



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**ÚČINNOST SEPARACE VODNÍCH POLUTANTŮ NA
POLOPROVOZNÍM FOTOREAKTORU**

SEPARATION EFFICIENCY OF WATER POLLUTANTS ON PILOT PLANT PHOTOREACTOR

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Daniel Melicher

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1344/2018
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Daniel Melicher**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Účinnost separace vodních polutantů na poloprovozním fotoreaktoru

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše separace vodních polutantů na fotoreaktorech;
2. Zprovoznění poloprovozního fotoreaktoru pro vybraný vodný polutant;
3. Experimentální práce prověřující efektivitu separace zvoleného vodného polutantu pro danou kapalinovou disperzi;
4. Vyhodnocení experimentů.

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. Daniel Melicher
student(ka)

prof. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá fotokatalýzou organických polutantov na UV aktivovaných časticiach anatasu samostatne a s prídavkom peroxidu vodíka a na samotnom peroxide vodíka. Meranie sa realizuje na poloprevádzkovom UV fotoreaktore. Cieľom diplomovej práce je zistiť účinnosť degradácie azofarbív a antibiotík. Úroveň degradácie azofarbív a antibiotík sa meria pomocou UV-VIS spektrometrie.

ABSTRACT

The thesis deals with photocatalysis of organic pollutants on UV-activated anatase particles, on UV-activated anatase particles with hydrogen peroxide and hydrogen peroxide itself. The measurement is carried out on a pilot plant UV photoreactor. The aim of the thesis is to determine the effectiveness of azo dyes and antibiotics degradation. The level of azo dyes and antibiotics degradation is measured by UV-VIS spectrometry.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

fotokatalýza, polutant, reaktor, UV, anatas, oxid titaničitý, peroxid vodíka, suspenzia

KEYWORDS

photocatalysis, pollutant, reactor, UV, anatase, titanium dioxide, hydrogen peroxide, suspension

MELICHER, Daniel. *Účinnost separace vodních polutantů na poloprovozním fotoreaktoru*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/113407>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Svěrák.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá na komerčné účely len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....

podpis študenta

POĎAKOVANIE

Chcel by som vyjadriť veľké poďakovanie vedúcemu diplomovej práce prof. Ing. Tomášovi Svěrákovi, CSc. za odborné rady pri konzultácii a za trpezlivosť. Ďalej by som chcel poďakovať Libomírovi Mikšíkovi za vecné rady a pomoc pri realizácii merania v laboratóriu. Chcel by som sa poďakovať aj mojim kamarátom, ktorí mi pomáhali pri vypracovaní diplomovej práce. Veľká vďaka patrí mojej rodine a priateľke za ich trpezlivosť, morálnu a materiálnu podporu, ktorú mi poskytovali počas celej doby štúdia. V neposlednom rade by som sa chcel poďakovať kolegovi a kamarátovi Bc. Marekovi Kurtákovi za spoluprácu pri realizácii diplomovej práce.

OBSAH

[1] ÚVOD	7
[2] CIEL PRÁCE.....	8
[3] TEORETICKÁ ČASŤ	9
3.1 Fotokatalýza.....	9
3.1.1 Homogénna fotokatalýza	9
3.1.2 Heterogénna fotokatalýza	9
3.1.3 Princíp fotokatalýzy	10
3.1.4 História a vývoj fotokatalýzy	11
3.1.5 Kinetika reakcie	12
3.1.6 Oxid titaničitý ako fotokatalyzátor	13
3.1.7 Fyzikálne parametre ovplyvňujúce fotoaktivitu TiO ₂	14
3.2 Fotolýza	14
3.2.1 Fotolýza za prítomnosti H ₂ O ₂ a UV žiarenie	14
3.3 Oxid titaničitý	15
3.3.1 História.....	15
3.3.2 Prírodné formy TiO ₂	16
3.3.2.1 Anatas.....	16
3.3.2.2 Rutil.....	17
3.3.2.3 Brookit.....	18
3.3.3 Výroba oxidu titaničitého	19
3.3.3.1 Sulfátový spôsob.....	19
3.3.3.2 Chloridový spôsob.....	20
3.4 Hodnotenie fotokatalytickej aktivity	21
3.4.1 ISO 10678: 2010 – Určenie fotokatalytickej aktivity tuhých povrchov vo vodnom roztoku degradáciou metylénovej modrej	21
3.4.2 ISO 10676: 2010 – Testovacia metóda na zistenie účinnosti čistenia vody polovodičovými fotokatalytickými materiálmi meraním schopnosti tvorby aktívneho kyslíka	22
3.5 Výskyt liečiv v zdrojoch pitnej vody	23
3.6 Briliantová modrá	25
3.7 Fotokatalytický reaktor	25
3.7.1 Historický prehľad.....	25
3.7.2 Dizajn fotokatalyzátora.....	26
3.7.3 Predošlé výskumy rozkladu briliantovej modrej na fotoreaktore	28
[4] EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	31
4.1 Použité suroviny, zariadenia a software	31
4.1.1 Použité suroviny.....	31
4.1.2 Použité zariadenia	31
4.1.3 Použitý softvér	31
4.2 Poloprevádzkový fotoreaktor	31

4.2.1	Popis poloprevádzkového fotoreaktora.....	31
4.2.2	Elektrické zapojenie fotoreaktora	34
4.2.3	Polypropylénová membrána	37
4.2.4	Manuálny vsádzkový mód	38
4.3	UV-VIS spektrofotometria	39
4.4	Postup prípravy vzoriek.....	40
4.4.1	Nastavenie poloprevádzkového fotoreaktora pri meraniach.....	41
[5]	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	44
5.1	Referenčné merania.....	44
5.2	Fotokatalyzátor TiO₂.....	47
5.3	Fotokatalyzátor H₂O₂.....	47
5.4	Fotokatalyzátor TiO₂ + H₂O₂.....	49
5.5	Rozklad antibiotík	50
[6]	ZÁVER	52
[7]	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV.....	54
[8]	PRÍLOHA	59

[1] ÚVOD

Fotokatalytická degradácia organických polutantov priťahuje v poslednom období čoraz viac pozornosti. Dôvodom je fakt, že v súčasnej dobe dochádza k silnému znečisťovaniu odpadových vôd organickými polutantami, napr. antibiotikami, hormónmi a pod. Dôvodom nebezpečnosti hormónov a antibiotík je skutočnosť, že štandardné čističky odpadových vôd ich nedokážu rozložiť a všetky tieto polutanty opúšťajú čističku odpadových vôd nerozložené. Následne dochádza ku kumulácii týchto nebezpečných látok v spodných vodách. Táto voda sa využíva ako pitná a úžitková voda. Touto cestou dochádza k tomu, že polutanty, ktoré sa antropogénnou cestou dostali do vody, sa vracajú späť do ľudského organizmu, čo môže zapríčiniť zdravotné problémy konzumentov znečistenej vody. Ďalším problémom je, že z tohto dôvodu antibiotiká strácajú účinnosť, keďže baktérie získavajú rezistenciu voči antibiotikám. Problém je o to vážnejší, že tieto polutanty sa v prírode kumulujú a ľudia ich vypúšťajú čoraz viac do odpadových vôd. Fotokatalytická degradácia sa ukazuje ako relatívne efektívna metóda degradácie týchto polutantov. Avšak táto metóda naráža na niekoľko zásadných problémov. Pri nízkej koncentrácii polutantov je efektivita degradácie nízka. Kvôli efektívnej degradácii je nutné polutanty zahusťovať, čo je finančne a časovo veľmi náročné. Ďalším problémom je energetická efektivita fotokatalýzy. Ide o fakt, že obstarávacie a najmä prevádzkové náklady sú príliš vysoké. Pre tieto dôvody, ale aj pre mnohé ďalšie nebol žiadny fotoreaktor úspešne uvedený do dlhodobej prevádzky v priemysle. Išlo zatiaľ len o pokusy o navrhnutie a odskúšanie vyhovujúceho fotoreaktora. Je len otázkou času, kedy sa navrhne efektívny fotoreaktor vhodný do prevádzky, keďže problém s hormónmi a antibiotikami v odpadových vodách je čoraz chýlostivejší.

Diplomová práca sa zaoberá účinnosťou suspenzného poloprevádzkového fotoreaktora. Fotoreaktor pracuje so suspenziou anatasu, ktorý je ožarovaný UV výbojkami počas pretekania žľabom. V diplomovej práci sa sledovali účinnosti systémov, kde sa ako fotokatalyzátor využíval anatas, anatas s peroxidom vodíka a na overenie výsledkov sa skúmal aj samotný peroxid vodíka. Ďalšou súčasťou diplomovej práce je skúmanie účinnosti rozkladu vybraných antibiotík.

[2] CIEL PRÁCE

Cieľom diplomovej práce bolo optimalizovať účinnosť separácie vodných polutantov na poloprevádzkovom fotoreaktore.

[3] TEORETICKÁ ČASŤ

3.1 Fotokatalýza

Fotokatalýza je chemický proces, pri ktorom za určitých podmienok dochádza k rozkladu organických látok za vzniku radikálov. Najdôležitejšie podmienky sú účinný katalyzátor a správna vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia. Medzi najúčinnější katalyzátor patrí oxid titaničitý vo forme anatasu. Fotokatalytická reakcia využíva žiarenie s vlnovou dĺžkou od 200 – 400 nm [1] na aktiváciu katalyzátora, ktorý zvyšuje alebo znižuje rýchlosť chemickej reakcie. Pri dopade žiarenia s vhodnou vlnovou dĺžkou na materiál s fotokatalytickými vlastnosťami dochádza k aktivácii jeho povrchu a k oxidačným a redukčným procesom na povrchu častice [2]. Primárne vzniknutý voľný pár elektrón-diera a sekundárne vznikajúce hydroxylové radikály pri kontakte excitovanej molekuly fotokatalyzátora a vodnej pary rozkladajú prítomné organické a anorganické zlúčeniny. Fotokatalýza sa delí na dva druhy: homogénnu a heterogénnu fotokatalýzu [3].

3.1.1 Homogénna fotokatalýza

Základným princípom homogénnej fotokatalýzy je, že všetky látky vrátane katalyzátora, ktoré sa zúčastňujú na reakcii, sú v rovnakej fáze. Zvyčajne ide o plynné alebo kvapalné fázy. Pôsobením svetla dochádza k aktivácii katalyzátora, obvykle ide o redukovanú formu daného kovu. Medzi najpoužívanějšíe ióny patria Fe^{3+} , Mn^{2+} alebo Cu^{2+} ióny. Meďnaté a mangánaté ióny vykazujú menšiu fotokatalytickú aktivitu aj pri dodržaní všetkých reakčných podmienok. K reakčným podmienkam patrí napr. žiarenie správnej vlnovej dĺžky alebo dostatočné množstvo katalyzátora. [4], [5].

Homogénnu fotokatalytickú degradáciu je možné popísať v dvoch reakciách. V prvej reakcii dochádza k fotochemickej redukcii katalyzátora v prítomnosti donora elektrónu (najčastejšie ide o látku, s ktorou je kov v komplexe). Pri druhej reakcii dochádza k vlastnej katalyzovanej reakcii substrátu, zvyčajne k oxidácii kyslíkom. Táto reakcia prebieha i po skončení ožarovania svetlom, a preto sa nazýva i temná reakcia [6].

3.1.2 Heterogénna fotokatalýza

Základným princípom heterogénnej fotokatalýzy je, že všetky zložky reakcie nie sú v rovnakej fáze. Do reakcie vstupuje katalyzátor ako samotná oddelená fáza. Väčšinou je katalyzátor ako pevná fáza nanosená na plochu v tenkej vrstve. Heterogénnu fotokatalýzu je možné popísať v piatich krokoch:

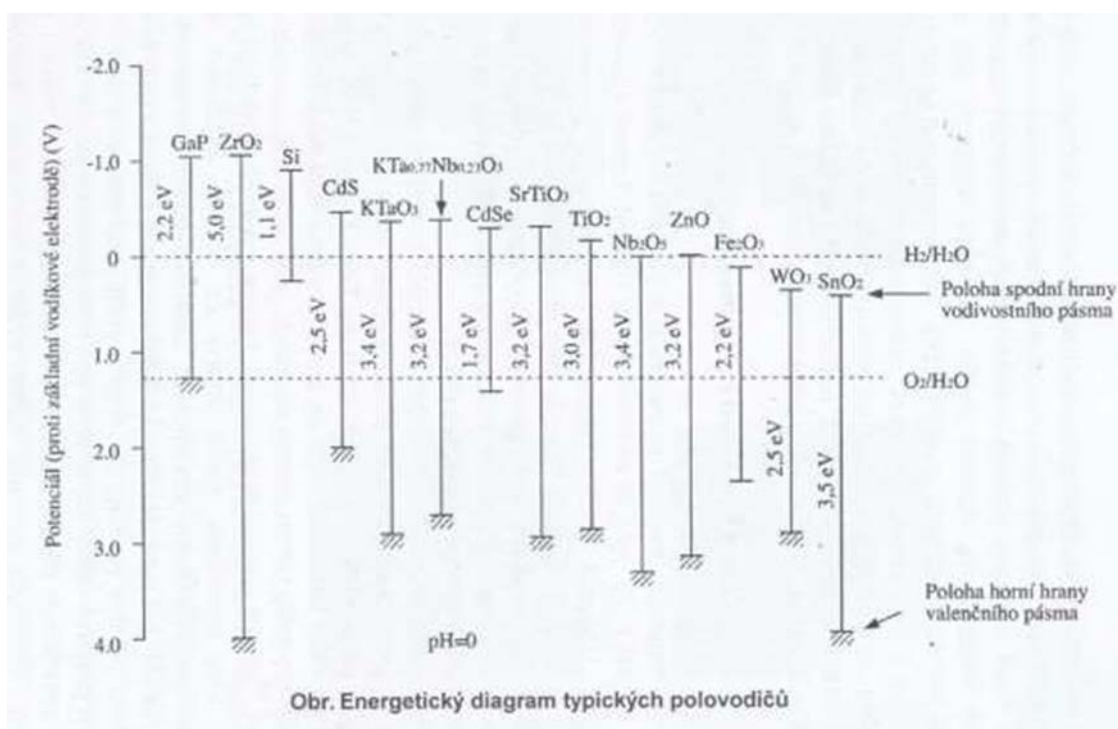
1. transport látok difúziou na povrch katalyzátora,
2. adsorpcia počiatočných látok na povrchu katalyzátora,
3. vlastná povrchová reakcia,
4. desorpcia produktov,
5. transport produktov, od povrchu katalyzátora difúziou mimo povrchu.

Súčasne s týmito krokmi môže dôjsť aj k uvoľneniu alebo absorpcii tepla. Rýchlosť reakcie je závislá od rýchlostí jednotlivých krokov [5].

Najčastejšie sa pri heterogénnej fotokatalýze používa oxid titaničitý. Ako ďalšie polovodiče sa používajú napríklad ZnO, CdS, WO₃, Fe₂O₃, ZnS, CdTe, SnO₂ alebo AgNbO₃. Tieto vymenované zlúčeniny vykazujú vysoké fotochemické využitie [7].

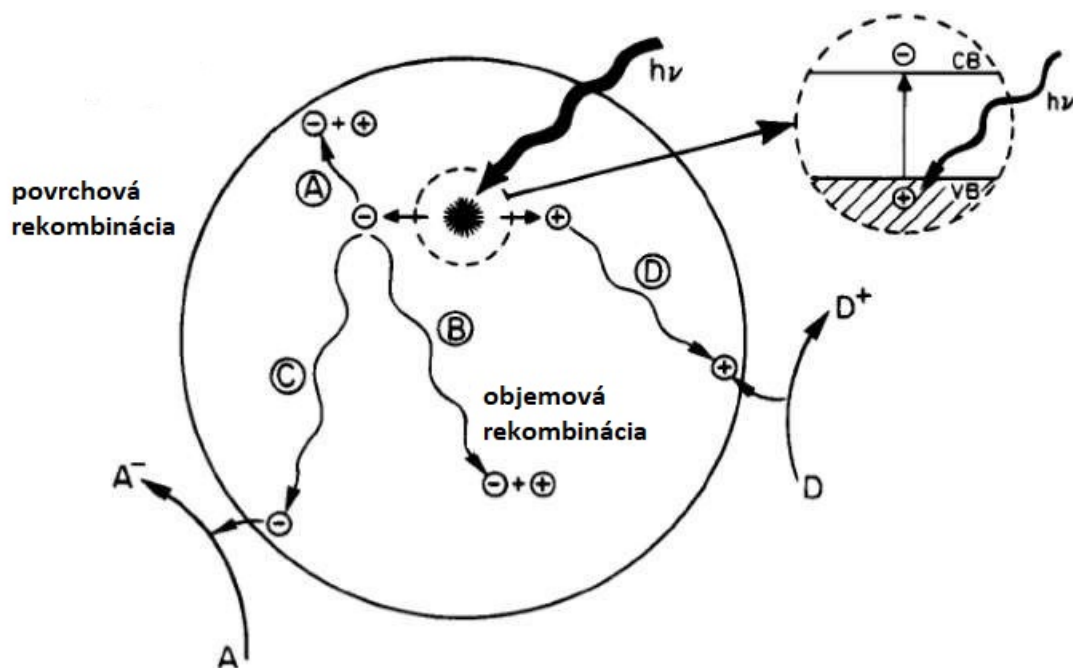
3.1.3 Princíp fotokatalýzy

Aby mal polovodič schopnosť viesť elektrický prúd, musí mať dostatočne excitované elektróny. Oblasť od najnižšieho prázdneho po najvyššie zaplnený valenčný pás sa označuje za zakázaný pás. Potom, ako dochádza k absorpcii svetla polovodičom, dochádza ku vzniku páru elektrón-diera: excitácii elektrónu. Podmienkou vzniku je, že energia dopadajúceho svetla musí byť väčšia alebo sa rovnáť energii zakázaného pásu. Energia zakázaného pásu je pre každý polovodič špecifická [8]. Na obrázku 1 sú znázornené energie zakázaného pásu pre vybrané polovodiče.



Obrázok 1: Energetický diagram zakázaných pásov pre jednotlivé polovodiče [9]

Redukčný potenciál sa určuje podľa polohy spodnej hrany vodivostného pásu. Polohou hornej hrany valenčného pásu sa určuje oxidačná kapacita fotogenerovaných dier. Na praktické použitie jednotlivých polovodičov je nesmierne dôležitá znalosť polohy zakázaných pásov [10]. Po preskoku do vodivostného pásu rozdeľujú excitované elektróny energiu do diery nesúcu kladný náboj a elektrónu nesúceho záporný náboj. Dochádza ihneď ku rekombinácii nábojov (celý proces je znázornený na obrázku 2 a trvá desiatky nanosekúnd), buď v objeme (B), alebo na povrchu materiálu (A). Vo forme tepla sa uvoľňuje energia. Keď dôjde k vytvoreniu páru elektrón-diera, dochádza k prestupu ku povrchu polovodiča. Na povrchu môže následne dochádzať k redukcii elektrónových akceptorov (C) alebo dôjde k opätovnému spojeniu diery s elektrónom a nastane oxidácia (D) [8]. Elektróny redukujú z reakcie substrát alebo kyslík na superoxidový aniónradikál O₂^{•-}. Diery oxidujú organický substrát, buď priamo, alebo nepriamo cez oxidáciu vody, hydroxylových skupín na hydroxylový radikál OH[•] [9].



Obrázok 2: Schéma prechodu náboja po excitácii [8]

3.1.4 História a vývoj fotokatalýzy

Prvý objav fotokatalýzy sa môže pripísať oxidu titaničitému, ktorý sa dávnejšie používal ako biele farbivo. Keďže ide o látku, ktorá je lacná, chemicky stabilná a málo absorbuje svetlo, používala sa ako biele farbivo i v omietkach. Pri dlhodobom vystavovaní omietky slnečnému žiareniu došlo k opadávaniu omietky. Dôvodom bola fotooxidačná reakcia TiO_2 so svetlom. V roku 1921 bolo objavené, že na ožiarenom oxide titaničitom a na niektorých ďalších oxidoch v prítomnosti vhodného akceptora dochádza k redukcii produktu. V roku 1938 bol zverejnený článok o fotobielení farbív. Dochádzalo k tomu po produkcii kyslíka pri absorbovaní UV žiarenia povrchom oxidu titánu. V päťdesiatych rokoch minulého storočia študovali Kato a Mashio fotokatalytickú oxidáciu kyseliny vo vodnej fáze. Ako katalyzátor použili oxid zinočnatý a reakciou im vznikali CO_2 a H_2O_2 . Najväčší objav v tejto oblasti sa pripisuje dvom vedcom Fujishimovi a Hondovi, ktorí v roku 1972 zverejnili svoj výskum o štiepení vody. Použili na to anódu s rutilom a platinovú katódu. Keď ožarovali anódu, došlo k prechodu elektrického prúdu elektrolytom a k rozkladu na kyslík a vodík. To spôsobilo zachytenie kyslíka a vodíka na elektróde. Kyslík sa zachytával na titanoxidovej a vodík na platinovej elektróde. Najväčším pokrok bol v tom, že sa oxid titaničitý už nedegradoval, ako sa to dialo Katovi v roku 1956 s oxidom zinočnatým. V Českej republike sa fotokatalýzou začali intenzívne zaoberať až v roku 1995 po spolupráci s profesorom Fujishimom [3].

3.1.5 Kinetika reakcie

Na kinetiku reakcie môžu mať vplyv: koncentrácia substrátu, vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia, fotokatalyzátor a koncentrácia fotokatalyzátora.

Rýchlosť fotokatalytickej reakcie je možné popísať Langmuir-Hinshelwoodovým mechanizmom. Pri tomto mechanizme sa očakáva, že adsorbovaná látka sa bude odbúravať. Ďalšie predpoklady pre tento mechanizmus sú: homogénny povrch, adsorpcia prebiehajúca len na špecifických miestach povrchu fotokatalyzátora, spotreba len jednej molekuly adsorbovanej látky každým aktívnym centrom, neinteragovanie susednej adsorbovanej molekuly či atómu. Ďalej sa predpokladá vznik len monomolekulárnej vrstvy pri adsorpcii a porovnateľnosť adsorpčnej a desorpčnej rovnováhy s odparovaním kvapaliny. Preto je na reakcii medzi molekulovými fragmentami a atómami adsorbovanými na povrchu fotokatalyzátora založený mechanizmus heterogénnej fotokatalytickej reakcii. Z vyššie uvedeného teoretického modelu vyplýva, že rýchlosť reakcie r je pre bimolekulárne reakcie dvoch látok podľa rovnice (1) priamo úmerná súčinu rýchlostnej konštanty a k stupňu pokrytia povrchu katalyzátora θ_i jednotlivými zložkami, ktoré sa zúčastnia na reakcii – pozri rovnicu (2). X_i charakterizuje buď parciálny tlak, alebo koncentráciu tekutej fázy, K_i znamená adsorpčnú konštantu [11].

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad (1)$$

$$\theta_i = \frac{K_i \cdot X_i}{1 + K_i \cdot X_i} \quad (2)$$

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B = \frac{k \cdot K_A \cdot K_B \cdot X_A \cdot X_B}{(1 + K_A \cdot X_A) \cdot (1 + K_B \cdot X_B)} \quad (3)$$

Následne je potrebné si uvedomiť, že podľa Arrheniovej teórie je skutočná rýchlostná konštantka k pri reakciách katalyzovaných teplom ovplyvnená len jedným parametrom, ktorým je teplota. Táto závislosť je zrejmá z rovnice (4), kde E_a je aktivačná energia reakcie, T je teplota a R je univerzálna plynová konštantka [11].

$$k = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (4)$$

Podľa Van't Hoffovho zákona sa adsorpčná konštantka mení iba s teplotou tak, ako to je pri rýchlostnej konštantke. Van't Hoffov zákon je vyjadrený v rovnici (5). H_i je entalpia adsorpcie reaktantov [11].

$$K_i = (K_i)_0 \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_i}{R \cdot T}\right)} \quad (5)$$

Skutočná rýchlostná konštantka pri fotokatalytickej reakcii závisí od intenzity dopadajúceho svetla (žiarivého toku). Vo väčšine prípadov zvykne byť pri týchto reakciách jeden z reaktantov buď vo veľkom prebytku, alebo je jeho koncentrácia, alebo tlak konštantný. Napr. ak máme konštantný tlak látky B, v tom prípade môžeme hodnotu tlaku zahrnúť do rýchlostnej konštanty, a tým získame zdanlivú rýchlostnú konštantu k' podľa rovnice (6) [11].

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B = k' \cdot \theta_A = \frac{k' \cdot K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A} \quad (6)$$

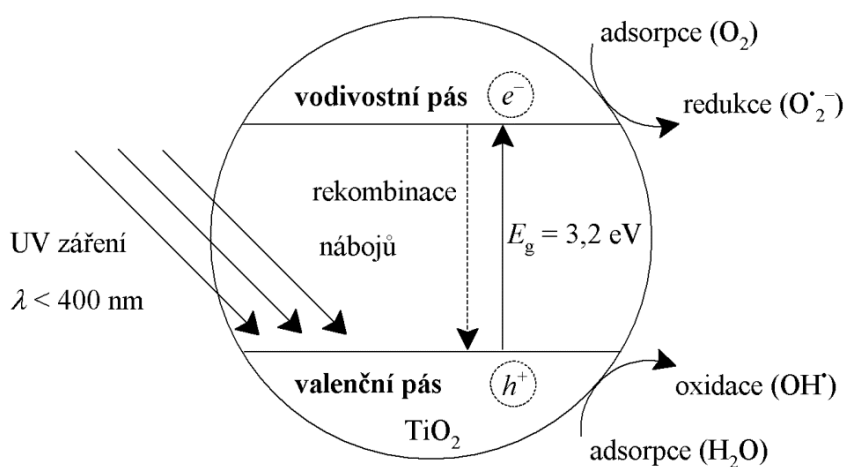
Dva limitné prípady reakcie existujú. V prvom prípade je koncentrácia reaktantov taká vysoká, že v menovateli je možné jednotku zanedbať v porovnaní s $K_A \cdot C_A$ a reakcia bude

potom prebiehať podľa kinetiky nultého rádu. V druhom prípade je koncentrácia reaktantov A taká nízka, že sa v menovateli môže zanedbať člen $K_A \cdot C_A$. V tomto prípade bude reakcia prebiehať podľa reakčnej kinetiky prvého rádu [11].

Rýchlostná konštanta je vo fotokatalýze nezávislá od teploty, závisí len od intenzity dopadajúceho svetla, resp. žiarivého toku. Avšak rýchlostná konštanta prvého rádu je závislá od teploty. Dôvodom je, že zahrňuje adsorpčnú konštantu K , ktorá sa mení s teplotou. Z tohto dôvodu má teplota aspoň malý vplyv na reakcie aktivované svetlom [11].

3.1.6 Oxid titaničitý ako fotokatalyzátor

Medzi najúčinnější katalyzátor patrí oxid titaničitý vo forme anatasu. Oxid titaničitý, ktorý má štruktúru anatasu, vykazuje vyššiu fotokatalytickú aktivitu ako ostatné formy oxidu titaničitého. Jedna z príčin je v rozdielnych štruktúrach energetického pásu. Pre polovodič určuje energia zakázaného pásu minimálnu energiu svetla nato, aby došlo k vybudeniu elektrónu z valenčného pásu do vodivostného. Pre oxid titaničitý vo forme anatasu je energia zakázaného pásu 3,2 eV (elektronvolt). Táto energia zodpovedá UV svetlu s vlnovou dĺžkou 388 nm [12]. Na obrázku 3 máme znázornený princíp fotokatalytického procesu na častici oxidu titaničitého. Po excitácii elektrónu fotónom do vodivostného pásu dochádza vo valenčnom páse ku vzniku kladne nabitých diery h^+ a vo vodivostnom páse dochádza ku vzniku záporne nabitých elektrónov e^- . Tieto diery sa môžu v častici navzájom rekombinovať. Ak ku rekombinácii nedôjde, tak dochádza k migrovaniu elektrónov k povrchu a uskutočňujú sa oxidačné a redukčné procesy na povrchu častice. Pri oxidačných reakciách dochádza k reakcii diery h^+ s adsorbovanou vodou za vzniku OH^\bullet radikálu. Vzniknuté OH^\bullet radikály majú vysoký redoxný potenciál a slúžia ako oxidačné činidlo. Pri redukčných reakciách dochádza k reakcii elektrónu s adsorbovaným kyslíkom za vzniku $\text{O}_2^{\bullet -}$ radikálu. Vzniknuté radikály môžu následne reagovať s H^+ za vzniku radikálu HOO^\bullet , ktorý vďaka nízkemu redoxnému potenciálu funguje ako redoxné činidlo. Vzniknuté radikály zaraďujeme medzi tzv. reaktívne formy kyslíka. Vyznačujú sa schopnosťou degradovať najrôznejšie organické polutanty na jednoduché zlúčeniny, ako sú oxid uhličitý a voda [3], [9].



Obrázok 3: Princíp fotokatalýzy na povrchu častice oxidu titaničitého [13]

3.1.7 Fyzikálne parametre ovplyvňujúce fotoaktivitu TiO₂

Piatimi fyzikálnymi parametrami je možné popísať vplyv na fotokatalytickú aktivitu TiO₂ vzhľadom na rýchlosť reakcie:

1. Prvým fyzikálnym parametrom je hmotnosť katalyzátora m . Je priamo úmerná rýchlosti reakcie až do doby, kým dôjde k plnej absorpcii fotónu povrchom katalyzátora. Následne je rýchlosť reakcie konštantná. Počet aktívnych miest na povrchu katalyzátora n_T je priamo úmerná rýchlosti reakcie podľa rovnice (7), kde S_{BET} je špecifický povrch a d_S je hustota miest na povrchu, ktorých maximálna hodnota je $5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ [11], [14].

$$n_T = m \cdot S_{BET} \cdot d_S \quad (7)$$

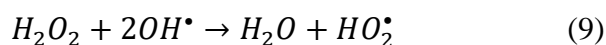
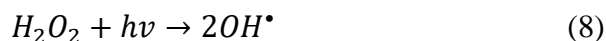
2. Druhým parametrom je vlnová dĺžka žiarenia. Pri vhodných vlnových dĺžkach je rýchlosť reakcie konštantná. Avšak rýchlosť reakcie môže prudko klesnúť pri vlnových dĺžkach, v ktorých už nedochádza k absorpcii fotónu. Dôvodom je, že nemajú dostatočnú energiu na prekonanie zakázaného pásu polovodiča. Môžeme tak stanoviť E_g [11], [14].
3. Tretím parametrom je koncentrácia alebo tlak reaktantov. Významne ovplyvňujú rýchlosť fotokatalýzy a ich závislosť je charakterizovaná vyššie uvedeným Langmuir-Hinshelwoodovým mechanizmom [11], [14].
4. Štvrtým parametrom, ktorý ovplyvňuje rýchlosť fotokatalýzy, je teplota. Adsorpcia je spontánna exotermická reakcia. Pri nižších teplotách je adsorpcia podporovaná, zatiaľ čo pri vyšších teplotách sa rýchlosť reakcie spomaľuje [11], [14].
5. Posledným parametrom, ktorý ovplyvňuje aktivitu TiO₂, je žiarivý tok svetelného zdroja. Rýchlosť fotokatalýzy lineárne rastie s rastúcim žiarivým tokom dovtedy, pokým reakčná rýchlosť nedosiahne maximum. Následne dochádza k rekombinácii páru elektrón-diera a reakčná rýchlosť sa znižuje. Ku znižovaniu reakčnej rýchlosti dôjde z dôvodu, že reakcia je exotermná [11], [14].

3.2 Fotolýza

Pri fotolýze dochádza k rozpadu chemickej zlúčeniny v dôsledku absorpcie svetla. Najznámejším procesom, ktorý prebieha vo voľnej prírode je fotosyntéza. Pri fotosyntéze dochádza k fotolýze vody. Z chlorofylu sa v reakčnom centre fotosystému po ožiarení rastliny uvoľní elektrón. Jeho miesto zaujme elektrón z rozkladu molekuly vody a ako odpadový produkt sa uvoľní kyslík. Zvyšný protón vody sa následne využije na tvorbu energie vo fotosyntéze [15].

3.2.1 Fotolýza za prítomnosti H₂O₂ a UV žiarenie

Tento proces môže byť veľmi účinný v závislosti od niekoľkých podmienok: nečistoty musia byť rozpustené vo vode, koncentrácia H₂O₂ musí byť vyššia ako 0,1 % a zdroj UV žiarenia musí mať vlnovú dĺžku nižšiu ako 280 nm. Po ožiarení peroxidu vodíka dochádza k jeho rozštiepeniu na dva peroxidové radikály. Tie následne napadnú ďalšie dve molekuly peroxidu vodíka, pričom vznikne superoxidový radikál, ktorý sa následne rozloží na vodu a kyslík [16]. Reakcia prebieha podľa nasledujúcej schémy:



3.3 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý patrí medzi najbežnejšie sa vyskytujúcu zlúčeninu titánu. Jeho merná hmotnosť sa pohybuje okolo 4,13 – 4,25 g/cm³ a jeho bod tavenia je pri 1 825 °C. Oxid titaničitý sa vyskytuje v prírode ako minerál rutil, anatas a brookit. V priemysle sa oxid titaničitý najčastejšie získava z ilmenitu FeTiO₃. Ilmenit obsahuje približne 31,6 % oxidu titaničitého [17]. Oxid titaničitý v poslednej dobe získal pozornosť verejnosti z dôvodu objavu schopností nanočastíc tohto oxidu. Avšak aj dopyt po TiO₂ pigmente neustále rastie. Napríklad celosvetová výroba titánovej bieloby bola v roku 2010 na úrovni 5,6 milióna ton a v roku 2012 táto hodnota narástla na 6,5 milióna ton [18]. TiO₂ sa najčastejšie využíva ako pigment. Dôvodom sú jeho vhodné vlastnosti, akým je napríklad výrazný jas, vysoký index lomu, vysoká odrazivosť alebo farebná stálosť. Preto sa v tejto forme používa v rôznych odvetviach priemyslu. Využíva sa ako súčasť náterových látok, plastov, v gumárskom priemysle, pri výrobe papiera, tiež pri výrobe atramentov či liečiv. V potravinárskom priemysle sa najčastejšie využíva ako farbivo pod označením E171. Farbivo sa využíva pri výrobe žuvačiek alebo zubných pást. V zdravotníctve podporuje zrast kostí a využíva sa na implantáty, ako sú napríklad umelé kĺby alebo zuby. Ďalšie významné využitie našiel oxid titaničitý pri výrobe solárnych článkov. V kozmetike sa TiO₂ využíva ako súčasť opaľovacích krémov vďaka schopnosti odrážať časť UV žiarenia. Nemenej významnou vlastnosťou oxidu titaničitého je jeho hydrofobicita. Tá sa využíva pri výrobe autoskiel, skiel na slnečné okuliare a do čistiacich prostriedkov na okná, ktoré sa následne po aplikácii nerosia. Jednou z najdôležitejších vlastností TiO₂ je fotokatalytická aktivita. Vďaka fotokatalytickej aktivite dokáže TiO₂ za prítomnosti vzduchu, vlhkosti a UV žiarenia rozkladať rôzne organické a anorganické zlúčeniny. Táto vlastnosť sa využíva hlavne pri povrchových úpravách rôznych materiálov [19]. Podrobnejší rozbor fotokatalytickej schopnosti TiO₂ je popísaný v kapitole 3.1.6. Okrem vyššie spomenutých dôležitých vlastností je TiO₂ aj chemicky stabilný, má veľmi dlhú trvanlivosť, nie je toxický a je relatívne lacný. Z tohto dôvodu sa uprednostňuje pred ostatnými druhmi fotokatalyzátorov.

3.3.1 História

Titán sa v prírode neobjavuje vo forme samostatných molekúl, preto bola najprv objavená jeho najčastejšia zlúčenina oxid titaničitý. V roku 1971 bola preložená práca Williama Gregora do nemeckého jazyka. William Gregor (1761 – 1817) bol duchovným anglikánskej cirkvi a prírodovedec, ktorý sa zaoberal hlavne analýzou nerastov. Vo svojej práci popisuje oxid nového kovu, ktorý nazval „menachin“. Tento oxid nového kovu našiel Gregor v anglickom Cornwalle v železitom piesku, ktorý bol tvorený prevažne ilmenitom FeTiO₃. O dva roky neskôr v roku 1795 objavil nemecký chemik a lekárnik Martin Heinrich Klaproth (1743 – 1817) ten istý oxid nového kovu. Stalo sa to pri analýze bielej zeminy, v ktorej Klaproth vytušil oxid doposiaľ neznámeho prvku. Avšak v minulosti bolo šírenie informácií o objavoch oveľa pomalšie, a preto

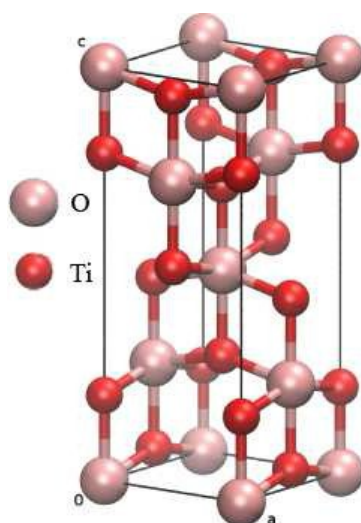
sa hneď nedozvedel, že išlo o totožný prvok, aký predtým objavil Gregor. Po zistení tejto skutočnosti Klaproth priznal prvenstvo objavu Williamovi Gregorovi [17].

3.3.2 Prírodné formy TiO_2

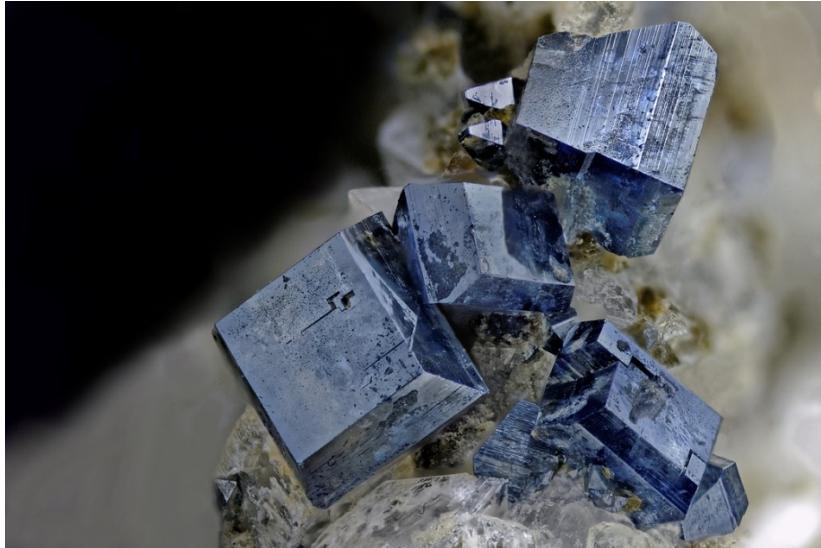
V prírode sa oxid titaničitý prevažne nachádza vo forme minerálu anatasu, rutilu a brookitu. Spomínané minerály majú totožné chemické zloženia. Odlišnosť minerálov sa prejavuje iba v usporiadaní jednotlivých atómov kyslíka a titánu. Tento jav sa nazýva polymorfia. Ide o prírodné minerály, ktoré sa vyskytujú prevažne v pieskoch, rulách, v pegmatitoch a spolu s rudami obsahujúcimi ilmenit a titanit sa priemyselne ťažia a spracovávajú ako zdroj oxidu titaničitého. Ťažba prebieha prevažne v Austrálii, Kanade, Nórsku a na Ukrajine. Okrem troch prírodných foriem je známych ešte päť vysokotlakových a tri metastabilné formy [20].

3.3.2.1 *Anatas*

Anatas kryštalizuje v tetragonálnej (štvorcovej) sústave. Je termodynamicky nestály a pri zahriatí na $500\text{ }^\circ\text{C}$ postupne prechádza na rutil. Obvykle tvorí čierne, šedé a hnedé kryštály, ktoré majú tvar súmernej bipyramídy a majú polokovový až diamantový lesk. Z hľadiska fotokatalýzy je za najlepšiu štruktúru považovaná štruktúra anatasu. Oproti rutilu má zakázaný pás anatasu vyššiu hodnotu (anatas $3,2\text{ eV}$, rutil $3,02\text{ eV}$). Anatas má väčší redixný potenciál a ku rekombinácii dier a elektrónov pri fotokatalýze dochádza pomalšie. V Českej republike bol zaznamenaný výskyt anatasu pri výkopoch v prírodnej lokalite Praděd a v zahraničí na švajčiarskej strane Álp [21].



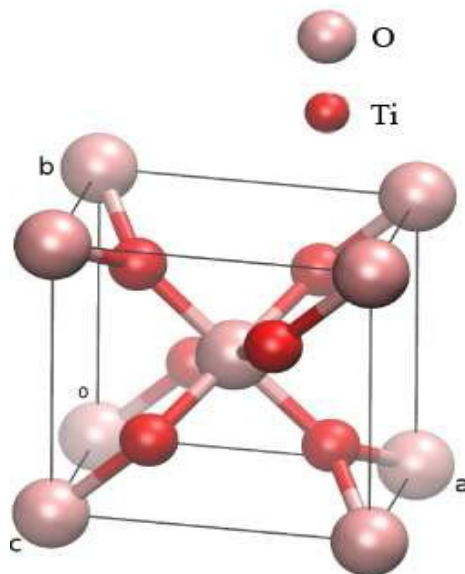
Obrázok 4: Kryštalická štruktúra anatasu [22]



Obrázok 5: Anatas [23]

3.3.2.2 Rutil

V prírode sa oxid titaničitý najbežnejšie vyskytuje vo forme rutilu. Ide o termodynamicky stály minerál, ktorý kryštalizuje podobne ako anatas v tetragonálnej sústave. Od anatasu sa líši usporiadaním kyslíka a titanu v kryštalickej mriežke. Má najčastejšie prizmatické, ihličkovité či stĺpcovité kryštály prevažne hnedej, tmavohnedej alebo tmavohnedej farby. Zo všetkých modifikácií má najvyšší index lomu, výborne rozptyľuje svetlo a absorbuje UV žiarenie. Na základe týchto vlastností má rutil obrovské uplatnenie ako pigment známy pod názvom titánová bieloba. Tá sa využíva na zaistenie belosti a nepriehľadnosti náterových vrstiev, plastov a liečiv. V Českej republike bol rutil objavený okolo Soběslavi a Týna nad Vltavou a na strednom Slovensku v okolí Revúcej [21].



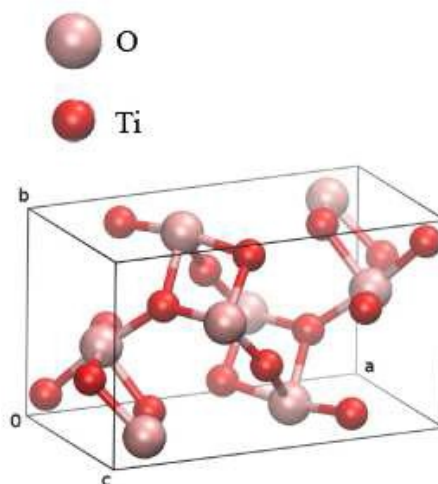
Obrázok 6: Kryštalická štruktúra rutilu [22]



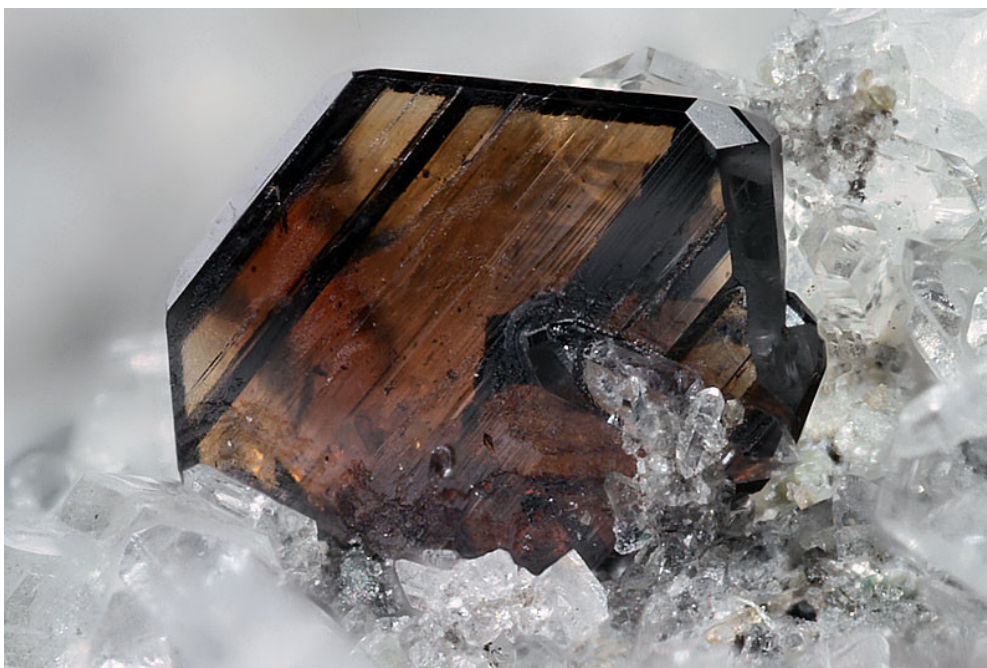
Obrázok 7: Rutil [24]

3.3.2.3 *Brookit*

Brookit je najmenej rozšírená prírodná forma oxidu titaničitého. Kryštalizuje podľa rombickej (kosoštvorcovej) sústavy. Tvorí charakteristické tabuľkovité kryštály hnedej až čiernej farby so sklovitým leskom. V Českej republike sa brookit vyskytuje pri obci Bobrůvka a pri Kutnej Hore. V Slovenskej republike sa vyskytuje pri Tisovci v Slovenskom rudohorí. Ďalšie oblasti výskytu sú napr. vo Švajčiarsku a v Rusku [21].



Obrázok 8: Kryštalická štruktúra brookitu [22]



Obrázok 9: Brookit [25]

3.3.3 Výroba oxidu titaničitého

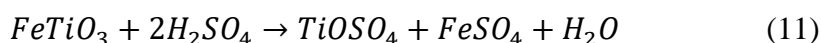
V roku 1923 bola vo Francúzsku zaznamenaná prvá priemyselná výroba TiO_2 . Výroba sa riadila podľa patentového postupu Josepha Blumenfelda. Výsledkom bol TiO_2 s čistotou 98 až 99 %. Najčastejším nerastom pri výrobe TiO_2 je ilmenit. Po chemickej stránke ide o zmes oxidov železa a titánu. Sumárny vzorec ilmenitu je FeTiO_3 . Z technologického hľadiska rozlišujeme dva spôsoby výroby titánovej bieloby. Jedným z nich je sulfátový spôsob a druhý je chloridový. Oba spôsoby sú bližšie popísané v kapitolách 3.3.7 a 3.3.8. Týmito spôsobmi je možné získať oxid titaničitý s veľkosťou častíc 250 – 300 nm [26]. Žiaľ, väčšina technologických postupov výroby nanočastíc oxidu titaničitého je veľmi nákladná a s tým súvisí aj pomalší rozvoj aplikácie tohto materiálu.

3.3.3.1 Sulfátový spôsob

Tomuto spôsobu výroby patrí v celosvetovom meradle prvenstvo. Princíp sulfátového spôsobu je založený na reakcii ilmenitu a koncentrovanej kyseliny sírovej. Následne sú zlúčeniny titánu prevedené do roztoku, z ktorého sú odstránene zlúčeniny železa. Nasleduje úprava roztoku, hydrolýza, filtrácia a na záver kalcinácia.

Podrobný popis sulfátového spôsobu je nasledovný: Po vyťažení ilmenitu sa ilmenit odnáša na skládky, kde sa skladuje pri vlhkosti cca 5 %. Z tohto dôvodu je potrebné horninu pred mletím vysušiť. Sušenie prebieha v súprúdnych rotačných sušiarňach. Hornina sa suší, pokiaľ nie je obsah vody maximálne 0,5 %. Po vysušení sa hornina melie v guľových mlynoch. Vďaka mletiu sa dosiahne veľký merný povrch, a tým sa zlepší i reaktivita pomletého ilmenitu. Z mlyna putujú pomleté častice do triediča. Triedením sa udržuje obsah častíc väčších ako $44 \mu\text{m}$ do 10 %. Rozklad prebieha v tzv. rozkladnom reaktore pri reakcii s 25% kyselinou sírovou a za stáleho premiešavania so vzduchom. Ide o exotermnú reakciu, pri ktorej teplota presahuje až 200°C .

Chemickú reakciu rozkladu ilmenitu je možné popísať sumárnou rovnicou (11):



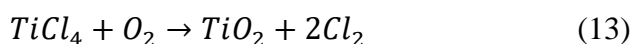
Znázornenou reakciou vzniká olivovozelená rozkladná hmota. Po vyzretí rozkladnej hmoty dochádza k jej rozpúšťaniu vo vode. Ďalším krokom je redukcia trojmocného železa v roztoku na dvojmocné. Počas redukcie sa malá časť štvormocného titánu zredukuje na trojmocný. Zredukovaný roztok sa následne prenáša do tzv. číriacich nádrží. Po pridaní flokulantu sa odstraňujú mechanické nečistoty. Číry titánový roztok sa odčerpáva a chladí pod teplotu 20 °C. Pri chladení dochádza k vylučovaniu železa vo forme zelenej skalice (FeSO₄·7H₂O). V tejto fáze sa vylúči cca 70 % železa. Následne sa roztok odčerpáva a prebieha hydrolyza. Účinkom varu dochádza k tvorbe hydratovaného gélu TiO₂. Vytvorený hydratovaný gél sa zrieduje na predpísanú hustotu a postupuje na 2-stupňovú filtráciu. Počas filtrácie sa pridávajú prísady ovplyvňujúce belosť, rast kryštálov, stálosť na svetle atď. Pomocou vákuového filtra sa vytvorená suspenzia odvodňuje. Vzniká hustá pasta, ktorá sa dávkuje do kalcinovačných pecí. Počas kalcinácie dochádza k trom fázam. Prvá fáza je pri 100 – 150 °C – dochádza k uvoľneniu fyzikálne viazanej vody a ku granulácii. Druhá fáza prebieha pri 600 °C – dochádza k uvoľneniu kyseliny sírovej vo forme oxidov síry a súčasne sa začína rast prvých kryštálov. V poslednej (kalcinačnej) fáze pri teplote od 800 do 1 000 °C dochádza k podstatnému rastu kryštálov. Výsledný materiál sa chladí a melie na požadovanú jemnosť. Z dôvodu, že TiO₂ pri kontakte s vlhkosťou, vzduchom a UV žiarením pôsobí deštruktívne, je potrebné častice povrchovo upravovať. Povrchová úprava prebieha vo vodnej suspenzii pomocou zlúčenín Si, Al, Zr alebo pridaním látok ovplyvňujúcich hydrofobitu výrobku. Výsledný výrobok sa suší v pásových sušiarňach. Vlhkosť výsledného produktu nesmie presahovať viac ako 2 %. Vysušený materiál sa následne balí a expeduje [26].

3.3.3.2 Chloridový spôsob

Chloridový spôsob výroby TiO₂ je založený na chlorácii titánovej suroviny v redukčnom prostredí. Deje sa to v rozmedzí teplôt od 800 do 1200 °C. Produktom tejto reakcie je chlorid titaničitý. Reakciu je možné popísať nasledovnou rovnicou (12):



Frakčnou destiláciou sa ďalej čistí surový chlorid titaničitý. Následne sa spaľuje s kyslíkom pri teplote v rozmedzí 900 – 1200 °C. Reakcia je popísaná rovnicou (13):



Takto vzniknutý oxid titaničitý sa pridáva do kalcinačnej pece, kde dochádza ku vzniku kryštalického oxidu titaničitého. Produkt sa po kalcinácii melie a upravuje na pigment požadovaných vlastností. Avšak táto technológická forma si vyžaduje surovinu s vysokým obsahom titánu. Kvôli tomu sa pri výrobe používa výhradne prírodný a syntetický rutil. Nevýhodami chloridového spôsobu výroby sú vysoké výrobné investície a náročnosť samotného výrobného zariadenia z hľadiska kvality [26].

3.4 Hodnotenie fotokatalytickej aktivity

Polovodičová fotokatalýza s TiO_2 je v súčasnej dobe hodne rozvíjajúci sa odbor fotochémie. Má široké spektrum využitia, ako je napríklad fotomineralizácia prchavých a neprchavých organických látok. V menšom rozsahu sa využíva aj pri anorganických látkach, pri fotoindukovanej hydrofilite a fotosterilizácii. Evidujeme rast počtu komerčne vyrábaných produktov, ktoré využívajú tieto reakcie. Ide napríklad o samočistiace sklá, betóny, výrobky čistiace vzduch a vodu alebo nezahmlievajúce sa zrkadlá. Na tieto účely sa stále hľadajú a zdokonaľujú postupy na monitoring a vyhodnocovanie fotokatalytickej aktivity aktívnych vrstiev polovodičov [27].

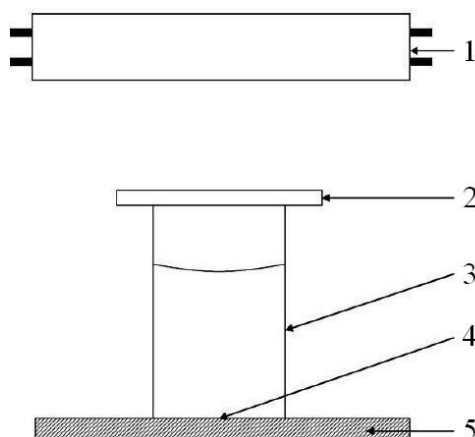
Na šandardizáciu fotokatalytických materiálov boli vytvorené ISO normy, ktoré umožňujú porovnávať výrobky medzi sebou i z veľmi vzdialených miest výroby alebo predaja [8]. Medzi najvýznamnejšie štandardné metódy hodnotenia fotokatalytickej účinnosti patria medzinárodné normy ISO: ISO 10678:2010 a ISO 10676:2010.

3.4.1 ISO 10678: 2010 – Určenie fotokatalytickej aktivity tuhých povrchov vo vodnom roztoku degradáciou metylénovej modrej

Metylénová modrá (ďalej len ako MB) patrí vďaka svojej jednoduchosti vyhodnocovania medzi obľúbené testovacie farbivo simulujúce organický polutant v polovodičovej fotokatalýze. Na meranie rýchlosti rozkladu farbiva je potrebný len spektrofotometer UV/VIS.

Testovanie prebieha vo fotoreaktore, ktorého schéma je na obrázku 10. Najprv je sklíčko s testovanou fotoaktívnou vrstvou ožiarené UV-A žiarením s intenzitou väčšou ako $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ počas 24 – 72 hodín. Plocha sklíčka dosahuje približne 10 cm^2 . Následne sa ku vzorke upevní valec s priemerom 3 – 4 cm, do ktorého sa naleje 35 ml roztoku metylénovej modrej s koncentráciou $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Celý reaktor sa ponechá 12 hodín v tme. Pokiaľ koncentrácia roztoku klesne pod $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, musí sa celý predchádzajúci krok zopakovať s čerstvým roztokom. Ak už nedôjde k poklesu koncentrácie pod hraničnú hodnotu, pridá sa k roztoku ďalších 35 ml roztoku a valec sa prekryje sklenným poklopom prepúšťajúcim UV žiarenie. Tento systém je ožarovaný UV-A žiarením s intenzitou $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ a roztok sa pravidelne mieša každých 20 minút. Zmena koncentrácie roztoku metylénovej modrej sa v závislosti od času ožarovania meria spektrofotometricky, a to buď priamo, alebo odoberaním časti roztoku, ktorý sa následne vráti naspäť. Meria sa absorbanca pri 665 nm. Ožarovanie prebieha 3 hodiny, ale môže byť zastavené i skôr, pokiaľ dôjde k úplnému odfarbeniu roztoku. Teplota v miestnosti by sa počas reakcie mala udržiavať pri $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Táto norma ISO predpokladá vysokú čistotu použitého farbiva s molárnym absorpčným koeficientom $7,4 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pri 664 – 665 nm [27].



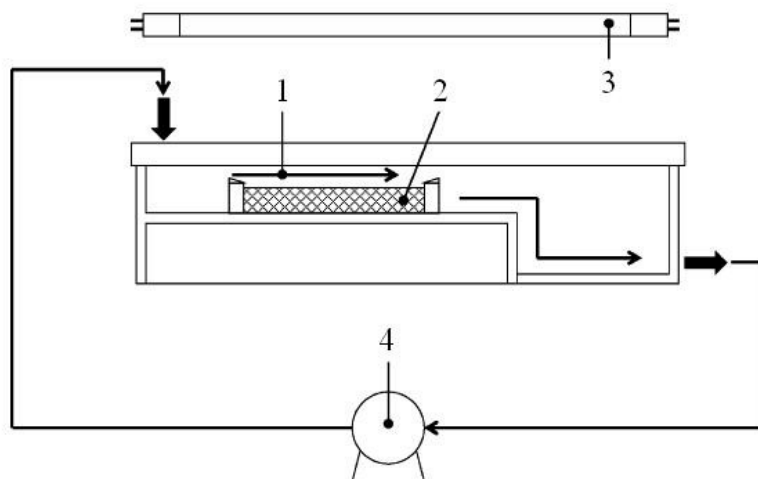
Obrázok 10: Schéma reaktora pre testovanie fotokatalytickej aktivity degradácie metylénovej modrej:
1 – zdroj UV žiarenia, 2 – sklenený poklop, 3 – sklenený valec, 4 – testovaná plocha,
5 – testovaná vzorka [27]

3.4.2 ISO 10676: 2010 – Testovacia metóda na zistenie účinnosti čistenia vody polovodičovými fotokatalytickými materiálmi meraním schopnosti tvorby aktívneho kyslíka

V tomto teste je hodnotená degradácia dimethylsulfoxidu (ďalej len DMSO) vo vode vplyvom UV žiarenia. Dôvodom výberu DMSO bol najmä fakt, že ide o bezfarebné, vysoko hygroskopické, tepelne i chemicky stabilné organické rozpúšťadlo, ktoré sa často využíva v laboratóriách aj v priemysle. Reaguje veľmi rýchlo s hydroxylovými radikálmi za vzniku sulfónovej kyseliny, ktorá je veľmi rýchlo oxidovaná na metylsulfónovú kyselinu a tá je nakoniec oxidovaná na kyselinu sírovú.

Pred samotným testovaním je nutné každú vzorku standardizovať UV-A žiarením s intenzitou $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ počas 5 hodín. Testovanie prebieha vo fotoreaktore, ktorý je znázornený na obrázku 11. Ožarovanie vzorky vo fotoreaktore UV žiarením je s intenzitou $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, plocha vzorky je 10 cm^2 . Cirkulujúca voda, ktorej hladina je 5 mm nad vzorkou, obsahuje 0,001 % DMSO a je poháňaná peristaltickou pumpou, aby bolo DMSO rovnomerne rozptýlené vo vode.

Koncentrácia voľného DMSO je monitorovaná iónovou alebo plynovou chromatografiou počas 5 hodín, pokiaľ je systém ožarovaný UV-A žiarením. Vyhodnocovaná je závislosť koncentrácie neadsorbovaného DMSO od času ožarovania podľa kinetiky prvého rádu, z ktorej je možné vypočítať polčas rozpadu DMSO. Hodnota polčasu rozpadu je pri tejto norme porovnávacím kritériom. Teplota miestnosti, v ktorej testovanie prebieha, by mala byť v rozmedzí od 20 do 25 °C, pH roztoku by malo byť 5,5 [27].



Obrázok 11: Schéma fotoreaktora pre testovanie s dimethylsulfoxidom: 1 – znečistená cirkulujúca voda, 2 – testovaná vzorka, 3 – zdroj UV žiarenia, 4 – peristaltická pumpa [27]

3.5 Výskyt liečiv v zdrojoch pitnej vody

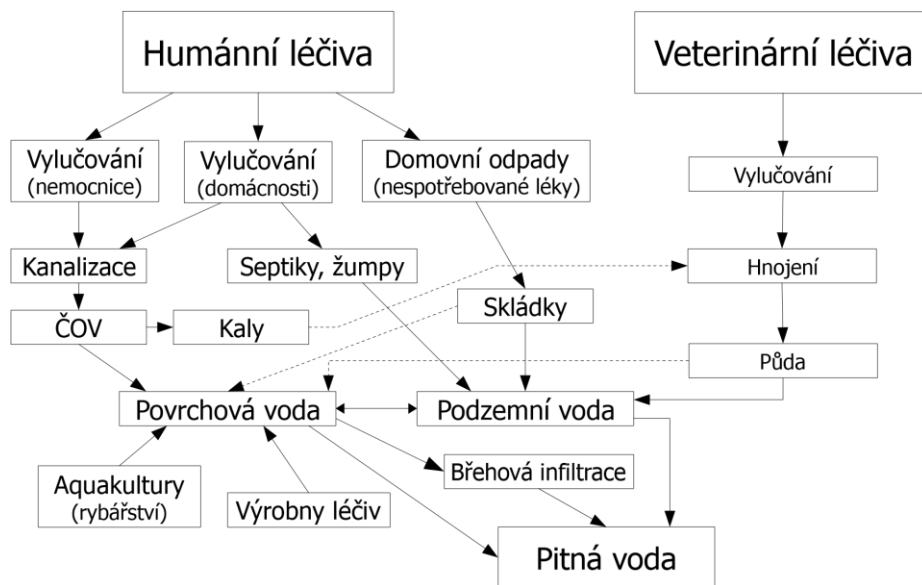
V celosvetovom meradle sa spotrebujú denne milióny balení liečivých prípravkov, ktoré obsahujú rôzne účinné látky. Najčastejšie ide o antibiotiká, antidepresíva, liečivá pre diabetikov, hormonálnu antikoncepciu, lieky stlmujúce zápal alebo bolesť a pod. Po užití sú účinné látky v tele sčasti zmetabolizované. Metabolity a liečivá sú v aktívnej forme vylučované z organizmu najčastejšie močom. Veľkým problémom v súčasnosti je, že liečivá, ktoré presiahli dobu spotreby, sa často likvidujú spláchnutím do toalety alebo vyhodením do odpadu. To všetko má negatívny vplyv na životné prostredie

Procesy používané pri čistení odpadových vôd zachytávajú účinné látky len čiastočne. V ojedinelých prípadoch vôbec nedochádza k zachytávaniu týchto látok. Takto sa liečivá dostávajú do povrchových i podzemných zdrojov pitnej vody. Ďalším zdrojom liečiv v pitnej vode môžu byť nedostatočne zabezpečené skládky odpadov, v dôsledku čoho často dochádza ku priesakom.

Na znečistenie životného prostredia a zdrojov pitnej vody nepriaznivo vplyvajú okrem humánnych liečiv aj veterinárne prípravky, ktoré sa v súčasnosti používajú relatívne vo veľkom množstve. V poslednej dobe sa zväčšuje podávanie liečiv domácim zvieratám, ktoré trpia zvyčajne na alergie, zápal kĺbov alebo srdcovými ťažkosťami [28].

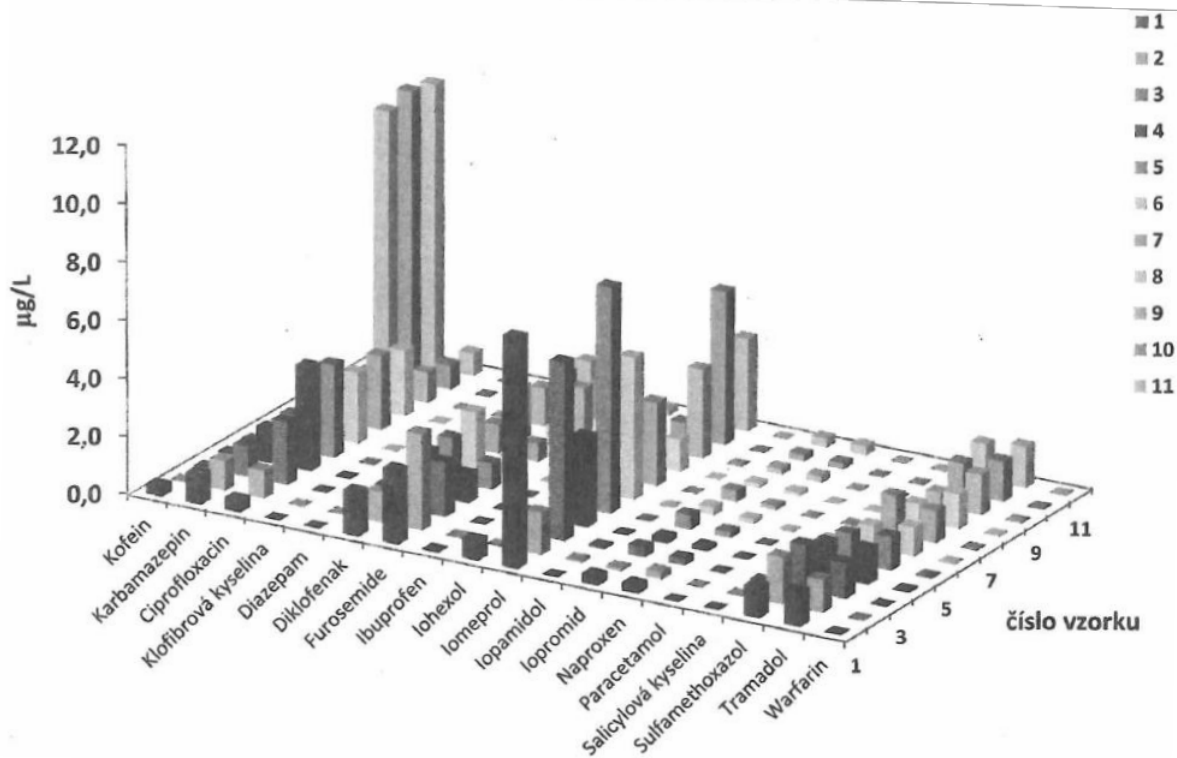
Ďalšou možnosťou znečistenia podzemnej i povrchovej vody je poľnohospodárstvo. Zdrojom liečiv je v tomto prípade predovšetkým živočíšny hnoj a skládky živočíšneho hnoja pri stajniach alebo na poliach. V týchto prípadoch prichádza do úvahy otázka biologickej rozložiteľnosti, ktorá sa však môže značne odlišovať od rozložiteľnosti za aeróbných podmienok [29].

Na obrázku 12 je znázornená schéma možných zdrojov a ciest výskytu liečiv vo vodnom prostredí.



Obrázok 12: Schéma možných zdrojov a ciest výskytu liečiv vo vodnom prostredí (upravené podľa Heberera) [28]

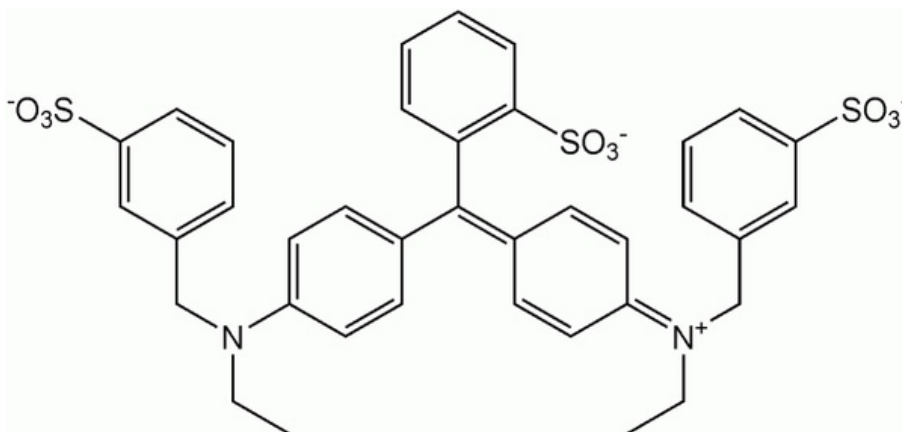
Koncentrácia liečiv vo vodách sa pohybuje v širokom rozmedzí. V povrchových vodách sa obsah liečiv pohybuje v rozmedzí od jednotiek ng/l až do stoviek ng/l. V odpadovej vode a v odtokoch z čistiarní odpadových vôd je táto koncentrácia vyššia. Rozšírenejšie liečivá ako Aspirin a Iboprufen sa nachádzajú i v koncentráciách presahujúcich 10 µg/l. Okrem pôvodnej molekuly liečiva je nutné počítať i so vznikom produktov jeho mikrobiálnej degradácie [29].



Obrázok 13: Koncentrácia liečiv v biologicky vyčistenej odpadovej vode na ČOV Brno – Modřice [30]

3.6 Brilantová modrá

Ide o jasnomodré syntetické farbivo. Je zaradené do skupiny farbivá pod označením E133. V USA aj v celej EÚ je toto farbivo povolené na farbenie mnohých druhov potravín. Molekulárny vzorec má $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$ a molekulovú hmotnosť 792,844 g/mol. Vyrába sa synteticky z uhoľného dehtu. Používa sa na farbenie limonád, sladkostí, zmrzliny, cukrovíniiek atď. Ďalšie použitie má v kozmetike ako prídavok do farby na vlasy, mejkapov, zubných pást atď. [31], [32].



Obrázok 14: Štruktúra brilantovej modrej [33]

3.7 Fotokatalytický reaktor

Fotokatalytický reaktor je zariadenie, ktoré má zabudovaný zdroj UV žiarenia a dochádza v ňom ku fotokatalytickej reakcii. Mnoho z týchto zariadení má schopnosť zachytávať produkty fyzikálno-chemických premien, ku ktorým dochádza vo fotoreaktoroch. Fotoreaktory možno rozdeliť do troch skupín: dávkový reaktor (batch-reaktor), prietokový reaktor (flow-reaktor) a nepretržite miešaný prietokový reaktor. Ide najčastejšie o tvarované sklenené trubice, na ktorých je nanosená fotokatalytická vrstva. Cez túto trubicu prúdi upravovaná kvapalina a zdroj žiarenia je umiestnený z vonkajšej strany. Avšak fotoreaktorov je nespočetné množstvo a každá organizácia si vytvára špecifické zariadenia. Fotoreaktory nachádzajú svoje praktické využitie v priemyslovom odvetví. Najčastejšie sa využívajú na čistenie a dezinfekciu vody a vzduchu [34].

V súčasnej dobe sa dostáva do popredia ochrana životného prostredia. Z toho dôvodu v nedávnej dobe vzrástol obrat v aplikácii fotokatalyzátorov na využitie v životnom prostredí. Znečistenie životného prostredia, akým je napríklad znečistenie vody, je jedným z najzásadnejších problémov, s ktorým sa momentálne potýkame.

3.7.1 Historický prehľad

Už od samotného objavu hydrolyzy pomocou elektródy TiO_2 (v roku 1972 Fujishima a Honda) je pozorovaný zvýšený záujem mnohých ľudí o fotokatalýzu. Ide o sľubnú metódu výroby vodíka [35]. Hoci má oxid titaničitý veľký pomer povrchu k objemu vo vodnej suspenzii, zatiaľ sa nepreukázal ako efektívny materiál na hydrolytickú produkciu vodíka. Po výskumoch bádatelia Hawai a Sakata došli na to, že pri hydrolytickom štiepení vody vo vodnej suspenzii

TiO₂ dochádza pravdepodobne ku rekombinácii vodíka a kyslíka vo vode [36]. Dôvodom je, že miesta vzniku oboch plynov sú príliš blízko pri sebe. Avšak Frank a Bard preukázali, že vo vodnej suspenzii TiO₂ dochádza k rozkladu kyanidu [37]. Tento objav bol spúšťačom ďalších výskumov a bol preukázaný rozklad omnoho nebezpečnejších látok vo vodnej suspenzii TiO₂. Z toho dôvodu sa výskum v súčasnosti zameria na rozklad nebezpečných látok pomocou TiO₂. Dôvodom je vznik aktívneho kyslíka vo forme peroxidu, hydroxyl radikálu a superoxidového radikálu, ktoré sú zodpovedné za samotné rozkladné reakcie. Takisto vznikajúce elektrónové diery majú výrazný podiel na rozkladných reakciách [38].

Už od roku 1980 je vidieť snahu o imobilizáciu prášku TiO₂ kvôli jednoduchšej manipulácii s ním [39]. I napriek veľkej snahe viacerých vedcov doposiaľ nebol zostrojený taký reaktor, ktorý by bol vo väčšom meradle využiteľný v priemysle. Chong so svojimi spolupracovníkmi sa zameria na efektívny proces fotokatalýzy a zosumarizoval základné požiadavky do piatich bodov [40]:

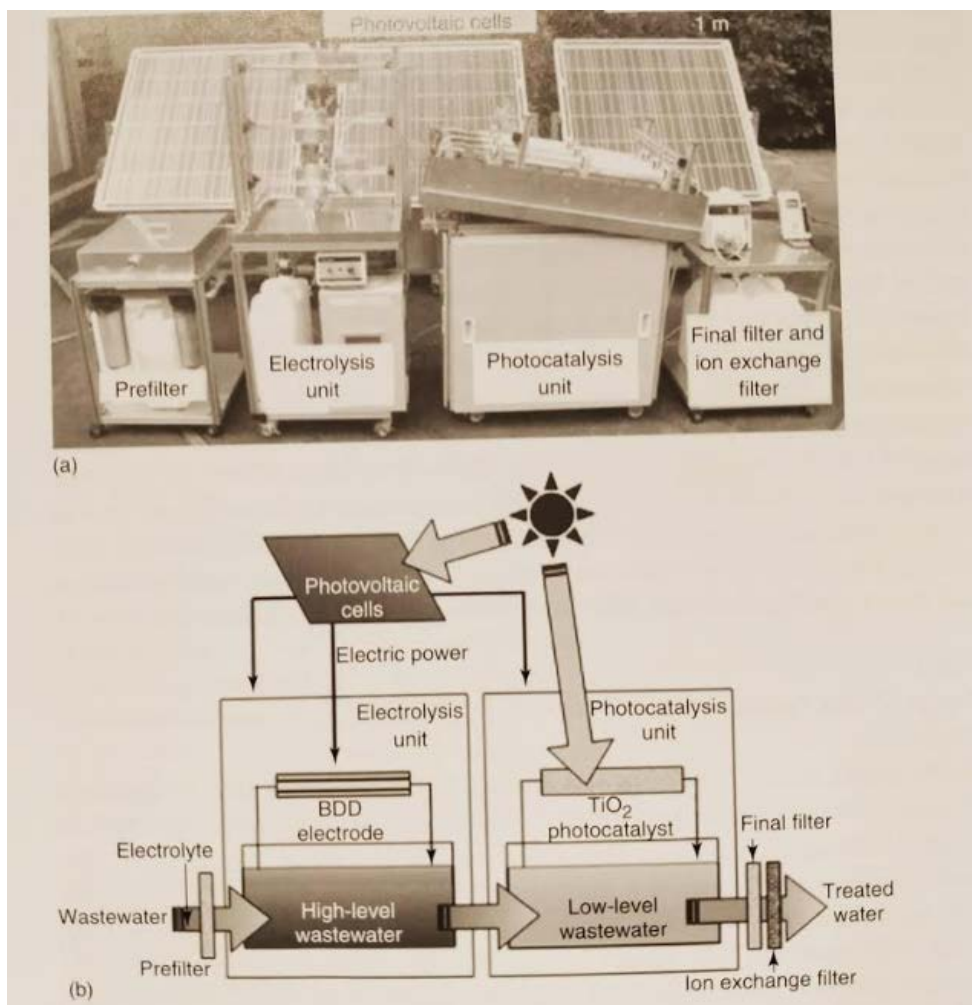
1. Úprava fotokatalyzátora, vďaka ktorej sa zvýši fotoefektivita a zabezpečí sa efektívna absorpcia v širšom rozsahu vlnových dĺžok.
2. Stratégia imobilizácie katalyzátora na cost-efektívnu separáciu prášku zo suspenzie.
3. Zlepšenie operačného rozsahu fotokatalyzátora.
4. Integrovaný systém na lepšiu fotomineralizačnú alebo fotodezinfekčnú kinetiku.
5. Efektívny dizajn fotokatalytického reaktora.

Na základe týchto piatich požiadaviek sa v súčasnosti vyvíja väčšina fotoreaktorov.

3.7.2 Dizajn fotokatalyzátora

Pri výrobe reaktora, ktorý má byť využiteľný v širokom meradle v priemysle, je nutné zohľadňovať zväčšenie veľkosti reaktora, finančnú návratnosť, zníženie energetickej spotreby a pod. Aj keď sú súčasné reaktory relatívne účinné, nie sú ešte hromadne rozšírené z dôvodu vysokej nákladnosti. V súčasnej dobe sa skúmajú hlavne fotoreaktory s UV zdrojom na bezortuovej báze, ako je UV-LED alebo slnečné svetlo [41], [42].

Na čistenie vody bol vyvinutý elektrolyticko-fotokatalytický sekvenčný systém. Tento systém využíva bórom dopovanú diamantovú elektródu (BDD) a fotokatalyzátor TiO₂. Tento elektrolyticko-fotokatalytický sekvenčný systém je znázornený na obrázku 15. Systém pozostáva z elektrolytickej jednotky, fotokatalytickej jednotky a fotovoltickej bunky. Vysoko znečistená voda je hnaná cez filter do nádrže. Odtiaľ cirkuluje cez elektrochemickú jednotku zahrňujúcu BFF elektródu. Následne prechádza cez kremennú vlnu s deponovaným TiO₂ a z nej prechádza už čistá voda finálnym filtrom. Všetka energia na chod reaktora je dodávaná nezávislou fotovolticou jednotkou. Hodnota chemickej spotreby kyslíka takto čistenej vody klesne z 106,1 mg.l⁻¹ na 1,0 mg.l⁻¹ [43].

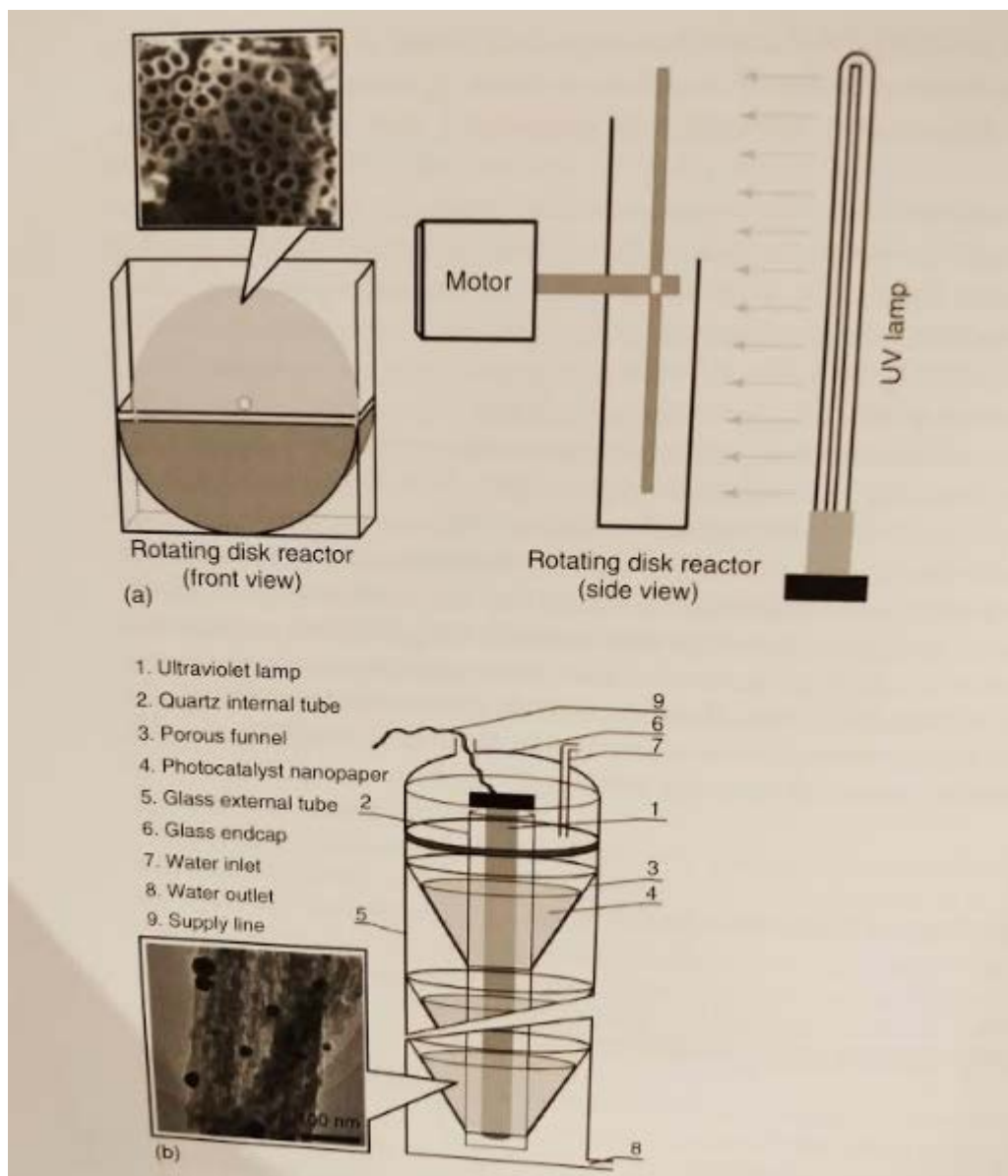


Obrázok 15: Elektrolyticko-fotokatalytický sekvenčný systém na čistenie vody [44]

Dizajn reaktora môžeme rozdeliť do dvoch hlavných stratégií na efektívnu fotokatalýzu v kvapalnej fáze:

1. zvýšenie efektívneho povrchu katalyzátora,
2. zlepšenie prenosu hmoty.

Na základe týchto stratégií vyvinul Dyonisiou fotokatalyzátor, ktorý funguje na báze rotačného disku. Pri výrobe rotačného disku postupoval nasledovne. Najprv bola kruhová titánová fólia 6 hodín anodizovaná v pomocnom organickom elektrolyte napätím 45 V. Týmto sa vyrobili jednorozmerné štruktúry nanorúrok TiO_2 na povrchu rotačného disku, ktoré je možné vidieť na obrázku 14. Takto získane nanorúčky mali dĺžku 14,9 mikrometra a ich hrúbka dosahovala 17 nanometrov. Spodná strana disku bola ponorená do roztoku rodaminu B. Disk bol roztáčaný rôznou rýchlosťou a bol pri tom osvetľovaný UV lampou [45].



Obrázok 16: Štruktúry nanorúrok na povrchu rotačného disku [44]

3.7.3 Predošlé výskumy rozkladu brilantovej modrej na fotoreaktore

Z dôvodu jednoduchosti preverenia účinnosti fotokatalytického reaktora bola ako hlavný polutant vybraná brilantová modrá farba. Podrobnejšie je postup popísaný v kapitole 3.5. Pre výber tohto konkrétneho polutantu existovalo viacero dôvodov. Prvým dôvodom bolo, že rozklad brilantovej modrej sa už overoval na viacerých reaktoroch za rôznych podmienok a bola vyvinutá spoľahlivá metóda jeho stanovenia. Otvára nám to priestor na porovnávanie efektivity poloprevádzkového fotoreaktora s inými reaktormi. Ďalším dôvodom je to, že brilantová modrá farba je relatívne jednoducho fotokatalyticky degradovateľná.

V roku 1999 Sopajaree overoval možnosť integrácie fotoreaktora na čistenie kalu s ultrafiltračnou jednotkou na báze membrány z dutých vlákien (Hollow Fibre Membrane-UltraFiltration – HFM-UF) pre degradáciu brilantovej modrej s použitím oxidu titaničitého

Degussa P25. Bola pritom pozorovaná kompletná fotokatalytická reakcia sledovaného polutantu. Výsledky naznačovali, že HFM-UF umožnil fotokatalyzátoru zostať v reakčnom prostredí. Kontinuálny príchod hmoty bol zabezpečený pomocou prefukovanej membrány. Dôvodom bola depozícia fotokatalyzátora na membráne behom ultrafiltrácie. Touto metódou bola dosiahnutá 98% konverzia farbiva, avšak 26 % organického uhlíka prešlo do permeátu kvôli tomu, lebo degradačné medziprodukty prešli membránou. Pri opakovanej degradácii dochádzalo ku zníženiu efektivity fotokatalýzy. Konkrétne pri desiatom cykle došlo k odbúraniu 86 % farbiva a 42 % organického uhlíka. Merania dynamického rozptylu svetla preukázali spekanie nanočastíc katalyzátora behom ultrafiltrácie. To malo za následok aglomeráciu častíc a následné postupné znižovanie efektivity fotokatalyzátora [46], [47].

Realizovali sa aj výskumy s imobilizovaným fotokatalyzátorom. Výskumy zahŕňali fotokatalytickú membránu (photocatalytic membrane – PM), v ktorých membrána plnila funkciu podkladu na deponovanie fotokatalyzátora a aj funkciu selektívnej bariéry pre analyt, ktorý mal byť degradovaný. Toto riešenie prinášalo mnoho problémov, ktoré bolo nutné vyriešiť:

1. Významné zníženie fotoaktivity pre nízky kontakt fotokatalyzátora so zdrojom svetla.
2. Nutnosť priameho ožarovania membrány, ktoré vyústilo do technického a konštrukčného problému.
3. Rýchlosť degradácie bola limitovaná rýchlosťou presunu hmoty cez membránu.
4. Nízka životnosť membrány pre nutnosť vymývania fotokatalyzátora a jeho deaktiváciu.

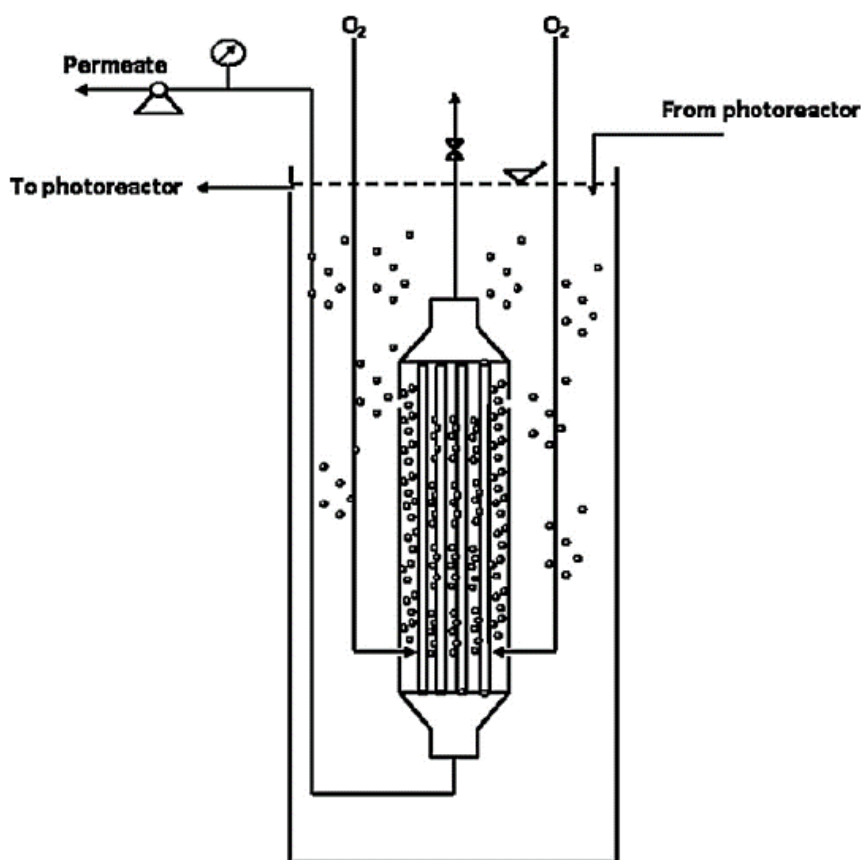
Zhang dosiahol použitím kompozitných membrán $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ktoré boli vyrobené metódou sol-gél, 82% degradáciu farbiva. Išlo o farbivo Direct Black 165 a kontinuálne ožarovanie prebiehalo 5 hodín. K degradácii a separácii dochádzalo simultánne. Rýchlosť presunu hmoty cez membránu bola vysoká. Dôvodom bola vysoká porozita membrány, avšak kvalita eluátu bola nízka [48].

Athanasekou pripravil fotokatalytické membrány na ultrafiltráciu z keramickej peny, ktorá bola ožarovaná UV svetlom. Degradovaná bola okrem briliantovej modrej aj metylová oranžová. Použité boli membrány dopované dusíkom (N-TiO₂), dopované oxidom grafénu (GO-TiO₂) a TiO₂ organického pôvodu. Tieto fotokatalyzátory boli deponované na vnútornej i vonkajšej strane monolitickou jednosmernou ultrafiltračnou membránou metódou coatingu. Najlepšie výsledky dosiahla membrána deponovaná dusíkom. Konverzia briliantovej modrej bola na úrovni 52 % a konverzia metylovej oranžovej bola na úrovni 27 % [49].

Ďalšie výskumy prebiehali s nanofiltračnými systémami so suspendovaným fotokatalyzátorom. Molinari študoval fotodegradáciu farmaceutických aktívnych látok (Pharmaceutically Active Compounds – PhAC). Fotodegradácia prebiehala v kontinuálnom recirkulačnom fotoreaktore s katalyzátorom TiO₂-P25 a nanofiltračnou jednotkou vybavenou rôznymi membránami. Študoval sa vplyv pH na absorpciu PhAC na povrchu katalyzátora. Z výsledkov vyplýva, že pH je podstatný parameter, ktorý treba nutne vziať do úvahy pri uvažovaní o hydrofilnom/hydrofóbnom charaktere katalyzátora. Za tmy bolo pozorované, že pri použití membrány NTR 7410 dosiahla priepustnosť furosemidu membránou 40 – 90 % a ranitidínu 70 – 95 %. Na základe výsledkov sa usúdilo, že táto membrána nie je vhodná, aby

zabránila polutantom opustiť reakčné prostredie. Za svetla sa priepustnosť blížila k 100 % pre oba polutanty. To naznačuje, že membrána bola vhodná iba na separáciu katalyzátora, ale nie polutanta. Tieto výsledky ďalej naznačujú, že výber membrány do reaktora pre špecifický polutant je zásadný [50].

Molinari ďalej pozoroval fotodegradáciu liečiv Gemfibrozil (GEM) a Tamoxifen (TAM) pri tlakovom a podtlakovom systéme. Na fotodegradáciu bola použitá komerčná membrána NTR 7410. Membrána typu NTR 7410 je kapilárna polyetersulfónová membrána. V tlakovom systéme s kontinuálnym módom bola pozorovaná kompletná konverzia GEM a 60 % mineralizácie po 120 minútach. Schéma podtlakového systému je znázornená na obrázku 17. Membránový priestor bol prebublávaný vzduchom. Rýchlosť prenosu hmoty cez membránu bola relatívne vyššia, no membrána nebola schopná separovať polutant, ale iba katalyzátor, a tak polutant prenikal do eluátu [50].



Obrázok 17: Schéma podtlakového systému [46]

[4] EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálna časť popisuje použité suroviny, spôsob ich spracovania a prípravu jednotlivých roztokov. V tejto kapitole sú taktiež uvedené testovacie metódy, ktorými boli stanovené vlastnosti pripravených vzoriek.

4.1 Použité suroviny, zariadenia a software

4.1.1 Použité suroviny

Pri príprave jednotlivých zmesí boli použité nasledujúce suroviny:

- Anatas od firmy Precheza a.s. Přeřov,
- briliantová modrá,
- antibiotiká Zinnat 500 mg (filmom obalené tablety cefuroxím) od firmy GlaxoSmithKline Slovakia s. r. o.,
- peroxid vodíka,
- voda.

4.1.2 Použité zariadenia

- poloprevádzkový fotoreaktor,
- UV-VIS spektrofotometer,
- laboratórne sklo a vybavenie.

4.1.3 Použitý softvér

- softvér pre UV-VIS,
- Microsoft Excel.

4.2 Poloprevádzkový fotoreaktor

4.2.1 Popis poloprevádzkového fotoreaktora

Na experimentálnu časť diplomovej práce sme použili poloprevádzkový fotoreaktor, ktorého podrobný technický výkres je znázornený v prílohe.

Do prevádzkovej nádrže je kontaminovaná voda privádzaná cez filter a membránový solenoidový ventil (V1). Maximálna a minimálna hladina v tejto nádrži je udržiavaná kapacitnými snímačmi (I_{\max} a I_{\min}). V prevádzkovej nádrži je udržiavaná stála koncentrácia anatasu prostredníctvom zubového dávkovača anatasu (SD).

Recirkulačným čerpadlom (P₃) je privedená vodná suspenzia do žľabu, ktorým steká späť do prevádzkovej nádrže. Nad žľabom je tunel so zdrojom ultrafialového žiarenia a tým pádom je

suspensia počas priechodu žľabom ožarovaná UV žiarením. Pri ožiarení suspenzie dochádza k degradácii polutantov v kontaminovanej vode.



Obrázok 18: Poloprevádzkový fotoreaktor

Po nastavenej dobe hydraulického zdržania v prevádzkovej nádrži je suspenzia filtrovaná na membránovom module. Modul je konštruovaný z mikrofiltračných PP membrán. Separácia anatasu a vyčistenej vody je realizovaná v móde outside-inside. Potrebný tlakový spád je vytvorený odstredivým čerpadlom. Jeho otáčky sú nastavené a riadené tak, aby sa filtrovalo a odvádzalo konštantné množstvo vody. Zväzky membrán sa v pravidelných intervaloch čistia hrubo bublinovým prevzdušňovaním pomocou membránového miešadla D₁.



Obrázok 19: Jednotlivé okruhy zapojenia v poloprevádzkovom fotoreaktore

Stála životnosť anatasu v suspenzii sa udržiava pravidelným odčerpávaním určeného množstva suspenzie do vrecúškového filtra pomocou čerpadla suspenzie P₂. Potrebné množstvo odčerpanej suspenzie je určené tým, že priemerná doba životnosti anatasu v reaktore je 10 dní. Kvôli nutnosti kontinuálneho chodu reaktora je potrebné každý deň odstrániť 10 % aktuálneho množstva anatasu. Z tohto vyplýva, že každý deň musí čerpadlo P₂ prečerpať 10 % aktuálneho objemu suspenzie v reaktore. Do prevádzkovej nádrže dopĺňa dávkovač SD také množstvo anatasu, ktoré zodpovedá presnému množstvu anatasu zachytenému vo vrecúškovom filtri.

Anatas sa v prevádzkovej nádrži udržiava vo znose vynúteným hydraulickým prúdením pomocou ponorného čerpadla P₄. Na povrchu fluidizovaného anatasu sa adsorbujú polutanty, ktoré obsahuje kontaminovaná voda.

4.2.2 Elektrické zapojenie fotoreaktora

Plastová rozvodnica obsahuje dve vodorovné DIN lišty, na ktorých sú osadené spínacie a istiace prvky. Usporiadanie týchto prvkov je v skupinách, ktoré sú nasledovné:

1. Všeobecná časť

- prúdový chránič s vybavovacím prúdom 30 mA,
- prúdový istič B 10 A (pre spotrebiče v automatickom režime A),
- prúdový istič V 10 A (pre spotrebiče v manuálnom režime M),
- napájací zdroj 24 V DC (napájaný je len v režime A, istený je trubicovou poistkou T2A).

2. Blok čerpadla P₃, snímač hladiny HL a LL, napúšťací ventil V₁ a externý rozvádzač UV

- Snímač hladiny HL je kapacitný s možnosťou nastavenia rozdielu medzi minimálnou a maximálnou hladinou. Napája sa napätím 24 V DC a ovláda relé HL, ktoré spína napúšťací ventil V₁. Pokiaľ je otvorený prívod vody a rozvodnica je v režime A, tak je hladina vody udržiavaná automaticky.
- Snímač hladiny LL je tiež kapacitný s možnosťou nastavenia rozdielu medzi minimálnou a maximálnou hladinou vody. Vlastnosti LL snímača nie sú využívané. Úlohou snímača je predovšetkým inhibovať funkcie, keď je hladina nižšie ako LL snímač. Napája sa napätím 24 V DC a ovláda relé LL. Výstup relé spína výstup pre UV a čerpadlo P₃. Avšak čerpadlo P₃ je možné zapnúť prepínačom aj v manuálnom režime a nato nemusia byť splnené vyššie uvedené podmienky.
- Externý rozvádzač je v rozvodnici istený prúdovým ističom C 4 A.

3. Blok čerpadla P₄

- Asymetrický cyklovač (relé CRM-2H) s možnosťou nastavenia času t₁ (aktívny čas, relé je zapnuté) a času t₂ (časová pauza). Čas t₁ sa nastavuje pomocou horných dvoch otáčacích prvkov. Čas t₂ sa podobne nastavuje pomocou tretieho a štvrtého otáčacieho prvku zhora. Relé je zapojené tak, že po zapnutí rozvodnice sa nastavený čas začína pauzou.
- Čerpadlo P₄ je možné zapnúť natrvalo prepínačom do polohy M.

4. Blok čerpadla P₂

- Asymetrický cyklovač (relé CRM-2H) s možnosťou nastavenia času t₁ (aktívny čas, relé je zapnuté) a času t₂ (časová pauza) je identicky, ako to bolo pri bloku čerpadla P₄. Relé je zapojené tiež tak, že po zapnutí rozvodnice sa nastavený čas začína pauzou. Funkciu je možné obrátiť.
- Čerpadlo P₂ je možné zapnúť natrvalo prepínačom do polohy M.

5. Blok čerpadla P₁

- Pomocné relé, ktoré invertuje funkciu snímača tlaku. Pokiaľ relé svieti, tak je tlak nižší, ako je požadovaný. Za normálneho stavu relé nesvieti.
- Asymetrický cyklovač (relé CRM-2H) s možnosťou nastavenia času t_1 (aktívny čas, relé je zapnuté) a času t_2 (časová pauza) identicky, ako tomu bolo pri bloku čerpadla P₄ a P₂. Relé je zapojené tak, že po zapnutí rozvodnice nastavený čas začína chodom čerpadla P₁. Funkciu je možné obrátiť. Funkcia časovača je však podmienená $L > LL$, tlak $P > -40$ kPa (absolútny tlak) a prietok F je definovaný v litroch za jednotku času. Tlak je monitorovaný snímačom, prietok je meraný vodomerom s kontaktom pre snímanie nastavených jednotiek prietoku (vodomer 1 impulz/1 liter).
- Multifunkčné časové relé (CRM-91H) s možnosťou nastavenia funkcie a času. Toto relé má nastavenú funkciu „e“, takže reaguje na rozpnutie kontaktu vodomeru. Jeho čas sa nastavuje ako obrátená hodnota prietoku. Pokiaľ je prietok dostatočne veľký, relé zostáva v zopnutom stave a inhibuje tak ďalšie časové relé (pozri ďalej). Pokiaľ je prietok menší, ako je nastavený, relé sa vždy po nastavenom čase vypne a tým zopne funkciu ďalšieho časového relé.
- Multifunkčné časové relé (CRM-91H) má nastavenú funkciu „g“. Spína sa pomocou predchádzajúceho časového relé, a to jeho zostupnou hranou. Čas zopnutia sa nastavuje rovnaký alebo o trochu dlhší, aký bol čas na asymetrickom cyklovači v bloku P₁. Pokiaľ je splnená podmienka menšieho prietoku, dochádza k aktivácii relé na taký dlhý čas, pri ktorom je zaručené stretnutie aktívnych časov asymetrického cyklovača a tohto multifunkčného časového relé. Kontakty oboch relé sú zapojené sériovo, takže počas koincidencie oboch relé dôjde k zapnutiu čerpadla P₁
- Multifunkčné časové relé (CRM-91H) má nastavenú funkciu „b“. Spína sa asymetrickým cyklovačom v bloku P₁. Toto pomocné relé je určené na krátkodobé zapnutie čerpadla P₁. Dochádza k tomu iba po splnení podmienok $L > LL$, tlak $P > -40$ kPa. Tým je zaistený rozbeh vodomeru, ktorý vygeneruje niekoľko impulzov a z ich vzájomnej polohy vyššie popisované časové relé vyhodnotí splnenie či nesplnenie podmienky prietoku. Po rozpojení tohto pomocného relé čerpadlo P₁ pokračuje v chode na taký dlhý čas, aký je nastavený na asymetrickom cyklovači, prípadne sa zastaví z dôvodu nesplnenia podmienky prietoku. Aktívny čas pomocného relé je nutné nastaviť podľa požiadavky maximálneho prietoku cez vodomer. Napríklad pri požiadavke prietoku menšieho než je 90 l/minút, je nutné, aby bola nastavený čas minimálne na 90 sekúnd.
- Čerpadlo P₁ je možné zapnúť trvalo prepínačom do polohy M. Všetky uvedené podmienky nemusia byť splnené.

6. Blok čerpadla DC

- Asymetrický cyklovač (relé CRM-2H), ktorý má nastavenie času t_1 a t_2 totožné s vyššie uvedenými. Relé je zapojené tak, že po zapnutí sa nastavený čas začína pauzou. Funkciu je možné obrátiť. Manuálny režim nebol v požiadavke, ale môže byť neskôr doplnený.

7. Blok miešadla D

- Asymetrický cyklovač (relé CRM-2H), ktorý má nastavenie času t_1 a t_2 totožné s vyššie uvedeným ovládaním ventilu V_2 . Relé je opäť zapojené tak, že po zapnutí sa nastavený čas začína pauzou. Funkciu je možné obrátiť.
- Asymetrický cyklovač (relé CRM-2H), ktorý má nastavenie času t_1 a t_2 totožné s vyššie uvedeným ovládaním ventilu V_3 . Relé je opäť zapojené tak, že po zapnutí sa nastavený čas začína pauzou. Funkciu je možné obrátiť.
- Pomocné relé, ktoré spína miešadlo iba vtedy, pokiaľ je niektorý ventil otvorený a druhý zatvorený.
- Miešadlo spolu s ventilom V_2 je možné zapnúť trvalo oboma prepínačmi do polohy M. Ventil V_3 zostane uzatvorený bez ohľadu na stav svojho asymetrického cyklovača.



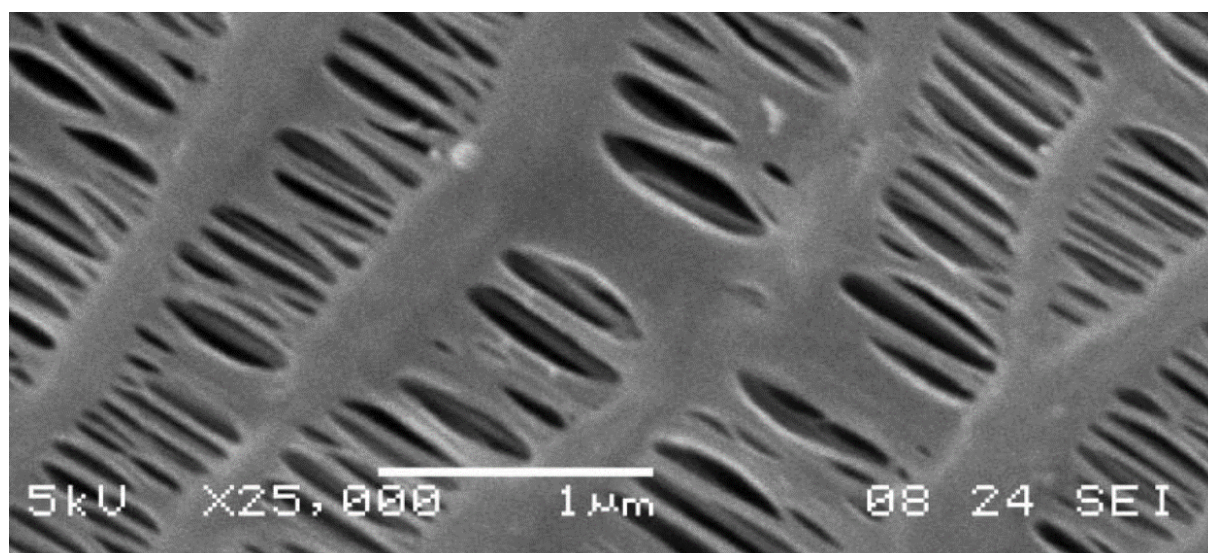
Obrázok 20: Elektrická skrinka poloprevádzkového fotoreaktora

4.2.3 Polypropylénová membrána

V poloprevádzkovom reaktore bola na separáciu fotokatalyzátora použitá membrána spoločnosti Zena Membranes, s. r. o. Konkrétne išlo o typ MEMBRANE P80. Ide o polypropylénovú membránu s hydrofilnou povrchovou úpravou. Membrána je zložená z 1 000 až 1 500 dutých mikroporéznych PP vlákien. Veľkosť pórov vo vláknach je v priemere $1 \cdot 10^{-7}$ m, čo sa rovná 100 nm. Mikroskopická štruktúra vlákien je znázornená na obrázku 21 a póry v mikroskopickom meradle sú znázornené na obrázku 22 [51].



Obrázok 21: Mikroskopická štruktúra vlákien [51]



Obrázok 22: Póry v mikroskopickom meradle [51]

Na oboch koncoch sú všetky vlákna spojené plastovým uzáverom a následne sú zaliaté polyuretánom. Na obrázku 23 je možné vidieť hotovú membránu a na obrázku 24 je detailne znázornená zaliata časť s polyuretánom [51].



Obrázok 23: MEMBRANE P80 [51]



Obrázok 24: Polyuretánom zaliaty koniec membrány [51]

4.2.4 Manuálny vsádzkový mód

Na testovanie účinnosti fotoreaktora bol ako najvhodnejší mód vybraný manuálny vsádzkový mód. Dôvodom tohto výberu bolo, že automatický mód je navrhnutý na plný pracovný objem nádrže. Keďže cieľom diplomovej práce bolo preverenie efektivity reaktora a porovnanie účinnosti s TiO_2 , $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$, H_2O_2 , bolo by nutné realizovať vyšší počet meraní. Problém, ktorý nastal, spočíval v tom, že dochádzalo k nedokonalnej filtrácii anatasu na membráne. Vo vzorkách zostávalo relatívne veľké množstvo anatasu. Tento jav spôsoboval problémy pri stanovovaní hodnôt v spektrometri UV-VIS. Dochádzalo k pohlcovaniu UV fotónov, a tým sa znehodnocovali výsledky. Aby bol tento nepriaznivý vplyv potlačený, bolo nutné zvýšiť koncentráciu farbiva. Pri danej koncentrácii a kapacite reaktora by nebolo rentabilné automatické meranie, a preto bol na štúdium účinnosti reaktora použitý manuálny vsádzkový mód. Merania prebiehali iba v 50 litroch vody a vždy boli použité dva gramy briliantovej modrej.

Čerpadlo P₁ bolo nutné odstaviť z dôvodu, že dochádzalo k nedokonalnej filtrácii anatasu na membráne. Membrána sa po jedinom meraní viditeľne sfarbila na modro a eluát bol takmer úplne odfarbený, hoci suspenzia v nádrži bola viditeľne modrá – pozri obrázok 25. Na základe týchto pozorovaní a tiež preto, že pH suspenzie sa neodlišovalo od predošlých meraní, kde membrána farbu prepúšťala, sme usúdili, že došlo k upchatiu membrány časticami anatasu. Po prepláchnutí membrány nedošlo k náprave ohľadom prepúšťania farby. Z tohto dôvodu sa membrána vymenila za novú. Avšak ani nová membrána nefungovala, ako mala, ani táto membrána neprepúšťala žiadny eluát. Po skontrolovaní čerpadla P₁ sme usúdili, že problém nastal v membráne. Neprepúšťanie eluátu mohlo súvisieť s faktom, že hydrofilná úprava sa na membráne nevydrala, a teda mala hydrofóbnejšiu povahu.

Keďže sa problém s membránou nepodarilo vyriešiť, zdalo sa byť efektívnejšie realizovať merania bez separácie anatasu vo fotoreaktore. Vzorky suspenzie boli odoberané priamo z nádrže fotoreaktora a filtrované na nitrocelulóзовom membránovom filtri Pragopor s definovanými pórmí s veľkosťou 600 nm.

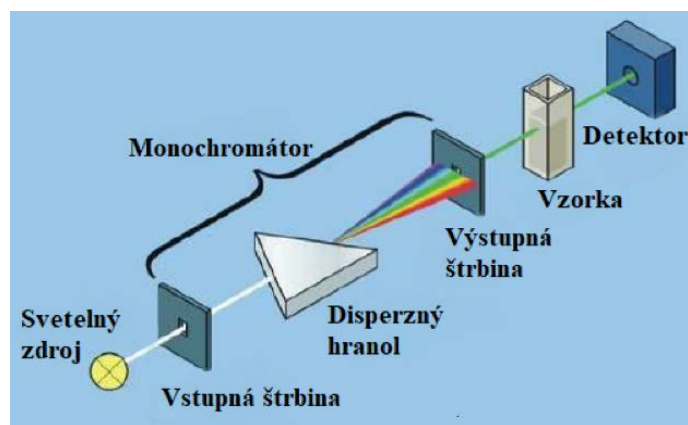


Obrázok 25: Zafarbená polypropylénová membrána

4.3 UV-VIS spektrofotometria

Molekulová absorpčná spektrometria je metóda založená na meraní a interpretácii elektrónových spektier molekúl látok, ktoré absorbujú elektromagnetické žiarenie v rozsahu vlnových dĺžok od 200 až 800 nm. Ide o jednu z najstarších a zároveň najspoľahlivejších analytických metód na stanovenie prvku, ktorá je vhodná na kvalitatívnu, ako aj kvantitatívnu analýzu [52].

Na meranie absorpcie elektromagnetického žiarenia v oblasti spektra UV-VIS slúžia spektrofotometre. Môžu byť konštruované ako jednopaprskové alebo dvojpaprskové. Pri analyzovaní eluátu sa využíval jednopaprskový UV-VIS spektrofotometer Specord 40. Meranie prebiehalo pri vlnovej dĺžke 630 nm v 1 cm kremennej kyvete. Časti spektrofotometra sú znázornené na obrázku 26. Základnými časťami sú zdroj svetla, monochromátor, merací priestor a detektor. Ako zdroj sa používajú wolframové vlákna (300 – 2500 nm) a pre oblasti UV sú to najčastejšie deutériové výbojky (190 – 400 nm). Polychromatické žiarenie prechádza cez monochromátor (napr. optická mriežka a výstupná štrbina). Monochromatické žiarenie následne prechádza vzorkou. Roztoky vzorky s presnou koncentráciou sa plnia do štandardnej kyvety s optickou dráhou 1 cm. Ako detektory sa často používajú fotonásobiče, fotodiódy alebo CCD detektory. Aby sme v jednopaprskovom spektrometri získali spektrum samotnej vzorky, musíme najprv zmerať referenčnú vzorku a následne sa do rovnakej optickej dráhy umiestni kyveta s roztokom vzorky.



Obrázok 26: Časti jednopaprskového UV-VIS spektrofotometra [53]

4.4 Postup prípravy vzoriek

Ako už bolo zmienené v kapitole 4.2.1, všetky merania prebiehali v manuálnom vsádzkovom móde. Do prevádzkovej nádrže sa vždy deň dopredu napustilo 50 litrov vody. Dôvodom bolo predísť rozdielnej teplote vody pri samotných meraniach. Dva gramy briliantovej modrej farby sme vždy rozpustili v jednom litri teplej vody. Nechali sme ju odstáť a rozpustiť počas cca desať minút.

Pri meraniach, kde sa ako fotokatalyzátor používal oxid titaničitý, sme použili vždy 50 gramov TiO_2 a pridali do odstátej vody, ktorá mala 22 °C. Následne sme suspenziu nechávali precirkulovať celým systémom asi 5 minút. Po uplynutí tohto času sme pridali roztok rozpustenej farby. Vzniknutú suspenziu sme znova nechali cirkulovať celým systémom 10 minút. Následne sme zapli UV výbojky a začali merať.

Pri meraniach, kde sa ako separačný prostriedok pre daný polutant používal peroxid vodíka, sme použili 5, 15 a 50 ml H_2O_2 a pridali do odstátej vody, ktorá mala 22 °C. Následne sme roztok nechávali precirkulovať celým systémom asi 5 minút. Po uplynutí tohto času sme pridali roztok rozpustenej farby. Vzniknutý roztok sme nechali cirkulovať celým systémom asi 2

minúty. Dôvodom bolo, že samotný peroxid vodíka odfarbuje brilantovú modrú farbu, a preto by mohlo dôjsť ku skresleným výsledkom. Následne sme zapli UV výbojky a začali merať.

Pri meraniach, kde sa ako separačný prostriedok používal oxid titaničitý spolu s peroxidom vodíka, sme použili 5 a 20 ml H_2O_2 a 50 g TiO_2 a následne sme ich pridali do odstátej vody, ktorá mala 22 °C. Roztok sme nechávali precirkulovať celým systémom asi 5 minút. Po uplynutí tohto času sme pridali roztok rozpustenej farby. Vzniknutý roztok sme nechali cirkulovať celým systémom asi 2 minúty. Dôvodom bolo, že samotný peroxid vodíka odfarbuje brilantovú modrú farbu, a preto by mohlo dôjsť ku skresleným výsledkom. Následne sme zapli UV výbojky a začali merať.

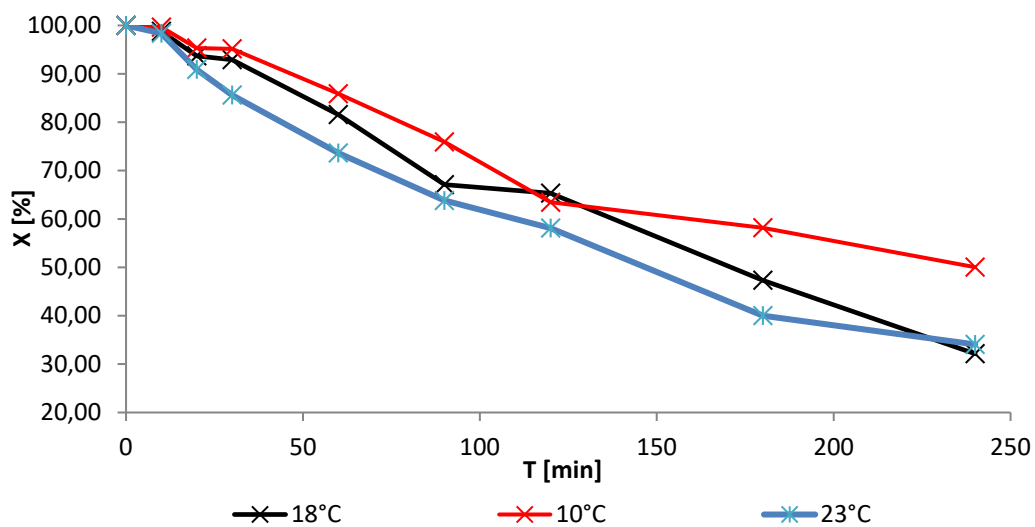
Pri meraniach, kde sme sa snažili o rozklad antibiotík sme použili vždy 3 tabletky. Tento počet sme experimentálne zistili v laboratóriu, aby sme mali na UV-VIS spektrofotometri dostatočnú absorbanciu. Keďže sme chceli zistiť, či je poloprevádzkový fotoreaktor účinný len s TiO_2 na rozklad antibiotík, použili sme ako fotokatalyzátor 50 g TiO_2 a následne sme vzorky pridali do odstátej vody, ktorá mala 22 °C. Suspenziu sme nechávali precirkulovať celým systémom asi 20 minút, aby sa nám antibiotiká rozpustili. Následne sme zapli UV výbojky a začali sme s meraním.

Pri všetkých meraniach sme odoberali vzorky v nasledujúcom intervale: 0 minút (referenčná vzorka), 10 minút, 20 minút, 30 minút, 60 minút, 120 minút, 180 minút a 240 minút.

4.4.1 Nastavenie poloprevádzkového fotoreaktora pri meraniach

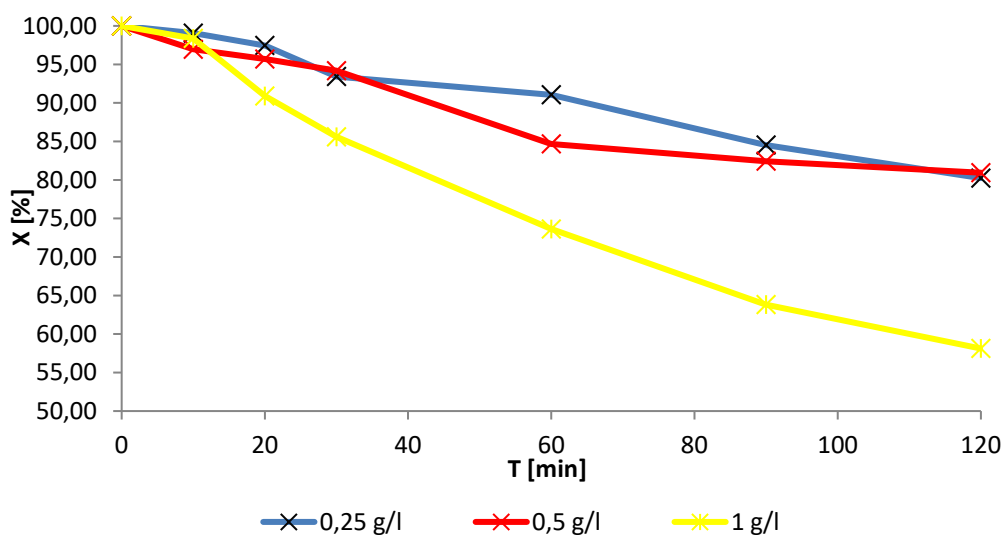
Naše nastavenie poloprevádzkového fotoreaktora sa opieralo o experimentálne získané výsledky Mareka Kurtáka. Vo svojej diplomovej práci sa venoval vplyvom teploty, vplyvom koncentrácie anatasu a vplyvom výšky ožarovanej vrstvy [54].

Pri prvotných meraniach sa zaoberal vplyvom teploty. Experimentálne zistil, že najefektívnejšia reakcia bola dosiahnutá pri 18 °C. Avšak rozdiel medzi laboratórnou teplotou, ktorá bola 23 °C, a najefektívnejšou teplotou 18 °C bol nepatrný. Z dôvodu zjednodušeného merania sa na meranie vybrala laboratórna teplota. Experimentálne výsledky sú znázornené v grafe č. 1 [54].



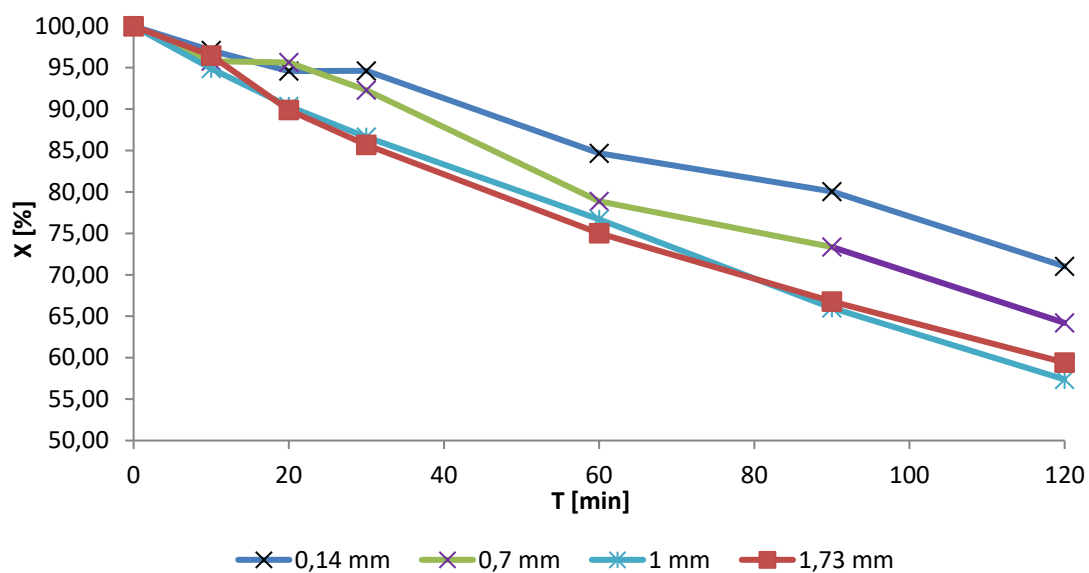
Graf 1: Vplyv teploty [54]

Následne sa Marek Kurťák zaoberal vplyvom koncentrácie anatasu pri meraní. Ako vo svojej práci uvádza, najefektívnejší chod reaktora na degradáciu briliantovej modrej je pri koncentrácii 1 g.l^{-1} . Experimentálne výsledky sú znázornené v grafe č. 2 [54].



Graf 2: Vplyv koncentrácie anatasu [54]

Pri preverovaní vplyvu výšky ožarovanej vrstvy boli realizované štyri merania pri prietokoch 4 l.min^{-1} , 20 l.min^{-1} , 30 l.min^{-1} a 50 l.min^{-1} . Pri prepočte na výšku vrstvy to boli $0,14 \text{ mm}$, $0,7 \text{ mm}$, 1 mm a $1,73 \text{ mm}$. Z nameraných údajov vyplývalo, že najväčšia konverzia bola dosiahnutá pri prietoku 30 l.min^{-1} . Experimentálne výsledky sú znázornené v grafe č. 3 [54].

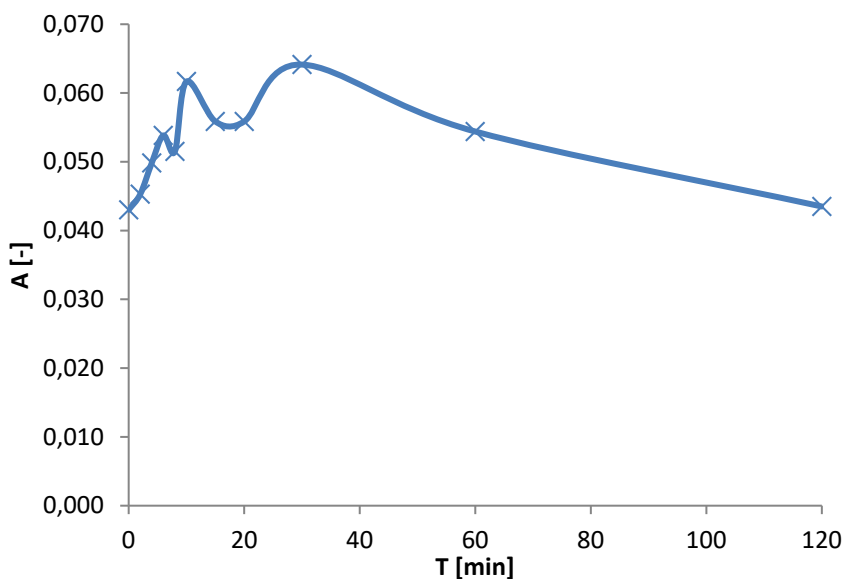


Graf 3: Vplyv rýchlosti prietoku [54]

[5] VÝSLEDKY A DISKUSIA

5.1 Referenčné merania

Prvotné meranie bolo vykonané z dôvodu skúmania funkčnosti poloprevádzkového fotoreaktora. Meranie bolo uskutočnené pri zapojení okruhu čerpadla P₁, čo znamenalo, že pri meraní bola zapojená membrána. Ako polutant bolo použité farbivo brilantová modrá E133 (BB). Koncentrácia BB bola pred začiatkom merania $7 \cdot 10^{-6}$ M. Prietok čerpadla P₃ bol $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, koncentrácia anatasu bola $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Na grafe 4 je znázornená zmena absorpcie študovaných vzoriek v čase.



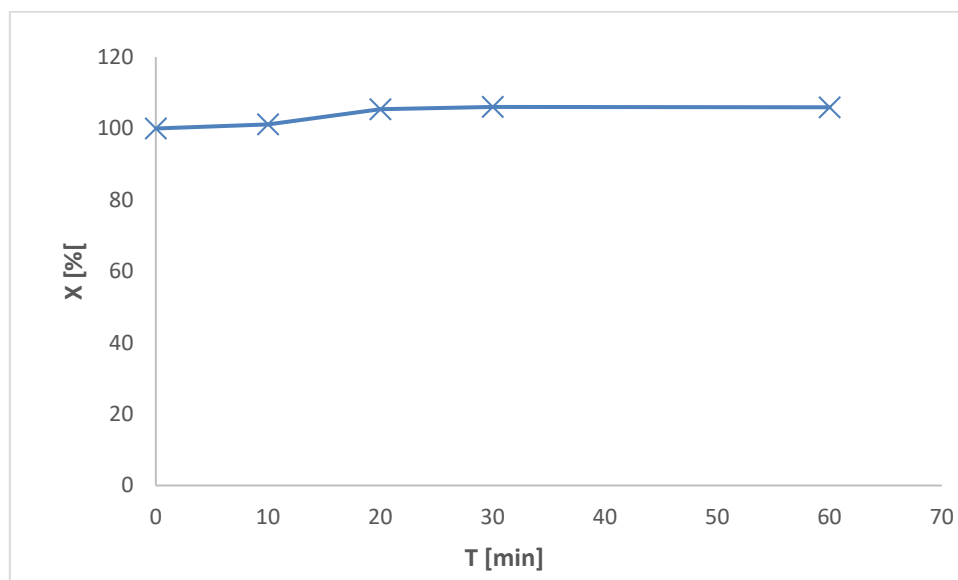
Graf 4: Zmena absorpcie pri prvotnom meraní

Z grafickej závislosti vyplýva, že absorpcia pri prvom 35-minútovom meraní kolísavo rastie a po 35 minútach dochádza k postupnému poklesu absorpcie. Pri predpoklade, že absorpcia vzorky je priamo úmerná koncentrácii BB vo vzorke a nepriamo úmerná miere konverzie BB, je možné odvodiť, že koncentrácia BB farbiva počas prvých 35 minút narastala.

Pravdepodobný dôvod zvyšovania absorpcie v prvých minútach je ten, že do vzoriek sa dostávali nano a mikro častice anatasu, ktoré rušili merania do takej miery, že nebolo možné sledovať znižovanie koncentrácie BB. Tento dôvod nám potvrdzuje fakt, že vo vzorkách tohto merania bolo možné okom pozorovať značné množstvo častíc anatasu. Keďže boli pozorovateľné voľným okom, dalo sa usúdiť, že membránou prešli aj väčšie častice ako nanočastice. Ako je známe, nanočastice anatasu do obmedzenej miery absorbujú fotóny vo viditeľnej oblasti, ale hlavne tieto fotóny sa dokážu vo veľkej miere rozptyľovať. Chyba merania sa zrejme zvyšovala v priebehu času z dôvodu, že behom prvých minút dochádzalo v reaktore ku deaglomerácii mikročastíc na nanočastice, ktoré následne mali rušivý vplyv na meranie. Počas 35 minút pravdepodobne došlo k tomu, že väčšina častíc už deaglomerovala a chyba merania spôsobená nanočasticami zostala viac-menej konštantná. Po tejto fáze je možné pozorovať samotnú konverziu farbiva BB.

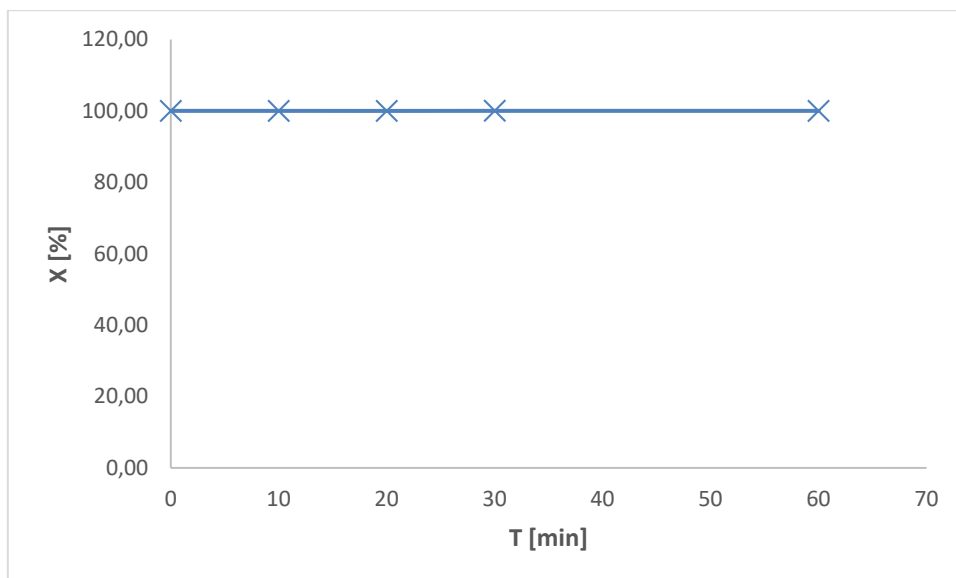
Po prvotných meraniach sme usúdili, že PP membrány v tomto poloprevádzkovom fotoreaktore nie sú účinné na separáciu anatasu. Keďže sa problémy s membránou ani následne nepodarilo vyriešiť, javilo sa, že bude efektívnejšie urobiť merania bez separácie anatasu vo fotoreaktore. Vzorok suspenzie boli odoberané priamo z nádrže fotoreaktora a filtrované na nitrocelulóзовom membránovom filtri Pragopor s definovanými pórami s veľkosťou 600 nm.

Následne sme sa zaoberali referenčnými meraniami, aby sme overili, či je filtrovanie na nitrocelulóзовom membránovom filtri účinné. Najskôr sa skúmala adsorpcia brilantovej modrej na fotokatalyzátor vo fotoreaktore. Pri meraní boli vypnuté UV výbojky a koncentrácia brilantovej modrej bola $16 \cdot 10^{-5}$ M. Počas merania sa meralo aj pH suspenzie, ktorá bola počas merania konštantná a mala hodnotu 7,1. Z grafu 5 je možné pozorovať, že miera adsorpcie brilantovej modrej sa počas merania výrazne nemenila. Bolo možné pozorovať minimálnu zvyšujúcu sa koncentráciu brilantovej modrej počas 35 minút, čo nám naznačovalo chybu pri analýze vzorky. Avšak odchýlky sú také nízke, že sme mohli predpokladať, že adsorpcia brilantovej modrej na častice fotokatalyzátora mala zanedbateľný vplyv na výsledky merania.



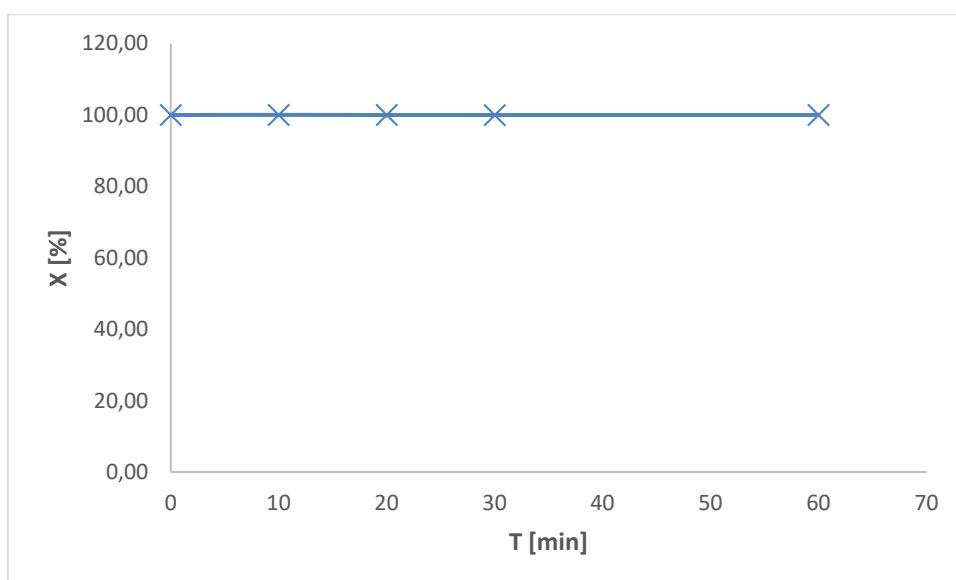
Graf 5: Adsorpcia brilantovej modrej

Na kontrolu referencií odoberaných vzoriek sa uskutočnilo aj meranie vplyvu UV výbojok. Pri meraní boli UV výbojky zavedené do prevádzky, koncentrácia anatasu bola 1 g.l^{-1} a teplota bola $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Meranie bolo uskutočnené bez prítomnosti farbiva. Po filtrovaní vzoriek bola meraná absorbanca. Na grafe 6 je možné pozorovať, že absorbanca sa v priebehu stanoveného času nijako merateľne nemenila, resp. miera zmeny absorbanencie bola zanedbateľne nízka vzhľadom na odchýlku merania.



Graf 6: Vplyv UV výbojok

Keďže sa v diplomovej práci spomínalo aj použitie peroxidu vodíka ako alternatívneho prípadu paralelného spôsobu rozkladu polutantu k fotokatalýze, z toho dôvodu boli pri kontrole referencií odoberaných vzoriek uskutočnené merania aj v súvisi s vplyvom peroxidu vodíka. Pri meraní neboli UV výbojky zavedené do prevádzky, koncentrácia anatasu bola 1 g.l^{-1} a koncentrácia peroxidu vodíka bola $9,22 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, čo v skutočnosti činilo 5 ml. Meranie bolo uskutočnené s prítomnosťou farbiva s koncentráciou $16 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Po filtrovaní vzoriek bola odmeraná absorbancia. Na grafe 7 je možné pozorovať, že absorbancia sa v priebehu času nijako merateľne nemenila, resp. miera zmeny absorbancie bola zanedbateľne nízka vzhľadom na odchýlku merania.

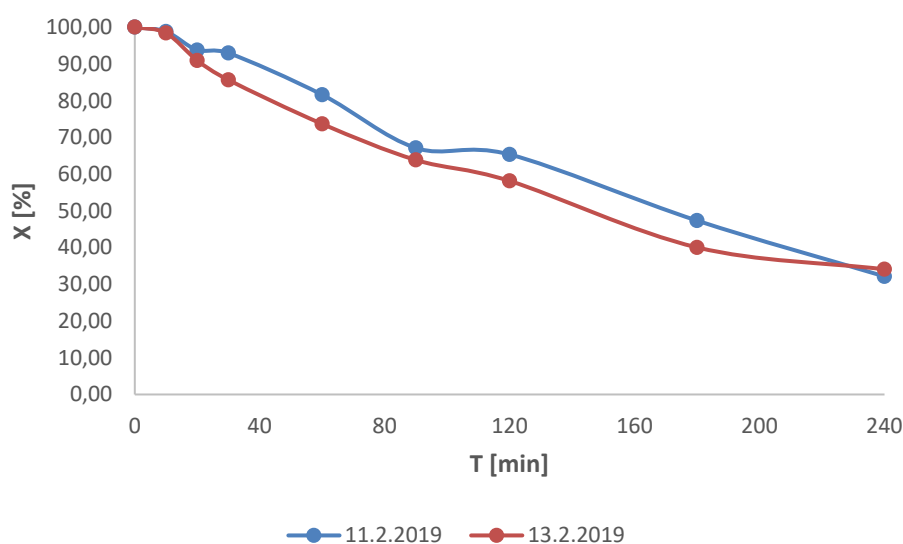


Graf 7 : Vplyv H₂O₂

5.2 Fotokatalyzátor TiO₂

Po prvotných referenčných meraniach sme sa zamerali na účinnosť anatasu ako fotokatalyzátora. Ako bolo už v kapitole zmienené, naše merania sa opierali o experimentálne získané výsledky v práci Mareka Kurtáka. Ako polutant bolo použité farbivo brilantová modrá. Koncentrácia BB bola pred začiatkom merania $7 \cdot 10^{-6}$ M. Prietok čerpadla P₃ bol $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, koncentrácia anatasu bola $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ a teplota reakčnej zmesi $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Meranie bolo uskutočnené v priebehu dvoch rôznych dní. Dňa 11. 2. 2019 bola po 4 hodinách dosiahnutá finálna konverzia 67,86 %. Dňa 13. 2. 2019 bola po 4 hodinách dosiahnutá finálna konverzia 65,93 %. Grafická závislosť miery konverzie od daného času je pre obe merania znázornená na grafe č. 8.

Z grafu je možné odpozorovať, že anatas ako fotokatalyzátor je účinný pri použití poloprevádzkového fotoreaktora, na ktorom boli vykonané merania. Merania boli zastavené po uplynutí 240 minút z bezpečnostných dôvodov. Išlo predovšetkým o prehrievanie UV výbojok, a teda nechceli sme poškodiť samotný poloprevádzkový fotoreaktor.



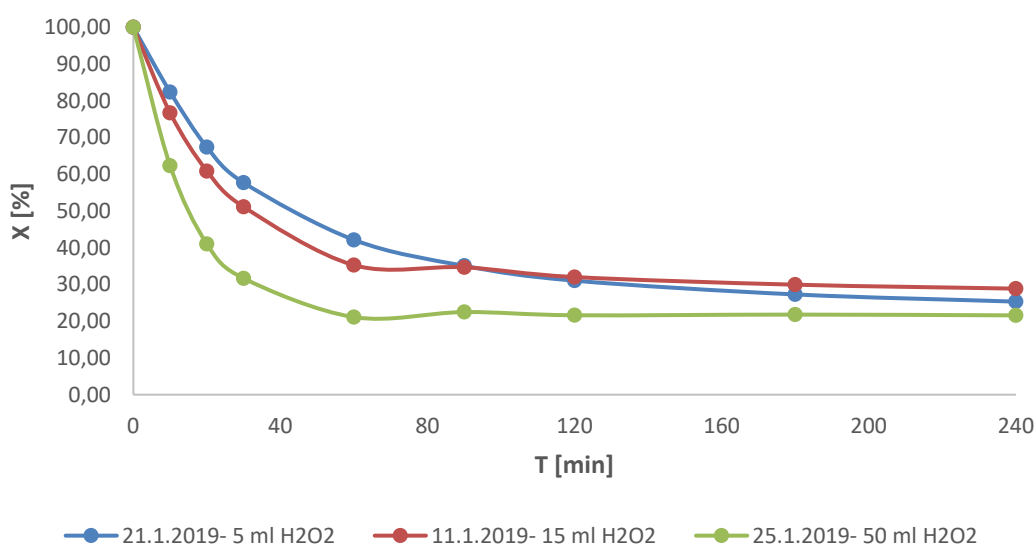
Graf 8: Účinnosť TiO₂ ako fotokatalyzátora

5.3 Oxidácia pomocou H₂O₂

Súčasťou diplomovej práce bolo aj zameranie sa na účinnosť peroxidu vodíka ako alternatíva alebo doplnkový spôsob separácie polutantov k fotokatalýze. Ako polutant bolo aj pri týchto meraniach použité farbivo brilantová modrá. Koncentrácia BB bola pred začiatkom merania $7 \cdot 10^{-6}$ M. Prietok čerpadla P₃ bol $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a teplota reakčnej zmesi $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri týchto meraniach nebol použitý anatas.

Realizovali sme tri merania na overenie účinnosti peroxidu vodíka pri separácii farbiva z vodného roztoku. Prvé meranie bolo s prídavkom 15 ml peroxidu vodíka, čo v skutočnosti činilo koncentráciu peroxidu vodíka v roztoku $2,76 \cdot 10^{-6}$ M. V druhom meraní sa skúmal prídavok 5 ml peroxidu vodíka, čo činilo koncentráciu peroxidu vodíka v roztoku $9,22 \cdot 10^{-7}$ M. V treťom meraní sa skúmal prídavok 50 ml peroxidu vodíka, pričom koncentrácia peroxidu

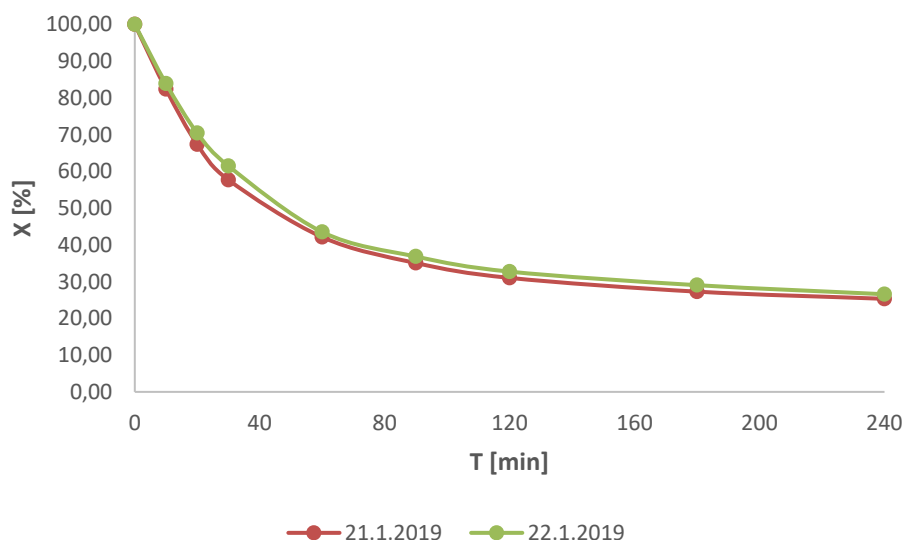
vodíka v roztoku bola $9,22 \cdot 10^{-6}$ M. Merania sa uskutočnili v rôzne dni. Dňa 11. 1. 2019 bol nameraný prídavok 15 ml H_2O_2 a dosiahnutá bola finálna konverzia po 4 hodinách 71,74 %. Dňa 21. 1. 2019 bol meraný prídavok 5 ml H_2O_2 a bola dosiahnutá finálna konverzia po 4 hodinách 74,67 %. Posledné meranie prídavku 50 ml H_2O_2 sa uskutočnilo dňa 25. 1. 2019. V tomto prípade bola dosiahnutá finálna konverzia 78,41 %. Grafická závislosť miery konverzie od daného času je pre všetky merania znázornená na grafe č. 9.



Graf 9: Účinnosť H_2O_2 ako separačný prostriedok

Z grafu je možné pozorovať, že peroxid vodíka ako separačný prostriedok je účinný pri použití poloprevádzkového fotoreaktora, na ktorom boli vykonané merania. Z grafu je možné usúdiť, že koncentrácia peroxidu vodíka má zásadnejší vplyv na rýchlosť reakcie, ako má na finálnu konverziu. Ako bolo popísané v kapitole 3.1.5, na základe Le Chatelierovského princípu na kinetiku reakcie má zásadný vplyv koncentrácia separačného prostriedku. Po určitom čase je možné vidieť ustálenie koncentrácie brilantovej modrej. Na základe Le Chatelierovského princípu mohlo vzniknúť veľké množstvo degradačných medziproduktov, ktoré nemohli reakciu viac posunúť na stranu produktov. Merania boli zastavené po 240 minútach z bezpečnostných dôvodov. Išlo predovšetkým o prehrievanie sa UV výbojok, a teda nechceli sme poškodiť samotný poloprevádzkový fotoreaktor.

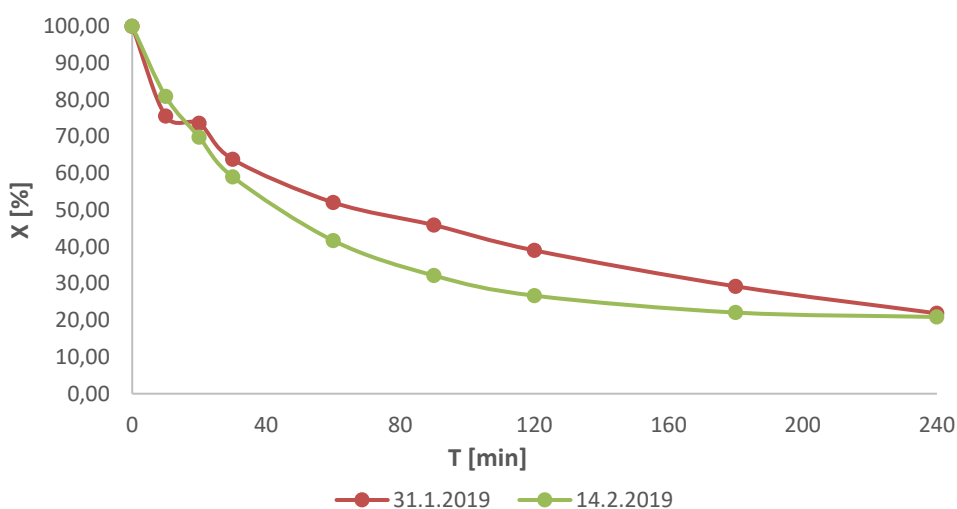
Po zistení, že výslednú konverziu 74,67 % je možné získať aj s prídavkom 5 ml H_2O_2 , sme vykonali kontrolné meranie. Dňa 22. 1. 2019 sme uskutočnili meranie pri rovnakých podmienkach. Porovnanie dvoch meraní je znázornené na grafe č. 10. Z výsledkov je jasné, že prvotné meranie bolo správne a ide o plnohodnotný výsledok. Pri druhom meraní sme získali výslednú konverziu 73,43 %.



Graf 10 : Kontrolné meranie na účinnosť prídavku 5 ml H₂O₂ ako separačného prostriedku

5.4 Fotokatalyzátor TiO₂ + H₂O₂

Po zisteníach, že aj samotný peroxid vodíka v nízkej koncentrácii je účinný ako separačný prostriedok pri použití poloprevádzkového fotoreaktora, na ktorom boli merania vykonané, sme vykonali ďalšie merania, kde sme ako separačný prostriedok použili anatas a aj peroxid vodíka súčasne. Ako polutant bolo aj pri týchto meraniach použité farbivo brilantová modrá. Koncentrácia BB bola pred začiatkom merania $7 \cdot 10^{-6}$ M. Prietok čerpadla P₃ bol $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a teplota reakčnej zmesi 23 °C. Ako separačný prostriedok bol použitý anatas s koncentráciou $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ a prídavok 5 ml peroxidu vodíka, čo činilo koncentráciu peroxidu vodíka v roztoku $9,22 \cdot 10^{-7}$ M. Meranie bolo uskutočnené počas dvoch rôznych dní. Dňa 31. 1. 2019 bola po 4 hodinách dosiahnutá finálna konverzia 78,12 %. Dňa 14. 2. 2019 bola po 4 hodinách dosiahnutá finálna konverzia 79,11 %. Grafická závislosť miery konverzie od daného času je pre obe merania znázornená na grafe č. 11.

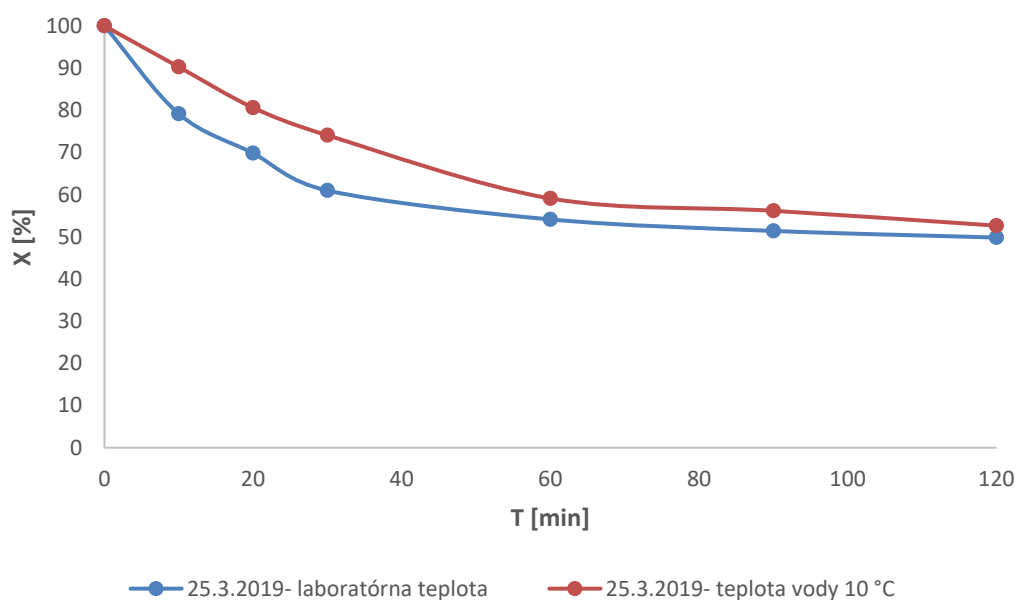


Graf 11: Účinnosť TiO₂ a H₂O₂ ako separačného prostriedku

Z grafu je možné pozorovať, že anatas spolu s peroxidom vodíka je ako separačný prostriedok účinný pri použití poloprevádzkového fotoreaktora, na ktorom boli vykonané merania. Bolo dosiahnuté zvýšenie konverzie o približne 4 – 6 %. Avšak aj pri týchto meraniach je možné zaznamenať trend ustálenia koncentrácie briliantovej modrej po určitom čase. Dôvodom môže byť už vyššie spomenuté veľké množstvo degradačných medziproduktov, ktoré nemohli reakciu viac posunúť na stranu produktov. Merania boli zastavené po uplynutí 240 minút z bezpečnostných dôvodov. Išlo najmä o prehrievanie UV výbojok, a preto sme nechceli poškodiť samotný poloprevádzkový fotoreaktor.

5.5 Rozklad antibiotík

Po zistení, že poloprevádzkový fotoreaktor, na ktorom boli vykonané merania, je účinný aj s anatasom aj s peroxidom vodíka ako separačného prostriedku, sme sa rozhodli vykonať experiment s rozkladom antibiotík. Išlo o antibiotikum s názvom Zinnat 500 mg od firmy GlaxoSmithKline Slovakia, s. r. o. V liečive ide o účinnú látku cefuroxím, ktorá je detekovateľná na UV-VIS spektrometri pri vlnovej dĺžke 281 nm. Koncentrácia antibiotika bola pred začiatkom merania 3 mg.l^{-1} . Prietok čerpadla P₃ bol 30 l.min^{-1} . Ako fotokatalyzátor bol použitý anatas s koncentráciou 1 g.l^{-1} . Merania boli uskutočnené ihneď za sebou. Prvé meranie sa realizovalo pri laboratórnej teplote roztoku a dosiahnutá finálna konverzia po 120 hodinách bola 50,19 %. Druhé meranie sa realizovalo ihneď po prvom a teplota roztoku dosahovala približne $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri $10 \text{ }^\circ\text{C}$ bola dosiahnutá finálna konverzia po 120 hodinách 47,37 %. Grafická závislosť miery konverzie od daného času je pre obe merania znázornená na grafe č. 12.



Graf 12: Miera konverzie rozkladu antibiotík

Z grafu je možné pozorovať, že pôvodná teplota suspenzie viditeľne ovplyvňuje rýchlosť konverzie cefuroxímu na poloprevádzkovom fotoreaktore, na ktorom boli merania vykonané. Postupným zohrievaním roztoku sa zvyšovala aj rýchlosť reakcie. Avšak už po 120 hodinách

merania je možné zaznamenať trend ustálenia koncentrácie cefuroxímu. Dôvodom môže byť už vyššie spomenuté veľké množstvo degradačných medziproduktov, ktoré nemohlo reakciu viac posunúť na stranu produktov. Z časového a bezpečnostného hľadiska boli merania ukončené po 120 minútach.

[6] ZÁVER

Diplomová práca sa zaoberala separáciou a degradáciou organických polutantov na UV aktivovanom anatase a peroxide vodíka v suspenznom fotokatalytickom reaktore. Ako polutant na sledovanie miery a rýchlosti degradácie bolo zvolené farbivo brilantová modrá E133. Výber padol na toto farbivo z dôvodu, že toto farbivo je štandardne používané na tieto účely a je relatívne ľahko degradovateľné. Farbivo je zároveň ľahko detekovateľné a je možné kvantifikovať jeho koncentráciu UV-VIS spektrometrom. Miera degradácie bola meraná na UV-VIS spektrometri pri vlnovej dĺžke 630 nm. Ako ďalší polutant sme použili antibiotikum s názvom Zinnat 500 mg od firmy GlaxoSmithKline Slovakia, s. r. o. Ide o účinnú látku cefuroxím, ktorá je detekovateľná na UV-VIS spektrometri pri vlnovej dĺžke 281 nm. Je nutné podotknúť, že v rámci diplomovej práce nebola odmeraná miera mineralizácie. Meraná bola len miera degradácie, teda rozklad brilantovej modrej aj účinnej látky na neznámu zmes organických, prípadne anorganických zlúčenín.

Prvotné meranie sa vykonalo z dôvodu skúmania funkčnosti poloprevádzkového fotoreaktora. Meranie sa uskutočnilo pri zapojení okruhu čerpadla P₁, čo znamenalo, že pri meraní bola zapojená membrána. Koncentrácia brilantovej modrej bola pred začiatkom merania $7 \cdot 10^{-6}$ M, prietok čerpadla P₃ bol $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, koncentrácia anatasu bola $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Z grafickej závislosti vyplývalo, že absorbancia počas prvých 35 minút kolísavo rastie a po 35 minútach dochádza k postupnému poklesu absorbancie. Po prvotných meraniach sme usúdili, že PP membrány v tomto poloprevádzkovom fotoreaktore nie sú účinné na separáciu anatasu. Keďže problémy s membránou sa ani následne nepodarilo vyriešiť, usúdili sme, že bude efektívnejšie realizovať merania bez separácie anatasu vo fotoreaktore. Vzorok suspenzie boli odoberané priamo z nádrže fotoreaktora a filtrované na nitrocelulóзовom membránovom filtri Pragopor s definovanými pórami s veľkosťou 600 nm.

Následne sme sa zaoberali referenčnými meraniami, či je filtrovanie na nitrocelulóзовom membránovom filtri účinné. Postupne sme skúmali adsorpciu brilantovej modrej na fotokatalyzátor vo fotoreaktore, vplyv UV výbojok na meranie a vplyv peroxidu vodíka bez použitia UV výbojok na meranie. Jednotlivé odchýlky merania boli také nízke, že sme mohli predpokladať, že adsorpcia brilantovej modrej na fotokatalyzátor vo fotoreaktore, vplyv UV výbojok na meranie a vplyv peroxidu vodíka bez použitia UV výbojok mali zanedbateľný vplyv na výsledky merania. Ďalej sme mohli konštatovať, že filtrovanie na nitrocelulóзовom membránovom filtri je dostatočne účinné.

Po prvotných a referenčných meraniach boli skúmané rôzne typy fotokatalyzátorov. Ako prvý bol skúmaný anatas s koncentráciou $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Ako polutant bolo použité farbivo brilantová modrá. Koncentrácia BB bola pred začiatkom merania $7 \cdot 10^{-6}$ M. Prietok čerpadla P₃ bol $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a teplota reakčnej zmesi $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Merania boli uskutočnené v dvoch rôznych dňoch. Pri prvom meraní bola dosiahnutá finálna konverzia po 4 hodinách 67,86 %. Pri druhom meraní bola dosiahnutá finálna konverzia po 4 hodinách 65,93 %.

Následne sme sa zamerali na účinnosť peroxidu vodíka ako separačného prostriedku. Ako polutant bolo aj pri týchto meraniach použité farbivo brilantová modrá. Koncentrácia BB bola pred začiatkom merania $7 \cdot 10^{-6}$ M. Prietok čerpadla P₃ bol $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a teplota reakčnej zmesi

23 °C. Pri týchto meraniach nebol použitý anatas. Realizovali sme tri merania na overenie účinnosti peroxidu vodíka ako separačného prostriedku. Prvé meranie bolo s prídavkom 15 ml peroxidu vodíka, čo znamenalo koncentráciu peroxidu vodíka v roztoku $2,76 \cdot 10^{-6}$ M. V druhom meraní sa skúmal prídavok 5 ml peroxidu vodíka, čo činilo koncentráciu peroxidu vodíka v roztoku $9,22 \cdot 10^{-7}$ M. V treťom meraní sa skúmal prídavok 50 ml peroxidu vodíka, pričom koncentrácia peroxidu vodíka v roztoku bola $9,22 \cdot 10^{-6}$ M. Pri prvom meraní sme použili 5 ml prídavku H_2O_2 a bola dosiahnutá finálna konverzia po 4 hodinách 74,67 %. Pri druhom meraní bol prídavok H_2O_2 15 ml a dosiahnutá bola finálna konverzia po 4 hodinách 71,74 %. Posledné meranie bolo s prídavkom 50 ml H_2O_2 . V tomto prípade bola dosiahnutá finálna konverzia 78,41 %.

Po zisteniach, že aj samotný peroxid vodíka v nízkej koncentrácii je účinný ako separačný prostriedok pri použití poloprevádzkového fotoreaktora, na ktorom boli vykonané merania, sme vykonali ďalšie merania, kde sme ako separačný prostriedok použili anatas a aj peroxid vodíka súčasne. Ako polutant bolo aj pri týchto meraniach použité farbivo brilantová modrá. Koncentrácia BB bola pred začiatkom merania $7 \cdot 10^{-6}$ M. Prietok čerpadla P_3 bol $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a teplota reakčnej zmesi 23 °C. Ako separačný prostriedok sa použil anatas s koncentráciou $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ a prídavok 5 ml peroxidu vodíka, čo činilo koncentráciu peroxidu vodíka v roztoku $9,22 \cdot 10^{-7}$ M. Merania boli uskutočnené v dvoch rôznych dňoch. Pri prvom meraní bola dosiahnutá finálna konverzia po 4 hodinách 78,12 %. Pri druhom meraní bola dosiahnutá finálna konverzia po 4 hodinách 79,11 %.

Pri poslednom experimente sa rozklad antibiotík. išlo o antibiotikum s názvom Zinnat 500 mg od firmy GlaxoSmithKline Slovakia, s. r. o. V tomto liečive išlo o účinnú látku cefuroxím, ktorá je detekovateľná UV-VIS spektrometrom pri vlnovej dĺžke 281 nm. Koncentrácia antibiotík bola pred začiatkom merania $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Prietok čerpadla P_3 bol $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Ako fotokatalyzátor bol použitý anatas s koncentráciou $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Merania boli uskutočnené ihneď za sebou. Prvé meranie bolo realizované pri laboratórnej teplote roztoku a dosiahnutá finálna konverzia po 120 hodinách bola 50,19 %. Druhé meranie bolo realizované ihneď po prvom a teplota roztoku dosahovala približne 10 °C. Pri 10 °C bola dosiahnutá finálna konverzia po 120 hodinách 47,37 %.

Poloprevádzkový fotoreaktor vykazuje relatívne pozoruhodné výsledky v degradácii brilantovej modrej. Avšak je potrebné pokračovať v jeho testovaní a štúdiu rozširovať. Potrebné by bolo preveriť aj mineralizáciu a zloženie medziproduktov počas fotokatalýzy. Počas experimentu bolo možné sledovať po určitom čase trend ustálenia koncentrácie brilantovej modrej a cefuroxímu. Dôvodom môže byť už vyššie spomenuté veľké množstvo degradačných medziproduktov. Keď má byť fotoreaktor uvedený do priemyselnej prevádzky, je nutné vyriešiť zopár problémov. Veľkým problémom, na ktorý sme narazili, je separácia anatasu. PP membrána, ktorá bola určená na separáciu anatasu, sa ukazovala ako nevhodné riešenie, resp. za daného nastavenia prístroja nebola schopná plnohodnotne plniť svoju úlohu. Ďalším veľkým problémom bolo prehrievanie sa poloprevádzkového prístroja. Aby bol poloprevádzkový fotoreaktor schopný dlhšieho chodu, je potrebné účinitejšie chladenie UV výbojok. Poprípade by mala byť efektívnejšia zmena kontaktu suspenzie s UV výbojkou. Ako najefektívnejší kontakt suspenzie s UV výbojkou sa javí koncept „trúbka v trúbke“.

[7] ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] GREGG, S. J. *The surface chemistry of solids*, 1961, London: Chapman and Hall Ltd.
- [2] PEKAŘ, M., KLUČÁKOVÁ, M., VESELÝ, M., ČEPPAN, M. *Praktikum Fyzikální chemie II (Fotochemické procesy)*. VUT v Brně, Fakulta chemická, 2000.
- [3] GAYA, U. I. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Springer, 2014. ISBN 978-94-007-7774-3.
- [4] *A Critical View of the Photoinitiated Degradation of Herbicides. Herbicides – properties, synthesis and control of weeds*. Rijeka: Intech, 2011, s. 297 – 311. ISBN 9789533078038. [online]. [cit. 2019-03-18]. Dostupné z: <<https://www.intechopen.com/books/herbicides-properties-synthesis-and-control-of-weeds/a-critical-view-of-the-photoinitiated-degradation-of-herbicides>>.
- [5] BARTOVSKÁ, Ludmila: *Chemická kinetika*. Ver. 1.0. Praha: VŠCHT Praha, 2008. s. 145 – 206. ISBN 978-80-7080-670-8.
- [6] KLEMENTOVÁ, Š., WAGNEROVÁ D. M. *Photocatalytic Effect of Fe(III) on Oxidation of Two Carbon Organic Substances Related to Natural Waters*, Collection of Czech, Chem. Commun., 1994, 59, (6), str. 1066 – 1076.
- [7] CANLE, L. M., FERNANDEZ, M. I., SANTABALLA, J. A. (2005), *Developments in the mechanism of photodegradation of triazine-based pesticides*. *J. Phys. Org. Chem.*, 18: 148 – 155. doi:10.1002/poc.874.
- [8] LINSEBIGLER, A.L., Lu, G., Yates, J.T. Jr.: *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chemical Reviews., 1995, vol. 95, pp. 735 – 758.
- [9] FUJISHIMA, Akira, Kazuhito HASHIMOTO a Toshiya WATANABE. *TiO₂ – Fotokatalýza: základy a aplikace*. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
- [10] LAPČÍK, L., PEKAŘ, M. *Fyzikální chemie II. praktikum*. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2000. 88 s. ISBN 80-214-1550-9.
- [11] HERRMANN, Jean-Marie. *Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions*. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019-03-29, vol. 99, 3 – 4, s. 461 – 468. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.012. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337310002110>>.
- [12] BEZDĚKOVÁ, Kamila a Michal VESELÝ. Vliv adsorpce polutantů na rychlost jejich fotokatalytické degradace. In *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2002, s. 792 – 799. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_10_03.pdf>.

- [13] HASSAN, Muhammad, Yaping ZHAO a Bing XIE. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. In *Chemical Engineering Journal*. 2016, p. 285, 264 – 275. DOI: 10.1016/j.cej.2015.09.093. ISSN 13858947. Dostupné také z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715013649>>.
- [14] HERRMANN, Jean-Marie. Titania-based true heterogeneous photocatalysis. In *Environmental Science and Pollution Research*. 2012, vol. 19, issue 9, s. 3655-3665. DOI: 10.1007/s11356-011-0697-8. Dostupné z: <<http://link.springer.com/10.1007/s11356-011-0697-8>>.
- [15] *Fotolýza vody: Hillova reakce*. Leporelo.info [online]. [cit. 2019-03-29]. Dostupné z: <<https://leporelo.info/fotolyza-vody>>.
- [16] DUŠEK, Libor. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. Chemické listy [online]. Přijato 18. 2. 2010. [cit. 2019-03-29]. Dostupné z: <www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf>.
- [17] ENGELS, S., NOWAK, A., *Chemické prvky: historie a současnost*, 1977, Praha, s. 179.
- [18] PROCHÁZKA, J. Cesta od drahých syntéz TiO₂ nanočástic k ekonomické výrobě těchto nanomateriálů. In *Keramický zpravodaj*, 2012, vol. 28, s. 17 – 21.
- [19] ŠIMŮNKOVÁ, E., BAYEROVÁ T.: *Pigmenty*. Společnost pro technologie ochrany památek, 1999, STOP Praha.
- [20] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X., TYRK, D, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, In *Surface Science Report*, 2008, vol. 63, s. 515–582.
- [21] DUŽA, R., REJL, L., *Minerály*, 1997, Praha.
- [22] MOELLMANN, J., EHRLICH, S., TONNER, R., GRIMME, S., A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. In *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, vol. 24, s. 424206–424214.
- [23] Mineral Anatas [online]. [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: <<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Anata>>.
- [24] Mineral Rutil [online]. [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: <<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Rutil>>.
- [25] Mineral Brookit [online]. [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: <<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Brookit>>.
- [26] KUNDRÁT, L. *Studium rozkladu ilmenitu při sulfátovém způsobu výroby titanové běloby*, Pardubice, 2003, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.

- [27] MILLS, Andrew, Claire HILL a Peter K. J. ROBERTSON. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012, vol. 237, s. 7 – 23. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.02.024. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603012001748>>.
- [28] OŽÍŠEK, F., ČADEK, V., Léčiva v pitných vodách. In *Pitná voda 2008*. České Budějovice: W & ET Team, 2008, s. 77 – 87. ISBN 978-80-254-2034-8.
- [29] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [30] HALEŠOVÁ, T., SEIFERTOVÁ, M., Problematika prioritně sledovaných látek ve vodách. In *Pitná voda 2015*. 1. Bratislava: VodaTím s. r. o., 2015. s. 241 – 244. ISBN: 978-80-971272-3-7.
- [31] Briliantová modrá [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: <<https://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E133>>.
- [32] Acid Blue [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acid_Blue_9#section=Solubility>.
- [33] Acid Blue [online]. [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: <<https://enacademic.com/dic.nsf/enwiki/927094>>.
- [34] DE LASA, H. I., B. SERRANO a M. SALAICES. *Photocatalytic reaction engineering*. New York: Springer, c2005. ISBN 03-872-3450-0.
- [35] FUJISHIMA, A. a K. HONDA. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. In *Nature*. 1972, 238(5358), 37 – 38.
- [36] KAWAI, T. a T. SAKATA. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. In *Nature*. 1980, 286(5772), 474 – 476.
- [37] FRANK, S. N. a A. J. BARD. Heterogenous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at titanium dioxide powder. In *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99(1), 303 – 304.
- [38] MIN, L., X. Z. WU a S. TETSUYA. Time-resolved chemiluminescence study of the TiO₂ photocatalytic reaction and its active species. In *Luminescence*. 2007, 22(2), 105 – 112.
- [39] MATTHEWS, R.W. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide. In *J. Phys Chem*. 1987, 91(12), 3328 – 3333.
- [40] CHONG, M. N. a B. JIN. *Recent developments in photocatalytic water treatment*

- [41] NATARAJAN, Kalithasan, Thillai Sivakumar NATARAJAN, H. C. BAJAJ a Rajesh J. TAYADE. Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO₂ coated quartz tube for degradation of dyes. In *Chemical Engineering Journal*. 2011, 178, 40 – 49. DOI: 10.1016/j.cej.2011.10.007. ISSN 13858947. Dostupné také z: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711012460>>.
- [42] BLANCO, J., S. MALATO, P. FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, D. ALARCÓN, W. GERNJAK a M. I. MALDONADO. Review of feasible solar energy applications to water processes. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009, 13(6-7), 1437 – 1445. DOI: 10.1016/j.rser.2008.08.016. ISSN 13640321. Dostupné také z: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032108001330>>.
- [43] OCHIAI, Tsuyoshi, Kazuya NAKATA, Taketoshi MURAKAMI, Akira FUJISHIMA, Yanyan YAO, Donald A. TRYK a Yoshinobu KUBOTA. Development of solar-driven electrochemical and photocatalytic water treatment system using a boron-doped diamond electrode and TiO₂ photocatalyst. In *Water Research*. 2010, 44(3), 904 – 910. DOI: 10.1016/j.watres.2009.09.060. ISSN 00431354. Dostupné také z: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135409006447>>.
- [44] PICHAT, Pierre. *Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications*. 27856. Weinheim: Wiley-VCH, c2013. Materials for sustainable energy and development. ISBN 978-3-527-33187-1
- [45] DIONYSIOU, D. Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water. In *Water Research*. 34(11), 2927 – 2940. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00022-1 ISSN 00431354. Dostupné také z: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135400000221>>.
- [46] MOLINARI, Raffaele, Cristina LAVORATO a Pietro ARGURIO. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. In *Catalysis Today*. 2017, 281, 144 – 164. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.06.047. ISSN 09205861. Dostupné také z: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586116304539>>.
- [47] SOPAJAREE, K. *Journal of Applied Electrochemistry*. 29(5), 533 – 539. DOI: 10.1023/A:1026418208733. ISSN 0021891X. Dostupné také z: <<http://link.springer.com/10.1023/A:1026418208733>>.
- [48] ZHANG, Haimin, Xie QUAN, Shuo CHEN, Huimin ZHAO a Yazhi ZHAO. Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water. In *Separation and Purification Technology*. 2006, 50(2), 147 – 155. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.11.018. ISSN 13835866. Dostupné také z: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586605003692>>.

- [49] ATHANASEKOU, Chrysoula P., Nikolaos G. MOUSTAKAS, Sergio MORALES-TORRES, et al. Ceramic photocatalytic membranes for water filtration under UV and visible light. In *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 178, 12 – 19. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.11.021. ISSN 09263373. Dostupné také z: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633731400722X>>.
- [50] MOLINARI, R., F. PIRILLO, V. LODDO a L. PALMISANO. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor. In *Catalysis Today*. 2006, 118(1-2), 205 – 213. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.11.091. ISSN 09205861. Dostupné také z: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586106003336>>.
- [51] Zena Membranes. *Zena Membranes* [online]. Brno [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <<http://www.zena-membranes.cz/index.php/products/membrane/membrane-p60>>.
- [52] NĚMCOVÁ, Irena; ČERMÁKOVÁ, Ludmila; RYCHLOVSKÝ, Petr. *Spektrometrické analytické metody* . 2. Praha : Karolinum, 2004. 166 s. ISBN 80-246-0776-X.
- [53] UV-VIS Spektrometria [online]. [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <<https://wocono.wordpress.com/2013/03/04/spektrofotometri-uv-vis/>>.
- [54] KURŤÁK, Marek. Separace polutantů na fotoreaktorech [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <<https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/106000>>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Svěrák.

[8] PRÍLOHA

Poloprevádzkový fotoreaktor – technický výkres

