

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 245565 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439336**

(22) Data zgłoszenia: **2021.10.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.02 BUP 18/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.09.02 WUP 36/2024**

(51) MKP:

**C02F 1/42 (2006.01)**

**C02F 1/28 (2006.01)**

- (73) Uprawniony z patentu:  
**AKADEMIA WOJSK LĄDOWYCH IMIENIA  
GENERAŁA TADEUSZA KOŚCIUSZKI,  
Wrocław, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:  
**MARIUSZ GRABDA, Staszów, PL  
MARCIN ZAWADZKI, Warszawa, PL  
SYLWIA OLESZEK, Nishikyo-ku, JP**
- (74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Renata Piekarz, Warszawa, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób usuwania związków perfluoroalkilowych, zwłaszcza kwasu perfluorooktanowego (PFOA) i/lub kwasu perfluorooktanosulfonowego (PFOS) z zanieczyszczonych nimi wód z użyciem cieczy jonowej i sposób jej regeneracji, oraz zastosowana ciecz jonowa**

**PL 245565 B1**

## Opis wynalazku

### Dziedzina wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania związków perfluoroalkilowych, zwłaszcza kwasu perfluorooktanowego (PFOA) i/lub kwasu perfluorooktanosulfonowego, (PFOS) z zanieczyszczonych nimi wód z użyciem cieczy jonowej, i sposób jej regeneracji, oraz zastosowana ciecz jonowa. W szczególności, obecny wynalazek dotyczy sposobu usuwania perfluorowanych kwasów organicznych z zanieczyszczonych nimi roztworów wodnych obejmujący: a. kontaktowanie zanieczyszczonego roztworu wodnego z cieczą jonową o właściwościach hydrofobowych; b. wydzielenia fazy cieczy jonowej skutkującym obniżeniem zawartości PFOA/PFOS w wyjściowym roztworze wodnym; i ewentualnie sposób regeneracji zużytej cieczy jonowej za pomocą roztworu ługu lub soli.

### Tło wynalazku

Obecny wynalazek należy do dziedziny nauk przyrodniczych, nauk chemicznych, chemii organicznej, nauk inżynierskich i technicznych, inżynierii chemicznej, inżynierii procesów chemicznych, separacji i ekstrakcji chemicznej, inżynierii środowiska, i innych nauk inżynierskich i technicznych.

### Stan techniki

Substancje per- i polifluoroalkilowe (PFAS) są grupą związków organicznych posiadających właściwości powierzchniowo czynne. Najbardziej znanymi i najczęściej rozpowszechnionymi przedstawicielami tej grupy związków są kwas perfluorooktanowy (PFOA) i kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS) oraz ich sole i estry. PFAS są bardzo odporne na działanie czynników chemicznych, termicznych i światła (promieniowanie UV) oraz nadają zawierającym je produktom wysoką odporność na brud, farby, olej i wodę. Z tego powodu PFAS są powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu i gospodarki.

Rezultatem masowej produkcji i powszechnego stosowania tych związków jest coraz większa ich obecność w środowisku naturalnym. PFAS są dobrze rozpuszczalne w wodzie i łatwo rozprzestrzeniają się z silnie zanieczyszczonych ścieków przemysłowych, odcieków składowiskowych, miejsc zanieczyszczonych pianami gaśniczymi (AFFF), przypadkowych wycieków itp. do powierzchni gruntu i zasobów wody pitnej. Związki PFAS wykryto w próbkach pochodzących z różnych regionów świata, z obszarów o różnym stopniu zaludnienia oraz uprzemysłowienia. Obecność PFOS i PFOA oraz ich soli potwierdzono w wodzie pitnej, wodzie gruntowej, ściekach przemysłowych, glebie i osadach, a co najważniejsze w próbkach tkanek zwierzęcych i materiale pochodzącym od człowieka. Substancje te wykazują zdolność do bioakumulacji trafiając do organizmów żywych zaburzają wiele procesów komórkowych ujawniając w efekcie silny negatywny wpływ na zdrowie zwierząt i ludzi. Z tego powodu zostały zakwalifikowane zostały jako szkodliwe, substancje PBT charakteryzujące się trwałością, wykazujące zdolność do bioakumulacji i toksyczność (persistent, bioaccumulative, toxic). Najczęściej opisywanymi skutkami narażenia na związki PFAS są: zmiany aktywności enzymów [1]; obniżenie poziomu hormonów tarczycy [2]; zaburzenie cyklu komórkowego [3]; zmniejszenie odporności immunologicznej oraz powstawanie nowotworów [4, 5, 6].

Wszechobecność, trwałość i bioakumulacja PFAS w środowisku, w powiązaniu z ich negatywnym wpływem na zdrowie człowieka wymagają natychmiastowego opracowania efektywnych technik ich usuwania, w celu złagodzenia związanych z nimi zagrożeń dla zdrowia.

Skuteczne zapobieganie niekontrolowanemu rozprzestrzenianiu się zanieczyszczenia w środowisku naturalnym wymaga minimalizacji ładunków PFAS między innymi w ściekach przemysłowych, odciekach z wysypisk odpadów, wodach powierzchniowych zanieczyszczonych pianami gaśniczymi (AFFF), itp. Niestety, większość konwencjonalnych metod usuwania, które można zastosować w celu zminimalizowania obciążenia PFAS, ma albo ograniczoną skuteczność, albo jest kosztowna [7].

PFAS wykazują wyjątkową odporność na usuwanie przy użyciu konwencjonalnych metod chemicznych (np. hydrolizy, fotolizy, utleniania i redukcji) lub biologicznych (np. degradacji i metabolizmu z wykorzystaniem mikroorganizmów) [8–11]. Opisywane w literaturze alternatywne próby usuwania PFAS przy pomocy ultradźwięków [12] czy promieniowania ultrafioletowego (UV) [13] raczej nigdy nie znajdą zastosowania praktycznego ze względu na zbyt wysokie koszty infrastrukturalne, wyjątkową energochłonność oraz czasochłonność proponowanych procesów.

Podobnie mało praktyczne są próby usuwania PFAS z użyciem adsorbentów mineralnych, takich jak aktywowany tlenek glinu, krzemionka i zeolity; rurek nanowęglowych [14, 15], czy żywic jonowymiennych [8], bądź to z powodu niskiej wydajności, wysokiego kosztu, bądź trudności związanych z procesami regeneracji adsorbentów [8].

Najczęstszym rozwiązaniem usuwania PFAS zanieczyszczeń z wody pozostaje jak dotąd ich adsorpcja z użyciem węgla aktywnego (AC) [16–26]. Problemem pozostaje, jednakże wyjątkowo kosztowna regeneracja materiałów węglowych [27–31].

Dlatego opracowanie nowatorskiego procesu usuwania substancji chemicznej z silnie zanieczyszczonych wód jest pilnym i trudnym zadaniem.

Coraz większe zainteresowanie, jak i duże oczekiwania, wiąże się obecnie z wykorzystaniem cieczy jonowych (ILs) (ang. *ionic liquids*) do separacji różnorodnych związków nieorganicznych i organicznych [32]. Wynika to z wyjątkowych właściwości fizykochemicznych cieczy jonowych [33–35], takich jak: niska temperatura topnienia, niska prężność par nasyconych, niska palność, wysoka stabilność termiczna oraz tzw. „szerokie okno elektrochemiczne”. Ich dodatkowym atutem jest możliwość wpływania na ich właściwości użytkowe poprzez modyfikację struktury lub odpowiednie dobranie pary kation – anion. Z tych powodów są one często nazywane „zielonymi” rozpuszczalnikami (ang. *green solvents*) dla technologii przyszłości.

Technologie separacji oparte na ILs rozwijają się bardzo szybko. W ciągu ostatniej dekady, ILs z sukcesem stosowano do rozdzielania metali, alkoholi, gazów, kwasów organicznych, estrów, węglodorów aromatycznych i innych [32–35].

Do tej pory, jednakże, badania wykorzystania cieczy jonowych do usuwania PFAS są bardzo nieliczne, a wynika to głównie z ogromnej ilości możliwych kombinacji jonów IL o nieznannej przydatności w ekstrakcji PFAS oraz kosztownych i czasochłonnych badań laboratoryjnych ILs.

Jedynie dotychczas opublikowane prace w tym zakresie wykazały, że ciecze jonowe mają znaczny potencjał ekstrakcji PFOA z rozcieńczonych ścieków [36]. Na przykład, IL [metylotrioktyloamonu] [bis(trifluorometylosulfonylo)imidu] ([A336] [NTf<sub>2</sub>]) wykazała wydajność usuwania PFOA na poziomie 55–88% wag. Jednakże ciecz ta wykazała jednocześnie podatność do tworzenia silnej i trudnej do usunięcia emulsji w fazie wodnej [36]. Problem rozwiązano poprzez rozpuszczenie cieczy jonowej w dużej objętości oktanolu, co jednakże uniemożliwia potencjalną separację załadowanej cieczy w celu regeneracji jej właściwości ekstrakcyjnych dla ponownego wielokrotnego użycia oraz generuje dużą objętość zmieszanych rozpuszczalników zanieczyszczonych PFOA.

Dlatego dalsze badania w celu identyfikacji IL (a) wysoce skutecznego w usuwaniu PFAS, (b) niemieszalnego z fazą wodną, (c) nietworzącego emulsji, (d) i odpowiedniego do regeneracji i ponownego użycia, są niezwykle ważne dla ułatwienia opracowania nowego sposobu oczyszczania wód skażonych PFAS.

Zgodnie z wynalazkiem, w naszych badaniach udało się zidentyfikować i zsyntetyzować ciecz jonową o korzystnych właściwościach fizykochemicznych (wysoka hydrofobowość, umiarkowana lepkość) i pozwalającą na efektywne usuwanie PFOA i/lub PFOS z wody bez tworzenia emulsji w określonych warunkach eksperymentalnych.

#### **Cel wynalazku**

W obecnym wynalazku udało się rozwiązać istniejący do tej pory problem z przedstawionego stanu techniki, w następującym zakresie:

- zidentyfikowano i zsyntetyzowano hydrofobową ciecz jonową charakteryzującą się wysoką zdolnością ekstrakcyjną w kierunku zanieczyszczeń PFOA i/lub PFOS,
- potwierdzono eksperymentalnie wysoce wydajne usuwanie PFOA i/lub PFOS z wody z użyciem zidentyfikowanej cieczy jonowej oraz określono warunki prowadzenia ekstrakcji zanieczyszczeń zapobiegające emulsyfikacji cieczy jonowej w fazie wodnej,
- potwierdzono możliwość częściowej regeneracji właściwości ekstrakcyjnych zużytej cieczy jonowej i jej ponownego zastosowania w kolejnych do usuwania PFOA ze środowiska wodnego.

#### **Ujawnienie istoty wynalazku**

Zgodnie z obecnym wynalazkiem, sposób usuwania związków perfluoroalkilowych, zwłaszcza kwasu perfluorooktanowego (PFOA) i/lub kwasu perfluorooktanosulfonowego (PFOS) z zanieczyszczonych nimi wód, charakteryzuje się tym, że obejmuje:

- a). kontaktowanie zanieczyszczonego roztworu wodnego z cieczą jonową, w proporcji molowej związku perfluorowanego do cieczy jonowej większej niż 1,9, aby zapobiec emulsyfikacji cieczy jonowej w fazie wodnej i
- b). wydzielenie fazy cieczy jonowej skutkującym obniżeniem zawartości PFOA/PFOS w wyjściowym roztworze wodnym;

przy czym ciecz jonowa jest kombinacją anionu kwasu karboksylowego z kationem organicznym posiadającym silne właściwości hydrofobowe taką że współczynnik podziału 1-oktanol/woda takiej cieczy wynosi co najmniej  $pK_o-w = 8$ , i

ciecz jonowa wybrana jest w taki sposób aby wykazywać ciekły stan skupienia w temperaturze od 10 do 60°C, korzystnie w 25°C, oraz wykazywać ograniczoną mieszalność z wodą w powyższym zakresie temperatury.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku, stosuje się ciecz jonową wybraną z grupy kationów amoniowych lub fosfoniowych, o sumie węgla w podstawnikach w przedziale od 24 do 44, a anion stanowi anion kwasu karboksylowego.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku, stosuje się ciecz jonową w której anion kwasu karboksylowego jest wybrany spośród anionów benzoesanu, butanianu, dekanianu, propanianu i piwalanu, zaś kation amoniowy lub fosfoniowy jest wybrany spośród kationu heksadecylotriheksylofosfoniowego, dodecylotriheksylofosfoniowego, tetraoktyloamoniowego, N,N-dimetylo-N-oktadecylo-1-oktadecyloamoniowego, N-[bis(dimetyloamino)metyleno]-N-dodecylo-1-dodecyloamoniowego i innych kationów o silnych właściwościach hydrofobowych powodujących że powstająca ciecz jonowa charakteryzuje się  $\log_{10}K_{OW}$  nie mniejszym niż 8,0.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku, jako ciecz jonową stosuje się benzoesan heksadecylotriheksylofosfoniowy, butanian dodecylo-triheksylofosfoniowy, dekanian tetraoktyloamoniowy, propanian N,N-dimetylo-N-oktadecylo-1-oktadecyloamoniowy, piwalan N-[Bis(dimetyloamino)metyleno]-N-dodecylo-1-dodecyloamoniowy i piwalan triheksylo-tetradecylofosfoniowy.

Najkorzystniej, w sposobie według wynalazku, jako ciecz jonową stosuje się piwalan triheksylo-tetradecylofosfoniowy.

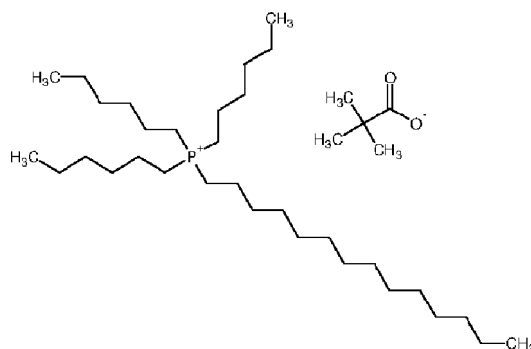
Korzystnie, w sposobie według wynalazku, kontakt roztworu zanieczyszczonego z cieczą jonową w etapie a). następuje w dwufazowym układzie ekstrakcyjnym typu ciecz-ciecz, membrane inkluzyjnej, unieruchomionej membrane ciekłej, jonożelu lub innym materiale porowatym nasączonym cieczą jonową.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku, stosuje się zużytą ciecz jonową po częściowej regeneracji właściwości ekstrakcyjnych za pomocą roztworu ługu lub soli, korzystnie roztworu NaOH.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku, w etapie a). sposobu stosuje się ciecz jonową po częściowej regeneracji, po co najmniej 1 cyklu ekstrakcyjno-wymywającym roztworem ługu lub soli, korzystnie 1, 2 lub 3 cyklach ekstrakcyjno-wymywających roztworem ługu.

Korzystnie, sposób według wynalazku prowadzi się w zakresie temperatury od temperatury pokojowej do 100°C, korzystnie od 10 do 60°C, oraz stosuje się pH w zakresie 2–10.

Ponadto wynalazek obejmuje piwalan triheksylo-tetradecylofosfoniowy o wzorze strukturalnym:



Korzystnie, piwalan triheksylo-tetradecylofosfoniowy według wynalazku stanowi ciecz jonową.

Korzystnie, piwalan triheksylo-tetradecylofosfoniowy według wynalazku stanowi ciecz jonową hydrofobową o wysokiej zdolności ekstrakcyjnej do zastosowania w sposobie usuwania zanieczyszczeń perfluorowanych kwasów organicznych, korzystnie kwasu perfluorooktanowego (PFOA) i/lub kwasu perfluorooktanosulfonowego (PFOS), z zanieczyszczonych nimi wód, opisanym wyżej.

Korzystnie, piwalan triheksyloctetradecylofosfoniowy według wynalazku jako zużyta ciecz jonowa ulega częściowej regeneracji właściwości ekstrakcyjnych za pomocą roztworu ługu lub soli, korzystnie roztworu NaOH.

Ponadto wynalazek obejmuje sposób wytwarzania piwalanu triheksyloctetradecylofosfoniowego zdefiniowanego w wynalazku, charakteryzujący się tym, że obejmuje:

- a). dostarczenie ogólnie dostępnego piwalanu sodu albo jego wytworzenie przez poddanie reakcji kwasu piwalowego z wodorotlenkiem sodu w temperaturze pokojowej, i
- b). podziałanie na rozpuszczony w wodzie piwalan sodu chlorkiem triheksyloctetradecylofosfoniowym rozpuszczonym w rozpuszczalniku organicznym niemieszającym się z wodą, korzystnie dichlorometanie i/lub chloroformie, z wytworzeniem piwalanu triheksyloctetradecylofosfoniowego.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku, substraty w etapie a). i b). stosuje się w zakresie proporcji molowej od 0,9 do 1,2 względem chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego, korzystna proporcja molowa wynosi 1:1:1.

Wynalazek również obejmuje zastosowanie cieczy jonowej zastosowanej w sposobie według wynalazku, do usuwania zanieczyszczeń PFOA i/lub PFOS z zanieczyszczonych nimi wód, korzystnie zawierających wysoką koncentrację tych zanieczyszczeń, najkorzystniej z odpadowej wody przemysłowej, wody powierzchniowej skażonej wysokimi dawkami zanieczyszczeń perfluorowanych, zwłaszcza powstałych w wyniku awarii przemysłowych lub intensywnego użycia płynnych pianek przeciwpożarowych.

#### **Korzystne skutki i zalety wynalazku**

Korzystne skutki naszego wynalazku to:

- możliwość usunięcia znaczącej ilości zanieczyszczeń PFOA i/lub PFOS z wody z użyciem cieczy jonowej, korzystnie [P6,6,6,14][Piv],
- możliwość regeneracji właściwości ekstrakcyjnych cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] w kierunku PFOA i PFOS i wielokrotnego jej zastosowania w procesie usuwania powyższych zanieczyszczeń i/lub ze środowiska wodnego,
- możliwość stworzenia unieruchomionych membran ciekłych zawierających [P6,6,6,14][Piv] bądź membran inkluzyjnych na bazie [P6,6,6,14][Piv] bądź innych materiałów porowatych nasączonych [P6,6,6,14][Piv] i opracowaniu z ich użyciem bezpiecznych technologii usuwania PFOA i/lub PFOS z zanieczyszczonej wody.

#### **Przykład realizacji wynalazku**

Wynalazek zostanie teraz bliżej przedstawiony w korzystnych przykładach wykonania, z odniesieniem do załączonego rysunku, na którym:

- Fig. 1. Struktura chemiczna cieczy jonowej o nazwie piwalan triheksyloctetradecylofosfoniowy ([P6,6,6,14][Piv]).
- Fig. 2. Widmo NMR piwalanu triheksyloctetradecylofosfoniowego ([P6,6,6,14][Piv]).
- Fig. 3. Wpływ stosunku PFOA/ciecz jonowa (mol/mol) na efektywność ekstrakcji PFOA z roztworów o różnej wyjściowej koncentracji zanieczyszczenia.
- Fig. 4. Wpływ czasu mieszania na ekstrakcję PFOA z roztworu 1000 mg/L do [P6,6,6,14][Piv] (PFOA/ciecz jonowa=2,4 mol/mol).
- Fig. 5. Wpływ temperatury na ekstrakcję PFOA z roztworu 1000 mg/L do [P6,6,6,14][Piv] (PFOA/ciecz jonowa=2,4 mol/mol).
- Fig. 6. Wpływ pH na ekstrakcję PFOA z roztworu 1000 mg/L do [P6,6,6,14][Piv] (PFOA/ciecz jonowa=2,4 mol/mol).
- Fig. 7. Regeneracja właściwości ekstrakcyjnych cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] po przemywaniu załadowanej roztworem 1% roztworem NaOH.
- Fig. 8. Usuwanie PFOA z użyciem cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] z roztworu wyjściowego o stężeniu 2000 mg/L.
- Fig. 9. Usuwanie PFOA z użyciem cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] z roztworu wyjściowego o stężeniu 1000 mg/L.
- Fig. 10. Usuwanie PFOS z użyciem cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] z roztworu o stężeniu wyjściowym 260 mg/L (Tabela 2).

Zgodnie z wynalazkiem w sposobie usuwania związków perfluoroalkilowych, zwłaszcza kwasu perfluorooktanowego (PFOA) i/lub kwasu perfluorooktanosulfonowego (PFOS) z zanieczyszczonych

nimi wód można stosować ciecze jonowe będące kombinacją anionu kwasu karboksylowego z kationem organicznym posiadającym silne właściwości hydrofobowe powodującym że powstająca ciecz jonowa charakteryzuje się  $\log_{10}K_{OW}$  w nie mniejszym niż 8,0, której korzystnym przykładem jest piwalan triheksyloitetradecylofosfoniowy.

Przykładowo korzystne kationy są wybrane spośród kationu heksadecylotriheksylofosfoniowego, dodecylotriheksylofosfoniowego, tetraoktyloamoniowego, N,N-dimetylo-N-oktadecylo-1-oktadecyloamoniowego, N-[Bis(dimetyloamino)metyleno]-N-dodecylo-1-dodecyloamoniowego, zaś korzystne aniony są przykładowo wybrane spośród anionu benzoesu, butanianu, dekanianu, propanianu i piwalanu.

Przykładowo korzystne ciecze jonowe stosowane zgodnie z wynalazkiem są wybrane spośród benzoesu heksadecylotriheksylofosfoniowego, butanianu dodecylotriheksylofosfoniowego, dekanianu tetraoktyloamoniowego, propanianu N,N-dimetylo-N-oktadecylo-1-oktadecyloamoniowego, piwalanu N-[bis(dimetyloamino)metyleno]-N-dodecylo-1-dodecyloamoniowego i piwalanu triheksyloitetradecylofosfoniowego.

### Przykład 1

Identyfikacja i synteza hydrofobowej cieczy jonowej posiadającej wysoką zdolność ekstrakcyjną dla związku PFOA i/lub PFOS z wody

Z użyciem zaawansowanych kalkulacji kwantowo-mechanicznych (DFT-COSMO) oraz modelu Conductor-like Screening Model for Real Solvents (COSMO-RS) zidentyfikowano optymalną kombinację specyficznego kationu i specyficznego anionu tworzące ciecz jonową posiadającą wysoką zdolność do ekstrakcji PFOA i/lub PFOS z wody. Zidentyfikowana ciecz jonowa to piwalan triheksyloitetradecylofosfoniowy ([P6,6,6,14][Piv]) (Fig. 1), zawierająca kation triheksyloitetradecylofosfoniowy ( $[(CH_3(CH_2)_5]_3P^+(CH_2)_{13}CH_3$ , zapisywany w nomenklaturze naukowej skrótem: [P6,6,6,14]), oraz anion piwalowy ( $C_4H_9COO^-$ ), któremu dla potrzeb niniejszego patentu nadaliśmy skrót: [Piv].

### Przykład 2

Zidentyfikowana ciecz jonowa nie jest komercyjnie dostępna. Jej syntezę przeprowadzono z użyciem komercyjnie dostępnych odczynników w następujący sposób:

#### Metodyka syntezy [P6,6,6,14][Piv] (Masa mol. = 584,98 g·mol<sup>-1</sup>)

Do roztworu 13,68 g wodorotlenku sodu (0,3420 mola, POCh cz.d.a) rozpuszczonego w 100 cm<sup>3</sup> zdemineralizowanej wody dodano 34,92 g kwasu piwalowego (0,3419 mola, Sigma-Aldrich 99%). Powyższy roztwór mieszano przez 10 minut w temperaturze pokojowej w celu rozpuszczenia kwasu piwalowego w roztworze wodorotlenku i wytworzenia piwalanu sodu.

Następnie, do roztworu dodano 177,65 g chlorku triheksyloitetradecylofosfoniowego (0,3421 mola, Sigma-Aldrich 95%) rozpuszczonego w 250 cm<sup>3</sup> dichlorometanu (POCH cz.). Powyższą mieszaninę poddano dokładnemu wymieszaniu przez okres 4 godzin przy użyciu mieszadła magnetycznego.

Następnie przeprowadzono rozdzielanie fazy organicznej od fazy wodnej (rozdzielanie w rozdzielniku). Fazę organiczną zawierającą nowopowstałą ciecz jonową ekstrahowano 10-krotnie z użyciem 50 cm<sup>3</sup> zdemineralizowanej wody (przemywanie fazy organicznej wodą w celu usunięcia powstającego w wyniku reakcji chlorku sodu). Rozpuszczalnik organiczny (dichlorometan) obecny w fazie organicznej odparowano z użyciem wyparki obrotowej (temperatura łaźni 80°C; max podciśnienie ~ -0,7 bar). Wyodrębnioną fazę organiczną poddano dalszemu oczyszczaniu w celu usunięcia zabrudzeń organicznych wynikających z użycia odczynników o czystości 95% mieszając ją z 500 cm<sup>3</sup> acetonu, 5 g aktywowanego węgla oraz 5 g żelu krzemionkowego w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. (Wyjściowy chlorek ma czystość 95% i jest zabrudzony głównie fosfiną, aby usunąć fosfinę dodaje się kwaśnego żelu krzemionkowego który wiąże w wyniku reakcji kwas-zasada fosfinę na powierzchni, ewentualne tlenki powinny się zaabsorbować na węglu aktywnym. (Powyższy krok może zostać pominięty przy zastosowaniach przemysłowych). Powstały produkt filtrowano na filtrze przygotowanym z bibuły filtracyjnej oraz dodatkiem małej ilości świeżego żelu krzemionkowego, w celu usunięcia zarówno węgla aktywowanego jak i żelu krzemionkowego z zaadsorbowanymi na nich zanieczyszczeniami. Następnie usunięto z niego pozostałości acetonu oraz wody z użyciem wyparki obrotowej (temperatura łaźni 100°C; max podciśnienie ~ -0,7 bar) oraz suszarki próżniowej o temp. 90°C (48 h).

Wykonane badania NMR powstałego produktu – piwalanu triheksyloitetradecylofosfoniowego ([P6,6,6,14][Piv]) (Fig. 2) potwierdzają powstanie piwalanu triheksyloitetradecylofosfoniowego, w ilości 182,45 g. Czystość produktu oszacowano za pomocą widma NMR na poziomie 95% wagowo (brak

obecności sygnałów pochodzących z innych protonów). Wydajność reakcji syntezy ww. cieczy obliczono z użyciem opisanej metodyki oszacowano na 91%.

[P6,6,6,14][Piv] który jest cieczą jonową o żółtawym zabarwieniu, wysoce hydrofobowa (współczynnik podziału oktanol/woda  $\log_{10}K_{OW}$  obliczony z użyciem modelu COSMO-RS dla tej cieczy wynosi 10,0) i syropowatej konsystencji zbliżonej do gliceryny. Wybrane właściwości fizykochemiczne cieczy [P6,6,6,14][Piv] przedstawione są w Tabeli 1.

**Tabela 1.** Wybrane właściwości fizyko-chemiczne piwalanu triheksyloctetradecylofosfoniowego ([P6,6,6,14][Piv])

Temperatura (°C)	Gęstość <sup>1)</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Lepkość <sup>2)</sup> (mPa*s) (prędkość ścinania, 1/s)	Zawartość wody <sup>3)</sup> (% wag H <sub>2</sub> O)
20	0,89428	1641,0 (9,60)	0,2657
25	0,89126	1175,0 (9,60)	
30	0,88823		
35	0,88516	552,0 (26,88)	
40	0,88213		
45	0,87912	295,1 (38,40)	
50	0,87613		
55	0,87314	170,1 (76,80)	

<sup>1)</sup> pomiar z użyciem DensityMeter, Anton Paar, DMA 4500 M)

<sup>2)</sup> pomiar z użyciem Viscosimeter Brookfield Ametek, DVNext

<sup>3)</sup> pomiar wykonano z użyciem SI Analytics, Titrator Titroline 7500 KF trace/Titration Stand TM 235 KF

### Przykład 3

Uzyskanie wysokiej wydajności usuwania PFOA i/lub PFOS z wody z użyciem zidentyfikowanej cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] oraz zidentyfikowanie parametrów pozwalających na zapobieżenie emulsyfikacji cieczy jonowej w fazie wodnej.

Wytworzona ciecz jonowa [P6,6,6,14][Piv] wykazuje w warunkach eksperymentalnych bardzo silne powinowactwo chemiczne w kierunku PFOA i/lub PFOS. W następstwie kontaktu fazy wodnej zawierającej zanieczyszczenia perfluorowane z niewielką ilością cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] (faza organiczna), i wspólnego mieszania obu faz (dwufazowy układ ekstrakcyjny ciecz-ciecz), następuje szybkie przenikanie znacznej ilości wspomnianych zanieczyszczeń do [P6,6,6,14][Piv] a tym samym wygenerowanie fazy wodnej pozbawionej większości początkowego ładunku PFOA i/lub PFOS. W trakcie wiązania zanieczyszczeń perfluorowanych przez [P6,6,6,14][Piv] dochodzi do rozdzielenia cieczy jonowej na jej fazę intensywnie załadowaną zanieczyszczeniami PFOA i/lub PFOS charakteryzującą się podwyższoną gęstością (1,17576 g/cm<sup>3</sup> w 25°C) oraz na ciecz zawierającą mniejszy ładunek zanieczyszczeń a tym samym charakteryzującą się gęstością zbliżoną do początkowej (Tabela 1). Obie fazy cieczy jonowej posiadają charakter hydrofobowy i w sposób naturalny separują się od fazy wodnej.

Stopień usunięcia PFOA i/lub PFOS przez ciecz jonową zależy przede wszystkim od ilości zastosowanej cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] w stosunku do ilości PFOA i/lub PFOS znajdującego się w fazie wodnej, a w szczególności wyrażonego molarnym stosunkiem obu składników układu ekstrakcyjnego (Fig. 3).

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono możliwość usunięcia:

- 79,7% zanieczyszczeń PFOA z roztworu tego kwasu o początkowym stężeniu 2000 mg/L przy zastosowaniu PFOA/ciecz jonowa (mol/mol) = 2,1;
- 91,4% zanieczyszczeń PFOA z roztworu tego kwasu o początkowym stężeniu 1000 mg/L przy zastosowaniu PFOA/ciecz jonowa (mol/mol) = 1,9;
- 89,8% zanieczyszczeń PFOA z roztworu tego kwasu o początkowym stężeniu 500 mg/L przy zastosowaniu PFOA/ciecz jonowa (mol/mol) = 2,2;

- 99,5% zanieczyszczeń PFOS z roztworu soli potasowej tego kwasu o początkowym stężeniu 500 mg/L przy zastosowaniu PFOS/ciecz jonowa (mol/mol) = 2,2.

Przeprowadzenie ekstrakcji PFOA i/lub PFOS z zastosowaniem większych niż powyższe stosunki molarne PFOA/ciecz jonowa pozwala na podniesienie efektywności usuwania PFOA i/lub PFOS nawet powyżej 99,9%, jednakże procesowi ekstrakcji prowadzonemu w takich warunkach towarzyszy powstawanie niepożądanego zmętnienia roztworu wodnego, wynikającego prawdopodobnie z tworzenia emulsji cieczy jonowej w roztworze wodnym.

Powstająca emulsja jest bardzo trudna do usunięcia. Dlatego do momentu znalezienia metody zapobiegania jej powstawaniu bądź prostego sposobu usuwania emulsji cieczy z fazy wodnej, należy uznać że zidentyfikowana ciecz jonowa [P6,6,6,14][Piv] pozwala na usunięcie do około 80–90% PFOA z zachowaniem klarowności fazy wodnej, pod warunkiem zastosowania wspomnianego stosunku molarnego PFOA/ciecz jonowa w układzie ekstrakcyjnym.

Swoje wyjątkowo silne właściwości ekstrakcyjne w kierunku PFOA i/lub PFOS ciecz [P6,6,6,14][Piv] ujawnia już w pierwszych minutach kontaktu z zanieczyszczoną fazą wodną oraz podtrzymuje je w szerokim zakresie temperatur oraz pH. Dla przykładu:

#### Wpływ czasu na efektywność usuwanie PFOA

W badaniach eksperymentalnych usuwania PFOA z roztworu 1000 mg/L (PFOA/ciecz jonowa = 2,4 mol/mol) wykazano, że ekstrakcja PFOA przez [P6,6,6,14][Piv] jest bardzo intensywna, tzn. większość PFOA, tj. 75,6%, ulega związaniu z fazą organiczną w trakcie pierwszych 10 minut. Dłuższe mieszanie układu ekstrakcyjnego przez 30 czy 60 min wykazuje niewielki wzrost efektywności usunięcia PFOA, do odpowiednio 82,9 i 79,6% (Fig. 4).

#### Wpływ temperatury na efektywność usuwanie PFOA

W trakcie usuwania PFOA z użyciem cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] z roztworu o stężeniu wyjściowym 1000 mg/L i przy PFOA/ciecz jonowa = 2,4 mol/mol wykazano, że efektywność ekstrakcji PFOA wykazuje nieznaczną dodatnią korelację efektywności ekstrakcji wraz ze wzrostem temperatury. W testowanym zakresie 25–60°C, wykazano efektywność usunięcia PFOA na poziomie 79,8% w 25°C, niewielki wzrost efektywności do poziomu 83,4% w 40°C, a następnie dalszy nieznaczny wzrost poziomu usunięcia PFOA przez ciecz jonową do 87,1% w temperaturze 60°C (Fig. 5).

#### Wpływ pH na efektywność usuwanie PFOA

W trakcie usuwania PFOA z użyciem cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] z roztworu o stężeniu wyjściowym 1000 mg/L i przy PFOA/ciecz jonowa = 2,4 mol/mol wykazano, że efektywność ekstrakcji PFOA jest wysoka i dość stabilna w szerokim zakresie pH (testowano zakres pH 2,67–9,15) wahając się w zakresie 79,8% (pH 2,67) – 77,5% (pH 5,15) – 80,6% (pH 9,15) (Fig. 6).

Rozpoznanie możliwości regeneracji właściwości ekstrakcyjnych zużytej cieczy jonowej w celu jej wielokrotnego zastosowania do usuwania PFOA ze środowiska wodnego.

Wykazano, że „zużyta” ciecz jonową [P6,6,6,14][Piv], tzn. zawierającą zanieczyszczenie PFOA związane w pierwszym cyklu ekstrakcyjnym, można poddać procesowi regeneracji poprzez wyplukiwanie z niej zanieczyszczeń z użyciem roztworu ługu sodowego. Przeprowadzone badania wykazały, że 24-godzinne mieszanie „zużytej” cieczy jonowej z 1% roztworem NaOH, pozwala na wymycie ponad 50% obecnego w niej PFOA, a częściowo zregenerowana w ten sposób ciecz jonowa nadaje się do ponownego użycia w kolejnym cyklu usuwania tego zanieczyszczenia. Powyższą właściwość cieczy do częściowej regeneracji potwierdzono w 3 kolejnych cyklach ekstrakcyjno-wymywających (Fig. 7).

#### **Przykład 4**

Usuwanie PFOA z użyciem cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] z roztworu wodnego o koncentracji PFOA 2000 mg/L

Roztwór wyjściowy zawierający zanieczyszczenie PFOA przygotowano poprzez rozpuszczenie 400,3 mg PFOA (Sigma Aldrich, czystość 95%) w 200 ml wody zdejonizowanej o przewodności 0,055  $\mu$ S/cm. Wstępne rozpuszczenie PFOA w wodzie uzyskano poprzez umieszczenie zlewki z zawierającej mieszaninę obu substancji w łaźni ultradźwiękowej na okres około 30 minut (do momentu zaniku białawego proszku PFOA w roztworze), a następnie, mieszając oba składniki z użyciem mieszadła magnetycznego (prędkość obrotowa 400 rpm) i mieszadełka (pokrytego teflonem) w temperaturze pokojowej 25°C przez okres 30 minut. Następnie, 1 ml próbki tak przygotowanego roztworu pobierano strzykawką wykonaną z polipropylenu (PP) zakończoną stalową igłą o wymiarach 0,80 x 120 mm. Pobraną próbkę przesączało z użyciem filtra strzykawkowego (13 mm) wykonanego z nylonu o średnicy porów

0,22 nm, a uzyskany przesącz kierowano do oznaczeń chemicznych na zawartość PFOA, które wykonywane były przez Pracownię Analiz Termicznych i Chromatograficznych Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Oznaczenia zawartości PFOA wykonywano techniką rozcieńczeń izotopowych w chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas (ID-LC-MS/MS). Analiza chemiczna wykazała stężenie PFOA w roztworze wyjściowym na poziomie  $1900 \pm 113$  mg/L.

Usuwanie PFOA z wyjściowego roztworu przeprowadzono poprzez stopniowy dodatek cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] do zanieczyszczonego roztworu i wspólnym mieszaniu układu w temperaturze pokojowej  $25^{\circ}\text{C}$  przez 60 min. Mieszanie układu ekstrakcyjnego prowadzono z użyciem mieszadła magnetycznego (prędkość obrotowa 400 rpm, mieszadło magnetyczne pokryte teflonem). Po 60 minutach mieszania układu, pobierano próbkę oczyszczanego roztworu do wykonania oznaczeń chemicznych na obecność PFOA według procedury opisanej powyżej. Do pozostałego roztworu dodawano niewielką ilość nowej cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] i wspólnie mieszano przez kolejne 60 min, po którym to czasie pobierano nową próbkę roztworu do oznaczeń obecności PFOA. Powyższą procedurę powtarzano aż do zauważenia wyraźnego zmętnienia roztworu wodnego.

W tak przeprowadzonym procesie oczyszczania roztworu wodnego z PFOA z użyciem cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] usunięto maksymalnie 97,4% PFOA (**Fig. 8**). Zastosowanie 150 mg cieczy jonowej (PFOA/ciecz jonowa = 3,7 mol/mol) pozwoliło na usunięcie 60,2% PFOA i uzyskanie klarownego roztworu końcowego, natomiast łączne zastosowanie 252 mg cieczy jonowej (PFOA/ciecz jonowa = 2,1 mol/mol) skutkowało usunięciem 79,7% PFOA i zachowaniem klarowności oczyszczanego roztworu.

Większy dodatek cieczy jonowej pozwolił na usunięcie nawet 93,4–97,4% PFOA (PFOA/ciecz jonowa = 1,7–1,5 mol/mol), ale towarzyszyło mu powstawanie niepożądanego i trudnego do usunięcia zmętnienia oczyszczanego roztworu powodowanego prawdopodobnie przez tworzenie emulsji. Podejrzewa się, że unieruchomienie cieczy jonowej w porowatej membranie bądź innym porowatym materiale mogłoby zapobiegać przenikaniu cieczy do fazy wodnej (emulsyfikacji) przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej efektywności ekstrakcji PFOA z roztworu.

#### **Przykład 5**

##### Usuwanie PFOA z użyciem cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] z roztworu wodnego o koncentracji PFOA 1000 mg/L

Roztwór wyjściowy zawierający zanieczyszczenie PFOA przygotowano poprzez rozpuszczenie 202,2 mg PFOA (Sigma Aldrich, czystość 95%) w 200 ml wody zdejonizowanej o przewodności  $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Wstępne rozpuszczenie PFOA w wodzie uzyskano poprzez umieszczenie zlewki z zawierającej mieszaninę obu substancji w łaźni ultradźwiękowej na okres około 30 minut (do momentu zaniku białawego proszku PFOA w roztworze), a następnie, mieszając oba składniki z użyciem mieszadła magnetycznego (prędkość obrotowa 400 rpm) i mieszadła (pokrytego teflonem) w temperaturze pokojowej  $25^{\circ}\text{C}$  przez okres 30 minut. Następnie, 1 ml próbki tak przygotowanego roztworu pobierano strzykawką wykonaną z polipropylenu (PP) zakończoną stalową igłą o wymiarach  $0,80 \times 120$  mm. Pobraną próbkę przesączano z użyciem filtra strzykawkowego (13 mm) wykonanego z nylonu o średnicy porów 0,22 nm, a uzyskany przesącz kierowano do oznaczeń chemicznych na zawartość PFOA, które wykonywane były przez Pracownię Analiz Termicznych i Chromatograficznych Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach. Oznaczenia zawartości PFOA wykonywano techniką rozcieńczeń izotopowych w chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas (ID-LC-MS/MS). Analiza chemiczna wykazała stężenie PFOA w roztworze wyjściowym na poziomie  $1069 \pm 15$  mg/L.

Usuwanie PFOA z wyjściowego roztworu przeprowadzono poprzez stopniowy dodatek cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] do zanieczyszczonego roztworu i wspólnym mieszaniu układu w temperaturze pokojowej  $25^{\circ}\text{C}$  przez 60 min. Mieszanie układu ekstrakcyjnego prowadzono z użyciem mieszadła magnetycznego (prędkość obrotowa 400 rpm, mieszadło magnetyczne pokryte teflonem). Po 60 minutach mieszania układu, pobierano próbkę oczyszczanego roztworu do wykonania oznaczeń chemicznych na obecność PFOA według procedury opisanej powyżej. Do pozostałego roztworu dodawano niewielką ilość nowej cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] i wspólnie mieszano przez kolejne 60 min, po którym to czasie pobierano nową próbkę roztworu do oznaczeń obecności PFOA. Powyższą procedurę powtarzano aż do zauważenia wyraźnego zmętnienia roztworu wodnego.

W tak przeprowadzonym procesie oczyszczania roztworu wodnego z PFOA z użyciem cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] usunięto ponad 99% PFOA (**Fig. 9**), jednak ekstrakcji PFOA powyżej 91,4% towarzyszyło powstawanie niepożądanego i trudnego do usunięcia emulsji. Klarowne roztwory wodne uzyskiwano, jeśli stosunek molowy PFOA do cieczy jonowej w układzie ekstrakcyjnym był nie mniejszy jak

1,9. I tak, zastosowanie 50 mg cieczy jonowej (PFOA/ciecz jonowa = 6,0 mol/mol) pozwoliło na usunięcie 49,7% PFOA, łącznie użyte 107 mg cieczy (PFOA/ciecz jonowa = 2,8 mol/mol) wiązało 70,9% PFOA, natomiast 153 mg cieczy jonowej (PFOA/ciecz jonowa = 1,9 mol/mol) skutkowało usunięciem 91,4% PFOA i zachowaniem klarowności oczyszczanego roztworu.

Dalszy dodatek cieczy podnosił efektywność ekstrakcji do maksymalnie > 99,9% (PFOA/ciecz jonowa = 1,1 mol/mol), ale wywoływało to powstawanie niepożądanego i trudnego do usunięcia zmętnienia oczyszczanego roztworu powodowanego prawdopodobnie przez tworzenie emulsji. Podobnie jak w poprzednim przykładzie, podejrzewa się, że unieruchomienie cieczy jonowej w porowatej membranie bądź innym porowatym materiale mogłoby zapobiegać przenikaniu cieczy do fazy wodnej (emulsyfikacji cieczy) przy zachowaniu wysokiej efektywności ekstrakcji PFOA z roztworu.

#### **Przykład 6**

Usuwanie PFOS z użyciem cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] z roztworu wodnego o koncentracji PFOS 500 mg/L

Ciecz jonową [P6,6,6,14][Piv] użyto do usunięcia PFOS ze środowiska wodnego. Do wyjściowego roztworu PFOS w postaci soli potasowej kwasu heptadekafluorooktanosulfonowego (Sigma Aldrich, czystość min. 98%) o wyjściowej zawartości PFOS  $493 \pm 14$  mg stopniowo dodawano ciecz jonową, a powstały układ ekstrakcyjny mieszano i analizowano według procedury opisanej w Przykładzie 4 i 5.

Użycie 50 mg cieczy jonowej (PFOS/ciecz jonowa = 2,2 mol/mol) pozwoliło na usunięcie 99,5% początkowej zawartości PFOS w roztworze po 60 minutach mieszania układu w temperaturze pokojowej 25°C (Tabela 2, Fig. 10). Otrzymana oczyszczona woda charakteryzowała się jednak delikatną opalizacją, będącą najprawdopodobniej skutkiem większej podatności cieczy jonowej do tworzenia emulsji w obecności PFOS w formie soli potasowej.

Dodatek 24 mg cieczy (łącznie 73 mg) (PFOS/ciecz jonowa = 1,5 mol/mol) zwiększył efektywność usunięcia PFOS do wartości ponad 99,9% (Tabela 2, Fig. 10), jednakże powstający roztwór końcowy wykazywał bardzo wysoką mętność.

#### **Przykład 7**

Możliwość usuwania PFOA z załadowanej cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv] i jej kilkukrotnego użycia do usuwania PFOA

Do zakręcanej probówki o pojemności 15 ml wykonanej z polipropylenu wiano 10 ml roztworu PFOA o stężeniu 1069 mg/L. Następnie dodano ciecz jonową [P6,6,6,14][Piv] w ilości 7,4 mg, tworząc układ ekstrakcyjny o stosunku PFOA/ciecz jonowa = 1,9 mol/mol. Następnie mieszaninę poddano intensywnemu wytrząsaniu w wytrząsarce typu Vortex przez czas około 1 minutę, a następnie w łaźni wodnej z wytrząsaniem (150 rpm) w kontrolowanej temperaturze 25°C przez okres 60 minut. Powyższe intensywne a następnie długotrwałe mieszanie miało na celu doprowadzenie do maksymalnego kontaktu pomiędzy obu fazami a tym samym zapewnienie wysokiej ekstrakcji PFOA z roztworu wodnego do fazy organicznej ([P6,6,6,14][Piv]). Następnie, układ poddano intensywnemu wirowaniu w wirówce obrotowej przy prędkości 6000 rpm przez okres 60 minut. Celem wirowania było zapewnienie pełnego rozdzielenia obu faz. Analiza chemiczna 1 ml uzyskanego roztworu po-ekstrakcyjnego wykazała usunięcie przez ciecz jonową 74,2% PFOA (Tabela 3, Fig. 7), co sugeruje że dokładnie taka ilość PFOA została związana z cieczą jonową. Po odlaniu fazy wodnej, ciecz jonową pozostałą w probówce zalano 10 ml 1% roztworu NaOH (pH 13,26) i mieszano w łaźni wodnej z wytrząsaniem (150 rpm) w kontrolowanej temperaturze (25°C) przez okres 24 godzin. Wykonana analiza chemiczna 1 ml roztworu wymywającego wykazała obecność w nim 57,3% PFOA związanego w pierwszym cyklu ekstrakcyjnym.

Po odlaniu roztworu wymywającego, pozostałą w probówce ciecz jonową przepłukano intensywnie objętością 10 ml wody destylowanej (1 min w wytrząsarce typu Vortex) w celu usunięcia pozostałości roztworu ługu sodowego, i ponownie poddano intensywnemu wirowaniu (wirówka obrotowa, 6000 rpm, 60 min) w celu maksymalnego odseparowania cieczy jonowej od fazy wodnej. Po odlaniu fazy wodnej, pozostałą ciecz jonową użyto ponownie do usunięcia PFOA z 10 ml roztworu tego zanieczyszczenia o stężeniu 1069 mg/L, według procedury ekstrakcyjnej opisanej powyżej.

Przeprowadzone badania powtórnej ekstrakcji z użyciem odzyskanej cieczy jonowej wykazały podtrzymanie jej zdolności ekstrakcyjnych w kierunku PFOA, jednakże ze spadkiem uzyskiwanej efektywności ekstrakcji w drugim cyklu o 12,4% do poziomu 61,8% (Tabela 3, Fig. 7). Ciecz powtórnie załadowana PFOA w dalszym ciągu wykazuje zdolność do wymycia z niej ponad 52% PFOA (Tabela 3, Fig. 7) roztworem NaOH. Regeneracyjną właściwość cieczy potwierdzono w sumie 3 kolejnych cyklach ekstrakcyjno-wymywających (Fig. 7).

Powyższy spadek właściwości ekstrakcyjnych cieczy może wynikać ze zmian chemicznych zachodzących w cieczy bądź z powodu niezamierzonych strat ilościowych cieczy podczas przemywania jej ługiem sodowym. W przypadku tej drugiej przyczyny, uważa się że związanie cieczy jonowej w membranie bądź innym silnie porowatym materiale pozwoliłoby zapobiec stratom cieczy i podtrzymaniu jej zdolności regeneracyjnych na stałym poziomie niezależnie od ilości wykonanych cykli regeneracyjnych.

**Tabela 3.** Wydajności ekstrakcji/wymywania PFOA do/z cieczy jonowej [P6,6,6,14][Piv]  
(ilość cieczy =  $7,4 \pm 0,3$  mg, wyjściowy roztwór PFOA =  $1069 \pm 15$  mg/L,  
PFOA/ciecz jonowa = 1,9 mol/mol, roztwór wymywający 1% NaOH)

		Pozostałość PFOA w roztworze		Efektywność ekstrakcji/wymycia	
		mg/L	SD	(%)	SD
Roztwór wyjściowy PFOA		1069,0	15,6	-	-
Cykl 1	Ekstrakcja	275,5	92,6	<b>74,2</b>	<b>8,7</b>
	Wymywanie	401,0	165,5	57,3	30,2
Cykl 2	Ekstrakcja	408,0	130,1	<b>61,8</b>	<b>12,2</b>
	Wymywanie	311,5	78,5	52,4	1,7
Cykl 3	Ekstrakcja	503,7	344,5	<b>52,9</b>	<b>32,2</b>
	Wymywanie	275,5	92,6	56,0	9,5

#### Zastosowanie wynalazku

Niniejszy wynalazek może znaleźć zastosowanie [P6,6,6,14][Piv] w rozwinięciu kompletnej technologii usuwania zanieczyszczeń PFOA i/lub PFOS z wód zawierających wysoką koncentrację tych zanieczyszczeń, takich jak np. odpadowe wody przemysłowe czy też wody powierzchniowe skażone wysokimi dawkami zanieczyszczeń perfluorowanych powstałymi w wyniku awarii przemysłowych bądź intensywnego użycia płynnych pianek przeciwpożarowych.

#### REFERENCJE

1. Kudo N., Mizuguchi H., Yamamoto A., Kawashima Y., Alterations by perfluorooctanoic acid of glycerolipid metabolism in rat liver. *Chem. Biol. Interact.* 1999, 118, 69–83.
2. Gutshall D.M., Pilcher G.D., Langley A.E., Mechanism of the serum thyroid hormone lowering effect of perfluoro-n-decanoic acid (PFCA) in rats. *J. Toxicol. Environ. Health* 1989, 28, 53–65.
3. Shabalina I.G., Panaretakis T., Bergstrand A., DePierre J. W., Effect of the rodent peroxisome proliferators and hepatocarcinogen, perfluorooctanoic acid, on apoptosis in human hepatoma HepG2 cells. *Carcinogenesis* 1999, 20, 2237–2246.
4. Gonzalez F.J., Peters J.M., Cattley R.C., Mechanism of action of the non-genotoxic peroxisome proliferators: role of the peroxisome proliferators – activator receptor alpha, *J. Natl. Cancer Inst.* 1998, 90, 1702–1709.
5. Cattley R.C., Deluca J., Elcombe C., i wsp., Do peroxisome proliferating compounds pose a hepatocarcinogenic hazard to humans? *Regul. Toxicol. Pharm.* 1998, 27, 47–60.
6. Gelman L., Fruchart J. C., Auwerx J., An update on the mechanism of action of the peroxisome proliferators-activator receptors (PPARs) and their roles in inflammation and cancer. *Cell. Mol. Life Sci.* 1999, 55, 923–943.
7. Grabda M., Oleszek S., Matsumoto M. Per- and polyfluoroalkyl substances: problematic emerging pollutants of aquatic environment. *Archives of Environmental Protection* 2020, 46(3), 3–21.
8. Du Z., Deng S., Bei Y., Huang Q., Wang B., Huang J., Yu G., Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents – A review. *J. Hazard. Mater.* 2014, 274, 443–454.
9. Karoyo A.H., Wilson L.D., Nano-sized cyclodextrin-based molecularly imprinted polymer adsorbents for perfluorinated compounds – a mini review, *Nanomaterials* 2015, 5, 981–1003.

10. Kissa, E., *Fluorinated Surfactants and Repellents*; 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, USA, 2001.
11. Richardson, S., Ternes, T., *Water analysis: Emerging contaminants and current issues*. *Anal. Chem.* 2014, 81, 4645–4677.
12. Moriwaki H., Takagi Y., Tanaka M., Tsuruho K., Okitsu K., Maeda Y., Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 3388–3392.
13. Deng S., Zhang Q., Nie Y., Wei H., Wang B., Huang J., Yu G., Xing B., Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes. *Environ. Pollut.* 2012, 168, 138–144.
14. Yamamoto T., Noma Y., Sakai S.I., Shibata Y., Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol, *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 5660–5665.
15. Yu J.G., Zhao X.H., Yang H., Chen X.H., Yang Q., Yu L.Y., Jiang, J.H., Chen, X.Q., Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes, *Sci. Total Environ.* 2014, 482–483, 241–251.
16. Ochoa-Herrera, V.; Sierra-Alvarez, R. Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere* 2008, 72, 1588–1593.
17. Yu Q., Zhang R., Deng, S., Huang J., Yu G., Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water Res.* 2009, 43, 1150–1158.
18. Qu Y., Zhang C., Li F., Bo X., Liu G., Zhou Q., Equilibrium and kinetics study on the adsorption of perfluorooctanoic acid from aqueous solution onto powdered activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 2009, 169, 146–152.
19. Hansen M.C., Børresen M.H., Schlabach M., Cornelissen G., Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. *J. Soils Sediments* 2010, 10, 179–185.
20. Li X., Chen S., Quan X., Zhang Y., Enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multi-walled carbon nanotubes under electrochemical assistance. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 8498–8505.
21. Carter K.E., Farrell J., Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonate from water via carbon adsorption and ion exchange. *Sep. Sci. Technol.* 2010, 45, 762–767.
22. Senevirathna S.T.M.L.D., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C., Harada H., Shivakoti B.R., Okamoto R., A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ionexchange polymers and non-ion-exchange polymers. *Chemosphere* 2010, 80, 647–651.
23. Zhao D., Cheng J., Vecitis C.D., Hoffmann M.R., Sorption of perfluorochemicals to granular activated carbon in the presence of ultrasound. *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 2250–2257.
24. Deng S., Zhang Q., Nie Y., Wei H., Wang B., Huang J., Yu G., Xing B., Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes. *Environ. Pollut.* 2012, 168, 138–144.
25. Chularueangakorn P., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C., Batch and column adsorption of perfluorooctane sulfonate on anion exchange resins and granular activated carbon. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131, 39782–39788.
26. Yao Y., Volchek K., Brown C.E., Robinson A., Obal, T., Comparative study on adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) by different adsorbents in water. *Water Sci. Technol.* 2014, 70, 1983–1991.
27. Jones D.A., Lelyveld T.P., Mavrofidis S.D., Kingman S.W., Miles N.J., Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resour. Conserv. Recycl.* 2002, 34, 75–90.
28. Salvador F., Jimenez C.S., A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions. *Carbon N. Y.* 1996, 34, 511–516.
29. Chen M.S., Wang J.H., Microwave regeneration of activated carbon containing toluene. *Environ. Pollut. Control Technol. Equip.* 2006, 7, 77–79.

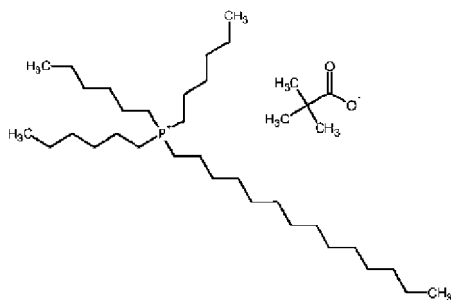
30. Zhang H., Ye L., Zhong H., Regeneration of phenol-saturated activated carbon in an electrochemical reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2002, 77, 1246–1250.
31. Mundale V.D., Joglekar H.S., Kalam A., Joshi J.B., Regeneration of spent activated carbon by wet air oxidation. *Can. J. Chem. Eng.* 1991, 69, 1149–1159.
32. *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, Edited by Alexander Kokorin, ISBN 978-953-307-248-7, 686 pages, Publisher: InTech, Chapters published February 21, 2011: <https://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-applications-and-perspectives>
33. Liu J., Chi Y., Jiang G., Tai C., Peng J., Hu J., Ionic liquid-based liquid-phase microextraction, a new sample enrichment procedure for liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.* 2004, 1026:143–147.
34. Liu J., Li N., Jiang G., Liu J., Johnsson J. A., Wen M., Disposable ionic liquid coating for headspace solidphase micro-extraction of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in paints by gas chromatography-flame ionization detection. *J. Chromatogr. A.* 2005, 1066: 27–32.
35. Wei G.T., Yang Z., Chen C.J., Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of heavy metals. *Anal. Chim. Acta* 2003, 488: 183–192.
36. Zhang K., Kujawski D., Spurrell C., Wang D., Yan J., Crittenden J.C. Extraction of PFOA from dilute wastewater using ionic liquids that are dissolved in n-octanol. *J. Hazard. Mater.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124091>.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania związków perfluoroalkilowych, zwłaszcza kwasu perfluorooktanowego (PFOA) i/lub kwasu perfluorooktanosulfonowego (PFOS) z zanieczyszczonych nimi wód, **znamienny tym**, że obejmuje:
  - a). kontaktowanie zanieczyszczonego roztworu wodnego z cieczą jonową, w proporcji molarnej związku perfluorowanego do cieczy jonowej większej niż 1,9, aby zapobiec emulsyfikacji cieczy jonowej w fazie wodnej i
  - b). wydzielenie fazy cieczy jonowej skutkującym obniżeniem zawartości PFOA/PFOS w wyjściowym roztworze wodnym;przy czym stosowana ciecz jonowa jest kombinacją anionu kwasu karboksylowego z kationem organicznym posiadającym silne właściwości hydrofobowe taką że współczynnik podziału 1-oktanol/woda takiej cieczy jonowej wynosi co najmniej  $pK_{OW} = 8$ , i gdzie ciecz jonowa wybrana jest w taki sposób aby wykazywać ciekły stan skupienia w temperaturze od 10 do 60°C, korzystnie w 25°C, oraz wykazywać ograniczoną mieszalność z wodą w powyższym zakresie temperatury.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ciecz jonową wybraną z grupy kationów amoniowych lub fosfoniowych, o sumie węgli w podstawnikach w przedziale od 24 do 44, a anion stanowi anion kwasu karboksylowego.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się ciecz jonową w której anion kwasu karboksylowego jest wybrany spośród anionów benzoesu, butanianu, dekanianu, propanianu i piwalanu, zaś kation amoniowy lub fosfoniowy jest wybrany spośród kationu heksadecylotriheksylofosfoniowego, dodecylotriheksylofosfoniowego, tetraoktyloamoniowego, N,N-dimetylo-N-oktadecylo-1-oktadecyloammoniumowego, N-[bis(dimetyloamino)metyleno]-N-dodecylo-1-dodecyloamoniowego i innych kationów o silnych właściwościach hydrofobowych powodujących że powstająca ciecz jonowa charakteryzuje się  $\log_{10}K_{OW}$  nie mniejszym niż 8,0.
4. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że jako ciecz jonową stosuje się benzoesan heksadecylotriheksylofosfoniowy, butanian dodecylotriheksylofosfoniowy, dekanian tetraoktyloamoniowy, propanian N,N-dimetylo-N-oktadecylo-1-oktadecyloamoniowy, piwalan N-[Bis(dimetyloamino)metyleno]-N-dodecylo-1-dodecyloamoniowy i piwalan triheksylo-tetradecylofosfoniowy.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako ciecz jonową stosuje się piwalan triheksylo-tetradecylofosfoniowy.
6. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1–5, **znamienny tym**, że kontakt roztworu zanieczyszczonego z cieczą jonową w etapie a). następuje w dwufazowym układzie ekstrakcyjnym

typu ciecz-ciecz, membranie inkluzyjnej, unieruchomionej membranie ciekłej, jonożelu lub innym materiale porowatym nasączonym cieczą jonową.

7. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–6, **znamienny tym**, że w etapie a). stosuje się ciecz jonową po częściowej regeneracji właściwości ekstrakcyjnych za pomocą roztworu ługu lub soli, korzystnie roztworu NaOH.
8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosuje się ciecz jonową po co najmniej 1 cyklu ekstrakcyjno-wymywającym roztworem ługu lub soli, korzystnie 1, 2 lub 3 cyklach ekstrakcyjno-wymywających roztworem ługu.
9. Sposób według któregokolwiek z zastrz. 1–8, **znamienny tym**, że prowadzi się go w zakresie temperatury od temperatury pokojowej do 100°C, korzystnie od 10 do 60°C, oraz przy pH w zakresie 2–10.
10. Piwalan triheksyloctetradecylofosfoniowy o wzorze strukturalnym:



11. Piwalan triheksyloctetradecylofosfoniowy według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stanowi go ciecz jonowa hydrofobowa o wysokiej zdolności ekstrakcyjnej zwłaszcza do zastosowania w sposobie usuwania zanieczyszczeń perfluorowanych kwasów organicznych według zastrz. 1–10.
12. Piwalan triheksyloctetradecylofosfoniowy według zastrz. 10 albo 11, **znamienny tym**, że jako zużyta ciecz jonowa ulega częściowej regeneracji właściwości ekstrakcyjnych za pomocą roztworu ługu lub soli, korzystnie roztworu NaOH.
13. Sposób wytwarzania piwalanu triheksyloctetradecylofosfoniowego zdefiniowanego w zastrz. 5 albo 10–12, **znamienny tym**, że obejmuje:
  - a). dostarczenie ogólnie dostępnego piwalanu sodu albo wytworzenie piwalanu sodu drogą reakcji kwasu piwalowego z wodorotlenkiem sodu w temperaturze pokojowej, a następnie
  - b). na rozpuszczony w wodzie piwalan sodu działa się chlorkiem triheksyloctetradecylofosfoniowym rozpuszczonym w rozpuszczalniku organicznym niemieszającym się z wodą, korzystnie dichlorometanie i/lub chloroformie, z wytworzeniem piwalanu triheksyloctetradecylofosfoniowego.
14. Sposób wytwarzania według zastrz. 13, **znamienny tym**, że substraty w etapie a). i b). stosuje się w zakresie proporcji molowej od 0,9 do 1,2 względem chlorku triheksyloctetradecylofosfoniowego, korzystna proporcja molowa wynosi 1:1:1.
15. Zastosowanie cieczy jonowej stosowanej w sposobie według któregokolwiek z zastrz. 1–9, do usuwania zanieczyszczeń PFOA i/lub PFOS z zanieczyszczonych nimi wód, korzystnie zawierających wysoką koncentrację tych zanieczyszczeń, najkorzystniej z odpadowej wody przemysłowej, wody powierzchniowej skażonej wysokimi dawkami zanieczyszczeń perfluorowanych, zwłaszcza powstałych w wyniku awarii przemysłowych lub intensywnego użycia płynnych pianek przeciwpożarowych.

## Rysunki

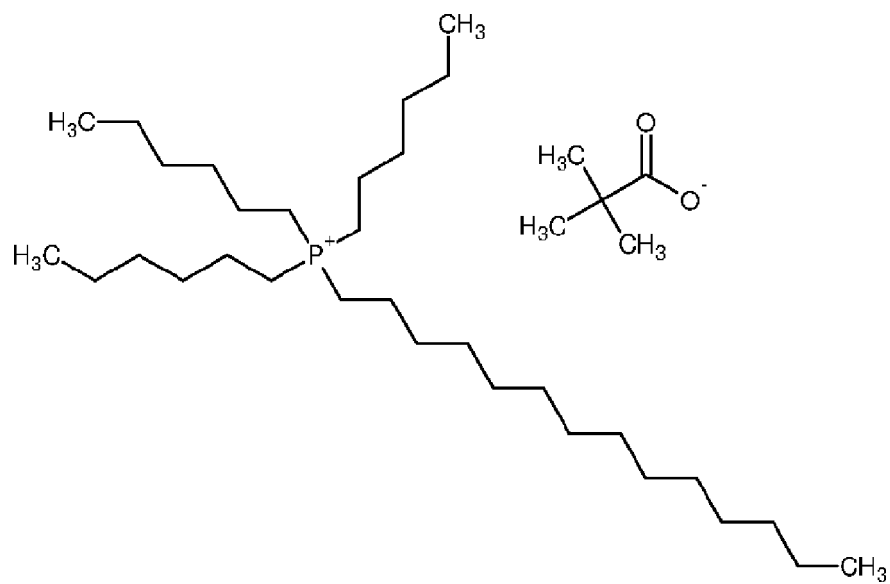
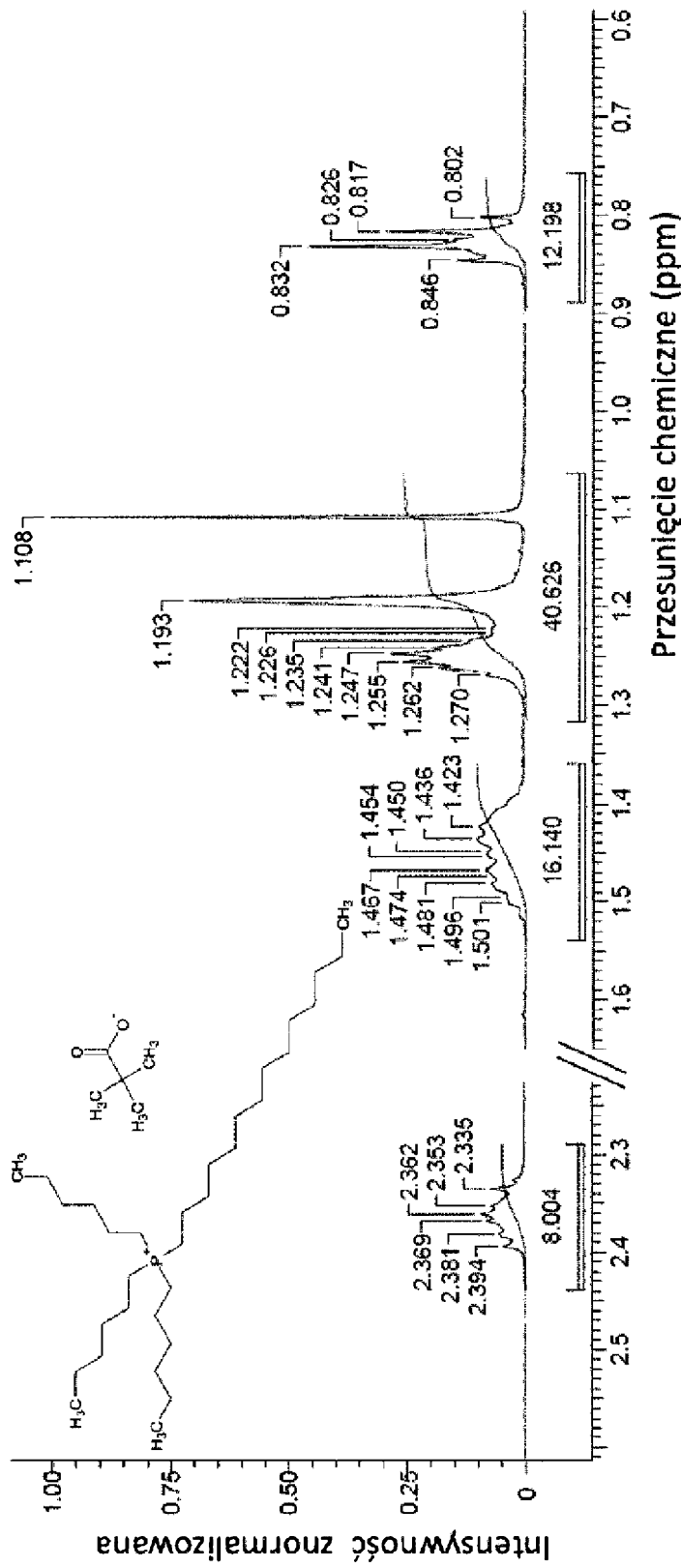


Fig. 1



<sup>1</sup>H NMR  $\delta_H$ (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>) ppm: 0.78 – 0.87 (12 H, m), 1.108 (6H, m), 1.193 (9H, s), 1.21 – 1.31 (26 H, m), 1.37 – 1.54 (16 H, m), 2.31 – 2.42 (8H, m).

<sup>13</sup>C NMR  $\delta_C$ (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>) ppm: 13.722, 13.784, 13.901, 18.772, 19.146, 21.643, 21.682, 22.141, 22.196, 22.461, 27.651, 28.771, 29.114, 29.129, 29.308, 29.401, 29.425, 29.456, 30.203, 30.320, 30.530, 30.646, 30.888, 31.106, 31.705, 38.537, 181.503.

Fig. 2

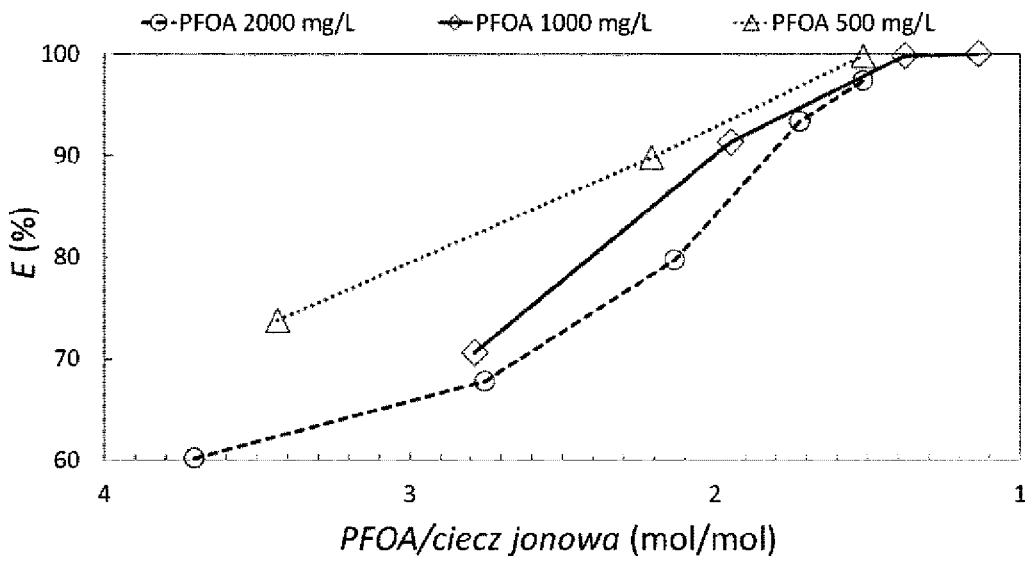


Fig. 3

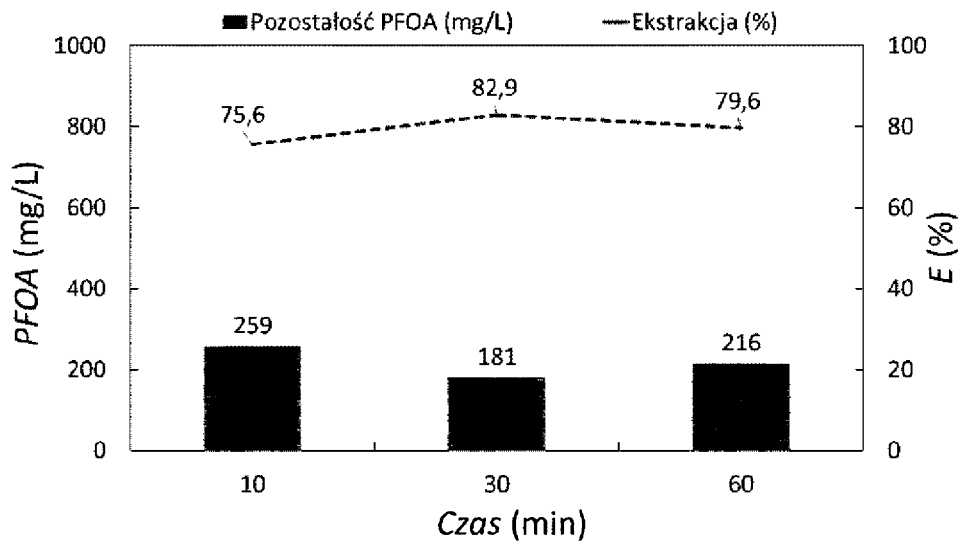


Fig. 4

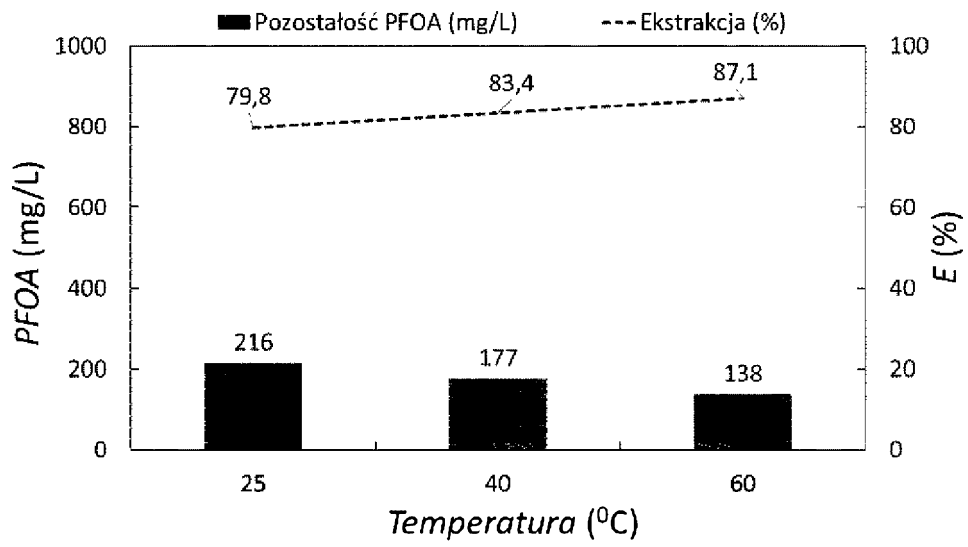


Fig. 5

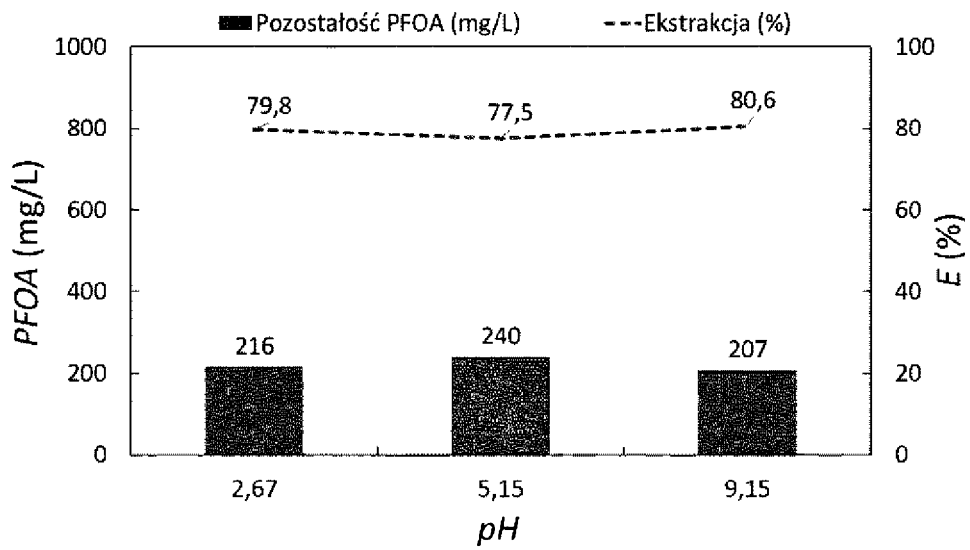


Fig. 6

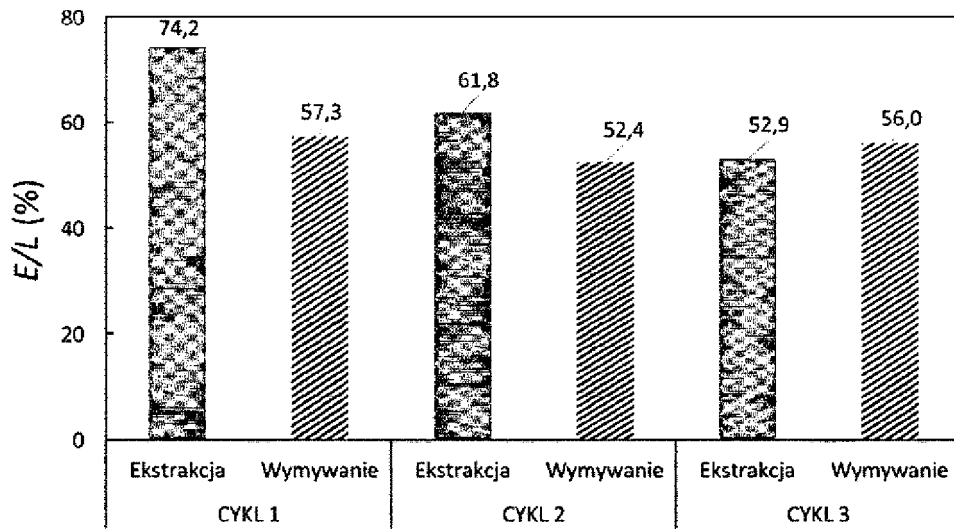


Fig. 7

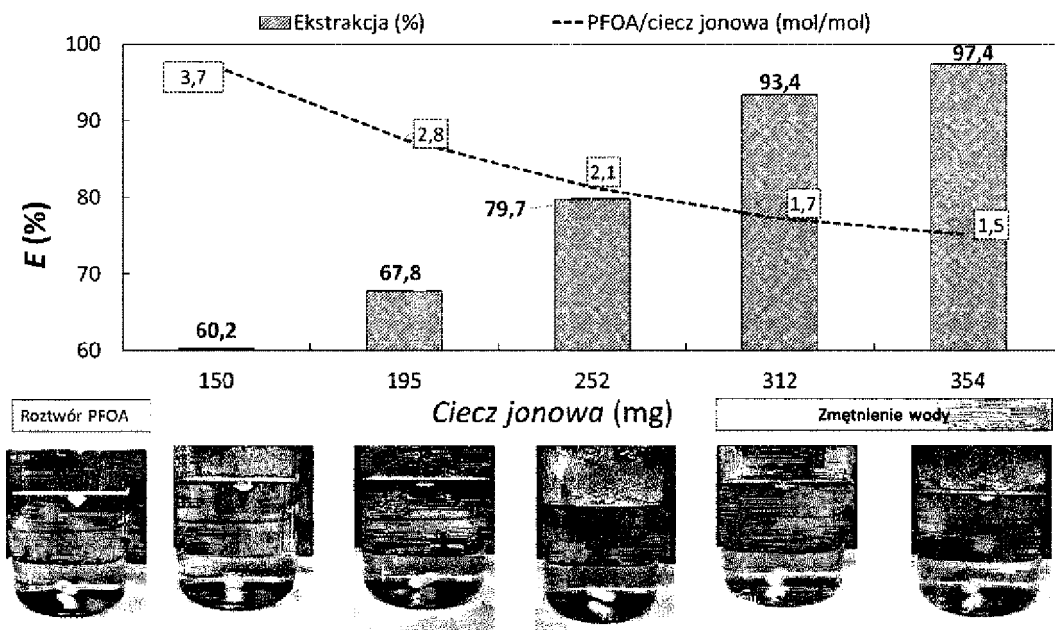


Fig. 8

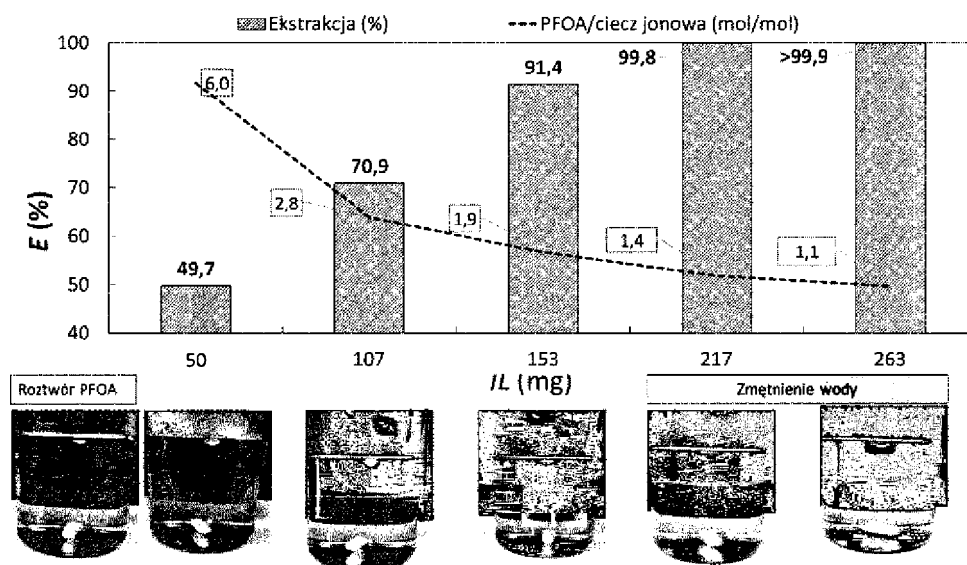


Fig. 9

Tabla 2

Przed eksperymentem		Ciecz jonowa		Po eksperymencie			
Zawartość PFOA		[P6,6,6,14][Piv]	PFOS/ciecz jonowa	Zawartość PFOA		Ekstrakcja	
(mg/L)	SD	(mg)	(mol/mol)	(mg/L)	SD	(%)	SD
493,0000	14,4320	49	2,2	2,3100	0,8404	99,5	0,2
		73	1,5	0,1285	0,1754	>99,9	0,0

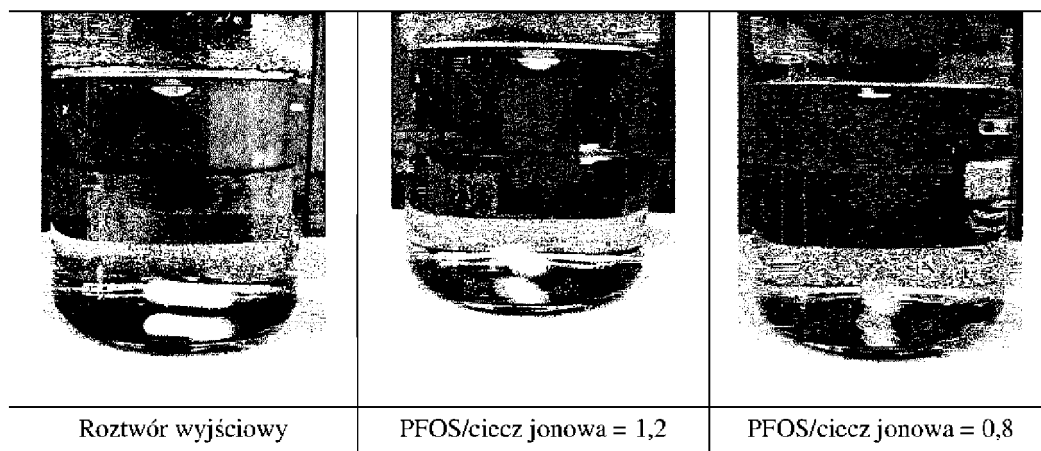


Fig. 10