o 5 %. Koncentrace NH₃ se zvýšila o 0,08 mg.l⁻¹.



Obr. 4. Fotodegradace pyridinu vyjádřená změnou hodnoty CHSK (mg.l⁻¹) při použití střednětlaké (O) a nízkotlaké (•) Hg výbojky pro výchozí koncentraci $c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Použitý katalyzátor ZnO



Obr. 5. Závislost koncentrace vzniklého NH₃ na době ozáření slunečním zářením pro výchozí koncentraci benzimidazolu $c_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ a případy: ZnO (O), přímá fotolýza (•), methylenová modř (•)



Obr. 6. Fotodegradace benzimidazolu vyjádřená snížením hodnoty CHSK (mg.l⁻¹) pro $c_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ za použití: ZnO (O), přímá fotolýza (•), methylenová modř (•)

V experimentu 8 byla ověřována fotosenzibilizovaná reakce za použití MM. Výchozí koncentrace BIM byla $c_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ a koncentrace MM byla $1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Vlastní experiment se uskutečnil ve skleněné baňce (sklo Simax) o objemu 250 ml. Doba ozařování byla 84 h. Koncentrace BIM poklesla o 12 % a hodnota CHSK o 21 %. Koncentrace NH_3 vzrostla o 0,27 mg.l^{-1} (obr. 5 a 6). Pro porovnání byl tento experiment proveden za tmy. Po 168 h poklesla koncentrace BIM o 6 % a hodnota CHSK o 10 %. Koncentrace NH_3 se zvýšila o 0,13 mg.l^{-1} .

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že neúčinnější metodou na fotodegradaci BIM byla fotokatalytická oxidace pomocí ZnO. Naopak nejméně účinnou byla metoda s použitím methylenové modři.

Fotodegradace pyridinu za použití slunečního záření

Experiment 9 se prováděl s použitím ZnO jako fotokatalyzátoru a slunce jako zdroje záření ve fotoreaktoru I. Počáteční podmínky byly stejné jako v experimentu 4. Doba slunečního ozařování byla 63 h. Z výsledků vyplývá, že koncentrace pyridinu poklesla o 34 % a hodnota CHSK vzrostla o 100 %. Koncentrace NH_3 vzrostla o 8,6 mg.l^{-1} (obr. 7 a 8).

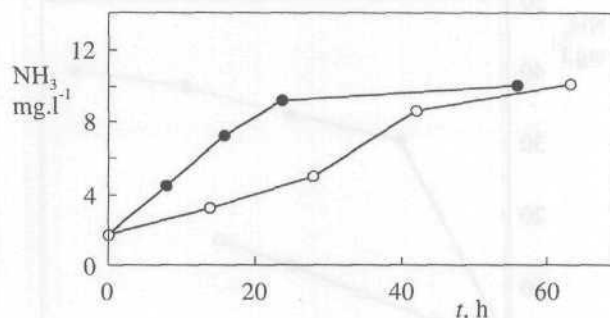
V experimentu 10 byla provedena přímá fotolýza slunečním zářením. Byla použita 250 ml baňka (sklo Simax). Doba koncentrace byla 63 h. Koncentrace pyridinu poklesla o 3 % a hodnota CHSK se zvětšila o 5 mg.l^{-1} .

Methylenovou modři senzibilizovaná fotodegradace byla provedena v experimentu 11. Experiment se uskutečnil v 250 ml baňce (sklo Simax). Použitá koncentrace MM byla $1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Doba ozařování byla 56 h. Koncentrace pyridinu poklesla o 4 % a hodnota CHSK o 6,8 mg.l^{-1} . Koncentrace NH_3 vzrostla z 1,7 mg.l^{-1} na 10 mg.l^{-1} (obr. 7 a 8).

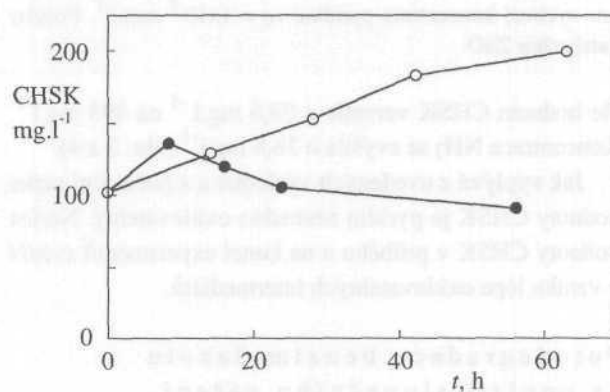
Jak z experimentů se slunečním ozařováním vyplývá, neúčinnějším byla použití ZnO, méně účinné použití MM a nejméně účinnou byla přímá fotolýza.

Mechanismus fotomineralizace

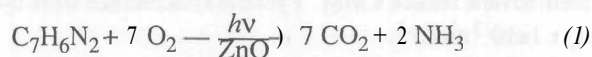
Z výsledků vyplývá, že hlavní cestou odbourání benzimidazolu je přímý atak radikálů $\text{HO}\cdot$ na aromatický nebo heterocyklický kruh¹⁸, vedoucí ke vzniku hydroxybenzimidazolových intermediátů, které jsou dále mineralizovány. Sumárně můžeme tento proces vyjádřit takto



Obr. 7. Závislost koncentrace vzniklého NH_3 na čase ozařování při použití slunečního záření pro výchozí koncentraci pyridinu $c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ a případy ZnO (○) a methylenová modř (●)

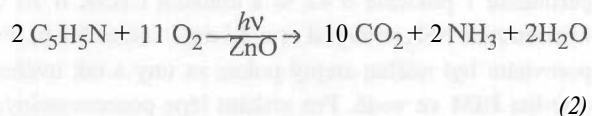


Obr. 8. Fotodegradace pyridinu vyjádřená změnou hodnoty CHSK (mg.l^{-1}) pro výchozí koncentraci pyridinu $c_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ za použití ZnO (○) a methylenové modři (●)



V senzibilizované reakci je pomocí MM generován jako oxidační činidlo singletový kyslík¹⁹, který vytváří v prvním kroku reakce s BIM cykloadukt²⁰. Ten se následně otvírá za vzniku odpovídající oxidované formy, podobně jako v případě indolu²¹ nebo látek obsahujících $\text{C}=\text{N}$ vazbu²².

Celkovou mineralizaci pyridinu ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) vyjadřuje tato sumární rovnice:



Předpokládáme, že hlavní cestou fotokatalytické degradace pyridinu je opět přímý atak radikálů $\text{HO}\cdot$ na pyridi-

nové jádro. Tímto způsobem vznikají lépe oxidovatelné mono- až polyhydroxypyridinové intermediáty, o čemž svědčí nárůst hodnoty CHSK oproti nízké výchozí hodnotě.

Vzhledem k tomu, že jednoelektronovou oxidací pyridinu s fotogenerovanou dírou v ZnO (h^+) vzniká poměrně stálý radikálový kation pyridinu, není zřejmě tato cesta účinnou pro efektivní odbourání pyridinu.

V senzibilizované reakci s MM byl pyridin odbourán jen velmi málo. Je totiž známo²³, že pyridin působí jako zhášecí singletového kyslíku. To je asi hlavní příčina slabé degradace, protože podle²⁴ by použitá koncentrace MM měla být dostatečnou. Vedle hydroxypyridinu lze rovněž očekávat vznik pyridin N-oxidu, podobně jako bylo pozorováno v práci²⁵.

Z výsledků vyplývá, že benzimidazolu je možné pomocí ZnO a za použití Hg lamp nebo slunečního záření degradovat poměrně dobře. Rovněž pokles hodnot CHSK svědčí o poměrně účinné mineralizaci. Oproti benzimidazolu je pyridin za podmínek fotokatalytické degradace daleko méně odbouratelný. V případě pyridinu by mohla uvedená metoda sloužit spíše jako úprava před vlastním biologickým čištěním, podobně jako to konstatují autoři práce²⁶. Použití MM pro fotosenzibilizovanou degradaci benzimidazolu a pyridinu se ukázalo jako málo vhodné.

LITERATURA

1. Preston P. N.: Chem. Rev. 74, 279(1974).
2. Matolcsy G., Nádasy M., Andriška V.: *Pesticide Chemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1988.
3. King G. M., Klug M. J., Lovley D. R.: Appl. Environ. Microbiol. 45, 1848(1983).
4. Marcheterre L., Choudry G. G., Webster G. R. B.: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (Ware G. W., ed.), str. 61. Springer-Verlag, New York 1988.
5. Andreozzi R., Insola A., Caprio V., D'Amore M. G.: Water Res. 26, 639 (1992).
6. Prousek J.: Chem. Listy 90, 229 (1996).
7. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M.: Chem. Rev. 93, 671 (1993).
8. Prousek J.: Chem. Listy 91, 307 (1996).
9. Zepp R. G., v knize: *Photo chemical Conversion and Storage of Solar Energy* (Pelizzetti E., Schiavello M., ed.), str. 497. Kluwer, Dordrecht 1991.
10. Luňák S., Muzart J., Brodilová J.: Coll. Czech. Chem. Commun. 59, 905 (1994).

11. Prousek J., Velič D.: Chem. Listy 90, 906 (1996).
12. Prousek J., Šlosáriková M.: Vodní hospodářství, v tisku.
13. Prousek J., Šlosáriková M.: Chem. Listy 90, 829 (1996).
14. Prousek J., Klčová A.: Vodní hospodářství 46, 29 (1996).
15. Himebaugh R. R., Smith M. J.: Anal. Chem. 57, 1085 (1979).
16. Hejzlar J., Chudoba P., Chudoba J.: Hydrochémia 1982, 129.
17. Horáková M., Lischke P., Griinwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL, Praha 1986.
18. Krauss M., Osmen R.: J. Phys. Chem. 97, 13515 (1993).
19. Zhang X., Khan S. I., Foote C. S.: J. Org. Chem. 58, 7839(1993).
20. Bartlett P. D., Landis M. E., v knize: *Singlet Oxygen* (Wasserman H. H., Murray R. W., ed.), str. 287. Academic Press, New York 1979.
21. Zhang X., Foote C. S., Khan S. I.: J. Org. Chem. 58, 47(1993).
22. Castro C, Dixon M., Erden I., Ergonenc P., Keeffe J. R., Sukhovitsky A.: J. Org. Chem. 54, 3732 (1989).
23. Bartlett P. D., Mendenhall G. D., Durham D. L.: J. Org. Chem. 45, 4269 (1980).
24. Luňák S., Sedlák P., Lederer P.: J. Photochem. 39, 239 (1987).
25. Andreozzi R., Insola A., Caprio V., D'Amore M. G.: Water Res. 25, 655 (1991).
26. Kiwi J., Pulgarin C, Peringer P., Grätzel M.: New J. Chem. 77, 487 (1993).

J. Prousek and A. Klčová (Department of Environmental Science, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic): **Photocatalytic Degradation of Benzimidazole and Pyridine in Aqueous Semiconductor Dispersions of ZnO**

Benzimidazole and pyridine photodegradation in water was studied in the presence of semiconductor catalysts, such as ZnO, using low-pressure and medium-pressure Hg lamps and sun light for irradiation. Testing of the catalytic efficiency was based on benzimidazole and pyridine removal and decrease in chemical oxygen demand. For benzimidazole, the best results were achieved with ZnO and sun light, for pyridine, with ZnO and low-pressure Hg lamp. Application of methylene blue as a photosensitizer led to a low efficiency in the degradation. Generally, pyridine was less degradable than benzimidazole.