



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

# KINETIKA ELEKTROFOTOKATALYTICKÉ DEZINFEKCE VODY

KINETICS OF ELECTROPHOTOCATALYTIC WATER DISINFECTION

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Eva Štefancová

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. Mária Veselá, Ph.D.

BRNO 2019

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1204/2017 Akademický rok: 2018/19  
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií  
Studentka: **Bc. Eva Štefancová**  
Studijní program: Chemie a technologie potravin  
Studijní obor: Potravinářská chemie a biotechnologie  
Vedoucí práce: **RNDr. Mária Veselá, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Kinetika elektrofotokatalytické dezinfekce vody

### Zadání diplomové práce:

1. Vypracujte literární rešerši na elektrofotokatalytický proces a možnosti jeho využití pro dezinfekci vody.
2. Prostudujte kinetiku fotokatalytické a elektrofotokatalytické dezinfekce vody na modelových mikroorganismech.
3. Vyhodnoťte kinetické parametry těchto reakcí.

### Termín odevzdání diplomové práce: 10. 5. 2019

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

-----  
Bc. Eva Štefancová  
Studentka

-----  
RNDr. Mária Veselá, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31. 1. 2019

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

## **ABSTRAKT**

V tejto práci bola overená elektrofotokatalytická dezinfekcia na vybraných mikroorganizmoch. Elektrofotokatalytický systém dovoľuje aplikáciu napätia na fotoanódu pokrytú vrstvou oxidu titaničitého. Dezinfekčný účinok bol pozorovaný na baktérii *E.coli* a na kvasinke *C.glabrata* vo vodnom roztoku. Na modelovom organizme *E.coli* bol pozorovaný vplyv intenzity žiarenia na elektrofotokatalýzu a zvolené optimálne podmienky pre ďalšie experimenty. Na kvasinke *C.glabrata* bola prevedená fotokatalytická dezinfekcia za vhodných podmienok a v tomto prípade bol pozorovaný vplyv elektrolytu síranu sodného na priebeh elektrofotokatalytickej dezinfekcie.

## **ABSTRACT**

In this work, electrophotocatalytic disinfection on selected microorganisms was verified. The electrophotocatalytic system allows the application of electrical bias to the photoanode coated with a titanium dioxide layer. The disinfecting effect was observed on *E.coli* and *C.glabrata* in aqueous solution. The effect of radiation intensity on electrophotocatalysis and selected optimal conditions for further experiments was observed in the *E. coli* organism. Photocatalytic disinfection was carried out under suitable conditions on *C.glabrata* yeast and the effect of sodium sulfate electrolyte on electrophotocatalytic disinfection was observed in this case.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

Elektrofotokatalýza, *E.coli*, *C.glabrata*, oxid titaničitý, dezinfekcia, voda

## **KEYWORDS**

Photoelectrocatalysis, *E.coli*, *C.glabrata*, titanium dioxide, disinfection, water

## PREHLÁSENIE

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

.....

podpis študenta

## POĎAKOVANIE

Ďakujem vedúcej diplomovej práce RNDr. Márii Veselej, Ph.D. za odborné vedenie, a za ústretovú spoluprácu pri písaní bakalárskej práce. Moje poďakovanie patrí aj mojej rodine za podporu pri štúdiu, a aj všetkým, ktorí akýmkoľvek spôsobom prispeli ku vzniku tejto práce.

## Obsah

1. ÚVOD .....	7
2. SÚČASNÝ STAV PROBLEMATIKY .....	8
2.1 Elektrofotokatalýza .....	8
2.2 Zdroje ožarovania.....	9
2.2.1 Umelé zdroje UV žiarenia .....	9
Najpoužívanejšími sú oblúkové výbojky.....	9
2.3 Polovodičové katalyzátory .....	10
2.3.1 Modifikácia polovodičov.....	10
2.3.2 Mechanizmus na povrchu fotokatalyzátora.....	10
2.4 Oxid titaničitý .....	11
2.4.1 Imobilizácia oxidu titaničitého .....	12
2.4.2 Modifikácie vrstiev oxidu titaničitého .....	12
2.5 Elektrický potenciál.....	13
2.6 Elektrofotochemický článok .....	14
2.6.1 Mechanizmus elektrofotokatalytických procesov.....	15
2.7 Faktory ovplyvňujúce elektrofotokatalýzu .....	17
2.7.1 Vplyv vonkajšieho potenciálu a intenzity prúdu.....	17
2.7.2 Vplyv intenzity ožiarenia.....	18
2.7.3 Vplyv pH .....	18
2.7.4 Vplyv rozpusteného kyslíka.....	19
2.7.5 Vplyv elektrolytu .....	19
2.7.6 Vplyv prenosu hmoty .....	20
2.8 Využitie elektrofotokatalýzy .....	20
2.9 Dezinfekcia vôd .....	21
2.9.1 Elektrofotokatalytická dezinfekcia vôd.....	22
2.10 Očkovanie a kultivácia mikroorganizmov .....	23
2.11 Nepriame stanovenie počtu buniek mikroorganizmov.....	24
3. Experimentálna časť .....	25
3.1 Použité chemikálie a materiály .....	25
3.2 Použité prístroje a pomôcky.....	25

3.3	Použité mikroorganizmy.....	25
3.3.1	Baktéria <i>Escherichia coli</i> CCM 3988 .....	25
3.3.2	Kvasinka <i>Candida glabrata</i> CCY 26-20-21 .....	26
3.4	Metodika práce.....	26
3.4.1	Očkovanie a kultivácia baktérie.....	26
3.4.2	Očkovanie a kultivácia kvasinky .....	26
3.4.3	Príprava živného média .....	26
3.4.4	Príprava pracovného roztoku .....	27
3.4.5	Príprava roztoku elektrolytu .....	27
3.4.6	Príprava pracovného roztoku s použitím elektrolytu .....	27
3.4.7	Experimentálna aparatura .....	27
3.4.7.1	Príprava elektród .....	28
3.4.8	Postup merania.....	29
3.4.9	Stanovenie bakteriálnych buniek nepriamou metódou .....	30
3.4.10	Stanovenie kvasinkových buniek nepriamou metódou .....	30
4.	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	31
4.1	Vplyv intenzity žiarenia.....	31
4.2	Kinetika 1. poriadku pri reakciách v experimente .....	33
4.3	Elektrofotokatalytická a fotokatalytická dezinfekcia <i>Escherichia coli</i> .....	35
4.4	Elektrofotokatalytická a fotokatalytická dezinfekcia <i>Candida glabrata</i> .....	37
4.4.1	Predĺženie času dezinfekcie pre <i>Candidu glabrata</i> .....	37
4.4.2	Vplyv elektrolytu na dezinfekciu <i>C. glabrata</i> .....	38
5.	ZÁVER .....	41
6.	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV .....	43
7.	ZOZNAM SKRATIEK.....	47

# 1. ÚVOD

Neustály nárast znečisťujúcich látok vo vodách, a to aj po ich úprave vedie k novým výzvam hľadania vhodných alternatív vhodných na úpravu vody. Veľmi závažným problémom v týchto dňoch je prítomnosť antibiotík v odpadových vodách z farmaceutického priemyslu. Antibiotiká zvyšujú rezistenciu mikroorganizmov prítomných vo vodách, čo môže mať vplyv neskôr aj na ľudské zdravie. Kontaminujúce látky sa dostávajú do podzemnej vody a odpadových vôd nie len z farmaceutického priemyslu ale aj z textilného, pri procesoch z poľnohospodárstva alebo z ropného priemyslu. Pri využití tradičnými metód na úpravu vody ako napríklad chlorácia vzniká rada vedľajších produktov alebo tiež sa týmito metódami nepodarí úplne odstránenie všetkých organických znečisťujúcich látok.

V dnešnej dobe je preto veľkou výzvou nájsť vhodný a ekologický spôsob na úpravu vody oproti tradičným metódam. Sľubnou metódou v tejto oblasti sa javia moderné oxidačné a elektrochemické procesy, ktoré by mohli byť posledným krokom pri úprave vôd. Hlavnou výhodou pri týchto metódach, že na elimináciu biologických zlúčenín využívajú ekologický prístup, a to pomocou tvorby hydroxylových radikálov vo vodnom prostredí, kde pôsobia ako silné oxidanty. Do tejto kategórie sa radia aj fotokatalytické a elektrofotokatalytické techniky, ktoré našli široké využitie pri degradácii žiaruvzdorných organických materiálov, toxických kovov, farbív a tiež sú účinným nástroj k inaktivácii mikrobiologickej kontaminácii.

Prvá časť mojej diplomovej práce je zameraná na priblíženie elektrofotokatalýzy, od potrebných komponentov až k mechanizmu tejto použitej metódy. Tiež bol priblížený súčasný stav rozvoja tejto techniky.

V experimentálnej časti bol práve zameraná na využitie elektrofotokatalýzy za prítomnosti oxidu titaničitého ako fotokatalyzátora k dezinfekcii vybraných mikroorganizmov.

## 2. SÚČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

### 2.1 Elektrofotokatalýza

Jedným z hlavných súčasných celosvetových problémov je rast znečistenia vôd. Kontamináciu spôsobuje rada škodlivých a odolných organických látok, a tiež aj patogénne mikroorganizmy. V niektorých prípadoch bol zaznamenaný neúspech použitím tradičných metód pri odstránení organických kontaminantov z odpadových vôd, pretože bolo pozorované neúplné odstránenie alebo sekundárne znečistenie. Preto sa stále hľadajú nové, zlepšené a ekologickejšie prístupy pre nakladanie s odpadovými vodami [8,9].

V dnešnej dobe sa stále vyvíjajú sľubné priemyselné technológie, ktoré využívajú kombináciu elektrolytických a fotokatalytických procesov. Heterogénna katalýza využívajúca polovodičové fotokatalyzátory v kombinácii s aplikáciou externého napätia sa v posledných rokoch vo veľkej miere používa v mnohých oblastiach. Pozornosť na takéto technológie sa kladie vzhľadom na ich potenciál a účinnosť pri degradácii kontaminujúcich látok prítomných v rôznych typoch vôd [1,8,9].

V oblasti životného prostredia použitie fotokatalýzy obmedzuje vysoký stupeň rekombinácie fotogenerovaných elektrónov a diér, ktorá znižuje účinnosť fotoaktivity. Práve na obmedzenie rekombinácie možno použiť elektrofotokatalytickú technológiu. Pri elektrofotokatalytickom procese, sa okrem prítomnosti svetelného žiarenia aplikuje malý externý elektrický potenciál na fotokatalyzátor, ktorý potláča rekombináciu párov elektrón - diera. Použitie externého potenciálu je kľúčovým faktorom elektrofotokatalytických systémov, ktoré majú schopnosť spomaliť rekombináciu párov elektrón-diera. Za takýchto podmienok majú elektróny a diery viac príležitostí buď priamo oxidovať znečisťujúce látky na povrchu fotokatalyzátora alebo nepriamo reakciou s aktívnymi druhmi. To má vplyv na zvýšenie fotokatalytickej aktivity, účinnosť procesov a tiež sa urýchlenie degradácie škodlivých znečisťujúcich látok, vďaka spolupôsobeniu medzi elektrokatalýzou a fotokatalýzou [1,2,3,7,12].

Na experimentálne prevedenie elektrofotokatalýzy musí byť zabezpečený zdroj svetelného žiarenia o vhodnej vlnovej dĺžke podľa použitého fotokatalyzátora, imobilizovaný fotokatalyzátor, elektrochemický článok s fotoanódou a zdroj elektrického potenciálu. Jednotlivé komponenty elektrofotokatalytického systému sú bližšie charakterizované v nasledujúcich kapitolách.



## 2.2 Zdroje ožarovania

Pri elektrofotokemických oxidačných procesoch je svetelné žiarenie potrebné na fotoiniciáciu katalyzátora. Poznáme rôzne typy žiarenia v závislosti od vlnovej dĺžky. Viditeľné svetlo sa nachádza v rozmedzí vlnových dĺžok 400-700 nm. Hodnotám vlnovej dĺžky nad 700 nm odpovedá infračervené žiarenie (IR) a hodnotám s kratšou vlnovou dĺžkou ako viditeľné svetlo odpovedá ultrafialové žiarenie (UV) v rozmedzí od 100 do 400 nm. Ultrafialové žiarenie sa rozdeľuje na tri typy označované ako UV-A (s vlnovými dĺžkami od 315 do 400 nm), UV-B (od 280 do 315 nm) a germicídne UV-C (od 200 do 280 nm) [17,21].

UV žiarenie vykazuje mikrobicídne a mutagénne účinky na mikroorganizmy, pretože s ním môžu reagovať stavebné látky týchto organizmov. Najcitlivejšie reagujú látky s konjugovanými dvojitými väzbami, predovšetkým dusíkaté bázy nukleových kyselín, ktoré absorbujú UV žiarenie pri vlnových dĺžkach od 250 do 280 nm. Absorpciou UV žiarenia týmito látkami vznikajú diméry susedných dusíkatých bázy a dochádza k poškodeniam a mutáciám DNA [17].

Pri elektrofotokatalýze sa bežne využíva oblasť UV žiarenia, ktoré poskytuje potrebnú svetelnú energiu pre využitie polovodičov ako fotokatalyzátora. Emitované slnečné spektrum zahŕňa aj UV oblasť, ale predstavuje len malé percento k využitiu, preto sa často využívajú zdroje s umelým UV žiarením. Avšak pre praktickú aplikáciu elektrofotokatalýzy je omnoho atraktívnejšie využitie slnečného spektra, pretože je k dispozícii veľké množstvo energie, ktoré môže zlepšiť účinok procesov bez zvýšenia nákladov. Aby bolo možné využiť viditeľnú oblasť svetelného spektra, je nutná materiálová úprava polovodičových fotokatalyzátorov [1,9,21].

### 2.2.1 Umelé zdroje UV žiarenia

Pri rozhodovaní použitia typu žiarenia pri elektrofotokatalýze sa zohľadňuje najmä absorpcia spektra absorbujúcich látok, tiež spektrálna čistota a žiarivosť. Pre všetky typy umelých zdrojov žiarenia je základným princípom luminiscencia excitovaných atómov alebo molekúl, kde ich prechod z excitovaného stavu do pôvodného stavu vedie k vyžiareniu žiarenia. Pri elektrofotokatalýze môžu nájsť uplatnenie štyri základné zdroje umelého UV žiarenia:

- oblúkové výbojky (ortuťové, xenónové)
- žiarivky
- fluorescenčné výbojky
- lasery

Najpoužívanejšími sú **oblúkové výbojky**, v ktorých nastáva elektrický výboj medzi dvoma elektródami (katóda a anóda) excituje obsiahnuté atómy v nich, ktoré zase vysielajú žiarenie na pri ich prechode. Existuje mnoho prvkov môže byť použitý pre oblúkové lampy vrátane ortuti, xenónu, sodíka a kryptónu.

Xenónové výbojky sú charakterizované spektrom s veľmi silným kontinuum. Používajú sa aj pri fotokatalýze, ale s radiačnou účinnosťou je nízka v porovnaní s ortuťovými výbojkami [6].

## 2.3 Polovodičové katalyzátory

Prítomnosť fotokatalyzátora, ktorý umožňuje reakciu alebo zvyšuje jej rýchlosť je v elektrofotokatalytickom systéme nepostrádateľný k chemickému rozkladu látok alebo na inaktiváciu mikroorganizmov. Katalyzátor urýchľuje interakciu látok so substrátom pomocou primárneho fotoproduktu alebo pomocou excitovaného stavu, pričom v priebehu reakcie ostáva nezmenený. Pri elektrofotokatalýze sa ako katalyzátory používajú polovodiče, ktorých povrch sa aktivuje pri vystavení svetelnému žiareniu o vhodnej vlnovej dĺžke a následne na jeho povrchu dochádza k fotokatalytickým reakciám [30].

Výber vhodného polovodičového katalyzátora závisí na rôznych vlastnostiach ako je jeho veľkosť povrchu, morfológia, štruktúra, elektrická vodivosť a oxidačno-redukčný potenciál. Najdôležitejším parametrom pre praktické použitie je šírka zakázaného pásu, ktorá určuje minimálnu svetelnú energiu potrebnú na excitáciu elektrónu. Pre polovodiče sa táto hodnota pohybuje v rozmedzí od 0,5 do 3,2 eV. Avšak zohľadniť sa musí aj charakter zvolenej reakcie na ktorú bude použitý [4,30,12,13].

Elektrofotokatalytické procesy boli široko študované s použitím rôznych polovodičových materiálov, ako sú oxidy kovov  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  a  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a sulfidy kovov  $\text{ZnS}$  a  $\text{CdS}$  [3,5,9].

### 2.3.1 Modifikácia polovodičov

Zaužívané fotokatalyzátory nemusia vždy poskytovať optimálne podmienky na aplikáciu pre environmentálne znečistenie alebo solárnu energiu. Lepšie fotokatalytické vlastnosti polovodičov môžu byť dosiahnuté modifikáciou materiálov s ohľadom na výslednú aplikáciu. K takýmto účelom je možné využiť rôzne techniky ako metalizáciu, senzitivizáciu organickými farbivami a kovovými komplexami, vytváranie kompozitov, pokovovanie vzácnymi kovmi alebo dopovanie prechodnými kovmi. V súčasnosti je hlavným dôvodom modifikácie polovodičových materiálov využitie bežného svetla pri fotokatalýze aj elektrofotokatalýze. Bolo preskúmaných niekoľko fotokatalyzátorov ako napríklad  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a  $\text{C}_3\text{N}_4$ , ktoré sú aktívne vo viditeľnom svetle a mohli by využiť slnečnú energiu.  $\text{BiVO}_4$  sa javí ako vhodný anodický materiál na degradáciu znečisťujúcich látok v odpadových vodách využitím slnečného žiarenia, pretože je vysoko stabilný a netoxický. Ďalším perspektívnym fotokatalyzátorom pre aplikáciu bežného svetla môže byť  $\text{BiOI}$ , ktorý má malú šírku zakázaného pásu, ale problémom je u tohto materiálu rýchla rekombinácia fotogenerovaných párov, ktorá by sa však mohla prekonať spojením s oxidom titaničitým na zvýšenie elektrofotokatalytickej aktivity [13,11,8].

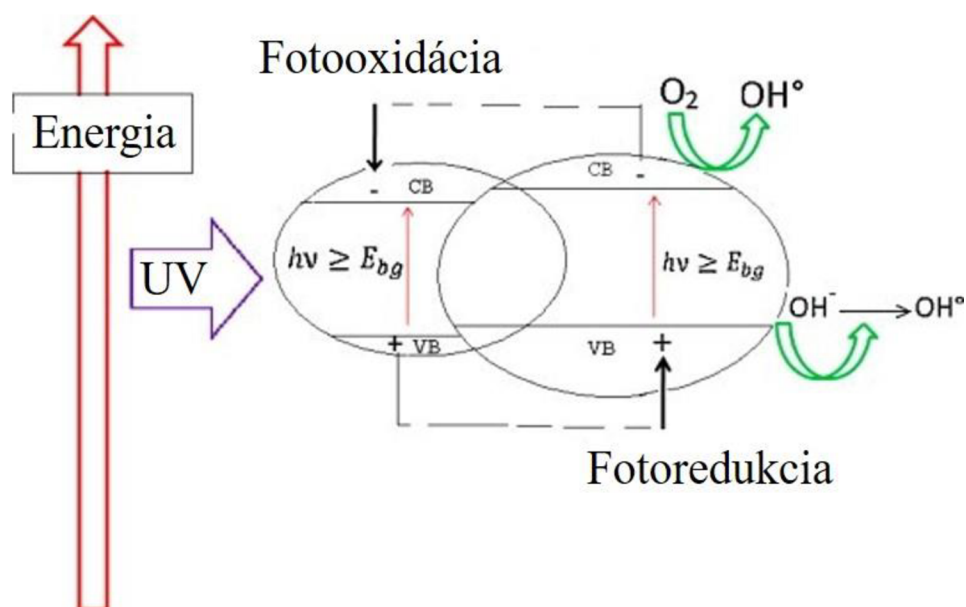
### 2.3.2 Mechanizmus na povrchu fotokatalyzátora

Štruktúru polovodiča je tvorená energetickými hladinami elektrónov, ktoré sú zoskupené do energetických pásov. Šírka zakázaného pásu je energetický rozdiel medzi najvyššie zaplneným energetickým pásom (valenčný pás – VB) a najnižším prázdny energetickým pásom (vodivostný pás – CB). Fotokatalytická reakcia na povrchu polovodičového katalyzátora je zahájená absorpciou fotónu elektromagnetického žiarenia o vhodnej energii, čiže väčšej alebo rovnjej šírke zakázaného pásu použitého polovodiča. Táto energia je potrebná na excitáciu elektrónu ( $e^-$ ) z energeticky nižšej valenčnej hladiny do energeticky vyššej vodivostnej hladiny. Vo valenčnej vrstve ostáva vakancia označovaná ako diera ( $h^+$ ). Pomocou vzniknutých

fotoindukovaný páry elektrón-diera dochádza k separácii náboja, kde elektróny sú ( $e^-$ ) nositeľmi záporného náboja a elektrónová diera ( $h^+$ ) je kladne nabitým centrom [30,31].

Takto vytvorené voľné nosiče elektrického náboja môžu reagovať so substrátom alebo s vhodnými elektrón-akceptorovými skupinami. Excitovaný elektrón ( $e^-$ ) pôsobí ako reduktant na substrát alebo reaguje napríklad s kyslíkom, ktorý je prítomný buď na povrchu polovodiča alebo rozpustený vo vode, za vzniku superoxidového radikálu. Vzniknutá diera ( $h^+$ ) môže oxidovať organické molekuly alebo reagovať s hydroxylovým aniónom alebo molekulou vody za tvorby vysoko účinných hydroxylových radiálov.

V neprítomnosti akceptora alebo donora dochádza v priebehu niekoľkých nanosekúnd k rekombinácii fotogenerovaných častíc a prebytočná energia je uvoľnená vo forme tepla. V prípade fotokatalýzy je tento jav nežiadúci a znižuje kvantový výtťažok reakcie, a práve tento jav viedol k vzniku elektrofotokatalýzy, pri ktorej aplikácia externého elektrického potenciálu potláča rekombináciu [30,32,33].



**Obr. 1** Redoxné reakcie na povrchu katalyzátora [1].

## 2.4 Oxid titaničitý

Jedným z najpoužívanějších polovodičovým katalyzátorom pri elektrofotokatalýze je oxid titaničitý, ktorý patrí medzi jeden z najpreskúmanejších fotokatalyzátorov. Využíva sa hlavne kvôli jeho vhodným chemickým a fyzikálnym vlastnostiam, ako sú vhodná poloha energetických pásov, vysoká fotosenzitivita, nízka toxicita, fotochemická stabilita, vysoká odolnosť voči chemickej korózii aj fotokorózii, vysoká oxidačná sila a cena [11].

Oxid titaničitý sa v prírode vyskytuje v troch rôznych kryštalických formách anatasu, rutilu a brookitu. Formy anatasu a rutilu sú najviac študovanými fázami, zatiaľ čo brookitové formy sú stále vzácne. Použitie foriem anatasu a rutilu sa líšia vo fotokatalytickej aktivite, kvôli

rozdielnej veľkosti energetických pásov. Obidve formy potrebujú na excitáciu elektrónov UV žiarenie, pretože rutilová forma  $\text{TiO}_2$  adsorbuje pri vlnovej dĺžke 405 nm, zatiaľ čo anatasová forma adsorbuje až do 385 nm. Vlnovú dĺžku excitačného žiarenia udáva energia zakázaného pásu ktorá je pre rutil 3,0 a pre anatas je energia zakázaného pásu vyššia 3,2 eV. Práve preto anatasová forma vykazuje lepšie fotokatalytickú vlastnosti a lepšie redukčné účinky ako rutilová [1,11].

#### **2.4.1 Imobilizácia oxidu titaničitého**

Degradáciu látok za použitia  $\text{TiO}_2$  ovplyvňujú vlastnosti ako jeho tvar a veľkosť častíc, rozptyl a povrch. Používa sa v dvoch formách, buď vo forme prášku alebo imobilizovaný na nosných inertných substrátoch. Aktívna plocha je omnoho väčšia v práškovej forme, ale pri použití takejto formy k čisteniu vôd je nutné pridať nadbytočný krok filtrácie k oddeleniu suspenzie  $\text{TiO}_2$  od vodnej fázy, čo je technologicky nevýhodné a finančne nákladné [1,4,12].

Imobilizované vrstvy oxidu titaničitého môžu vyriešiť problém separácie častíc z roztokov, a tým môže byť vyššie uvedený problém eliminovaný. Avšak imobilizáciou fotokatalyzátora sa znižuje kvantová účinnosť, pretože je obmedzená difúzia cieľových zlúčenín na povrch katalyzátora a je redukovaná aktívna povrchová plocha. Ak je ako substrát na imobilizáciu použitá elektricky vodivá vrstva dovoľuje aplikáciu napätia za účelom zamedzenia rekombinácie fotoindukovaných párov na zlepšenie účinku a rýchlosti reakcie [1,12].

K imobilizácii vrstiev oxidu titaničitého môžu byť použité rôzne nosné materiály. Výber substrátu musí spĺňať požiadavky ako dostatočnú plochu, mieru vplyvu na aktivitu  $\text{TiO}_2$  a priliehavosť medzi katalyzátorom a nosičom. Sklo, silikagel alebo polymérne materiály našli široké využitie ako substráty pre imobilizácie vrstiev oxidu titaničitého. Príprava vrstiev  $\text{TiO}_2$  možno pripraviť niekoľkými postupmi, ktoré sa delia na depozíciu z kvapaliny alebo z plynnej fázy. Depozícia z kvapaliny zahŕňa metódy ako sol-gel, hydrotermálna úprava alebo mikroemulzná syntéza. Medzi metódy prípravy z plynnej fázy patria metóda PVD a CVD. Dôležité je vybrať vhodnú metódu prípravy imobilizovaných vrstiev oxidu titaničitého a použitie substrátu, pretože majú vplyv na jeho výslednú fotoaktivitu. Pri tvorbe tenkých vrstiev oxidu titaničitého je jednou z možných techník materiálová tlač pomocou inkoustových tlačiarň. Táto technika umožňuje tvorbu voliteľných vzorov a štruktúrovania, a možnosť variability substrátov [11,34,35].

#### **2.4.2 Modifikácie vrstiev oxidu titaničitého**

Použitie oxidu titaničitého bolo značne preskúmané pri degradácii rôznych znečisťujúcich látok ako aj pri inaktivácii mikroorganizmov pomocou elektrofotokatalýzy. Obmedzením oxidu titaničitého v enviromentálnych aplikáciach je nízke využitie viditeľného svetla, ktoré znižuje náklady na reakciu. Šírka zakázaného pásu  $\text{TiO}_2$  je 3,2 eV, a preto je absorpcia fotónov obmedzená na UV oblasť, ktoré predstavuje menej ako 5 % slnečného spektra. V dnešnej dobe sa vyvíjajú rôzne modifikácie pre zlepšenie vlastností oxidu titaničitého. Aby sa zvýšila citlivosť oxidu na viditeľné svetlo je nutné modifikáciou posunúť zakázaný pás polovodiča. [4,8].

Hlavnou možnosťou modifikácie je substitúcia atómu titánu iným atómom napríklad prechodných prvkov kovov ako chróm, železo a nikel alebo nekovmi ako dusík, síra a uhlík. Pri dopovaní sírou, uhlíkom a dusíkom dochádza k významnej senzibilizácii pre viditeľné svetlo, avšak v prípade dopovania dusíkom dochádza k zníženiu fotokatalytickej účinnosti, čo je veľkou nevýhodou. Tiež môže byť prospešná modifikácia pokovovaním vzácnych kovov ako striebro, železo a paládium, ktoré pôsobia ako zachytávače elektrónov. Ďalšou stratégiou na zlepšenie efektívnej plochy a väčšej absorpcie svetla je použitie nanoštruktúrovaných materiálov [10,11,18]. Nedávne štúdie skúmali tiež kombináciu oxidu titaničitého s polyanilínom, čím sa pridaním malého množstva polyanilínu zvýšila citlivosť v oblasti bežného svetla aj fotokatalytická aktivita [9].

Okrem modifikácie oxidu titaničitého sa nové štúdie zameriavajú na vývoj nových katalyzátory, najmä titaničitan vápenatý ako sľubný katalyzátor. Šírka zakázaného pásu titaničitanu vápenatého je o 3,5 eV vyššia ako v prípade TiO<sub>2</sub> (3,2 eV), čo poukazuje na potenciálnu vynikajúcu katalytickú účinnosť [5].

## 2.5 Elektrický potenciál

Posledným komponentom elektrofotokatalytického systému je zdroj externého napätia. Pri použití fotokatalýzy nastáva rýchla rekombinácia fotoindukovaných párov elektrón – diera, z tohto dôvodu bolo vhodnou možnosťou zavedenie vonkajšieho potenciálu na elektródy. Zistilo sa, že aplikácia externého potenciálu prispieva k separácii náboja fotoindukovaných párov. Zabránením rekombinácie sa tiež predlžuje životnosť aktívnych dier, a tým sa zvyšuje príležitosť reakcie elektrónov a dier so substrátom. Fotogenerované diery a elektróny môžu oxidovať znečisťujúce látky priamo na povrchu fotokatalyzátora alebo nepriamo reagovať s aktívnymi druhmi, ktorými sú napríklad hydroxylové radikál. Pomocou elektrického potenciálu môžeme zvýšiť kvantový výťažok reakcie a tiež aj zvyšuje rýchlosť reakcie, čo je prospešné pre elektrofotokatalytický proces [1,19].

**Tab. 1** Redoxný potenciál oxidantov pri úprave vody [1].

Redoxné páry	E°, (V) pri 25 °C
OH <sup>•</sup> /H <sub>2</sub> O	2,81
O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>	2,07
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>4</sub>	2,05
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	1,77
MnO <sup>4+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	1,51
HClO/Cl <sup>-</sup>	1,49
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	1,36

## 2.6 Elektrofotokatalytický článok

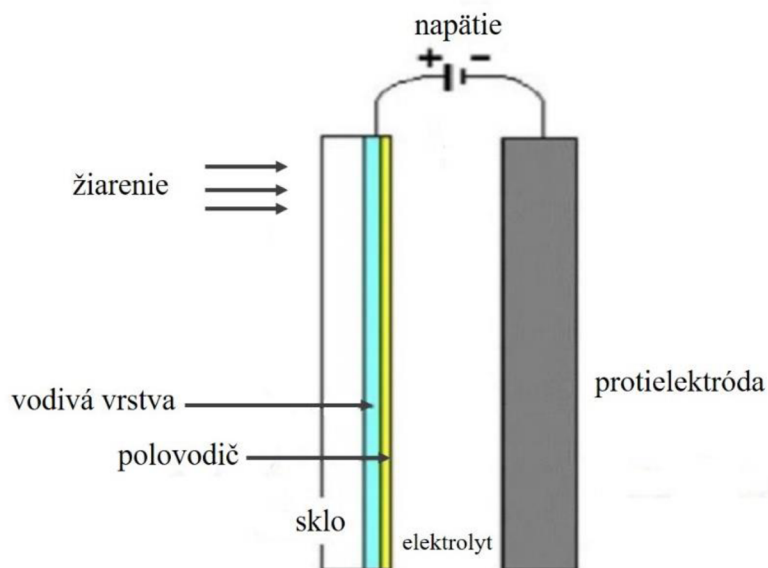
Na prevedenie elektrofotokatalýzy sa využíva elektrofotokatalytický článok. Aspoň jedna z elektród musí byť schopná využiť k svojej funkcii absorpciu ultrafialového, viditeľného alebo infračerveného žiarenia v závislosti od povahy elektródy. V tomto systéme môžu byť použité modifikované elektródy, tvorené polovodičovým katalyzátorom na elektricky vodivom substráte. Modifikáciou elektródy sa upravujú a zlepšujú vlastnosti od pôvodného substrátu a optimalizujú sa vlastnosti pre daný účel využitia.

Príprava modifikovaných elektród môže prebiehať rozličnými postupmi. Jedným z najvhodnejších spôsobov sa javí proces anodickej oxidácie, pretože je jednoduchý, cenovo výhodný a poskytuje oxidačné povrchy s možnosťou ďalších úprav [25,26,27].

Elektrochemický článok sa skladá zo systému dvoch elektród, anódy a katódy. Pracovná elektróda (anóda), ktorá využíva fotoaktívnu polovodičovú vrstvu nanosenú na vhodnom substráte sa nazýva fotoanóda. Práve pri príprave fotoanód je jedným z najčastejšie využívaným materiálom oxid titaničitý. Ako nosný materiál pri fotoanódach s oxidom titaničitým sa používajú transparentné vodivé oxidy (TCOs), napríklad ITO vrstvy (indiom dopovaný oxid cíničitý) alebo FTO vrstvy (fluórom dopovaný oxid cíničitý) nanosené na sklo. Tieto substráty sú vhodné vďaka ich optickej transparentnosti, elektrickej vodivosti a vysokou odrazivosťou pre IR žiarenie. Materiál katódy musí vykazovať dostatočnú elektrickú vodivosť a odolnosť voči korózii [11,27,28,29].

K aplikácii elektrofotokatalytických techník v priemysle obzvlášť pri dezinfekcii vody sa preferuje využitie imobilizovaných katalyzátorov. Imobilizáciou na pevný nosič dochádza však k zmenšeniu merného povrchu a zníženiu účinnosti fotoaktivity, kvôli vysokému stupňu rekombinácie. Elektroodový systém dovoľuje aplikáciu napätia na elektródy, čím sa podporuje separácia generovaných elektrónov a dier. Touto cestou dochádza k odstráneniu elektrónov z  $\text{TiO}_2$  valenčnej vrstvy na protielektroódu, čím sa značne potláča rekombinácia nosičov náboja a narastá fotokatalytická aktivita. Možné je to len vtedy, keď vrstvy  $\text{TiO}_2$  sú nanosené na elektricky vodivom substráte. 27,28

Pri úprave vody, ktorá má nízku vodivosť a je nevyhnutné pracovať s nízkou iónovou silou, je potrebný iný prístup k minimalizácii  $iR$  poklesu ako použitím podporného elektrolytu, pretože v tom to prípade by to bolo kontraproduktívne. Použitím dvoch paralelných elektród s minimálnou vzdialenosťou od seba (viď. Obr. 2) môže byť vzniknutý  $iR$  pokles redukovaný. Takýto elektroodový systém môže nájsť využitie pre elektrofotokatalytickú dezinfekciu vody [27,28].



**Obr. 2** Schématické znázornenie planárneho usporiadanie elektrochemického článku [1].

Nové smery na zlepšenie vlastností elektrochemických článkov viedli k umiestneniu dvoch elektród na jeden substrát so správnu geometrickou konfiguráciou. Takto vytvorená elektróda sa nazýva interdigitálna elektróda, ktorá má v tesnom usporiadaní dlhú spoločnú hranicu medzi katódou a anódou. Zaisťuje dve hlavné funkcie, a to zabránenie poklesu generovaného prúdu (aj pri nízkej iónovej sile elektrolytu) a účinne využíva dopadajúce žiarenie na povrch vplyvom potlačenia rekombinácie [28].

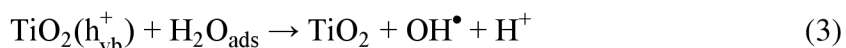
### 2.6.1 Mechanizmus elektrofotokatalytických procesov

Ako už bolo spomínané elektrofotokatalýza kombinuje elektrolytické a fotokatalytické procesy. Na zahájenie redoxných reakcií na povrchu polovodiča je nutné jeho povrch ožiariť s dostatočnou energiou, čiže rovnakou alebo vyššou ako je energia zakázaného pásu vybraného polovodiča. Pri použití oxidu titaničitého ako fotokatalyzátora reakciu iniciuje UV žiarenie s energiou minimálne 3,2 eV, pričom dochádza ku generácii páru elektrón – diera. Tento základný proces fotokatalýzy, je spôsobený preskokom elektrónu z valenčného pásu do vodivostného pásu polovodiča, čím sa vo valenčnom páse vytvorí diera ( $h_{vb}^+$ ) a vo vodivostnom páse voľný elektrón ( $e_{cb}^-$ ).



Tieto fotogenerované nosiče náboja ( $e^-/h^+$ ) môžu migrovať na povrch katalyzátora a reagovať s molekulou kyslíka alebo vody za vzniku reaktívnych radikálov, ktoré následne napádajú degradovanú látku alebo v našom prípade mikroorganizmy. Preto môže degradácia prebiehať buď priamo na povrchu katalyzátora alebo nepriamou reakciou vzniknutými radikálmi. Nasledujúcimi reakciami je popísaný mechanizmus týchto redoxných reakcií:

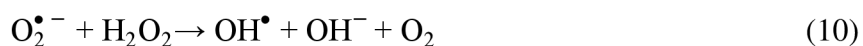
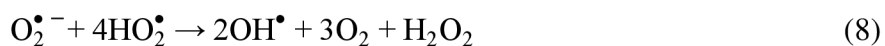
Generovaná diera vo valenčnom páse z adsorbovaných oxidovateľných látok odoberá elektróny. Reagovať môže s molekulou adsorbovanej vody alebo s hydroxylovými iónmi na povrchovou za tvorby voľných radikálov  $\text{OH}^\bullet$ :



Voľné elektróny vodivostného pásu môžu reagujú s elektrónovými akceptormi ako je napríklad adsorbovaný kyslík, ktorý redukuje na superoxidový iónový radikál  $\text{O}_2^{\bullet -}$ . Pri absencii iných elektrónových akceptorou sa touto reakciou znižuje rýchlosť rekombinácie fotogenerovaných párov elektrónov a diery a zvyšuje sa tým fotokatalytická aktivita. Ďalšou redukcia  $\text{O}_2^{\bullet -}$  sa produkuje peroxid vodíka, ktorý môže byť následne redukovaný elektrónom ( $\text{e}_{\text{cb}}^-$ ) na hydroxylový radikál:



Dismutáciou superoxidových radikálov môžu byť produkované peroxidové anióny a tiež molekuly peroxidu vodíka, ktoré môžu podporovať oxidačné podmienky. Superoxid môže reagovať s peroxidom vodíka cez Haber – Weissovu reakciu za tvorby ďalších hydroxylových radikálov:



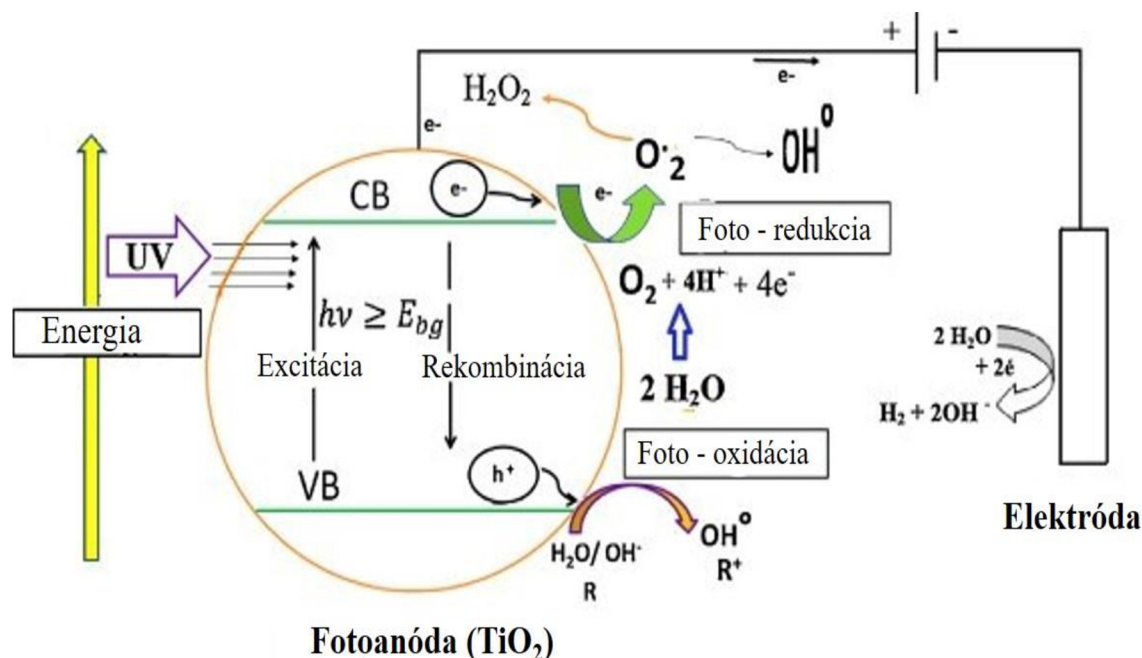
Avšak bez prítomnosti elektrónových donorov alebo akceptorov dochádza k rekombinácii fotogenerovaných párov ( $\text{h}_{\text{vb}}^+ / \text{e}_{\text{cb}}^-$ ), ktorých životnosť je len niekoľko nanosekúnd. Pri rekombinácii párov dochádza k vzniku tepla:



Rekombinácia párov, tým pádom vedie k strate fotoindukovanej diery, ktorá by mohla byť využitá pri redoxných procesoch. Pri elektrofotokatalýze sa rekombinácia nosičov náboja potláča aplikáciou externého elektrického potenciálu na ožiarený polovodič, čím sa zlepšuje separácia náboja. Pri aplikácii napätia generovné diery putujú na rozhranie systému elektróda/elektrolyt a z fotoanódy oxidu titaničitého generovné elektróny zostávajú vo vnútri polovodiča a putujú cez vonkajší elektrický obvod na katódu, čím sa inhibuje rekombinácia. V dôsledku tohto sa na povrchu elektródy  $\text{TiO}_2$  zvyšuje počet prístupných aktívnych diery k



priamej oxidácie aj vzniknuté hydroxylové radikály z reakcii. Separované elektróny sú tiež k dispozícii na redukciu zlúčenín. Obmedzenou rekombináciou párov ( $h_{vb}^+ / e_{cb}^-$ ), sa zlepšuje účinnosť oxidácie a kvantového výťažku na rozhraní polovodiča a roztoku [1, 8, 11, 23,24].



Obr. 3 Mechanizmus elektrofotokatalytického procesu a reakciu na povrchu TiO<sub>2</sub> [1].

## 2.7 Faktory ovplyvňujúce elektrofotokatalýzu

Parametre ovplyvňujúce fotoelektrokatalytický proces, sú kľúčovými faktormi pre elektrofotokatalytickú oxidačnú účinnosť. Pri úpravách vody a čistení odpadových vôd pomocou elektrofotokatalýzy sú hlavnými parametrami okrem aplikovaného elektrického potenciálu aj intenzita svetla, pH, koncentrácia rozpusteného kyslíka, koncentrácia elektrolytu, a prenos hmoty [1].

### 2.7.1 Vplyv vonkajšieho potenciálu a intenzity prúdu

Kľúčovým faktorom na účinnosť elektrofotokatalýzy je aplikácia vonkajšieho potenciálu na fotokatalyzátor (foto-anódu). Aplikovaný potenciál určuje schopnosť anódy extrahovať fotoindukované elektróny smerom k protielektrode, čím prispieva k separácii fotogenerovaných nosičov náboja. Týmto spôsobom sa zabraňuje čo najväčšej nožnej rekombinácii medzi nimi a predlžuje sa životnosť aktivovaných dier.

Dôležitým faktorom pri aplikácii elektrického potenciálu je určiť optimálnu hodnotu používaného napätia, ktorá tiež ovplyvňuje rýchlosť degradácie látok alebo inaktiváciu mikroorganizmov. Zvyšovanie potenciálu nad optimálnu hodnotu môže viesť k zníženiu účinnosti, ale tiež nemusí mať vplyv na priebeh reakcie. Za dostatočné vkladané napätie sa

považuje 0,8 V [1, 8, 11]. Pri aplikácii nižšieho potenciálu nemusí dôjsť k úplnej separácii nosičov náboja a môžu čiastočne rekombinovať.

Vplyv aplikovaného potenciálu bol skúmaný v rôznych štúdiách. Napríklad pri degradácii farmaceutických liečiv so zvýšeným aplikovaným potenciálom bola pozorovaná rýchlejšia účinnosť degradácie. Vysoko významná účinnosť bola zvýšená pri použití napätia od 0,20 V do 1,50 V čo autori pripisovali zlepšenej separácii fotogenerovaných párov elektrón-diera. Ale pri použití napätia od 1,50 V do 2,00 V bol nárast účinnosti degradácie minimálny, čo mohlo byť spôsobené nárastom tvorby O<sub>2</sub> pri vyššom potenciáli, a preto 1,50 V bol vyhodnotený ako optimálny potenciál pre degradáciu farmaceutických znečisťujúcich látok v odpadových vodách. Tiež pri degradácii tetracyklínu bol pozorovaný vplyv aplikovaného potenciálu na účinok reakcie. Boli zvolené tri napätia 1 V, 3 V a 5 V a bolo zistené, že 3 V je prahová hranica napätia, za ktorou bol pozorovaný nepriaznivý účinok na degradáciu [8, 12].

V prípade elektrofotokatalýzy ako jeden z krokov ktorý ovplyvňuje rýchlosť, je práve elektrolýza a použitie optimálnej hodnoty napätia [12].

### **2.7.2 Vplyv intenzity ožiarenia**

Intenzita ožiarenia aplikovaná na povrch fotokatalyzátora je ďalším parametrom, ktorý ovplyvňuje rýchlosť elektrofotokatalytickej reakcie, pretože fotoprúd závisí od intenzity žiarenia. Intenzita žiarenia ovplyvňuje mieru generovaných párov elektrón-diera a tým aj rýchlosť reakcie. Zvýšením intenzity dopadajúceho žiarenia narastá pravdepodobnosť excitácie katalyzátora, a tým aj koncentrácia reaktívnych foriem kyslíka a hydroxylových radikálov vytvorených na povrchu fotokatalyzátora, čo urýchľuje rozklad organických zlúčenín a inaktiváciu mikroorganizmov.

Účinok na degradáciu látok sa zvyšuje s intenzitou ožiarenia ale je tiež spojený aj s rovnomerným rozložením ožiarenia na povrchu fotokatalyzátora. Z tohto hľadiska je veľmi dôležité určiť vhodnú intenzitu ožiarenia aby sa minimalizovala spotreba energie pri elektrofotokatalytických procesoch [1,22].

### **2.7.3 Vplyv pH**

Jedným z najdôležitejších parametrov pri odstraňovaní znečisťujúcich látok pomocou elektrofotokatalýzy je pH. Ovplyvňuje mnoho procesov ako je schopnosť adsorpcie a disociácie cieľových zlúčenín na fotokatalyzátor, distribúcia náboja na povrchu fotokatalyzátora a zmenu oxidačného potenciálu valenčného pásma. pH má vplyv na všetky reakčné mechanizmy pri elektrofotokatalytických procesoch, ktorými sú priamy útok hydroxylovými radikálmi, priama oxidácia generovanými dierami vo valenčnom páse a redukcia elektrónmi vo vodivostnom páse. Zvolenie vhodného pH závisí na materiáli použitého fotokatalyzátora a tiež aj na povahe substrátu, ktorého stabilita sa môže meniť pri rôznych hodnotách pH [17,18].

Často používaným fotokatalyzátorom je oxid titaničitý, ktorého bod nulového náboja sa pohybuje v okolí pH šesť. Pri vyšších hodnotách pH ako je hodnota bodu nulového náboja oxidu titaničitého sa stáva jeho povrch záporne nabitým a dochádza k elektrostatickému odpudzovaniu aniónových zlúčenín. Povrch fotokatalyzátora je pozitívne nabitý pri nižších hodnotách pH. Pri použití oxidu titaničitého je distribúcia TiOH vyššia alebo rovná 80 %

v rozmedzí hodnôt pH od 3 do 10, zatiaľ čo pri hodnotách pH nad 10 alebo pod 3 je distribúcia  $\text{TiO}^-$  a  $\text{TiOH}_2^+$  vyššia alebo rovná 20 %. Optimálna hodnota pH bola pozorovaná v kyslých roztokoch pri elektrofotokatalytickej degradácii pentachlórfenolu, kyseliny humínovej, 2,4-dichlórfenoxyoctovej kyseliny a antibiotika amoxicilínu za použitia oxidu titaničitého ako fotokatalyzátora [5,17,18,19,20].

Účinok pH pri fotokatalytických reakciách však nemožno zovšeobecniť, pretože ako už bolo spomínané treba zohľadniť povahu substrátu a materiál vybraného fotokatalyzátora.

#### **2.7.4 Vplyv rozpusteného kyslíka**

Kyslík je dobre známy svojou účinnou úlohou v oxidačných / redukčných reakciách pri degradácii znečisťujúcich látok, kde dostatočné množstvo kyslíka podporuje oxidačné podmienky. Pri elektrofotokatalýze rozpustený kyslík pôsobí ako akceptor excitovaných elektrónov z vodivostného pásu za vzniku pri vzniku reaktívnych foriem kyslíka (ROS). Prítomnosť reaktívnych foriem kyslíka vo veľkom množstve môže obmedziť rekombináciu fotogenerovaných párov elektrón-diera, a tým zlepšiť účinnosť oxidácie na povrchu polovodiča. Tým že, oxidačná reakcia prebieha na inom mieste ako redukčná reakcia, kyslík neovplyvňuje adsorpciu látok na povrch katalyzátora.

Pri inaktivácii mikroorganizmov pomocou elektrofotokatalýzy môže kyslík pôsobiť kontraproduktívne, pretože ak je dostupný dostatok živín, konštantné prebublávanie všeobecne podporuje mikrobiálny rast. Prebublávanie preto môže predĺžiť dobu inaktivácie mikroorganizmov [1, 17].

#### **2.7.5 Vplyv elektrolytu**

Degradáciu látok pomocou elektrofotokatalýzy môže ovplyvniť výber a koncentrácia elektrolytu, ktorý spôsobuje zmenu vodivosti roztoku. Vysoká vodivosť zabezpečuje dobrý prenos iónov v roztoku a príliš nízka vodivosť zväčšuje odpor. Počas elektrofotokatalytického procesu prítomnosť elektrolytu zvyšuje vodivosť roztoku, čím sa uľahčuje vedenie elektrického prúdu v roztoku a zabraňuje rýchlej rekombinácii medzi fotogenerovanými párami elektrón – diera. Pridaním elektrolytu teda zvýšime účinnosť elektrofotokatalytického systému. [1,5,15].

Najčastejšie používanými elektrolytmi v tejto oblasti sú chlorid sodný a síran sodný. V štúdiu pri degradácii antibiotika amoxicilínu pomocou elektrofotokatalýzy použili ako elektrolyty práve chlorid sodný a síran sodný. Schopnosť degradácie amoxicilínu v prítomnosti síranu sodného bola až o 73% účinnejšia ako pri použití chloridu sodného. Z tejto štúdie vyplýva, že použitie vhodného elektrolytu prispieva k zlepšeniu degradácie amoxicilínu [5].

Síran sodný ako elektrolyt v elektrofotokatalytických procesoch použili aj viacerí autori. Pri degradácii 4-chlórfenolu bol ako elektrolyt použitý síran sodný v štyroch rozličných koncentráciách od 0,05 M do 0,2 M. Ukázalo sa, že elektrofotokatalytická účinnosť sa zlepšila v prítomnosti síranu sodného a proces degradácie sa zvýšil pri použití najvyššej koncentrácie elektrolytu. Tiež v ďalšej štúdiu Domínguez-Espíndola *et. al* (2019) sa preukázal vplyv koncentrácie elektrolytu síranu sodného, keď pri zvýšení jeho koncentrácie zo 7 mM na 25 mM prebehla až šesť násobne rýchlejšia inaktivácia gramnegatívnej baktérie *Pseudomonas*

*aeruginosa*. Tieto štúdie potvrdili predpoklad, že prítomnosť elektrolytu zvyšuje vodivosť roztokov a aj množstvo použitého elektrolytu má vplyv na elektrofotokatalytický proces [11,15].

Vhodný typ elektrolytu a jeho koncentrácia majú pozitívny vplyv na elektrofotokatalytickú degradáciu. Pri mnohých aplikáciách elektrofotokatalýzy je možné k vodnému roztoku, ktorý má nízku iónovú silou, pridať podporný elektrolyt na zvýšenie rýchlosti priebehu reakcie [1].

### **2.7.6 Vplyv prenosu hmoty**

Pri elektrofotokatalytických dejoch sa zväčša využíva heterogénnej katalýzy, kde dochádza k reakciám reaktantu a fotokatalyzátora vyskytujúcich sa v rozdielnych fázach. Mechanizmus heterogénnej katalýzy zahŕňa viac krokov, ktoré môžu mať vplyv na celkovú rýchlosť reakcie [1,13].

Najskôr prebieha transport reaktantov (znečisťujúce látky) z tekutej fázy (kvapaliny) k vonkajšiemu povrchu fotokatalyzátora a jeho pórmí k vnútornému povrchu. Reagujúce látky sa adsorbujú na povrch fotokatalyzátora a následne dochádza k ich oxidácii, v dôsledku tvorby hydroxylových radikálov (OH) alebo fotogenerovaných dier. Po prebehnutí chemických reakcií prebiehajú kroky v opačnom smere, kde dochádza k desorpcii produktov z povrchu fotokatalyzátora a transport produktov pórmí k vonkajšiemu povrchu a následne od vonkajšieho povrchu fotokatalyzátora do tekutej fázy. Každý z týchto krokov pri prenose hmoty môže mať vplyv na elektrofotokatalytický proces [1,14,15,16].

## **2.8 Využitie elektrofotokatalýzy**

Heterogénna katalýza využívajúca polovodičové fotokatalyzátory v kombinácii s aplikáciou externého napätia sa v posledných rokoch vo veľkej miere používa v mnohých oblastiach. Najväčšiu pozornosť bola venovaná hlavne v oblasti životného prostredia, vzhľadom na vysoký potenciál a účinnosť pri degradácii kontaminantov prítomných vo vodách. Najčastejšími znečisťujúcimi látkami vôd sú nebezpečné organické zlúčeniny, ktoré môžu pochádzať z textilného, kozmetického, farmaceutického priemyslu, poľnohospodárstva a mestských aktivít. Medzi takéto organickými polutanty patria najmä farbivá, herbicídy, pesticídy, fenolické zlúčeniny a liečivá, ktoré sú v súčasnosti vypúšťané do odpadových vôd a zavádzané do vodného prostredia. Organické zlúčeniny kvôli ich vysokej stabilite sú ťažko oxidovateľné tradičnými metódami na úpravu vody. Preto sa ako sľubnou aplikáciou javia elektrofotokatalytické procesy, ktoré môžu byť využité k odstráneniu širokého spektra znečisťujúcich látok [1,9].

Veľa necitlivých organických kontaminantov pochádza z poľnohospodárskych procesov, pretože rozvoj nových technológií v tejto oblasti viedol k používaniu mnohých herbicídov a pesticídov. Nadmerným používaním tieto látky prenikajú do podzemných vôd a akumulujú sa aj v odpadových vodách, kde je ich potrebné kontrolovať, pretože sú toxické. Častým insekticídum, ktorý je ťažko biodegradovaný pôdou a má potenciál sa uvoľňovať do vodného prostredia je thiametoxam. V štúdií Maulidyah *et al.* (2017) bol thiametoxam úspešne degradovaný pri ožiarení UV svetlom a TiO<sub>2</sub> elektródy s konštantnou rýchlosťou degradácie

0,0436 min<sup>-1</sup> a pri použití modifikovanej elektródy TiO<sub>2</sub> aktívnej pri viditeľnom žiarení s konštantnou rýchlosťou 0,0580 min<sup>-1</sup> [1, 37].

Tiež v štúdií Suhadolnik *et al.* (2017) bola prezentovaná elektrofotokatalytická degradácia organickej zlúčeniny, kofeínu. K degradácii bol použitý elektrofotokatalytický mikroreaktor s kontinuálnym prietokom, ktorý využíva fotoaktívne nanotrúbky oxidu titaničitého. Pri aplikovanom anodickom predpät'ovom potenciály o hodnote 4 V došlo k úplnej degradácii kofeínu v priebehu 55 minút [38].

Ďalšou diskutovanou témou v týchto dňoch je znečistenie vôd odpadmi z farmaceutického priemyslu a nemocníc. Hlavnou hrozbou je prítomnosť antibiotík, pretože majú vplyv na rozvoj rezistencie medzi mikroorganizmami, a tým aj vplyv na ľudské zdravie. Pretrvávajúci nárast antibiotík v ekosystéme viedol k zvýšeniu špecifických alebo multirezistentných baktérií a tiež vyvolávajú mutácie a špecifické transkripčné procesy v baktériách. Pri použití konvenčných metód nastáva v prípade antibiotík obmedzenie, pretože správy z čističiek odpadových vôd ukazujú, že zvyšky liečiv sú stále prítomné v upravenej vode. Preto je nevyhnutné vyvinúť spoľahlivé techniky na obmedzenie znečistenia vôd antibiotikami. Sľubnou metódou by mohlo byť využitie elektrofotokatalytickej oxidácie na odstránenie týchto odolných organických látok. [12,8]. Táto metóda bola využitá k odstráneniu amoxicilínu z vodného roztoku, ktorý je bežne využívaný ako β-laktámové antibiotikum nie len v lekárstve ale aj pri chove zvierat a akvakultúre. Výsledky experimentu ukazujú, že maximálna účinnosť elektrofotokatalytickej degradácie sa môže zvýšiť na 79% pri použití 200 ml roztoku amoxicilínu (100 mg) s 0,5 g titanátu vápenatého pri pH = 3 a za použitia elektrolytu chloridu sodného počas 120 minút ožiarenia [5]. Avšak odpadové vody zvyčajne obsahujú viaceré farmaceutické produkty v rôznych koncentráciách. Touto problematikou sa zoberali v štúdií Orimolade *et al.* (2019) na degradáciu syntetickej farmaceutickej odpadovej vody, ktorá obsahovala zmes acetaminofénu a ciprofloxacínu. Kde táto zmes bola degradovaná na 44 %, čo značí potenciál použitia pri degradácii viacerých znečisťujúcich látok vo vode [8].

Ďalším možným využitím elektrofotokatalytického systému môže byť na odstránenie toxických kovov. Napríklad bola použitá pre odstránenie chrómu., pretože toxicita vyvolaná chrómom (VI), ktorá obsahuje akútnu a chronickú toxicitu, neurotoxicitu, dermatotoxicitu, genotoxicitu, karcinogenitu a hepatotoxicitu, vážne ohrozuje fyzické zdravie ľudí a pokusných zvierat [39].

## **2.9 Dezinfekcia vôd**

V posledných rokoch môžeme pozorovať vysoký záujem o tému metód čistenie nielen pitnej vody ale aj odpadových, priemyselných a vôd využívaných v domácnostiach, napríklad pri dezinfekcii záhradných bazénov. Pozornosť smerovala k rozvoju a rozširovaniu nových technológií, ktoré sú efektívnejšie, znižujú náklady a hlavne enviromentálne kompatibilné [11,36].

Cieľom dezinfekcie vody je eliminácia patogénnych mikroorganizmov, ktoré sú zodpovedné za choroby prenášané vodou a majú potenciál ohroziť ľudské zdravie. Prenos ochorení, ako je týfus, cholera, salmonelóza a shigelóza sa kontroluje úpravou pitnej vody, ktorá podstatne

znižuje celkový počet životaschopných mikroorganizmov vo vode. Existuje široká variácia rezistencie medzi rôznymi mikrobiálnymi patogénmi k dezinfekčným prostriedkom. Vo všeobecnosti baktérie tvoriace spóry sú odolnejšie voči dezinfekčným prostriedkom ako vegetatívne baktérie. Odolnosť sa líši aj medzi jednotlivými druhmi a podľa použitého dezinfekčného prostriedku, napríklad *Legionella pneumophila* je oveľa odolnejšia voči chlóru ako *Escherichia coli* [42].

Dezinfekciu vôd môžeme rozdeliť na klasickú a pokročilú. Klasická dezinfekcia zahŕňa tradičné chemické a fyzikálno-chemické úpravy vody. Medzi najčastejšie používanú metódu sa radí chlorácia, pretože je cenovo a ľahko dostupná. Avšak jednou z nevýhod tejto metódy je tvorba vedľajších škodlivých produktov. Tiež sa často používa ozonizácia a dezinfekcia UV žiarením.

Pokročilá využíva nové oxidačné procesy využívané pri čistení vôd medzi, ktoré sa riadia fotokatalytická a elektrofotokatalytická dezinfekcia vody [36].

### **2.9.1 Elektrofotokatalytická dezinfekcia vôd**

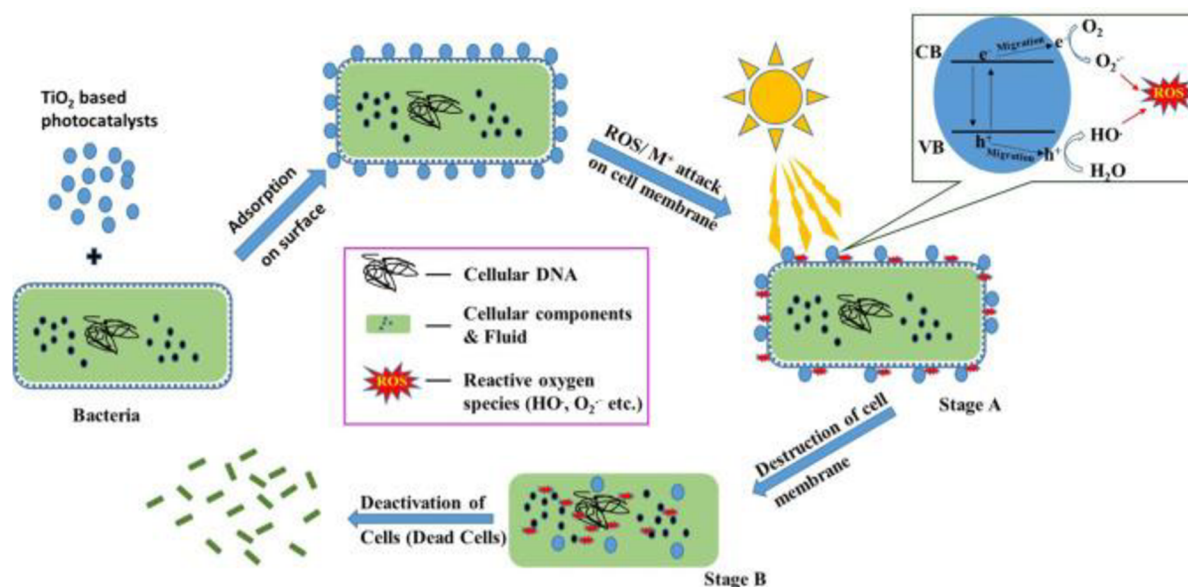
Okrem tradičných metód na úpravu vody je možné využiť nedávno vyvinuté elektrochemické pokročilé oxidačné procesy, medzi ktoré patrí aj elektrofotokatalýza. Kľúčovým cieľom pri úprave vody je odstránenie suspendovaných alebo vytvorených biofilmov patogénnych baktérií pri výrobe pitnej vody, v bazénoch, v rozvodoch vody alebo hospodárení s balastovou vodou. Elektrofotokatalytický proces s využitím UV žiarenia alebo slnečného žiarenia ukázal veľký potenciál pri aplikácii k dekontaminácii a dezinfekcii vody. Výhodou použitia tejto metódy je, že počas použitia nedochádza k vzniku nebezpečných vedľajších produktov ako je tomu pri dezinfekcii pomocou chlóru, pri ktorých vznikajú halogénoctové kyseliny a karcinogénne trihalogénmetány. Elektrofotokatalytická dezinfekcia predstavuje alternatívu metódu pre inaktiváciu mikroorganizmov za využitia netoxických antimikrobiálnych fotokatalyzátorov medzi ktoré patrí aj oxid titaničitý [9,11].

Dezinfekcia touto metódou sa radí medzi ekologické, pretože je založená na tvorbe reaktívnych foriem kyslíka (ROS), ktorými sú aj hydroxylové radikály generované pri elektrofotokatalytických procesoch. ROS alebo oxidačný stres vyvolaný absorpciou svetla chromofórom mikroorganizmov poškodzuje bunkovú stenu, čo môže viesť k peroxidácii lipidov alebo tvorbe pyrimidínového diméru a prípadnému poškodeniu DNA. Tiež poškodením bunkovej steny atakom ROS stráca bunka permeabilitu vzhľadom na kyslíkové radikály. Tie môžu ďalej prenikať do bunky a zaútočiť na cytoplazmatickú membránu. Kontakt medzi ROS a DNA vedie k jednovláknovému zlomu a modifikáciám nukleových kyselín. Takéto poškodenia DNA sú zvyčajne letálne alebo mutagénne ireverzibilné pre mikroorganizmy. Pri použití  $\text{TiO}_2$  ako fotokatalyzátora sa množstvo generovaných ROS pri elektrofotokatalýze zvyšuje, čím dochádza k vysokým poškodeniam buniek. Aby došlo k efektívnej inaktivácii buniek sa musí zabezpečiť, čo najkratší kontaktný čas medzi katalyzátorom a mikroorganizmom. Katalyzátor  $\text{TiO}_2$  našiel široké využitie práve na dezinfekciu škodlivých mikrobiálnych patogénov (baktérií, húb, rias a vírusov) vo vodných médiách, ktoré predstavujú priame aj nepriame riziká pre kvalitu vody. Štúdiami sa ukázalo, že kvasinkové bunky a spóry

húb sú odolnejšie voči fotokatalýze ako baktérie, čo je spôsobené rôznymi vlastnosťami bunkovej steny [4,17,41].

Potenciálne použitie systému elektrofotokatalýzy bolo preskúmané na rôznych mikroorganizmoch. V štúdií Domínguez-Espíndola (2019) bol pozorovaný vplyv fotokatalýzy a elektrofotokatalýzy na gramnegatívnu (*Pseudomonas aeruginosa*) aj grampozitívnu (*Bacillus atrophaeus*) baktériu. Pri experimente použili fotoanódu oxidu titaničitého s prídavkom striebra a UVA žiarenia. K úplnej inaktivácii gramnegatívnej baktérie *Pseudomonas aeruginosa* bola potrebných len 5 minút s použitím povlakov s 4% hmotn. striebra, Ag, síranu sodného ako elektrolytom a aplikovaným potenciálom napätia o hodnote 1,70 V. Pri fotokatalýze bol čas inaktivácie dlhší, čo naznačuje kľúčovú úlohu hydroxylových radikálov v elektrofotokatalýze. Použitie tohto systému na dezinfekciu baktérii bolo potvrdené u grampozitívneho *Bacillus atrophaeus*, ktorý bol pomalšie inaktivovaný kvôli odlišnej štruktúre bunkovej steny.

Tiež bola táto metóda použitá k inaktivácii kvasinky *Candida parapsilosis* v planktónne a biofilme. V prípade planktónu bolo inaktivovaných 106 CFU/ml po 3 minútach a po 60 minútach poskytla 92% mineralizáciu pre biofilm použitím elektrofotokatalýzy. Použitím fotokatalýzy  $\text{TiO}_2$  boli tiež úspešne inaktivované rôzne mikroorganizmy, a to konkrétne *E. cloacae*, *E. coli*, a *S. typhimurium* [17, 40].



Obr. 4 Mechanizmus dezinfekcie baktérie [11].

## 2.10 Očkovanie a kultivácia mikroorganizmov

Proces prenosu mikroorganizmu z čistej kultúry z prirodzeného prostredia (prípadne z inej živnej pôdy) do predpripraveného sterilného živného média sa nazýva očkovanie (inokulácia). Očkovanie môže byť prevedené rôznymi spôsobmi, avšak je potrebné správny výber spôsobu

na základe charakteristiky vybraného mikroorganizmu. Počas celého procesu očkovania sa vyžaduje aseptická práca, aby sa zamedzila kontaminácia inokula. Vybrané očkovania:

- Očkovanie do tekutého média

Sterilnou kľučkou sa odbere požadovaná kultúra a je ponorená so skúmavky alebo Erlenmeyerovej banky s bujónom a mierne sa s ňou zatrepe aby došlo k uvoľneniu kultúry.

- Očkovanie z tekutého média

Na zaočkovanie kultúry z tekutého do pevného agarového média pomocou pipety sa využívajú dve metódy, rozter a preliv. Pri **očkovaní rozterom** sa nariadená vzorka napipetuje priamo na povrch pripravenej agarovej platni a krúživým pohybom sa rozotrie po celom povrchu agaru pomocou sterilnej hokejky. **Očkovanie prelivom** sa vykonáva tak, že nariadená vzorka sa pipetuje na dno prázdnej Petriho misky a zaleje sa vytemperovaným sterilným agarom. Po naliatí sa agar dôkladne premiešava krúživými pohybmi a nechá zatuhnúť. Tieto dve metódy sa využívajú pri nepriamom stanovení počtu buniek mikroorganizmov.

Po naočkovaní na živné médium sa Petriho misky alebo banky vkladajú do termostatu na **kultiváciu**, čo je proces pestovania mikroorganizmov za laboratórnych podmienok. Rozmnožovanie mikroorganizmov ovplyvňujú rôzne faktory. Jedným z hlavných faktorov je teplota vonkajšieho prostredia a mikroorganizmy treba kultivovať pri optimálnej teplote, ktorá sa líši podľa použitej kultúry [32].

## 2.11 Nepriame stanovenie počtu buniek mikroorganizmov

Princípom kultivačnej metódy stanovenia počtu buniek mikroorganizmov je počítanie kolónií vyrastených na agarových platniach. Táto metóda vychádza z overeného predpokladu, že z jednej životaschopnej bunky narastie jedna kolónia.

Pred očkovaním je nutné používanú suspenziu s mikroorganizmami vhodne nariediť, aby vyrastené jednotlivé kolónie na agare sa neprekrývali svojimi okrajmi. K počítaniu mikroorganizmov sa volia platne s 20 až 200 narastenými kolóniami, pretože použitie misiek s menej ako 20 kolóniami je nepresné a viacej ako 200 sa ťažko počíta. Pre správne vyhodnotenie počtu mikroorganizmov je potrebné očkovať riedenie minimálne na dve agarové platne a z priemernej hodnoty sa spočíta počet mikroorganizmov. Narastené kolónie si pri počítaní značíme fixkou na spodnej strane Petrino misky.

Výpočet buniek mikroorganizmov v 1 ml kultúry:

$$x = MO \cdot z \cdot X,$$

kde **MO** je priemerný počet kolónií z dvoch Petriho misiek, **z** je použité zriedenie a **X** je prepočet na 1 ml podľa pipetovaného objemu.

Počet buniek sa udáva ako **CFU = colony forming unit** v 1 ml, pretože nie vždy 1 kolónia reprezentuje 1 bunku [32].



### 3. Experimentálna časť

#### 3.1 Použité chemikálie a materiály

Etanol 96 %, Merci s.r.o. Brno

Destilovaná voda

Glucose yeast pepton agar, Hi Media, India

Malt extrakt agar base, Hi Media, India

Nutrient agar No 2, Hi Media, India

Nutrient Broth w/1% peptone, Hi Media, India

Síran sodný dekahydrát p.a., Lachema, Brno

Sterilizovaná voda

#### 3.2 Použité prístroje a pomôcky

Biologický inkubátor, P 100-U, Biotech, Praha

Electronický časovač, Superior Marienfeld

Fotokatalytický reaktor, VUT, Brno

Hriadel'ová magnetická miešačka, IKA, VUT, Brno

Laboratórne sklo

Mikropipeta, Biohit Proline, 10–100 µl, 100–1000 µl

UV-A Kompaktná žiarivka Sylvania, LYNX-S BL350 11 W

UV light metr, UV 340, 290–390 nm, Lutron

Váhy, Kern, EMB, spol s.r.o., Kyjov

Vortex, VORTEX IKA MS 3 Basic, Česká republika

#### 3.3 Použité mikroorganizmy

Na štúdium kinetiky elektrofotokatalytického procesu boli vybrané dva druhy mikroorganizmov.

##### 3.3.1 Baktéria *Escherichia coli* CCM 3988

Na overenie elektrofotokatalytickej dezinfekcii vody bola použitá *Escherichia coli* CCM 3988, získaná z českej zbierky mikroorganizmov, Masarykovej univerzity, Brno.

*Escherichia coli* je gramnegatívna črevná nespórovitá tyčinka, ktorá patrí do čeľade *Enterobacteriaceae*. Radí sa medzi fakultatívne anaeróbne kmene a má schopnosť fermentovať laktózu. Bunka *E.coli* dosahuje rozmerov (1,1 až 1,5) × (2,0 až 6,0) µm. U ľudí je prítomná v spodnej časti črevného traktu a patrí k normálnej črevnej mikroflóre. Avšak patogénne kmene, môžu u človeka vyvolať močové a črevné infekcie. V potravinách alebo vodách je ukazovateľom fekálnej kontaminácie. Baktéria *E. coli* je často využívaná ako modelový organizmus, preto je jedným z najpreskúmanejších mikroorganizmov [43].

### 3.3.2 Kvasinka *Candida glabrata* CCY 26–20–21

Na overenie elektrofotokatalytickej dezinfekcii vody bola použitá *Candida glabrata* CCY 26 – 20 – 21, získaná zo slovenskej zbierky kvasiniek, Bratislava.

Kvasinky rodu *Candida* tvoria blastosporý na vláknach pseudomycélia ako pučiace bunky. Rozmery buniek dosahujú (2,0 až 3,0) × (3,0 až 4,0) μm. Väčšina zástupcov z tejto skupiny sú fakultatívne patogénne pre človeka a sú zodpovedné za vznik kandidózy, ktorá sa prejavuje chorobami sliznice, dýchacieho, tráviaceho a urogenitálneho systému. *C.glabrata* je často druhá až tretia príčina vzniku kandidóz. Vo verejných vodách z kúpalísk alebo bazénov môžu byť najčastejším zdrojom infekčných ochorení a prítomnosť v týchto vodách indikuje hrubé hygienické porušenia [44].

## 3.4 Metodika práce

### 3.4.1 Očkovanie a kultivácia baktérie

Použitá baktéria bola naočkovaná vložением želatinového disku pomocou bakteriologickej kľučky do sterilného tekutého média, a to do bujónu Nutrient Broth w/1% peptone o objeme 50 ml. Takto pripravená suspenzia bola kultivovaná 24 hodín v termostate pri teplote 37 °C.

### 3.4.2 Očkovanie a kultivácia kvasinky

Vybraná kvasinková kultúra bola naočkovaná z pripraveného šikmého agaru odobraním jedného očka pomocou sterilnej bakteriologickej kľučky do sterilného tekutého média, a to do bujónu Glucose yeast pepton agar o objeme 50 ml. Takto pripravená suspenzia bola kultivovaná 24 hodín v termostate pri teplote 28 °C.

### 3.4.3 Príprava živného média

Ako kultivačné médium pre stanovenie počtu testovanej baktérie bolo použité živné médium firmy Hi Media: Nutrient agar No. 2. Zloženie živného média je uvedené v Tab. 2. V 1000 ml destilovanej vody bolo rozpustených 40 g tohto živného média. Takto pripravené živné médium bolo sterilizované v autokláve pri teplote 121 °C po dobu 15 minút.

Tab. 2 Zloženie živného média Nutrient agar No. 2

Zloženie	Gram/liter
hovädzí extrakt	10
chlorid sodný	5
živočíšny peptón	10
agar	15

Ako kultivačné médium pre stanovenie počtu testovanej kvasinky bolo použité živné médium firmy Hi Media: Malt extract agar base. Zloženie živného média je uvedené v Tab. 3 **Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov.** V 1000 ml destilovanej vody bolo rozpustených 50 g tohto živného média. Takto pripravené živné médium bolo sterilizované v autokláve pri teplote 121 °C po dobu 15 minút.

**Tab. 3** Zloženie živného média Malt extract agar base

Zloženie	Gramov/liter
sladový extrakt	30
mykologický peptón	5
agar	15

#### 3.4.4 Príprava pracovného roztoku

Bol odobraný 1 ml bakteriálnej alebo kvasinkovej suspenzie po 24-hodinovej kultivácii v termostate, ktorý bol použitý na desiatkové riedenie. Pracovný roztok bol pripravený z 39 ml sterilnej vody a 1 ml z pripraveného riedenia  $10^{-5}$  pre bakteriálnu kultúru a z riedenia  $10^{-3}$  pre kvasinkovú kultúru. Maximálny objem v pracovnej kyvety mohol byť 35 ml, preto bolo z roztoku odobraných 5 ml aby sa dosiahlo požadovaného objemu pre experiment.

#### 3.4.5 Príprava roztoku elektrolytu

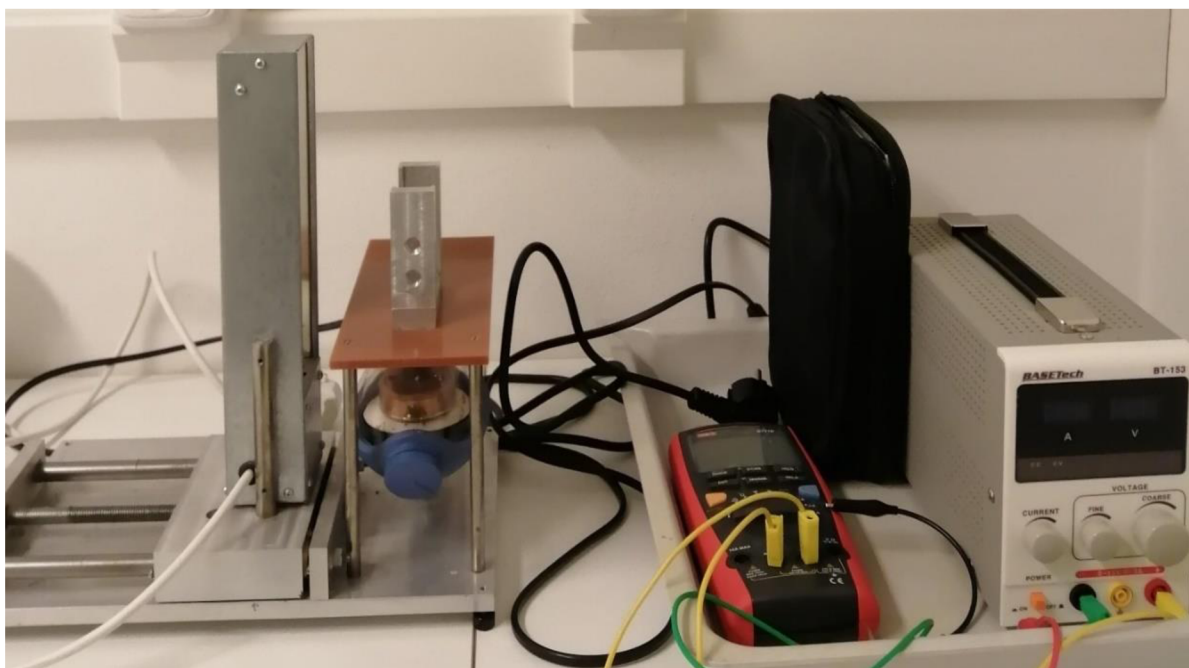
Ako elektrolyt bol použitý síran sodný. Roztok elektrolytu bol pripravený navážením 0,3222 gramov dekahydrátu síranu sodného, ktorý bol prevedený do odmernej banky. Následne bolo pridaný 1 liter sterilnej vody a roztok bol premiešaný. Výsledná koncentrácia roztoku elektrolytu síranu sodného bola  $1 \cdot 10^{-3}$  M. Ďalej bola zmeraná vodivosť roztoku síranu sodného, ktorá bola 272  $\mu\text{S/cm}$  pri teplote 22,8 °C oproti destilovanej vode 1,5  $\mu\text{S/cm}$  pri teplote 25 °C.

#### 3.4.6 Príprava pracovného roztoku s použitím elektrolytu

Pracovný roztok s prídavkom elektrolytu bol použitý pri meraniach s kvasinkou *Candida glabrata*. Pripravený bol odobratím 1 ml kvasinkovej suspenzie po 24-hodinovej kultivácii v termostate a bol použitý na desiatkové riedenie. Pracovný roztok bol pripravený z 39 ml roztoku elektrolytu dekahydrátu síranu sodného a 1 ml z pripraveného riedenia  $10^{-3}$  pre kvasinkovú kultúru. Maximálny objem v pracovnej kyvety mohol byť 35 ml, preto bolo z roztoku odobraných 5 ml aby sa dosiahlo požadovaného objemu pre experiment.

#### 3.4.7 Experimentálna aparatúra

Na prevedenie experimentu bola použitá aparatúra (Obr. 5). Aparatúra sa skladá z kremennej kyvety o rozmeroch 15 × 40 × 70 mm, umiestnenej v držiaku, pod ktorým bola umiestnená magnetická miešačka. Kyveta je umiestnená pred lampou s UV-A kompaktnou žiarivkou Sylvania a intenzitu ožiarenia je možné meniť podľa potreby posunom lampy. K aparatúre je pripojený zdroj externého elektrického potenciálu pre elektrochemický článok. Fotokatalytický reaktor bol navrhnutý a zostrojený na Ústave spotrebnej a fyzikálnej chémie FCH VUT v Brne.

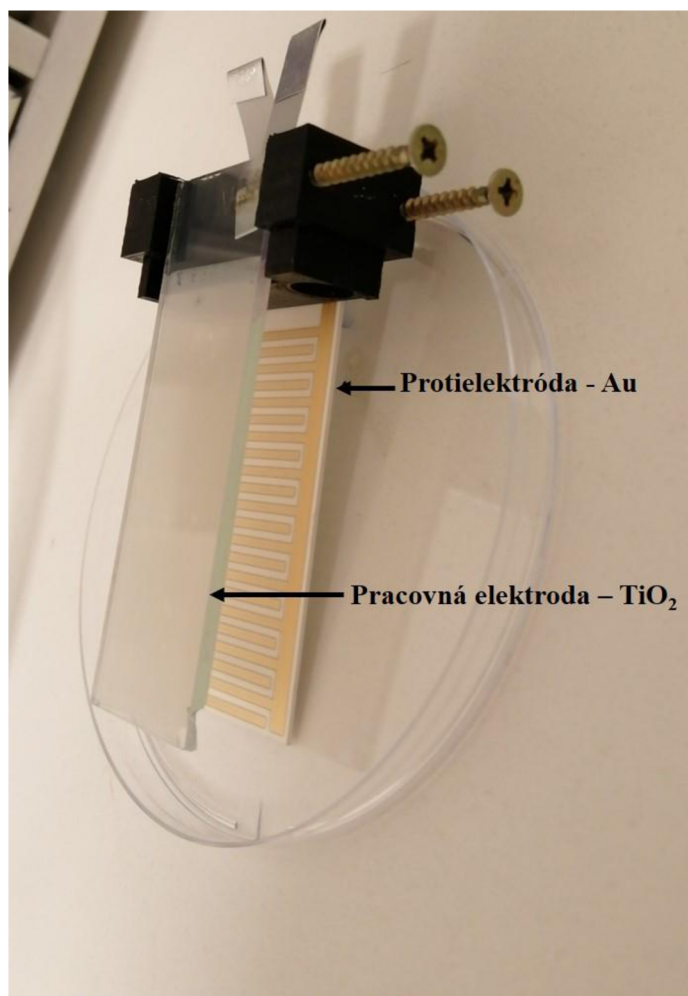


**Obr. 5** Elektrofotokatalytická aparatura. Z ľava: pohybná UV lampa; magnetická miešačka; kyveta z kremičitého skla; zdroj externého elektrického potenciálu.

Hlavnou zložkou reaktoru bol systém elektrochemického článku, zložený z dvoch elektród (viď. Obr. 6). Tisk tenkých vrstiev výsledného elektrochemického článku bol prevedený na inkjetovom depozičnom zariadení Dimatix Fujifilm a pomocou softwaru Dimatix Drop Manager. K tlači bolo použitých 16 trysiek a celkom boli vytlačené dve vrstvy inkoustu. Použitá pracovná elektróda pozostávala z elektrického vodiča, ktorý bol pokrytý tenkou vrstvou fotokatalytátoru oxidu titaničitého. Rozmery elektródy boli  $7,6 \times 2,7$  cm s aktívnou plochou  $41,04 \text{ cm}^2$ . Protielektróda bola pokrytá vrstvou zlata.

#### **3.4.7.1** *Príprava elektród*

Výroba pracovná elektróda prebehla metódou celoplošne tlačených planárnych fotoelektrochemických článkov s digitálnou katódou. Fotoanóda je tvorená skleneným substrátom s FTO vrstvou, ktorý bol pokrytý tenkou vrstvou fotokatalytátoru oxidu titaničitého nanosený materiálom tlačou. Atramentu oxidu titaničitého bol tvorený titánová disperziou zmesi oxidu P25 viazaná novým organokovovým spojivom. Tlačenie protielektródy s tenkou vrstvou zlata prebehlo na podklad z korundovej doštičky. Použili sa vertikálne paralelne separované elektródy, kvôli redukcii neaktívnych oblí planárnych elektrochemických článkov.



**Obr. 6** Elektródový systém

### 3.4.8 Postup merania

Pred začatím experimentu boli všetky komponenty aparatury ako kyveta, elektródy a magnetické miešadlo oplachované etanolom a sterilizovanou vodou, aby sa predišlo prípadnej kontaminácii zo vzduchu. Pripravený pracovný roztok o objeme 35 ml bol preliaty do kremennej kyvety, do ktorej bolo vložené magnetickým miešadlom. Následne do kyvety bol vložený elektrochemický článok.

Pri experimentoch, kedy bol reaktor ožarovaný UV-A lampou bola lampa zapnutá 5 minút pred spustením reakcie. Pri odoberaní vzoriek bola lampa prekrytá. Vzďialenosť lampy od reaktoru závisela od požadovanej intenzity ožiarenia od  $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  do  $4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Intenzita ožiarenia bola meraná pomocou UV metra. Pri experimentoch, kde bol aplikovaný zdroj externého elektrického potenciálu nastavený. Hodnota bola nastavená na 1 V a bol meraná digitálnym voltmetrom.

### **3.4.9 Stanovenie bakteriálnych buniek nepriamou metódou**

V prípade experimentov bakteriálnych buniek bolo z kyvety sterilne odobraných dvakrát 500 µl kontaminovanej vody pomocou mikropipety prenesený na dno prázdnej sterilnej Petriho misky v daných časových intervaloch experimentu (pre baktériu 0, 10, 20, 30, 40, 60 minút). V čase 0 minút bol prevedený trikrát vedľa seba. V nasledujúcich časových intervaloch bol prevedený vždy dvakrát paralelne vedľa seba. Zo skúmavky s riedením  $10^{-7}$ , bol tiež odobraný 1 ml a prenesený pomocou mikropipety na dno prázdnej Petriho misky, trikrát paralelne vedľa seba. Následne boli vzorky dvakrát preliate sterilným vytemperovaným agarom a krúživým pohybom boli premiešané.

Kultivácia prebiehala v biologickom termostate pri teplote 37 °C po dobu 48 hodín. Následným počítaním vyrastených kolónií na agarových platniach bol z priemernej hodnoty zistený počet buniek v 1 ml roztoku.

### **3.4.10 Stanovenie kvasinkových buniek nepriamou metódou**

V daných časových intervaloch experimentu (0, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120 minút) bolo z kyvety sterilne odobraných 100 µl kontaminovanej vody, ktorý bol pomocou mikropipety prenesený na agarovú platňu (Petriho misky s agarom, priemer 10 cm). Toto množstvo suspenzie bolo rozotrené po celej ploche agarovej platne sterilnou hokejkou. Odber bol v čase 0 minút bol prevedený trikrát a v časových intervaloch bol prevedený vždy dvakrát paralelne vedľa seba. Zo skúmavky s riedením  $10^{-4}$ , bolo tiež odobraný 100 µl a prenesený pomocou mikropipety na dno prázdnej Petriho misky, trikrát paralelne vedľa seba.

Kultivácia prebiehala v biologickom termostate pri teplote 28 °C po dobu 48 hodín. Následným počítaním vyrastených kolónií na agarových platniach bol z priemernej hodnoty zistený počet buniek v 100 µl roztoku.

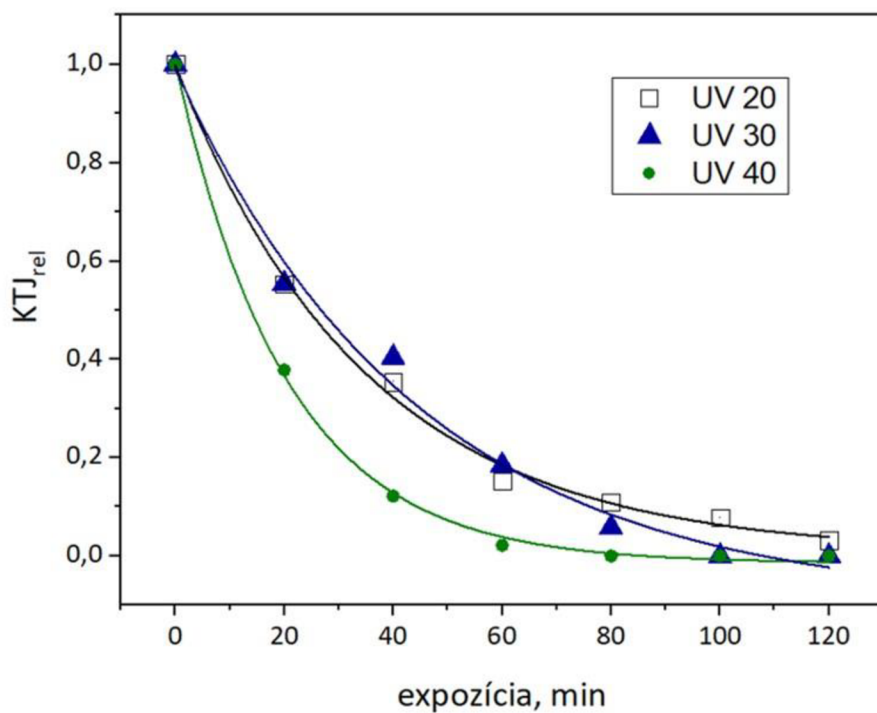
## 4. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Experimenty boli zamerané na použitie fotokatalytických a elektrofotokatalytických systémov k dezinfekcii vody. Ako modelový mikroorganizmus bola použitá baktéria *Escherichia coli*, na ktorej boli najskôr optimalizované podmienky ako intenzita ožiarenia a doba expozície. Následne boli podmienky aplikované aj na kvasinku *Candida glabrata*. Pri meraniach bolo použité desiatkové riedenie na získania vhodných koncentrácií mikroorganizmov. Pri baktérii sa vychádzalo z koncentrácie  $10^5$  CFU/ml, čomu odpovedala približná koncentrácia 200 CFU/ml. Pri kvasinke sa vychádzalo z koncentrácie  $10^3$  CFU/ml, čomu odpovedala približná koncentrácia od 2000 CFU/ml. Vyhodnotenie experimentov prebehlo stanovením počtu životaschopných buniek nepriamou metódou a vzorky boli odoberané v rozličných časoch vždy paralelne aby sa mohla stanoviť priemerná hodnota. V priebehu experimentov boli volené rôzne podmienky v závislosti na priebehu reakcií. Do grafov boli vynesené hodnoty relatívne miery prežitia vzhľadom na rozdielne počiatkové koncentrácie ( $K_{TJ_{rel}}$ ) v závislosti na dobe trvania expozície. Pri elektrofotokatalýze bolo vkladané napätie nastavené na hodnotu 1 V pre všetky reakcie kde bolo použité.

### 4.1 Vplyv intenzity žiarenia

Bol sledovaný vplyv intenzity ožiarenia na fotokatalytickú aj elektrofotokatalytickú dezinfekciu vody. Pre tieto účely boli prevedené série meraní s intenzitami ožiarenia  $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ako modelový mikroorganizmus bola použitá baktéria *Escherichii coli*, a pri meraniach bola sledovaná jej inaktivácia. Najskôr prebehli merania len za prítomnosti UV žiarenia s rôznymi intenzitami a následne boli tieto merania prevedené aj s aplikáciou externého potenciálu. Cieľom bolo preskúmať, či intenzita žiarenia má vplyv na inaktiváciu mikroorganizmov a nájsť optimálnu hodnotu intenzity žiarenia pre inaktiváciu vybranej baktérie.

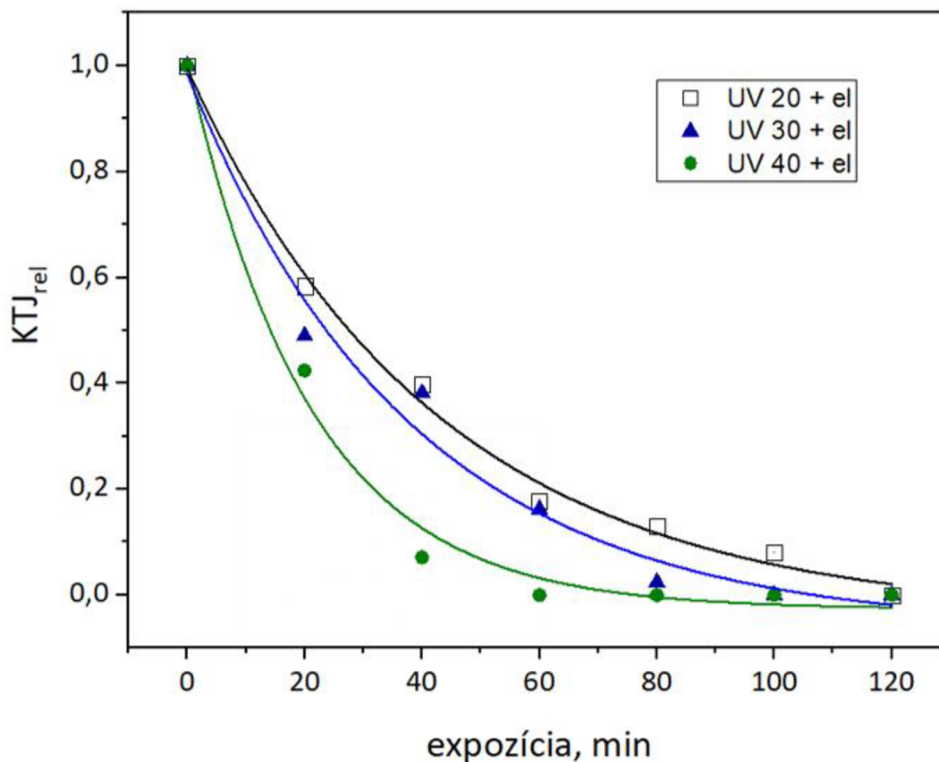
Výsledky experimentu pre fotokatalýzu sú zobrazené na Obr. 7. Z merania časovej závislosti na inaktiváciu baktérii pre jednotlivé intenzity ožiarenia môžeme vidieť, že podľa očakávania k najrýchlejšej inaktivácii dochádza pri najvyššej intenzite ožiarenia  $4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a k úplnej inaktivácii pri tomto ožiarení dochádza už po 60 minútach. Pri intenzite žiarenia  $3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  dochádza tiež k úplnej inaktivácii baktérii ale až po 100 minútach a pri intenzite žiarenia  $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  nedošlo k inaktivácii všetkých baktérii ani po dvoch hodinách.



**Obr. 7** Vplyv intenzity žiarenia na fotokatalytický proces

Merania intenzity žiarenia pri elektrofotokatalytickom procese sú uvedené na Obr. 8. Z obrázku môžeme vidieť, že aj s vloženým napätím reakcie prebiehajú podobným charakterom a potvrdilo sa, že aj v tomto prípade je ako najvhodnejšia intenzita žiarenie  $4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a znovu čas inaktivácie je 60 minút pri tejto intenzite.





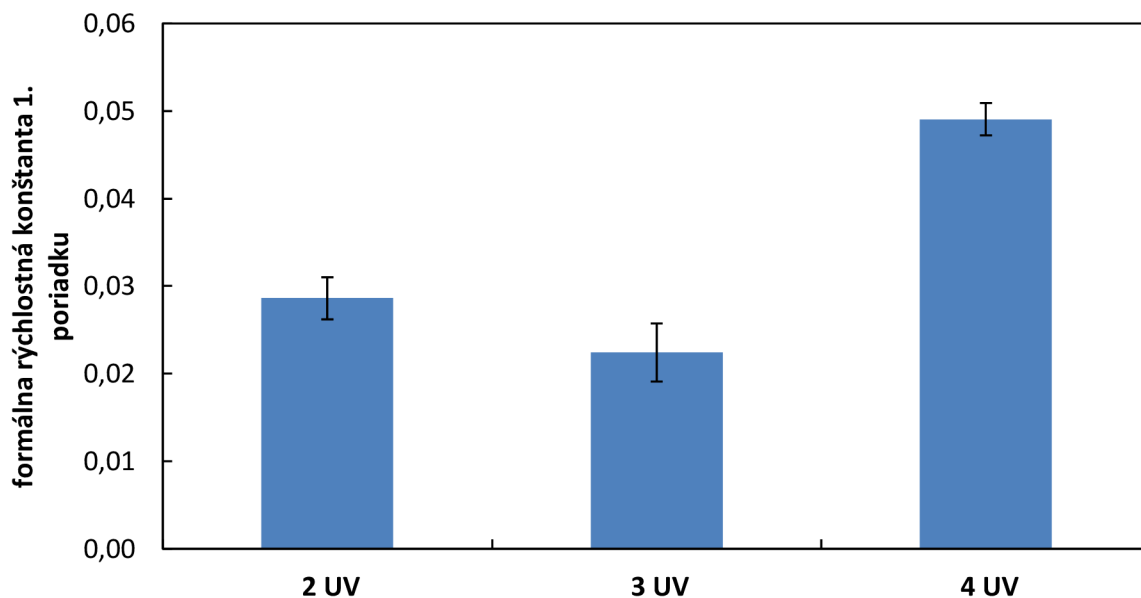
**Obr. 8** Vplyv intenzity žiarenia na elektrofotokatalytický proces

#### 4.2 Kinetika 1. poriadku pri reakciách v experimente

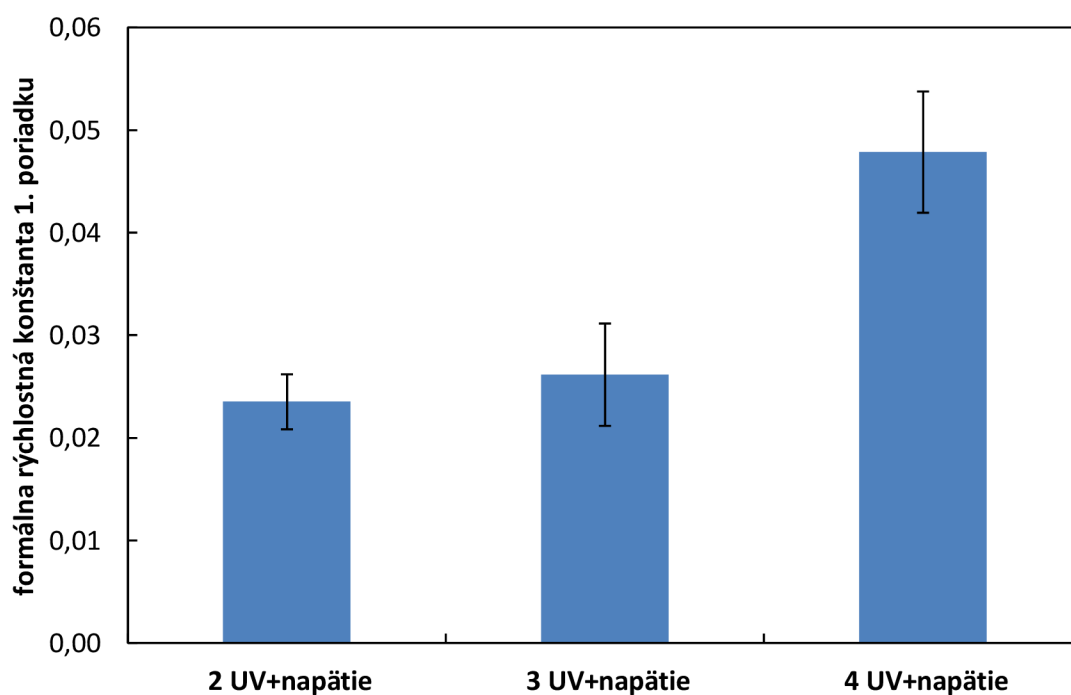
Heterogénna fotokatalýza a elektrofotokatalýza podlieha kinetike 1. poriadku. Formálne rýchlostné konštanty boli vypočítané z linearizovanej rovnice 1. poriadku :

$$-\ln \frac{c}{c_0} = k \cdot t \quad (12)$$

Formálna rýchlostná konštanta 1. poriadku je smernicou priamky a spolu s ich chybou sú pre vplyv intenzity na fotokatalýzu zobrazené na Obr. 9 a pre elektrofotokatalýzu na Obr. 8. Z obrázok pre fotokatalýzu vidíme, že najvyššia rýchlostná konštanta je pri intenzite žiarenia  $4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  a potvrdzuje sa tým najrýchlejší rozklad buniek. Pre elektrofotokatalýzu je tiež najvyššia pri tejto intenzite ožiarenie.



**Obr. 9** Formálne rýchlostné konštanty 1. poriadku pri použití rôznych intenzít UV žiarenia. Z ľava: 2 UV –  $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 3 UV –  $3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 4 UV –  $4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

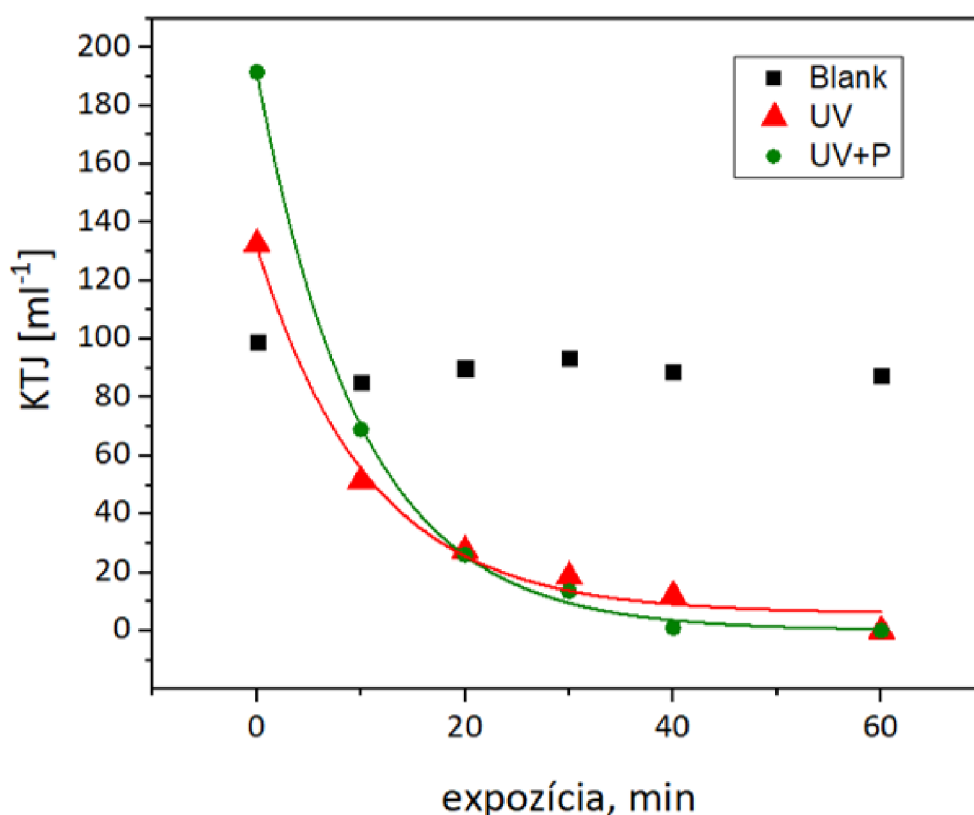


**Obr. 10** Formálne rýchlostné konštanty 1. poriadku pri použití rôznych intenzít UV + napätia. Z ľava: 2 UV + napätie –  $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  + napätie 1 V; 3 UV + napätie –  $3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  + napätie 1 V; 4 UV + napätie –  $4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  + napätie 1 V.

### 4.3 Elektrofotokatalytická a fotokatalytická dezinfekcia *Escherichia coli*

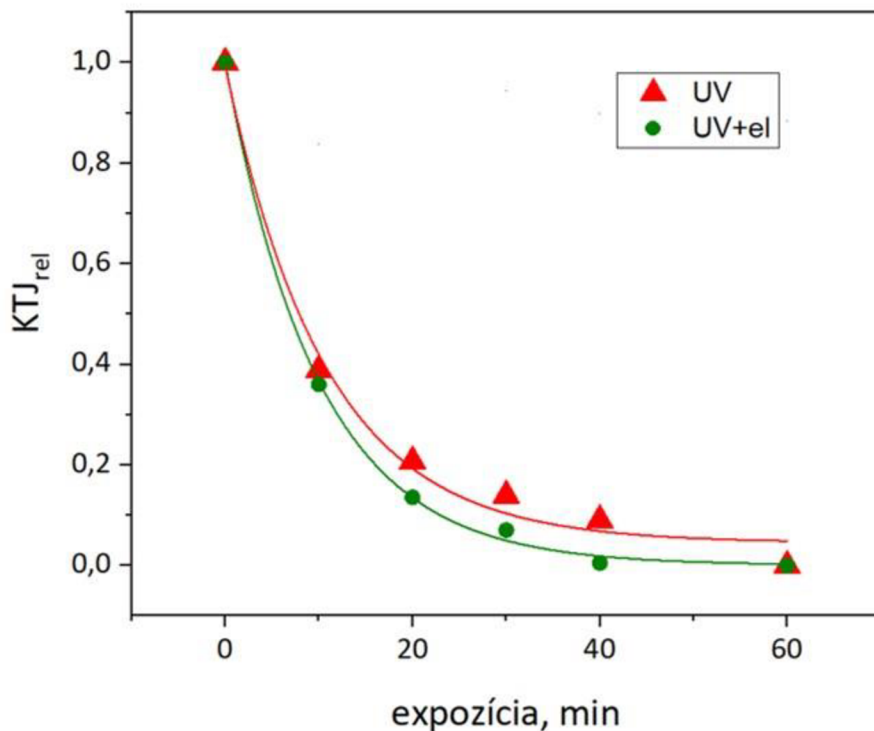
Z predchádzajúcich výsledkov bola určená ako najvhodnejšia intenzita žiarenia  $4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  na proces inaktivácie bakteriálnych buniek, preto táto intenzita bude aplikovaná pri všetkých ďalších experimentoch ako pre baktériu tak aj pre kvasinku. Tiež bolo pozorované, že za tejto intenzity dochádza k inaktivácii buniek už pri 60 minútach, preto bol čas expozície skrátený z dvoch hodín na jednu hodinu pre nasledujúce experimenty.

Na obr. Obr. 11 je znázornený experiment pre slepý pokus, s aplikáciou UV-žiarenia a aplikácia UV-žiarenia v kombinácii s vkladaným napätím pri dezinfekcii bakteriálnej suspenzie *Escherichia coli*. Pri aplikácii UV-žiarenia aj UV-žiarenia s vloženým napätím môžeme vidieť pokles počtu inaktivovaných buniek v porovnaní so slepým pokusom, ktorý dokazuje prítomnosť mikroorganizmov.



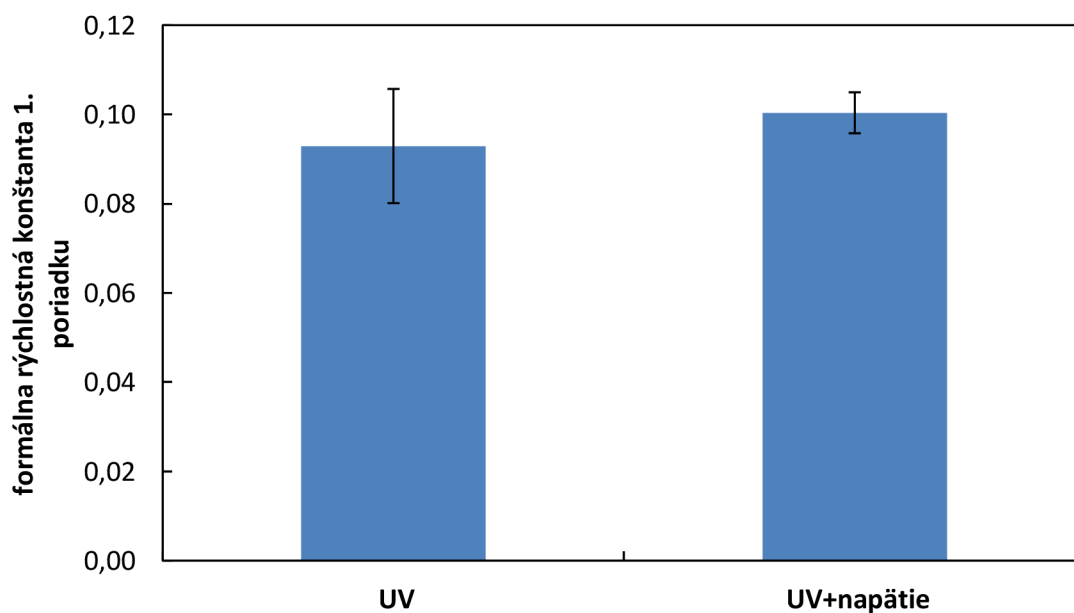
Obr. 11 Inaktivácia *E.coli*

Na lepšie znázornenie priebehu fotokatalýzy a elektrofotokatalýzy bolo do grafu na ose y vynesené relatívne množstvo baktérie vzhľadom na rozdielne počiatočné koncentrácie. Výsledný graf môžeme vidieť na Obr. 12. Po eliminácii pôvodnej odchýlky, môžeme vidieť, že počas 30 minút došlo pri aplikácii samotného UV-žiarenia k zníženiu životaschopných buniek približne o 79 %, zatiaľ, čo pri aplikácii UV-žiarenia s napätím v priebehu pol hodiny došlo k poklesu okolo 90 %. Z tohto môžeme usudzovať, že aplikácia elektrického potenciálu má pozitívny vplyv a urýchľuje rýchlosť inaktivácie bakteriálnych buniek.



**Obr. 12** Inaktivácia *E.coli* použitím UV-žiarenia a UV-žiarenia + napätia.

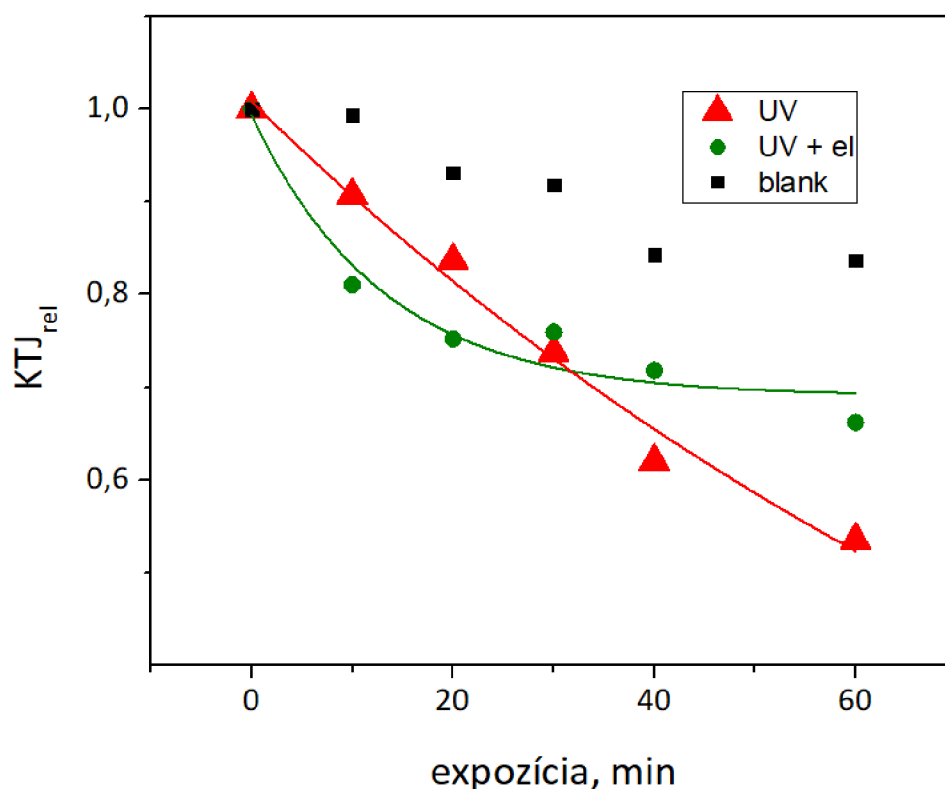
Aj v tomto prípade bola vypočítaná formálna rýchlostná konštanta 1. poriadku (podľa rovnice vid'. Kinetika 1. poriadku pri reakciách v experimente) a spolu s chybou sú zobrazené na Obr. 13. Vyššia rýchlosť reakcie bola určená pre elektrofotokatalýzu čo potvrdzuje aj Obr.13. a tým bolo overené, že elektrofotokatalytický proces je účinnejší za nami zvolených podmienok.



**Obr. 13** Formálne rýchlostné konštanty 1. poriadku pri inaktivácii *E.coli*.

#### 4.4 Elektrofotokatalytická a fotokatalytická dezinfekcia *Candida glabrata*

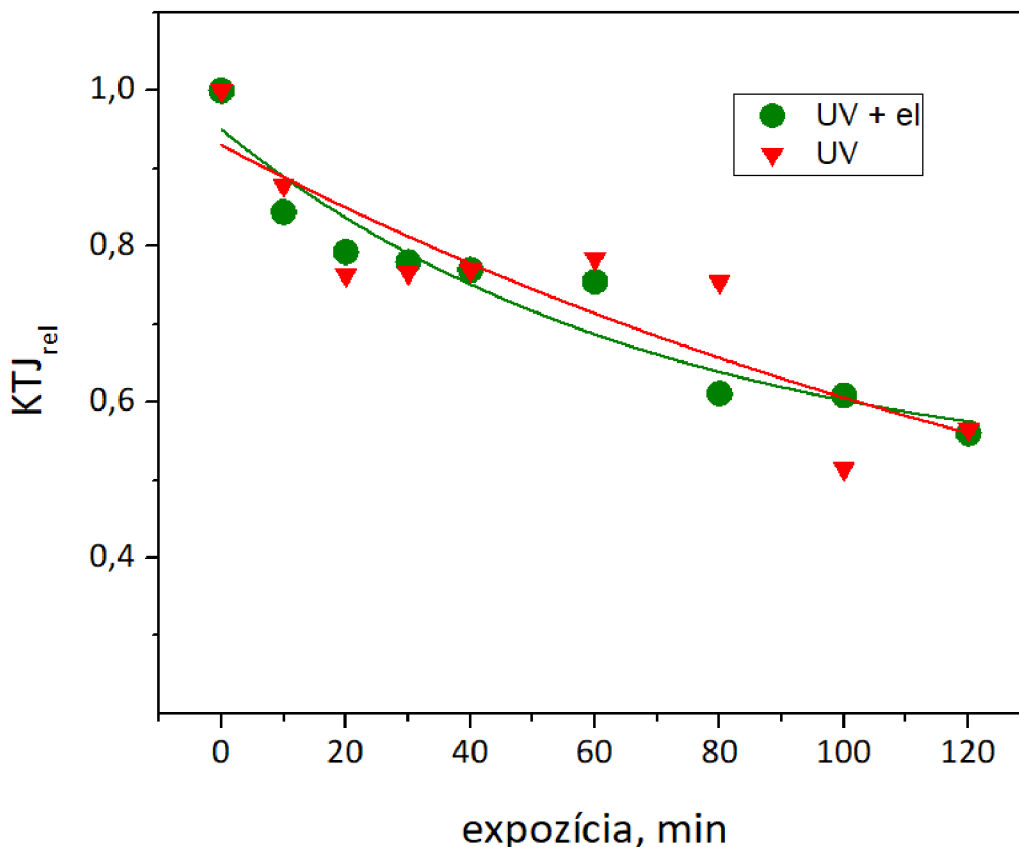
Najskôr pri inaktivácii kvasinky *Candida glabrata* boli zvolené rovnaké podmienky experimentu ako tie, ktoré boli vyhodnotené za najvhodnejšie pre dezinfekciu *E.coli*. Ako môžeme vidieť z Obr. 14 za týchto podmienok dochádza k rozkladu kvasinkových buniek, pretože s dlhšou reakčnou dobou sa pomaly znižoval počet prežitých buniek ale počas jednej hodiny nedošlo k úplnej inaktivácii všetkých životaschopných buniek. Preto tieto podmienky neboli vyhodnotené ako optimálne pre kvasinkovú kultúru, a preto v nasledujúcich experimentoch boli podmienky upravované.



Obr. 14 Inaktivácia *Candida glabrata*.

##### 4.4.1 Predĺženie času dezinfekcie pre *Candidu glabrata*

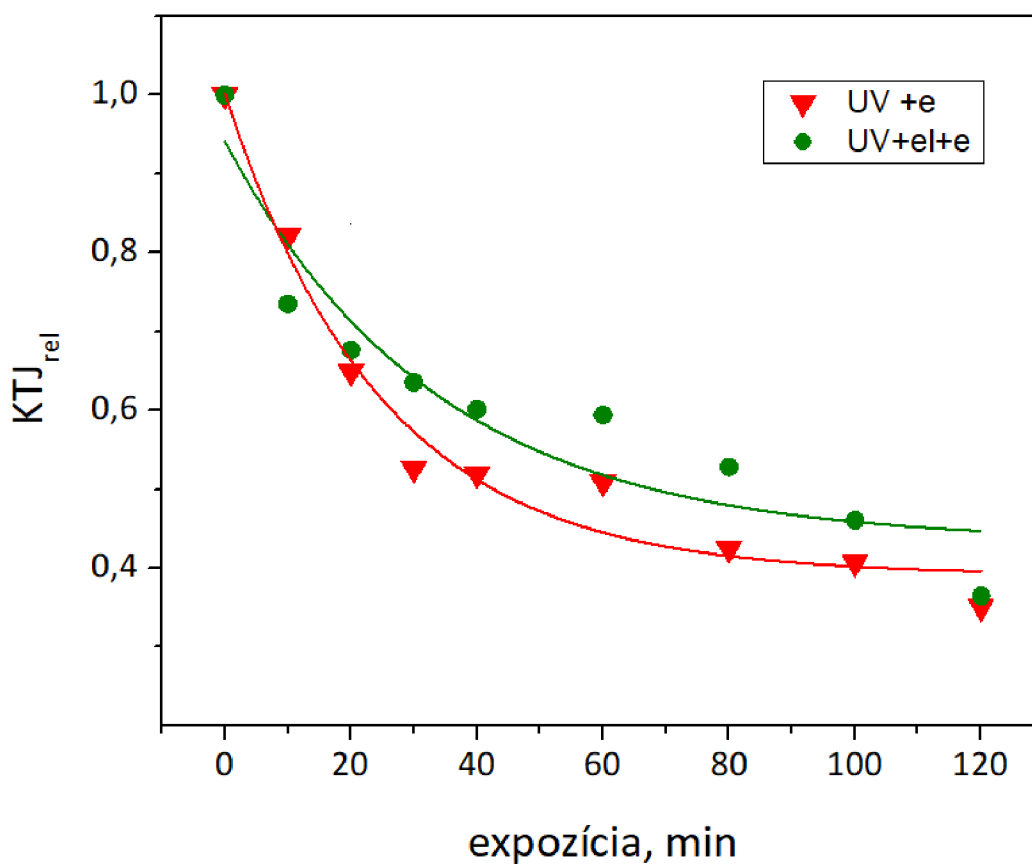
Keďže v predchádzajúcom experimente bolo zistené, že jedna hodina nie je postačujúca pre úplnú inaktiváciu bol predĺžený čas expozície na 120 minút aby sa zistilo, či s predĺženým časom dochádza k vyššiemu počtu uhynutých buniek. Výsledok je zobrazený na Obr. 15. Ani s predĺženým časom sa nepodarilo odstrániť kvasinky z roztoku ani za použitia fotokatalýzy ani elektrofotokatalýzy. Môžeme vidieť nepravidelný priebeh reakcie v oboch prípadoch. Po dvoch hodinách expozície nedošlo ani k 50 % úhynu buniek. Preto sa podmienky ďalej menili.



Obr. 15 Inaktivácia *Candida glabrata* predĺžený čas.

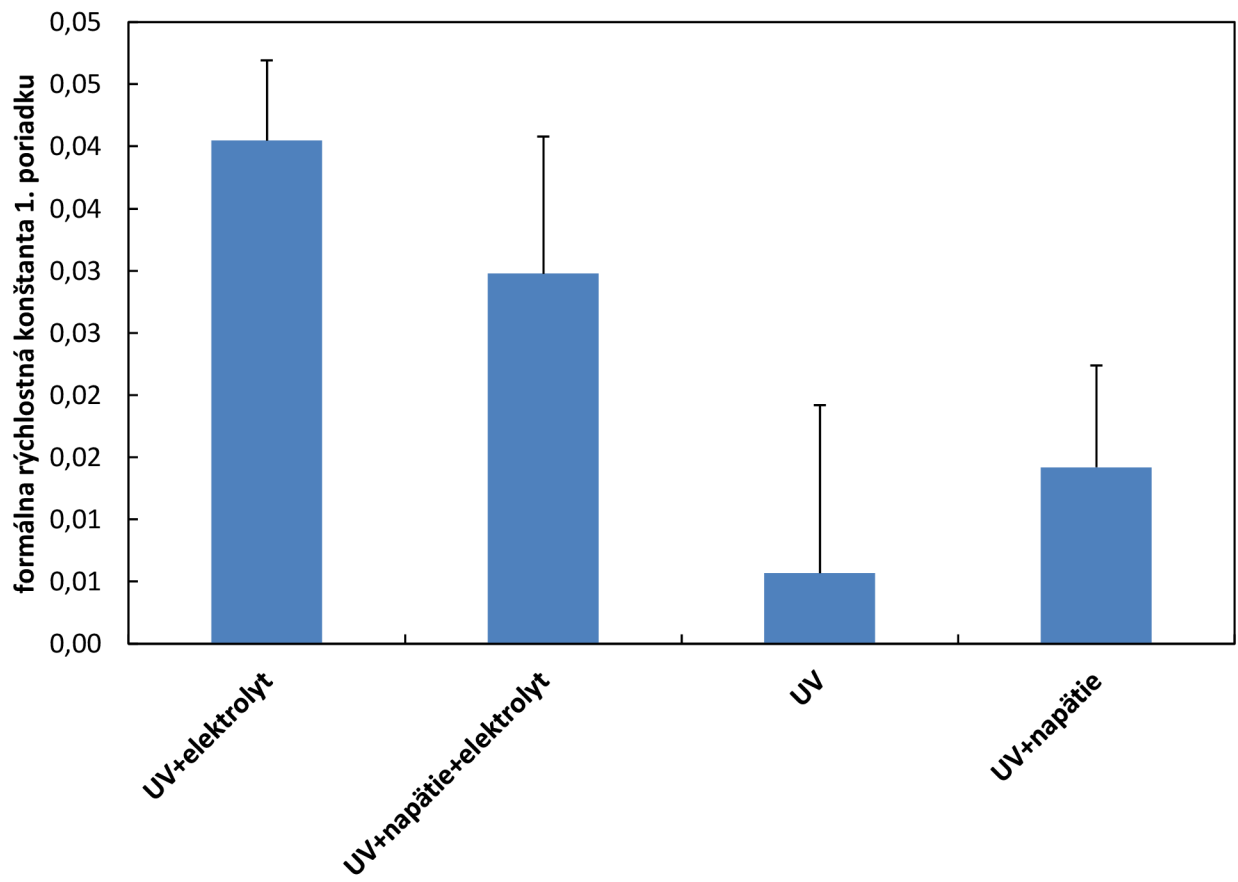
#### 4.4.2 Vplyv elektrolytu na dezinfekciu *C. glabrata*

Keďže ani s predĺžením časom sa nedosiahlo požadovaného výsledku bol pridaný elektrolyt na zvýšenie vodivosti roztoku na základe predpokladu urýchlenia priebehu reakcie. Z Obr. 16 vyplýva, že prídanie elektrolytu malo pozitívny vplyv na reakciu a účinok fotokatalytických a elektrofotokatalytických procesov. Hoci sa nepodarilo znovu inaktivovať všetky živé bunky ale došlo k výraznému poklesu buniek. Po dvoch hodinách experimentu dochádza k rozkladu približne 30% životaschopných buniek. Tiež môžeme vidieť, že v tomto prípade vložené napätie nevedlo k zlepšeniu účinku, pravdepodobne to mohlo byť spôsobené tým, že vybraný mikroorganizmus je náchylnejší na generované kyslíkové radikály, ktoré výrazne poškadzujú štruktúru buniek. Vplyv na reakciu mohla mať aj východzia koncentrácia, ktorá bola desaťnásobne vyššia ako v prípade baktérie.



**Obr. 16** Inaktivácia *Candida glabrata* s pridaným elektrolytom.

Boli vypočítané formálne rýchlostné konštanty 1. poriadku (podľa rovnice vid'. Kinetika 1. poriadku pri reakciách v experimente) pre dezinfekciu s predĺženým časom s a bez použitia elektrolytu a spolu s chybou sú zobrazené na Obr. 17. Výsledky formálnych rýchlostných konštánt jednoznačne preukázali vplyv elektrolytu na rýchlosť reakcie.



Obr. 17 Formálne rýchlostné konštanty 1. poriadku pri inaktivácii *C. glabrata*.



## 5. ZÁVER

Cieľom diplomovej práce bolo overiť elektrofotokatalytickú dezinfekciu vo vodnom prostredí na vybraných mikroorganizmoch. Oxid titaničitý bol použitý ako fotokatalyzátor vzhľadom na jeho antimikrobiálne a dezinfekčné účinky pri ožiarení UV svetlom. Na preukázanie elektrofotokatalytických účinkov oxidu titaničitého bola ako modelový mikroorganizmus vybraná koliformná gramnegatívna baktéria *Escherichia coli*. Pre tento experiment bola vhodná vďaka jej rýchlemu rastu a aj kvôli tomu, že vo vodách sa vyskytuje ako indikátor fekálneho znečistenia. Ako druhým mikroorganizmom bola vybraná kvasinka *Candida glabrata*, pretože patrí do rodu *Candida*, ktoré sú vo vodách zodpovedné za vznik kandidóz. Bola tiež vybraná pre jej dobrú kultiváciu a pozorovateľnosť na agarových platniach pri nepriamom stanovení počtu buniek.

Najskôr bol skúmaný vplyv intenzity žiarenia na fotokatalyzátor v priebehu elektrofotokatalýzy aj fotokatalýzy. Pri experimentoch boli použité a porovnávané tri intenzity žiarenia, a to konkrétne  $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Experimenty prebiehali podľa očakávania a ako najúčinnějšía bola najvyššia volená intenzita žiarenia. Vybraná intenzita  $4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  bola aplikovaná pri ďalších experimentoch.

Pri dezinfekcii *Escherichia coli* z roztoku bolo na fotokatalytický reaktor najskôr aplikované len UV-žiarenie a potom aj v kombinácii externým elektrickým potenciálom. Bolo preukázané že vložené napätie viedlo k rýchlejšej inaktivácii buniek *E.coli*, vďaka väčšej tvorbe hydroxylových radikálov pretože bola potlačená rekombinácia párov elektrón-diera a mohlo reagovať viac nosičov náboja.

Pre ďalšie experimenty bola použitá kvasinková kultúra *Candida glabrata*. Najskôr bola doba expozície určená na jednu hodinu. Táto doba bola nedostačujúca preto bola predĺžená doba expozície na dve hodiny. Ani predĺženým časom však nedošlo k úplnému zníženiu životaschopných buniek.

Preto bol pridaný elektrolyt síran sodný. Za použitia elektrolytu síranu sodného sa dosiahli najlepšie výsledky pri fotokatalýze, kedy došlo k inaktivácii približne 60% kvasinkových buniek z roztoku. Z toho môžeme usúdiť, že na fotokatalytické a elektrofotokatalytické procesy má vplyv aj prídanie elektrolytu, kedy dochádza k zvýšeniu vodivosti roztoku a pozorovala sa vyššia účinnosť. Pri inaktivácii kvasinky *C.glabrata* s ohľadom na relatívne veľkú chybu určenia formálnej rýchlostnej konštanty jednotlivých typov reakcií, sú rozdiely formálnych rýchlostných konštánt štatisticky nevýznamné. To neumožňuje jednoznačne preferovať elektrofotokatalytickú reakciu pred fotokatalytickou. Jednoznačným dôkazom je zvýšenie formálnej rýchlostnej konštanty v prípade fotokatalytickej reakcie v prítomnosti elektrolytu, ktorý priblížil vodivosť roztoku k vodivosti bežnej pitnej vody.

Účinky fotokatalýzy a elektrofotokatalýzy sú na rozdielne druhy mikroorganizmov odlišné. Tieto odchýlky sú z najväčšou pravdepodobnosťou spôsobené rozdielnou štruktúrou bunkovej steny, ktorej stavba v prípade baktérii a kvasiniek sa líši. Pri dezinfekcii týmito metódami bola rezistentnejšia kvasinka, ktorá má pevnejšiu bunkovú stenu. Prevedené experimenty dokazujú,

že fotokatalytická dezinfekcia pitnej vody, obvykle s vodivosťou 300 až 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , môže byť úspešná a podporená elektrofotokatalytickým procesom.

## 6. ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] DAGHRIR, R., P. DROGUI a D. ROBERT. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012, 238, 41-52. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.04.009. ISSN 10106030.
- [2] ORIMOLADE, Benjamin O., Babatunde A. KOIKI, Gbenga M. PELEYEJU a Omotayo A. AROTIBA. Visible light driven photoelectrocatalysis on a FTO/BiVO<sub>4</sub>/BiOI anode for water treatment involving emerging pharmaceutical pollutants. *Electrochimica Acta*. 2019, **307**, 285-292. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.217. ISSN 00134686.
- [3] MAIS, Laura, Michele MASCIA, Simonetta PALMAS a Annalisa VACCA. Photoelectrochemical oxidation of phenol with nanostructured TiO<sub>2</sub>-PANI electrodes under solar light irradiation. *Separation and Purification Technology*. 2019, **208**, 153-159. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.03.074. ISSN 13835866.
- [4] Dzik, P., Veselý, M., Blašková, M. et al. *J Appl Electrochem* (2015) 45: 1265. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0893-1>.
- [5] M. Neumann-Spallart, Aspects of photocatalysis on semiconductors: Photoelectrocatalysis, *Chimia*, 61 (2007) 806-809.
- [6] LI, Yunzhen, Feng ZHOU, Zhenyu ZHU, Fan WU a Jingdong ZHANG. Inactivating marine microorganisms for photoelectrocatalysis by ZnWO<sub>4</sub> electrode obtained by surfactant-assisted synthesis. *Applied Surface Science*. 2019, **467-468**, 819-824. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.10.186. ISSN 01694332.
- [7] ESWAR, Neerugatti KrishnaRao, Satyapaul A. SINGH a Giridhar MADRAS. Photoconductive network structured copper oxide for simultaneous photoelectrocatalytic degradation of antibiotic (tetracycline) and bacteria (*E. coli*). *Chemical Engineering Journal*. 2018, 332, 757-774. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.117. ISSN 13858947.
- [8] CHONG, Meng Nan, Bo JIN, Christopher W.K. CHOW a Chris SAINT. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*. 2010, **44**(10), 2997-3027. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.039. ISSN 00431354.
- [9] FUJISHIMA, Akira, Kazuhito HASHIMOTO a Toshiya WATANABE. *TiO<sub>2</sub> Fotokatalýza: základy a aplikace*. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903-1133-4.
- [10] PEKAŘ, Miloslav. *Fyzikální chemie a fotochemie: [praktikum]*. Brno: Vysoké učení technické, 2003. ISBN 80-214-2470-2.
- [11] LAXMA REDDY, P.Venkata, Beluri KAVITHA, Police Anil KUMAR REDDY a Ki-Hyun KIM. TiO<sub>2</sub>-based photocatalytic disinfection of microbes in aqueous media: A review. *Environmental Research*. 2017, 154, 296-303. DOI: 10.1016/j.envres.2017.01.018. ISSN 00139351.
- [12] AMETA, Rakshit a Suresh C. AMETA. *Photocatalysis: Principles and Applications*. Florida: CRC Press, 2017, s. 1-6. ISBN 9781482254938.

- [13] Zhou, Lvshan & Guo, Xiaogang & Lai, Chuan & Wang, Wei. (2018). Electro-photocatalytic degradation of amoxicillin using calcium titanate. *Open Chemistry*. 16. 949-955. DOI: 10.1515/chem-2018-0108.
- [14] DOMÍNGUEZ-ESPÍNDOLA, Ruth Belinda, Carmina BRUGUERA-CASAMADA, Susana SILVA activation MARTÍNEZ, Rosa María ARAUJO, Enric BRILLAS a Ignasi SIRÉS. Photoelectrocatalytic in[11] of *Pseudomonas aeruginosa* using an Ag-decorated TiO<sub>2</sub> photoanode. *Separation and Purification Technology*. 2019, **208**, 83-91. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.05.005. ISSN 13835866.
- [15] NAVRÁTIL, Vladislav a Lukáš PAWERA. *Fotokatalýza v praxi a ve škole*. Brno: Masarykova univerzita, 2014. ISBN 978-80-210-7157-5.
- [16] LITTER, Marta I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B, Environmental* [online]. Elsevier B.V, 1999, 1 November 1999, **23**(2), 89-114
- [17] ALROUSAN, Dheaya M.A., Patrick S.M. DUNLOP, Trudy A. MCMURRAY a J. Anthony BYRNE. Photocatalytic inactivation of *E. coli* in surface water using immobilised nanoparticle TiO<sub>2</sub> films: Lecture Notes from the 2nd ERCOFTAC Summerschool held in Stockholm, 10-16 June, 1998. *Water Research*. 2009, **43**(1), 47-54.
- [18] KRAUS, Miloš, Ludvík BERÁNEK a Petr SCHNEIDER. *Chemická kinetika pro inženýry*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1978, s. 157. Teoretická knižnice inženýra.
- [19] SHAN, Ang Ying, Tinia Idaty Mohd. GHAZI a Suraya Abdul RASHID. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A, General* [online]. Elsevier B.V, 2010, 1 December 2010, **389**(1), 1-8. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.053. ISSN 0926-860X.
- [20] CHEN, Xiaobo a Samuel S. MAO. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews* [online]. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA (US), 2007, 23 June 2007, **107**(7), 2891-2959. DOI: 10.1021/cr0500535. ISSN 0009-2665.
- [21] LIU, Yushan, Peifang WANG, Chao WANG a Yanhui AO. Polymeric carbon nitride coated Nb-TiO<sub>2</sub> nanorod arrays with enhanced photoelectrocatalytic activity under visible light irradiation. *Inorganic Chemistry Communications*. 2019, **101**, 113-116. DOI: 10.1016/j.inoche.2018.12.017. ISSN 13877003.
- [22] QUAN, Xie, Xiuli RUAN, Huimin ZHAO, Shuo CHEN a Yazhi ZHAO. Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO<sub>2</sub> nanotube film electrode. *Environmental Pollution*. 2007, **147**(2), 409-414. DOI: 10.1016/j.envpol.2006.05.023. ISSN 02697491.
- [23] YANG, Juan, Jun DAI, Chuncheng CHEN a Jincui ZHAO. Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with TiO<sub>2</sub>-film electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009, **208**(1), 66-77. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2009.08.007. ISSN 10106030.

- [24] MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A., Sergio FERRO, Chuncheng CHEN a Jincal ZHAO. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 2006, 35(12), 1324-1340. DOI: 10.1039/B517632H. ISSN 0306-0012.
- [25] LI, X.Z., F.B. LI, C.M. FAN a Y.P. SUN. Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO<sub>2</sub> mesh photoelectrode. *Water Research.* 2002, 36(9), 2215-2224. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00440-7. ISSN 00431354.
- [26] QUAN, Xie, Shuo CHEN, Jing SU, Jingwen CHEN a Guohua CHEN. Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO<sub>2</sub>/Ti electrode. *Separation and Purification Technology.* 2004, 34(1-3), 73-79. DOI: 10.1016/S1383-5866(03)00177-1. ISSN 13835866.
- [27] NEUMANN-SPALLART, Michael. Aspects of Photocatalysis on Semiconductors: Photoelectrocatalysis. *Swiss Chemical Society* [online]. 2007, December 2007, 61(12), 806-809
- [28] BARD, Allen J. a Larry R. FAULKNER. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2. Hoboken: John Wiley, 2001, s. 158,487,580. ISBN 0-471-04372-9
- [29] DZIK, Petr, Michal VESELÝ, Martina PACHOVSKÁ a Michael NEUMANN-SPALLART. All-printed planar photoelectrochemical cells with digitated cathodes for the oxidation of diluted aqueous pollutants. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017, 16 September 2016, 24(14), 12547-12555
- [30] DZIK, Petr, Michal VESELÝ, Marcela KRÁLOVÁ a Michael NEUMANN-SPALLART. Ink-jet printed planar electrochemical cells. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2015, 178, 186-191. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.030. ISSN 09263373.
- [31] AIT AOUAJ, M. Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin* [online]. 2009, 44(7), 1458-1461 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.1016/J.MATERRESBULL.2009.02.019. ISSN 0025-5408.
- [32] PALMAS, S., A.M. POLCARO, J. Rodriguez RUIZ, A. DA POZZO, A. VACCA, M. MASCIA, F. DELOGU a P.C. RICCI. *Effect of the mechanical activation on the photoelectrochemical properties of anatase powders.* DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.07.058. ISBN 10.1016/j.ijhydene.2009.07.058.
- [33] BRILLAS, Enric a Carlos A. MARTÍNEZ-HUITLE. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2015, 166-167, 603-643. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.11.016. ISSN 09263373.
- [34] PAREEK, Vishnu, Siewhui CHONG, Moses TADÉ a Adesoji A. ADESINA. Light intensity distribution in heterogenous photocatalytic reactors. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering.* 2008, 3(2), 171-201. DOI: 10.1002/apj.129. ISSN 19322135.

- [35] MAULIDIYAH, Thamrin AZIS, Andi Tenri NURWAHIDAH, Dwipayogo WIBOWO a Muhammad NURDIN. *Photoelectrocatalyst of Fe co-doped N-TiO<sub>2</sub>/Ti nanotubes: Pesticide degradation of thiamethoxam under UV-visible lights*. 2017, **8**, 103-111. DOI: 10.1016/j.enmm.2017.06.002. ISSN 22151532
- [36] SUHADOLNIK, Luka, Matic KRIVEC, Kristina ŽAGAR, Goran DRAŽIĆ a Miran ČEH. A TiO<sub>2</sub>-nanotubes-based coil-type microreactor for highly efficient photoelectrocatalytic degradation of organic compounds. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017, **47**, 384-390. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.12.009. ISSN 1226086X
- [37] ZHAO, Yang, Wenkai CHANG, Zhiding HUANG, Xugen FENG, Lin MA, Xiaoxia QI a Zenghe LI. Enhanced removal of toxic Cr(VI) in tannery wastewater by photoelectrocatalysis with synthetic TiO<sub>2</sub> hollow spheres. *Applied Surface Science*. 2017, **405**, 102-110. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.306. ISSN 01694332.
- [38] CARDOSO, Juliano Carvalho, Guilherme Garcia BESSEGATO a Maria Valnice BOLDRIN ZANONI. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. *Water Research*. 2016, **98**, 39-46. DOI: 10.1016/j.watres.2016.04.004. ISSN 00431354.
- [39] PIRES, Regina H., Michelle F. BRUGNERA, Maria Valnice B. ZANONI a Maria José S.M. GIANNINI. Effectiveness of photoelectrocatalysis treatment for the inactivation of *Candida parapsilosis sensu stricto* in planktonic cultures and biofilms. *Applied Catalysis A: General*. 2016, **511**, 149-155. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.11.036. ISSN 0926860X.
- [40] NEUMANN-SPALLART, M., S.S. SHINDE, M. MAHADIK a C.H. BHOSALE. Photoelectrochemical degradation of selected aromatic molecules. *Electrochimica Acta* [online]. 2013, **111**, 830-836 [cit. 2016-04-10]. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.080. ISSN 00134686.
- [41] THABET, Sana, France SIMONET, Marc LEMAIRE, Chantal GUILLARD, Pascale COTTON a A. A. BRAKHAGE. Impact of Photocatalysis on Fungal Cells: Depiction of Cellular and Molecular Effects on *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied and Environmental Microbiology*. 2014, **80**(24), 7527-7535. DOI: 10.1128/AEM.02416-14. ISSN 0099-2240.
- [42] BITTON, Gabriel. *Wastewater microbiology*. 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Liss, John Wiley, c2005. ISBN 04-716-5071-4.
- [43] ŠILHÁNKOVÁ, Ludmila. *Mikrobiologie pro potravináře a biotechnologii*. Vyd. 3., opr. a dopl., v nakl. Academia 1. vyd. Praha: Academia, 2002. ISBN 80-200-1024-6.
- [44] ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Jana. *Mikrobiologie v technologii vod*. 3rd ed. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2004. ISBN 80-708-0534-X.

## 7. ZOZNAM SKRATIEK

ROS — reaktívne formy kyslíka

TiO<sub>2</sub> — oxid titaničitý

UV svetlo — ultrafialové svetlo

*E.coli* — *Escherichia coli*

*C.glabrata* — *Candida glabrata*

vc — valenčný pás

cb — vodivostný pás

h<sup>+</sup> — elektrónová diera

e<sup>-</sup> — elektróny