



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

ROZKLADY ORGANICKÝCH BARVIV METODAMI AOP

ORGANIC DYE DECOMPOSITION BY AOP'S METHODS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. BARBORA OLEXOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ZDENKA KOZÁKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0513/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Barbora Olexová	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Rozklady organických barviv metodami AOP

Zadání diplomové práce:

- jednotlivé mechanismy metod AOP aplikované na roztoky organických barviv
- rozklad organického barviva ozónem
- rozklad organického barviva UV zářením
- vliv experimentálních podmínek na rozklad organických barviva (druh a koncentrace barviva, doba expozice)
- porovnání vlivu jednotlivých mechanismů degradace organických barviv v roztoku (elektrický výboj, elektrolýza, ozón, UV záření)

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Barbora Olexová
Student(ka)

Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na studium vlivu pokročilých oxidačních procesů (AOP) na rozklad organických barviv. Mezi AOP – velmi účinné fyzikálně-chemické metody čištění odpadních vod – patří aplikace silných oxidačních činidel, UV a ionizujícího záření a elektrického výboje. Pro tuto práci byly zvoleny dvě z těchto metod – aplikace oxidačního činidla (ozón) a UV záření. Spolu s elektrolýzou, jež je v této práci zmíněna spíše okrajově (její studie je předmětem předchozí práce), jsou tyto jevy produktem elektrického výboje v kapalinách, kde se různou měrou podílejí na rozkladných procesech.

Pro všechny série měření byla za modelové sloučeniny zvolena dvě přímá azobarviva – C.I. Direct Blue 106 a C.I. Direct Red 79. Pro rozklad barviv pomocí ozónu byl použit ozonizátor, do kterého byl jako výchozí plyn pro generaci ozónu zaváděn buď O_2 anebo syntetický či technický vzduch. Vznikající ozón byl zaváděn do promývačky s roztokem barviva o různé počáteční koncentraci ($10\text{--}130\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), na kterou navazovala promývačka s roztokem KI pro následné analytické stanovení množství generovaného ozónu. Z dalších parametrů byl měněn průtok plynu ($1\text{--}2\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$), výkon ozonizátoru (minimální a maximální), druh barviva, pH roztoku barviva (neutrální a kyselé) a přídavný elektrolyt (NaCl, Na_2SO_4 nebo žádný). Reaktor pro studium vlivu UV záření na rozklad barviv tvořil UV sterilizátor, do kterého byl umístěn odpovídající objem roztoku barviva. Možnosti nastavení experimentu zde byly omezenější, nastavoval se pouze druh barviva a přídavného elektrolytu a pH roztoku barviva (vše jako v případě ozónu).

Celkem bylo naměřeno několik sérií měření za různě nastavených podmínek, které více či méně ovlivňovaly rozklad zvolených barviv. Bylo zjištěno, že v případě obou použitých metod se lépe odbourává barvivo Direct Blue 106, přičemž ozónem podstatně lépe než UV zářením. K rozkladu barviva Direct Red 79 došlo pouze působením ozónu, při aplikaci UV záření k rozkladu nedošlo. Při zkoumání vlivu počáteční koncentrace barviva na jeho rozklad bylo potvrzeno, že s rostoucí počáteční koncentrací barviva roste i jeho konečná koncentrace, přičemž při nízkých koncentracích ($10\text{--}50\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) již nehraje počáteční koncentrace roli. V případě obou použitých metod měl urychlující efekt na rozklad barviva přídavek elektrolytu (NaCl i Na_2SO_4 vykazoval podobné konečné výsledky i přes rozdílný průběh rozkladu), přídavek HCl pak urychlil rozklad pouze v případě UV záření, při aplikaci ozónu nemělo pH prostředí na rozklad barviva vliv. Z plynů pro generaci ozónu měl nejlepší účinnost O_2 a syntetický vzduch (srovnatelné výsledky), v případě technického vzduchu byla konečná koncentrace barviva o zhruba 30 % vyšší. Optimální objemový průtok plynu byl stanoven na $1,5\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, optimální výkon ozonizátoru na 30 W (maximální), při minimálním výkonu ozonizátor prakticky nepracoval.

KLÍČOVÁ SLOVA

čištění odpadních vod, AOP, elektrický výboj v kapalinách, elektrolýza, ozón, UV záření, barevnost organických látek, rozklad organických barviv, azobarviva, UV-VIS spektrometrie

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on the study of the influence of advanced oxidation processes on degradation of organic dyes. The field of AOP – very effective physically-chemical methods of wastewater treatment – includes application of strong oxidation agents, UV and ionizing radiation and electrical discharges. For this thesis, two of these methods were chosen – the application of oxidation agent (ozone) and UV radiation. Along with electrolysis, which is mentioned rather marginally in this thesis (it is the subject of the previous thesis), these phenomena are products of electrical discharge in water, where they participate in the processes of degradation in a different way.

For all measurement series, two direct azo dyes were chosen as model substances – C.I. Direct Blue 106 and C.I. Direct Red 79. The ozonizer, in which either oxygen or synthetic or technical air were loaded as carrier gases, was used for degradation of dyes by ozone. The generated ozone was loaded into the bubbling vessel with dye solution of different initial concentration ($10\text{--}130\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), which was followed by other bubbling vessel with KI solution for the next analytical determination of the amount of generated ozone. The other parameters changed were the gas flow ($1\text{--}2\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$), ozonizer output (minimal and maximal), type of dye, pH value of the solution (neutral or acid) and additional electrolyte (NaCl, Na_2SO_4 or any). The reactor for the study of the influence of UV radiation on degradation of dyes was an UV sterilizer into which the equivalent volume of dye solution was added. The possibilities of experimental settings were limited and only the type of dye, an additional electrolyte and pH value of the dye solution were adjusted (as in the case of ozone).

Several series of samples were measured with various input conditions which more or less influenced the degradation of investigated dyes in this experiment. It was found that for both used methods the Direct Blue 106 dye was more degradable (with significantly better results for ozone than for UV radiation). The degradation of Direct Red 79 dye proceeded only by ozone treatment, in the case of the application of UV radiation no degradation occurred. By investigation of the influence of initial concentration of dye on its degradation, it was confirmed that with the initial concentration enhancement the final concentration rises as well, whereas in low concentrations ($10\text{--}50\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) the initial concentration has no effect. The addition of an electrolyte had an accelerating effect on dye degradation in both methods (NaCl and also Na_2SO_4 showed similar results though the degradation proceeded in different ways). The addition of HCl accelerated the degradation only in the case of UV radiation; during the application of ozone the pH level of the system did not have any influence on the degradation. Oxygen and synthetic air had the strongest effect on ozone degradation (comparable results); in the case of technical air the final dye concentration was higher up to 30 %. The gas flow of $1.5\text{ dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ was stated as optimal with the ozonizer output 30 W (maximal). At minimal power the ozonizer produced very low amount of ozone.

KEYWORDS

wastewater treatment, AOP, electric discharge in water, electrolysis, ozone, UV radiation, colour of organic compounds, degradation of organic dyes, azo dyes, UV-VIS spectrometry

OLEXOVÁ, B. *Rozklady organických barviv metodami AOP*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 48 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že diplomová práce byla vypracována samostatně a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis

Poděkování:

Srdečně děkuji vedoucí mé diplomové práce Ing. Zdence Kozákové, Ph.D. za odborný dohled při měření a následnou pomoc při zpracování této práce a doc. RNDr. Františkovi Krčmovi, Ph.D. za umožnění naměření potřebných dat v laboratoři plazmochemie a technickou výpomoc při sestavování aparatur.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1	VODNÍ HOSPODÁŘSTVÍ.....	10
2.1.1	Čištění odpadních vod.....	10
2.1.2	Úprava pitné vody.....	10
2.2	POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY	11
2.2.1	Oxidace ozónem.....	12
2.2.2	Fotolýza UV zářením	13
2.2.3	Elektrický výboj v kapalinách a vznik plazmatu.....	14
2.3	BAREVNOST ORGANICKÝCH LÁTEK.....	15
2.3.1	Teorie barevnosti.....	15
2.3.2	Azobarviva	17
2.4	UV-VIS SPEKTROMETRIE	17
2.4.1	Princip UV-VIS spektrometrie	17
2.4.2	Kvantitativní analýza	18
2.4.3	Instrumentace.....	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1	ROZKLAD ORGANICKÝCH BARVIV PŮSOBENÍM OZÓNU.....	21
3.1.1	Aparatura a ostatní příslušenství.....	21
3.1.2	Použité chemikálie	21
3.1.3	Metodika experimentu.....	23
3.1.4	Metody stanovení množství generovaného ozónu	25
3.2	ROZKLAD ORGANICKÝCH BARVIV POMOCÍ UV ZÁŘENÍ.....	27
3.2.1	Reaktor a ostatní příslušenství.....	27
3.2.2	Použité chemikálie	28
3.2.3	Metodika experimentu.....	28
3.3	ROZKLAD ORGANICKÝCH BARVIV ELEKTROLÝZOU.....	29
3.3.1	Elektrolyzér a ostatní příslušenství	29
3.3.2	Použité chemikálie	30
3.3.3	Metodika experimentu.....	31
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	32
4.1	VLIV CHEMICKÉ STRUKTURY MOLEKUL BARVIV (ELEKTROLÝZA, OZÓN, UV ZÁŘENÍ).....	32

4.2	VLIV POČÁTEČNÍ KONCENTRACE BARVIVA (OZÓN).....	34
4.3	VLIV DRUHU VÝCHOZÍHO PLYNU PRO GENERACI OZÓNU (OZÓN)	36
4.4	VLIV PRŮTOKOVÉ RYCHLOSTI VÝCHOZÍHO PLYNU PRO GENERACI OZÓNU (OZÓN).....	37
4.5	VLIV VÝKONU OZONIZÁTORU (OZÓN).....	38
4.6	VLIV DRUHU PŘÍDAVNÉHO ELEKTROLYTU (ELEKTROLÝZA, OZÓN, UV ZÁŘENÍ)	39
4.7	VLIV PH PROSTŘEDÍ (OZÓN, UV ZÁŘENÍ).....	42
4.8	DISKUZE EFEKTIVITY A ENERGETICKÝCH NÁROKŮ POUŽITÝCH METOD (ELEKTROLÝZA, OZÓN, UV ZÁŘENÍ, EL. VÝBOJ).....	44
5	ZÁVĚR.....	46
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	47

1 ÚVOD

S rozvojem lidské společnosti, růstem populace a neustálým zvyšováním zemědělské a průmyslové výroby narůstá i produkce různých odpadů, které mají vždy nepříznivý dopad na životní prostředí a s ním související biologickou rovnováhu na Zemi. V důsledku tohoto přirozeného vývoje civilizace musela přijít i přirozená snaha o eliminaci jeho negativních důsledků. Na zachování zdravého životního prostředí se soustředí čím dál více různých organizací, ale i jednotlivců, přičemž společným cílem je jak znečištění planety předcházet, tak rozvíjet výzkum zabývající se zmírňováním již napáchaných škod.

Jedním z ostře sledovaných původců znečištění jsou rozličná průmyslová odvětví, zejména pak těžký a chemický průmysl, který do přírody neustále vypouští spousty odpadní vody obsahující jak anorganické tak organické látky různého stupně toxicity. Proto bylo nutné rozvinout komplexní metodiku, jak tyto odpadní vody vyčistit, aby škodliviny v ní obsažené nenarušovaly rovnováhu v přírodě, neohrožovaly vodní organismy a bylo ji možné znovu vrátit do výroby, či ji dokonce využít pro zásobování obyvatelstva pitnou vodou. Tato problematika kompletně spadá pod vodní hospodářství, které se zabývá jak čištěním odpadních vod, tak úpravami pitné vody a využívá pro to širokou škálu různých způsobů, které lze zařadit do čtyř základních kategorií, a to mechanických, chemických, fyzikálně-chemických a biologických metod [1].

Cílem této práce je prostudování vybraných pokročilých oxidačních procesů, které našly uplatnění právě ve fyzikálně-chemickém čištění odpadních vod a úpravách pitné vody a ke kterým běžně dochází v elektrickém výboji v kapalinách. Elektrický výboj je producentem různých jevů, jako je elektrolyza, generace UV záření, rázových vln a ionizujícího záření a vznik mnoha reaktivních částic, ať už radikálů, iontů či neutrálních molekul, které se ochotně podílejí na oxidačních procesech v systému [2]. Toho lze využít pro rozklad organických látek různých struktur a molekulových hmotností, přičemž v této práci je pozornost soustředěna na rozklad organických barviv, a to působením ozónu (silného oxidačního činidla) a UV záření.

Přestože problémy spojené s výrobou barviv a jejich aplikací jsou podstatně menší než v případě jiných chemických výrobních odvětví, rozhodně nejsou zanedbatelné. Jelikož se organická barviva objevují téměř ve všech oblastech lidské existence (potraviny, kosmetika, textil, papírenské výrobky aj.), je na místě umět je účinně odbourávat, a to zejména proto, že tyto látky bývají částečně nebo úplně rezistentní vůči přirozeným procesům biodegradace. Co se týče organických barviv užívaných v textilním průmyslu (zde se jedná zejména o reaktivní, přímá, disperzní, bazická a kyselá barviva), tak nejsledovanější je jejich obsah právě v odpadních vodách pocházejících přímo z továren a rovněž v komunálním odpadu. Cílem je dosažení takových koncentrací organických barviv ve vodě, které již nepředstavují pro životní prostředí a živé organismy žádné riziko a nezneškodňují vodu svou obrovskou barvivostí, kdy jsou i velmi malé koncentrace barviva ve vodě viditelné. Vedle výrazných barevných změn povrchové vody bývá problémem i přítomnost tenzidů a různých přídatných činidel, silná mineralizace a v neposlední řadě i to, že barviva obsažená ve vodě silně absorbují sluneční záření, čímž se snižuje intenzita asimilace vodních rostlin a fytoplanktonu a tím také samočisticí kapacita vodních rezervoárů [3, 4].

Hlavním předmětem zkoumání při rozkladu organických barviv pomocí ozónu a UV záření je v této práci vliv různě nastavených parametrů experimentu, ať už se jedná o technické

nastavení aparatury (výkon ozonizátoru, průtoková rychlost plynu pro generaci ozónu), použití různých plynů pro generaci ozónu, přidavek dalších látek (elektrolytů) či změnu pH prostředí. Rovněž je zde diskutován vliv molekulové struktury zvolených organických barviv na možnosti a rychlost jejich rozkladu. Za modelové sloučeniny byla zvolena dvě přímá azobarviva s dostatečně odlišnou strukturou molekul (zejména co se velikosti a rozvětvenosti týče) a molekulovou hmotností – Saturnová modř LB a Saturnová červeň L4B.

Dalším předmětem zkoumání v této práci je přibližné odvození, jakou měrou se jednotlivé jevy vznikající v elektrickém výboji v kapalinách podléhají na probíhajících oxidačních procesech a rovněž diskuze energetických nároků jednotlivých metod (spotřeba elektrické energie, náklady na zařízení a jejich životnost) a možnosti jejich uvedení do praxe, případně využití i v jiných oblastech, než ve kterých momentálně nacházejí uplatnění. S tím souvisí nutnost aplikace vhodných analytických metod pro studium vznikajících meziproductů, které by mohly být škodlivými látkami (toxickými, teratogenními či kancerogenními) [3]. V tomto ohledu by mohla přinést nové poznatky zejména metoda HPLC/MS (vysoce účinná kapalinová chromatografie za vysokého tlaku a hmotnostní spektroskopie) [5].

V rámci mé bakalářské práce [6], na kterou tato diplomová práce přímo navazuje, byla provedena studie vlivu elektrolýzy na rozklad organických barviv, jejíž některé výsledky jsou zde rovněž uvedeny z důvodu porovnání s ostatními použitými metodami.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Vodní hospodářství

2.1.1 Čištění odpadních vod

Odpadní voda je definována jako voda použitá mimo vodní zdroj, jejíž vlastnosti byly změněny lidskou činností. K odpadním vodám patří i atmosférické srážky. Rozlišujeme pět typů odpadních vod: splaškové (vody vypouštěné do veřejné kanalizace z bytů, obytných domů a veřejných budov), průmyslové (vody z technologických procesů výroby včetně chladicí vody a odpadní vody ze zemědělství), srážkové, balastní (podzemní a povrchové vody, které částečně pronikly do kanalizace) a komunální (směs splaškových, průmyslových, povrchových i podzemních vod ve městech) [1].

Čištění odpadních vod začíná vždy odstraněním nerozpuštěných látek (šterk, písek, tuky, oleje), které tvoří zhruba 30 % veškerého znečištění a provádí se mechanicky pomocí různých česlí, sít, lapáků, usazovacích nádrží, filtrů, lisů, membrán, centrifug apod. [1].

Po odstranění hrubých nečistot následuje biologické čištění, které má za úkol napodobit přirozené procesy probíhající v přírodě, jako jsou aerobní biochemické pochody, při kterých dochází k rozmnožení heterotrofních bakterií a dalších mikroorganismů, které rozkládají organické látky za účelem vlastní výživy. Biologickým čištěním lze dosáhnout koagulace a rozkladu koloidních látek a stabilizace či redukce organických látek a nutrientů (N, P), při níž vznikají různé plyny, voda a lehce odstranitelná buněčná hmota [1]. Tato metoda naopak není vhodná pro degradaci barviv, která jsou vůči biologickému čištění rezistentní, případně jejich biologický rozklad probíhá velmi pomalu [7].

Terciární čištění odpadních vod představuje konečnou fázi, kdy dochází zejména k odstranění zbytků nerozpuštěných látek a fosforu chemickou cestou (srážení, neutralizace, redoxní reakce, sorpce, iontoměniče, extrakce aj.) a dezinfekci fyzikálně-chemickými metodami (chlorace, ozonizace, UV záření) [1], které mají částečně i odbarvovací schopnost.

2.1.2 Úprava pitné vody

Ke zdrojům pitné vody patří podzemní a povrchové vody, které vykazují různé složení jak v porovnání mezi sebou, tak dle lokality, ve které se nacházejí. Podle požadavků na pitnou vodu se voda z těchto zdrojů dále upravuje za účelem zlepšení kvality, přičemž se bere v úvahu, k čemu má být voda určena (k pití či výrobním účelům). Za pitnou vodu se považuje taková voda, jejíž dlouhodobá konzumace nezpůsobí žádné onemocnění či zdravotní potíže, musí vyhovovat smyslovým požadavkům, obsahovat dostatek biogenních prvků a nevykazovat korozivní vlastnosti. Ke špatně odbouratelným složkám přítomným ve vodě patří zejména organické látky (fenoly, tenzidy, pesticidy, PCB, barviva a další), ale i některé látky anorganické (NH_4^+ , NO_3^-), naopak dobře odstranitelné jsou např. oxid uhličitý, železo, mangan, sulfan, radioaktivní látky a těžké kovy [1].

Mechanickou cestou se odstraňují – stejně jako v případě odpadních vod – hrubší nečistoty obsažené zejména v povrchových vodách. V případě podzemních vod se naopak aplikují různé chemické postupy, a to k odstranění např. oxidu uhličitého, železa, manganu, fluoridů, vápníku a hořčíku. Jsou založeny na neutralizaci, srážení a oxidaci vzdušným kyslíkem či silnými oxidačními činidly (chlor, ozón, manganistan draselný, peroxid vodíku) [1], jejichž

aplikace patří k pokročilým oxidačním procesům (AOP), o kterých pojednává kapitola 2.2. Fyzikálně-chemické metody pak snižují obsah nerozpuštěných látek a koloidních disperzí (koagulace), rozpuštěných plynů (desorpce vzduchem), pomáhají při odbarvování a dezodorizaci vody (adsorpce aktivním uhlím) a zbavují vodu nežádoucích minerálů a iontů (iontoměniče, filtrace, osmóza). Biologické úpravy vody jsou zde spíše doplňkovou záležitostí a odstraňuje se jimi železo, mangan a sloučeniny síry a dusíku [1].

Co se týče vhodnosti používaných metod a jejich dopadu na životní prostředí, jsou biologické způsoby čištění odpadních vod a úpravy vody nejšetrnější metodou, protože při nich nevznikají žádné nežádoucí látky. Problém naopak představují chemické metody a zejména pak použití chloru a jeho sloučenin, jež ve vodě oxidují a následnou reakcí chloru s organickými látkami mohou vznikat nebezpečné sloučeniny (např. haloformy) mající karcinogenní a mutagenní účinky. Další sekundární znečištění může vznikat i díky nedostatečné čistotě používaných činidel [1].

2.2 Pokročilé oxidační procesy

Vzhledem k neúčinnosti aplikace chemických metod čištění odpadních vod na některé často se vyskytující polutanty (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), jež jsou samy o sobě oxidačními činidly a tudíž jsou velice těžce a pouze částečně oxidovatelné, došlo k vývoji účinných oxidačních procesů, který dal vzniknout samostatné skupině oxidačních technik označovaných jako pokročilé oxidační procesy (Advanced Oxidation Processes; dále jen AOP). Jsou to fyzikálně-chemické procesy, jejichž základní princip tkví v dodání velkého množství energie (chemické, elektrické nebo radiační) do vodní fáze za vzniku vysoce reaktivních radikálových meziproduktů, které velice rychle atakují přítomné organické látky. Většina AOP je založena na produkci hydroxylových radikálů jakožto iniciátorů oxidace, jako další silná oxidační činidla zde figuruje kyslíkové radikály, ozón a peroxid vodíku [2, 8, 9].

Výhodou AOP je již zmíněná vysoká reaktivita hydroxylových radikálů, rychlost ataku organického substrátu a jeho nízká selektivita (možnost širokého uplatnění AOP při předúpravě průmyslových odpadních vod obsahujících toxické organické látky), energetická úspornost (AOP probíhají za normální teploty a tlaku) a variabilita při řešení ekologických problémů (možnost generovat hydroxylové radikály různými chemickými metodami). Jedinou nevýhodou AOP je vysoká cena činidel pro tvorbu hydroxylových radikálů (O_3 , H_2O_2), a proto je vhodné kombinovat AOP s biologickými metodami čištění odpadních vod [9].

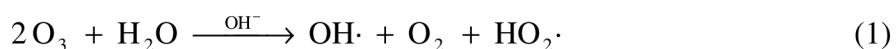
K nejvíce využívaným AOP patří fotolýza UV zářením, oxidace ozónem, fotolýza za přítomnosti H_2O_2 , Fentonova oxidace (rozklad H_2O_2 ionty železa v kyselém prostředí) používaná pro likvidaci barviv a halogenovaných látek, fotokatalýza TiO_2 , elektrochemická (anodická) oxidace, mokrá oxidace aplikovaná na vysoce toxické polutanty (oxidačním činidlem je zde voda s rozpuštěným kyslíkem, podmínkou je zvýšená teplota a tlak), ozařování ultrazvukem (sonolýza) a radiolýza vody (α -, β - a γ -zářením, svazkem urychlených nabitých částic nebo rentgenovými paprsky), přičemž časté jsou i různé kombinace jednotlivých metod. V poslední době se k zajištění dostatečně vysoké energie a k tvorbě reaktivních částic jeví jako velmi vhodná aplikace nízkoteplotního plazmatu generovaného elektrickým výbojem [2, 8, 9].

Předmětem této práce jsou první dvě ze jmenovaných metod, tedy fotolytický rozklad pomocí UV záření (kapitola 2.2.1) a oxidace pomocí molekulárního ozónu (kapitola 2.2.2), aplikované na organická barviva, přičemž oba jevy jsou přirozenými procesy probíhajícími v elektrickém výboji v kapalinách (kapitola 2.2.3).

2.2.1 Oxidace ozónem

Ozón je jedním z nejsilnějších oxidačních činidel vůbec a reaguje prakticky se všemi oxidovatelnými sloučeninami přítomnými ve vodě. Oxidace ozónem je tedy neselektivní. Molekula ozónu se tvoří rekombinací atomárního kyslíku s molekulárním, přičemž je značně nestabilní a během několika desítek minut se rozpadá za vzniku molekul O_2 . Ozón proto není možné skladovat a musí se vyrábět v místě použití. Zdrojem pro výrobu ozónu bývá suchý vzduch nebo kyslík [10].

K primární oxidaci organických látek přítomných ve vodě dochází přímo působením molekulárního ozónu v kyselém prostředí, ovšem je relativně pomalá ve srovnání se sekundární oxidací volnými hydroxylovými radikály, jež vznikají při rozkladu ozónu, který je v neutrálním a zásaditém prostředí velice nestabilní a podléhá tak sérii rozkladných řetězových reakcí (rovnice 1):

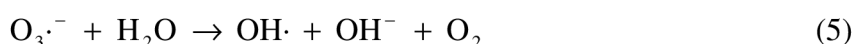


Tento rozklad lze ještě urychlit přidávkou peroxidu vodíku (systém O_3/H_2O_2), přítomností suspenze aktivovaného uhlíku či aplikací ultrafialového záření [8, 11]. Technologie využívající dávek H_2O_2 a UV záření se nazývá peroxonová a lze ji uplatnit při odstraňování dusitanů, kyanidů, sirovodíku a amoniaku [9].

Fotolýza ozónu (systém O_3/UV) se provádí pomocí aplikace záření o vlnové délce 200 – 280 nm pomocí nízkotlaké rtuťové výbojky a je vhodná pro oxidaci aromatických sloučenin. Probíhá ve dvou krocích, kdy v prvním kroku dojde k světlem indukované homolýze ozónu (rovnice 2), v kroku druhém pak k reakci excitované molekuly kyslíku s vodou za vzniku hydroxylových radikálů (rovnice 3):



Hydroxylové radikály generované procesem O_3/H_2O_2 , tedy přidávkou peroxidu vodíku pro podporu rozkladu ozónu, vznikají na základě rozkladu ozónu konjugovanou bází, konkrétně hydrogenperoxidem HO_2^- , za vzniku radikálové formy ozónu $O_3\cdot^-$ (rovnice 4), která pak rychle reaguje s vodou právě za vzniku hydroxylového radikálu (rovnice 5). Tento proces lze rovněž urychlit aplikací ultrafialového záření (systém $O_3/H_2O_2/UV$) [8, 9].



Dalším systémem využívajícím ozon je $Mn^{3+}/(COOH)_2/O_3$, který spočívá v oxidaci kyseliny šťavelové ozónem za katalýzy ionty Mn^{2+} a vzniku šťavelanu di- a trimanganitého, hydroxylového radikálu, O_2 a CO_2 . Tento systém je velmi účinný v případě vysoce rezistentních polutantů (pyrazin, pyridin) [9].

Při přímé oxidaci nežádoucích organických látek přítomných ve vodě pomocí ozónu zpravidla nedochází k jejich úplnému zoxidování (mineralizaci) na CO₂, H₂O a další neškodné anorganické sloučeniny, ale vzniklé změny v jejich struktuře značně ovlivňují a usnadňují další úpravu vody, stejně jako omezují produkci závadných chlorovaných látek. Vedle oxidace se ozónu hojně využívá i při dezinfekci díky vynikajícím germicidním schopnostem (ničí bakterie a viry) [9, 11]. V posledních letech též v mnoha průmyslových odvětvích (výroba papíru, textilií, keramiky aj.) – a hlavně pak ve vodním hospodářství – ozón postupně vytěsňuje chlor z důvodu vyšší oxidační schopnosti a zejména zdravotní nezávadnosti, kdy při jeho aplikaci nedochází ke tvorbě karcinogenních meziproduktů, jako je tomu v případě použití chloru [12].

2.2.2 Fotolýza UV zářením

Přímá fotooxidace organických látek ultrafialovým zářením (systém UV/O₂) probíhá jako elektronová excitace organického substrátu (rovnice 6), kdy dochází k přechodu excitovaného elektronu do základního stavu přenosem ze substrátu na molekulární kyslík (rovnice 7) a k následné rekombinaci radikálových iontů či hydrolýze radikálových kationtů, případně homolýze vazby uhlík-halogen za tvorby radikálů (rovnice 8), které pak reagují s kyslíkem (rovnice 9) [8, 9]:

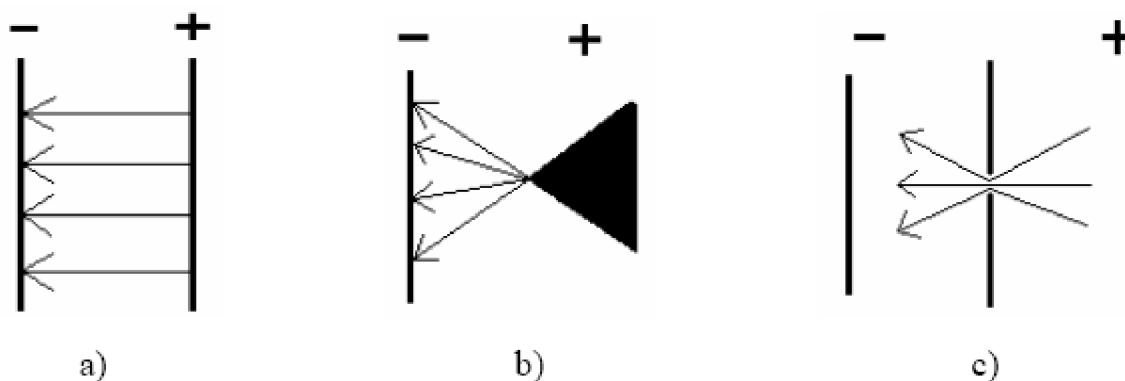


Co se využití UV záření při čištění odpadních vod a úpravě pitné vody týče, jedná se zde převážně o primární dezinfekci za účelem inaktivace patogenů. Použití UV záření pro přímou fotooxidaci organických látek přítomných ve vodě je značně limitováno faktem, že organické látky, které chceme rozkládat, musí účinně absorbovat záření potřebné pro fotodisociaci, aniž by ho pohlcovaly konkurenční absorbenty, zejména pak voda, která významně absorbuje záření z vakuové oblasti UV záření. I přes to může fotolýza polutantů pomocí UV záření najít uplatnění, a to v případech, kdy reakce hydroxylových radikálů probíhají velice pomalu (např. v případě halogenovaných alifatických uhlovodíků) [8].

Fotooxidace UV zářením je účinná při použití ionizujícího nebo polychromatického UV záření, přičemž homolýza vazby C-X u vysoce halogenovaných alifatických sloučenin vyžaduje vysoké dávky UV záření o vlnové délce nižší než 190 nm v případě vazby C-F a UV záření o vlnové délce 225 nm v případě vazby C-Cl. Nízkotlaká rtuťová výbojka je zdrojem UV-C záření o vlnové délce 253,7 nm, které je pro odstranění organických polutantů neúčinné, a proto se v praxi kombinuje s H₂O₂ a O₃, případně s katalyzátory (ionty železa, TiO₂). Tímto způsobem lze z odpadní vody odstranit různá halogenovaná rozpouštědla a aromatické sloučeniny. Nejvhodnějšími zdroji UV-C záření pro samotnou fotooxidaci bez přídatných látek jsou pak speciální střednětlaké rtuťové výbojky dopované sodíkem a nízkotlaké rtuťové výbojky s Xe emitující záření o vlnové délce 222 nm [9].

2.2.3 Elektrický výboj v kapalinách a vznik plazmatu

Ponoříme-li do kapaliny (zpravidla vodného roztoku) dvě elektrody, které napojíme na zdroj vysokého napětí (stejnoseměrného, střídavého či pulzního), může dojít v důsledku silného elektrického pole a naakumulování dostatečného množství energie v tomto systému k zapálení elektrického výboje, který má podobu tzv. plazmového kanálu (streameru) mezi vloženými elektrodami. Konfigurace těchto elektrod může být různá, přičemž možnými typy uspořádání jsou dvě velké ploché elektrody (obrázek 1a), jenž je značně neefektivní z důvodu nutnosti přívodu opravdu vysokého napětí, případně zajištění krátké vzdálenosti mezi těmito elektrodami, dále pak systém hrot-rovina (obrázek 1b), kde se intenzita elektrického pole dokáže kumulovat na špičce bodové elektrody (není tedy nutné vysoké napětí), anebo systém dvou plochých elektrod tentokrát oddělených diafragmou s velmi malým otvorem (obrázek 1c), kde se elektrické pole dostatečně zesiluje (opět není nutné vysoké napětí). Mechanismus iniciace elektrického výboje v kapalinách popisují dvě teorie – elektronová a tepelná (bublinová) [2, 8].



Obr. 1: Typy uspořádání elektrod: a) dvě ploché elektrody, b) systém hrot-rovina, c) dvě ploché elektrody s diafragmou s otvorem (šipky ve všech případech znázorňují směr intenzity elektrického pole)

Ve chvíli zapálení elektrického výboje a vzniku plazmových kanálů začne v systému souběžně probíhat několik fyzikálně-chemických dějů, které jsou více či méně ovlivňovány faktory, jako jsou vodivost a vlastnosti kapaliny, polarita vloženého napětí, oxidační stav elektrod aj. Mezi tyto děje patří zejména elektrolyza (vznik silného elektrického pole), přetlaková (rázová) vlna, emise ultrafialového záření a generace volných radikálů ($\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$), iontů (O_2^-) a molekul (H_2O_2 , H_2 , O_2 , O_3), přičemž k produkci ozónu dochází zejména v případě, kdy je v systému přítomen kyslík. Za nejdůležitější částice hojně se podílející na rozkladných procesech v systému (degradaci přítomných organických látek) jsou považovány hydroxylové a kyslíkové radikály ($\text{OH}\cdot$, $\text{O}\cdot$), ozón (O_3) a peroxid vodíku (H_2O_2) [2, 8]. Účinků těchto vysoce reaktivních částic se využívá právě v pokročilých oxidačních procesech (AOP), jež mají schopnost odbourávat z odpadní vody i vysoce rezistentní látky.

Vzniklé plazma je obecně definováno jako ionizovaný kvazineutrální plyn vykazující kolektivní chování. Je to směs převážně kladně nabitých iontů, elektronů a neutrálních částic,

přičemž kolektivním chováním rozumíme pohyby částic, které nezávisí pouze na lokálních podmínkách, ale rovněž na stavu plazmatu ve vzdálených oblastech. Elektrická pole, která byla vytvořena nabitými částicemi, silově působí na ostatní částice; kladně a záporně nabitě částice se pohybují podle svého náboje. Kvazineutralita plazmatu znamená zdánlivou neutralitu, kdy se v ionizovaném plynu sice vyskytují různě nabitě částice, ovšem množství záporného náboje je stejné jako množství kladného náboje, tedy výsledný náboj plazmatu jako celku je nulový. Nabitě částice se však mohou seskupovat a reagovat na elektrické síly vytvářením lokálních nábojů [13, 14].

Typ plazmatu určíme dle toho, zda se nachází či nenachází v teplotní rovnováze. V rovnovážném plazmatu mají všechny částice stejnou teplotu, tedy i energii, naopak v nerovnovážném plazmatu mají elektrony a těžké částice (molekuly, atomy, ionty) teplotu různou. Plazma lze vytvořit z plynného prostředí zahřátím na vysokou teplotu, silným elektrickým polem (stejnoseměrným nebo střídavým proudem) nebo elektromagnetickými vlnami (vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem). Výsledkem je vždy rychlejší pohyb částic (atomů a molekul), u kterých zároveň dochází i ke zvýšení jejich vnitřní rotační a vibrační energie. Díky zvyšující se četnosti srážek mezi těmito částicemi dochází k disociaci molekul a k ionizaci atomů, tedy ke vzniku volných nosičů náboje – lehkých elektronů a těžších iontů. Při zjišťování složení různých plynů v teplotním rozsahu 3 000 až 20 000 K bylo zjištěno, že při teplotách do 6 000 K převládají v systému složené molekuly a začíná se uplatňovat proces disociace, v rozmezí 6 000 K až 14 000 K převládají atomární složky a začíná se uplatňovat proces ionizace a při teplotách nad 14 000 K je nejméně polovina atomárních složek již ionizována. Podle způsobu vytvoření se plazma může nacházet v širokém spektru stavů od extrémně nerovnovážného po téměř kompletně teplotně rovnovážné [14, 15]. V případě elektrického výboje v kapalinách se jedná o nízkoteplotní nerovnovážné plazma.

2.3 Barevnost organických látek

2.3.1 Teorie barevnosti

Barva předmětu, kterou vnímá lidské oko, je dána propuštěním či odražením určitého podílu světla z celkového spektra bílého světla, které zahrnuje ultrafialovou, viditelnou a infračervenou oblast. Lidské oko vnímá pouze viditelnou část spektra, které se skládá z fialové, modré, zelené, žluté, oranžové a červené barvy, přičemž každé náleží jiný rozsah vlnových délek světelných paprsků (tabulka 1). Při dopadu bílého světla na předmět může dojít k jeho úplnému odražení, úplnému pohlcení či k absorpci jeho určité části. V prvním případě se předmět jeví jako bílý, ve druhém jako černý, ve třetím případě jako barevný, přičemž jeho vlastní barva závisí na absorbované části světla, zatímco lidské oko vnímá jeho odraženou část, a to jako komplementární (doplňkovou) barvu (tabulka 1) [16].

Tabulka 1: Oblast absorbovaného světla a doplňková barva pro daný rozsah vlnových délek

Vlnová délka [nm]	Oblast absorbovaného světla		Komplementární barva
do 380	ultrafialová		–
380 až 450	viditelná	fialová	žlutozelená
450 až 485		modrá	žlutá
485 až 565		zelená	purpurová
565 až 585		žlutá	modrá
585 až 610		oranžová	modrozelená
610 až 780		červená	azurová
nad 780	infračervená		–

Dochází-li k posunu barvy předmětu (absorpčního maxima) směrem k vyšším vlnovým délkám (od žluté k fialové), barva se prohlubuje a daný posun je nazýván jako batochromní (červený). Posunuje-li se barva předmětu směrem k nižším vlnovým délkám, barva se tzv. zvyšuje a nastává hypsochromní (modrý) posun. Vedle hloubky má každé barvivo také určitou intenzitu absorpčního pásu, která je stejně jako v případě výše zmíněných posunů dána strukturálními faktory (polohou substituentů). Zvyšování intenzity absorpce nazýváme hyperchromním efektem, snižování naopak hypochromním efektem. Barviva jsou též schopná vlivem různých vnějších vlivů (rozpuštědlo, teplota, světelné záření) měnit svůj odstín. Tyto změny rovněž závisí na konkrétní struktuře toho kterého barviva [16 – 18].

Aby mohla být organická sloučenina barvivem, musí mít její molekula takovou strukturu, která umožňuje absorpci elektromagnetického záření z viditelné nebo blízké ultrafialové oblasti (200 – 800 nm) a zároveň také umožňuje mechanickou či chemickou vazbu na vybarvovaný substrát. Organickou látku činí barevnou přítomnost tzv. chromoforů – skupin obsahujících dvojnou vazbu jako jsou např. azoskupiny $-N=N-$, nitroskupiny $-NO_2$, nitrososkupiny $-N=O$, karbonylové skupiny $-C=O$ aj. Vlastní sloučenina se pak nazývá chromogen. Chromogen však ještě nemusí být barvivem, protože nemá dostatečnou intenzitu a afinitu k substrátu. Toto zajistí až přítomnost tzv. auxochromů, což jsou skupiny s volnými elektronovými páry schopné interakce s π -elektronovým systémem chromoforu, jako např. hydroxyskupiny $-OH$, aminoskupiny $-NH_2$, alkylaminoskupiny, acetylaminoskupiny, halogeny, sulfoskupiny $-SO_3H$ a další. Chromogeny tedy mají vliv na barevnost látek, auxochromy ovlivňují jejich rozpustnost a intenzitu barvy [16, 18, 19].

Dalším charakteristickým znakem barviv je přítomnost tzv. koordinačně nenasycených atomů. To znamená, že atom je v molekule vázán s menším počtem sousedních atomů, než odpovídá jeho maximálnímu koordinačnímu číslu (např. trojvazný uhlík). Barevnost látek určuje rovněž přítomnost chinoidního jádra, které vzniká přechodem jádra benzenového a v neposlední řadě přítomnost dostatečně dlouhého řetězce konjugovaných dvojných vazeb a na něm připojených elektrondonorových a elektronaceptorových substituentů. Významnou

roli mezi organickými barvivy hrají substituované aromatické a heterocyklické sloučeniny [20].

Z chemického hlediska můžeme organická barviva dělit na nitrobarviva, nitrosobarviva, azobarviva, barviva antrachinonová, indigoidní, ftalocyaninová, sirná, difenyl- a trifenylmetanová, chinoniminová, oxazinová, thiaminová a azinová [16]. O azobarvivech, jež byla použita pro tuto práci, blíže pojednává kapitola 2.3.2.

2.3.2 Azobarviva

Azobarviva jsou organické sloučeniny, jejichž charakteristickým znakem je přítomnost jedné a více azoskupin ($-N=N-$), jež jsou zpravidla vázány na benzenový nebo naftalenový kruh, případně aromatický heterocyklus (např. pyrazol) či enolizovatelné alifatické skupiny (např. deriváty kyseliny acetyloctové). V přírodě se azosloučeniny vůbec nevyskytují, tudíž jsou to ryze syntetické látky, které lze poměrně snadno připravit diazotací aromatických a heteroaromatických aminů, kdy vznikají diazoniové ionty, a následnou azo-kopulační reakcí těchto iontů, jež je charakterizována elektrofilní aromatickou substitucí nukleofilního substrátu. Jinými metodami se azobarviva vyrábějí velice zřídka [17].

V celkové produkci barviv a pigmentů tvoří azobarviva nejpočetnější skupinu organických barviv disponující širokou barevnou škálou od žluté až po černou. Nad ostatními typy barviv vynikají zejména jednoduchostí výroby i aplikace, velkým množstvím variant výchozích látek pro jejich syntézu, různorodostí vlastností, vysokou světlostalostí, stálobarevností za vlhka a vysokými extinkčními koeficienty, jež mají za následek vysokou barvivost. Azobarviva jsou z tohoto důvodu ekonomicky velmi výhodná a postupně vytlačují dosud používaná antrachinonová barviva (modré odstíny), která mají hodnoty extinkčních koeficientů podstatně nižší a nejsou tudíž dostatečně efektivní [17, 20].

Pro tuto práci byla vybrána dvě azobarviva ze skupiny přímých (substantivních) azobarviv – Saturnová modř LB (C.I. Direct Blue 106) a Saturnová červen L4B (C.I. Direct Red 79) – což jsou látky vykazující silnou afinitu k celulóзовým vláknům (bavlněným, viskóзовým aj.), při jejichž aplikaci na textilie není třeba přídavku barvířského mořidla, jež se zpravidla používá pro podporu světlostalosti a stálobarevnosti [17].

2.4 UV-VIS spektrometrie

2.4.1 Princip UV-VIS spektrometrie

Podstatou molekulové absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti je měření a interpretace elektronových spekter molekul látek, které absorbují elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 200 až 800 nm. Jelikož způsob interakce záření se zkoumanou látkou přímo závisí na struktuře hmoty, lze na základě hodnot frekvence ν (nebo vlnové délky λ) studovat strukturu látek (kvalitativní analýza), nebo dle velikosti absorbance stanovit jejich koncentraci (kvantitativní analýza) [21].

Každému stavu částice (atomu, molekuly), který je popsán vlnovou funkcí, odpovídá určitá hodnota energie. Za normálních podmínek se molekula látky nachází v základním elektronovém stavu E_0 a její energie je rovna součtu základní elektronové E_e , vibrační E_v a rotační E_r energie:

$$E_0 = E_e + E_v + E_r \quad (10)$$

Pohlčením fotonů záření z UV-VIS oblasti elektromagnetického spektra přechází molekula do energeticky bohatšího excitovaného stavu, ve kterém setrvává řádově 10^{-9} s a ihned se vrací deexcitačními přechody za současného vyzáření energie zpět do stavu základního. Absorbovaná energie ΔE , která je rovna rozdílu energie stavu excitovaného E_1 a energie stavu základního E_0 , musí být rovna přijatému kvantu záření v souladu s rovnicí:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r, \quad (11)$$

kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence elektromagnetických vln ve vakuu, λ je vlnová délka záření a c je rychlost světla ve vakuu [21].

Velikost absorpce lze v absorpční spektrometrii vyjádřit pomocí transmitance T (propustnost), která je definována jako poměr toku monochromatického záření vzorkem prošlého Φ k toku záření na vzorek dopadajícího Φ_0 :

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (12)$$

Absorbance A je pro uvedené toky monochromatického záření definována následovně:

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = -\log T \quad (13)$$

K posouzení absorpce záření vzorkem slouží tzv. absorpční spektrum, které lze získat vynesáním závislosti veličiny úměrné intenzitě absorpce na veličině úměrné energii monochromatického záření, tj. absorbance A (případně transmitance T) na vlnové délce λ (případně frekvenci ν či vlnočtu $1/\lambda$). Absorpční spektrum je pak tvořeno souborem pásů, které odpovídají jednotlivým energetickým přechodům. Leží tedy v takové oblasti vlnových délek, které jsou pro danou látku typické a jejich poloha se využívá pro kvalitativní (strukturní) analýzu [18, 21].

2.4.2 Kvantitativní analýza

Jak již bylo uvedeno, kvantitativní analýza se zabývá stanovením koncentrace látek, což lze poměrně jednoduše uskutečnit dvěma způsoby. Často je doporučován přímý výpočet koncentrace analytu z naměřené absorbance za použití Bouguer-Lambert-Beerova zákona, který lze interpretovat například takto:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (14)$$

kde A je absorbance, c je látková koncentrace studované látky, l je tloušťka vrstvy měřeného roztoku (resp. kvety) a ε je molární extinkční (absorpční) koeficient, který vyjadřuje míru intenzity absorpce látky při dané vlnové délce. Hodnoty ε jsou podmíněné konstanty charakteristické pro analyzovanou látku, které závisejí na experimentálních (především přístrojových) podmínkách, proto je nutné je předem určit za stejných experimentálních podmínek a na stejném přístroji, jaký byl použit pro měření vzorku. Další podmínkou je čírost a nízká koncentrace zkoumaných roztoků (méně než 10^{-2} M) z důvodu eliminace fluorescence a rozptylu záření na koloidních částicích a zachování konstantního indexu lomu [21, 22].

Nejvhodnějším způsobem určení koncentrace analytu je metoda kalibrační křivky, která zahrnuje změření dostatečného počtu standardů o různé koncentraci a vysoké čistotě za definovaných podmínek a následné zpracování naměřených dat. Výsledky měření signálů standardů jsou zpracovány buď graficky jako závislost $A = f(c)$ při $l = \text{konst.}$ a zvolené konstantní vlnové délce (zpravidla λ_{max} , kterou lze zjistit vyhodnocením proměřeného spektra látky), nebo lineární regresí s použitím metody nejmenších čtverců, která umožňuje určení parametrů rovnice:

$$y = a \cdot c + b, \quad (15)$$

kde y vyjadřuje absorbanci, a je (molární) absorpční koeficient, c je koncentrace zkoumané látky a konstanta b představuje signál slepého pokusu (blanku) [21].

Použití metody kalibrační křivky je omezováno odchylkami, kdy již závislost $A = f(c)$ přestává být lineární. Tzv. pravé odchylky jsou důsledkem uplatňující se nové chemické rovnováhy nebo interakce v roztoku (disociace, asociace, polymerace, hydrolýza aj.), kdy se současně mění i hodnoty ε . Zdánlivé odchylky jsou fyzikálního charakteru a plynou především z nedostatečné monochromatickosti použitého záření (zejména při použití filtrů). Mírou odchylek je regresní koeficient R , jehož ideální hodnota se rovná 1. Naměřená hodnota absorbance tedy vždy leží v oblasti linearit, čehož lze docílit měřením za vždy stejných experimentálních podmínek [21].

2.4.3 Instrumentace

Měření absorpce v ultrafialové a viditelné oblasti spektra se provádí pomocí různých typů přístrojů. Jejich základními částmi jsou zdroj záření, zařízení pro umístění vzorku, disperzní soustava, pomocná optika a detektor záření [21].

Zdrojem záření rozumíme část přístrojového zařízení, která emituje primární záření, které je vzorkem absorbováno. Podmínkou je, aby záření bylo časově stálé, spojitě a dostatečně intenzivní. Toto zajišťují v případě ultrafialové oblasti vodíkové či deuteriové výbojky, v případě viditelné a blízké infračervené oblasti wolframové či halogenové žárovky [21].

Absorbující prostředí je tvořeno dvěma kyvetami. Do jedné kyvety je umístěn měřený roztok sledované látky, ve druhé je pak roztok srovnávací (blank). Kyvety mají konstantní známou vnitřní tloušťku absorbující vrstvy (od 0,1 cm do 10 cm). Podmínkou je, aby materiál, ze kterého jsou kyvety zhotoveny, neabsorboval záření ve sledovaném vlnovém rozsahu. Pro ultrafialovou oblast se proto používají kyvety křemenné, pro viditelnou oblast kyvety skleněné či plastové [21].

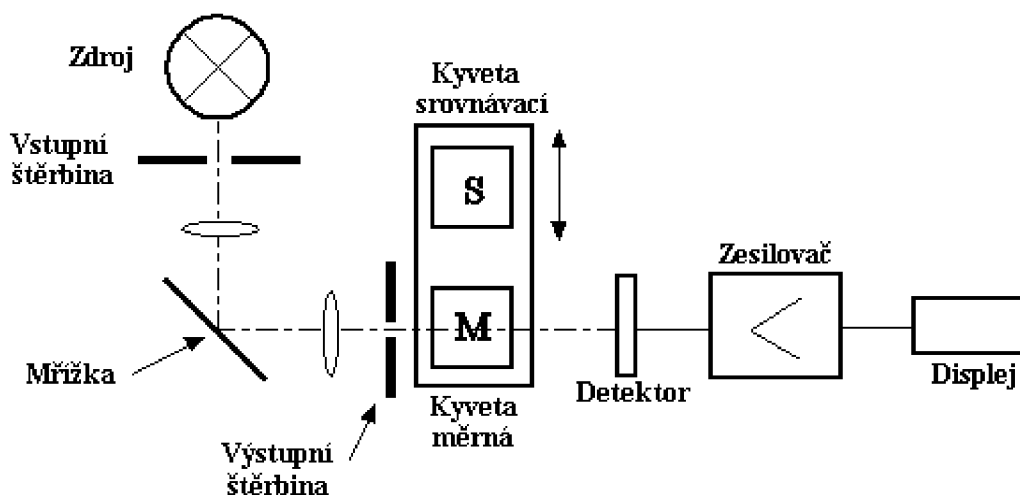
Disperzní soustava je zařízení pro rozdělení polychromatického záření vysílaného zdrojem na jednotlivé vlnové délky. Skládá se z monochromátorů a filtrů. Monochromátor je tvořen vstupní štěrbinou, disperzním prvkem (hranolem či odrazovou mřížkou), zaostřovacím systémem a výstupní štěrbinou. Vzniklé spektrální pásmo lze považovat za monochromatické [21].

Pro vedení či případné zaostřování svazku paprsku přístrojem slouží pomocná optika, kterou tvoří různé typy čoček, zrcadel, odrazové hranoly aj. [21].

Detektor záření představuje zařízení pro měření intenzity absorbovaného záření převodem energie záření na jinou formu energie (nejčastěji elektrickou), kterou lze jednoduše změřit.

Detekci zajišťují fotočlánky s Sb či Ag/Cs fotokatodou nebo fotonásobiče; naměřené hodnoty pak zobrazují různé druhy výstupních zařízení (displej, monitor, tiskárna) [18, 21].

Popsané základní části mohou být ve spektrometrických přístrojích řazeny buď v uspořádání jednopaprskovém (obrázek 2) či dvoupaprskovém. U jednopaprskových spektrofotometrů prochází záření ze zdroje po nastavení vlnové délky v monochromátoru nejprve srovnávací kyvetou obsahující rozpouštědlo totožné s rozpouštědlem přítomným v měrné kyvetě (ve kterém je rozpuštěný zkoumaný vzorek), kde je zeslabeno (odrazem nebo absorpcí) a dopadá na detektor. Vzniklý fotoelektrický proud je změřen a je mu přiřazena nulová hodnota absorbance. Po nahrazení srovnávací kyvety kyvetou měrnou je pak změřena jeho absorbance. Pro získání absorpčního spektra je nutno postup opakovat pro jednotlivé vlnové délky, proto je použití těchto přístrojů vhodné zejména pro určování koncentrace vzorků při konstantní vlnové délce. U dvoupaprskových spektrofotometrů je paprsek po výstupu z monochromátoru rozdělen zrcadly na paprsek procházející měrnou a paprsek procházející srovnávací kyvetou. Po výstupu z kyvet jsou oba paprsky opět pomocí zrcadel spojeny do paprsku společného, který dopadá na detektor [18, 21].



Obr. 2: Zjednodušené schéma jednopaprskového UV-VIS spektrofotometru

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Rozklad organických barviv působením ozónu

3.1.1 Aparatura a ostatní příslušenství

Hlavní součástí aparatury zvolené pro studium rozkladu zvolených azobarviv pomocí ozónu byl komerční generátor ozónu Lifepool 0.5 (Lifetech s.r.o.) běžně užívaný v sestavách pro úpravu vody v bazénech, hydromasážních vanách a whirlpoolech [23].

Zdrojem výchozího plynu pro generaci ozónu pomocí ozonizátoru byly tlakové láhve s kyslíkem a dusíkem, kde bylo možno pomocí dvou napojených průtokoměrů OMEGA FMA-A2408 nastavit objemové průtoky těchto plynů tak, aby vznikl čistý syntetický vzduch bez příměsí. Rovněž bylo možné zapojit do ozonizátoru samotnou láhev s kyslíkem, či čerpat do ozonizátoru technický vzduch přítomný v laboratoři.

K ozonizátoru byla pomocí silikonové hadičky připojena promývačka s roztokem zvoleného barviva, na kterou navazovala druhá promývačka, rovněž napojena pomocí gumové hadičky, tentokrát s 0,2 M roztokem KI, jež po zreagování s ozónem sloužil k následnému stanovení množství generovaného, resp. (ne)zreagovaného ozónu (kapitola 3.1.4).

Veškeré chemikálie byly váženy na digitálních analytických vahách Scaltec s přesností vážení 0,001 g. K měření času byly použity stopky. Hodnoty vodivosti byly měřeny v případě přidavku elektrolytu, a to konduktometrem GRYF 107L. Jednotlivé vzorky byly odebírány malou plastovou injekční stříkačkou o objemu 5 ml s nástavcem v podobě plastového brčka a umísťovány do plastových kyvet o rozměrech 1 cm × 1 cm × 4,5 cm. K měření absorpčních spekter všech dílčích vzorků roztoků barviv sloužil jednopaprskový spektrofotometr Helios Omega s počítačovým softwarem VisionLite.

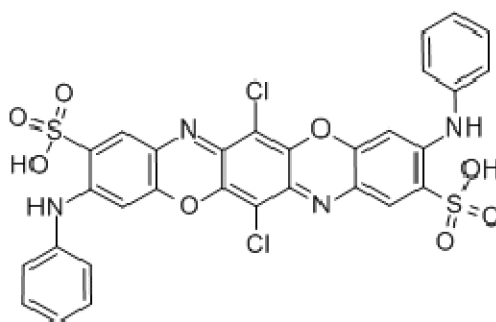
3.1.2 Použité chemikálie

Pro rozklad organických barviv pomocí ozónu byla vybrána dvě přímá azobarviva odlišných molekulových hmotností a molekulových struktur – Saturnová modř LB (C.I. Direct Blue 106) a Saturnová červeň L4B (C.I. Direct Red 79) – obě dobře rozpustná ve vodě. Jejich chemické struktury a naměřená absorpční spektra jsou znázorněna na obrázku 3 a 4, základní chemické vlastnosti včetně kalibračních rovnic pro kvantitativní analýzu pak shrnuje tabulka 2 [24, 25, 26]. Základní série měření čítala 8 roztoků barviva C.I. Direct Blue 106 různé počáteční koncentrace pohybující se od 10 mg.dm⁻³ do 150 mg.dm⁻³, referenční měření pak byla prováděna pro jednu zvolenou počáteční koncentraci barviva C.I. Direct Blue 106 a C.I. Direct Red 79, a to 90 mg.dm⁻³.

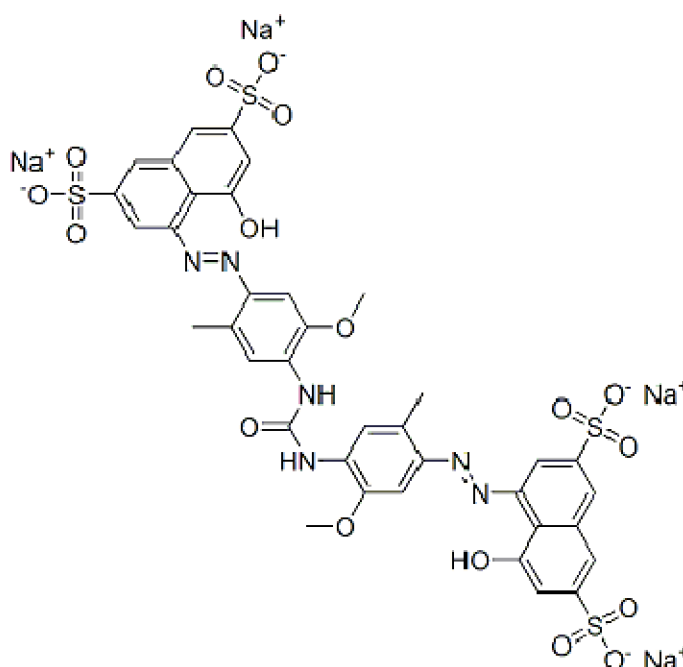
Tabulka 2: Základní chemické vlastnosti barviv Direct Blue 106 a Direct Red 79

Název barviva	Molekulový vzorec	Molekulová hmotnost [g.mol ⁻¹]	Charakteristická vlnová délka [nm]	Rovnice kalibrační křivky
Direct Blue 106	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O ₈ S ₂	697,52	591	y = 22,00x*
Direct Red 79	C ₃₇ H ₂₈ N ₆ Na ₄ O ₁₇ S ₄	1 048,87	509	y = 25,55x*

* proměnná y zde představuje hodnotu absorbance při charakteristické (maximální) vlnové délce a je bezrozměrnou veličinou, proměnná x je hmotnostní koncentrace barviva v roztoku v jednotkách mg.dm⁻³

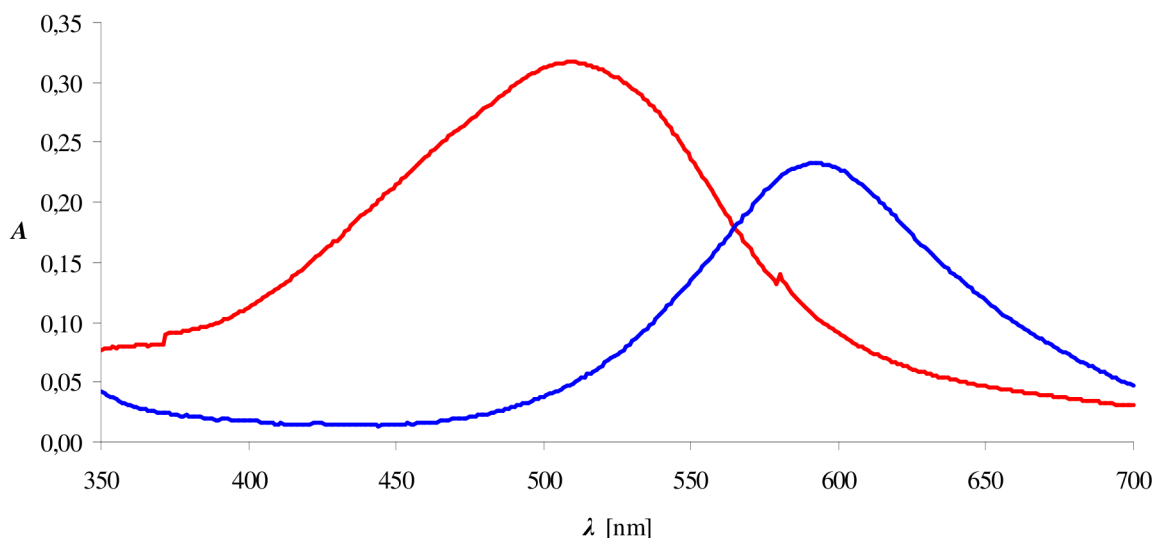


Direct Blue 106



Direct Red 79

Obr. 3: Struktura molekul barviv Direct Blue 106 a Direct Red 79



Obr. 4: Naměřená absorpční spektra použitých Saturnových barviv – koncentrace barviva 10 mg.dm^{-3} , maximální vlnová délka $\lambda_{\text{maxDR}} = 509 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{maxDB}} = 591 \text{ nm}$

V rámci referenčních měření byl vedle změny složení vstupního plynu pro generaci ozónu zkoumán i vliv různých přísad na rychlost odbourávání barviva C.I. Direct Blue 106. Dvě měření byla založena na přidavku elektrolytu (dvě sodné soli NaCl a Na_2SO_4) do roztoku barviva, jedno měření pak na snížení pH roztoku barviva za pomoci nepatrného množství 2 M roztoku kyseliny chlorovodíkové. Koncentrace elektrolytů byla zvolena na základě požadované vodivosti výsledného roztoku (platí, že čím více anorganické soli je přítomno v roztoku, tím větší vodivost vzniklý elektrolyt vykazuje), která byla stanovena na rozmezí $600 \mu\text{S.cm}^{-1}$ až $700 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Základní chemické vlastnosti použitých elektrolytů včetně jejich navážek a výsledných hodnot vodivosti roztoků shrnuje tabulka 3.

Tabulka 3: Vlastnosti použitých elektrolytů

Elektrolyt	Molekulová hmotnost [g.mol ⁻¹]	Vodivost [$\mu\text{S.cm}^{-1}$]	Hmotnostní koncentrace [g.dm ⁻³]
NaCl	58,44	620	0,26
Na_2SO_4	142,04	640	0,33

3.1.3 Metodika experimentu

Pro každou z 8 základních sérií měření bylo vždy do jedné z promývaček připraveno 100 ml vodného roztoku barviva C.I. Direct Blue 106 o různé koncentraci (10, 30, 50, 70, 90, 110, 130 a 150 mg.dm^{-3}), do druhé pak 100 ml 0,2 M roztoku KI. U referenčních měření byl postup obdobný jen s tím rozdílem, že byl do roztoku C.I. Direct Blue 106 přidán elektrolyt

(použité typy a navážky jsou uvedeny v tabulce 3, hodnota požadované vodivosti byla ověřována konduktometrem), případně kapka 2 M roztoku HCl pro snížení pH roztoku (na hodnotu přibližně 3 – 4), u jednoho měření pak bylo zaměněno barvivo C.I. Direct Blue 106 za C.I. Direct Red 79.

Používanou aparaturu nejlépe vystihuje následující schéma:

tlakové láhve (O_2 , N_2) → průtokoměry (pro každý plyn zvlášť) → ozonizátor → promývačka s roztokem barviva → promývačka s roztokem KI.

Všechna základní měření byla prováděna s použitím syntetického plynu (směs O_2 a N_2 v poměru 1:4, což odpovídá objemovým průtokům $0,3 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a $1,2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), jakožto výchozího plynu pro generaci ozónu o celkovém objemovém průtoku $1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; výkon ozonizátoru byl nastaven na maximální hodnotu, tj. 30 W (což odpovídá $3,2 \text{ mg O}_3$ za minutu), čas experimentu byl stanoven na základě pokusného měření na optimální dobu 20 minut.

Po sestavení aparatury, nastavení požadovaných experimentálních podmínek a zapnutí ozonizátoru byl každé 2 minuty – po vypnutí ozonizátoru a sečkání přibližně půl minuty, než všechny generovaný ozón probublá promývačkou s roztokem barviva – malou injekční stříkačkou s brčkem odebrán vzorek do připravené plastové kyvety (množství vzorku bylo vždy takové, aby naplnilo kyvetu, tzn. cca 4 ml) a následně proměřeno jeho absorpční spektrum (v rozsahu vlnových délek 350 – 700 nm) pomocí spektrofotometru. To platilo i pro nultý vzorek, tedy roztok barviva před započítáním jeho odbourávání. Po změření absorpčních spekter byl vzorek vrácen zpět do roztoku barviva a celý postup byl opakován až do uplynutí 20 minut stanovených pro experiment. Látkové koncentrace všech dílčích vzorků obou barviv byly vypočítány z maximální absorbance A_{\max} pomocí odpovídajících kalibračních rovnic uvedených v tabulce 2 (kapitola 3.1.2).

Při každé změně parametrů (výkon ozonizátoru, průtok plynu, složení plynu) bylo nutné před samotným měřením zjistit množství generovaného ozónu. Z aparatury byla vyřazena promývačka s roztokem barviva a po zapnutí ozonizátoru byl vznikající ozón 5 minut zaváděn rovnou do promývačky s 0,2 M roztokem KI, přičemž po vypnutí ozonizátoru bylo opět vyčkáno půl minuty, než veškerý vzniklý ozón probublal roztokem. Vzniklý žlutohnědý roztok byl poté okyselen 10 ml 2 M HCl a ztitrován 0,05 M roztokem $Na_2S_2O_3$, přičemž 1 ml spotřebovaného titračního činidla odpovídalo $1,2 \text{ mg}$ vygenerovaného ozónu (získanou hodnotu bylo nutné vynásobit čtyřmi, protože doba stanovená pro všechny experimenty byla 20 minut, nikoliv 5 minut). Obdobně se po každé naměřené sérii vzorků provedlo i stanovení nezreagovaného ozónu (z toho důvodu tedy byla vždy za promývačku s roztokem barviva zařazena ještě promývačka s 0,2 M roztokem KI). Výše popsaná chemická metoda stanovení množství ozónu se nazývá jodometrická titrace a její princip je blíže popsán v kapitole 3.1.4.

V rámci studie rozkladu barviva C.I. Direct Blue 106 bylo provedeno 9 referenčních měření pro zvolenou koncentraci barviva $90 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, kdy bylo měněno složení plynu pro generaci ozónu (O_2 , technický vzduch a syntetický vzduch), průtok plynu ($1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a $2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), výkon ozonizátoru (minimální a maximální výkon, což odpovídá $0,072 \text{ mg}$ a $3,2 \text{ mg O}_3$ za minutu), druh rozkládaného azobarviva (Direct Blue 106 a Direct Red 79), elektrolyt (žádný, NaCl a Na_2SO_4) a pH roztoku barviva (z neutrálního na kyselý). Všechna provedená měření (základní i referenční) shrnuje tabulka 4.

Tabulka 4: Přehled provedených měření

série měření	barvivo	koncentrace barviva [mg.dm ⁻³]	plyn	průtok plynu [dm ³ .min ⁻¹]	výkon ozonizátoru	elektrolyt	pH							
1	DB 106	150	syntetický vzduch	1,5	max.	-	neutr.							
2		130												
3		110												
4		90												
5		70												
6		50												
7		30												
8		10												
9	DB 106	90	technický vzduch	2	min.	-	neutr.							
10			kyslík											
11			syntetický vzduch					1						
12								1						
13								1,5	min.					
14									max.	NaCl				
15										Na ₂ SO ₄				
16									-	2,85				
17								DR 79					-	neutr.

3.1.4 Metody stanovení množství generovaného ozónu

Pro stanovení množství ozónu lze využít široké škály analytických metod, z nichž nejvhodnější jsou metody založené kupříkladu na chemické oxidaci, absorpci ultrafialového záření, katalytickém rozkladu, chemiluminiscenci či fluorescenci nebo štěpení dvojných vazeb. Většina z těchto metod není specifická pro ozón, nýbrž pro oxidační činidla všeobecně, přičemž pro kvantitativní stanovení právě ozónu se nejvíce používají první dva jmenované

způsoby, a to chemická metoda (jodometrická titrace a reakce s eugenolem) a fotochemická metoda (absorpce UV záření) [12].

K nejpropracovanějším a nejvíce užívaným chemickým metodám patří právě jodometrická titrace, jejíž výhoda tkví v absolutní přesnosti stanovení, ovšem na druhou stranu nedovoluje kvůli časové náročnosti provádět průběžná měření. Tento problém řeší fotochemická metoda, tedy metoda absorpce záření v ultrafialové oblasti, jež umožňuje okamžité stanovení množství ozónu a lze ji tedy použít v kontinuálním provozu. Obou uvedených metod je možné s požadovanou přesností využít pouze v případě stanovování ozónu vyráběného z kyslíku. V případě výroby ozónu ze vzduchu je proces kvantitativního stanovení ozónu provázen jistými komplikacemi (viz dále) [12].

Základem jodometrické metody je reakce ozónu s roztokem alkalického jodidu, při které se z jodidu vyloučí jod, který způsobí žluté až hnědé zbarvení roztoku. Plyn z výbojového prostoru je veden do série obvykle dvou až čtyř promývaček (z důvodu zamezení úniku byť jen stopového množství nezachyceného ozónu, resp. vznikajícího jodu), ve kterých je 0,2 M KI. Roztok KI reaguje podle následující chemické rovnice:



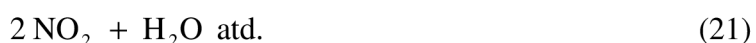
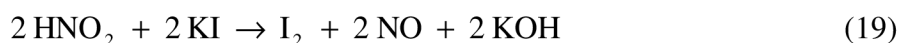
Jodometrické stanovení je založeno na oxidovatelnosti jodidu na jod a naopak na redukovatelnosti jodu na jodid. Celý proces popisuje jednoduchá vratná reakce:



Po ukončení reakce (rovnice 16) se vzniklý roztok okyselí 2 M HCl (na každých 100 ml roztoku připadá 10 ml 2 M HCl) a poté se titruje 0,05 M roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ až do odbarvení. Pro zcitlivění reakce lze přidat před koncem titrace roztok škrobu (zředěný škrobový maz reaguje za studena se stopami jodu za vzniku modrého zbarvení). Množství ozónu se následně určí z množství spotřebovaného 0,05 M titračního roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Z chemické kinetiky bylo zjištěno, že 1 ml 0,05 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odpovídá 1,2 mg ozonu [12].

Jelikož je výroba ozónu z kyslíku v průmyslovém měřítku značně neefektivní, vyrábí se ozón přednostně ze vzduchu, což s sebou nese vznik nežádoucích produktů, jejichž přítomnost může značně zkreslovat výsledky stanovení. Při výrobě ozónu ze suchého vzduchu vzniká značné množství oxidů dusíku, pokud navíc k výrobě ozónu použijeme vlhký vzduch, mohou vedle oxidů dusíku vznikat ještě další látky (zpravidla tvořené O, H a N). Naopak peroxid vodíku, kyselina peroctová, oxid siřičitý a různá redukční a oxidační činidla přítomná ve vzduchu nemají na stanovení množství ozonu ve vzduchu vliv [12].

Oxidy dusíku narušují správný průběh jodometrického stanovení tím, že stejně jako ozón vylučují z roztoku KI jod (rovnice 18 a 19) a vznikající NO se opakovaně vrací do reakčního mechanismu (rovnice 20 a 21):



Výsledkem jsou pak neopodstatněně vysoké účinnosti generace ozónu ze vzduchu, a proto je nutno vždy uvést, jakou metodou byla produkce ozónu určována [12].

Požadavkům této diplomové práce nejlépe odpovídala výše popsaná jodometrická metoda, přičemž bylo použito její zjednodušené provedení, tj. zavedení pouze jedné promývačky a absence škrobového mazu při titraci (přechod mezi hnědým resp. žlutým zbarvením roztoku a jeho odbarvením byl dostatečně zřetelný). Vliv oxidů dusíku vznikajících při výrobě ozónu ze vzduchu (ať už technického či syntetického) na výsledné hodnoty množství generovaného resp. nezreagovaného ozónu byl zanedbán.

3.2 Rozklad organických barviv pomocí UV záření

3.2.1 Reaktor a ostatní příslušenství

Aparaturu pro rozklad organických barviv pomocí UV záření tvořil samostatný komerční UV sterilizátor Sterilight ze série Silver (obrázek 5) o objemu 275 ml, který byl použit nestandardně jako bezprůtokový reaktor (bez napojení hadiček) [27]. UV sterilizátory nacházejí uplatnění při dezinfekci pitné, užitkové a bazénové vody a sestávají z reaktoru válcovitého tvaru z nerezové oceli a elektrického kontrolního zařízení, přičemž uvnitř válce je trubice z křemíkového skla, jež obsahuje UV zářič – v případě použitého zařízení je to zářič typu Sterilume™-EX, tedy nízkotlaká rtuťová výbojka o délce 21 cm a výkonu 10 W, produkující UV záření o vlnové délce 254 nm [28, 29].



Obr. 5: UV sterilizátor Sterilight Silver

Veškeré chemikálie byly stejně jako v případě rozkladu barviv ozónem váženy na digitálních analytických vahách Scaltec s přesností vážení 0,001 g. K měření času byly použity stopky. Hodnoty vodivosti roztoku barviva byly v případě přidavku elektrolytu měřeny konduktometrem GRYF 107L. Ke změření pH roztoku v případě přidavku HCl byl použit pH metr inoLAB (WTW SERIES). Jednotlivé vzorky byly odebírány malou injekční stříkačkou s nástavcem v podobě plastového brčka o objemu 5 ml a umísťovány do plastových kyvet o rozměrech 1 cm × 1 cm × 4,5 cm. K měření absorpčních spekter všech dílčích vzorků roztoků barviv sloužil jednopaprskový spektrofotometr Helios Omega s počítačovým softwarem VisionLite.

3.2.2 Použité chemikálie

Pro rozklad organických barviv pomocí UV záření byla stejně jako v případě rozkladu pomocí ozónu vybrána barviva Saturnová modř LB (C.I. Direct Blue 106) a Saturnová červeň L4B (C.I. Direct Red 79), jejichž bližší specifikace již byla uvedena v kapitole 3.1.2. Pro experiment bylo zvoleno 5 sérií vzorků, přičemž každý výchozí roztok barviva měl stejnou koncentraci (10 mg.dm^{-3}) a měnily se pouze experimentální podmínky, konkrétně druh barviva, druh elektrolytu a pH roztoku barviva.

Vliv přítomnosti elektrolytu na rychlost rozkladu barviva byl zkoumán v případě barviva C.I. Direct Blue 106 a byly zde použity stejné elektrolyty jako tomu bylo u rozkladu azobarviv pomocí ozónu, tedy NaCl a Na_2SO_4 , a jejich koncentrace byla taktéž určena dle požadované vodivosti výsledného roztoku ($600 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$ až $700 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$). Potřebné údaje shrnuje tabulka 5. Vliv pH roztoku barviva na jeho rozklad byl taktéž sledován u barviva C.I. Direct Blue 106 a byl realizován pomocí přídatku 2 M roztoku kyseliny chlorovodíkové. Barvivo C.I. Direct Red 79 zde sloužilo k porovnání vlivu molekulové struktury na rychlost rozkladu, obdobně jako v případě rozkladu barviv ozónem.

Tabulka 5: Vlastnosti použitých elektrolytů

Elektrolyt	Molekulová hmotnost [g.mol ⁻¹]	Vodivost [$\mu\text{S.cm}^{-1}$]	Hmotnostní koncentrace [g.dm ⁻³]
NaCl	58,44	690	0,290
Na_2SO_4	142,04	670	0,357

3.2.3 Metodika experimentu

V rámci experimentu bylo provedeno 5 sérií měření, přičemž výchozí roztok barviva pro všechna měření měl stejnou koncentraci (10 mg.dm^{-3}). Čtyři série byly měřeny s barvivem C.I. Direct Blue 106, zbývající jedno měření pak s barvivem C.I. Direct Red 79, které sloužilo ke studiu vlivu molekulové struktury na rozklad barviva. Každá série měření probíhala za jiných experimentálních podmínek, kdy byla ve dvou případech do roztoku barviva přidána anorganická sůl jakožto elektrolyt (NaCl a Na_2SO_4) za účelem změny vodivosti roztoku, kterou bylo možno jednoduše ověřit pomocí konduktometru. V jednom případě byl pak roztok okyselen kapkou (0,2 ml) 2 M HCl za účelem snížení pH roztoku barviva, což může mít větší či menší vliv na mechanismus rozkladu organického barviva. Jedna série byla naměřena bez přídatku další látky a sloužila jako základní série, s jejímiž výsledky se následně porovnávaly výsledky všech ostatních měření. Navážky použitých elektrolytů jsou uvedeny v tabulce 5, všechna provedená měření pak přehledně shrnuje tabulka 6.

Tabulka 6: Přehled provedených měření

série měření	barvivo	koncentrace barviva [mg.dm ⁻³]	elektrolyt	pH
1	DR 79	10	–	neutr.
2	DB 106			
3			NaCl	
4			Na ₂ SO ₄	
5			–	3,5

Jak již bylo uvedeno v kapitole 3.2.1, celou aparaturu tvořilo jediné zařízení, a to komerční UV sterilizátor o objemu 275 ml, do něhož byl pomocí nálevky nalit připravený roztok barviva. Po zapojení sterilizátoru do elektrické sítě byl pomocí stopek odměřován čas, kdy byl po každých patnácti minutách reaktor vypnut a pomocí injekční stříkačky s brčkem odebrán vzorek o objemu cca 4 ml do připravené plastové kyvety a jeho barevné spektrum bylo následně proměřeno pomocí spektrofotometru v rozsahu vlnových délek 350 – 700 nm (spektrometrické měření bylo provedeno i v případě nultého vzorku ještě před započítáním rozkladu). Po proměření absorpčního spektra každého vzorku byl vzorek vrácen zpět do reaktoru kvůli zachování konstantního objemu reakční směsi. Takto se postupovalo až do uplynutí doby 60 minut, jež byla na začátku měření stanovena na základě pokusného měření. Pro rovnoměrné rozptýlení částic do celého objemu bylo s reaktorem každých pět minut ručně zatřepáno. Látkové koncentrace všech dílčích vzorků obou barviv byly vypočítány z maximální absorbance A_{\max} pomocí odpovídajících kalibračních rovnic uvedených v tabulce 2 (kapitola 3.1.2).

3.3 Rozklad organických barviv elektrolýzou

Jelikož s touto diplomovou prací úzce souvisí moje bakalářská práce, která se zabývala vlivem elektrolýzy na rozklad organických barviv ve vodném roztoku, jež je jedním z dílčích dějů probíhajících ve stejnosměrném nízkoteplotním plazmatu, zahrnuji do diplomové práce i některé výsledky, které jsem při svém výzkumu týkajícím se elektrolýzy získala. Stručnou charakteristiku provedeného experimentu včetně vybraných nastavení experimentálních podmínek shrnují následující tři kapitoly.

3.3.1 Elektrolýzér a ostatní příslušenství

Při studiu vlivu elektrolýzy na rozklad vybraných organických barviv tvořila jednodemorový elektrolýzér skleněná vana tvaru kvádrů o rozměrech 16 cm × 10 cm × 10 cm (šířka × výška × hloubka) dostatečně velká pro objem 1 litru elektrolytu. Do vany byly rovnoběžně s jejími svislými stěnami paralelně umístěny pomocí dvou polykarbonátových stojánek dvě elektrody z nerezové oceli o rozměrech 5 cm × 12 cm, jejichž vzájemná vzdálenost byla 1,4 cm. Pro většinu měření byly použity elektrody z nerezové oceli, pro srovnání pak elektrody platinové. Pro získání konstantního proudu (200 mA) byly

elektrody napojeny na zdroj stejnosměrného napětí (DIAMETRAL S124R50E) o velikosti přibližně 11 V. K rovnoměrnému rozptýlení částic do celého objemu roztoku bylo použito elektromagnetické míchadlo. Fotografie kompletní aparatury je znázorněna na obrázku 6 na konci této kapitoly [26].

Veškeré použité chemikálie byly váženy na digitálních analytických vahách Scaltec s přesností 0,001 g. K měření času byly použity stopky. Hodnoty vodivosti byly měřeny konduktometrem GRYF 107L. Jednotlivé vzorky byly odebírány malou injekční stříkačkou o objemu 5 ml a umísťovány do skleněných zkumavek. Absorbance dílčích vzorků byla proměřována na dvoupraprskovém spektrofotometru Helios Alfa s použitím plastových kyvet o rozměrech 1 cm × 1 cm × 4,5 cm [26].



Obr. 6: Elektrolyzátor se zdrojem napětí, elektromagnetickým míchadlem a Pt elektrodami

3.3.2 Použité chemikálie

Pro elektrolytický rozklad byla vybrána stejná azobarviva jako v případě studia rozkladu organických barviv působením ozónu a UV záření, tedy Saturnová modř LB (C.I. Direct Blue 106) a Saturnová červeň L4B (C.I. Direct Red 79), jejichž bližší charakteristika je uvedena v kapitole 3.1.2. Pro všechny série měření byla zvolena jednotná navážka 15 mg na 1 litr destilované vody, což odpovídá hmotnostní koncentraci $15 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [26].

Za elektrolyty byly pro měření zvoleny stejně jako v případě studia vlivu ozónu a UV záření na rozklad organických barviv sodné anorganické soli – chlorid sodný a síran sodný – jejichž koncentrace byla dána požadovanou vodivostí roztoku barviva (různá koncentrace elektrolytu má za následek různou vodivost roztoku), jež byla stanovena na přibližně $500 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Vybrané vlastnosti použitých elektrolytů jsou uvedeny v tabulce 7 [26].

Tabulka 7: Vlastnosti použitých elektrolytů

Elektrolyt	Molekulová hmotnost [g.mol ⁻¹]	Vodivost [μS.cm ⁻¹]	Hmotnostní koncentrace [g.dm ⁻³]
NaCl	58,44	500	0,234
Na ₂ SO ₄	142,04		0,285

3.3.3 Metodika experimentu

Pro každou sérii měření byl připraven 1 litr roztoku zvoleného azobarviva o koncentraci 15 mg.dm⁻³, ve kterém bylo rozpuštěno příslušné množství elektrolytu (NaCl nebo Na₂SO₄). Do vaničky s roztokem byly do stojánek paralelně umístěny nerezové elektrody, které byly za pomoci vodičů napojeny na zdroj stejnosměrného napětí [26]. Navážky obou elektrolytů byly stanoveny na základě požadované vodivosti roztoku a jsou uvedeny v tabulce 7 (kapitola 3.3.2).

Měření probíhala vždy při konstantním proudu 200 mA a elektrické napětí v systému se pohybovalo v rozmezí od 11 V do 12 V. Hodnoty napětí byly průběžně kontrolovány, a to každou 1 minutu. Čas měření byl nastaven na 20 minut, přičemž každé dvě minuty (včetně nulté) byl malou injekční stříkačkou odebrán vzorek do připravené zkumavky. Množství vzorku bylo vždy takové, aby naplnilo kyvetu, tzn. cca 4 ml. Každé 4 minuty byla navíc konduktometrem kontrolována hodnota vodivosti. Měření bylo prováděno při konstantní laboratorní teplotě 24,5 °C a roztok byl po celou dobu měření důkladně promícháván pomocí elektromagnetického míchadla [26].

Všechny do zkumavek odebrané vzorky byly na konci měření umístěny do připravených plastových kyvet a pomocí spektrofotometru byla proměřena jejich absorbance při fixní vlnové délce. Látkové koncentrace všech dílčích vzorků obou barviv byly vypočítány z odpovídající hodnoty maximální absorbance A_{\max} pomocí kalibračních rovnic uvedených v tabulce 2 [26]. Vybraná nastavení experimentálních podmínek shrnuje tabulka 8.

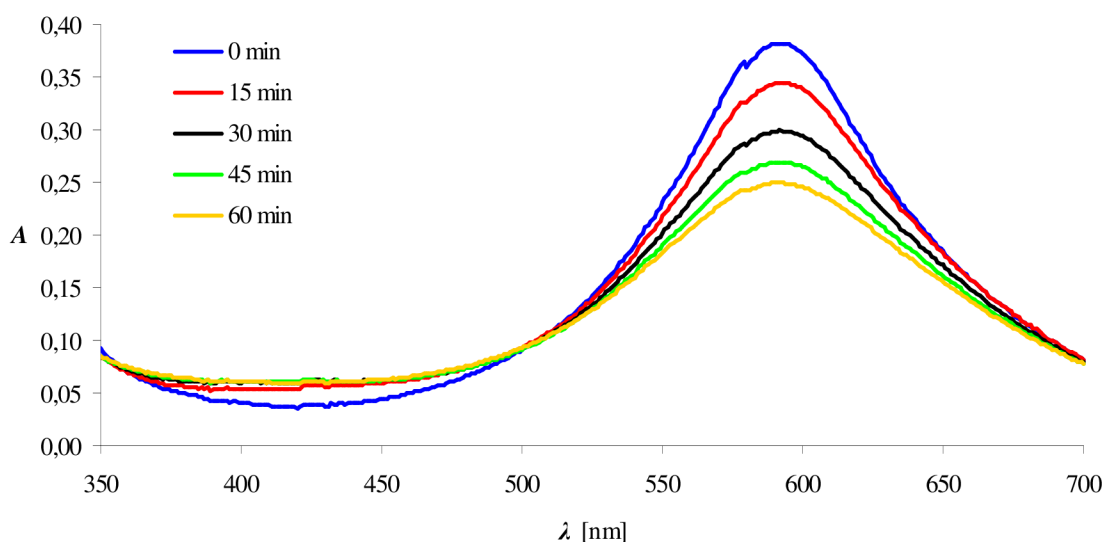
Tabulka 8: Přehled vybraných měření

série měření	barvivo	koncentrace barviva [mg.dm ⁻³]	elektrolyt
1	DR 79	15	NaCl
2	DB 106		
3			Na ₂ SO ₄

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Všechna potřebná data byla naměřena pomocí spektrofotometru a následně graficky zpracována. Ve všech případech byla sledována závislost relativní koncentrace barviva na čase; relativní koncentrace použitých barviv byla vypočítána na základě naměřených hodnot maximální absorpance s pomocí příslušných kalibračních rovnic. V rámci všech vzorků (ozón, UV záření) byla proměřována vždy celá absorpční spektra v rozsahu vlnových délek 350 až 700 nm, v případě elektrolýzy byla absorpance měřena při fixní vlnové délce.

Co se týče rozkladu organických barviv ozónem a UV zářením, byl v absorpčních spektrech příslušejících jednotlivým vzorkům barviva rozkládaného ozónem pozorován téměř nulový posun maxima (batochromní posun v rozsahu maximálně několika nm), v případě UV záření dokonce žádný. To poukazuje na skutečnost, že během rozkladu nedocházelo ke vzniku jiných barevných produktů či nových charakteristických funkčních skupin a dvojných vazeb. Jako ukázka slouží následující graf (obrázek 7), který znázorňuje naměřená absorpční spektra vybrané série vzorků barviva Direct Blue 106 rozkládaného UV zářením:

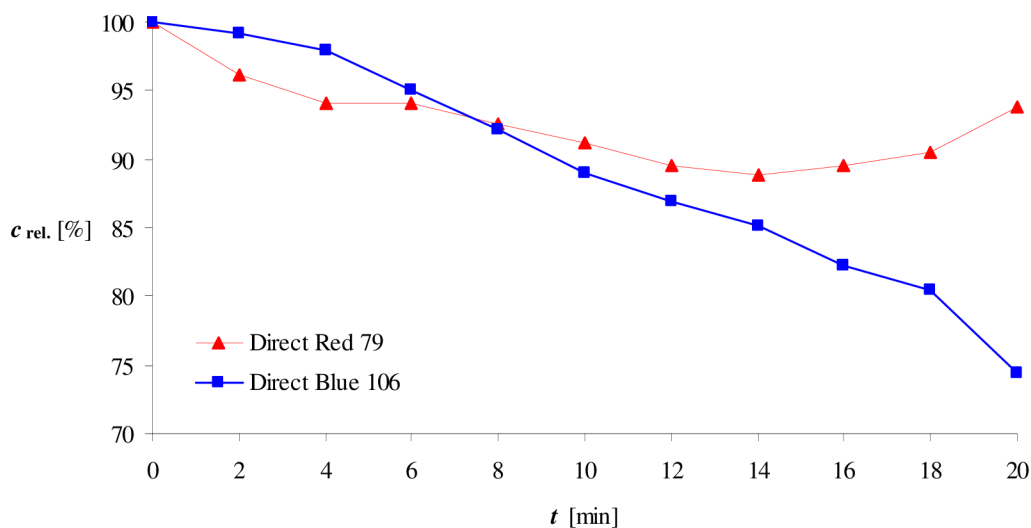


Obr. 7: Přehled absorpčních spekter barviva Direct Blue 106 během rozkladu UV zářením – počáteční koncentrace barviva $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, elektrolyt NaCl, $G = 690 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 592 \text{ nm}$

4.1 Vliv chemické struktury molekul barviv (elektrolýza, ozón, UV záření)

V rámci studia účinnosti metod AOP na rozklad organických barviv byl jako první studován vliv chemické struktury molekul vybraných azobarviv, která byla zvolena tak, aby měla výrazně odlišnou molekulovou strukturu i velikost. V případě elektrolytického rozkladu byly použity roztoky barviv Direct Blue 106 a Direct Red 79 o koncentraci $0,015 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Vodivost roztoku byla nastavena na $500 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pomocí elektrolytu NaCl, hodnota proudu byla nastavena na 200 mA a elektrické napětí bylo v obou případech přibližně 11 V. Elektrody

byly z nerezové oceli. Závislost relativní koncentrace obou barviv na čase znázorňuje obrázek 8 [26].



Obr. 8: Vliv chemické struktury molekul na rozklad barviv Direct Blue 106 a Direct Red 79 pomocí elektrolýzy – počáteční koncentrace barviv 15 mg.dm^{-3} , elektrolyt NaCl, $G = 500 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$, $I = 200 \text{ mA}$, $U = 11 \text{ V}$, nerezové elektrody

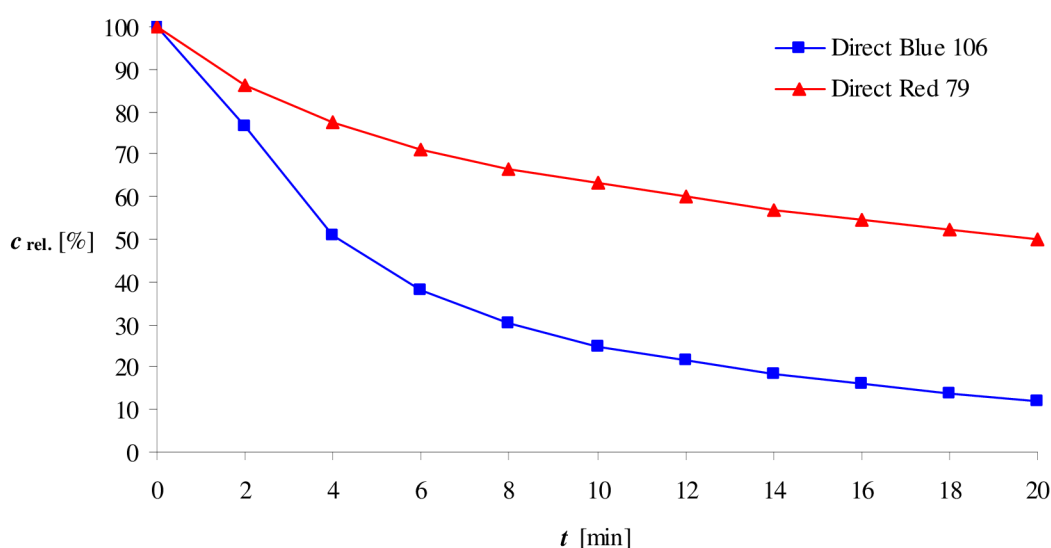
Během experimentu se viditelně lépe odbarvoval roztok barviva Direct Blue 106, u barviva Direct Red 79 změna barvy nebyla okem téměř zaznamenána. Z grafu je zřejmé, že k podstatně většímu odbourání došlo v případě barviva Direct Blue 106, a to o téměř 26 %. U barviva Direct Red 79 došlo po čtrnácté minutě k nárůstu hodnot absorbance, což lze vysvětlit vznikem meziproductů, které negativně ovlivnily spektrometrická měření. Můžeme pouze odhadovat, že k odbourání červeného barviva došlo minimálně z 11 % [26].

Při oxidaci azobarviv Direct Blue 106 a Direct Red 79 ozónem bylo dosaženo výrazně většího poklesu relativní koncentrace, a to o celých 88 % v případě barviva Direct Blue 106 a o 50 % v případě barviva Direct Red 79. Čas experimentu byl srovnatelný s elektrolytickým rozkladem (tedy 20 minut), z čehož je patrné, že ozón má mnohem větší oxidační účinky než anodická oxidace. Koncentrace obou barviv byla 90 mg.dm^{-3} , za výchozí plyn pro generaci ozónu byl zvolen syntetický vzduch o objemovém průtoku $1,5 \text{ dm}^3.\text{min}^{-1}$ a výkon ozonizátoru byl nastaven na maximální hodnotu (30 W). Grafickou závislost relativní koncentrace obou barviv na čase znázorňuje obrázek 9 (na konci kapitoly).

Obdobné měření bylo provedeno i v případě aplikace UV záření na zvolená azobarviva (počáteční koncentrace zde byla 10 mg.dm^{-3}), přičemž výstupem bylo zjištění, že ani po 1 h ozařování roztoku barviva Direct Red 79 nedošlo k žádným změnám, toto barvivo na UV záření vůbec nereagovalo. V případě barviva Direct Blue 106 došlo k poklesu relativní koncentrace o 30 %. Ve srovnání s účinky ozónu na barvivo Direct Blue 106 je tento pokles zanedbatelný, ve srovnání s účinky elektrolýzy taktéž (zatímco elektrolýzou se dané barvivo rozloží z téměř 30 % po dvaceti minutách, tak v případě UV záření pro stejný výsledek

potřebujeme trojnásobek času). I přes to však nelze fotolýzu UV zářením ve spojitosti s organickými barvivy (konkrétně azobarvivy) označit za zcela neefektivní.

Rozdílná míra rozkladu zvolených azobarviv je pravděpodobně způsobena jejich odlišnou strukturou. Molekula barviva Direct Red 79 obsahuje mnohem více charakteristických barevných funkčních skupin a dvojných vazeb, než je tomu v případě barviva Direct Blue 106, jehož molekula je navíc menší a méně rozvětvená. Z toho vyplývá, že čím více barevných prvků molekula barviva obsahuje, tím je k její destrukci nutná delší doba, větší energie a množství částic reaktivních částic. Nejmarkantněji na tento fakt poukazuje právě neodbouratelnost barviva Direct Red 79 působením UV záření.



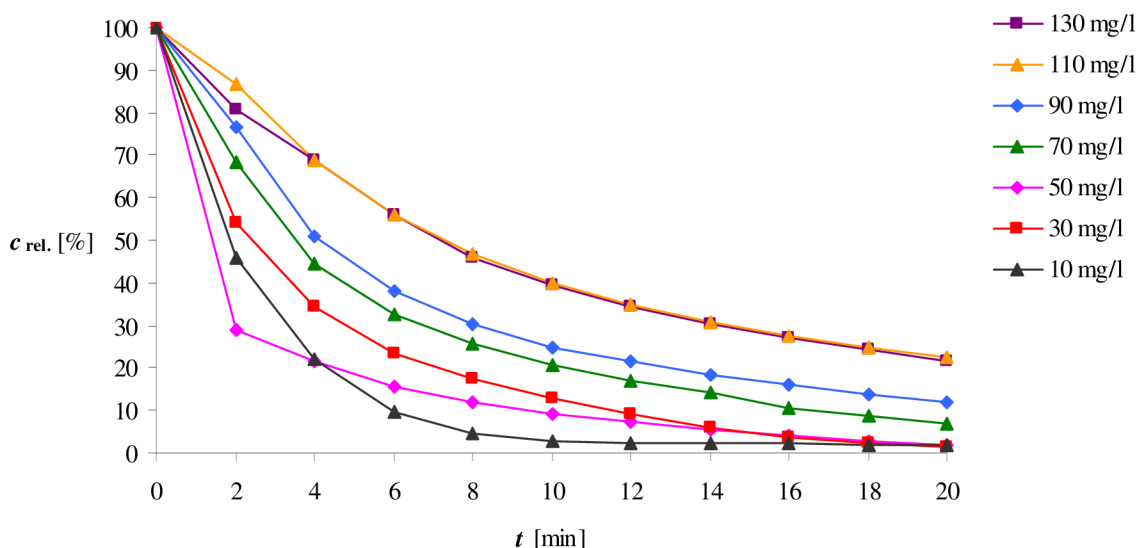
Obr. 9: Vliv chemické struktury molekul na rozklad barviv Direct Blue 106 a Direct Red 79 pomocí ozónu – počáteční koncentrace barviv 90 mg.dm^{-3} , syntetický vzduch, průtok plynu $1,5 \text{ dm}^3.\text{min}^{-1}$, max. výkon ozonizátoru ($3,2 \text{ mg O}_3/\text{min}$, resp. 30 W)

4.2 Vliv počáteční koncentrace barviva (ozón)

Během studia vlivu ozónu na rozklad barviva Direct Blue 106 byl sledován i vliv jeho počáteční koncentrace. Celkem bylo namícháno 7 roztoků barviva o různé koncentraci pohybující se od 10 mg.dm^{-3} do 130 mg.dm^{-3} . Za výchozí plyn byl zvolen syntetický vzduch o objemovém průtoku $1,5 \text{ dm}^3.\text{min}^{-1}$ a výkon ozonizátoru byl nastaven na maximální hodnotu (30 W). Závislost relativní koncentrace zvoleného barviva na čase při různých hodnotách počáteční koncentrace je znázorněna na obrázku 10.

Z grafu vyplývá, že míra degradace barviva Direct Blue 106 je přímoúměrná hodnotě zvolené počáteční koncentrace, tedy čím vyšší koncentrace barviva je přítomna v roztoku, tím déle probíhá jeho rozklad. V rámci této úměry můžeme v grafu nalézt jisté odchylky, a to v případě koncentrace 50 mg.dm^{-3} , 110 mg.dm^{-3} a 130 mg.dm^{-3} . Zde lze ovšem předpokládat, že byl roztok barviva pouze nesprávně namíchán. Rovněž zde můžeme vidět, že při nejnižší zvolené koncentraci barviva (10 mg.dm^{-3}) stačilo pouhých 10 minut k jeho

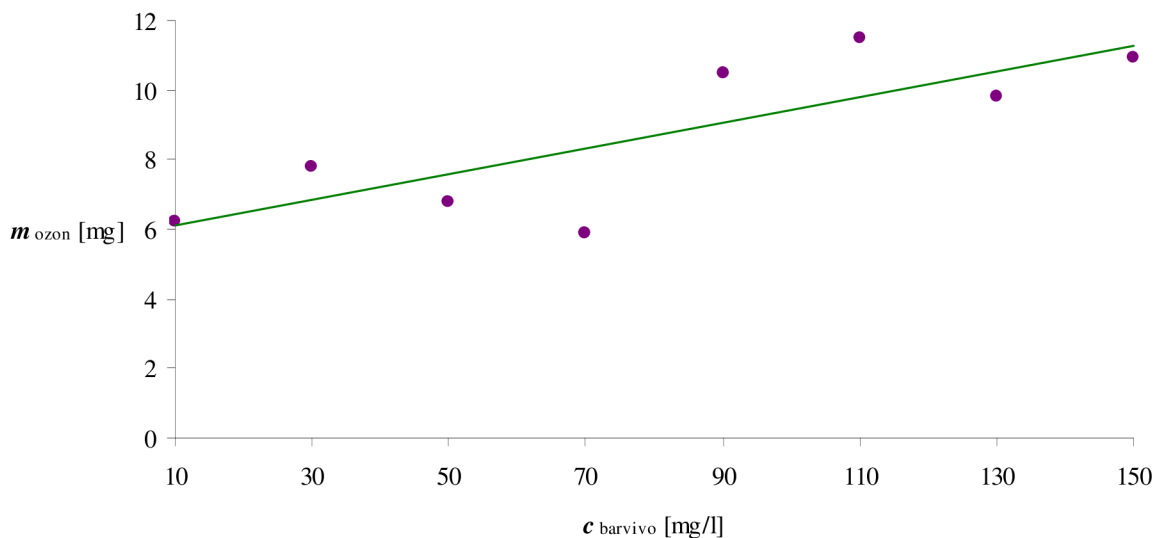
téměř úplnému odbourání (na 2 % původní koncentrace). Co se týče nejkonzentrovanejších roztoků barviva, jejich degradace proběhla po dvaceti minutách ze 78 %. Tyto výsledky opět poukazují na vysokou efektivitu oxidace ozónem.



Obr. 10: Vliv různě zvolené počáteční koncentrace barviva Direct Blue 106 na jeho rozklad pomocí ozónu – syntetický vzduch, průtok plynu $1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, max. výkon ozonizátoru ($3,2 \text{ mg O}_3/\text{min}$, resp. 30 W)

V rámci výše uvedených měření pro studium vlivu počáteční koncentrace na rozklad barviva Direct Blue 106 byla pro jednotlivé roztoky barviva za pomoci jodometrické titrace stanovována spotřeba ozónu (obrázek 11). Výsledný graf potvrzuje původní hypotézu, že čím vyšší koncentrace barviva je v roztoku přítomna, tím více ozónu se spotřebuje na jeho odbourání. Odchytky od lineární přímky jsou pravděpodobně způsobeny časovou proměnlivostí množství ozónu generovaného z ozonizátoru (množství generovaného ozónu bylo stanovováno po 5 minutách, kdežto množství nezreagovaného ozónu bylo stanovováno po 20 minutách).

Jak je rovněž patrné z grafu, celkové množství ozónu potřebné pro rozklad je velmi malé (za dobu 20 minut je to několik miligramů), což navádí k myšlence, že by bylo vhodné sériově zapojit několik promývaček s roztokem barviva za sebou, čímž by se „ušetřil“ ozón spotřebovaný v rámci experimentu. Toto by mělo význam zejména při průmyslovém využití, kdy by se nezreagovaný ozón zaváděl zpět do čištěné vody (tedy vracel zpět do oběhu).

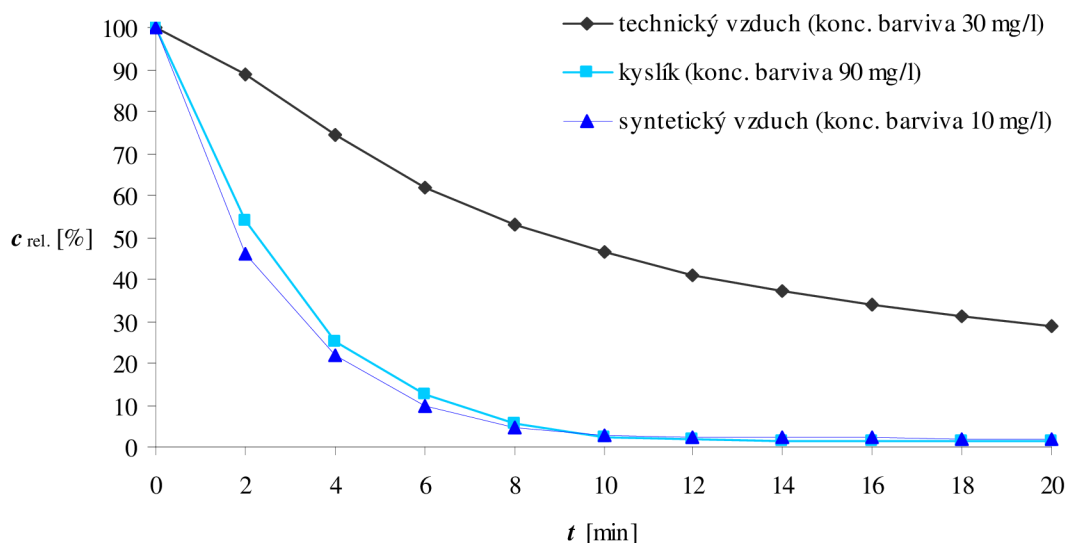


Obr. 11: Vliv koncentrace barviva Direct Blue 106 na spotřebu ozónu – syntetický vzduch, průtok plynu $1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, max. výkon ozonizátoru ($3,2 \text{ mg O}_3/\text{min}$, resp. 30 W), čas 20 min

4.3 Vliv druhu výchozího plynu pro generaci ozónu (ozón)

Pro výrobu ozónu je vždy nutný kyslík, a proto lze ozón vyrobit buď z čistého kyslíku, což je v průmyslovém měřítku poměrně neefektivní, anebo z technického vzduchu, který představuje poměrně lacinou variantu a běžně se pro výrobu ozónu používá. V rámci studie rozkladu vybraných azobarviv oxidací ozónem byly zvoleny tři různé varianty výchozího plynu pro generaci ozónu, a to technický vzduch, syntetický vzduch a kyslík. Technický vzduch byl čerpán z prostoru laboratoře, syntetický vzduch (směs kyslíku a dusíku v poměru 1:4, tedy jakási náhražka vzduchu o nulové vlhkosti) a kyslík z tlakových lahví. Průtoková rychlost všech zvolených plynů byla $1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, počáteční koncentrace barviva Direct Blue 106 se pohybovala v rozmezí $30 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ až $90 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a výkon ozonizátoru byl nastaven na maximální hodnotu (30 W). Získané výsledky měření znázorňuje obrázek 12.

Graf závislosti relativní koncentrace barviva Direct Blue 106 na čase za použití různých druhů plynu pro generaci ozónu poukazuje na skutečnost, že k největšímu rozkladu vedlo použití kyslíku a syntetického vzduchu, kdy za 20 minut došlo k rozkladu barviva z 98 % až 99 %, přičemž již po pěti minutách nebylo zbarvení roztoku okem viditelné. V případě technického vzduchu klesla po 20 minutách relativní koncentrace barviva na 29 %, což lze rovněž považovat za velmi dobrý výsledek a lze předpokládat, že i běžný vzduch (s nenulovou vlhkostí) by byl v průmyslu pro daný účel postačující a zároveň nejlevnější.

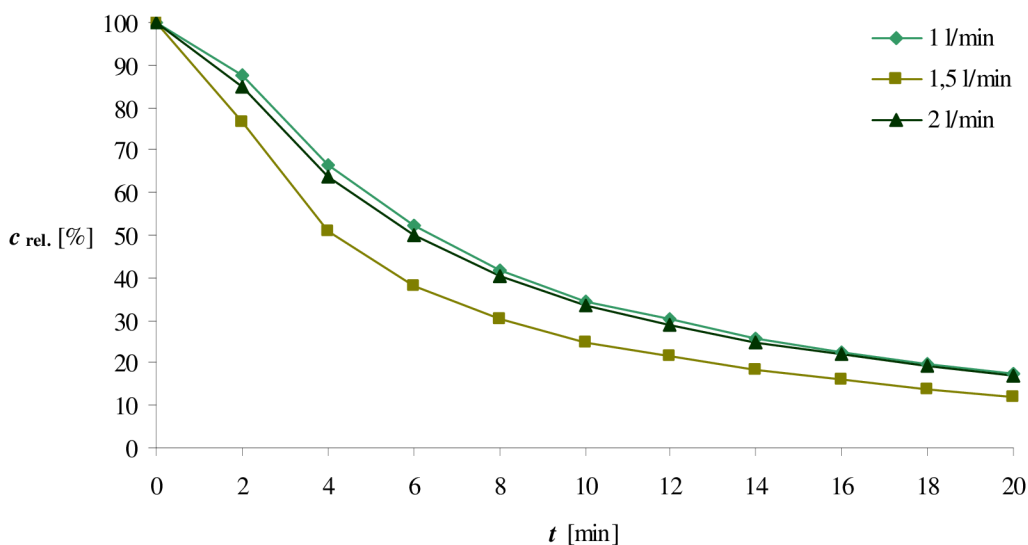


Obr. 12: Vliv druhu plynu zvoleného pro tvorbu ozónu na rozklad barviva Direct Blue 106 – počáteční koncentrace barviva 10, 30 a 90 mg.dm⁻³, průtok plynu 1,5 dm³.min⁻¹, max. výkon ozonizátoru (3,2 mg O₃/min, resp. 30 W)

4.4 Vliv průtokové rychlosti výchozího plynu pro generaci ozónu (ozón)

Další změna experimentálních podmínek při zkoumání vlivu ozónu na degradaci barviva Direct Blue 106 spočívala v nastavení různé průtokové rychlosti syntetického vzduchu jakožto výchozího plynu pro generaci ozónu, a to na 1 dm³.min⁻¹, 1,5 dm³.min⁻¹ a 2 dm³.min⁻¹. Počáteční koncentrace barviva zde byla 90 mg.dm⁻³ a výkon ozonizátoru maximální (30 W).

Grafické vyhodnocení naměřených dat (obrázek 13) vyvrátilo původní domněnku, že čím větší bude objemový průtok plynu, tím více se vygeneruje ozónu a tím rychleji dojde k rozkladu barviva. Jak je patrné z průběhu jednotlivých křivek, k největšímu rozkladu (z 88 %) došlo při střední hodnotě průtokové rychlosti (1,5 dm³.min⁻¹), zatímco v případě ostatních zvolených objemových průtoků se barvivo rozložilo z 83 %. Toto lze vysvětlit tím, že při volbě příliš vysokého objemového průtoku výchozího plynu pro generaci ozónu vznikající ozón jednoduše nestíhá reagovat s molekulami barviva a jeho část tudíž uniká pryč (v tomto případě do promývačky s roztokem KI). V praxi je tedy nutné nejdříve provést zkušební měření a na jeho základě stanovit optimální hodnotu průtokové rychlosti plynu, aby byl rozklad na jedné straně dostatečně efektivní a aby nedocházelo ke zbytečným ztrátám na straně druhé.



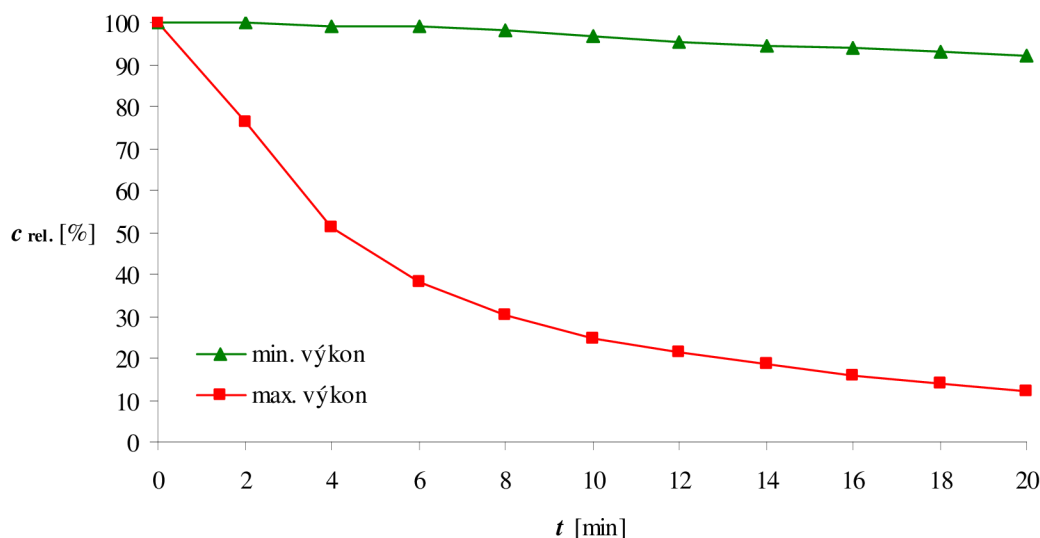
Obr. 13: Vliv průtoku výchozího plynu pro tvorbu ozónu na rozklad barviva Direct Blue 106 - počáteční koncentrace barviva $90 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, syntetický vzduch, max. výkon ozonizátoru (pro průtok 1 l/min $2,3 \text{ mg O}_3/\text{min}$, pro průtok 1,5 l/min $3,2 \text{ mg O}_3/\text{min}$, pro průtok 2 l/min $3,4 \text{ mg O}_3/\text{min}$)

4.5 Vliv výkonu ozonizátoru (ozón)

Při nastavování parametrů experimentu v případě rozkladu barviva Direct Blue 106 pomocí ozónu bylo možné zvolit různě vysoký výkon ozonizátoru. Jelikož byla všechna měření prováděna v laboratorních podmínkách, byl pro tyto účely použit malý komerční ozonizátor využívaný pro ozonizaci vody v domácnostech (bazénky, whirlpools); v případě velkoobjemových zařízení (veřejné bazény) se pak využívá velkých ozonizačních systémů.

Pro studium vlivu výkonu ozonizátoru na rozklad daného barviva byly zvoleny dvě krajní hodnoty, tedy minimální a maximální výkon, kdy minimální výkon odpovídal produkci ozónu $72 \mu\text{g}$ za minutu a maximální výkon (30 W dle údajů od výrobce) $3,2 \text{ mg}$ ozónu za minutu. Uvedená množství generovaného ozónu byla získána analyticky metodou jodometrické titrace. Počáteční koncentrace barviva byla v tomto případě $90 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a za výchozí plyn pro generaci ozónu byl zvolen syntetický vzduch o průtokové rychlosti $1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Závislost relativní koncentrace barviva Direct Blue 106 na čase znázorňuje obrázek 14.

Při grafickém vyhodnocení naměřených dat lze dojít k závěru, že při nastavení minimálního výkonu ozonizátoru k rozkladu barviva prakticky nedocházelo (pokles relativní koncentrace po 20 minutách o pouhých 8 %), zatímco v případě maximálního výkonu se zvolené barvivo za stejný čas rozložilo z 88 %. Z toho můžeme usoudit, že v případě použití ozonizátoru není vhodné v rámci úspory energie nastavovat minimální výkon, ovšem tato skutečnost závisí výhradně na konstrukci ozonizátoru a tom kterém výrobcí (jiný ozonizátor by pravděpodobně přinesl jiné výsledky).



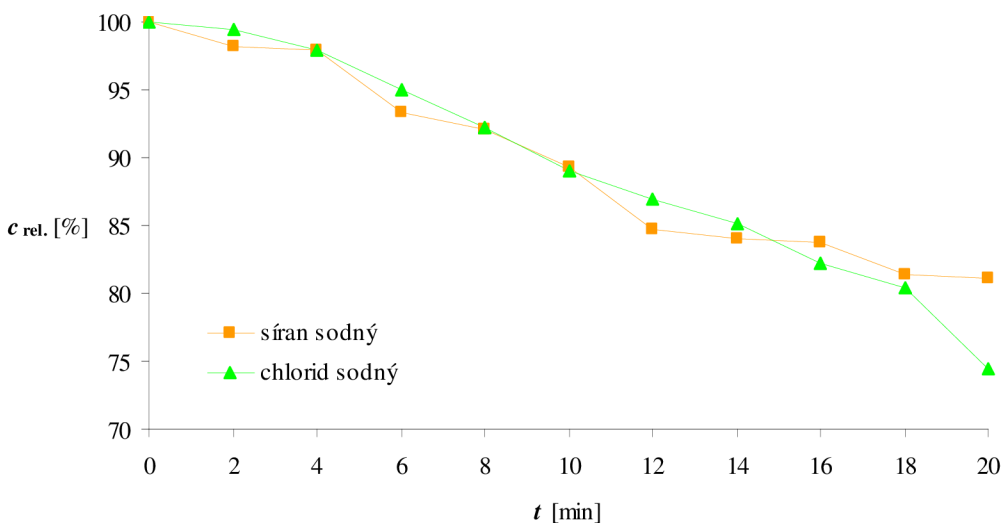
Obr. 14: Vliv výkonu ozonizátoru na rozklad barviva Direct Blue 106 – počáteční koncentrace barviva $90 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, syntetický vzduch, průtok plynu $1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, výkon ozonizátoru min. = $72 \text{ } \mu\text{g O}_3/\text{min}$, max. = $3,2 \text{ mg O}_3/\text{min}$ (30 W)

4.6 Vliv druhu přídavného elektrolytu (elektrolýza, ozón, UV záření)

Vliv druhu přídavného elektrolytu byl zkoumán při použití obou metod AOP, tedy jak v případě oxidace ozónem tak v případě fotolýzy UV zářením. Pro srovnání jsou zde uvedeny i výsledky získané v rámci předchozích měření týkajících se vlivu elektrolýzy na degradaci organických barviv [26], přičemž ve všech případech bylo pro rozklad zvoleno barvivo Direct Blue 106 a jako přídavné elektrolyty byly vybrány dvě anorganické sodné soli (NaCl a Na_2SO_4)

V případě elektrolytického rozkladu azobarviva Direct Blue 106 za přítomnosti NaCl i Na_2SO_4 byla počáteční vodivost nastavena na $500 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, proud na 200 mA, napětí se pohybovalo mezi 11 V a 12 V a koncentrace barviva byla $0,015 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pokles koncentrace v čase při použití výše uvedených elektrolytů je znázorněn na obrázku 15 [26].

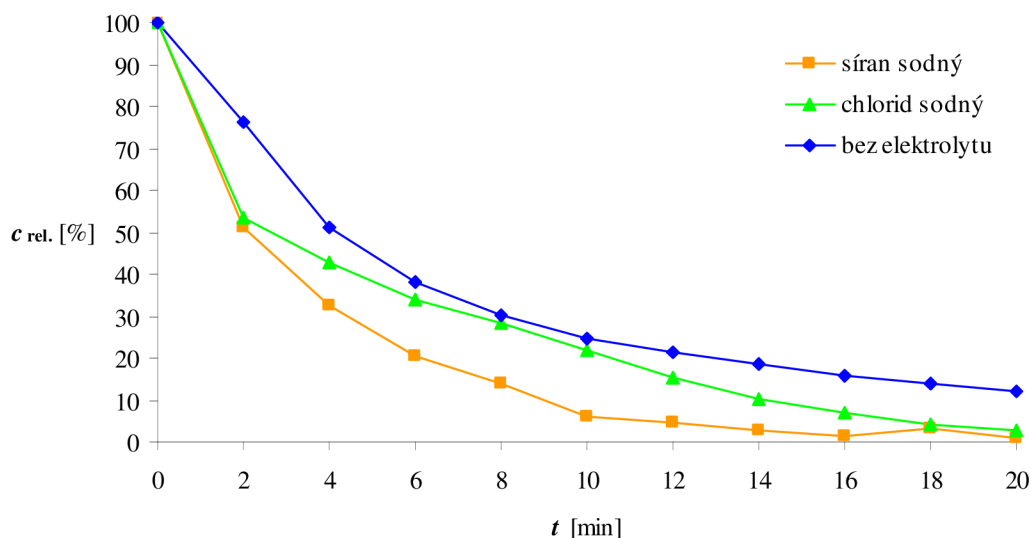
Z grafického zpracování je zřejmé, že jako vhodnější elektrolyt pro rozklad barviva Direct Blue 106 se jeví chlorid sodný, při jehož použití došlo k poklesu koncentrace barviva o téměř 26 %. Relativně dobrým elektrolytem je ovšem i síran sodný, jehož účinkem klesla koncentrace barviva o téměř 19 % [26]. Zaměříme-li se na hodnocení efektivitu zvolených elektrolytů, tak mezi nimi není významný rozdíl, ovšem lze předpokládat, že při rozkladu jiného barviva či použití jiné metody by se ionty přítomné v systému mohly chovat odlišně. Toto vždy závisí na disociačním stupni daného elektrolytu a jeho reaktivitě s ostatními ionty.



Obr. 15: Vliv druhu elektrolytu na rozklad barviva Direct Blue 106 pomocí elektrolýzy – počáteční koncentrace barviva 15 mg.dm^{-3} , $G = 500 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$, $I = 200 \text{ mA}$, $U = 11 - 12 \text{ V}$, nerezové elektrody

Co se týče rozkladu barviva Direct Blue 106 pomocí ozónu a UV záření, tak zde nebyla přítomnost elektrolytu nutná (na rozdíl od elektrolytického rozkladu) a z toho důvodu bylo možné porovnat degradaci roztoku zvoleného barviva s přidavkem elektrolytu (ať už NaCl nebo Na_2SO_4) s degradací roztoku barviva bez přítomnosti elektrolytu. Parametry experimentu v případě degradace barviva ozónem byly následující: koncentrace barviva Direct Blue 106 byla 90 mg.dm^{-3} , výchozím plynem pro generaci ozónu byl syntetický vzduch o průtokové rychlosti $1,5 \text{ dm}^3.\text{min}^{-1}$ a výkon ozonizátoru byl nastaven na maximální hodnotu (30 W). Pokles relativní koncentrace barviva Direct Blue 106 v čase pak znázorňuje obrázek 16.

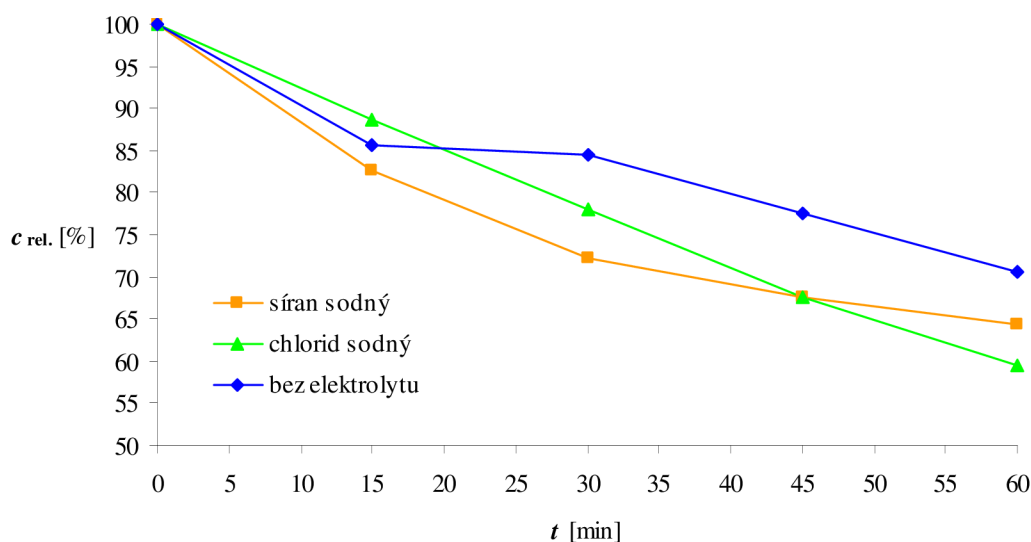
Ze získaného grafu vyplývá zajímavý poznatek a to ten, že ačkoliv oxidace ozónem nepředstavuje elektrochemickou metodu degradace, hraje zde přítomnost elektrolytu nemalou roli. V případě použití elektrolytu se totiž barvivo Direct Blue 106 rozložilo o průměrně 10 % více (pomocí NaCl o 9 %, pomocí Na_2SO_4 o 11 %), než tomu bylo v případě, kdy v roztoku barviva žádný elektrolyt nebyl. Disociované ionty elektrolytu se tedy zřejmě aktivně zapojují do mechanismu rozkladu, přičemž síran sodný je v případě rozkladu barviva ozónem efektivnější než chlorid sodný, což je v rozporu s výsledky získanými při elektrolytickém rozkladu stejného barviva. Tím se potvrzuje domněnka, že při použití odlišných metod degradace se budou odlišně chovat i elektrolyty.



Obr. 16: Vliv druhu elektrolytu na rozklad barviva Direct Blue 106 pomocí ozónu – počáteční koncentrace barviva $90 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, syntetický vzduch, průtok plynu $1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, max. výkon ozonizátoru ($3,2 \text{ mg O}_3/\text{min}$, resp. 30 W), $G = 620 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (NaCl) a $640 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Na_2SO_4)

Obdobná nastavení jako při rozkladu barviva Direct Blue 106 ozónem byla provedena i v případě jeho fotolýzy UV zářením. Pro studium vlivu změny vodivosti reakční směsi na míru degradace zvoleného barviva byly použity dva elektrolyty, a to chlorid a síran sodný, přičemž snahou bylo docílit při použití jednotlivých elektrolytů přibližně stejné vodivosti vhodnou volbou navážky (obdobně tomu bylo při elektrolýze a oxidaci ozónem). Počáteční koncentrace barviva byla $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Míru rozkladu barviva Direct Blue 106 pomocí UV záření v časovém intervalu 20 minut znázorňuje obrázek 17 na konci kapitoly.

Porovnáme-li úbytky koncentrace barviva Direct Blue 106 v čase za nepřítomnosti elektrolytu a za přidavku výše uvedených solí, zjistíme, že zatímco při vodivosti roztoku blížící se nule (žádný elektrolyt) bylo dosaženo snížení koncentrace barviva o 29 %, kdežto po přidavku elektrolytu, bylo po hodině dosaženo poklesu koncentrace barviva na 59 % (NaCl) a 65 % (Na_2SO_4). Tyto výsledky opět potvrzují, že disociované ionty elektrolytu do jisté míry interagují s ostatními s ostatními ionty přítomnými v roztoku (tedy i se samotnou molekulou barviva). Roli zde hraje disociační stupeň a chemická struktura použitých elektrolytů – zatímco křivka znázorňující rozklad barviva za použití NaCl má lineární charakter, křivka týkající se přidavku Na_2SO_4 má charakter spíše exponenciální, tzn. že síran sodný během prvních 45 minut interagoval s ionty výrazně více než NaCl , přičemž s postupujícím časem experimentu se účinek elektrolytů vyrovnal a po 60 minutách již vykazoval větší efektivitu chlorid sodný.



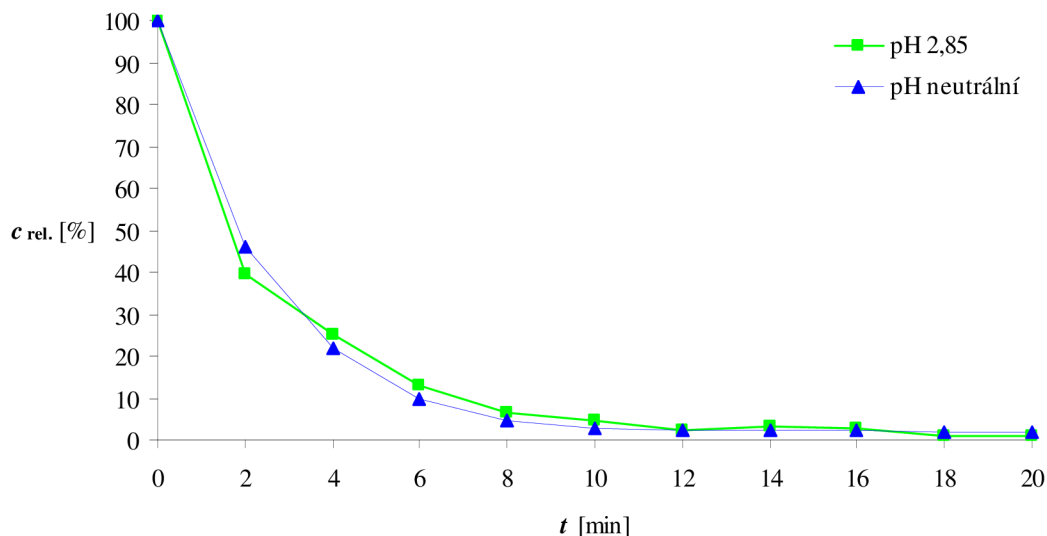
Obr. 17: Vliv druhu elektrolytu na rozklad barviva Direct Blue 106 pomocí UV záření – počáteční koncentrace barviva 10 mg.dm^{-3} , $G = 690 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$ (NaCl) a $670 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$ (Na_2SO_4)

4.7 Vliv pH prostředí (ozón, UV záření)

Dalším zkoumaným faktorem ovlivňujícím degradaci organického barviva Direct Blue 106 pomocí ozónu a UV záření bylo pH prostředí. Hodnota pH byla nastavena za pomoci 2 M roztoku HCl, přičemž cílem bylo docílit kyselého prostředí o pH mezi 3 a 4. K tomu stačilo v obou případech nepatrné množství HCl a nedošlo tak prakticky k žádným změnám objemu roztoku barviva.

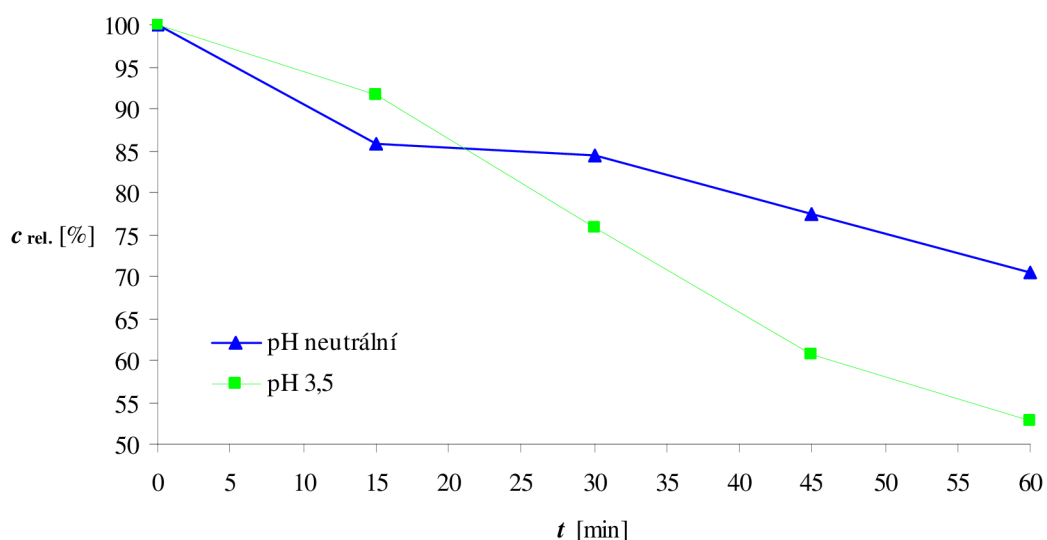
Pro studium vlivu pH prostředí na rozklad daného barviva ozónem byla nastavena hodnota pH na 2,85, aby bylo dosaženo větší kyselosti, než jakou vykazovala destilovaná voda přítomná v laboratoři. Počáteční koncentrace barviva byla 90 mg.dm^{-3} , za výchozí plyn pro generaci ozónu byl zvolen syntetický vzduch o průtokové rychlosti $1,5 \text{ dm}^3.\text{min}^{-1}$, výkon ozonizátoru byl nastaven na maximální hodnotu (30 W). Závislost relativní koncentrace barviva Direct Blue 106 na čase znázorňuje obrázek 18.

Průběh křivek znázorňující rozklad barviva Direct Blue 106 v průběhu dvaceti minut jasně poukazuje na skutečnost, že v případě oxidace ozónem aplikované na konkrétní barvivo nemá kyselější prostředí prakticky žádný vliv. V kapitole 2.2.1 je poukázáno na fakt, že rozklad nežádoucích látek ozónem probíhá dvěma způsoby, a to přímou oxidací ozónem v kyselém prostředí, která je značně pomalá, anebo nepřímou oxidací hydroxylovými radikály vznikajícími při rozkladu ozónu v zásaditém prostředí, která je naopak velmi rychlá. Porovnáme-li toto tvrzení s dosaženými výsledky, lze z toho odvodit, že v případě rozkladu barviva Direct Blue 106 se uplatňovaly oba mechanismy stejnou měrou, tedy nebylo prokázáno, že by kyselá prostředí výrazně zpomalovalo odbourávání daného barviva a zároveň že v neutrálním prostředí jeho degradace probíhala lépe. V obou případech došlo po dvaceti minutách k velmi efektivnímu rozkladu barviva Direct Blue 106, a to o celých 99 % v případě kyselého pH a o 98 % v případě neutrálního pH.



Obr. 18: Vliv pH prostředí na rozklad barviva Direct Blue 106 pomocí ozónu - počáteční koncentrace barviva $90 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, syntetický vzduch, průtok plynu $1,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, max. výkon ozonizátoru ($3,2 \text{ mg O}_3/\text{min}$, resp. 30 W)

Zajímavějších výsledků bylo dosaženo při studiu fotolýzy barviva Direct Blue 106 UV zářením. Hodnota pH prostředí zde byla nastavena na 3,5, počáteční koncentrace barviva Direct Blue 106 byla $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Výsledky získané při zkoumání vlivu pH prostředí na degradaci zvoleného barviva ukazuje obrázek 19.



Obr. 19: Vliv pH prostředí na rozklad barviva Direct Blue 106 pomocí UV záření – počáteční koncentrace barviva $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

Podíváme-li se na průběh křivek znázorňujících pokles relativní koncentrace barviva v čase, vidíme, že snížení pH způsobilo výrazný rozdíl v konečných hodnotách relativní koncentrace barviva – v případě neutrálního pH klesla po 60 minutách koncentrace barviva na 71 %, zatímco v případě pH 3,5 až na 53 %. Z toho vyplývá, že změnou pH roztoku na hodnoty nižší než 7 lze rozklad azobarviva Direct Blue 106 pomocí UV záření výrazně urychlit. Zde je však opět nutno podotknout, že nižší pH automaticky neznamená, že se azobarviva budou rychleji a lépe rozkládat, ale vždy záleží na zvolené metodě degradace (viz výsledky získané při oxidaci stejného barviva ozónem).

4.8 Diskuze efektivit a energetických nároků použitých metod (elektrolýza, ozón, UV záření, el. výboj)

V elektrickém výboji v kapalinách souběžně probíhají všechny výše uvedené děje – dochází zde k elektrolýze, generaci ozónu i emisi UV záření. Experimentálně bylo zjištěno, že všechny tyto děje samostatně vykazují větší či menší účinky na rozklad organických barviv. Vedle $\text{OH}\cdot$ radikálů, které mají největší podíl na vysoké účinnosti elektrického výboje v kapalinách na rozklad barviv, se jako nejpřínosnější jeví elektrochemické děje v systému a účinky ozónu. Co se týče generace UV záření v elektrickém výboji v kapalinách, záleží vždy na konstrukci reaktoru a konfiguraci elektrod. Hovoříme-li o uspořádání 2 plochých elektrod oddělených diafragmou s malým otvorem, který má velikost menší než špendlíková hlavička, fotolýza organických látek přítomných v kapalině emitovaným UV zářením je zde téměř zanedbatelná.

Protože bylo studium jednotlivých pokročilých oxidačních procesů prováděno vždy za použití jiného objemu roztoku barviva, byl pro možnost porovnání účinnosti jednotlivých metod na rozklad barviv Direct Blue 106 a Direct Red 79 proveden následující výpočet:

$$\eta = \frac{RDR \cdot V}{P} \text{ [mg.kWh}^{-1}\text{]}, \quad (22)$$

kde RDR je stupeň odbourání barviva v $\text{mg.dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, V je celkový objem kapaliny (roztoku barviva) v reaktoru v dm^3 , a P je výkon v jednotkách kW. Účinnost udává, kolik mg barviva se odbourá na jednotku použité energie [30]. Získané výsledky shrnuje tabulka 9.

Tabulka 9: Účinnost metod AOP při rozkladu barviv Direct Blue 106 a Direct Red 79

Metoda AOP	Účinnost metody η [mg.kWh ⁻¹]	
	Direct Blue 106	Direct Red 79
Elektrický výboj v kapalinách	477*	644*
Elektrolýza	6074	1601
Oxidace ozónem	698	321
Fotolýza UV zářením	34	0

* hodnota byla převzata z bakalářské práce zaměřené na rozklad barviv el. výbojem [30]

Z tabulky 9 vyplývá, že jako nejvhodnější metoda pro rozklad zvolených organických barviv se jeví elektrolýza. K elektrolýze dochází přirozeně v elektrickém výboji v kapalinách, kdy při nižším příkonu (několik desítek W) probíhá pouze elektrolýza, při výkonu vyšším (stovky W) pak dochází k zapálení elektrického výboje. Vysoká účinnost elektrolýzy je především dána faktem, že na její průběh není potřeba vysokých hodnot proudu a napětí, kdežto v případě elektrického výboje je tomu naopak.

Porovnáme-li mezi sebou hodnoty účinnosti elektrického výboje a oxidace ozónem, zjistíme, že hodnoty jsou víceméně srovnatelné, ovšem s jedním rozdílem – zatímco ozón lépe odbourává barvivo Direct Blue 106, elektrický výboj lépe odbourává barvivo Direct Red 79. Toto poukazuje na rozdílnost v molekulové struktuře obou barviv, kdy je na rozštěpení dvojných vazeb přítomných v barvivu Direct Red 79 a odtržení charakteristických barevných funkčních skupin, kterých je v molekule barviva Direct Red 79 podstatně více než molekule barviva Direct Blue 106, potřeba mnohem vyšší energie (elektrický výboj), než je tomu v případě méně rozvětvené a menší molekuly barviva Direct Blue 106. Při volbě metody pro rozklad organických barviv je tedy vždy nutné zohlednit jak její účinnost, tak možné zastoupení organických látek v ošetřované vodě.

Velmi nízké hodnoty účinnosti v případě fotolýzy UV zářením byly ještě sníženy o dalších 60 % kvůli řešení konstrukce sterilizátoru, který byl původně určen ke sterilizaci protékající, nikoliv stojaté vody (výbojka umístěná na jedné straně trubice tedy vždy emitovala záření jen na určitou část roztoku). Ovšem i kdyby sterilizátorem voda protékala v uzavřeném okruhu, pravděpodobně by nedošlo k výraznému zlepšení. UV záření tedy přispívá svými účinky na rozklad organických barviv elektrickým výbojem jen velmi málo.

Na závěr je nutno podotknout, že při posuzování účinnosti jednotlivých metod nebyly brány v potaz finanční nároky na zařízení a jejich životnost. Například v případě elektrolýzy by se její celková efektivita pravděpodobně značně snížila s ohledem na častou výměnu drahých elektrod (zpravidla platinových) z důvodu koroze a zanášení vedlejšími produkty elektrolýzy, v případě fotolýzy UV zářením je zase už tak nízká efektivita umocňována vysokými finančními nároky na zařízení (speciální rtuťové výbojky) a jejich krátkou životností.

5 ZÁVĚR

Během aplikace pokročilých oxidačních procesů (AOP) dochází v systému k různým fyzikálním a chemickým dějům, které mohou vyústit v nevratné změny ve struktuře molekul. Předmětem této práce bylo studium rozkladu vodných roztoků organických barviv vybranými metodami AOP – oxidací ozónem a fotolýzou UV zářením. Na míru a rychlost degradace mají vliv různé faktory ať už technického či chemického charakteru: volba zařízení (reaktoru), výkon ozonizátoru, druh plynu pro generaci ozónu a jeho průtoková rychlost, typ rozkládaných barviv a jejich molekulová struktura (případně molekulová hmotnost), přítomnost dalších látek (elektrolytů), pH prostředí aj. Cílem experimentu bylo prostudování, do jaké míry tyto faktory ovlivňují zvolené metody rozkladu včetně jejich porovnání mezi sebou, ale i s výsledky dosaženými při dřívějším studiu vlivu elektrolýzy na rozklad totožných organických barviv.

Za modelové sloučeniny byla zvolena dvě přímá azobarviva s odlišnou strukturou molekul a molekulovou hmotností – Direct Blue 106 a Direct Red 79 – u kterých byla sledována rychlost rozkladu jak pomocí ozónu, tak UV zářením. V rámci rozkladu ozónem bylo provedeno studium vlivu počáteční koncentrace barviva Direct Blue 106 na jeho rozklad, dále byl prozkoumán vliv přídavného elektrolytu (chlorid a síran sodný), druhu výchozího plynu pro generaci ozónu (syntetický a technický vzduch a kyslík) a jeho objemového průtoku, výkonu ozonizátoru a pH prostředí. V případě rozkladu UV záření byl studován vliv přídavného elektrolytu a pH prostředí.

Dalším předmětem zkoumání v této práci bylo přibližné odvození, jakou měrou se jednotlivé pokročilé oxidační procesy podílejí na rozkladu zvolených azobarviv a rovněž diskuze jejich příspěvku v elektrickém výboji v kapalinách.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Slavičková K., Slaviček M.: *Vodní hospodářství obcí I – Úprava a čištění vody*, 1. vydání, České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Praha 2006
- [2] Stará Z.: *Diafragmový výboj v kapalinách*, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2002
- [3] Zahradník M.: *Barviva používaná v technické praxi*, 1. vydání, SNTL, Praha 1986
- [4] Perkowski J., Ledakowicz S.: Decomposition of Anthraquinone Dye in the Aqueous Solution by Ozone, Hydrogen Peroxide or UV Radiation, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe* **38** (2002) 72 – 77
- [5] Sakalis A., Vaněrková D., Holčapek M., Jandera P., Voulgaropoulos A.: Electrochemical treatment of a simple azodye and analysis of the degradation products using high performance liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry, *Chemosphere* **67** (2007) 1940 – 1948
- [6] Olexová B.: *Vliv elektrolýzy na degradaci vodných roztoků barviv*, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2009
- [7] Perkowski J., Kos L., Żyła R., Ledakowicz S.: A Kinetic Model of Decoloration of Water Solution of Anthraquinone Dye Initiated by Generality Hydroxyl Radicals, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, **13** (6) (2005) 59 – 64
- [8] Lukeš P.: *Water Treatment by Pulsed Streamer Corona Discharge*, Ph.D. Thesis, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze & Ústav fyziky plazmatu AV ČR, Praha 2001
- [9] Dušek L.: Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály, *Chemické listy* **104** (2010) 846 – 854
- [10] Dřímál J., Hrdlička A.: Ozonové technologie pro plavecké bazény, dostupné 6.5.2011 z: < <http://www.ozon.cz/cz/bazen-bez-chloru.pdf> >
- [11] Hostomská V.: *Odstraňování organického mikroznečištění z vody ozonizací a UV zářením*, 1. vydání, Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka v Praze, Praha 1995
- [12] Dřímál J., Kratochvíl J.: Metody stanovení množství ozónu, *Vysokofrekvenční výboje a plazmochemické reakce XIV*, 1. vydání, Univerzita J. E. Purkyně v Brně, Fakulta přírodovědecká, Brno 1988, 71 – 93
- [13] Horová Z.: *Demonstrace základních vlastností šíření vln na datech umělých družic*, Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Praha 2007
- [14] Aubrecht V.: *Technické aplikace plazmatu: současný stav, trendy vývoje a výuka*, Teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Brno 2003

- [15] Coufal O., Kapoun K.: Složení Ar, N₂, CO₂ a vzduchu při normálním tlaku a teplotách 3 000 K až 20 000 K, *Vysokofrekvenční výboje a plazmochemické reakce XIV*, 1. vydání, Univerzita J. E. Purkyně v Brně, Fakulta přírodovědecká, Brno 1988, 117 – 123
- [16] Zahradník M.: *Barviva používaná v technické praxi*, 1. vydání, SNTL, Praha 1986
- [17] Zollinger H.: *Color Chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987
- [18] Jandera P.: *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu kontaminantů. Díl B – Molekulová spektroskopie v organické analýze*, 2. vydání, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Pardubice 2006
- [19] Pichler J.: *Technologie základních organických látek, tenzidy, barviva a pigmenty*, 1. vydání, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně Brno, Fakulta přírodovědecká, Brno 1988
- [20] Borodkin V. F.: *Chemie organických barviv*, 1. vydání, SNTL, Praha 1987
- [21] Němcová I., Čermáková L., Rychnovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*, 2. vydání, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Praha 2004
- [22] Böhm S., Voltrová S.: *Strukturní analýza organických sloučenin*, 1. vydání, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Praha 1995
- [23] GLORIA PLUS, dostupné 6.1.2011 z: < <http://www.gloria.cz/show.php?item=199> >
- [24] Direct Blue 106 | 6527-70-4, dostupné 9.4.2011 z: < http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1875575.htm >
- [25] C.I. Direct Red 79 (1937-34-4) Manufacturers & Suppliers, MSDS, dostupné 9.4.2011 z: < <http://www.lookchem.com/C-I-Direct-Red-79/> >
- [26] Olexová B.: *Vliv elektrolýzy na degradaci vodných roztoků barviv*, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2009
- [27] Residential and Commercial UV Desinfection and UV for TOC Reduction by Premium Water Filters, dostupné 13.4.2011 z: < <http://www.premium-water-filters.com/uv-water-filters.htm> >
- [28] UV lampy Sterilight, desinfekce vody – AQUA product trade s.r.o – filtrace vody, úprava vody, vodní filtry, filtrace písková, změkčovače vody, dávkovací čerpadla, dostupné 6.1.2011 z: < <http://www.aquaproduct.cz/uv-lampy-sterilight--desinfekce-vody-p> >
- [29] VIQUA – a Trojan Technologies Company, dostupné 9.4.2011 z: < <http://www.viqua.com/> >
- [30] Pajurková J.: *Studium vlivu struktury organických barviv na jejich rozklad v diafragmovém výboji*, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2008