

# 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

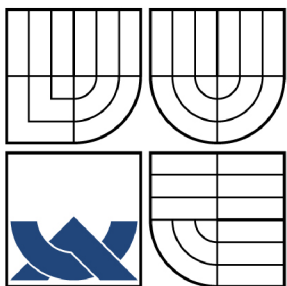
STUDIUM VLIVU ELEKTROLÝZY NA ROZKLAD ORGANICKÉHO  
BARVIVA V DIAFRAGMOVÉM  
VÝBOJI V KAPALINÁCH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

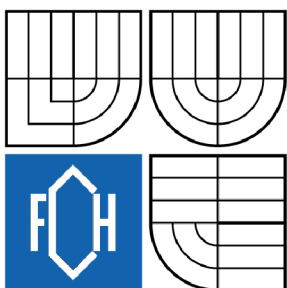
JAROSLAVA DAVIDOVÁ

BRNO 2008



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

## STUDIUM VLIVU ELEKTROLÝZY NA ROZKLAD ORGANICKÉHO BARVIVA V DIAFRAGMOVÉM VÝBOJI V KAPALINÁCH

STUDY OF ELECTROLYTIC INFLUENCE ON ORGANIC DYE DECOMPOSITION IN THE  
DIAPHRAGM  
DISCHARGE IN LIQUIDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

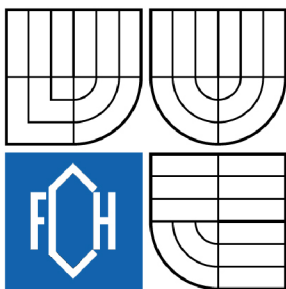
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

JAROSLAVA DAVIDOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. ZDENKA STARÁ, Ph.D.

BRNO 2008



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

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce	<b>FCH-BAK0150/2007</b>	Akademický rok: <b>2007/2008</b>
Ústav	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka)	<b>Davidová Jaroslava</b>	
Studijní program	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí bakalářské práce	<b>Ing. Zdenka Stará, Ph.D.</b>	
Konzultanti bakalářské práce		

### Název bakalářské práce:

Studium vlivu elektrolýzy na rozklad organického barviva v diafragmovém výboji v kapalinách

### Zadání bakalářské práce:

- seznámení se s experimentálním zařízením a s principem diafragmového výboje s důrazem na elektrolytické jevy
- výběr vhodných analytických a měřících metod
- rozklad barviva elektrolýzou v zařízení pro diafragmový výboj
- srovnání vlivu experimentálních podmínek na efektivitu rozkladu
- srovnání efektivitu rozkladu barviva samotnou elektrolýzou a v diafragmovém výboji

### Termín odevzdání bakalářské práce: 30.5.2008

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

---

Jaroslava Davidová  
student(ka)

---

Ing. Zdenka Stará, Ph.D.  
Vedoucí práce

---

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2007

---

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na studium různých chemických a fyzikálních vlivů, které se podílejí na rozkladu organických látek v diafragmovém výboji, generovaném ve vodných roztocích. Tento proces se dá využít např. při čištění odpadních vod. Významný vliv na destrukci barviva má při aplikaci nepulzního stejnosměrného napětí elektrolýza. Zjištění míry příspěvku elektrolýzy na procesy ve výboji je hlavním cílem této práce.

V teoretické části je uvedena základní teorie vzniku elektrického výboje v kapalinách a samotná elektrolýza s důrazem na procesy vedoucí k destrukci organických sloučenin. Jedná se zejména o produkci reaktivních částic výbojem (radikály, peroxid vodíku, ozon apod.) a elektrochemické reakce na elektrodách. Dále je v této části teoreticky rozebrána analytická metoda, podle níž byly stanovovány koncentrace barviv (UV-VIS spektroskopie).

Experimentální část je zaměřena na popis průběhu experimentu, který byl prováděn v zařízení s odděleným katodovým a anodovým prostorem. Oddělení obou prostorů bylo realizováno přepážkou s dielektrickou diafragmou, přičemž propojení obou prostorů bylo zajištěno špendlíkovou dírkou o průměru 0,25 mm. Elektrolytické rozklady byly realizovány při konstantním proudu 30 mA a dodávaný výkon ze zdroje napětí se pohyboval v rozmezí 14–32 W. Pro experimenty byla vybrána dvě saturnová barviva (Direct Red 79 a Direct Blue 106). Protože rozklad barviv je doprovázen odbarvením, byla ke stanovení koncentrace použita UV-VIS spektroskopie v oblasti 380–700 nm.

Ve výsledkové části jsou uvedeny různé vlivy působící na rozklad barviva. Mezi tyto vlivy patří různé polarity elektrod, vodivost a pH roztoku, použitý výkon, druh elektrolytu a struktura barviva. Elektrolýza má významný vliv na rozklad malých organických molekul. Rozklad probíhá výhradně v anodovém prostoru, tedy tzv. negativním výbojem. Nejvýhodnější je využití elektrolytu NaCl, kterým se nastaví vodivost na optimální hodnotu  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Elektrolytem  $\text{NaNO}_3$  bylo dosaženo polovičního účinku a elektrolyt  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  odbourávání neumožnil. Rozklad barviva v anodovém prostoru je také stimulován výrazným snížením pH v důsledku elektrolýzy. Obecně lze říci, že z absolutního hlediska se výbojem dosáhne většího rozkladu než elektrolýzou, ale účinnost elektrolýzy je větší. Jen elektrolýzou je možné dosáhnout vysokého procenta rozkladu při použití relativně nízkého výkonu. U větších molekul je účinnost vyšší při aplikaci výboje.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Diafragmový výboj, elektrické výboje v kapalinách, roztoky elektrolytů, elektrolýza, rozklad organických barviv, UV-VIS spektroskopie, saturnová modř LB, saturnová červeň L4B

## ABSTRACT

This Bachelor thesis is focused on study of chemical and physical influences which are proceed in diaphragm discharge in water solution. These processes could be used in water treatment. If DC non-pulsed voltage is applied, a significant influence of electrolysis must be taken into account. The main goal of this thesis is the estimation of electrolytic contribution to processes in the discharge.

Theoretical part describes basic theory about creation of electrical discharges in water and electrolysis with emphasis on processes leading to destruction of organic compounds. Production of reactive particles (radicals, hydrogen peroxide, ozone, etc.) and electrochemical reactions on electrodes mainly belongs among these processes. This part describes analytical method (UV-VIS spectroscopy) which was used for determination of organic dyes concentration as well.

Experimental part is oriented to experiment procedure which was carried out in an apparatus with separated anode and cathode area. Separation was made by dielectric diaphragm with a pinhole in the centre. Its initial diameter was 0.25 mm. Electrolytic decomposition was carried out at constant current of 30 mA and supplied power was about 14–32 W. Two Saturn dyes (Direct Blue 106 and Direct Red 79) were selected for experiments. As the decomposition was related to decoloration of the solution, UV-VIS spectroscopy in the range of 350–700 nm was used for determination of dye concentration.

Next part focused on results presents various factors which had remarkable effect on decomposition of organic dyes. These factors were: various polarities of electrodes, conductivity and pH of solution, applied power, kind of electrolyte and structure of organic dye. The electrolysis had the significant influence on decomposition of small organic molecules. Decomposition was running mainly in the anode area where so called negative discharge was created. Optimal conditions were set by NaCl electrolyte with concentration providing initial conductivity of  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . By the  $\text{NaNO}_3$  electrolyte half decomposition efficiency was achieved and in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  electrolyte, the decomposition even didn't run. The decomposition in the anode area was stimulated by the low pH value, which was decreasing during electrolysis. Generally, higher decomposition was achieved by the discharge than by pure electrolysis but the electrolysis had higher efficiency. In pure electrolysis, high rate of removal can be achieved by the application of a relatively low power. When bigger organic molecules were decomposed, the efficiency was higher by applying the discharge.

## KEYWORDS

Diaphragm discharge, electrical discharges in liquids, electrolyte solutions, electrolysis, organic dye decomposition, UV-VIS spectroscopy, Direct Blue 106, Direct Red 79

DAVIDOVÁ, J. *Studium vlivu elektrolyzy na rozklad organického barviva v diafragmovém výboji v kapalinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 32 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zdenka Stará, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis

## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji vedoucí mé bakalářské práce Ing. Zdence Staré, Ph.D. za rady, ochotu a trpělivost při měření a zpracování této práce, doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za umožnění měření v laboratoři plazmochemie a Janě Pajurkové za poskytnutí výsledků.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
2.1	ELEKTRICKÝ VÝBOJ V KAPALINÁCH .....	8
2.1.1	<i>Princip vzniku elektrického výboje</i> .....	8
2.1.2	<i>Diafragmový výboj</i> .....	9
2.2	ELEKTROLÝZA .....	10
2.3	UV-VIS SPEKTROSKOPIE .....	11
2.3.1	<i>Typy spektrometrů</i> .....	12
2.3.2	<i>Kvantitativní analýza</i> .....	12
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>13</b>
3.1	REAKTOR A ZDROJ NAPĚTÍ .....	13
3.2	CHEMIKÁLIE .....	14
3.2.1	<i>Barviva</i> .....	15
3.2.2	<i>Elektrolyty</i> .....	16
3.3	PRŮBĚH EXPERIMENTU .....	17
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY</b> .....	<b>18</b>
4.1	VLIV POLARITY ELEKTROD NA ROZKLAD BARVIVA .....	18
4.2	SROVNÁNÍ BARVIV POUŽITÝCH K ROZKLADU .....	19
4.3	VLIV ELEKTROLÝZY NA ABSORPČNÍ SPEKTRUM BARVIVA .....	21
4.4	VLIV POČÁTEČNÍ VODIVOSTI ROZTOKU NA ROZKLAD BARVIVA .....	23
4.5	VLIV ELEKTROLYTU NA KVALITU ROZTOKU .....	24
4.6	VLIV ELEKTROLYTU NA ROZKLAD BARVIVA .....	25
4.7	SROVNÁNÍ ELEKTROLÝZY S VÝBOJEM .....	27
<b>5</b>	<b>DISKUZE A ZÁVĚR</b> .....	<b>29</b>
<b>6</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	<b>31</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM PŘÍLOH</b> .....	<b>32</b>

# 1 ÚVOD

Požadavky na kvalitu vod v posledních letech stoupají. Základní biologické, chemické a fyzikální metody těmto požadavkům přestávají stačit. Proto se v současné době dostávají do popředí tzv. AOP (Advanced Oxidation Processes – pokročilé oxidační procesy).

Biologické metody jsou nejvyužívanější. Náklady na použití těchto metod jsou nejnižší, ale nejsou schopny odstranit všechny organické polutanty, např. pesticidy, barviva, léčiva apod. [1].

Chemické metody se využívají hlavně pro úpravu pitné vody. Příkladem je přidávání chloru nebo jiných desinfekčních činidel do vody. Ty sice zničí téměř vše živé, ale současně jsou příčinou vzniku nových, zdraví škodlivých sloučenin. Pro představu: chlor reaguje ve vodě s různými organickými sloučeninami a tvoří nebezpečné chemikálie, tzv. trihalometany (mutageny, karcinogeny). V poslední době se využívá k úpravě vody ozon, který je šetrný k životnímu prostředí a není zdraví škodlivý, ale je drahý a musí být generován v místě použití [2, 3].

Fyzikální metody jsou založeny na separaci odpadních látek z vody prostřednictvím určitého podpůrného systému nebo jejich přeměnou do jiné fáze. Při použití fyzikálních metod nedochází k uvolňování chemicky přeměněných škodlivých látek [4].

Pokročilé oxidační procesy (AOP) jsou založeny na uvolňování vysoké energie (chemické, elektrické nebo radiační) do vodní fáze za účelem generace reaktivních částic, zejména hydroxylových radikálů, které jsou vlastním oxidačním činidlem. Tyto radikály patří k nejsilnějším oxidantům s oxidačně-redukčním potenciálem 2,8 V a jsou schopny oxidovat široké spektrum sloučenin. Kromě produkce OH· radikálů se těmito procesy generují i kyslíkové radikály, ozon a peroxid vodíku. Mezi AOP metody patří např. procesy využívající UV záření, ozón, peroxid vodíku, Fentonova reakce, fotokatalýza a v neposlední řadě i elektrické výboje v kapalinách [1, 5].

Výboje generované v kapalinách jsou předmětem intenzivního výzkumu až během posledních dvou desetiletích [6]. Z fyzikálního hlediska jde o nízkoteplotní plazma generované ve formě výbojových kanálů šířící se mezi dvěma elektrodami. Na jednu elektrodu se přivádí vysoké napětí a druhá je uzemněná. V kanálcích výboje se ve vodním prostředí vytváří plazma, ve kterém probíhá řada fyzikálních a chemických procesů, jako je silné elektrické pole, UV záření, rázové vlny a hlavně vznik chemicky aktivních částic [5]. Tyto výboje (mimo jiné aplikace) je možno využít při úpravě vod, k rozkladu různého organického znečištění ve vodě.

Na elektrický výboj v kapalinách má při stejnosměrném napětí velký vliv elektrolýza. Studium jejího příspěvku v diafragmovém výboji je cílem této bakalářské práce. Dále jsou zde zkoumány vlivy experimentálních podmínek na efektivitu rozkladu, kterými jsou různé polarizace elektrod, různá barviva s různou chemickou strukturou, počáteční vodivost a různé druhy elektrolytu. Nakonec je srovnána efektivita rozkladu barviva samotnou elektrolýzou a v diafragmovém výboji. Měření bylo prováděno v zařízení uzpůsobeném pro diafragmový výboj a jednotlivé koncentrace barviv jsou stanoveny UV-VIS spektroskopii.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Elektrický výboj v kapalinách

Elektrický výboj v kapalině je komplex jevů. Mezi ně patří různé kombinace fyzikálních a chemických procesů. Průběh těchto procesů závisí například na vlastnostech kapaliny, vodivosti, polaritě a oxidačním stavu elektrod. V elektrickém výboji jde o rychlý pohyb atomů a molekul, které jsou elektrickým polem usměřovány. Zároveň se u nich zvyšuje jejich rotační a vibrační energie. Díky narůstajícím srážkám mezi těmito částicemi dochází k disociaci molekul a ionizaci atomů, a tím ke vzniku volných nosičů náboje. Takto vybuzený soubor částic se nazývá plazma [7].

Různé výzkumy vedly k dvěma teoriím vysvětlujícím základní mechanismy probíhající při elektrických výbojích v kapalinách. První teorie je elektronová, kdy je šíření plazmatu iniciováno elektronovými lavinami tvořenými při aplikaci elektrického pole. Druhá teorie, tzv. tepelná říká, že zapálení výboje nastává v bublinách vznikajících vypařováním kapaliny [8].

Během výboje se uplatňují různé chemické a fyzikální procesy vedoucí k rozkladu organických látek. Mezi fyzikální jevy, které při zapálení výboje nastávají současně, patří UV záření, rázové vlny, intenzivní ionizační procesy, elektrolyza a silné elektrické pole. U chemických procesů je to pak tvorba různých chemických radikálů a molekul (hydroxylové radikály, atomy vodíku a kyslíku, peroxid vodíku, aj.). Všechny aktivní částice mají vysoké oxidační potenciály potřebné k rozkladu molekulových vazeb sloučenin [8, 9].

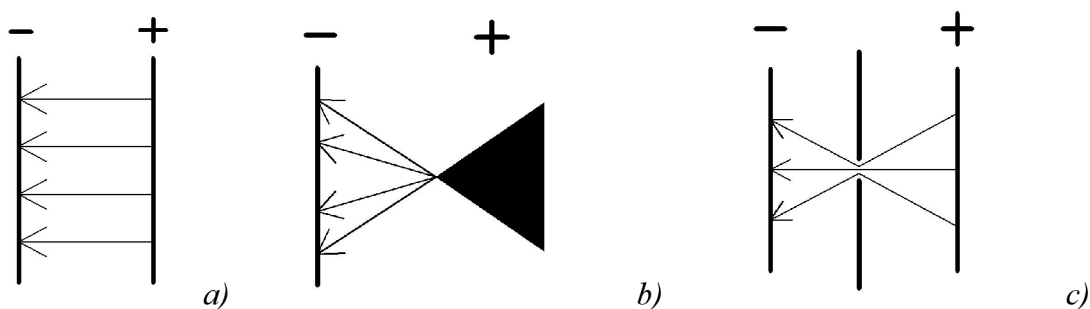
#### 2.1.1 Princip vzniku elektrického výboje

Pro zapálení elektrického výboje je nutná vhodná intenzita elektrického pole. Dostatečné intenzity může být dosaženo různým uspořádáním elektrod. Toto uspořádání lze snadno realizovat třemi způsoby [10].

V prvním případě dochází k vytvoření elektrického pole mezi dvěma rovinnými elektrodami. Tento způsob je nejméně vhodný, protože pro vytvoření silného elektrického pole je nutné použít velmi vysoké napětí. Toto uspořádání se proto používá jen zřídka. Jeho schéma je zobrazeno na obrázku 1a.

Druhý způsob uspořádání elektrod je tzv. hrot-rovina (viz. obrázek 1b). Tento způsob je výhodnější, protože na hrotu dochází ke kumulaci energie a k zapálení výboje není potřeba tak vysokého napětí.

Podobně je tomu ve třetím případě (obrázek 1c), kde mezi dvěma elektrodami je umístěna nevodivá diafragma se špendlíkovou dírkou, v níž také dochází ke kumulaci energie. Tyto dva způsoby jsou pro použití nejvhodnější. Hlavní výhodou třetího uspořádání je relativně nízké napětí potřebné k zapálení výboje [10].



Obr. 1: Jednoduché schéma tří základních uspořádání elektrod používaných v elektrických výbojích v kapalinách (šipky znázorňují směr intenzity elektrického pole) a) rovina-rovina b) hrot-rovina c) diafragma s dírkou

U elektrického výboje aplikovaného v plynech se plyny nebo pára stávají vodivými. Orientovaný pohyb nabitých částic v důsledku přítomnosti elektrického nebo magnetického pole převládá nad neuspořádaným tepelným pohybem. Vznik samostatných elektricky nabitých částic i elektrický proud závisí na tvaru, vzdálenosti a umístění elektrod, respektive zdrojů magnetického pole, tvaru a velikosti výbojového prostoru, tlaku a druhu plynu. U výbojů v plynech je charakteristickou vlastností vysoká teplota výbojového prostoru [11].

V kapalinách výboj vzniká s určitým zpožděním v porovnání s plynem. V kapalně fázi existují relativně velké molekulární struktury. Při teplotě nad 100 °C se naruší mezimolekulární vazby, a vznikne tak plynné skupenství s volnými molekulami H<sub>2</sub>O. Při dalším zvyšování teploty nad úroveň molekulární vazebné energie dochází k disociaci molekul, které se rozpadají na volné atomy vodíku a kyslíku. Zde se již nejedná o páru, ale o plyn obsahující neutrální částice O<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>. Interakce mezi jednotlivými molekulami a atomy je slabá ve srovnání s jejich tepelným pohybem. Po dalším zahřívání se velká část atomu rozpadne na záporně nabitě elektrony a kladné ionty a vzniká ionizovaný plyn (plazma) [11].

### 2.1.2 Diafragmový výboj

Elektrické pole mezi dvěma elektrodami se koncentruje v dírce v diafragmě, která odděluje dva elektrodové prostory. Elektrická energie se mění na tepelnou, čímž se kapalina silně zahřívá a vypařuje. Rozdíl v potenciálech přiváděných na elektrody způsobuje zapálení výboje uvnitř bublin vypařující se kapaliny. To znamená, že výboj vzniká v plynné fázi. Velmi důležitý jev je, že bublinky během výboje expandují a v docela krátkém čase zmizí. Když bublinky s výbojem existují, výbojový proud je vysoký a odpor je nízký. Ale když bublinky zmizí a výboj zhasne, výbojový proud klesá a na druhou stranu odpor rapidně stoupá a vše se opakuje. Charakter výboje je tedy „kvazipulzní“ [12].

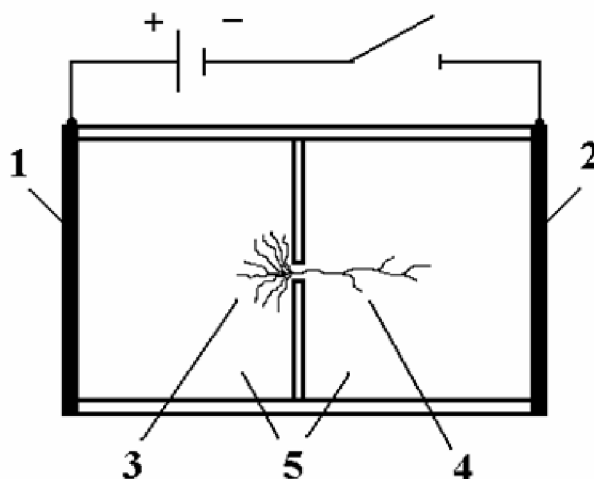
Princip tohoto výboje byl dříve zkoumán jako tzv. bezelektrodový výboj. V tomto výboji se plazma začíná generovat při dostatečně silném elektrickém poli v dírce diafragmy. Z dírky se ve směru ke katodě a anodě začínají tvořit ionizační kanálky, tzv. negativní a pozitivní „streamery“. Pozitivní „streamery“ se tvoří v katodovém prostoru a negativní v anodovém prostoru [13]. Na obr. 2 je vyobrazen reaktor s vytvořenými plazmovými kanálky v katodovém i anodovém prostoru.

Pozitivní a negativní „streamery“ mají rozdílné vlastnosti, odlišují se hlavně rychlostí šíření a jejich počtem. Pozitivní „streamery“ jsou tvořeny jednou nebo několika málo větvemi a jejich rychlost šíření je  $10^6 \text{ cm.s}^{-1}$ . Zatímco negativní „streamery“ jsou tvořeny hustou sítí tenkých kanálků vyplňující prostor polokoule. Rychlost šíření je v tomto případě  $10^5 \text{ cm.s}^{-1}$ .

V bezelektrodevém výboji jsou ionizačními procesy, radiací a vysokým elektrickým polem vytvářeny takové podmínky v oblasti výboje, které mají schopnost zabíjet mikroorganismy i odbourávat organické sloučeniny. Důležitou roli v těchto procesech hraje prudký nárůst oxidačních vlastností vody [13].

Vytvoření elektrických výbojů ve vodných roztocích iniciuje vytvoření reaktivních částic, radikálů, iontů, molekul, které mohou reagovat s organickými sloučeninami [10]. Tyto procesy jsou zkoumány v případě této práce.

Během výboje má vliv na rozklad organických sloučenin soubor různých procesů. Například UV záření, rázové vlny, tvorba reaktivních částic a elektrolýza, jež má při stejnosměrném napětí významný vliv na destrukci organických sloučenin.



Obr. 2: Princip generace diafragmového výboje, 1 – anoda, 2 – katoda, 3 – negativní „streamery“, 4 – pozitivní „streamery“, 5 – výbojová komora rozdělená přepážkou s diafragmou na dvě části, vyplněná vodivou kapalinou

## 2.2 Elektrolýza

Čistá voda není tak dobrý vodič elektřiny jako vodný roztok soli, kyseliny nebo zásady. Během elektrolýzy probíhají různé chemické reakce na elektrodách. Například při elektrolýze roztoku chloridu sodného dochází k pohybu sodných iontů směrem ke katodě a chloridové ionty putují směrem k anodě. Z toho vyplývá, že ionty se záporným elektrickým nábojem putují směrem k anodě a tedy pryč od katody [14].

Elektrolýzou zředěného roztoku soli dochází k tvorbě vodíku na katodě a kyslíku na anodě.

Tvorbu vodíku popisuje katodová reakce:



Tvorbu kyslíku popisuje anodová reakce:



Celková elektrodová reakce je potom:



Tvorba  $H^{+}$  iontů v okolí anody způsobuje, že roztok je kyselý, naopak tvorba  $OH^{-}$  u anody způsobuje basický charakter roztoku. Tyto ionty ale difundují k sobě a vytváří molekulu vody. Tato reakce probíhá rychleji v případě, že dochází k promíchávání roztoku, a tím je pohyb těchto iontů rychlejší. Když proběhne kompletní neutralizace, lze celkovou rovnici elektrolýzy napsat:



Tato reakce je platná pro většinu zředěných vodných roztoků elektrolytů i pro elektrolýzu čisté vody [14].

V přítomnosti organické sloučeniny také probíhají elektrochemické reakce. Přičemž na jejich rozklad má vliv především oxidace na anodě.

### 2.3 UV-VIS spektroskopie

Prvním předpokladem ve spektrometrickém měření je znalost Bouger-Lambert-Beerova zákona, který určuje vztah mezi změnami ve spektrometrické odezvě a koncentrací analytického materiálu obsaženého ve vzorku [15].

Bouger-Lambert-Beerův zákon předpokládá, že propustnost vzorku uvnitř dopadajícího paprsku je rovna zápornému exponentu molárního extinkčního koeficientu násobenému koncentrací a tloušťkou vrstvy vzorku. Na platnost tohoto zákona se podepisují různé faktory. Hlavním faktorem je vzájemná interakce molekul, a tím se mění molární extinkční koeficient kvůli změnám molekulové konfigurace vzorku. Projevuje se zde také vliv teploty a tlaku. Matematický zápis B-L-B zákona je následující:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon c l}, \quad (5)$$

kde  $T$  je transmitance, neboli propustnost,  $I_0$  je intenzita energie dopadajících částic,  $I$  je intenzita propuštěného světla,  $\epsilon$  je molární extinkční koeficient [ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ],  $c$  je koncentrace [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] a  $l$  je tloušťka vrstvy [cm].

Závislost transmitance na koncentraci není lineární, proto se pro zjednodušení používá logaritmický tvar rovnice:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot c \cdot l, \quad (6)$$

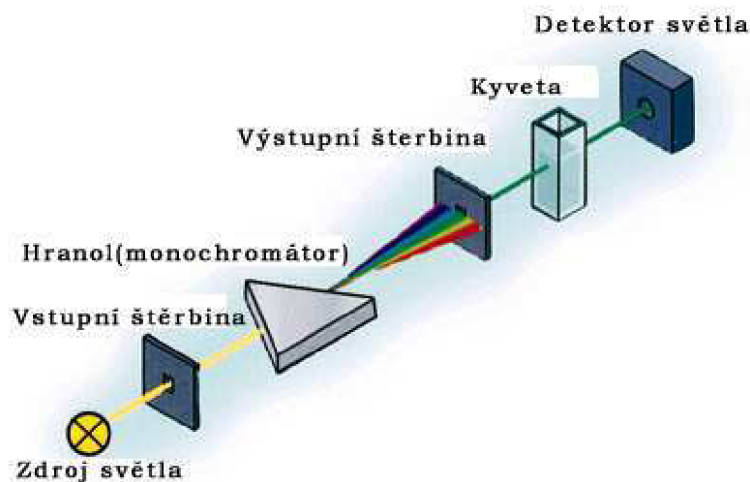
kde  $A$  je absorbance a její závislost na koncentraci je lineární [15].

### 2.3.1 Typy spektrometrů

Existují různé typy spektrometrů, ale mezi dva nejzákladnější typy patří jednopaprskový a dvoupaprskový.

Jednopaprskové spektrometry mají jeden optický kanál, ve kterém se měří buď vzorek, anebo referenční vzorek, tzv. blank, jednotlivě. Toto uspořádání je znázorněno na obrázku 3.

U dvoupaprskového spektrometru jsou vytvořeny dva optické kanály, a to jak pro vzorek, tak pro blank a měření se provádí současně. Dochází zde k rozdělení světelného paprsku ze zdroje použitím separátoru, přičemž se přibližně 50 % emitované energie rozdělí do obou optických kanálů [15].



Obr. 3: Jednoduché schéma jednopaprskového spektrofotometru

### 2.3.2 Kvantitativní analýza

Konečným záměrem je vytvoření kalibrační rovnice (nebo sérií rovnic), u které, použijeme-li data neznámých vzorků měřených stejným způsobem, bude možné přesně určit množství zkoumaných složek. Pro vytvoření rovnic se používá sada standardních vzorků, které jsou měřeny v rozpětí očekávaného rozsahu koncentrací, jako je složení v neznámých vzorcích, a jsou měřeny za stejných podmínek a na stejném přístroji.

Výhodou použití spektroskopie jako měřicí techniky je, že B-L-B zákon definuje lineární vztah mezi spektrem a složením vzorku. Jednoduše řečeno, zákon tvrdí, že když je vzorek umístěn v paprsku spektrometru, platí zde přesný a lineární vztah mezi množstvím složek a množstvím energie jím absorbované. Matematicky lze vyjádřit takto:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot b \cdot c, \quad (7)$$

kde  $A_{\lambda}$  je hodnota absorbance vzorku při specifické vlnové délce,  $\varepsilon_{\lambda}$  je absorpční koeficient složky při té stejné vlnové délce,  $b$  je optická délka a  $c$  je koncentrace složek. Absorpční koeficient je pro každý materiál různý, ale pro danou sloučeninu ve vybrané vlnové délce je jeho hodnota konstantní [15].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Reaktor a zdroj napětí

Všechny experimenty jsou prováděny v zařízení, které bylo vyrobeno z polykarbonátu. Jeho rozměry jsou 310 x 210 x 200 mm (šířka x hloubka x výška). Tloušťka stěny je kolem 16 mm. Reaktor je příčkou, taktéž z polykarbonátu, rozdělen na dvě části, objem kapaliny v každé části reaktoru je minimálně 1,5 l. Uprostřed příčky je kruhový otvor o průměru 30 mm, kde je umístována nevodivá přepážka, tzv. diafragma, se špendlíkovou dírkou uprostřed o průměru 0,25 mm.

V každé části reaktoru jsou umístěny elektrody vzdálené od přepážky 20 mm. Elektrody používané v experimentech jsou z nerezové oceli o rozměrech 50 x 120 mm.

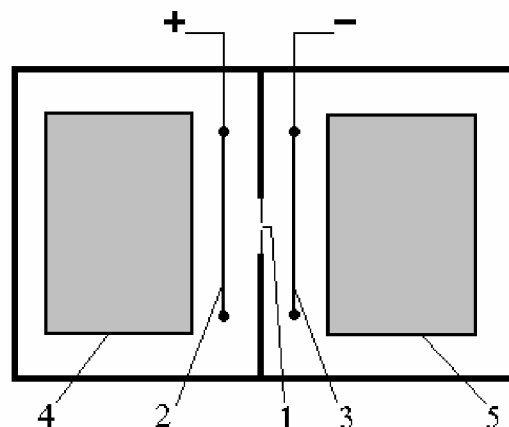
Kapalina v reaktoru se v důsledku elektrolýzy zahřívá. Pro ochlazení zkoumané kapaliny jsou použity kovové boxy vyrobené z nerezové oceli o rozměrech 85 x 115 x 145 mm. Do těchto boxů je jako chladicí medium používána směs vody a ledu. Během experimentu je nutné led průběžně doplňovat tak, aby se teplota zkoumané kapaliny pohybovala přibližně kolem 10 °C.

Pro zajištění homogenního charakteru kapaliny v celém jejím objemu jsou v reaktoru umístěny míchadla.

Protože je používáno vysoké napětí, je reaktor opatřen pojistným systémem, který má za úkol v případě potřeby vypnout přívod napětí a proudu. Bezpečnostní mechanismus je umístěn na stěně vně reaktoru a je napojen na elektrický obvod. Víko reaktoru má v sobě jehlu, která otevře nebo uzavře tento elektrický obvod. Tzn. když je reaktor uzavřen víkem, uzavře se i elektrický obvod a experiment může probíhat, v případě odejmutí víka dojde k otevření elektrického obvodu a ani napětí ani proud nevstupují do reaktoru.

Pro tvorbu vysokého napětí a proudu je používán zdroj stejnosměrného napětí. Experimenty probíhaly za konstantního proudu 30 mA, napětí se pohybovalo mezi 450–1100 V, a výkon je tudíž v rozpětí 14–32 W.

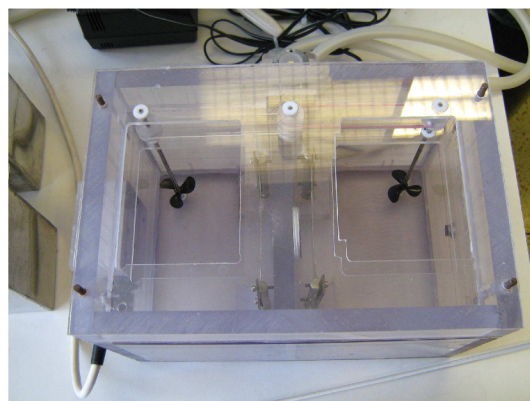
Na obr. 4 je znázorněno schéma zařízení, a na obr. 5a je reálný pohled na naplněný reaktor se zdrojem napětí a na obr. 5b je pohled dovnitř prázdné výbojové komory.



Obr. 4: Schéma reaktoru používaného v jednotlivých experimentech, 1 – dielektrická diafragma se špendlíkovou dírkou, 2 – anoda, 3 – katoda, 4+5 – chladicí boxy



a)



b)

Obr. 5: Fotografie reaktoru, a) reaktor se zdrojem napětí, b) vnitřek reaktoru

### 3.2 Chemikálie

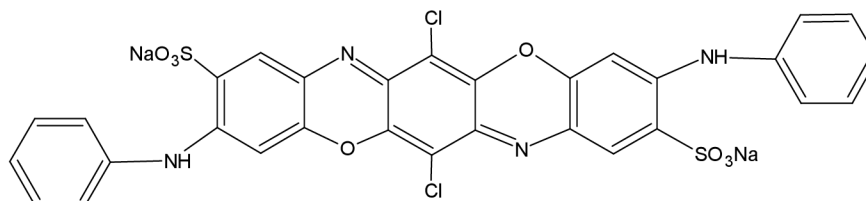
V experimentech byla použita 2 organická saturnová barviva a 3 elektrolyty, kterými se nastavovala potřebná počáteční vodivost roztoku. Byla použita textilní barviva rozpustná ve vodě, protože jako hlavní medium byla používána destilovaná voda. Koncentrace barviv byla volena přibližně 20 mg/l a koncentrace elektrolytů v rozmezí od 2 do 6 mmol/l.

pH roztoku se nijak zvlášť nenastavovalo, bylo určeno použitým elektrolytem. Vlastnosti jednotlivých barviv i elektrolytů jsou shrnuty v tabulkách 1 a 2. Na obrázku číslo 6 jsou ukázána absorpční spektra jednotlivých barviv.

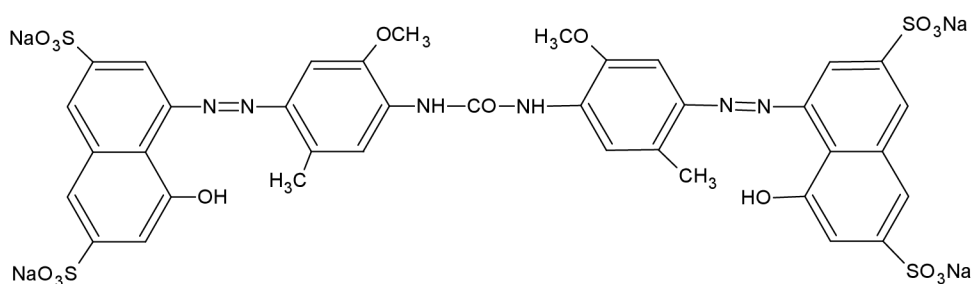
### 3.2.1 Barviva

V experimentech jsou využívána následující textilní saturnová barviva, dobře rozpustná ve vodě [16–18].

- Saturnová modř LB (Direct blue 106)



- Saturnová červeň L4B (Direct red 79)

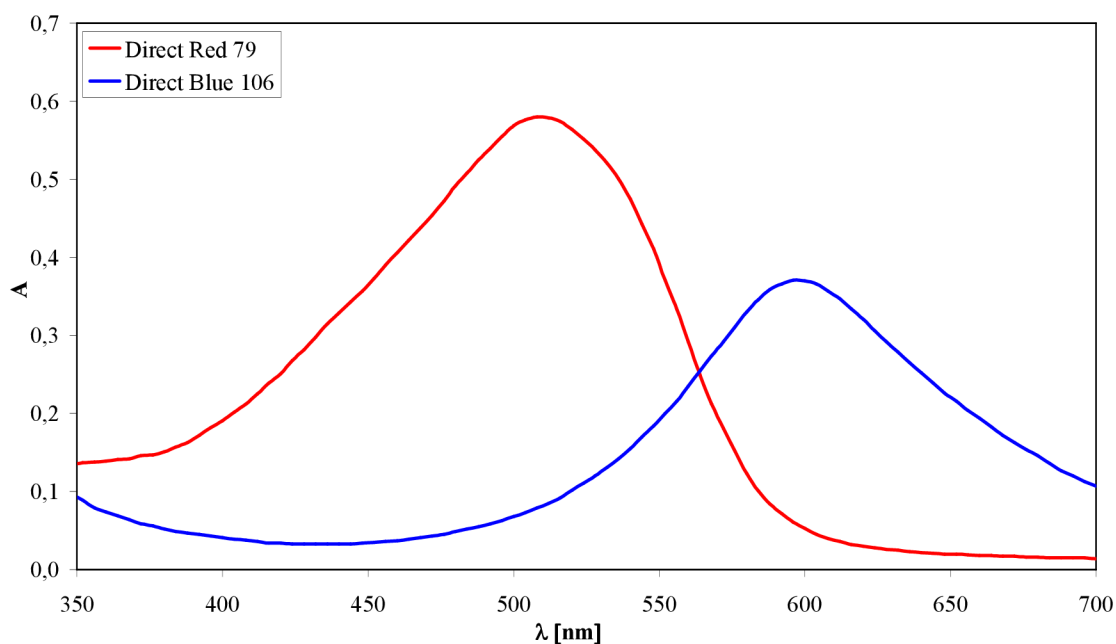


Tabulka 1: Vlastnosti použitých barviv

Název barviva (Molekulový vzorec)	Molekulová hmotnost [g/mol]	Třída barviva	Charakteristická vlnová délka	Rovnice kalibrační křivky
Direct Blue 106 ( $C_{30}H_{16}N_4O_8S_2Na_2Cl_2$ )	741,487	azobarvivo	596	$y = 0,0226x$
Direct Red 79 ( $C_{37}H_{28}N_6O_{17}S_4Na_4$ )	1048,871	disazobarvivo	508	$y = 0,0350x$



## Absorpční spektra saturnových barviv



Obr. 6: Absorpční spektra použitých barviv,  $c_{\text{barviv}} = 15,50 \text{ mol/l}$

### 3.2.2 Elektrolyty

Elektrolyty v jednotlivých experimentech byly používány pro nastavení počáteční vodivosti. Vodivost jednotlivých elektrolytů byla nastavována v rozmezí  $400\text{--}600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , jen u elektrolytu NaCl byla tato počáteční vodivost v rozmezí  $400\text{--}800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . pH roztoku bylo elektrolytem nastavováno pouze primárně, další jeho úprava během elektrolýzy se neprováděla. Vlastnosti použitých elektrolytů jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Vlastnosti použitých elektrolytů

Elektrolyt	Vodivost [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	Koncentrace [mmol/l]	Molekulová váha [g/mol]	pH
NaCl	400	2,9	58,443	6,3
	500	3,6		
	600	4,2		
	700	4,9		
	800	5,8		
NaNO <sub>3</sub>	400	3,0	84,995	5,5
	500	3,8		
	600	4,6		
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	400	1,6	163,941	10,7
	500	2,0		
	600	2,4		

### 3.3 Průběh experimentu

Pro každý experiment byly připravovány roztoky o koncentraci barviva přibližně 20 mg/l do objemu 3 l, vždy 1,5 l roztoku do každé části reaktoru. Počáteční vodivost roztoků barviv byla nastavována použitím různých elektrolytů. Jednotlivé experimenty probíhaly v rozmezí vodivosti od 400–600  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , pouze u elektrolytu NaCl v rozmezí vodivosti 400–800  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Jednotlivá měření probíhala za konstantního proudu  $I = 30 \text{ mA}$  po dobu 40 minut. Přiváděné napětí bylo nastavováno v rozmezí 450–1100 V. Celkový výkon se tedy pohyboval v rozmezí 14–32 W. Tyto hodnoty zabezpečovaly, že během experimentu nehořel výboj a probíhala pouze elektrolyza. Elektrolyzy lze dosáhnout i při vyšších hodnotách výkonu v případě, že v diafragmě oddělující dva prostory by byla větší dírka než jen 0,25 mm.

Vzorky byly odebírány injekčními stříkačkami vždy po 5 minutách. Objem jednotlivých odběrů se pohyboval okolo 4 ml z každé části reaktoru.

Vyhodnocení odebraných vzorků bylo prováděno UV-VIS spektroskopií na spektrometru Unicam UV-Visible Helios Alfa při nastavení SCAN. Toto nastavení bylo výhodné pro zjištění průběhu celé absorpční křivky. Vlnová délka byla u Saturnové modři volena v rozmezí 400–700 nm, přičemž absorpční maximum bylo zjištěno při 596 nm, a u Saturnové červeně 400–600 nm (absorpční maximum 508 nm). Před samostatným měřením vzorků byly změřeny a zpracovány kalibrační křivky jednotlivých barviv. Koncentrace barviv pro kalibrační křivky byly voleny od 15 do 80 mg/l. Při vyšších koncentracích již neplatila lineární závislost B-L-B zákona. Měření bylo možné provádět i při nastavení FIXED, ale při tomto nastavení by nebylo možné sledovat např. posun charakteristické vlnové délky. Tento posun byl nejspíš vyvolán tvorbou různých meziproductů v průběhu experimentu (viz. diskuze a závěr).

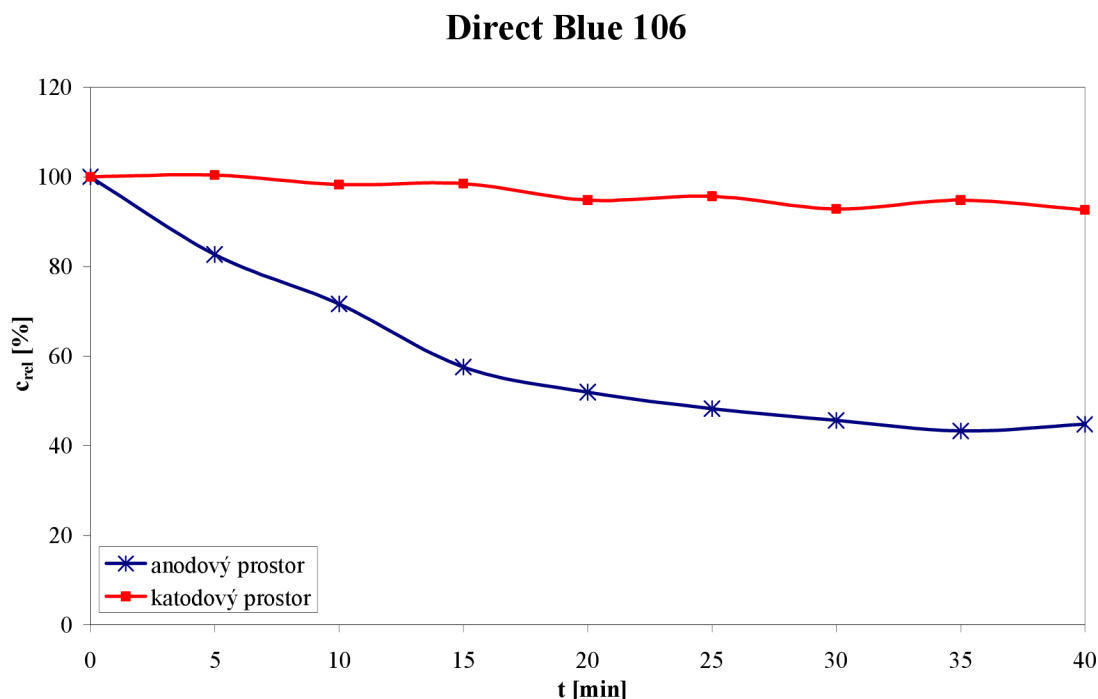
## 4 VÝSLEDKY

Tato práce je zaměřena na odbourávání organického barviva elektrolýzou, která má velký význam při diafragmovém výboji. Na stupeň rozkladu barviva mají vliv různé parametry. V případě této práce je zjišťován vliv polarit elektrod, druhu elektrolytu a jeho koncentrace na stupeň rozkladu. Dále je provedeno srovnání mezi dvěma různými barvivy (Direct Blue 106, Direct Red 79) a elektrolýzy s výbojem. Během elektrolýzy jsou probíhajícími procesy měněny i vlastnosti roztoku.

### 4.1 Vliv polarity elektrod na rozklad barviva

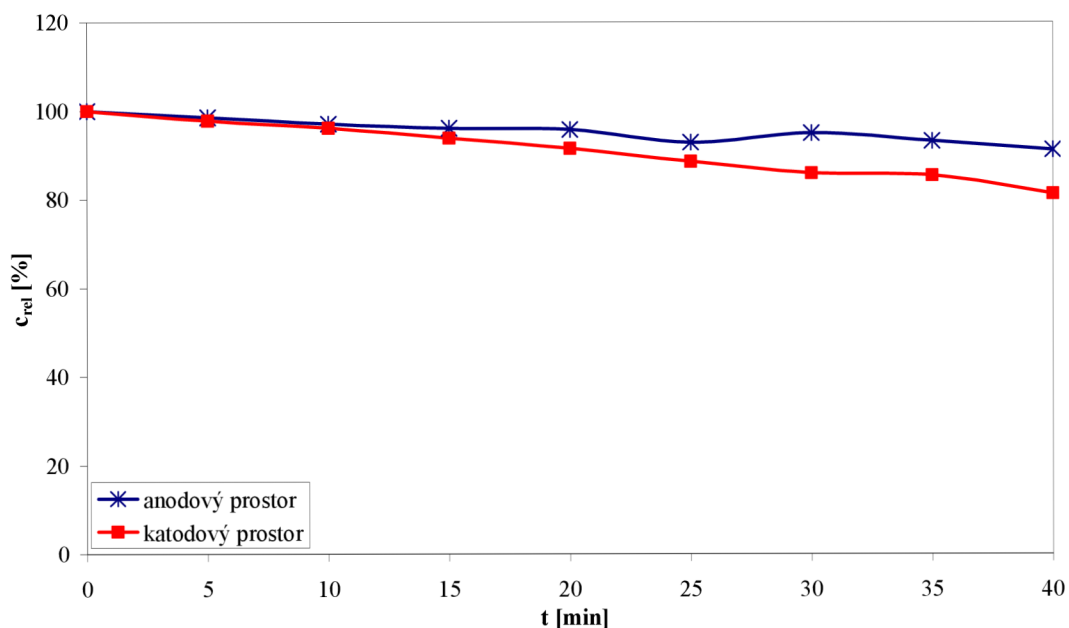
Na obr. 7 je znázorněn průběh odbourávání modrého barviva během elektrolýzy. Na obrázku je vidět evidentní pokles relativní koncentrace barviva v anodovém prostoru, která po 40 minutách klesla přibližně na 50 % původní koncentrace. V případě katodového prostoru rozklad barviva prakticky vůbec neprobíhal.

U barviva Direct Red 79 je rozklad barviva horší (obr. 8). V katodovém prostoru se barvivo odbouralo po 40 minutách pouze z 20 % a v anodovém prostoru z necelých 10 %.



Obr. 7: Porovnání katodového a anodového prostoru, použité barvivo Direct Blue 106, charakteristická vlnová délka  $\lambda = 596 \text{ nm}$ , elektrolyt NaCl,  $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $P = 30 \text{ W}$

## Direct Red 79



Obr. 8: Porovnání katodového a anodového prostoru, použité barvivo Direct Red 79, charakteristická vlnová délka  $\lambda = 508 \text{ nm}$  elektrolyt NaCl,  $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $P = 30 \text{ W}$

### 4.2 Srovnání barviv použitých k rozkladu

Při elektrolýze se barvivo Direct Blue 106 odbourávalo lépe než Direct Red 79. Pro srovnání byly použity roztoky s vodivostí  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , která byla nastavena elektrolytem NaCl. Byla sledována závislost stupně rozkladu barviva na čase.

Stupeň rozkladu  $\alpha$  byl vypočítán podle rovnice:

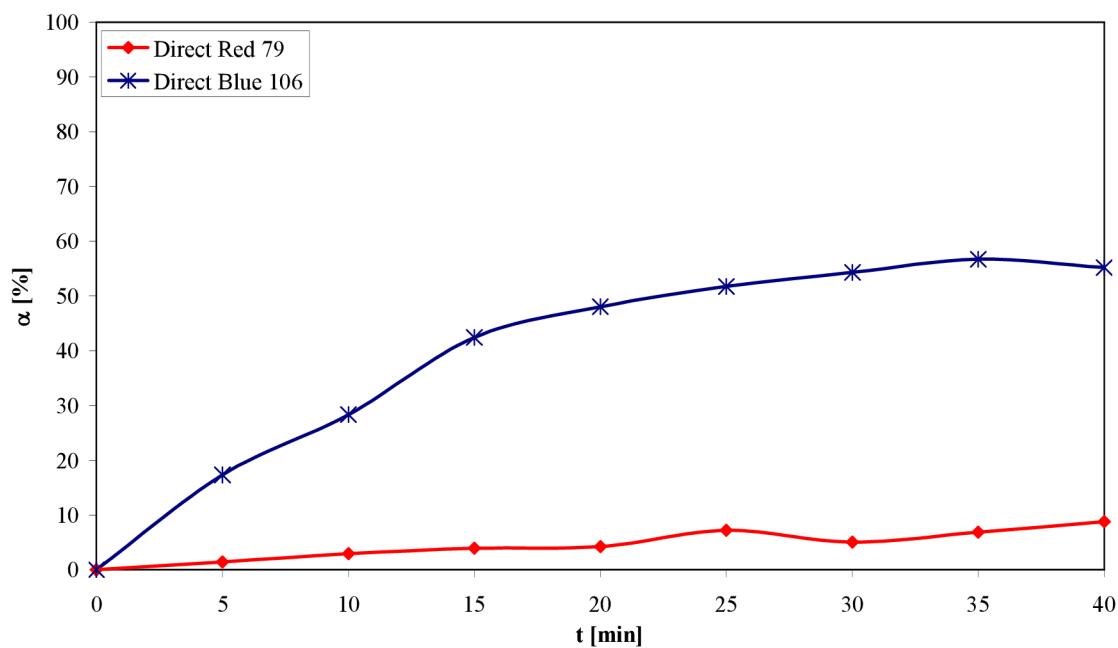
$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0}, \quad (8)$$

kde  $c_0$  je počáteční koncentrace barviva a  $c$  je konečná koncentrace po 40 minutách průběhu elektrolýzy.

Z obr. 9 je patrné, že modré barvivo se odbouralo z více než 50 %, zatímco červené barvivo ani ne z 10 % v anodovém prostoru. V katodovém prostoru (viz. obr. 10) se více odbourávalo červené barvivo, a to téměř z 20 %, modré barvivo nedosáhlo po 40 minutách rozkladu elektrolýzou ani 10 %.

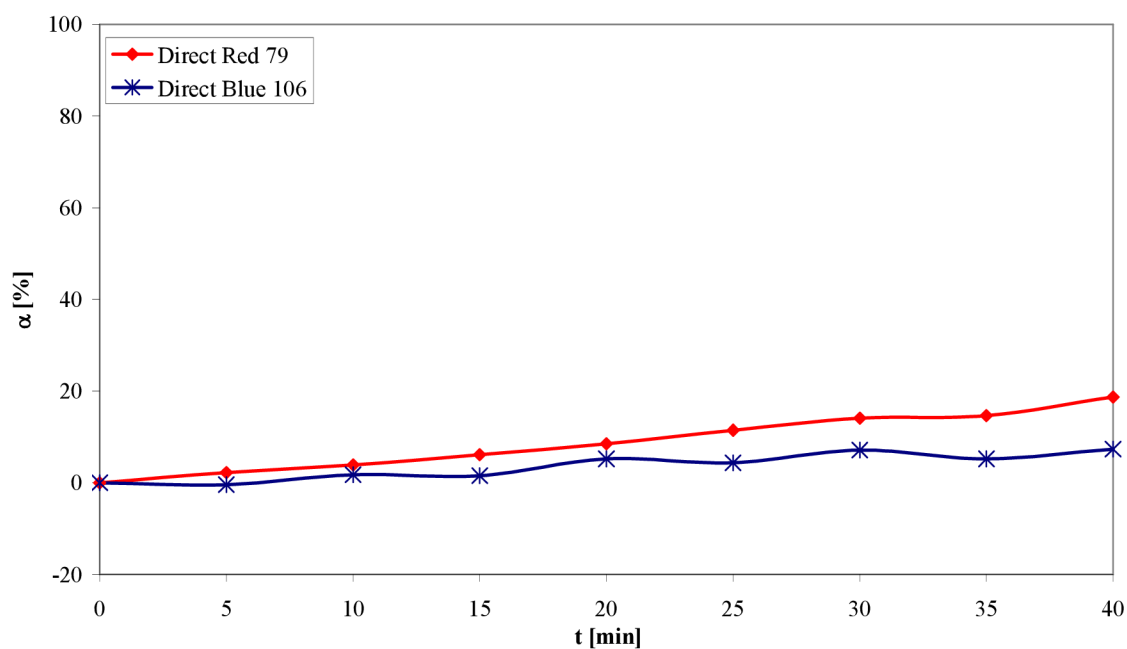
Různý průběh rozkladu je nejspíš způsoben samotnou strukturou barviva. Molekula modrého barviva je menší a má méně dvojných vazeb, které jsou zodpovědné za barevnost. Proto stačí menší množství částic k jejímu odbourání.

## Anodový prostor



Obr. 9: Srovnání průběhu rozkladu jednotlivých barviv, použitá barviva Direct Blue 106 a Direct Red 79, elektrolyt NaCl, počáteční vodivost  $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $P = 30 \text{ W}$ , anodový prostor

## Katodový prostor



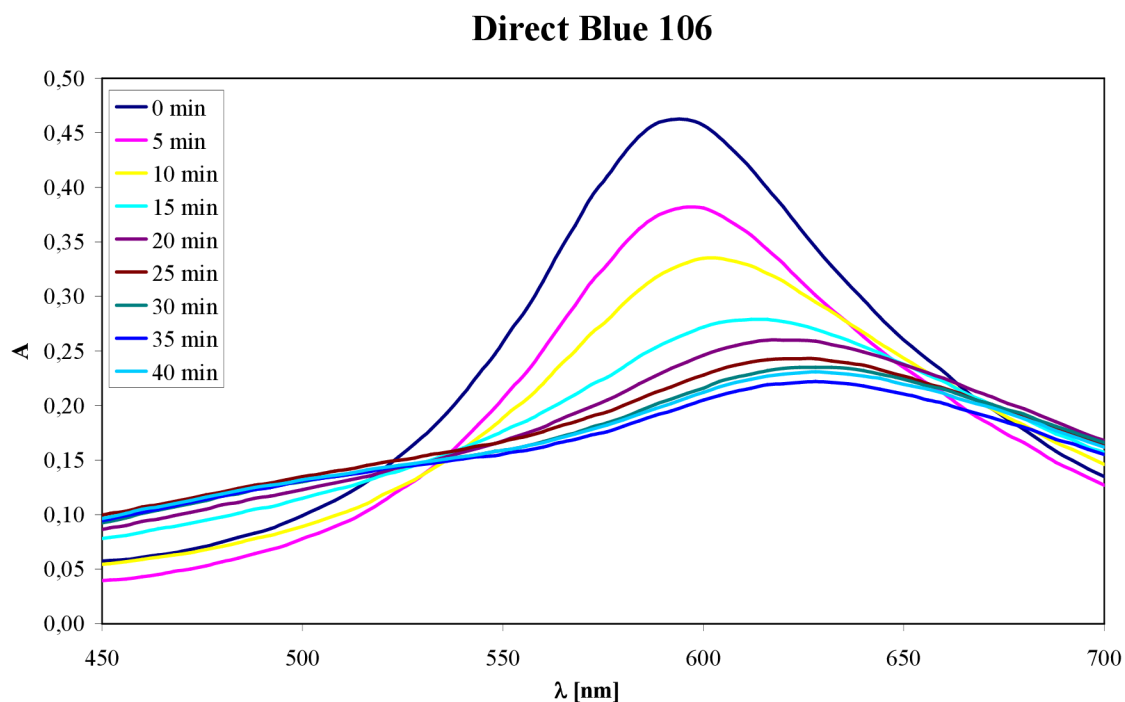
Obr. 10: Srovnání průběhu rozkladu jednotlivých barviv, použitá barviva Direct Blue 106 a Direct Red 79, elektrolyt NaCl, počáteční vodivost  $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $P = 30 \text{ W}$ , katodový prostor

### 4.3 Vliv elektrolýzy na absorpční spektrum barviva

Během elektrolýzy docházelo k destrukci barviva, a tedy ke vzniku různých meziproductů, které mají vliv na polohu absorpčního maxima.

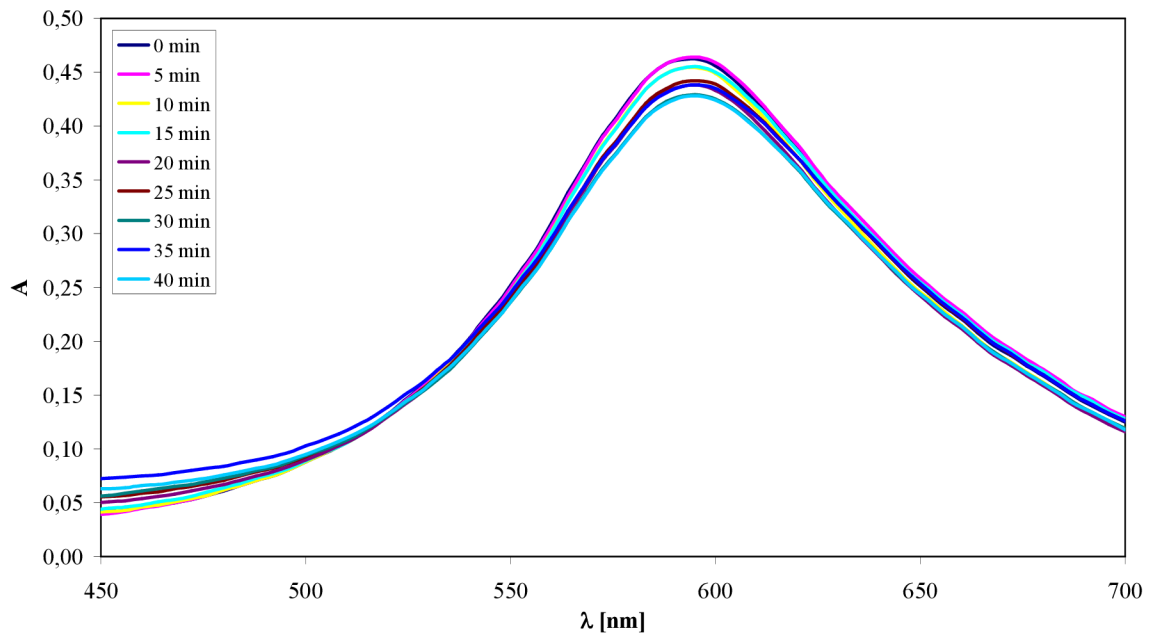
Na obr. 11 je znázorněn posun maxima modrého barviva v anodovém prostoru, kde se maximum posunovalo směrem k vyšším vlnovým délkám. Z charakteristické vlnové délky Direct Blue 106 ( $\lambda = 596 \text{ nm}$ ) se absorpční maximum posunulo až na hodnotu  $\lambda = 636 \text{ nm}$ . Naopak v katodovém prostoru k posunu tohoto maxima nedocházelo (viz. obr. 12).

V případě červeného barviva Direct Red 79 k posunu absorpčního maxima během elektrolýzy nedocházelo ani v katodovém ani v anodovém prostoru (viz. obr. 13, 14). Na obr. 14 je vidět pouze náznak posunu absorpčního maxima u červeného barviva a to k nižším vlnovým délkám. K posunu nejspíš nedocházelo proto, že se barvivo skoro neodbourávalo, a tudíž nevzniklo dostatečné množství různých meziproductů, které by absorpční spektrum výrazně ovlivnilo.



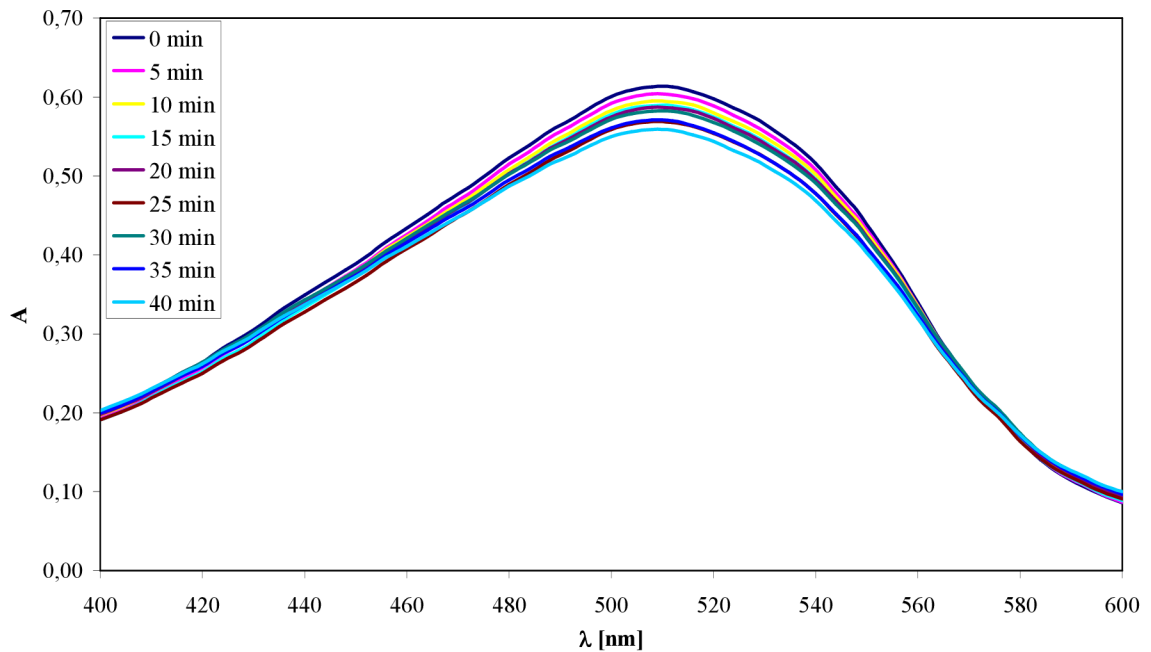
Obr. 11: Vliv elektrolýzy na posun absorpčního maxima, použité barvivo Direct Blue 106, elektrolyt NaCl, počáteční vodivost  $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $P = 30 \text{ W}$ , anodový prostor

## Direct Blue 106



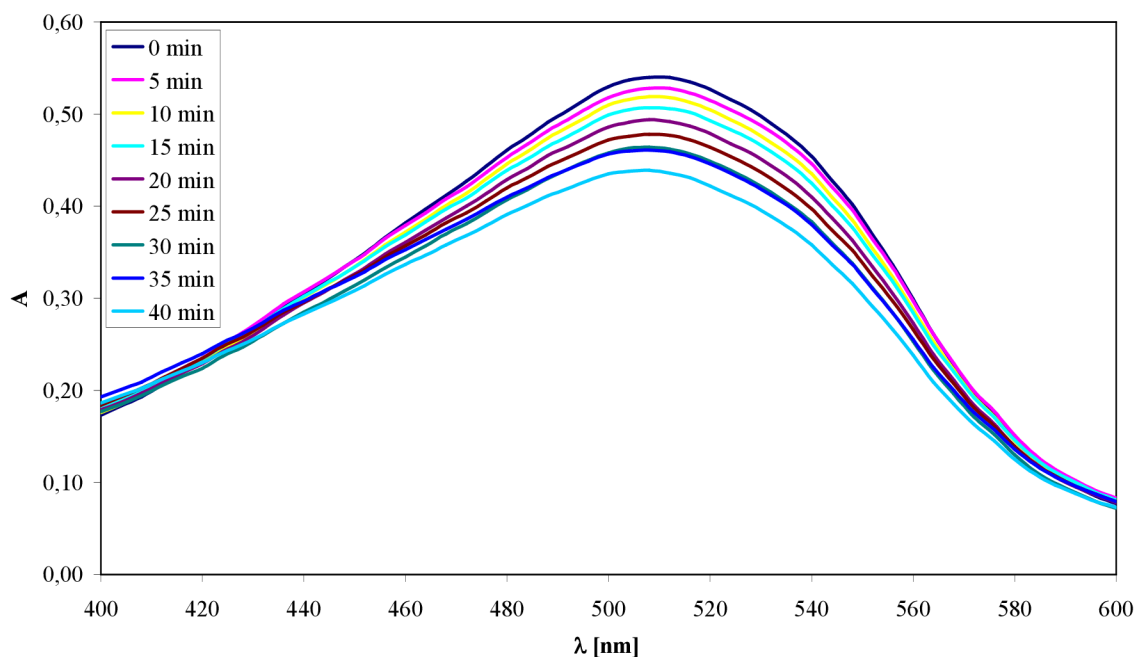
Obr. 12: Vliv elektrolyzy na posun absorpčního maxima, použité barvivo Direct Blue 106, elektrolyt NaCl, počáteční vodivost  $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $P = 30 \text{ W}$ , katodový prostor

## Direct Red 79



Obr. 13: Vliv elektrolyzy na posun absorpčního maxima, použité barvivo Direct Red 79, elektrolyt NaCl, počáteční vodivost  $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $P = 30 \text{ W}$ , anodový prostor

## Direct Red 79



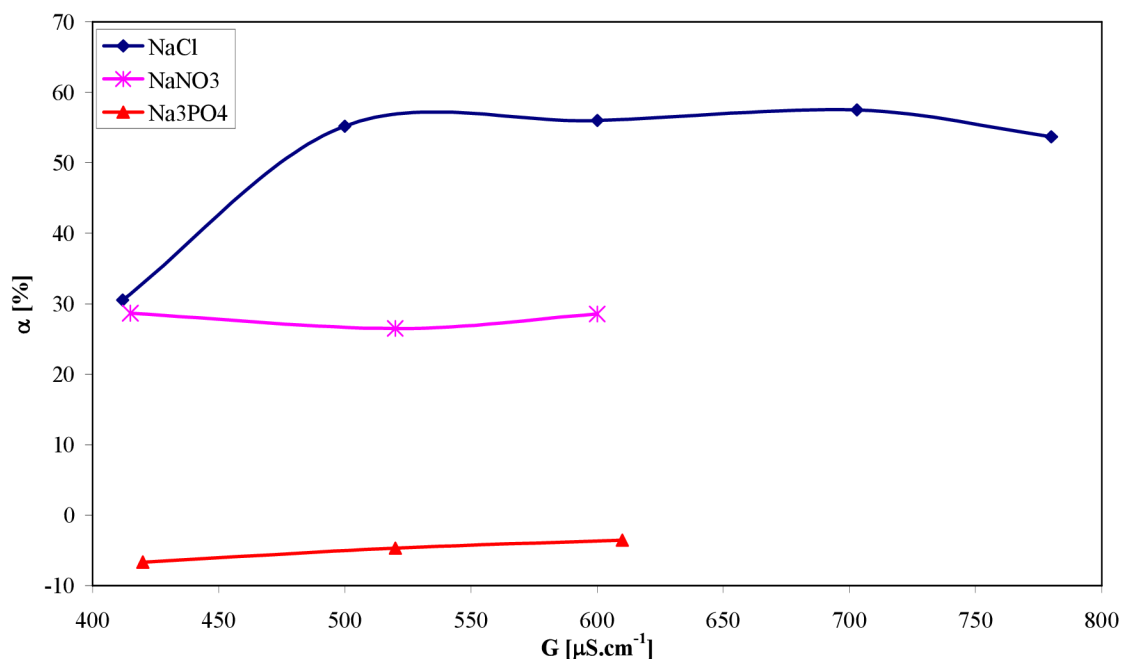
Obr. 14: Vliv elektrolyzy na posun absorpčního maxima, použité barvivo Direct Red 79, elektrolyt NaCl, počáteční vodivost  $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $P = 30 \text{ W}$ , katodový prostor

### 4.4 Vliv počáteční vodivosti roztoku na rozklad barviva

Počáteční vodivost byla nastavována různými elektrolyty, v tomto případě NaCl,  $\text{NaNO}_3$  a  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . U  $\text{NaNO}_3$  a  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  byla vodivost nastavována v rozmezí  $400\text{--}600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a u elektrolytu NaCl v rozmezí  $400\text{--}800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Obr. 15 představuje stupeň rozkladu barviva v závislosti na počáteční vodivosti roztoku a srovnání pro vybrané elektrolyty. Nejlepší elektrolyt je NaCl, v němž docházelo k největšímu rozkladu. Z obr. 15 je dále vidět, že při zvyšující se vodivosti nad  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  k vyššímu stupni rozkladu v případě NaCl nedocházelo. Teoreticky při nižších hodnotách vodivosti do  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  by měla být závislost lineární, tzn. že s vyšší vodivostí by se měl zvyšovat rozklad barviva. Tato teorie by se dala prověřit dalšími experimenty s vodivostí pod  $400 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . U ostatních elektrolytů se zvyšující se vodivost na stupni rozkladu barviva příliš neprojevovala.



## Anodový prostor



Obr. 15: Vliv počáteční vodivosti na destrukci barviva, použité barvivo Direct Blue 106, elektrolyty NaCl, NaNO<sub>3</sub> a Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, anodový prostor

### 4.5 Vliv elektrolytu na kvalitu roztoku

Elektrolytem se nastavovala počáteční vodivost, která má částečný vliv na rozklad barviva. Vodivost se během průběhu experimentu mění. U elektrolytů NaCl a NaNO<sub>3</sub> konečná vodivost vzrůstala, přičemž mnohem více v anodovém prostoru než v katodovém prostoru. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.

Důvodem jsou reakce probíhající na elektrodách, kde v anodovém prostoru vznikají vodivější H<sup>+</sup> ionty. Jen u Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> vodivost v anodovém prostoru klesala a v katodovém prostoru mírně vzrůstala. Pokles vodivosti si lze vysvětlit tím, že fosforečnany fungují jako zhášedce.

Na rozklad barviva má vliv i pH, které se během experimentu nekorigovalo. Ze záznamu konečných hodnot pH po elektrolýze (tab. 3) je vidět, že u NaCl a NaNO<sub>3</sub> se pH v průběhu elektrolýzy dostalo v anodovém prostoru do kyselé oblasti. Je to způsobeno reakcemi na elektrodách. V anodovém prostoru vznikají kyselé ionty H<sup>+</sup> a v katodovém prostoru vznikají na elektrodách aniony OH<sup>-</sup>. Kyselý charakter roztoku vede k rychlejšímu rozkladu barviva. U elektrolytu Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nekleslo pH pod hodnotu 9 a nedostalo se tak do kyselé oblasti, která podporuje destrukci. Fosforečnany se používají jako pufrы, jejichž vlastností je udržování svého pH na stejné nebo velice blízké hodnotě.

Změny vodivosti a pH na konci elektrolýzy jsou pro jednotlivé použité elektrolyty uvedeny níže v tabulce 3.

Tabulka 3: Změna vodivosti a pH během elektrolýzy

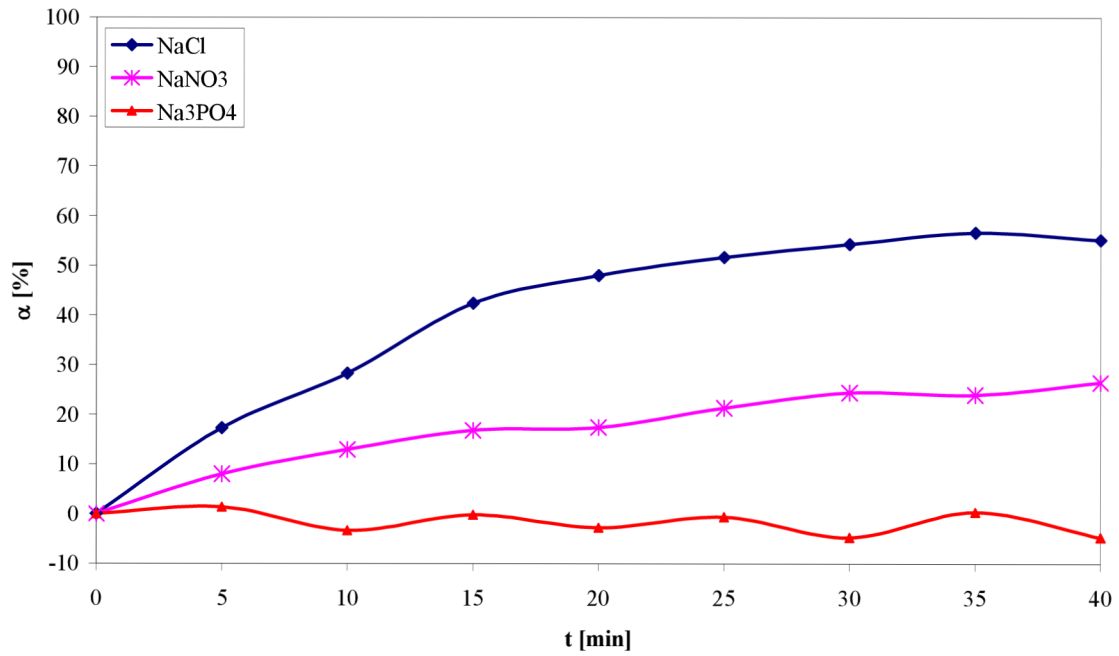
Začátek elektrolýzy			Konec elektrolýzy			
Elektrolyt	pH	Vodivost [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	pH		Vodivost [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	
			katodový prostor	anodový prostor	katodový prostor	anodový prostor
NaCl	6,3	500	10,33	3,20	588	764
		600	10,93	3,32	681	806
		700	10,45	3,18	748	895
		800	10,68	3,20	868	999
NaNO <sub>3</sub>	5,5	400	10,10	3,65	428	514
		500	10,70	3,27	615	688
		600	10,88	3,21	648	798
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10,7	400	11,03	9,76	478	299
		500	11,21	10,25	556	344
		600	11,25	10,56	661	480

#### 4.6 Vliv elektrolytu na rozklad barviva

Každý z použitých elektrolytů ovlivňuje stupeň rozkladu barviva (Direct Blue 106). Pro zjištění tohoto vlivu byly použity elektrolyty NaCl, NaNO<sub>3</sub> a Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> v takových koncentracích, aby počáteční vodivost roztoku byla v rozmezí 400–800  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Nejlepších výsledků bylo dosaženo elektrolytem NaCl, což je vidět na obr. 16. Naopak k rozkladu barviva prakticky nedocházelo při použití Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Rozklad barviva probíhal u vybraných elektrolytů (NaCl, NaNO<sub>3</sub>) výhradně v anodovém prostoru. U katodového prostoru se koncentrace barviva nijak výrazně neměnila (viz. obr. 17).

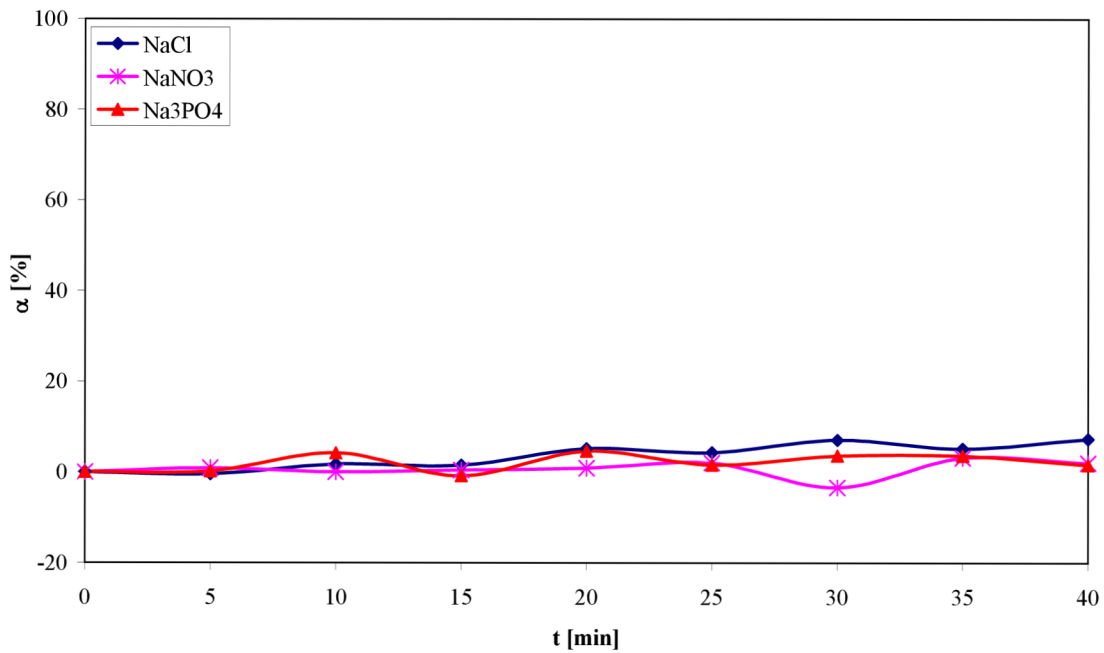
U elektrolytu NaCl se barvivo odbourávalo z 50 až 60 % pro počáteční vodivosti v rozmezí od 500–800  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , u vodivosti 400  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  se barvivo odbouralo ze 30 %, tj. nejméně. U NaNO<sub>3</sub> rozklad proběhl ze 30 % a v případě Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> k rozkladu prakticky nedošlo. U těchto elektrolytů byla vodivost nastavována v rozmezí 400–600  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### Anodový prostor



Obr. 16: Vliv druhu elektrolytu na rozklad barviva, použité barvivo Direct Blue 106, elektrolyty NaCl, NaNO<sub>3</sub> a Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, počáteční vodivost  $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , anodový prostor

### Katodový prostor



Obr. 17: Vliv druhu elektrolytu na rozklad barviva, použité barvivo Direct Blue 106, elektrolyty NaCl, NaNO<sub>3</sub> a Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, počáteční vodivost  $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , katodový prostor

## 4.7 Srovnání elektrolýzy s výbojem

Hodnoty pro toto srovnání byly získány ze souběžně probíhající bakalářské práce [19].

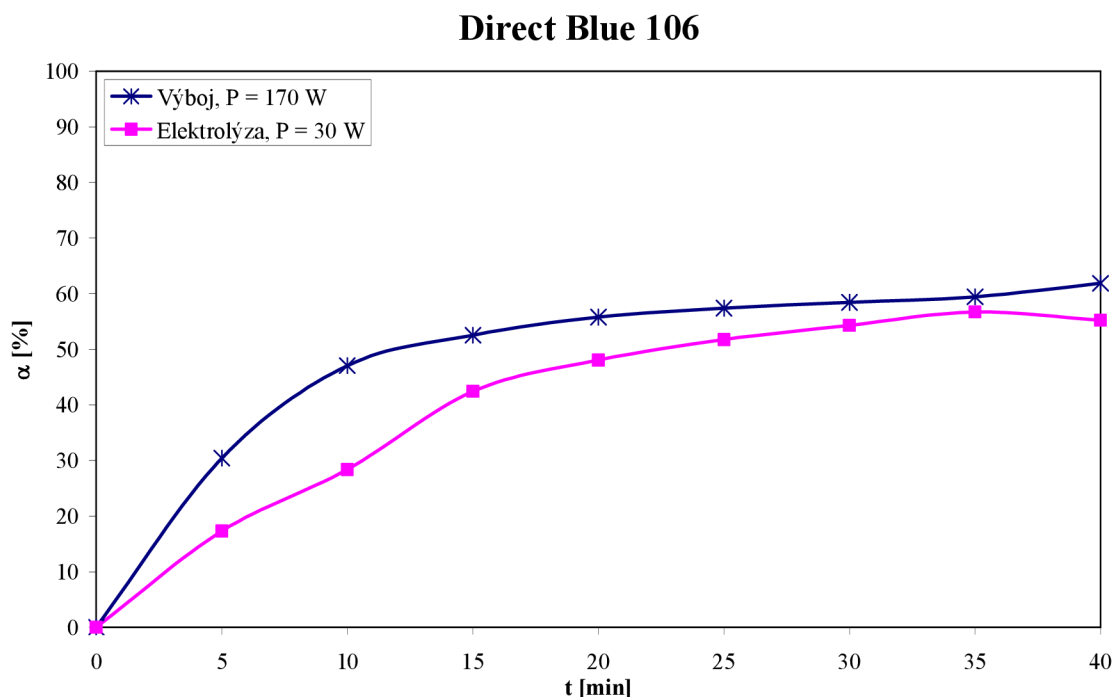
Na obr. 18 lze vidět, že elektrolýza při stejnosměrném napětí má významný vliv na destrukci barviva diafragmovým výbojem. Výbojem za obdobných podmínek došlo po 40 minutách k 60% rozkladu a samotnou elektrolýzou přibližně k 55% odbourání v případě použití modrého barviva.

Diafragmový výboj má významný vliv na destrukci červeného barviva. V tomto případě se barvivo odbouralo při aplikaci vyššího výkonu téměř ze 70 % z původních necelých 10 %, viz. obr. 19. Výboj má zde vyšší vliv nejspíš proto, že větší molekula saturnové červeně L4B potřebuje více energie k rozrušení dvojných vazeb.

Diafragmový výboj byl prováděn v zařízení s objemem 4 l a elektrolýza ve 3 l, a proto výsledky mohou být zatíženy větší chybou. V tabulce 4 jsou uvedeny energetické účinnosti elektrolýzy i výboje, které jsou vypočítány podle rovnice:

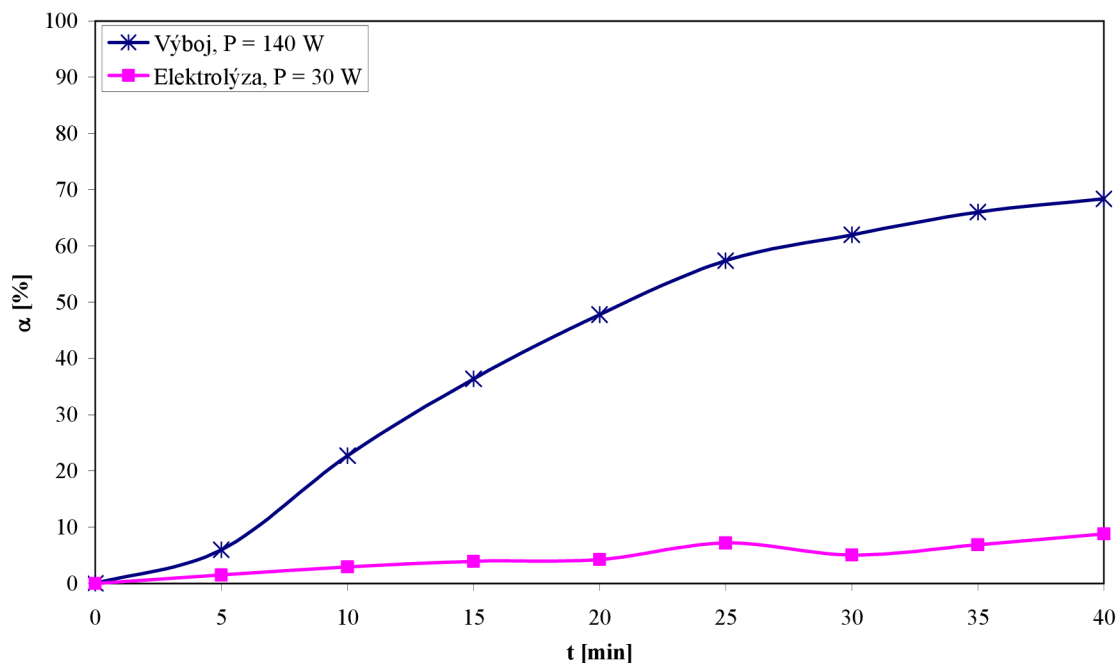
$$\eta = \frac{RDR \cdot V}{60 \cdot P} \cdot 3\,600\,000 \quad [\text{mg} \cdot \text{kWh}^{-1}], \quad (9)$$

kde  $RDR$  je stupeň odbourání [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ],  $V$  je objem roztoku barviva [ $\text{dm}^3$ ] a  $P$  je použitý výkon [W]. Stupeň odbourání  $RDR$  je vypočítán jako úbytek koncentrace v  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  po 40 minutách podělený 40.



Obr. 18: Srovnání elektrolýzy ( $P = 30 \text{ W}$ ) s diafragmovým výbojem ( $P = 170 \text{ W}$ ), použité barvivo Direct Blue 106, elektrolyt NaCl, počáteční vodivost  $G = 500 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , anodový prostor

## Direct Red 79



Obr. 19: Srovnání elektrolyzy ( $P = 30\text{ W}$ ) s diafragmovým výbojem ( $P = 140\text{ W}$ ), použité barvivo Direct Red 79, elektrolyt NaCl, počáteční vodivost  $G = 500\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , anodový prostor

Tabulka 4: Srovnání účinnosti elektrolyzy s výbojem

Barvivo		Direct Blue 106	Direct Red 79
Výboj	α [%]	62	68
	η [mg.kWh <sup>-1</sup> ]	477	598
Elektrolýza	α [%]	55	9
	η [mg.kWh <sup>-1</sup> ]	1686	240

## 5 DISKUZE A ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo zjištění vlivu elektrolýzy na rozklad organického barviva elektrickým výbojem. Na samotnou elektrolýzu působí více faktorů, které ovlivňují jak její průběh, tak i rozklady jejím prostřednictvím. Mezi tyto faktory patří rozdílné polarity elektrod, počáteční vodivost i pH roztoku, druh elektrolytu, druh barviva a dodávaný výkon. Práce uvedené faktory studovala, porovnávala a vyhodnotila, čímž splnila zadaný úkol.

Při elektrolýze v oddělených elektrodových prostorech se modré barvivo výrazně více odbourávalo v anodovém prostoru, kdežto v katodovém prostoru rozklad barviva prakticky neprobíhal. V případě červeného barviva rozklad probíhal, ale jen s malým stupněm rozkladu v obou prostorech, větší pokles koncentrace byl pozorován v katodovém prostoru. Rozdíl mezi těmito dvěma prostory i barvivy je způsoben nejspíš rozdílným reakčním mechanismem, kterým samotný rozklad probíhá. Na anodě probíhají jiné reakce než na katodě, například na rozklad barviva v anodovém prostoru má výrazný vliv oxidace a nízké pH, které zde během elektrolýzy klesá.

Modré barvivo nejspíš podléhalo lépe rozkladu kvůli jeho relativně malé chemické struktuře, a tudíž bylo zapotřebí méně reaktivních částic k jeho rozkladu. Chemická struktura červeného barviva je složitější a obsahuje v sobě více substituentů, které mohou generované částice napadat, a tedy je za potřebí více těchto částic, a s tím souvisí velikost dodávané energie. Čím více částic je zapotřebí k narušení struktury, tím větší je nutno dodávat elektrickou energii.

Se vznikem různých meziproductů souvisí i posun absorpčního maxima, které se po provedené elektrolýze u modrého barviva výrazně změnilo. V anodovém prostoru se maximum posunulo směrem k větším vlnovým délkám o 40 nm. U červeného barviva se toto maximum neposunulo, ale u katodového prostoru je naznačen posun ke kratším vlnovým délkám. To, že v katodovém prostoru u modrého barviva a v obou prostorech u červeného barviva nedocházelo k posunu absorpčního maxima, je způsobeno nízkou tvorbou meziproductů, jejichž koncentrace nebyla dostatečně vysoká k ovlivnění spekter. Nebo naopak vznikaly další bezbarvé meziproducty, které neměly dostatečně velký systém konjugovaných dvojných vazeb zodpovědný za barevnost a spektrum tedy nemohly ovlivnit.

Významnou roli hraje při elektrolýze vodivost. Počáteční vodivost roztoku byla nastavována různými elektrolyty o různé koncentraci. Při nižších vodivostech lze předpokládat lineární závislost na rozkladu barviva až do určité hodnoty, kdy již zvyšující koncentrace elektrolytu nemá vliv na rychlost a stupeň rozkladu. To lze vidět u elektrolytu NaCl, kdy rozklad barviva při nastavované vodivosti mezi 400–500  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  vzrůstá a nad hodnotou 500  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  již neovlivňuje stupeň rozkladu. U každého druhu elektrolytu je oblast lineární závislosti vodivosti na stupni rozkladu rozdílná. Zjištění těchto oblastí by mohlo být předmětem dalšího zkoumání.

Elektrolyt neovlivňuje jen počáteční vodivost, ale i pH roztoku. Po provedení experimentu se hodnoty vodivosti i pH výrazně měnily. Vodivost v obou prostorech vzrůstala, ale v anodovém prostoru více. Jen u použití elektrolytu  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  vodivost v anodovém prostoru klesala, což se dá vysvětlit tím, že fosforečnany fungují jako zhasěče. Vzrůst vodivosti je způsoben samotnými elektrodovými reakcemi, kde se v anodovém prostoru tvoří  $\text{H}^+$  ionty, které jsou vodivější než  $\text{OH}^-$  ionty tvořené v katodovém prostoru. Tyto reakce také

způsobují, že se v anodovém prostoru roztok stává kyselým díky již zmiňované tvorbě vodíkových iontů. Roztok v katodovém prostoru je silně zásaditý kvůli tvorbě hydroxylových iontů. Snížení pH roztoku během elektrolýzy také ovlivňuje stupeň rozkladu. Tyto ionty mnohem ochotněji reagují a způsobují rozklad. Vliv pH na rozklad barviva byl již zkoumán v jiné práci, kdy se pH v anodovém prostoru vyrovnávalo v průběhu experimentu, přidávkou roztoku elektrolytu [20].

Různé druhy elektrolytu ovlivňují rozklad barviva různě. V případě této práce byly vybrány 3 elektrolyty: NaCl, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a NaNO<sub>3</sub>. Rozklad barviva při použití fosforečnanu prakticky neprobíhal. Což je způsobeno nejspíš tím, že fosforečnany jsou využívány jako pufrы, které udržují pH roztoku na stejné hodnotě. U fosforečnanu pH během elektrolýzy nekleslo pod hodnotu 9, nejspíš proto k rozkladu nedošlo. Roztok modrého barviva s NaCl se rozkládal v anodovém prostoru mezi 50–60 % s počáteční vodivostí v rozmezí 500–800 μS·cm<sup>-1</sup>. Při použití elektrolytu NaNO<sub>3</sub> docházelo, při nastavovaných počátečních vodivostech v rozmezí 400–600 μS·cm<sup>-1</sup>, k rozkladu ze 30 %. Nejvhodnější elektrolyt pro rozklad barviva je podle získaných výsledků NaCl, kdy hodnota vodivosti by měla být nastavována okolo 500 μS·cm<sup>-1</sup>.

Při porovnání elektrolýzy se samotným diafragmovým výbojem při stejnosměrném napětí, vyplývá, že v případě malých organických molekul má elektrolýza významný vliv na jejich rozklad. U malé molekuly modrého barviva je účinnost elektrolýzy 3,5krát větší než účinnost výboje. To znamená, že nízký dodávaný výkon způsobí docela velký rozklad barviva. Naopak u velké molekuly červeného barviva je účinnost elektrolýzy 2,5krát menší než je účinnost samotného výboje. Výboj totiž způsobuje tvorbu většího množství reaktivních částic, které navíc jsou i reaktivnější. Malá produkce částic nedostačuje k rozbití všech dvojných vazeb a substituentů.

Do výsledků měření je zanesená určitá chyba měření, která je mezi 5–10 %. Tato chyba měření je způsobena například nepřesným odečítáním hodnot z budíků na zdroji napětí, zaokrouhlováním a přípravou roztoků, respektive odebíráním vzorků, kdy roztok ve výbojové komoře nemusel být dostatečně promíchán

Na základě získaných experimentálních výsledků byly vytvořeny dva příspěvky na mezinárodní konferenci, které se uskuteční v tomto roce 2008. Jedná se o konferenci ICOPS (35<sup>th</sup> IEEE International Conference on Plasma Science) v Německu a GD (XVII International Conference on Gas Discharges and Their Applications) ve Walesu. Abstrakt pro první zmiňovanou konferenci a čtyřstránkový příspěvek pro druhou konferenci jsou přiloženy v příloze.

## 6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Fentonova reakce, dostupné 12. 4. 2008 z: [http://www.vscht.cz/tvp/download/Laborator\\_oboru\\_Fentonova\\_reakce.pdf](http://www.vscht.cz/tvp/download/Laborator_oboru_Fentonova_reakce.pdf)
- [2] Úpravy vody, dostupné 12. 4. 2008 z: <http://www.waterfilter.cz/template/fitlife.html>
- [3] Ozonizační technologie, dostupné 23. 4. 2008 z: [www.vodnizdroje.cz/pdf/ozon.pdf](http://www.vodnizdroje.cz/pdf/ozon.pdf)
- [4] Stará Z.: *Studium chemických procesů v elektrických výbojích v kapalinách*, Pojednání k disertační práci, Vysoké učení chemické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2004
- [5] Plazmochemické čištění vody, dostupné 14. 4. 2008 z: [www.otevrena-veda.cz/ov/data/konf/sbornik/006.pdf](http://www.otevrena-veda.cz/ov/data/konf/sbornik/006.pdf)
- [6] Procházková J., Stará Z., Krčma F.: *Study of dissociation matters in diaphragm discharge in liquids*, Chemické listy, 99, S606–S608, 2005
- [7] Aubrecht V.: *Technické aplikace plazmatu*, Vědecké spisy VUT v Brně, 2003
- [8] Wang H., Li J., Quan X.: *Decoloration of azo dye by multi-needle-to plate high-voltage pulsed corona discharge system in water*, Journal of Electrostatics, 416–421, 2006
- [9] Stará Z., Krčma F.: *Degradation of organic compounds by the diaphragm discharge*, Chemické listy, 99, S615–S617, 2005
- [10] Stará Z.: *Study of processes in electrical discharges in liquids*, Disertační práce, Brno University of Technology, Brno 2006
- [11] Aubrecht V.: *Fyzika a diagnostika plazmatu*, skriptum fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně
- [12] Stará Z., Krčma F., Slaviček P.: *Chemical processes in water solutions during the diaphragm discharge*, konferenční příspěvek ISPC XVII, Toronto, 7.–12. srpen 2005
- [13] Kuzhekin I.P.: *Corona electrodeless discharge in water*, Ninth international symposium of high voltage engineering, Graz Austria, August 28 – September 1, 1995
- [14] Pauling L.: *General chemistry*, Dover Publications, Inc., New York 1988
- [15] Workman J., Jr., Springsteen A.W.: *Applied spectroscopy: a compact reference for practitioners*, Academic press, USA 1998
- [16] The society of dyers and colorists: *Color Index Volume 4*, 1971
- [17] The society of dyers and colorists: *Color Index Volume 5*, 1976
- [18] The society of dyers and colorists: *Color Index Volume 6*, 1975
- [19] Pajurková J.: *Studium vlivu struktury organických barviv na jejich rozklad v diafragmovém výboji*, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2008
- [20] Halamová I.: *Analýza rozkladu roztoků huminových kyselin diafragmovým výbojem*, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2008



## 7 SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha 1: Abstrakt ke konferenci ICOPS (35<sup>th</sup> IEEE International Conference on Plasma Science) v Německu
- Příloha 2: Příspěvek ke konferenci GD (XVII International Conference on Gas Discharges and Their Applications) ve Walesu