



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

## VYUŽITÍ POKROČILÝCH OXIDAČNÍCH PROCESŮ K ODSTRANĚNÍ VYBRANÝCH POLUTANTŮ Z VODNÍ MATRICE

USE OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES TO REMOVE SELECTED POLLUTANTS FROM THE WATER  
MATRIX

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Marek Minich

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Martina Repková, Ph.D.

BRNO 2019

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1314/2018 Akademický rok: 2018/19  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Student: **Marek Minich**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Vedoucí práce: **Mgr. Martina Repková, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Využití pokročilých oxidačních procesů k odstranění vybraných polutantů z vodní matrice

### Zadání bakalářské práce:

1. Zpracování literární rešerše na téma pokročilé oxidační procesy a jejich využití při degradaci polutantů z vodní matrice.
2. Na základě literární rešerše výběr vhodného polutantu. Provedení měření na poloprovozní jednotce s následným měřením na UV–VIS spektrofotometru.
3. Analýza a vyhodnocení dat, interpretace výsledků.
4. Shrnutí dosažených výsledků.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Marek Minich  
student(ka)

-----  
Mgr. Martina Repková, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Jirí Kučerík, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Bakalárska práca sleduje využitie pokročilých oxidačných procesov (AOP) pri odstraňovaní vybraných polutantov z vodnej matrice pomocou odstraňovania potravinárskeho farbiva Briliantovej modrej E133. Ako AOP reakčné systémy boli vybraté 3 systémy: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Prototyp AOP reaktoru bol skonštruovaný iba pre UV/TiO<sub>2</sub> systém, aj keď účinnosť odstraňovania bola preukázaná tiež pre UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> systémy. Všetky tri tieto systémy preukázali úroveň odstraňovania farbiva od 63,29 ± 9,97 % pre UV/TiO<sub>2</sub> systém do 77,06 ± 2,23 % pre UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systém v 240 minútových experimentoch. Práca ponúka ucelený a aktuálny pohľad na problematiku AOP v širšom kontexte a demonštruje využiteľnosť týchto procesov v poloprevádzkových podmienkach.

## **ABSTRACT**

This bachelor's thesis deals with the topic of using Advanced Oxidation Processes (AOP) to remove selected pollutants from the water matrix via food dye Brilliant Blue E133 removal. For the AOPs reactions systems 3 types were chosen: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> system. Although the AOP reactor prototype has been constructed only for the TiO<sub>2</sub> system, there has been proven efficiency for the two remaining systems. All three of these systems exhibited dye degradation level from 63,29 ± 9,97 % for UV/TiO<sub>2</sub> system to 77,06 ± 2,23 % for UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system in 240 minutes long experiments. This thesis offers complex and up to date view regarding AOP issue in wider context and demonstrates its usefulness in half controlled conditions.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

Pokročilé oxidačné procesy, degradácia, fotokatalýza, briliantová modrá, anatas

## **KEY WORDS**

Advanced Oxidation Processes, Degradation, Photocatalysis, Brilliant Blue, Anatase

MINICH, Marek. *Využití pokročilých oxidačních procesů k odstranění vybraných polutantů z vodní matrice*. Brno, 2019. 52 s. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113499>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí . Vedoucí práce Martina Repková.

## **PREHLÁSENIE**

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....  
podpis študenta

## **POĎAKOVANIE**

Svoje úprimné poďakovanie by som rád venoval vedúcej tejto bakalárskej práce Mgr. Martine Repkovej PhD. za jej nesmierne ľudský prístup, odborný dohľad, ochotu pomôcť a poradiť. Taktiež by som chcel poďakovať aj Bc. Marekovi Kurtákovi a Bc. Danielovi Melicherovi za spoluprácu pri meraniach na prototypu UV fotokatalytického reaktoru.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČASŤ</b>	<b>8</b>
2.1	Druhy vôd	8
2.1.1	Prírodné vody	8
2.1.2	Pitná, úžitková a prevádzková voda	8
2.1.3	Odpadné vody	8
2.2	Polutanty vo vodách	8
2.2.1	Fyzikálne znečistenie vody	8
2.2.2	Biologické znečistenie vody	8
2.2.3	Radiačné znečistenie vody	9
2.2.4	Chemické znečistenie vody	9
2.2.5	Súčasný stav znečistenia vôd v Európskej únii	9
2.3	Farbivá	10
2.3.1	Rozdelenie farbív	11
2.3.2	Priemyselné farbivá ako polutanty v odpadných vodách	11
2.3.3	Briliantová modrá	12
2.4	Pokročilé oxidačné procesy	13
2.4.1	Typy pokročilých oxidačných procesov	14
2.4.2	Fotokatalytická oxidácia	15
2.4.3	Vhodné fotokatalyzátory	16
2.4.4	Mechanizmus fotokatalytickej oxidácie	17
2.4.5	Fotokatalytický reaktor	18
2.4.6	Faktory ovplyvňujúce účinnosť fotokatalytickej oxidácie	19
2.4.7	Oxid titaničitý	20
2.4.8	Využitie pokročilých oxidačných procesov pri degradácii polutantov z vôd	21
2.5	UV-VIS spektrofotometria	22
2.5.1	UV-VIS spektrofotometer	22
2.5.2	Faktory ovplyvňujúce kvalitu UV-VIS spektrofotometrickej analýzy	22
2.5.3	Využitie UV-VIS spektrofotometrie	23
<b>3</b>	<b>CIELE PRÁCE</b>	<b>24</b>

<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNA ČASŤ</b>	<b>25</b>
4.1	Použité chemikálie a pomôcky	25
4.2	Použité prístrojové vybavenie	25
4.2.1	Poloprevádzková AOP jednotka	25
4.2.2	Prototyp UV fotokatalytického reaktoru	26
4.2.3	UV VIS spektrofotometer	27
4.3	Degradácia pomocou poloprevádzkovej AOP jednotky	27
4.3.1	Pracovný postup	27
4.4	Degradácia pomocou prototypu fotokatalytického reaktora	28
4.4.1	Pracovný postup	28
4.5	Referenčné merania	28
4.6	Odber vzorky, stanovenie a vyhodnotenie relatívnej koncentrácie	29
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSIA</b>	<b>30</b>
5.1	Výber vhodného polutantu	30
5.2	Meranie na poloprevádzkovej AOP jednotke	30
5.3	Meranie na prototypu UV fotokatalytického reaktoru	31
5.3.1	Prvé merania	31
5.3.2	Meranie reakčného systému UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	32
5.3.3	Reakčný systém TiO <sub>2</sub> /UV	33
5.3.4	Reakčný systém TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	35
5.3.5	Porovnanie účinnosti reakčných systémov	36
<b>6</b>	<b>ZÁVER</b>	<b>37</b>
<b>7</b>	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY</b>	<b>38</b>
<b>8</b>	<b>ZOZNAM OBRÁZKOV A GRAFOV</b>	<b>46</b>
8.1	Zoznam obrázkov	46
8.2	Zoznam grafov	46
<b>9</b>	<b>ZOZNAM TABULIEK</b>	<b>47</b>
<b>10</b>	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV</b>	<b>48</b>
<b>11</b>	<b>ZOZNAM PRÍLOH</b>	<b>49</b>
<b>12</b>	<b>PRÍLOHY</b>	<b>50</b>

# 1 ÚVOD

Voda je významnou súčasťou ľudských životov a životného prostredia. Právo na prístup k čistej a nezávadnej pitnej vode je jedným zo základných ľudských práv, preto by sme mali pracovať na ochrane jej kvality a predchádzať jej znečisťovaniu a znehodnocovaniu.

Technológie odstraňovania polutantov z vôd prestávajú postačovať súčasným nárokom na ich účinnosť. V posledných desaťročiach sa do odpadných vôd dostávajú v čoraz vyššej miere látky, ktoré sú schopné preniknúť čistiarňami odpadných vôd (ČOV) do recipientu a následne do životného prostredia. Týmito látkami sú najmä látky zo skupiny liečiv, pesticídov alebo iných perzistentných organických polutantov. Skupinovo sú nazývané aj mikropolutanty, kvôli svojim nízkym koncentráciám v odpadných vodách [1–3].

Mikropolutanty majú častokrát vysoko toxické účinky. Vodou sú tieto polutanty transportované do všetkých zložiek životného prostredia. V súčasnosti ich môžeme nájsť v podzemnej a povrchovej vode, pôde alebo organizmoch a nakoniec ich prijímame aj my, ľudia [4–7].

Jedným z možných riešení, ako tieto látky úspešne z vody odstraňovať sú pokročilé oxidačné procesy (AOP). Tieto procesy ponúkajú jednoduché a elegantné riešenie ako sa účinne zbaviť toxického organického znečistenia. Využívajú na to oxidáciu hydroxylovými radikálmi, ktoré neselektívne oxidujú organické polutanty za účelom poníženia ich toxicity alebo úplnej mineralizácie na oxid uhličitý a vodu [2,8–10].

V posledných dekádach boli študované rôzne mechanizmy ako doceliť generáciu hydroxylových radikálov [8,11–13] a bolo skonštruovaných množstvo typov AOP reaktorov v závislosti na vybratom mechanizme [8,14,15]. Jedným z mechanizmov je aj UV fotokatalytická oxidácia za použitia anatasu ako fotokatalyzátora. Tento systém má svoje výhody i nevýhody, a preto stojí za to študovať jeho využiteľnosť [14,16–21].

Jednoduchým spôsobom, akým demonštrovať účinnosť fotokatalýzy a využiteľnosť AOP fotokatalytického reaktora je degradácia potravinárskych farbív. Potravinárske farbivá sú dostupné, bezpečné a jednoducho sa s nimi manipuluje. Výsledok fotokatalýzy je možno vidieť okamžite voľným okom a taktiež ho je možné jednoducho kvantifikovať pomocou UV-VIS spektrofotometru.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Druhy vôd

Poznáme viacero druhov vôd. Podľa pôvodu a výskytu sú to vody prírodné a odpadné. Podľa použitia sú to vody pitné, úžitkové a prevádzkové. Tieto druhy vôd sa okrem iného líšia aj svojim chemickým zložením a koncentráciami jednotlivých zastúpených látok [22].

#### 2.1.1 Prírodné vody

Prírodné vody sú také vody, ktoré sa prirodzene vyskytujú na zemskom povrchu (povrchové vody), pod zemským povrchom (podzemné) alebo v atmosfére (atmosférické). Tieto vody sú predmetom ochrany životného prostredia a kladie sa dôraz na minimalizáciu možných nežiadúcich vplyvov z ľudskej činnosti na ich kvalitu. *Rámcová smernica Európskej Únie o vode* [23] definuje látky znečisťujúce, prioritné a nebezpečné. Je vo verejnom záujme aby sa tieto látky v prírodných vodách sledovali a prijímali sa opatrenia na zamedzenie ich úniku do týchto vôd [22,23].

#### 2.1.2 Pitná, úžitková a prevádzková voda

Pitná voda je surová alebo upravená voda získavaná z prírodných zdrojov používaná na pitie, hygienu i varenie. Riadi sa prísnyimi požiadavkami na kvalitu a zdravotnú neškodnosť. Hodnoty fyzikálno-chemických a biologických ukazovateľov sú presne vymedzené a striktne kontrolované orgánmi ochrany verejného zdravia [22].

Úžitková voda sa takisto riadi požiadavkami na jej kvalitu, no tieto požiadavky nie sú tak prísne v závislosti od jej následného použitia. Patrí sem teplá voda či voda kúpalisková [22].

Prevádzkové vody sa líšia od priemyslu, v ktorom sa používajú a tiež od jej funkcie. Tieto vody sa riadia požiadavkami vyplývajúcimi z funkcie vody v danom priemysle [22].

#### 2.1.3 Odpadné vody

Najhoršiu kvalitu majú vody odpadné. Sú to vody, ktoré boli použité v domácnosti, priemysle či zdravotníctve. Radí sa sem aj zachytená zrážková voda, priesakové vody z odkalísk a skládok odpadu. Tieto vody sú kanalizáciou transportované na ich úpravu v čistiarnach odpadových vôd (ČOV) [22].

## 2.2 Polutanty vo vodách

Podľa *Safe Drinking Water Act* môže byť polutant fyzikálna, chemická, biologická alebo rádiologická znečisťujúca látka vo vode. Podľa toho vieme definovať 4 základné kategórie polutantov vo vodách [24].

### 2.2.1 Fyzikálne znečistenie vody

Fyzikálne kontaminanty majú primárne dosah svojou fyzickou prítomnosťou alebo inými svojimi fyzikálnymi vlastnosťami vo vode. Príkladom fyzikálnych polutantov sú sedimenty v riekach z pôdnej erózie [24].

### 2.2.2 Biologické znečistenie vody

Polutantami sú organizmy vo vode. Môžu byť tiež uvedené ako mikróby alebo mikrobiologické kontaminanty. Príkladom sú rôzne baktérie, vírusy a parazity [24].



### 2.2.3 Radiačné znečistenie vody

Radiačné kontaminanty sú chemické prvky s nevyváženým počtom protónov a neutrónov, ktorý vedie k nestálosti atómov a tie môžu emitovať ionizujúce žiarenie. Príkladmi radiačných kontaminantov sú nuklidy cézia, plutónia, či uránu [24].

### 2.2.4 Chemické znečistenie vody

Polutantami sú chemické prvky alebo zlúčeniny. Tieto kontaminanty sa môžu vyskytovať vo vode prirodzene alebo tam môžu byť zanesené ľudskou činnosťou. Príkladom sú zlúčeniny dusíku, deriváty uhlíkovodíkov, pesticídy, toxíny či liečivá [24]. Termín mikropolutant označuje látky pochádzajúce z ľudskej činnosti a vyskytujúce sa v malých koncentráciách – niekoľko mikrogramov na liter v prírodných vodách [25].

Chemické kontaminanty je možné ďalej deliť do dvoch skupín na anorganické a organické kontaminanty:

#### 2.2.4.1 Anorganické polutanty

Medzi anorganické kontaminanty patria chemické prvky a ich zlúčeniny. Sú to napríklad zvýšené koncentrácie fosforečnanov, dusitanov, dusičnanov, síranov a ťažkých kovov [24].

#### 2.2.4.2 Organické polutanty

Organické látky vo vodách sa, vďaka ich veľkej rozmanitosti, nezvyknú stanovovať na jednotlivé chemické individuá ale zisťuje sa ich prítomnosť pomocou skupinových stanovení. Medzi najzákladnejšie patria ukazovatele celkového organického uhlíku (TOC), absorbancie pri 254 nm, chemickej spotreby kyslíku (CHSK) alebo biologickej spotreby kyslíku (BSK). Špecifickejšími stanoveniami sú stanovenia organicky viazaných halogénov, fenolov a polyfenolov, humínových látok, tenzidov či pesticídov [22].

Konkrétne chemické látky sú stanovované na základe legislatívy. Sú to prioritné látky špecifického významu a ich výskyt vo vodách je monitorovaný. Patria sem látky ako antracén (CAS 120-12-7), hexachlórbenzén (CAS 118-74-1), hexachlórbutadién (CAS 87-68-3) a iné [26].

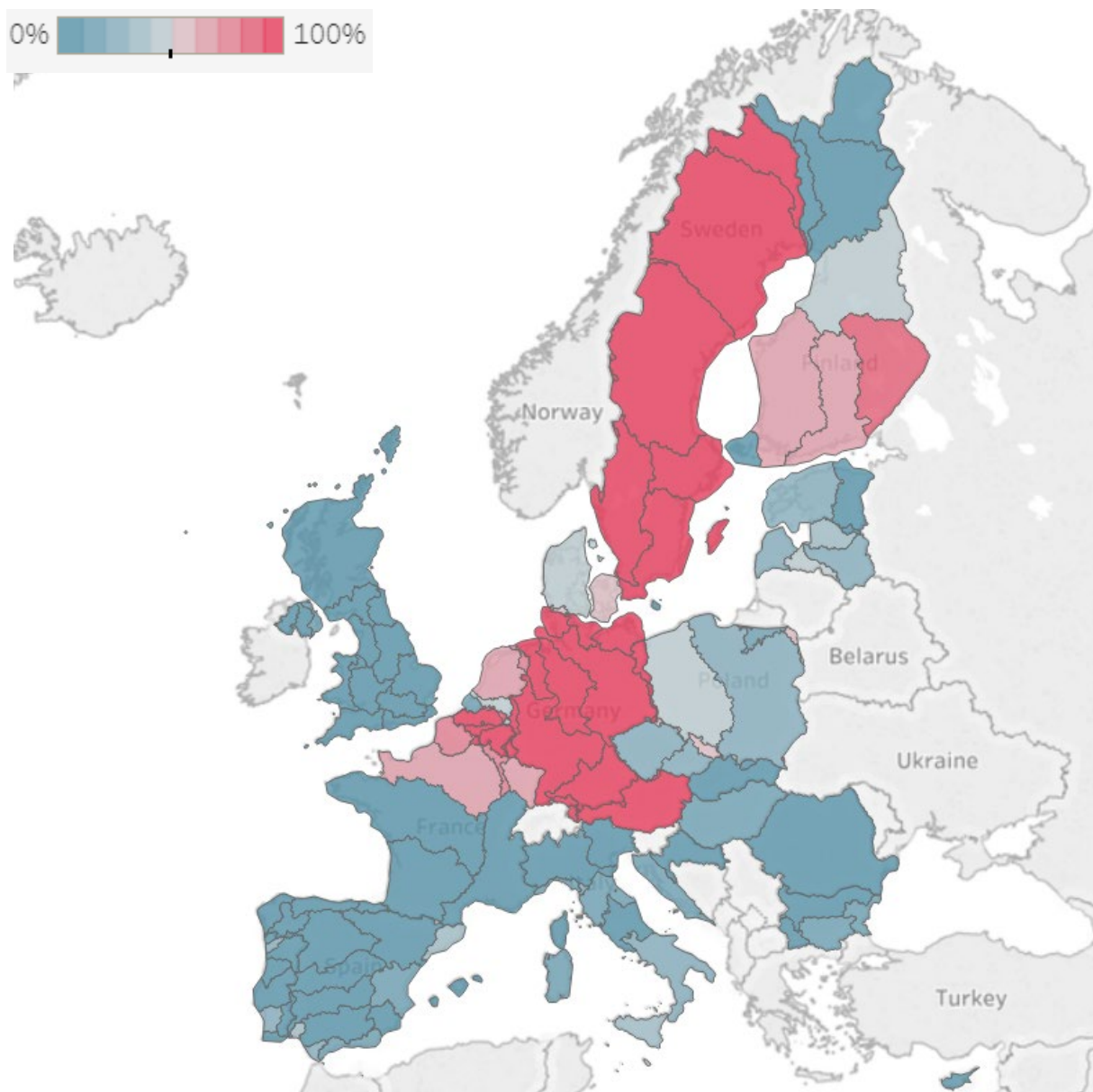
Tieto látky môžu mať toxické účinky na životné prostredie i človeka alebo zvyšovať úživnosť vody a viesť tak k jej eutrofizácii [22].

### 2.2.5 Súčasný stav znečistenia vôd v Európskej únii

Cieľom Európskej komisie je zabezpečiť dostatočné množstvo vody o dobrej kvalite ako pre ľudí, tak i pre životné prostredie. Podľa *Správy č. 7/2018* [27] Európskej agentúry pre životné prostredie len približne 40 % povrchových vodných útvarov je v dobrej kondícii, čo sa týka ich ekologického i chemického stavu. Podzemná voda je na tom vo všeobecnosti lepšie a v dobrom stave je 80 % podzemných zásob vody.

Na *Obrázku 1* môžeme vidieť, že v najhoršom stave sú z pohľadu chemického znečistenia povrchových vodných útvarov krajiny Nemecko, Belgicko, Rakúsko a Švédsko, kde znečistenie predstavuje najmä ortuť, tributyltin, polyaromatické uhlíkovodíky (PAHs) a polybromované difenylétery.

V Českej Republike je vyhovujúcich 69 % z povrchových vodných útvarov, najhoršie je na tom povodie Odry na východe krajiny. Na Slovensku je v dobrom stave až 98 % povrchových vodných útvarov.



Obrázok 1 Stav povrchových vodných útvarov v EÚ (s výnimkou Grécka, Írska, Litvy a Slovinska) z chemického hľadiska. Tmavomodrá znamená vyhovujúci stav v percentách povrchových vodných útvarov povodia v danej krajine, červená znamená nevyhovujúci stav [27].

### 2.3 Farbivá

Farbivá sú látky používané na odovzdanie farby textíliám, koži, papieru atď. Látky používané na farbenie sú vo všeobecnosti organické zlúčeniny obsahujúce konjugované dvojité väzby. Funkčná skupina produkujúca zafarbenie sa nazýva chromofor. Ostatné nefarebné funkčné skupiny, ktoré môžu mať vplyv na intenzitu farby sa nazývajú auxochrómy [28,29].

## 2.3.1 Rozdelenie farbív

### 2.3.1.1 Rozdelenie podľa pôvodu

- Prírodné farbivá – sú také farbivá, ktoré sa získavajú z rastlín, živočíchov alebo iných organizmov.
- Syntetické farbivá – sú získavané chemickými syntetickými procesmi zo základných surovín ako ropa či uhlie. Väčšina z nich je prísne regulovaná.

Niektoré farbivá, napríklad indigo, môžu byť získavané ako synteticky, tak i z organizmov [30,31].

### 2.3.1.2 Rozdelenie podľa chemickej štruktúry

Farbivá a pigmenty môžu byť klasifikované podľa chemickej štruktúry hlavných chromoforov alebo ich fyzikálno-chemických vlastností, či spôsobu priemyselného použitia [31,32].

*Tabuľka 1 Klasifikácia farbív podľa chemickej štruktúry, vlastností a spôsobu priemyselného použitia [31,32]*

<b>Trieda</b>	<b>Vlastnosti</b>	<b>Chromofory (hlavné)</b>
<b>Kyslé</b>	Rozpustné vo vode, aniónové	Azo skupina, anthrakinón
<b>Azo-farbivá</b>	Nerozpustné vo vode, farbivo vyvíjané na vlákne	Azo skupina
<b>Základné</b>	Rozpustné vo vode, kationové	Trifenylmetán, metín, modifikovaná azo skupina, antrakinón
<b>Priame</b>	Rozpustné vo vode, aniónové	Azo skupina (vrátané komplexov s meďou), stilben, ftalokyanín
<b>Disperzované</b>	Nerozpustné vo vode, neiónové	Azo-skupina, antrakinón, nitro-skupina
<b>Moridlové</b>	Rozpustné vo vode, aniónové, chromité komplexy vyvíjané na vlákne	Azo skupina
<b>Reaktívne</b>	Rozpustné vo vode, aniónové, formovanie kovalentnej väzby so substanciou	Azo-skupina (vrátane premetalizovaných), antrakinón, ftalokyanín
<b>Sírne</b>	Trvalo rozpustené so zásaditým sulfidom	síra
<b>VAT</b>	Trvalo rozpustené ako leuko-ester so zásaditým sodíkom	Antrakinón, indigoid
<b>Pigmenty</b>	Nerozpustné vo vode, neiónové	Azo skupina, antrakinón, ftalokyanín, quinakridon
<b>Potravinárske</b>	Rozpustné vo vode alebo tukoch, vyrábané s vyšším štandardom ako ostatné priemyselné farbivá	Azo skupina, antrakinón, trifenylmetán

## 2.3.2 Priemyselné farbivá ako polutanty v odpadných vodách

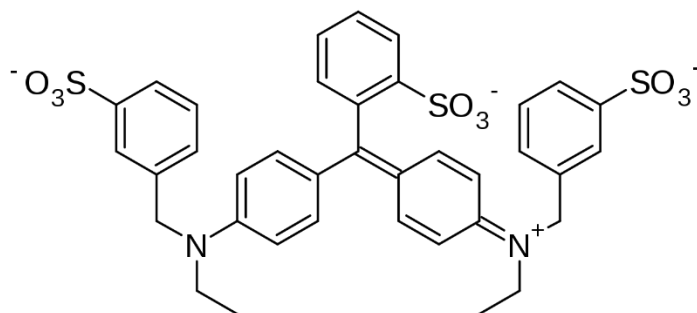
Textilné a iné priemyselné farbivá predstavujú jednu z najväčších skupín vo vode rozpustných kontaminantov spôsobujúcich rôzne environmentálne problémy. Únik odpadnej vody s obsahom farbív nie je považovaný len za neestetický, ale taktiež spôsobuje eutrofizáciu a predstavuje latentné ekologické riziko, keď toxické vedľajšie produkty sú produkované

oxidačnými procesmi v prírode a biologickými reakciami. Problémom je aj vysoká toxicita a mutagenita niektorých syntetických farbív. Farbivá a pigmenty svojou prítomnosťou znižujú množstvo svetla, ktoré je potrebné pre fotosyntézu vodných rastlín. Pri svojej degradácii spotrebúvajú a znižujú množstvo rozpusteného kyslíku vo vodných ekosystémoch, čo predstavuje negatívny dopad na vodné organizmy [33,34].

Odhaduje sa, že viac ako 10 000 rôznych farbív a pigmentov je používaných v priemysle [34]. Celosvetový objem produkcie farbív presahuje 700 000 ton, pričom 10 až 15 % z produkcie sa dostáva do odpadných vôd [34,35]. Priemyselné farbivá sú vďaka svojej komplexnej štruktúre vysoko stabilné a odolné voči degradácii [31,32,34,35].

### 2.3.3 Brilantová modrá

Brilantová modrá je farbivo, ktoré patrí do skupiny trifenylmetánových farbív a triedy potravinárskych farbív v *Tabuľke 1*. Bola objavená v roku 1896 a používaná od roku 1929. Brilantová modrá je povoleným potravinárskym aditívom v EÚ, Japonsku, USA a ostatných regiónoch. Je používaným farbivom v rôznych typoch potravín vrátane raňajkových cereálií, sladkostí, žuvačiek, mliečnych a cukrárenských výrobkov. Taktiež sa používa v textilnom a kožiarskom priemysle. Je chemicky stabilná na svetle, vzduchu a pri použití v potravinách. Hlavným chromoforom je trifenylmetánová skupina, viď *Obrázok 2* [36].



Obrázok 2 Štruktúrny vzorec brilantovej modrej [37]

Chemické a technologické informácie o farbive Brilantová modrá sú sumarizované v *Tabuľke 2*.

Tabuľka 2 Chemické a technické informácie o brilantovej modrej [36,37]

IUPAC:	disodium;2-[[4-[ethyl-[(3-sulfonatophenyl)methyl]amino]-phenyl]-[4-[ethyl-[(3-sulfonatophenyl)methyl]azaniumylidene]-cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene]methyl]benzenesulfonate
CAS číslo:	3844-45-9
Molekulový vzorec:	C <sub>37</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub>
Molekulová hmotnosť:	792,86 g/mol
Synonymá	Potravinárska modrá č.1, E133, FD&C Blue No.1, Kyslá modrá 9, Euriglaucínová disodná soľ, FD and C Blue No.1, Blue 4
Rozpustnosť	Dobre rozpustné vo vode, málo rozpustné v etanole

### 2.3.3.1 Toxicita a osud v životnom prostredí

Briliantová modrá, keďže sa bežne používa v potravinárstve, by mala byť neškodnou a netoxickou látkou. Na druhú stranu ale existujú štúdie preukazujúce jej možný karcinogénny účinok a schopnosť vyvolávať alergie, poruchy neurologickej, reprodukčnej, tráviacej a srdcovo-cievnej sústavy [38–42].

Sú známe biologické systémy, ktoré sú schopné metabolizovať Briliantovú modrú, resp. trifenylmetánové farbivá. Avšak, konvenčnými biologickými metódami čistenia odpadných vôd v komerčných ale aj priemyselných čistiarnach odpadných vôd nie je možné dosiahnuť efektívne odstránenie farbiva z vody. S rastúcou koncentráciou klesá schopnosť ČOV odstraňovať tieto farbivá. V prírode môžu tieto farbivá podliehať degradácii na priamom slnečnom žiarení za účasti celej škály rôznych vplyvov, ktoré tento rozklad iniciujú [38,43–45].

## 2.4 Pokročilé oxidačné procesy

Pokročilé oxidačné procesy (AOP – Advanced Oxidation Processes) sú procesy využívané pri čistení vôd pomocou oxidácie hydroxylovými radikálmi (HO•). Tieto radikály vznikajú z vody pôsobením žiarenia a/alebo rôznych katalyzátorov. Následne neselektívne oxidujú organické zlúčeniny za účelom poníženia ich toxického účinku alebo úplného zoxidovania na oxid uhličitý a vodu. HO radikály sú v tomto oveľa efektívnejšie ako iné konvenčné oxidačné činidlá, ako napríklad chlór, ktorý je selektívny [8].

Účinnosť v ničení organických polutantov vo vodách spočíva v silnej elektrofilite HO radikálov, ktoré vyhľadávajú na elektróny bohaté organické zlúčeniny. Rýchlosť reakcie medzi organickými zlúčeninami a HO radikálmi sa pohybuje v rádoch  $10^8 - 10^9$  l/mol·s, čo je takmer totožné s rýchlosťou acidobázickej reakcie vo vodnom prostredí, ktorá je limitovaná difúziou. Acidobázické reakcie sú vo všeobecnosti považované za najrýchlejšie prebiehajúce reakcie vo vodnom prostredí a majú 3 až 4-krát vyššiu reakčnú rýchlosť než bežné oxidačné reakcie vo vodnom prostredí [11].

Z porovnania oxidačných potenciálov väčšiny bežne používaných oxidačných činidiel vo vodnom hospodárstve pri čistení vôd, ako odpadových, tak aj vôd pitných v *Tabuľke 3* je zrejmé, že hydroxylové radikály majú vysoký oxidačný potenciál. Prihliadnuc na skutočnosť, že v systémoch používaných pre pokročilé oxidačné procesy sú generované i iné oxidačné činidlá, ako napríklad peroxid vodíku či molekulový kyslík, spolu s malými nárokmi na podmienky (normálna teplota, atmosférický tlak) a vysokou efektivitou robia pokročilé oxidačné procesy vhodným adeptom na postupné zavádzanie napríklad do terciárnych stupňov čistiarní odpadových vôd [8].

Tabuľka 3 Porovnanie oxidačných potenciálov rôznych oxidačných činidiel [8]

Oxidačné činidlo	Elektrochemický oxidačný potenciál (V)
Fluór	3,06
Hydroxylový radikál	2,80
Atomárny kyslík	2,42
TiO <sub>2</sub> + hv	2,35
Ozón	2,08
Peroxid vodíku	1,78
Chlór	1,36
Molekulový kyslík	1,23

### 2.4.1 Typy pokročilých oxidačných procesov

Jestvuje mnoho typov procesov, ktoré spadajú pod označenie „pokročilé oxidačné procesy“. AOP využívajú širokú škálu oxidačných činidiel ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ), katalyzátorov ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ) a druhov elektro-magnetického žiarenia (UV, mikrovlnné žiarenie), či dokonca zvukových vln [8].

V tejto práci sa budeme ďalej zaoberať len fotokatalytickými metódami, ktoré sú popísané v stručnom prehľade týchto procesov s jednotlivými reakčnými systémami a ich reakciami v *Tabuľke 4*.

*Tabuľka 4* Prehľad jednotlivých typov pokročilých oxidačných procesov [8,11,12,18,46]

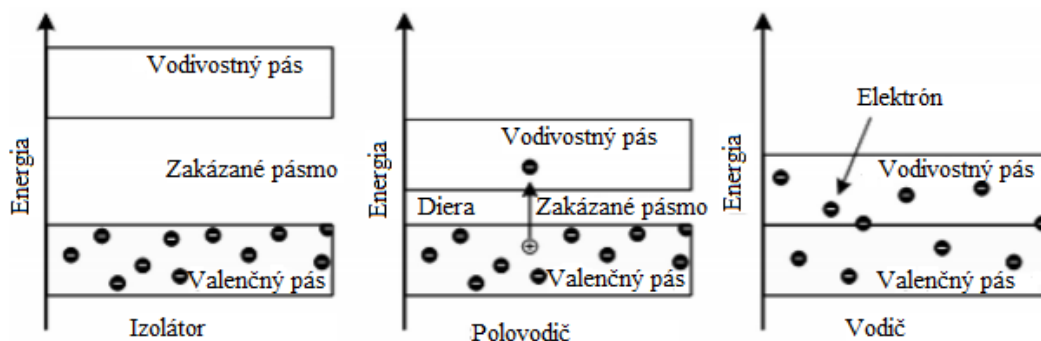
Proces	Reakčný systém	Reakcia
<b>Fentonová oxidácia</b>	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$
<b>Modifikovaná fentonová oxidácia</b>	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$	$\text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{HO}^-$
<b>Foto-fentonová oxidácia</b>	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\bullet$ $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$
	$\text{H}_2\text{O}_2/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}/\text{UV}$	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-} + 2\text{CO}_2$ $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{CO}_2$
<b>Fotokatalytická oxidácia</b>	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + \text{TiO}_2(h^+)$ $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$ $2\text{O}_2^{\bullet-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HO}^\bullet + \text{HO}^- + \text{O}_2$ $\text{TiO}_2(h^+) + \text{HO}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}^\bullet$ $\text{TiO}_2(h^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{H}^+$
	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + \text{TiO}_2(h^+)$ $\text{TiO}_2(h^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}^\bullet$ $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$
	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + \text{TiO}_2(h^+)$ $\text{TiO}_2(h^+) + \text{HO}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HO}^\bullet$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e^- \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-}$
<b>Fotolýza</b>	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$ $2\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$ $2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
<b>Procesy využívajúce ozón</b>	$\text{O}_3$	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{HO}^-$
	$\text{O}_3/\text{UV}$	$\text{O}_3 + h\nu_{(\lambda < 310\text{nm})} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$ $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$ $\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_3^{\bullet-}$ $\text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$ $\text{O}_2^{\bullet-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^{\bullet-} + \text{O}_2$ $\text{O}_3^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3^\bullet$ $\text{HO}_3^\bullet \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{O}_2$ $\text{HO}^\bullet + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$
	$\text{Mn}^{3+}/(\text{COOH})_2/\text{O}_3$	$\text{Mn}^{\text{III}}(\text{COO})_n^{2-} + \text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}(\text{COO})_{(n-1)}^{2-} + 2\text{CO}_2 + \text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2$

<b>Rozklad zvukovými vlnami</b>	Ultrazvuk v rozsahu 20 až 10 000 kHz	$H_2O + \gamma \rightarrow H^\bullet + HO^\bullet$ $O_2 + \gamma \rightarrow 2O^\bullet$ $O^\bullet + H_2O \rightarrow 2HO^\bullet$ $H^\bullet + O_2 \rightarrow HOO^\bullet$ $2H^\bullet \rightarrow H_2$ $2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$ $2HOO^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$ $H^\bullet + HOO^\bullet \rightarrow H_2O_2$
<b>Mikrovlnné procesy</b>	MW <sub>2,45 GHz</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$H_2O_2 + MW_{2,45GHz} \rightarrow 2HO^\bullet$ $2H_2O_2 + 2HO^\bullet \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet$ $H_2O_2 + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + HO^\bullet + O_2$

### 2.4.2 Fotokatalytická oxidácia

Materiály schopné po vystavení svetelnému žiareniu zmeniť reakčnú rýchlosť chemickej reakcie, nazývané tiež fotokatalyzátory, našli svoje uplatnenie i v pokročilých oxidačných procesoch. Všetky fotokatalyzátory sú vlastne polovodiče [8]. Materiály na základe veľkosti ich zakázaného pásma ( $E_g$ ) môžeme deliť do týchto troch základných kategórií (Obrázok 3):

- vodiče:  $E_g < 1,0$  eV
- polovodiče:  $1,5$  eV  $< E_g < 3,0$  eV
- izolátory:  $E_g > 5,0$  eV [8]

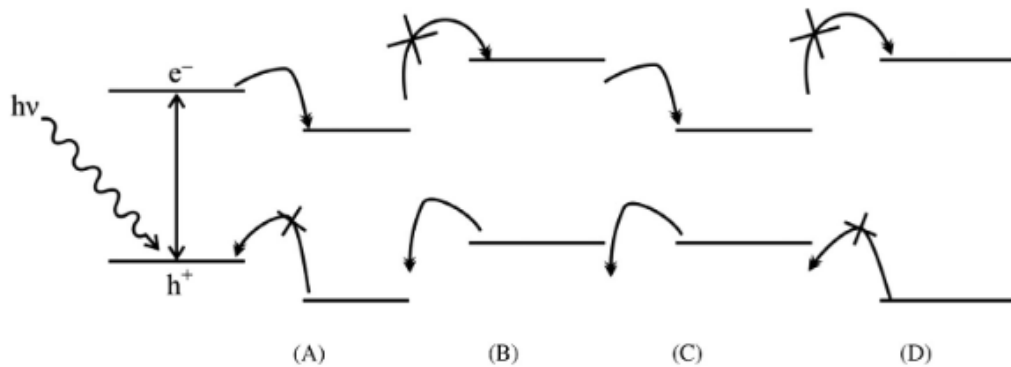


Obrázok 3 Porovnanie materiálov na základe veľkosti ich zakázaného pásma [8]

Tvorbou elektrón-dierových párov sú fotokatalyzátory schopné jednak redukovať elektrónakceptor a tiež oxidovať donorové molekuly. Ich význam je založený na skutočnosti, že dokážu naraz tvoriť ako oxidačné, tak i redukčné prostredie. Osud elektrónu a diery je daný redoxným potenciálom prostredia a polohou valenčného a vodivostného pásu fotokatalyzátora [8]. Možné sú 4 rôzne reakcie (Obrázok 4):

1. Redukcia – nastane ak je redoxný potenciál látky nižší ako vodivostné pásmo fotokatalyzátora
2. Oxidácia – nastane ak redoxný potenciál je vyšší ako valenčné pásmo fotokatalyzátora
3. Redukcia a oxidácia – obe nastanú v prípade, ak redoxný potenciál je nižší ako vodivostný pás a vyšší ako valenčný

4. Bez reakcie – nastane v prípade, ak redoxný potenciál je vyšší ako vodivostný a zároveň nižší ako valenčný [8]



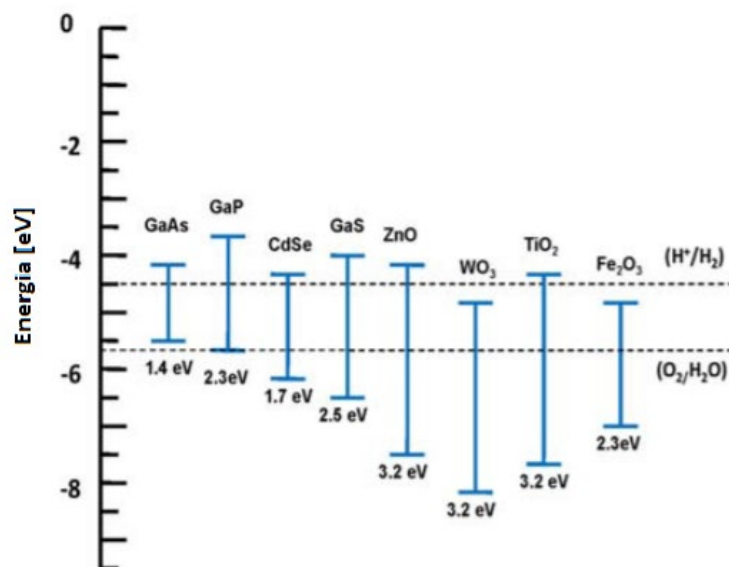
Obrázok 4 Rôzne možnosti reakcie fotokatalyzátora s inou látkou. (A) Redukcia. (B) Oxidácia. (C) Redukcia a oxidácia. (D) Bez reakcie [8]

### 2.4.3 Vhodné fotokatalyzátory

Množstvo polovodičov bolo skúmaných pre ich možné využitie v pokročilých oxidačných procesoch. Medzi základné požiadavky pre použitie polovodiča v AOP radíme:

1. Termodynamická stabilita vo vodnom prostredí.
2. Energetická hladina dostatočne pod chemickým potenciálom  $O_2/H_2O$  páru, aby sa predišlo korózií fotokatalyzátora a bol zaručený jeho vysoký oxidačný potenciál v reakcii.
3. Nízke náklady na výrobu.
4. Čo najmenšie možné energetické rozpätie zakázaného pásma.

Graf 1 ukazuje veľkosť zakázaných pásiem a energetické hladiny vodivostných a valenčných pásiem a tiež ich polohu k redoxným potenciálom  $H^+/H_2$  a  $O_2/H_2O$  párov niektorých polovodičov [33].



Graf 1 Veľkosť zakázaných pásiem niektorých polovodičov pri  $pH=1$  [33]



Z *Grafu 1* je vidieť, že pri polovodičoch, ako napríklad GaAs, GaP, CdSe sa valenčný pás nachádza nad alebo v tesnej blízkosti redoxného potenciálu  $O_2/H_2O$  páru, čo znemožňuje ich schopnosť oxidovať látky v reakcii, čiže nezodpovedá druhej základnej požiadavke na fotokatalyzátor vymenovanej vyššie.

$WO_3$  síce spĺňa prvé dve základné požiadavky, no náklady na výrobu bránia širšiemu využívaniu tohto fotokatalyzátora v praktických aplikáciách [33].

Vďaka svojim excelentným termodynamickým vlastnostiam, nízkym nákladom na výrobu je  $TiO_2$  považovaný za najviac vhodný materiál pre fotokatalytické pokročilé oxidačné procesy. Jedinou nevýhodou tohto materiálu je široké zakázané pásmo, čo znemožňuje jeho využitie vo viditeľnom spektre svetla [33]. Hodnota zakázaného pásma 3,2 eV (pre anatas) zodpovedá približne vlnovej dĺžke excitačného žiarenia 387,45 nm, čo predstavuje UV-A oblasť elektromagnetického spektra.

Ako možná alternatíva k  $TiO_2$  je v súčasnosti braný ZnO. Jeho veľkosť zakázaného pásma je podobná zakázanému pásmu  $TiO_2$  ale vďaka jeho posunu, dokáže oxid zinočnatý absorbovať väčšiu frakciu slnečného spektra [18].

#### 2.4.4 Mechanizmus fotokatalytickej oxidácie

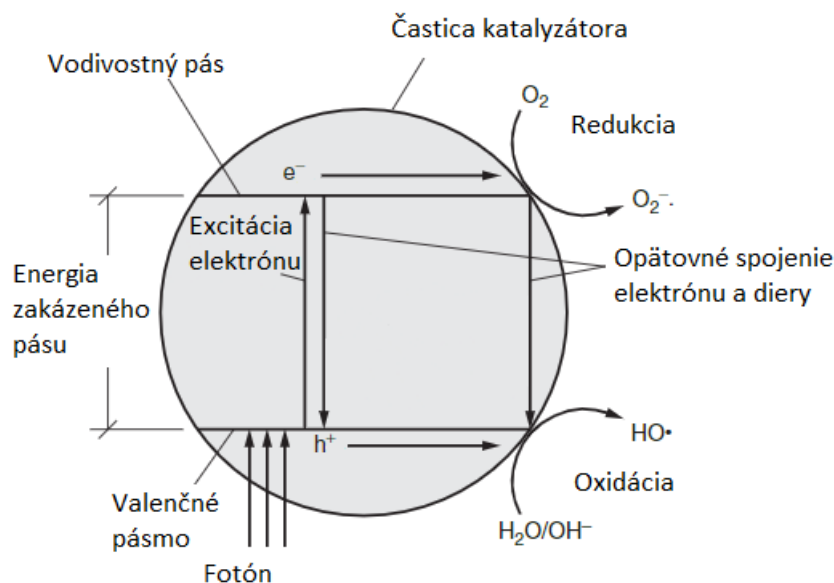
Spoločným znakom pre všetky typy pokročilých oxidačných procesov je tvorba  $HO\cdot$  radikálov. Čo od seba tieto procesy odlišuje, je mechanizmus, akým sa dosahuje tvorba týchto radikálov [8].

Fotokatalytická oxidácia využíva pri procesoch tvorby hydroxylových radikálov fotokatalyzátor, elektromagnetické žiarenie o vhodnej vlnovej dĺžke a oxidačné činidlo [8]. V *Tabuľke 4* sme uviedli 3 typy procesov fotokatalytickej oxidácie. Tieto typy sa od seba odlišujú použitým reakčným systémom. Spoločnými sú mechanizmy, na základe ktorých pracujú:

Fotón o určitej energii je absorbovaný katalyzátorom a elektrón z vonkajšieho orbitálu valenčného pásu preskočí do pásu vodivostného. Tento excitovaný elektrón ( $e^-$ ) za sebou zanechá kladne nabitú dieru ( $h^+$ ) vo valenčnom páse (*Obrázok 3*). Nanešťastie, väčšina z dier a excitovaných elektrónov sa znova spojí skôr, ako by došlo k nejakej chemickej reakcii na povrchu katalyzátora a energia zo žiarenia je vlastne stratená vo forme tepla. Tento jav je znázornený na *Obrázku 5* a môže prebiehať ako vnútri, tak i na povrchu katalyzátora [8,11].

Zvyšné elektróny a diery podliehajú redoxným reakciám s vodou a oxidačným činidlom. Možné reakcie sú popísané v *Tabuľke 4* a tiež znázornené na *Obrázku 5*.

Vzniknuté voľné radikály sú následne spotrebované pri oxidácií polutantov alebo môžu taktiež reagovať medzi sebou. Niektoré polutanty oxidácii podliehať nemusia, iné čiastočne alebo môže dôjsť až k úplnej mineralizácii organického polutantu na  $CO_2$  a vodu [8,11,47].



Obrázok 5 Mechanizmus procesov prebiehajúcich na fotokatalyzátore [11]

#### 2.4.5 Fotokatalytický reaktor

Transport hmoty, efektivita ožiarenia fotokatalyzátora, jeho rozmiestnenie či minimalizácia jeho prestupu do recipientu – to sú niektoré z kľúčových vlastností podieľajúcich sa pri konštruovaní fotokatalytických reaktorov. Prestup fotokatalyzátora do recipientu je dôležitým parametrom, a preto sa reaktory rozlišujú podľa spôsobu, akým sa udržuje v systéme [14,17].

Poznáme:

1. Reaktory s imobilizovaným katalyzátorom vo forme:
  - a. Optického vlákna (OFPR – Optical Fibre Photo Reactor) [48]
  - b. Rotujúceho disku [49]
  - c. Statického Kenics® mixéru [15]
  - d. SFPR (Stacked Frame Photo Reactor) [14]
2. Reaktory so suspendovaným katalyzátorom:
  - a. Taylor vortex reaktor [50]
  - b. Falling film reaktor [51]
  - c. PFPR (Propeller Fluidised Photo Reactor) [52]

Každé z týchto konštrukčných riešení prináša radu výhod, no tiež aj nevýhod.

S použitím suspendovaných nanočastíc razantne narastá účinnosť avšak prináša so sebou problém filtrácie a následného navracania sa fotokatalyzátora späť do systému. Je potrebné brať na vedomie, že niektoré fotokatalyzátory, najmä ich nanočastice, vykazujú vysokú mieru ekotoxicity. To vo výsledku zvyšuje nároky na konštrukčné prevedenie a v neposlednom rade i výsledné náklady [14,17–21].

Pri reaktoroch s imobilizovaným katalyzátorom tento problém odpadá použitím fotokatalyzátora nanoseného v tenkej vrstvičke na nosiči. Toto prevedenie je jednoduchšie, ale nie tak účinné. Katalýze prístupný povrch je rádovo menší ako pri suspendovaných

systémoch, kde je možno využiť celý povrch čiastočiek fotokatalyzátora, ktoré majú rozmery nanočastíc [14,16–18].

Taktiež sú tendencie využívať k excitácii elektrónov valenčného pásu fotokatalyzátora fotóny svetla zo Slnka. Jedným z typov takýchto reaktorov je aj CPC (Compound Parabolic Collector), ktorý sa skladá z malých trubíc usporiadaných do parabolického tvaru zaisťujúc najväčšiu možnú plochu zbieraného slnečného svetla a minimalizáciu prípadných tieňov. Avšak tieto reaktory fungujú len za priameho slnečného svitu a súčasné fotokatalyzátory nie sú schopné dostatočne využívať energiu fotónov viditeľného spektra. Používajú sa špeciálne dopované materiály, ktoré obsahujú okrem polovodiča aj prímies ostatných kovov, prípadne nekovov alebo vyššie spomínaný ZnO [8,15,33,53–55].

## **2.4.6 Faktory ovplyvňujúce účinnosť fotokatalytickej oxidácie**

### **2.4.6.1 Chemické vlastnosti polutantu**

Štruktúra molekuly zohráva nemalú úlohu v dostupnosti polutantu OH radikálu a tým ovplyvňuje účinnosť fotokatalytickej oxidácie, resp. pokročilých oxidačných procesov.

Scott a kol. sledovali schopnosť degradovať dve potravinárske farbivá z rozdielnou chemickou štruktúrou – trifenylmetánové farbivo Brilliantovú modrú (E133) a azofarbivo Tartrazín (E102). Brilliantová modrá v porovnaní s Tartrazínom rýchlejšie podliehala degradácii pri rovnakých podmienkach, čo bolo vysvetlené rozdielnymi štruktúrami molekúl [56].

V inej štúdii, Fernandes a kol. degradovali 16 prchavých organických látok (VOCs) pomocou pokročilých oxidačných procesov pri rovnakých podmienkach a takisto dospeli k záveru, že rozdielna schopnosť degradovať pri jednotlivých VOCs je zapríčinená rôznymi chemickými štruktúrami v molekulách VOCs [57].

### **2.4.6.2 Transport hmoty**

Rýchlosť a účinnosť fotokatalytickej oxidácie úzko súvisí s transportom hmoty medzi kvapalnou či plynnou fázou a povrchom fotokatalyzátora. Toto sa uplatňuje najmä pri heterogénnych systémoch, akým je aj fotokatalýza, kde pred samotnou oxidáciou prichádza na rad difúzia a následne adsorpcia na povrch katalyzátora. Schopnosť katalyzátora adsorbovať na svoj povrch polutanty je kľúčová a bez nej by sa samotná degradácia neodohrala [58–60].

### **2.4.6.3 Vplyv degradačných produktov oxidácie**

Produkty degradácie polutantu môžu taktiež podliehať oxidácii. Tieto medziprodukty „súťažia“ o produkované foto-oxidačné činidlá spolu s materskou zlúčeninou a tým spomaľujú proces jej odbúravania. Ale tento jav nie je nežiadúci. Identifikácia medziproduktov je zložitý proces a pri tak zložitých a dynamických systémoch, v akých sa pokročilé oxidačné systémy majú uplatňovať, v praxi je takmer nemožná. Cieľom AOP je poníženie toxicity alebo celková mineralizácia polutantov. Vznikajúce medziprodukty nie vždy majú menšiu toxicitu ako ich materská látka [18,61–65].

### **2.4.6.4 Koncentrácia fotokatalyzátora**

Nastavenie optimálnej koncentrácie fotokatalyzátora môže vysoko ovplyvniť účinnosť priebehu fotokatalytickej oxidácie. O nastavovaní optimálnej koncentrácie možno hovoriť len pri reaktoroch využívajúcich suspendovaný fotokatalyzátor. Jeho dávka by mala zaistiť absorpciu čo najväčšieho množstva fotónov a umožniť tak efektívnu degradáciu. Treba však poznamenať, že účinnosť narastá len do bodu, kým nezačnú prevažovať nežiadúce javy,

ako napríklad agregácia suspendovaného fotokatalyzátoru a rozptyl svetla zapríčinený jeho vysokou koncentráciou [13,18,66,67].

#### **2.4.6.5 Povrch fotokatalyzátoru**

Veľký povrch fotokatalyzátoru dokáže razantne navýšiť účinnosť fotokatalytickej oxidácie. S cieľom, čo najviac navýšiť účinnosť, boli vyvinuté nové formy používaných fotokatalyzátorov. Pre potrebné navýšenie povrchu dostupného pre fotokatalýzu sa vyvíjajú reaktory so suspendovaným katalyzátorom. Veľkosť častíc katalyzátoru sa pohybuje v rádoch nanometrov. Zmenšením rozmerov častíc na pár desiatok nanometrov začne povrchová atómová štruktúra strácať jej stechiometriu zapríčinenú redukciami v periodickom usporiadaní kryštálovej mriežky. To zapríčiňuje, že efektívne zakázané pásmo je redukované [8,14,33].

#### **2.4.6.6 Intenzita a energia žiarenia**

So zvyšujúcou sa intenzitou žiarenia sa vo všeobecnosti zvyšuje efektivita fotokatalytickej degradácie. Väčšie množstvo fotónov môže excitovať viac elektrónov. Tieto fotóny ale musia poskytnúť elektrónu dostatok energie na prekonanie energetickej bariéry, čiže zakázaného pásma polovodiča [62,68,69].

#### **2.4.6.7 pH**

Vplyv pH spočíva nielen v účinnosti degradácie, ale tiež ovplyvňuje vznik medziproduktov. Medziprodukty môžu s meniacim sa pH vznikáť aj kineticky menej uprednostňovanou cestou. Dôvodom vyššej účinnosti degradácie je i vyššia miera adsorpcie na častice fotokatalyzátora, ktorá vo veľkej miere závisí práve na pH a hrá dôležitú rolu vo fotokatalytickej degradácii [70–74].

#### **2.4.6.8 Vplyv ostatných látok v systéme**

Modelové roztoky sledované v mnohých štúdiách neobsahujú iné látky ako sledovaný polutant a ultračistú vodu. Avšak, v reálnych vzorkách z čistiarní odpadných vôd a vodných tokov sa stretávame s tým, že sledovaný polutant je vo veľmi nízkom relatívnom zastúpení k ostatným zložkám. Vzhľadom ku skutočnosti, že AOP sú metódy neselektívne, dochádza aj ku oxidácii ostatných organických i anorganických zložiek zastúpených v systéme, čo značne predlžuje čas potrebný k degradácii sledovaného polutantu [18,62,68].

#### **2.4.7 Oxid titaničitý**

Oxid titaničitý možno nájsť v rade aplikácií. Najčastejšie sa s ním stretávame vo forme pigmentu či už ako náterov na stenách, alebo bielej farby papiera, plastov, vlákien, potravín, liečiv a kozmetiky. Okrem toho sa hojne využíva aj v elektronike, fotovoltike a fotokatalýze vďaka svojim polovodičovým vlastnostiam. V posledných dekádach taktiež exponenciálne narastá využitie  $\text{TiO}_2$  v odvetviach nanotechnológii, kde nachádza uplatnenie ako samočistiaci a samosterilizačný poťah rôznych typov povrchov. Vďaka svojej cene, životnosti, fotokatalytickým a sorpčným vlastnostiam je predmetom množstva štúdií zaoberajúcich sa jeho použiteľnosťou v pokročilých oxidačných procesoch pri čistení vôd [8,33,75].

Chemické a technologické informácie sú sumarizované v *Tabuľke 5*.

*Tabuľka 5 Chemické a technické informácie o oxide titaničitom [76]*

IUPAC:	Oxid titaničitý
CAS číslo:	13463-67-7
Molekulový vzorec:	TiO <sub>2</sub>
Molekulová hmotnosť:	79,865 g/mol
Synonymá	Anatas, Rutil, Brookid, Titánová biela
Rozpustnosť	Ner rozpustný

#### **2.4.7.1 Toxicita a osud v životnom prostredí**

Vo všeobecnosti bol oxid titaničitý považovaný za chemicky a biologicky inertný materiál používaný v rade každodenných aplikácií. S rozvojom využívania TiO<sub>2</sub> v nanotechnológiach je čoraz viac diskutovaný ekologický dopad jeho nanočastíc na životné prostredie a človeka. Na nano-úrovni klesá jeho chemická a biologická inertnosť a narastá toxicita. Toxikologické štúdie ukazujú, že nanočastice oxidu titaničitého sú schopné adhézie na bunkové membrány a indukovať oxidačný stres, ktorý môže viesť k poškodeniu buniek, zápalovým odozvám či genotoxicite. Tieto štúdie tiež poukázali na fakt, že tieto efekty silne závisia na chemických a fyzikálnych vlastnostiach TiO<sub>2</sub> (veľkosť, kryštalická štruktúra, špecifický povrch, tvar častíc, vystaveniu žiarenia, schopnosti agregovať atď.) [20,21,76,77].

Nanočastice TiO<sub>2</sub> v podmienkach bežnej čistiarne odpadných vôd sa dokážu takmer úplne adsorbovať na aktivovaný kal a neunikajú ďalej do recipientu [78]. Ich osud vo vodných ekosystémoch je približne rovnaký. Častice agregujú spolu navzájom (homoagregácia) alebo s inými rozptýlenými častočkami vo vodnom stĺpci (heteroagregácia) a následne sa usádzajú v sedimentoch [79]. Schopnosť bioakumulácie nanočastíc TiO<sub>2</sub> vo vodných organizmoch a ich migrácia naprieč potravným reťazcom bola taktiež preukázaná [77].

#### **2.4.8 Využitie pokročilých oxidačných procesov pri degradácii polutantov z vôd**

Všetky možné organické kontaminanty, ktoré reagujú s hydroxylovými radikálmi, môžu byť potenciálne odstraňované pomocou pokročilých oxidačných procesov. Takýmito kontaminantami sú napríklad monocyklické aromatické uhľovodíky (benzén, toluén, xylén), polycyklické uhľovodíky (PAHs), fenoly, farbivá, pesticídy, farmaceutické prípravky a mnoho ďalších, u ktorých konvenčné mechanicko-biologické stupne čistiarní odpadných vôd prakticky zlyhávajú. Tieto látky následne unikajú do ostatných zložiek životného prostredia a predstavujú značné riziko pre ekosystémy a taktiež aj človeka [8,18,56,80–88].

Niektoré z týchto látok (benzén, antracén, DDT a i.) sú monitorované a zahrnuté v *Environmentálnych normách kvality pre prioritné látky a niektoré ďalšie znečisťujúce látky EÚ* [26]. Ostatné látky, a to najmä farmaceutické reziduá (diklofenak, 17-beta-estradiol, 17-alfa-etinylestradiol), sa budú do tejto normy postupne implementovať vytvorením zoznamu sledovaných látok, následným zhodnotením ich výskytu a z toho plynúcich rizík [26]. Z toho vyplýva, že budú kladené čoraz väčšie nároky na odstraňovanie, čím ďalej, tým väčšej škály rôznych organických polutantov z odpadných vôd.

Pokročilé oxidačné procesy nachádzajú svoje uplatnenie i pri znižovaní mikrobiálnej aktivity vo vodách a odstraňovaní iónov ťažkých kovov, akými sú napríklad Pb<sup>2+</sup> a Cr<sup>6+</sup> katióny [8,69,72].

## 2.5 UV-VIS spektrofotometria

UV-VIS spektrofotometria je analytická metóda molekulovej absorbčnej spektrometrie. Pracuje na princípe merania pohltenej (absorbovanej) energie elektromagnetického žiarenia v rozsahu vlnových dĺžok 200-800 nm. Množstvo absorbovaného žiarenia je priamo úmerné koncentrácii absorbujúcej látky. Tento jav popisuje Lambert-Beerov zákon, ktorý možno popísať Rovnicou (1) a platí len pre zriedené roztoky (do koncentrácie približne  $10^{-2}$  M) [89–93].

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

Kde:

$A$  – absorbancia,

$\varepsilon$  – molárny absorbčný koeficient,

$c$  – látková koncentrácia,

$l$  – optická dĺžka kyvety.

### 2.5.1 UV-VIS spektrofotometer

Každý UV-VIS spektrofotometer sa vo všeobecnosti skladá zo zdroja žiarenia, monochromátoru, absorbujúceho prostredia, detektoru žiarenia a riadiaceho počítaču. Zdroje žiarenia sa rozlišujú podľa vlnových dĺžok emitovaného žiarenia, životnosti, výkonu a ceny. Zdrojom žiarenia môže byť napríklad deutériová výbojka (pre UV oblasť spektra), halogénová lampa (pre oblasť viditeľného spektra) alebo xenónová výbojka (pre UV, VIS a blízke infračervené oblasti). Monochromátor je optické zariadenie slúžiace k vymedzeniu určitej časti spektra. K rozkladu svetla sa najčastejšie používa difrakčná mriežka alebo optický hranol. Absorbujúce prostredie sa skladá z kyvety naplnenej vzorkou. Kyvety sa vyrábajú v rôznych veľkostiach a z rozličných materiálov. Charakteristickým rozmerom kyvety je optická dráha, ktorú prejde elektro-magnetické žiarenie vzorkou. Použitý materiál závisí od použitých vlnových dĺžok a vlastností vzorky. Kyvety môžu byť sklenené, plastové alebo kremenné. Detektor je prvok, ktorý slúži ku sledovaniu energie prejdeho žiarenia kyvetou. Používajú sa na to fotodiody, fotočlánky, fotonásobiče alebo sústavy fotodiód (diódové pole) [91,92].

### 2.5.2 Faktory ovplyvňujúce kvalitu UV-VIS spektrofotometrickej analýzy

Úspešnosť spektrofotometrickej analýzy závisí na celej rade vplyvov. Na minimalizáciu chýb je potrebné aby boli dodržané všeobecné zásady pre správnu analýzu pomocou UV-VIS spektrofotometra. Burgess [84] tieto zásady popisuje v nasledujúcom zozname:

1. Spektrometer je v dobrom stave a správne nakalibrovaný.
2. Koncentrácia roztoku je prostá od vplyvu chýb váženia, teploty a merania objemu.
3. Analyt je kompletne rozpustený v roztoku.
4. Vzorka nie je zakalená. V prípade zákalu je potrebné ju prefiltrovať. Tiež nesmie obsahovať vzduchové bubliny na stenách kyvety.
5. Analyt sa nesmie adsorbovať na steny kyvety.
6. Kyveta je čistá a správne vložená do priestoru spektrofotometra.
7. Referenčná vzorka bola pripravená rovnakým postupom ako vzorka analyzovaná.
8. Šírka pásma spektrometra je vhodná pre očakávanú prirodzenú šírku pásma ak je potrebná vysoká presnosť meranej hodnoty absorbancie.

9. Dôležité oblasti spektra sú merané v hodnotách absorpcie v rozmedzí od 0,8 do 1,5 ak je potrebná vysoká presnosť meranej hodnoty absorpcie.
10. Je potrebné overenie, či nedochádza k rozptylu svetla, ktorý by mal negatívny dopad na platnosť Lambert-Beerového zákona pri vysokej absorpcii. Taktiež je potrebné overenie vplyvu rozpúšťadla.
11. Odporúča sa robiť pravidelné overenia presnosti stanovenia absorpcie, vlnových dĺžok a možnosti ovplyvnenia rozptylom svetla.
12. Je dôležité dodržiavať všetky odporúčania výrobcu spektrofotometra.
13. Prostredie prístroja je udržiavané v čistote bez rušivých vplyvov okolia. Obzvlášť je potrebné dávať si pozor na slnečné svetlo, elektrické a tepelné vplyvy.
14. Všetky osoby manipulujúce so spektrofotometrom a pripravovanými vzorkami sú riadne zaškolené a musia dodržiavať všetky zásady, odporúčania a pracovné postupy.

### 2.5.3 Využitie UV-VIS spektrofotometrie

UV-VIS spektrofotometria slúži ako ku kvantitatívnemu, tak i ku kvalitatívnemu stanoveniu organických aj anorganických látok. Jej výhodou je jednoduchosť, rýchlosť, uspokojivá citlivosť merania pre bežné analýzy a relatívne nízka finančná náročnosť [89,91].

#### 2.5.3.1 Kvalitatívna analýza

Absorpčné spektrum analyzovanej látky závisí ako na jej štruktúre, tak i na použítom rozpúšťadle a prípadnej interakcii s ostatnými látkami v systéme. Využitie UV-VIS spektrofotometrie spočíva v porovnaní zmeraného spektra s knižnicou spektier, avšak viacero látok môže mať podobné spektrum, preto samotná táto identifikácia nie je dostačujúca. Absorpčné spektrum látky nám môže napovedať hlavne o charaktere štruktúry analytu. V praxi sa uplatňuje pri detekcii polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAHs) vo vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografii (HPLC) [91].

#### 2.5.3.2 Kvantitatívna analýza

Najväčšie uplatnenie UV-VIS spektrofotometrie spočíva v kvantitatívnej analýze. V rozsahu platnosti už diskutovaného Lambert-Beerového zákona je možno spoľahlivo určiť koncentráciu látky v roztoku či už pomocou metódy štandardného prídavku, alebo pomocou kalibračnej krivky [91].

#### 2.5.3.3 Analýza organických farbív pomocou UV-VIS

Farebné organické zlúčeniny absorbujú svetlo v UV a viditeľnej oblasti s vysokým molárnym absorpčným koeficientom ( $\epsilon > 10^3 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ ). Pri analýze farbív pomocou UV-VIS spektrofotometrie je potrebné brať na zreteľ, že tieto látky môžu meniť svoju chemickú štruktúru na základe rôznych vplyvov. Zmenou chemickej štruktúry dochádza aj k zmene detekovaného UV-VIS spektra týchto látok. Vďaka tomuto našli tieto látky uplatnenie ako pH, redoxné alebo komplexometrické indikátory. Avšak, pri analýze samotných farbív je potrebné zachovanie rovnakých podmienok počas analýzy a predísť tak prípadným chybám [94].

### **3 CIELE PRÁCE**

1. Spracovanie literárnej rešerše na tému pokročilé oxidačné procesy a ich využitie pri degradácii polutantov z vodnej matrice.
2. Výber vhodného polutantu na základe literárnej rešerše. Vykonanie merania na poloprevádzkovej jednotke s následným meraním na UV-VIS spektrofotometri.
3. Analýza a vyhodnotenie dát, interpretácia výsledkov.
4. Zhrnutie dosiahnutých výsledkov.



## 4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

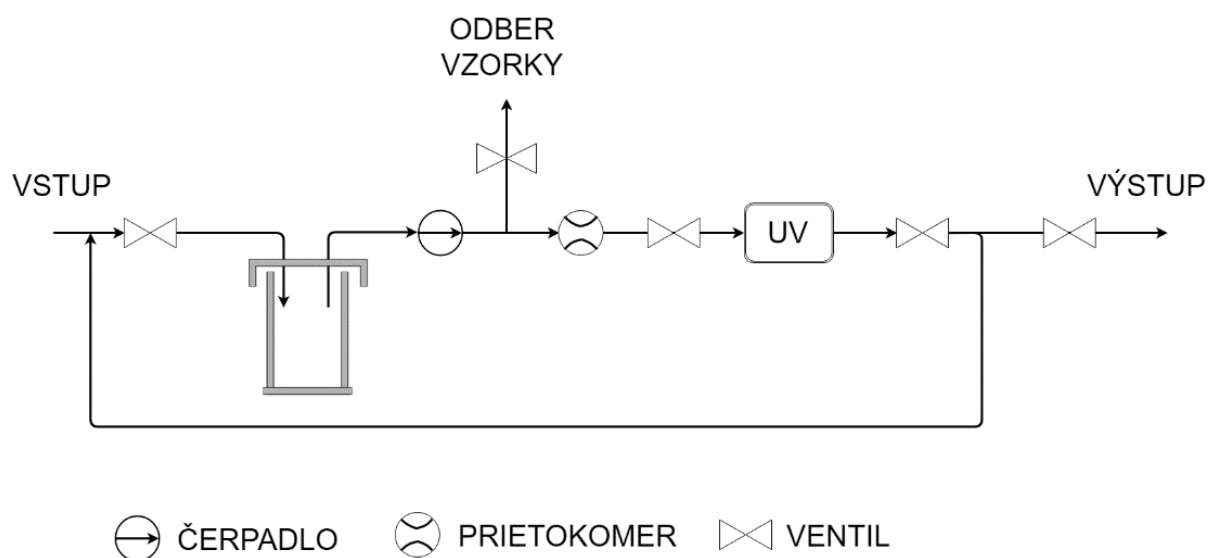
### 4.1 Použité chemikálie a pomôcky

- Briliantová modrá (E133; Fundustic<sup>®</sup> – Azure, Fractal; Maďarsko)
- Peroxid vodíku (Peroxid vodíku 30% p.a., PENTA s.r.o., Česká republika)
- Oxid titaničitý (Anatas, Precheza Inc., Přerov, Česká republika)
- Membránový filter (Pragopor 5; Pragochema, Česká republika)
- Kremenná kyveta (10 mm; Hellma, Nemecko)

### 4.2 Použité prístrojové vybavenie

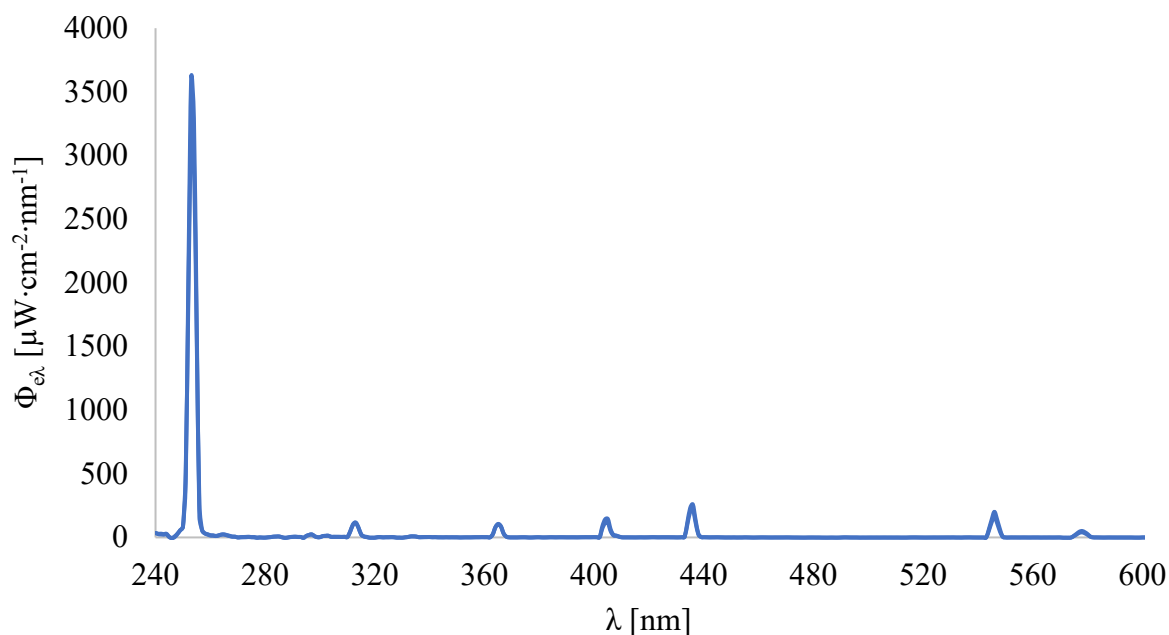
#### 4.2.1 Poloprevádzková AOP jednotka

Jednoduchá poloprevádzková AOP jednotka slúžiaca na demonštráciu pokročilých oxidačných procesov pomocou fotolýzy v systéme UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> počas jednej z úloh laboratórnych cvičení praktík z technológie vody. Schéma poloprevádzkovej jednotky je na *Obrázku 6*.



*Obrázok 6 Schéma poloprevádzkovej AOP jednotky*

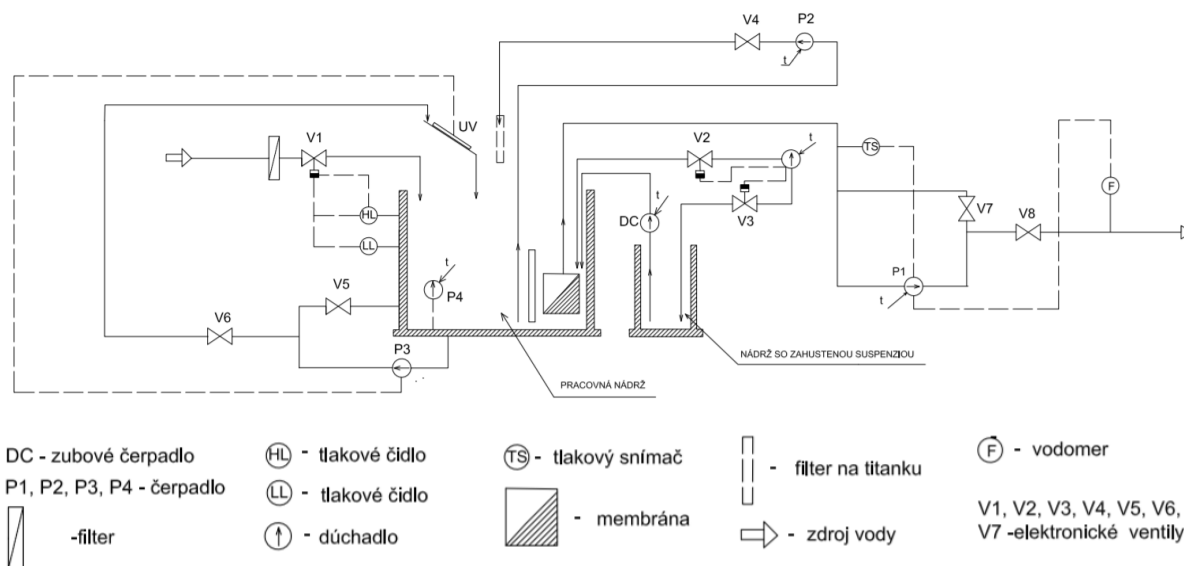
UV žiarenie emituje jedna ortuťová výbojka (Ultraviolet Water Sterilizer UV-HR 60, Aquaphor, U.S.A.). Na *Grafe 2* možno vidieť, že maximum emisného spektra sa nachádza v oblasti UV-C (254 nm).



Graf 2 Emisné spektrum ortuťovej UV výbojky AOP jednotky. Závislosť spektrálnej hustoty žiarivého toku na vlnovej dĺžke žiarenia

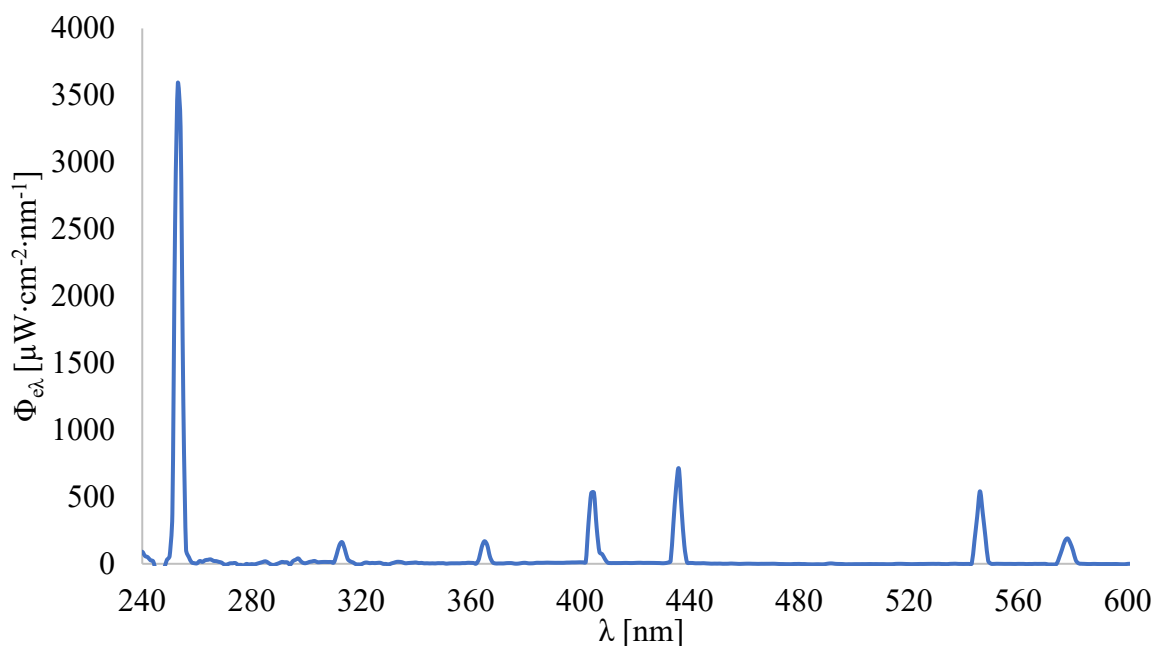
#### 4.2.2 Prototyp UV fotokatalytického reaktoru

Dvojnádržový prebublávací UV fotokatalytický reaktor s deviatimi ortuťovými UV výbojkami navrhnutý pre pokročilé oxidačné procesy so suspendovaným fotokatalyzátorom v systéme UV/TiO<sub>2</sub>, resp. jednej z jeho kryštalických foriem – anatasu. Schému prototypu UV fotokatalytického reaktoru možno vidieť na Obrázku 7.



Obrázok 7 Schéma prototypu UV fotokatalytického reaktoru

Emisné spektrum UV výbojok je zobrazené na Grafe 3. Emisné maximum sa nachádza v oblasti UV-C (254 nm).



Graf 3 Emisné spektrum ortuťových UV výbojok prototypu UV fotokatalytického reaktoru. Závislosť spektrálnej hustoty žiarivého toku na vlnovej dĺžke žiarenia

#### 4.2.3 UV VIS spektrofotometer

UV-VIS spektrofotometer: Specord® 40 (Analytik Jena AG, Nemecko) je jednolúčový UV-VIS spektrofotometer s rozsahom vlnových dĺžok merania od 190 nm do 1 100 nm.

### 4.3 Degradácia pomocou poloprevádzkovej AOP jednotky

Schopnosť farbív Briliantovej modrej degradovať pomocou AOP bola najskôr odskúšaná na menšej laboratórnej poloprevádzkovej AOP jednotke.

Táto jednotka využíva fotolytický reakčný systém UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Tabuľka 4). Nastavenia prístroja a reakčných podmienok je zhrnuté v Tabuľke 6.

Tabuľka 6 Nastavenie poloprevádzkovej AOP jednotky

<b>Objem roztoku [l]:</b>	2
<b>Koncentrácia farbiva [M]:</b>	$3,6 \cdot 10^{-5}$
<b>Prietok [l/min]:</b>	4
<b>Teplota [°C]:</b>	20

#### 4.3.1 Pracovný postup

Do zásobnej nádoby boli napustené 2 l deionizovanej vody, v ktorej bolo rozpustených 0,0571 g Briliantovej modrej. Následne bolo do roztoku farbiva napipetovaných 140 μl 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a roztok bol premiešaný. Po uzavretí a upevnení zásobnej nádoby v AOP jednotke bola jednotka spustená a nastavená podľa parametrov v Tabuľke 6. Keďže sa v AOP jednotke nachádza určité množstvo destilovanej vody, ktoré by ponížilo koncentráciu, bola referenčná vzorka odobratá až po spustení čerpadiel, no pred zapnutím UV výbojky. Moment zapnutia UV výbojky bol braný ako T<sub>0</sub>. Následne bolo odobratých 8 vzoriek v časoch podľa Tabuľky 7. Odobraté vzorky boli následne stanovené pomocou UV-VIS spektrofotometru.

Tabuľka 7 Časy odberov vzoriek

Číslo vzorky	Čas odberu [min]
T0	0
T1	10
T2	20
T3	30
T4	60
T5	90
T6	120
T7	180
T8	240

#### 4.4 Degradácia pomocou prototypu fotokatalytického reaktora

Merania v prototypu fotokatalytického reaktora boli vykonávané za rovnakých podmienok (Tabuľka 8) a zachovaním rovnakého postupu. Boli použité 3 reakčné systémy:

1. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
2. UV/TiO<sub>2</sub>
3. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Tabuľka 8 Nastavenia fotokatalytického reaktora

Objem roztoku [l]:	70
Koncentrácia farbiva [M]:	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Prietok [l/min]:	30
Teplota [°C]:	20

##### 4.4.1 Pracovný postup

Do nádoby reaktora bolo napustených 70 l pitnej vody. Následne boli v nej rozpustené 2 g Brilliantovej modrej. Po rozpustení farbiva boli zapnuté čerpadlá, pretože v potrubnom systéme reaktora sa nachádzala zvyšná voda, ktorá by ovplyvnila počiatočnú koncentráciu farbiva. Následne bol do nádoby reaktora pridaný buď anatas (TiO<sub>2</sub>) o hmotnosti 70 g, alebo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o objeme 5 ml, prípadne ich kombinácia. Po homogenizácii roztoku bola odobratá referenčná vzorka a následne boli spustené UV výbojky a začal sa stopovať čas. Bolo odobratých 9 vzoriek podľa Tabuľky 7.

##### 4.5 Referenčné merania

Pre každý reakčný systém používaný v prototypu fotokatalytického reaktora boli navrhnuté i referenčné merania s cieľom vylúčiť možnosť, že stanovené hodnoty pomocou UV-VIS spektrofotometra sú výrazne ovplyvnené inými možnými dejmi prebiehajúcimi popri pokročilých oxidačných procesoch. Spoločným znakom vybraných reakčných systémov je nutnosť použitia UV žiarenia pre priebeh oxidácie. Preto sme sa rozhodli vykonať merania bez použitia UV žiarenia na zistenie vplyvu ostatných javov ovplyvňujúcich stanovenie. Prototyp fotokatalytického reaktora bol ponechaný na rovnakých nastaveniach ako pri bežných meraniach a reakčné podmienky (s výnimkou UV žiarenia) boli tiež zachované. Jediným nezachovaným parametrom bol celkový čas merania, ktorý bol skrátený na 60 minút. Časy odberov vzoriek T0 až T4 boli zachované podľa Tabuľky 7.

Bolo vykonané aj meranie stability Briliantovej modrej pri vystavení UV žiareniu. Toto meranie prebehlo rovnako ako ostatné referenčné merania s tým rozdielom, že nebol použitý  $\text{TiO}_2$  (resp.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a UV výbojky boli zapnuté.

#### **4.6 Odber vzorky, stanovenie a vyhodnotenie relatívnej koncentrácie**

Vzorky boli odobraté v pracovnej nádobe reaktoru/jednotky. V pracovnej nádobe bol zaistený dostatočný prúd na to, aby bolo možné povedať, že roztok bol v celom objeme homogénny. Následne odobratá vzorka bola ihneď prefiltrovaná pomocou membránového filtra za zníženého tlaku. Stanovenie pomocou UV-VIS bolo prevádzané v 1cm kremennej kyvete pri vlnovej dĺžke 630 nm. Stanovenie bolo opakované 5krát. Následne bolo týchto 5 hodnôt spriemerovaných a vzťahnutých na počiatočnú koncentráciu vo vzorke  $T_0$ . Výsledná hodnota uvádza relatívnu koncentráciu farbiva v čase odberu vzorky v reaktore vzhľadom k pôvodnej hodnote koncentrácie. Tento postup bol zvolený z dôvodu, že v potrubnom systéme reaktora sa vždy nachádzalo určité množstvo zvyškovej vody, ktoré ovplyvňovalo počiatočnú koncentráciu.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 5.1 Výber vhodného polutantu

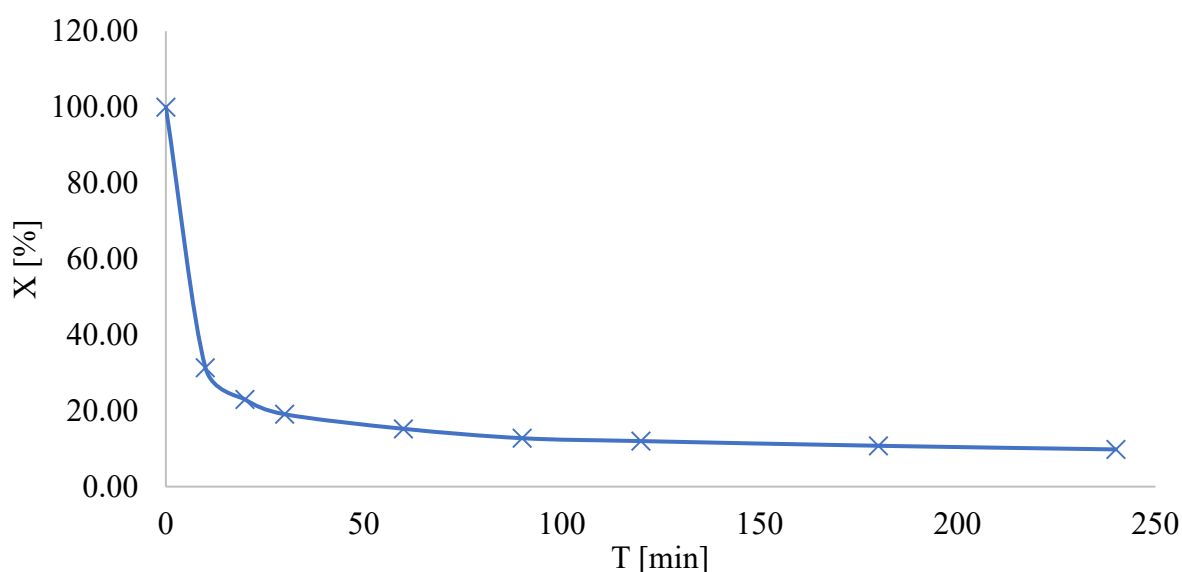
Vzhľadom k dostupnosti, bezpečnosti a dobrým fyzikálno-chemickým vlastnostiam bolo vybraté ako vhodný polutant trifenylmetánové farbivo Briliantová modrá. Výhodou použitia farbiva je aj jednoduchosť stanovenia pomocou UV-VIS spektrofotometru a názornosť procesu degradácie, keďže sa jedná o postupné odfarbovanie látky.

### 5.2 Meranie na poloprevádzkovej AOP jednotke

Jednou z úloh tejto bakalárskej práce a dvoch diplomových prác vypracovávaných kolegami z Ústavu chémie a technológie materiálov VUT v Brne bolo zistiť nakoľko je technologické riešenie prototypu UV fotokatalytického reaktoru schopné zaručiť proces degradácie polutantov pomocou pokročilých oxidačných procesov. Z tohto dôvodu sme sa rozhodli najskôr vyskúšať, či je nami vybraný polutant v tej forme, v akej sme si ho zaobstarali, schopný degradovať a ponúknuť uspokojivé výsledky na menšej poloprevádzkovej AOP jednotke, na ktorej už boli vykonané merania a bola preukázaná jej účinnosť.

Táto jednotka pracuje s menším objemom a iným reakčným systémom. Na degradáciu polutantov využíva fotolytický systém UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tento istý systém použili aj Scott a kol. [56] a dosiahli degradáciu 83 % Briliantovej modrej v čase 300 minút.

Nami vykonaný experiment prebiehal v pozmenených podmienkach oproti experimentu vykonanom Scott a kol., ale takisto s pozitívnymi výsledkami. Z *Grafu 4* je možné vidieť pokles na 9,81 % z pôvodnej koncentrácie roztoku Briliantovej modrej, čo predstavuje degradáciu 90,19 % farbiva. Taktiež možno vidieť, že pokles koncentrácie má dramatický priebeh v prvých 20 minútach pokusu a následne koncentrácia klesá už len pozvoľne približne o 3 % z pôvodnej koncentrácie v ďalších odberových časoch. Tento jav môže mať množstvo príčin diskutovaných v podkapitole 2.4.6. Dôležitým zistením bolo, že nami zvolený polutant je schopný preukázať výsledkov degradácie v podmienkach AOP jednotky o známej účinnosti.



*Graf 4* Závislosť relatívnej koncentrácie BB na čase odberu vzorky zobrazujúca priebeh degradácie BB v reakčnom systéme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV po dobu 240 minút

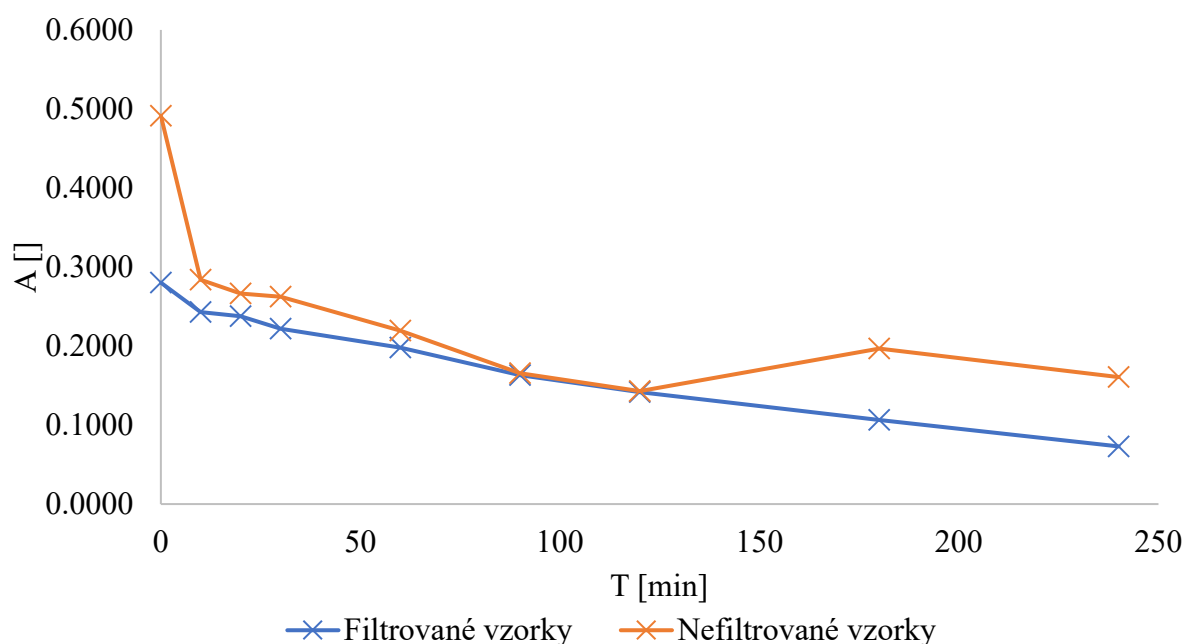
## 5.3 Meranie na prototypu UV fotokatalytického reaktoru

### 5.3.1 Prvé merania

Počas prvých meraní sme sa stretli s množstvom technických problémov prototypu reaktoru. Na prototypu UV fotokatalytického reaktoru v minulosti neprebehlo ani jedno úspešné zdokumentované meranie degradácie, preto bolo očakávané, že sa s technickými problémami stretneme. Riešenie týchto technických problémov nebolo úlohou tejto bakalárskej práce, ale úlohou dvoch diplomových prác Ústavu chémie materiálov FCH VUT v Brne.

Jedným z najväčších problémov bol problém filtrácie fotokatalyzátoru a jeho následné navracanie do systému. Literatúra na tento problém taktiež poukazuje ako na jednu z najväčších nevýhod UV fotokatalytických reaktorov so suspendovaným fotokatalyzátorom, čo bolo diskutované v podkapitole 2.4.5. Únik suspendovaného anatasu znemožňoval stanovenie pomocou UV-VIS spektrofotometru kvôli rozptylu. Tento problém sa vylučuje so všeobecnými zásadami pre správne stanovenie pomocou UV-VIS (vid'. 2.5.2) a vzorky bolo nutné predupraviť.

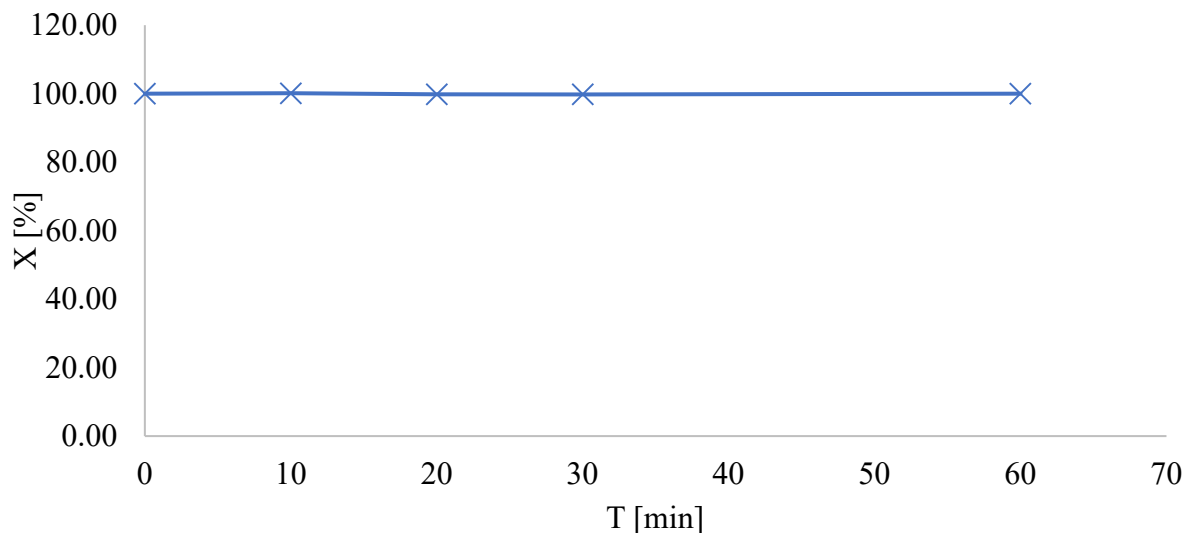
Vzorky boli filtrované pomocou membránového filtra s definovanými pórmí o priemere 0,60  $\mu\text{m}$ . Z *Grafu 5* je zjavné, že vplyv zákalu pred a po filtrácii bol značný. Následne v ďalších meraniach bol filtračný modul prototypu úplne zo systému vynechaný, pretože sa nepodarilo zaistiť jeho správne a bezchybné fungovanie.



*Graf 5* Porovnanie vplyvu filtrácie na stanovenie pomocou UV-VIS spektrofotometru. Závislosť hodnoty absorbancie na čase

### 5.3.1.1 Referenčné meranie vplyvu UV žiarenia

Aby bolo možné s určitosťou povedať, že degradácia je zapríčinená pokročilými oxidačnými procesmi a nie UV nestabilitou farbiva bolo vykonané referenčné meranie vplyvu UV žiarenia. Z Grafu 6 možno vidieť, že relatívna koncentrácia farbiva počas jednoodinového experimentu neklesla.



Graf 6 Referenčné meranie vplyvu UV žiarenia na degradáciu BB po dobu 1 hodiny. Závislosť relatívnej koncentrácie BB na čase

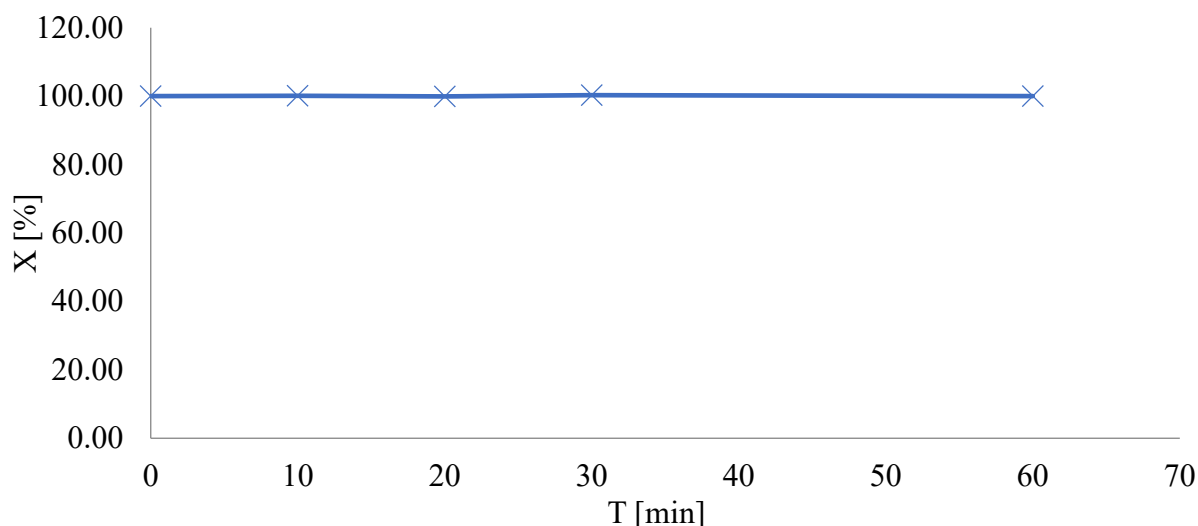
### 5.3.2 Meranie reakčného systému UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Jedným z troch použitých reakčných systémov je systém UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tento systém nespadá pod fotokatalytické systémy (vid' Tabuľka 4) a prototyp fotokatalytického reaktoru nebol pôvodne navrhnutý na tento typ reakčného systému. Na druhú stranu neexistujú žiadne technické prekážky, ktoré by zabráňovali použitiu tohto reakčného systému. Po overení priebehu degradácie pomocou menšej poloprevádzkovej AOP jednotky sme sa teda pokúsili simulovať podobné degradačné podmienky pokročilých oxidačných procesov vo väčšom meradle použitím prototypu fotokatalytického reaktoru. Tieto dva reaktory sa navzájom odlišujú parametrami, ako rýchlosť prietoku, objem, výkon a počet UV výbojek a transport hmoty v reaktore. Zachované zostali koncentrácie reagentov a čas odberov vzoriek.

#### 5.3.2.1 Referenčné meranie vplyvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s vypnutými UV výbojkami

Aby bola vylúčená možnosť degradácie farbiva len vplyvom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uskutočnilo sa referenčné meranie bez vplyvu UV žiarenia a za nastavení prototypu reaktoru rovnakých ako v ostatných meraniach. Výsledkom hodinového merania vplyvu 5 ml peroxidu vodíku je, že koncentrácia farbiva v roztoku zostala nezmenená a degradácia neprebíha (Graf 7).

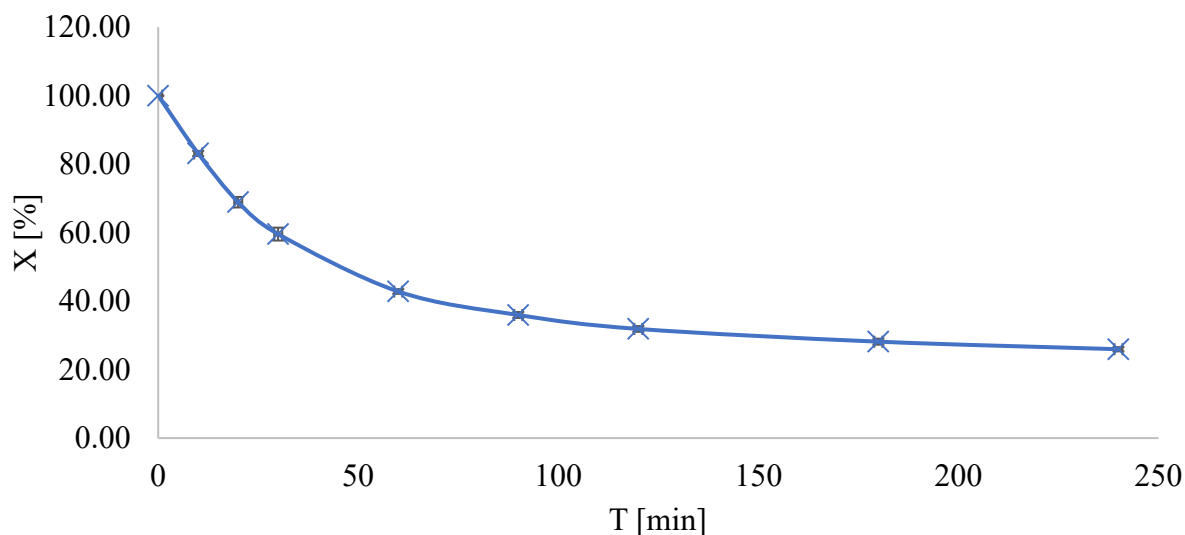




Graf 7 Referenčné meranie vplyvu peroxidu vodíka na degradáciu briliantovej modrej s vyplnutými UV výbojkami po dobu jednej hodiny. Závislosť relatívnej koncentrácie BB na čase

### 5.3.2.2 Meranie so zapnutými UV výbojkami

Z Grafu 8 vyplýva, že použitím tohoto reakčného systému je možné dosiahnuť uspokojivých výsledkov degradácie farbiva a že reaktor je schopný pokročilých oxidačných procesov. Boli vykonané 3 opakovania. Použitím katalytického množstva peroxidu vodíka (5 ml na objem 70 l) koncentrácia farbiva poklesla na  $25,95 \pm 0,62$  % z pôvodnej koncentrácie po 240 minútach.



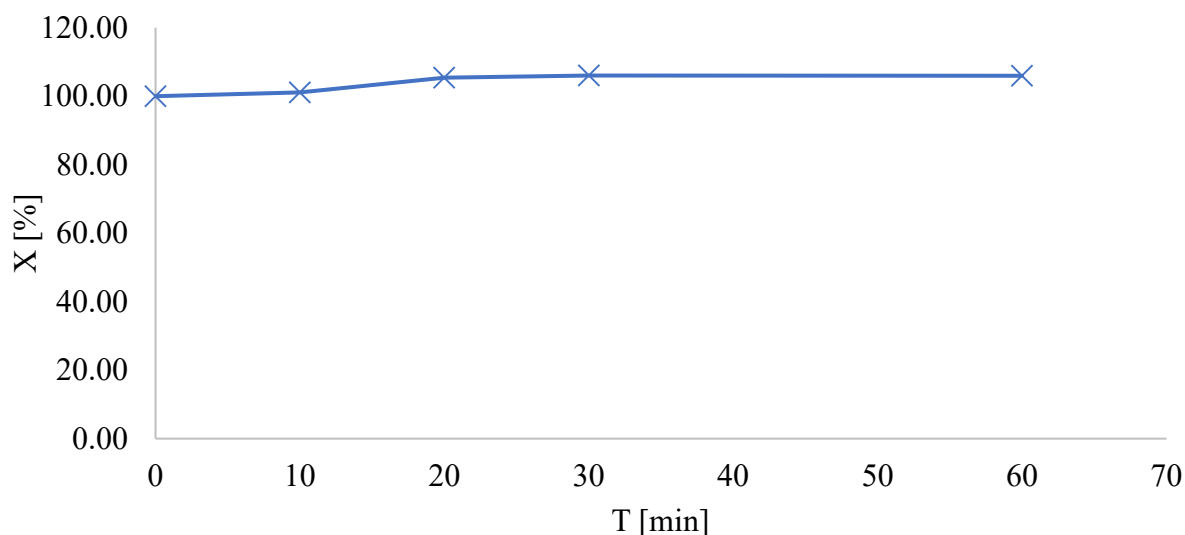
Graf 8 Závislosť relatívnej koncentrácie BB reaktore na čase zobrazujúca priebeh degradácie BB v reakčnom systéme  $H_2O_2/UV$  po dobu 240 minút

### 5.3.3 Reakčný systém $TiO_2/UV$

Po overení funkčnosti prototypu a potvrdení jeho schopnosti degradovať vybraný polutant pomocou pokročilých oxidačných procesov bol odskúšaný systém, pre ktorý bol prototyp navrhnutý.

### 5.3.3.1 Referenčné meranie vplyvu $\text{TiO}_2$ s vypnutými UV výbojkami

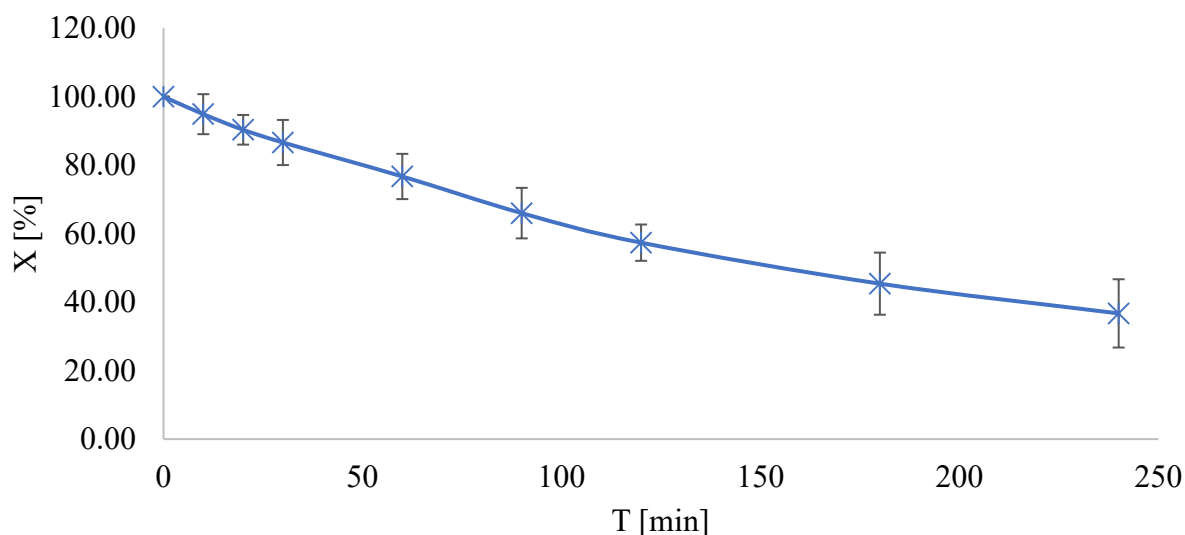
Najsôr bolo potrebné vylúčiť, resp. kvantifikovať, skreslenie výsledkov účinnosti fotokatalytickej degradácie adsorpciou na fotokatalyzátor. Adsorpcia je jedným z dôležitých a žiadúcich javov pri fotokatalýze (tento jav je hlbšie diskutovaný v podkapitole 2.4.6), no mohla ovplyvňovať výsledky stanovenia. Pre vylúčenie možnosti, že by bol meraný len úbytok farbiva zapríčinený jeho adsorpciou na  $\text{TiO}_2$ , bol vykonaný pokus s vypnutými UV výbojkami a zachovanými nastaveniami reaktoru. Z *Grafu 9* je zreteľný zdanlivý nárast relatívnej koncentrácie. Je to však chyba stanovenia zapríčinená nepatrným množstvom častíc, ktoré sú menšie ako póry filtra. Táto chyba je vyššia ako samotný vplyv adsorpcie. Kvantifikácia vplyvu adsorpcie nebola teda možná pomocou UV-VIS spektrofotometrického stanovenia. Tento fakt ale hovorí, že adsorpcia neprebíha v tak veľkej miere, aby to predstavovalo negatívne skreslenie pri stanovení. Dovolíme si preto tvrdiť, že nasledujúce merania degradácie polutantu s použitím  $\text{TiO}_2$  nepredstavujú len samotný vplyv adsorpcie ale zahŕňujú adsorpciu ako proces predchádzajúci degradácii farbiva.



*Graf 9 Referenčné meranie vplyvu adsorpcie BB na  $\text{TiO}_2$  s vypnutými UV výbojkami po dobu jednej hodiny. Závislosť relatívnej koncentrácie BB na čase*

### 5.3.3.2 Meranie so zapnutými UV výbojkami

Boli vykonané 3 opakovania s rovnakými podmienkami experimentu, ktoré boli vyhodnotené v *Grafe 10*. Koncentrácia Brilantovej modrej klesla na  $36,71 \pm 9,97$  % z pôvodnej koncentrácie. Vysoká smerodajná odchýlka nameraných hodnôt je zapríčinená faktormi vplývajúcimi na úspešnosť degradácie zhrnutými v podkapitole 2.4.6, ako i chybou pri stanovení pomocou UV-VIS. I napriek tomu bolo preukázané, že prototyp UV fotokatalytického reaktoru funguje tak, ako je technicky navrhnutý a je schopný degradovať Brilantovú modrú na princípe fotokatalytickej oxidácie.

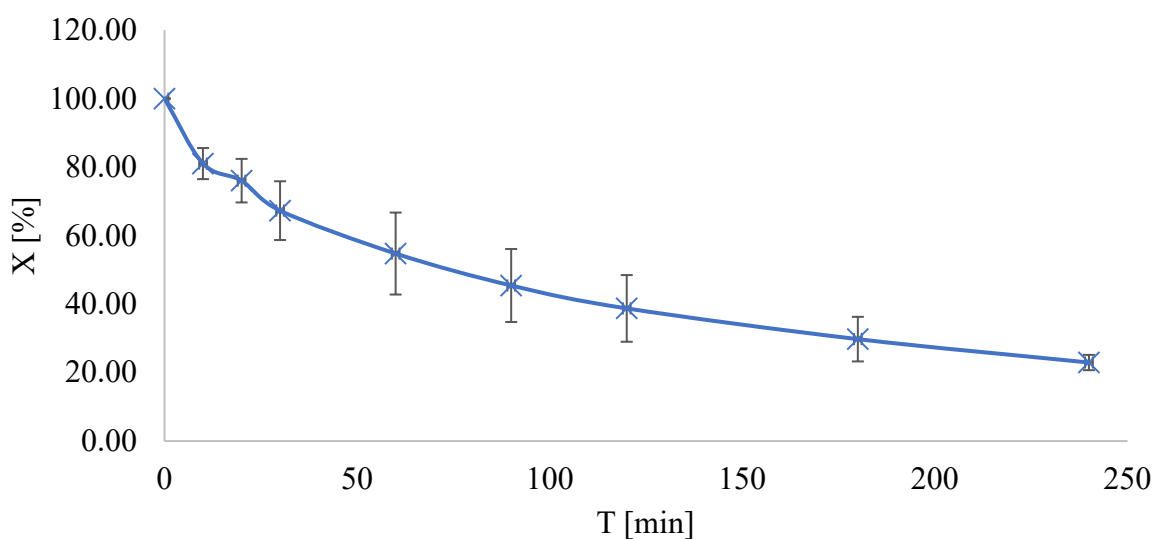


Graf 10 Závislosť relatívnej koncentrácie BB v reaktore na čase zobrazujúca priebeh degradácie BB v reakčnom systéme  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  po dobu 240 minút.

#### 5.3.4 Reakčný systém $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Keďže reakčné systémy s použitím  $\text{TiO}_2$  ako aj s použitím  $\text{H}_2\text{O}_2$  fungovali, rozhodli sme sa vykonať experiment, v ktorom skombinujeme tieto dva systémy. Očakávaným výsledkom bolo urýchlenie degradácie v porovnaní so systémom  $\text{UV}/\text{TiO}_2$ . Tento reakčný systém bol sledovaný pre azo-farbivá, ako C.I. Reaktívna fialová (CAS 8063-57-8) a C.I. Reaktívna žltá (CAS 12226-61-8)[86], aminoantrakinónové farbivo Disperzovaná modrá 1 (CAS 2475-45-8)[87], či komerčné aminochlortriazinové farbivá rady Procion firmy Jaquard [88]. Vo všetkých troch štúdiách prebiehalo odfarbovanie farbív.

Podľa predpokladu degradácia prebiehala počas všetkých troch opakovaní a koncentrácia Briliantovej modrej sa po 240 minútach pohybovala v priemere na  $22,94 \pm 2,23$  % z pôvodnej koncentrácie farbiva. Priebeh tejto degradácie je zobrazený na Grafe 11.

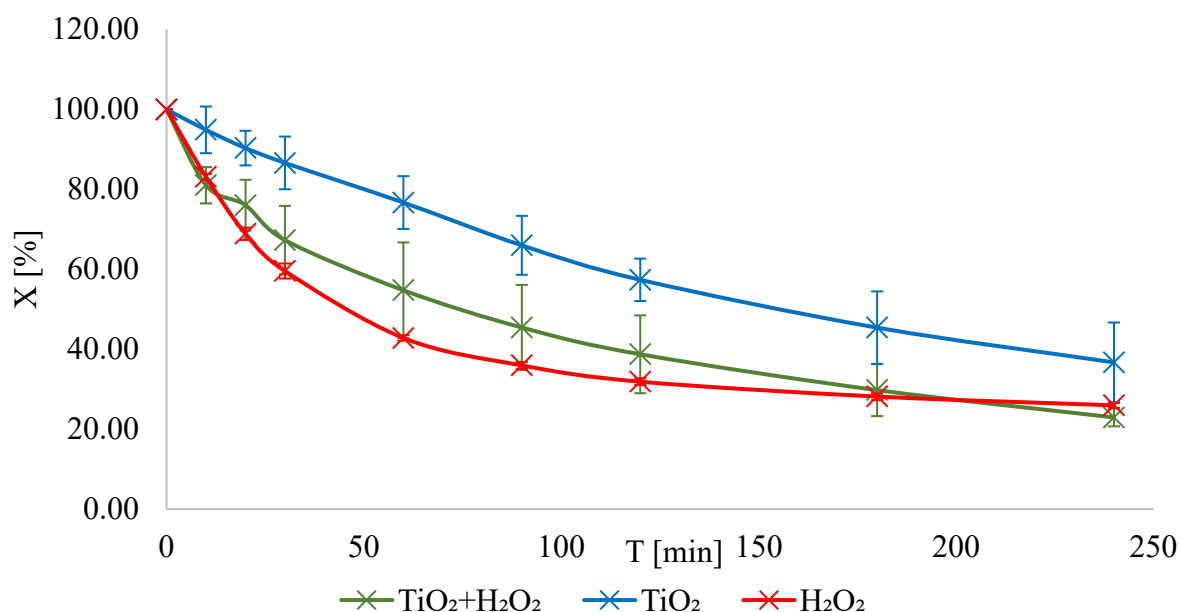


Graf 11 Závislosť relatívnej koncentrácie BB reaktore na čase zobrazujúca priebeh degradácie BB v reakčnom systéme  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  po dobu 240 minút.

### 5.3.5 Porovnanie účinnosti reakčných systémov

Pri porovnaní účinnosti jednotlivých reakčných systémov môžeme povedať, že degradácia bola prítomná vo všetkých troch prípadoch a priemerné hodnoty koncentrácií po 240 minútach experimentu sa pohybujú na úrovni  $25,95 \pm 0,62$  % pre systém s použitím peroxidu vodíku,  $36,71 \pm 9,97$  % pre systém s použitím  $\text{TiO}_2$  a  $22,94 \pm 2,23$  % pre kombináciu týchto dvoch systémov.

Z porovnania priemerných hodnôt zobrazených v *Grafe 12* s ich výberovými smerodajnými odchýlkami nemožno s určitosťou povedať, ktorý z týchto systémov je najúčinnjší. Hodnoty smerodajných odchýlok sú vysoké pre systémy s použitím  $\text{TiO}_2$  v dôsledku veľkého množstva faktorov vplývajúcich ako na samotnú degradáciu, tak i na stanovenie ako také. Možno však povedať, že systémy s použitím  $\text{H}_2\text{O}_2$  vykazovali väčšiu účinnosť pri sledovaných podmienkach. Avšak, tieto podmienky neboli nijako optimalizované pre zistenie najvhodnejších pre daný systém. Optimalizáciou podmienok experimentu (teplota, pH, vlnová dĺžka použitého žiarenia atď.) sa domnievame, že by bolo možné dosiahnuť i lepšie výsledky pre systém UV/ $\text{TiO}_2$ .



*Graf 12 Porovnanie závislosti relatívnej koncentrácie BB v reaktore na čase zobrazujúcich priebeh degradácie BB v reakčných systémoch  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (zelená),  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (modrá),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (červená) po dobu 240 minút*

Bližšie skúmanie priebehov degradácie v jednotlivých systémoch by vyžadovalo vyriešenie technických problémov reaktoru, použitie farbiva o vyššej čistote, zabezpečenie rovnakej teploty počas celej doby degradácie a použitie inej metódy stanovenia, ktorá by dokázala stanoviť mimo samotného farbiva aj jeho medziprodukty oxidácie.

## 6 ZÁVER

Bakalárska práca na tému využitie pokročilých oxidačných procesov pri degradácii vybraných polutantov z vodnej matrice v teoretickej časti ponúka aktuálne informácie na tému problematiky znečistenia vôd v životnom prostredí Európy. Vysvetľuje princíp, mechanizmy a typy pokročilých oxidačných procesov a ich možné využitie v praxi pri odstraňovaní polutantov z vôd. Tieto teoretické znalosti sú následne využité pri zisťovaní efektívnosti a použiteľnosti prototypu fotokatalytického reaktoru.

V experimentálnej časti bola preukázaná účinnosť prototypu reaktoru pri degradácii vybraného polutantu z vodnej matrice. Na demonštráciu bolo zvolené potravinárske farbivo Brillantová modrá E133, kvôli svojim fyzikálno-chemickým vlastnostiam, jednoduchej manipulácii, dostupnosti a názornosti degradácie. Účinnosť degradácie bola kvantifikovaná spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke 630 nm. Účinnosť bola sledovaná pre 3 reakčné systémy: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Prototyp bol pôvodne navrhnutý pre reakčný systém UV/TiO<sub>2</sub>, avšak neboli zistené žiadne technologické prekážky na odskúšanie reakčných systémov s použitím peroxidu vodíka.

Boli uskutočnené opakované 240 minútové experimenty pre každý z reakčných systémov a zistené boli nasledujúce hodnoty degradácie farbiva:  $63,29 \pm 9,97$  % pre UV/TiO<sub>2</sub> systém;  $77,06 \pm 2,23$  % pre systém UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a  $74,05 \pm 0,62$  % pre UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systém. Každý zo systémov preukázal schopnosť degradovať potravinárske farbivo Brillantovú modrú E133.

V prípade použitia TiO<sub>2</sub> vo forme suspendovaného anatasu vznikol problém s účinnosťou filtračného modulu, ktorá nebola dostačujúca pre stanovenie pomocou UV-VIS spektrofotometru a tento problém doposiaľ nebol vyriešený. Vzhľadom k vysokej cene a taktiež aj nemalej eko-toxicite fotokatalyzátora, nie je vhodné v súčasných podmienkach prototyp využívať ak nie je vyriešená filtrácia vyčistenej vody. Pri použití samotného peroxidu vodíka problém filtrácie a nefunkčného filtračného modulu odpadá a účinnosť degradácie je podobná. Na druhu stranu je potrebné zvážiť ekonomické aspekty používania peroxidu vodíka, ktorý, na rozdiel od TiO<sub>2</sub>, nemožno v systéme zadržiavať a znovu použiť.

V experimentálnej časti bolo sledované len odfarbovanie potravinárskeho farbiva a nie celková mineralizácia ani jednotlivé medziprodukty oxidácie. Zároveň bola sledovaná iba jedna látka v modelovom vodnom roztoku a výsledky môžu byť odlišné pre iné látky, ich kombinácie, prípadne pre použitie reálnej, napr. odpadnej vody. V týchto prípadoch začnú do systému vstupovať ostatné faktory ovplyvňujúce účinnosť fotokatalytickej oxidácie, a preto by bolo vhodné odskúšať reaktor v reálnych podmienkach pred zhodnotením jeho účinnosti. Radi by sme v budúcnosti v práci pokračovali a zistili správanie sa reaktoru v reálnych podmienkach s reálnymi polutantami a overili budúce možné praktické využitie tohto prototypu.

## 7 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] LETTIERI, T. et al. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. In *Water Research* . 2013. Vol. 47, no. 17, s. 6475–6487. .
- [2] GUILLOSSOU, R. et al. Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment? In *Chemosphere* [online]. 2019. Vol. 218, s. 1050–1060. [cit. 2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.182>>.
- [3] BOURGIN, M. et al. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. In *Water Research* [online]. 2018. Vol. 129, s. 486–498. [cit. 2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>>.
- [4] VILLETTE, C. et al. In situ localization of micropollutants and associated stress response in *Populus nigra* leaves. In *Environment International* [online]. 2019. Vol. 126, s. 523–532. [cit. 2019-05-08]. . Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.02.066>>.
- [5] VLNAS, R. et al. *Hydrologická bilance množství a jakosti vody České republiky v roce 2017* . Praha: Český hydrometeorologický ústav: Úsek hydrologie, 2017. 67-115 s.
- [6] TERECHOVS, A.K.E. et al. Occurrence and bioconcentration of micropollutants in Silver Perch (*Bidyanus bidyanus*) in a reclaimed water reservoir. In *Science of The Total Environment* [online]. 2019. Vol. 650, s. 585–593. [cit. 2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<http://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.08.431v>>.
- [7] ZOBOLI, O. et al. Occurrence and levels of micropollutants across environmental and engineered compartments in Austria. In *Journal of Environmental Management* [online]. 2019. Vol. 232, s. 636–653. [cit. 2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.074>>.
- [8] AMETA, S. - AMETA, R. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. . 1. vyd. Ed. Louisa Hutchins. London: Academic press, 2018. 428 s. ISBN 978-0-12-810499-6.
- [9] MIKLOS, D.B. et al. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents. In *Water Research* [online]. 2018. Vol. 136, s. 169–179. [cit. 2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<https://www.doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.02.044>>.
- [10] YAO, W. et al. Pilot-scale evaluation of micropollutant abatements by conventional ozonation, UV/O<sub>3</sub>, and an electro-peroxone process. In *Water Research* [online]. 2018. Vol. 138, s. 106–117. [cit. 2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.044>>.
- [11] CRITTENDEN, JOHN C. TRUSSELL, R. RHODES HAND, DAVID W. HOWE, KERRY J. TCHOBANOGLIOUS, G. *MWH's Water Treatment - Principles and Design*. . 3. vyd. Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, 2012. 1920 s. ISBN 978-0-470-40539-0.
- [12] DUŠEK, L. Čistění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. In *Chem. listy* [online]. 2010. Vol. 104, s. 846–854. [cit. 2019-03-22]. . Dostupné na internete: <[http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_09\\_846-854.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf)>.

- [13] LOFRANO, G. et al. Photocatalytic degradation of the antibiotic chloramphenicol and effluent toxicity effects. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2016. Vol. 123, s. 65–71. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<https://www.doi.org/10.1016/J.ECOENV.2015.07.039>>.
- [14] BOYLE, C. et al. The development and optimisation of an immobilised photocatalytic system within a Stacked Frame Photo Reactor ( SFPR ) using light distribution and fluid mixing simulation coupled with experimental validation. In *Industrial & Engineering Chemistry Research* . 2019. Vol. 58, no. 8, s. 2727–2740. .
- [15] DÍEZ, A.M. et al. A step forward in heterogeneous photocatalysis: Process intensification by using a static mixer as catalyst support. In *Chemical Engineering Journal* [online]. 2018. Vol. 343, s. 597–606. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<https://www.doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.03.041>>.
- [16] OCHIAI, T. - FUJISHIMA, A. Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification. In *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2012. Vol. 13, no. 4, s. 247–262. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001>>.
- [17] CHONG, M.N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. In *Water Research* . 2010. Vol. 44, no. 10, s. 2997–3027. .
- [18] LOFRANO, G. et al. Advanced Oxidation Processes for Antibiotics Removal: A Review. In *Current Organic Chemistry* . 2017. Vol. 21, no. 12, s. 1054–1067. .
- [19] LAZAR, M. et al. Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates. In *Catalysts* [online]. 2012. Vol. 2, no. 4, s. 572–601. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.3390/catal2040572>>.
- [20] CHEN, C. - WANG, J. Nanoscale Titanium Dioxide: Environmental Health and Ecotoxicological Effects. In *Encyclopedia of Environmental Health* . Amsterdam: Elsevier, 2011. s. 12–21. ISBN 978-0-444-52272-6.
- [21] NG, A.M.C. et al. Metal oxide nanoparticles with low toxicity. In *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* . 2015. Vol. 151, s. 17–24. .
- [22] PITTER, P. *Hydrochemie*. . 5. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2015. 568 s. ISBN 978-80-7080-928-0.
- [23] EURÓPSKA KOMISIA Rámcová smernica EÚ o vode 2000/60/ES. In *The Official Journal of the European Union* [online]. 2000. no. L 327, s. 1–73. [cit. 2019-02-07]. Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.2779/51873>>.
- [24] US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Types of Drinking Water Contaminants. In *Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination* [online]. 2017. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<https://www.epa.gov/ccl/types-drinking-water-contaminants>>.
- [25] FUHRMANN, P. Micro Pollutants and their Role in the Implementation of Water Management. In *8th EWA Brussels Conference* [online]. Brusel: C. P. a. t. E. S. B.-W. Ministry of the Environment, 3. Brussels: European Water Association e.V., 2012. s. 23. [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <[http://www.ewa-online.eu/8th-ewa-brussels-conference-proceedings.html?file=tl\\_files/\\_media/content/documents\\_pdf/Publications/Proceedings/Brussels-Conference/2012\\_8th\\_Brussels\\_Conference/EWA\\_8th\\_Brussels\\_5-Fuhrmann.pdf](http://www.ewa-online.eu/8th-ewa-brussels-conference-proceedings.html?file=tl_files/_media/content/documents_pdf/Publications/Proceedings/Brussels-Conference/2012_8th_Brussels_Conference/EWA_8th_Brussels_5-Fuhrmann.pdf)>.

- [26] EURÓPSKY PARLAMENT Smernica Európskeho Parlamentu a Rady 2013/39/EÚ z 12. augusta 2013, ktorou sa menia smernice 2000/60/ES a 2008/105/ES, pokiaľ ide o prioritné látky v oblasti vodnej politiky. In *Úradný vestník Európskej únie* [online]. 2013. [cit. 2019-03-26]. Dostupné na internete: <<https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/296e91b8-4610-11e3-ae03-01aa75ed71a1/language-sk>>.
- [27] KRISTENSEN, P. et al. Report No 7/2018: European Waters Assessment of Status and Pressures 2018. In *European Environment Agency* [online]. 2018. [cit. 2019-02-11]. Dostupné na internete: <[https://www.eea.europa.eu/publications/state-of-water/at\\_download/file](https://www.eea.europa.eu/publications/state-of-water/at_download/file)>.
- [28] DAINTITH, JOHN MARTIN, E. *Dictionary of Science*. . 6. vyd. Exford: Oxford University Press, 2010. 900 s. ISBN 978-1-61583-540-9.
- [29] IUPAC *Gold Book*. 2. vyd. Ed. McNaught and A. Wilkinson. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. ISBN 0-9678550-9-8.
- [30] ROUETTE, HANS-KARL, A.L. a B.S. *Encyclopedia of textile finishing*. . 4. vyd. New York: Springer, 2001. 2765 s. ISBN 9783540650317.
- [31] CLARK, M. Principles, Processes and Types of Dyes. In CLARK, M.Ed. *Handbook of textile and industrial dyeing* . 1. vyd. Amsterdam: Elsevier, 2011. s. 680. ISBN 9781845696955.
- [32] BOOTH, G. et al. Dyes , General Survey. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* . 7. vyd. Weinheim: Wiley, 2012. s. 675–729. ISBN 978-3-527-32943-4.
- [33] LI, M. et al. Nanotechnostructured Catalysts TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Water Purification. In ZHANG, T.C.Ed. *Nanotechnologies for Water Environment Applications* . Reston, Virginia: American Society of Civil Engineers, 2009. s. 43–92. ISBN 978-0-7844-7277-4.
- [34] PICHOVÁ, K.H.I. Biodegradace textilních barviv v odpadních vodách pomocí lakas. In *Chem. listy* . 2017. Vol. 111, no. 12, s. 798–803. .
- [35] HASSAAN, M.A. - NEMR, A. El Health and Environmental Impacts of Dyes : Mini Review. In *American Journal of Environmental Science and Engineering* . 2017. Vol. 1, no. 3, s. 64–67. .
- [36] BARROWS, J.N. et al. BRILLIANT BLUE FCF Chemical and Technical Assessment ( CTA ). In *84 th JECFA - Chemical and Technical Assessment ( CTA )* [online]. Rome: FAO, 2017. s. 1–10. [cit. 2018-11-10] Dostupné na internete: <<http://www.fao.org/3/BU604EN/bu604en.pdf>>.
- [37] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION Brilliant Blue FCF. In *PubChem Compound Database* [online]. 2018. [cit. 2018-11-10]. Dostupné na internete: <[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acid\\_Blue\\_9#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acid_Blue_9#section=Top)>.
- [38] MITTAL, A. Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater. In *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2006. Vol. 128, no. 2–3, s. 233–239. [cit. 2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0304389405004632>>.
- [39] MALONEY, J.P. et al. Systemic Absorption of Food Dye in Patients with Sepsis. In *New England Journal of Medicine* [online]. 2000. Vol. 343, no. 14, s. 1047–1048. [cit. 2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<http://www.nejm.org/doi/abs/10.1056/NEJM200010053431416>>.
- [40] MALONEY, J.P. et al. Food Dye Use in Enteral Feedings: A Review and a Call for a Moratorium. In *Nutrition in Clinical Practice* [online]. 2002. Vol. 17, no. 3, s. 169–181. [cit.



2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<http://doi.wiley.com/10.1177/0115426502017003169>>.

[41] HANSEN, W. Chronic toxicity of two food colors, Brilliant Blue FCF and Indigotine. In *Toxicology and Applied Pharmacology* [online]. 1966. Vol. 8, no. 1, s. 29–36. [cit. 2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0041008X66900974>>.

[42] GROSS, E. Über die Erzeugung von Sarkomen durch die besonders gereinigten Triphenylmethanfarbstoffe Lichtgrün SF und Patentblau AE bei der wiederholten subcutanen Injektion an der Ratte. In *Zeitschrift für Krebsforschung* [online]. 1961. Vol. 64, no. 4, s. 287–304. [cit. 2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00525218>>.

[43] AZMI, W. et al. Biodegradation of triphenylmethane dyes. In *Enzyme and Microbial Technology* . 1998. Vol. 22, s. 185–191. .

[44] GOSETTI, F. et al. Oxidative degradation of food dye E133 Brilliant Blue FCF: Liquid chromatography–electrospray mass spectrometry identification of the degradation pathway. In *Journal of Chromatography A* [online]. 2004. Vol. 1054, no. 1–2, s. 379–387. [cit. 2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<https://www.doi.org/10.1016/J.CHROMA.2004.07.106>>.

[45] VOYKSNER, R.D. et al. Determination of the photodegradation products of basic yellow 2 by thermospray high-performance liquid chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. In *Biological Mass Spectrometry* [online]. 1989. Vol. 18, no. 12, s. 1079–1086. [cit. 2019-03-26]. . Dostupné na internete: <<http://doi.wiley.com/10.1002/bms.1200181208>>.

[46] SRINIVASAN, J.R. - KAWAMURA, Y. Tartrazine Chemical and Technical Assessment ( CTA ). In *84 th JECFA - Chemical and Technical Assessment ( CTA )* [online]. Rome: FAO, 2016. s. 1–7. [cit. 2018-11-10]. Dostupné na internete: <[www.fao.org/3/a-br567e.pdf](http://www.fao.org/3/a-br567e.pdf)>.

[47] LITTER, M.I. et al. Visible Light Active Photocatalysis for Solar Energy Conversion. In *Visible Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications* . 1. vyd.Hoboken (New Jersey): Wiley, 2018. s. 253–282. ISBN 9783527808175.

[48] PEIL, N.J. - HOFFMANN, M.R. Development and Optimization of a TiO<sub>2</sub>-Coated Fiber-Optic Cable Reactor: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. In *Environ. Sci. Technol.* . 1995. Vol. 29, no. 12, s. 2974–2981. .

[49] DIONYSIOU, D.D. et al. Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water. In *Water Research* . 2000. Vol. 34, no. 11, s. 2927–2940. .

[50] SCZECHOWSKI, J.G. et al. A Taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis. In *Chemical Engineering Science* [online]. 1995. Vol. 50, no. 20, s. 3163–3173. [cit. 2019-02-09]. . Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250995001766>>.

[51] PUMA, G.L. - YUE, P.L. A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I — model development. In *Chemical Engineering Science* [online]. 1998. Vol. 53, no. 16, s. 2993–3006. [cit. 2019-02-09]. . Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250998001201>>.

- [52] SKILLEN, N. et al. The application of a novel fluidised photo reactor under UV–Visible and natural solar irradiation in the photocatalytic generation of hydrogen. In *Chemical Engineering Journal* [online]. 2016. Vol. 286, s. 610–621. [cit. 2019-02-09]. . Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715015144>>.
- [53] MALATO, S. et al. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. In *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2002. Vol. 37, no. 1, s. 1–15. [cit. 2019-02-09]. . Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337301003150?via%3Dihub>>.
- [54] BLANCO-GALVEZ, J. et al. Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview. In *Journal of Solar Energy Engineering* [online]. 2007. Vol. 129, no. 1, s. 4–15. [cit. 2019-02-09]. . Dostupné na internete: <<http://solarenergyengineering.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=1457842>>.
- [55] ABDEL-MAKSOU, Y. et al. TiO<sub>2</sub> Solar Photocatalytic Reactor Systems: Selection of Reactor Design for Scale-up and Commercialization—Analytical Review. In *Catalysts* [online]. 2016. Vol. 6, no. 9, s. 138–164. [cit. 2019-02-09]. . Dostupné na internete: <<http://www.mdpi.com/2073-4344/6/9/138>>.
- [56] SCOTT, R. et al. Advanced Oxidation of Tartrazine and Brilliant Blue with Pulsed Ultraviolet Light Emitting Diodes. In *Water Environment Research* [online]. 2017. Vol. 89, no. 1, s. 24–31. [cit. 2019-02-10]. . Dostupné na internete: <<http://doi.wiley.com/10.2175/106143016X14733681696167>>.
- [57] FERNANDES, A. et al. Pilot scale degradation study of 16 selected volatile organic compounds by hydroxyl and sulfate radical based advanced oxidation processes. In *Journal of Cleaner Production* . 2019. Vol. 208, s. 54–64. .
- [58] DAS, L. - BASU, J.K. Photocatalytic treatment of textile effluent using titania-zirconia nano composite catalyst. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2015. [cit. 2019-03-01]. Dostupné na internete: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.037>>.
- [59] ATALAY, S. - ERSÖZ, G. Review on Catalysis in Advanced Oxidation Processes. In *Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants* . Jaipur, India: Springer Nature, 2016. s. 35–56. ISBN 978-3-319-28950-2.
- [60] ABEBE, B. et al. Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review. In *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* [online]. 2018. Vol. 08, no. 04, s. 225–255. [cit. 2019-04-04]. Dostupné na internete: <<http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/jeas.2018.84012>>.
- [61] GÓMEZ-RAMOS, M. del M. et al. Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution. In *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011. Vol. 192, no. 1, s. 18–25. [cit. 2019-02-09]. . Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411005103>>.
- [62] FRONTISTIS, Z. et al. Photocatalytic (UV-A/TiO<sub>2</sub>) degradation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in environmental matrices: Experimental studies and artificial neural network modeling. In *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2012. Vol. 240, s. 33–41. [cit. 2019-02-09]. . Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603012002420>>.

- [63] LIBRALATO, G. et al. How toxic is toxic? A proposal for wastewater toxicity hazard assessment. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2010. Vol. 73, no. 7, s. 1602–1611. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014765131000062X>>.
- [64] LIBRALATO, G. et al. Wastewater effects on *Phaeodactylum tricornutum* (Bohlin): Setting up a classification system. In *Ecological Indicators* [online]. 2016. Vol. 60, s. 31–37. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X15003398>>.
- [65] GÜLTEKIN, I. - INCE, N.H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. In *Journal of Environmental Management* [online]. 2007. Vol. 85, no. 4, s. 816–832. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479707002873>>.
- [66] ROCHA, O.R.S. DA et al. Degradation of the antibiotic chloramphenicol using photolysis and advanced oxidation process with UVC and solar radiation. In *Desalination and Water Treatment* [online]. 2013. Vol. 51, no. 37–39, s. 7269–7275. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2013.792148>>.
- [67] LOFRANO, G. et al. An integrated chemical and ecotoxicological assessment for the photocatalytic degradation of vancomycin. In *Environmental Technology* [online]. 2014. Vol. 35, no. 10, s. 1234–1242. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24701920>>.
- [68] SORNALINGAM, K. et al. Photodegradation of estrogenic endocrine disrupting steroidal hormones in aqueous systems: Progress and future challenges. In *Science of the Total Environment* [online]. 2016. Vol. 550, s. 209–224. [cit. 2018-11-10]. Dostupné na internete: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.086>>.
- [69] LU, Z. et al. High efficiency inactivation of microalgae in ballast water by a new proposed dual-wave UV-photocatalysis system (UVA/UVC-TiO<sub>2</sub>). In *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2019. Vol. 26, no. 8, s. 7785–7792. [cit. 2019-04-09]. Dostupné na internete: <[doi.org/10.1007/s11356-019-04268-1](https://doi.org/10.1007/s11356-019-04268-1)>.
- [70] SUN, W. et al. Initial photocatalytic degradation intermediates/pathways of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol: Effect of pH and methanol. In *Chemosphere* [online]. 2010. Vol. 81, no. 1, s. 92–99. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653510007253>>.
- [71] ZIELIŃSKA, B. et al. The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide. In *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2003. Vol. 45, no. 4, s. 293–300. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337303001784>>.
- [72] NGUYEN THI THU, T. et al. Synthesis, characterisation, and effect of pH on degradation of dyes of copper-doped TiO<sub>2</sub>. In *Journal of Experimental Nanoscience*. 2016. Vol. 11, no. 3, s. 226–238.
- [73] WANG, W.-Y. - KU, Y. Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO<sub>2</sub> and Nafion-coated TiO<sub>2</sub>. In *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2007. Vol. 302, no. 1–3, s. 261–268. [cit. 2019-02-09]. Dostupné na internete: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775707001525>>.

- [74] KAZEMINEZHAD, I. - SADOLLAHKHANI, A. Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. In *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2016. Vol. 27, no. 5, s. 4206–4215. [cit. 2019-02-09]. . Dostupné na internete: <<http://link.springer.com/10.1007/s10854-016-4284-0>>.
- [75] HAIDER, A.J. et al. Review on: Titanium Dioxide Applications. In *Energy Procedia* [online]. 2019. Vol. 157, s. 17–29. [cit. 2019-03-14]. . Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>>.
- [76] NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION Titanium Dioxide. In *PubChem Compound Database* [online]. 2018. [cit. 2019-01-10]. Dostupné na internete: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/26042#section=Top>>.
- [77] SKOCAJ, M. et al. Titanium dioxide in our everyday life; is it safe? In *Radiology and oncology* [online]. 2011. Vol. 45, no. 4, s. 227–47. [cit. 2019-02-24]. . Dostupné na internete: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22933961>>.
- [78] SIMELANE, S. - DLAMINI, L.N. An investigation of the fate and behaviour of a mixture of WO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a wastewater treatment plant. In *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2019. Vol. 76, s. 37–47. [cit. 2019-04-24]. . Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.018>>.
- [79] WILLIAMS, R.J. et al. Models for assessing engineered nanomaterial fate and behaviour in the aquatic environment. In *Current Opinion in Environmental Sustainability* [online]. 2019. Vol. 36, s. 105–115. [cit. 2019-04-05]. . Dostupné na internete: <<https://doi.org/10.1016/j.cosust.2018.11.002>>.
- [80] MACSEK, T.; ÚTERSKÝ, M.; ŠVESTKOVÁ, T.; VÁVROVÁ, M.; HLAVÍNEK, P. Výzkum odstraňování antibiotik z odpadních vod pomocí technologie AOPs. In *Vodní hospodářství* . 2016. Vol. 66, no. 10, s. 6–9. .
- [81] VAIANO, V. et al. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Food Dyes in Wastewater. In *Current organic chemistry* . 2017. Vol. 21, no. 12, s. 1068–1073. .
- [82] EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY Pharmaceuticals in the environment - Results of an EEA workshop. In *Annual Review of Environment and Resources* [online]. 2010. no. 1, s. 1–34. [cit. 2018-11-10]. Dostupné na internete: <<http://doi.org/10.2800/31181>>.
- [83] SZULZYK-CIEPLAK, J. Removal of hardly bio-degradable organic compounds from wastewater by means of reagentless methods. In *Journal of Ecological Engineering* . 2017. Vol. 18, no. 5, s. 63–71. .
- [84] BURGESS, C. The basis for good spectrophotometric UV&visible measurements. In THOMAS, O. - BURGESS, C.Ed. *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater* . 2. vyd.Amsterdam: Elsevier B.V., 2017. s. 1–35. ISBN 9780444639004.
- [85] AMETA, R. et al. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: A Review. In *Materials Science Forum* [online]. 2012. [cit. 2019-01-21]. Dostupné na internete: <<http://www.scientific.net/MSF.734.247>>.
- [86] GRČIĆ, I. et al. Statistical Evaluation of UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process for the Treatment of Coloured Wastewater; A Comparative Study. In *Chem. Biochem. Eng. Q.* . 2010. Vol. 24, no. 4, s. 287–400. .
- [87] SAQUIB, M. et al. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. In *Journal of Environmental Management* . 2008. Vol. 88, no. 2, s. 300–306. .

- [88] RIGA, A. et al. Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-ex1 dyes. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. In *Desalination* . 2007. Vol. 211, no. 1–3, s. 72–86.
- [89] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. . 2. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [90] MILATA, V. - SEGĽA, P. *Spektrálne metódy v chémii*. . Bratislava: STU, 2004. 327 s. ISBN 80-227-2049-6.
- [91] NĚMCOVÁ, I. et al. *Spektrometrické analytické metody*. . 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004. 167 s. ISBN 802460776X.
- [92] GAUGLITZ, G. - MOORE, D.S. *Handbook of Spectroscopy*. . 2. vyd. Hoboken (New Jersey): Wiley, 2014. 1993 s. ISBN 978-3-527-32150-6.
- [93] PERKAMPUS, H.-H. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. . Ed. H. C. Griener a T. L. Threlfall. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013. 244 s. ISBN 9783642774775.
- [94] THOMAS, O. - BROGAT, M. Organic Constituents. In THOMAS, O. - BURGESS, C.Ed. *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater* . 2. vyd. Amsterdam: Elsevier, 2017. s. 73–90. ISBN 9780444639004.

## 8 ZOZNAM OBRÁZKOV A GRAFOV

### 8.1 Zoznam obrázkov

<i>Obrázok 1 Stav povrchových vodných útvarov v EÚ (s výnimkou Grécka, Írska, Litvy a Slovinska) z chemického hľadiska [27]</i>	10
<i>Obrázok 2 Štruktúrny vzorec briliantovej modrej [37]</i>	12
<i>Obrázok 3 Porovnanie materiálov na základe veľkosti ich zakázaného pásma [8]</i>	15
<i>Obrázok 4 Rôzne možnosti reakcie fotokatalyzátora s inou látkou [8]</i>	16
<i>Obrázok 5 Mechanizmus procesov prebiehajúcich na fotokatalyzátore [11]</i>	18
<i>Obrázok 6 Schéma poloprevádzkovej AOP jednotky</i>	25
<i>Obrázok 7 Schéma prototypu UV fotokatalytického reaktoru</i>	26
<i>Obrázok 8 Prototyp UV fotokatalytického reaktoru</i>	50
<i>Obrázok 9 Poloprevádzková AOP jednotka</i>	51
<i>Obrázok 10 Postupné odfarbovanie vzoriek v závislosti na čase odberu z UV fotokatalytického reaktoru pri použití systéme UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	52

### 8.2 Zoznam grafov

<i>Graf 1 Veľkosť zakázaných pásiem niektorých polovodičov pri pH=1 [33]</i>	16
<i>Graf 2 Emisné spektrum ortuťovej UV výbojky AOP jednotky. Závislosť spektrálnej hustoty žiarivého toku na vlnovej dĺžke žiarenia</i>	26
<i>Graf 3 Emisné spektrum ortuťových UV výbojok prototypu UV fotokatalytického reaktoru. Závislosť spektrálnej hustoty žiarivého toku na vlnovej dĺžke žiarenia</i>	27
<i>Graf 4 Závislosť relatívnej koncentrácie BB na čase odberu vzorky zobrazujúca priebeh degradácie BB v reakčnom systéme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV po dobu 240 minút</i>	30
<i>Graf 5 Porovnanie vplyvu filtrácie na stanovenie pomocou UV-VIS spektrofotometru. Závislosť hodnoty absorbancie na čase</i>	31
<i>Graf 6 Referenčné meranie vplyvu UV žiarenia na degradáciu BB po dobu 1 hodiny. Závislosť relatívnej koncentrácie BB na čase</i>	32
<i>Graf 7 Referenčné meranie vplyvu peroxidu vodíka na degradáciu briliantovej modrej s vypnutými UV výbojkami po dobu jednej hodiny. Závislosť relatívnej koncentrácie BB na čase</i>	33
<i>Graf 8 Závislosť relatívnej koncentrácie BB reaktore na čase zobrazujúca priebeh degradácie BB v reakčnom systéme H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV po dobu 240 minút</i>	33
<i>Graf 9 Referenčné meranie vplyvu adsorpcie BB na TiO<sub>2</sub> s vypnutými UV výbojkami po dobu jednej hodiny. Závislosť relatívnej koncentrácie BB na čase</i>	34
<i>Graf 10 Závislosť relatívnej koncentrácie BB v reaktore na čase zobrazujúca priebeh degradácie BB v reakčnom systéme TiO<sub>2</sub>/UV po dobu 240 minút.</i>	35
<i>Graf 11 Závislosť relatívnej koncentrácie BB reaktore na čase zobrazujúca priebeh degradácie BB v reakčnom systéme TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV po dobu 240 minút.</i>	35
<i>Graf 12 Porovnanie závislostí relatívnej koncentrácie BB v reaktore na čase zobrazujúcich priebeh degradácie BB v reakčných systémoch TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (zelená), TiO<sub>2</sub>/UV (modrá), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (červená) po dobu 240 minút</i>	36

## 9 ZOZNAM TABULIEK

<i>Tabuľka 1 Klasifikácia farbív podľa chemickej štruktúry, vlastností a spôsobu priemyselného použitia [31,32]</i>	11
<i>Tabuľka 2 Chemické a technické informácie o briliantovej modrej [36,37]</i>	12
<i>Tabuľka 3 Porovnanie oxidačných potenciálov rôznych oxidačných činidiel [8]</i>	13
<i>Tabuľka 4 Prehľad jednotlivých typov pokročilých oxidačných procesov [8,11,12,18,46]</i>	14
<i>Tabuľka 5 Chemické a technické informácie o oxide titaničitom [76]</i>	21
<i>Tabuľka 6 Nastavenie poloprevádzkovej AOP jednotky</i>	27
<i>Tabuľka 7 Časy odberov vzoriek</i>	28
<i>Tabuľka 8 Nastavenia fotokatalytického reaktoru</i>	28

## 10 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

AOP	Pokročilé oxidačné procesy (Advanced Oxidation Processes)
BB	Briliantová modrá (Brilliant Blue)
CAS	Číselný identifikátor chemických látok (Chemical Abstracts Service)
CPC	Typ fotokatalytického reaktoru (Compound Parabolic Collector)
ČOV	Čistiareň odpadových vôd
DDT	Dichlórdifenyltrichlóretán
Eg	Energia zakázaného pásma (Band Gap Energy)
HPLC	Vysokoučinná kvapalinová chromatografia (High-performance Liquid Chromatography)
OFPR	Typ fotokatalytického reaktoru (Optical Fibre Photo Reactor)
PAHs	Polycyklické aromatické uhľovodíky (Polycyclic aromatic hydrocarbons)
PFPR	Typ fotokatalytického reaktoru (Propeller Fluidised Photo Reactor)
SFPR	Typ fotokatalytického reaktoru (Stacked Frame Photo Reactor)
IUPAC	Medzinárodná únia pre čistú a aplikovanú chémiu (International Union of Pure and Applied Chemistry)
UV	Ultrafialové žiarenie (Ultraviolet)
VIS	Viditeľné žiarenie (Visible)
VOCs	Prchavé organické látky (Volatile Organic Compounds)

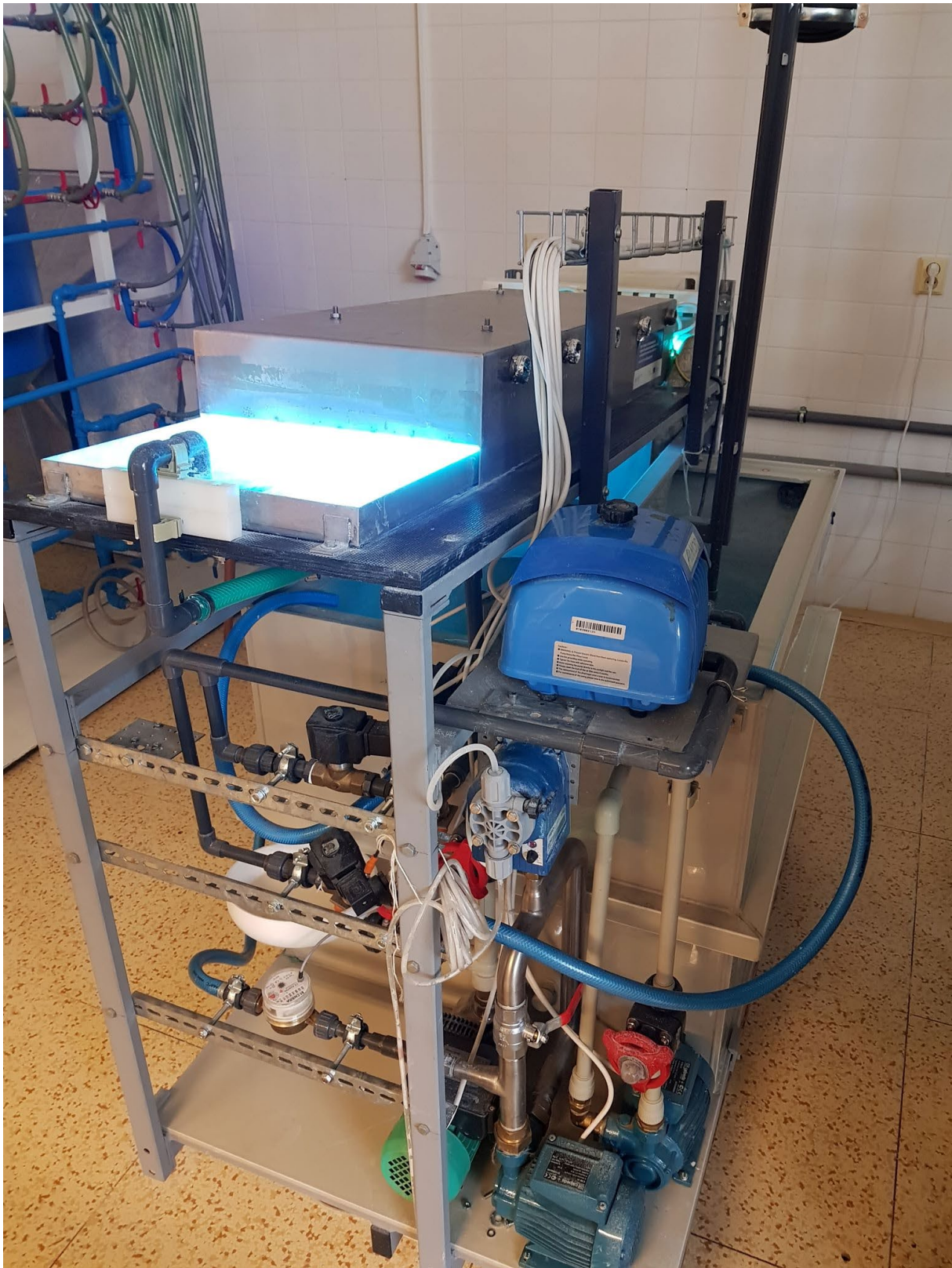


## **11 ZOZNAM PRÍLOH**

Príloha A: Prototyp fotokatalytického reaktoru	50
Príloha B: Poloprevádzková AOP jednotka	51
Príloha C: Odfarbovanie vzoriek	52

## 12 PRÍLOHY

### Príloha A: Prototyp fotokatalytického reaktoru



Obrázok 8 Prototyp UV fotokatalytického reaktoru

## Príloha B: Poloprevádzková AOP jednotka



*Obrázok 9 Poloprevádzková AOP jednotka*

## Príloha C: Odfarbovanie vzoriek



Obrázok 10 Postupné odfarbovanie vzoriek v závislosti na čase odberu z UV fotokatalytického reaktoru pri použití systému  $UV/H_2O_2$