

STRESZCZENIE

Obecność mikrozanieczyszczeń organicznych, szczególnie związków endokrynnie czynnych (ang. Endocrine Disrupters Compounds - EDCs) w środowisku wodnym stanowi potencjalne zagrożenie dla zdrowia i życia organizmów, w tym również dla człowieka. Aktywność biologiczna związków organicznych oraz duża odporność na biodegradację stwarza konieczność opracowania skutecznych metod ich eliminacji. Metody pogłębionego utleniania są obecnie coraz częściej brane pod uwagę jako najbardziej obiecujące, alternatywne sposoby oczyszczania w stosunku do metod konwencjonalnych ze względu na wysoką efektywność w degradowaniu większości organicznych zanieczyszczeń. Jedną z tych metod jest proces Fentona. Pomimo, że proces ten jest znany od ponad 120 lat to nadal prowadzone są intensywne badania nad modyfikacjami klasycznej reakcji Fentona, celem których jest zwiększenie efektywności i obniżenie kosztów procesu oraz umożliwienie stosowania tej technologii na szeroką skalę.

W pracy podjęto problematykę usuwania ftalanu di-n-butylu, związku z grupy substancji wykazujących aktywność hormonalną, w klasycznym oraz zmodyfikowanym procesie Fentona. Przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat obecności mikrozanieczyszczeń w środowisku. Następnie scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne ftalanów (estrów kwasu ftalowego) oraz przedstawiono metody ich eliminacji z różnych matryc środowiskowych. Przybliżono również istniejące regulacje prawne dotyczące dopuszczalnych stężeń ftalanów w środowisku i przedmiotach codziennego użytku. Kolejno omówiono mechanizm oraz sposoby modyfikacji klasycznej reakcji Fentona. Scharakteryzowano skład chemiczny osadów dennych oraz możliwości ich zagospodarowania.

Na podstawie obszernego przeglądu literaturowego sformułowano tezy i cele dysertacji. Dla udowodnienia postawionych tez pracy przeprowadzono obszerne badania naukowe, których głównym celem było badanie właściwości katalitycznych alternatywnych katalizatorów w klasycznym procesie Fentona oraz zastosowanie katalizatorów endogennych i katalizatorów otrzymanych z osadów dennych, modyfikowanych jonami żelaza, manganu i miedzi w usuwaniu ftalanu di-n-butylu z roztworów wodnych.

Badania zrealizowane w ramach pracy składały się z kilku etapów. Pierwszym etapem badań było opracowanie metody oznaczania ftalanu di-n-butylu z wykorzystaniem analizy chromatograficznej. W kolejnym etapie podjęto próby zastosowania alternatywnych katalizatorów w reakcji Fentona. Wykazano aktywność katalityczną jonów miedzi i manganu. Ponadto udowodniono, że możliwe jest skuteczne zastąpienie jednoskładnikowego katalizatora

2- i 3-składnikowymi mieszaninami katalizatorów (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) o równoważnej dawce, osiągając tę samą lub nawet wyższą efektywność degradacji ftalanu di-n-butylu. Wyniki badań potwierdziły tezę o skutecznym zastąpieniu jonów Fe^{2+} w odczynniku Fentona innymi metalami przejściowymi (Cu^{2+} , Mn^{2+}) oraz mieszaniną tych jonów. Następnym etapem badań było zastosowanie naturalnych i zmodyfikowanych osadów dennych jako źródła katalizatora. Badania potwierdziły tezę, że osady denne mogą być zastosowane jako katalizator heterogeniczny stanowiący naturalne źródło jonów żelaza, manganu i/lub miedzi. Przeprowadzono również badania polegające na zastosowaniu odczynnika Fentona składającego się z osadów dennych i nadtlenu wodoru do degradacji ftalanu di-n-butylu w rzeczywistych odciekach składowiskowych. Wykazano skuteczność opracowanego procesu Fentona w usuwaniu badanego zanieczyszczenia pomimo złożonego składu odcieków.

Na podstawie uzyskanych wyników badań sformułowano wnioski i określono kierunki dalszych badań.

ABSTRACT

The presence of organic micropollutants, especially endocrine disruptor compounds (EDCs) in the aquatic environment is a potential threat to the health and life of organisms, including human beings. Biological activity of the organic compounds as well as their high resistance to biodegradation creates the need to develop effective methods of their elimination. Advanced oxidation methods are considered as the most promising alternative purification methods compared to conventional methods due to the high efficiency in degradation of most organic pollutants. The Fenton process is one of those methods. Despite the fact, that this process has been known for over 120 years, there are still intense studies being carried out regarding modifications of classic Fenton reaction. The aim of which is to increase efficiency and to reduce the costs of the process and finally enabling the use of this technology on a large scale.

The study presents the problem of removing di-n-butyl phthalate, a chemical that is showing a hormone-activity, in the classic and modified Fenton reaction. Also, current knowledge on the presence of micro-pollutants in the environment is presented. What is more, the physicochemical properties of phthalates are characterized as well as the methods of their elimination from various environmental matrices. In addition, legal regulations regarding allowable concentration limits of phthalate in the environment and the consumer products are outlined. Finally, the mechanism and methods of modification of the classic Fenton reaction are discussed and the chemical composition of bottom sediments and the possibilities of their usage are characterized.

On the basis of a comprehensive literature review, the theses and aims of this dissertation were formulated. To prove the thesis, extensive research was conducted, the main purpose of which was to test the catalytic properties of alternative catalysts in the classic Fenton reaction. And, also to use of endogenous catalysts and catalysts obtained from bottom sediments, modified with iron, manganese and copper in the removal of di-n-butyl phthalate from aqueous solutions.

The research which was carried out as part of the work consisted of several stages. The first stage of the research was to develop a method for determining di-n-butyl phthalate using chromatographic analysis. In the next stage, attempts were made to use alternative catalysts in the Fenton reaction. Catalytic activity of copper and manganese ions was proved. Furthermore, it has been also proven that there is a possibility to effectively replace one-component catalyst with 2- and 3-component catalyst mixtures (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) having equivalent doses to

achieve the same or even higher extent of degradation of di-n-butyl phthalate. The results of the study confirmed the thesis that Fe^{2+} ions in the Fenton reagent can be efficiently replaced with other transition metals (Cu^{2+} , Mn^{2+}) and also with a mixture of these ions. The next stage of the research was to use natural and modified bottom sediments as a catalyst source. The research confirmed the thesis that bottom sediments, which are natural source of iron, manganese and/or copper ions, can be used as a heterogeneous catalyst. Also, a research was carried out which aim was to apply a Fenton reagent consisting of bottom sediments and hydrogen peroxide to degrade di-n-butyl phthalate in real landfill leachate. The efficiency of the Fenton reaction in terms of removing the tested pollutant was proved despite the complex composition of leachates.

Based on the obtained results, the conclusions were formulated and areas for further research were defined.