

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Kombinované metody degradace halogenovaných polutantů se zaměřením na
rozklad halogenovaných fenolických sloučenin

Ing. Jan Pérko

Disertační práce

2020

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Praze dne 18. 06. 2020

Ing. Jan Pérko

Rád bych poděkoval doc. Ing. Tomáši Weidlichovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a cenné rady při vypracování této disertační práce. Díky patří také všem spolupracovníkům z Ústavu environmentálního a chemického inženýrství za kamarádský přístup a vytvoření příjemného pracovního a studijního prostředí. Dále bych rád poděkoval paní Ing. Michaele Štěpánkové-Votroubkové za měření hodnot AOX, doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D. za měření na ICP-OES, a také kolegům z Ústavu organické chemie a technologie za zpřístupnění GC-MS. Profesor Hans Christian Bruun Hansen z University of Copenhagen zaslouží velký dík za odborné vedení a pomoc v rámci mých několika Erasmus pobytů na katedře Environmental Chemistry and Physics v dánské Kodani. Tyto pobyty pro mě byly nesmírně obohacující jak z hlediska profesního, tak z hlediska osobního růstu a jsem velice rád za to, kolik vzpomínek jsem získal a kolik zajímavých lidí jsem mohl poznat. V neposlední řadě děkuji mým kolegům z firmy Zentiva a.s., se kterými jsem celé své doktorské studium sdílel pracoviště a u kterých jsem mohl nalézt radu a pomoc nejen pracovního, ale i všednodenního charakteru. K dokončení této disertační práce také přispěli moji kolegové ze společnosti Interpharma Praha, a.s., bez jejichž shovívavosti, ochoty a podpory bych hledal čas a motivaci k psaní této vědecké práce poměrně obtížně.

Velice děkuji své rodině a přátelům za jejich podporu a trpělivost během mého studia na vysoké škole.

ANOTACE

Halogenované organické látky, zejména chlorované fenolické sloučeniny, můžeme nalézt v dnešním světě takřka v každém odvětví lidské činnosti. Tato disertační práce se zabývá tématem degradace běžně používaných antibakteriálních činidel na bázi chlorovaných fenolů, jako jsou triclosan a chlorophene, využívajících odlišných metod a přístupů. Hlavním studovaným způsobem degradace výše zmíněných látek je zde redukce pomocí různých slitin kovů za vzniku dechlorovaných látek, které mohou být lépe biologicky odbouratelné. Jako další způsob odstranění antibakteriálního činidla triclosanu z vodného roztoku byla využita tzv. elektro-Fentonova oxidace.

KLÍČOVÁ SLOVA

antibakteriální činidla, chlorované fenolické sloučeniny, redukce, elektrochemie

TITLE

Combined degradation methods of halogenated pollutants focused on decay of halogenated phenolic compounds

ANNOTATION

We could find halogenated organic compounds especially chlorinated phenolics almost in every aspect of human activity in today's world. This PhD thesis deals with the degradation of widely used antibacterial agents based on chlorinated phenols such as triclosan and chlorophene by various methods and approach. Main studied degradation approach was using several metallic alloys for reduction of above mentioned antibacterials while generating dechlorinated compounds which might be better degraded biologically. As another approach of degradation the electro-Fenton process was studied for triclosan remediation from aqueous solution.

KEY WORDS

antibacterial agents, chlorinated phenolic compounds, reduction, electrochemistry

OBSAH

	ÚVOD.....	13
1	TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1	Halogenované organické sloučeniny	15
1.2	Biosyntéza halogenovaných organických sloučenin	16
1.3	Průmyslové použití organických halogenderivátů a jejich kvantifikace parametrem AOX.....	20
1.4	Chlorované fenoly	22
1.4.1	Techniky chemické degradace vyvíjené pro rozklad biocidních halogenovaných fenolů	24
1.4.2	Chlorophene	27
1.4.3	Dichlorophene	31
1.4.4	Triclosan	33
1.5	Odstraňování chlorovaných aromatických látek pomocí kovových slitin či kovů.....	37
1.6	Odstraňování chlorovaných aromatických látek pomocí elektro-Fentonovy oxidace	40
1.7	Shrnutí teoretické části	41
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	43
2.1	Obecné metody	43
2.1.1	Chemikálie použité k reduktivní dechloraci	43
2.1.2	Analytické metody použité pro reduktivní dechloraci	43
2.1.3	Obecný experimentální postup reduktivní dechlorace	43
2.1.4	Chemikálie použité k elektro-oxidačním experimentům	44
2.1.5	Zařízení použita k elektro-oxidačním experimentům.....	45
2.1.6	Obecný postup elektro-oxidačních experimentů	45
2.1.7	Analytické metody použité pro elektro-oxidační experimenty	46
3	VÝSLEDKY A DISKUSE	48
3.1	Reduktivní dechlorace chlorovaných fenolů chlorophenu A1 a triclosanu C1 pomocí kovových slitin	48
3.1.1	Posouzení vlivu užití kovové slitiny na reduktivní dechloraci chlorophenu A1	48
3.1.2	Posouzení vlivu množství Raneyovy slitiny Al-Ni na reduktivní dechloraci chlorophenu A1 ve vodném roztoku NaOH	49

3.1.3	Posouzení vlivu použité báze na reduktivní dechloraci chlorophenu A1 pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni ve vodném prostředí.....	52
3.1.4	Posouzení vlivu reduktivní dechlorace chlorophenu A1 pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni ve vodném prostředí na hodnoty AOX	54
3.1.5	Posouzení vlivu reduktivní dechlorace chlorophenu A1 pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí na množství rozpuštěného hliníku	57
3.1.6	Posouzení dehalogenace chlorophenu A1 s Raneyovou slitinou Al-Ni za použití různých bází a následné měření rozpuštěného hliníku	59
3.1.7	Reduktivní dechlorace chlorophenu A1 pomocí opakovaného použití Raneyovy slitiny Al-Ni s využitím NaF jako báze	60
3.1.8	Ověření průběhu reduktivní dechlorace chlorophenu A1 pomocí recyklované Raneyovy slitiny Al-Ni s využitím NaOH jako báze	61
3.1.9	Reduktivní dechlorace chlorophenu A1 pomocí hliníku a in-situ generovaného niklu	62
3.1.10	Posouzení vlivu užití kovové slitiny na reduktivní dechloraci triclosanu C1	63
3.1.11	Posouzení vlivu množství slitiny Al-Ni na konverzi reduktivní dechlorace triclosanu C1 ve vodném roztoku NaOH	64
3.1.12	Posouzení vlivu použité báze na reduktivní dechloraci triclosanu C1 pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí	67
3.1.13	Ověřování vlivu konverze reduktivní dechlorace triclosanu C1 pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí na hodnoty AOX	70
3.2	Elektro-oxidační odstraňování triclosanu C1	73
3.2.1	Ověření adsorpce triclosanu C1 na materiál použité aparatury.....	73
3.2.2	Odstraňování triclosanu C1 elektro-Fentonovým procesem s použitím elektrolytu Na ₂ SO ₄	74
3.2.2.1	Změna koncentrace Fe ²⁺ iontů v průběhu elektro-Fentonova procesu	78
3.2.3	Odstraňování triclosanu C1 elektro-Fentonovým procesem s použitím elektrolytu NaHCO ₃	81
3.2.4	Odstraňování triclosanu C1 elektrolytickým procesem s použitím elektrolytů NaCl, Na ₂ SO ₄ a analýza vznikajících meziproduktů.....	87
4	ZÁVĚR.....	90
5	LITERATURA	93
6	PŘÍLOHY	99

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Seznam obrázků

Obrázek 1	<i>Příklady chlorovaných pesticidů, jež byly dříve běžně používány.....</i>	13,14
Obrázek 2	<i>Chlorované fenoly - antibakteriální látky studované v rámci disertační práce</i>	14
Obrázek 3	<i>Příklad fluorovaných uhlovodíků.....</i>	15
Obrázek 4	<i>Halogenderiváty vyskytující se v živých organismech.....</i>	16
Obrázek 5	<i>Halogenderiváty vyskytující se v mořských houbách či jako metabolity bakterií</i>	16,17
Obrázek 6	<i>Polybromované difenylethery, jež jsou produkovány živými organismy.....</i>	17
Obrázek 7	<i>Příklad přírodních halogenderivátů.....</i>	18
Obrázek 8	<i>Příklad halogenderivátů; biogenní cyklus bromu.....</i>	19
Obrázek 9	<i>Molekula antibiotika chloramfenikolu.....</i>	20
Obrázek 10	<i>Příklad vyráběných chlorovaných fenolů používaných jako biologicky účinné látky.....</i>	22
Obrázek 11	<i>Elektro-katalytický vznik hydroxylových radikálů tzv. elektro-Fentonovým procesem.....</i>	25
Obrázek 12	<i>Příklad organofosfátových pesticidů, kterým jsou vystaveny děti předškolního věku.....</i>	27
Obrázek 13	<i>Molekula chlorophenu.....</i>	28
Obrázek 14	<i>Molekula dichlorophenu.....</i>	31
Obrázek 15	<i>Molekula triclosanu.....</i>	33
Obrázek 16	<i>Experimentální uspořádání elektro-oxidačních experimentů.....</i>	45
Obrázek 17	<i>Časový průběh reduktivní dechlorace AI v prostředí NaOH pomocí slitiny Al-Ni.....</i>	52
Obrázek 18	<i>Časový průběh reduktivní dechlorace AI pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni, NaOH jako báze, měření obsahu hliníku ve směsi.....</i>	59

Obrázek 19	<i>Časový průběh reduktivní dechlorace C1 v prostředí NaOH pomocí Ranyeovy slitiny Al-Ni.....</i>	<i>67</i>
Obrázek 20	<i>Sorpce C1 na konci experimentu (s vypnutou elektrolytickou celou) za použití různých pomocných elektrolytů.....</i>	<i>74</i>
Obrázek 21	<i>Elektro-Fentonova degradace C1 v závislosti na průtoku.....</i>	<i>75</i>
Obrázek 22	<i>Elektro-Fentonova degradace C1 v závislosti na pH.....</i>	<i>76</i>
Obrázek 23	<i>Elektro-Fentonova degradace C1 a posouzení vlivu proudové hustoty.....</i>	<i>77</i>
Obrázek 24	<i>Elektro-Fentonova degradace C1 a posouzení vlivu koncentrace Fe^{2+} iontů a pomocného elektrolytu při proudové hustotě $24\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ na degradaci C1..</i>	<i>78</i>
Obrázek 25	<i>Časový průběh změny koncentrace Fe^{2+} iontů a celkového rozpuštěného železa (Fe^{2+} a Fe^{3+}) během degradace C1 při proudové hustotě $24\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, s počáteční koncentrací $5\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (a) a $50\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Fe^{2+} iontů (b).....</i>	<i>79</i>
Obrázek 26	<i>Časový průběh změny koncentrace Fe^{2+} iontů a celkového rozpuštěného železa (Fe^{2+} a Fe^{3+}) během degradace C1 při proudové hustotě $6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, s počáteční koncentrací $5\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (a) a $50\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Fe^{2+} iontů (b).....</i>	<i>80,81</i>
Obrázek 27	<i>Sorpce C1 na konci experimentu (s vypnutou elektrolytickou celou) za použití elektrolytu $NaHCO_3$.....</i>	<i>82</i>
Obrázek 28	<i>Odstranění C1 elektrolytickým procesem bez přidaných Fe^{2+} iontů, při různých proudových hustotách.....</i>	<i>83</i>
Obrázek 29	<i>Odstranění C1 a posouzení vlivu počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů a elektrolytu $NaHCO_3$ při proudové hustotě $6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) nebo $24\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b).....</i>	<i>84</i>
Obrázek 30	<i>Porovnání účinnosti odstranění C1 při různé počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů a elektrolytu $NaHCO_3$ při proudové hustotě 6 a $24\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.....</i>	<i>85</i>
Obrázek 31	<i>Srovnání použitých elektrolytů $NaHCO_3$, Na_2SO_4 a jejich vliv na účinnost odstranění C1 při proudové hustotě 6 a $24\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.....</i>	<i>86</i>
Obrázek 32	<i>Chromatogramy vzorků z analýz provedených pomocí iontové chromatografie.....</i>	<i>88,89</i>

Seznam schémat

Schéma 1	<i>Mineralizace PCF pomocí hydroxylových radikálů při elektro-Fentonově procesu.....</i>	<i>26</i>
Schéma 2	<i>Návrh reakčního mechanismu rozkladu A1 ve vodě pomocí UV záření.....</i>	<i>29</i>
Schéma 3	<i>Návrh reakčního mechanismu degradace B1 za katalýzy univerzální peroxidázou.....</i>	<i>32</i>
Schéma 4	<i>Reakční cesty fotochemického rozkladu C1 ve vodě.....</i>	<i>34</i>
Schéma 5	<i>Navrhovaná reakční cesta při degradaci C1 pomocí elektro-Fentonovy reakce.....</i>	<i>36</i>
Schéma 6	<i>Reduktivní dechlorace A1 v prostředí NaOH pomocí slitiny Al-Ni.....</i>	<i>50</i>
Schéma 7	<i>Reduktivní dechlorace C1 v prostředí NaOH pomocí slitiny Al-Ni.....</i>	<i>66</i>

Seznam tabulek

Tabulka 1	<i>Shrnující tabulka obdobných studií na téma dehalogenace aromátů.....</i>	<i>39</i>
Tabulka 2	<i>Účinnost reduktivní dechlorace A1 v závislosti na použité slitině.....</i>	<i>49</i>
Tabulka 3	<i>Reduktivní dechlorace A1 v prostředí NaOH pomocí slitiny Al-Ni.....</i>	<i>50,51</i>
Tabulka 4	<i>Vliv použité báze na reduktivní dechloraci A1 pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí.....</i>	<i>53,54</i>
Tabulka 5	<i>Reakční kinetika reduktivní dechlorace A1 a porovnání hodnot AOX v určitém čase reakce s teorií.....</i>	<i>55</i>
Tabulka 6	<i>Posouzení vlivu použité báze na průběh reduktivní dechlorace A1 a hodnoty AOX.....</i>	<i>56</i>
Tabulka 7	<i>Posouzení vlivu rozpuštěného hliníku na konverzi reduktivní dechlorace A1 pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí s NaOH jako bází.....</i>	<i>57,58</i>
Tabulka 8	<i>Reakční kinetika reduktivní dechlorace A1 pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni, NaOH jako báze a měření obsahu hliníku ve směsi.....</i>	<i>58,59</i>
Tabulka 9	<i>Reduktivní dechlorace A1 pomocí slitiny Al-Ni, s použitím Na₂CO₃ nebo NaF jako báze a vliv na obsah rozpuštěného hliníku ve směsi.....</i>	<i>60</i>

Tabulka 10	<i>Reduktivní dechlorace AI pomocí slitiny Al-Ni, její recyklací, s použitím NaF jako báze a s přidavkem hliníku ve formě hliníkové fólie (alobalu).....</i>	61
Tabulka 11	<i>Reduktivní dechlorace AI pomocí slitiny Al-Ni, její recyklací, s použitím NaOH jako báze a s přidavkem hliníku ve formě hliníkové fólie (alobalu).....</i>	62
Tabulka 12	<i>Reduktivní dechlorace AI a využití přípravy Raneyovy slitiny Al-Ni in situ a následné měření rozpuštěného hliníku.....</i>	63
Tabulka 13	<i>Účinnost reductivní dechlorace CI v závislosti na použité slitině.....</i>	64
Tabulka 14	<i>Reduktivní dechlorace CI ve vodném prostředí NaOH pomocí Ranyeyovy slitiny Al-Ni.....</i>	66
Tabulka 15	<i>Vliv použité báze na reductivní dechloraci CI pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí.....</i>	68,69
Tabulka 16	<i>Posouzení vlivu použité báze na hodnoty rozpuštěného hliníku při reductivní dechloraci CI pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí.....</i>	70
Tabulka 17	<i>Reakční kinetika reductivní dechlorace CI pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni, NaOH jako báze a měření hodnot AOX ve směsi.....</i>	71
Tabulka 18	<i>Posouzení vlivu použité báze na hodnoty AOX při reductivní dechloraci CI pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí.....</i>	72

Seznam příloh

Příloha 1	J. Pérko, H.C.B. Hansen, T. Weidlich, <i>Waste Forum</i> , 2017 , 3, 116–126.....	99
Příloha 2	J. Pérko, B. Kamenická, T. Weidlich, <i>Monatsh. Chem.</i> , 2018 , 149, 1777-1786.....	111

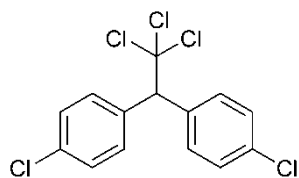
SEZNAM ZKRATEK

2-CF	2-Chlorfenol
2,4,6-TBF	2,4,6-Tribromfenol
2,4,6-TCF	2,4,6-Trichlorfenol
A1	Chlorophene - 2-Benzyl-4-chlorfenol
B1	Dichlorophene - Bis(5-chlor-2-hydroxyfenyl)methan
C1	Triclosan – 5-Chlor-2-(2,4-dichlorfenoxy)fenol
AOP	Advanced Oxidation Methods – Pokročilé oxidační metody
AOX	Adsorbable Organic Halides/Halogens neboli adsorbovatelné organicky vázané halogeny, stanovované dle normy ČSN EN ISO 9562
AOX-S18	Adsorbed Organic Halogens for Sludge and Sediments - Adsorbované Organické Halogeny pro kaly a sedimenty, stanovované dle normy DIN 38414-18
ATP	Adenosintrifosfát - [(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-5-(6-aminopurin-9-yl)-3,4-dihydroxyoxolan-2-yl]methyl(hydroxy-fosfonooxyfosforyl)hydrogenfosfát
BDD	Boron doped diamond electrode – Borem dopovaná diamantová elektroda
CF	Chlorfenol(y)
ČOV	Čistírny odpadních vod
DAD	Diode-array detector – detektor s diodovým polem
DCB	Dichlorbenzen
DDT	Dichlordifenyltrichlorethan – 1,1,1-Trichlor-2,2-bis(<i>p</i> -chlorfenyl)ethan
DMP	2,9-Dimethylfenantrolin - 2,9-Dimethyl-1,10-fenantrolin
EDTA	Ethylendiamintetraoctová kyselina - 2,2',2'',2'''-(Ethan-1,2-diyldinitrilo)tetraoctová kyselina
GC-MS	Gas chromatography-mass spektrometry (česky plynová chromatografie-hmotnostní spektrometrie)

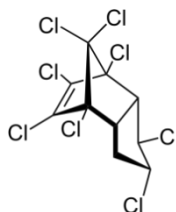
GLY	Glycin – 2-Aminoethanová kyselina
HPLC-TOFMS	High performance liquid chromatography – Time of flight mass spectrometry (Vysokoúčinná kapalinová chromatografie – Hmotnostní spektrometrie s analyzátozem doby letu)
IC	Iontová chromatografie
ICP-OES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy - emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
MCB	Deriváty chlorbenzenu
NTA	Nitrilotrioctová kyselina - 2,2',2''-Nitrilotrioctová kyselina
PCB	Polychlorované bifenyly
PCDD	Polychlorované dibenzodioxiny
PCDF	Polychlorované dibenzofurany
PCF	Pentachlorfenol - 2,3,4,5,6-Pentachlorfenol)
PHT	1,10-Fenantrolin
PP	Polypropylen - Poly(1-methylethan-1,2-diyl)
PTFE	Polytetrafluorethylen - Poly(tetrafluorethylen)
PVC	Polyvinylchlorid - Poly(1-chlorethylen)
REM	Rapid eye movement - česky rychlé pohyby očí
SHE	Standardní vodíková elektroda
TCB	Trichlorbenzen
UPLC-MS	Ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry (vysokoúčinná kapalinová chromatografie-hmotnostní spektrometrie)
ZVI	Zero valent iron – elementární železo

ÚVOD

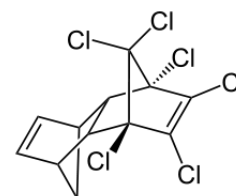
Halogenované organické sloučeniny jsou přírodní či synteticky vyráběné látky, jejichž molekuly obsahují alespoň jeden atom halogenu (chlór, bróm, fluor či jód) vázaný na uhlík a další prvky. Halogenované organické látky jsou v dnešním světě hojně zastoupené v mnoha různých odvětvích a člověk se s nimi setkává, ať už vědomě či nevědomě, takřka na každém kroku. Mnohé z nich jsou nebezpečné pro zdraví člověka (např. polychlorované bifenyly) a jejich použití bylo buď již zakázáno či se pomocí různých legislativ (Stockholmská úmluva o perzistentních organických látkách) usiluje o jejich postupné omezení a nahrazení jinými, bezpečnějšími látkami. Tyto látky se také řadí mezi perzistentní organické polutanty, tedy látky, které se hromadí v životním prostředí, jsou vysoce odolné vůči rozkladu a mohou způsobovat rakovinu či se chovat jako hormony v lidském těle a měnit tak strukturu DNA. Mezi takové látky patří například freony snižující ozonovou vrstvu, dále to jsou různé druhy insekticidů, pesticidů jako DDT, chlordan, aldrin, dieldrin, endrin atd. Tyto látky se mohou dostat do potravního řetězce a hromadit se v tělech živočichů a způsobit například problémy s reprodukcí (viz. DDT a jeho vliv na ztenčení vrstvy vaječné skořápky u některých druhů dravých ptáků, které vedlo k nedostatečnému vývinu mláďat díky předčasnému vylíhnutí a postupnému vymírání druhů). Dalším nebezpečím je, že i produkty rozkladu výše zmíněných látek mohou být nebezpečné a můžeme se s nimi setkat v ovzduší, vodách a půdách. S halogenderiváty je tedy nutno nakládat jakožto s potenciální hrozbou pro lidské zdraví a zdraví naší planety, a proto je v zájmu všech, aby se jejich výroba a používání omezila na co možná nejmenší potřebné množství, a pokud možno, aby byly tyto látky v rámci možností, z části či zcela nahrazeny látkami bezpečnými jak z hlediska používání člověkem, tak vzhledem k životnímu prostředí.



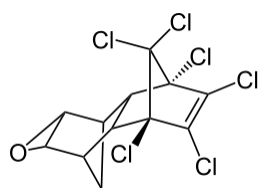
1 DDT



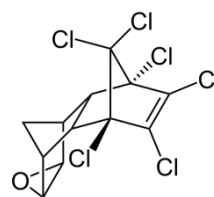
2 Chlordan



3 Aldrin



4 Dieldrin

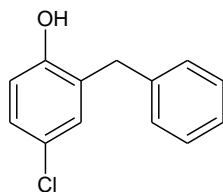


5 Endrin

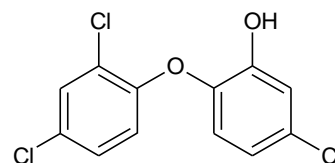
Obrázek 1 – Příklady chlorovaných pesticidů, jež byly dříve běžně používány.

Následující literární část se věnuje obecně halogenovaným organickým polutantům, přičemž je pozornost cílena na polární polychlorované aromatické organické sloučeniny, jakými jsou chlorované fenoly, na jejich význam, použití, výskyt a metody odbourávání. Těmito látkami a jejich dehalogenacemi se zabývá tato doktorská práce.

Cílem této doktorské práce bylo využít v dnešní době dostupných způsobů odstranění halogenovaných látek. Jako modelové látky byly k tomuto účelu vybrány hojně používané antibakteriální látky - chlorované fenoly, jež jsou v odpadních vodách často detekovány a které mohou představovat riziko jak pro člověka, tak pro životní prostředí z hlediska jejich persistence. Jmenovitě se jedná o látky chlorophene a triclosan, jejichž strukturní vzorce jsou uvedeny níže na *Obrázku 2*.



6 Chlorophene



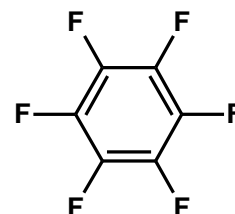
7 Triclosan

Obrázek 2 – Chlorované fenoly - antibakteriální látky studované v rámci disertační práce.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Halogenované organické sloučeniny

Organické halogenderiváty jsou chemické sloučeniny vznikající substitucí jednoho či více atomů vodíku v molekule organické molekuly jedním či více atomy halogenu. Tímto halogenem může být chlór, bróm, fluor nebo jód. Podle počtu halogenů přítomných v molekule uhlovodíku rozlišujeme mono-, di-, tri- až polyhalogenderiváty. Pokud jsou v molekule uhlovodíku nahrazeny všechny atomy vodíku, nazývají se triviálně perhalogenuhlovodíky. Toto triviální názvosloví je běžné zejména u perfluorsloučenin a ač je již značně zastaralé a oproti aktuálnímu názvosloví dle IUPAC, můžeme se s ním stále ve velké míře setkat i dnes.¹



8 Hexadekafluorheptan = perfluorheptan

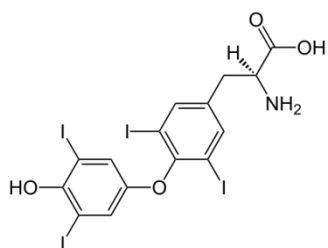
9 Hexafluorbenzen = perfluorbenzen

Obrázek 3 – Příklad fluorovaných uhlovodíků.¹

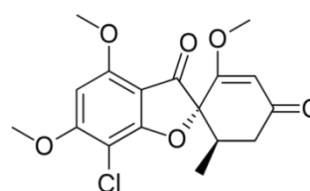
Základním předpokladem pro vznik halogenderivátu je tedy přítomnost kovalentní vazby uhlík – halogen. Co se týče vlastnosti vazby uhlík-halogen, liší se jednak svojí délkou a dále její polarizovatelností. Délka vazby se zvětšuje se zvyšující se velikostí atomu halogenu, navázaném na atom uhlíku – délka se tedy zvyšuje v pořadí: C–F < C–Cl < C–Br < C–I. Další důležitou roli ve vlastnostech a potažmo v reaktivitě halogenderivátů hraje polarizovatelnost vazby, jež je způsobena rozdílem elektronegativit dvou prvků tvořících danou vazbu, v našem případě uhlík–halogen. Čím větší je elektronegativita halogenu oproti uhlíku, tím větší polarizace vazby nastává a vzniká tak parciální kladný náboj na uhlíku a parciální záporný náboj na halogenu. Uplatňuje se tedy takzvaný indukční efekt halogenu vůči uhlíku (u alifatických sloučenin). Avšak aby došlo ke štěpení vazby, musí se děje účastnit také molekuly rozpouštědla nebo činidla a snadněji štěpení nastane ve chvíli, kdy je k atomu s parciálním kladným nábojem vázán halogen s malou afinitou k vazebným elektronům a s větším atomovým poloměrem. Tento jev vysvětluje, proč reaktivita, resp. snadnost heterolytického štěpení vazby je následující: C–I < C–Br < C–Cl < C–F.^{2,3}

1.2 Biosyntéza halogenovaných organických sloučenin

Halogenderivátů je známo obrovské množství, považují se, či se spíše považovaly za z převážné většiny synteticky vyrobené a netvořené žádnými přírodními pochody. Mělo se za to, že pokud byly nalezeny v přírodě či živých organismech, pravděpodobně se tam dostaly lidskou činností, alespoň tak uvádí jeden z literárních zdrojů.¹ Avšak v některých složitějších přírodních látkách se halogeny vyskytují. Například hormony štítné žlázy (thyroxin - **10**) obsahují jod, produkty některých plísní obsahují chlor (griseofulvin - **11**), mořské řasy produkují velkou spoustu methylbromidu a chaluhy obsahují jód.³



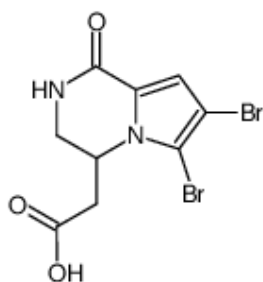
10 Thyroxin



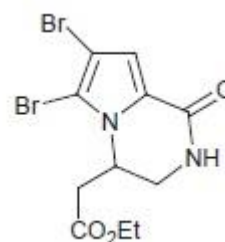
11 Griseofulvin

Obrázek 4 – Halogenderiváty vyskytující se v živých organismech.³

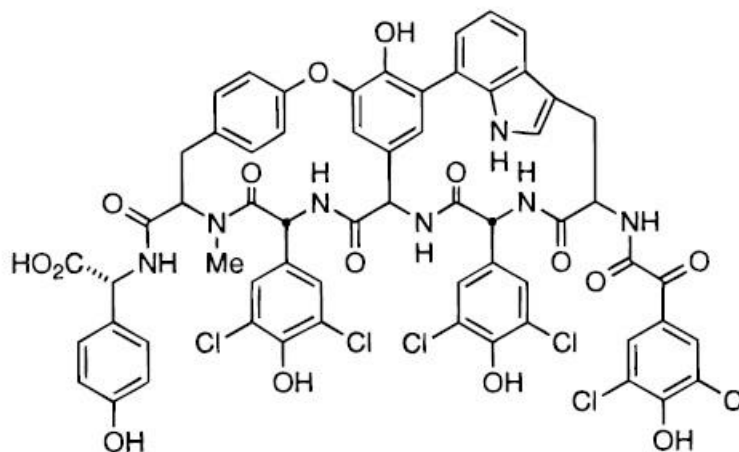
S vývojem technologií a pokrokem v oblasti analytických metod se ukazuje, že přírodních halogenderivátů je možná mnohonásobně více, než se čekalo a můžeme je nalézt například v houbách, bakteriích, vodních rostlinách a živočiších. Gribble^{4,5} ve svých shrnujících člancích uvádí velké množství jak chlorovaných, tak bromovaných sloučenin detekovaných při chemických analýzách ve výše uvedených organismech. Jsou to například longamide B (**12**) izolovaný z mořské houby *Agelas dispar*⁶ či hanishin (ethylester longamidu B, **13**) taktéž z mořské houby *Acanthella carteri*.⁷ Bakterie rodu *Streptomyces* produkují velké množství metabolitů, z nichž mnoho obsahuje halogeny, například chloropeptin I (**14**) inhibující replikaci viru HIV je produkován bakterií *Streptomyces WK-3419*.⁸



12 Longamide B



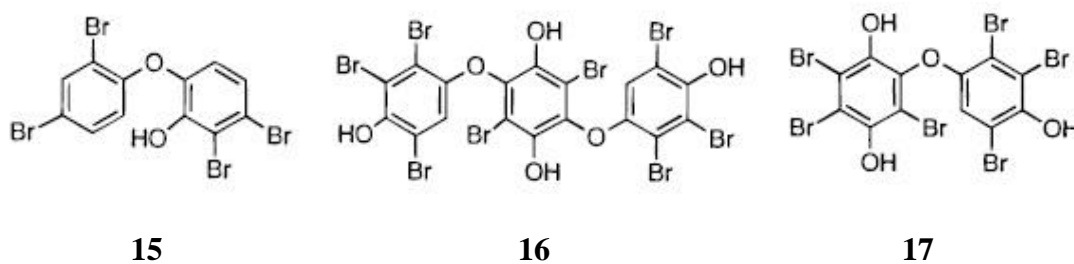
13 Hanishin



14 Chloropeptin I

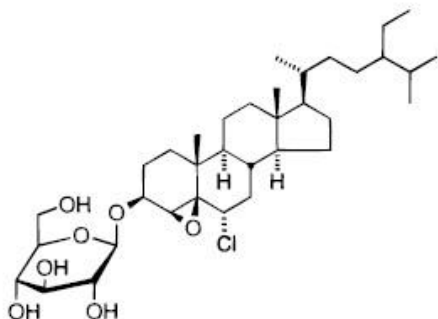
Obrázek 5 – Halogenderiváty vyskytující se v živých organismech.^{6,7,8}

Další mořské houby rodu *Dysidea herbacea* produkují jako metabolity polybromované difenylethery jako **15**, jež je možno brát jako jakýsi „pre-dioxin“, neboť podobné in vitro enzymatické přeměny byly v minulosti prokázány.⁹ Mořští červi *Enteropneusta* jsou bohatým zdrojem halogenovaných fenolů a indolů, majoritním metabolitem živočicha *Ptychodera flava laysanica* jsou například oktambromovaný ether **16** či bromovaný difenylether **17**.⁴ Tyto látky jsou v této práci uváděny pro svou strukturní podobnost s triclosanem.

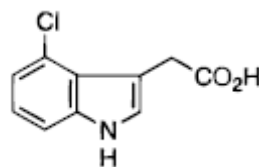
Obrázek 6 – Polybromované difenylethery, jež jsou produkovány živými organismy.^{4,9}

Mnoho organohalogenovaných (i nehalogenovaných) sloučenin slouží jakožto ochranné chemické prostředky rostlin a živočichů (antibakteriální, antifungicidní, atd.). Ne všechny organohalogenované látky však mají funkci ochrany před predátory, můžeme nalézt i sloučeniny, které slouží jako feromony – německý šváb *Blattella germanica* syntetizuje blattellastanosid A (**18**) a B. Chlormethan hraje klíčovou roli při degradaci ligninu houbou *Phellinus pomaceus*, jež způsobuje hnilobu dřeva. Kyselina (4-chlor-1*H*-indol-3-yl)octová (**19**) a její methylester jsou přírodní růstové hormony

rostlin a jsou produkovány například zeleným hrachem, čočkou, vikví, hrachorem či bobem obecným. Atomy chloru v molekule antibiotika vancomycinu (**20**) jsou stěžejní při vynucení správné konformace pro navázání receptoru.^{4,5,10}



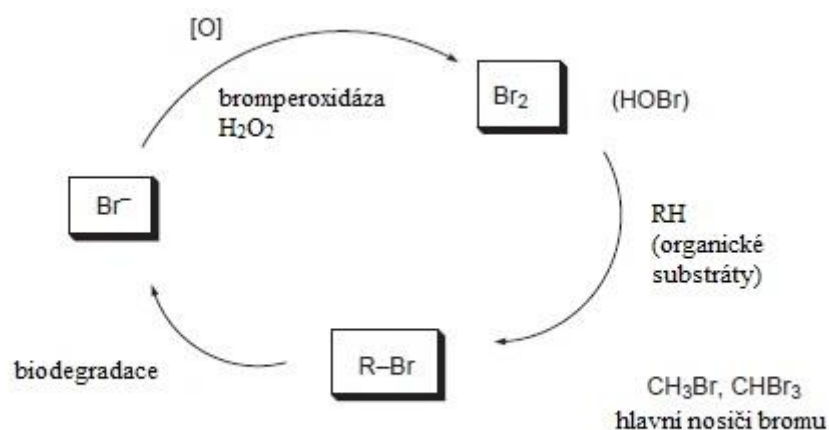
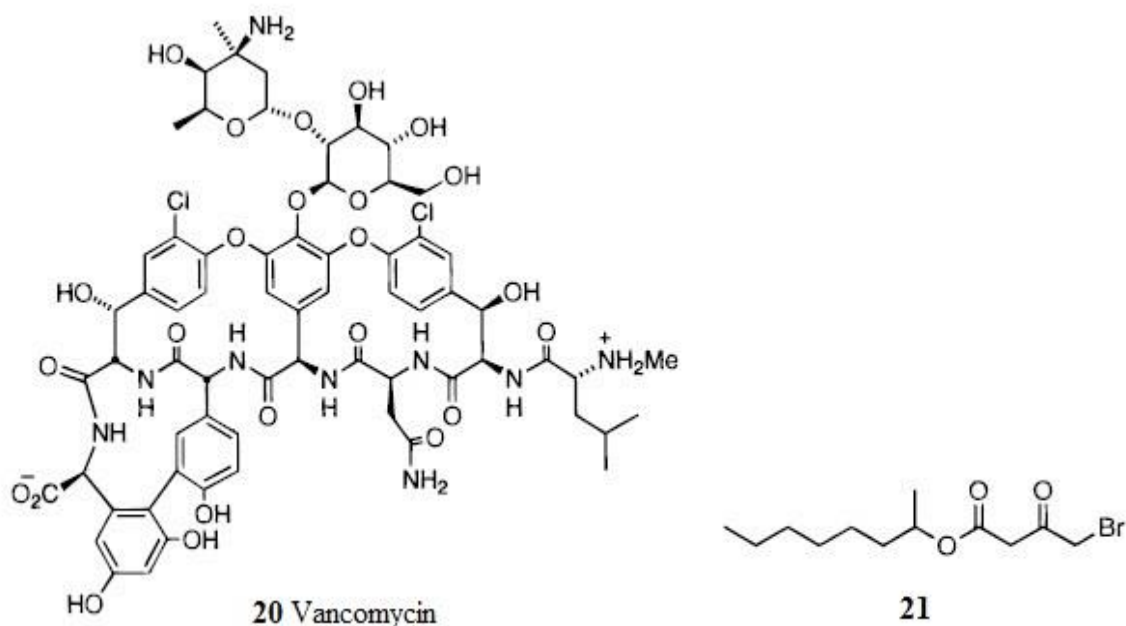
18 Blattellastanosid A



19 Kyselina (4-chlor-1H-indol-3-yl)octová

Obrázek 7 – Příklad přírodních halogenderivátů.^{4,5,10}

Zajímavý bromester (**21**) byl izolován z mozkomíšního moku člověka (dále byl přítomen u koček nebo hlodavců), tato látka funguje jako spouštěč REM fázi (rapid eye movement, česky rychlé pohyby očí) lidského spánku. Koncentrace **21** je podle výzkumů až 100-200krát větší v oční sítnici, hypofýze a mozkové kůře, nežli v krvi jedince. Naproti tomu role jednoduchých halomethanů se zdá být taková, že slouží k recyklaci halogenů, potažmo halogenidů (dvouprvkové sloučeniny halogenů s elektropozitivnějšími prvky nebo soli halogenvodíků) mezi oceány, atmosférou a zemí. Jako příklad je uveden cyklus bromu v přírodě, viz obr. **22**. Ve více než 100 druhů mořských živočichů byly nalezeny enzymy bromperoxidázy schopné oxidovat bromid na brom (případně bromnan ve formě kyseliny bromné) či na komplex bromu schopného navázání na enzym. Chlorperoxidáza a jiné peroxidázy mají také schopnost oxidovat bromidy.^{4,5}

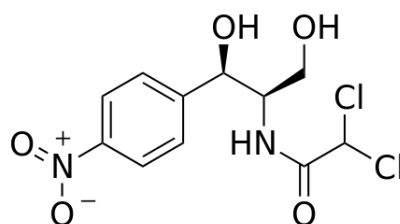


22 Biogenní cyklus bromu

Obrázek 8 – Příklad halogenderivátů; biogenní cyklus bromu.^{4,5,10}

Mnoho studií ukazuje, že některé mikrobiální systémy mohou biodegradovat bromalkany, bromfenoly a další organobromové sloučeniny.¹¹ Žaludovec *Amphitrite ornata* disponuje dehaloperoxidázou, která katalyzuje dehalogenaci bromfenolů (ať už trihalogenovaných fenolů na dihalogenované chinony potažmo monohalogenovaných fenolů na chinony).¹² Brommethan a směsné bromchlormethany jsou pomocí *Methylosinus trichosporium* degradovány na oxid uhličitý a bromid; brommethan je degradován anaerobně ve slaniscích na methanthiol. Z mořského planktonu byly izolovány haloperoxidázy produkující CHBr₃, CH₂Br₂, CH₂I₂, CH₂ClI. Aktivní bromperoxidázy byly nalezeny v 94 druzích červených, zelených a hnědých mořských řas.^{5,13,14}

Antibiotikum chloramfenikol (**23**), který byl objeven v padesátých letech minulého století, je jedním z prvním objevených a posléze úspěšně používaných antibiotik. Bylo to první masivně vyráběné antibiotikum, bylo používáno plošně ve vyspělých i rozvojových zemích pro svou širokou škálu účinku, v dnešní době se v západním světě používají antibiotika nové generace, a tak se od jeho použití ustoupilo. U antibiotik nové generace se však projevuje v čím dál větší míře (díky častému předepisování těchto léků) rezistence bakterií, a proto je snaha vracet se k dříve používaným antibiotikům, vůči kterým se neprojevuje bakteriální rezistence. V rozvojových zemích je to stále jedno z nejvíce používaných antibiotik pro svou nízkou cenu a dobrou dostupnost, je účinný proti celé řadě grampozitivních a gramnegativních bakterií a anaerobních organismů, nežádoucím účinkem je však jeho toxicita pro kostní dřeň a následná aplastická anémie, která může být i smrtelná. Z tohoto důvodu je léčivo předepisováno pouze při život ohrožujících infekčních onemocněních, kde neexistuje jiná alternativa a kde výhody převažují nad riziky chloramfenikolu.^{15,16,17}



23

Obrázek 9 – Molekula antibiotika chloramfenikolu.^{15,16,17}

1.3 Průmyslové použití organických halogenderivátů a jejich kvantifikace parametrem AOX

Během let se výroba a použití halogenovaných organických látek v rámci různých průmyslových odvětví zvyšovaly. Některé z těchto látek jsou toxické, mutagení, karcinogenní a mají škodlivé účinky na zdraví lidí, živočichů a na životní prostředí. Důležitým ukazatelem pro měření množství ve vodě rozpustných organicky vázaných halogenů je takzvaný parametr AOX – z anglického Adsorbable Organic Halides/Halogens, neboli česky Adsorbovatelné Organické Halogeny (chlor, brom, jód, nikoli fluor). Tyto látky při stanovení AOX musí být adsorbovány z vody na aktivní uhlí a v následné oxidační proceduře převedeny na příslušné halogenovodíky, jejichž koncentrace je následně kvantifikována. Parametr AOX pokrývá mnoho látek od jednoduchých těkavých sloučenin

jako chloroform až po složitější organohalogenované látky typu dioxinů a PCB s různými stupni toxicity. Velká většina AOX jsou látky obsahující chlor, látky obsahující brom či jód se však vyskytují také. Téměř všechny perzistentní organické polutanty jsou organohalogenované látky (viz. Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech), nicméně u mnohých z nich musí být prozkoumán jejich vliv na zdraví člověka a na životní prostředí, tudíž musí zůstat zahrnuty do AOX parametru. Mezi hodnotou AOX a toxicitou neexistuje žádný vztah, nicméně se má za to, že se zvyšujícím se počtem atomů halogenu (platí hlavně u chloru) je nebezpečnost látky větší; a také delší expozice organohalogenovaným sloučeninám mohou mít dopad na lidské zdraví a na životní prostředí, záleží však na konkrétní látce, jejíž působení je posuzováno.

Jedním z hlavních zdrojů úniků AOX ve světě i v ČR je průmysl celulózy a papíru. Použitím chloru a oxidačně působících chlorderivátů (např. kyselina chlorná a její soli) pro bělení tkanin vznikají reakcí chloru s organickou hmotou chlorované organické látky, které mohou být současně s vyčištěnou odpadní vodou vypouštěny a stanoveny jako AOX. Dalším významným zdrojem organických halogenů jsou spalovny odpadů, ve kterých jsou spalovány látky s obsahem halogenů (hlavně chloru a bromu). Mezi další hlavní znečišťovatele patří průmyslové objekty vyrábějící a používající chlorované a bromované sloučeniny, jedná se například o chemický průmysl, povrchovou úpravu kovů, tiskárny, odpadový průmysl, úpravu a čištění textilu apod. V České republice byly v roce 2013 nahlášeny úniky AOX ve výši 46 tun, přes 20 tun těchto látek bylo vypuštěno do odpadních vod nadlimitně. Největším znečišťovatelem byla v tomto směru společnost Mondi Štětí, a.s. vyrábějící papír a celulózu (přes 14 tun AOX do vody).¹⁸

Krátce po uvedení AOX v roce 1976 byl tento parametr správně užíván pro tzv. „skutečné“ AOX složky (například DDT a jeho metabolity, PCB atd.), ale bohužel také nesprávně pro neadsorbovatelné organohalogenované sloučeniny jako například vysokomolekulární organohalogeny v rostlinách a dokonce pro anorganické látky. Otázka množství v přírodě se vyskytujících Adsorbovatelných Organických Halogenů AOX byla zodpovězena objevením více než 3650 organohalogenovaných sloučenin, mezi nimiž například vysoce reaktivní, karcinogenní vinylchlorid. Rozšíření parametru AOX na tzv. AOX-S18 pro kaly a sedimenty (kde A nevyjadřuje adsorbovatelné, ale adsorbované) je také sporné, jelikož v sobě zahrnuje také velice technicky důležitou ve vodě nerozpustnou (a tudíž dle definice z vody neadsorbovatelnou) látku: polyvinylchlorid (PVC). Hlavním problémem parametru AOX se zdá být fakt, že adsorbovatelné halogenované látky nemohou být a priori kategorizovány jakožto přírodní/člověkem vytvořené, biotické/abiotické, škodlivé/neškodné.

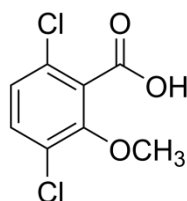
Pokud je aplikován na kaly a sedimenty, adsorbované organohalogeny nejsou ve vodě rozpustné, tudíž neadsorbovatelné a dle definice nejsou AOX.¹⁹

Organohalogenované sloučeniny tedy mohou představovat bezpečnostní riziko, neboť se hromadí v životním prostředí a také kvůli jejich schopnosti se bioakumulovat v potravním řetězci hrozí nebezpečí pro vodní organismy žijící v blízkosti odtoků u průmyslových zařízení, která tyto látky používají či vyrábějí. Jak bylo řečeno výše, AOX tedy není úplně dokonalý ukazatel, avšak jakožto základní ukazatel znečištění vod slouží jako užitečný nástroj z hlediska shody vypouštěcích limitů.²⁰

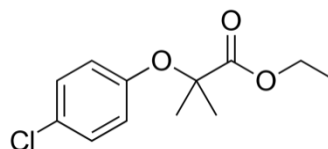
1.4 Chlorované fenoly

Chlorované fenoly (chlorfenoly, dále jen CF) a jejich deriváty jsou perzistentní organické polutanty používané při výrobách barviv, léčiv a jiných průmyslových produktů, hlavně složitějších chlorovaných uhlovodíků. Mezi CF můžeme zařadit monochlorfenoly, polychlorfenoly, chlornitrofenoly, chloraminofenoly a chlormethylfenoly, tyto látky jsou vysoce toxické pro živé organismy díky svým karcinogenním, mutagenním a cytotoxickým vlastnostem. Světová zdravotnická organizace a Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny zařadila několik polychlorfenolů mezi potenciální karcinogeny.

Použití na výrobu agrochemikálií činí asi 80-90% celkové spotřeby chlorfenolů, vyrábí se z nich například herbicid dicamba (3,6-dichlor-2-methoxybenzoová kyselina, **24**) či 2,4-dichlorfenoxyoctová kyselina. Mezi léčiva odvozená od CF můžeme se zařadit například clofibrate (komerčně jako Atromid-S, systematicky ethyl 2-(4-chlorfenoxy-2-methylpropionát, **25**) dříve používaný pro léčbu vysokého cholesterolu v krvi (v roce 2002 se pro nežádoucí účinky přestal používat), dále to jsou léčiva Mervan a Aldofene s protizánětlivým, potažmo analgetickým účinkem. Mezi biocidní látky (herbicide, pesticidy, insekticidy a jiné) na bázi CF patří například baktericidní Santophen (pentachlorfenol) či Chlorophene. Pentachlorfenol je také používán při výrobě konzervantů dřeva a celulózy. Sodná sůl pentachlorfenolu je ve vodě rozpustná látka a používá se jako konzervant do barev, lepidel, textilií, kožešin a kůží.²¹



24 Dicamba



25 Clofibrate

Obrázek 10 – Příklad vyráběných chlorovaných fenolů používaných jako biologicky účinné látky.²¹

Co se týče toxicity CF, jak už bylo řečeno výše, jsou vysoce toxické pro živé organismy, téměř všechny vykazují určitý stupeň baktericidních vlastností, které se zvyšují s počtem navázaných atomů chloru. Jejich efekt tkví v blokaci enzymů katalyzujících oxidativní fosforylaci a syntézu adenosintrifosfátu (ATP). Chlorfenoly vykazují také fytotoxické účinky (poškozující rostliny), ty se opět mohou silněji projevit u polychlorovaných látek, záleží také na množství, rozpustnosti ve vodě a pH. Některé rostliny mohou dané CF absorbovat, transformovat a vyloučit bez větší újmy, jiné jsou naopak velice citlivé na jejich přítomnost. Ryby a jiné vodní organismy vstřebávají CF žábry, trávicím traktem nebo povrchem těla. Různá měření ukázala, že akutní toxicita pro bezobratlé, koryše, sladkovodní a mořské ryby vzrůstá se stupněm chlorace. Pro mono-, di- a trichlorované fenoly byla určena 2-4 denní hodnota $LC_{50} = 0,6 - 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ podle druhu živočichů. Pro pentachlorfenol pak byla stanovena hodnota $LC_{50} = 0,03 - 0,6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, u některých odolných bezobratlých to bylo $5 - 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Při nízkých koncentracích CF působí na živé organismy také chronickou toxicitou, například 2,4-dichlorfenol a 2,4,6-trichlorfenol mají vliv na oplození vajíček ježovek. Chlorfenoly mohou být ve vodách přítomny v různých formách, buď rozpuštěné ve volné či komplexované podobě; adsorbované na vodních sedimentech, případně přenášené v biologických tkáních.^{21,22}

Z vod bývají odstraněny několika možnými způsoby: biodegradací, fotorozkladem, adsorpcí či odpařením do atmosféry. Vzhledem k tomu, že CF jsou biocidní, tak aby biodegradace mohla probíhat, musí se použít bakterie a mikroorganismy vůči těmto látkám imunní a také je nutné nechat nějaký čas organismům na adaptaci. Pro mikroorganismy používané při konvenčním biologickém čištění jsou CF toxické.²³

Byla studována biodegradace CF a jejich derivátů v různých druzích bakterií, některé z nich vykazují schopnost zpracovat tyto látky. Rozklad může probíhat buď aerobně či anaerobně. Aerobní cesta vede obvykle přes oxidaci na chlorkatecholy, naproti tomu anaerobní způsob rozkladu probíhá reduktivní dehalogenací, při které jsou atomy chloru postupně nahrazovány atomy vodíku.²⁴ Reduktivní dehalogenace je velmi důležitá, neboť mnohdy jsou CF odolné vůči aerobnímu bakteriálnímu ataku, ale mohou být reduktivně dehalogenovány na méně chlorované fenoly mnohem snadněji. Kombinace fenol-dehalogenujících a fenol-rozkladných kultur byla použita pro úplnou mineralizaci pentachlorfenolu.²⁵

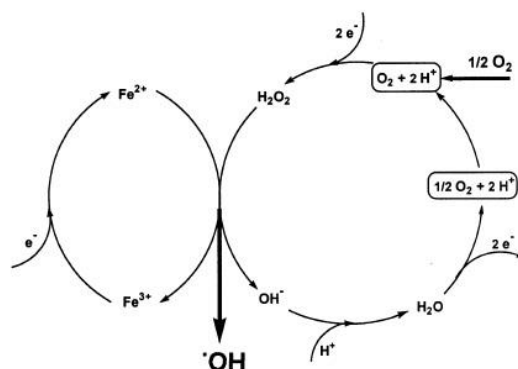
1.4.1 Techniky chemické degradace vyvíjené pro rozklad biocidních halogenovaných fenolů

V článku od Kima a spol.²⁶ je popsána dechlorace pentachlorofenolu za použití elementárního železa (ZVI – zero valent iron) a modifikovaného elementárního železa (vrstvení s platinou – Pt/Fe, palladiem – Pd/Fe, niklem – Ni/Fe nebo s mědí – Cu/Fe). Samotné železo vykazovalo oproti dříve uveřejněným studiím mnohem nižší účinnost degradace PCF, přesnější jeho poločas rozpadu činil 7,4 dnů. Železo ve směsi s výše zmíněnými kovy však dopadlo ještě hůř a poločas rozpadu PCF se pohyboval mezi 36 – 43 dny. Autoři jako důvody nižší reakční rychlosti uvádějí rozdílné chování různých sloučenin – u jiných studií degradace několika chlorovaných ethanů, ethenů a methanů byla totiž naopak pozorována zvýšená reakční rychlost při použití bimetalických směsí oproti samotnému elementárnímu železu.^{27,28} Pravděpodobně také hraje roli chování PCF a méně chlorovaných fenolů v závislosti na pH a případné sorpci na povrch kovů.

Chlorfenoly je také možné odstraňovat z vod pomocí elektrochemické oxidace na elektrodách. V publikaci byly použity různé druhy anod (Pt, IrO₂, PbO₂, SnO₂) na degradaci mono-, di-, trichlorovaných fenolů a pentachlorofenolu. Při nízkých použitých proudcích (~0,06 mA·cm⁻²) bylo dosaženo více než 50% proudové efektivity v porovnání s vysokými proudy (5 mA·cm⁻²), kdy efektivita byla pouze v řádech jednotek procent.²⁹ Z hlediska rychlosti odbourávání CF, výsledky se lišily jak vzhledem k odstraňovanému substrátu, tak k použité anodě. Nejlepších výsledků z pohledu rychlosti odstranění CF a vzhledem k proudové efektivitě bylo dosaženo za použití SnO₂ anody. Všechny elektrody ale bohužel vykazovaly s časem zanášení (pasivaci), jemuž nebylo možné zabránit a u elektrod ani nebyla možná regenerace.

Jiným způsobem využití elektrického proudu pro odbourání CF je tzv. elektro-Fentonova oxidace, neboli elektrochemicky asistovaná Fentonova reakce. Ta je známa již od konce 19. století, kdy ji objevil Henry Fenton³⁰, a poprvé ji využil k mineralizaci kyseliny vinné za účasti železnatých iontů a peroxidu vodíku. Tyto reaktanty jsou známy jako tzv. Fentonovy reagenty a jsou odpovědné za vznik hydroxylových radikálů, jež jsou velmi silná oxidační činidla. Fentonovu reakci je možné použít pro odstranění širokého spektra organických polutantů v odpadních vodách. V klasické podobě či v určitých obměnách je využívána dodnes. Elektro-Fentonovu reakci využil také Oturan et al.³¹ na degradaci pentachlorofenolu (PCF). Fentonovy reagenty jsou generovány in situ, tedy lépe řečeno hydroxylový radikál je tvořen na elektrodě z vody a železnatého iontu, jež je do směsi

přidáván před elektrolýzou vodného roztoku PCF ve formě Mohrovy soli $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Obrázek 11). Reakce byla prováděna v elektrochemickém zařízení, které se skládalo z tříelektrodové elektrolytické cely (pracovní elektrody z uhlíku, pomocná platinová a referenční kalomelová). Autoři poukázali na poněkud nižší rychlost odstraňování PCF v porovnání s jinými studovanými organickými polutanty a méně chlorovanými CF pomocí elektro-Fentonovy reakce.

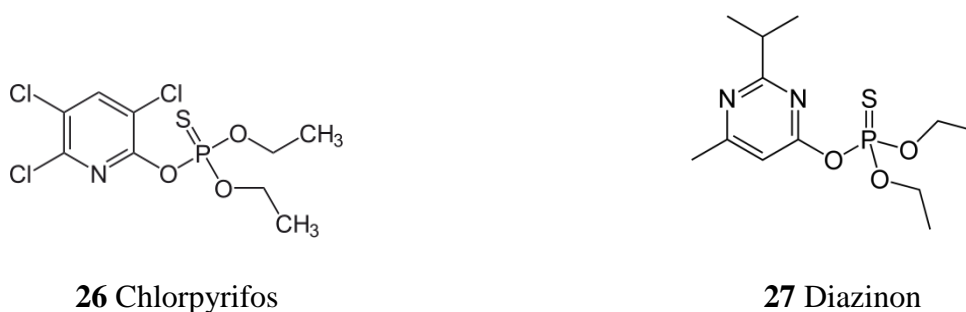


Obrázek 11 – Elektro-katalytický vznik hydroxylových radikálů tzv. elektro-Fentonovým procesem.³¹

Degradace PCF a tvorba meziproduktů byla sledována pomocí HPLC analýzy, díky níž bylo zjištěno, že rozpad PCF probíhá přes tvorbu hydrochinonů (3,4,5,6-tetrachlor-1,2-hydrochinon a 2,3,5,6-tetrachlor-1,4-hydrochinon), chinonů, hydroxylovaných chinonů a následným otevíráním kruhů a vznikem alifatických částečně chlorovaných sloučenin. A ačkoli bývají chlorované hydrochinony a chinony poměrně stabilní, autoři uvádějí, že neprobíhala akumulace meziproduktů rozpadu PCF a oxidace hydroxylovými radikály probíhala snadněji než samotného výchozího substrátu. Průběh degradace PCF popisuje následující *Schéma 1*:

(cca 400 miligramů adsorbované látky na gram sorbentu), aktivovaný kal vykazoval srovnatelné hodnoty sorpce (cca 285 mg·g⁻¹), popílek měl však hodnoty sorpce nižší (cca 110 mg·g⁻¹). I tak je možné využít tyto sorbenty k odstranění znečišťujících látek z odpadních vod za využití vlastních zdrojů (aktivovaný kal) čistíren odpadních vod.³³

Zajímavou studii provedli v Americe Wilson a spol.,³⁴ ti zkoumali vystavení devíti předškolních dětí ve věku 2-5 let organickým polutantům v podobě pesticidů a jiných perzistentních organických polutantů, které se běžně vyskytují doma a ve školních zařízeních. V průběhu 48 hodin byly odebrány vzorky ve vnitřních a vnějších prostorách mateřských škol a domovech dětí – vzorky vzduchu, vody, půdy z hřišť, a také vzorky a analýzy stravy a moči. Studie byla zaměřena na polycyklické aromatické uhlovodíky, organochlorované pesticidy, polychlorované bifenyly, organofosfátové pesticidy (chlorpyrifos - **26**, diazinon - **27**), trávnickový herbicid 2,4-dichlorfenoxycetovou kyselinu a fenoly (PCF, nonylfenol, bisfenol-A). Dále byly nashromážděny podrobné informace od rodičů, které mohly souviset s možným vystavením dětí potenciálním zdrojům chemikálií (např. používání chemikálií, kouření ve vnitřních prostorech, atd.). Bylo zjištěno, že uvnitř byly naměřené hodnoty vyšší než venku, hodnoty naměřené v mateřských školách a doma byly srovnatelné. Inhalace byla nejběžnější pro přijímání organofosfátových, organochlorovaných pesticidů, polychlorovaných bifenyly a jiných těkavých sloučenin, přijímání pomocí potravy však představovalo další významný činitel, jímž byly děti polutantům vystaveny. Celkové dávky výše zmíněných látek, kterým byly děti během studie vystaveny, ale byly daleko pod hranicí referenčních dávek.

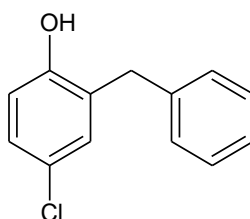


Obrázek 12 – Příklad organofosfátových pesticidů, kterým jsou vystaveny děti předškolního věku.³⁴

1.4.2 Chlorophene

Chlorophene, neboli 2-benzyl-4-chlorfenol (**A1**) je látka, kterou můžeme zařadit mezi kontaminanty, jejichž hodnoty ve vodách a obecně v životním prostředí je nutné sledovat. Chlorophene (*Obrázek 13*) se používá jako antibakteriální činidlo v produktech osobní péče, domácích dezinfekčních prostředcích a také jako biocidní látka v průmyslu a zemědělství (na

farmách a ve velkochovech). Vzhledem k širokému záběru použití se dostává do vodního prostředí, a kvůli své toxicitě (stejně jako další chlorfenoly) a špatné odbouratelnosti se hromadí jak ve vodě, tak v půdě.^{35,36} Chlorophene v koncentracích až kolem $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ byl nalezen v aktivovaném kalu čistíren odpadních vod a také v jejich odtocích v koncentracích $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Předpokládá se, že toxicita **A1** je pro člověka nízká, jsou však známé důkazy o jeho karcinogenitě a mutagenitě u zvířat.^{37,38} V poslední době byly u **A1** také poměrně silné antiandrogenní účinky - při studii rybí žluči zde byl společně s triclosanem nalezen a vykazoval až 50 % veškeré antiandrogenní aktivity v porovnání s asi 20 dalšími studovanými látkami.³⁹

**A1****Obrázek 13** – Molekula chlorophenu.

K degradaci **A1** (a jiných organických polutantů) ve vodách lze využít tzv. Advanced Oxidation Methods (AOP), neboli Pokročilé oxidační metody. Tyto procesy jsou charakteristické vznikem hydroxylových radikálů $\cdot\text{OH}$, které jsou jakožto silná oxidační činidla schopna odbourávat z vod širokou škálu organických sloučenin. Mezi tyto metody patří například fotokatalýza pomocí TiO_2/UV ^{40,41}, elektrochemické odbourávání⁴², sonoelektrochemické odbourávání^{43,44}, ozonizace⁴⁵, oxidace oxidem chloričitým⁴⁶, manganistanem draselným⁴⁷ a procesy založené na Fentonově oxidaci, které mají v posledních desetiletích různá využití.

Benítez a spol. se zabývali degradací chlorophenu poměrně obsáhle a využívali k tomu jak ozonizaci, tak také fotokatalýzu pomocí UV záření nebo kombinací UV záření a H_2O_2 .^{48,49} Ozonizace **A1** byla prováděna při rozsahu pH 3-11 a byly určeny rychlostní konstanty při každé hodnotě pH. Bylo zjištěno, že reakce probíhá rychleji při vyšším pH, což souvisí s hodnotou disociační konstanty **A1** ($\text{pK}_a = 9.81$), tedy ve své disociované formě **A1** s ozonem reaguje ochotněji než v nedisociované. Za použití HPLC-TOFMS se podařilo analyzovat 24 meziproductů, díky nimž bylo možné navrhnout mechanismus rozkladu **A1** (Schéma 2). Měření toxicity (pomocí přístroje Microtox Model 500 Toxicity Analyzer, který měří schopnost roztoku inhibovat bioluminiscenci mořské bakterie *Vibrio fischeri*) také ukázalo, že

všechny tyto meziprodukty jsou méně toxické než výchozí chlorophene. Při použití UV záření a kombinace UV a H_2O_2 byl z vod odstraňován **A1** spolu s dalšími nebezpečnými látkami, které se v posledních letech často objevují v odpadních vodách. Experimenty byly prováděny pomocí monochromního ultrafialového záření o vlnové délce 254 nm při určitých hodnotách pH. Bylo zjištěno, že při provedení reakce UV zářením v kombinaci s peroxidem vodíku, bylo dosahováno vyšších reakčních rychlostí rozkladu, a to jak **A1**, tak dalších studovaných látek. Opět byly analyzovány meziprodukty a navrženy reakční mechanismy, ten pro **A1** je možné si prohlédnout níže. Měření toxicity stejně jako v předchozí studii (provedení analýz shodné s výše uvedeným) potvrdilo, že toxicita meziproduktů je nižší než výchozích látek.

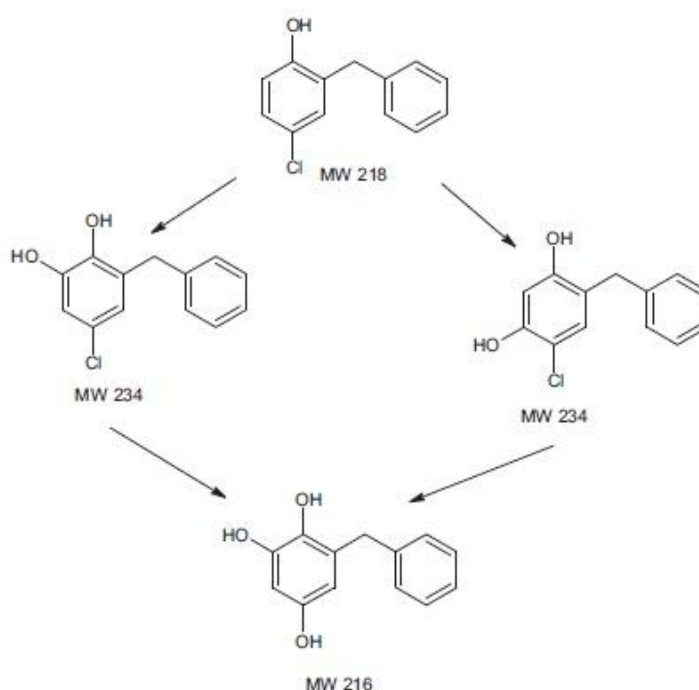


Schéma 2 - Návrh reakčního mechanismu rozkladu **A1** ve vodě pomocí UV záření.⁴⁹

Elektro-Fentonovu oxidaci využíval Sirés³⁷ ve své práci, kde popisuje degradaci **A1** elektrolýzou při hodnotě pH 3, při stálém proudu, se síranem sodným jako pomocným elektrolytem a železitými ionty jako katalyzátory. Byly testovány různé druhy elektrod (např. platinová, borem dopovaná diamantová-BDD jako anody a kyslíková difuzní elektroda jako katoda). Hlavní oxidační činidlo, hydroxylové radikály, byly tvořeny jak na anodě oxidací vody, tak reakcí elektrochemicky generovaných Fentonových reagentů Fe^{2+} a H_2O_2 , jež oba vznikaly na katodě.

Rayorth a spol.⁵⁰ využívali k odstranění **A1** ultrazvukem iniciovanou oxidativní degradací. Pokusy byly prováděny v sonoreaktoru se stopovým množstvím chlorophenu

($6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) při frekvenci 620 kHz a měrném výkonu $40,25 \text{ W} \cdot \text{ml}^{-1}$. Vymizení **A1** z reakční směsi bylo docíleno přibližně po 40 minutách ultrasonifikace. Tato metoda byla posléze úspěšně vyzkoušena i s říční vodou, kde se neprojeví interference s anorganickými ionty obsaženými ve vodě.

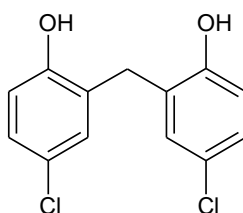
Zhang a Huang³⁵ využívali k odstranění **A1** a triclosanu oxidy manganu, přesněji MnO_2 a $\text{MnO}(\text{OH})$ – neboli oxid-hydroxid manganitý - manganit. Tato oxidační činidla byla zvolena z důvodu přítomnosti oxidů manganu v půdách společně s oxidy železa a hliníku. U těchto oxidů se projevuje schopnost určitým způsobem reagovat (hydrolyzním, oxidačním nebo redukčním procesem) s organickými polutanty, které jsou v půdách a rozkládat je na méně nebezpečné látky. Z výsledků studie vyplývá, že oxidy manganu jsou schopné odstraňovat **A1** (i triclosan). Byly určeny reakční konstanty při různých hodnotách pH; mineralizace polutantů probíhala rychleji v kyselém prostředí (což koresponduje s kyselým pH půd), od pH 5,5 se rychlost reakce snižovala. Velký význam na rychlost reakce měla také přítomnost organické hmoty a rozpuštěných iontů kovů. Tyto látky jsou přítomny v půdách a mohou zpomalovat reakci sorpcí na oxidy manganu a brání tak jejich reakci s organickými látkami.

K dalším způsobům odstraňování **A1** z vod můžeme zařadit také membránovou filtraci (ultra- či nanofiltrace) s následnou chemickou oxidací - chlorací nebo bromací. Případně za opačného uspořádání, tedy chemická oxidace s následnou ultra/nanofiltrací. Byly provedeny pokusy k odstranění **A1** a dalších vybraných látek z modelových vod (povrchové a odpadní), po ultra- či nanofiltraci byly jak permeáty, tak retentáty podrobeny chemické oxidaci chlorací a bromací, případně naopak. Obě tato uspořádání vykazovala takřka 100% účinnost odstranění studovaných látek z modelových vod.^{51,52}

A1 je možné z vod odstraňovat také biologicky. Například pomocí tzv. biofiltrů, které mohou sloužit k zachycování **A1** a jemu podobných látek z odpadních vod. Onesios a spol.^{53,54} provedli laboratorní pokusy v pískových kolonách naočkovaných odtoky z čistíren odpadních vod, které tak v písku vytvořily biofilm. Testováno bylo 15 farmaceutik a produktů osobní hygieny (např. gemfibrozil, ibuprofen, ketoprofen, naproxen, triclosan, biosol aj.) a u **A1** a dalších 10 látek byla zjištěna po průchodu kolonou menší než 5% zbytková koncentrace. Z biologického hlediska našel uplatnění enzym lakáza (anglicky Laccase) z houby *Trametes versicolor*, který po kovalentní immobilizaci na chemicky modifikované polypropylenové membráně vykazoval oxidační schopnosti vůči fenolickým substrátům včetně **A1**. Nejvyšší účinnost enzymu byla zjištěna při pH 5,5 a teplotě $55 \text{ }^\circ\text{C}$.⁵⁵

1.4.3 Dichlorophene

Dichlorophene, neboli 2,2'-metylenbis(4-chlorfenol), dále jen **B1** (Obrázek 14), je chlorovaná fenolická látka vykazující stejně jako **A1** baktericidní a fungicidní účinky. A právě pro tyto své vlastnosti se **B1** používá společně s jinými antibakteriálními činidly pro dezinfekce nemocnic a do domácích čističů. Také se používá hlavně do kosmetických přípravků, například v Japonsku byl pro svou možnou toxicitu pro člověka v kosmetice zakázán, v zemích Evropské unie nesmí být maximální nalezená koncentrace **B1** větší než 0,5 %.^{38,56,57} Používá se ve veterinářství jako antihelmintikum neboli prostředek proti parazitickým červům k odčervení psů a koček.⁵⁸



B1

Obrázek 14 – Molekula dichlorophenu.

Co se týče odstraňování této látky, opět je možno využít několik metod. Mezi ty, které byly pro degradaci **B1** použity, můžeme například jmenovat použití bimetalických systémů⁵⁹, fotodegradaci⁶⁰ či využití enzymatických procesů v podobě působení různých druhů enzymů (lakáza⁶¹, CYPBM3 peroxidáza⁶², univerzální peroxidáza z houby *Bjerkandera adusta*⁶³).

Enzym lakáza byl použit pro degradaci jak **B1**, tak **A1** a autoři uvádějí, že reakce probíhaly dle kinetiky druhého řádu a mezi důležité reakční cesty patřily dimerizace obou látek a také nukleofilní substituce chloru hydroxy skupinou. Toxicita meziproductů v průběhu degradačního procesu klesala.⁶¹

Cytochromy P450 (CYP) jsou enzymy obsahující v sobě molekulu, případně molekuly hemu, což je nebiřkovinná část hemoglobinu, díky jejíž přítomnosti je schopna pomocí Fe^{2+} přenášet kyslík v tělech obratlovců a dalších živočichů. HEM je schopen vkládat molekulu kyslíku do různých substrátů. Peroxygenáza s pojmenováním CYPBM3 “21B3” byla izolována z bakterie *Bacillus megaterium* a v rámci výzkumu degradace **B1** a několika organofosfátových pesticidů u ní byla zjištěna schopnost štěpit tyto nebezpečné látky na jednodušší a méně toxické.⁶²

Pomocí univerzální peroxidázy z houby *Bjerkandera adusta* byl degradován **B1** společně s dalšími pesticidy za přítomnosti či absence manganatých solí při různém pH.

Aktivita peroxidázy v případě dichlorophenu se s měnícím se pH příliš neměnila, ať už byly Mn^{2+} soli přítomny či nikoli. Nejvyšší aktivitu vykazovala při pH mezi 3-5. Po GC-MS analýzách meziproductů byla navržena reakční cesta (Schéma 3) oxidativní dehalogenace **B1** katalyzovaná univerzální peroxidázou (ve schématu značena jako UP) za vzniku *para*-chinonové sloučeniny.⁶³

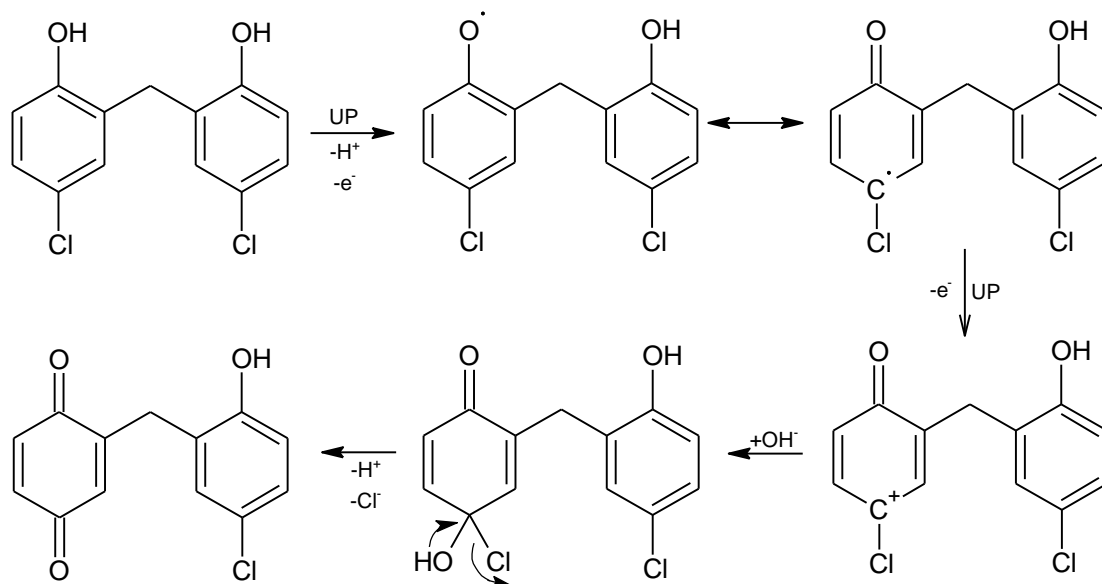


Schéma 3 - Návrh reakčního mechanismu degradace **B1** za katalýzy univerzální peroxidázou.⁶³

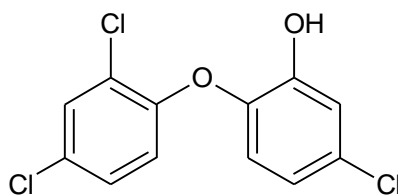
Pro eliminaci fenolických pesticidů dichlorophenu a bromoxynilu v povrchových vodách byla jakožto metoda šetrná k životnímu prostředí zvolena fotodegradace. Pokusy byly prováděny za podmínek blízkých přírodním podmínkám v povrchových vodách, byla také přítomna látka riboflavin s tzv. fotosenzibilizačními vlastnostmi (látka schopná produkovat chemické změny v jiných látkách při fotochemickém procesu), který můžeme v malých koncentracích nalézt v přírodních vodách. Při aerobních podmínkách probíhala fotooxidace obou studovaných pesticidů efektivně a bylo zjištěno, že reakce probíhá dvěma reakčními cestami – reakcí s peroxidem vodíku nebo singletovým kyslíkem. Obě reakční cesty probíhají mnohem ochotněji u výchozích fenolických pesticidů než u samotného fenolu, který je jen velmi těžko fotooxidovatelný. Dle autorů je důvodem lepší fotochemické reakce mnohem nižší hodnota pK_a u **B1** a bromoxynilu, než u fenolu.⁶⁰

Dichlorophene se dá též odstraňovat pomocí bimetalických systémů, jež používali Gauch a Tuqan⁵⁹ ve své práci, jmenovitě to bylo elementární železo s katalytickým množstvím palladia, ruthenia nebo stříbra. Výsledky ukázaly úplnou degradaci **B1**

u systému Fe/Pd po devadesáti minutách, u Fe/Ru došlo k částečné degradaci (40 %) a u Fe/Ag neprobíhala žádná reakce.

1.4.4 Triclosan

Mezi další polutanty fenolické povahy patří také triclosan (*Obrázek 15*), neboli 5-chlor-2-(2,4-dichlorfenoxy)fenol (dále v textu jen **C1**). Tato sloučenina je používána v mnohem větší míře v porovnání s chlorophenem a dichlorophenem. Jedná se o antibakteriální činidlo s širokým rozsahem účinku a použití – můžeme jej nalézt například v produktech osobní hygieny jako třeba v zubních pastách, mýdlech, šampónech a kosmetice.^{64,65} Používá se ale také jakožto antibakteriální konzervant u plastů, jmenovitě například u kuchyňského nádobí, hraček, dokonce i u textilních věcí jako ponožek, ložního prádla nebo sportovního oblečení.^{66,67,68,69} Triclosan byl také nalezen v lidském mateřském mléce či v tělech ryb^{70,71} a má také tu vlastnost, že se může hromadit v kořenech a výhoncích rostlin.⁷²



C1

Obrázek 15 – Molekula triclosanu.

Triclosan je poměrně běžně detekován ve vodním prostředí a i přesto, že účinnost jeho odstranění v čistírnách odpadních vod je poměrně vysoká, malé procento se dostává do řek.^{73,74} Zde se stává díky své toxicitě nebezpečným pro živé vodní organismy jako například řasy, fytoplankton, perloočka, bezobratlé či ryby.⁷⁵ **C1** může být přeměněn na v mnoha případech ještě toxicitější látky, a to například během zpracování v ČOV či třeba při spalování oblečení a látek obsahujících **C1** nebo pomocí fotokatalýzy povrchových vod.⁶⁹ Jedná se třeba o produkty jako methyltriclosan, jež vzniká biologickou methyloací **C1** při procesu čištění v ČOV⁷⁶, dále to jsou dioxiny, mono- a dihydroxy-triclosan, chlorfenoly či chloroform.^{40,77,78}

V souvislosti s **C1** a antimikrobiálními látkami je v současné době velmi diskutována problematika odolnosti bakterií a tzv. cross-resistence bakterií vůči antibiotikům, a zdali je skutečně nutné používat tyto prostředky v tak širokém rozsahu produktů jako v plastech, oblečení, kosmetice apod. Například použití **C1** v produktech ústní hygieny se prokázalo být

účinné, naproti tomu jako součást antibakteriálních mýdel má takřka stejnou účinnost jako mýdla obyčejná.^{79,80} Také u **C1**, používaném ve výše zmíněných výrobcích z plastů (kuchyňské nádobí, oblečení, obalové materiály atd.) nebyl prokázán přesvědčivý důkaz toho, že skutečně zlepšuje inhibici bakteriálního růstu.⁶⁶ Použití **C1** v textiliích bylo v Evropské unii zakázáno kvůli obavám z bakteriální rezistence a vzniku toxických vedlejších produktů, hlavně 2,8-dichlordibenzo-*p*-dioxinu.⁴⁰

Stejně jako u **A1** a **B1**, i **C1** je možné odstraňovat z životního prostředí několika způsoby, mnohé už ostatně byly zmíněny v přechodném textu, jedná se hlavně o tzv. pokročilé oxidační metody: TiO₂/UV fotokatalýza^{40,41}, elektrochemicky⁴², sonoelektrochemicky^{43,44}, ozonizací⁴⁵, oxidem chloričitým⁴⁶, manganistanem draselným⁴⁷. Latch⁴⁰ prováděl pokusy v přírodních i v pufovaných deionizovaných vodách a zjistil, že **C1** podléhá rychle fotodegradaci přímou fotolýzou (za svitu letního poledního slunce, při pH 8, s poločasem rozpadu 5 hodin). Analýzou byly zjištěny intermediáty v podobě 2,4-dichlorfenolu (2,4-DCP) a 2,8-dichlordibenzo-*p*-dioxinu (2,8-DCDD), ty ale byly také fotolabilní a podléhaly dalšímu rozpadu, jak je naznačeno v následujícím schématu (*Schéma 4*).

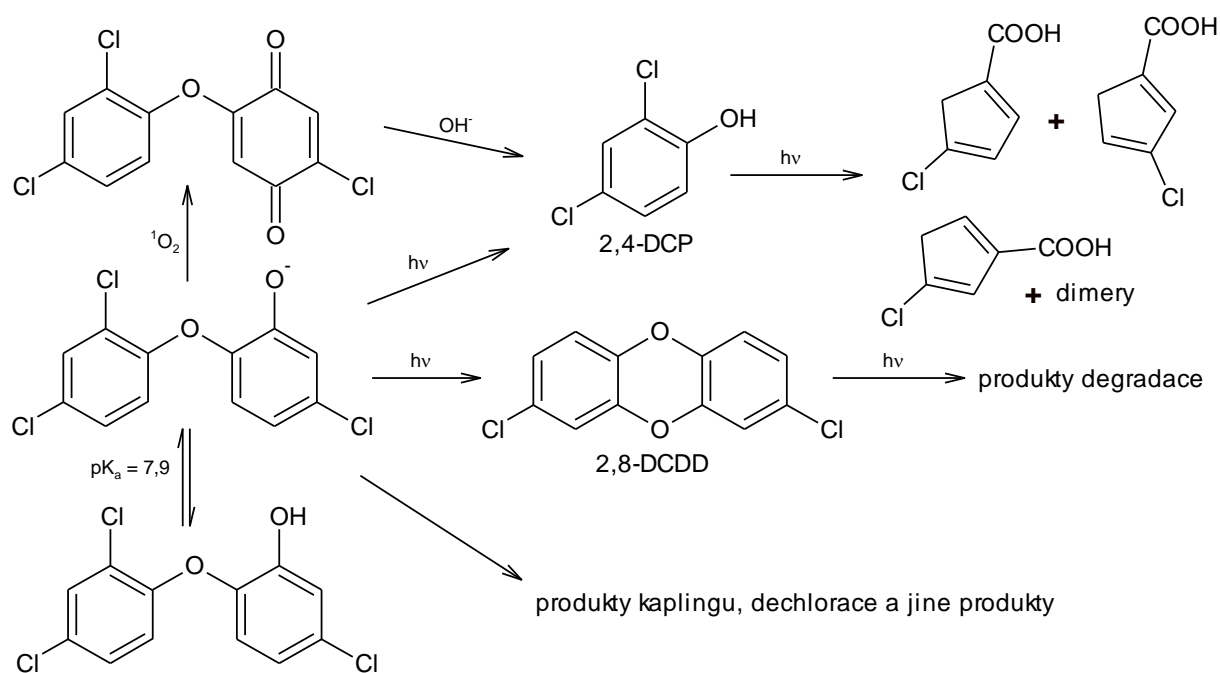


Schéma 4 - Reakční cesty fotochemického rozkladu **C1** ve vodě.⁴⁰

Son⁸¹ využíval ke svým experimentům s degradací triclosanu UV-C záření ($\lambda = 254 \text{ nm}$) v kombinaci s Fe²⁺ a porovnával toto provedení se samotným UV-C zářením a klasickou Fentonovou reakcí s Fe²⁺ a H₂O₂. Hlavním oxidačním médiem byly hydroxylové radikály, jejichž přítomnost byla potvrzena pomocí methanolu, který fungoval jako tzv. scavenger (česky „zametač“). V důsledku přítomnosti methanolu probíhala degradace **C1**

pomaleji, než když přítomen nebyl – „spotřebovával“ hydroxylové radikály na svou vlastní oxidaci. Výsledky pokusů ukazují, že při použití UV-C záření v kombinaci s Fe^{2+} je **C1** odstraňován rychleji v porovnání se samotným UV-C záření a použitím klasických Fentonových reagentů ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Další poměrně rozšířenou metodou k odstraňování **C1** z vod je elektro-Fentonův proces. Jak už bylo řečeno výše, Sirés³⁷ jej využíval k degradaci **A1**, popsal ale také odstraňování **C1** tímto způsobem za použití různých reakčních podmínek – různé pH, koncentrace reagentů, druhy elektrod (platinová, borem dopovaná diamantová-BDD jako anody a kyslíková difuzní elektroda jako katoda či katoda z uhlíkové plsti). Výsledkem je, že **C1** se chová obdobně jako **A1** a degradace v systému probíhá nejlépe při použití platiny jako anody a uhlíkové plsti jako katody.

Metatham⁸² používal k pokusům odlišné elektrody, a sice jako anoda byla použita titanová síťka potažená směsí $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ a jako katoda pak síťka z nerezové oceli. Byly zkoumány optimální podmínky reakce (pH, proudová hustota, molární poměr mezi $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, výchozí koncentrace H_2O_2 , apod.). Výsledky ukázaly, že při proudové hustotě $0,15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pH 3, koncentracích $4 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2O_2 a $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Fe^{2+} dochází k úplnému odstranění $1 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ **C1**. Analyzované produkty a možná reakční cesta je naznačena níže ve *Schématu 5*.

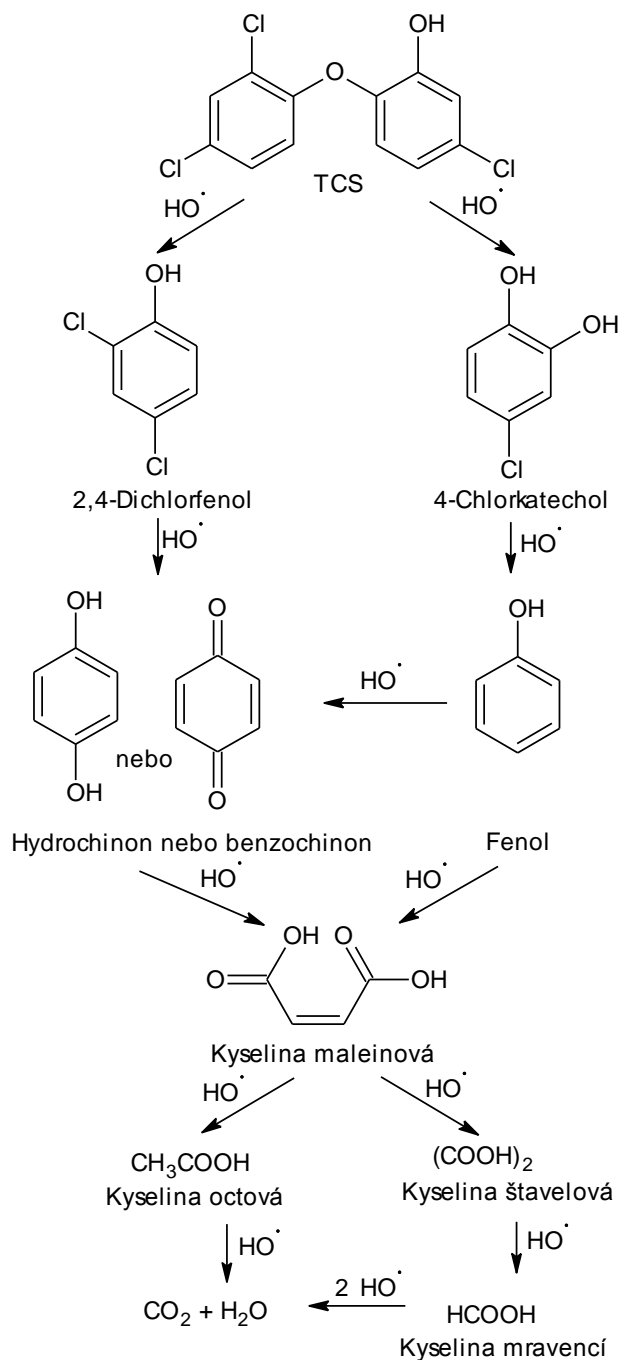


Schéma 5 - Navrhovaná reakční cesta při degradaci **C1** pomocí elektro-Fentonovy reakce.⁸²

Triclosan je také možné odstraňovat pomocí mikrovlnného záření za vysokých teplot na uhlíkových a borem dopovaných diamantových elektrodách. Takto byly provedeny pokusy o odstranění **C1** a fenolu. Degradace fenolu mohla probíhat při koncentraci až 2-3 mmol·dm⁻³, naproti tomu u **C1** to bylo možné pouze do 1 mmol·dm⁻³. Jako jeden z možných důvodů, proč tomu tak je, autoři uvádějí to, že hydrofobní povaha **C1** zvyšuje jeho schopnost hromadit se na povrchu elektrod – ty byly použity ve velmi malém rozměru, 500 μm x 500 μm (asi 2 cm dlouhé), a tím reakci postupně zastavit.⁸³

1.5 Odstraňování chlorovaných aromatických látek pomocí kovových slitin či kovů

Dalším způsobem, kterým lze z vod odstraňovat chlorované aromatické látky (tedy i výše zmíněné studované látky **A1**, **B1**, **C1**) je použití kovových slitin či kovů (tzv. zero valent metals - ZVM, česky nulomocné kovy). Je možné nalézt studie s použitím zinku (nebo zinku ve spojení s jinými kovy, např. Pt, Cu, Pd, Ni) k redukci 2,4,6-trichlorfenolu⁸⁴, dále odstranění polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů (PCDD, PCDF) pomocí vodíku za katalýzy Pt/C či Pd/C. Poměrně zajímavý způsob odstranění chlorovaných aromátů je za použití popílku (tzv. fly ash zbavený dioxinů) z lokální spalovny komunálního odpadu. Analýzou bylo zjištěno, že tento popílek obsahuje poměrně velké množství kovů (složení a zastoupení jednotlivých kovů samozřejmě závisí na druhu spalovaného odpadu) jako např.: arsen, baryum, chrom, cín, hliník, kadmium, kobalt, mangan, měď, olovo, stroncium, zinek, železo. Tento popílek je možné ve spojení s atomární sírou a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (příp. KOH či NaOH) využít k hydrodechloraci jednak jako katalyzátoru či jako místo, na jehož povrchu může probíhat redukce či jiné substituční reakce adsorbováním chlorovaných aromátů, vodíku či hydroxylových iontů.⁸⁶ Ač se může zdát tento způsob zajímavý, jeho určitou nevýhodou je jednak nutnost použít k reakcím speciálního reaktoru a také dlouhé zahřívání za vysokých teplot (3 – 13 hodin při teplotě kolem 100 °C). Rodríguez a Lafuente⁸⁸ prováděli pokusy o dechloraci trichlorbenzenů za použití palladia na uhlíku ve spojení s pevným hydrochloridem hydrazinu. Ačkoliv dochází k totální dechloraci v řádu minut (maximálně několika hodin), reakce byly studovány v organických rozpouštědlech, navíc za účasti mikrovlnného záření, což značně omezuje využití této metody pro odstranění chlorovaných aromátů z odpadních vod.

Další způsobem odstraňování chlorovaných aromátů (v tomto případě DDT a trichlorfenolu) je pomocí tzv. Devardovy Al-Cu-Zn slitiny, která obsahuje 45 % hliníku, 50 % mědi, 5 % zinku, Ghaffar a kolektiv používali Devardovu Al-Cu-Zn slitinu ve spojení s NaBH_4 . A ačkoli bylo úplné dechlorace dosaženo do čtyř hodin a reakce probíhala ve vodném prostředí, reakční teplota se pohybovala opět kolem 100 °C a přebytek činidel vůči odstraňovaným látkám byl vysoký (28 – 83 násobný) a tedy značně neekonomický.⁸⁹ Naproti tomu Weidlich a spol.⁹⁰ popisuje způsob použití Devardovy Al-Cu-Zn slitiny ve spojení s hydroxidem k odstranění 2,4,6-tribromfenolu z vodného roztoku. Reakce probíhá za laboratorní teploty, přebytky činidla jsou ve srovnání s Ghaffarem a spol.⁸⁹ nižší (desetinásobný přebytek) a k dechloraci dochází v průběhu 2 hodin. Jelikož je reakce

nenáročná na vybavení, je možné převést tento způsob i do praktického využití. Na druhou stranu zde byl studován bromovaný aromát, u kterých je oproti chlorovaným, snazší odstranění bromu. Velice zajímavé a poměrně účinné je použití slitiny Raneyovy Al-Ni, jejíž chování bylo studováno za různých podmínek k odstraňování halogenovaných aromátů. Jedním z popsaných způsobů je dechlorace mono a dichlorovaných bifenyly Raneyovou Al-Ni slitinou za účasti hydroxidů či uhličitánů. Tento způsob se vzhledem k výsledkům nejeví ještě úplně efektivně – k dechloraci dochází v průběhu 1,5 – 8,5 hodin při teplotách 60 – 90 °C při devatenásobném přebytku hliníku oproti organickému substrátu, avšak ve vodném prostředí.⁹¹ Dalším z popsaných způsobů použití Al-Ni slitiny je dechlorace 2-chlorfenolu za účasti EDTA nebo fluoridového iontu. Ač se může zdát čtyřnásobný přebytek velký, z ekonomického hlediska je opodstatněný, neboť reakce probíhá ve vodném prostředí při laboratorní teplotě a maximálně do dvou hodin je 2-chlorfenol zcela dechlorován.^{32,92} Způsob aplikace Al-Ni slitiny, z něhož je čerpán i postup uvedený v experimentální části této disertační práce, byl Weidlichem a spol. použit k dehalogenaci halogenovaných anilínů, jejich derivátů, a také k dehalogenaci 2,4,6-tribromfenolu. Byly k tomu využívány různé druhy hydroxidů, případně jiných bází. Velkou výhodou této metody je její jednoduché provedení, pracuje se ve vodném prostředí za laboratorní teploty a přebytky hliníku vůči organickému substrátu jsou maximálně čtyřnásobné a dechlorace probíhá poměrně rychle, v řádu jednotek hodin.^{93,94,95,96} Studovány byly jak chlorované aromáty, tak i sloučeniny s jiným halogenem, než chlorem. Z vlastností halogenů víme, že pro chlorované látky nemusí nutně platit závěry vyvozené pro bromované sloučeniny, avšak je možné tyto poznatky aplikovat při práci s látkami chlorovanými. Pro snazší porovnání a orientaci čtenáře je níže *Tabulka 1*, ve které jsou uvedeny některé studie na podobné téma (druh degradované látky, druh redukčního činidla, reakční doba, teplota apod.).

Tabulka 1 – Shrnující tabulka obdobných studií na téma dehalogenace aromátů.

Polutant	Počet atomů Cl	Reduktant	Poměr kov:substrát	Teplota (°C)	Reakční čas (hod)	Prostředí	Speciální reaktor	Literární zdroj
PCDB, PCDF	3 - 4	Pt/C nebo Pd/C + H ₂	1(Pd či Pt) : 10	50	1.5 - 2	Aq./org.	Ano	⁸⁵ Tundo
TCP	3	Pd/C + N ₂ H ₄	1(Pd) : 1	Lab. t. - 60	0,083 - 3	Org.	^a Ano	⁸⁸ Rodriguez
2,4,6-TCP	3	Zn(0), Zn/Pd, Zn/Pt atd.	12 - 61 (Zn) : 1	Lab. t.	20 - 40 dní	Aq.	Ne	⁸⁴ Choi
DDT, 2,4,6-TCP	3 - 5	Devardova slitina + NaBH ₄	28 - 83(Al) : 1	80 - 100	1 - 4	Aq.	Ne	⁸⁹ Ghaffar
MCB, DCB	1 - 2	Al-Ni/OH ⁻	19 (Al) : 1	60 - 90	1.5 - 8.5	Aq	^a Ano	⁹¹ Liu
2-CP	1	Al-Ni/F ⁻ (EDTA)	24 (Al) : 1	Lab. t.	0.75-2	Aq.	Ne	^{32,92} Yang
Chlorované aromáty	1 - 3	Popílek + alkohol	^b -	40 - 170	3 - 13	Aq./org.	Ano	^{86,87} Ghaffar
2,4,6-TBP	^{3c}	Devardova slitina + OH ⁻	10 (Al) : 1	Lab. t.	2	Aq.	Ne	⁹⁰ Weidlich
2,4,6-TBP	^{3c}	Al-Ni/OH ⁻	3.8 (Al) : 1	Lab. t.	1	Aq.	Ne	⁹⁵ Weidlich

^aUltrazvukové ozařování.^bPopílek – obsah jednotlivých kovů v popílků se velmi mění, protož je těžké přesně definovat jejich poměry.^cObsahuje atomy brómu.

1.6 Odstraňování chlorovaných aromatických látek pomocí elektro-Fentonovy oxidace

Jak bylo zmíněno v kapitolách 1.4.2 a 1.4.4, k vyvíjení hydroxylových radikálů, které jsou velmi silnými oxidačními činidly, lze je generovat mnoha způsoby jako např.: TiO₂/UV fotokatalýzou^{40,41}, elektrochemicky⁴², sonoelektrochemicky^{43,44}, ozonizací⁴⁵, atd. Další samostatnou kapitolou jsou procesy založené na Fentonově reakci, ty jsou v posledních letech v mnoha podobách používány poměrně často.

Fentonovy reakce můžeme rozdělit následovně: klasická Fentonova reakce využívající kombinace H₂O₂ a Fe²⁺ iontů, při které se generují hydroxylové radikály³⁰, tzv. Fenton-like procesy (H₂O₂ a Fe³⁺ ionty)⁹⁷, foto-Fenton (H₂O₂, Fe²⁺ (Fe³⁺), UV)⁴¹ a dále elektro-Fentonova oxidace, během níž může být H₂O₂ generován z roztoku nasyceného kyslíkem na elektrodách z různých materiálů jako třeba titanu⁹⁸, grafitu⁹⁹, hliníku, nerezové oceli, mědi¹⁰⁰, bórem dopovaného diamantu, platiny, či přímým přívodem kyslíku do plynově difúzní elektrody.³⁷ Při elektro-Fentonově procesu je tedy možné peroxid vodíku buď přidat na začátku reakce či generovat v systému v jejím průběhu.

Hydroxylové radikály jsou velice silná oxidační činidla, jež jsou hodnocena po fluoridovém iontu jako druhá nejsilnější se standardním redukčním potenciálem E⁰(•OH/H₂O) = 2.8 V vs. SHE.¹⁰¹ Hlavní výhodou těchto *in situ* generovaných radikálů je to, že jsou neselektivní, takže mohou degradovat, případně až mineralizovat organické a organokovové polutanty na anorganické látky. Peroxid vodíku může být generován na katodě, jak je uvedeno v *Rovnici 1*. Buď tento generovaný peroxid vodíku či externě dodaný reaguje s Fe²⁺ ionty za vzniku hydroxylových iontů •OH Fentonovou reakcí (*Rovnice 2*).¹⁰²



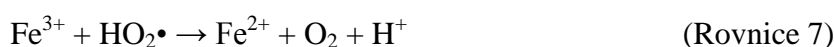
Tyto vzniklé hydroxylové radikály následně oxidují organický polutant (*Rovnice 3*).¹⁰³



Nicméně nastává i rekombinace radikálů a jejich nekontrolovatelné reakce s reagenty přítomnými v reakční směsi, včetně nechtěné destrukce Fe²⁺ iontů (oxidace na Fe³⁺) hydroxylovými radikály, což znamená nutnost kontinuálně do systému dodávat ionty Fe²⁺, aby reakce mohla stále pokračovat (*Rovnice 4, 5*).¹⁰³



Stěžejní část elektro-Fentonova procesu se tak zdá být regenerace Fe^{2+} iontů, kterážto je preferována před jejich externím přidáváním do systému. Tyto regenerační reakce mohou probíhat několika možnými způsoby, buď je to reakce s peroxidem vodíku, jenž je přítomen ve směsi, nebo reakcí s generovanými hydroperoxylovými radikály – ty mohou být produkovány reakcí peroxidu vodíku s Fe^{3+} ionty či hydroxylovými radikály (Rovnice 6, 7, 8).¹⁰¹



Mezitím v anodickém prostoru probíhají různé reakce, které shrnují následující Rovnice 9, 10, 11.¹⁰⁴



V jedné z kapitol této práce bylo studováno využití elektro-Fentonova procesu k degradaci antibakteriálního činidla triclosanu **C1** pomocí elektrolytické cely, skládající se z titanových elektrod potažených směsným oxidem $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$.

1.7 Shrnutí teoretické části

Je zřejmé, že halogenovaných organických látek se u nás i ve světě používá obrovské množství a většina z těchto látek patří mezi látky nebezpečné či dokonce toxické pro člověka a životní prostředí. Zejména chlorované organické sloučeniny mají sice antibakteriální a dezinfekční účinky, ale jejich nedílnou součástí je i toxicita pro mnohé jiné živé organismy, včetně člověka. A ačkoliv je snaha o zákaz či regulaci některých druhů těchto látek, jako například polychlorovaných bifenylnů, dioxinů atd., stále můžeme najít spousty halogenderivátů, mezi jejichž vlastnosti také patří například chronická toxicita či perzistence v životním prostředí. Látky zkoumané v rámci méj doktorské práce ukazují, že ačkoli je můžeme najít v mnoha prostředcích denní potřeby (zubní pasty, šampóny, mýdla, plastové obaly, oblečení atd.), nemusí být úplně zdravotně nezávadné, jak by se mohlo na první pohled

zdat. Jejich odstranění z životního prostředí (hlavně vodních toků a půd) je bohužel již jen nutná reakce, kterou je nutno vynaložit na to, aby se dále nehromadily a neškodily. Ač je těchto způsobů odstranění poměrně široké spektrum (např. fotokatalýza UV zářením, elektrochemické odbourávání, sonoelektrochemické odbourávání, ozonizace, oxidace oxidem chloričitým, manganistanem draselným, procesy založené na Fentonově oxidaci – elektro-Fentonova reakce v různých podobách, dále použití bimetalických systémů a elementárních kovů či například biologické odstranění pomocí enzymů), bylo by vhodnější neřešit až důsledky použití takovýchto nebezpečných látek, ale pokud možno hledat cesty, jak se jejich použití v tak obrovském množství vyhnout.

V této doktorské práci byla k reduktivní dechloraci **A1** a **C1** použita slitina Al-Ni, u níž byla prokázána vysoká účinnost odstranění těchto látek z vodného roztoku za laboratorní teploty a s přístupem vzduchu. Tato metoda byla volně inspirována studii s použitím Al-Ni slitiny pro dehalogenaci halogenovaných anilínů, jejich derivátů, a 2,4,6-tribromfenolu. Dále také studii bimetalických systémů, jež byly využity k dehalogenacím nižších chlorovaných alifatických uhlovodíků (chlorované methany, ethany, etheny) pomocí elementárního železa ve spojení s palladiem či k dehalogenaci dichlorophenu elementárním železem s malým procentem palladia, ruthenia či stříbra.

Dále byla v této práci využita elektro-Fentonova oxidace k degradaci triclosanu z jeho nasyceného vodného roztoku pomocí elektrolytické cely, jež byla složena ze dvou titanových elektrod potažených směsí $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$. Celý systém byl kontinuální a byly studovány efekty při měnících se parametrech reakce (např. výchozí koncentrace triclosanu, velikost procházejícího proudu, pH, rychlost čerpání roztoku, složení pomocného elektrolytu apod.). Metoda byla inspirována studii, ve kterých byla využívána buď pouze samotná elektrochemická reakce na rozličných elektrodách či mírně modifikovaná elektro-Fentonova oxidace (taktéž použití různých elektrod, přidavek $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, využití UV záření apod.).

Elektro-Fentonovou oxidací bylo u studií, prezentovaných v této doktorské práci, docíleno určitého stupně degradace, můžeme tedy říct, že tuto metodu spolu s použitím slitiny Al-Ni by pak bylo vhodné využít k odstranění obdobných halogenovaných fenolických látek, které můžeme detekovat při analýzách povrchových a odpadních vod.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Obecné metody

2.1.1 Chemikálie použité k reduktivní dechloraci

Všechny použité chemické látky a činidla: chlorophene (**A1**), triclosan (pod komerčním názvem Irgasan; **C1**), Raneyova Al-Ni slitina (50 % Al, 50 % Ni), Devardova Al-Cu-Zn slitina (45 % Al, 50 % Cu, 5 % Zn), Arndova Cu-Mg slitina (60 % Cu, 40 % Mg), CH_2Cl_2 , NaOH, KOH, NaF, Na_2CO_3 , NH_4OH , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, CH_3COONa , Na_3PO_4 , H_2SO_4 , Na_2SO_4) byly zakoupeny od firem Sigma-Aldrich, Penta, Merck, Lach-Ner, Across, Fluka a byly použity v čistotě alespoň 95 % bez dalšího čištění.

2.1.2 Analytické metody použité pro reduktivní dechloraci

Hmotnostní spektra byla měřena na GC-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0,25 mm, film 0,25 μm) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detektor 5973 (EI 70 eV, rozsah 33 - 550 Da).

Stanovení AOX bylo provedeno dle platné normy ČSN EN ISO 9562.

Analýza obsahu rozpuštěného hliníku ve zfiltrovaných vzorcích reakční směsi byla provedena pomocí emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES inductively coupled plasma optical emission spectrometry). Sekvenční ICP spolu s emisním spektrometrem INTEGRA XL 2 (GBC, Dandenong Australia) vybaven keramickým zmlžovačem a skleněnou cyklonickou sprejovou komorou (Glass Expansion, Australia).

2.1.3 Obecný experimentální postup reduktivní dechlorace

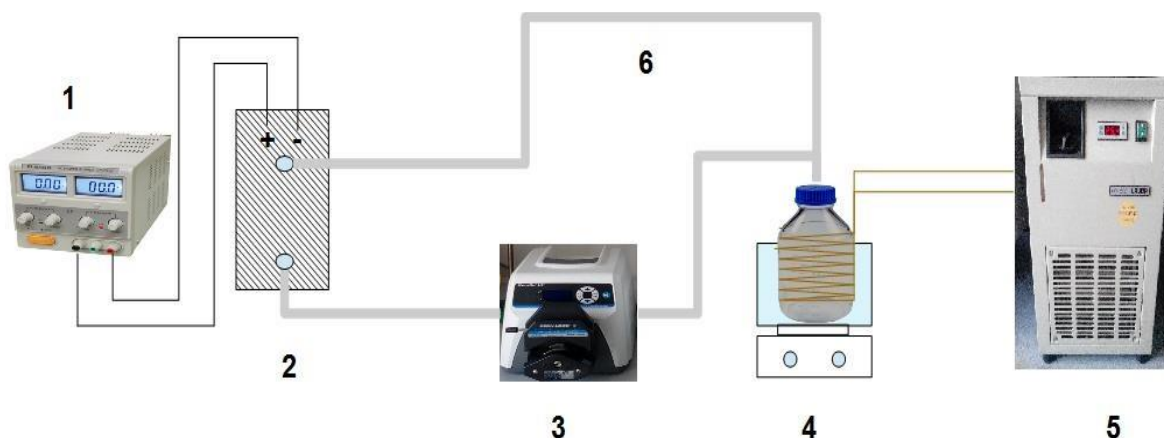
Experimenty byly provedeny ve 250 cm^3 baňkách na magnetické míchačce, která byla vybavena takzvaným StarFish nástavcem (Radleys Discovery Technologies, UK), umožňující simultánní provedení pěti různých experimentů za stejných podmínek. Všechny experimenty byly provedeny za laboratorní teploty (20 – 25 °C) a atmosférického tlaku. Všechny použité roztoky byly připraveny v destilované vodě. Zásobní roztoky studovaných antibakteriálních činidel **A1** a **C1** byly připraveny o koncentracích 10 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ve 100 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ příslušné báze (respektive soli). Zásobní roztoky byly obvykle připravovány v těch bázích/solích, které byly později k roztoku přidávány společně s kovovou slitinou, mnohdy však nedošlo k úplnému rozpuštění látky (nedostatečně vysoké pH), a proto bylo nutné přidat určité množství NaOH, jež zajistilo úplné rozpuštění **A1** a **C1** – tyto skutečnosti jsou uvedeny v tabulkách.

Vysoké pH bylo nezbytné z toho důvodu, aby bylo možné dosáhnout koncentrací $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ u studovaných antibakteriálních látek, které jsou přirozeně hydrofobní a jejich koncentrace ve vodě je pouze v řádech miligramů na litr (například rozpustnost **C1** ve vodě je $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ lit.}^{105}$) a také proto, že proces reduktivní dehalogenace s použitím kovových slitin probíhá při pH nad 10 snadněji díky tomu, že fenolická funkční skupina přejde na lépe ve vodě rozpustný fenolát.^{90,93-96} Úplného rozpuštění **A1** bylo v několika případech dosaženo krátkým zahřátím zásobního roztoku. Do experimentů bylo nasazováno vždy 100 cm^3 zásobního roztoku **A1** či **C1**, načež bylo přidáno příslušné množství báze/soli. Jakmile byla báze/sůl rozpuštěna, bylo přidáno příslušné množství kovové slitiny (Al-Ni, Devardovy, Arndovy). Baňka s reakční směsí byla posléze uzavřena zábrusovou skleněnou trubicí naplněnou CaCl_2 a byla míchána při laboratorní teplotě ($20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$) a při otáčkách 350 rpm po dobu asi 21 hodin. Následně byl roztok zfiltrován, byly odebrány vzorky pro stanovení ukazatele AOX a obsahu rozpuštěného hliníku v reakční směsi. Následně byla směs pomocí 18% H_2SO_4 okyselena na pH okolo 2, poté převedena do dělicí nálevky a extrahována pomocí CH_2Cl_2 ($2 \times 5 \text{ cm}^3$). Dále byla směs sušena pomocí Na_2SO_4 , zfiltrována a ponechána v digestoři k volnému odpařování. Po úplném odpaření rozpouštědla byly připraveny vzorky GC-MS analýzu rozpuštěním pevného či viskózního analytu v CH_2Cl_2 p.a.

2.1.4 Chemikálie použité k elektro-oxidačním experimentům

Triclosan (pod komerčním názvem Irgasan; **C1**) o nejvyšší dostupné čistotě 97 % a KMnO_4 byly dodány firmou Sigma-Aldrich (Denmark). H_2SO_4 , H_2O_2 , rozpouštědla HPLC kvality jako methanol, acetonitril byly dodány firmou Rathburn Chemicals Ltd. (Scotland). NaOH , Na_2SO_4 , FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ – Mohrova sůl, nitrilotrioctová kyselina (chelaton I, NTA); 1,10-fenantrolin hydrochlorid (PHT), glycin (GLY), hydroxylamin hydrochlorid byly zakoupeny od firmy Merck (Germany). Všechny výše jmenované chemikálie byly objednány v nejvyšší dostupné čistotě bez dalšího čištění. Pro experimenty byla použita deionizovaná voda (s konduktivitou $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$) získaná z Milipore Milli-Q systému. Zásobní roztok **C1** byl připraven v methanolu, který zajišťoval dobrou rozpustnost této látky¹⁰⁶, koncentrace tohoto zásobního roztoku byla $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, z něj pak byly připravovány roztoky o koncentraci $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ použité k vlastním experimentům.

2.1.5 Zařízení použitá k elektro-oxidačním experimentům



Obrázek 16 – Experimentální uspořádání: **1** - Zdroj napájení, **2** - Elektrolytická cela: Ti/RuO₂-IrO₂ jako katoda a anoda v polypropylenovém plášti, **3** - Peristaltická pumpa, **4** - Vodný roztok **C1** (10 mg·dm⁻³), pH = 3 nebo 4 (Na₂SO₄ či NaCl jako pomocný elektrolyt, železnaté ionty), **5** - Termostat, **6** - PTFE (teflon) hadice.

Experimentální uspořádání je znázorněno na *Obrázku 16*. **C1** rozpuštěný v Milli-Q vodě cirkuloval skrze elektrochemickou celu po dobu 80 minut a při průtoku 50 či 100 cm³·min⁻¹ (pokud není uvedeno jinak). Elektrolytická jednotka (poskytnuta firmou Adept Water Technologies AS, Denmark) se skládala z nedělené reakční cely o objemu asi 70 cm³ s elektrodami krytými polypropylenovým (PP) pláštěm. Obě elektrody byly vyrobeny z titanu, jenž byl potažen směsnými oxidy RuO₂ a IrO₂ a byly použity jako anoda i katoda. Celkový povrch každé elektrody činil 165 cm² a vzdálenost mezi elektrodami byla 1,6 mm. Cela byla spojena s 1 dm³ skleněnou lahví jakožto rezervoárem (s 10 mg·dm⁻³ vodným roztokem **C1**) a peristaltickou pumpou (Cole-Parmer, Masterflex L/S, Easy load II) pomocí spojovacích hadic vyrobených z polytetrafluorethylenu (PTFE - teflon) a Tygon LFL Masterflex hadic, díky nimž pumpa čerpala reakční roztok systémem. PTFE byly použity z důvodu takřka nulové sorpce **C1** na svůj povrch, avšak byly z důvodu své tvrdosti nevhodné k použití do peristaltické pumpy. Tygon LFL Masterflex byly použitelné k čerpání peristaltickou pumpou, avšak trpěly sorpcí **C1** na svém povrchu.

2.1.6 Obecný postup elektro-oxidačních experimentů

Sorpce a degradace triclosanu

Pro kvantifikaci sorpce **C1** uvnitř systému za přítomnosti různých elektrolytů byl roztok čerpán skrze elektrolytické zařízení s vypnutou elektrolytickou celou. Průtok

systémem byl 50 nebo 100 cm³·min⁻¹. Roztoky **C1** byly připraveny zředěním příslušného množství zásobního roztoku **C1** (1 g·dm⁻³ **C1** v methanolu) a příslušného množství zásobního roztoku pomocného elektrolytu v Milli-Q vodě. pH bylo upravena na požadovanou hodnotu pomocí H₂SO₄ o koncentraci 1 mol·dm⁻³. Vzorčky byly jímány ze skleněného rezervoáru (*Obrázek 16, bod 4*) každých 20 minut.

Degradační experimenty byly provedeny stejně jako výše popsané sorpční experimenty, avšak se zapnutou elektrolytickou celou. Průtok roztoku **C1** systémem byl opět 50 či 100 cm³·min⁻¹, roztoky byly připraveny opět ředěním adekvátního množství zásobního roztoku **C1** (1 g·dm⁻³ **C1** v methanolu) a příslušného množství zásobního vodného roztoku pomocného elektrolytu (FeSO₄ o pH ≈ 2) v Milli-Q vodě. pH bylo upraveno na požadovanou hodnotu pomocí H₂SO₄ o koncentraci 1 mol·dm⁻³. Zvolená proudová hustota byla 6, 12 nebo 24 mA·cm⁻² a vzorky byly odebírány ze skleněného rezervoáru (*Obrázek 16, bod 4*) každých 20 minut.

Během experimentů nebyl systém dodatečně saturován kyslíkem, rezervoár nebyl nijak uzavřen a nad hladinou roztoku bylo dostatek plynné fáze (headspace).

2.1.7 Analytické metody použité pro elektro-oxidační experimenty

Triclosan byl kvantifikován pomocí Agilent Technologies HPLC série 1100/1200 sestávající z kolony Zorbax Eclipse XDB – C18 (4,6 x 150 mm, 5 μm) a DAD detektoru. Mobilní fáze se skládala ze směsi acetonitrilu a Milli-Q vody (65:35, v/v) při průtoku 1 ml·min⁻¹, pracovní tlak se pohyboval v rozmezí okolo 56 bar (± 2 bar). Vlnová délka použitá k detekci byla 214, respektive 220 nm. Rozpuštěné a celkové rozpuštěné železo bylo měřeno fenantrolinovou metodou¹⁰⁷ na Perkin Elmer UV-VIS spektrometru Lambda 25 při vlnové délce 512 nm. Vzorčky byly smíchány s předem připravenými reagenty, jež byly v poměru GLY:PHT:NTA = 5:5:1. Koncentrace celkového rozpuštěného železa byla stanovena přidáním hydroxylaminu ke vzorku, směs se nechala pár minut reagovat za následného přidání reagentů, opět v poměru GLY:PHT:NTA = 5:5:1. Vzorčky byly jímány ze skleněné zásobní láhve (*Obrázek 16, bod 4*), ve které experiment probíhal, každých 20 minut. Pro určení koncentrace generovaného peroxidu vodíku byly testovány dvě různé analytické metody – DMP metoda využívající komplexace měďnatých solí s 2,9-dimethylfenantrolinem¹⁰⁸ a dále byla testována jodidová metoda využívající reakce KI s různými reagenty.¹⁰⁹ Nicméně u obou těchto metod pro kvantifikaci H₂O₂ se projevila signifikantní nežádoucí rušení jak přítomnými ionty železa, tak i samotného **C1**. Z těchto

důvodů nebyl H_2O_2 , pravděpodobně vznikající během elektro-oxidačního procesu, nijak kvantifikován.

Analýza produktů vznikajících při elektrolýze za použití elektrolytu NaCl byla provedena pomocí Iontové chromatografie na 833 Metrohm Iontovém chromatografu, který se skládal z 818 IC pumpy, 820 separačního centra, 819 IC detektoru, kolony Metrosep A Supp 5 - 100/4.0.

Veškeré elektro-oxidační experimenty byly provedeny dvakrát – průměrná hodnota a chybové úsečky představující směrodatné odchylky jsou uvedeny v grafech, pokud není uvedeno jinak.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Reduktivní dechlorace chlorovaných fenolů chlorophenu A1 a triclosanu C1 pomocí kovových slitin

Na základě literární rešerše a předchozího výzkumu na pracovišti Ústavu environmentálního a chemického inženýrství byl zvolen způsob odstranění výše zmíněných antibakteriálních činidel z vod pomocí kovových slitin, u nichž byla prokázána vysoká účinnost při odstranění halogenovaných aromatických sloučenin.^{90,93-96} Jednalo se o slitiny na bázi niklu či mědi, jmenovitě se jednalo o Raneyovu slitinu Al-Ni (50 % Al, 50 % Ni), dále o Devardovu Al-Cu-Zn slitinu (45 % Al, 50 % Cu, 5 % Zn). Arndova Cu-Mg slitina (60 % Cu, 40 % Mg) byla studována bez předchozích testování z důvodu rozšířit tuto sérii o slitinu další, a také proto, že se nepodařilo nalézt žádné publikované studie na téma reduktivní dehalogenace halogenovaných organických sloučenin právě pomocí této slitiny. Pro ilustraci, *Tabulka 1* v kapitole 1.5 shrnuje obdobné studie na téma dehalogenace aromátů (druh degradované látky, druh redukčního činidla, reakční doba, teplota apod.)

3.1.1 Posouzení vlivu užití kovové slitiny na reduktivní dechloraci chlorophenu A1

Úvodní část experimentů zahrnovala ověřování, jak dobře a zdali vůbec probíhá dehalogenace pomocí vytipovaných kovových slitin obsahující elektropozitivní kov a kov používaný jako hydrogenační katalyzátor (Raneyova Al-Ni, Devardova Al-Cu-Zn, Arndova Cu-Mg). Na základě výše zmíněných publikací, jež se zabývaly vysoce účinným způsobem dehalogenace 2,4,6-tribromfenolu pomocí Raneyovy Al-Ni slitiny a Devardovy Al-Cu-Zn slitiny^{90,95}, byla provedena série experimentů přesně dle postupu, který byl popsán v předchozí kapitole 2.1.3. Jako báze byl použit NaOH jakožto silný hydroxid, který vykazoval v předchozích studiích dobré výsledky. Jak je možné vidět v *Tabulce 2* níže, reduktivní dechlorace probíhala pouze při použití Raneyovy Al-Ni slitiny, naopak reakce neprobíhala s Devardovou Al-Cu-Zn a Arndovou Cu-Mg slitinou. Při použití Arndovy Cu-Mg slitiny bylo změřeno i AOX, ale výsledné hodnoty neodpovídaly teoreticky vypočtenému množství adsorbovatelných organických halogenů/halogenidů. Vycházejíce z těchto výsledků, další studie s Devardovou Al-Cu-Zn a Arndovou Cu-Mg slitinou nebyly prováděny.

Tabulka 2 - Účinnost reduktivní dechlorace **A1** v závislosti na použité slitině.^a

Záznam	Druh slitiny	Množství slitiny (g)	Reduktant (mmol)	NaOH (mmol)	Obsah nezreagovaného A1 (%)
1		0,3	Al (5)	35	100
2	Devarda	0,6	Al (10)	35	100
3	Al-Cu-Zn	0,9	Al (15)	35	100
4		1,2	Al (20)	35	100
5	Arnd	0,11	Mg (1,7)	20	100
6	Cu-Mg	1,07	Mg (17,7)	100	100
7	Raney	0,81	Al (15)	35	0
8	Al-Ni	0,27	Al (5)	20	0

^a **A1** (1 mmol, 0,22 g) byl rozpuštěn ve 100 cm³ vodného roztoku NaOH o koncentraci 100 mmol·dm⁻³, další přídavek báze a testované slitiny byl přidán za laboratorní teploty, reakční suspenze byla intenzivně míchána (při otáčkách 350 min⁻¹) přes noc.

3.1.2 Posouzení vlivu množství Raneyovy slitiny Al-Ni na reduktivní dechloraci chlorophenu **A1** ve vodném roztoku NaOH

Z předchozí kapitoly je zřejmé, že reduktivní dechlorace probíhala za daných podmínek pouze při použití Raneyovy Al-Ni slitiny, průběh této reakce je znázorněn na *Schématu 6*. Následně byly studovány optimální podmínky pro tuto reakci jako např.: množství slitiny, množství báze NaOH. Dosažené výsledky uvedené v *Tabulce 3* ukazují, že k úplné reduktivní dechloraci dochází při použití 2,5 molárních ekvivalentů hliníku ve formě slitiny Al-Ni (0,14 g slitiny, tj. 0,07 g / 2,5 mmol hliníku) vůči **A1** a při použití 10 molárních ekvivalentů NaOH (tj. 0,4 g / 10 mmol) vůči **A1** (viz. *Tabulka 3, záznam 23*). Reduktivní dechlorace byla provedena za laboratorní teploty a atmosférického tlaku v průběhu 21 hodin (pokusy byly prováděny přes noc). Při použití většího přebytku slitiny Al-Ni, respektive hliníku vůči **A1**, docházelo ke vzniku **A1a** a jeho následné hydrogenaci na konečný substituovaný cyklohexanol **A1b**. Časový průběh reduktivní dechlorace **A1**, jenž je ilustrován na *Obrázku 17*, byl sledován při nasazení nejmenšího množství slitiny, při které dochází k úplné konverzi na dechlorovaný produkt **A1a** (0,14 g slitiny, tj. 0,07 g / 2,5 mmol hliníku) a bylo použito dvacetinásobné množství (20 mmol) NaOH vůči **A1**. Nicméně při těchto experimentech nebylo dosaženo 100% dechlorace na produkt **A1a**, stále bylo ve směsi

přítomno kolem 5 % nezreagovaného výchozí **A1**. Toto může být způsobeno experimentální chybou, která je zahrnuta ve směrodatné odchylce. Nicméně po 240 minutách reakce bylo v reakční směsi přítomno 75 % dechlorovaného produktu **A1a** a lze konstatovat, že se jedná o dobrý výsledek vzhledem k mírným podmínkám, při nichž reduktivní dechlorace probíhala. Obdržené výsledky ukazují, že poměry kov : báze : substrát jsou velice nízké ve srovnání s obdobnými studii.^{32,84,86,87,89,91,92} Tyto poměry jsou blízko těm, které uvádí ve svých studiích Tundo a spol.⁸⁵ či Rodríguez a Lafuente⁸⁸, avšak těchto poměrů nebylo v jejich případě dosaženo za mírných podmínek jako například za laboratorní teploty a atmosférickém tlaku (viz. *Tabulka 1 - Shrnující tabulka obdobných studií na téma dehalogenace aromátů*).

Zajímavé je to, že při použití stejného množství kovové slitiny Al-Ni na dechloraci **A1** a s postupně se snižujícím množstvím báze NaOH, roste obsah dehalogenovaného produktu **A1b** s hydrogenovaným fenolickým jádrem, tento jev se v *Tabulce 3* vyskytuje u záznamů 1-2, 3-5, 7-8.

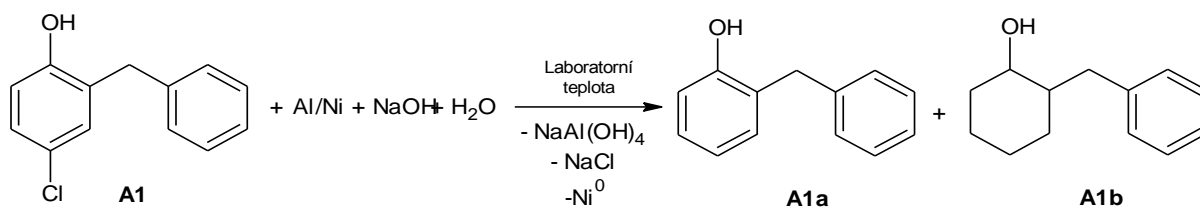


Schéma 6 – Reduktivní dechlorace **A1** v prostředí NaOH pomocí slitiny Al-Ni.

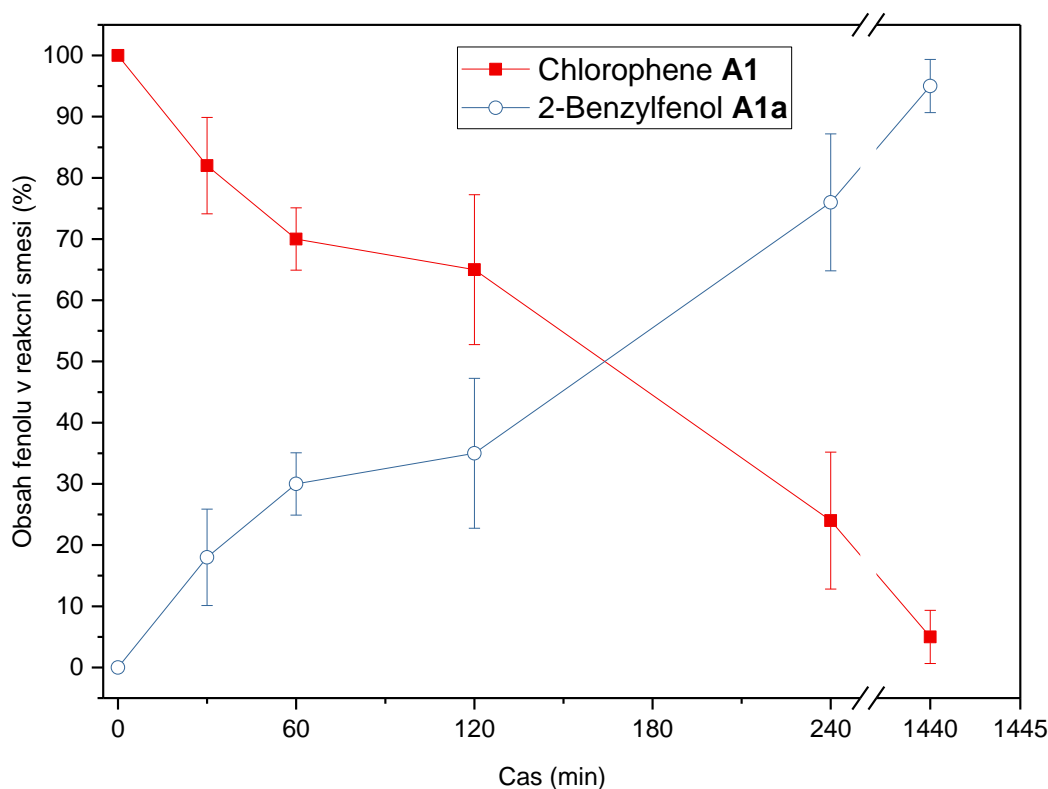
Tabulka 3 - Reduktivní dechlorace **A1** v prostředí NaOH pomocí slitiny Al-Ni.^a

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	NaOH (mmol)	GC-MS (%)		
			A1	A1a	A1b
1	30 (1,62 g)	35	0	82,5	17,5
2	30 (1,62 g)	20	0	80,5	19,5
3	20 (1,08 g)	50	0	93,3	6,7
4	20 (1,08 g)	35	0	90,7	9,3
5	20 (1,08 g)	20	0	86,7	13,3
6	15 (0,80 g)	20	0	92,7	7,3
7	10 (0,54 g)	20	0	97,4	2,6
8	10 (0,54 g)	10	0	83,6	16,4
9	5 (0,27 g)	100	0	100	0

Pokračování Tabulky 3 - Reduktivní dechlorace A1 v prostředí NaOH pomocí slitiny Al-Ni.^a

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	NaOH (mmol)	GC-MS (%)		
			A1	A1a	A1b
10	5 (0,27 g)	75	0	100	0
11	5 (0,27 g)	50	0	100	0
12	5 (0,27 g)	25	0	100	0
13	5 (0,27 g)	20	0	100	0
14	5 (0,27 g)	17,5	0	100	0
15	5 (0,27 g)	15	0	100	0
16	5 (0,27 g)	10	0	100	0
17	5 (0,27 g)	7,5	0	100	0
18	5 (0,27 g)	5	0	100	0
19	2,5 (0,14 g)	20	0	100	0
20	2,5 (0,14 g)	17,5	0	100	0
21	2,5 (0,14 g)	15	0	100	0
22	2,5 (0,14 g)	12,5	0	100	0
23	2,5 (0,14 g)	10	0	100	0
24	1,3 (0,07 g)	35	24,6	75,4	0
25	1,3 (0,07 g)	20	74,9	25,1	0
26	1,3 (0,07 g)	15	45	55	0
27	1,3 (0,07 g)	12,5	68,3	31,7	0
28	1,3 (0,07 g)	10	61,2	38,8	0
29	0,74 (0,04 g)	35	77,6	22,4	0
30	0,74 (0,04 g)	20	83,7	16,3	0

^a K **A1** (1 mmol, 0,22 g), který byl rozpuštěn ve 100 cm³ vodného roztoku NaOH byla přidána Raneyova slitina Al-Ni a směs byla při laboratorní teplotě intenzivně míchána přes noc. Uvedené množství NaOH je celkové množství, které bylo do reakce přidáno (včetně části v zásobním roztoku).



Obrázek 17 - Časový průběh reduktivní dechlorace **A1** v prostředí NaOH pomocí slitiny Al-Ni. Reakční podmínky: laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivní míchání, 1 mmol (0,22 g) **A1**; 0,14 g Al-Ni (2,5 mmol hliníku); 0,8 g (20 mmol) NaOH rozpuštěno ve 100 cm³ destilované vody.

3.1.3 Posouzení vlivu použité báze na reduktivní dechloraci chlorophenu **A1** pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni ve vodném prostředí

V této kapitole jsou shrnuty studie provedené za účelem posouzení vlivu různých použitých bází na reduktivní dechloraci **A1**, výsledky jsou uvedeny v *Tabulce 4*. Pro připomenutí, zásobní roztok **A1** byl připraven rozpuštěním příslušného množství **A1** (o konečné koncentraci 10 mmol·dm⁻³) a dané báze (o konečné koncentraci 100 mmol·dm⁻³) v destilované vodě. Při použití slabších bází, než je NaOH, však mnohdy nedocházelo k úplné disociaci a rozpuštění **A1**, bylo tedy nutné směs zahřát (na teplotu okolo 70 °C), nebo pokud ani poté nedošlo k rozpuštění (v případě NaF a Na₂CO₃), bylo k zásobnímu roztoku přidáno malé množství NaOH (obvykle ve formě jedné pecičky, tj. cca 0,2 g NaOH).

Jelikož nejnižší účinné množství Al-Ni slitiny pro kompletní dechloraci **A1** bylo 0,27 g (0,135 g / 5 mmol hliníku) či 0,14 g (0,07 / 2,5 mmol hliníku), hlavně s těmito množstvími bylo pracováno, pouze se lišila množství použitých bází. Efektivní množství báze potřebné k celkové dechloraci **A1** velice kolísala, například v případě Na₃PO₄ bylo k celkové

dechloraci dostačující pouze množství báze, která byla přítomna v zásobním roztoku **A1** (10 mmol Na₃PO₄ ve 100 cm³ roztoku, se kterým byl experiment proveden). Nicméně tohoto výsledku bylo dosaženo při vyšším množství slitiny Al-Ni, jež byla s největší pravděpodobností hlavní příčinou reduktivní dechlorace (viz *Tabulka 4, záznam 7, 9*). V téže tabulce je vidět, že při vyšším množství báze / soli vzrůstá procentuální zastoupení dechlorovaného produktu **A1a** (*záznamy 2-6*), a tedy reduktivní dechlorace probíhá lépe, leč při použití Na₂CO₃ se zvyšujícím se množstvím báze / soli začne procentuální zastoupení **A1a** naopak klesat (*záznamy 16 – 21*). Tento jev je možné vysvětlit tím, že přebytek báze / soli v reakční směsi brání rozpouštění hliníku z Raneyovy Al-Ni slitiny. Reakční mechanismus je poměrně komplikovaný, avšak na základě informací ze studií, které se zabývaly stejným tématem^{32,92,93}, je možné usoudit, že hlavní kroky jsou následující: nejprve probíhá rozpouštění pasivovaného hliníku (vrstva Al₂O₃ na povrchu slitiny Al-Ni), následuje vznik plynného vodíku reakcí hliníku s vodou, vzniklý vodík dále reaguje za přispění katalyzátoru niklu (pravděpodobně na povrchu Ni) s organickým substrátem. Touto reduktivní dechlorací pak vznikají dechlorované produkty (v případě **A1** je to **A1a**, případně **A1b**). Bazické prostředí také přispívá k lepšímu rozpouštění hliníku, jak může být k vidění dále v kapitole 3.1.5 v *Tabulce 7*, se zvyšujícím se množstvím rozpuštěného hliníku v reakční směsi, tím vyšší konverze na dechlorovaný produkt **A1a**, případně až na **A1b**. Dále možnost přímé redukce organického substrátu pomocí slitiny Al-Ni je možné vzít v úvahu, avšak pro tuto hypotézu by bylo třeba více informací získaných jak z dat, tak z literatury.

Tabulka 4 – *Vliv použité báze na reduktivní dechloraci A1 pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí.^a*

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	Použitá báze (mmol)	NaOH ^b (mmol)	GC-MS (%)		
				A1	A1a	A1b
1	10 (0,54 g)	NaOH (10)	-	0	83,6	16,4
2	10 (0,54 g)	NaF (10)	1	7,2	92,8	0
3	5 (0,27 g)	NaF (10)	1	36,2	63,8	0
4	5 (0,27 g)	NaF (35)	1	2,9	96,3	0,8
5	2,5 (0,14 g)	NaF (22,5)	1	15,1	84,9	0
6	2,5 (0,14 g)	NaF (35)	1	3,3	96,7	0
7	10 (0,54 g)	Na ₃ PO ₄ (10)	-	0	99,5	0,5

Pokračování Tabulky 4 – Vliv použité báze na reduktivní dechloraci A1 pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí.^a

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	Použitá báze (mmol)	NaOH ^b (mmol)	GC-MS (%)		
				A1	A1a	A1b
8	10 (0,54 g)	Na ₃ PO ₄ (20)	-	0	100	0
9	7,5 (0,4 g)	Na ₃ PO ₄ (10)	-	0	100	0
10	7,5 (0,4 g)	Na ₃ PO ₄ (17,5)	-	0	100	0
11	5 (0,27 g)	Na ₃ PO ₄ (15)	-	0	100	0
12	5 (0,27 g)	Na ₃ PO ₄ (35)	-	0	100	0
13	5 (0,27 g)	Na ₃ PO ₄ (60)	-	1,5	98	0,5
14	2,5 (0,14 g)	Na ₃ PO ₄ (20)	-	4	96	0
15	2,5 (0,14 g)	Na ₃ PO ₄ (35)	-	4	96	0
16	10 (0,54 g)	Na ₂ CO ₃ (10)	1	0	100	0
17	5 (0,27 g)	Na ₂ CO ₃ (10)	1	0	100	0
18	5 (0,27 g)	Na ₂ CO ₃ (35)	1	10	90	0
19	5 (0,27 g)	Na ₂ CO ₃ (110)	1	28,7	71,3	0
20	2,5 (0,14 g)	Na ₂ CO ₃ (22,5)	1	37	63	0
21	2,5 (0,14 g)	Na ₂ CO ₃ (47,5)	1	47,9	52,1	0

^a A1 (1 mmol, 0,22 g) ve 100 cm³ vodného roztoku zmíněné báze (popřípadě soli) s hliníkem ve formě slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin).

^b Uvedené množství NaOH je ve 100 cm³ roztoku, který byl použit k experimentu. Vyjadřuje molární množství NaOH, které bylo zapotřebí přidat, aby došlo k rozpuštění A1 při přípravě zásobního roztoku s použitou bází.

3.1.4 Posouzení vlivu reduktivní dechlorace chlorophenu A1 pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni ve vodném prostředí na hodnoty AOX

V této kapitole je popsán vliv reduktivní dechlorace na hodnoty AOX, které byly změřeny u vodných roztoků po proběhnutí reakce a před následným zpracováním reakční směsi okyselením a extrakcí. Vzorky tedy byly odebrány po ukončení reakce zfiltrováním reakční směsi (po 30, 60, 120, 240 1440 minutách). U těchto zfiltrovaných reakčních směsí bylo následně měřeno AOX. Po odběru vzorku na AOX byla reakční směs vždy zpracována dle postupu uvedeného v kapitole 2.1.3. Výpočet teoretických hodnot AOX byl prováděn na

základě dat z GC-MS. Tyto teoretické hodnoty se mnohdy mírně odchylovaly od hodnot naměřených. Z dat je však vidět jasný trend, a sice že hodnoty AOX klesají se snižujícím se obsahem chlorovaných látek v reakční směsi, což koresponduje s teorií.

Na základě zjištění, že reduktivní dechlorace **A1** probíhá nejlépe v přítomnosti báze NaOH, byly pokusy pro zjištění reakční kinetiky provedeny právě s touto bází. Výsledky reakční kinetiky je možné vidět níže v *Tabulce 5*, kde je uveden jak obsah analyzovaných látek určený pomocí GC-MS, tak teoretické a analyzované hodnoty AOX.

Tabulka 5 – *Reakční kinetika reduktivní dechlorace A1 a porovnání hodnot AOX v určitém čase reakce s teorií.^a*

Čas (min)	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	NaOH (mmol)	GC-MS (%)		AOX (mg·dm ⁻³)	
			A1	A1a	Teorie	Analýza
30	2,5 (0,14 g)	20	82	18	290,7	222
60	2,5 (0,14 g)	20	70	30	248,2	177
120	2,5 (0,14 g)	20	65	35	230,4	150
240	2,5 (0,14 g)	20	24	76	85,1	59,1
1440	2,5 (0,14 g)	20	5	95	17,7	18,9

^a **A1** (1 mmol; 0,22 g) ve 100 cm³ vodného roztoku NaOH s hliníkem ve formě slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin). V tabulce je uvedeno celkové množství NaOH (včetně toho v zásobním roztoku).

V *Tabulce 6* jsou shrnuty výsledky z pokusů, kdy byla místo NaOH použita jako báze sůl (Na₂CO₃, Na₃PO₄, NaF) a byl sledován vliv této soli na reduktivní dechloraci, potažmo na hodnoty AOX. Je vidět, že většina analyzovaných hodnot AOX odpovídá teorii, případně se tyto hodnoty jen velmi mírně odchylojí (v případě použití Na₃PO₄ a NaF), u experimentů s Na₂CO₃ se tyto hodnoty liší velmi. Těžko říct, co mohlo být příčinou – zda to byla pouze chyba měření (přístroje) či například právě tato sůl nějakým způsobem nezapříčiňovala odchylku od teoreticky vypočtených hodnot.

Tabulka 6 – Posouzení vlivu použité báze na průběh reduktivní dechlorace **A1** a hodnoty AOX.^a

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	Druh báze (mmol)	GC-MS (%)		AOX (mg·dm ⁻³)	
			A1	A1a	Teorie	Analýza
1 ^b	10 (0,54 g)	Na ₂ CO ₃ (60)	19,2	80,8	68,1	10,3
2 ^b	10 (0,54 g)	Na ₂ CO ₃ (10)	0	100	0	11,3
3 ^b	5 (0,7 g)	Na ₂ CO ₃ (72,5)	43,1	56,9	152,8	61,1
4 ^b	5 (0,27 g)	Na ₂ CO ₃ (35)	10	90	35,5	11,1
5 ^b	2,5 (0,14 g)	Na ₂ CO ₃ (22,5)	37	63	131,2	9,4
6 ^b	5 (0,27 g)	Na ₂ CO ₃ (110)	28,7	71,3	101,7	28,9
7 ^b	5 (0,27 g)	Na ₂ CO ₃ (60)	8,5	91,5	30,1	0,8
8 ^b	2,5 (0,14 g)	Na ₂ CO ₃ (135)	82,2	17,8	291,4	2,3
9 ^b	2,5 (0,14 g)	Na ₂ CO ₃ (72,5)	33,3	66,7	118,0	17,2
10 ^b	2,5 (0,14 g)	Na ₂ CO ₃ (47,5)	47,9	52,1	169,8	69,9
11 ^c	10 (0,54 g)	Na ₃ PO ₄ (10)	0	99,5	0	7,4
12 ^c	5 (0,27 g)	Na ₃ PO ₄ (60)	0	99,5	0	5,2
13	5 (0,27 g)	Na ₃ PO ₄ (20)	0	100	0	7,0
14	5 (0,27 g)	Na ₃ PO ₄ (15)	0	100	0	30,9
15	2,5 (0,14 g)	Na ₃ PO ₄ (10)	4	96	14,2	4,5
16 ^b	10 (0,54 g)	NaF (10)	7,2	92,8	25,5	46,9
17 ^b	5 (0,27 g)	NaF (10)	36,3	63,7	128,7	139
18 ^{b,d}	5 (0,27 g)	NaF (35)	2,9	96,3	10,3	7,2
19 ^b	2,5 (0,14 g)	NaF (22,5)	15,1	84,9	53,5	76,2

^a **A1** (1 mmol; 0,22 g) ve 100 cm³ vodného roztoku báze/soli (případně s přidavkem NaOH) s hliníkem ve formě Raneyovy slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin). V tabulce je uvedeno celkové množství NaOH (včetně obsahu báze v zásobním roztoku).

^b Při přípravě zásobního roztoku **A1** bylo nutno přidat malé množství NaOH, aby došlo k rozpuštění tohoto organického substrátu – do reakce vstupoval 1 mmol NaOH, který byl obsažen v tomto zásobním roztoku.

^c Obsah produktu **A1b** v reakční směsi byl dle GC-MS 0,5%.

^d Obsah produktu **A1b** v reakční směsi byl dle GC-MS 0,8%.

3.1.5 Posouzení vlivu reduktivní dechlorace chlorophenu A1 pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí na množství rozpuštěného hliníku

Obsah hliníku, jenž se v roztoku rozpustil uvolněním z kovové slitiny, byl měřen metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (OES-ICP). Hodnoty byly změřeny u vodných roztoků po proběhnutí reakce a před následným zpracováním reakční směsi okyselením a extrakcí. Stejně jako v kapitole 3.1.4, v *Tabulce 6* u měření hodnot AOX byly vzorky odebrány ihned po skončení reakce, jež byla ukončena zfiltrováním kovové slitiny. Obsah rozpuštěného hliníku v reakční směsi je tím vyšší, čím více dechlorovaného produktu **A1a** či **A1b** vznikne. Respektive čím je vyšší obsah rozpuštěného hliníku v reakční směsi, tím více je tohoto hliníku k dispozici k redukci organického chlorderivátu. Obvykle v případě velkých přebytků bylo naměřeno velké množství rozpuštěného hliníku v reakční směsi a tím i následně vznikala větší obsah dechlorovaného produktu **A1a**, případně spolu s dehalogenací probíhala až hydrogenace jednoho aromatického jádra a vznikala produkt **A1b**.

Tabulka 7 – Posouzení vlivu rozpuštěného hliníku na konverzi reduktivní dechlorace A1 pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí s NaOH jako bází.^a

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	NaOH (mmol)	GC-MS (%)			Rozpuštěný hliník (mg.dm ⁻³)
			A1	A1a	A1b	
1	30 (1,62 g)	35	0	82,5	17,5	4857
2	4 (0,22 g)	10	0	97,8	2,2	891,8
3	4 (0,22 g)	20	0	99,3	0,7	969,1
4	3 (0,16 g)	10	0,4	99,1	0,5	701,2
5	2,5 (0,14 g)	12,5	0	100	0	724,4
6	2,5 (0,14 g)	10	0	100	0	680,8
7	1,3 (0,07 g)	35	24,6	75,4	0	527,8
8	1,3 (0,07 g)	15	45	55	0	415
9	1,3 (0,07 g)	12,5	68,3	31,7	0	160
10	1,3 (0,07 g)	10	61,2	38,8	0	187,7
11	0,74 (0,04 g)	35	77,6	22,4	0	125

Pokračování Tabulky 7 – Posouzení vlivu rozpuštěného hliníku na konverzi reduktivní dechlorace **A1** pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí s NaOH jako bází.^a

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	NaOH (mmol)	GC-MS (%)			Rozpuštěný hliník (mg.dm ⁻³)
			A1	A1a	A1b	
12	0,74 (0,04 g)	20	83,7	16,3	0	96,8

^a **A1** (1 mmol; 0,22 g) ve 100 cm³ vodného roztoku NaOH s hliníkem ve formě Raneyovy slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin). V tabulce je uvedeno celkové množství NaOH (včetně obsahu báze v zásobním roztoku).

I v tomto případě byla studována reakční kinetika dehalogenace a byly měřeny hodnoty rozpuštěného hliníku pomocí ICP-OES. Experimenty byly provedeny s Al-Ni slitinou za použití NaOH jako báze. Bylo provedeno několik sérií pokusů a tam, kde to bylo možné, byly použity průměry hodnot. Z hodnot v *Tabulce 8* jasně vyplývá, že se stoupajícím obsahem rozpuštěného hliníku v reakční směsi v průběhu času, vzrůstá také obsah dehalogenovaných produktů (v tomto případě **A1a**). Obvykle je po 24 hodinách v reakční směsi přítomen pouze dechlorovaný produkt **A1a**, avšak v rámci této série experimentů (při kterém byl měřen obsah rozpuštěného hliníku), v jednom případě, ze kterého byl posléze brán průměr hodnot, z nějakého důvodu nedošlo k úplné dechloraci **A1**, a proto může být reálný obsah rozpuštěného hliníku ve směsi ještě o trochu vyšší (kolem 500 mg.dm⁻³), v porovnání se *záznamem 6* v *Tabulce 7* (tam byla hodnota rozpuštěného hliníku 680,8 mg.dm⁻³) však stejně nedosahuje těchto hodnot, ač byl obsah NaOH dvakrát vyšší za použití stejného množství Raneyovy slitiny Al-Ni (0,14 g).

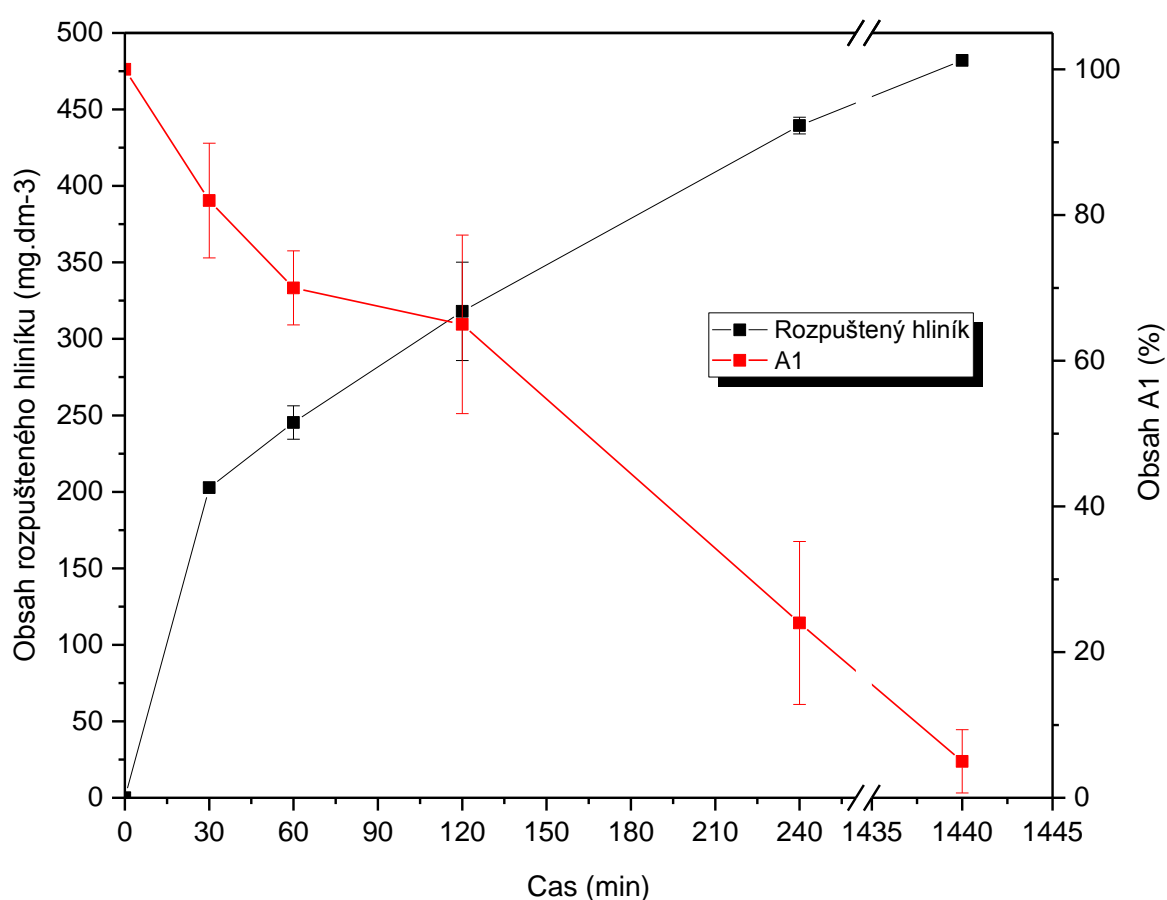
Tabulka 8 – Reakční kinetika reduktivní dechlorace **A1** pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni, NaOH jako báze a měření obsahu hliníku ve směsi.^a

Čas (min)	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	NaOH (mmol)	Rozpuštěný hliník (mg.dm ⁻³)		Rozpuštěný hliník (mg.dm ⁻³)	GC-MS (%)	
			Pokusy	Průměr		A1	A1a
30	2,5 (0,14 g)	20	202,7	-	202,7	82	18
60	2,5 (0,14 g)	20	234,4	256,2	245,3	70	30
120	2,5 (0,14 g)	20	350,1	285,8	318	65	35
240	2,5 (0,14 g)	20	444,9	434,0	439,5	24	76

Pokračování Tabulky 8 – Reakční kinetika reduktivní dechlorace A1 pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni, NaOH jako báze a měření obsahu hliníku ve směsi.^a

Čas (min)	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	NaOH (mmol)	Rozpuštěný hliník		GC-MS (%)		
			(mg.dm ⁻³)	(mg.dm ⁻³)	A1	A1a	
			Pokusy	Průměr			
1440	2,5 (0,14 g)	20	482,1	-	482,1	5	95

^a A1 (1 mmol; 0,22 g) ve 100 cm³ vodného roztoku NaOH s hliníkem ve formě Raneyovy slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivní míchání. V tabulce je uvedeno celkové množství NaOH (včetně toho v zásobním roztoku).

**Obrázek 18** – Časový průběh reduktivní dechlorace A1 pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni, NaOH jako báze, měření obsahu hliníku ve směsi.

3.1.6 Posouzení dehalogenace chlorophenu A1 s Raneyovou slitinou Al-Ni za použití různých bází a následné měření rozpuštěného hliníku

Pro porovnání s výsledky při použití NaOH jako báze bylo přikročeno k pokusům s Na₂CO₃ a NaF jako bázemi a následnému měření rozpuštěného hliníku pomocí ICP-OES. Při pohledu do Tabulky 8 v předchozí kapitole můžeme vidět, že obsah rozpuštěného hliníku

byl výrazně vyšší (až 969,1 mg.dm⁻³, *záznam 3*) i při mnohem nižší násadě Raneyovy slitiny Al-Ni (0,22 g). Jak je vidět níže v *Tabulce 9*, i při násadě 0,54 g Raneyovy slitiny Al-Ni bylo ve směsi 347 mg.dm⁻³.

Tabulka 9 – Reduktivní dechlorace **A1** pomocí slitiny Al-Ni, s použitím Na₂CO₃ nebo NaF jako báze a vliv na obsah rozpuštěného hliníku ve směsi.^{a,b}

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	Druh báze (mmol)	GC-MS (%)		Rozpuštěný hliník (mg.dm ⁻³)
			A1	A1a	
1	10 (0,54 g)	Na ₂ CO ₃ (60)	19,2	80,8	347
2	5 (0,27 g)	Na ₂ CO ₃ (72,5)	43,1	56,9	234,3
3	2,5 (0,14 g)	Na ₂ CO ₃ (20)	69	31	145,3
4	10 (0,54 g)	NaF (20)	15	85	96
5	5 (0,27 g)	NaF (20)	60	40	67,1

^a **A1** (1 mmol; 0,22 g) ve 100 cm³ vodného roztoku báze/soli (případně s přidavkem NaOH) s hliníkem ve formě Raneyovy slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin).

^b Při přípravě zásobního roztoku **A1** bylo nutno přidat malé množství NaOH, aby došlo k rozpuštění tohoto organického substrátu – do reakce vstupoval 1 mmol NaOH, který byl obsažen v tomto zásobním roztoku.

3.1.7 Reduktivní dechlorace chlorophenu **A1** pomocí opakovaného použití Raneyovy slitiny Al-Ni s využitím NaF jako báze

Byly provedeny experimenty využitím NaF jako báze a přebytku Raneyovy slitiny Al-Ni (0,54 g), při kterých byla tato slitina použita do reakce, následně po separaci znovu aplikována do dalších dehalogenačních reakcí. Po dekantaci roztoku po cca 21 hodinách následovalo promytí destilovanou vodou a další dekantace. Následně bylo do baňky přidáno 100 cm³ zásobního roztoku **A1**, k této směsi byl ve formě hliníkové fólie (alobal) přidán čerstvý hliník (10 mmol). Při pokusech nebyla přidávána žádná další báze, do reakce vstupovala pouze ta, která byla přítomna v zásobním roztoku – 10 mmol NaF a 1 mmol NaOH. Zpracování reakční směsi a její následná analýza byla provedena dle obvyklého popsaného postupu. Z výsledků je patrné, že regenerací Al-Ni slitiny a následným přidáním čerstvého hliníku ve formě hliníkové fólie (alobalu) nedochází k reduktivní dehalogenaci **A1**. Avšak ve směsi byl i přesto rozpuštěný hliník. Neúplná dehalogenace byla pravděpodobně způsobena tím, že nebyla do reakční směsi přidána další báze a ta, která byla přítomna

v zásobním roztoku, nestačila k tomu, aby se rozpustilo dostatečné množství hliníku potřebné k dehalogenaci **A1**.

Tabulka 10 - Reduktivní dechlorace **A1** pomocí slitiny Al-Ni, její recyklací, s použitím NaF jako báze a s přidavkem hliníku ve formě hliníkové fólie (alobalu).^{a,b}

Den	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	Alobal (mmol Al)	GC-MS (%)			Rozpuštěný hliník (mg.dm ⁻³)
			A1	A1a	A1a	
1	10 (0,54 g)	-	34,9	65,1	0	157,3
2	-	0,27 g (10)	99	1	0	210,8
3	-	0,27 g (10)	99,8	0,2	0	206,7

^a **A1** (1 mmol; 0,22 g) ve 100 cm³ vodného roztoku NaF s hliníkem ve formě Raneyovy slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin).

^b Při přípravě zásobního roztoku **A1** bylo nutno přidat malé množství NaOH, aby došlo k rozpuštění tohoto organického substrátu – do reakce vstupoval 1 mmol NaOH, který byl obsažen v tomto zásobním roztoku. Obsah NaF ve 100 cm³ roztoku byl 10 mmol.

3.1.8 Ověření průběhu reductivní dechlorace chlorophenu **A1** pomocí recyklované Raneyovy slitiny Al-Ni s využitím NaOH jako báze

Podobná série experimentů jako v kapitole 3.1.7 byla provedena v přítomnosti NaOH jako báze. Podle výsledků je vidět, že NaOH vystupuje jako důležitý prvek reductivní dehalogenace a umožňuje snadnější rozpouštění hliníku, jakož i následný vznik dehalogenovaných produktů **A1** a **A1a**. V porovnání s NaF probíhá rozpouštění hliníku a vznik těchto produktů v mnohem větší míře. Pokud se podíváme do *Tabulky 11*, u sérií **a** a **b** regenerací Raneyovy slitiny Al-Ni a přidáváním čerstvého hliníku ve formě folie, postupně klesá obsah rozpuštěného hliníku ve směsi a obsah dehalogenovaných produktů **A1** a **A1a**. U série **c** se však i přes velký obsah rozpuštěného hliníku (srovnatelný jako u série **a** a **b**) objevuje méně dehalogenovaných produktů. Toto může být nejspíš způsobeno tím, že ačkoliv se hliník, přidávaný ve formě folie, rozpustí, nemá takové redukční vlastnosti jako hliník, který se uvolňuje z Raneyovy slitiny Al-Ni. Regenerací slitiny však již nevzniká dostatečné množství tohoto hliníku schopného reductivní dehalogenace a reakce tak z větší míry neprobíhá. Zajímavé je také to, že při analýze vzorků na GC-MS bylo zjištěno, že ve směsi jsou jak dechlorované produkty **A1a** a **A1b**, tak i nezreagovaný výchozí **A1**.

Tabulka 11 - Reduktivní dechlorace **A1** pomocí slitiny Al-Ni, její recyklací, s použitím NaOH jako báze a s přidavkem hliníku ve formě hliníkové fólie (alobalu).^{a,b}

Série	Den	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	Alobal (mmol Al)	GC-MS (%)			Rozpuštěný hliník (mg.dm ⁻³)
				A1	A1a	A1b	
a	1	10 (0,54 g)	-	0	81,2	18,8	1204
	2	-	0,27 g (10)	1,6	91,6	6,6	1067
	3	-	0,27 g (10)	1,3	95,9	2,8	875,2
	4	-	0,27 g (10)	19,8	79,8	0,4	805,6
b	1	5 (0,27 g)	-	1,1	96,9	2	1102
	2	-	0,27 g (10)	1,6	91,6	6,8	1319
	3	-	0,27 g (10)	2,5	95,2	2,3	1007
	4	-	0,27 g (10)	15,2	84,3	0,5	910,3
c	1	5 (0,27 g)	-	1,1	97,7	2,3	1063
	2	-	0,14 g (5)	5,8	91,9	2,3	1439
	3	-	0,14 g (5)	39,6	60,4	0	1287
	4	-	0,14 g (5)	71,4	28,6	0	1216

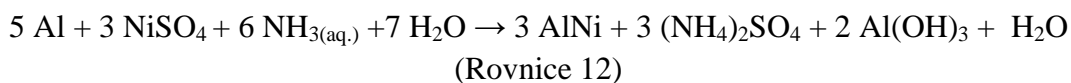
^a **A1** (1 mmol; 0,22 g) ve 100 cm³ vodného roztoku NaOH s hliníkem ve formě Raneyovy slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin).

^b Při přípravě zásobního roztoku **A1** bylo nutno přidat malé množství NaOH, aby došlo k rozpuštění tohoto organického substrátu – do reakce vstupoval 1 mmol NaOH, který byl obsažen v tomto zásobním roztoku.

3.1.9 Reduktivní dechlorace chlorophenu **A1** pomocí hliníku a in-situ generovaného niklu

V rámci studie byla provedena série experimentů s cílem generovat přímo v roztoku slitinu Al-Ni a porovnat obdržené výsledky s těmi, které byly získány obvyklým přidáním konvenční Raneyovy slitiny Al-Ni. Pokusy byly provedeny se zásobním roztokem připraveným dle obvyklého způsobu, do tohoto roztoku byla přidána hliníková fólie (alobal), síran nikelnatý (ve formě NiSO₄·7H₂O) a hydroxid amonný, in-situ geneze slitiny Al-Ni probíhala podle *Rovnice 12*, tato vzniklá slitina pak vystupovala v roztoku jako redukční činidlo a měla proběhnout reductivní dehalogenace. Z výsledků experimentů však vyplývá, že ačkoliv v reakční směsi byl určitý obsah rozpuštěného hliníku, nebyl zde dle analýzy přítomen žádný dehalogenovaný produkt a v rámci této série pokusů tedy reductivní

dehalogenace neprobíhala. Z tohoto důvodu nebyly prováděny žádné další pokusy. Výsledky jsou k vidění v *Tabulce 12*.



Tabulka 12 – Reduktivní dechlorace **A1** a využití přípravy Raneyovy slitiny Al-Ni in situ a následné měření rozpuštěného hliníku.^a

Záz.	Mmol niklu (NiSO ₄ ·7H ₂ O)	Mmol Al (alobal)	NH ₄ OH (mmol)	GC-MS (%)		Rozpuštěný hliník (mg·dm ⁻³)
				A1	A1a	
1	4,9 (1,38 g)	20 (0,54 g)	0,52	99,6	0,4	160,3
2	4,9 (1,38 g)	10 (0,27 g)	0,52	99,9	0,1	150,4
3	4,9 (1,38 g)	10 (0,27 g)	0,26	99,7	0,3	133,1
4	2,45 (0,69 g)	10 (0,27 g)	0,52	99,96	0,04	455,5

^a **A1** (1 mmol; 0,22 g) ve 100 cm³ vodného roztoku NaOH, hliník ve formě hliníkové fólie (alobal), nikl (ve formě NiSO₄·7H₂O), NH₄OH, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin).

3.1.10 Posouzení vlivu užití kovové slitiny na reduktivní dechloraci triclosanu **C1**

Jako v případě antibakteriálního činidla **A1**, bylo postupováno stejně při studiích reduktivní dechlorace **C1**. Nejprve byly tedy provedeny experimenty k posouzení účinnosti použitých bází na reduktivní dechloraci **C1** v alkalickém prostředí. Opět byla použita Raneyova slitina Al-Ni (50 % Al, 50 % Ni), dále Devardova Al-Cu-Zn slitina (45 % Al, 50 % Cu, 5 % Zn) a Arndova Cu-Mg slitina (60 % Cu, 40 % Mg). Experimenty byly provedeny dle postupu, jenž byl popsán v kapitole 2.1.3, tedy k 1 mmol **C1** ve vodném roztoku NaOH byla přidávána jednak množství NaOH v přebytku (aby tak docházelo k rozpouštění elektropozitivního prvku z použité slitiny) a také různá množství jednotlivých kovových slitin. Výsledky uvedené v *Tabulce 13* ukazují, že reduktivní dechlorace **C1** probíhá pouze při použití Raneyovy slitiny Al-Ni (*Tabulka 13, záznamy 12, 13*). V případě Devardovy Al-Cu-Zn a Arndovy Cu-Mg slitiny byla reakční směs dokonce po určitou dobu refluxována (*Tabulka 13, záznamy 6, 7, 9-11*), avšak ani toto nevedlo k tomu, aby proběhla reduktivní dechlorace **C1** pomocí obou kovových slitin na bázi mědi. Jednou z možných příčin nereaktivnosti obou zmíněných slitin může být chlorovaný substrát a fakt, že stabilita vazby C_{aryl}-Cl je vyšší oproti například C_{aryl}-Br⁹⁰, tudíž dříve publikované reduktivní dechlorace bromderivátů pomocí Devardovy Al-Cu-Zn slitiny probíhá, avšak v případě chlorderivátů nikoli. Je také možné, že rozpouštění redukčního hliníku z Devardovy Al-Cu-Zn slitiny,

potazmo redukčního hořčíku z Arndovy Cu-Mg slitiny neprobíhá za daných podmínek tak snadno jako v případě Raneyovy Al-Ni slitiny nebo naopak katalytické účinky mědi nejsou dostatečně k iniciaci reduktivní dechlorace. Případně se výše zmíněné jevy mohou projevovat synergicky.

Tabulka 13 - Účinnost reduktivní dechlorace **C1** v závislosti na použité slitině.^a

Záznam	Druh slitiny	Množství slitiny (g)	Reduktant (mmol)	Množství NaOH (mmol)	Reflux (min)	Obsah nezreagovaného C1 (%)
1		1,92	Al (32)	20	-	100
2		0,96	Al (16)	20	-	100
3	Devarda's Al-Cu-Zn	0,48	Al (8)	20	-	100
4		0,24	Al (4)	20	-	100
5		0,12	Al (2)	20	-	100
6		0,6	Al (10)	25	120	100
7		0,3	Al (5)	20	60	100
8		0,55	Mg (10)	35	-	100
9	Arnd's	0,53	Mg (9)	55	60	100
10	Cu-Mg	0,11	Mg (2)	20	30	100
11		0,11	Mg (2)	20	90	100
12	Raney	1,08	Al (20)	35	-	0
13	Al-Ni	0,56	Al (10)	35	-	0

^a **C1** (1 mmol, 0,29 g) byl rozpuštěn ve 100 cm³ vodného roztoku NaOH o koncentraci 100 mmol·dm⁻³, další přídavek báze a testované slitiny byl přidán za laboratorní teploty, reakční suspenze byla intenzivně míchána (při otáčkách 350 min⁻¹) přes noc.

3.1.11 Posouzení vlivu množství slitiny Al-Ni na konverzi reduktivní dechlorace triclosanu **C1** ve vodném roztoku NaOH

V počátečních experimentech byly použity velké přebytky slitiny vůči **C1**. Následně byla použitá množství slitiny snižována a množství NaOH byla upravována tak, aby došlo k optimalizaci celého procesu. Výsledky jsou uvedeny v *Tabulce 14*, optimální podmínky pro reduktivní dechloraci 1 mmol **C1** byly za použití 0,27 g Raneyovy Al-Ni slitiny (tj. 0,135 g /

5 mmol hliníku) a 0,8 g NaOH (20 mmol), viz *Tabulka 14, záznam 5*. Tyto poměry (substrát : kov : báze) jsou mnohem nižší v porovnání se studii od jiných autorů.^{32,84,89,91,92}

Z výsledků je zřejmé, že nejnižší možné množství, při kterém reduktivní dechlorace **C1** ještě proběhla úplně, bylo při použití 4 molární ekvivalenty hliníku v podobě 0,22 g Raneyovy Al-Ni slitiny (tj. 0,11 g / 4 mmol hliníku), viz *Tabulka 14, záznam 7*. Pro potřeby sledování časového průběhu reduktivní dechlorace **C1** bylo použito 0,27 g Raneyovy slitiny Al-Ni (0,135 g / 5 mmol hliníku) a 0,8 g NaOH (20 mmol). Jak je možné vidět níže na časovém průběhu reduktivní dechlorace, znázorněném na *Obrázku 19*, po uplynutí 480 minut bylo v reakční směsi kolem 90 % úplně dechlorovaného produktu **C1c** a pouze stopy výchozího **C1**. Druhý den (přibližně za 24 hodin od zahájení reakce) byl v reakční směsi detekován pouze úplně dechlorovaný produkt **C1c**.

Oproti obdobným studiím, u kterých se podařilo snížit reakční časy na několik minut až několik hodin, nejsou naše výsledky z hlediska doby reakce optimální, avšak je třeba upozornit na fakt, že nižší časová náročnost u dříve publikovaných postupů je vyvážena tím, že byla buď použita zvýšená teplota či byly použity mnohem vyšší poměry substrát : kov : báze, než v našem případě.^{32,84-89,91,92} Poněkud překvapivě v případě Choi a Kima⁸⁴ jsou uváděny reakční časy v jednotkách dnů i přesto, že kov je ve velkém přebytku vůči substrátu – šlo o reduktivní dechloraci 2,4,6-TCF pomocí zinku či bimetalické slitiny zinku s dalším kovem (Zn / Pt, Zn / Pd, Zn / Ni, Zn / Cu). Výsledky nejsou uspokojivé vzhledem k tomu, že úplné degradace bylo dosaženo po dvaceti dnech reakce pouze s použitím slitiny Zn / Pd. Yang a spol.^{32,92} informuje o reduktivní dechloraci 2-CF Raneyovou Al-Ni slitinou za laboratorní teploty a atmosférickou tlaku při reakčních časech kolem 45 – 120 minut, přebytek redukujícího kovu však byl 24 : 1 (Al : 2-CF). Je vhodné poznamenat, že tento přebytek byl použit pro reduktivní dechloraci látky s pouze jedním atomem chlóru ve své molekule, naproti tomu pro úplnou reduktivní dechloraci **C1**, jenž má ve své molekule 3 atomy chlóru, byly použity 4 molární přebytky hliníku vůči substrátu, čímž lze ospravedlnit dlouhou reakční dobu.

Jako poměrně důležitý ekonomický aspekt reduktivní dechlorace bylo studováno opětovné několikeré využití Raneyovy Al-Ni slitiny, aby se tak opodstatnilo použití slitiny ve velkých přebytcích.^{32,92} Experimenty zaměřené na recyklaci slitiny byly provedeny v prvním kroku při použití 0,27 g Raneyovy Al-Ni slitiny (0,135 g / 5 mmol) s následným použitím kovového kalu z této reakce za spolupůsobení 0,16 g hliníkové fólie/alobalu (při použití šestinásobného přebytku hliníku) jakožto možného zdroje redukčního hliníku. Výsledky těchto experimentů však nebyly uspokojující, neboť se prokázalo, že při použití hliníkové

folie a slitiny z předchozího experimentu, nelze slitinu plnohodnotně recyklovat k dalším reduktivním dechloracím (Tabulka 14, záznamy 10-12).

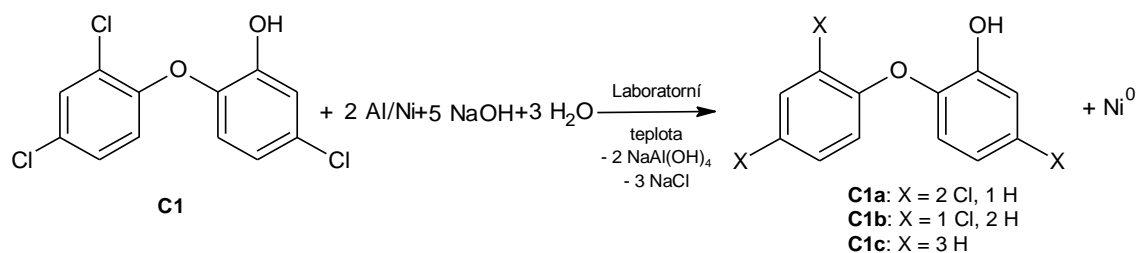


Schéma 7 - Reduktivní dechlorace **C1** v prostředí NaOH pomocí slitiny Al-Ni.

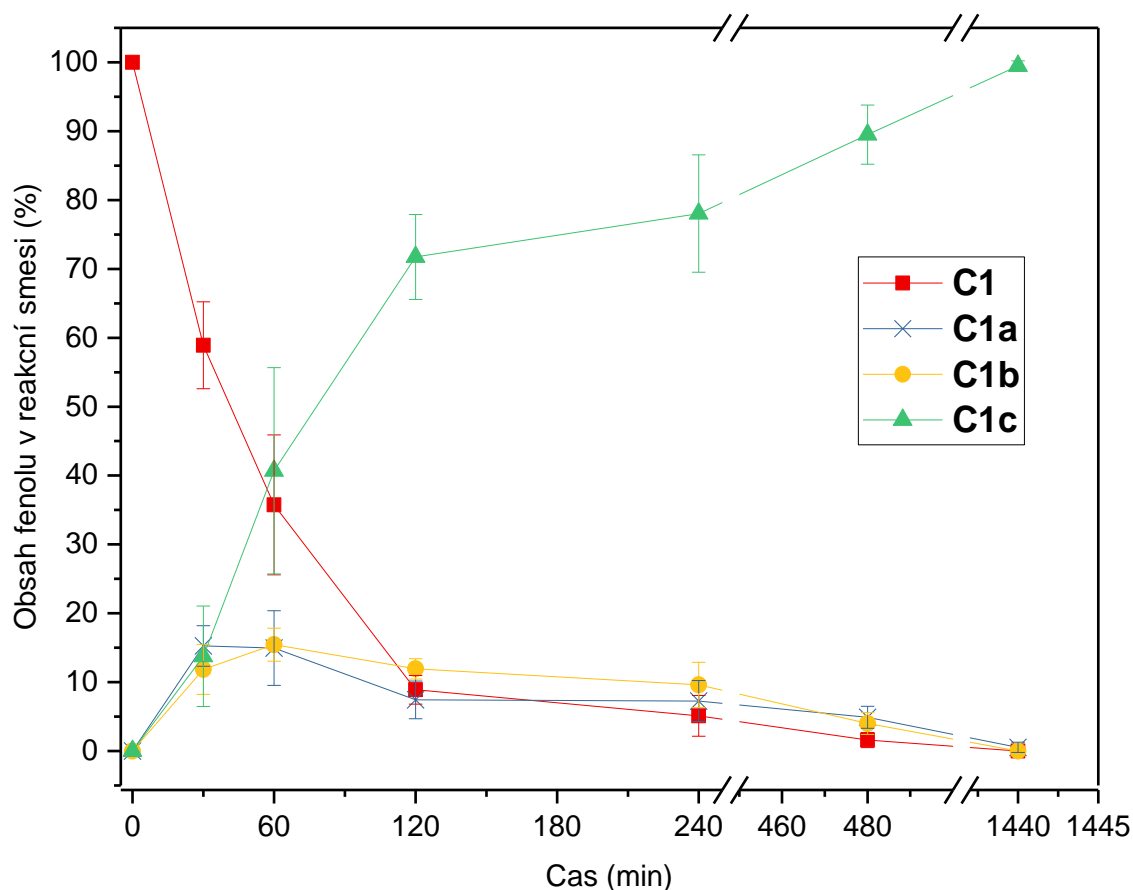
Tabulka 14 – Reduktivní dechlorace **C1** ve vodném prostředí NaOH pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni.^a

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	NaOH (mmol)	GC-MS (%)			
			C1	C1a	C1b	C1c
1	20 (1,08 g)	35	0	0	0	100
2	10 (0,54 g)	35	0	0	0	100
3	10 (0,54 g)	20	0	0	0	100
4	7.5 (0,4 g)	20	0	0	0	100
5	5 (0,27 g)	20	0	0	0	100
6	5 (0,27 g)	35	0	0	0	100
7	4 (0,22 g)	20	0	0	0	100
8	3 (0,16 g)	30	7,7	8,9	9,4	74
9	3 (0,16 g)	20	20,3	11	17,7	51
10	5 (0,27 g)	30	0	0	0	100
11	6 (0,16 g alobalu ^b)	30	99	1	0	0
12	6 (0,16 g alobalu ^c)	30	100	0	0	0

^a **C1** (1 mmol; 0,29 g) ve 100 cm³ vodného roztoku NaOH s hliníkem ve formě Raneyovy slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin).

^b Dekantovaný Ni kal vyprodukovaný v experimentu 10 byl použit společně s hliníkovou fólií (alobalem)

^c Dekantovaný Ni kal vyprodukovaný v experimentu 11 byl použit společně s hliníkovou fólií (alobalem)



Obrázek 19 - Časový průběh reaktivní dechlorace **C1** v prostředí NaOH pomocí Ranyeovy slitiny Al-Ni. Reakční podmínky: laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivní míchání, 1 mmol (0,29 g) **C1**; 0,27 g Al-Ni (5 mmol hliníku); 0,8 g (20 mmol) NaOH rozpuštěno ve 100 cm³ destilované vody. (■) Triclosan **C1**, (×) dichlorované izomery **C1a**, (●) monochlorované izomery **C1b**, (▲) 2-fenoxyfenol **C1c**.

3.1.12 Posouzení vlivu použité báze na reaktivní dechloraci triclosanu **C1** pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí

Vliv báze byl posuzován opět za použití několika bází (respektive solí), stejně jako v případě **A1**, jmenovitě to byly NaOH, KOH, NaF, Na₃PO₄, Na₂CO₃, CH₃COONa a CH₃COONH₄. Výsledky těchto pokusů jsou uvedeny níže v *Tabulkách 15 a 16*. Je vhodné poznamenat, že stejně jako v případě **A1** při přípravě zásobních roztoků **C1** ve vodném roztoku konkrétní báze (případně soli), nedošlo v několika případech díky nízké bazicitě k deprotonaci **C1** a jeho rozpuštění (pKa **C1** je 7,9)¹¹⁰ ve vodném roztoku. Na rozdíl od **A1** nebylo k rozpuštění dostačující zahřátí zásobního roztoku a muselo být přidáno malé množství silnější báze, v tomto případě NaOH (v případě NaF se jednalo o 0,2 g / 5 mmol NaOH do 0,5 dm³ zásobního roztoku, tedy 1 mmol v každých 100 cm³, ve kterých probíhala reaktivní dechlorace; v případě CH₃COONa a CH₃COONH₄ šlo o přídavek 0,4; resp. 2 g do

0,5 dm³ zásobního roztoku) - výsledky mohou být tedy ovlivněny přítomným NaOH, jenž byl ve 100 cm³ reakčního roztoku v množství 2 či 10 mmol), přidaná množství NaOH jsou uvedena níže v *Tabulce 15*. Množství bází (respektive solí) nutná k úplné dechloraci se poměrně lišila, například v případě Na₃PO₄ bylo dostačující pouze množství přítomné v zásobním roztoku, aby bylo reakcí poskytnuto 96 % úplně dechlorovaného produktu **C1c** (*Tabulka 15, záznam 8*). Ve většině případů velký přebytek testované báze (solí) měl negativní dopad na průběh reduktivní dechlorace **C1**, viz *Tabulka 15*). Tento jev koresponduje s tím, co bylo již dříve publikováno^{90,93}, tedy že pro reduktivní dehalogenaci je při použití Raneyovy Al-Ni slitiny rozhodující vznik rozpustných Al³⁺ solí (ve formě NaAl(OH)₄). Většina studovaných bází použitých místo NaOH nebyla schopna oxidovat přidaný Al (ve formě Al-Ni slitiny) a/nebo následně rozpouštět oxidovaný Al³⁺ (z povrchu Al-Ni slitiny) ve vodném roztoku, což znamená, že reduktivní dehalogenace nemůže probíhat (viz *Tabulka 16*). V této tabulce jsou shrnuty výsledky rozpuštěného hliníku ve vzorcích reakční směsi. Je vidět, že nejvíce rozpuštěného hliníku bylo analýzou zjištěno při použití NaOH, Na₃PO₄ a NaF. U těchto výsledků je však sporné, zda na zjištěný obsah rozpuštěného hliníku měla skutečně vliv pouze daná báze/sůl, neboť zásobní roztok **C1** byl připraven v NaOH, tudíž mohlo docházet k zásadnímu zkreslení výsledků právě díky této skutečnosti.

Tabulka 15 - *Vliv použité báze na reduktivní dechloraci C1 pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí.^a*

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	Použitá báze (mmol)	NaOH ^b (mmol)	GC-MS (%)			
				C1	C1a	C1b	C1c
1	10 (0,54 g)	KOH (2)	-	0	0	0	100
2	10 (0,54 g)	NaOH (10)	-	0	0	0	100
3	10 (0,54 g)	NaF (10)	1	28,8	45,8	11,5	13,9
4	10 (0,54 g)	NaF (35)	1	1,8	3,3	0,8	94,1
5	5 (0,27 g)	NaF (35)	1	12,4	23,6	8,5	55,5
6	5 (0,27 g)	NaF (85)	1	81,4	9,5	2,1	7
7	2,5 (0,14 g)	NaF (35)	1	47,6	34	5,6	12,8
8	10 (0,54 g)	Na ₃ PO ₄ (10)	-	0	0	4	96
9	5 (0,27 g)	Na ₃ PO ₄ (11)	-	9,2	23,5	13,8	53,5

Pokračování Tabulky 15 - Vliv použité báze na reduktivní dechloraci **C1** pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí.^a

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	Použitá báze (mmol)	NaOH ^b (mmol)	GC-MS (%)			
				C1	C1a	C1b	C1c
10	5 (0,27 g)	Na ₃ PO ₄ (15)	-	10,4	25,4	16,2	48
11	10 (0,54 g)	Na ₂ CO ₃ (10)	-	68	24,2	5,7	2,1
12	5 (0,27 g)	Na ₂ CO ₃ (10)	-	68	24,7	4,6	2,7
13	5 (0,27 g)	Na ₂ CO ₃ (35)	-	70,3	24,9	4,3	0,5
14	10 (0,54 g)	CH ₃ COONa (10)	2	54	28,9	8,3	8,8
15	5 (0,27 g)	CH ₃ COONa (35)	2	73	18,5	5,5	3,0
16	10 (0,54 g)	CH ₃ COONH ₄ (10)	10	4,1	24,5	21,4	50
17	5 (0,27 g)	CH ₃ COONH ₄ (10)	10	11,2	29,8	13,6	45,4
18	5 (0,27 g)	CH ₃ COONH ₄ (35)	10	100	0	0	0

^a **C1** (1 mmol, 0,29 g) ve 100 cm³ vodného roztoku zmíněné báze (popřípadě soli) s hliníkem ve formě slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin).

^b Uvedené množství NaOH je ve 100 cm³ roztoku, který byl použit k experimentu. Vyjadřuje molární množství NaOH, které bylo zapotřebí přidat, aby došlo k rozpuštění **C1** při přípravě zásobního roztoku.

Většina studovaných bází použitých místo NaOH nebyla schopna oxidovat přidaný Al (ve formě Al-Ni slitiny) a/nebo následně rozpouštět oxidovaný Al³⁺ (z povrchu Al-Ni slitiny) ve vodném roztoku, což znamená, že reduktivní dehalogenace nemohla probíhat (viz *Tabulka 16*). Níže v této tabulce jsou shrnuty výsledky rozpuštěného hliníku ve vzorcích reakční směsi. Je vidět, že nejvíce rozpuštěného hliníku bylo analýzou zjištěno při použití NaOH, Na₃PO₄ a NaF. U těchto výsledků je však sporné, zda na zjištěný obsah rozpuštěného hliníku měla skutečně vliv pouze daná báze/sůl, neboť zásobní roztok **C1** byl připraven v NaOH, tudíž mohlo docházet k zásadnímu zkreslení výsledků právě díky této skutečnosti. I přesto, že nebylo nutné připravovat zásobní roztok **C1** právě v NaOH, bylo v případech, kdy se připravoval tento roztok rozpuštěním v jiné bázi/soli, než NaOH, nutno přidat určité množství NaOH k zajištění takové hodnoty pH, při které **C1** přešel na ve vodě rozpustnou konjugovanou bázi (pKa **C1** je 7,9¹¹⁰), přesně jak bylo diskutováno výše v této kapitole. Toto bylo také diskutováno v předchozí kapitole 3.1.12, kde byl studován vliv použité báze na hodnoty rozpuštěného hliníku. Bohužel v těchto případech, kdy byly použity báze jako NaF, CH₃COONa, CH₃COONH₄ se nebylo možné vyhnout tomu, aby ke zkreslení výsledků došlo,

neboť bylo nutné přidat k zásobnímu roztoku **C1** v těchto bázích i NaOH, aby bylo zajištěno kvantitativní rozpuštění **C1**. Pouhé zahřátí zásobního roztoku jako při pokusech s **A1** nevedlo k rozpuštění **C1**.

Tabulka 16 – Posouzení vlivu použité báze na hodnoty rozpuštěného hliníku při redukční dechloraci **C1** pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí.^a

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	Použitá báze (mmol)	GC-MS obsah C1c (%)	Rozpuštěný hliník (mg·dm ⁻³)
1	10 (0,54 g)	NaOH (20)	100	1559
2	10 (0,54 g)	NaF (4)	100	835,1
3	10 (0,54 g)	NaF (20)	100	832,3
4	10 (0,54 g)	Na ₃ PO ₄ (1)	100	916,9
5	10 (0,54 g)	Na ₃ PO ₄ (5)	100	1257
6	10 (0,54 g)	CH ₃ COONa (4)	96	568,6
7	10 (0,54 g)	CH ₃ COONa (20)	93	255,2
8	10 (0,54 g)	CH ₃ COONH ₄ (4)	74	141,7
9	10 (0,54 g)	CH ₃ COONH ₄ (8)	5	4,283

^a **C1** (1 mmol, 0,29 g) ve 100 cm³ vodného roztoku, s 10 mmol NaOH a zmíněnou bází (popřípadě solí), s hliníkem ve formě slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin).

3.1.13 Ověřování vlivu konverze redukční dechlorace triclosanu **C1** pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí na hodnoty AOX

Podobně jako v předchozí kapitole, kdy se zkoumal vliv redukční dechlorace **C1** na hodnoty rozpuštěného hliníku, bylo v rámci této kapitoly studováno, jak se budou měnit hodnoty AOX v průběhu redukční dechlorace **C1**. *Tabulka 17* ukazuje další reakční kinetiku redukční dechlorace za použití Ranyeovy slitiny Al-Ni (0,27 g), NaOH jako báze (v množství 20 mmol), a to z toho důvodu, že tato báze poskytovala v předchozích pokusech dobré výsledky a redukční dechlorace **C1** probíhala poměrně snadno. Jak je vidět z dat, hodnoty AOX dle teorie klesají se snižujícím se obsahem chlorovaných látek (**C1**, **C1a** a **C1c**) v reakční směsi. Analyzované hodnoty jsou vždy nižší, než teoreticky vypočtené, snad jen s výjimkou 480 a 1440 minut, kdy jsou hodnoty oproti teorii vyšší, ale rozdíl je zanedbatelný.

Tabulka 17 - Reakční kinetika reduktivní dechlorace **C1** pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni, NaOH jako báze a měření hodnot AOX ve směsi.^a

Čas (min)	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	NaOH (mmol)	GC-MS (%)				AOX (mg·dm ⁻³)	
			C1	C1a	C1b	C1c	Teorie	Analýza
0	5 (0,27 g)	20	100	0	0	0	1063,5	940
30	5 (0,27 g)	20	64,6	18,4	9,8	7,2	852,2	505,5
60	5 (0,27 g)	20	46,9	21	15,3	16,8	701,9	390
120	5 (0,27 g)	20	45,2	19,5	14,8	20,5	671,5	379
240	5 (0,27 g)	20	31,7	19,8	10,7	37,8	515,4	-*
480	5 (0,27 g)	20	1,6	4,9	4	89,5	65,9	76,3
1440	5 (0,27 g)	20	0	0	0	100	0	20,4

* v odebraném vzorku vznikla sraženina, nebylo tedy měřeno AOX

^a **C1** (1 mmol, 0,29 g) ve 100 cm³ vodného roztoku, s 10 mmol NaOH), s hliníkem ve formě slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin).

Vliv použité báze na hodnoty AOX byl studován během dalších pokusů, kdy se **C1** nechal reagovat s Raneyovou Al-Ni slitinou za použití různých bází (NaOH, NaF, Na₃PO₄, CH₃COONH₄, CH₃COONa) a po doběhnutí reakce a zpracování reakční směsi byly odebrány vzorky na analýzu GC-MS a stanovení hodnot AOX. Teoretické hodnoty AOX byly vypočteny z GC-MS analýzy dané reakční směsi. Tyto teoretické hodnoty mnohdy neodpovídají skutečným hodnotám AOX, které byly naměřeny (viz. záznamy 6, 7, 9, 10, 12, 14, 15, 16), u zbývajících záznamů naměřené hodnoty víceméně odpovídají teoreticky vypočteným hodnotám. Z hodnot AOX je patrné, že nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití NaOH (záznamy 1-4), následuje Na₃PO₄ (záznamy 8, 9), dále můžeme zmínit CH₃COONH₄ (záznamy 13, 14), ale zde opět vyvstává pochybnost nad zkrácením výsledků použitím NaOH k rozpouštění **C1** v zásobním roztoku.

Tabulka 18 - Posouzení vlivu použité báze na hodnoty AOX při redukční dechloraci **C1** pomocí slitiny Al-Ni ve vodném prostředí.^a

Záznam	Mmol hliníku (množství Al-Ni)	Použitá báze (mmol)	GC-MS obsah C1c (%)	AOX (mg·dm ⁻³)	
				Teorie	Analýza
1	10 (0,54 g)	NaOH (20)	100	0	0
2	10 (0,54 g)	NaOH (10)	100	0	5,7
3	5 (0,27 g)	NaOH (10)	100	0	2,6
4 ^b	10 (0,54 g)	NaF (35)	100	0	6,6
5 ^b	5 (0,27 g)	NaF (60)	56,5	313,1	213
6 ^b	2,5 (0,14 g)	NaF (35)	12,8	767,2	528
7 ^b	2,5 (0,14 g)	NaF (22,5)	5,2	919,2	659
8	10 (0,54 g)	Na ₃ PO ₄ (10)	83,3	88,2	68,2
9	10 (0,54 g)	Na ₃ PO ₄ (10)	96	14,2	113
10	5 (0,27 g)	Na ₃ PO ₄ (15)	30,7	459,8	316
11	5 (0,27 g)	Na ₃ PO ₄ (15)	48	348,1	404
12	5 (0,27 g)	Na ₃ PO ₄ (11)	53,5	313,4	426
13 ^c	10 (0,54 g)	CH ₃ COONH ₄ (10)	50	293,2	309
14 ^c	5 (0,27 g)	CH ₃ COONH ₄ (10)	45,4	378,6	53,5
15 ^d	10 (0,54 g)	CH ₃ COONa (10)	8,8	808,6	641
16 ^d	5 (0,27 g)	CH ₃ COONa (10)	3,6	919,6	501

^a **C1** (1 mmol, 0,29 g) ve 100 cm³ vodného roztoku, s 10 mmol použité báze), s hliníkem ve formě slitiny Al-Ni, laboratorní teplota, atmosférický tlak, intenzivně mícháno přes noc (cca 21 hodin).

^b V reakční směsi byly přítomny 2 mmol NaOH, potřebné k tomu, aby se **C1** v zásobním roztoku rozpustil.

^c V reakční směsi bylo přítomno 10 mmol NaOH, potřebné k tomu, aby se **C1** v zásobním roztoku rozpustil.

^d V reakční směsi byl přítomen 1 mmol NaOH, potřebné k tomu, aby se **C1** v zásobním roztoku rozpustil.

3.2 Elektro-oxidační odstraňování triclosanu C1

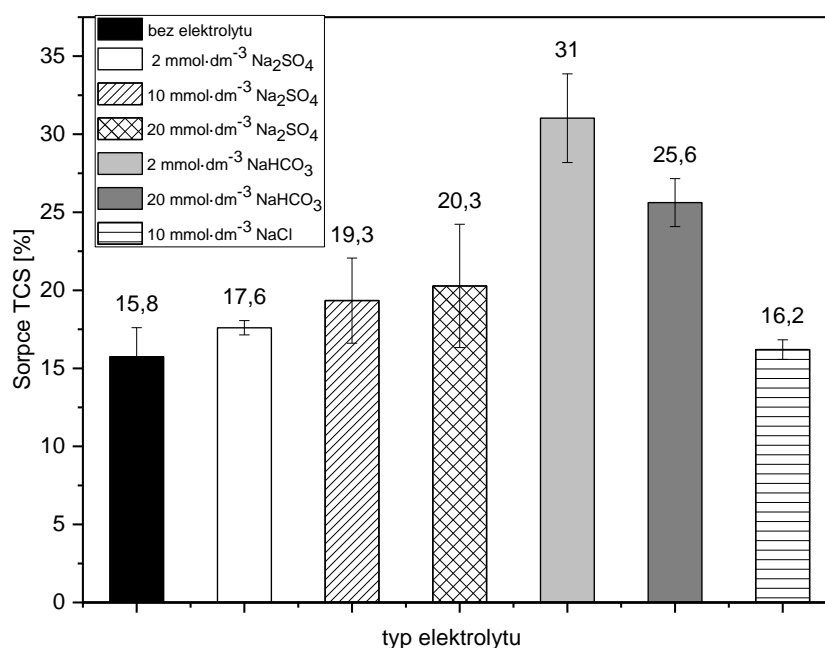
3.2.1 Ověření adsorpce triclosanu C1 na materiál použité aparatury

Nejprve byly provedeny sorpční experimenty, jež sloužily k ověření případné adsorpce C1 na povrch experimentálního vybavení (hadice, PP cela, skleněný rezervoár). Výsledky byly překvapivé – C1 se silně adsorboval na stěny téměř veškerých plastů, které byly použity při manipulaci s roztokem C1. Toto zjištění vedlo k nutnosti vyhnout se styku s plasty během manipulace s roztokem C1. Pokud byl C1 rozpuštěn v methanolu (zásobní roztok), k žádné adsorpci na stěny plastových zařízení nedocházelo, avšak silná sorpce byla pozorována při práci s nízkými koncentracemi C1. Po 60 minutách cirkulace roztoku C1 systémem s vypnutou elektrolytickou celou a s různými druhy hadic, jež byly vyzkoušeny, adsorpce C1 byla 55 – 80 %.

Bylo testováno několik druhů hadic, PTFE hadice se osvědčily jakožto nejvhodnější pro svou téměř nulovou sorpci C1. Nicméně bylo stále nutné vyřešit problém s čerpadlovými hadicemi (tzv. pump tubing), které byly vyrobeny z plastu a nebylo možné použít teflonové hadice vzhledem k jejich velké tuhosti a nutnosti použít k peristaltické pumpě speciální hadici, jež nebyla k dispozici. Nakonec byly zvoleny čerpadlové hadice s malým průměrem, u kterých se projevovala sorpce C1 na stěny nejméně. V tomto uspořádání byly provedeny sorpční experimenty ve snaze určitým způsobem kvantifikovat samotnou sorpci C1 za přítomnosti různých elektrolytů a při cirkulaci roztoku systémem bez zapnuté elektrolytické cely, výsledky je možné vidět na *Obrázku 20*. Jakmile byly plastové části zredukovány na minimum, sorpce činila po 80 minutách cirkulace 20 %. Sorpce se procentuálně zvyšovala se zvyšující se koncentrací elektrolytu. Ačkoli bylo publikováno mnoho studií zabývajících se odstraňováním C1 z vod (ať už elektrochemicky, či jiným způsobem odstranění), sorpci bralo během experimentů v potaz jen velmi malé procento autorů. Je však velice pravděpodobné, že sorpce mohla signifikantně přispět k více než 50% úbytku C1, jež byl pozorován a který byl chybně považován za samotnou degradaci. Provedené pokusy také prokázaly skutečnost, že C1 se silně váže na povrch plastů, ale nikoli na sklo.^{111,112}

Při znalosti toho, že C1 se neadsorbuje na sklo, použití skleněného reaktoru a potrubí by bylo vhodným řešením tohoto problému, avšak v našem případě nebylo toto řešení možné a použití plastů jsme se nevyhnuli. Nicméně použitím teflonových propojovacích hadic bylo možné tento problém minimalizovat. Dále bylo zjištěno, že při použití teflonových stříkačkových filtrů rovněž dochází k sorpci z důvodu přítomnosti plastu, ze kterého je vyroben vnější plášť filtru. U teflonových filtrů však ve srovnání s jinými testovanými

stříkačkovými filtry docházelo k zanedbatelné sorpci **C1**, naopak vyzkoušené glukózové a nylonové filtry vykazovaly tzv. recovery (množství analytu, které projde filtrem bez adsorbování) blízke nule, veškerý **C1** tedy zůstal naadsorbován na těchto filtrech, pročež bylo možné používat pouze filtry z PTFE. Vzhledem k problémům spojených se sorpcí **C1** na filtry, bylo od filtrace upuštěno a HPLC analýza byla prováděna bez filtrace. U použité kolony Zorbax Eclipse XDB – C18 (4,6 x 150 mm, 5 μ m) nebyla zjištěna žádná abnormalita - pracovní tlak byl v průběhu všech měření konstantní kolem 56 bar (\pm 2 bar), analýza nefiltrovaných vzorků tedy nepůsobila problémy.



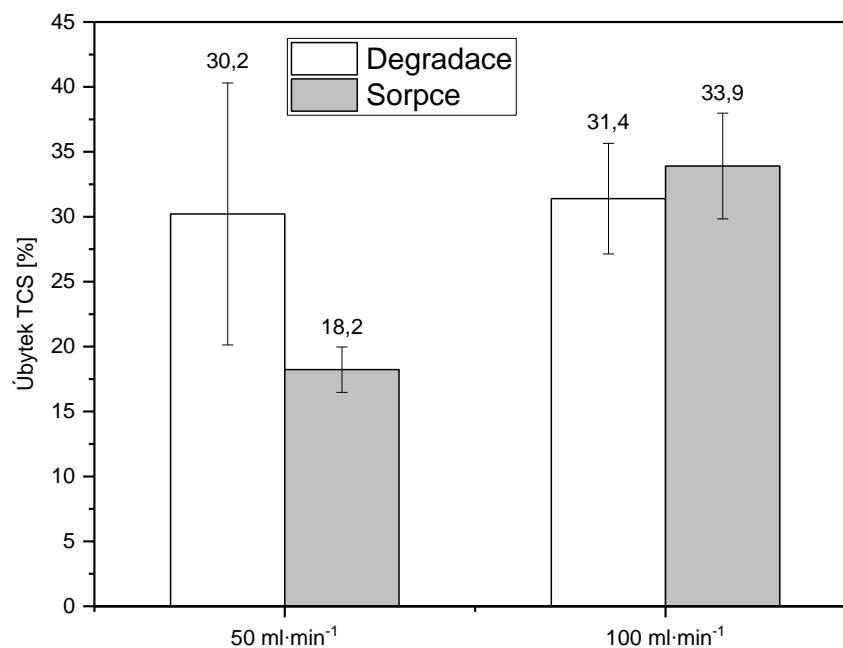
Obrázek 20 - Sorpcce **C1** na konci experimentu (s vypnutou elektrolytickou celou) za použití různých pomocných elektrolytů.

Reakční podmínky: počáteční koncentrace **C1** $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, průtok $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, doba experimentu 80 minut, proudová hustota $0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($I = 0 \text{ A}$), bez přídavku Fe^{2+} . Chybové úsečky představují směrodatné odchylky duplikátů.

3.2.2 Odstraňování triclosanu **C1** elektro-Fentonovým procesem s použitím elektrolytu Na_2SO_4

Při degračních experimentech byla sorpcce odečtena z celkového úbytku **C1** během procesu. Možný vliv přidávaného Fe^{2+} na sorpci nebyl studován. *Obrázek 21* ilustruje efekt průtoku na sorpci a degradaci **C1**. Je evidentní, že sorpcce při průtoku $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ je téměř dvojnásobná oproti průtoku $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Míra degradace je srovnatelná pro obě hodnoty průtoku, avšak při průtoku $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ je mnohem nižší sorpcce, pro experimenty proto byla

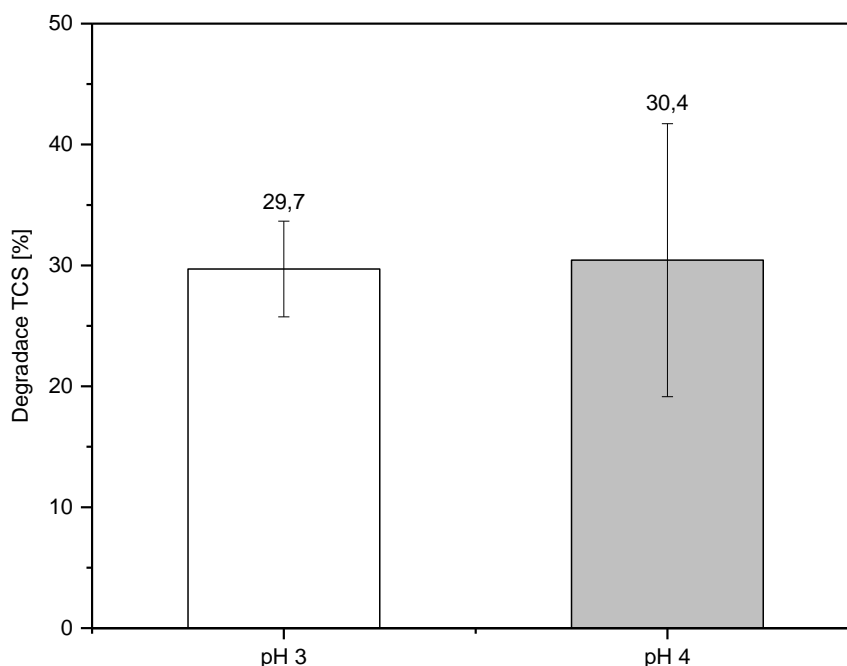
zvolena hodnota průtoku $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, a to také vzhledem k delšímu časovému intervalu styku roztoku s elektrodami, jenž by mohl zvyšovat účinnost celého procesu.



Obrázek 21 - Elektro-Fentonova degradace **CI** v závislosti na průtoku.

*Reakční podmínky: počáteční koncentrace **CI** $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, doba experimentu 80 minut, počáteční koncentrace Fe^{2+} byla 5 či $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu Na_2SO_4 činila 0; 2; 10 či $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční $\text{pH} = 3$ či 4. Set dat je složen z průměru 21 provedených experimentů, chybové úsečky představují směrodatné odchylky. V grafu je uvedena hodnota samotné degradace po odečtení hodnoty sorpce, ta je znázorněna šedým sloupcem.*

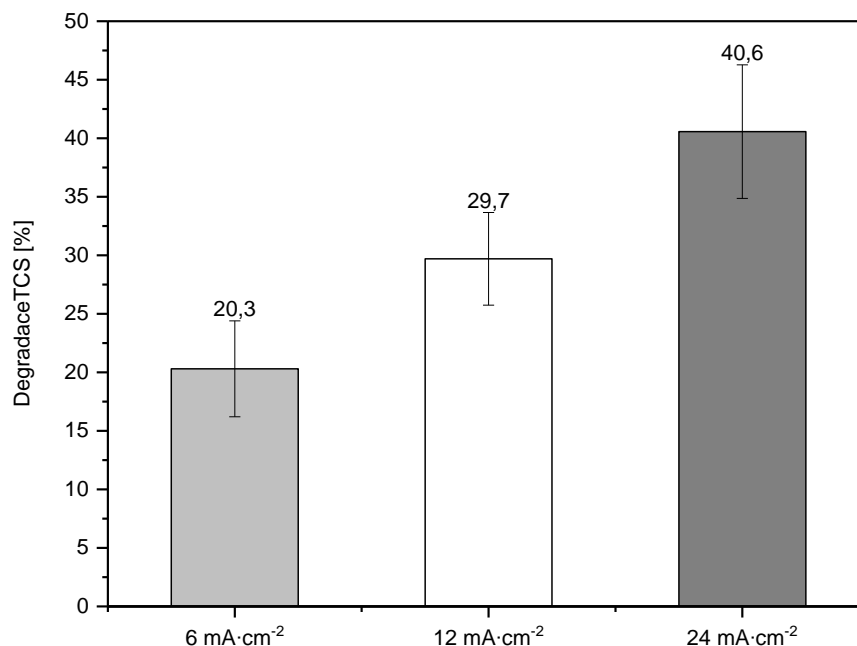
Byly také provedeny experimenty s různým počátečním pH (Obrázek 22). Vzhledem k tomu, že klasický Fentonův proces byl proveden v kyselém prostředí³⁰ a většina studií uvádí hodnotu $\text{pH} = 3$ jako optimální¹¹³⁻¹¹⁷, byly porovnány pH hodnoty 3 a 4 jako počáteční. Kyselého pH bylo docíleno přidáním $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 . Jak je patrné z grafu, žádný signifikantní rozdíl mezi oběma studovanými hodnotami není, avšak $\text{pH} 4$ bylo preferováno z důvodu toho, že pH během procesu klesalo, oproti jiným elektro-Fentonovým studiím, u kterých pH během procesu rostlo a vedlo k poklesu Fe^{2+} iontů (ty jsou za vyššího pH oxidovány na Fe^{3+} a tvoří sraženinu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ¹⁰³ a zároveň ke snížení rychlosti elektrolytického procesu.^{113,115} Na druhou stranu nižší pH může ovlivnit generování H_2O_2 (vznikajícího *in situ*), neboť na elektrodě zároveň probíhá kompetitivní reakce vzniku vodíku, a také proto, že za nižších hodnot pH ionty železa tvoří s H_2O_2 stabilní komplexy, což může vést k deaktivaci katalytického železa.^{115,117}



Obrázek 22 - Elektro-Fentonova degradace **C1** v závislosti na pH.

*Reakční podmínky: počáteční koncentrace **C1** $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, doba experimentu 80 minut, počáteční koncentrace Fe^{2+} byla 5 či $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu Na_2SO_4 činila 2 či $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, proudová hustota 6, 12 či $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($I = 1, 2$ či 4 A), průtok 50 či $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Set dat je složen ze 17 provedených experimentů, chybové úsečky představují směrodatné odchylky. V grafu je uvedena hodnota samotné degradace po odečtení sorpce.*

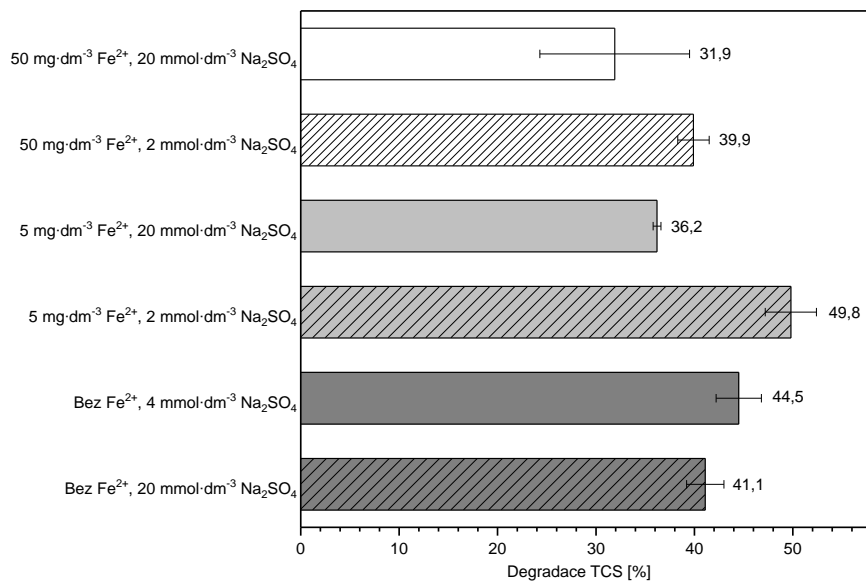
Dále byly studovány různé hodnoty proudových hustot pro degradaci **C1** (Obrázek 23). Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití proudové hustoty o hodnotě $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, avšak rozdíly mezi použitými hodnotami proudových hustot byly kolem deseti procent. Z hodnot je patrný stoupající trend degradace **C1** se zvyšující se hodnotou proudové hustoty.



Obrázek 23 - Elektro-Fentonova degradace **C1** a posouzení vlivu proudové hustoty.

*Reakční podmínky: počáteční koncentrace **C1** $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, doba experimentu 80 minut, počáteční koncentrace Fe^{2+} byla 0; 5; 10; 25 či $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu Na_2SO_4 činila 2; 4 či $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční $\text{pH} = 3$ či 4, průtok 50 či $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Set dat je složen ze 17 provedených experimentů, chybové úsečky představují směrodatné odchylky.*

Jakmile byla zjištěna optimální hodnota proudové hustoty pro reakci, bylo přikročeno ke studiu různých koncentrací FeSO_4 (Fe^{2+} ionty) a zároveň různých koncentrací Na_2SO_4 jakožto pomocného elektrolytu při proudové hustotě $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Obrázek 24). Nejlepších výsledků bylo dosaženo (téměř 50% degradace **C1**) za použití $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Fe^{2+} a $2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 . Je zřejmé, že zvýšení koncentrace Fe^{2+} iontů vedlo ke snížení rychlosti degradace; totéž platí i při zvýšení koncentrace pomocného elektrolytu Na_2SO_4 , tedy že s vyšší koncentrací elektrolytu klesá rychlost degradace. Ze získaných dat se zdá, že změna koncentrace Na_2SO_4 má větší vliv na rychlost degradace, než změna koncentrace Fe^{2+} iontů, lze se domnívat, že na to má vliv sorpce, u níž pravděpodobně hraje větší roli koncentrace pomocného elektrolytu Na_2SO_4 , ne tak koncentrace Fe^{2+} iontů. Nicméně tyto rozdíly nejsou příliš velké.

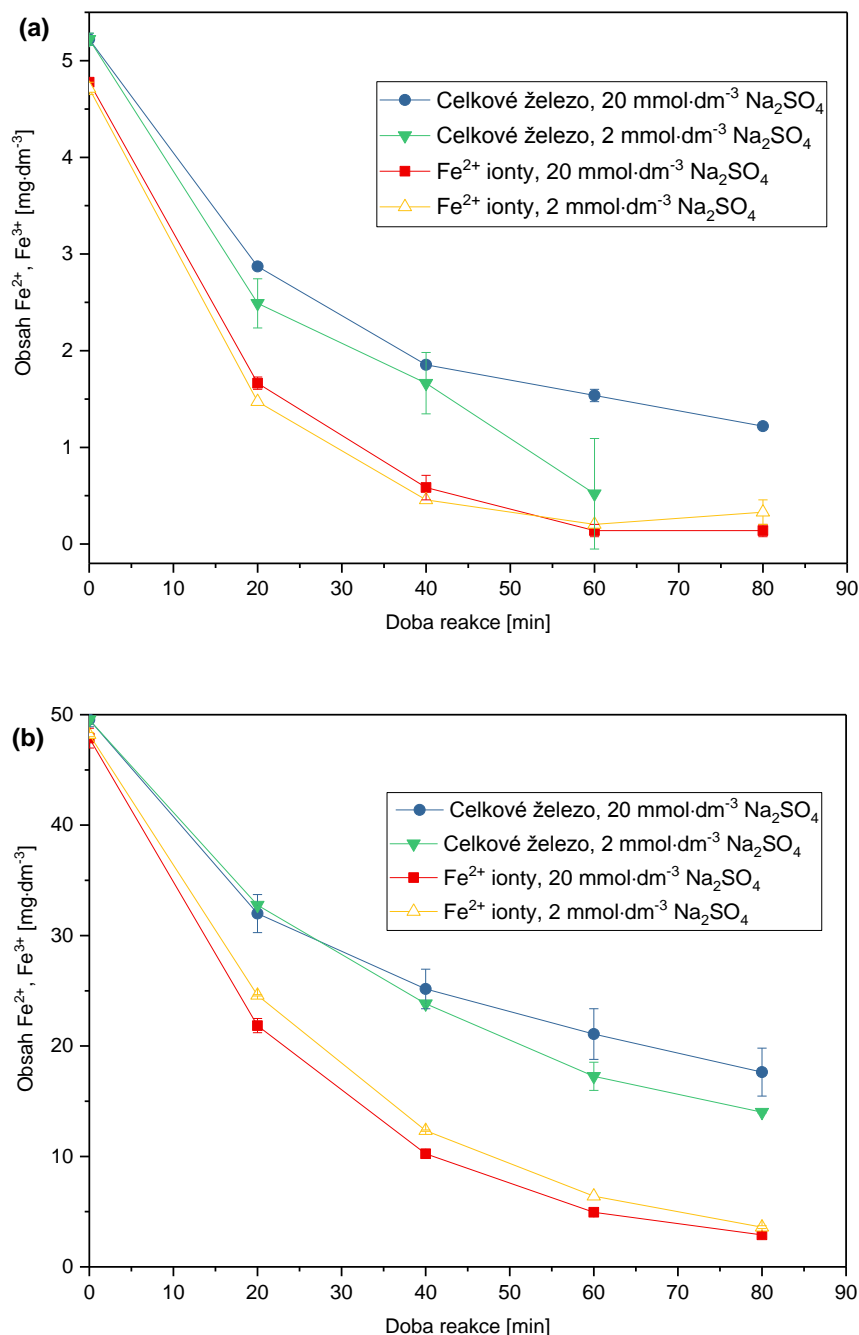


Obrázek 24 - Elektro-Fentonova degradace **CI** a posouzení vlivu koncentrace Fe^{2+} iontů a pomocného elektrolytu při proudové hustotě $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ na degradaci **CI**.

*Reakční podmínky: počáteční koncentrace **CI** $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční $\text{pH} = 4$, průtok $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, doba experimentu 80 minut, počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů byla 0; 5 a $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu Na_2SO_4 činila 2; 4 či $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, proudová hustota $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (odpovídá hodnotě $I = 4 \text{ A}$, jež byla nastavena na zdroji napětí). Chybové úsečky znázorňují směrodatné odchylky.*

3.2.2.1 Změna koncentrace Fe^{2+} iontů v průběhu elektro-Fentonova procesu

Změny koncentrace Fe^{2+} iontů během procesu byly analyzovány pomocí fenantrolinové metody¹⁰⁷ za využití UV-VIS spektroskopie. Během procesu klesaly koncentrace jak Fe^{2+} , tak Fe^{3+} (celkové rozpuštěné železo) a po 80 minutách elektrolýzy nebyly ve směsi přítomny téměř žádné Fe^{2+} ionty, ale celkové rozpuštěné železo bylo stále možné detekovat. Vzhledem k výsledkům analýz rozpuštěného železa se s největší pravděpodobností většina vysrážela. Mezi studovanými koncentracemi pomocného elektrolytu Na_2SO_4 při hodnotě proudové hustoty $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ nebyl při počáteční koncentraci $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Obrázek 25a) nebo $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Obrázek 25b) Fe^{2+} iontů žádný signifikantní rozdíl.



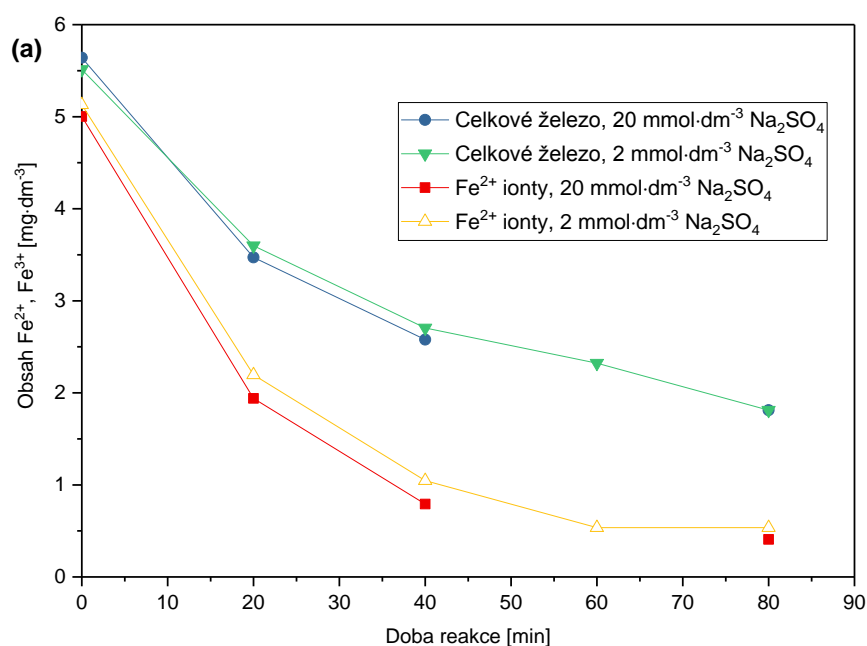
Obrázek 25 - Časový průběh změny koncentrace Fe^{2+} iontů a celkového rozpuštěného železa (Fe^{2+} a Fe^{3+}) během degradace **CI** při proudové hustotě $24 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, s počáteční koncentrací $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (a) a $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ Fe^{2+} iontů (b).

Reakční podmínky: (a) počáteční koncentrace **CI** $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, počáteční $pH = 4$, průtok $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, doba experimentu 80 minut, počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu Na_2SO_4 činila 2 či $20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, proudová hustota $24 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (odpovídá hodnotě $I = 4 \text{ A}$, jež byla nastavena na zdroji napětí). Chybové úsečky znázorňují směrodatné odchylky.

Reakční podmínky: (b) počáteční koncentrace **CI** $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, počáteční $pH = 4$, průtok $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, doba experimentu 80 minut, počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů byla $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu Na_2SO_4 činila 2 či $20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, proudová hustota 24

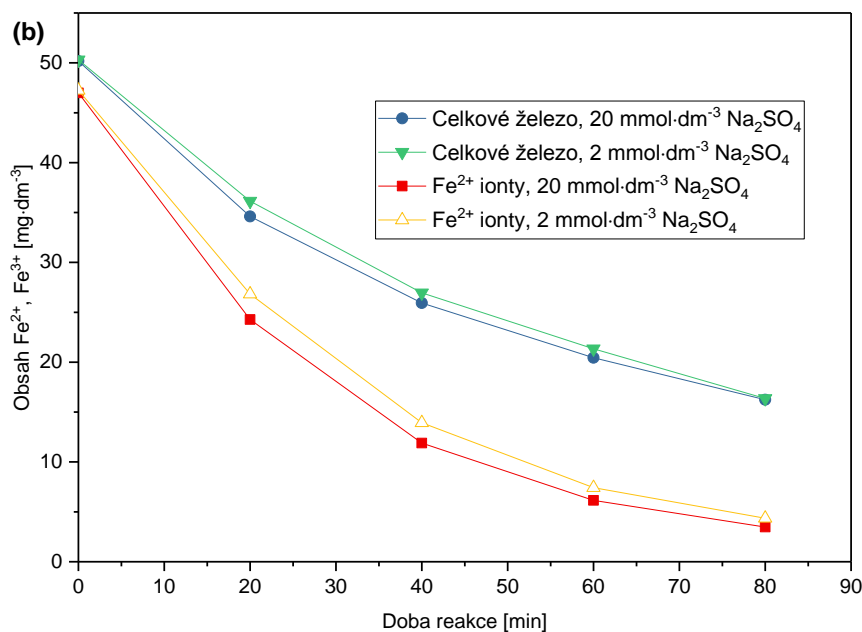
$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (odpovídá hodnotě $I = 4 \text{ A}$, jež byla nastavena na zdroji napětí). Chybové úsečky znázorňují směrodatné odchylky.

Stejně závěry platí pro výsledky s použitou proudovou hustotou $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, při počáteční koncentraci $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Obrázek 26a) nebo $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Obrázek 26b) Fe^{2+} iontů byl průběh poklesu železa v reakční směsi velmi podobný. Signifikantní rozdíly nejsou ani mezi hodnotami poklesu železa při proudových hustotách 24 a $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (k porovnání Obrázky 25a s 26a a Obrázky 25b s 26b).



Obrázek 26a - Časový průběh změny koncentrace Fe^{2+} iontů a celkového rozpuštěného železa (Fe^{2+} a Fe^{3+}) během degradace **C1** při proudové hustotě $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, s počáteční koncentrací $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Fe^{2+} iontů (a).

Reakční podmínky: (a) počáteční koncentrace **C1** $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční $\text{pH} = 4$, průtok $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, doba experimentu 80 minut, počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů byla $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu Na_2SO_4 činila 2 či $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, proudová hustota $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (odpovídá hodnotě $I = 1 \text{ A}$, jež byla nastavena na zdroji napětí).

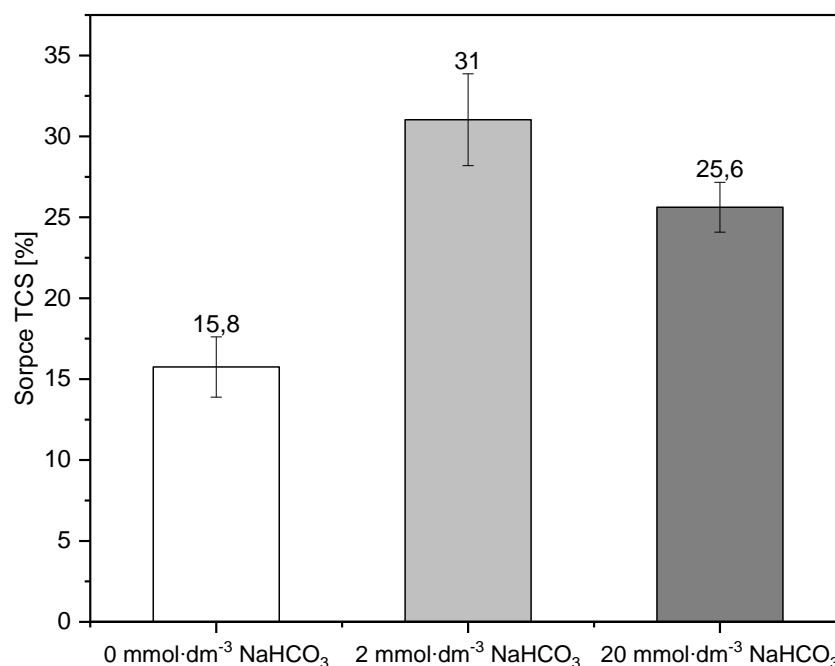


Obrázek 26b - Časový průběh změny koncentrace Fe^{2+} iontů a celkového rozpuštěného železa (Fe^{2+} a Fe^{3+}) během degradace **C1** při proudové hustotě $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, s počáteční koncentrací $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ Fe^{2+} iontů (**b**).

Reakční podmínky: (**b**) počáteční koncentrace **C1** $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční pH = 4, průtok $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, doba experimentu 80 minut, počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů byla $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu Na_2SO_4 činila 2 či $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, proudová hustota $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (odpovídá hodnotě $I = 1 \text{ A}$, jež byla nastavena na zdroji napětí). Chybové úsečky znázorňují směrodatné odchylky.

3.2.3 Odstraňování triclosanu **C1** elektro-Fentonovým procesem s použitím elektrolytu $NaHCO_3$

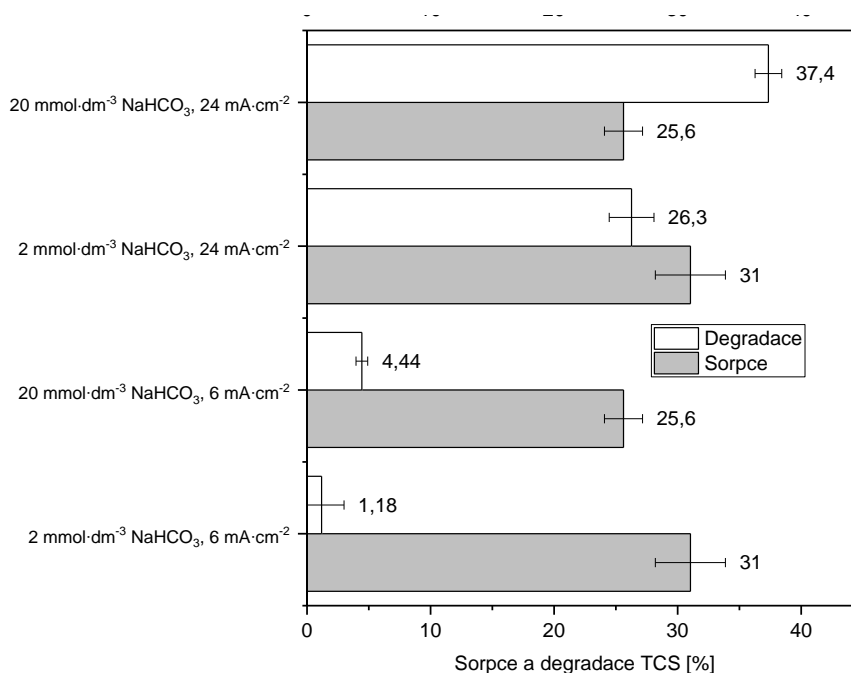
Průběh elektro-Fentonova procesu byl také studován s použitím elektrolytu $NaHCO_3$. Jako standardní podmínky byly zvoleny ty, které na základě dřívějších experimentů s elektrolytem Na_2SO_4 dosahovaly nejlepších výsledků, co se týče míry odstranění **C1**. Pokusy tedy byly provedeny při průtoku $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, při pH = 4; jako proměnné byly zvoleny různé počáteční koncentrace elektrolytu $NaHCO_3$ (2 či $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$), různé počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů (5 či $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) a různé proudové hustoty (6 či $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Počáteční koncentrace studovaného **C1** byla v průběhu veškerých experimentů $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nejprve byly provedeny sorpční experimenty se záměrem opět jakýmsi způsobem kvantifikovat sorpci **C1** na stěny elektrochemického zařízení během čerpání roztoku. Tyto pokusy byly provedeny při různých počátečních koncentracích elektrolytu $NaHCO_3$ a výsledky je možné vidět na *Obrázku 27* níže. Z dat je patrné, že sorpce **C1** je při použití elektrolytu $NaHCO_3$ je výrazně vyšší ve srovnání s elektrolytem Na_2SO_4 či $NaCl$, viz. *Obrázek 27* v kapitole 3.2.1.



Obrázek 27 - Sorpce **Cr(VI)** na konci experimentu (s vypnutou elektrolytickou celou) za použití elektrolytu NaHCO₃.

*Reakční podmínky: počáteční koncentrace **Cr(VI)** 10 mg·dm⁻³, počáteční pH = 4, průtok 50 ml·min⁻¹, doba experimentu 80 minut, proudová hustota 0 mA·cm⁻² (I = 0 A), bez přídavku Fe²⁺. Chybové úsečky představují směrodatné odchylky.*

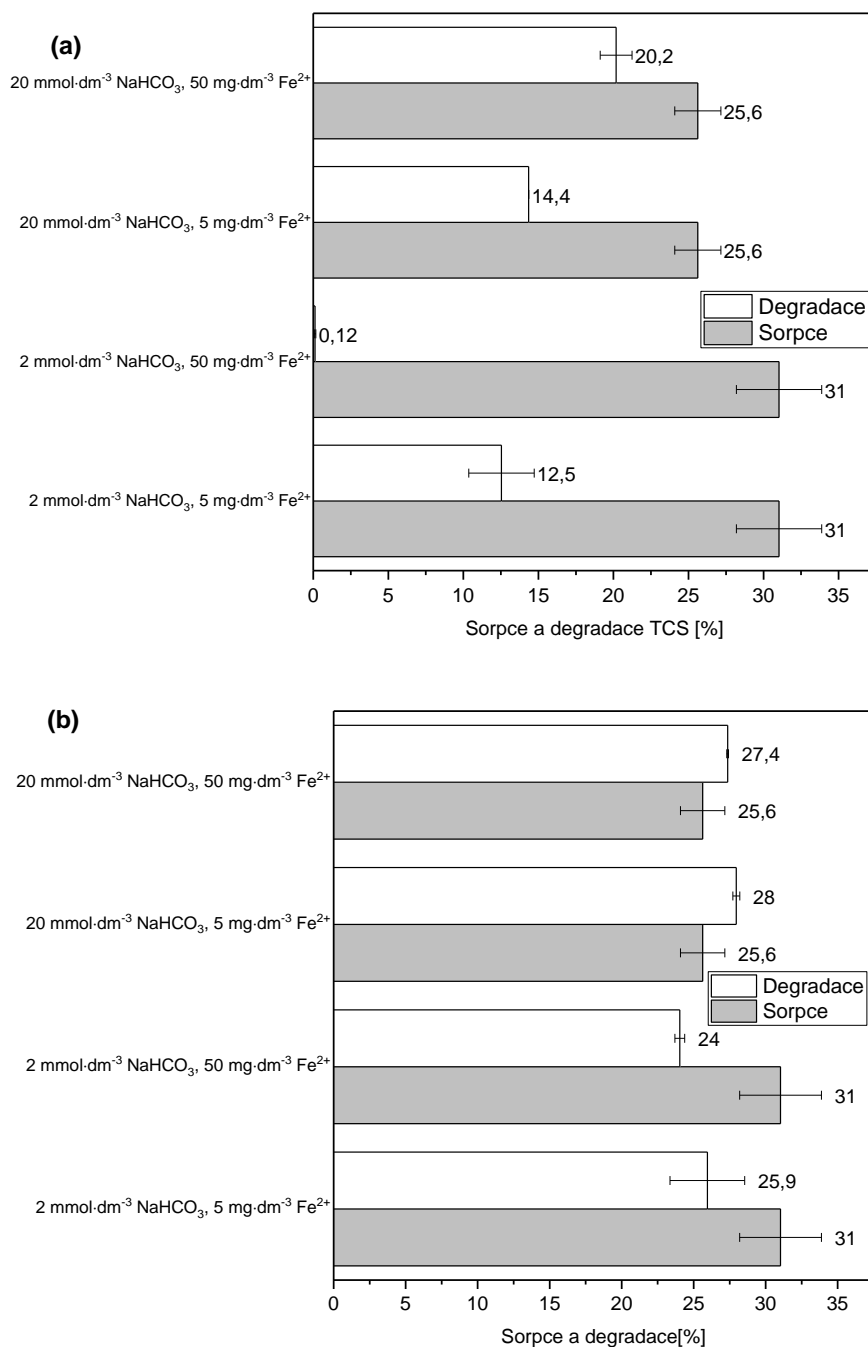
Poté byl studován průběh odstranění **Cr(VI)** během elektrolytického procesu za použití různých proudových hustot, avšak bez přidání Fe²⁺ iontů. Výsledky jsou shrnuty v grafu na *Obrázku 28*. Je zřejmé, že při proudové hustotě 6 mA·cm⁻² (I = 1 A) odstranění **Cr(VI)** takřka neprobíhá a projevuje se pouze samotná sorpce. Při proudové hustotě 24 mA·cm⁻² (I = 4 A) probíhá odstranění **Cr(VI)** o 25 – 33 % účinněji. Rozdíl mezi výsledky při použití elektrolytu NaHCO₃ s počáteční koncentrací 2 či 20 mmol·dm⁻³ je okolo 10 %, avšak při použití koncentrace 20 mmol·dm⁻³ je jednak dosaženo vyšší míry odstranění **Cr(VI)** a zároveň jeho nižší sorpce.



Obrázek 28 - Odstranění **C1** elektrolytickým procesem bez přidaných Fe^{2+} iontů, při různých proudových hustotách.

*Reakční podmínky: počáteční koncentrace **C1** 10 mg·dm⁻³, počáteční pH = 4, průtok 50 ml·min⁻¹, doba experimentu 80 minut, proudová hustota 6 či 24 mA·cm⁻² ($I = 1$ či 4 A), bez přídavku Fe^{2+} , počáteční koncentrace elektrolytu NaHCO₃ byla 2 či 20 mmol·dm⁻³. Chybové úsečky představují směrodatné odchylky.*

Následně byly provedeny pokusy simulující elektro-Fentonův proces s přidáním Fentonova reagentu Fe^{2+} iontů. Proudová hustota byla nastavena na 6 mA·cm⁻² ($I = 1$ A), jako proměnné byly voleny: počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů (5 či 50 mg·dm⁻³) a počáteční koncentrace elektrolytu NaHCO₃ (2 či 20 mmol·dm⁻³). Z výsledků shrnutých na *Obrázku 29* je vidět, že při počáteční koncentraci Fe^{2+} iontů 5 mg·dm⁻³ není signifikantní rozdíl mezi počátečními koncentracemi elektrolytu NaHCO₃, naopak při počáteční koncentraci Fe^{2+} iontů 50 mg·dm⁻³ je rozdíl mezi počáteční koncentrací elektrolytu NaHCO₃ poměrně značná. Obecně lze konstatovat, že při zvolené proudové hustotě 6 mA·cm⁻² ($I = 1$ A) je vhodné preferovat počáteční koncentraci elektrolytu NaHCO₃ 20 mmol·dm⁻³ vzhledem k lepší účinnosti odstranění **C1**, tak i nižší sorpce v průběhu procesu.

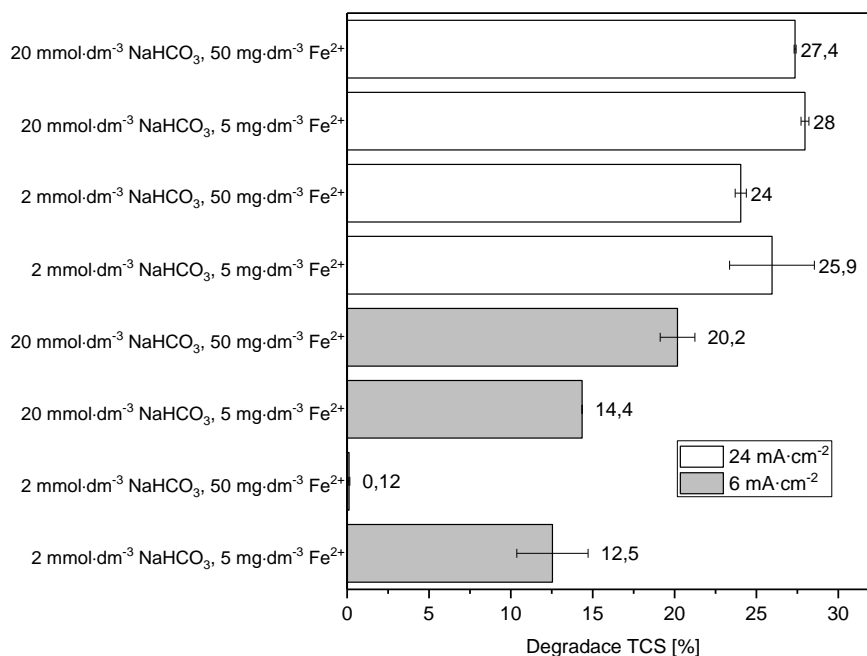


Obrázek 29 - Odstranění **Cl** a posouzení vlivu počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů a elektrolytu NaHCO_3 při proudové hustotě $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (a) nebo $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (b).

*Reakční podmínky: (a) počáteční koncentrace TCS $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční $\text{pH} = 4$, průtok $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, doba experimentu 80 minut, proudová hustota $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($I = 1 \text{ A}$), počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů byla 5 či $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu NaHCO_3 činila 2 či $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Chybové úsečky představují směrodatné odchytky. (b): počáteční koncentrace **Cl** $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční $\text{pH} = 4$, průtok $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, doba experimentu 80 minut, proudová hustota $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($I = 4 \text{ A}$), počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů byla 5 či $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu NaHCO_3 činila 2 či $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Chybové úsečky představují směrodatné odchytky.*

Jakmile byl proveden elektro-Fentonův proces s přidáním Fe^{2+} ionty při proudové hustotě $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($I = 4 \text{ A}$), bylo dosaženo ve všech případech vyšších výsledků odstranění **C1** a nezáleželo příliš na počátečních koncentracích Fe^{2+} iontů, ani elektrolytu NaHCO_3 (Obrázek 29b). Ve všech studovaných případech došlo k 24 – 28% odstranění **C1** po 80 minutách elektro-Fentonova procesu, avšak vhodnější se opět jeví použití počáteční koncentrace elektrolytu NaHCO_3 $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ vzhledem k mírně vyšším hodnotám odstranění **C1** a jeho nižší sorpci během procesu.

Pro přehlednost jsou na Obrázku 30 uvedeny shrnující výsledky, resp. srovnání účinnosti odstranění **C1** při proudové hustotě 6 a $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($I = 1$ a 4 A) bez uvedených hodnot sorpce. Je vidět, že lepších výsledků bylo dosaženo při proudové hustotě $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($I = 4 \text{ A}$), zároveň i sorpce při počáteční koncentraci elektrolytu NaHCO_3 $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ byla nižší, než při $2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, tudíž lze konstatovat, že po aplikaci různých podmínek procesu lze jako optimální brát proudovou hustotu $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($I = 4 \text{ A}$), počáteční koncentraci elektrolytu NaHCO_3 $20 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a počáteční koncentraci Fe^{2+} iontů $5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (rozdíl oproti $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ je velmi malý).

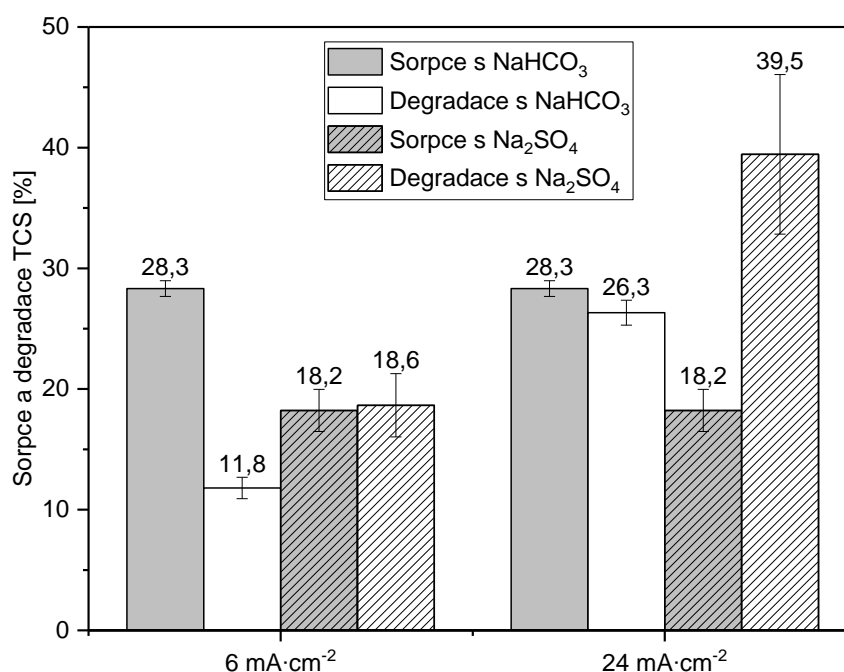


Obrázek 30 - Porovnání účinnosti odstranění **C1** při různé počáteční koncentraci Fe^{2+} iontů a elektrolytu NaHCO_3 při proudové hustotě 6 a $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Reakční podmínky: počáteční koncentrace **C1** $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, počáteční $\text{pH} = 4$, průtok $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, doba experimentu 80 minut, proudová hustota 6 a $24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($I = 1$ a 4 A),

počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů byla 5 či 50 $mg \cdot dm^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu $NaHCO_3$ činila 2 či 20 $mmol \cdot dm^{-3}$. Chybové úsečky představují směrodatné odchylky.

Na závěr je vhodné porovnat výsledky při použití jednotlivých elektrolytů, tedy Na_2SO_4 a $NaHCO_3$. Ty jsou k vidění na *Obrázku 31* a je z nich zřejmé, že Na_2SO_4 vykazuje lepší výsledky při aplikaci v elektro-Fentonově procesu, jakožto pomocný elektrolyt. A to co se týče vyšší účinnosti odstranění **C1**, tak jeho nižší sorpci během procesu. Nutno říci, že rozdíly jsou více zřejmé při proudové hustotě 24 $mA \cdot cm^{-2}$ ($I = 4$ A), kdy s elektrolytem Na_2SO_4 je po 80 minutách procesu odstraněno takřka 40 % **C1**. Na druhou stranu ale rozdíly mezi oběma elektrolyty nejsou nijak extrémní.



Obrázek 31 - Srovnání použitých elektrolytů $NaHCO_3$, Na_2SO_4 a jejich vliv na účinnost odstranění **C1** při proudové hustotě 6 a 24 $mA \cdot cm^{-2}$.

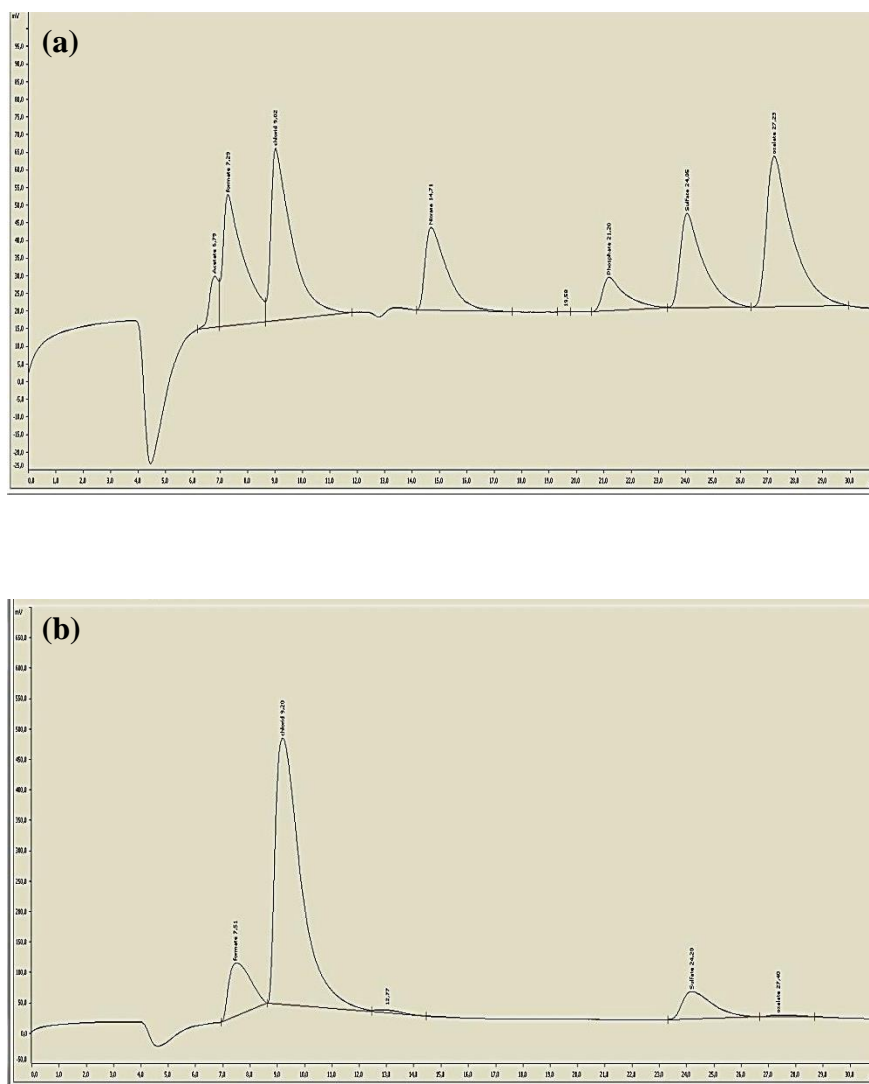
Reakční podmínky: počáteční koncentrace **C1** 10 $mg \cdot dm^{-3}$, počáteční $pH = 4$, průtok 50 $ml \cdot min^{-1}$, doba experimentu 80 minut, proudová hustota 6 a 24 $mA \cdot cm^{-2}$ ($I = 1$ a 4 A), počáteční koncentrace Fe^{2+} iontů byla 5 či 50 $mg \cdot dm^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu $NaHCO_3$ činila 2 či 20 $mmol \cdot dm^{-3}$, počáteční koncentrace elektrolytu Na_2SO_4 byla 2, 4 či 20 $mmol \cdot dm^{-3}$. Set dat pro elektrolyt $NaHCO_3$ je složen ze všech provedených experimentů s tímto elektrolytem, totéž platí v případě Na_2SO_4 . Chybové úsečky představují směrodatné odchylky.

3.2.4 Odstraňování triclosanu C1 elektrolytickým procesem s použitím elektrolytů NaCl, Na₂SO₄ a analýza vznikajících meziproductů

Vzhledem k tomu, že NaCl se při elektrolýze nechová jako stabilní pomocný elektrolyt, ale probíhá geneze chloru, byl proces studován z hlediska oxidace C1 pomocí vznikajícího chloru za vzniku meziproductů, které byly analyzovány. Formálně se však nejedná o elektro-Fentonův proces, neboť do reakce nejsou přidávány Fe²⁺ ionty, ale jde obecně o elektrochemický proces – elektrolýzu. Bylo tedy postupováno stejně jako při experimentech s jinými elektrolyty – do reakce byl nasazován roztok C1 s počáteční koncentrací 10 mg·dm⁻³, pH = 4, při průtoku 50 ml·min⁻¹ a proudové hustotě 6 mA·cm⁻² (I = 1 A). Počáteční koncentrace NaCl činila pouze 0,5 mmol·dm⁻³ a doba experimentu byla zhruba 20 minut (po této době již nebylo možné pomocí HPLC v roztoku cokoli detekovat). V průběhu experimentů bylo možné vidět, že odstranění C1 probíhá takřka okamžitě a že je poměrně problematické zachytit vznikající intermediáty. Pro jejich přesnější analýzu byla použita iontová chromatografie (IC). Analýza pomocí IC prokázala přítomnost formiátu a oxalátu, což by nasvědčovalo tomu, že při elektrolýze dochází k rozpadu C1 právě přes tyto detekované látky. Toto zjištění koreluje s navrhovaným reakčním mechanismem, který publikoval Methatham a spol.⁸² – viz. *Schéma 5* v kapitole 1.4.4. Další intermediáty se bohužel výše uvedenými metodami nepodařilo detekovat. Níže na *Obrázku 32a* je možné vidět roztok se standardy iontů, které mohou vznikat při degradaci organických sloučenin. Pod ním jsou vidět výsledky naměřené v reakčních směsích za použití NaCl (*Obrázek 32b*) nebo Na₂SO₄ (*Obrázek 32c*). Je možné si všimnout, že v analyzovaném vzorku *32b* jsou přítomny v hojné míře jednak chloridy (z NaCl) a dále sulfáty (pravděpodobně z H₂SO₄, která byla používána k úpravě pH), ale ionty, které se dále ve směsi vyskytují, jsou právě formiáty a oxaláty, jak bylo řečeno výše.

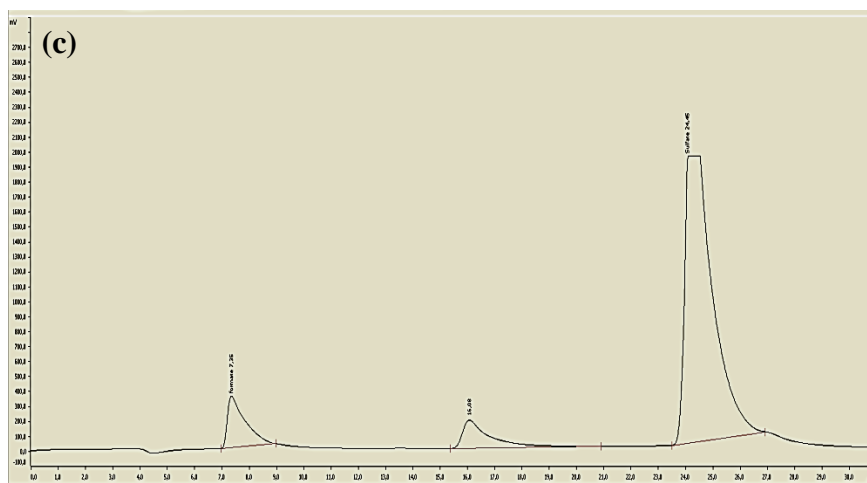
Na *Obrázku 32c* je chromatogram vzorku reakční směsi s elektrolytem Na₂SO₄ – sulfátový pík je výrazně vyšší, než v případě elektrolytu NaCl (kdy se do roztoku sulfáty dostaly úpravou pH pomocí H₂SO₄, jak bylo řečeno výše). Je možné si také všimnout formiátu, který s retenčním časem 7,35 minuty odpovídá formiátovému standardu. Ve vzorku byl analyzován další iont (v chromatogramu kolem 16. minuty), který se ale nepodařilo identifikovat. Že by se jednalo např. o acetátový iont, je nepravděpodobné vzhledem k tomu, že v chromatogramu se standardy má acetát retenční čas mezi šestou a sedmou minutou. Naproti tomu dusičnan je s retenčním časem cca 14,8 velmi blízko neznámému iontu, avšak dusičnany se neměly jak do vzorku dostat. Navíc je tento retenční čas výrazně odlišný od

dusičnanového standardu (14,8 min. vs. 16 min.), píky standardů chloridů a sulfátů se lišily s píky stejných iontů ve vzorcích maximálně o 0,4 min, tudíž se lze spoléhat na to, že se retenční časy stejných iontů ve vzorku a mezi standardy zásadně neliší. Z tohoto pohledu se s největší pravděpodobností o dusičnany skutečně nejedná.



Obrázek 32a,b – Chromatogramy vzorků z analýz provedených pomocí iontové chromatografie.

Zásobní roztok standardů obvykle se vyskytujících iontů ve vzorcích analyzovaných iontovou chromatografií (a), analýza vzorku po 18 minutách elektrolýzy s NaCl jako elektrolytem, (b).



Obrázek 32c – Chromatogramy vzorků z analýz provedených pomocí iontové chromatografie.

Analýza vzorku po 80 minutách elektrolýzy s Na_2SO_4 jako elektrolytem (c).

Vyhodnocením výsledků bylo zjištěno, že pomocí elektrochemického procesu, popsaného výše, činí degradace TCS 30 – 50 % po 80 minutách experimentu. Pokud se podíváme na podobné studie, zjistíme, že výsledky se mohou výrazně lišit v závislosti na typu elektrod, jež byly použity při experimentech. Metatham et al.⁸² uvádí výsledky degradace srovnatelné s těmi s našimi, navíc za podobných podmínek - 42 – 62% odstranění TCS při použití elektrolytické cely, složené z titanu (potažen vrstvou $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$) jako anody a nerezové oceli jako katody, a dále za použití Fentonovských reagentů Fe^{2+} iontů a H_2O_2 . Sirés et al.¹¹⁸ pro změnu píše o totálním vymizení TCS po 8 – 120 minutách za použití různého elektrolytického uspořádání, např. různé elektrody (cela složená z Pt/uhlíkové plsti; cela z borem dopované elektrody (BDD)/ uhlíkové plsti, BDD/ O_2 difuzní cela, Pt/ O_2 difuzní cela), Fe^{3+} ionty jako Fentonovský reagent, různé počáteční koncentrace TCS atd. Nicméně námi obdržené výsledky jsou výrazně nižší, než jaké uvádí Sirés et al.¹¹⁸

Obě tyto zmíněné studie však byly provedeny v sádkovém provedení a neberou tedy v potaz možnou adsorpci TCS (na stěny reaktorů, při odebrání vzorků k analýzám, apod.), tudíž výsledky nemusí představovat reálné odbourání této látky.

4 ZÁVĚR

Hlavním cílem této disertační práce bylo studium možností různých způsobů degradace halogenovaných aromatických sloučenin, které jsou častými kontaminanty odpadních vod, ve vodných roztocích. V teoretické části byla věnována pozornost jednak popisu těchto látek a jejich vlastností, jejich výskytu v přírodě a biosyntézy v živých organismech, dále jejich účinkům, použití v průmyslu či medicíně a nakonec i jejich odstraňování. Důraz byl kladen hlavně na chlorované fenoly, mezi které se řadí i látky, jež byly studovány v rámci experimentální části této disertační práce. Chlorované fenoly se vyznačují svou vysokou toxicitou vůči živým organismům, zejména je to pro jejich karcinogenní, mutagenní a cytotoxické vlastnosti. Z těchto důvodů se většina průmyslové produkce těchto látek využívá k výrobě širokého spektra biocidních látek (herbicidů, pesticidů, insekticidů apod.).

Z hlediska praktického výzkumu a cílů práce bylo studium těchto látek v rámci experimentální části zaměřeno na dvě hlavní látky – chlorophene a triclosan. Ty byly zvoleny na základě jejich četného výskytu v různých druzích povrchových vod a hlavně v široké škále antibakteriálních produktů, které jsou v dnešní době vzhledem ke stále se zvyšujícím se nárokům světové populace na čistotu velmi žádané, a právě z těchto produktů se pak různými cestami dostávají do povrchových vod. Největší nebezpečí těchto látek tkví v tom, že i přes vysokou účinnost odstranění v čistírnách odpadních vod se v malých množstvích dostávají do řek a moří, kde jakožto látky s antibakteriálními vlastnostmi působí proti živým organismům a narušují tak vodní ekosystémy. Dalším nebezpečím zmíněných látek je rostoucí tolerance bakterií vůči těmto antibakteriálním látkám, která roste s vyšším výskytem těchto sloučenin v běžně používaných věcech (antibakteriální mýdla, ústní vody, kosmetika, oblečení, apod.).

Mezi dva hlavní způsoby degradace, které byly v rámci této práce použity, patřila jednak reduktivní dehalogenace, dále pak elektro-Fentonova oxidace.

Reduktivní dehalogenace probíhá oproti jiným popsaným způsobům degradace za poměrně mírných podmínek za použití levných a netoxických látek (kovové slitiny, běžné báze), byla v rámci Ústavu environmentálního a chemického inženýrství s úspěchem využívána k odstraňování různých druhů aromatických halogenderivátů.

Druhý způsob degradace byl elektrochemický, tzv. elektro-Fentonovou oxidací za použití speciální elektrochemické cely. Tento způsob degradace byl využit pouze při odstraňování triclosanu z vodných roztoků, chlorophene byl studován pouze ve spojení s reduktivní dehalogenací pomocí kovových slitin.

Pro potřeby studie reduktivní dehalogenace byly testovány tři kovové slitiny, z nichž nejlepších výsledků bylo dosaženo s Raneyovou slitinou Al-Ni, s ostatními použitými slitinami (Devardova Al-Cu-Zn, Arndova Cu-Mg slitina) reduktivní dehalogenace neprobíhala. Dále byly v rámci experimentální části této disertační práce testovány různé druhy bází a jejich vliv na odstranění studovaných chlorovaných fenolů pomocí reduktivní dehalogenace. Výsledky prokázaly, že tento způsob odstranění je účinný a oproti v dnešní době populárním technikám degradace halogenovaných polutantů nevznikají žádné toxické vedlejší produkty jako PCB či PCDD/PCDF, ale dehalogenované fenoly, které jsou po dehalogenaci bez navázaných atomů chloru lépe biologicky odbouratelné.

Dalším způsobem degradace chlorovaných fenolů (v tomto případě pouze triclosanu) byla elektro-Fentonova oxidace. Ta byla v rámci pracovní stáže testována ve spolupráci s dánskou společností, která se zabývá sanitací domácích vodních zdrojů pomocí elektrochemie a která k výzkumu zapůjčila speciální elektrolytickou celu. Opět byly testovány různé podmínky reakce, jako např. druh elektrolytu a jeho koncentrace, různá proudová hustota, pH, různé hodnoty průtoku, atd. I tento způsob degradace ukázal, že může být alternativou k technikám, které se v současnosti používají k odstraňování halogenovaných polutantů z povrchových vod.

Experimentální část této disertační práce tedy prokázala, že použité způsoby degradace chlorovaných fenolů vedly k jejich odstranění z vodných roztoků s širokou škálou výsledků. Může však být dobrou inspirací pro vědce, kteří se zabývají problémem odstranění halogenovaných polutantů z vod a rádi by našli nějakou ucelenou studii, která by se zabývala jak reduktivní dehalogenací, tak elektro-Fentonovou oxidací.

Výše uvedené výsledky této disertační práce byly publikovány v následujících odborných publikacích (viz. *Přílohy*):

1. J. Pérko, H.C.B. Hansen, T. Weidlich, *Waste Forum*, **2017**, 3, 116–126.
2. J. Pérko, B. Kamenická, T. Weidlich, *Monatsh Chem.*, **2018**, 149, 1777–1786.

Výsledky této disertační práce byly rovněž prezentovány ve formě posteru nebo přednášky na těchto konferencích:

1. Poster – CHISA 2016 Prague – 22nd International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha, Česká republika (27.-31.8.2016).

2. Přednáška - 13th IWA Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems & 5th IWA Specialized Conference on Resources-Oriented Sanitation. Athény, Řecko (14.-17.9.2016).
3. Přednáška - ICCT – 5th International Conference on Chemical Technology, Mikulov, Česká republika (10.-12.4.2017). ISBN: 978-80-86238-65-4

5 LITERATURA

1. J. Kováč, Š. Kováč, *Organická chémia*, ALFA, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry Bratislava, **1977**, ISBN: 63-559-77
2. O. Červinka, V. Dědek, M. Ferles, *Organická chemie*, SNTL/ALFA, Praha, **1980**, ISBN: 04-609-80
3. V. Macháček, J. Panchartek, M. Večeřa, *Organická chemie, 1. část*, Univerzita Pardubice, Pardubice, **2001**, ISBN: 80-7194-363-0
4. G. W. Gribble, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 141-152.
5. G. W. Gribble, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 335-346.
6. F. Cafieri, E. Fattorusso, O. Tagliatalata-Scafati, *J. Nat. Prod.*, **1998**, *61*, 122-125.
7. I. Mancini, G. Guella, P. Amade, C. Roussakis, F. Pietra, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 6271-6274.
8. K. Matsuzaki, H. Ikeda, T. Ogino, A. Matsumoto, H. B. Woodruff, H. Tanaka, S. Omura, *J. Antibiot.*, **1994**, *47*, 1173-1174.
9. X. Fu, F. J. Schmitz, *J. Nat. Prod.*, **1996**, *59*, 1102-1103.
10. G. W. Gribble, *Chemosphere*, **2003**, *52*, 289-297.
11. C. E. Castro, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **1998**, *155*, 1-67.
12. Y. P. Chen, S. A. Woodin, D. E. Lincoln, C. R. Lovell, *J. Biol. Chem.*, **1996**, *271*, 4609-4612.
13. R. M. Moore, Webb, M.; Tokarczyk, R.; Wever, R. *J. Geophys. Res.*, **1996**, *101*, 20899-20908.
14. C. A. Moore, R. K. Okuda, *J. Nat. Toxins*, **1996**, *5*, 295-305.
15. E. Hernandez, M. Girardet, F. Ramišse, D. Vidal, J. D. Cavallo, *J. Antimicrob. Chemother.*, **2003**, *52*, 1029-1031.
16. R. P. O'Connor, *Tetracyclines, Chloramphenicol, Macrolides and Lincosamides* (online). (cit. 12.3.2017). Dostupné z: [http://www.federaljack.com/ebooks/My%20collection%20of%20medical%20books,%2020208%20Books%20\(part%20of%203\)/Modern%20Pharmacology%20With%20Clinical%20Applications/Ch47.pdf](http://www.federaljack.com/ebooks/My%20collection%20of%20medical%20books,%2020208%20Books%20(part%20of%203)/Modern%20Pharmacology%20With%20Clinical%20Applications/Ch47.pdf)
17. M. E. Falagas, A. P. Grammatikos, A. Michalopoulos, *Expert Rev. Anti Infect. Ther.*, **2008**, *6*, 593-600.
18. ALS Limited, ALS Environmental, Enviromail ALS Environmental, Enviromail #63, May **2013**. *Adsorbable Organic Halides (AOX) in water* (cit. 14.3.2017). Dostupné z:

- <https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:IlzdOYA3XVAJ:https://www.alsglobal.com/-/media/als/resources/services-and-products/environmental/enviromails-au/enviromail-65---adsorbable-organic-halides-aox.pdf+&cd=2&hl=cs&ct=clnk&gl=cz&client=opera>
19. P. Válek, Halogenované organické sloučeniny (AOX), cit. 10.3.2017. Dostupné z: <http://arnika.org/halogenovane-organicke-slouceniny-aox>
 20. G. Müller, *Chemosphere*, **2003**, 52, 371-379.
 21. F. Muller, L. Caillard, *Chlorophenols. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc; **2011**. Vydána online - DOI: 10.1002/14356007.a07_001.pub2.
 22. E. O. Igbinosa, E. E. Odjadjare, V. N. Chigor, I. H. Igbinosa, A. O. Emoghene, F. O. Ekhaise, N. O. Igiehon, O. G. Idemudia, *Sci. World J.*, **2013**, 2013, 1-11.
 23. P. K. Arora, H. Bae, *Microbial Cell Factories*, **2014**, 13, 17s.
 24. J. A. Field, R. Sierra-Alvarez, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **2008**, 7, 211–241.
 25. S. Yang, A. Shibata, N. Yoshida, A. Katayama, *Biotechnol. Bioeng.*, **2009**, 102, 81–90.
 26. Y.- H. Kim, E. R. Carraway, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 2014-2017.
 27. M. Tobiszewski, J. Namieśnik, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2012**, 19, 1994–2006.
 28. C. Wan, Y. H. Chen, R. Wei, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1999**, 18, 1091-1096.
 29. J. D. Rodgers, W. Jedral, N. J. Bunce, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, 1453-1457.
 30. H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc., Trans.* **1894**, 65, 899–911.
 31. M.A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trevin, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 507, 96–102.
 32. B. Yang, F. Zhang, S. Deng, G. Yu, H. Zhang, J. Xiao, L. Shi, J. Shen, *Chem. Eng. J.*, **2012**, 209, 79-85.
 33. Z. Aksu, J. Yener, *Waste Management*, **2001**, 21, 695-702.
 34. N. K. Wilson, J. C. Chuang, C. Lyu, R. Menton, M. K. Morgan, *J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol.*, **2003**, 13, 187-202.
 35. H. Zhang, C.H. Huang, *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37, 2421–2430.
 36. Z. He, A. Zhang, Y. Li, S. Song, Z. Liu, J. Chen, X. Xu, *J. Environ. Sci. Health A: Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, **2011**, 46, 1–8.
 37. I. Sirés, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, M. A. Oturan, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, 72, 382–394.
 38. T. A. Yamarik, *Int. J. Toxicol.*, **2004**, 23, 1–27.

39. P. Rostkowski, J. Horwood, J. A. Shears, A. Lange, F. O. Oladapo, H. T. Besseling, C. R. Tyler, E. M. Hill, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, *45*, 10660–10667.
40. D. E. Latch, J. L. Packer, B. L. Stender, J. VanOverbeke, W. A. Arnold, K. McNeill, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2005**, *24*, 517-525.
41. N. Klammerth, N. Miranda, S. Malato, A. Agüera, A. R. Fernández-Alba, M. I. Maldonado, J. M. Coronado, *Catal. Today*, **2009**, *144*, 124–130.
42. A. Butkovskiy, A. W. Jeremiase, L. Hernandez Leal, T. van der Zande, H. Rijnaarts, G. Zeeman, *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, *48*, 1893–1901.
43. M. J. M. de Vidales, C. Sáez, P. Canizares, M. A. Rodrigo, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2013**, *88*, 823–828.
44. Y.-Z. Ren, M. Frank, F. Anschuetz, B. Ondruschka, A. Ignaszak, P. Braeutigam, *Ultrason. Sonochem.*, **2014**, *21*, 2020–2025.
45. H Zhang, H. Yamada, H. Tsuno, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 3375–3380.
46. M. R. van den Huevel, F. D. L. Leusch, S. Taylor, N. Shannon, A. B. McKague, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, 2594-2600.
47. J. Jiang, S.-Y. Pang, J. Ma, H. Liu, *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, *46*, 1774-1781.
48. F. J. Benitez, J. L. Acero, J. F. Garcia-Reyes, F. J. Real, G. Roldan, E. Rodriguez, A. Molina-Díaz, *Chem. Eng. J.*, **2013**, *230*, 447–455.
49. F. J. Benítez, J. L. Acero, F. J. Real, G. Roldan, E. Rodriguez, *Water Res.*, **2013**, *47*, 870-880.
50. M. P. Rayaroth, N. K. Khalid, S. Sasi, U. K. Aravind, C. T. Aravindakumar, *Clean – Soil, Air, Water*, **2015**, *43*, 1338–1343.
51. J. L. Acero, F. J. Benitez, F. J. Real, G. Roldan, E. Rodriguez, *Chem. Eng. J.*, **2013**, *219*, 43-50.
52. J. L. Acero, F. J. Benitez, F. J. Real, E. Rodriguez, *Water Air Soil Pollut*, **2015**, *226*, 14s.
53. K. M. Onesios, E. J. Bouwer, *Water Res.*, **2012**, *46*, 2365-2375.
54. K. M. Onesios-Barry, D. Berry, J. B. Proescher, I. K. A. Sivakumar, E. J. Bouwer, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2014**, *80*, 2440-2450.
55. S. Georgieva, T. Godjevargova, D.G. Mita, N. Diano, C. Menale, C. Nicolucci, C. Romano Carratelli, L. Mita, E. Golovinskye, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **2010**, *66*, 210-218.
56. M.A. Gemmel, P. D. Johnstone, *Cestodes. Antibiot Chemother*. **1981**, *30*, 54–114.
57. P. Kintz, C. Jamey, S. Doray, B. Ludes, *Int. J. Legal. Med.*, **1997**, *110*, 95–96.

58. E. J. Taylor, *Dorland's illustrated medical dictionary*, Philadelphia, PA: WB Saunders, **1988**, ISBN: 9780721631547.
59. A. Ghauch, A. Tuqan, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *164*, 665–674.
60. J. P. Escalada, A. Pajares, J. Gianotti, A. Biasutti, S. Criado, P. Molina, W. Massad, F. Amat-Guerri, N. A. García, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *186*, 466–472.
61. H. Shi, J. Peng, J. Li, L. Mao, Z. Wang, S. Gao, *J. Hazard. Mater.*, **2016**, *317*, 81–89.
62. L. Sánchez-Sánchez, A. Tapia-Moreno, K. Juárez-Moreno, D. P. Patterson, R. D. Cadena-Nava, T. Douglas, R. Vazquez-Duhalt, *Pestic. Biochem. Physiol.*, **2012**, *102*, 169–174.
63. G. Davila-Vazquez, R. Tinocoa, M. A. Pickardb, R. Vazquez-Duhalt, *Enzyme Microb. Technol.*, **2005**, *36*, 223–231.
64. R. J. Gilbert, P. E. O. Williams, *Br. J. clin. Pharmacol.*, **1987**, *23*, 579-583.
65. G. Bedoux, B. Roig, O. Thomas, V. Dupont, B. Le Bot, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2012**, *19*, 1044–1065.
66. C. N. Cutter, *J. Food Prot.*, **1999**, *62*, 474–479.
67. W. J. Crinnion, *Alternative Medicine Review*, **2012**, *17*, 6-18
68. E. N. Perencevich, M. T. Wong, A. D. Harris, *Am J Infect Control*, **2001**, *29*, 281-283.
69. A. J. Kanetoshi, H. Ogawa, E. Katsura, H. Kaneshima, *J. Chromatogr.*, **1988**, *442*, 289-299.
70. M. Adolfsson-Erici, M. Pettersson, J. Parkkonen, J. Sturve, *Chemosphere*, **2002**, *46*, 1485–1489.
71. A.D. Dayan, *Food Chem. Toxicol.*, **2007**, *45*, 125-129.
72. S. Matthews, S. Henderson, D. Reinhold, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2014**, *21*, 6025–6033.
73. W. C. Chau, J. Wu, Z. Cai, *Chemosphere*, **2008**, *73*, S13–S17.
74. K. Bester, *Water Res.*, **2003**, *37*, 3891–3896.
75. D. R. Orvos, D. J. Versteeg, J. Inauen, M. Capdevielle, A. Rothenstein, V. Cunningham, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2002**, *21*, 1338–1349.
76. K. Bester, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2005**, *49*, 9–17.
77. Q. Wu, H. Shi, C. D. Adams, T. Timmons, Y. Ma, *Sci. Total Environ.*, **2012**, *439*, 18-25.
78. D. C. McAvoy, B. Schatowitz, M. Jacob, A. Hauk, W. F. Eckhoff, *Environ. Toxicol. Chem.*, **2002**, *21*, 1323–1329.
79. P. Gilbert, A. McBain, P. Sreenivasan, *Clin. Microbiol. Infect.*, **2007**, *13*, 17-24.

80. A. E. Aiello, E. L. Larson, S. B. Levy, *Clin. Infect. Dis.*, **2007**, *45*, S137–S147.
81. H.-S. Son, J. Khim, K.-D. Zoh, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **2010**, *29*, 415-420.
82. T. Metatham, Ch. Ratanatamskul, M.-Ch. Lu, *Sustain. Environ. Res.*, **2012**, *22*, 371-377.
83. M. A. Ghanem, R. G. Compton, B. A. Coles, E. Psillakis, M. A. Kulandainathan, F. Marken, *Electrochim. Acta*, **2007**, *53*, 1092-1099.
84. J.-H. Choi, Y.-H. Kim, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *166*, 984–991.
85. P. Tundo, A. Perosa, M. Selva, S. Zinovyev, *Appl. Catal., B*, **2001**, *32*, L1–L7.
86. A. Ghaffar, M. Tabata, *Waste Manage.*, **2009**, *29*, 3004-3008.
87. A. Ghaffar, M. Tabata, *Green Chem. Lett. Rev.*, **2010**, *3*, 179-190.
88. J. G. Rodriguez, A. Lafuente, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 9645-9647.
89. A. Ghaffar, M. Tabata, A. Mashiatullah, A. S. Allamer, *Environ. Chem. Lett.*, **2013**, *11*, 197-202.
90. T. Weidlich, A. Krejčová, L. Prokeš, *Monatsh. Chem.*, **2013**, *144*, 155-162.
91. G.-B. Liu, M. Tashiro, T. Thiemann, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 2497–2505.
92. B. Yang, J. Zhang, Y. Zhang, S. Deng, G. Yu, J. Wu, H. Zhang, J. Liu, *Chem. Eng. J.*, **2014**, *250*, 222–229.
93. T. Weidlich, A. Krejčová, L. Prokeš, *Monatsh. Chem.*, **2010**, *141*, 1015-1020.
94. T. Weidlich, L. Prokeš, *Cent. Eur. J. Chem.*, **2011**, *9*, 590-597.
95. T. Weidlich, L. Prokeš, D. Pospíšilová, *Cent. Eur. J. Chem.*, **2013**, *11*, 979-987.
96. T. Weidlich, J. Opršal, A. Krejčová, B. Jašůrek, *Monatsh. Chem.*, **2015**, *146*, 613-620.
97. M. Munoz, Z. M. de Pedro, J. A. Casas, J. J. Rodriguez, *Chem. Eng. J.*, **2012**, *198-199*, 275-281.
98. K. S. Yang, G. Mui, J. A. Moulijn, *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*, 6304-6309.
99. M. Sudoh, T. Kodera, K. Sakai, J. Q. Zhang, K. Koide, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1986**, *19*, 513-518.
100. E. Vyhnánková, Z. Kozáková, F. Krčma, A. Hrdlička, *Open Chem.*, **2015**, *13*, 218-223.
101. E. Brillas, I. Sirés, M. E. Oturan, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 6570-6631.
102. A. R. Rahmani, A. Shabanloo, J. Mehralipour, M. Fazlzadeh, Y. Poureshgh, *Res. J. Environ. Sci.*, **2015**, *9*, 332-341.
103. P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, *Desalination*, **2012**, *299*, 1-15.
104. C.-C. Jiang, J.-F. Zhang, *Zhejiang Uni. Sci. A*, **2007**, *8*, 1118-1125.

105. S. H. Yalkowsky, H. Yan, P. Jain, *Handbook of Aqueous Solubility Data Second Edition*. CRC Press, Boca Raton, FL, **2010**, ISBN: 978-1-4398-0246-5
106. J. López-Morales, D. Sánchez-Rivera, T. Luna-Pineda, O. Perales-Pérez, F. Román-Velázquez, *Adsorpt. Sci. Technol.*, **2013**, *31*, 931-942.
107. P. Komadel, J. W. Stucki, *Clays Clay Miner.*, **1988**, *36*, 379-384.
108. K. Kosaka, H. Yamada, S. Matsui, S. Echigo, K. Shishida, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *320*, 3821-3824.
109. J. E. Frew, P. Jones, G. Scholes, *Anal. Chim. Acta*, **1983**, *155*, 139-150.
110. T. Loftsson, Í. B. Össurardóttir, T. Thorsteinsson, M. Duan, M. Másson, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2005**, *52*, 109-117.
111. A. Koc, K. B. Orhon, A. Ogutverici, L. Yılmaz, L. Furi, M. R. Oggioni, F. B. Dilek, U. Yetis, *Desalin. Water Treat.*, **2014**, *52*, 7101-7107.
112. J. López-Morales, O. Perales-Pérez, F. Román-Velázquez, *Adsorpt. Sci. Technol.*, **2012**, *30*, 831-845.
113. M. M. Ghoneim, H. S. El-Desoky, N. M. Zidan, *Desalination*, **2011**, *274*, 22-30.
114. M. Zhou, Q. Yu, L. Lei, G. Barton, *Sep. Purif. Technol.*, **2007**, *573*, 380-387.
115. C. T. Wang, W.-L. Chou, Y.-M. Kuo, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *152*, 601-606.
116. Z. Ai, T. Mei, J. Liu, J. Li, F. Jia, L. Zhang, J. Qiu, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 14799-14803.
117. C. T. Wang, J.-L. Hu, W.-L. Chou, M.-H. Chung, Y.-M. Kuo, *Desalination*, **2010**, *253*, 129-134.
118. I. Sirés, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, M. A. Oturan, *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*, 5493-5503.

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Kombinované metody degradace halogenovaných polutantů se zaměřením na rozklad halogenovaných fenolických sloučenin
Autor práce	Ing. Jan Pérko
Obor	Environmentální inženýrství
Rok obhajoby	2020
Vedoucí práce	doc. Ing. Tomáš Weidlich, PhD.
Anotace	Halogenované organické látky, zejména chlorované fenolické sloučeniny, můžeme nalézt v dnešním světě takřka v každém odvětví lidské činnosti. Mnoho z nich představuje nebezpečí pro živé organismy a obecně pro životní prostředí. Tyto látky patří mezi perzistentní látky, které jsou schopny bioakumulace v životním prostředí a jsou vysoce odolné vůči mnohým způsobům degradace. Tato disertační práce se zabývá tématem degradace běžně používaných antibakteriálních činidel na bázi chlorovaných fenolů, jako jsou triclosan a chlorophene (a dichlorophene), za využití odlišných metod a přístupů. Hlavním studovaným způsobem degradace výše zmíněných látek je zde redukce pomocí různých slitin kovů jako například Raneyovy Al-Ni slitiny (50 % Al, 50 % Ni), Devardovy Al-Cu-Zn slitiny (45 % Al, 50 % Cu, 5 % Zn), Arndovy Cu-Mg slitiny (60 % Cu, 40 % Mg) za vzniku dechlorovaných látek, které mohou být lépe biologicky odbouratelné. Jako další způsob odstranění antibakteriálního činidla triclosanu z vodného roztoku byla využita tzv. elektro-Fentonova oxidace. Při tomto způsobu degradace byly studovány různé podmínky jako například různé koncentrace železnatých iontů přidávaných jakožto Fentonovy reagenty, různé koncentrace elektrolytu síranu sodného, různé hodnoty průtoku, proudové hustoty či pH.
Klíčová slova	antibakteriální činidla, chlorované fenolické sloučeniny, redukce, elektrochemie, kovové slitiny, elektro-Fentonův proces