

**Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích**

Pedagogická fakulta – Katedra aplikované fyziky a techniky

**Pokročilé oxidační procesy v environmentálních aplikacích**

Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Marta Horáková, Ph.D.

Autor: Bc. Pavel Olšan

## **Anotace**

Cílem této diplomové práce je studium synergického efektu pokročilých oxidačních procesů (AOP) na rozklad chemických organických látek rezistentních k biodegradaci. V rámci diplomové práce byl testován synergický efekt fotokatalyticky aktivního materiálu a nízko teplotní plazmy. Modelové látky spolu s fotokatalyticky aktivním materiálem byly vystaveny působení atmosférického plazmového výboje (Gliding Arc) za účelem zvýšení tvorby OH radikálů a zvýšení účinnosti oxidačních procesů. V první kapitole teoretické části jsou shrnuty znalosti pokročilých oxidačních procesů, jejich rozdělení, principy a využití. Další kapitoly jsou věnovány charakteristice a vlastnostem oxidu titaničitého a shrnutí metod vytváření tenkých vrstev. Poslední kapitola teoretické části se zabývá různými typy plazmových výbojů. V experimentální části je popsáno zařízení pro rozklad rezistentních organických látek s využitím AOP. Další kapitola experimentální části se věnuje rozkladu organického barviva AO7 a antibiotika Verapamil hydrochlorid. Poslední kapitola shrnuje výsledky experimentu.

*Klíčová slova:* pokročilé oxidační procesy, gliding arc, synergický efekt

## **Abstract**

The aim of this thesis is the study of application of the synergistic effects of various advanced oxidation processes (AOP) used for decomposition of chemical compounds resistant to biodegradation. The synergistic effect of photocatalytically active material and low temperature plasma were tested in my thesis. Model substances with photocatalytically active material were exposed to atmospheric plasma discharge (Gliding Arc) in order to improve generation of the active hydroxyl groups and oxidation processes. The first chapter of the theoretical part summarizes the knowledge of advanced oxidation processes, their principles and utilization. Next chapters are dedicated to basic summary of titanium dioxide and types of creating the thin films. The last part of theoretical chapter describes the types of plasma discharges. The experimental part describes the equipment for decomposition of chemical compounds resistant to biodegradation using AOP. Next chapter of the experimental part is dedicated to decomposition of organic dye AO7 and antibiotic Verapamil hydrochloride. The last chapter summarizes the results of the experiments.

*Key words:* advanced oxidation processes, gliding arc, synergistic effect

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne

.....

podpis

## **Poděkování**

Na tomto místě bych poděkoval své vedoucí Ing. Martě Horákové Ph.D. za odbornou konzultaci, trpělivost, vstřícnost a přátelský přístup.

Můj velký dík patří celé mé rodině a přítelkyni, za podporu, vstřícnost a lásku, kterou mi věnovali po celou dobu studia.

## Seznam zkratek

•O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Superoxidové anionty
•OH	Hydroxylové radikály
AO7	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S (4-((2-hydroxy-1-naftyl)azo) benzensulfonan sodný); Acid orange 7
AOP	Advanced oxidation processes – pokročilé oxidační procesy
CAT	Katalyzátor
CVD	Chemical Vapour Deposition – chemická depozice z plynné fáze
Degussa P25	Komerční práškový fotokatalytický materiál oxidu titaničitého (složení – 80% anatázu a 20% rutilu)
Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Kation železnatý
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxid vodíku
O <sub>3</sub>	Ozón
PCAM	Photocatalytic active materiál – Fotokatalyticky aktivní materiál
PVD	Physical Vapour Deposition – fyzikální depozice z plynné fáze
TiO <sub>2</sub>	Oxid titaničitý
TiO <sub>x</sub>	Oxid titanu
UV	Ultrafialové záření (10 – 400 nm)
UV/VIS	Ultraviolet-Visible spectroscopy – Spektrofotometrie s využitím UV a VIS záření (190–920) nm
VIS	Viditelné záření; viditelná oblast spektra (400 – 780) nm

# Obsah

Úvod.....	8
1 Teoretická část .....	9
1.1 Pokročilé oxidační procesy - AOP.....	9
1.1.1 Chemické metody .....	9
1.1.2 Fotochemické metody.....	12
1.2 Oxid titaničitý TiO <sub>2</sub> .....	16
1.2.1 Struktura.....	16
1.2.2 Vlastnosti tenkých vrstev oxidů titanu.....	18
1.3 Metody vytváření tenkých vrstev .....	19
1.3.1 Metoda sol-gel .....	19
1.3.2 Fyzikální depozice vrstev .....	20
1.3.3 Chemická depozice vrstev .....	21
1.4 Plazmové výboje.....	22
1.4.1 Nízkotlaké plazmové výboje .....	23
1.4.2 Atmosférické plazmové výboje .....	24
2 Experimentální část.....	29
2.1 Zařízení pro rozklad rezistentních organických látek s využitím AOP .....	29
Použité fotokatalyticky aktivní materiály (PCAM) .....	30
Solgel 1 - Ti50 + FA 60 (70 hmotn. % : 30 hmotn. %).....	30
Solgel 2 - AC 68 + FA 60 (70 hmotn. % : 30 hmotn. %).....	31
Aeroxide TiO <sub>2</sub> P25 Degussa .....	31
2.2 Metody měření rozkladu modelových látek s využitím AOP (UV/VIS a HPLC) 31	
2.3 Označení experimentů .....	33
2.4 Rozklad organického barviva AO7.....	33
2.5 Rozklad antibiotika Verapamil hydrochlorid .....	34
2.6 Výsledky a diskuze .....	35
2.6.1 Rozklad organického barviva AO7.....	35
2.6.2 Rozklad antibiotika Verapamil hydrochlorid .....	40
3 Závěr .....	42
4 Seznam literatury .....	43

## Úvod

Pokročilé oxidační procesy (Advanced Oxidation Processes – AOP) jsou součástí skupiny radikálových chemických reakcí. Některé z nich jsou využívány od konce 19. stol. (Fentonova reakce). V průmyslové aplikaci se objevily v 50. letech 20. stol. a to při oxidaci fenolu a jeho derivátů v průmyslové odpadní vodě [19].

Nejběžnějšími AOP jsou systémy jako UV záření s peroxidem vodíku a ozón s peroxidem vodíku. Nedostatkem těchto procesů je potřeba přidávání nákladných chemikálií a jejich následné odstranění. Dalším nedostatkem, konkrétně u systému s UV, je údržba UV lampy.

Aktuálně vznikající a zkoumanou možností využití různých typů AOP, je použití nízko teplotní plazmy generované za atmosférického tlaku, jako alternativa k výše uvedeným procesům. Nízko teplotní plazma vytváří UV záření, produkuje ozón a hydroxylové radikály, které jsou považovány za nejsilnější oxidační činidla bez potřeby přidání chemikálií či použití UV lampy.

Nízko teplotní plazma může být doplněno o tzv. fotokatalyticky aktivní materiál, čímž je zastoupena jedna z dalších možných variant AOP, fotokatalytická reakce. Kombinace nízko teplotní plazmy a fotokatalyticky aktivního materiálů tvoří tzv. synergický efekt.

Cílem této práce bylo studium a zjištění možnosti využití synergického efektu AOP pro rozklad organických chemických látek rezistentních k biodegradaci. Na základě zkoumání účinnosti synergického efektu se dá uvažovat např. o využití v oblasti čištění odpadních vod.

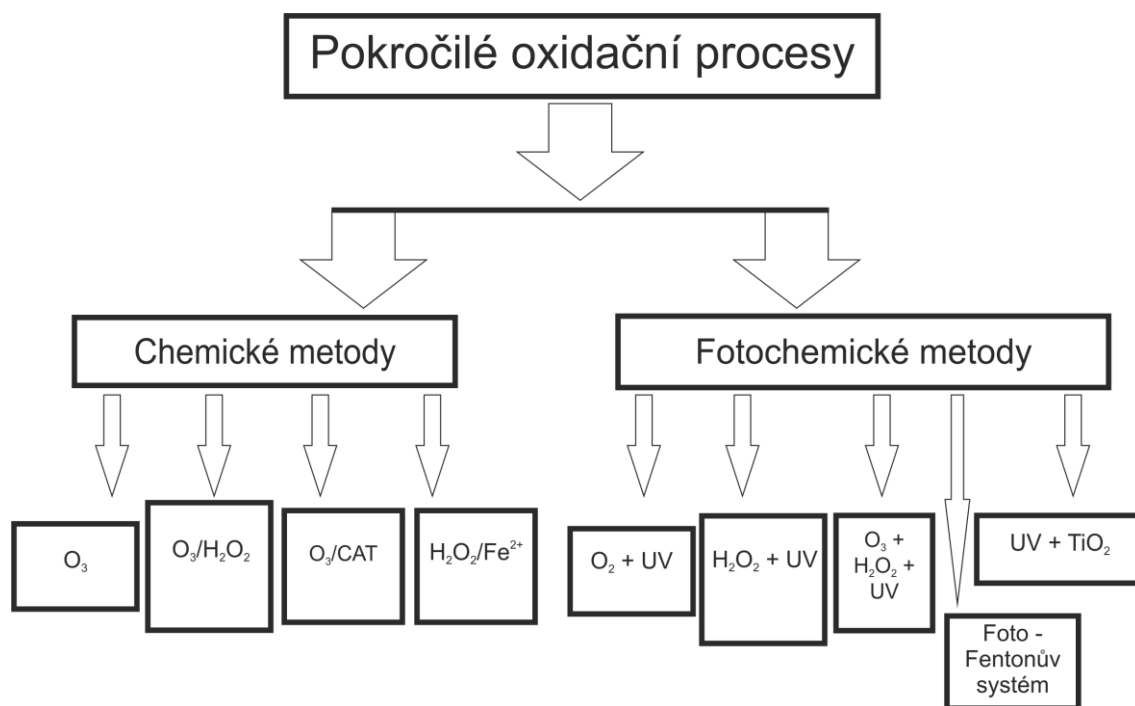


# 1 Teoretická část

## 1.1 Pokročilé oxidační procesy – AOP

Pokročilé oxidační procesy (Advanced Oxidation Processes – AOP) jsou v současnosti intenzivně studovány pro možnost jejich využití v oblasti čištění kontaminovaných vod. Řada z nich je již aplikačně využívána. AOP lze rozdělit do dvou základních skupin:

- Fotochemické
- Chemické [I-IV]



Obrázek 1 Rozdělení pokročilých oxidačních procesů

### 1.1.1 Chemické metody

[2] Existují čtyři dobře známé metody pro generování hydroxylových radikálů bez použití světelné energie. Dvě z nich zahrnují reakci ozónu, zatímco jedna využívá  $Fe^{2+}$  ionty jako katalyzátor. Tyto metody představují reakci ozónu při zvýšených

hodnotách pH (>8,5), reakce využívající kombinaci ozónu s peroxidem vodíku, ozónu a katalyzátoru a tzv. Fentonovu reakci.

- ***AOP využívající ozón***

Ozón je účinně využíván jako prostředek při čištění vody. Ozón dobře likviduje bakterie a to až stokrát rychleji, než chlor. Ozón se ve vodě rozpouští rychleji, než kyslík. Průběh reakce vysoce nestabilního ozonu ve vodě je dán řetězovými reakcemi, které obvykle trvají v řádech jednotek až desítek minut. Při zvyšující se hodnotě pH se rychlost rozkladu ozónu ve vodě zvyšuje. Například při hodnotě pH 10, střední doba života ozónu ve vodě je méně než 1 minuta. K oxidaci organických látek může dojít díky kombinaci reakcí s molekulárním ozónem a reakcemi s OH radikály.

Reakce mezi ionty hydroxidu a ozónu vede k utváření tzv. superoxidových aniontů  $O_2^-$  a hydroperoxylového radikálu  $\bullet HO_2$ . Reakcí mezi ozónem a superoxidovým aniontem vzniká radikál  $O_3^-$ , který ihned při styku s  $\bullet OH$  radikálem reaguje. Tři ozonové molekuly pak produkují dva OH radikály:



Průběh reakcí ozonu dělíme na a) přímé a b) nepřímé:

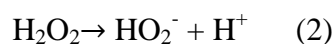
- a) Molekula ozonu reaguje s chemickou látkou jiného druhu,
- b) Reakce mezi hydroxylovými radikály vytvořenými rozkladem ozonu nebo jinou jeho přímou reakcí se složkami, které se vyskytují ve vodě.

Hlavní provozním nákladem oxidačního procesu ozónu je spotřeba elektřiny na generování ozónu. Nároky na energii, kdy se využívá vzduch jako vstupní plyn, jsou od 22 do 33 kWh/kg  $O_3$ .

- ***Ozón + peroxid vodíku ( $O_3/H_2O_2$ )***

Přidání peroxidu vodíku pozitivně ovlivňuje AOP. Peroxid vodíku je slabá kyselina a napomáhá vzniku OH radikálů, které se ve vodě štěpí na iont hydroperoxidu ( $HO_2^-$ ).

Přidání peroxidu vodíku k ozónu může spustit rozkladový cyklus ozónu, který vede k tvoření OH radikálů následujícím způsobem [2]:





Reakce pokračuje nepřímou cestou popsanou výše a touto reakcí jsou vytvářeny OH radikály [2]. Kombinace různých reakčních kroků ukazuje, že dvě molekuly ozónu produkují dva OH radikály:



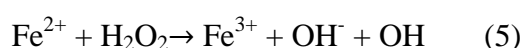
Například H. Paillard [5] studoval eliminaci pesticidu afrazínu ve filtrované vodě z řeky Seiny. Výsledky ukázaly, že degradace pesticidu ve vodě byla lepší při použití metody ozón-peroxid vodíku v porovnání se samotným ozónem. Poměr  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  byl mezi 0,35 až 0,45. Účinnost procesu závisí na množství dávky ozónu, kontaktního času a alkality vody. Duguet [5] definoval závěr, že nejlepší účinnosti bylo dosaženo, když byl peroxid vodíku přidán až po oxidaci vysoce reaktivních substancí se samotným ozónem. Peroxid vodíku je málo nákladný, snadno použitelný chemický oxidant. Spotřeba energie je přibližně 7,7 kWh na výrobu 1 kg  $\text{H}_2\text{O}_2$  [2].

- ***Ozón + katalyzátor ( $\text{O}_3/\text{CAT}$ )***

Jinou možností urychlení reakcí využívajících ozón je použití heterogenních nebo homogenních katalyzátorů. Bylo studováno využití několika kovových oxidů a iontů kovu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Me}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Ru/CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Me}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , a další) při jejichž použití docházelo ke znatelnému urychlení rozložení cílové sloučeniny, avšak reakční mechanismus ve většině případů není ještě zcela znám. Cortes [5] studoval pokročilou oxidaci chlorobenzenu ve znečištěné vodě stejně tak, jako modelové řešení využití iontů železa a manganu jako heterogenních katalyzátorů. Bylo zjištěno, že redukce celkového organického uhlíku a chemické spotřeby kyslíku ve znečištěné vodě je efektivnější při použití ozónu a katalyzátoru, než oxidace ozónem při vysokých pH hodnotách.

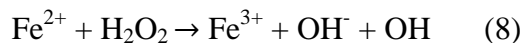
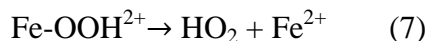
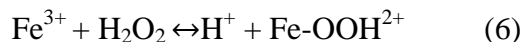
- ***Fentonův systém ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )***

Fentonův reakční systém byl objeven před více než sto lety při oxidaci kyseliny maleiové a je charakterizován následující reakcí:



Rychlost reakce iontu železa s peroxidem vodíku je vysoká a  $\text{Fe(II)}$  oxiduje na  $\text{Fe(III)}$  v rozmezí od několika sekund až po dobu jedné minuty za přítomnosti vysokého množství peroxidu vodíku. Číslo v závorce udává součet kladných a záporných nábojů

v atomu. Peroxid vodíku se katalyticky rozkládá pomocí Fe(III) a znovu generuje hydroxylové radikály podle reakcí:



Činidlo ve Fentonově reakci rozkládá ve vodních mediích různé fenoly, nitrobenzen a herbicidy. Fentonova reakce se používá i jako okysličovadlo odpadních vod, protože železo není jedovatý prvek. Peroxid vodíku je snadno manipulovatelný a neškodný pro životní prostředí.

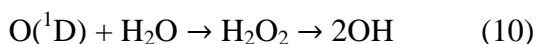
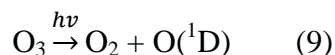
Fentonův reakční systém probíhá při atmosférickém tlaku a pokojové teplotě. Při jeho procesu se používají chemikálie, které jsou dobře dostupné a neznečišťují životní prostředí. Pro tento proces není potřeba elektrické energie. Problém nastává při přepravě, uskladnění peroxidu vodíku a velké spotřebě chemikálií při acidifikaci kvůli neutralizování znečištěných roztoků před samotným procesem ošetření prostřednictvím Fentonova systému.

### 1.1.2 Fotochemické metody

Během konvenční oxidace ozónem a peroxidem vodíku rozkládaná organická sloučenina v mnoha případech zcela nezoxiduje na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  [2]. Během některých oxidačních reakcí vzniká meziprodukt, který může být více škodlivý, než původní sloučenina. Dokončení oxidačních procesů, stejně tak jako rozkladu sloučenin, které s ozónem nebo  $\text{H}_2\text{O}_2$  nereagují, může být dosaženo použitím UV záření. UV lampy musí mít maximální výkon při vlnové délce 254 nm pro účinnou ozónovou fotolýzu. Mnoho organických kontaminantů absorbuje UV energii v rozsahu od 200 do 300 nm a jsou rozkládány díky přímé fotolýze nebo začnou být excitovány a více reagují s chemickými oxidanty. Bohužel UV lampy mají malou účinnost, pouze 15%. V posledních letech jsou vyvíjeny nové excimerové lampy s vyzařovací vlnovou délkou 172 nm a 222 nm. Jsou určeny k přímé fotolýze vody, produkují OH a H radikály, které jsou velmi účinné při procesech rozkladu organických látek [5].

- **Ozón-UV záření ( $O_3/UV$ )**

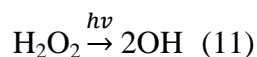
Ozón dobře absorbuje UV záření vlnové délky 254 nm. Při ozáření je vytvářen  $H_2O_2$  jako meziprodukt, který se poté rozkládá na OH [5]:



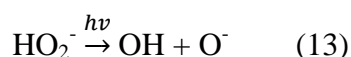
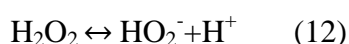
Běžné nízkotlakové rtuťové lampy generují přes 80% UV energie v této vlnové délce. Fotolýza ozónu je tedy pouze nákladnou cestou výroby peroxidu vodíku, který je následně fotolýzou přetvořen na OH radikály. Přesto fotochemická štěpnost  $H_2O_2$  je koncepčně nejjednodušší metodou produkce hydroxylových radikálů, výjimečně nízkomolekulární absorpce  $H_2O_2$  při 254 nm omezuje tvorbu OH radikálů. Absorpce  $H_2O_2$  může být zvýšena použitím UV lampy s nižší vlnovou délkou. Energetické nároky UV lampy jsou v řádech wattů při fotolýze ozónu oproti řádům kilowattů při fotolýze peroxidu vodíku.

- **Peroxid vodíku-UV záření ( $H_2O_2/UV$ )**

Přímá fotolýza peroxidu vodíku vede k utváření OH radikálů [5]:



Také  $HO_2^-$ , který je v kyselo-zásadité rovnováze s  $H_2O_2$ , absorbuje UV záření vlnové délky 254 nm:



$H_2O_2/UV$  process byl úspěšně použit k rozkladu chlorfenolů [5] a ostatních chlórových sloučenin [5].

- **Ozón-Peroxid vodíku-UV záření ( $O_3/H_2O_2/UV$ )**

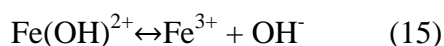
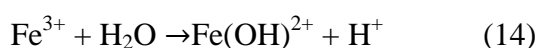
Přidání  $H_2O_2$  do procesu  $O_3/UV$ , urychluje rozklad ozónu, což vede ke zvýšenému generování OH radikálů. V procesech, kde se vyskytují znečišťovatelné slabě absorbující UV záření, se vyplatí přidat peroxid vodíku externě při redukované intenzitě UV záření. Hlavní a provozní náklady spojené s  $UV/O_3$  a  $H_2O_2$  procesy závisí na

proudu znečištěné vody, typech a koncentraci přítomných kontaminantů a požadovaném stupni odstranění.

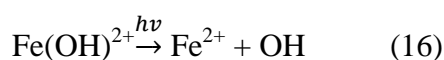
Přímou či nepřímou fotolýzou může UV záření zničit organické polutanty. V přímé fotolýze polutanty absorbují UV záření, tím se dostanou do excitovaného stavu a mohou reagovat s jinými sloučeninami a degradovat. Ozon je absorbován nejlépe při UV záření o vlnové délce 254 nm. Fotochemické štěpení je nejjednodušší způsob získání hydroxylových radikálů.

- **Foto-Fentonův a Fentonův systém**

Pokud se do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV procesu přidá Fe<sup>3+</sup>, AOP systém se pak nazývá foto-Fentonovou oxidací. Při pH 3, díky kyselému prostředí, vzniká komplex Fe(OH)<sup>2+</sup>:



Když je tento komplex vystaven UV záření, dochází následně k rozkladu a produkci OH a Fe<sup>2+</sup> iontů:

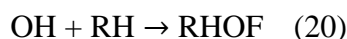
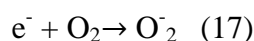


Je zřejmé, že vznik OH radikálů při Foto-Fentonově reakci je podmíněn UV zářením. Organické polutanty mohou být zcela mineralizované pomocí UV nebo viditelného záření. Zvýšená účinnost činidel na bázi Fentonova reakčního systému s UV nebo viditelným zářením, je důsledkem:

- Foto-redukce železitého iontu: ozáření železitého iontu produkuje železnatý iont podle reakce (16). Produkovaný železnatý iont reaguje s peroxidem vodíku a vytváří druhý hydroxylový radikál a železitý iont.
- Účinné využití světelného záření: absorpční spektrum peroxidu vodíku nepřesahuje 300 nm a pod 250 nm má nízký koeficient zániku. Na druhou stranu absorpční spektrum železitého iontu je rozšířeno skoro k UV/viditelné oblasti a má relativně velký koeficient zániku, proto umožňuje foto-oxidaci a mineralizaci pouhým viditelným světlem.

- **Fotokatalytická oxidace (UV/TiO<sub>2</sub>)**

Základem fotokatalýzy je fotoexcitace polovodiče prostřednictvím absorpce elektromagnetického záření, často, ale ne vždy, v UV spektru. UV zářením může být vhodný polovodičový materiál excitován fotony, které nesou energii dostatečné velikosti k vytvoření vodivé vazby elektronů a valenční vazby děr. Tito tzv. nositelé náboje (elektron-děrové páry) jsou velice reaktivní a mohou difundovat k povrchu fotokatalyzátoru, kde se účastní reakcí s částicemi adsorbovanými na tomto povrchu [5]:



Jeden z faktorů ovlivňující fotokatalýzu je velikost a kvalita povrchu ozařované vrstvy.

Díry disponují extrémně pozitivním oxidačním potenciálem (2,54 eV), a proto by měly být schopny oxidovat téměř všechny chemikálie. Dokonce „jedno-elektronová“ oxidace vody může vést k utváření hydroxylových radikálů:



Tyto radikály rozkládají organické a anorganické látky, které jsou v kontaktu fotokatalyzátorem. Nejznámějším, nejefektivnějším a nejvyužívanějším fotokatalyzátorem je oxid titaničitý (TiO<sub>2</sub>).

Účinnost fotokatalyzátorů závisí na životnosti elektron-děrových párů. Jelikož doba životnosti je krátká a dochází k rekombinaci, snižuje se počet děr účastnících se povrchových reakcí. Oxidační účinky se tím mohou snížit.

## 1.2 Oxid titaničitý TiO<sub>2</sub>

### 1.2.1 Struktura

Titan patří mezi přechodové prvky skupiny a v zemské kůře je sedmým nejrozšířenějším prvkem. Oxid titaničitý (TiO<sub>2</sub>) je chemická sloučenina kyslíku a titanu.

Přírodní oxid titaničitý se nevyskytuje jako čistý. Většinou bývá kontaminován ionty jiných kovů, například železa. Přírodní minerály oxidu titaničitého jsou průmyslově těženy jako zdroj titanu. K dalším zdrojům titanu patří rudy obsahující ilmenit nebo leukoxen, či písky s obsahem rutilu. Safíry a rubíny také mohou obsahovat inkluze rutilu, které mohou způsobit hedvábný lesk, snížit barevnost a vzácněji i optický jev zvaný asterismus.

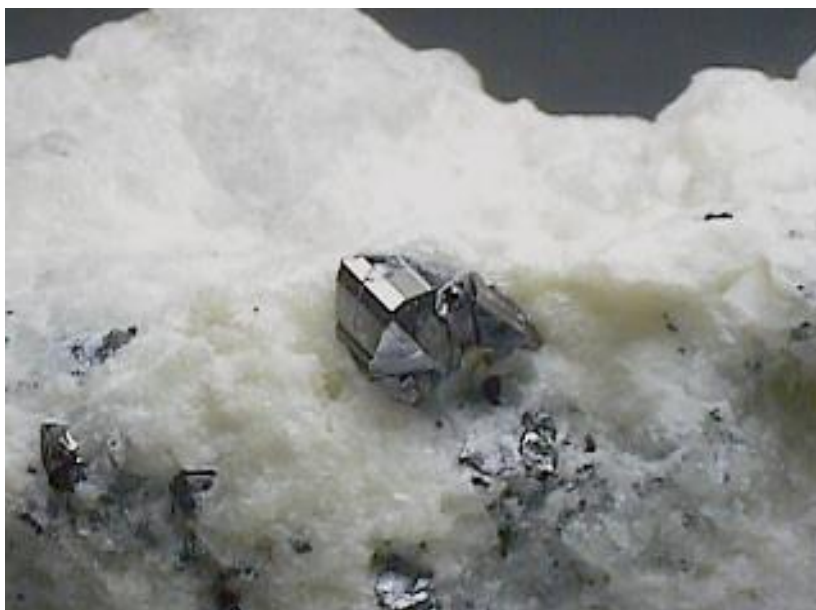
Uměle připravený oxid titaničitý označovaný jako titanová běloba má široké použití jako pigment do nátěrových hmot, barvivo v potravinářství a jako účinná složka některých opalovacích krémů.

[20] Titan lze v přírodě najít jako oxid titaničitý TiO<sub>2</sub>, který má různé podoby. Nejčastěji se vyskytuje jako rutil, méně často jako anatas a brookit. Oxid titaničitý, jednak ve formě anatasu, tak rutilu, je jedním z nejvíce používaných kovových oxidů v průmyslu. Jeho refrakční index ve viditelném spektru umožňuje přípravu tenkých filmů a je možné ho použít jako pigmentový materiál [5].

#### 1.2.1.1 Rutil

[20] Název pochází z latinského rutilus – načervenalý. Struktura rutilu odpovídá tetragonální mřížce. Je to vysokoteplotní modifikace TiO<sub>2</sub> s hustotou 4,2 – 4,3 g.cm<sup>-3</sup>. Je dokonale štěpný podle {110} a méně dokonalý podle {100}. Je složený z 59,94 % Ti a ze 40,06 % O. Je nerozpustný v kyselinách. Jeho barva je stříbřitě šedá, žlutá, červená až černá, s červeným, či červenofialovým odstínem. Na štěpných plochách je kovově až diamantově lesklý, obrázek č. 2.

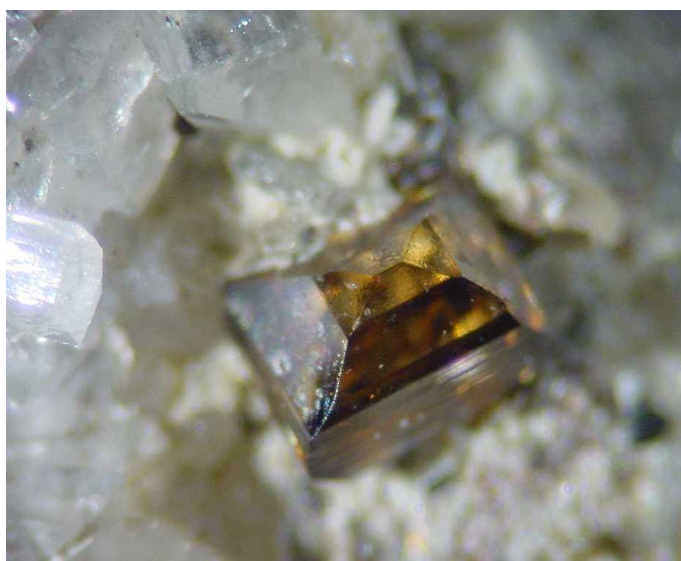




**Obrázek 2 Přírodní podoba rutilu[6]**

#### ***1.2.1.2 Anatas***

Název pochází z řeckého ánátasis – protažení, neboť jeho krystaly jsou více protažené, než tomu bývá u jiných čtverečných nerostů. Stejně jako rutil má tetragonální mřížku. Anatas je nízkoteplotní modifikací  $\text{TiO}_2$ . Vyskytuje se s hustotou od 3,8 do 4  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Skládá se z 59,94 % Ti a z 40,06 % O. Může obsahovat příměsi Fe, Sn. Anatas je většinou šedý, šedomodrý, modrý, hnědý až hnědočervený, silně polokovově až diamantově lesklý, dokonale štěpný podle  $\{101\}$  a  $\{001\}$ , obvykle průsvitný. Obrázek č. 3.



**Obrázek 3 Přírodní podoba anatasu [6]**

### 1.2.1.3 Brookit

Pojmenován podle: Henryho Jamese Brooka (1771–1857), anglického krystalografa a mineraloga. Brookit se vyskytuje s rombickou mřížkou a hustotou  $4,14 \text{ g.cm}^{-3}$ . Není tak dokonale štěpný jako ostatní dvě formy  $\text{TiO}_2$ . Je složen ze 59,94 % Ti a z 40,06 % O. Někdy je ve složení brookitu příměs Fe, Nb a Ta. Je nerozpustný v kyselinách. Má žlutohnědou, hnědou až černou barvu. Jeho lesk je diamantový nebo polokovový. Na obrázku č. 4 je zobrazen v přírodní formě.



Obrázek 4 Přírodní podoba brookitu [6]

### 1.2.2 Vlastnosti tenkých vrstev oxidů titanu

Tenké vrstvy oxidů titanu  $\text{TiO}_x$ , kde  $x$  určuje stechiometrii vrstvy, se vyznačují mimořádnými vlastnostmi:

1. poměrně vysoká tvrdost,
2. vynikající odolnost proti otěru,
3. vynikající odolnost proti korozi
4. nízký koeficient tření,
5. transparentnost,
6. chemická inertnost,

7. možnost vytvářet nestechiometrické sloučeniny v širokém rozsahu,
8. polovodičová vodivost,
9. některé optické vlastnosti – transmise ve viditelné oblasti spektra a reflexe v infračervené oblasti spektra,
10. fotokatalytické vlastnosti a superhydrofilita.

Výše uvedené vlastnosti tenkých vrstev lze využít v řadě praktických aplikací. Tenké vrstvy na bázi  $\text{TiO}_x$  mají v současné době využití jako dekorační, ořezuvzdorné, antifrakční a mechanicky odolné povlaky a materiály. [6]  $\text{TiO}_2$  jako fotokatalyzátor může být využit při rozkladu nečistot, chemikálií, toxických látek, dokonce i bakterií. Využívá se i ve fotovoltice [7].

### 1.3 Metody vytváření tenkých vrstev

Tenké vrstvy lze vytvářet různými metodami. Depozice vrstev se provádí jako finální operace na hotovém, již tepelně zpracovaném substrátu. Povrch substrátu musí být před depozicí dobře očištěn [21]. Mezi nejúčinnější metody patří metoda sol-gel, fyzikální depozice vrstev a chemická depozice vrstev.

#### 1.3.1 Metoda sol-gel

Metoda Sol-Gel lze charakterizovat jako speciální proces výroby skla a keramiky. Díky této metodě je možné vytváření vrstev na povrchu substrátů různých materiálů. Vrstvy jsou při přípravě odolné proti praskání a srážení a dobře přilnavé k povlakovanému materiálu.

Sol označuje tekutý koloidní roztok, který obsahuje homogenní dispergované částice koloidních rozměrů. Soly se připravují buď z hrubě disperzních suspenzí zmenšením částic tuhé látky, nebo reakcí dvou či více pravých roztoků. Mají různé názvy, podle použité kapaliny:

- hydrosoly – obsahují vodu
- organosoly – obsahují organickou kapalinu

Soly tvoří meziprodukt při přípravě gelu [18].

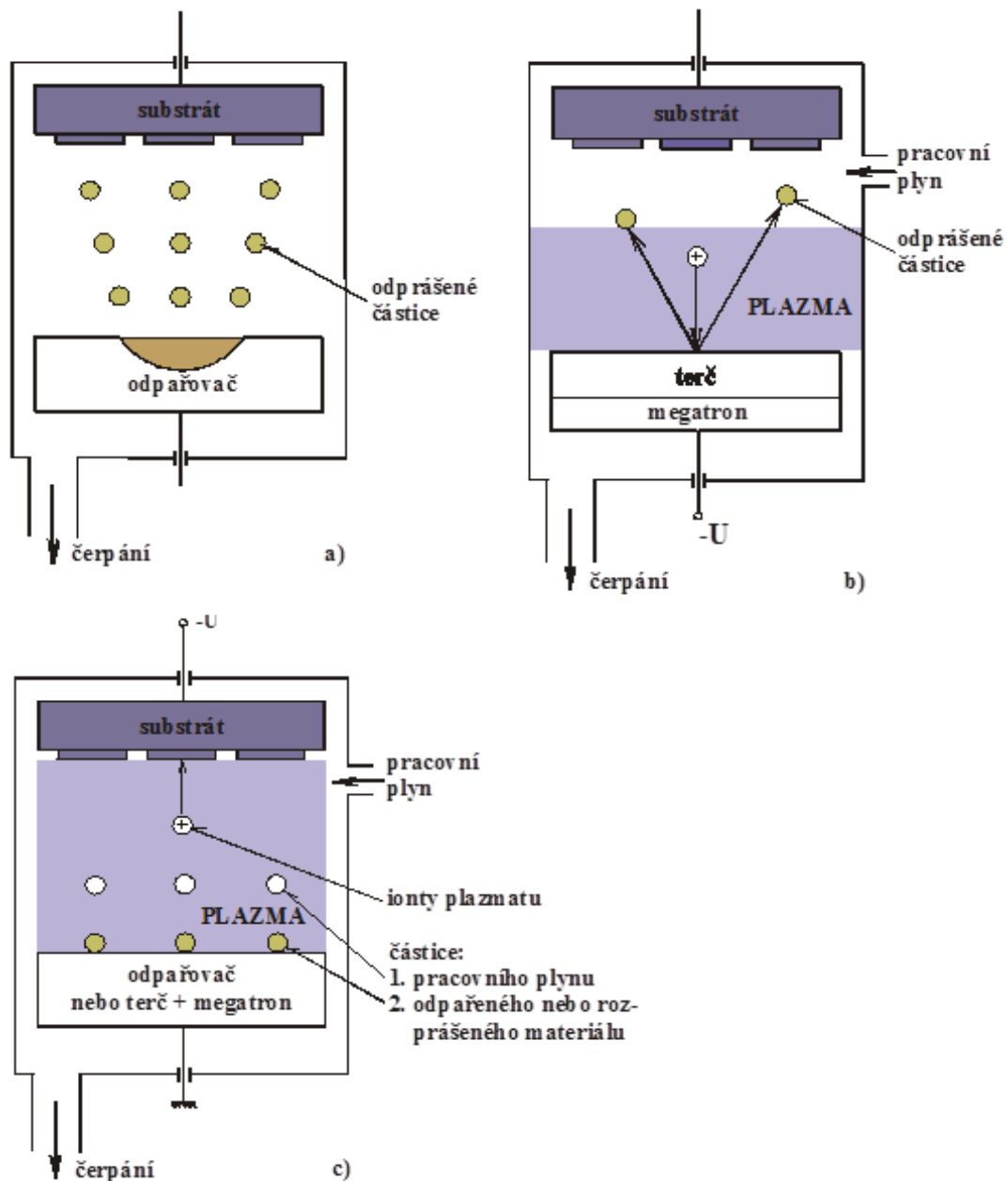
Gely jsou pevné elastické látky, které tvoří propojenou kontinuální polymerní síť. Fyzikálně-chemické vlastnosti gelů závisejí na chemické podstatě obou složek a na vzájemném hmotnostním a objemovém poměru. Vrstvy vytvořené metodou sol-gel zlepšují absorpci záření viditelné části světla a vlastnosti materiálu, na kterém jsou aplikované [18].

### **1.3.2 Fyzikální depozice vrstev**

Fyzikální depozice vrstev (PVD) je technologie založená na fyzikálních principech. Metoda je ekologicky nejšetrnější, neuvolňují se při ní žádné toxické látky. Vrstvy vytvořené pomocí PVD jsou vysoce odolné, mají nízký koeficient tření. PVD lze použít na součástky z oceli, hliníku a jeho slitin a na další materiály. PVD se v současnosti průmyslově využívá k vytváření tenkých vrstev. Tenké vrstvy se vytvářejí pomocí tří procesů:

1. reaktivní/nereaktivní napařování,
2. reaktivní/nereaktivní naprašování,
3. reaktivní/nereaktivní iontové plátování.

Procesy jsou zobrazeny na obrázku č. 5. Při procesu napařování (obr. 5a) se částice odpařují z materiálu a kondenzují na substrátu. Principem naprašování (obr. 5b) je rozprašování pevného terče proudem kladných iontů, vycházejících z plazmatu okolo terče. Rozprašené částice kondenzují na substrátu. Iontové plátování (obr. 5c) spočívá v ionizaci toku částic odpařených nebo rozprašených z pevného terče pomocí plazmatu, které vyplňuje prostor mezi terčem a substrátem.



Obrázek 5 PVD metody: a) napařování, b) napařování, c) iontové plátování [6]

### 1.3.3 Chemická depozice vrstev

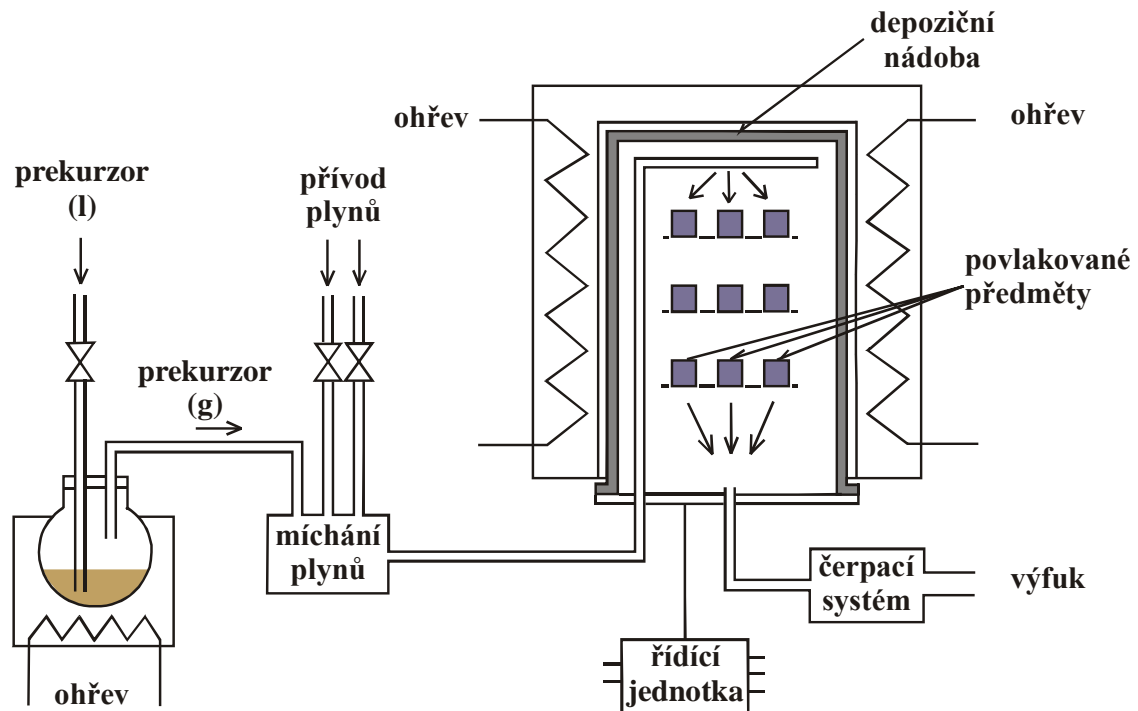
Technologie chemické depozice vrstev (CVD) je nejlépe propracovaná metoda depozice vrstev. Principem je chemická syntéza vrstev z plynné fáze při teplotách okolo 1000°C. Schéma CVD je na obrázku č. 6. Obsahem soustavy je šest základních částí: generátor plynné látky, řízení přívodu plynu, depoziční nádoba, ohřev, čerpací systém, systém regulace a řízení depozičního procesu. Touto technologií lze připravit vrstvy

kovů, polovodičů a různých chemických sloučenin, které jsou vysoce čisté a mají požadované vlastnosti. Výhodami CVD metody jsou:

1. Vysoká teplotní stabilita vytvořených vrstev,
2. Vytváření složitých vrstev,
3. Vysoká adheze vrstev a odolnost proti opotřebení.

Naproti tomu, metoda CVD má řadu nevýhod:

1. Vysoká energetická náročnost (vysoká depoziční teplota),
2. Dlouhý pracovní cyklus 8-10 hodin,
3. Problémy s chemikáliemi, nevyhovující pracovní plynné směsi,
4. Tahová pnutí ve vrstvě.



**Obrázek 6** Zařízení pro chemickou depoziční tenkých vrstev, l – tekutá fáze, g – plynná fáze [6]

## 1.4 Plazmové výboje

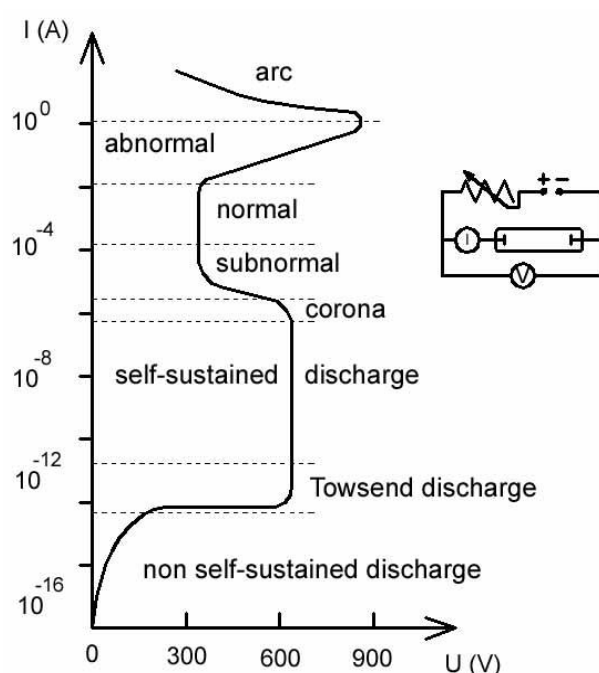
Plazmové výboje se stále více uplatňují v průmyslové výrobě. Využívá se procesů vysokoteplotního i nízkoteplotního plazmatu. Nízkoteplotní plazma se uplatňuje při modifikaci povrchů, leptání, depoziční tenkých vrstev. Pokožová teplota

nízkoteplotního plazmatu dovoluje pracovat i s tepelně citlivými materiály, např. plasty. Plazmové výboje dělíme na nízkotlaké a na výboje při atmosférickém tlaku.

### 1.4.1 Nízkotlaké plazmové výboje

#### 1.4.1.1 Stejnoseměrný výboj – DC

Tento výboj je základním a nejstarším typem. Výboj se vytváří mezi dvěma elektrodami napájenými stejnosměrným napětím. Vývoj výboje je zobrazen na obrázku č. 7.



**Obrázek 7** Vývoj výboje v průběhu napětí a proudu [10]

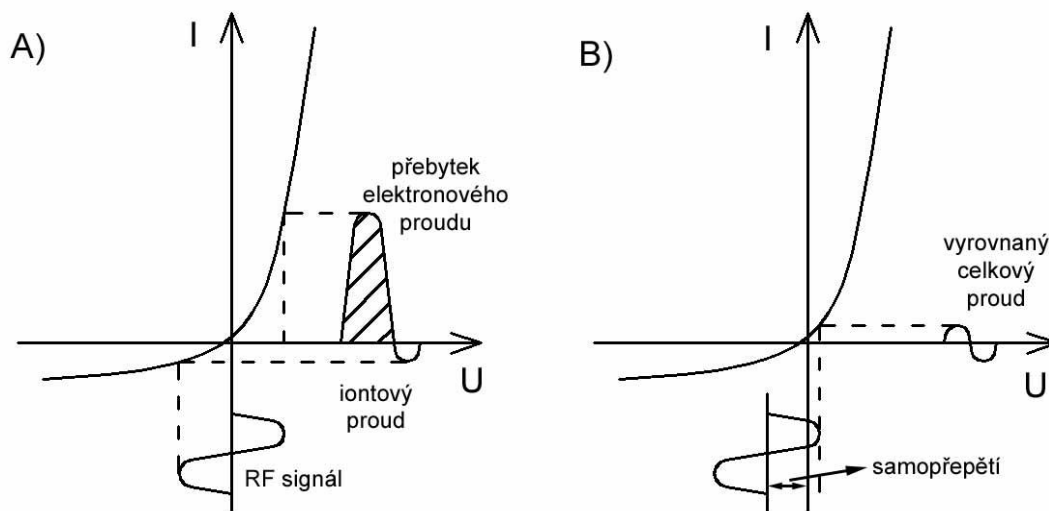
Při zvyšování napětí dochází ke zvyšování proudu, při určité hodnotě napětí začne proud prudce stoupat, až dojde k mezní hodnotě a vznikne elektrický oblouk (výboj). DC výboj se využívá nejčastěji při naprašování kovů.

#### 1.4.1.2 Radio-frekvenční výboj – RF

Na elektrody je přivedeno střídavé napětí. Frekvence střídavého napětí je v rozmezí mezi 100 kHz až 30 MHz. Frekvence by měla mít velkou hodnotu, protože první polovina periody by měla být menší, než čas, za který dojde k nabití izolátoru. Frekvence, která se používá při RF výboji, je 13,56 MHz. Tato frekvence je stanovená

dle mezinárodních dohod a nezasahuje do komunikačních sítí [13]. RF výboj není závislý na vodivosti naprašovaného materiálu nebo vrstvy.

Vzniká budící frekvencí mezi iontovou a elektronovou plazmovou frekvencí.



**Obrázek 8** Tvorba záporného předpětí na elektrodě kapacitně spojené s RF generátorem [11]

#### 1.4.1.3 Mikrovlnný výboj – MW

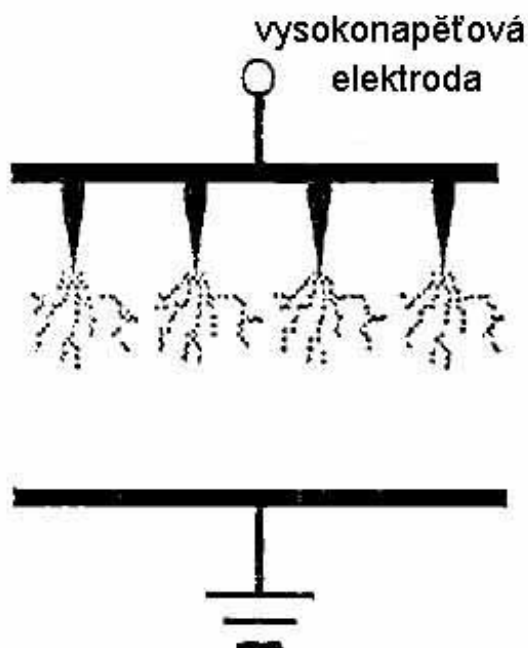
U MW se budící frekvence pohybují nad 100 MHz. Plazma vytvořené mikrovlnami v rozsahu frekvencí od 300 MHz do 10 GHz, označujeme jako plazma indukované mikrovlnami. Plazma se vytváří na základě různých podmínek, jako je rozsah tlaku od 0,1 Pa do řádů atmosfér, výkon od jednotek wattů do několika set wattů [13].

#### 1.4.2 Atmosférické plazmové výboj

##### 1.4.2.1 Korónový výboj

Jedná se o nízkoenergetický bodový výboj. Nejvíce energie se uvolní v malém objemu blízko hrany nebo špičky, jak je zobrazeno na obrázku č. 9



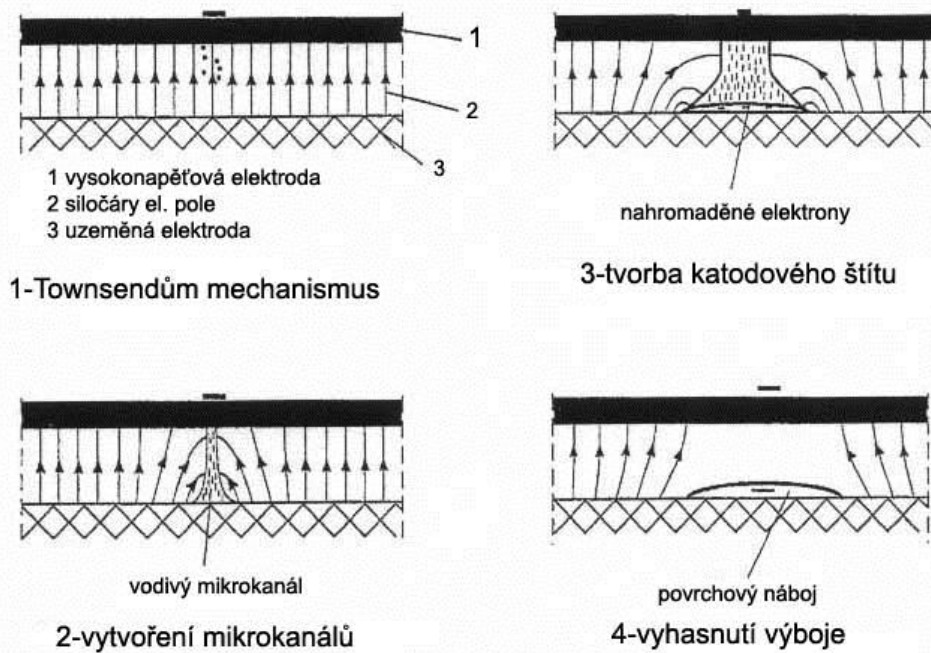


**Obrázek 9 Korónový výboj [9]**

Koróna vznikne při překročení počátečního napětí a díky ionizaci začínají vznikat nabitě částice. Napětí, při kterém vzniká výboj, se pohybují v řádech kilovoltů. Výboj má modrofialovou barvu. Vydává slyšitelné praskání. Při výboji se vytváří ozón, který ve spojení se vzduchem bývá agresivní. Korónový výboj se průmyslově využívá, např. při výrobě ozónu.

#### **1.4.2.2 Dielektrický bariérový výboj**

Pro funkci tohoto výboje, musí být jedna elektroda pokryta dielektrikem. Energie výboje je závislá na vlastnostech dielektrika [12]. Na obrázku č. 10 jsou vyobrazeny fáze vzniku výboje. První fáze výboje vzniká tzv. Townsendovým mechanismem. Zvětšuje se počet elektronů, při dostatečném množství dochází k průrazu a vzniku vodivého mikrokanálu. Poté se elektrony nahromadí na povrchu dielektrika, utváří se katodový štít a elektrické pole je oslabeno. Proud dosáhne maxima a jeho hustota je podobná nízkotlakému doutnavému výboji. V momentě, kdy klesne elektrické pole pod určitou mez, výboj vyhasíná [9].



**Obrázek 10 Vznik Dielektrického bariérového výboje [12]**

Dielektrický výboj lze rozdělit na dva další výboje:

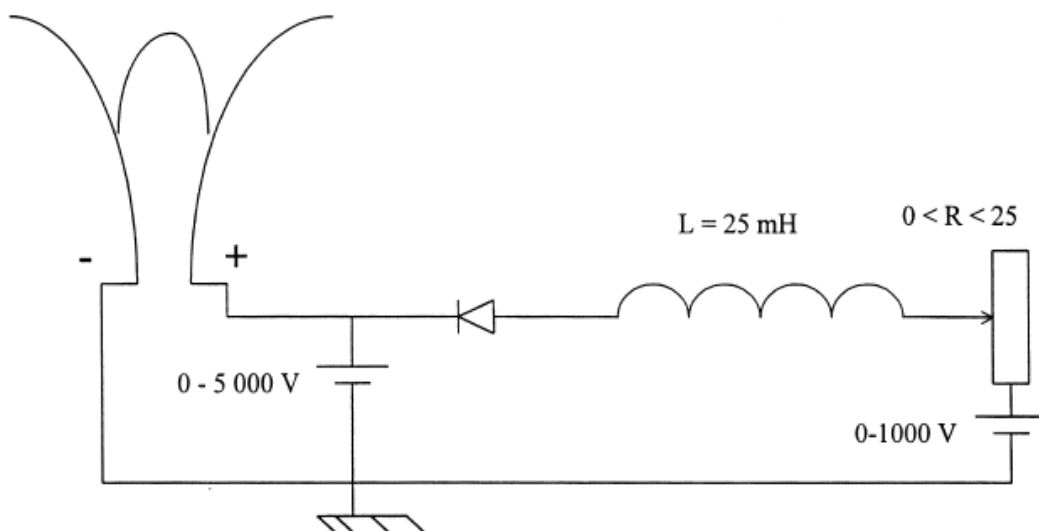
Atmosférický doutnavý výboj – APGD

Filamentární dielektrický bariérový výboj – FDBD

### 1.4.2.3 Klouzavý výboj

[8] Klouzavý výboj vzniká za atmosférického tlaku nebo vyššího tlaku. Je to slabě ionizované plazma. Výboj vzniká mezi dvěma elektrodami z různých materiálů.

Základní schéma zapojení pro vznik výboje je znázorněno na obrázku č. 11.

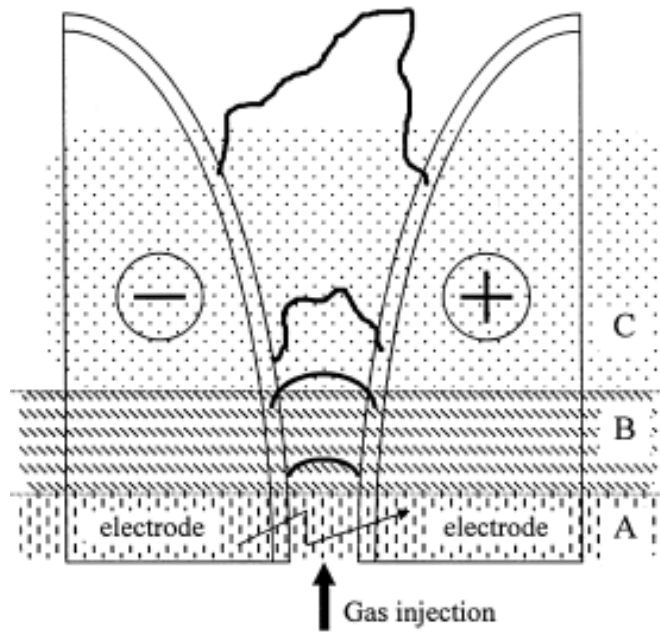


**Obrázek 11** Schéma klouzavého výboje [8]

Při zapnutí vysokonapěťového zdroje dochází v nejmenší vzdálenosti elektrod k průrazu. Potřebné napětí pro průraz vzduchu mezi elektrodami vzdálenými 1 mm je 3 kV. Čas  $\tau_i$  pro vytvoření výboje je definovaný dle kinetické rovnice elektronové koncentrace:

$$\frac{dn_e}{dt} = k_i n_e n_0 = \frac{n_e}{\tau_i}, \quad (23)$$

$k_i$  – ionizační konstanta,  $n_e, n_0$  – koncentrace elektronů a plynu. Čas pro vytvoření náboje v čistém vzduchu je 1  $\mu$ s pro stejnosměrný proud  $J = 1$  A. Po tomto čase vzniká v plazmatu odpor a mezi elektrodami klesá napětí. Jakmile se vytvoří stabilní plazmový kanál, přechází výboj do rovnovážného stavu. Proud výboje je tvořen plazmatem o rychlosti 10  $\text{ms}^{-1}$  s délkou sloupce, která roste s napětím. Elektrický proud narůstá až k maximální hodnotě přibližně 40 A. V tomto okamžiku (který označujeme jako kvazirovnovážný) klouzavého výboje je udržována teplota plynu  $7000 \leq T_0 \leq 10000$  K. Kvazirovnovážný oblouk plazmatu se pohybuje stejným směrem jako proud plynu. Délka sloupce oblouku a energie, která je dodávána do obvodu, se zvyšují tak dlouho, až je elektrický výkon roven maximálně hodnotě  $P_{\text{max}}$ .



**Obrázek 12 Fáze výboje [8]**

V části obr. 12 a) vzniká klouzavý výboj, b) je oblast rovnovážného stavu a c) je nerovnovážná fáze.

Když délka oblouku přesáhne kritickou hodnotu  $l_{crit}$ , nastává nerovnovážný stav. V tomto stavu nestačí energie zdroje na udržení tepelných ztrát plazmatu a dochází k prudkému ochlazení výboje na teplotu plynu  $T_0 \approx 2000$  K. Po nerovnovážném stavu dochází k novému průrazu mezi elektrodami a výboj vzniká znovu. Proces výboje provázejí fyzikální jevy, jako jsou změny proudu a napětí, přenosy tepla, nestabilita systému atd.

## 2 Experimentální část

V rámci experimentální části mé diplomové práce bylo provedeno testování synergického efektu AOP na rozklad resistantních organických chemických látek. Testovanými látkami bylo organické barvivo Acid Orange 7 a antibiotikum Verapamil hydrochlorid.

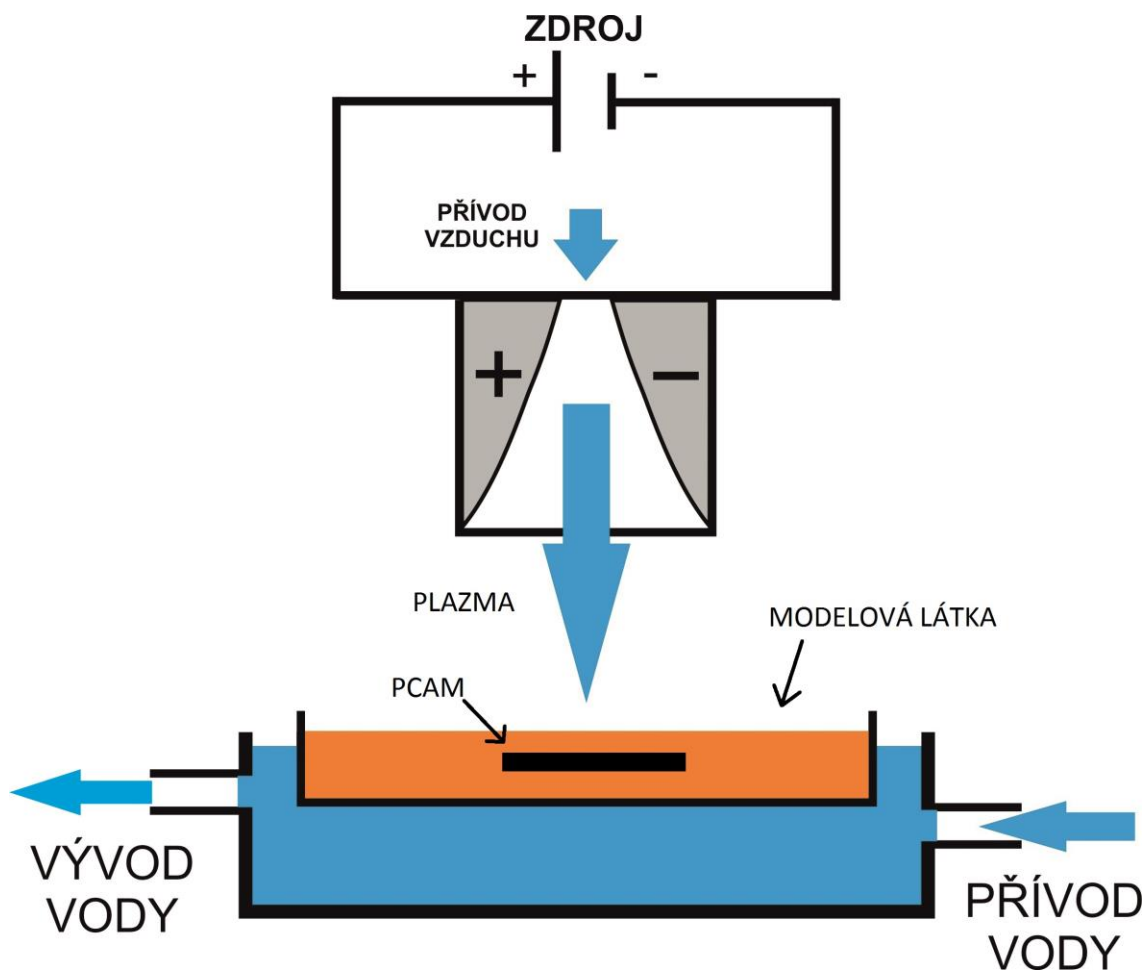
### 2.1 Zařízení pro rozklad resistantních organických látek s využitím AOP

Zařízení je kombinací plazmatu typu klouzavého výboje generováno za atmosférického tlaku a fotokatalyticky aktivního materiálu (PCAM).

Klouzavý výboj vytváří dvojice měděných elektrod s minimální vzdáleností 5 mm. Elektrody jsou připojeny k vysokonapěťovému transformátoru. Výstupní napětí je 10 kV a výstupní proud 160 mA. Zdroj má pracovní frekvenci 50 Hz. Pro vývoj výboje byl použit stlačený vzduch na hodnotu 600 kPa. Průtok vzduchu byl regulován na 30 scfh (standard cubic feet per hour).

Zařízení je tvořeno zdrojem napětí, samotnou tryskou připevněnou na kovových ramenech a chladicí miskou, která má přiveden přívod a odvod vody pomocí gumových hadiček. Součástí trysky je přívod vzduchu, který vyfukuje atmosférický výboj směrem k misce. Průtok vzduchu byl regulován ventilem, který je integrován ve zdroji napětí. Přítok vody byl regulován otevíracím ventilem přívodu vody. Schéma aparatury je zobrazeno na obrázku č. 13.

Vzdálenost mezi výbojem a roztokem v misce byla 10 cm. Průtok, respektive přítok a odtok vody, byl nastaven na malou hodnotu, aby se předešlo přetečení vody přes Petriho misku a znehodnocení měření.



**Obrázek 13 Schéma trysky s chlazením**

### **Použité fotokatalyticky aktivní materiály (PCAM)**

Pro testy systému využívající AOPs byly připraveny různé typy fotokatalytických materiálů. První dva typy materiálu (Solgel 1 a Solgel 2) ve spolupráci s Doc. Ing. Petrem Exnarem, CSc. z TU v Liberci. PCAM Solgel 1 a Solgel 2 byly vytvořeny metodou sol-gel ve formě vrstev na podložních sklíčkách. V obou je vedle matrice obsaženo 30 hmotn. % fotoaktivního oxidu titaničitého (FA 60 z Precheza Přerov). Dalším typem PCAM byl komerční fotokatalyzátor Degussa P 25. Vrstvy byly vytvořeny ve spolupráci s Ing. Martinem Zlámalem, Ph.D. VŠCHT Praha.

### **Solgel 1 - Ti50 + FA 60 (70 hmotn. % : 30 hmotn. %)**

Výchozí sol Ti 50 byl připraven metodou sol-gel z isopropoxidu titaničitého v prostředí isopropylalkoholu řízenou hydrolyzou v kyselém prostředí (HCl). Do připraveného solu bylo přidáno navážené množství nanočástic  $\text{TiO}_2$  a směs byla 3 minuty podrobena intenzivnímu působení ultrazvuku (dezintegrátor). Ihned po působení

ultrazvuku byla směs nanášena na předem vyčištěná podložní sklíčka metodou spin-coating (odstředěním). Po odpaření rozpouštědla a dokončení hydrolyzy v laboratorním prostředí byla sklíčka s vrstvou vložena do pece k zafixování vrstvy (500 °C/ 2 hod). Aktivní vrstva je tvořena anatasovými nanočásticemi FA 60 zafixovanými ve vrstvě nanokrystalického oxidu titaničitého ve formě anatasu připravené metodou sol-gel.

#### **Solgel 2 - AC 68 + FA 60 (70 hmotn. % : 30 hmotn. %)**

Výchozí sol AC 68 byl připraven metodou sol-gel z TMSPM (3-(trimethoxysilyl)propyl methakrylát) a TEOS (tetraethoxysilan) v molárním poměru TMSPM : TEOS 1 : 1 v prostředí isopropylalkoholu řízenou hydrolyzou v kyselém prostředí (HCl). Jako katalyzátor polymerace methakryl skupiny byl použit BPO (dibenzoyl peroxid). Do připraveného solu bylo přidáno navážené množství nanočástic TiO<sub>2</sub> a směs byla 3 minuty podrobena intenzivnímu působení ultrazvuku (dezintegrátor). Ihned po působení ultrazvuku byla směs nanášena na předem vyčištěná podložní sklíčka metodou spin-coating (odstředěním). Po odpaření rozpouštědla a dokončení hydrolyzy v laboratorním prostředí byla sklíčka s vrstvou vložena do sušárny k dokončení polymerace (150 °C/ 2 hod). Aktivní vrstva je tvořena anatasovými nanočásticemi FA 60 zafixovanými v organicko-anorganické hybridní vrstvě připravené metodou sol-gel.

#### **Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25 Degussa**

Vrstvy byly vytvořeny sedimentací komerčně používaného práškového fotokatalyzátoru na mikroskopická laboratorní sklíčka.

## **2.2 Metody měření rozkladu modelových látek s využitím AOP (UV/VIS a HPLC)**

### **UV/VIS spektrofotometrie**

Rozklad AO7 byl měřen pomocí UV/VIS spektrofotometru. Princip metody UV/VIS spektrofotometrie je založen na absorpci UV a viditelného (VIS) záření danou látkou, které v ní způsobuje přechody valenčních elektronů ze základního do excitovaného stavu. Množství záření, které prošlo materiálem, se označuje jako

transmitance [14]. Naopak množství záření, které je látkou absorbováno, se nazývá absorbance. Maximální absorbance roztoku AO7 nastává při vlnové délce  $\lambda = 487 \text{ nm}$ .

Zjišťování poklesu koncentrace roztoku vychází z Lambert – Beerova zákona, který definuje vztah mezi absorbancí A a koncentrací daného roztoku C. S časovou změnou koncentrace modelového roztoku musí docházet i k časové změně hodnoty absorbance daného roztoku. Díky lineární závislosti absorbance na koncentraci, musí být platný následující vztah [14]:

$$\frac{A_0}{A} = \frac{C_0}{C} \quad (24)$$

V tomto vztahu  $A_0$  označuje původní absorbanci, A je konečná absorbance,  $C_0$  označuje původní koncentraci a C je konečná koncentrace. Z upraveného vztahu č. 25 získáme bezrozměrné číslo, které udává pokles koncentrace.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) \quad (25)$$

### **Kapalinová chromatografie – hmotnostní spektrometrie HPLC-MS**

HPLC – MS (High Performance Liquid Chromatography – Mass Spectrometry) je kombinací vysokoúčinné kapalinové chromatografie a hmotnostní spektrometrie.

Kapalinová chromatografie je fyzikálně-chemická metoda využívající dělení látek mezi dvěma fázemi. Jedna fáze se nazývá mobilní (pohyblivá) a druhá se nazývá stacionární (nepohyblivá). Princip separace látek je různá afinita složek vzorku k mobilní a stacionární fázi. Vzorek postupuje jednotlivými fázemi a vytvářejí se rovnovážné stavy při různých interakcích (hydrofobní, elektrostatické, ...) mezi vzorkem a mobilní fází, vzorkem a stacionární fází a mezi mobilní a stacionární fází.

S vývojem metody kapalinové chromatografie docházelo ke zvyšování požadavků na separaci testovaných látek. To vyžadovalo použití větších tlaků mobilní fáze při průchodu separační kolonou (HPLC – High Pressure Liquid Chromatography – Kapalinová chromatografie při vysokých tlacích). S dalším vývojem, zlepšováním použitých technologií došlo k novému pojmenování metody na HPLC – High Performance Liquid Chromatography (Vysokoúčinná kapalinová chromatografie) [15].

Tato metoda patří k nejčastěji používaným separačním metodám. Využívá se pro analýzu různých chemických látek a sloučenin. Je vhodná pro dělení těkavých



kapalných a tuhých látek, které jsou rozpustné ve vodě, v organických rozpouštědlech a zředěných kyselinách [17].

Pro analýzu chemických sloučenin, často i jednotlivých složek je využíváno spojení separačních technik (HPLC) a spektrálních technik (MS). Separační technikou je testovaná látka rozdělena a spektrální technika umožňuje získat strukturní informace o jednotlivých sloučeninách [16].

## 2.3 Označení experimentů

Označení použité při popisu jednotlivých experimentů:

- APD – atmosferic plasma discharge
- AO7 – Acid Orange 7
- Deg – fotokatalyzátor Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25 Degussa
- Solgel 1 – fotokatalyzátor Sol-gel 1
- Solgel 2 – fotokatalyzátor Sol-gel 2
- Verapamil – antibiotikum Verapamil hydrochlorid
- Sklo – překryv testované modelové látky skleněným krytem Petriho misky
- Křemenné sklo – překryv křemenným sklem, čtverec o velikosti 10 cm<sup>2</sup>

Na každé jednotlivé měření byl použit fotokatalyzátor nanesený na laboratorním sklíčku o rozměrech 2,5 cm × 2 cm.

## 2.4 Rozklad organického barviva AO7

Chemický vzorec organického barviva AO7 je C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub>S (4-((2-hydroxy-1-naftyl)azo) benzensulfonan sodný). Rozklad organického barviva, které je odolné proti přírodnímu rozkladu, byl proveden pomocí systému využívajícího AOP, který je podrobně popsán v kapitole 2.1. Jako PCAM byl použit komerčně používaný fotokatalyzátor Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25 Degussa a dále dva fotokatalyzátory s aktivními nanočásticemi, tj. Solgel 1 a Solgel 2.

Plazma vytváří široké spektrum záření, mezi nějž patří i UV záření, a velké množství aktivních částic (ionty, elektrony, chemické skupiny, radikály atd.). Proto je plazma vhodným zdrojem jak UV světla, tak aktivních částic, které se mohou účastnit reakcí při rozkladu organické látky.

Pro zjištění vlivu synergického efektu na rozklad modelové organické látky bylo použito různých uspořádání systému AOP. V prvním uspořádání byla modelová látka v Petriho misce bez překrytí. V druhé byla miska překryta sklem a v třetí byla překryta křemenným sklem. Navíc byly tyto varianty doplněny použitím různých PCAM (Degussa, Solgel 1,2).

Během experimentů byla také v pravidelných intervalech měřena teplota a množství odpařeného objemu testované látky. Změna teploty při použití chladicího systému nepřesáhla 3°C. Modelová látka byla doplňována v případě AO7 destilovanou vodou.

Účinnost celého AOP systému při rozkladu AO7 byla testována prostřednictvím měření poklesu koncentrace AO7 pomocí UV/VIS spektrofotometrie. Testovaný roztok vody měl objem 25 ml s koncentrací AO7 20 µmol/l.

## **2.5 Rozklad antibiotika Verapamil hydrochlorid**

V rámci mé diplomové práce testován rozklad antibiotika Verapamil hydrochlorid. Testování rozkladu antibiotika Verapamil hydrochlorid, jako modelové farmaceutické látky, je určeno k možnému využití AOP k rozkladu farmaceutických sloučenin.

Chemický vzorec testovaného antibiotika je  $C_{27}H_{38}N_2O_4HCl$ . Je využíván při léčbě vysokého krevního tlaku, angíny pectoris, srdeční aritmie a tzv. cluster headache. V této části mé diplomové práce byl předmětem zkoumání poločas rozpadu antibiotika v testovaném roztoku. Ten je tvořen vodou z vodovodního systému a antibiotikem Verapamil hydrochlorid s koncentrací 10 µg/L.

I v tomto případě byla sledována teplota testovaného roztoku a jako v prvním případě změna teploty se pohybovala okolo 3°C. V případě odpaření modelového roztoku bylo opět provedeno doplnění vodou z vodovodního potrubí.

Poločas rozpadu antibiotika Verapamil hydrochlorid byl měřen prostřednictvím separační metody HPLC - MS.

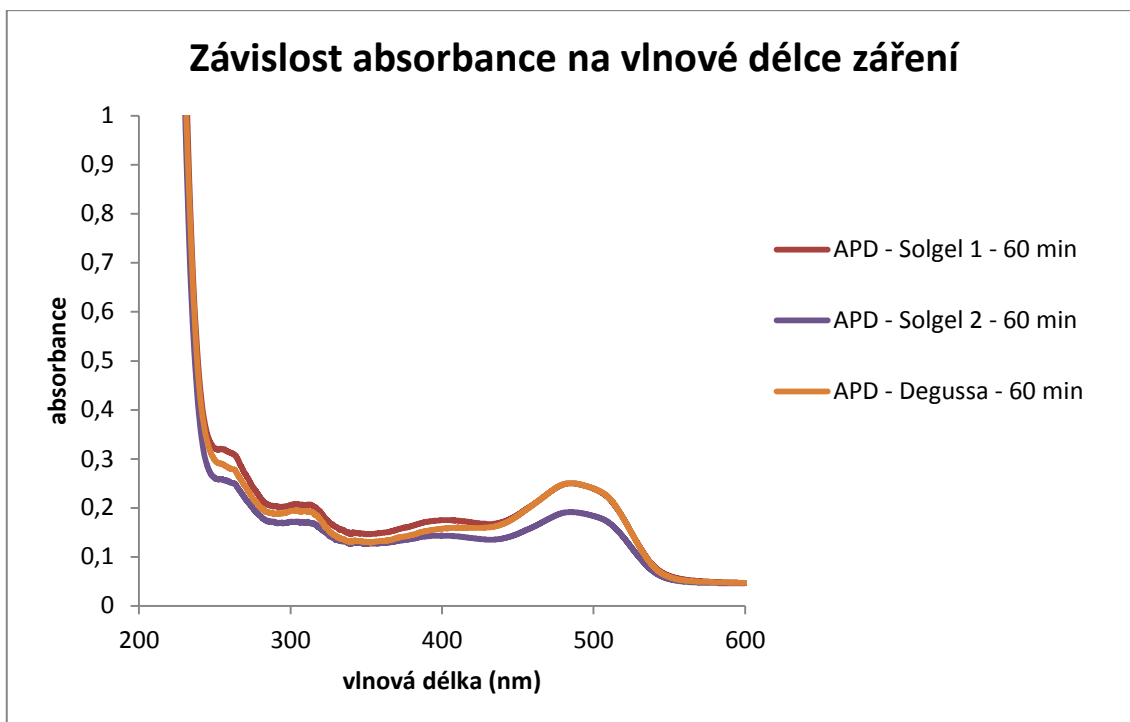
## 2.6 Výsledky a diskuze

### 2.6.1 Rozklad organického barviva AO7

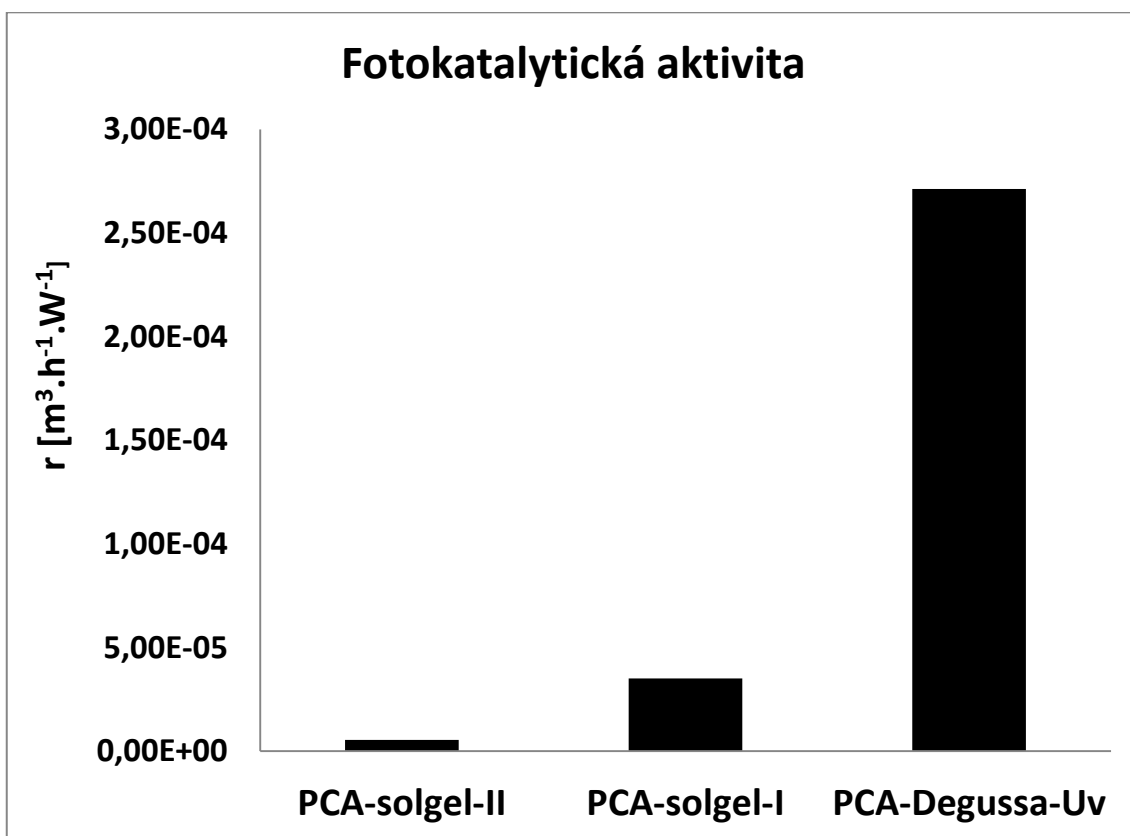
Synergický efekt, který se podílí na rozkladu organického barviva, byl zkoumán z hlediska různých variant AOP. Na obrázku č. 14 je zobrazen průběh závislosti absorbance na vlnové délce. Absorbance AO7 je stanovena pro vlnovou délku 487 nm a při této hodnotě byl zjišťován pokles koncentrace roztoků ozářených plazmatem, doplněných o PCAM (Degussa, Solgel 1 a Solgel 2). AO7 byl ozářený spolu s PCAM vrstvami, po dobu 60 minut. Varianty AOP:

- a) AO7 přikrytý obyčejným sklem – účinek nízkoenergetického UV záření,
- b) AO7 přikrytý obyčejným sklem a doplněný o PCAM – nízkoenergetické UV záření spolu s účinkem PCAM (Degussa, Solgel 1,2),
- c) AO7 přikrytý křemenným sklem – roztok byl vystaven účinku vysokoenergetického UV záření,
- d) AO7 přikrytý křemenným sklem a doplněný o PCAM – vysokoenergetické UV záření spolu s účinkem PCAM (Degussa, Solgel 1,2),
- e) AO7 ozářený bez překryvu – synergie účinku vysokoenergetického UV záření, ozónu a aktivních částic,
- f) AO7 ozářený bez překryvu a doplněný o PCAM – synergie účinku vysokoenergetického UV záření, ozónu, aktivních částic a PCAM (Degussa, Solgel 1,2).

Obr. 14 představuje příklad naměřených spekter metodou UV/VIS, ze kterých byl zjišťován pokles koncentrace testované modelové látky (viz kap. 2.2).



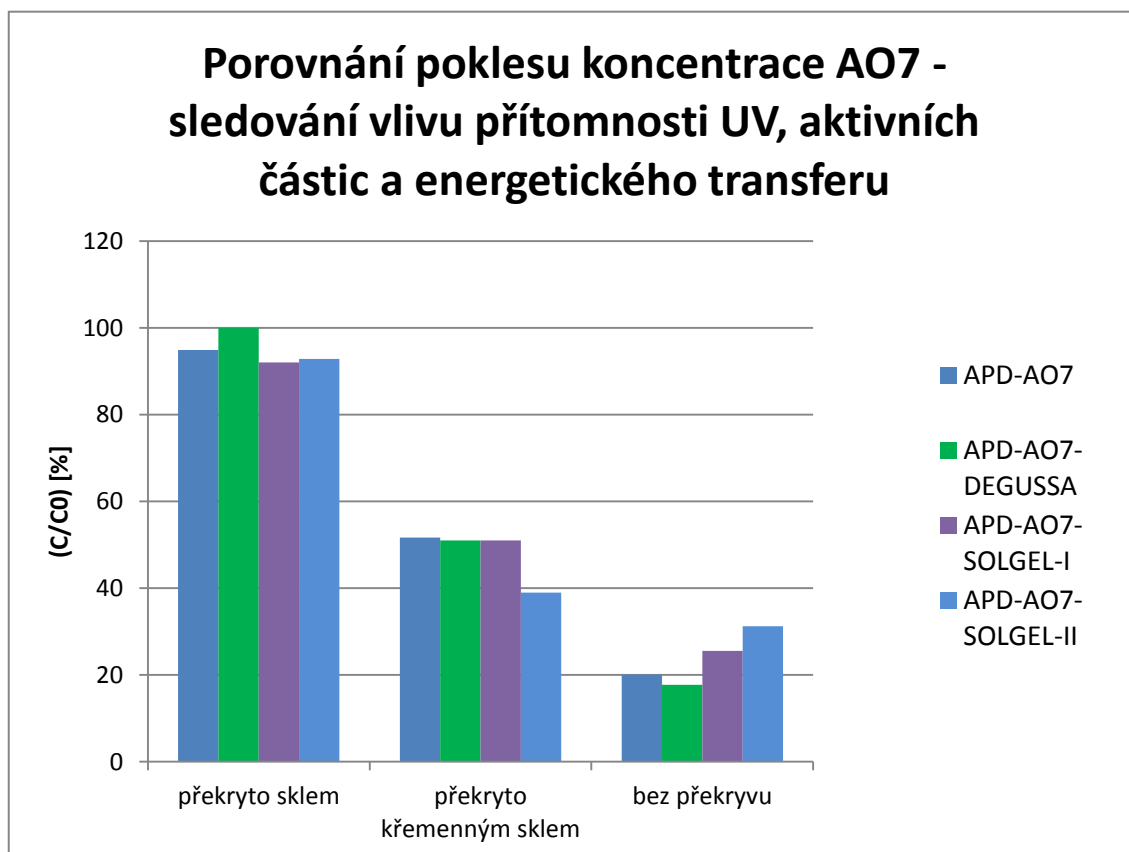
Obrázek 14 Závislost absorpance na vlnové délce záření



Obrázek 15 Fotokatalytická aktivita PCAM

Na obrázku č. 15 je zobrazena fotokatalytická aktivita u Solgel 1,2 a Degussa pomocí normovaného rychlostního ukazatele „r“. Fotokatalytickou aktivitu vrstev můžeme označit jako jeden z typů AOP (kap. 1.1.2). Metodika jejího měření je podrobně popsána v Disertační práci M. Horákové - Depozice speciálních funkčních vrstev a jejich testování [14].

Z obrázku je zřejmé, že největší fotokatalytickou aktivitou disponuje fotokatalyzátor Degussa P25.



**Obrázek 16 Porovnání poklesu koncentrace AO7- sledování vlivu přítomnosti UV, aktivních částic a energetického transferu**

Na obrázku č. 16 jsou výsledky měření účinnosti rozkladu organického barviva AO7. První sloupec představuje AO7 ozařovaný s překryvem obyčejného skla a bez PCAM. Zde působí pouze nízkoenergetické UV záření, proto se výsledek blíží k hodnotě 100%. Značí to, že překryv obyčejným sklem, tzn. působení nízkoenergetického UV záření má nepatrný vliv na rozklad modelové látky.

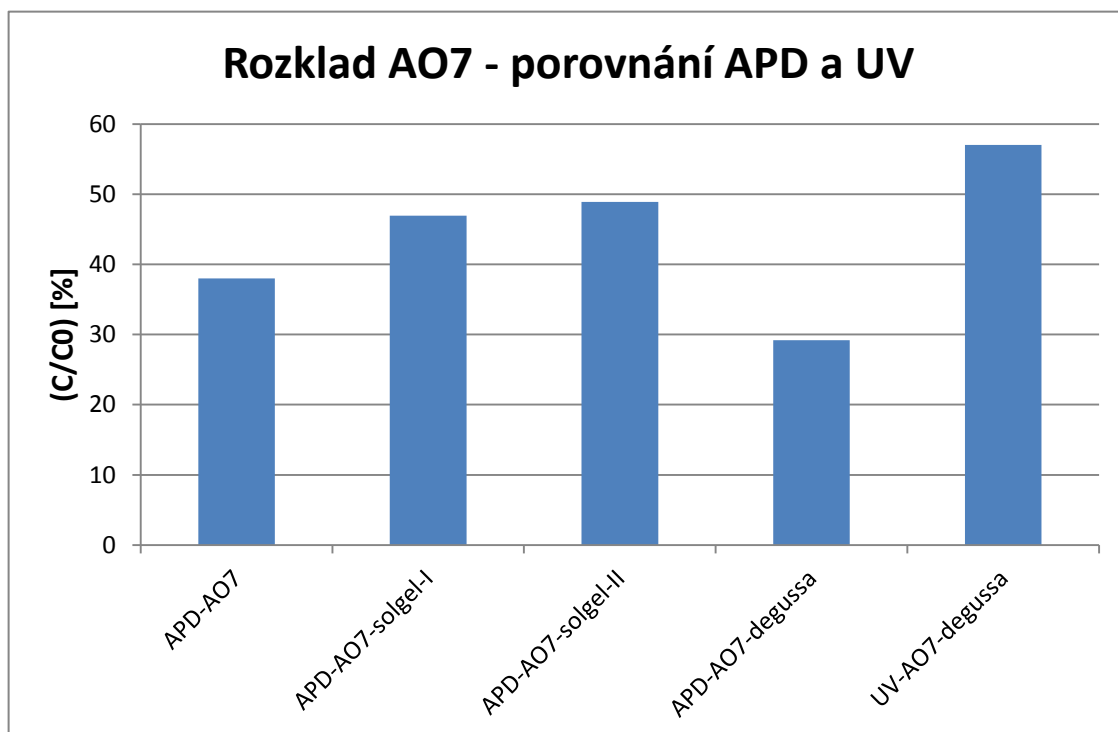
V případě, že testovaný roztok byl překryt křemenným sklem, koncentrace klesla znatelně, na 50% původní hodnoty. Z toho je patrné, že přítomnost

vysokoenergetického UV záření je důležitým parametrem pro účinný rozklad testované modelové látky.

Nejvyšší pokles koncentrace modelového roztoku AO7 byl zaznamenán v případě, kdy testovaná látka nebyla v průběhu zpracování překryta. Pokles koncentrace dosáhl více než 80%. To lze připisovat účinku synergického efektu vysokoenergetického UV záření a aktivních částic vznikajících plazmovém výboji.

Hodnoty poklesu koncentrace AO7 pro jednotlivé PCAM se liší velmi nepatrně. Dokonce v některých případech, oproti předpokladu, má použití kombinace fotokatalyzátoru a plazmatu nižší účinnost než použití samotného plazmového výboje. V případě vrstev Solgel 1 a Solgel 2 to lze přisuzovat jejich nízké fotokatalytické aktivitě (obr. 15). V případě fotokatalyzátoru Degussa může mít vliv horší adheze samotného práškového fotokatalyzátoru na mikroskopickém sklíčku, který se může uvolňovat během zpracování do roztoku a zvyšovat tím jeho koncentraci. Pro potvrzení těchto vlivů však bude třeba provést další zkoumání.

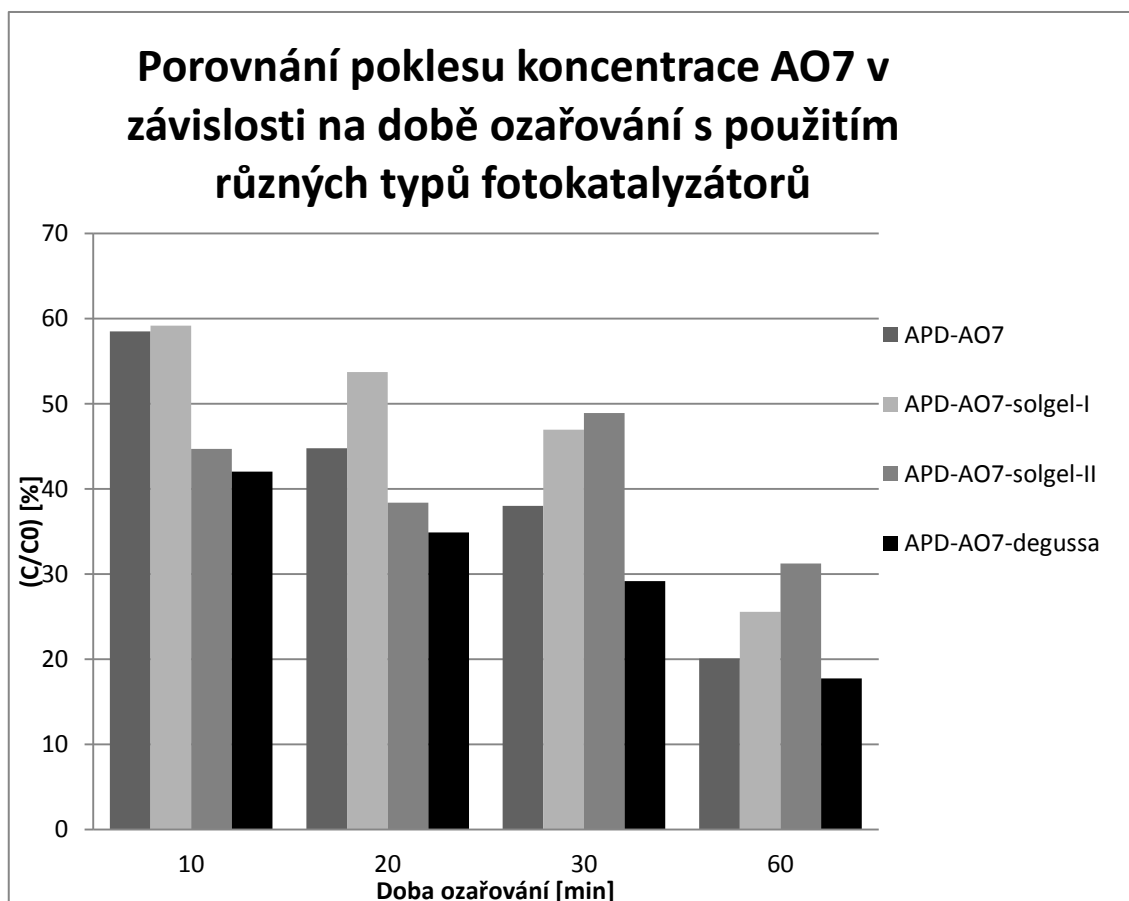
Pro porovnání účinku synergického efektu plazmatu spolu s PCAM bylo provedeno ozáření PCAM v organickém barvivo pomocí UV záření.



Obrázek 17 Rozklad AO7 – porovnání APD a UV

Na obrázku č. 17 je vyznačen výsledek rozkladu modelové látky pomocí systému s APD a systému se zdrojem UV záření ve formě UV lampy. Modelový roztok AO7 byl ozařován v obou případech po dobu 30 minut. Je zde srovnán účinek působení systému plazmatu s PCAM a působení UV lampy s PCAM. Z grafu můžeme soudit, že rozklad AO7 pomocí APD s PCAM i bez PCAM je účinnější, než při ozařování roztoku UV lampou. To potvrzuje pozitivní účinek synergického efektu UV záření a aktivních částic, přítomných v plazmovém výboji.

Dále byl zkoumán vliv délky času, po kterou bylo prováděno ozařování roztoku AO7. AO7 v tomto experimentu nebyl ničím překryt a byl tudíž vystaven přímému kontaktu s plazmatem. Doby, po kterou byl AO7 vystaven působení plazmatu byly 10, 20, 30 a 60 minut. Každý časový úsek byl proveden ve variantách bez fotokatalyticky aktivního materiálu a s fotokatalyticky aktivními materiály Degussa a Solgel 1,2. Výsledek je zobrazen na obrázku č. 18.



**Obrázek 18 Porovnání poklesu koncentrace AO7 v závislosti na době ozařování s použitím různých typů fotokatalyzátorů**

Po 10 minutách ozařování roztoku klesla koncentrace přibližně na 58% v případě samotného AO7 a AO7 s fotokatalyzátorem Solgel 2. Větší pokles je zaznamenán při použití fotokatalyzátoru Degussa a Solgel 1.

Při ozařování po dobu 20 minut byl znatelný pokles koncentrace v případě samotného AO7. Ostatní varianty, tj. AO7 s fotokatalyzátory Degussa, Solgel 1 a Solgel 2, měly pouze mírné zlepšení poklesu koncentrace.

Během 30 minut ozařování plazmatem došlo k dalšímu zlepšení snížení koncentrace, zejména u roztoku ozařovaného bez fotokatalyzátoru a u roztoku s použitím fotokatalyzátorů Degussa a Solgel 1. Fotokatalyzátor Solgel 2 měl v tomto případě menší účinek rozkladu, než při ozařování po dobu 20 minut.

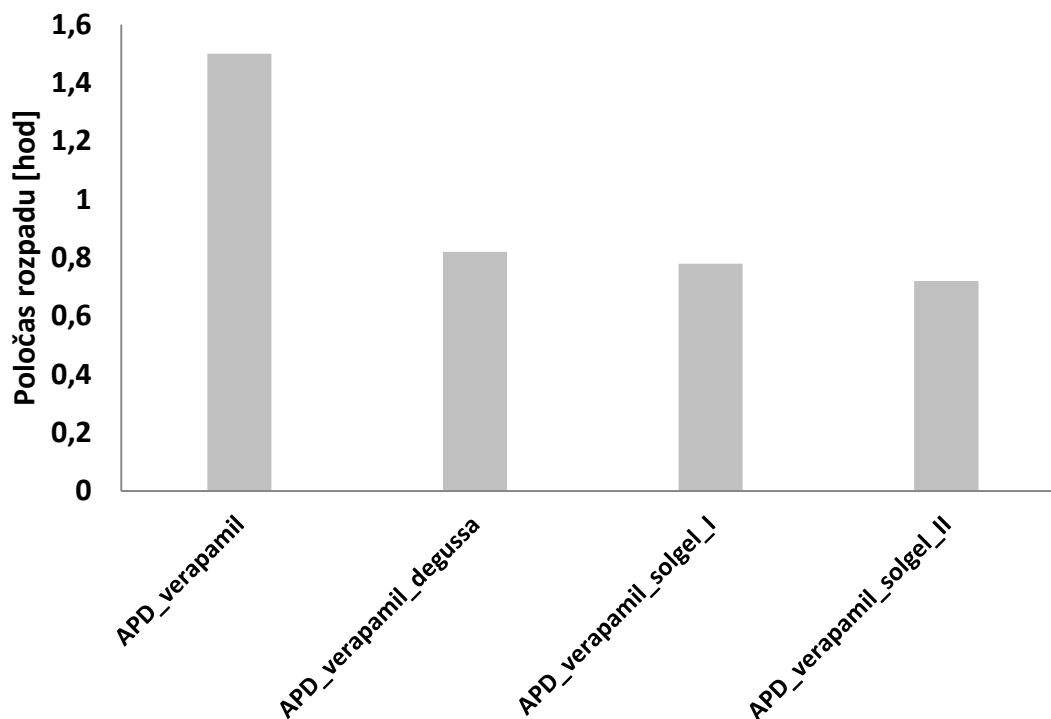
Ozařování plazmatem po dobu jedné hodiny mělo nejlepší účinek při rozkladu organického barviva. Nejlepší účinek při rozkladu měl fotokatalyzátor Degussa, který odboural nejvíce organického barviva. Koncentrace klesla více než o 80% z původní hodnoty.

### **2.6.2 Rozklad antibiotika Verapamil hydrochlorid**

Rozklad modelové farmaceutické látky – antibiotika Verapamil hydrochlorid byl zjišťován prostřednictvím měření poklesu koncentrace metodou HPLC-MS. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí času, který je potřebný pro odbourání poloviny koncentrace měřené látky, tzv. poločas rozpadu. Výsledky jsou zobrazeny na obrázku č. 19.



### Poločas rozpadu Verapamilu hydrochloridu ozářeného APD s různým typem fotokatalyzátorů



**Obrázek 19** Poločas rozpadu Verapamilu hydrochloridu ozářeného APD s různým typem fotokatalyzátorů

Z obrázku č. 19 je patrné, že použití APD s PCAM má znatelný vliv na odbourávání antibiotika Verapamil hydrochlorid. Poločas rozpadu při ozařování roztoku pouze samotným APD byl přibližně 1,5 hodiny. Při přidání PCAM do roztoku se poločas rozpadu snížil na 0,8 hodiny. Z výsledků lze soudit, že systém využívající synergický efekt AOP procesů, má pozitivní vliv na rozklad modelové farmaceutické látky a urychluje proces jejího odbourávání. Nicméně, zatím není přesně znám mechanismus, na základě kterého se látka odbourává a při odbourávání mohou vznikat neznámé meziproducty. Pro bližší zjištění a pochopení mechanismu a zjištění přítomnosti meziproductů je potřeba dalších zkoumání a testů.

### 3 Závěr

- Největší pokles koncentrace organického barviva AO7 byl pozorován v případě, kdy látka nebyla v průběhu ozařování plazmatem překryta. Lze to přisuzovat účinku synergického efektu vysokoenergetického UV záření a aktivních částic, které vznikají v plazmovém výboji.
- Při porovnání účinku UV lampy, je systém se zdrojem atmosférického výboje účinnější při rozkladu organického barviva, a to i v případě, kdy byl použit samostatně bez PCAM.
- Z výsledků je možné konstatovat, že s rostoucí dobou ozařování zvětšuje se i pokles koncentrace roztoku AO7.
- Výsledky ozařování antibiotika Verapamil hydrochlorid ukazují, že poločas rozpadu se použitím systému s atmosférickým výbojem a fotokatalyticky aktivního materiálu snižuje.

## 4 Seznam literatury

- [1] Ozomax LTD, *ADVANCED OXIDATION PROCESSES*, 2005
- [2] *ADVANCED OXIDATION PROCESSES – CURRENT STATUS AND PROSPECTS*, Rein Munter, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 2001, 50, 2, 59-80
- [3] *Advanced Oxidation Processes*, Literature Review: Sunil Kommineni, Ph.D., Jeffrey Zoeckler, Andrew Stocking, P.E., Sun Liang, Ph.D., Amparo Flores, Michael Kavanaugh, Ph.D., P.E.
- [4] *USE OF SELECTED ADVANCED OXIDATION PROCESSES (AOPs) FOR WASTEWATER TREATMENT – A MINI REVIEW*, A.S. Stasikanis, Global Nest Journal, Vol. 10, No. 3., pp 376-385, 2008
- [5] DI PAOLA, Agatino, Elisa GARCÍA-LÓPEZ, Giuseppe MARCÌ a Leonardo PALMISANO. *A survey of photocatalytic materials for environmental remediation*. Journal of Hazardous Materials. 2012, 211-212. ISSN 1873-3336
- [6] Vacková, T., *Depozice tenkých vrstev metodou PECVD*. Diplomová práce, TU v Liberci 2004
- [7] Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., *TiO<sub>2</sub> fotokatalýza, základy a aplikace*. 1.vyd. Praha: Silikátový svaz 2000
- [8] FRIDMAN,A., NESTER,S., KENNEDY,L.A. , SVELIEV,A. - MUTAFYARDIMICI, O. - *Gliding arc gas discharge*, Progress in Energy and Combustion Science. 25, str. 211-231, Pergamon, 1999
- [9] K.Pochner, W.Neff, R.Lebert, *Atmospheric Pressure Gas Discharges for Surface Treatment*, Surface and Coating Technology, 74-75 (1995) 394-398
- [10] H. V. Boenig, *Fundamental of Plasma Chemistry and Technology*, chapter III. Nature of Glow-Discharge Plasma, Technomic Publishing Co. Inc.
- [11] H. Biederman, Y. Osada, *Plasma Polymerization Processes*, chapter 2. Fundamentals of Plasma Physic, Elsevier 1992
- [12] J.Salge, *Plasma-Assisted Deposition at Atmospheric Pressure*, Surface and Coatings Technology, 80 (1996) 1-7

- [13] BOGAERTS,A. - NEYTS,E. - GIJBELS,R. - VAN DER MULLEN,J. - *Gas discharge plasmas and their applications*. Spectrochimica Acta, Part B, 57, str. 609\_658, Elsevier, 2002
- [14] Horáková M., *Depozice speciálních funkčních vrstev a jejich testování*, Disertační práce, Technická univerzita v Liberci, 2009
- [15] Vašíček O., *Využití metod kapalinové chromatografie k separaci oligonukleotidů modifikovaných genotoxickými látkami*, Bakalářská práce, Masarykova univerzita v Brně, 2007
- [16] Pušová L., *Kapalinová chromatografie a hmotnostní spektrometrie při ověřování pravosti uměleckých děl*, Bakalářská práce, Univerzita Palackého v Olomouci, 2013
- [17] *HPLC (vysokoúčinná kapalinová chromatografie)*. Vyšší odborná škola zdravotnická a Střední zdravotnická škola Laboratorní metody [online]. [cit. 2013-07-04]. Dostupné z: <http://labmet.zshk.cz/vyuka/hplc.aspx>
- [18] Jesenák K.: *Sól – gélové metody*. [skripta] [CD-ROM]. Univerzita Komenského, Bratislava 2005, 130 s. ISBN 80-223-2071-4
- [19] Malley J.P.,jr.: *Advanced Oxidation Process Basics and Emerging Applications in Water Treatment*, 2007 World Congress on Ozone and UV Technologies, USA, 2007
- [20] *Oxid titaničitý. Oxid titaničitý* [online]. 2013 [cit. 2013-07-31]. Dostupné z: <http://titaniumoxygen.iprostor.cz/info/clanky/oxid-titanicity.htm>
- [21] *Tenkové vrstvy - úvod pro elektrotechniky 1 - depozice, hodnocení vlastností (projekt 1230)*. *Oddělení povrchového inženýrství* [online]. [cit. 2013-07-31]. Dostupné z: [http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_fel\\_1.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf)