



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM PROCESU ELEKTROFOTOKATALYTICKÉ
DEZINFEKCE VODY**

STUDY OF ELECTROPHOTOCATALYTIC WATER DISINFENCTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Barbora Cisáriková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. Mária Veselá, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1191/2017
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Barbora Cisáriková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **RNDr. Mária Veselá, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Studium procesu elektrofotokatalytické dezinfekce vody

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracujte literární rešerši na téma elektrofotokatalytický proces s dalším zaměřením na inaktivaci mikroorganismů.
2. Prostudujte proces elektrofotokatalytické dezinfekce vody na vybrané mikroorganismy.
3. Získaná experimentální data vyhodnoťte.

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

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

Barbora Cisáriková
student(ka)

RNDr. Mária Veselá, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Táto bakalárska práca bola zameraná na fotokatalytickú dezinfekciu vody pomocou oxidu titaničitého aplikovaného na pracovnú elektródu. Experiment prebiehal za normálnych podmienok, s aplikáciou UV-žiarenia s intenzitou 40 W/m^2 a s UV-žiaréním a elektrickým napätím 1 V súčasne. Každá časť experimentu prebiehala po dobu 60 a 120 minút. Mikrobiocídny účinok bol sledovaný na baktérii *Escherichia coli*.

ABSTRACT

This bachelor thesis was focused on the photocatalytic disinfection of water with titanium dioxide applied to the working electrode. The experiment was conducted under normal conditions, with the application of UV-radiation with intensity of 40 W/m^2 and with UV radiation and of 1 V electrical voltage at the same time. Each part of the experiment was run for 60 and 120 minutes. The microbicidal effect was monitored on *Escherichia coli* bacteria.

Kľúčové slová

Elektrofotokatalýza, *E.coli*, mikrobiocídny účinok, voda

Key words

Electrophoto catalysis, *E. coli*, microbicide effect, water

CISÁRIKOVÁ, B. Studium procesu elektrofotokatalytické dezinfekce vody. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 38 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Mária Veselá, Ph.D..

Prehlásenie

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

.....
podpis študenta

Podakovanie: Ďakujem pekne vedúcej mojej bakalárskej práce RNDr. Márii Veselej, PhD. a prof., Ing. Michalovi Veselému, Csc. za cenné rady a ochotu pri meraní experimentu. Veľká vďaka patrí mojej rodine za podporu počas celého štúdia.

OBSAH

1 ÚVOD	8
1.1 Ciele a hypotézy	8
2 TEORETICKÁ ČASŤ.....	10
1.2 História fotokatalýzy	10
1.3 Elektrofotokatalýza	10
1.3.1 Princíp mechanizmu elektrofotokatalýzy	10
1.4 Čistenie vody pomocou TiO ₂	12
1.5 Baktérie	12
1.5.1 Rozmnožovanie a morfológia	12
1.5.2 Cytoplazma	13
1.5.2.1 Jadro	13
1.5.2.2 Ribozómy	13
1.5.3 Cytoplazmatická membrána.....	13
1.5.4 Bunková stena.....	14
1.5.4.1 Grampozitívne baktérie	14
1.5.4.2 Gramnegatívne baktérie.....	14
1.5.5 Escherichia Coli	14
1.6 Kvasinky vo vode.....	15
1.7 Čo k elektro-fotokatalytickej dezinfekcii potrebujeme?	16
1.7.1 Zdroje žiarenia	16
1.7.1.1 Oblúkové (vysokointenzívne výbojky)	17
1.7.1.2 Ortuťové výbojky	17
1.7.1.3 Xenónové výbojky	17
1.7.2 Vzduch.....	17

1.7.3 Fotokatalyzátor	18
1.7.4 Oxid titaničitý	18
1.7.4.1 Antimikrobiálna aktivita oxidu titaničitého	19
1.7.5 Príprava tenkej oxidickej vrstvičky TiO ₂	20
1.8 Elektrický potenciál	21
1.9 Princíp fotokatalýzy	21
1.9.1 Typy reaktorov na úpravu vody	22
1.10 Klasická dezinfekcia vody	22
1.11 Fyzikálne- chemické metódy	23
1.12 Chemické metódy	23
1.13 Očkovanie mikroorganizmov	24
1.14 Kultivácia mikroorganizmov	25
1.14.1 Jednorazová kultivácia	25
1.14.1.1 Statická kultivácia	25
1.14.1.2 Submerzná kultivácia	25
1.14.2 Kontinuálna kultivácia	25
1.15 Stanovenie počtu buniek nepriamou metódou	26
1.15.1 Výpočet buniek mikroorganizmov v 1 ml kultúry:	26
1.16 Elektrofotokatalýza v budúcnosti	26
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	27
1.17 Použité prístroje, materiály a chemikálie	27
1.18 Použitá baktéria	27
1.19 Očkovanie a kultivácia baktérie	27
1.20 Desiatkové riedenie kultúry	27
1.21 Príprava roztoku pre experiment	28

1.22	Príprava živného média.....	28
1.23	Postup merania.....	28
1.24	Aparatúra na meranie experimentu	29
1.25	Použité elektródy	29
1.25.1	Nanesenie oxidačnej vrstvičky TiO_2 na elektródy.....	29
4	VÝSLEDKY EXPERIMENTU	31
1.26	Dlhý experiment.....	31
1.27	Relatívne vyjadrenie	32
1.28	Kinetika 1. rádu u prevádzaných reakcií.....	32
5	ZÁVER.....	34
6	ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV	35
7	POUŽITÁ LITERATÚRA:.....	36

1 ÚVOD

Každý deň stovky ľudí zomierajú na choroby, ktoré sú prenášané vodou. Viac ako 20 % ľudí nemá prístup k pitnej vode kvôli chemickému a mikrobiálnemu znečisteniu. Voda je prirodzeným miestom pre život rôznych mikroorganizmov, najmä baktérií. Vo veľkej miere riziko predstavujú koliformné baktérie z čeľade *Escherischia coli*, prítomné v tráviacom trakte živočíchov, bez výnimky človeka. Čeľaď *Enterobacteriaceae* nie je schopná dlhšej existencie mimo tela hostiteľa, avšak spôsobuje hnačky, nevoľnosť, a zvracanie. Komplikácie vznikajú vtedy, keď sa zdroj pitnej vody nachádza v blízkosti polí poľnohospodárskeho priemyslu a kanalizácií.

Ďalšou patogénnou baktériou, ktorá spôsobuje značné komplikácie je rod *Legionella* z čeľade *Legionellaceae*, ktorý je pôvodcom ochorenia, nazývaného „choroba legionárov“. Najinfekčnejším druhom je *Legionella pneumophila*, ktorá postihuje dýchacie cesty a spôsobuje akútny zápal pľúc. Miernejšou formou tejto infekcie je tzv. „Pontiatická horúčka“, ktorá sa prejavuje podobne ako chrípka, bolesťami hlavy a svalstva po celom tele. Tento druh baktérie sa nachádza prevažne v teplovodných rozvodových sieťach, odkiaľ sa vodou dostáva do tela človeka.

Ďalším problémom je skutočnosť, že imunita ľudstva voči patogénnym kvasinkám neustále klesá a odolnosť kvasiniek voči chemickým procesom naopak neustále narastá. Takisto škodlivé látky, ktoré sa dostávajú dennodenne do vody spolu s chemickými látkami vpravovanými za účelom dezinfekcie spolu navzájom reagujú a vznikajú vedľajšie produkty, najmä skupina látok THM, ktoré sú zaradené do zoznamu potenciálnych karcinogénov.

Narastajúce problémy preto vedú k potrebe odstrániť patogény z vody metódou, ktorá bude mať vysokú účinnosť a nízke náklady. Rozšírené metódy chlórovania, ozonizácie a germicídne UV-C lampy vedú k vzniku karcinogénnych a mutagénnych vedľajších produktov a sú finančne neefektívne.

Veľký potenciál čistenia vody kontaminovanej odpadovými látkami poľnohospodárstva a toxínmi z farmaceutického priemyslu majú fotokatalytické technológie. Znečistenie vody je v súčasnosti považované za jeden z najväčších problémov po celom svete. V menej vyspelých krajinách nabral rýchly spád a kvôli obmedzenému prístupu populácie k čistej vode zomiera čoraz viac ľudí. Znečistené rieky a nádrže sa preto veľkým dielom podieľajú na zhoršení kvality vodných ekosystémov a ekosystémov v ich okolí. Práve kvôli týmto problémom sa vedci neustále snažia nájsť vhodný spôsob čistenia vody, ktorý by bol šetrný k životnému prostrediu a finančne nie veľmi zaťažujúci. Metód čistenia a dezinfekcie vody je veľa, avšak fotokatalytický účinok oxidu titaničitého ako fotokatalyzátora sa javí ako perspektívna metóda, nielen v oblasti zaoberajúcej sa čistením vody, ale aj v zdravotníctve a mnohých ďalších oblastiach. Spôsobov, ktorými dochádza k znečisteniu vody je veľa. Indikátorom fekálneho znečistenia je baktéria *Escherichia coli*, ktorú som zvolila v tejto práci ako druh, na ktorom som skúmala elektrofotokatalytické vlastnosti oxidu titaničitého [1,2].

1.1 Ciele a hypotézy

V mojej bakalárskej práci som si stanovila 3 ciele a k nim prislúšné hypotézy.

Ciel' 1: Vypracovať literárnu rešerš na tému elektro-fotokatalytický proces s ďalším zameraním na inaktiváciu mikroorganizmov.

Hypotéza 1: Predpokladám, že spôsob dezinfekcie vody elektro-fotokatalytickým spôsobom sa javí ako vhodnejší a šetrnejší k životnému prostrediu než chemické spôsoby úpravy vody.

Ciel' 2: Preštudovať proces elektro-fotokatalytickej dezinfekcie vody na vybrané mikroorganizmy.

Hypotéza 2: Predpokladám, že pridaním pomerne malého pozitívneho elektrického potenciálu na elektródu pokrytú oxidom titaničitým sa zvýši rýchlosť inaktivácie vybraných buniek.

Ciel' 3: Vyhodnotiť získané experimentálne dáta.

Hypotéza 3: Predpokladám, že počet baktérií pri nepriamom stanovení na Petriho miskách bude klesať so zvyšujúcim sa časom pôsobenia UV-žiarenia a elektrického napätia.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

1.2 História fotokatalýzy

Prvé informácie o mikrobiocídnej účinnosti fotokatalýzy TiO_2 podal Matsunaga a kolektív v roku 1985, ktorý za použitia TiO_2 -Pt katalyzátora osvieteného UV-žiarením potvrdil inaktiváciu mikrobiálnych buniek. Tento objav viedol k rozsiahlemu výskumu, ktorý bol uskutočňovaný na širokom spektre organizmov, vrátane vírusov, baktérií, plesní a karcinogénnych buniek.

TiO_2 a jeho biocídne účinky sledoval vedec Huang a jeho kolektív. Ako modelový organizmus použil baktériu *Escherichia coli*. Po preukázaní mikrobiocídnych a samočistiacich účinkov TiO_2 sa táto metóda začala využívať v najrôznejších oblastiach [3].

1.3 Elektrofotokatalýza

Fotokatalytické techniky zamerané na priemyselnú aplikáciu využívajú imobilizáciu oxidu titaničitého na rôzne nosiče, ale tým nastáva výrazne zmenšenie merného povrchu fotokatalyzátora a dochádza k zníženiu aktivity. Vysoký stupeň rekombinácie fotogenerovaných elektrónov a dier je tiež príčinou nízkej účinnosti fotoaktivity.

Elektrofotokatalytický systém umožňuje vloženie elektrického potenciálu, ktorý podporuje oddeľovanie tvorených dier a elektrónov. Týmto spôsobom dochádza k odbúraniu elektrónov z valenčnej vrstvy oxidu titaničitého na referentnú elektródu, čím sa v dost' veľkej miere pozastavuje rekombinácia nosičov náboja a zvyšuje sa aktivita fotokatalýzy.

Avšak tento jav prebieha iba ak sú vrstvičky oxidu titaničitého aplikované na substráte, ktorý je vodivostný. Ak sa použije elektrolyt, ktorý má nízku vodivosť a je nevyhnutné pracovať s nízkou iónovou silou, je potrebný iný prístup k minimalizácii iR poklesu ako použitím podporného elektrolytu. Použitím dvoch paralelných elektród veľmi málo vzdialených od seba môže byť vzniknutý iR pokles redukovaný. V takomto systéme je pracovná elektróda zostavená z elektrického vodiča pokrytého oxidom titaničitým a materiál protielektródy musí vykazovať požadovanú elektrickú vodivosť a odolnosť voči korózii. Takýto elektródový systém môže nájsť využitie pre elektrofotokatalytickú dezinfekciu vody [4,5,6].

1.3.1 Princíp mechanizmu elektrofotokatalýzy

Kľúčovým faktorom vo fotoelektrokatalytickom procese je elektrický potenciál, pretože urýchľuje fotokatalytickú reakciu. Elektrofotokatalytický proces je uskutočnený elektrónom, ktorý sa vysunie z valenčného pásma do vodivostného pásu polovodiča TiO_2 a vo valenčnom pásme sa vytvorí pár elektrón- diera " h^+ ". Je to zapríčinené UV žiarením, dopadajúcim na TiO_2 , ktoré má energiu rovnú alebo vyššiu ako je medzera medzi pásmami ($>3,2$ eV).

Elektróny fotogenerované na fotoanóde (e^-_{cb}) môžu migrovať na katódu cez vonkajší elektrický obvod namiesto reakcie priamo na anódový povrch, čo obmedzuje rýchlosť

rekombinácie páru elektrónov/dier. Nosiče (e^-/h^+) môžu migrovať na povrch katalyzátora, kde sú k dispozícii na uskutočňovanie redoxných reakcií so substrátmi.



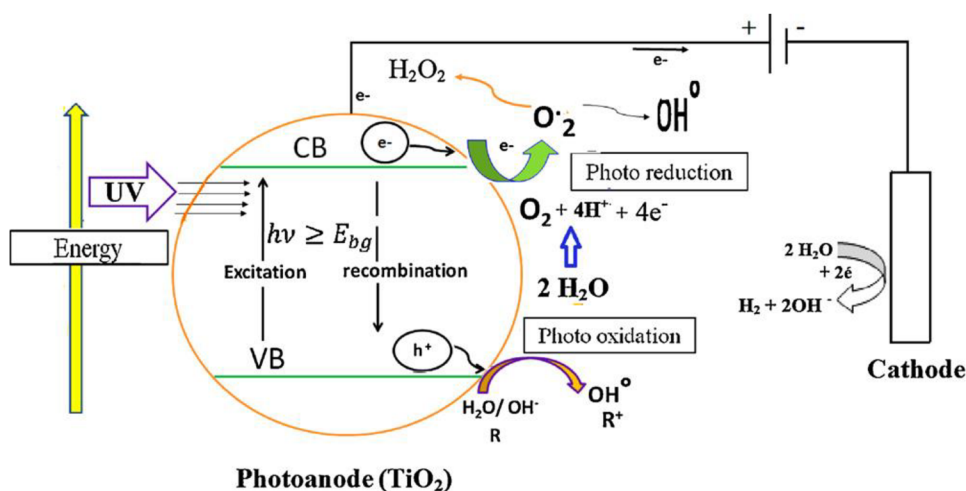
Následne dochádza k tvorbe extrémne reaktívnych radikálov (napr. OH^\bullet) na povrchu polovodiča, ktoré reagujú s mikroorganizmami, znečisťujúcimi v našom prípade vodu. Preto, mikroorganizmy znečisťujúce vodu môžu byť degradované priamo na povrchu polovodiča alebo nepriamo reakciou s hydroxydovými radikálmi.



Elektróny, ktoré sú vysunuté do vodivostného pásma môžu reagovať buď s akceptormi elektrónov, ako je napríklad absorbovaný kyslík alebo reagujú s absorbovanou molekulou vody za vzniku hydroxydových radikálov.



Fotogenerované elektróny (e^-) znižujú rýchlosť rekombinácie fotogenerovaných párov elektrón- diera. Životnosť párov elektrón- diera ($e^-_{\text{CB}} / h^+_{\text{VB}}$) je len niekoľko nanosekúnd. Bez donorov a akceptorov sa páry elektrón- diera ($e^-_{\text{CB}} / h^+_{\text{VB}}$) môžu rekombinovať, uvoľnia teplo alebo putujú na povrch polovodiča, reagujú s druhmi, ktoré boli absorbované tam [7].



Obrázok 1: Mechanizmus fotoelektrokatalytického procesu s použitím fotokatalyzátora TiO_2 a reakcie, ktoré sa vyskytujú na povrchu [7].

1.4 Čistenie vody pomocou TiO₂

TiO₂ má veľmi široké využitie čistenia vody, či už pitnej, odpadovej, priemyselnej, poľnohospodárskej odpadovej alebo vody do bazénov a rôznych nádrží. Pokiaľ by sme ale chceli vyčistiť napríklad nejaký rybník alebo jazero, fotokatalytická dezinfekcia má tú nevýhodu, že UV žiarenie je pohlcované vodou z rybníka a nedokáže ju presvietiť do väčšej hĺbky.

TiO₂ je najrozumnejšie aplikovať na menšie množstvo slabo znečistenej vody, pretože príliš znečistenú vodu týmto spôsobom nie je možné dokonale zbaviť patogénov. Dokázať si to môžeme na príklade s ropou. Z experimentu, ktorý bol uskutočnený výskumnou skupinou profesora Adama Hellera na Texaskej univerzite v Austine vyplynulo, že TiO₂ na hodinovom sklíčku na seba naviazal kvapôčky ropy, pričom guľôčky TiO₂ sa zakalili a voda na Petriho miske sa vyjasnila[8].

Avšak v roku 2010 došlo v Mexickom zálive k ropnej havárii, kde uniklo do vody 4,9 miliónov barelov ropy, čo predstavuje približne 780 miliónov litrov ropy. Pri aplikácii fotokatalýzy pomocou TiO₂ bolo vyrátané, že degradácia ropy by prebiehala rýchlosťou 0,02–0,03 cm mesačne, z čoho vyplýva, že táto metóda nie je efektívna pre tak veľký objem vody. Jej možné využitie by bolo efektívne len vtedy, pokiaľ by sa najväčšia časť ropy odstránila popredu inou vhodnou metódou a fotokatalytická dezinfekcia by slúžila len ako dočistenie drobných nečistôt [9].

1.5 Baktérie

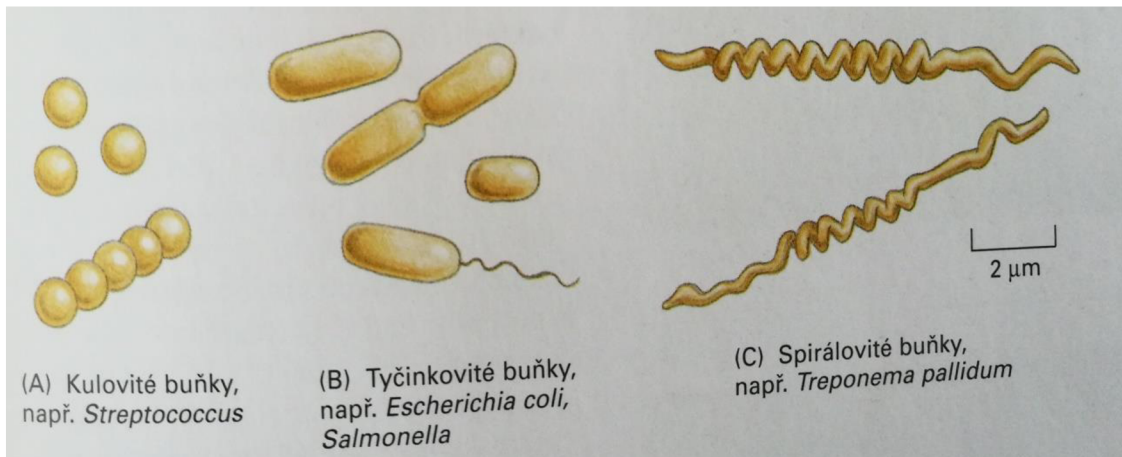
Podriša *Bacteria* sa radí do ríše *Eubacteria*. Baktérie sú malé mikroorganizmy s prokaryotickou bunkou dĺžky 1 až 5 μm a šírkou od 0,2 do 1 μm. Obývajú rozličné biotopy, sú vo vzduchu, vo vode, v pôde, na povrchu i vo vnútri organizmov. Veda, zaoberajúca sa štúdiom baktérií sa nazýva bakteriológia. Zakladateľmi tohto vedného odboru sú L. Pasteur a R. Koch.

1.5.1 Rozmnožovanie a morfológia

Rozmnožujú sa priečnym delením, pučaním a pomocou konídií. Po rozdelení sú schopné bunky ostávať v zhlukoch a vytvárať tak rôzne kolónie. Tvary baktérií sú rozličné, poznáme guľovité (tzv. koky) a baktérie v tvare tyčínok.

Guľovité baktérie sa môžu vyskytovať samostatne, vytvárať dvojice (tzv. diplokoky), tetrakoky, retiazkovité útvary (tzv. streptokoky), hroznovité útvary (tzv. stafylokoky) alebo osemčlenné zhľuky (tzv. sarciny).

Tyčinkovité baktérie rozlišujeme na valcovité rovné, rožtekovito ohnuté baktérie (vibrio), špirálovito stočené baktérie (spirochéty) a zvlnené tyčinkovité baktérie (spirilly).



Obrázok 2: Tvary a veľkosti baktérii v skutočnom pomere [10].

1.5.2 Cytoplazma

Prokaryotická bunka je typická svojou jednoduchosťou. Je vyplnená tekutou zložkou (cytoplazmou), ktorá je od vonkajšieho priestoru oddelená cytoplazmatickou membránou a bunkovou stenou, prípadne u niektorých druhov baktérií kapsulou (pevným obalom na povrchu bunky). Cytoplazma je tekutina viskózneho charakteru, ktorá je tvorená z 50 % všetkými bielkovinami bunky. V cytoplazme sú uložené jadro a ribozómy.

1.5.2.1 Jadro

Jadro prokaryotickej bunky nie je ohraničené jadrovou membránou (karyolemou) a je tvorené do kruhu stočenou molekulou DNA, ktorá je prichytená k vnútornej strane cytoplazmatickej membrány. U niektorých druhov baktérií je genóm doplnený plazmidmi, čo sú malé do kruhu stočené molekuly DNA, ktoré nesú doplnkovú genetickú informáciu a nie sú nevyhnutné pre život bunky.

1.5.2.2 Ribozómy

Ribozómy sú supramolekulárne komplexy, ktoré zabezpečujú syntézu bielkovín v bunke. U baktérií majú sedimentačný koeficient 70S. Skladajú sa z veľkej 50S a malej 30S podjednotky, ktoré sa pomerne rýchlo spojujú a rozpojujú. Vyskytujú sa v priestore jadra, kde nasadajú na mRNA a uskutočňujú transláciu bielkovín.

1.5.3 Cytoplazmatická membrána

Je biomembrána, tvorená fosfolipidovou dvojvrstvou, v ktorej sú integrované bielkoviny. Na svojom povrchu je hladká, no môže obsahovať aj jemné vchĺpeniny (mezozómy, chromatofory – fotosyntetizujúce baktérie).

Hlavnou funkciou cytoplazmatickej membrány je semipermeabilita – polopriepustnosť. Zabezpečuje selektívny transport iónov a molekúl do bunky a oddeľuje vnútorné prostredie od vonkajšieho.

1.5.4 Bunková stena

Bunková stena je jediný pevný útvar bunky, ktorý dodáva baktériam výsledný tvar. Jej základnou stavebnou zložkou je peptidoglykán (mureín), ktorý je zodpovedný za rigiditu (pevnosť bunky) a zároveň jej elasticitu. Peptidoglykán je makromolekula navzájom prepojených glykánových reťazcov a peptidových mostíkov, ktoré tvoria tuhú štruktúrnú zložku eubakteriálnej bunkovej steny, pričom bunky majú osmotickú stabilitu a poskytujú im svoje tvary. Zabezpečuje bunke ochranu pred vplyvmi vonkajšieho prostredia.

Ďalšou veľmi dôležitou funkciou bunkovej steny je kompenzácia osmotického pretlaku, vytvoreného vo vnútri bunky (u gramnegatívnych baktérií 0,5 MPa, u grampozitívnych baktérií 2,5 MPa).

Chemické zloženie bunkovej steny sa u jednotlivých mikroorganizmov mení a podľa toho ich delíme na grampozitívne a gramnegatívne baktérie. Toto delenie je založené na základe farbenia buniek pomocou anilínových farbív.

1.5.4.1 Grampozitívne baktérie

Bunkovú stenu majú zloženú z menej ako desiatich aminokyselín, neobsahujú aromatické a sírne aminokyseliny. Hlavnú zložku ich bunkovej steny tvorí peptidoglykánová štruktúra, tvorená kyselinou teichoovou a mureínovými štruktúrami. Neobsahuje lipidy. Po usmrtení grampozitívnych baktérií nedochádza k zafarbeniu pomocou Gramovho farbiaceho činidla. Je to spôsobené tým, že ich bunková stena neobsahuje lipidy a široká vrstva peptidoglykánu pôsobením organických rozpúšťadiel zabráni prieniku farbiva do bunky.

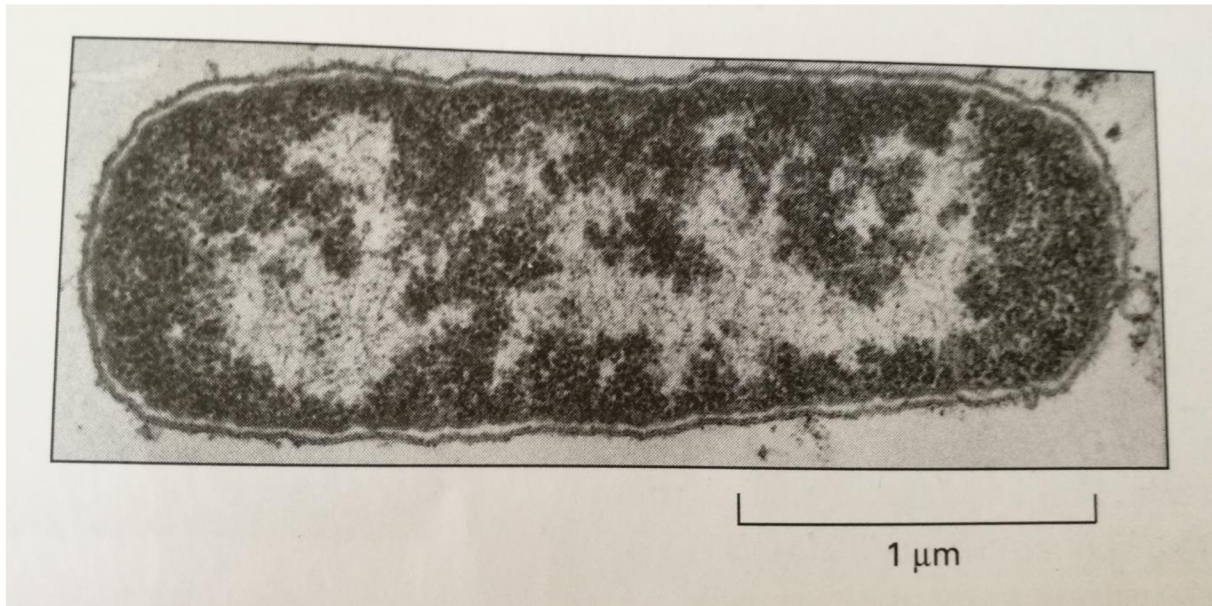
1.5.4.2 Gramnegatívne baktérie

Gramnegatívne baktérie majú oveľa tenšiu ale na zloženie aminokyselín bohatšiu bunkovú stenu ako grampozitívne baktérie. Pozostávajú zo 17 aminokyselín, aromatických a sírnych aminokyselín, arginínu, prolínu a lipidov. Bunková stena sa skladá z vonkajšej membrány, tvorenej proteínami, lipoproteínami a lipopolysacharidmi, ktoré udávajú bunke antigénne vlastnosti. Vnútoraná membrána pozostáva z veľmi tenkej, ale zároveň pevnej vrstvičky peptidoglykánu.

Liposacharidová vrstva spôsobuje väčšiu odolnosť gramnegatívnych baktérií voči povrchovo aktívnym látkam, ako sú detergenty, čistiace prostriedky a žľčové kyseliny, čo spôsobuje ich výskyt v tráviacom trakte u cicavcov. U tohto druhu baktérií dochádza k odfarbeniu pomocou Gramovho farbiaceho činidla na základe prítomnosti lipidov, ktoré sú rozpustené organickými rozpúšťadlami. Dôjde k porušeniu bunkovej steny a farbivo prenikne do bunky [10,11,12].

1.5.5 Escherichia Coli

Je fakultatívne anaeróbna gramnegatívna tyčinka, ktorá sa radí do čeľade *Enterobacteriaceae* a rodu *Escherichia*. V roku 1885 bola popísaná rakúskym bakteriológom Theodorom Escherichom. Priemerné rozmery bunky *E. coli* sú $(1,1 \times 1,5) \times (2,0 \times 6,0) \mu\text{m}$.



Obrázok 3: Baktéria *E. coli*. Elektrónmikroskopický snímok pozdĺžneho rezu. DNA je sústredená v slabo odfarbenej oblasti [10].

Ide o obligátnu baktériu črevného traktu teplotokrvných zvierat a človeka, vyskytuje sa preto vo výkaloch a považuje sa za indikátora fekálneho znečistenia v potravinách a vo vode. Vykazuje schopnosť fermentácie laktózy pri 35–37 °C. Kvôli svojej antigénnej štruktúre sa rozoznáva okolo 700 antigénnych typov v druhu. Väčšina z nich pôsobí priaznivo na zdravie človeka. Podieľa sa na produkcii vitamínu K a B12. Zabraňuje nadmernému množeniu patogénnych mikroorganizmov v tráviacom trakte, tým, že im odoberá kyslík a potrebné živiny.

Počas evolúcie došlo k zmenám vlastností niektorých druhov, čím sa niektoré kmene stali pre človeka patogénne a spôsobujú u človeka hnačky a poruchy tráviaceho a zažívacieho traktu. Jednotlivé patogénne kmene sa líšia antigénnymi vlastnosťami. Kmene môžu byť:

- enterotoxické (produkujú toxíny, ktoré sú prenosné na iné druhy enterobaktérií)
- enteroinvazívne (spôsobujú hnačkové ochorenia)
- enteropatogénne (ochorenia postihujú len novorodencov a deti do 4 mesiacov) [13,14,15].

1.6 Kvasinky vo vode

Pri kontrole pitnej vody zohrávajú úlohu mikrobiálne a chemické znečistenie. Veľmi dôležité je, aby vo vode neboli premnožené mikroorganizmy, ktoré spôsobujú vážne ochorenia a v niektorých prípadoch až smrť. Nebezpečné sú najmä kvasinky *Candida albicans*, ktoré pri premnožení u ľudí spôsobujú genitálne hubovité infekcie. Kvasinky rodu *Candida* sa môžu vyskytovať vo vode v bazénoch na kúpaliskách, preto je dôležité vodu v bazénoch neustále čistiť a dbať na hygienu. Tento druh mykózy veľmi často zapríčiňuje smrť u ľudí so zníženou imunitou (AIDS, chemoterapia, transplantácia orgánov, atď...).

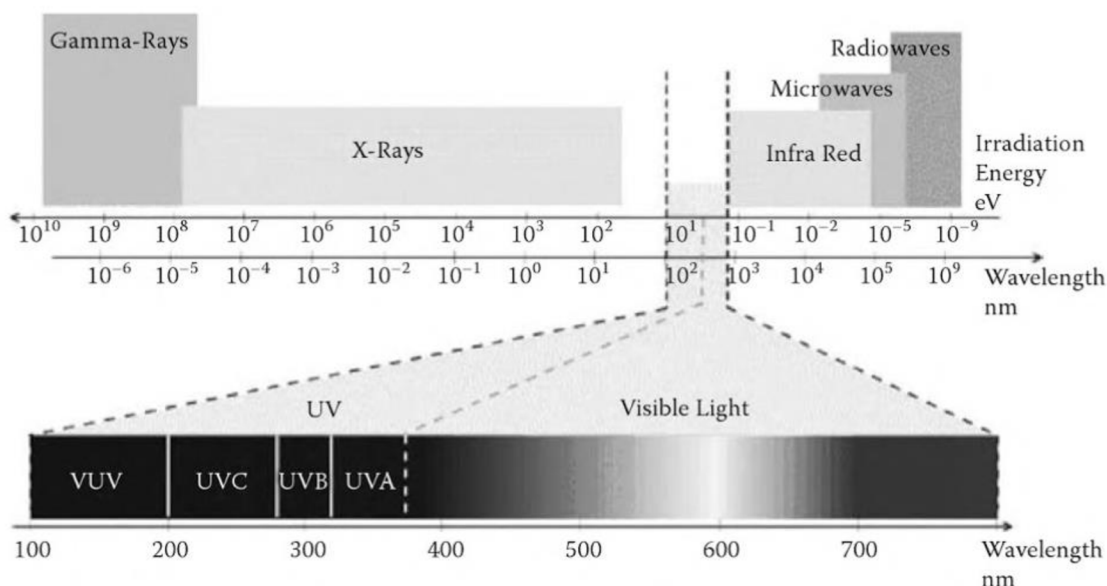
Jednou z metód, pomocou ktorej by mohli byť úspešne odstránené nežiaduce mikroorganizmy z vody je fotokatalytický systém, ktorý využíva umelý zdroj žiarenia a slnečné žiarenie. Pri dlhých štúdiách sa zistilo, že každá kvasinka je inak rezistentná voči žiareniu a preto je potrebná rôzna doba ožarovania vody v prietokových reaktoroch na to, aby bol každý druh kvasinky zahubený [16].

1.7 Čo k elektro-fotokatalytickej dezinfekcii potrebujeme?

Elektro-fotokatalytická dezinfekcia, nazývaná aj čistenie svetlom je možná len za použitia fotokatalyzátora, najčastejšie TiO_2 , ktorý, aby fungoval, musí byť ožiarený svetlom a musí naň pôsobiť elektrické napätie.

1.7.1 Zdroje žiarenia

Ako si môžeme všimnúť z názvu "čistenie svetlom" vyplýva, že proces fotokatalytickej dezinfekcie bude prebiehať len za prítomnosti svetelného žiarenia, a to konkrétne žiarenia s nižšou vlnovou dĺžkou ako 400 nm. Viditeľné svetlo sa nachádza v rozmedzí vlnových dĺžok od 400–700 nm. Hodnotám vyšším ako 700 nm sa radí IR (infračervené žiarenie) a vlnovým dĺžkam menším ako 400 nm odpovedá UV (ultrafialové žiarenie). Je vedecky potvrdené, že najväčší mikrobicídny a mutagénny účinok na mikroorganizmy dosahuje UV-žiarenie v rozmedzí vlnových dĺžok 250–270 nm. Nukleové kyseliny a nukleoproteíny absorbujú UV-lúče, dôjde k vzniku dimérov susedných pyrimidinových bází, čo spôsobí poškodenie DNA. Citlivosť mikroorganizmov vystavených ultrafialovému žiareniu je druhovo špecifická. Najčastejšie G^- baktérie sú oproti G^+ baktériám voči UV-žiareniu menej odolné [17,18].



Obrázok 4: Spektrum elektromagnetického žiarenia. Priblíženie vlnových dĺžok troch druhov UV-žiarenia [32].

Pri fotokatalytických procesoch sa využívajú štyri základné druhy umelého žiarenia:

- oblúkové výbojky (vysokointenzívne výbojky)
- fluorescenčné výbojky
- žiarovky
- lasery [19].

1.7.1.1 Oblúkové (vysokointenzívne výbojky)

Výbojky tohto druhu vynikajú žiarením s veľmi vysokou intenzitou. Žiarenie vzniká počas priechodu elektrického prúdu zlúčeninou, obsahujúcou kov, ktorá sa nachádza v kremennej dutine reaktoru. Rozdeľujeme ich do štyroch základných skupín:

- sodíkové
- metalohalogenidové
- xenónové
- ortuťové

1.7.1.2 Ortuťové výbojky

Kvôli 6násobku vyžiarených fotónov oproti klasickej žiarovke sa najčastejšie využívajú tzv. vysokotlakové ortuťové výbojky. Pozostávajú zo sklenenej trubky, ktorá je zvnútra vystlaná fluorescenčným luminoforom. Na oboch koncoch sú umiestnené elektródy a medzi nimi vo vnútri je malé množstvo ortute, ktorá spôsobuje ortuťový výboj, vydávajúci žiarenie. Toto žiarenie s vlnovou dĺžkou 254 nm pohltí luminofor, ktorý vyžaruje žiarenie vo viditeľnej oblasti. Sklenené trubice plnia filtračnú funkciu, pohlcujú časť spektra s krátkou vlnovou dĺžkou. Podľa tlaku ortuťových par ich delíme na:

- nízkotlakové (tlak pary je cca 0,1 Pa, emituje žiarenie o vlnovej dĺžke 185–254 nm)
- strednetlakové (emitujú v rozsahu 310–1000 nm)
- vysokotlakové (tlak par Hg je 10 MPa, emitujú od 200–1000 nm)

1.7.1.3 Xenónové výbojky

Pri xenónových výbojkách je svetlo vyprodukované elektrickým výbojom medzi dvoma elektródami, ktoré sú uložené v sklenenej banke naplnenej xenónovým plynom, ortuťou a halogenidovými časticami. Ortuťové pary, vylúčené ortuťou spôsobujú zvýšenie intenzity UV-žiarenia. Svetelný kužeľ svetla produkovaného xenónovými svetlometmi má väčšie dosvetlenie aj rozptyl než kužeľ halogénových žiaroviek. Farba a kvalita svetla je blízka dennému, čo je ďalšia podstatná výhoda oproti klasickým halogénovým žiarovkám [19].

1.7.2 Vzduch

Aby boli dosiahnuté dezinfekčné účinky stačí len jedna molekula kyslíku zo vzduchu. Je to spôsobené vznikom radikálov, ktoré majú vysoké oxidačné schopnosti. Fotokatalýza TiO_2 , ktorý je generovaný na fotokatalyzátor a po ožiarení slnečným žiarením inaktivuje patogénne látky sa ukazuje ako efektívna oxidačná metóda, ktorá je šetrná k životnému prostrediu [20].

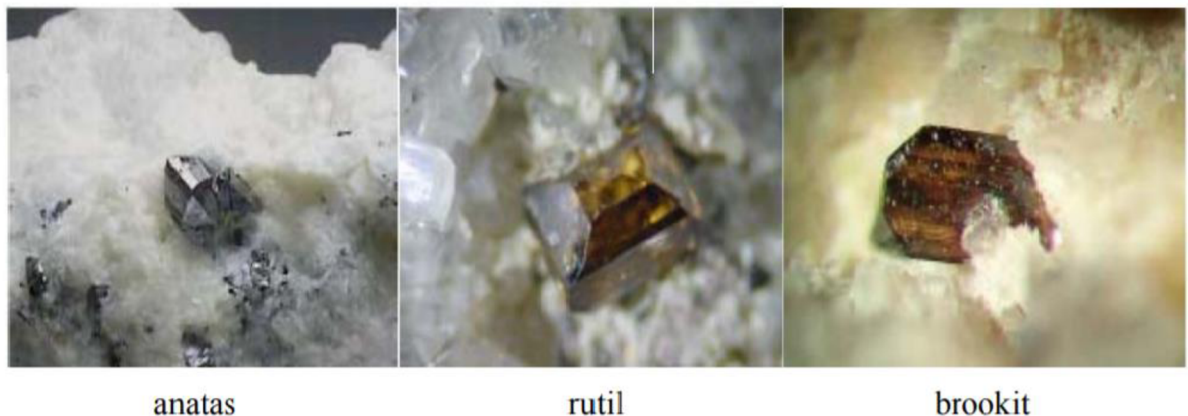
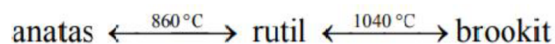
1.7.3 Fotokatalyzátor

Dlhoročný výskum ukázal, že pokiaľ dôjde k nahradeniu niekoľkých atómov kyslíka v kryštalickej mriežke TiO_2 dusíkom alebo fluórom je možná absorpcia viditeľného svetla. Takisto oxidy niektorých kovov, ako napr. ZrO_2 , WO_3 a CdS môžu pozitívne ovplyvniť priebeh fotokatalýzy tým, že zväčšia povrch kryštálov a zabránia reverzibilnému spáreniu atómov z procesu fotoexcitácie. Priebeh fotokatalýzy je výrazne ovplyvnený práve UV žiarením, pretože TiO_2 a ani žiaden iný skúmaný polovodič nedokáže využiť viditeľné svetlo v rozmedzí vlnových dĺžok 400–700 nm [21].

1.7.4 Oxid titaničitý

TiO_2 , triviálnym názvom „titanová beloba“ je najčastejšie používaný polovodič pre heterogennú fotokatalýzu, vyskytujúcu sa v troch formách:

- tetragonálny rutil (je stabilný pri veľmi vysokých teplotách a preto sa nachádza vo vyvretých horninách, má pravidelnú kubickú mriežku)
- anatas (je stabilný pri vyšších teplotách, disponuje kompaktnými pokrútenými hexagonálnymi mriežkami)
- brookit s ortotrombickou štruktúrou (je prítomný iba v mineráloch, napr. v jednoklonnom mineráli $\text{TiO}_2(B)$)



Obrázok 5: Kryštalické modifikácie TiO_2 [22].

Z veľkého množstva známych polovodičov vyhovuje najlepšie pre fotokatalytické účely oxid titaničitý v modifikáciách anatas a rutil, a to najmä kvôli vhodnej polohe energetických pásov a dobrej fotoelektrochemickej stabilite vo vodnom roztoku. Energia zakázaného pásu udáva minimum svetelnej energie, ktorá je dôležitá k tomu, aby došlo k preskoku valenčných elektrónov do vodivostného pásu, čím vznikajú diery. Pre vznik radikálov (teda oxidačné účinky) sú elektrónové diery nevyhnutnou súčasťou. Elektróny *anatasu* majú kvôli vyššej energii zakázaného pásu (3,02 eV, 411 nm) oproti *rutilu* (3,23 eV, 384 nm) oveľa väčšie redukčné schopnosti [22].

TiO₂ radíme ako štvrtý najčastejšie zastúpený minerál v zemskej kôre. Zároveň je to biele farbivo, ktoré sa vďaka zdravotnej nezávadnosti využíva nielen v potravinárstve, papierenskom a farbiarskom priemysle, ale aj v zdravotníctve a kozmetike. Jeho ďalšími výhodami sú:

- odolnosť voči korózii
- vhodné optické a elektrónové vlastnosti
- fotoelektro-chemická stabilita vo vodných roztokoch
- netoxičita
- finančná dostupnosť

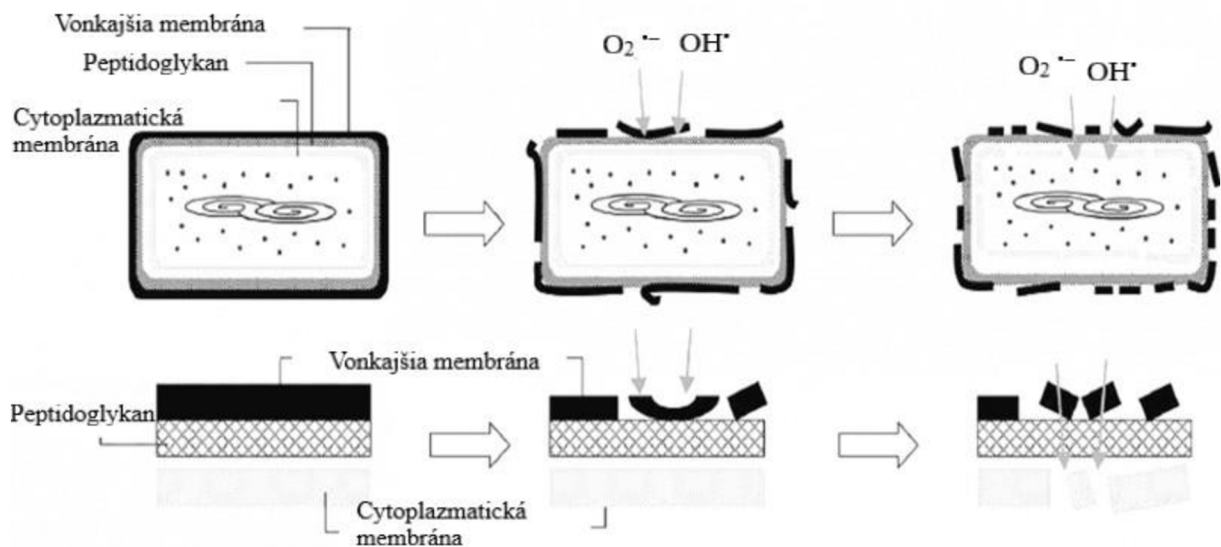
Okrem fotokatalytických vlastností disponuje TiO₂ ešte ďalšou dôležitou vlastnosťou nazývanou superhydrofilita. Ak je tenká vrstvička TiO₂ osvietená ultrafialovým žiarením, dochádza k zmenšeniu uhlu zmáčania. Z pôvodných 40 stupňov dôjde k zmenšeniu uhlu až na nulu. Znamená to, že kvapôčky vody sa spoja a vytvoria na povrchu tenkú vrstvičku, ktorá sa podobá priehľadnému sklíčku. V tme sa naopak uhol zmáčania opätovne zväčšuje a kvapôčky vody sa od seba oddeľujú, tento jav sa nazýva hydrofóbny efekt. Práve vďaka superhydrofilite sa fotokatalýza a aplikácie s ňou spojené začali používať ešte viac, napr. (poľnohospodárstvo – skleníky, cestné komunikácie – osvetľovanie tunelov, zvukotesné steny, protizahmlievacie schopnosti – automobilové a kúpeľňové zrkadlá, optika – šošovky, medicína – kontaktné šošovky) [23].

Fotokatalýza TiO₂ je pre odborníkov dlhou traťou, ktorá skrýva mnoho alternatív na riešenie problémov nielen v oblasti životného prostredia ale aj v oblasti medicíny. Pri pokusoch na laboratórnych myšiach bol skúmaný antineoplastický efekt. Tento pokus prebehol tak, že myšiam boli pod kožu aplikované rakovino tvorné bunky, avšak po pridaní TiO₂ vo forme prášku a nasledovnom ožiarení došlo k viditeľnému poklesu rastu nádoru. Aby však došlo k praktickému zavedeniu tohto liečebného postupu do medicíny, musia vedci vynaložiť ešte veľa sily a dôkladne preskúmať všetky výhody a riziká s touto metódou spojené [24].

1.7.4.1 Antimikrobiálna aktivita oxidu titaničitého

Ovzdušie, povrchy rôznych predmetov a v neposlednom rade aj voda obsahujú širokú škálu baktérií, vírusov a plesní, ktoré sú častou príčinou čoraz frekventovanejšie vyskytujúcich sa alergií, astmy a ďalších podobných ochorení. Odstránenie týchto nežiadúcich mikroorganizmov je preto aktuálnou témou. Čoraz väčšiu perspektívu fotokatalytických vlastností TiO₂ nanoštruktúrovaných povrchov sa začína ukazovať najmä v oblasti medicínskych aplikácií. Výhodou tohoto procesu je, že nedochádza k vzniku toxických látok. Ako prakticky najlepšie využiteľná možnosť sa javí výroba antimikrobiálnych povrchov do medicínskych zariadení, či aplikácia náterov na rôzne povrchy. Kvôli antimikrobiálnemu účinku a tiež schopnosti odbúravania znečistenia zo vzduchu majú veľkú perspektívu aplikácie oxidu titaničitého na steny v zdravotníckych zariadeniach. Taktiež úprava povrchov lekárskeho nástrojov touto metódou sa javí ako jednoduchší a menej finančne zaťažujúci spôsob sterilizácie a dezinfekcie.

Ničivý účinok ultrafialového žiarenia je známy už viac ako sto rokov. V organizmoch rozrušuje najmä RNA, DNA, poprípade bielkoviny a niektoré enzýmy. Najväčší germicídny účinok bol preukázaný pri vlnovej dĺžke 254 nm. Po osvetlení povrchu katalyzátora a absorpcii žiarenia nastávajú elektrónové procesy, ktoré sú zodpovedné za vznik veľmi reaktívnych hydroxidových a superoxidových radikálov, tie atakujú na bunkovú stenu mikroorganizmov. Následne dochádza k narušeniu bunkovej steny, avšak bunka nijako výrazne nestratí svoju životaschopnosť. Dôjde ale k zmene permeability z hľadiska kyslíkových radikálov, ktoré začnú rýchlejšie prenikať do vnútra bunky, kde útočia na cytoplazmatickú membránu, obsah bunky sa vyleje a toxíny sú ďalej rozkladané kyslíkovými radikálmi až dôjde k totálnemu rozkladu mikroorganizmov [20].



Obrázok 6: Antimikrobiálny účinok TiO₂ [20].

1.7.5 Príprava tenkej oxidačnej vrstvičky TiO₂

Spôsobu prípravy vrstvy z TiO₂ sa delia na depozíciu z kvapaliny a depozíciu z plynnej fázy pomocou vákuových metód.

Depozícia z kvapaliny:

- sol-gel
- hydrotermálna príprava
- mikroemulzná syntéza

Depozícia z plynu:

- výroba tenkej vrstvy TiO₂ pomocou metódy PECVD
- metóda PVD
- metóda CVD [25].

1.8 Elektrický potenciál

Použitie vonkajšieho elektrického potenciálu na TiO_2 (fotoanóda) výrazne zabraňuje rekombinácii medzi fotogenerovanými párami elektrón-diera. Vo fotoelektro-katalytickom procese sa aplikuje externý elektrický potenciál, ktorý zabraňuje rekombinácii náboja a zvyšuje sa životnosť aktívnych párov elektrón-diera, ktoré majú viac príležitostí oxidovať znečisťujúce látky priamo na povrchu Ti/TiO_2 fotoanódy (adsorpcia) alebo nepriamo reagovať s hydroxidovými radikálmi.

Vplyv elektrického potenciálu na výrobu hydroxidových radikálov bol skúmaný Jiangom a kol. Táto štúdia ukázala, že celková koncentrácia hydroxidových radikálov (vyšších ako $20 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) vytvorených pod UV ožiarení (20 W) bolo účinne zosilnené malým aplikovaným potenciálom (0,6 V). Z toho vyplýva vyššia účinnosť pri degradácii znečisťujúcich látok [26,33].

Tabuľka 1: Redoxný potenciál oxidantov pre úpravu vody [7].

Redoxné páry	E° , (V) pri 25 °C
$\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}$	2,81
O_3/O_2	2,07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	2,05
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,51
HClO/Cl^-	1,49
Cl_2/Cl^-	1,36

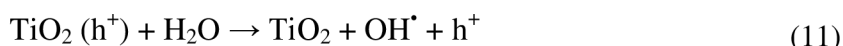
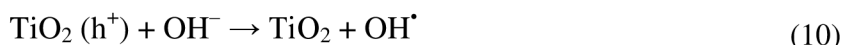
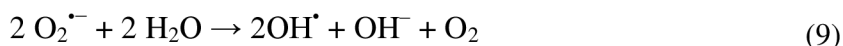
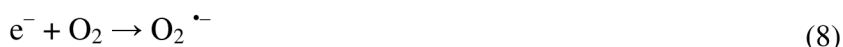
1.9 Princíp fotokatalýzy

Pri fotokatalytickej reakcii dochádza k redukcii Ti^{4+} na Ti^{3+} , ktorá je vyvolaná svetelným žiarením s vlnovou dĺžkou menšou ako 400 nm. Po vstrebaní svetelnej energie elektrón putuje z valenčného pásu do pásu vodivostného a vo valenčnom páse po ňom zostane diera. Vznikajú teda dve formy nosičov, ktoré prenášajú náboje, a to elektróny e^- a kladne nabitú diery h^+ . Záporne nabitý elektrón reaguje s molekulou kyslíka a protónom a tvorí sa superoxidový radikál. Naopak kladne nabitá diera h^+ reaguje s molekulou vody, pričom vzniká hydroxidový radikál a protón.

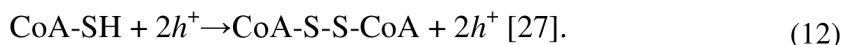
Tento jav popisujú nasledujúce rovnice:



Následne dochádza k rekombinácii vzniknutých častíc:



Nasledujúca chemická rovnica popisuje diery vo valenčnom páse, ktorá prijme elektrón z CoA-SH. Produktom tejto reakcie je dimér CoA-S-S-CoA, ktorý zabraňuje uskutočňovaniu dýchacích procesov buniek a tým spôsobí ich usmrtenie. V procese, v ktorom dôjde k porušeniu bunkovej steny, začnú vytekať draselné ióny a RNA proteíny, ktoré spôsobia úplne zničenie bunky.



1.9.1 Typy reaktorov na úpravu vody

Fotokatalytický reaktor je generátor, ktorý má v sebe zabudovaný zdroj UV žiarenia. Fotoreaktory sa rozdeľujú do troch nasledovných hlavných tried:

- dávkový reaktor (batch-reaktor)
- prietokový reaktor (flow-reaktor)
- neustále prietokový miešací reaktor [29].

1.10 Klasická dezinfekcia vody

V dnešnej dobe, v prírode poznačenej priemyslom je odstraňovanie nečistôt z vody veľkou výzvou. Táto výzva sa nestáhuje len na pitnú vodu, ale týka sa aj priemyselných, užitkových, odpadových vôd a vôd v plaveckých bazénoch. Podzemnú vodu je v prvom kroku dôležité odkysliť, odstrániť kationy železa, mangánu a látky vyprodukované poľnohospodárskym priemyslom, ktoré obsahujú dusík. Ak je voda rádioaktívne zamorená, je nevyhnutné odstrániť z nej radionuklidy. Pri úprave povrchových vôd sa používajú filtračné systémy, ktoré zachytávajú piesok a ďalšie nečistoty, rozptýlené vo vode. Aby bola voda pitná, sú nevyhnutné ďalšie hygienické úpravy. Tie rozdeľujeme do dvoch základných skupín, a to na:

- chemické
 - oxidačné procesy, založené na pôsobení chlóru a jeho zlúčenín
 - ozonizácia vody
- fyzikálno-chemické úpravy
 - termálna dezinfekcia

- UV žiarenie pôsobenie iónov ťažkých kovov

1.11 Fyzikálno-chemické metódy

Jednou z najstarších metód odstraňovania nečistôt a baktérií z pitnej vody je termálna dezinfekcia. Hovoríme však o metóde, ktorá je veľmi náročná na spotrebu energie, pretože voda sa musí ohriať na 80 °C a v takejto teplote je nevyhnutné ju udržať po dobu minimálne 20 minút. Pri takomto tepelnom procese môže dôjsť k rozkladu vápenato-uhličitanovej rovnováhy, čo spôsobí vznik uhličitanu vápenatého vo forme zrazeniny. Tento spôsob úpravy vody je síce účinný, ale len pre pitnú vodu, kvôli náročnosti výhrevu väčšieho objemu vody. V mnohých prípadoch je taktiež nevyhnutné uskutočňovať dodatočnú dezinfekciu vody iným spôsobom.

Jediným fyzikálno-chemickým spôsobom úpravy veľkého objemu vody je metóda, pri ktorej sa využíva UV-žiarenie. Fungovanie dezinfekcie ultrafialovým žiarením je chemická zmena DNA pri maxime 260–265 nm, ktoré zapríčiňuje inaktiváciu rozmnožovania mikroorganizmov alebo ich smrť. Pri tejto metóde čistenia nevznikajú žiadne vedľajšie produkty narozdiel od chlorácie vody, vo vode nie je cítiť chlór a voda sa dezinfikuje v podstate hneď. Nesmieme ale zabudnúť na to, že voda absorbuje UV žiarenie, preto nesmie obsahovať akýkoľvek zákal alebo zafarbenie (týka sa to aj okom neviditeľného znečistenia). Voda je ďalej upravovaná po menších častiach v radiačnej komore, pretože ultrafialové žiarenie presvieti len tenkú vrstvu vody. Ak ale chceme vodu používať na pitné účely, je nutné dochlórovať ju malým množstvom chlóru, pretože by mohlo dôjsť ku kontaminácií vo vodovodnom potrubí.

Poslednou metódou zo skupiny fyzikálno-chemických úprav vody je oligodynamické pôsobenie iónov ťažkých kovov, ktorá sa aplikuje na podzemnú vodu. Dnes sa v praxi stretávame len so striebornými iónmi, ktoré sa pri procese sterilizácie dávajú do vody v koncentrácii od 0,05–0,1 mg/l. Ióny striebra účinkujú vo vode ako oligodynamické germicídy, avšak presný mechanizmus ich pôsobenia dodnes nie je popísaný. Aktuálne sa táto metóda uplatňuje len na zdroje vody v oblastiach, ktoré boli zasiahnuté katastrofami.

1.12 Chemické metódy

Chlór ako dezinfekčný a oxidačný prostriedok je už vyše pol storočia známy a používaný na celom svete pri dezinfekcii pitnej a úžitkovej vody, pričom má pred ostatnými dezinfekčnými činidlami značné prednosti najmä preto, lebo reziduálny chlór bráni prípadnému spätnému zamoreniu vody v potrubí. Množstvo chlóru potrebného na zdravotné zabezpečenie vody závisí vždy od vlastností vody, ktorými sú predovšetkým teplota, hodnota pH, obsah organických látok a stupeň biologického znečistenia. Dezinfekcia je účinná vtedy, ak sa vo vode vždy nachádza voľný chlór (minimálna koncentrácia Cl_2 v distribučnej sieti má byť 0,05 mg/l).

Výhody tohto druhu čistenia značne víťazia nad negatívami a preto sa stalo chlórovanie vody jednou z najfrekvencovanejších používaných metód dezinfekcie pitnej vody. Ďalšími výhodami chlórovania vody sú:

- stálosť chlóru vo vodnom prostredí
- nízka cena
- vysoká dostupnosť
- jednoduchá manipulácia so zariadeniami, ktoré ho dávajú do vody

Avšak aj táto metóda má nevýhody a okrem toho, že niektoré vírusy sú proti chlóru rezistentné, najväčšou z nich je to, že pri zvýšenej dávke chlóru vo vode dochádza k vzniku trihalogenmetanu a ďalších chlorderivátov a tie môžu mať už aj pri nízkych koncentráciách účinky, ktoré podnecujú vznik rakoviny. Oxid chloričitý je významný svojimi oxidačnými účinkami a je pre čistenie vodných zdrojov používaný po celom svete už viac ako 50 rokov. Chlórdioxid disponuje väčším dezinfekčným účinkom než chlór a je nezávislý na hodnote pH vody. Kvôli jeho ojedinelým vlastnostiam narozdiel od chlóru nedochádza k vzniku vedľajších produktov, ktoré by mohli mať nežiadúce účinky. Medzi jeho ďalšie výhody radíme pomerne dlhú trvanlivosť a fakt, že vo vode je veľmi stály. ClO_2 odstraňuje mikrobiologické nárasty v rozvodnom systéme, čo znamená, že ničí biofilmy a znemožňuje nárast legionel, uvedených v úvodnej časti. Ako nevýhodu používania chlórdioxidu radíme jeho schopnosť uvoľňovať sedimenty vo vodovodnom potrubí a takisto kvôli jeho silným oxidačným vlastnostiam spôsobujúcim koróziu.

Hygienické zabezpečenie vody pomocou ozónu je vďaka jeho silným oxidačným účinkom s veľmi vysokým redoxným potenciálom účinné pre všetky typy vôd, teda pre pitnú, odpadovú, užitkovú, priemyselnú aj bazénovú vodu.

Táto metóda funguje na základe vpravovania ozónu do toku vody, ktorá má byť upravovaná. O_3 je ľahko namodralý plyn, ktorý dezinfikuje, ničí baktérie a drobné mikroorganizmy a odstraňuje zápach. Je však veľmi nestály, nedá sa uskladniť a ani stlačiť a preto je nutné vyrábať ho priamo na mieste jeho aplikácie do vody. Generátor ozónu sa nazýva ozonizátor a funguje na princípe tichého elektrického výboja, ktorý vzniká nanášaním napätia na elektródy [28].

1.13 Očkovanie mikroorganizmov

Očkovanie (inokulácia) je proces prenosu čistej kultúry z prirodzeného prostredia, v ktorom mikroorganizmy doposiaľ žili, do sterilného živného média. Spôsobov očkovania je mnoho. Je však potrebné zvoliť vhodný typ prenosu na základe vlastností daného mikroorganizmu a podľa ďalších účelov, pre ktoré je potrebné baktériu očkovať. Počas celého procesu inokulácie je nutné striktno dodržiavať pravidlá pre aseptickú prácu s mikroorganizmami. To znamená, že nesmie dôjsť ku kontaminácii inokula pomocou vzduchu alebo okolitých predmetov. Mikroorganizmy sa očkujú na agary v Petriho miskách, v skúmavkách na tzv. šikmé agary, prípadne do kvapalných živných médií. Očkovanie do pevných živných médií sa uskutočňuje kvôli príprave trvalých fixných preparátov, získavaniu typických kolónií a počítaniu mikroorganizmov. Do tekutých živných médií sa najčastejšie očkuje z dôvodu sledovania zákalov a sedimentov, štúdiu životných podmienok a látkovej výmeny [15].

1.14 Kultivácia mikroorganizmov

Pojmom kultivácia označujeme umelé rozmnožovanie mikroorganizmov na sterilných živných médiách, ktoré spĺňajú vhodné podmienky pre ich rast a vývin. Kultivácia mikroorganizmov sa uskutočňuje v termostatoch alebo kultivačných boxoch, ktoré umožňujú reguláciu teploty, dĺžku kultivačného procesu, vlhkosť a aeróbne, či anaeróbne podmienky. Podľa nárokov mikroorganizmov na kyslík rozdeľujeme kultiváciu na:

- aeróbnu (prítomnosť kyslíka)
- anaeróbnu (neprítomnosť kyslíku)

V kvapalnej živnej pôde rozlišujeme tieto druhy kultivácie:

- jednorazová kultivácia
 - statická
 - submerzná
- kontinuálna kultivácia

1.14.1 Jednorazová kultivácia

Pri jednorazovej kultivácii mikroorganizmy žijú v uzatvorenom systéme. Dochádza k zmene počtu buniek a ich fyziologických vlastností. Bunky sa v živnom médiu delia dovtedy, kým nedôjde k vyčerpaniu živín, nahromadeniu toxických produktov metabolizmu mikroorganizmov a pokiaľ je dodržiavaná vhodná teplota, tlak, pH a redoxný potenciál. Rozmnožovanie mikroorganizmov zobrazuje rastová krivka, ktorá pozostáva z viacerých fáz v závislosti na čase.

1.14.1.1 Statická kultivácia

Statická (stacionárna) kultivácia je spôsob rozmnožovania mikroorganizmov, kedy Petriho misky s živným médiom a zaočkovaným inokulom vložíme do kultivačného boxu a po celú dobu inkubácie necháme inokulum v pokoji.

1.14.1.2 Submerzná kultivácia

Predpokladom pre tento spôsob kultivácie je tekuté živné médium, do ktorého sú naočkované mikroorganizmy. Celý proces prebieha za konštantnej teploty neustáleho prevzdušňovania. Tento spôsob kultivácie je charakteristický rovnomerným rastom mikroorganizmu v celom objeme pôdy. Nahromadenie toxických látok a totálne vyčerpanie živín spôsobí zastavenie rozmnoženia. Toho dosiahneme neustálym premiešavaním na trepačkách pri nízkych otáčkach.

1.14.2 Kontinuálna kultivácia

Iným názvom prietoková kultivácia je otvorený systém, kde do kultivačného prostredia je plynulo privádzané čerstvé živné médium a súčasne je rovnaký objem prostredia obsahujúci metabolické toxíny odvádzaný von zo systému. Bunky sú trvalo metabolicky aktívne.

Dôležitá je zried'ovacia rýchlosť (D), ktorá nám hovorí koľko buniek sa vymení v priebehu jednej hodiny. Vzpočítame ju podľa nasledujúcej rovnice:

$$D = \frac{Q}{V}, \quad (13)$$

kde Q je tzv. hodinový prítok a V je objem kultúry [14].

1.15 Stanovenie počtu buniek nepriamou metódou

Princípom je počítanie vyrastených kolónií na agarových platniach. Metóda vychádza z overeného predpokladu, že z každej životaschopnej bunky vyrastá na živnom médiu jedna viditeľná makroskopická kolónia.

1.15.1 Výpočet buniek mikroorganizmov v 1 ml kultúry:

$$x = MO \cdot z \cdot x, \quad (14)$$

kde MO je priemerný počet kolónií z dvoch Petriho misiek, z je použité zriedenie a x je prepočet na 1 ml podľa pipetovaného objemu [15].

1.16 Elektrofotokatalýza v budúcnosti

Oxid titaničitý je zdravotne nezávadný a preto jeho použitie v prírode neprináša nijaké riziká. Z najväčšej časti sa využíva na čistenie vody, ale aj vzduchu, zeminy a pôdy. Elektrofotokatalytické aplikácie majú obrovskú perspektívu využitia pri čistení vody od nebezpečných mutagénnych látok a mikroorganizmov. V roku 1992 bola uskutočnená v Kanade prvá medzinárodná konferencia, ktorá pojednávala o čistení vody a vzduchu pomocou fotokatalýzy TiO₂. Všetci zúčastnení sa zhodli na tom, že fotokatalytické čistenie vody je veľkou výzvou pre vedcov do budúcnosti [30].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

1.17 Použité prístroje, materiály a chemikálie

Váhy, Kern, EMB, spol s.r.o., Kyjov

Biologický termostat, P 100-U, Biotech, Praha

Mikropipeta, LASANY, 500 μ l

Laboratórne sklo

UV kompaktná žiarivka Sylvania, LYNX-S BL350 11 W

Hriadeľová magnetická miešačka, IKA, VUT, Brno

Fotokatalytický reaktor, VUT, Brno

Trepačka, VORTEX IKA MS 3 Basic, Česká republika

Nutrient agar No 2, Hi Media, India

Nutrient Broth w/1% peptone

Sterilizovaná voda

Destilovaná voda

Etylalkohol

1.18 Použitá baktéria

Pre experiment bola použitá baktéria *Escherichia coli* CCM 3988 z Českej zbierky mikroorganizmov Prírodovedeckej fakulty Masarykovej univerzity, Brno.

1.19 Očkovanie a kultivácia baktérie

Naočkovanie *E.coli* prebehlo vložení diskú obsahujúceho baktériu pomocou bakteriálnej kľučky do 50 ml sterilného bujónu Nutrient Brothw/1% peptone. Následne bol bujón s inokulom vložený do termostatu na kultiváciu, ktorá prebiehala po dobu 24 hodín pri teplote 37 °C.

1.20 Desiatkové riedenie kultúry

Ako riedidlo bola použitá sterilizovaná voda. Do prvej skúmavky bolo napipetovaných 9 cm³ sterilizovanej vody a 1 cm³ suspenzie z termostatu po 24-hodinovej kultivácii. Prvá skúmavka bola premiešaná trepačkou a novou sterilnou pipetou z nej bol odobraný 1 cm³ roztoku do ďalšej sterilnej skúmavky obsahujúcej 9 cm³ sterilizovanej vody. Bola pripravená sada 8

sterilných skúmaviek, do ktorých bolo napipetovaných po 9 cm³ sterilizovanej vody a vždy 1 cm³ roztoku obsahujúceho vybranú baktériu, ktorý bol odobraný z predchádzajúcej skúmavky. Takto sa celý postup opakoval, pokiaľ nebolo docieleného požadovaného zriedenia 10⁻⁷. Pri celom postupe je nutné dodržiavať pravidlá aseptického práce.

1.21 Príprava roztoku pre experiment

Po 24-hodinovej kultivácii v termostate bol odobraný 1 cm³ suspenzie obsahujúcej *E. coli*, ktorý bol použitý na desiatkové riedenie. Na prípravu pracovného roztoku bolo do kadičky napipetovaných 39 cm³ sterilizovanej vody a 1 cm³ roztoku z riedenia 10⁻⁵. Objem pracovného roztoku, potrebný na prevedenie experimentu bol stanovený na 35 cm³ (objem kyvety), preto boli 2 cm³ pracovného roztoku odobrané a 3 cm³ napipetované do troch Petriho misiek po 1 cm³ ako vzorky odobrané v čase 0 min.

1.22 Príprava živného média

Na kultiváciu bola použitá živná pôda firmy Hi Media: Nutrient agar No. 2. Zloženie: hovädzi extrakt 10 g/l, chlorid sodný 5 g/l, živočíšny peptón 10 g/l a agar 15 g/l.

60 g uvedeného živného média bolo rozpustených v 150 cm³ destilovanej vody. Na jeden experiment boli použité 3 Erlenmayerove banky s uvedeným množstvom živnej pôdy a sterilizované 20 minút v autokláve pri teplote 121 °C.

1.23 Postup merania

Po naočkovaní, kultivácii a následnom desiatkovom riedení pracovného roztoku bolo do troch Petriho misiek odobrané vždy po 1 cm³ riedenia 10⁻⁷.

Do kremennej kyvety bolo naliatych 35 cm³ pracovného roztoku, ktorý bol pripravený podľa kapitoly 1.21.

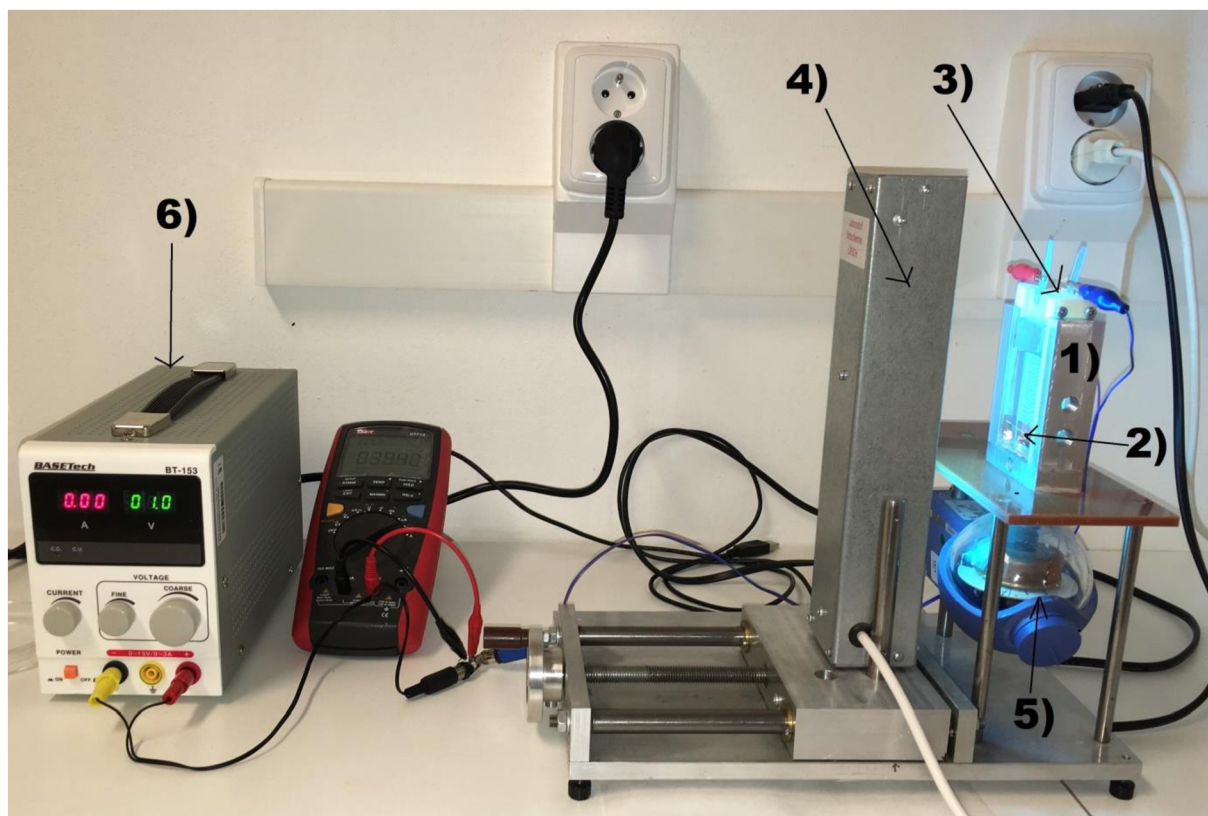
Najprv bol uskutočnený slepý pokus, bez prístupu UV-A žiarenia a elektrického napätia, za neustáleho miešania magnetickým miešadlom. Slepý pokus bol uskutočňovaný v krátkom a dlhom čase. Pri krátkom slepom pokuse, ktorého dĺžka bola 1 hodinu prebiehali odbery v časoch 0, 5, 10, 15, 20, 40, 60 minút. Pri dlhom slepom pokuse s dĺžkou merania 2 hodiny boli odbery uskutočňované v časoch 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 minút.

Ako druhé prebiehalo meranie sa prítomnosti ultrafialového žiarenia za neustáleho miešania magnetickou miešačkou. Odbery v krátkom experimente (1 hodina) sa uskutočňovali v časoch 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 minút. Pri dlhom experimente (2 hodiny) prebiehali odbery v časoch 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 minút.

Nakoniec prebehlo meranie za prítomnosti ultrafialového žiarenia a elektrického napätia, premiešavané magnetickou miešačkou. Odbery pri krátkom aj dlhom experimente prebehli v rovnakých časových intervaloch ako pri druhom meraní za prítomnosti ultrafialového žiarenia.

1.24 Aparatúra na meranie experimentu

Aparatúra na prevedenie daného experimentu bola proponovaná a skonštruovaná na Ústave spotrebnej a fyzikálnej chémie FCH VUT v Brne. Pozostáva z fotokatalytického reaktoru 1), kyvety z kremičitého skla 2), pracovnej a referentnej elektródy 3), UV-A kompaktnej žiarivky Sylvania 4), magnetickej miešačky 5) a zdroja externého elektrického potenciálu 6).



Obrázok 7: Aparatúra použitá na prevedenie experimentu elektro-fotokatalytickej dezinfekcie vody.

1.25 Použité elektródy

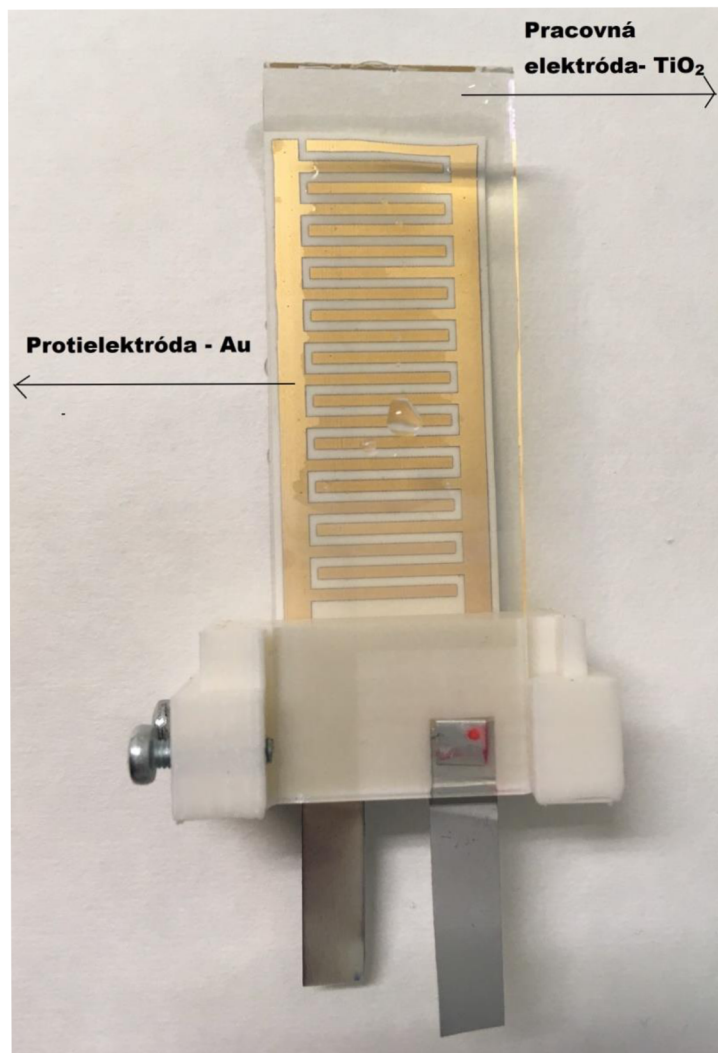
Pre experiment bola použitá pracovná elektróda pokrytá tenkou vrstvou fotokatalyzátora TiO_2 s rozmermi $7,6 \times 2,7$ cm. Plocha pokrytá fotokatalyzátorom činila $41,04 \text{ cm}^2$. Ako protielektroda bola použitá elektróda pokrytá vrstvou zlata. (viz. Obrázok 7)

1.25.1 Nanesenie oxidačnej vrstvičky TiO_2 na elektródy

Výroba elektródy prebehla metódou celoplošne tlačených planárnych fotoelektrochemických článkov s digitálnymi katódami. Vytvoril sa nový obrys planárnej fotoelektrochemickej bunky pozostávajúcej z polovodičovej vrstvy pokrytej vrstvami digitálneho izolátora a protielektúry.

Použitie vertikálne separovaných elektród predstavuje významný vývoj v redukcii stopy (neaktívnych oblastí) planárnych elektrochemických článkov. Bunky pozostávajúce z nanoparticulárnej titánovej fotoanódy a digitálnej kovovej katódy boli vyrobené striktno aditívnym procesom využívajúcim materiálóvú tlač ako nástroj výhradnej depozície a vzorovania. Ako substráty sa použili priehľadné sklo s vodivým oxidačným sklom a

polyetyléntereftalátové listy. Nanokryštalická titánová disperzia viazaná novým organokovovým spojivom bola použitá na výrobu fotoanódy a zlatého atramentu na výrobu digitalizovaných katód [31].

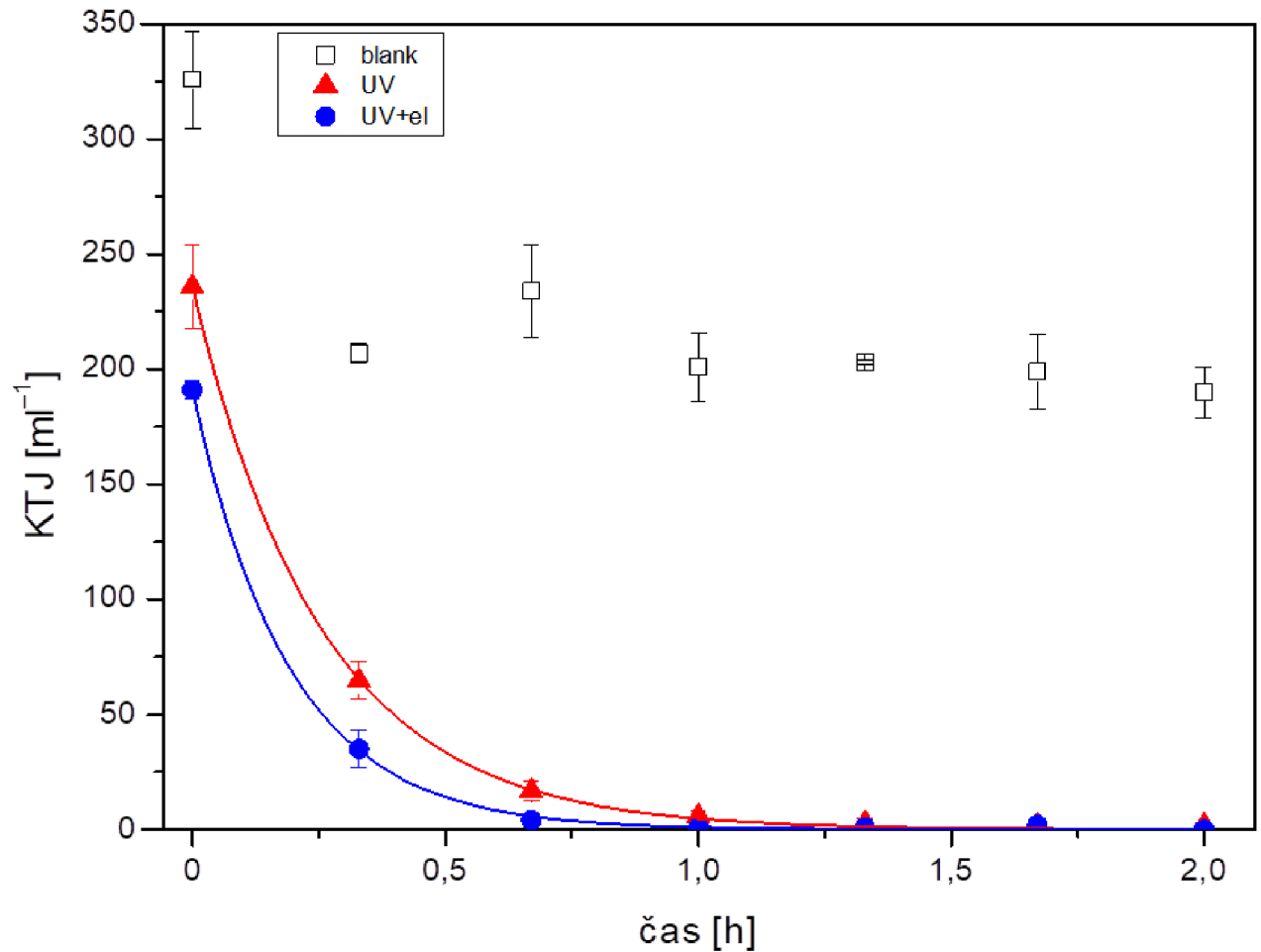


Obrázok 8: Elektródy použité v experimente.

4 VÝSLEDKY EXPERIMENTU

1.26 Dlhý experiment

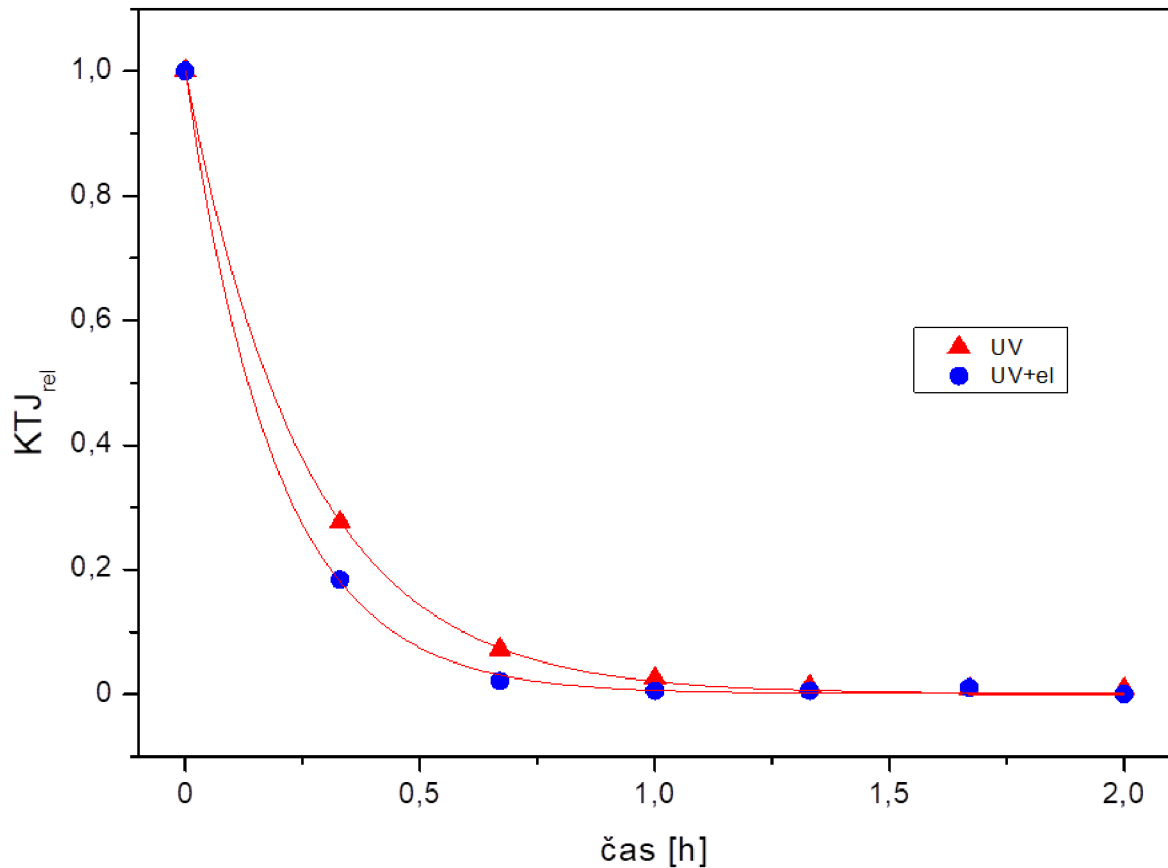
Na obrázku 9 je znázornený dlhý experiment pri slepom pokuse, aplikácii UV-žiarenia a UV+elektrického napätia. Z obrázku 9 je viditeľný postupný pokles počtu mikroorganizmov. Prítomnosť mikroorganizmov dokazuje Slepý pokus (blank), pri ktorom je množstvo baktérií až na výnimku odberu v čase $t=0$ rovnaké.



Obrázok 9: Inaktivácia *E. coli* za prítomnosti UV-žiarenia a UV-žiarenia + el. napätia po dobu 2 hodiny

1.27 Relatívne vyjadrenie

Na obrázok 10 boli vynesené 2 merania, za prítomnosti UV-žiarenia a UV-žiarenia v kombinácii s elektrickým napätím. Množstvo baktérii vo vzorku vynesené na os y je relatívne, kvôli eliminácii pôvodnej odchýlky počtu mikroorganizmov vo vzorku. Z obrázku 10 je viditeľné, že počas prvej polhodiny sa počet baktérií vo vode znížil pri aplikácii UV-žiarenia o 70 %, zatiaľ čo pri kombinácii UV-žiarenia s elektrickým napätím došlo k poklesu o 80 %.



Obrázok 10: Relatívne znázornenie úbytku *E. coli* po dobu 2 hodiny

1.28 Kinetika 1. rádu u prevádzaných reakcií

Reakcie podrobené tomuto experimentu podliehajú kinetike 1. rádu.

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (15)$$

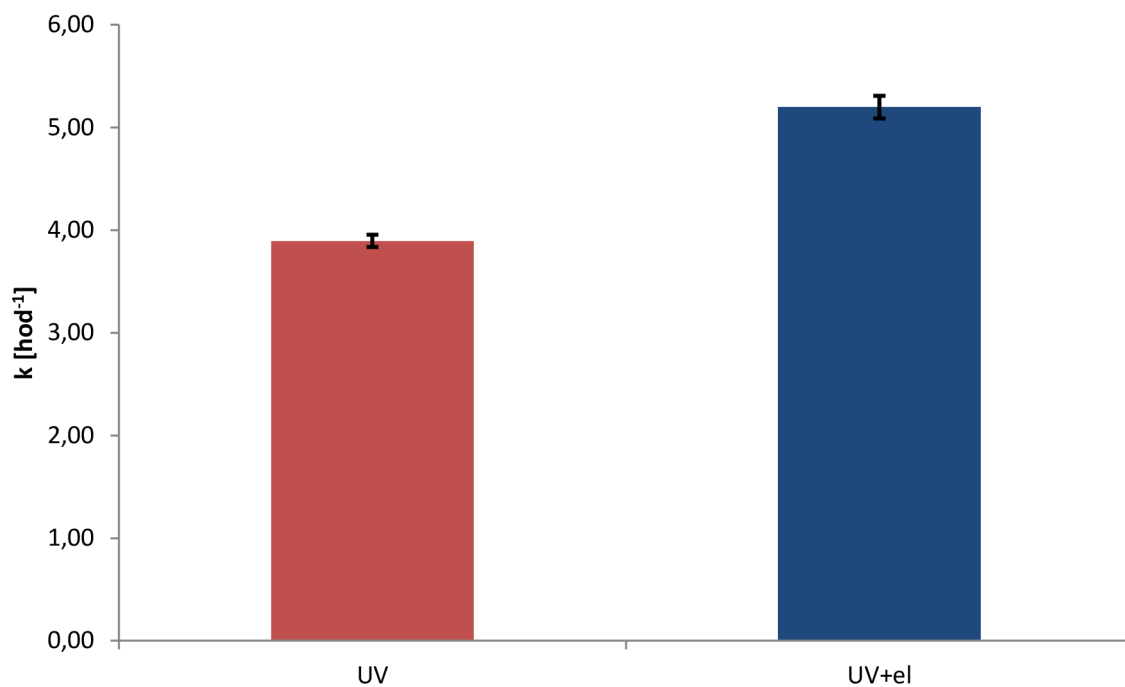
$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t k \cdot dt \quad (16)$$

$$-(\ln c - \ln c_0) = k \cdot t \quad (17)$$

$$-\ln \frac{c}{c_0} = k \cdot t \quad (18)$$

Formálne konštanty 1. rádu boli vypočítané z nasledujúcej rovnice:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k \cdot t \quad (19)$$



Obrázok11: Formálne rýchlostné konštanty 1. rádu pre oba typy reakcií

5 ZÁVER

Cieľom mojej bakalárskej práce bolo vypracovať literárnu rešerš na tému elektro-fotokatalytický proces s ďalším zameraním na inaktiváciu mikroorganizmov a preveriť jeho účinky na vybraný mikroorganizmus. Na preukázanie fotokatalytických účinkov TiO_2 bola použitá baktéria *Escherichia coli*. Pre experiment bol daný druh baktérie použitý kvôli rýchlemu rastu a rozmnožovaniu a vďaka faktu, že je to najlepšie preskúmaný modelový mikroorganizmus, ktorý sa vo vode vyskytuje ako indikátor fekálneho znečistenia.

Pri slepom pokuse bola overovaná prítomnosť baktérii vo vode za normálnych podmienok, počas neustáleho miešania bez aplikácie UV-žiarenia a elektrického napätia. Namerané údaje počas dlhého aj krátkeho experimentu poukazujú na to, že za normálnych podmienok nedochádza k usmrcovaniu baktérii a ich počet je konštantný.

V ďalšej časti experimentu bolo na fotokatalytický reaktor aplikované UV-žiarenie bez prídavku elektrického napätia. Počas dlhého experimentu trvajúceho 2 hodiny, došlo k usmrteniu takmer všetkých baktérií. Pri krátkom experimente, ktorý trval polovičný čas taktiež došlo k výraznému poklesu počtu baktérií, avšak nie takého množstva ako pri dlhom experimente. Preto môžeme aplikáciu UV-žiarenia považovať za účinnú, ale časovo náročnú metódu.

Nakoniec bolo na fotokatalytický reaktor k UV-žiareniu aplikované elektrické napätie o intenzite 1 V. Podobne ako pri ožiarení UV-žiarením, došlo k degradácii bakteriálnych buniek v kratšom čase.

Pri porovnaní fotokatalytického a elektrofotokatalytického spôsobu dezinfekcie vody boli rozdiely času potrebného na úplne zničenie bakteriálnych buniek malé. Z tohto experimentu vyplýva, že aplikácia elektrického napätia na elektródy má vplyv na rýchlosť usmrtenia baktérií vo vode.

6 ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV

G^- — gramnegatívna baktéria

G^+ — grampozitívna baktéria

RNA — ribonukleová kyselina

DNA — deoxyribonukleová kyselina

ROS — reaktívne formy kyslíka

TiO_2 — oxid titaničitý

UV žiarenie— ultrafialové žiarenie

E. coli — Escherichia coli

vc — valenčný pás

ecb — elektródy generované na fotoanóde

cb — vodivostný pás

h^+ — elektrónová diera

e^- — elektróny

THM— trihalogénmetány

iR — aplikované elektrické napätie

CFU/ml — počet buniek mikroorganizmu v 1 ml kultúry

TiO_2 -Pt — systém oxid titaničitý, platina

μm — mikrometer

μl — mikroliter

7 POUŽITÁ LITERATÚRA:

- [1] MOUSSET, E., V. HUANG WEIQI, B. FOONG YANG KAI, J.S. KOH, J.W. TNG, Z. WANG a O. LEFEBVRE. A new 3D-printed photoelectrocatalytic reactor combining the benefits of a transparent electrode and the Fenton reaction for advanced wastewater treatment. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2017, 5(47), 24951-24964 [cit. 2018-05-11]. DOI: 10.1039/C7TA08182K. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TA08182KM>
- [2] ŠTEFANCOVÁ, E. *Elektrofotokatalytická dezinfekce vody*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016, 34 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Mária Veselá, Ph.D.
- [3] FUJISHIMA, A. – Rao a T. N. – TRYK, D. A. *Titanium dioxide photocatalysis*. In: J. Photochem. Photobiol. C. Photochemistry Reviews, 1. 2000, s. 1-21.
- [4] PIGEOT-RÉMY, S., F. SIMONET, E. ERRAZURIZ-CERDA, J.C. LAZZARONI, D. ATLAN a C. GUILLARD. *Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets*. Elsevier B.V, 2011, 104 (3), s. 390-398.
- [5] ZENG, X., Z. WANG, N. MENG, D. T. MCCARTHY, A. DELETIC, J.- H. PAN a X. ZHANG. *Highly dispersed TiO₂ nanocrystals and carbon dots on reduced graphene oxide: Ternary nanocomposites for accelerated photocatalytic water disinfection*. Elsevier B.V, 1703, 202, s. 33-41.
- [6] WANG, G., S. CHEN, H. YU a X. QUAN. *Integration of membrane filtration and photoelectrocatalysis using a TiO₂/carbon/Al₂O₃ membrane for enhanced water treatment* [online]. DEC 15 2015, , s. 27-34 [cit. 2018-03-07]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.005. ISBN 10.1016/j.jhazmat.2015.06.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389415004549>
- [7] SEGURA, S. G. a E. BRILLAS. Photochemistry Reviews 31. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*. 2017. s. 1-35. Dostupné z: <https://mail.google.com/mail/u/0/#inbox/163303e9f49aa059?projector=1&messagePartId=0.1>
- [8] SUNADA, F. a A. HELLER. Effects of Water, Salt Water, and Silicone Overcoating of the TiO₂ Photocatalyst on the Rates and Products of Photocatalytic Oxidation of Liquid 3-Octanol and 3-Octanone [online]. [cit. 2018-05-11]. DOI: 10.1021/es970523f. ISBN 10.1021/es970523f. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es970523f>
- [9] HN, Zpravodajství ČTK : *Ropná havárie a její důsledky*. [cit. 2018-05-07], Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/clanek/havarie/83220/ropna-havarie-a-jeji-dusledky>
- [10] ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Jana. *Mikrobiologie v technologii vod*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2004. ISBN 80-708-0534-X.
- [11] ALBERTS, Bruce. *Základy buněčné biologie: úvod do molekulární biologie buňky*. 2. vyd. Ústí nad Labem: Espero, 1998. ISBN 80-902-9062-0.

- [12] ROSYPAL, Stanislav. *Nový přehled biologie*. Praha: Scientia, 2003. ISBN 80-718-3268-5.
- [13] BOĎOVÁ, A., D. ROVNÁ, J. BOJŇANSKÝ a J. HANZEN. *Infekce způsobené druhem Escherichia coli* [online]. 20.11.2015 [cit. 2018-03-19]. Dostupné z: <http://old.hpl.sk/ochoreli-ste/povodcovia/ecoli>
- [14] NĚMEC, M. a D. HORÁKOVÁ. *Základy mikrobiologie pro učitelské studium*. 3. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 1999. ISBN 80-210-2060-1.
- [15] VESELÁ, M. a M. DRDÁK. *Praktikum z obecné mikrobiologie*. 2. vyd. přeprac. Brno: VUTIUM, 1999. ISBN 80-214-1305-0.
- [16] FABRYOVÁ, Jana. *Candida Albicans (kandidóza) a kvasinkové infekce*. [cit. 2018-03-19]. Dostupné z: <http://www.doktor-zdravi.cz/candida-albicans-kandidoza-a-kvasinkove-infekce/>
- [17] LÁZNIČKOVÁ, A. a V. KUBÍČEK. *Základy fyzikální chemie: vybrané kapitoly pro posluchače Farmaceutické fakulty*. 3. vyd. V Praze: Karolinum, 2014. ISBN 978-80-246-2791-5.
- [18] KOWALSKI, W.J. *Ultraviolet germicidal irradiation handbook: UVGI for air and surface disinfection*. New York: Springer-Verlag, c2009. ISBN 978-3-642-01998-2.
- [19] *Nanomateriály a fotokatalýza: seminář výzkumného centra NANOPIN ... : sborník příspěvků*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-717-0.
- [20] VESELÁ, M. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2012. *Antimikrobiální aktivita oxidu titaničitého* [online]. [cit. 2018-02-28]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/antimikrobiální-aktivita-oxidu-titaniciteho>
- [21] ŠTENGL, V. Kouzelný oxid titaničitý. Vesmír. Anorganická chemie. [online]. 2008 [cit. 2018-05-19]. Dostupné z: http://files.andula.webnode.cz/200000090-0df920ef30/V402-403_UACH.pdf.
- [22] NOVOTNÁ, M. *Fotokatalytická aktivita tištěných vrstev oxidu titaničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. s. 89. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
- [23] FUJISHIMA, A., K. HASHIMOTO a T. WATANABE. *TiO₂ Fotokatalýza: základy a aplikace*. 1. Vyd Praha : Silikátový svaz, 2002. s. 111. ISBN 80-903113-3-4
- [24] HYNEK, M. et al. *Modifikace povrchu titanu pro medicínské aplikace*. Chemické listy, 2014. sv. 108, č. 1, s. 40-4.
- [25] RAHMANI E., AHMADPOUR, A., ZEBARJAD M., *Enhancing the photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystalline thin film by doping with SiO₂*, Chemical Engineering Journal, Volume 174, Issues 2–3, 1 November 2011. s. 709-713. ISSN 1385- 8947, 10.1016/j.cej.2011.09.073

- [26] CHO, M., H. CHUNG, W. CHOI a J. YOON: Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Research*, 2004, vol. 38, s. 1069-1077.
- [27] BENABBOU, A.K., DERRICHE Z., FELIX C., LEJEUNE P., GUILLARD C.. Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007, 76(3-4), 257-263. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.05.026. ISSN 09263373.
- [28] Úprava vody- dezinfekcia vody. *Prominent.sk* [online]. Bratislava, 2018 [cit. 2018-05-21]. Dostupné z: <http://www.prominent.sk/Aplik%C3%A1cie/Dezinfekcia-vody-2/Dezinfekcia-vody.aspx>
- [29] DE LASA, H.I., B. SERRANO a M. SALAICES. *Photocatalytic reaction engineering*. New York: Springer, c2005. ISBN 03-872-3450-0.
- [30] KALOUSEK, V.: *Nanostructure layers of titanium dioxide for the photocatalytic degradation of environmental pollutants*, VŠCHT, 2011. Disertační práce.
- [31] DZIK, P., M. VESELÝ, M. PACHOVSKÁ, et al. *Environ Sci Pollut Res*. 2017. 24: 12547. [cit. 2018-02-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7385-7>
- [32] KOUTCHMA, T. N., L. J. FORNEY a C. I. MORARU. *Ultraviolet light in food technology: principles and applications*. Boca Raton: CRC Press, c2009. Contemporary food engineering (Unnumbered). ISBN 978-1-4200-5950-2.
- [33] DAGHRIR, R., P. DROGUI a D. ROBERT. Photoelectrocatalytic Technologies for environmental applications. *Photochemistry Reviews* 238. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 2012. s. 41-52. [cit. 2018-02-28] Dostupné z: <https://mail.google.com/mail/u/0/#inbox/163303f4ad7e8c6e?projector=1&messagePartId=0.1>