

## ELEKTROCHEMICKÁ DEGRADÁCIA CHLÓRFENOLOV

MATILDA GERNÁTOVÁ A PAVEL JANDERKA

*Katedra teoretické a fyzikálnej chemie, Prírodovedecká fakulta, Masarykova univerzita Brno, Kotlářská 2, 611 37 Brno  
mgernatova13@yahoo.co.uk, janderka@chemi.muni.cz*

Došlo 23.6.05, prepracované 16.1.06, prijaté 2.2.06.

Kľúčové slová: chlórphenoly, elektrochemická oxidácia, POPs, toxicita, degradácia

### Obsah

1. Úvod
2. Elektrochemická oxidácia chlórphenolov
  - 2.1. Priama reakčná cesta
    - 2.1.1. Vplyv pH
    - 2.1.2. Vplyv prúdovej hustoty
  - 2.2. Nepriama reakčná cesta
  - 2.3. Polymerizácia
3. Kombinované metódy
4. Využitie elektrochemickej degradácie CPs v praxi
5. Záver

### 1. Úvod

Vplyvom ľudskej činnosti sa do okolitého prostredia dostáva veľké množstvo nebezpečných látok znečisťujúcich tak zdroje pitnej vody, či poľnohospodársku pôdu. Veľmi nebezpečnú skupinu znečisťovateľov životného prostredia predstavujú perzistentné organické polutanty (POPs). Vyznačujú sa odolnosťou voči degradácii v rôznych médiách, bioakumuláciou v živých tkanivách v koncentráciách niekoľkonásobne vyšších, ako sa vyskytujú v okolitom prostredí. POPs nepriaznivo pôsobia na zdravie ľudí a zvierat, spôsobujú rakovinu, poškodenie nervového systému, poruchy rozmnožovania, rozvrátenie imunitného systému. Táto skupina polutantov zahŕňa skupinu zlúčenín, z ktorých mnohé sú halogenované.

Chlórphenoly (CPs) sú organické zlúčeniny pozostávajúce z benzénového kruhu, OH skupiny a atómov chlóru. Celá skupina chlórphenolov zahŕňa desiatky zlúčenín vzájomne sa odlišujúcich molekulovou štruktúrou, chemickými, fyzikálnymi vlastnosťami aj toxicitou<sup>1</sup>. Toxicita chlórphenolov závisí na pH prostredia<sup>2</sup>, počte a pozícii atómov chlóru vzhľadom k hydroxylovej skupine; so zvyšujúcim sa počtom atómov chlóru v molekule sa toxicita chlórphenolov zvyšuje. Chlórphenoly s atómom chlóru v polohe para sú toxickejšie ako všetky ostatné izoméry. Ak sa substitu-

ent nachádza aj v polohe meta (3,4,5-trichlórphenol), je toxicita ešte vyššia<sup>3</sup>.

Takmer všetky chlórphenoly, okrem 2-chlórphenolu, sú pri laboratórnej teplote kryštalické látky. Vo všeobecnosti sú vo vode obmedzene rozpustné, na druhej strane sú veľmi dobre rozpustné v organických rozpúšťadlách. Sú slabokyslé, ich  $pK_a$  je v porovnaní s phenolom ( $pK_a = 9,9$ ) nižšie a klesá s narastajúcim počtom atómov chlóru v molekule<sup>1</sup>.

Výskumy stavu environmentálneho znečistenia uskutočneného na celom svete potvrdili prítomnosť chlórphenolov v mnohých ekosystémoch: povrchových<sup>4</sup> aj spodných vodách, spodných sedimentoch<sup>5</sup>, atmosférickom vzduchu a v pôde<sup>6</sup>. Znečistenie týchto ekosystémov je spôsobené širokým používaním chlórphenolov v priemysle, konkrétne pri výrobe herbicídov (napr. Triadimefon)<sup>3</sup>, pesticídov, insekticídov, fungicídov, konzervačných prostriedkov pri spracovaní dreva, dezinfekčných prípravkov (napr. Triclosan)<sup>3</sup>, farmaceutík a farbív<sup>2</sup>. K vzniku chlórphenolov dochádza aj pri dezinfekcii vody chlórrom. Malý podiel chlórphenolov v prírode pochádza z prírodnej činnosti, napr. 2,6-diCP bol nájdený ako sexuálny feromón u roztočov, 2,5-diCP bol identifikovaný v slinách kobyliiek<sup>3</sup>.

V súčasnosti existuje viacero metód, poskytujúcich odstránenie organických kontaminantov z prírody alebo priemyselných odpadových vôd. Jednou z najbežnejších metód je biologická degradácia<sup>7–9</sup>. Použitie tejto metódy je však nepraktické z dôvodu pomalého rozkladu kontaminantov. Ďalšou možnosťou sú chemické metódy, oxidačné metódy ako napr. tepelné spaľovanie, „mokrá“ katalytická oxidácia<sup>10</sup> a tzv. pokročilé oxidačné procesy<sup>2</sup>, ktoré zahŕňajú procesy na báze peroxidu vodíka, fotolýzu, fotokatalýzu a fotolytické procesy s použitím ozónu. Vyššie uvedené technológie sú však nákladné a ich použitie je limitované v určitom rozsahu koncentrácií kontaminantov. Našu pozornosť sme zamerali na elektrochemickú oxidáciu ako alternatívu k vyššie spomenutým metódam. Tento typ metódy je vhodnejší predovšetkým na ošetrovanie priemyselných odpadových vôd obsahujúcich polutanty o vyšších koncentráciách, pri presne definovaných operačných podmienkach. Ďalší typ spôsobu degradácie polutantov poskytuje metóda spájajúca výhody elektrochemických metód a adsorpcie<sup>11–14</sup>.

V posledných desaťročiach bolo vypracovaných množstvo prác za účelom nájsť požadované chemické alebo elektrochemické podmienky oxidácie na dosiahnutie čiastočnej alebo úplnej degradácie organických zlúčenín v odpadových vodách. Tieto práce sa zameriavajú na:

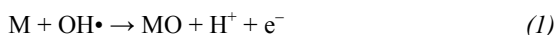
- modifikovanie chemickej štruktúry organickej molekuly za účelom dosiahnutia jej biodegradovateľnosti,
- čiastkové rozrušenie molekuly za účelom zníženia jej toxicity,
- kompletnú oxidáciu molekúl na  $CO_2$ , vodu a iné anorganické látky.

## 2. Elektrochemická oxidácia chlórphenolov

Veľký vplyv na rýchlosť a účinnosť elektrochemického procesu majú charakteristiky odpadových vôd ako napr. pH prostredia<sup>15–17</sup>, prítomnosť iných organických látok<sup>18</sup> líšiacich sa svojím stupňom oxidovateľnosti, operačné podmienky elektrochemickej degradácie, ako aj materiál elektródy. Podľa správania sa anódy pri elektrochemickom procese niektorí autori navrhli rozdelenie na dva limitné druhy elektród<sup>19</sup>:

1. „aktívne elektródy“: elektródy zo vzácnych kovov (Pt (cit.<sup>20–26</sup>), Au (cit.<sup>27</sup>)), niektoré oxidové elektródy (IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, cit.<sup>24,28,29</sup>), elektróda z nerezovej ocele<sup>14,30</sup>.
2. „neaktívne elektródy“: diamantové elektródy<sup>15,16,31–35</sup>, niektoré oxidové elektródy napr. SnO<sub>2</sub> (cit.<sup>24,28,36–38</sup>) alebo PbO<sub>2</sub> (cit.<sup>18,24,36</sup>).

Ako „aktívna“ elektróda je definovaná elektróda, na povrchu ktorej reagujú aktívne centrá M s hydroxyl radikálmi OH• za vzniku centier MO (1). Centrá MO chemicky reagujú s inými zlúčeninami, redukujú sa na pôvodný stav M (M/MO<sup>-</sup> redoxné páry). Naopak, na „neaktívnej“ elektróde aktívne centrá s OH• radikálmi chemicky nereagujú (2), ich chemické zloženie sa nemení<sup>14</sup>:



Na základe tohoto rozdelenia autori<sup>14</sup> rozoznávajú dva limitné typy správania sa hydroxyl radikálov:

1. „chemisorpcia“ OH• radikálov (1), prebiehajúca na „aktívnych“ anódach.
2. „fyzikálna sorpcia“ OH• radikálov (2) prebiehajúca na „neaktívnych“ anódach.

„Fyzikálne sorbované“ OH• radikály v prítomnosti oxidovateľných organických látok prevažne spôsobujú ich kompletnú degradáciu až na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O (cit.<sup>14,39</sup>). „Chemicky sorbované“ OH• radikály sa v prítomnosti oxidovateľných organických látok podieľajú na tvorbe selektívnych oxidačných produktov prostredníctvom heterogénnej katalytickej oxidácie prebiehajúcej na aktívnych miestach elektródy<sup>14</sup>.

V zmysle čo najlepšieho využitia spomínanej metódy je nevyhnutné poznať mechanizmus elektrochemickej oxidácie chlórphenolov, ktorá môže prebiehať tromi rôznymi reakčnými cestami:

- priama oxidácia alebo „studené“ elektrochemické spaľovanie,
- nepriama alebo „chemická“ oxidácia,
- polymerizácia<sup>14</sup>.

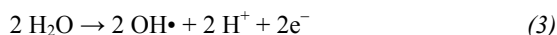
Mechanizmus a druhy reakčných intermediátov elektrochemicky indukovanej oxidácie chlórphenolov závisia na type použitej anódy, ako aj od konkrétneho oxidovaného chlórphenolu – CP (cit.<sup>18,28,32,36,38</sup>). Pri oxidácii na „aktívnej“ Pt elektróde dochádza k vzniku reakčných intermediátov benzochinónu a hydrochinónu<sup>40</sup>, ktoré sa následne oxidujú na alifatické kyseliny, ktoré sú však na tejto elektróde elektrochemicky neaktívne<sup>41</sup>. Na „neaktívnej“ SnO<sub>2</sub> elek-

tróde je prevládajúcou reakciou priama oxidácia na CO<sub>2</sub>, tzv. „studené“ elektrochemické spaľovanie, pričom dochádza aj k rýchlej oxidácii alifatických kyselín<sup>41</sup>.

Za účelom detailnejšieho oboznámenia sa s procesom elektrochemického ošetrovania odpadových vôd znečistených organickými polutantmi bolo vypracovaných niekoľko matematických modelov<sup>19,42,43</sup>. Cañizares a spol. popísali model zameraný na vysvetlenie procesov vyskytujúcich sa v kombinovanom dávkovacom oxidačno-adsorpčnom reaktore. Reakčný priestor medzi elektródami rozdelili na tri zóny: a) anódovú reakčnú zónu, b) katódovú reakčnú zónu, c) chemickú reakčnú zónu<sup>34,42</sup>.

### 2.1. Priama reakčná cesta

Priama reakčná cesta alebo „studené“ elektrochemické spaľovanie prebieha prostredníctvom hydroxyl radikálov vznikajúcich na povrchu elektródy rozkladom vody (3) a/alebo priamou oxidáciou hydroxylových iónov (4) (cit.<sup>14</sup>):



Vďaka vysokému štandardnému redukčnému potenciálu (2,8 V vs. SHE) sú v kyslom prostredí OH• radikály schopné oxidovať takmer všetky organické zlúčeniny na oxid uhličitý a vodu<sup>2</sup>.

### Elektródy zo vzácnych kovov

Najpoužívanejšími z tejto kategórie sú platínová a zlatá elektróda. Elektrochemická stabilita a reaktivita chlórphenolov na Pt elektróde závisí na počte atómov chlóru v molekule a na polohe Cl substituentov k OH skupine fenolu<sup>25</sup>, pričom rýchlosť ich elektro-oxidácie klesá v rade: monoCP>diCP>triCP>tetraCP>pentaCP (cit.<sup>25</sup>). Na Au elektróde elektro-oxidácia CPs začína pri rovnakom potenciáli bez ohľadu na druh skúmaného chlórphenolu nezávisle na hodnote pK<sub>a</sub> (cit.<sup>27</sup>). V prípade oboch druhov elektród pozorujeme elektro-oxidáciu CPs v potenciálovej oblasti vzniku povrchových oxidov na elektróde<sup>20,27</sup>.

### Uhlíkové elektródy

V poslednej dobe sa začala v širšom meradle využívať diamantová elektróda, k prednostiam ktorej patrí nízky prúd základného elektrolytu, dobrá odozva bez rozsiahlej predúpravy a nízka afinita voči znečisteniu<sup>15,31</sup>. Ďalšou výhodou diamantovej elektródy je to, že aplikáciou vysoko anódových potenciálov (2,64 V vs. SCE) dochádza k reaktivácii elektródy, čím dosiahneme kompletnú obnovu prúdovej odozvy<sup>15,33</sup>. V prípade sklenenej uhlíkovej (GC) elektródy podobné zaobchádzanie nie je efektívne z dôvodu zvýšenia prúdu základného elektrolytu<sup>15</sup>. Chlórphenoly môžu byť oxidované na diamantových elektródach<sup>31,34</sup> v porovnaní s GC elektródami<sup>44</sup> bez výrazného znečistenia povrchu<sup>31</sup>. Na GC elektróde sa potenciál oxidácie CPs mení s hodnotou pK<sub>a</sub> chlórphenolov<sup>17,45</sup>. V závislosti na hodnote aplikovaného potenciálu a koncentrácii chlórphenolu môžeme dosiahnuť na diamant-

tovej elektróde kompletne spaľovanie chlórphenolov na CO<sub>2</sub> alebo čiastkovú oxidáciu na iné organické zlúčeniny<sup>35,46</sup>.

#### Oxidové elektródy

Oxidové elektródy sa pripravujú tepelným vylučovaním tenkej vrstvy (rádovo niekoľko mikrometrov) oxidu kovu, napr.: SnO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> na podkladový kovový substrát ako napr.: Ti, Zr, Ta alebo Nb (cit.<sup>24</sup>). Použitie oxidových elektród sa v súčasnosti dostáva do popredia z dôvodu elektrokatalytických účinkov týchto elektród<sup>38</sup>. Reaktivita chlórphenolov na oxidových anódach závisí na počte atómov Cl v molekule. Pre oxidáciu monochlórphenolov klesá reaktivita elektród v rade PbO<sub>2</sub> ~ SnO<sub>2</sub> > IrO<sub>2</sub>, zatiaľ čo pre chlórphenoly s väčším počtom atómov Cl v molekule klesá v rade SnO<sub>2</sub> > IrO<sub>2</sub> > PbO<sub>2</sub> (cit.<sup>24</sup>). Životnosť oxidovej elektródy sa dá predĺžiť začlenením „medzivrstvy“ IrO<sub>2</sub> medzi podkladový kov a vrstvu SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pričom pri zvolení vhodného pomeru „medzivrstvy“ a vrstvy SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> je možné dosiahnuť vysoký podiel odstránených organických látok<sup>39</sup>.

##### 2.1.1. Vplyv pH

Hodnota pH prostredia značne ovplyvňuje prúdovú účinnosť procesu a v prípade aromatických zlúčenín aj typ reakčných intermediátov<sup>16</sup>. V blízkosti elektródy dochádza k zmenám hodnoty pH ako dôsledok spotreby OH<sup>-</sup> a produkcie H<sup>+</sup> iónov<sup>38</sup> počas oxidačného procesu. Kým na počiatku elektrolýzy bola rýchlosť oxidácie v alkalickom médiu vyššia, pravdepodobne v dôsledku tvorby anorganických oxidačných činidiel chlórnanov, v priebehu elektrolýzy oxidačný proces prebiehal rýchlejšie v kyslom médiu<sup>16</sup>.

Na krivke závislosti potenciálu oxidačného píku na pH sa nachádza inflexný bod, ktorého hodnota koreluje s pK<sub>a</sub> skúmaného chlórphenolu<sup>15,17</sup>. Pri pH vyššom ako je hodnota pK<sub>a</sub> chlórphenolu sa potenciál píku s pH mení minimálne. Nad touto hodnotou pH sa zlúčenina nachádza vo fenolátovej forme, ktorá je ľahšie oxidovateľná ako neutrálny fenol<sup>15</sup>.

##### 2.1.2. Vplyv prúdovej hustoty

Vplyv prúdovej hustoty na proces elektro-oxidácie CPs vyplýva z množstva aktívnych centier, na ktorých dochádza k sorpcii OH• radikálov. So zvyšujúcou sa prúdovou hustotou sa zvyšuje rýchlosť vzniku a rýchlosť akumulácie OH• radikálov na povrchu elektródy, následkom čoho dochádza k zvýšenej eliminácii pentachlórphenolu<sup>38</sup>. Nárast prúdovej hustoty môže viesť aj k zvýšeniu výskytu vedľajších reakcií. Ak počas takýchto reakcií nedochádza k vzniku anorganických redoxných činidiel spôsobujúcich tzv. chemickú oxidáciu, výsledkom je zníženie celkovej rýchlosti oxidácie<sup>16</sup>.

#### 2.2. Nepriama reakčná cesta

Počas elektro-oxidačného procesu dochádza na elektróde k vzniku anorganických oxidačných činidiel (napr. chlórnan, peroxidisíran<sup>16</sup>, peroxid vodíka<sup>14</sup>), ktoré v celkovom oxidačnom procese zohrávajú významnú úlo-

hu. Miera nepriamych oxidácií závisí aj na zvolenom základnom elektrolyte. V síranovom médiu je prítomný reverzibilný redoxný pár síran/peroxidisíran, ktorý sa vo fosforečnanovom médiu nenachádza. Chlórnan, vznikajúce oxidáciou chloridových iónov uvoľnených z chlórphenolov, sa nachádzajú v síranovom aj fosforečnanovom elektrolyte v podobných koncentráciách<sup>16</sup>.

#### 2.3. Polymerizácia

Počas procesu elektrochemickej oxidácie chlórphenolov dochádza na povrchu elektród k vzniku nežiadúcich polymérnych zlúčenín. Následkom tohoto javu spôsobujúceho pasiváciu elektródy je rapidne zníženie hodnoty reakčnej rýchlosti, a tým aj zníženie účinnosti degradačného procesu. Vlastnosti vzniknutého polymérneho filmu závisia od rýchlosti polarizácie elektródy<sup>27</sup>, druhu a koncentrácie oxidovaných chlórphenolov<sup>20–23,25</sup>. Tieto polymérne filmy boli tiež študované v spojitosti s antikoróznou ochranou, analýzou povrchových stavov polovodičov atď<sup>47</sup>.

#### Elektródy zo vzácnych kovov

Polymérny film na Pt elektróde vytvárajú všetky druhy skúmaných chlórphenolov<sup>20–23</sup>, pričom para-substituované chlórphenoly vytvárajú polyméry pomalšie a menej reaktívne<sup>17</sup> ako orto-substituované<sup>20,21</sup>. Rozdiely v stupni deaktivácie elektródy sú spôsobené rôznou priepustnosťou vytvorených polymérnych štruktúr. Pravidelnejšia a hustejšia štruktúra polyméru deaktivuje elektródu viac ako nepravidelnejšie zlúčeniny s vysokou molekulovou hmotnosťou<sup>20</sup>. Štruktúra a priepustnosť polymérnych filmov závisí na počte atómov Cl v molekule chlórphenolu a izomerizácie monoméru<sup>21</sup>.

Pri oxidácii chlórphenolov na zliatinovej Au/Pt (60/40 at.%) anóde dochádza k tvorbe peroxidu vodíka, ktorý sa následne rozkladá na hydroxyl radikály spôsobujúce čiastočné narušenie vytvoreného polymérneho filmu. Výhodou tohto zliatinového elektro-katalyzátora je efektívnejšie odstránenie znečistenia elektródy, ktoré je pripisované prítomnosti α<sub>2</sub> fázy zliatiny<sup>48</sup>.

#### Uhlíkové elektródy

Pri použití GC elektród modifikovaných organokovovými komplexmi ako napr. kovovými ftalocyanínovými štruktúrami je znečistenie elektródy polymérnym filmom slabšie ako v prípade nepokrytej GC elektródy<sup>44</sup>. K vzniku polymérnych pasivačných vrstiev dochádza aj na diamantových elektródach, ktoré sú však ľahko odstrániteľné opakovaným oplachovaním v ultračistej vode<sup>31</sup> alebo v acetonitrile<sup>35</sup>. Na bórom dopovanej diamantovej elektróde (BDD) sa v potenciálovej oblasti stability vody ( $E < 2,3$  V vs. SHE) vytvára polymérny film, zatiaľ čo v potenciálovej oblasti rozkladu vody ( $E > 2,3$  V vs. SHE) na povrchu elektródy dochádza k nepriamej oxidácii prostredníctvom elektrochemicky generovaných aktívnych intermediátov, ktoré vytvoreniu polymérneho filmu zabraňujú<sup>46</sup>.

### 3. Kombinované metódy

Kombinované metódy spájajú výhody elektrochemickej oxidácie s adsorpciou využívajúc uhlíkové elektródy<sup>11,13</sup>, uhlíkové lôžka<sup>12</sup> alebo elektródy tvorené z dvoch materiálov (napr. sklenený uhlík a ušľachtilá oceľ<sup>14</sup>). Aplikáciou týchto metód dochádza k rýchlemu odstráneniu organických odpadových látok zo systému, pričom čas potrebný na elektrochemickú regeneráciu elektródy je nižší ako pri obvyklých elektrochemických metódach<sup>12,14</sup>. Na poréznej uhlíkovej plstenej elektróde (carbon felt electrode) dochádza počas elektrochemického procesu k oxidácii a do značnej miery aj k adsorpcii chlór-fenolov na elektróde<sup>11</sup>. Adsorpcia molekúl prebieha iba na externých póroch na povrchu uhlíkových guľčiek vytvárajúcich lôžko, kde sa fyzikálne sorbuje aktívny kyslík reagujúci s adsorbovanými organickými látkami spôsobujúc tak ich oxidáciu. Aplikáciou elektrického prúdu dochádza k regenerácii aktívnych miest elektródy<sup>37</sup>. Pri použití elektródy tvorenej zo skleneného uhlíka a ušľachtilej ocele počas elektrolýzy dochádza k rozpúšťaniu elektródy a k uvoľňovaniu Fe<sup>3+</sup> iónov, ktoré reagujú s karboxylovými kyselinami za vzniku žltých nerozpustných zlúčenín<sup>12,30</sup>. Rýchlosť adsorpcie jednotlivých chlór-fenolov závisí na prítomnosti iných látok v roztoku. V zmesi monochlór-fenolov (2-MCP a 4-MCP) dochádza ku kompetitívnej adsorpcii jednotlivých zložiek. Rýchlosť adsorpcie samotného 2-MCP je nižšia ako rýchlosť samotného 4-MCP, pričom obe zložky sa zo zmesi adsorbujú na povrchu uhlíkovej elektródy približne rovnakou rýchlosťou<sup>13</sup>.

### 4. Využitie elektrochemickej degradácie CPs v praxi

Použitie elektrochemických metód na degradáciu chlór-fenolov sa do pozornosti dostáva hlavne v posledných rokoch, aj keď prvé články o anódovej oxidácii chlór-fenolov boli publikované v 90. rokoch minulého storočia<sup>11,24,36,49</sup>. V praxi sa elektrochemické metódy používali predovšetkým na odstránenie kovov z odpadových vôd<sup>50,51</sup>. Ako v prípade iných metód, aj aplikácia elektrochemických metód je obmedzená cenou, poznatkami o danej metóde a účinnosťou procesu. V porovnaní s inými metódami má elektrochemická degradácia výhody v tom, že nevyžaduje použitie špeciálnych chemických látok, prebieha pri bežných laboratórnych podmienkach, môže sa používať na degradáciu polutantov vo všetkých troch skupenstvách; premenné prúd a potenciál sú vhodné na uľahčenie získavania údajov, automatizáciu a kontrolu procesu. Nevýhodami elektrochemických metód je pomerne značná spotreba elektrickej energie, nízka elektrická vodivosť niektorých spracovávaných kvapalín; anódy, membrány a iné súčasti elektrochemickej cely môžu mať v agresívnych médiách obmedzenú stabilitu.

Základnou jednotkou všetkých elektrochemických usporiadaní je elektrochemický reaktor. Reaktory sa bežne

klasifikujú na základe konštrukcie elektród: dvoj- alebo troj-dimenzionálne, statické alebo dynamické, obsahujúce porézne alebo pevné elektródy<sup>47,50</sup>. Konštrukcia elektrochemického reaktora predstavuje kritickú etapu vo vývoji elektrochemického spôsobu degradácie polutantov. Reaktor by mal spĺňať určité všeobecné smernice, napr. plocha aktívnej elektródy na jednotku objemu by mala byť vysoká; potenciál elektródy musí byť kontrolovaný; za účelom minimalizácie problémov s vedľajšími reakciami a dosiahnutím dobrej energetickej účinnosti je nevyhnutné dosiahnuť vysoké hodnoty prúdovej účinnosti<sup>52</sup>.

### 5. Záver

V súčasnosti existuje viacero metód, ktoré ponúkajú ošetrovanie odpadových vôd obsahujúcich organické polutanty. Elektrochemická degradácia je účinná metóda, pomocou ktorej môžeme degradovať chlór-fenoly až na konečné oxidačné produkty, na druhej strane je vysoká spotreba elektrickej energie nevýhodou tejto metódy. Mechanizmus degradácie, druhy reakčných intermediátov a konečné produkty elektrochemicky sprostredkovanej oxidácie chlór-fenolov závisia na druhu použitej anódy, operačných podmienkach, ako aj na type konkrétneho oxidovaného chlór-fenolu. Počas elektrochemického procesu dochádza na elektródovom povrchu k vzniku polymérneho filmu, ktorý pokrýva elektródu a zabraňuje tak ďalšej oxidácii chlór-fenolov.

*Táto práca vznikla s podporou výskumného zámeru INCHEMBIOL MSM 021622412.*

### LITERATÚRA

1. Czaplicka M.: *Sci. Total Environ.* 322, 21 (2004).
2. Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., Giménez J., Espluga S.: *Appl. Catal., B* 47, 219 (2004).
3. Vlčková L., Církva V.: *Chem. Listy* 99, 125 (2005).
4. Bagheri H., Saraji M.: *J. Chromatogr., A* 896, 111 (2003).
5. Vidal J. L. M., Vega A. B., Frenich A. G., González F. J. E., Liebanas F. J. A.: *Anal. Bioanal. Chem.* 379, 125 (2004).
6. Alonso M. C., Puig D., Silgoner I., Grasserbauer M., Barceló D.: *J. Chromatogr.* 823, 231 (1998).
7. Denizli A., Cihangir N., Rad A. Y., Taner M., Alsancak G.: *Process Biochem.* 39, 2025 (2004).
8. Denizli A., Cihangir N., Tüzmen N., Alsancak G.: *Bioresour. Technol.* 96, 59 (2005).
9. Domínguez V. M., Correa J., Vidal G., López A., Martínez M.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 69, 463 (2002).
10. Kojima Y., Fukuta T., Yamada T., Onyango M. S., Bernardo E. C., Matsuda H., Yagishita K.: *Water Res.* 39, 29 (2005).
11. Polcaro A. M., Palmas S.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 1791 (1997).

12. Cañizares P., Lobato J., García-Gómez J., Rodrigo M. A.: *J. Appl. Electrochem.* **34**, 111 (2004).
13. Ayranci E., Conway B. E.: *J. Electroanal. Chem.* **513**, 100 (2001).
14. Cañizares P., Domínguez J. A., Rodrigo M. A., Villa-señor J., Rodríguez J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3779 (1999).
15. Terashima C., Rao T. N., Sarada B. V., Tryk D. A., Fujishima A.: *Anal. Chem.* **74**, 895 (2002).
16. Cañizares P., García-Gómez J., Sáez C., Rodrigo M. A.: *J. Appl. Electrochem.* **34**, 87 (2004).
17. Ureta-Zañartu M. S., Bustos P., Berríos C., Diez M. C., Mora M. L., Gutiérrez C.: *Electrochim. Acta* **47**, 2399 (2002).
18. Borrás C., Laredo T., Scharifker B. R.: *Electrochim. Acta* **48**, 2775 (2003).
19. Cañizares P., García-Gómez J., Lobato J., Rodrigo M. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 1923 (2004).
20. Ežerskis Z., Jusys Z.: *J. Appl. Electrochem.* **31**, 1117 (2001).
21. Ežerskis Z., Stalnionis G., Jusys Z.: *J. Appl. Electrochem.* **32**, 49 (2002).
22. Ežerskis Z., Jusys Z.: *J. Appl. Electrochem.* **32**, 775 (2002).
23. Ežerskis Z., Jusys Z.: *J. Appl. Electrochem.* **32**, 543 (2002).
24. Rodgers J. D., Jedral W., Bunce N. J.: *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1453 (1998).
25. Ežerskis Z., Jusys Z.: *Pure Appl. Chem.* **73**, 1929 (2001).
26. Torres R. A., Torres W., Peringer P., Pulgarin C.: *Chemosphere* **50**, 97 (2003).
27. Ureta-Zañartu M. S., Bustos P., Diez M. C., Mora M. L., Gutiérrez C.: *Electrochim. Acta* **46**, 2545 (2001).
28. Johnson S. K., Houk L. L., Feng J., Houk R. S., Johnson D. C.: *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2638 (1999).
29. Azzam M. O., Al-Tarazi M., Tahboub Y.: *J. Hazardous Mater., B* **75**, 99 (2000).
30. Cañizares P., Martínez F., García-Gómez J., Sáez C., Rodrigo M. A.: *J. Appl. Electrochem.* **32**, 1241 (2002).
31. Muna G. W., Tasheva N., Swain G. M.: *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3674 (2004).
32. Cañizares P., García-Gómez J., Sáez C., Rodrigo M. A.: *J. Appl. Electrochem.* **33**, 917 (2003).
33. Zhi F. J., Wang H. B., Nakashima T., Rao T. N., Fujishima A.: *J. Phys. Chem., B* **107**, 13 389 (2003).
34. Cañizares P., Díaz M., Domínguez J. A., García-Gómez J., Rodrigo M. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 4187 (2002).
35. Codognoto L., Machado S. A. S., Avaca L. A.: *J. Appl. Electrochem.* **33**, 951 (2003).
36. Polcaro A. M., Palmas S., Renoldi F., Mascia M.: *J. Appl. Electrochem.* **29**, 147 (1999).
37. Polcaro A. M., Palmas S., Renoldi F., Mascia M.: *Electrochim. Acta* **46**, 389 (2000).
38. Quiroz M. A., Reyna S., Sánchez J. L.: *J. Solid State Electrochem.* **7**, 277 (2003).
39. Zanta C. L. P. S., Michaud P. A., Comninellis Ch., De Andrade A. R., Boodts J. F. C.: *J. Appl. Electrochem.* **33**, 1211 (2003).
40. Comninellis Ch., Pulgarin C.: *J. Appl. Electrochem.* **21**, 703 (1991).
41. Comninellis Ch., Pulgarin C.: *J. Appl. Electrochem.* **23**, 108 (1993).
42. Cañizares P., García-Gómez J., Lobato J., Rodrigo M. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 1915 (2004).
43. Simond O., Schaller V., Comninellis Ch.: *Electrochim. Acta* **42**, 2009 (1997).
44. Ureta-Zañartu M. S., Berríos C., Pavez J., Zagal J., Gutiérrez C., Marco J. F.: *J. Electroanal. Chem.* **553**, 147 (2003).
45. Ureta-Zañartu M. S., Mora M. L., Diez M. C., Berríos C., Ojeda J., Gutiérrez C.: *J. Appl. Electrochem.* **32**, 1211 (2002).
46. Iniesta J., Michaud P. A., Panizza M., Cerisola G., Aldaz A., Comninellis Ch.: *Electrochim. Acta* **46**, 3573 (2001).
47. Rajeshwar K., Ibanez J. G.: *Environmental Electrochemistry. Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Academic Press, San Diego 1997.
48. Iotov P. I., Kalcheva S. V.: *J. Electroanal. Chem.* **442**, 19 (1998).
49. Hwang B. J., Lee K. L.: *J. Appl. Electrochem.* **26**, 153 (1996).
50. Walsh F., Mills G.: *Chem. Technol. Europe* **1**, 13 (1994).
51. Pletcher D.: *Industrial Electrochemistry*. Chapman and Hall, New York 1982.
52. Walsh F., Reade G.: *Analyst* **119**, 791 (1994).

**M. Gernátová and P. Janderka** (*Department of Theoretical and Physical Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno*): **Electrochemical Degradation of Chlorophenols**

Chlorophenols are widely used as herbicides, pesticides, and disinfection agents. The toxic materials are effectively degraded by electrochemical oxidation. Mechanism of their degradation, intermediates and degradation products depend on the used anode and reaction conditions. The article reviews the published works on electrochemical oxidation and oxidative transformation of chlorophenols and the influence of experimental conditions on their degradation.