

Andrzej ŚWIĄTKOWSKI¹, Maciej PAKUŁA², Stanisław BINIAK³,
Krzysztof KUŚMIEREK¹, Witold DARLEWSKI¹

¹Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

²Wydział Mechaniczno-Elektryczny
Akademia Marynarki Wojennej w Gdyni

³Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń

BADANIE UTLENIANIA CHLOROFENOLI NA ELEKTRODACH WĘGLOWYCH Z ZASTOSOWANIEM METODY WOLTAMPEROMETRYCZNEJ

STUDIES ON CHLOROPHENOLS OXIDATION ON CARBONACEOUS
ELECTRODES WITH USE VOLTAMMETRIC METHOD

This paper presents the research results of using the electrochemical methods to destruction chlorophenols in water. It was found in many studies that chlorophenols electrooxidation produces electrode fouling and that tars formed on the electrode by electropolymerization show a low rate of oxidation, low permeability and strong adhesion to the electrode. Diverse materials have been tried in the quest for electrodes on which chlorophenols mineralization is complete and electrode fouling due to chlorophenols polymerization is absent. In this study, cyclic voltammetric investigations were performed using aqueous solutions of three different chlorophenols in 0.1 M Na₂SO₄ and two kinds graphite electrodes: powdered and rod. Role of difference in electrode surface is considered and discussed.

1. Wprowadzenie

Chlorofenole należą do grupy związków chloroorganicznych wywierających szkodliwy wpływ na organizmy żywe. Wykazują działanie rakotwórcze i mutagenne, a niektóre są silnie toksyczne. Ich nawet niewielka zawartość w wodzie do picia (już stężenia rzędu dziesiątych części mg/m³) znacznie pogarsza jej smak i zapach. Dopuszczalna zawartość chlorofenoli w środowisku wodnym jest regulowana odpowiednimi przepisami prawnymi. Przykładowo wg Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dn. 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi stężenie 2,4,6-trichlorofenolu w wodzie nie może przekraczać wartości 0,2 mg/L. Natomiast wg

Rozporządzenia Ministra Środowiska z dn. 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń dla pentachlorofenolu wynoszą 2 mg/L ścieków (średnia dobowa) i 1 mg/L ścieków (średnia miesięczna).

Chlorofenole powstają w procesach technologicznych w zakładach przemysłowych stosujących związki chloru i fenol, np. podczas produkcji środków ochrony roślin, tworzyw sztucznych, barwników. Mogą też powstawać przy stosowaniu chloru do dezynfekcji wody i ścieków. Chlorofenole mogą przedostawać się do środowiska naturalnego (wód powierzchniowych, podziemnych, gleby) wraz ze ściekami przemysłowymi.

Zalecane jest, aby chlorofenole były oznaczane w wodach w ramach programów monitoringowych. Przykładowo przeprowadzone w 2005 r. badania zawartości chlorofenoli w Wiśle w pięciu punktach pomiarowych i w różnych miesiącach (kwietniu, czerwcu i wrześniu) wykazały znaczne różnice w zależności od miejsca poboru próbek wody i pory roku. Najwyższą zawartość sumy czterech chlorofenoli oznaczanych w wodzie z Wisły stwierdzono w okolicach Warszawy i Gdańska w kwietniu 2005 r. (Tabela 1).

Tab. 1. Zawartość chlorofenoli (mg/m^3) w wodzie z Wisły (2005 r.) [1]

Tab. 1. Content of chlorophenols (mg/m^3) in Vistula (Wisła) river (2005 r.) [1]

| Punkt pomiarowy | Miesiąc | 2-chlorofenol | 2,4-dichlorofenol | 2,4,6-trichlorofenol | Pentachlorofenol | Suma |
|-----------------|---------|---------------|-------------------|----------------------|------------------|-------|
| Warszawa | IV | nw. | 0,275 | nw. | 0,226 | 0,501 |
| | VI | nw. | 0,259 | nw. | nw. | 0,259 |
| | IX | nw. | nw. | nw. | nw. | nw. |
| Gdańsk | IV | nw. | 0,223 | nw. | 0,182 | 0,405 |
| | VI | nw. | nw. | nw. | 0,029 | 0,029 |
| | IX | nw. | nw. | nw. | 0,055 | 0,055 |

Biorąc pod uwagę szkodliwość chlorofenoli oraz ich obecność w wodach ujmowanych przez stacje uzdatniania wody za ważne zagadnienie można uznać monitorowanie ich stężeń oraz opracowywanie skutecznych metod usuwania z wód i ścieków.

2. Metody usuwania chlorofenoli z wód i ścieków

Opracowano wiele metod mających na celu usuwanie chlorofenoli ze środowiska wodnego opartych albo na ich wydzieleniu np. w procesie adsorpcji, albo na ich destrukcji. W tym pierwszym przypadku przy użyciu jako adsorbentu najczęściej węgla aktywnego osiągnięte jest znaczące obniżenie stężenia chlorofenoli [2]. Zagadnieniu temu poświęcone jest bogate piśmiennictwo. Problem stanowi jednak zagospodarowanie zużytego adsorbentu wysyczonego tymi szkodliwymi związkami. Drugą grupą metod eliminacji chlorofenoli z wód czy ścieków jest ich destrukcja w procesach chemicznych: zaawansowanych technik utleniania AOP, utleniania fotochemicznego, utleniania fotokatalitycznego [3]. Metody te często są jednak drogie bądź nie zapewniają całkowitej mineralizacji. Osiągnięcie pożądanego stopnia degradacji wymaga też nieraz zbyt

długiego czasu prowadzenia procesu. W powyższej grupie metod osobną kategorię stanowi elektrochemiczne utlenianie chlorofenoli.

3. Elektrochemiczne utlenianie chlorofenoli

W ostatniej dekadzie poświęcono temu zagadnieniu wiele prac badawczych [4-12]. W licznych badaniach z użyciem woltamperometrii stwierdzono, że chlorofenole nawet w przypadku ich niskich stężeń ulegają utleniającej polimeryzacji na powierzchniach elektrod z różnych materiałów np. GC czy Pt [4-8]. Polimery tworzące filmy pokrywające elektrody osiągają masy cząsteczkowe w zakresie 7500-9500. Powodują one efekt pasywacji elektrod. Jego nasilenie jest jednak zróżnicowane w zależności od rodzaju chlorofenolu (od liczby atomów Cl w cząsteczce i ich pozycji). Przykładem mogą być wyniki badań woltamperometrycznych dla trzech chlorofenoli (mono-, di- i trichlorofenolu) o jednakowym stężeniu (1 mM) w buforze pH=11 jako roztworze elektrolitu na elektrodzie z węgla szklanego [8]. Pierwszy cykl CV wykazuje dla wszystkich trzech chlorofenoli pik nieodwracalnego utleniania. Jego potencjał (względem elektrody odniesienia siarczanortęciowej) rośnie nieznacznie ze wzrostem liczby atomów Cl w cząsteczce chlorofenolu (0,167; 0,170; 0,176 V odpowiednio dla 2-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP). W istotnym stopniu różnią się natomiast gęstości prądu pików 0,565, 0,384, 0,216 mA/cm² (w odpowiedniej kolejności). Przebieg krzywych CV w drugim cyklu różni się zasadniczo w stosunku do cyklu pierwszego: dla 2-CP gęstość prądu pików spada prawie o 50%, podczas gdy dla 2,4-DCP tylko o 3%, a dla 2,4,6-TCP nieznacznie rośnie. W piątym cyklu powierzchnia elektrody dla 2-CP ulega całkowitemu zablokowaniu (pik zanika), dla 2,4-DCP pik ulega radykalnemu obniżeniu, natomiast dla 2,4,6-TCP elektroda pozostaje w pełni aktywna. Podobne zjawisko jest obserwowane dla niskich wartości pH. Pokazują to wyniki badań dla 2,4-DCP w roztworze o pH = 2,2 [5].

W niektórych pracach [5,7] podejmowano próby przeciwdziałania/minimalizowania zjawisku dezaktywacji elektrod (pokrywaniu się filmem polimerowym) na drodze modyfikacji elektrod.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania u użyciem elektrod wykonanych z jednakowego materiału, lecz o innej postaci geometrycznej i powierzchni pracującej – sproszkowanego grafitu i pręta grafitowego.

4. Badania własne

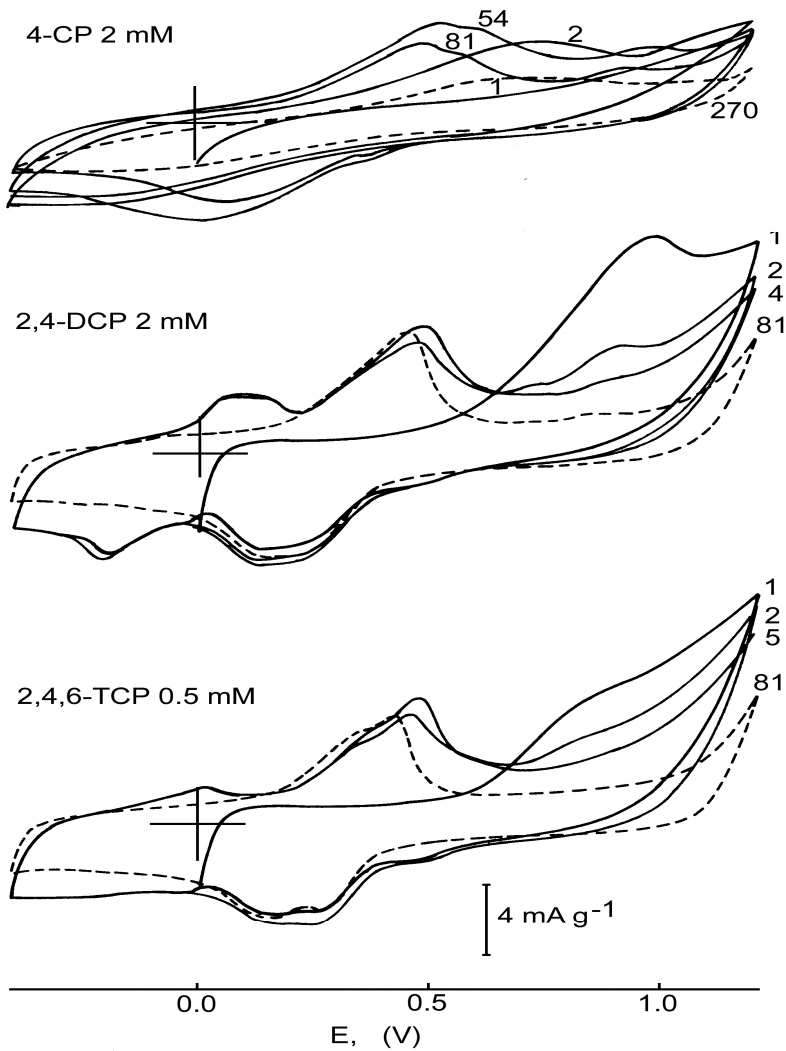
W badaniach zastosowano trzy chlorofenole: 4-chlorofenol (4-CP), 2,4-dichlorofenol (2,4-DCP) i 2,4,6-trichlorofenol (2,4,6-TCP). Pomiary woltamperometryczne prowadzono z użyciem analizatora Autolab (Eco Chemie) wyposażonego w potencjostat PGSTAT 10 i software GPES 4.9. Stosowano typowy układ trójelektrodowy: elektroda pracująca grafitowa, przeciwelektroda platynowa i nasycona elektroda kalomelowa (NEK) jako elektroda odniesienia [13]. Elektroda grafitowa sporządzona z grafitu japońskiego Toyo Tanso stosowana była w postaci drobnego proszku (100 mg), albo pręta o powierzchni roboczej ok. 25 mm². Wszystkie pomiary prowadzono w roztworze 0,1 M Na₂SO₄ jako elektrolitu podstawowego z dodatkiem odpowiedniego chlorofenolu (4-CP i 2,4-DCP o

stężeniu 2 mM, a 2,4,6-TCP 0,5 mM). Zarejestrowane woltamperogramy dla elektrody proszkowej (szybkość 1 mV/s) przedstawiono na rys. 1, a dla elektrody litej – pręta (szybkość 5 mV/s) na rys. 2. Krzywe CV rejestrowano wielokrotnie, aż do osiągnięcia pełnej odtwarzalności: w przypadku elektrody proszkowej wymagało to ponad 80 skanowań, a nawet ponad 200 dla 4-CP, natomiast w przypadku elektrody litej wystarczyło ok. 4 powtórzenia. Po zakończeniu cyklizacji pobierano próbki roztworu i analizowano metodą HPLC. W przypadku elektrody proszkowej obserwuje się znaczne spadki stężenia chlorofenoli: dla 4-CP o 77%, dla 2,4-DCP o 56%, a dla 2,4,6-TCP o 44%. Na krzywych CV rejestrowanych dla 4-CP w początkowych cyklach pojawia się mały pik utleniania przy potencjale około +900 mV (prawdopodobnie to zamiana Cl w grupę OH) zanikający następnie w dalszych cyklach; dodatkowo pojawia się para pików anodowy (A) ok. +500 mV i katodowy (K) około +50 mV, co może odpowiadać układowi chinon/hydrochinon, ale w miarę cyklizacji powoli układowi zanikający (polimeryzacja i blokowanie powierzchni). Podobny pik (+920 mV) obserwuje się dla 2,4-DCP i 2,4,6-TCP z tym, że dla 2,4-DCP jest bardzo wyraźny i zanikający. Występuje natomiast układ par pików szczególnie dla 2,4-DCP – wyższe potencjały (A) +480 mV i (K) +150 mV, a niższe (A) +80 mV i (K) -200 mV. Ta druga para całkowicie zanika w cyklizacji, a pierwsza pozostaje - może to wynikać z różnego położenia grup OH, bo w produktach po cyklizacji 2,4-DCP rejestruje się (HPLC) obecność 2-CP i więcej 4-CP. Natomiast dla TCP pierwszy pik utleniania +920 mV jest niższy niż dla 2,4-DCP, a para pików (A) ok. +500 mV i (K) ok. +100 mV ma bardziej złożony charakter (nakładanie się dwóch reakcji) - w produktach reakcji niewielka ilość 2,4-DCP i dość dużo 4-CP.

W przypadku elektrody litej (pręta grafitowego) nie obserwowano spadków stężenia chlorofenoli. Na krzywych CV obserwuje się jedynie w początkowych cyklach tylko pik utleniania ok. +750 mV wyższy dla 2,4-DCP analogicznie jak dla elektrody proszkowej, a piki wtórne są prawie nie obserwowalne ze względu na małą powierzchnię elektrody - chociaż dla 2,4-DCP można zaobserwować bardzo słabo wykształcony układ pików (A) ok. +100 mV i (K) -150 mV.

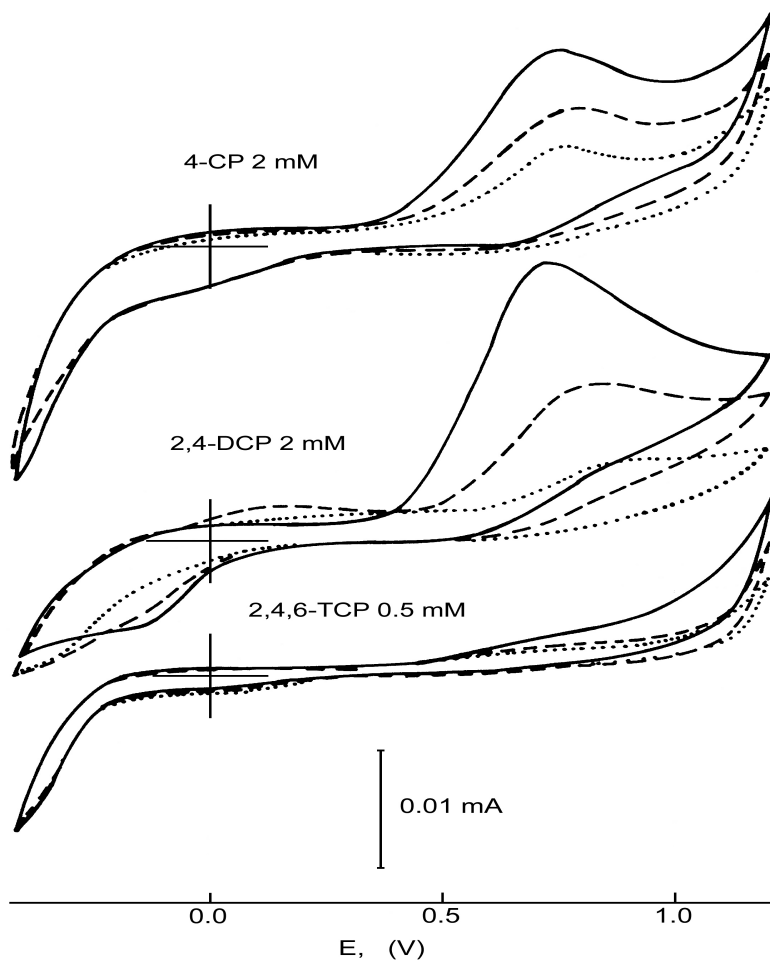
Różnice dla obu typów elektrod można przypisać ogromnej różnicy ich powierzchni kontaktującej się z roztworem (powierzchnia elektrody proszkowej jest ok. 40 000 razy większa od elektrody litej).

Spadki stężenia chlorofenoli w roztworach kontaktujących się ze sproszkowanym grafitem mogą wynikać z różnych powodów: adsorpcji na powierzchni ziaren grafitu, elektrochemicznego utleniania, elektropolimeryzacji. Dokładne wyjaśnienie przyczyn obserwowanych różnic wymaga dalszych obszernych i szczegółowych badań np. z użyciem wyselekcjonowanych frakcji ziarnowych sproszkowanego grafitu, zbadania dla nich adsorpcji chlorofenoli w warunkach bezprądowych, badań FTIR osadzonej warstwy na powierzchni materiału proszkowego po adsorpcji i po cyklizacji oraz podobnych badań z użyciem SEM/EDS.



Rys.1. Zmiany przebiegu krzywych CV rejestrowanych w roztworach 0,1 M Na_2SO_4 zawierających chlorofenole na elektrodzie grafitowej proszkowej podczas cyklizacji (numery skanów zaznaczone przy krzywych, linia przerywana – krzywa dla stanu ustalonego); potencjały podane wzgl. NEK, szybkość 1 mV/s

Fig. 1. Changes in the shape of CV-curves recorded in solutions 0.1 M Na_2SO_4 containing chlorophenols on powdered graphite electrode during cyclization (scan numbers beside curves, dashed line – steady state curve); potentials vs. SCE, sweep rate 1 mV/s



Rys.2. Zmiany przebiegu krzywych CV rejestrowanych w roztworach 0,1 M Na_2SO_4 zawierających chlorofenole na elektrodzie grafitowej litej podczas cyklizacji (linia stała - pierwszy skan, linia przerywana - drugi skan, linia punktowa - krzywa dla stanu ustalonego); potencjały podane wzgl. NEK, szybkość 5 mV/s

Fig. 2. Changes in the shape of CV-curves recorded in solutions 0.1 M Na_2SO_4 containing chlorophenols on solid graphite electrode during cyclization (solid line - first scan, dashed line - second scan, dotted line - steady state curve); potentials vs. SCE, sweep rate 5 mV/s

5. Podsumowanie

Krzywe woltamperometryczne rejestrowane dla różnych chlorofenoli o rosnącej liczbie atomów chloru w cząsteczce różnią się przebiegiem dla danej elektrody, co może wynikać z kilku przyczyn. Po pierwsze wraz z zwiększeniem liczby atomów Cl maleje podatność na elektropolimeryzację. Po drugie zastosowane stężenia roztworów chlorofenoli bliskie sobie (2 mM, 0,5 mM) i stosowanym w innych pracach stanowią zupełnie inny procent stężeń roztworów nasyconych, co wynika z bardzo dużych różnic rozpuszczalności chlorofenoli. Zastosowane w pracy materiały elektrodowe – grafit sproszkowany i lity (pręt) są innego typu niż spotykane w innych pracach, gdzie najczęściej w grupie elektrod węglowych występuje węgiel szklisty. Inne rodzaje stosowanych elektrod to Pt, Au, czy elektrody diamentowe. W poszczególnych pracach były one różnicowane poprzez modyfikację, najczęściej polegającą na pokryciu ich powierzchni warstwą polimerową. Zastosowane w niniejszej pracy rozwiązanie umożliwiło przeprowadzenie badań woltamperometrycznych na elektrodach z tego samego materiału, lecz o skrajnie różnym polu powierzchni. Pełne wyjaśnienie przyczyn obserwowanych różnic w przebiegu krzywych woltamperometrycznych wymaga dalszych obszernych i szczegółowych badań np. z użyciem wyselekcjonowanych frakcji ziarnowych sproszkowanego grafitu, zbadania dla nich adsorpcji chlorofenoli w warunkach bezprądowych, badań FTIR osadzonej warstwy na powierzchni materiału proszkowego po adsorpcji i po cyklizacji oraz podobnych badań z użyciem SEM/EDS. Także wybór chlorofenoli do badań powinien uwzględnić ich zróżnicowanie nie tylko pod względem liczby atomów chloru w cząsteczce, ale także różne ich położenia w pierścieniu aromatycznym względem grupy OH. Zagadnienie jest bardzo aktualne, co widać na przykładzie publikowanych licznych prac.

Praca została sfinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (projekt badawczy nr N N209 099037)

Bibliografia

- [1] Dmitruk, U., Zbieć, E., and Dojlido, J. Występowanie i oznaczanie chloro fenoli w środowisku wodnym. *Ochrona Środowiska*, 2006, 28 (3) 25-28
- [2] Jung, M.-W., Ahn, K.-H., Lee, Y., Kim, K.-P., Rhee, J.-S., Park, J.T., and Paeng, K.J. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). *Microchim. J.*, 2001, 70 (2) 123-131.
- [3] Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J., and Esplugas, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 47 (4) 219-256
- [4] Boudenne, J.-L., and Cerclier, O. Performance of carbon black-slurry electrodes for 4-chlorophenol oxidation. *Water Res.*, 1999, 33(2) 494-504
- [5] Ureta-Zanartu, M.S., Bustos, P., Berrios, C., Diez, M.C., Mora, M.L., and Gutierrez, C. Electrooxidation of 2,4-dichlorophenol and other polychlorinated phenols at a glassy carbon electrode. *Electrochim. Acta*, 2002, 47 (15) 2399-2406

- [6] Ureta-Zanartu, M.S., Mora, M.L., Diez, M.C., Berrios, C., Ojeda, J., and Gutierrez, C. Chlorophenol electrooxidation on iron oxide-covered aluminosilicates deposited on glassy carbon. *J. Appl. Electrochem.*, 2002, 32 (11) 1211-1218
- [7] Sripriya, R., Chandrasekaran, M., Subramanian, K., Asokan, K., and Noel, M. Electrochemical destruction of p-chlorophenol and p-nitrophenol – Influence of surfactants and anode materials. *Chemosphere*, 2007, 69 (2) 254-261
- [8] Berrios, C., Arce, R., Rezende, M.C., Ureta-Zanartu, M.S., and Gutierrez, C. Electrooxidation of chlorophenols at a glassy carbon electrode in a pH 11 buffer. *Electrochim. Acta*, 2008, 53 (2) 2768-2775
- [9] Wang, H., and Wang, J.L. The cooperative electrochemical oxidation of chlorophenols in anode-cathode compartments. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 154 (1-3) 44-50
- [10] Chen, J.L., Chiou, G.-C., and Wu, C.-C. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol with granular graphite electrodes. *Desalination*, 2010, 264 (1-2) 92-96
- [11] Anandhakumar, S., Chandrasekaran, M., and Noel, M. Anodic oxidation of chlorophenols in micelles and microemulsions on glassy carbon electrode: the medium effect on electroanalysis and electrochemical detoxification. *J. Appl. Electrochem.*, 2010, 40 (2) 303-310
- [12] Ureta-Zanartu, M.S., Bustos, P., Diez, M.C., Mora, M.L., and Gutierrez, C. Electrooxidation of chlorophenols at a gold electrode. *Electrochim. Acta*, 2001, 46 (16) 2545-2551
- [13] Biniak, S., Świątkowski, A., and Pakuła, M. Electrochemical studies of phenomena at active carbon-electrolyte solution interfaces. In: Radovic, L.R., editor. *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 27. New York: Marcel Dekker, 2001. p. 125-225.