

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Využití heterogenní fotokatalýzy k odstraňování chloracetanilidových pesticidů
z vod

Bc Adéla Jakubů

Diplomová práce

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Adéla Jakubů**
Osobní číslo: **C19585**
Studijní program: **N0512A130006 Analýza biologických materiálů**
Téma práce: **Využití heterogenní fotokatalýzy k odstraňování chloracetanilidových pesticidů z vod**
Téma práce anglicky: **Utilization Of Heterogeneous Photocatalysis For The Elimination Of Chloroacetanilide Pesticides From Waters**
Zadávající katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

Zásady pro vypracování

Teoretická část:

Zpracujte literární rešerši zaměřenou na možnost odstraňování pesticidů z vodného prostředí. Dále rešeršně zpracujte problematiku fotokatalýzy a možnost jejího využití k odstraňování pesticidů. Zaměřte se hlavně na publikace za posledních 5 let.

Experimentální část:

Na základě získaných poznatků z literární rešerše proveďte laboratorní testy zaměřené na studium podmínek ovlivňujících fotokatalýzu. Testování nejprve proveďte s vhodnou modelovou látkou a následně s vytipovanými chloracetanilidovými pesticidy. Výsledky experimentů vyhodnoťte a kriticky zhodnoťte.

Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy: **35 s.**
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jiří Palarčík, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Konzultant diplomové práce: **Ing. Petra Peroutková**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Datum zadání diplomové práce: **18. prosince 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

prof. Mgr. Roman Kandár, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2021

Prohlašuji

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 2.5.2022

Bc. Adéla Jakubů v.r.

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat mému vedoucímu diplomové práce Ing. Jiřímu Palarčíkovi, Ph.D. a Ing. Petře Peroutkové za ochotu, trpělivost, čas a za cenné rady, které mi poskytli. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Michalovi Kašparovi za měření pesticidů na katedře Analytické chemie metodou HPLC-MS. V neposlední řadě děkuji také mé rodině, která mi byla během studia oporou.

ANOTACE

Teoretická část této práce je věnována popisu chloracetanilidových pesticidů, konkrétně alachloru, acetochloru a metolachloru, a dále obsahuje obecné popisy metod odstraňování pesticidů, jako jsou membránové procesy, fyzikálně-chemické a biologické procesy. V experimentální části je nejprve popsán postup optimalizace podmínek fotokatalýzy s modelovou látkou dimethylsulfoxidem. Na základě výsledků degradace dimethylsulfoxidu byly poté k odstranění pesticidů z vodního prostředí použity fotokatalyzátory P25 a AV01. Nejhůře degradovatelný byl acetochlor s účinností odstranění 70,61 – 93,09 %. Zbývající dva pesticidy se degradovaly lépe, alachlor s účinností 92,36 – 97,48 % a metolachlor 93,7 – 98,17 %.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotokatalýza, degradace, chloracetanilidové pesticidy, oxid titaničitý

TITLE

Utilization Of Heterogeneous Photocatalysis For The Elimination Of Chloroacetanilide Pesticides From Waters

ANNOTATION

In the theoretical part, this thesis deals with description of chloroacetanilide pesticides specifically alachlor, acetochlor and metolachlor, and furthermore it includes general descriptions of removal pesticides, such as membranes processes, physicochemical processes and biological processes. At first, the experimental part contains description of procedure for optimizing the conditions of photocatalysis with a model substance dimethylsulfoxide. Based on the results of degradation of dimethylsulfoxide, the photocatalysts P25 and AV01 were used for the removal pesticides from waters. The worst degradation occurred with acetochlor with efficiency 70,61 – 93,09 %. The two remaining pesticides were degraded better, alachlor with efficiency 92,36 – 97,48 % and metolachlor 93,7 – 98,17 %.

KEYWORDS

Photocatalysis, degradation, chloroacetanilide pesticides, titanium dioxide

Obsah

1	TEORETICKÁ ČÁST.....	14
1.1	Pesticidy.....	14
1.1.1	Rozdělení pesticidů podle původu.....	14
1.1.2	Rozdělení pesticidů podle funkce.....	15
1.1.2.1	Fungicidy.....	15
1.1.2.2	Herbicidy.....	16
1.1.2.3	Insekticidy.....	16
1.2	Chloracetanilidové herbicidy.....	18
1.2.1	Acetochlor.....	20
1.2.2	Alachlor.....	23
1.2.3	Metolachlor.....	25
1.3	Metody odstraňování pesticidů.....	28
1.3.1	Membránové procesy.....	28
1.3.2	Fyzikálně-chemické procesy.....	29
1.3.2.1	Nefotochemické pokročilé oxidační procesy.....	30
1.3.2.1.1	Fentonova reakce.....	30
1.3.2.1.2	Elektrochemické procesy AOPs.....	30
1.3.2.1.2.1	Elektrochemická oxidace.....	31
1.3.2.1.2.2	Elektro-Fentonova reakce.....	31
1.3.2.1.3	Ozonizace.....	32
1.3.2.2	Fotochemické pokročilé oxidační procesy.....	32
1.3.2.2.1	Fotokatalýza.....	33
1.3.2.2.2	UV/H ₂ O ₂	35
1.3.2.2.3	Foto-Fentonová reakce.....	36
1.3.3	Biologické procesy.....	36
2	CÍL PRÁCE.....	38

3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
3.1	Použité chemikálie	39
3.2	Přístrojové vybavení.....	39
3.3	Pracovní postup.....	40
3.3.1	Kalibrační křivka dimethylsulfoxidu	40
3.3.2	Adsorpce a fotodegradace dimethylsulfoxidu	40
3.3.3	Fotodegradace pesticidů	43
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	44
4.1	Optimalizace podmínek fotokatalýzy s dimethylsulfoxidem	44
4.1.1	Ověření adsorpce dimethylsulfoxidu	44
4.1.2	Vyluhování síranů	45
4.1.3	Degradace dimethylsulfoxidu.....	46
4.1.3.1	Fotokatalyzátor AV01	47
4.1.3.2	Fotokatalyzátor P25	52
4.1.3.3	Fotokatalyzátor P90.....	56
4.1.3.4	Fotokatalyzátor PRETIOX	60
4.1.3.5	Testování směsi fotokatalyzátorů AV01 + P25	64
4.1.4	Rychlostní konstanty při fotokatalýze DMSO s TiO ₂	66
4.2	Fotokatalýza pesticidů.....	68
4.2.1	Acetochlor	68
4.2.2	Alachlor.....	70
4.2.3	Metolachlor.....	73
5	ZÁVĚR.....	75
6	ZDROJE	76
7	PŘÍLOHY	85

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obr. 1: Vlevo struktura triadimefonu a vpravo triadimenolu	15
Obr. 2: Základní struktura chloracetanilidových herbicidů	18
Obr. 3: Disperze pesticidů během hydrologického cyklu	19
Obr. 4: Chemické struktury acetochloru, alachloru, butachloru a metolachloru	20
Obr. 5: Struktura S-metolachloru a metolachloru OA	25
Obr. 6: Mechanismus fotokatalytické reakce pod slunečním zářením s TiO ₂	33
Obr. 7: Krystalické struktury TiO ₂	34
Obr. 8: Krystalické struktury ZnO	35
Obr. 9: Kalibrační přímka DMSO.....	40
Obr. 10: Ověření adsorpce DMSO na fotokatalyzátorech.....	44
Obr. 11: Vyluhování síranů u fotokatalyzátorů	45
Obr. 12: Fotokatalýza DMSO o počáteční koncentraci 20 mg/l.....	47
Obr. 13: Souhrnný graf degradace DMSO s fotokatalyzátorem AV01	47
Obr. 14: Vliv intenzity UV-A záření na fotokatalýzu s AV01	48
Obr. 15: Vliv koncentrace AV01 na průběh fotokatalýzy.....	49
Obr. 16: Vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy u AV01.....	49
Obr. 17: Vznik síranů během fotokatalýzy DMSO s AV01	50
Obr. 18: Souhrnný graf degradace DMSO s fotokatalyzátorem P25.....	52
Obr. 19: Vliv intenzity UV-A záření na fotokatalýzu s P25.....	53
Obr. 20: Vliv koncentrace P25 na průběh fotokatalýzy	53
Obr. 21: Vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy u P25	54
Obr. 22: Vznik síranů během fotokatalýzy DMSO s P25	55
Obr. 23: Souhrnný graf degradace DMSO s fotokatalyzátorem P90	56
Obr. 24: Vliv intenzity UV-A záření na fotokatalýzu s P90.....	57
Obr. 25: Vliv koncentrace P90 na průběh fotokatalýzy	58
Obr. 26: Vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy u P90	58
Obr. 27: Vznik síranů během fotokatalýzy DMSO s P90	59
Obr. 28: Souhrnný graf degradace DMSO s fotokatalyzátorem PRETIOX.....	60
Obr. 29: Vliv intenzity UV-A záření na fotokatalýzu s PRETIOXEM	61
Obr. 30: Vliv koncentrace PRETIOXU na průběh fotokatalýzy	62
Obr. 31: Vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy s PRETIOXEM	62
Obr. 32: Vznik síranů během fotokatalýzy DMSO s PRETIOXEM	63

Obr. 33: Graf degradace DMSO s fotokatalyzátory AV01 + P25	65
Obr. 34: Vznik síranů během fotokatalýzy DMSO s AV01 + P25	65
Obr. 35: Fotokatalýza acetochloru s P25 a AV01	68
Obr. 36: Fotokatalýza alachloru s P25 a AV01	70
Obr. 37: Fotokatalýza metolachloru s P25 a AV01.....	73
Tabulka 1: Výčet méně známých pesticidů s cílovým organismem	17
Tabulka 2: Základní informace o acetochloru	21
Tabulka 3: Základní informace o alachloru	23
Tabulka 4: Základní informace o metalochloru	26
Tabulka 5: Parametry jednotlivých membránových procesů	29
Tabulka 6: Použité chemikálie.....	39
Tabulka 7: Použité přístrojové vybavení.....	39
Tabulka 8: Intenzity záření UV-A lampy.....	41
Tabulka 9: Provedené experimenty s TiO ₂ P25.....	42
Tabulka 10: Provedené experimenty s TiO ₂ AV01	42
Tabulka 11: Provedené experimenty s TiO ₂ P90	42
Tabulka 12: Provedené experimenty s TiO ₂ PRETIOXEM.....	43
Tabulka 13: Průměrná koncentrace DMSO v průběhu adsorpce u jednotlivých fotokatalyzátorů	44
Tabulka 14: Vyluhování síranů z fotokatalyzátorů.....	45
Tabulka 15: Porovnání výtěžků síranů vzniklých při fotokatalýze s AV01 s teoretickým množstvím.....	51
Tabulka 16: Účinnost degradace DMSO za fotokatalýzy s AV01	51
Tabulka 17: Porovnání výtěžků síranů vzniklých při fotokatalýze s P25 s teoretickým množstvím.....	55
Tabulka 18: Účinnost degradace DMSO za fotokatalýzy s P25.....	56
Tabulka 19: Porovnání výtěžků síranů vzniklých při fotokatalýze s P90 s teoretickým množstvím.....	59
Tabulka 20: Účinnost degradace DMSO za fotokatalýzy s P90.....	60
Tabulka 21: Porovnání výtěžků síranů vzniklých při fotokatalýze s PRETIOX s teoretickým množstvím.....	63

Tabulka 22: Účinnost degradace DMSO za fotokatalýzy s PRETIOXEM	64
Tabulka 23: Výtěžek síranů vzniklých při fotokatalýze s AV01 + P25 s teoretickým množstvím.....	66
Tabulka 24: Účinnost degradace DMSO za fotokatalýzy s AV01 + P25.....	66
Tabulka 25: Rychlostní konstanty fotokatalyzátorů	67
Tabulka 26: Vypočítané hodnoty při fotokatalýze acetochloru s P25	69
Tabulka 27: Vypočítané hodnoty při fotokatalýze acetochloru s AV01	69
Tabulka 28: Vypočítané hodnoty při fotokatalýze alachloru s P25.....	71
Tabulka 29: Vypočítané hodnoty při fotokatalýze alachloru s AV01	71
Tabulka 30: Chemická spotřeba kyslíku pro degradaci alachloru (1 g/l AV01, R2, int. 3)....	72
Tabulka 31: Vypočítané hodnoty při fotokatalýze metolachloru s P25.....	74
Tabulka 32: Vypočítané hodnoty při fotokatalýze metolachloru s AV01	74

SEZNAM ZKRATEK

BES	Bioelektrochemický sanační systém
CB	vodivostní pásmo (Conduction band)
CHSK _{Cr}	chemická spotřeba kyslíku metodou dichromanu draselného
CYP3A	cytochrom P-450 isoenzym 3A4
DMSO	dimethylsulfoxid
DNA	deoxyribonukleová kyselina
EAOP	Elektrochemické pokročilé oxidační procesy
EF	elektro-Fentonová reakce
ELISA	metoda využívající imunochemické reakce s enzymatickou detekcí (Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay)
EPA, USEPA	Agentura pro ochranu životního prostředí (U.S. Environmental Protection Agency)
EU	Evropská unie
GS	plynová chromatografie
HMPs	hybridní membránové procesy
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
IC	iontová chromatografie
MF	mikrofiltrace
MS	hmotnostní spektrometrie
MWCO	nejmenší průměrná molekulová hmotnost částice (Molecular Weight Cut Off)
NF	nanofiltrace
PEF	foto-elektro-Fentonová reakce
rpm	revolutions per minute (otáčky za minutu)
RO	reverzní osmóza
R1, R2	nerezový fotoreaktor 1, 2
TF	triadimefon
TN	triadimenol
UF	ultrafiltrace
USA	Spojené státy americké (United States of America)
UV	ultrafialové záření (ultraviolet)
VB	valenční pásmo (Valence band)

ÚVOD

V dnešní době jsou jedním z velmi diskutovaných témat pesticidy. Mezi jejich kladné stránky určitě patří jejich pozitivní přínos při pěstování různých obilnin, zeleniny a ovoce, a to odstraňováním plevelů, hub a hmyzu prostřednictvím herbicidů, fungicidů a insekticidů. Což samozřejmě přináší usnadnění práce a zvýšené množství vypěstovaných surovin. Mezi stinné stránky využívání pesticidů však patří jejich vliv na životní prostředí, kdy se mohou zbylá rezidua vyskytovat v podzemních a povrchových vodách. Dále mají pesticidy při dlouhodobé expozici negativní vliv na lidské zdraví, a taktéž i na zdraví zvířat.

Z tohoto důvodu proto existují metody, které se rutinně používají k odstranění pesticidů z vod. Mezi známé metody patří např. membránové procesy (filtrace, reverzní osmóza a další), fyzikálně-chemické metody (fotokatalýza, Fentonova reakce, ozonizace atd.) a biologické procesy, kde hrají důležitou roli mikroorganismy. Je zapotřebí hledat stále nové metody, které by v budoucnu proces odstraňování pesticidů z vod urychlily a usnadnily.

Nejpopulárnější metodou, která je využívána k odstraňování látek z vody za pomoci slunečního nebo umělého záření, je fotokatalýza. Působením fotokatalyzátoru (TiO_2 nebo ZnO) dochází k postupné degradaci pesticidu, kdy vznikají látky méně toxické, a obsah je poté změřen kapalinovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem. Tímto způsobem byly postupně proměřeny degradace všech chloracetanilidových pesticidů za použití UV-A záření.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Pesticidy

Jedná se o látky, které slouží převážně k ochraně plodin před škůdci a chorobami^{1,2}. Dochází k usmrcení široké škály nežádoucích organismů, jako jsou hmyz, plevel, hlodavci atd³. Aplikují se na soukromé zahrady, zemědělské půdy a na další veřejné prostory¹. Na celém světě se používá více než 1 000 druhů pesticidů, aby se zajistilo, že nedojde k poškození nebo k úplnému zničení potravin prostřednictvím škůdců⁴.

Používání pesticidů je rizikové jak pro životní prostředí, tak i pro lidské zdraví. Musí být nastavena rovnováha mezi jejich využíváním v zemědělství ve prospěch získávání více potravin a ochranou přírody, resp. veřejným zdravím.² Pesticidy jsou pro člověka toxické a mohou mít jak akutní, tak i chronické účinky, v závislosti na způsobu expozice a na jejich množství. Obecně například platí, že insekticidy bývají pro člověka více toxické než herbicidy. Každý pesticid má různé vlastnosti a různé toxikologické účinky.⁴

1.1.1 Rozdělení pesticidů podle původu

A. Přírodní pesticidy

Jedná se o pesticidy izolované z přírodních zdrojů jako jsou rostliny nebo mikroorganismy. Nejčastěji používané jsou rotenon, pyrethrin, neem a nikotin.³

B. Syntetické pesticidy

Syntetické pesticidy jsou látky umělé vytvořené člověkem. Jedná se o nejrozšířenější pesticidy na světě. Podle studií jsou syntetické organické a anorganické pesticidy v přírodě velmi stabilní a dochází k jejich akumulaci.³

1.1.2 Rozdělení pesticidů podle funkce

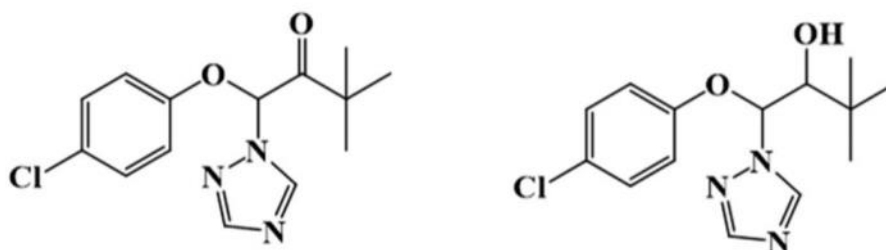
Mezi hlavní skupiny patří: fungicidy, herbicidy a insekticidy¹.

1.1.2.1 Fungicidy

Jedná se o pesticidy, které slouží k hubení hub³. Používají se v práškové nebo v kapalinové formě. Fungicidy se dělí podle funkce na:

- 2 Ochranné (profylaktické) jsou účinné pouze tehdy, jsou-li použity před vypuknutím infekce (např. Sulfurus).
- 3 Systematické (terapeutikum) jsou rostlinou absorbovány bez poškození a dále transportovány do tkání, kde působí toxicky; k eliminaci hub dochází až po infekci.
- 4 Hubící, které mohou po určitou dobu působit v nebo na hostiteli.¹

Triadimefon (TF) je vysoce efektivní a typický triazolový fungicid, který se používá ke kontrole růstu hub a padlí během pěstování plodin, ovoce a zeleniny. TF je jedním z nejpoužívanějších pesticidů při pěstování ječmene. TF může být enzymaticky redukován na triadimenol (TN), který se také používá jako fungicid.⁵ Struktury triadimefonu a triadimenolu jsou znázorněny na *Obr. 1*.



Obr. 1: Vlevo struktura triadimefonu a vpravo triadimenolu ⁶

Fungicidy se dále dělí podle chemické povahy a mechanismu na halogenidy, amidy, morfoliny, deriváty kyseliny karbamové, benzimidazoly a další¹.

1.1.2.2 Herbicidy

Slouží k odstranění plevelů³. Používají se v různých formách, ve formě granulí, kapaliny a fumigace¹. Herbicidy jsou škodlivé jak pro člověka, tak i pro životní prostředí. Mají negativní účinky jak na zvířata, tak i na rostliny. Herbicidy jsou potenciálně nebezpečné pro živé organismy kvůli lipofilním vlastnostem, což vede k bioakumulaci v lipidovém kompartmentu biota.⁷

Herbicidy mají takové vlastnosti, které jim umožní po počátečním kontaktu s rostlinou se vstřebat a pak jsou transportovány do cílového místa, kde následuje poranění a smrt plevelů nebo rostliny⁸. Velká část zbytků herbicidů se z polí dostává do povrchových vod a následně do moří a oceánů. Tyto chemikálie se po vypuštění do oceánu rozptýlí a mohou se hromadit jak v sedimentech, tak v mořských organismech. Expozice těmito chemickými látkami, jako je například atrazin, může vyvolat vážné problémy u lidí, jako je nízká hmotnost plodu, vrozené vady, neurologická onemocnění, rakoviny, dermatologická onemocnění a respirační poruchy.⁷

Mezi známé herbicidy patří: atrazin, alachlor, metolachlor, bentazon, chlorotoluron a simazin^{7,8}.

Herbicidy se dělí také na základě chemické povahy a mechanismu na: organofosfátové herbicidy, organochlorové herbicidy, karbamátové herbicidy, pyrethroidy, substituované aniliny, amidy, acetamidy a další^{1,3}.

1.1.2.3 Insekticidy

Používají se k hubení vajíček a larev hmyzu³. Pyrethroidy jsou nejvíce používaným insekticidem v domácnostech na hubení komárů¹. Neonikotinoidy se používají na hubení sacích škůdců, jako jsou mšice, molice, třásnokřídílí, některé Microlepidoptera (menší můry) a na mnoho brouků. Neonikotinoidy silně působí na nikotinové acetylcholinové receptory v centrálním nervovém systému jako agonisté, při vyšších koncentracích způsobují blokování receptorů, paralýzu a smrt.⁹

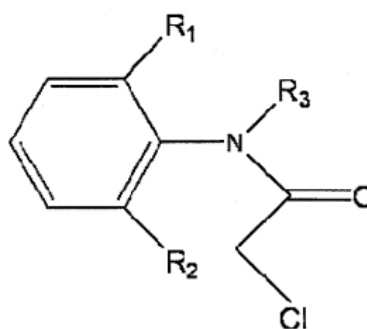
Dělí se také do tříd podle chemické povahy: organofosfátové pesticidy, karbamátové, polychlorované pesticidy, pyrethroidy, neonikotinoidy a další³.

Tabulka 1: Výčet méně známých pesticidů s cílovým organismem ^{1,3,10}

NÁZEV	CÍLOVÝ ORGANISMUS
Akaricidy	roztoči a klíš'ata
Avicidy	ptáci
Algicidy	řasy
Baktericidy	bakterie
Larvicidy	larvy
Moluskocidy	měkkýši
Miticidy	roztoče
Nematicidy	hlístice
Rodenticidy	hlodavci (potkani, myši)

1.2 Chloracetanilidové herbicidy

Jedná se o nejrozšířenější pesticidy, které se aplikují po celém světě. Látky, které spadají do této skupiny pesticidů, obsahují chloracetanilidovou část s chlorem v α -pozici vzhledem ke karbonylové skupině. U takto elektrofilních reaktivních sloučenin se předpokládá, že budou přednostně reagovat s nukleofily jako je glutathion (GSH) a proteiny obsahující thioly (SH). Na *Obr. 2* je znázorněna základní struktura chloracetanilidových herbicidů.¹¹

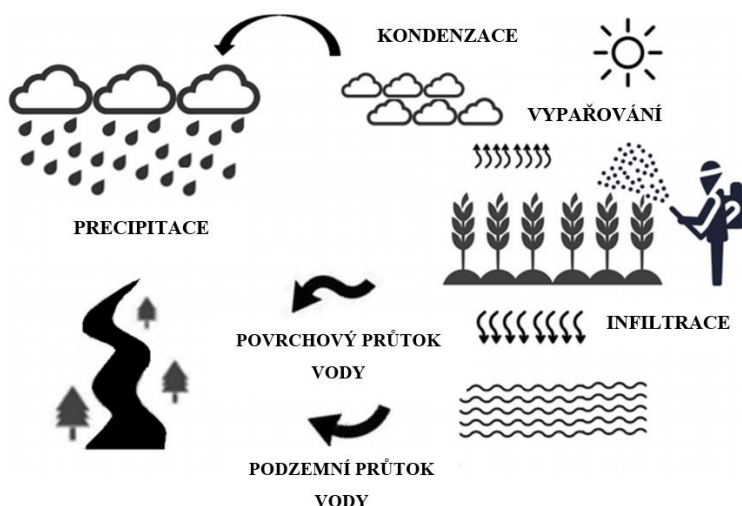


*Obr. 2: Základní struktura chloracetanilidových herbicidů*¹¹

Biodegradace chloracetanilidových herbicidů v půdě závisí na několika faktorech, jako je obsah vody, pH, kyslík, dostupnost živin, teplota, množství a aktivita degradujících mikroorganismů a dostupnost kontaminantů¹³. Tyto herbicidy mají dobrou rozpustnost ve vodě a nízký stupeň mineralizace, což usnadňuje těmto látkám infiltraci do podzemních a povrchových vod¹⁴.

Hydrologický cyklus

Pesticidy, které se používají v zemědělství, se mohou vypařovat, prosakovat do půdy nebo mohou vtéct do řek. Pesticidy, které mají schopnost být těkavé, se mohou nalézat až na dlouhé vzdálenosti od místa aplikace, což se hlavně týká takových pesticidů, které jsou aplikované pulverizací neboli práškováním. V atmosféře dochází ke kondenzaci těchto pesticidů, poté díky dešťovým srážkám k vysrážení, a nakonec ke kontaminaci rozsáhlé oblasti včetně řek a jezer. Na *Obr. 3* je znázorněn průběh hydrologického cyklu.¹⁵



Obr. 3: Disperze pesticidů během hydrologického cyklu ¹⁵

Metabolismus chloracetanilidových herbicidů

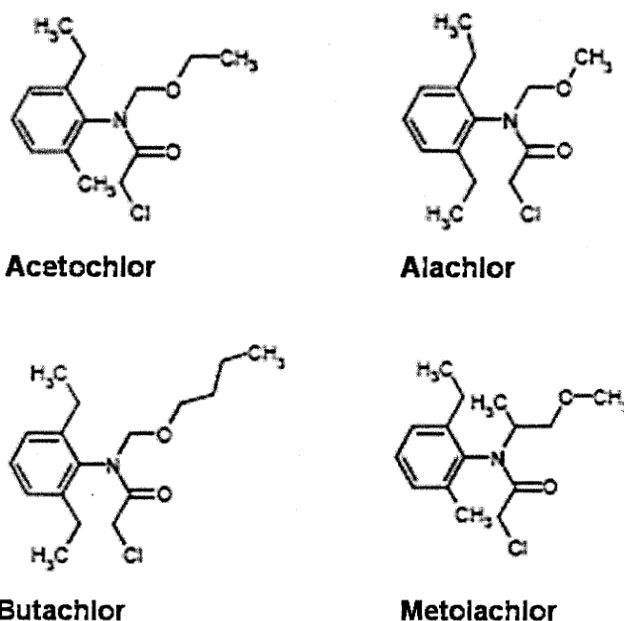
Ve velké míře byl studován metabolismus alachloru, acetochloru a metolachloru *in vivo* a *in vitro* pomocí mikrozomů a izolovaných hepatocytů z krys. Tyto herbicidy jsou značně metabolizované *in vivo* a *in vitro* na několik metabolitů prostřednictvím různých metabolických drah, které vedou ke konjugaci s glutathionem, merkapturátům a k různým metabolitům vzniklých oxidací. Studie jak *in vivo*, tak *in vitro* poukazují na to, že v hepatotoxicitě těchto herbicidů hraje důležitou roli CYP3A.¹²

Biologická aktivita chloracetanilidových herbicidů je způsobena alkylací biologicky důležitých nukleofilů. Alkylace těchto nukleofilů a schopnost thiolových skupin enzymů a proteinů přemístit chlór vede k inhibici biosyntézy lipidů, bílkovin a flavonoidů, což hraje důležitou roli v biologické aktivitě chloroacetanilidových herbicidů proti rostlinám. Další možný způsob působení herbicidů je konjugace s jedním nebo více enzymy obsahující thiol, což je rozhodující proces pro klíčení nebo přežití sazenic.^{11,12}

Co se týká metabolismu endogenních a exogenních chemikálií, tak zásadní úlohu mají játra, která tak tělo chrání před poškozením. Většina xenobiotik je biotransformována v játrech, zejména v hepatocytech, které tvoří 80 % z celkové hmotnosti jater. Chemikálie jsou metabolizovány játry na netoxické nebo méně toxické metabolity, které jsou pak vyloučeny močí, výkaly, vydechovaným vzduchem a kůží.¹²

Základní herbicidy

Běžně používané chloracetanilidové herbicidy jsou acetochlor, alachlor, metolachlor, butachlor, propachlor a dimetachlor. Alachlor, acetochlor a metolachlor se používají pro hubení plevelu v kukuřici, v sójových bobech a v čiroku, dimetachlor se používá na řepku olejnou. Struktury acetochloru, alachloru, butachloru a metolachloru jsou uvedeny na Obr. 4.^{11,12}



Obr. 4: Chemické struktury acetochloru, alachloru, butachloru a metolachloru ¹¹

1.2.1 Acetochlor

Acetochlor, neboli 2-chloro-N-(ethoxymethyl)-N-(2-ethyl-6-methylfenyl)acetamid, je jeden z nejdůležitějších chemických herbicidů^{14,16}. V roce 1994 byl Agenturou pro ochranu životního prostředí (EPA) schválen k užívání v USA¹⁷. Vzhledem k jeho širokému používání je detekován jak ve vodě, tak i v půdě a představuje proto environmentální riziko^{14,18}. Jak je již zmíněno výše, aplikuje se hlavně na kukuřičné, sójové a bavlněné pole. Výsledkem po dlouhodobé a rozsáhlé aplikaci je vznik znečištění v zemědělských půdách a ve vodním prostředí. Nejenom že zbytky acetochloru a jeho degradační produkty poškozují půdu pro následující plodiny, ale jsou navíc ještě vysoce toxické pro půdní a vodní organismy.¹⁶ Bioakumulace acetochloru v rostlinách, zejména v plodinách, může způsobit riziko v potravinovém řetězci¹⁸.

Z toho důvodu byl acetochlor v Evropské unii (EU) zakázán od roku 2013¹⁹.

Struktura acetochloru je uvedena na *Obr. 4* a v *Tabulce 2* jsou pak jeho základní vlastnosti.

Tabulka 2: Základní informace o acetochloru ^{20,21}

Chemický vzorec	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂
Molekulová hmotnost	269,77 g/mol
Bod tání	10,6 °C
Bod vzplanutí	> 93 °C
Hustota	1,136 g/cm ³ při 20 °C 1,107 g/cm ³ při 25 °C
LogKow	4,14
Rozpustnost	233 mg/l při 25 °C ve vodě, 222,8 mg/l v metanolu, acetonu, toluenu, tetrachlormethanu, 1,2-dichlorethanu, p- xylynu, n-heptanu, benzenu, chloroformu, diethyletheru a ethyl-acetátu

Riziko expozice

Studie poukazují na to, že acetochlor je toxický a karcinogenní pro savce¹⁶. Expozice acetochloru u nich může způsobit změny v expresi genů souvisejících s hormony štítné žlázy, dále pak oxidativní stres a poškození DNA. U myší dochází po expozici ke zvýšené tvorbě plicních nádorů a k tvorbě histiocytových sarkomů, zatímco u potkanů vznikají nádory folikulárních buněk štítné žlázy a nádory čichových buněk.²² Jaterní adenomy a karcinomy, renální adenomy a sarkomy a nádory vaječnicků se u potkanů a myší objevují pouze při vystavení extrémně toxickým dávkám acetochloru¹⁷.

Co se týká expozice acetochloru u lidí, studie v Číně prokázaly, že při průkazu acetochloru v pupečnickové krvi je riziko narození dětí s nízkou porodní hmotností. Naopak ve Francii, kde byl acetochlor přítomen v moči těhotné ženy, nebyly prokázány žádné nepříznivé výsledky. Při vysokém celoživotním vystavení účinku acetochloru bylo zjištěno, že vzniká zvýšené riziko vzniku rakoviny tlustého střeva a při malém celoživotním používání je zvýšené

riziko vzniku rakoviny plic.¹⁷ Proto Agentura pro ochranu životního prostředí (USEPA) uvedla, že acetochlor patří mezi lidské karcinogeny.²³

Používané metody k odstranění

Acetochlor může snadno migrovat do půdy a do podzemní nebo povrchové vody, kde může způsobit znečištění a ohrozit tak jak zvířata, tak i lidské zdraví²⁴. Na základě rostoucí potřeby řešit znečištěné životní prostředí bylo vyvinuto mnoho sanačních technologií, které se využívají k čištění odlišných prostředí kontaminovaných různorodými znečišťujícími látkami. Mezi techniky, které se používají, patří elektrochemická oxidace, fotokatalytická degradace, biologická sanace a adsorpce.²⁵

V současné době je široce používáno práškové aktivní uhlí, které slouží jako hlavní sorbent pro odstraňování acetochloru z vody, a to díky jeho velké absorpční kapacitě a relativně nízkým nákladům. Nicméně je tato metoda zdlouhavá, aktivní uhlí absorbuje acetochlor několik hodin až dnů a je ho potřeba ve velkém množství.²⁵

Katalytická oxidace se stala jednou z nejdůležitějších a nejslibnějších metod, která eliminuje některé organické sloučeniny²⁴.

Problémem při odstraňování herbicidů jsou také další znečišťující látky přítomné v prostředí. Příkladem mohou být antibiotika, která se používají při léčbě nemocí a organismus je poté vylučuje jako mateřské látky nebo jako metabolity. Kromě toho se můžou některá antibiotika ve vodě hromadit, což má nepříznivý efekt na vodní organismy a následně dochází k ohrožování lidského zdraví prostřednictvím potravinového řetězce. Bohužel přítomnost antibiotik ve vodě ovlivňuje degradaci dalších znečišťujících látek, jako jsou pesticidy. Jedním z nejčastěji detekovaných antibiotik je norfloxacin. Bylo prokázáno, že koexistence norfloxacinu ve vodním prostředí inhibuje rozptyl, zvyšuje reziduum a prodlužuje perzistenci acetochloru ve vodním sedimentu, což zvyšuje expoziční riziko herbicidů.²⁶

1.2.2 Alachlor

Alachlor, též 2-chloro-N-(2,6-diethylfenyl)-N-(methoxymethyl)acetamid, se používá na hubení trávy a širokolistých plevelů zejména při pěstování kukuřice, brambor, rýže, sójových bobů, slunečnicových plodin, arašídů, bavlny a zelí. Alachlor a jeho metabolity jsou v prostředí poměrně stálé, nacházejí se v podzemních vodách, v potocích, v řekách, a to i přes klesající používání.²⁷⁻²⁹ Dále byl také prokázán v mléce, vejcích a v masu, což bylo způsobeno krměním hospodářských zvířat a drůbeže kontaminovanou vodou a krmivem²⁹. V roce 1986 EPA klasifikovala alachlor jako pravděpodobný lidský karcinogen (kategorie B2) na základě důkazů nádorů u laboratorních zvířat. Nastal pokles jeho používání a byl nahrazen novějšími chloracetanilidovými herbicidy (acetochlorem, metolachlorem).^{27,29}

Alachlor je v EU zakázán od roku 2008¹⁹.

Struktura alachloru je uvedena na *Obr. 4* a v *Tabulce 3* jsou pak jeho základní vlastnosti.

*Tabulka 3: Základní informace o alachloru*³⁰

Chemický vzorec	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂
Molekulová hmotnost	269,77 g/mol
Bod tání	40 °C
Bod varu	100 °C
Bod vzplanutí	137 °C
Hustota	1,133 g/cm ³ při 25 °C
LogKow	3,52
Rozpustnost	ve vodě 240 mg/l při 25 °C, v acetonu, benzenu, chloroformu, ethanolu, diethyleteru, heptanu, ethyl-acetátu,

Riziko expozice

Alachlor je považován za vysoce toxickou chemikálii, která narušuje endokrinní systém³¹. Podle studií EPA bylo prokázáno, že alachlor vykazuje onkogenní účinky u krys a myší²⁹. EPA jej poté klasifikovala jako pravděpodobný karcinogen v souvislosti s výskytem důkazů nádorů štítné žlázy, žaludku a čenichu u krys. In vitro tvoří metabolity alachloru DNA adukty a způsobují jednořetězcové zlomy v DNA.²⁷

Používané metody k odstranění

V půdě se může alachlor podrobit chemickému rozkladu a fotodegradaci, avšak největší praktický význam má mikrobiální degradace²⁸.

K analýze alachloru bylo popsáno několik analytických metod, jako je vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC), vysokoúčinná kapalinová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (HPLC-MS), plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GS-MS), extrakce na pevné fázi spojená s HPLC-UV analýzou. Mezi další metody, které se využívají, patří polarografie s visící rtuťovou kapkovou elektrodou a některé ELISA metody.²⁹

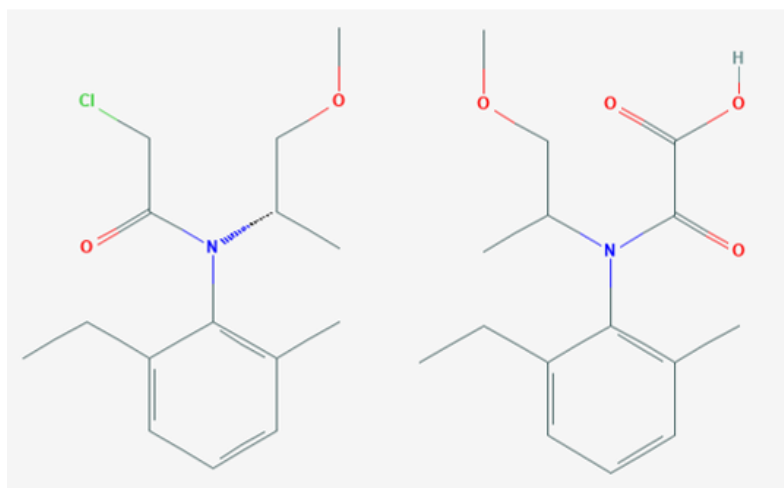
Pro zpracování mikropolutantů (jako je také alachlor) byly navrženy a využívány tzv. pokročilé oxidační procesy (AOPs). Ty jsou založeny na vzniku a následném využití velmi reaktivního hydroxylového radikálu ($\bullet\text{OH}$). Mezi další oxidační úpravy patří procesy založené na systému ozonizace a kombinace různých oxidačních činidel jako $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , TiO_2/UV , Fentonová a foto-Fentonová reakce. Dále se pak k degradaci alachloru používá fotoelektrokatalýza a fotokatalýza. Na degradaci prostřednictvím fotokatalýzy se používají materiály na bázi TiO_2 , např. TiO_2/Ti , Fe-TiO_2 a grafen/ TiO_2 , a dále pak CuS/BiFeO_3 , který vykazoval vynikající fotokatalytický výkon při odstraňování alachloru.^{31,32}

1.2.3 Metolachlor

Metolachlor, neboli 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylfenyl)-N-(1-methoxypropan-2-yl)acetamid, byl vyvinut v roce 1970^{33,34}. EPA jej schválila pro používání v zemědělství v roce 1976³³. Široce se používá při pěstování kukuřice, čiroku, fazolí, rajčat, sójových bobů, brambor a bavlny pro potlačení širokolistých a ročních travnatých plevelů^{15,33}. V porovnání s ostatními pesticidy, již zmíněnými, se jedná o sloučeninu, která je vysoce rozpustná ve vodě, má nízký tlak par a dlouhý poločas rozpadu v důsledku jeho pomalé degradace fotolýzou (vystavení slunečnímu záření po dobu 70 dnů) nebo hydrolýzou (30 dnů při pH 5-9)^{15,35}. Degradční metabolity, které mají vysokou míru perzistence, zůstávají v prostředí po mnoho let. Z tohoto důvodu je metolachlor často prokázán v povrchových vodách.¹⁵

Jedná se o chirální herbicid a na základě jeho silných herbicidních vlastností a nízké toxicity ke zvířatům se jeho používání na trhu každoročně zvyšuje. Metolachlor má 4 enantiomery.³⁶ Metolachlor OA je hlavním metabolitem metolachloru a S-metolachloru. S-metolachlor je fyzicky a chemicky totožný s metolachlorem, navíc je ale obohacen o S-izomer, který zvyšuje herbicidní aktivitu.³⁷

Struktura metolachloru je uvedena na *Obr. 4* a v *Tabulce 4* jsou jeho základní vlastnosti. Na *Obr. 5* je uvedena struktura S-metolachloru a metolachloru OA.



Obr. 5: Struktura S-metolachloru a metolachloru OA ^{38,39}

Na povrch půdy se obvykle aplikuje před výsadbou a aby byl k dispozici pro rostliny, musí být přesunut do půdy, což vyžaduje srážky nebo zavlažování. Část přebytečného metolachloru se může vyluhovat z pole a transportovat tak do ostatních složek životního prostředí, jako jsou podzemní vody, povrchové vody nebo do atmosféry.³³ Díky jeho velkému využití a relativně nízké adsorpci v půdě, se tak dostává do podzemních vod, což zhoršuje kvalitu vody³⁵.

Tabulka 4: Základní informace o metolachloru ³⁴

Chemický vzorec	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂
Molekulová hmotnost	283,79 g/mol
Bod tání	-51,05 °C
Bod varu	100 ° C (212 °F)
Bod vzplanutí	110 °C (230 °F)
Hustota	1,12 g/cm ³
LogKow	3,13
Rozpustnost	ve vodě 531 mg/l při 20 °C, v benzenu, toluenu, ethanolu, acetonu, hexanu, methanolu, octanolu, dichlormethanu, cyklohexanu, ethylenglykolu,, propylenglykolu,..

Riziko expozice

Metolachlor byl v roce 1993 definován Světovou zdravotnickou organizací jako možný lidský karcinogen (třída III.). Má negativní dopad na vodní mikroorganismy, jako je fytoplankton, ryby a korýši, stejný dopad má i na určité typy lidských buněk, především na jaterní buňky.^{35,40,41} S-metolachlor a metolachlor OA představují potenciální nebezpečí pro vodní organismy. Většina studií popsala při vysokých dávkách (mg/l) akutní toxicitu. Dlouhodobá expozice pesticidů o nízké koncentraci byla spojena s dysfunkcí chování, fyziologickými poruchami, histologickým poškozením, hematologickými a biochemickými změnami, s potlačením imunity, narušením hormonů, sníženým učením, reprodukčními abnormalitami a vznikem rakoviny.³⁷

Používané metody k odstranění

Bioelektrochemický sanační systém (BES) se může použít na odstranění pesticidů a metolachloru z půd. Princip je založen na využití mikroorganismů, které jsou schopné vyrobiť bioelektrinu. Jedná se o novou technologii, které je věnována velká pozornost vědců a inženýrů.⁴⁰

Dále pak velmi pozitivní výsledky přinesly metody: fotokatalýza využívající TiO_2 , foto-Fentonová reakce s umělým a přirozeným světlem, elektro-Fentonová (EF) reakce a UVA nebo solární foto-elektro-Fentonová (PEF) reakce *in situ* elektrogenerací. Elektrochemické pokročilé oxidační procesy (EAOPs), do kterých spadá: elektrooxidace s H_2O_2 , EF a PEF, postupně získávají větší a větší pozornost při odstraňování organických kontaminantů z vod, a to díky cenové dostupnosti, jednoduchému uspořádání a bezpečným postupům.³⁵ Momentálně se tedy k degradaci metolachloru často používají pokročilé oxidace a nanokatalýzy, které se ale nepoužívají na půdu a ani na jiná komplexní média⁴².

Separace jednotlivých enantiomerů metolachloru se dá dosáhnout pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie za použití chirálních kolon³⁶.

1.3 Metody odstraňování pesticidů

V domácím, průmyslovém a zemědělském sektoru jsou denně produkovány tuny odpadních vod. Nedostatkem přístupu k pitné vodě trpí mnoho lidí po celém světě, zejména pak z rozvojových zemí.⁴³ Cílem čištění odpadních vod je odstranit znečišťující látky⁴⁴. Vzhledem ke komplexnímu složení odpadních vod, je obtížné splnit požadavky na čištění pouze jednou technologií, a proto se často používají kombinace několika různých fyzických, biologických a chemických procesů, např. sedimentace, filtrace, precipitace, aerobní a anaerobní procesy, membránové procesy, fotokatalýza, adsorpce, extrakce, UV, ozonizace...^{44,45}

1.3.1 Membránové procesy

Mezi membránové procesy řadíme různé postupy, jako je separace, čištění a obohacování dvousložkové nebo vícesložkové směsi kapalin nebo plynu na základě rozdílu vnější energie nebo chemického potenciálu a propustnosti membrány⁴⁴. Používání membránových procesů ukázalo velký potenciál z hlediska zvýšené kvality vody a selektivity separace, bezpečnosti, využití efektivních materiálů, nízkých investic, provozních nákladů, nízké spotřeby energie a konstantní teploty bez jakékoliv změny^{44,46}. Membránové separační procesy se používají k úpravě jak mořské vody, tak i k čištění podzemních, povrchových a i odpadních vod. Velkou výhodou těchto procesů také je, že dokážou odstranit patogenní organismy, které jsou odolné vůči dezinfekci obsahující chlór.⁴⁷

Membrány mohou být vyráběné z modifikovaných přírodních polymerů (acetát celulózy, nitrát celulózy), ze syntetických polymerů (polyamidu, polyethylenu) nebo z různých dalších materiálů (keramiky, kovu)⁴⁷.

Membrány mohou být děleny na:

- Izotropní mají identické jak složení, tak i fyzickou strukturu. Mohou být mikroporézní nebo neporézní. Když mají mikroporézní strukturu, permeační tok je relativně vysoký. Membrány s neporézní strukturu jsou aplikovány omezeně, protože jejich permeační tok je nízký. Izotropní mikroporézní membrány se velmi používají v mikrofiltraci.
- Anizotropní membrány jsou nejednotné a jsou tvořené různými vrstvami s různou strukturou a složením. Tyto membrány se používají zejména v procesech reverzní osmózy.⁴³

Na základě rozdílné velikosti pórů se procesy probíhající na membráně rozlišují na: mikrofiltraci (MF), nanofiltraci (NF), ultrafiltraci (UF) a reverzní osmózu (RO)⁴⁴. Základní vlastnosti jednotlivých membránových procesů jsou znázorněny v *Tabulce 5*.

*Tabulka 5: Parametry jednotlivých membránových procesů*⁴³

Parametr:	MCWO [kDa]	Požadovaný tlak [bar]	Zachycené látky
MF	100 - 500	1 – 3	Bakterie, koloidy, mikročástice, oleje, tuky, organické látky
UF	20 - 150	2 – 5	Proteiny, pigmenty, oleje, cukry, mikroplasty, organické látky
NF	2 – 20	5 – 15	Pigmenty, sírany, dvojmocné kationty a anionty, NaCl, laktóza, sacharóza
RO	0,2 - 2	15 - 75	Všechny kontaminanty včetně monovalentních iontů

1.3.2 Fyzikálně-chemické procesy

Jedná se o procesy, u kterých je delší doba spouštění, vysoký energetický příkon, vysoké náklady na provoz a údržbu⁴⁸. Pokročilé oxidační procesy (AOPs) se vyznačují tvorbou velmi reaktivních a oxidujících volných radikálů (např. $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$), které jsou schopné oxidovat toxické organické složky a patogeny obsažené v odpadních vodách^{49,50}. Tyto procesy probíhají za pomoci ozónu, UV světla, katalyzátoru nebo Fentonovy reakce. AOPs mají několik výhod, mezi které patří: vysoká rychlost degradace, mineralizace organických sloučenin, schopnost pracovat za okolní teploty a tlaku a schopnost snížit toxicitu organických látek.⁵¹

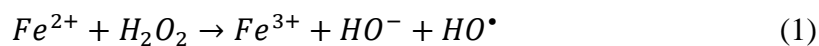
AOPs mohou být klasifikovány na základě reaktivní fáze na homogenní a heterogenní nebo v souvislosti se vznikem hydroxylových radikálů na chemické, elektrochemické, sonochemické a fotochemické⁵².

Dále jsou podrobněji popsány dvě kategorie: nefotochemické AOPs a fotochemické AOPs.

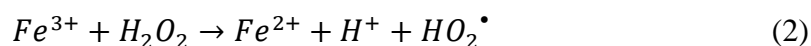
1.3.2.1 Nefotochemické pokročilé oxidační procesy

1.3.2.1.1 Fentonova reakce

Jedná se o reakci, pojmenovanou po svém objeviteli Henry John Horstman Fenton na konci 19. století roku 1894, při které dochází ke generování hydroxylových radikálů z H_2O_2 oxidací železnatého iontu na železitý (dle rovnice 1)^{45,52,53}. Hydroxylové radikály degradují organické sloučeniny, které jsou přítomné v odpadních vodách, a vznikají jednodušší sloučeniny jako jsou CO_2 , anorganické soli a H_2O ⁵³. Mezi výhody této reakce patří, že činidla jsou snadno dostupná, snadno skladovatelná a že reakce může probíhat za laboratorní teploty a za atmosférického tlaku⁵². Mezi nevýhody patří rychlá spotřeba Fe^{2+} v souvislosti s jeho rychlostí regenerace, vznik kalu, který vyžaduje zpracování, a optimální pH. Průběh Fentonovy reakce vysoce závisí na pH, optimální pH je 3.^{52,53}



Železité ionty mohou být následně zredukovány pomocí H_2O_2 a vzniknou opět železnaté ionty a tím i více radikálů. Tato reakce se nazývá Fenton-like reakce (dle rovnice 2). Železité ionty se dají nahradit i jinými, jako jsou např. Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} .⁵²



1.3.2.1.2 Elektrochemické procesy AOPs

Velkou úlohu v čištění odpadních vod elektrochemickými procesy má množství vody, složení vody a o jaké cílové látky, které mají být odstraněny, se jedná. Tyto procesy jsou stejně tak často kombinovány s dalšími postupy, např. s aerobními a anaerobními procesy, membránovými procesy, s fotokatalýzou, adsorpcí a ozonizací.⁴⁵

Aby mohly proběhnout chemické reakce, elektrochemické metody využívají jako hnací sílu elektrickou energii⁵⁴. Systém se skládá z minimálně dvou elektrod, z anody a katody (rovnice 3, 4), a z meziprostoru, který je naplněn elektrolytem. Elektrochemický obvod je uzavřen buď zdrojem napětí nebo elektrickým zatížením. Někdy se může použít separátor neboli membrána, která odděluje reaktor na anodový a katodový prostor.⁴⁵

Na anodě probíhají oxidační reakce:



Na katodě probíhají redukční reakce:



Mezi elektrochemické AOPs spadají dvě technologie: elektrochemická oxidace a Elektro-Fentonova reakce⁵².

1.3.2.1.2.1 Elektrochemická oxidace

Elektrochemické oxidační procesy jsou zaměřené na mineralizaci organických sloučenin ve vodách, avšak velká pozornost je věnována EAOPs, při kterých dochází pomocí reakcí na anodě ke generování velmi silných oxidačních činidel (např. $\cdot OH$)⁴⁵. Jedná se o velmi univerzální, efektivní a čisté metody, které jsou schopné oxidovat znečišťující látky v odpadních vodách pomocí elektronů buď přímo nebo nepřímě. Přímá elektrochemická oxidace probíhá na povrchu anody přenosem elektronů mezi organickou sloučeninou a danou elektrodou. Organická sloučenina se musí přesunout na povrch elektrody, což může snížit účinnost. Nepřímá elektrochemická oxidace probíhá za pomoci meziproductů, které jsou odpovědné za výměnu elektronů mezi organickými látkami a elektrodou. V tomto případě nedochází k přesunu znečišťující látky na anodu a tím pádem nedochází ke snížení účinnosti.^{52,55}

1.3.2.1.2.2 Elektro-Fentonova reakce

Jedná se o proces, který slučuje elektrochemickou oxidaci a Fentonovu reakci, dochází tedy ke zvýšení účinnosti při této kombinaci oproti Fentonově reakci⁵³. V elektro-Fentonové reakci se používají stejné reagenty jako při klasické Fentonově reakci s tím rozdílem, že v elektro-Fentonové reakci je několik způsobů jakým mohou být dodány, zda jsou generovány elektricky nebo jsou přidány klasicky⁵².

- Typ 1 = H_2O_2 a železnaté ionty jsou za pomoci obětované anody elektrogenerovány.
- Typ 2 = H_2O_2 je dodán externě a železnaté ionty jsou produkovány pomocí obětované anody.
- Typ 3 = železnaté ionty jsou dodány externě a H_2O_2 je generován anodou.

- Typ 4 = jak H₂O₂, tak i železnaté ionty jsou produkovány v elektrochemickém článku.⁵²

Účinnost může být ještě vyšší, pokud se použije UV záření při čištění odpadních vod, tato kombinace je známá pod názvem foto-elektro-Fentonova reakce⁵³.

1.3.2.1.3 Ozonizace

Generátor ozónu, který se běžně používá, generuje ozón ze vzdušného kyslíku nebo kyslíku z tlakové lahve pomocí elektrického výboje nebo ultrafialového světla⁴⁵. Ozón (O₃) je považován za silné oxidační činidlo s charakteristickým pronikavým zápachem s redoxním potenciálem 2,07 V, díky kterému je schopen oxidovat anorganické a organické látky, oproti ostatním oxidačním činidlům, např. H₂O₂ (1,77 V), Cl₂ (1,09 V), O₂ (0,40 V) a OH₂[•] (1,70 V)^{52,56}. Generovaný ozón je poté přenášen do odpadních vod kontaktním zařízením na plyn a kapalinu. V elektrochemických reaktorech ozón vzniká přímo ve vodě.⁴⁵

V zásaditém prostředí reaguje ozón s OH⁻ a vznikají hydroxylové radikály (*dle rovnice 5*). Jednou z hlavních nevýhod je nízká rozpustnost ozónu ve vodě a krátká životnost generovaného ozónu. Koncentrace ozónu musí být optimalizována, proto se často kombinuje s H₂O₂ nebo s UV zářením.⁵²



1.3.2.2 Fotochemické pokročilé oxidační procesy

Fotochemickou změnu vyvolá světlo, které je absorbováno molekulou. Světlo dopadající na roztok, nemusí být jen absorbováno molekulami, ale je i odraženo. Přímou fotolýzou lze odstranit pouze některé kontaminující látky, což souvisí s kapacitou organické molekuly absorbovat světlo odpovídající přijaté vlnové délce. Ve většině případů to ale vede k nízkým reakčním rychlostem.⁵²

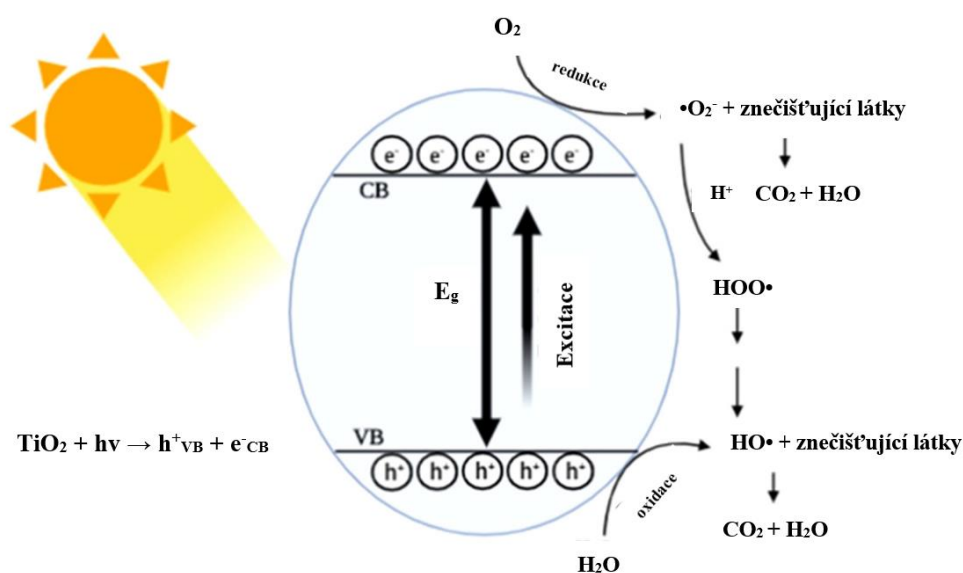
Sluneční záření, které dopadá na povrch Země, způsobí generování hydroxylových radikálů pouze části sloučeniny, která je excitována, tím pádem je sluneční světlo nevýhodné a při čištění znečištěných vod se používají instalované umělé světelné zdroje.⁵²

1.3.2.2.1 Fotokatalýza

Fotokatalýza je slibný a ekologicky šetrný proces, který je v současné době velmi populární díky svým vynikajícím výsledkům při odstraňování toxických látek za přispění sluneční energie. Fotokatalyzátor představuje malé množství látky a ze všech oxidů kovů, které se pro tento účel využívají (např. ZnO, CeO₂ a SnO₂) je nejvíce prozkoumán a aplikován TiO₂, a to kvůli jeho vysoké stabilitě, fotokatalytické aktivitě, netoxicitě a biokompatibilitě.⁵⁷



Fotokatalyzátor je většinou polovodičový materiál, který je vystaven světelnému zdroji a dochází tak k absorpci světelného záření, což způsobí excitaci elektronů z valenčního pásma (VB) do vodivostního pásma (CB) a dochází tak ke vzniku elektron-díra^{51,58}. Pokud se v prostředí nachází akceptor elektronů, jako je kyslík, reaguje s elektronem (e⁻) a spolu s dírou (h⁺) poté usnadňují vytvoření hydroxylových radikálů (*dle rovnic 6-8*) a dalších reaktivních složek, které pak hrají důležitou roli při degradaci organických kontaminantů^{52,58}. Fotokatalytická reakce je znázorněna na *Obr. 6*.



*Obr. 6: Mechanismus fotokatalytické reakce pod slunečním zářením s TiO₂*⁵⁹

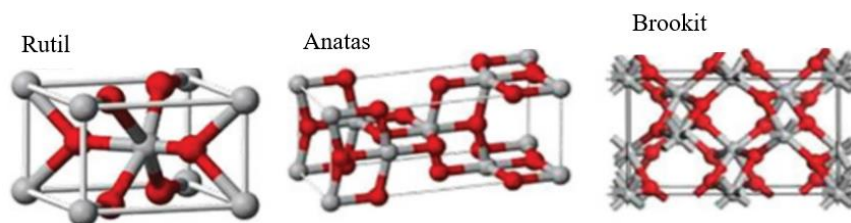
Mezi běžné fotokatalyzátory, které lze použít v nízkých koncentracích nejen k odstranění pesticidů, patří: TiO_2 a ZnO . Po úpravě vody se vždy vyžaduje posouzení toxicity, zda došlo k úplné detoxikaci veškerého možného potenciálního nebezpečí, jak u původních znečišťujících látek, tak i jejich metabolitů. Někdy jsou vzniklé produkty po rozkladu pesticidů toxičtější než samotné původní pesticidy.⁴⁹

TiO_2

Jedná se o bílý prášek bez zápachu s molekulovou hmotností 79,865 g/mol a vyskytuje se ve třech minerálních formách: anatas, rutil a brookit⁵⁷. Vzhledem k jedinečným dielektrickým, elektronickým a fyzikálně-chemickým povrchovým vlastnostem a silným oxidačním schopnostem polovodiče TiO_2 ho lze aplikovat na mineralizaci toxických organických sloučenin, nebezpečných anorganických látek a bakterií^{49,57}. TiO_2 působí jako fotokatalyzátor pro čištění vzduchu a vody a nejpoužívanějším typem je Degussa P25, který je tvořen hlavně krystalickou strukturou anatasu^{52,57}.

- Anatas má tetragonální dipyramidovou krystalickou strukturu a používá se jako fotokatalyzátor pod UV zářením. Většinou se dává přednost v UV oblasti tomuto typu, díky jeho vysoké fotokatalytické aktivitě, netoxicitě a specifické struktuře.
- Rutil má také tetragonální, ale prizmatickou krystalovou strukturu a používá se hlavně jako bílý pigment v barvě. Vykazuje dobré fotoabsopční vlastnosti ve viditelném světle.
- Brookit má ortorombickou krystalickou strukturu. Tento typ TiO_2 není tolik znám.⁵⁷

Krystalické struktury TiO_2 jsou uvedeny na *Obr.7*.

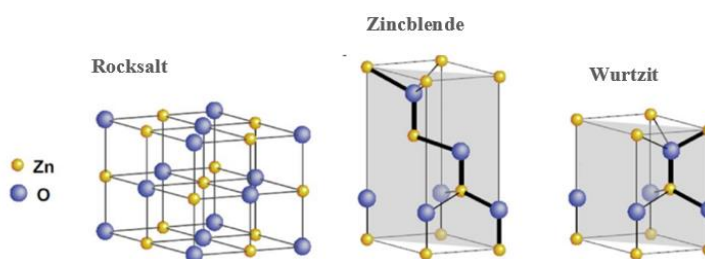


Obr. 7: Krystalické struktury TiO_2 ⁵⁷

ZnO

Jedná se o typ polovodiče, který má vynikající elektrické, mechanické a optické vlastnosti, podobné jako TiO_2 , dále má pak antibakteriální vlastnosti a dobrou fotokatalytickou aktivitu⁵¹. Mezi jeho další vlastnosti patří: silná excitační vazebná energie, vyšší reaktivita, fotosenzitivita, netoxicita a chemická stabilita⁶⁰. ZnO krystaluje ve třech různých formách: Wurtzit, Zinblende a Rocksalt, které jsou uvedeny na *Obr. 8*⁵¹.

- Wurtzit má hexagonální strukturu a je termodynamicky nejstabilnější.
- Zinblende má kubickou strukturu, které lze docílit pouze při růstu na substrátech s kubickou strukturou.
- Rocksalt existuje pouze při vysokých tlacích.⁵¹



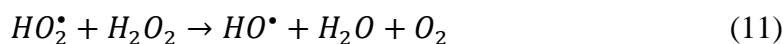
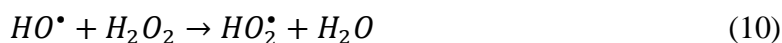
*Obr. 8: Krystalické struktury ZnO*⁵¹

1.3.2.2.2 UV/ H_2O_2

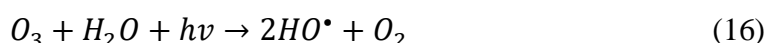
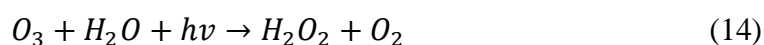
Molekula H_2O_2 absorbuje záření a dochází k porušení vazby O-O a k následnému generování hydroxylových radikálů (*dle rovnice 9*)^{52,61}. Na degradační účinnost organických sloučenin mají vliv různé faktory, jako je kvalita vody, jaká je cílová znečišťující látka, koncentrace H_2O_2 a intenzita ultrafialového záření⁶¹.



H_2O_2 může působit i jako lapač radikálů, pokud je ho přebytek, tím pádem dochází k menší účinnosti (*dle rovnic 10-13*)⁵².



S touto technologií může být kombinován i ozón. Pomocí záření dochází k aktivaci nejen ozónu, ale dochází také ke vzniku H_2O_2 (dle rovnice 14, 15) a vzniku hydroxylových radikálů. (dle rovnice 16).⁵²



Při porovnání UV/ H_2O_2 a UV/ O_3 se zdá být účinnější UV/ O_3 , ale je třeba zvážit náklady spojené s tvorbou ozónu⁵².

1.3.2.2.3 Foto-Fentonová reakce

Jedná se o kombinaci Fentonových reagensů (H_2O_2 a Fe^{2+}) a UV-vis záření, při které dochází ke generování OH^\bullet . Hydroxylové radikály mohou vzniknout dvěma způsoby, prvním z nich je foto-redukce Fe^{3+} na Fe^{2+} při vlnové délce < 580 nm a druhým způsobem je fotolýza peroxidu při vlnové délce < 310 nm. V porovnání s klasickou Fentonovou reakcí má foto-Fentonová reakce vyšší rychlost oxidace a používá se k usmrcování mikroorganismů přítomných v znečištěné vodě za účelem pitné vody a vody sloužící k zavlažování.⁵³

1.3.3 Biologické procesy

Jsou na rozdíl od ostatních procesů vhodnější díky nákladům, menším chemickým požadavkům a omezené tvorbě vedlejších produktů⁴⁸. Jedná se o metody, které jsou založené na čištění odpadních vod biologicky, pomocí komplexních mikrobiálních komunit, kdy dochází k přeměně znečišťujících látek na málo toxické nebo netoxické produkty⁶². Tyto procesy nejsou vhodné pro všechny znečištěné odpadní vody⁴⁶.

Účinnost je silně ovlivněna podmínkami prostředí, např. teplotou, koncentrací rozpuštěného kyslíku ve vodě, vysokou slaností, která inhibuje biologické procesy^{46,48}. Vysoký obsah soli způsobuje přerušení metabolických funkcí heterotrofních bakterií, které se účastní biologického čištění odpadních vod a dochází tak ke snížení účinnosti procesu. Proto se musí pracovat s mikroorganismy, které tolerují sůl, nebo provést úpravu vody odstraněním soli např. úpravou pH a dalšími procesy. Jedna z nejpoužívanějších a nejúčinnějších technik je reverzní osmóza, která pomocí semipermeabilní membrány odstraňuje širokou škálu rozpuštěných pevných látek a soli.⁴⁸

Role mikroorganismů v biologických procesech zahrnují metabolické funkce, mezi které patří katabolické a anabolické reakce. Mezi produkty aerobních bakterií spadají CO_2 , voda a jako konečné produkty vznikají dusičnany, na rozdíl od anaerobních bakterií patří mezi výtěžky metabolismu CO_2 a jako konečný produkt CH_4 . Obsah soli, který velmi nepříznivě ovlivňuje fungování mikroorganismů, může způsobovat plazmolýzu a smrt mikrobů v důsledku zvyšujícího se osmotického tlaku. Halofilní archea a halofilní bakterie se dokážou přizpůsobit těmto změnám v prostředí. Dokážou jak v aerobním, tak i anaerobním prostředí metabolizovat kontaminanty, aniž by vznikaly škodlivé meziprodukty.⁴⁸

Do běžných biologických metod čištění odpadních vod spadají: procesy využívající aktivovaný kal, sekvenační vsadkový reaktor, membránové bioreaktory a další⁶³.

Procesy využívající aktivovaný kal se využívají pro čištění vysoce slaných odpadních vod⁴⁸. Mají vysokou schopnost odstraňovat živiny, degradovat toxiny a zadržovat biomasu. Výkonnost a stabilitu funkce ovlivňují struktura a diverzita mikrobiálního společenství.⁶⁴ Sekvenačních vsadkových reaktory se používají také na vysoce slané až hyper slané odpadní vody⁴⁸.

2 CÍL PRÁCE

Hlavním cílem práce je na základě literární rešerše a laboratorních testů odstraňování modelové látky dimethylsulfoxidu z vodného prostředí vytipovat vhodné fotokatalyzátory a podmínky pro heterogenní fotokatalýzu. Následně tyto poznatky aplikovat na konkrétní chloracetanilidové pesticidy (acetochlor, metolachlor a alachlor) a vyhodnotit experimentální výsledky.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Veškeré použité chemikálie jsou uvedené v *Tabulce 6*.

Tabulka 6: Použité chemikálie

Název	Výrobce (dodavatel)
Demineralizovaná voda (DI H₂O)	Univerzita Pardubice
Kohoutková voda	Vodovody a kanalizace Pardubice, a.s.
Standardní roztok dimethylsulfoxidu (DMSO)	VWR Chemicals (BDH)
AEROXIDE® TiO₂ P25	EVONIK INDUSTRIES
AEROXIDE® TiO₂ P90	EVONIK INDUSTRIES
Titanium Dioxide PRETIOX CG300 (v textu práce označeno jen jako PRETIOX)	PRECHEZA, a.s.
TiO₂ AV01	PRECHEZA, a.s.
Acetochlor, alachlor, metolachlor	Chromservis s.r.o.

3.2 Přístrojové vybavení

Veškeré použité přístrojové vybavení je uvedeno v *Tabulce 7*.

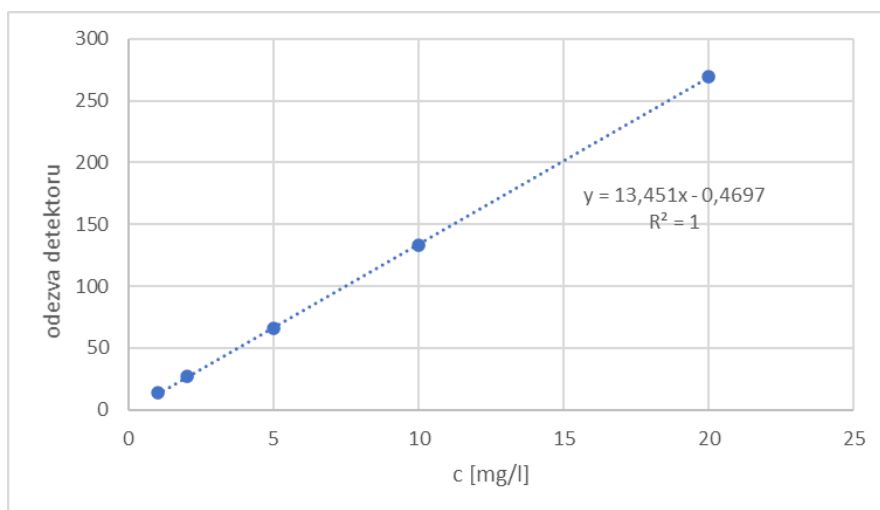
Tabulka 7: Použité přístrojové vybavení

Název	Výrobce
Magnetické míchadlo Heidolph MR Hei-Tec	Heidolph
Centrifuge 5804 R eppendorf	Eppendorf
Aim TTi CPX400S 420 W DC Power Supply, 0 – 60 V, 0 – 20 A	TME Czech Republic s. r. o.
HI 839800 COD REACTOR Hanna Instruments	Hanna Instruments
FireJet™ FJ100 150x20AC365-6W	Phoseon TECHNOLOGY, USA
Kapalinový chromatograf (HPLC – DAD), Agilent 1260 Infinity II	Agilent, Palo Alto, CA, USA
Iontový chromatograf: Compact IV Flex Oven/SeS/Deg	Metrohm, Švýcarsko
Nerezový fotoreaktor 1, 2 (R1, R2)	Univerzita Pardubice

3.3 Pracovní postup

3.3.1 Kalibrační křivka dimethylsulfoxidu

K hledání vhodného fotokatalyzátoru pro degradaci DMSO bylo nejprve zapotřebí sestavit kalibrační křivku závislosti odezvy detektoru na koncentraci DMSO. Byla připravena kalibrační řada roztoků o známých koncentracích 1 mg/l, 2 mg/l, 5 mg/l, 10 mg/l a 20 mg/l a poté byly pomocí HPLC odečteny plochy píků DMSO. Kalibrační řada byla připravena a proměřena 3x, hodnoty ploch píků byly pro jednotlivé koncentrace zprůměrovány a z nich byla vytvořena kalibrační křivka závislosti odezvy detektoru na koncentraci DMSO. Na *Obr. 9* je znázorněna kalibrační křivka, která byla použita pro vyhodnocování experimentálních měření a sloužila k vypočítání hodnot koncentrací postupné degradace DMSO.



Obr. 9: Kalibrační přímka DMSO

3.3.2 Adsorpce a fotodegradace dimethylsulfoxidu

Testování fotokatalyzátorů za účelem získání informací, o tom jak jsou účinné a vhodné pro odstranění pesticidů z vod, bylo provedeno na modelové látce DMSO.

Reakční roztok DMSO ($c = 20 \text{ mg/l}$) pro všechny experimenty byl připraven smícháním $20 \mu\text{l}$ DMSO (hustota $1,1 \text{ kg/l}$, obsah vody méně než $0,03 \%$) a 1000 ml demineralizované vody. Testování fotokatalyzátorů probíhalo v nerezovém fotoreaktoru 1 (R1) o velikosti osvětlené plochy $285,12 \text{ cm}^2$ a v nerezovém fotoreaktoru 2 (R2) o velikosti osvětlené plochy $429,3 \text{ cm}^2$.

Stanovení míry adsorpce DMSO na použitých fotokatalyzátorech bylo stanoveno následovně. Roztoky DMSO o počátečních koncentracích 20 mg/l a objemu 1 l byly vždy nejdříve promíchány v R1 pomocí magnetického míchadla po dobu 5 minut při 500 otáčkách

za minutu (rpm) při 25 °C a byl odebrán počáteční vzorek pro stanovení koncentrace DMSO pomocí HPLC (vzorek značen v práci jako 0/0). Poté byl do nich přidán 1 g konkrétního fotokatalyzátoru (P25, AV01, P90, PRETIOX) a po důkladném promíchání po dalších 5 minutách byl opět odebrán vzorek (vzorek značen v práci jako 0/TiO₂). Následně byla zahájena adsorpce bez zdroje záření. Experimenty probíhaly 180 minut a po určitých časových intervalech (15 min) byly pipetou odebírány vzorky o objemu 10 ml, které byly odstředěny při 11 000 rpm po dobu 15 minut, aby se odstranil fotokatalyzátor. Tyto odstředěné vzorky pak byly použity pro stanovení koncentrace DMSO pomocí HPLC a koncentrace síranů pomocí IC.

Postup fotokatalytické degradace byl obdobný postupu ověření adsorpce, s tím rozdílem, že po přidání konkrétního fotokatalyzátoru a po důkladném promíchání byla zahájena degradace DMSO pomocí UV-A záření. Obrázek laboratorního zařízení viz *Příloha A*. Při fotokatalýze byl sledován vliv použité navážky fotokatalyzátoru, reakční nádoby (R1 nebo R2) a různého stupně intenzity lampy. Přehledy těchto sledovaných parametrů jsou uvedeny v *Tabulce 8, 9, 10, 11 a 12*. Experimenty opět probíhaly 180 min, odběr vzorků a jejich zpracování bylo stejné, jako v případě stanovení míry adsorpce DMSO na fotokatalyzátor.

U fotokatalyzátorů bylo také provedeno testování na vyluhování síranů. Do reaktoru R1 s 1 000 ml demineralizované vody (u které byla stanovena koncentrace síranů, bráno jako počáteční hodnota) byl vždy vložen 1 g příslušného fotokatalyzátoru (P25, AV01, P90 a PRETIOX). Experiment probíhal po dobu 24 hodin bez zdroje záření za stálého míchání magnetickým míchadlem při 500 rpm a při 25 °C. Vzorky o objemu 20 ml byly ze všech nádob odebírány po 4 h, 8 h a 24 h, následně byly odstředěny při 11 000 rpm po dobu 15 min a byla stanovena koncentrace přítomných síranů pomocí IC.

Tabulka 8: Intenzity záření UV-A lampy

Intenzita 1	0,624 W/cm ²
Intenzita 2	0,894 W/cm ²
Intenzita 3	1,284 W/cm ²

Tabulka 9: Provedené experimenty s TiO₂ P25

P25	
R1	R2
0,5 g/l, intenz. 3	1 g/l, intenz. 3
1 g/l, intenz. 3	3 g/l intenz. 3
3 g/l, intenz. 3	
4 g/l intenz. 3	
1 g/l intenz. 2	
1 g/l intenz. 1	
3 g/l, intenz. 1	

Tabulka 10: Provedené experimenty s TiO₂ AV01

A01	
R1	R2
0,5 g/l, intenz. 3	1 g/l, intenz. 3
1 g/l, intenz. 3	3 g/l intenz. 3
3 g/l, intenz. 3	
4 g/l intenz. 3	
1 g/l intenz. 2	
1 g/l intenz. 1	
3 g/l, intenz. 1	

Tabulka 11: Provedené experimenty s TiO₂ P90

P90	
R1	R2
0,5 g/l, intenz. 3	1 g/l, intenz. 3
1 g/l, intenz. 3	3 g/l intenz. 3
3 g/l, intenz. 3	
4 g/l intenz. 3	
1 g/l intenz. 2	
1 g/l intenz. 1	

Tabulka 12: Provedené experimenty s TiO₂ PRETIOXEM

PRETIOX	
R1	R2
0,5 g/l, intenz. 3	1 g/l, intenz. 3
1 g/l, intenz. 3	3 g/l intenz. 3
3 g/l, intenz. 3	
4 g/l intenz. 3	
1 g/l intenz. 2	
1 g/l intenz. 1	

3.3.3 Fotodegradace pesticidů

Alachlor, Acetochlor, Metolachlor

Ze zásobního roztoku daného pesticidu (alachlor, metolachlor, acetochlor) o koncentracích 100 mg/l byl nejprve připraven reakční roztok o počáteční koncentraci 10 mg/l tak, že do 1 000 ml odměrné baňky bylo odměřeno 100 ml zásobního roztoku pesticidu a doplněno demineralizovanou vodou po rysku.

Tento roztok byl vždy následně přelit do R1 nebo R2 a řádně promíchán magnetickým míchadlem při 500 rpm při 25 °C po dobu 5 minut a odebrán počáteční vzorek bez fotokatalyzátoru (vzorek značen v práci jako 0/0). Poté byl do roztoku přidán zvolený fotokatalyzátor a po dalším promíchání po dobu 10 minut byl odebrán vzorek s fotokatalyzátorem (vzorek značen v práci jako 0/TiO₂). Následně byl zapnut zdroj UV-A záření a spuštěna fotokatalýza. Ve stanovených časových intervalech byly pipetou odebírány vzorky o objemu 20 ml po dobu 180 minut. Ty byly opět odstředěny při 11 000 rpm po dobu 15 min a analyzovány pomocí HPLC-MS, formou servisního měření na katedře Analytické chemie. Dále bylo u těchto vzorků provedeno stanovení hodnoty CHSK_{Cr} (chemická spotřeba kyslíku). Každý experiment byl 3x zopakován a data v tabulce a v grafu jsou pak průměrné hodnoty z těchto 3 sérií měření.

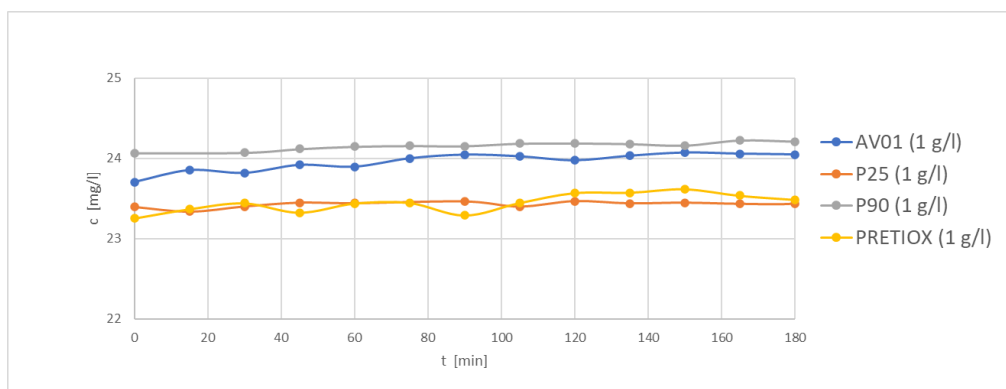
Hodnota CHSK byla stanovována pomocí kyvetových testů Hach Lange (ISO 15705) LCI 400 (rozsah 0 – 1 000 mg/l). Do každé předpřipravené kyvety byly pipetovány 2 ml vzorku, obsah byl řádně promíchán a kyvety byly umístěny do termobloku na 150 °C po dobu 120 minut. Následně se nechaly vychladit na laboratorní teplotu a poté byly proměřeny na spektrofotometru, který si sám podle čarových kódů na jednotlivých kyvetách nastavil potřebné parametry a změřil hodnotu CHSK.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Optimalizace podmínek fotokatalýzy s dimethylsulfoxidem

4.1.1 Ověření adsorpce dimethylsulfoxidu

Postupně byla testována sorpce DMSO na jednotlivých fotokatalyzátorech o koncentracích 1 g/l. Každý experiment byl 3x zopakován a data v tabulce a v grafu jsou pak průměrné hodnoty z těchto 3 sérií měření. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v *Tabulce 13* a v grafické podobě jsou znázorněny na *Obr. 10*. Jak je patrné, u žádného z testovaných fotokatalyzátorů nedošlo během testů k významné adsorpci DMSO.



Obr. 10: Ověření adsorpce DMSO na fotokatalyzátorech

Tabulka 13: Průměrná koncentrace DMSO v průběhu adsorpce u jednotlivých fotokatalyzátorů

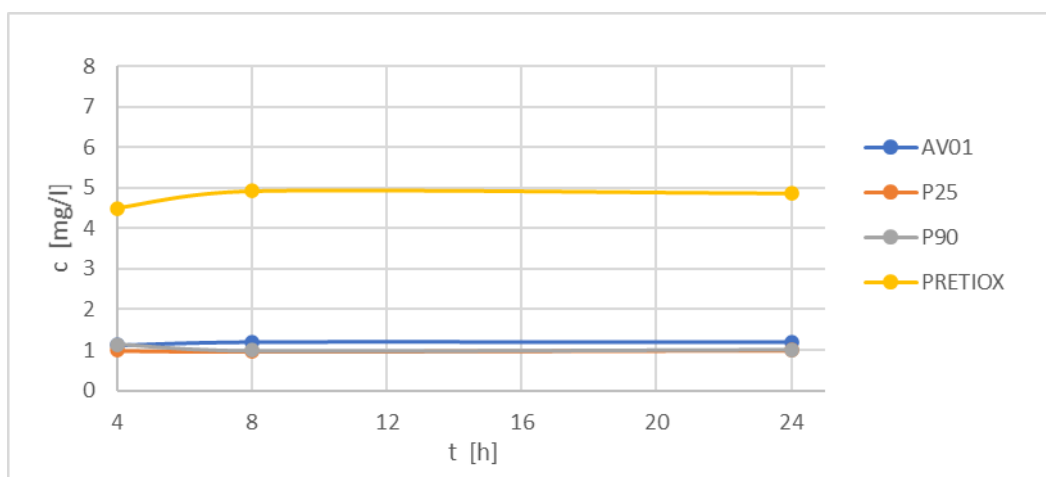
Čas odběru [min]	Koncentrace [mg/l]			
	AV01	P25	P90	PRETIOX
0/0	23,9769	23,4469	24,2327	23,6606
0/TiO ₂	23,7031	23,3965	24,0667	23,2535
15	23,8518	23,3395	-	23,3682
30	23,8172	23,4020	24,0725	23,4420
45	23,9174	23,4478	24,1180	23,3258
60	23,8949	23,4419	24,1473	23,4392
75	24,0000	-	24,1566	23,4470
90	24,0461	23,4625	24,1540	23,2919
105	24,0255	23,4011	24,1855	23,4449
120	23,9753	23,4668	24,1881	23,5692
135	24,0321	23,4402	24,1809	23,5735
150	24,0725	23,4483	24,1615	23,6170
165	24,0585	23,4341	24,2252	23,5360
180	24,0492	23,4353	24,2115	23,4855

4.1.2 Vyluhování síranů

Výsledným produktem degradace DMSO jsou sírany. V rámci práce proto také bylo ověřeno, zda nedochází, případně v jaké míře dochází, k vyluhování síranů přímo ze samotného fotokatalyzátoru. Počáteční hodnota koncentrace síranů v použité demineralizované vodě byla 0,897 mg/l. Stanovené hodnoty síranů po vyluhování u jednotlivých typů fotokatalyzátorů jsou uvedeny v *Tabulce 14*. Z dat je zřejmé, že u fotokatalyzátorů AV01, P25 a P90 k vyluhování prakticky nedocházelo, naopak u PRETIOXU bylo vyluhování jasně znatelné, jak je vidět na *Obr. 11*. Přítomnost síranů v případě fotokatalyzátoru PRETIOX je způsobena tím, že je vyráběn tzv. sulfátovým způsobem, tj. za pomoci kyseliny sírové. Oproti očekávání nebylo vyluhování síranů pozorováno u fotokatalyzátoru AV01, který také patří do produktové řady podniku Precheza a je vyráběn sulfátovým způsobem. Roli zde patrně hrají ještě další faktory, jako je například povrchová úprava atd.

Tabulka 14: Vyluhování síranů z fotokatalyzátorů

Sírany [mg/l]	AV01	P25	P90	PRETIOX
4 h	1,1155	0,9885	1,128	4,494
8 h	1,196	0,975	0,986	4,923
24 h	1,195	0,997	1,011	4,867



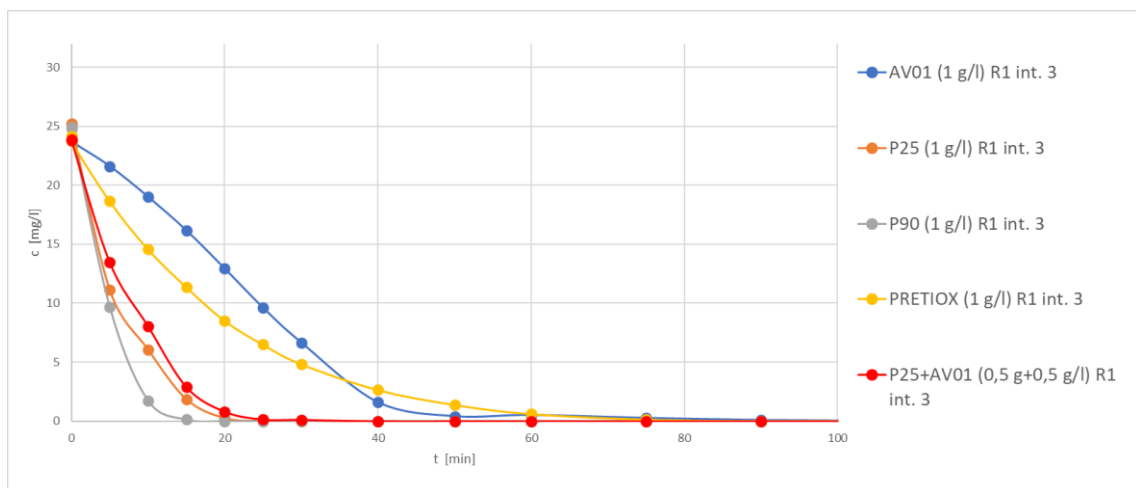
Obr. 11: Vyluhování síranů u fotokatalyzátorů

4.1.3 Degradace dimethylsulfoxidu

Za použití jednotlivých fotokatalyzátorů (AV01, P25, P90 a PRETIOXU) byla provedena postupná fotokatalytická degradace DMSO. Byl sledován vliv druhu fotokatalyzátoru, intenzita záření UV-A lampy a typ reaktoru na průběh fotokatalýzy. Každý experiment byl 3x zopakován a data v grafech a v tabulkách jsou pak opět průměrné hodnoty z těchto 3 sérií měření. Celková doba experimentů byla vždy 180 minut. Tato doba byla však potřebná jen u fotokatalyzátoru PRETIOX a při použití zbylých typů fotokatalyzátorů docházelo k poklesu koncentrace DMSO daleko rychleji a DMSO byl degradován za zhruba poloviční čas.

V literatuře⁶⁵ je popsán vliv intenzity použitého záření na fotokatalýzu, z literatury vyplývá, že při nárůstu intenzity světla dochází ke zvýšené excitaci elektronů a tím i ke zvýšené degradaci dané látky. Dále je zde⁶⁵ i popsáno, jaký vliv má množství fotokatalyzátoru na průběh fotokatalýzy. Čím větší množství katalyzátoru se použije, tím více je aktivních míst na povrchu, která mohou absorbovat více fotonů a produkovat tak více OH• radikálů. V publikaci⁶⁶ popisují i negativní vliv zvýšeného množství katalyzátoru na průběh degradace, kdy dochází ke vzniku neprůhlednosti roztoku, což vede ke sníženému pronikání toku fotonů v reaktoru a může dojít ke snížené rychlosti degradace. Výsledky experimentů s jednotlivými typy fotokatalyzátorů jsou uvedeny v následujících kapitolách a jak je z nich patrné, potvrdily výše uvedené závěry z literatury.

V souladu s výsledky zveřejněnými v jiných pracích⁶⁷ byl DMSO nejrychleji degradován fotokatalyzátorem P90 a také průběh degradace byl srovnatelný. Stejně tak velmi podobný průběh s literaturou měl fotokatalyzátor P25. Na *Obr. 12* je znázorněn průběh degradace DMSO o počáteční koncentraci 20 mg/l za intenzity záření 3. Je patrné, že u P90 došlo k degradaci nejrychleji. U P25 byla počáteční rychlost degradace totožná s P90, ale později došlo ke zpomalení rychlosti. Nejpomalejší odstranění DMSO bylo u fotokatalyzátoru PRETIOX, kdy došlo ke 100% odstranění až v 90. minutě. Lze tedy říci, že experimentální průběh fotokatalýzy DMSO s P25, P90 a AV01 odpovídá poznatkům z literatury i přesto, že v literatuře byla počáteční koncentrace DMSO poloviční.

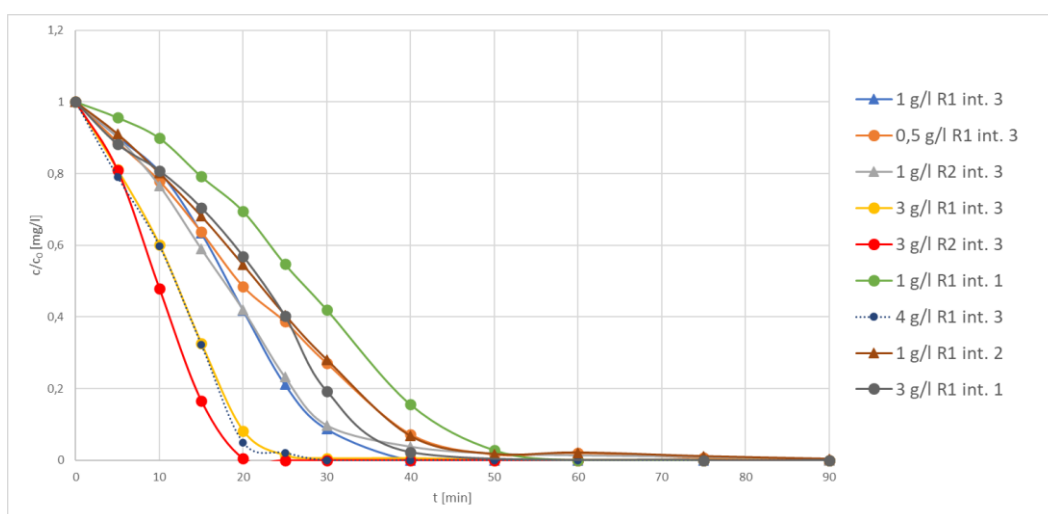


Obr. 12: Fotokatalýza DMSO o počáteční koncentraci 20 mg/l

4.1.3.1 Fotokatalyzátor AV01

Na *Obr. 13* je vyobrazen souhrnný graf fotokatalýzy DMSO za použití fotokatalyzátoru AV01, přičemž byl sledován vliv koncentrace fotokatalyzátoru, vliv intenzity záření a osvětlené plochy v reaktoru. Jak je z grafu patrné, ve všech případech bylo dosaženo 100% odbourání DMSO. Nejpomaleji proběhla degradace DMSO s 1 g/l AV01 v R1 při intenzitě 1. Naopak nejrychleji došlo k degradaci v případě, kdy byla použita koncentrace 3 g/l, reaktor R2 a intenzita 3. V *Tabulce 16* jsou uvedeny účinnosti degradace DMSO pro jednotlivé testy s AV01. Chybovost měření se pohybovala okolo 5 %.

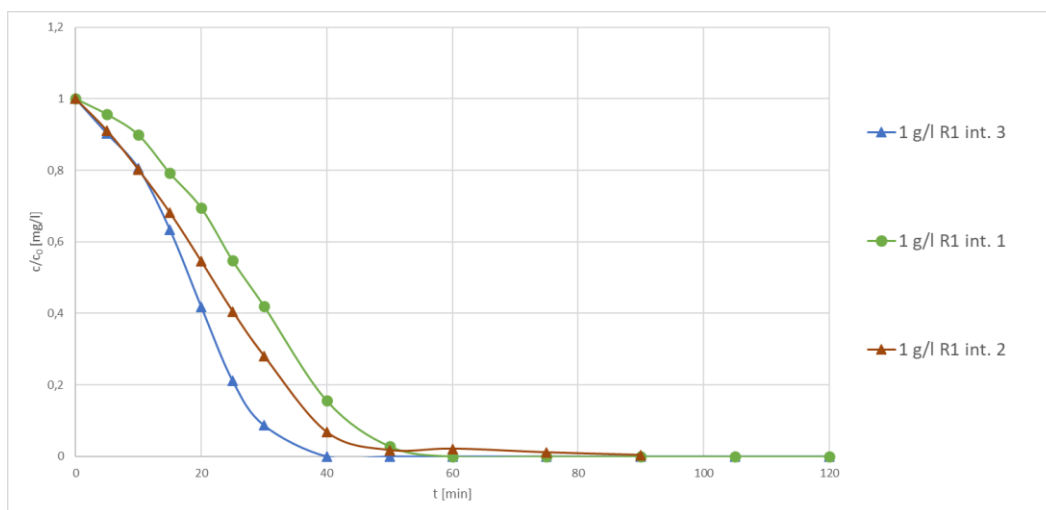
Vliv jednotlivých faktorů je pro větší přehlednost uveden níže v samostatných grafech.



Obr. 13: Souhrnný graf degradace DMSO s fotokatalyzátorem AV01

Vliv intenzity UV-A záření na průběh fotokatalýzy s AV01

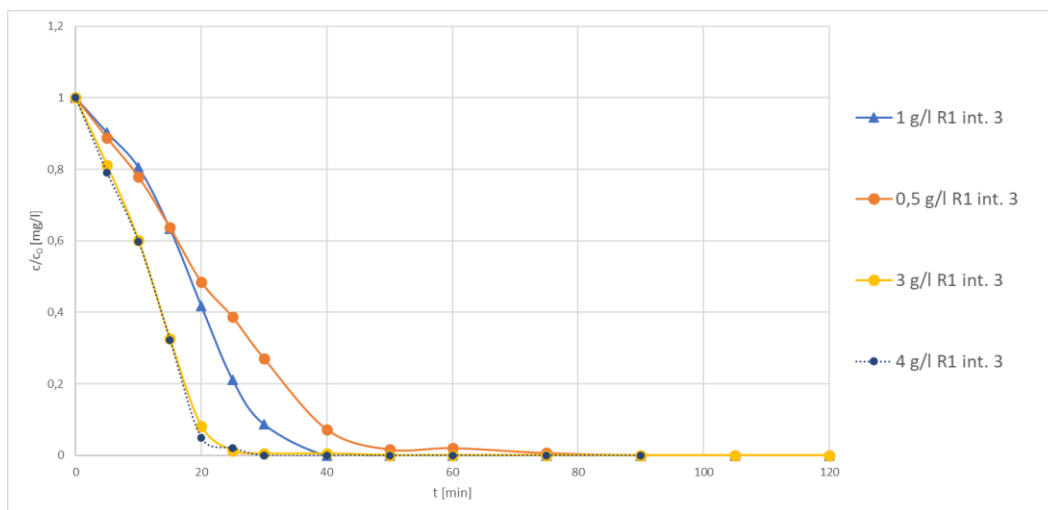
Úbytek koncentrace DMSO s AV01 za různé intenzity UV-A záření je zobrazen na Obr. 14. Je patrné, že při intenzitě 1 a 2 oproti intenzitě 3 dochází k pomalejšímu poklesu DMSO, kdežto u intenzity 3 je rychlost degradace strmější a ke 100% odstranění DMSO dochází v čase 40 minut. Odpovídá to tedy očekávání, že při vyšší intenzitě dochází k rychlejší degradaci DMSO.



Obr. 14: Vliv intenzity UV-A záření na fotokatalýzu s AV01

Vliv koncentrace AV01 na průběh fotokatalýzy

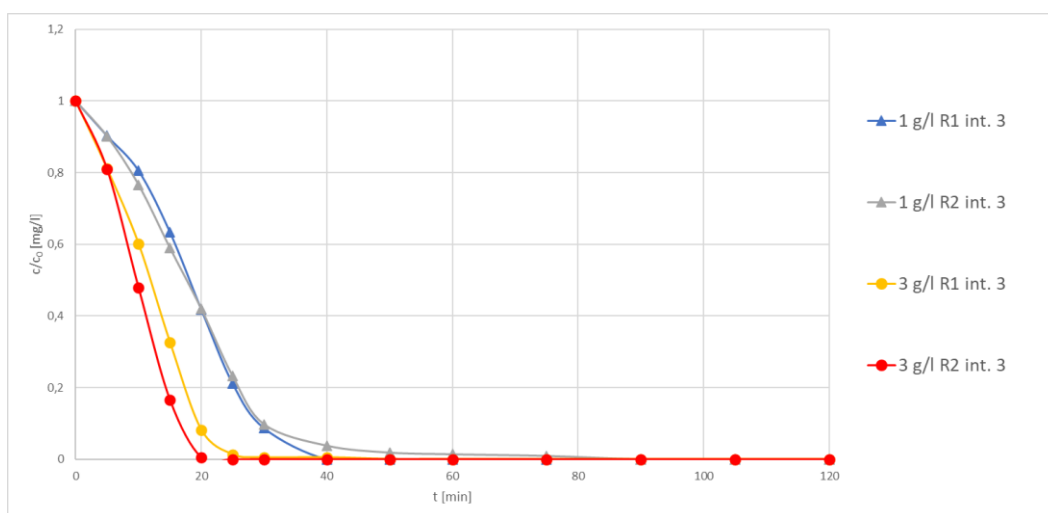
Rozdílné koncentrace fotokatalyzátoru TiO₂ AV01 mají také vliv na fotokatalýzu a rychlost degradace DMSO a u AV01 byl ze všech testovaných fotokatalyzátorů pozorován největší vliv koncentrace fotokatalyzátoru na rychlost degradace. Ze závislosti na Obr. 15 lze vidět, že při koncentraci 3 a 4 g/l bylo po 30 minutách odstraněno prakticky 100 % DMSO, zatímco u navážek 0,5 g/l a 1 g/l byl DMSO odstraněn až po 40, resp. 90 minutách. Dále je zde patrný téměř totožný průběh počátku degradace pro koncentrace 0,5 a 1 g/l, přičemž po cca 20 minutách dochází u nejnižší koncentrace fotokatalyzátoru ke zpomalení degradace. V případě zbylých dvou koncentrací (3 a 4 g/l) je průběh degradace prakticky totožný. Na základě těchto experimentů je zřejmé, že optimální koncentrace z hlediska účinnosti degradace je 3 g/l, koncentrace 4 g/l už ke zvýšení rychlosti degradace nevedla a je tedy neekonomická. Nicméně na základě doporučení z předchozích studií^{68, 69} a lepší porovnání fotokatalyzátorů mezi sebou bylo pro degradaci pesticidů použito koncentrace 1 g/l.



Obr. 15: Vliv koncentrace AV01 na průběh fotokatalýzy

Vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy AV01

Fotokatalýza závisí i na velikosti osvětlené plochy reaktoru. Porovnání mezi R1 (285,12 cm²) a R2 (429,3 cm²) lze vidět na Obr. 16. Je patrné, že při použití koncentrace fotokatalyzátoru 3 g/l je degradace DMSO v reaktoru R2 rychlejší, než v reaktoru R1. To odpovídá očekávání, že větší osvětlená plocha vede k lepšímu kontaktu fotokatalyzátoru se zářením, a tudíž k větší tvorbě hydroxylových radikálů a rychlejší degradaci. U koncentrace 1 g/l však takto jednoznačný závěr učinit nelze, protože oba průběhy jsou si velmi podobné a prakticky se překrývají. Jak je z obrázku patrné, daleko větší vliv na degradaci měla koncentrace fotokatalyzátoru, než velikost ozářené plochy.



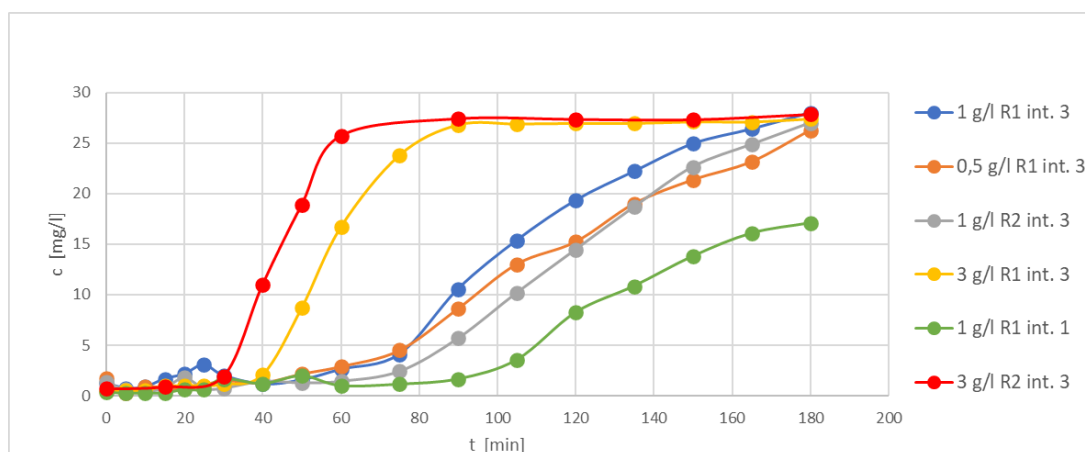
Obr. 16: Vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy u AV01

Vznik síranů během fotokatalýzy s AV01

Na *Obr. 17* můžeme vidět průběžný vznik síranů během fotokatalýzy DMSO za použití TiO_2 AV01. Je patrné, že nejrychleji bylo dosaženo teoretické koncentrace vzniklých síranů u navážky 3 g/l v R2 o intenzitě 3 (z 20 mg/l DMSO by při úplné degradaci a mineralizaci mělo teoreticky vzniknout 24,615 mg/l síranů). Téměř shodný průběh byl u navážky 3 g/l v R1 o intenzitě 3, akorát zde došlo k pozdějšímu nástupu konečné koncentrace síranů. Vznik síranů u navážky 1 g/l o intenzitě 3 byl rychlejší v R1 než v R2. Lze říci, že čím menší intenzita záření UV-A lampy, tím pomaleji vznikají sírany. Z *Tabulky 15*, kde jsou zobrazené teoretické výtěžky síranů, lze vyčíst, že nejvyšší výtěžek síranů nastal u navážky 3 g/l v R2 při intenzitě 3, naopak nejmenší výtěžek 57,92 % nastal u navážky 1 g/l v R1 při intenzitě 1.

Ideální podmínky při degradaci DMSO při použití katalyzátoru AV01 nastaly u navážek 3 g/l za intenzity 3 jak v R1, tak i v R2, kdy se teoretický výtěžek síranů pohyboval okolo 99,5 %. Vysoké teoretické výtěžky jsou i u navážky 1 g/l při intenzitě 3 v R1 i v R2, které se pohybují okolo 94 %.

Z výsledků je patrné, že při nižší intenzitě sice došlo k úplné degradaci DMSO, ale nedošlo k jeho úplné mineralizaci, tj. vzniku síranů. Pro úplnou mineralizaci, tj. odstranění i vzniklých meziproductů by bylo zapotřebí delšího času experimentu.



Obr. 17: Vznik síranů během fotokatalýzy DMSO s AV01

Tabulka 15: Porovnání výtěžků síranů vzniklých při fotokatalýze s AV01 s teoretickým množstvím

AV01		Teoret. výtěžek síranů [%]	
R1	int. 3	0,5 g/l	91,20
		1 g/l	94,30
		3 g/l	99,43
	int. 1	1 g/l	57,92
R2	int. 3	1 g/l	93,63
		3 g/l	99,50

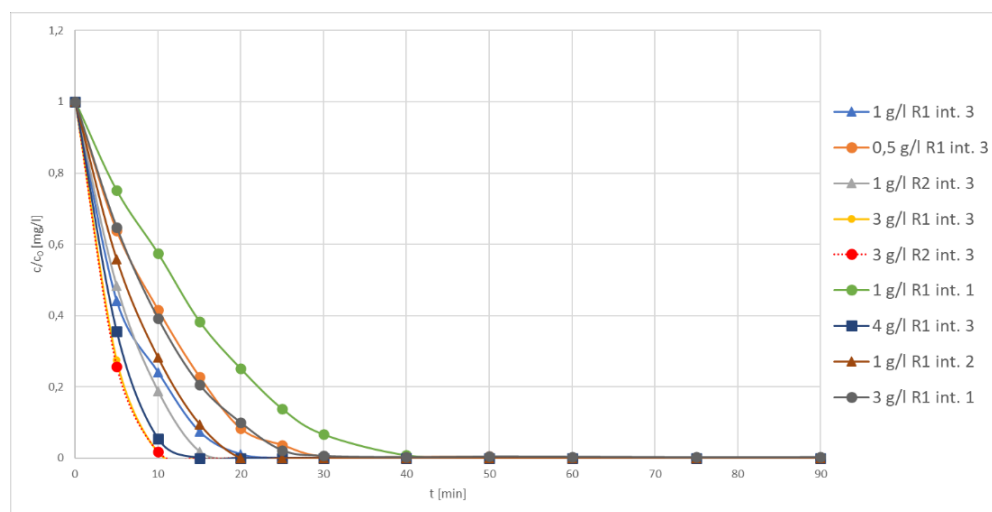
Tabulka 16: Účinnost degradace DMSO za fotokatalýzy s AV01

Degradace DMSO [%]									
AV01	Reaktor 1						Reaktor 2		
	intenzita 3				intenzita 2	intenzita 1		intenzita 3	
čas odběru [min]	0,5 g/l	1 g/l	3 g/l	4 g/l	1 g/l	1 g/l	3 g/l	1 g/l	3 g/l
0/0	0	0	0	0	0	0	0,00	0	0
0/TiO2	0,17	0,08	0,34	2,24	1,84	2,25	0,92	0,18	0,23
5	11,37	9,82	19,15	22,70	10,58	6,52	12,59	10,05	19,27
10	22,21	19,54	40,04	41,50	21,34	12,13	19,90	23,52	52,20
15	36,37	36,66	67,44	68,42	33,13	22,60	30,16	41,11	83,43
20	51,58	58,25	91,86	95,17	46,50	32,12	43,60	58,11	99,51
25	61,42	78,95	98,71	97,95	60,23	46,51	60,13	76,89	100
30	72,98	91,33	99,54	100	72,47	58,97	80,95	90,30	
40	92,78	100	99,53		93,40	84,82	97,83	96,23	
50	98,35		100		98,33	97,24	100	98,14	
60	97,94				97,92	100		98,61	
75	99,32				98,95			99,07	
90	100				99,67			100	
105					100				

4.1.3.2 Fotokatalyzátor P25

Průběh fotokatalýzy DMSO s fotokatalyzátorem P25 lze vidět na *Obr.18*. Z obrázku je zřejmé, že nejrychleji byl ze 100 % odstraněn DMSO při koncentraci fotokatalyzátoru 3 g/l při intenzitě 3 a to v obou reaktorech. Nejpomaleji proběhla degradace DMSO při koncentraci 1 g/l za intenzity 1 v R1. V *Tabulce 18* jsou uvedeny účinnosti degradace DMSO pro jednotlivé experimenty s P25. Chybovost sérií měření se pohybovala okolo 5 %.

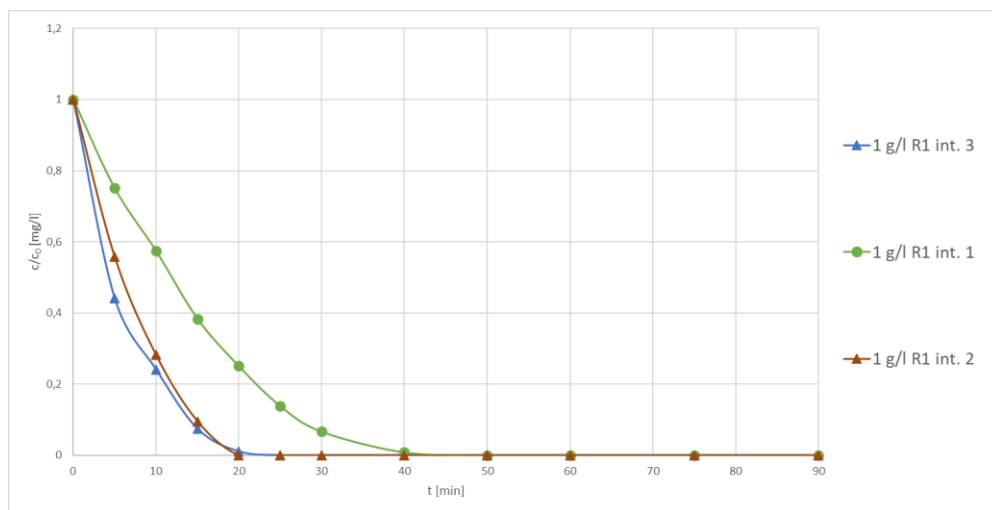
Vliv jednotlivých faktorů je pro větší přehlednost opět uveden níže v samostatných grafech.



Obr. 18: Souhrnný graf degradace DMSO s fotokatalyzátorem P25

Vliv intenzity UV-A záření na průběh fotokatalýzy s P25

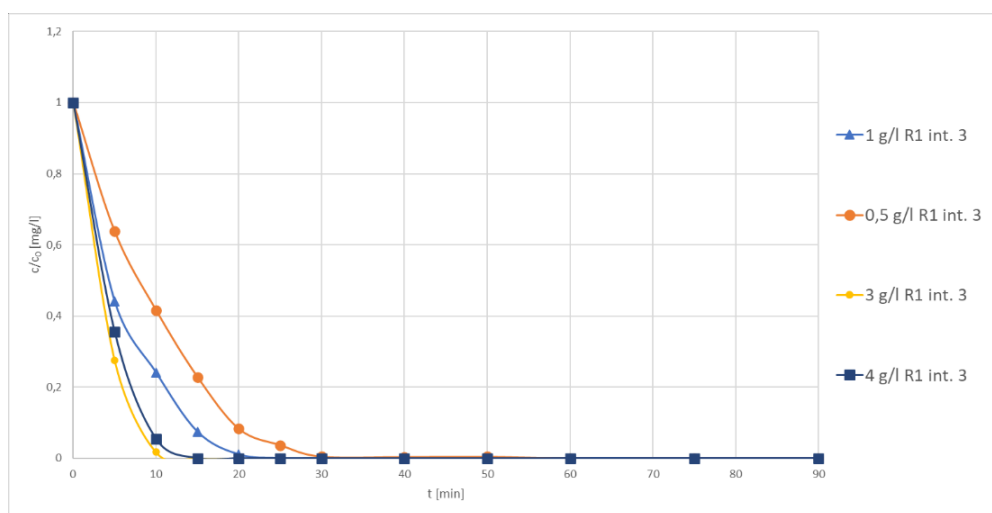
U fotokatalýzy s P25 došlo v počátku degradace nejrychleji k poklesu koncentrace DMSO u intenzity 3 a 2, jak je znázorněno na *Obr.19*, kdy do 25 minut bylo odstraněno prakticky 100 % DMSO. U intenzity 1 došlo k pomalejšímu poklesu koncentrace, nicméně i tak došlo po 50 minutách k úplnému odstranění DMSO. Je tedy patrné, že u fotokatalyzátoru P25 a jeho koncentrace 1 g/l je optimální intenzita záření 2 a zvýšení již nevede ke zvýšení efektivity degradace.



Obr. 19: Vliv intenzity UV-A záření na fotokatalýzu s P25

Vliv koncentrace P25 na průběh fotokatalýzy

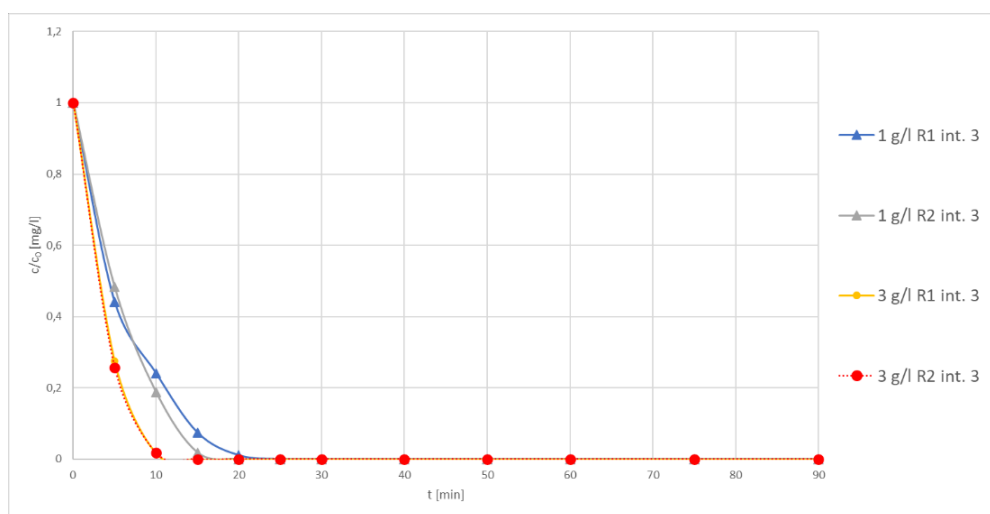
Na *Obr. 20* je vidět, že nejrychleji došlo k poklesu koncentrace DMSO při fotokatalýze s 3 g/l a 4 g/l do 15 minut. V souladu s fotokatalyzátorem AV01, kde nejpomalejší degradace byla u koncentrace 0,5 g/l, u fotokatalyzátoru P25 se jednalo o tutéž koncentraci, kdy bylo dosaženo 100% degradace DMSO po 60 minutách. Na základě doporučení z literatury^{68, 69} a těchto výsledků, kdy použití koncentrace 1 g/l nevedlo k výrazně horším výsledkům, než u koncentrací 3 a 4 g/l, byla pro odstranění pesticidů zvolena koncentrace 1 g/l.



Obr. 20: Vliv koncentrace P25 na průběh fotokatalýzy

Vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy s P25

Úbytek koncentrace DMSO u navážky 3 g/l byl v R1 a R2 téměř totožný, jak je uvedeno na *Obr.21*. V R2 při navážce 1 g/l byl ze 100 % odstraněn DMSO do 20 minut, v R1 byla účinnost odstranění v tento čas 98,96 %. Na rozdíl od AV01, kdy v různých reaktorech fotokatalýza probíhala do 105 minut, byl veškerý DMSO pomocí P25 odstraněn do 25 min. I zde platí při navážce 1 g/l, že větší osvětlená plocha vede k lepšímu kontaktu fotokatalyzátoru se zářením, a tudíž k rychlejší degradaci, byť rozdíl není nikterak velký. Opět se prokázalo, že větší vliv než velikost ozářené plochy měla koncentrace fotokatalyzátoru, byť tento vliv není tak významný, jako byl u AV01.

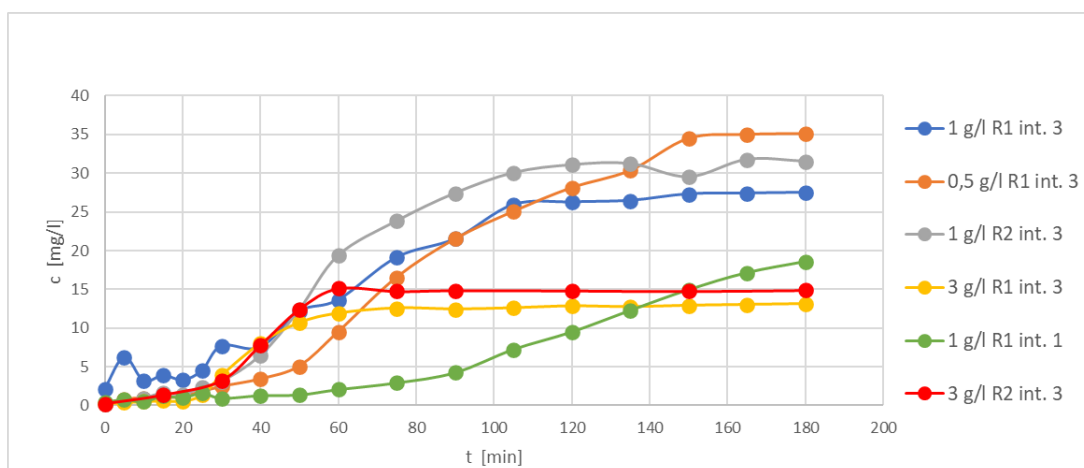


Obr. 21: Vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy u P25

Vznik síranů během fotokatalýzy s P25

Průběh vzniku síranů u fotodegradace DMSO za použití P25 u koncentrace 1 g/l pro intenzitu záření 3 je v R1 a R2 skoro stejný, akorát s tím rozdílem, že počáteční rychlost vzniku síranů (okolo 60 minut) byla v R2 rychlejší než v R1, jak je znázorněno na *Obr. 22*. U koncentrace 3 g/l za intenzity 3 byl v obou reaktorech průběh také obdobný, stejně jako u navážky 1 g/l došlo i zde nejprve k rychlejšímu vzniku síranu v R2. Z *Tabulky 17* můžeme vyčíst, že nejvíce se stanovená koncentrace síranů blíží teoretickému výtěžku u koncentrace 0,5 g/l v R1 za intenzity 3. Poloviční výtěžek oproti teoretickému je u koncentrací 3 g/l za intenzity 3 (v R1 51,74 % a v R2 51,56 %) a u koncentrace 1 g/l za intenzity 1 v R1 (53,41 %). Jak je patrné, na rozdíl od fotokatalyzátoru AV01 u P25 nedošlo u vyšších navážek fotokatalyzátoru ke vzniku síranů v očekávaném množství. Podíváme-li se však na grafickou

závislost množství síranů a vezmeme-li v úvahu také rychlost degradace DMSO u koncentrací 3 g/l, je zřejmé, že sírany dosáhly svého maxima v čase cca 60 minut a dále již se jejich koncentrace nezvyšovala. To ale neodpovídá představě, že by v roztoku zůstaly nějaké meziprodukty, které jsou dále degradovatelné. Je tedy pravděpodobnější, že tato koncentrace již odpovídá možnému maximu a odpověď na otázku, proč se tak významně liší od očekávané teoretické hodnoty bude předmětem dalšího zkoumání.



Obr. 22: Vznik síranů během fotokatalýzy DMSO s P25

Tabulka 17: Porovnání výtěžků síranů vzniklých při fotokatalýze s P25 s teoretickým množstvím

P25		Teoret. výtěžek síranů [%]	
R1	int. 3	0,5 g/l	92,24
		1 g/l	88,78
		3 g/l	51,74
R2	int. 3	1 g/l	86,86
		3 g/l	51,56

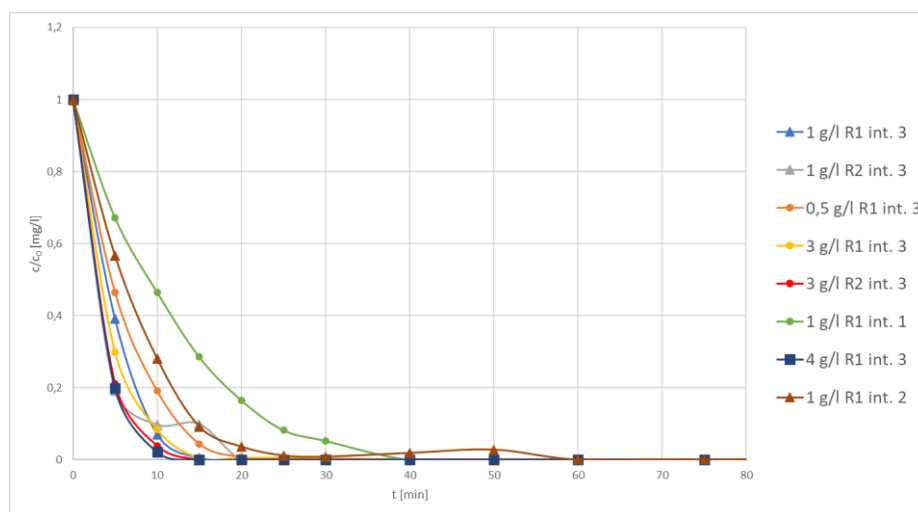
Tabulka 18: Účinnost degradace DMSO za fotokatalýzy s P25

Degradace DMSO [%]									
P25	Reaktor 1							Reaktor 2	
	intenzita 3				intenzita 2	intenzita 1		intenzita 3	
čas odběru [min]	0,5 g/l	1 g/l	3 g/l	4 g/l	1 g/l	1 g/l	3 g/l	1 g/l	3 g/l
0/0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0/TiO2	0,07	-0,08	0,47	0,82	-0,36	-2,27	0,90	0,03	0,32
5	36,25	55,85	72,60	64,75	44,01	23,21	35,80	51,73	74,34
10	58,39	75,90	98,27	94,62	71,72	41,26	61,15	81,20	98,28
15	77,13	92,58	100	100	90,41	60,75	79,52	98,14	100
20	91,70	98,96			100	74,35	90,13	100	
25	96,29	100				85,85	97,80		
30	99,50					93,18	99,33		
40	99,61					99,13	99,69		
50	99,54					100	99,51		
60	100						99,57		
75							99,73		
90							99,68		
105							100		

4.1.3.3 Fotokatalyzátor P90

Na Obr. 23 je uveden souhrnný graf pro fotokatalýzu DMSO s P90 s různými navážkami, za různé intenzity záření a v různých reaktorech. V Tabulce 20 jsou uvedeny účinnosti degradace DMSO u jednotlivých navážek P90 a za různých intenzit. Chybovost stanovení se pohybovala okolo 5 %.

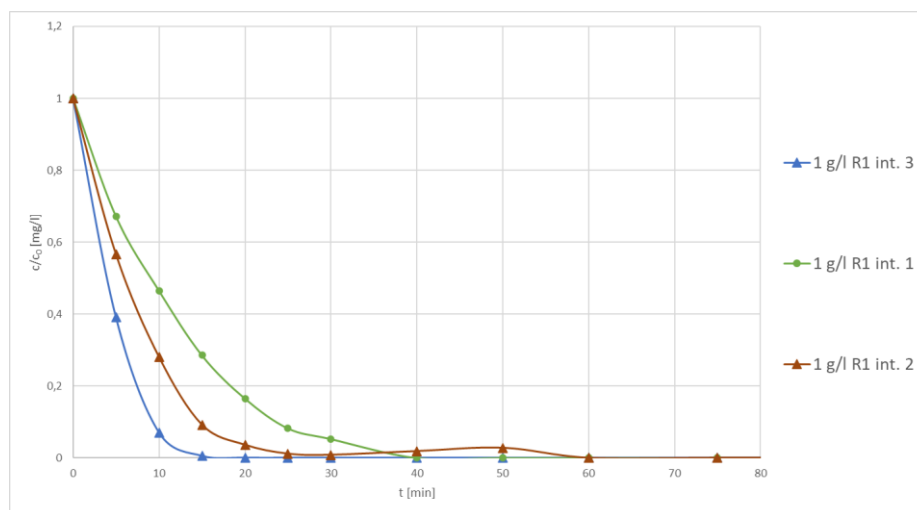
Vliv jednotlivých faktorů je opět pro větší přehlednost uveden níže v samostatných grafech.



Obr. 23: Souhrnný graf degradace DMSO s fotokatalyzátorem P90

Vliv intenzity UV-A záření na průběh fotokatalýzy s P90

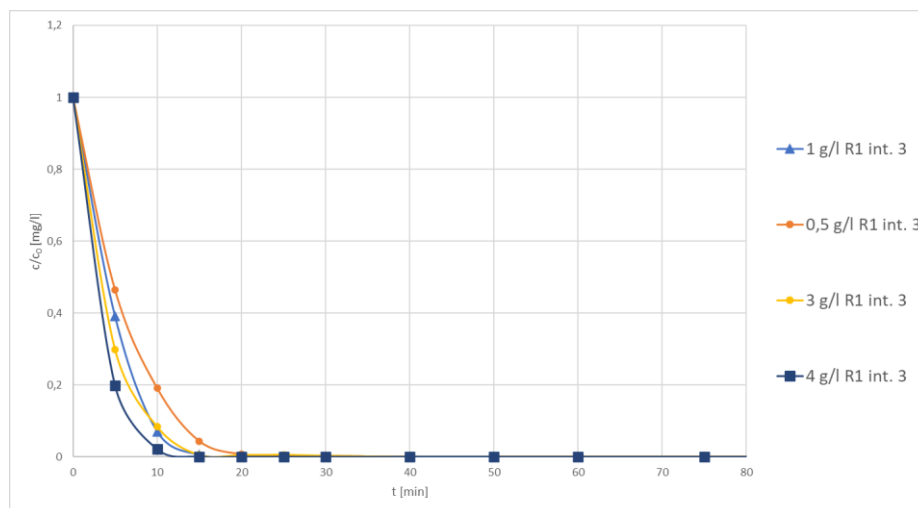
U P90 došlo nejrychleji k poklesu koncentrace DMSO k nulovým hodnotám při intenzitě 3 a to v 20. minutě fotokatalýzy, stejně tak jako u AV01. Nejpomaleji došlo k degradaci při použití nejnižší hodnoty intenzity záření, tj. stupně 1. Na *Obr. 24* je znázorněn průběh fotokatalýzy za různé intenzity UV-A záření. I v tomto případě se potvrdilo, že rychlost degradace je závislá na intenzitě záření UV-A zdroje.



Obr. 24: Vliv intenzity UV-A záření na fotokatalýzu s P90

Vliv koncentrace P90 na průběh fotokatalýzy

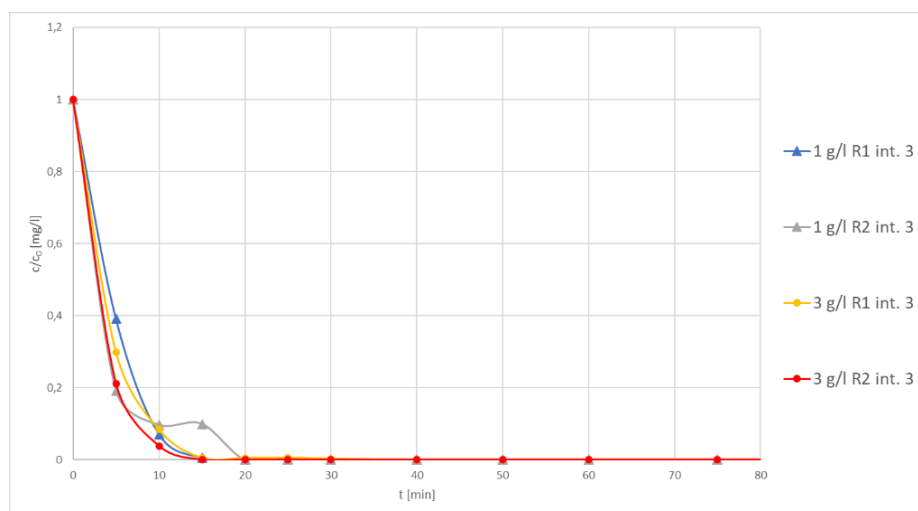
Jak je vidět na *Obr. 25*, nejrychleji probíhala degradace DMSO u koncentrace fotokatalyzátoru 4 g/l, nejpomaleji pak u koncentrace 0,5 g/l. Jak je však z výsledků patrné, vliv koncentrace je v případě fotokatalyzátoru P25 daleko menší, než tomu bylo u předešlých typů AV01 a P25, rozdíl mezi 1 a 3 g/l je prakticky zanedbatelný. Pro tento typ, tedy na základě těchto výsledků jako optimální koncentraci fotokatalyzátoru, lze zvolit 1 g/l.



Obr. 25: Vliv koncentrace P90 na průběh fotokatalýzy

Vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy s P90

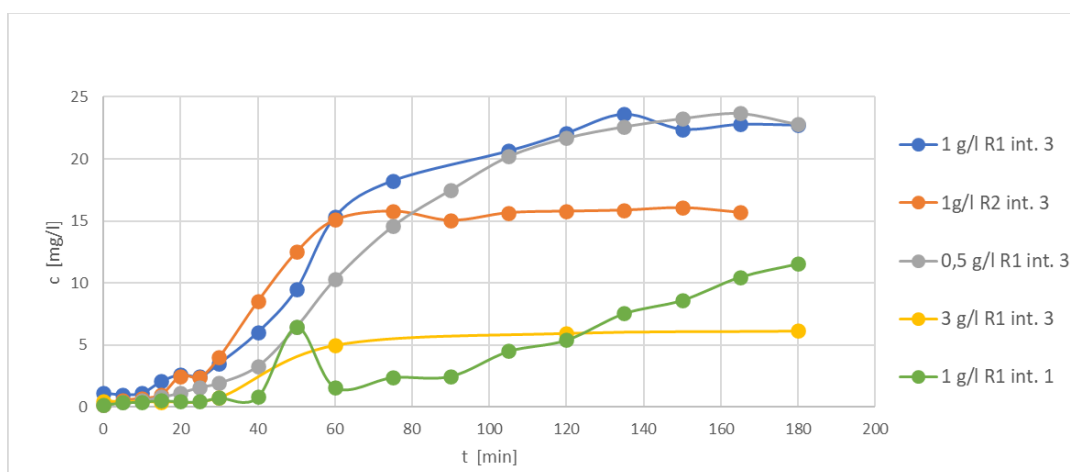
Na *Obr. 26* je možné vidět vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy s P90. Ze závislosti je patrné, že v případě fotokatalyzátoru P90 byla rychlost degradace DMSO v reaktoru R2 (větší ozářená plocha) vyšší, avšak rozdíl je prakticky nevýznamný. Na rozdíl od fotokatalyzátorů AV01 a P25 není v případě P90 tak významný rozdíl v závislosti na koncentraci (1 g/l vs. 3 g/l).



Obr. 26: Vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy u P90

Vznik síranů během fotokatalýzy s P90

Průběh vzniku síranů během fotodegradace DMSO u koncentrace 1 g/l za intenzity 3 je v R1 a v R2 odlišný, jak můžeme vidět na *Obr. 27*. Přestože dle průběhu závislosti a porovnáním s daty ze samotné degradace DMSO můžeme konstatovat, že bylo dosaženo maximální hodnoty vzniklých síranů, stejně jako v případě fotokatalyzátoru P25 nebylo dosaženo hodnoty odpovídající teorii. V případě reaktoru R1 a koncentrace 1 g/l je výtěžek 74,25 % oproti teorii, v R2 je to 65,26 % - viz *Tabulka 19*. Největší rozdíl mezi reálným a teoretickým výtěžkem je u koncentrace fotokatalyzátoru 3 g/l za intenzity 3 v R1, kde výtěžek byl pouhých 21,08 % oproti teorii. U koncentrace 3 g/l v R2 byl průběh obdobný, a výtěžek také jen 26,21 %. Stejně jako v případě předešlého fotokatalyzátoru P25 tento rozdíl mezi dosaženým a teoretickým výtěžkem síranů nebyl zatím vysvětlen a bude předmětem dalšího výzkumu.



Obr. 27: Vznik síranů během fotokatalýzy DMSO s P90

Tabulka 19: Porovnání výtěžků síranů vzniklých při fotokatalýze s P90 s teoretickým množstvím

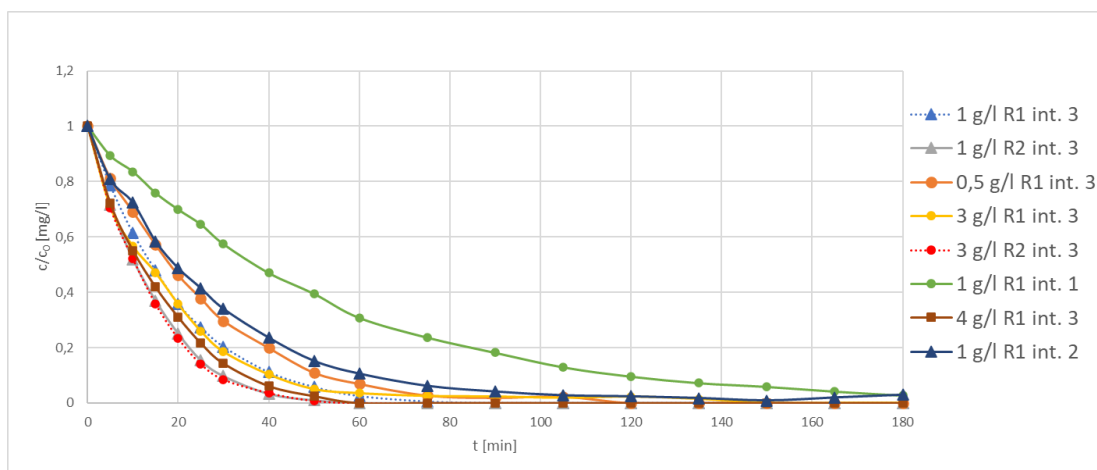
P90		Teoret. výtěžek síranů [%]	
R1	int. 3	0,5 g/l	79,88
		1 g/l	74,25
		3 g/l	21,08
R2	int. 3	1 g/l	39,06
		1 g/l	65,26
		3 g/l	26,21

Tabulka 20: Účinnost degradace DMSO za fotokatalýzy s P90

Degradace DMSO [%]								
P90	Reaktor 1						Reaktor 2	
	intenzita 3				intenzita 2	intenzita 1	intenzita 3	
čas odběru [min]	0,5 g/l	1 g/l	3 g/l	4 g/l	1 g/l	1 g/l	1 g/l	3 g/l
0/0	0	0	0		0	0	0	0
0/TiO2	0,87	0,31	0,83	0	0,42	2,94	1,76	1,65
5	53,99	61,05	70,44	1,31	43,66	34,83	81,14	79,19
10	81,02	92,99	91,71	80,46	72,05	54,86	90,40	96,20
15	95,63	99,48	99,50	97,89	90,83	72,29	90,22	100
20	99,26	100	99,53	100	96,40	83,95	100	
25	99,74		99,46		98,85	91,99		
30	99,68		99,72		99,17	94,88		
40	100		100		98,15	100		
50					97,23			
60					100			

4.1.3.4 Fotokatalyzátor PRETIOX

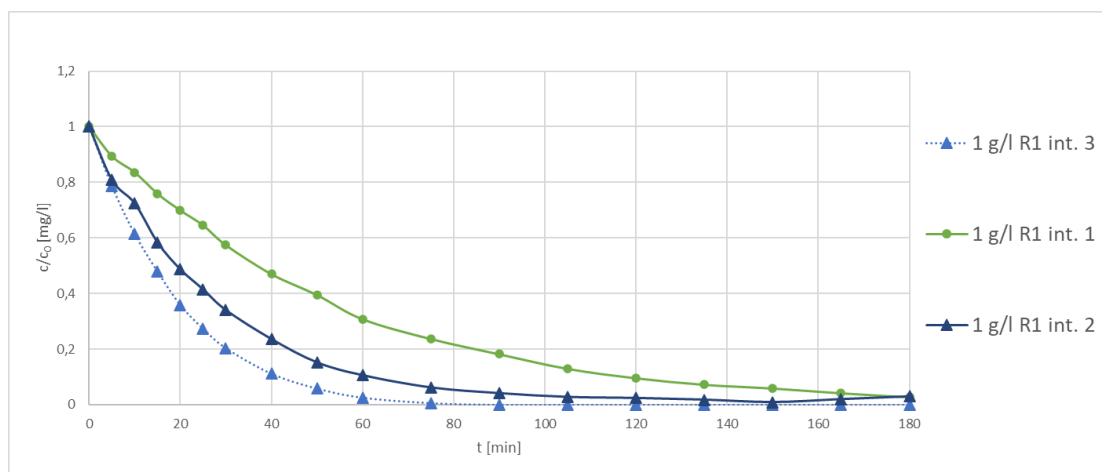
Souhrnný graf na Obr. 28 zobrazuje průběh degradace DMSO s fotokatalyzátorem PRETIOX. Z grafu je patrné, že při fotokatalýze s PRETIOXEM docházelo ke snižování koncentrace DMSO pomaleji než s ostatními fotokatalyzátory. V Tabulce 22 jsou uvedeny účinnosti degradace pro jednotlivé koncentrace PRETIOXU a pro různé intenzity UV-A záření. Chybovost měření se pohybovala okolo 5 %. Vliv jednotlivých faktorů je pro větší přehlednost uveden níže v samostatných grafech.



Obr. 28: Souhrnný graf degradace DMSO s fotokatalyzátorem PRETIOX

Vliv intenzity UV-A záření na průběh fotokatalýzy s PRETIOXEM

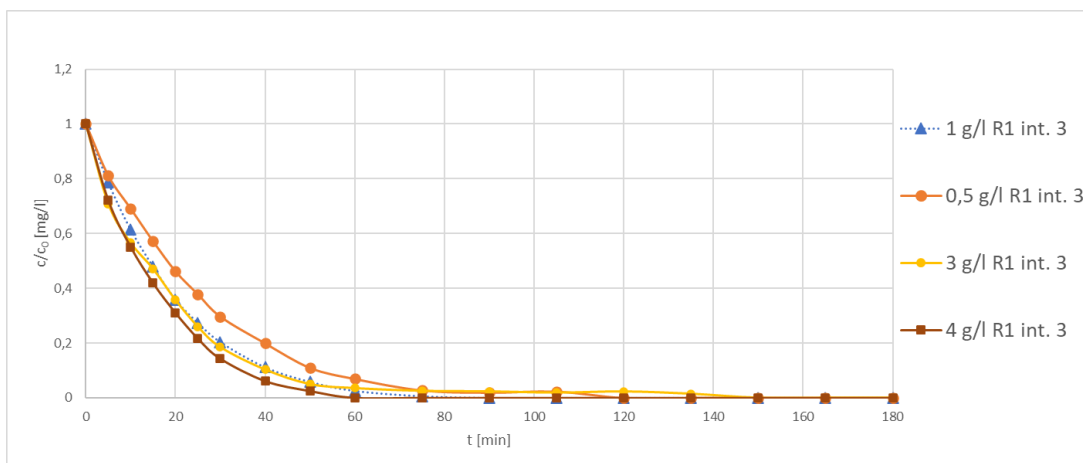
V porovnání s ostatními fotokatalyzátory, kdy 100% degradace DMSO proběhla ve všech případech do 105 minut, u PRETIOXU docházelo při intenzitě 1 k poklesu koncentrace DMSO po celou dobu experimentu, která byla 180 minut. Při intenzitě 1 byla účinnost degradace v 180. minutě 97,31 %. Opět se projevil pozitivní vliv intenzity záření, kdy s vyšší intenzitou došlo k rychlejší degradaci DMSO.



Obr. 29: Vliv intenzity UV-A záření na fotokatalýzu s PRETIOXEM

Vliv koncentrace PRETIOXU na průběh fotokatalýzy

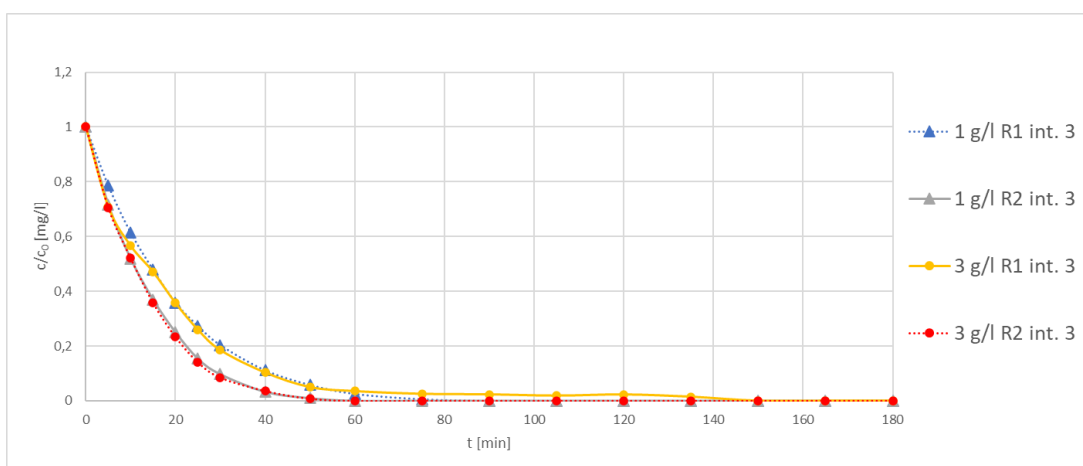
Úbytek DMSO při různých koncentracích PRETIOXU měl skoro ve všech případech identický průběh, s výjimkou koncentrace 0,5 g/l, kdy docházelo z počátku k pomalejšímu poklesu. Nejrychleji proběhla fotokatalýza u koncentrace 4 g/l, kdy bylo dosaženo 100% degradace po 60 minutách. Průběh fotokatalýzy s různými koncentracemi PRETIOXU popisuje *Obr. 30*. Tyto experimenty ukázaly, že v případě PRETIOXU zvyšování koncentrace fotokatalyzátoru nemělo prakticky žádný významně pozitivní vliv na rychlost degradace DMSO.



Obr. 30: Vliv koncentrace PRETIOXU na průběh fotokatalýzy

Vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy s PRETIOXEM

Z Obr. 31 lze vyčíst, že na rozdíl od předešlých typů fotokatalyzátorů byla degradace DMSO ve stejném typu reaktoru pro obě koncentrace skoro identická. V tomto případě tedy neplatí, že významnější vliv má koncentrace použitého fotokatalyzátoru, ale z grafu je patrné, že v reaktoru R2 byla degradace DMSO rychlejší. Nejpomaleji proběhla degradace u koncentrace 3 g/l v R1 do 150 minut, v R2 proběhla do 60 minut. V R1 s koncentrací 1 g/l proběhlo úplné odstranění DMSO do 90 minut, v R2 do 60 minut.

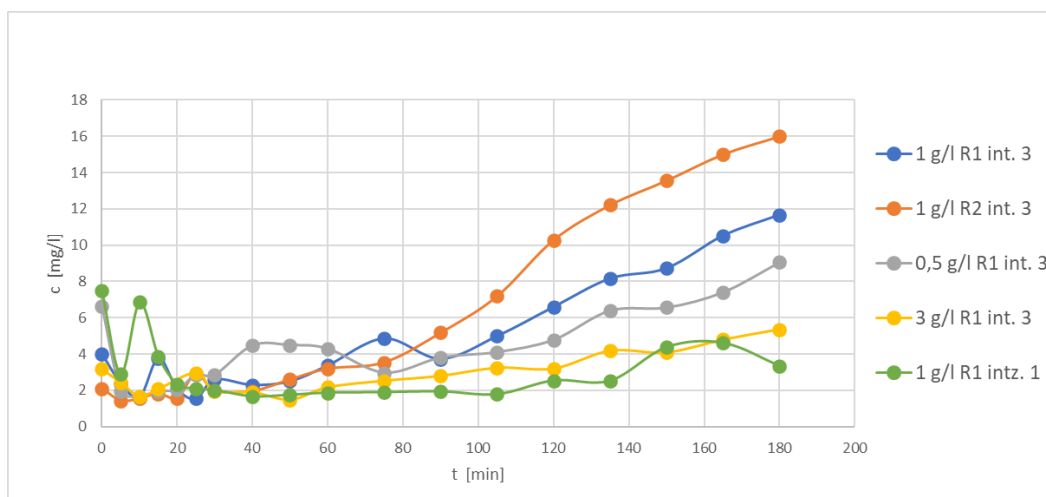


Obr. 31: Vliv reaktoru na průběh fotokatalýzy s PRETIOXEM

Vznik síranů během fotokatalýzy s PRETIOXEM

Na Obr. 32 je znázorněn graf vzniku síranů při degradaci DMSO s PRETIOXEM. Nejvyššího výtěžku bylo dosaženo při použití koncentrace 1 g/l v R2 při intenzitě 3, ale i tak to bylo pouze 64,27 % oproti teorii, jak je uvedeno v Tabulce 21.

Z průběhu závislostí je dále patrné, že ve všech případech stále docházelo k růstu koncentrace síranů, což znamená, že v čase ukončení experimentů (po 180 minutách) stále ještě nedošlo k úplné degradaci až na finální produkty, tj. na sírany. Nejen z tohoto pohledu, ale i na základě výše uvedených výsledků degradace samotného DMSO je zřejmé, že PRETIOX je ze všech čtyř testovaných fotokatalyzátorů nejhorší.



Obr. 32: Vznik síranů během fotokatalýzy DMSO s PRETIOXEM

Tabulka 21: Porovnání výtěžků síranů vzniklých při fotokatalýze s PRETIOX s teoretickým množstvím

PRETIOX		Teoret. výtěžek síranů [%]	
R1	int. 3	0,5 g/l	33,46
		1 g/l	39,35
		3 g/l	20,22
R2	int. 3	1 g/l	64,27
		3 g/l	39,24

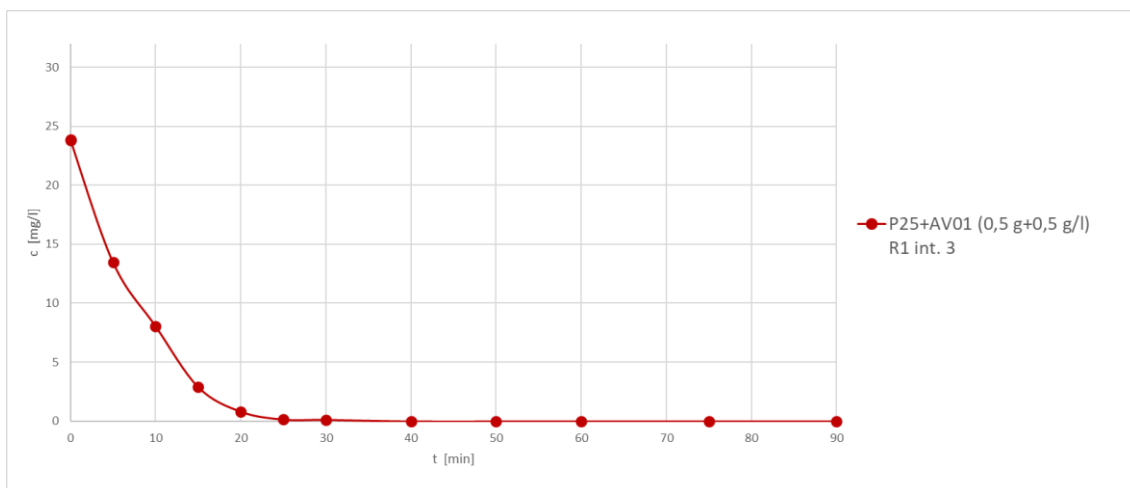
Tabulka 22: Účinnost degradace DMSO za fotokatalýzy s PRETIOXEM

Degradace DMSO [%]								
PRETIOX	Reaktor 1						Reaktor 2	
	intenzita 3				intenzita 2	intenzita 1	intenzita 3	
čas odběru [min]	0,5 g/l	1 g/l	3 g/l	4 g/l	1 g/l	1 g/l	1 g/l	3 g/l
0/0	0	0	0	0	0	0	0	0
0/TiO2	-0,16	1,64	-0,43	1,28	-0,08	1,55	0,72	0,08
5	18,75	22,74	28,88	28,85	19,14	12,03	28,80	29,56
10	30,79	39,61	43,18	45,64	27,57	17,70	48,43	48,00
15	42,78	52,90	52,75	58,68	41,66	25,28	63,33	64,34
20	53,75	64,75	64,19	69,39	51,29	31,18	75,17	76,71
25	62,14	73,08	73,99	78,67	58,53	36,47	84,76	85,97
30	70,27	79,95	81,44	85,89	65,97	43,47	90,36	91,54
40	80,07	89,01	89,68	93,94	76,42	53,74	96,73	96,39
50	89,02	94,23	95,01	97,53	84,82	61,14	99,03	99,21
60	93,05	97,45	96,49	100	89,43	69,71	100	100
75	97,27	99,38	97,47		93,83	76,69		
90	98,06	100	97,67		95,88	82,10		
105	97,67		98,13		97,25	87,25		
120	100		97,71		97,61	90,58		
135			98,54		98,23	92,89		
150			100		99,09	94,20		
165					98,04	95,88		
180					97,05	97,31		

4.1.3.5 Testování směsi fotokatalyzátorů AV01 + P25

V rámci testování byl proveden také pokus degradace DMSO za použití směsi fotokatalyzátorů AV01 a P25 v poměru 1:1 (konkrétně bylo použito 0,5 g AV01 + 0,5 g P25, tj. výsledná koncentrace byla 1 g/l).

Na Obr. 33 je znázorněn graf degradace DMSO s touto kombinací fotokatalyzátorů a jak je patrné, DMSO byl ze 100 % odstraněn do 40 minut od začátku reakce, jak lze vidět také z dat v Tabulce 24.

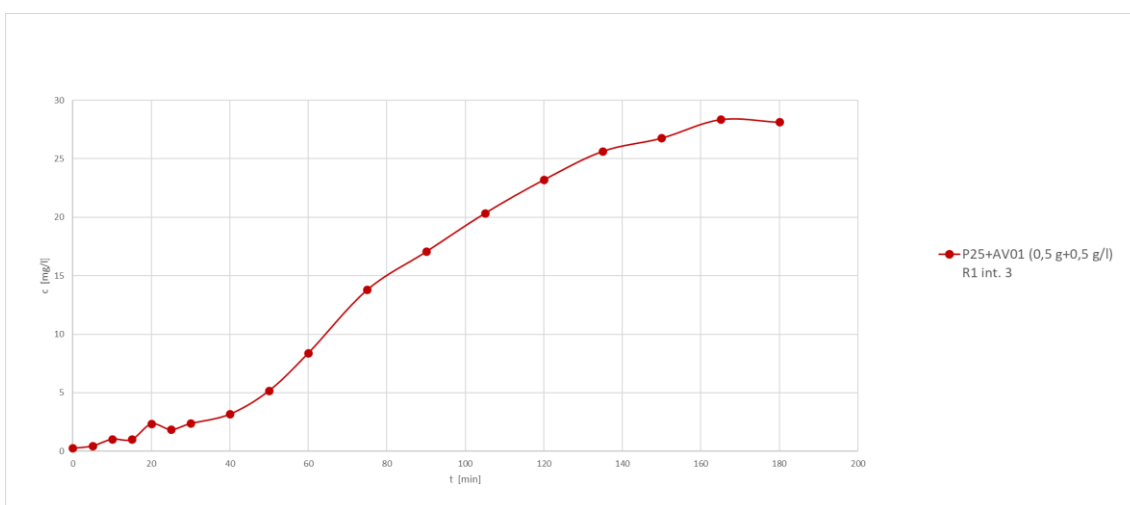


Obr. 33: Graf degradace DMSO s fotokatalyzátory AV01 + P25

Vznik síranů během fotokatalýzy s AV01 + P25

Z Obr. 34 je patrné, že vznik síranů při fotokatalýze DMSO s AV01 + P25 je postupný a nedochází k žádným velkým odchylkám. Výtěžek síranů v porovnání s teorií je uveden v Tabulce 23.

Na základě tohoto jednoho experimentu lze velmi předběžně konstatovat, že kombinace více druhů fotokatalyzátorů by mohla vést k lepším výsledkům, než když se použije pouze jeden samotný druh. Nicméně vzhledem k časové náročnosti (velký počet možných kombinací atd.), nebyl tento směr výzkumu v rámci diplomové práce dále rozvíjen. Mohl by však být jistě náplní dalšího výzkumu na pracovišti, kde byla diplomové práce realizována.



Obr. 34: Vznik síranů během fotokatalýzy DMSO s AV01 + P25

Tabulka 23: Výtěžek síranů vzniklých při fotokatalýze s AV01 + P25 s teoretickým množstvím

AV01 + P25		Teoret. výtěžek síranů [%]	
R1	int. 3	0,5 g + 0,5 g/l	95,86

Tabulka 24: Účinnost degradace DMSO za fotokatalýzy s AV01 + P25

Degradace DMSO [%]	
AV01 + P25	Reaktor 1 intenzita 3
čas odběru [min]	0,5 g + 0,5 g
0/0	0
0/TiO ₂	0,28
5	43,71
10	66,30
15	87,84
20	96,55
25	99,34
30	99,47
40	100

4.1.4 Rychlostní konstanty při fotokatalýze DMSO s TiO₂

Pro jednotlivé experimenty degradace DMSO byly také vypočteny rychlostní konstanty pro reakci 1. řádu. Rychlostní konstanty (k) uvedené v *Tabulce 25* byly odečtené z grafu ze závislosti $\ln(c)$ na čase. Je-li tato závislost lineární, pak se jedná o zmíněnou rovnici 1. řádu. Čím vyšší je hodnota rychlostní konstanty, tím rychleji reakce probíhá.

Se zvyšujícím se výkonem UV-A lampy docházelo k rychlejší degradaci DMSO, což je v souladu s výsledky dalších autorů⁶⁸. Z výsledků je např. patrné, že při stejné koncentraci fotokatalyzátoru daného typu s rostoucí intenzitou záření ve stejném reaktoru rostla také hodnota rychlostní konstanty (např. pro 1 g/l P25 v R1 při intenzitě 1 byla hodnota rychlostní konstanty pro degradaci DMSO $k = 7,76 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, při intenzitě 2 $k = 1,55 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ a při intenzitě 3 byla $k = 1,68 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$), výjimkou je fotokatalyzátor AV01.

Z *Tabulky 25* je patrné, že vliv na průběh degradace DMSO má i koncentrace konkrétního fotokatalyzátoru. Při vzrůstající koncentraci v rozmezí 0,5 g/l - 3 g/l za intenzity 3 docházelo skoro vždy k mírnému růstu rychlosti degradace. Snížení rychlosti při koncentraci 4 g/l mohlo být způsobeno nehomogenním mícháním v reaktoru a docházelo při

tak velkém množství navážky k usazování fotokatalyzátoru v rozích nádoby. Dalším důvodem mohl být vznik neprůhlednosti roztoku, což vedlo ke špatnému pronikání fotonů v reaktoru.

Z hodnot rychlostních konstant je také patrné, že použití směsi fotokatalyzátorů AV01 a P25 vedlo ke zvýšení reakční rychlosti v porovnání s případy, kdy bylo použito stejné koncentrace (1 g/l) ale vždy pouze jednoho typu fotokatalyzátoru.

Tabulka 25: Rychlostní konstanty fotokatalyzátorů

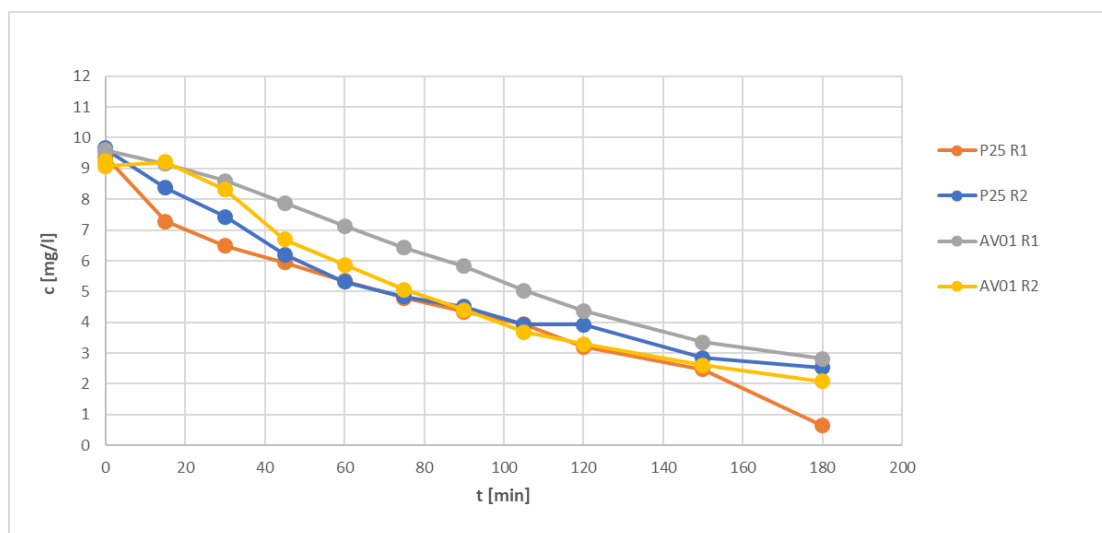
Rychlostní konstanta [s^{-1}]					
	AV01	P25	P90	PRETIOX	AV01+P25
intenzita 1					
1 g/l R1	$2,84 \cdot 10^{-2}$	$7,76 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,96 \cdot 10^{-2}$	-
3 g/l R1	$3,43 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-1}$	-	-	-
intenzita 2					
1 g/l R1	$9,23 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-1}$	$1,73 \cdot 10^{-1}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$	-
intenzita 3					
0,5 g/l R1	$7,42 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-1}$	$2,49 \cdot 10^{-1}$	$4,61 \cdot 10^{-2}$	-
1 g/l R1	$6,94 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-1}$	$3,50 \cdot 10^{-1}$	$5,99 \cdot 10^{-2}$	-
1 g/l R2	$7,36 \cdot 10^{-2}$	$2,58 \cdot 10^{-1}$	$2,33 \cdot 10^{-1}$	$9,17 \cdot 10^{-2}$	-
3 g/l R1	$1,89 \cdot 10^{-2}$	$4,05 \cdot 10^{-1}$	$2,96 \cdot 10^{-1}$	$4,12 \cdot 10^{-2}$	-
3 g/l R2	$3,27 \cdot 10^{-2}$	$4,06 \cdot 10^{-1}$	$3,25 \cdot 10^{-1}$	$9,42 \cdot 10^{-2}$	-
4 g/l R1	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{-1}$	$3,84 \cdot 10^{-1}$	$7,30 \cdot 10^{-2}$	-
0,5 g/l + 0,5 g/l R1	-	-	-	-	$1,97 \cdot 10^{-1}$

4.2 Fotokatalýza pesticidů

4.2.1 Acetochlor

K heterogenní fotokatalýze acetochloru byly použity fotokatalyzátory P25 a AV01 při intenzitě 3 UV-A lampy. Z Obr. 35 a z Tabulek 26, 27 je patrné, že degradace pesticidu nejlépe proběhla u P25 v R1 s účinností ve 180. minutě 93,09 %, ve zbylých případech se účinnost odstranění acetochloru pohybovala okolo 70 – 78 %. Průběh degradace byl ve všech případech prakticky totožný, nebyl pozorován významný vliv použitého typu reaktoru, a tudíž velikosti ozářené plochy.

Každý experiment byl proveden 3x a data v tabulkách a v grafu jsou pak průměrné hodnoty z těchto 3 sérií měření.



Obr. 35: Fotokatalýza acetochloru s P25 a AV01

Tabulka 26: Vypočítané hodnoty při fotokatalýze acetochloru s P25

Fotokatalyzátor P25						
čas degradace [min]	Reaktor 1			Reaktor 2		
	Koncentrace [mg/l]	Sm. odchylka [mg/l]	Odstraněno [%]	Koncentrace [mg/l]	Sm. Odchylka [mg/l]	Odstraněno [%]
0/0	9,226	0,053	0	9,684	0,013	0
0/TiO ₂	9,380	0,010	-1,67	9,640	0,003	0
15	7,287	0,007	21,02	8,377	0,003	13,50
30	6,484	0,042	29,72	7,429	0,009	23,28
45	5,944	0,025	35,58	6,195	0,009	36,03
60	5,346	0,040	42,05	5,310	0,012	45,16
75	4,792	0,014	48,06	4,843	0,017	49,99
90	4,347	0,008	52,88	4,503	0,020	53,50
105	3,944	0,000	57,25	3,928	0,003	59,44
120	3,199	0,013	65,33	3,919	0,010	59,53
150	2,472	0,037	73,20	2,849	0,011	70,58
180	0,638	0,016	93,09	2,535	0,010	73,83

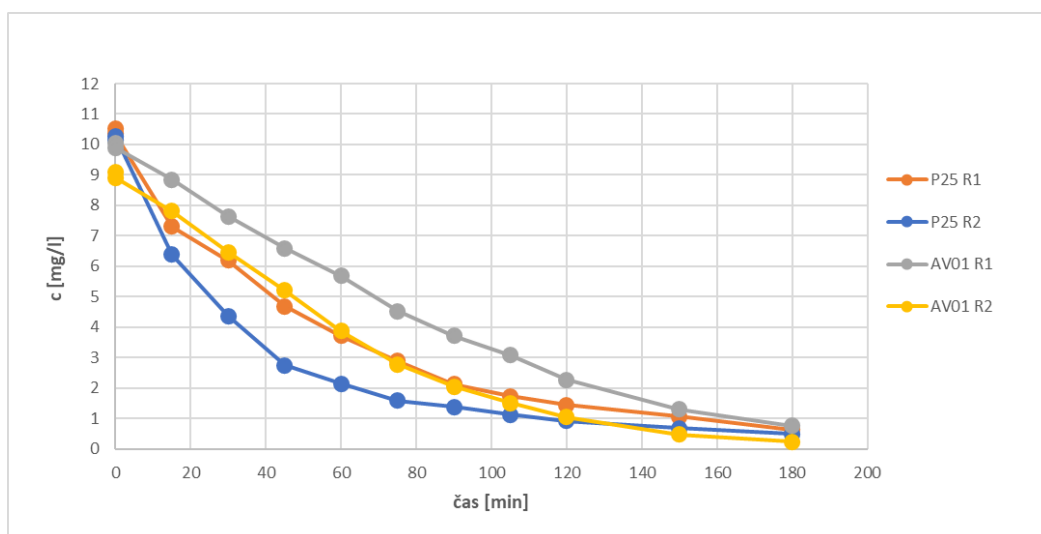
Tabulka 27: Vypočítané hodnoty při fotokatalýze acetochloru s AV01

Fotokatalyzátor AV01						
čas degradace [min]	Reaktor 1			Reaktor 2		
	Koncentrace [mg/l]	Sm. odchylka [mg/l]	Odstraněno [%]	Koncentrace [mg/l]	Sm. Odchylka [mg/l]	Odstraněno [%]
0/0	9,564	0,071	0	9,247	0,017	0
0/TiO ₂	9,600	0,035	-0,38	9,084	0,013	1,76
15	9,153	0,016	4,29	9,209	0,027	0,41
30	8,594	0,057	10,14	8,310	0,022	10,13
45	7,876	0,042	17,65	6,700	0,015	27,54
60	7,127	0,056	25,48	5,871	0,032	36,50
75	6,428	0,028	32,79	5,060	0,005	45,28
90	5,832	0,004	39,02	4,409	0,022	52,31
105	5,030	0,010	47,40	3,688	0,044	60,11
120	4,371	0,013	54,29	3,290	0,013	64,42
150	3,360	0,032	64,87	2,608	0,043	71,79
180	2,811	0,003	70,61	2,088	0,004	77,42

4.2.2 Alachlor

Pro fotodegradaci alachloru byly taktéž použity pouze dva typy fotokatalyzátorů, vybrané na základě předešlých experimentů s DMSO, a to P25 a AV01. Závislost úbytku koncentrace alachloru na čase fotokatalýzy je uvedena v grafu na *Obr. 36*. Úbytek koncentrace alachloru byl u obou katalyzátorů v R2 rychlejší než v R1, což odpovídá předpokladu, že při osvětlení větší plochy dojde k rychlejší degradaci pesticidu. Nejvyšší účinnost odstranění alachloru byla 97,48 % u fotokatalyzátoru AV01 v R2. Účinnost u ostatních případů se pohybovala mezi 93 % - 95 %. V případě degradace alachloru je patrný také odlišný průběh degradace za použití P25 v reaktoru R2, který se od prakticky lineárních závislostí úbytku alachloru (ale také acetochloru) liší a z dat je patrné, že degradace byly z počátku o poznání rychlejší.

Každý experiment byl proveden 3x a data v tabulkách a v grafu jsou pak průměrné hodnoty z těchto 3 sérií měření.



Obr. 36: Fotokatalýza alachloru s P25 a AV01

Tabulka 28: Vypočítané hodnoty při fotokatalýze alachloru s P25

Fotokatalyzátor P25						
čas degradace [min]	Reaktor 1			Reaktor 2		
	Koncentrace [mg/l]	Sm. odchylka [mg/l]	Odstraněno [%]	Koncentrace [mg/l]	Sm. Odchylka [mg/l]	Odstraněno [%]
0/0	10,532	0,028	0	10,137	0,137	0
0/TiO ₂	10,361	0,016	1,63	10,267	0,008	0
15	7,297	0,024	30,71	6,378	0,039	37,09
30	6,188	0,026	41,25	4,363	0,056	56,96
45	4,684	0,055	55,53	2,741	0,037	72,96
60	3,718	0,395	64,70	2,136	0,012	78,92
75	2,884	0,017	72,61	1,584	0,024	84,37
90	2,124	0,016	79,83	1,381	0,040	86,38
105	1,733	0,120	83,55	1,134	0,013	88,82
120	1,437	0,096	86,35	0,924	0,031	90,89
150	1,063	0,010	89,91	0,681	0,006	93,28
180	0,638	0,016	93,94	0,494	0,018	95,13

Tabulka 29: Vypočítané hodnoty při fotokatalýze alachloru s AV01

Fotokatalyzátor AV01						
čas degradace [min]	Reaktor 1			Reaktor 2		
	Koncentrace [mg/l]	Sm. odchylka [mg/l]	Odstraněno [%]	Koncentrace [mg/l]	Sm. Odchylka [mg/l]	Odstraněno [%]
0/0	10,042	0,080	0	9,096	0,080	0
0/TiO ₂	9,900	0,088	1,41	8,914	0,033	2,00
15	8,848	0,096	11,89	7,816	0,057	14,07
30	7,638	0,030	23,94	6,466	0,042	28,91
45	6,588	0,011	34,39	5,206	0,037	42,77
60	5,680	0,040	43,43	3,871	0,012	57,44
75	4,523	0,010	54,96	2,772	0,045	69,52
90	3,722	0,042	62,94	2,053	0,002	77,42
105	3,081	0,081	69,32	1,515	0,028	83,35
120	2,270	0,057	77,39	1,039	0,022	88,58
150	1,293	0,025	87,12	0,477	0,039	94,76
180	0,767	0,002	92,36	0,229	0,003	97,48

Chemická spotřeba kyslíku

Pro alachlor s navázkou 1 g/l AV01 v R2 při intenzitě 3 UV-A lampy, kdy bylo dosaženo nejvyšší míry degradace, byla navíc změřena chemická spotřeba kyslíku. Hodnoty jsou uvedeny v *Tabulce 30*. Jak je patrné, došlo k poklesu hodnot CHSK o cca 50 %. Z těchto hodnot vyplývá, že přestože byl alachlor prakticky zcela během fotokatalytické degradace odstraněn, v roztoku zůstaly ještě nezreagované oxidovatelné produkty. Pro jejich úplné odstranění by bylo potřeba delší doby experimentu.

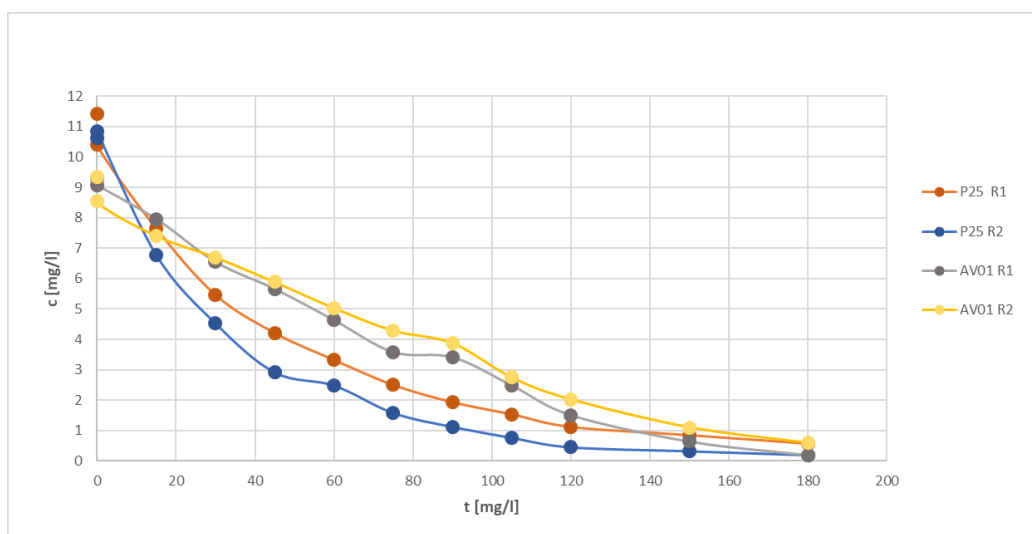
Tabulka 30: Chemická spotřeba kyslíku pro degradaci alachloru (1 g/l AV01, R2, int. 3)

Chemická spotřeba kyslíku	
čas odběru [min]	c [mg/l]
0/0	591
0/TiO ₂	589
15	579
30	561
45	546
60	530
75	512
90	489
105	466
120	450
150	406
180	361

4.2.3 Metolachlor

Pro fotokatalytickou degradaci metolachloru byly použity rovněž fotokatalyzátory P25 a AV01. Každý experiment byl 3x zopakován a data v tabulce, resp. grafu jsou pak průměrné hodnoty z těchto 3 sérií měření. Jak je z *Obr. 37* a z *Tabulek 30, 31* patrné, došlo ve všech případech k velmi dobré degradaci metolachloru. Dále je z výsledků patrné, že nejlepších výsledků bylo dosaženo s fotokatalyzátorem P25 v R2, kdy účinnost odstranění metolachloru byla ve 180. minutě 98,17 %. Porovnání vlivu reaktoru na účinnost degradace není zcela jednoznačné. Větší ozářená plocha u R2 by měla vést k lepším výsledkům degradace, což také experimenty s P25 potvrdily. U fotokatalyzátoru AV01 však není prakticky rozdíl mezi oběma typy fotoreaktoru. Na vině je patrně skutečnost, že opět nebylo zajištěné ideální míchání v R2 a nedocházelo tak k dostatečnému kontaktu částic fotokatalyzátoru s UV-A zářením, případně s degradovaným pesticidem. V porovnání s předešlými typy pesticidů byl metolachlor nejnáze degradovatelný, což odpovídá údajům nalezeným v literatuře.

Na základě předchozího zjištění, že u degradace alachloru patrně v roztoku zbyly degradační meziprodukty, byly v případě metolachloru kromě pesticidu samotného sledovány a analyzovány také produkty jeho degradace, v případě metolachloru to byly metolachlor OA a ESA. Jejich přítomnost ve vzorcích však byla velmi často pod mezí detekce. Zatímco koncentrace degradovaných a stanovovaných pesticidů se pohybovala v řádu mg/l, koncentrace stanovovaných OA a ESA produktů byla v řádu ng/l a nepodařilo se tak potvrdit, že právě tyto produkty zůstávají v roztoku po degradaci samotné primární látky.



Obr. 37: Fotokatalýza metolachloru s P25 a AV01

Tabulka 31: Vypočítané hodnoty při fotokatalýze metolachloru s P25

Fotokatalyzátor P25						
Čas degradace [min]	Reaktor 1			Reaktor 2		
	Koncentrace [mg/l]	Sm. odchylka [mg/l]	Odstraněno [%]	Koncentrace [mg/l]	Sm. Odchylka [mg/l]	Odstraněno [%]
0/0	11,410	0,109	0	10,630	0,207	0
0/TiO ₂	10,404	0,339	8,82	10,842	0,642	0
15	7,654	0,311	32,92	6,782	0,058	36,20
30	5,468	0,039	52,08	4,532	0,063	57,37
45	4,213	0,141	63,08	2,917	0,039	72,56
60	3,328	0,136	70,83	2,486	0,059	76,61
75	2,504	0,118	78,06	1,583	0,045	85,11
90	1,939	0,046	83,01	1,125	0,040	89,41
105	1,541	0,064	86,50	0,766	0,002	92,79
120	1,126	0,061	90,13	0,454	0,131	95,73
150	0,855	0,022	92,51	0,323	0,009	96,96
180	0,576	0,005	94,95	0,194	0,002	98,17

Tabulka 32: Vypočítané hodnoty při fotokatalýze metolachloru s AV01

Fotokatalyzátor AV01						
Čas degradace [min]	Reaktor 1			Reaktor 2		
	Koncentrace [mg/l]	Sm. odchylka [mg/l]	Odstraněno [%]	Koncentrace [mg/l]	Sm. Odchylka [mg/l]	Odstraněno [%]
0/0	9,279	0,129	0	9,354	0,071	0
0/TiO ₂	9,075	0,486	2,20	8,537	0,110	8,74
15	7,953	0,580	14,29	7,408	0,451	20,81
30	6,543	0,404	29,49	6,701	0,188	28,36
45	5,656	0,174	39,04	5,887	0,302	37,07
60	4,630	0,098	50,10	5,030	0,268	46,23
75	3,583	0,179	61,39	4,286	0,040	54,19
90	3,415	0,065	63,20	3,876	0,161	58,57
105	2,489	0,264	73,18	2,747	0,098	70,63
120	1,513	0,027	83,70	2,024	0,059	78,36
150	0,647	0,013	93,03	1,105	0,043	88,19
180	0,199	0,023	97,85	0,589	0,098	93,70

5 ZÁVĚR

Ve své diplomové práci jsem se zabývala možnostmi využití heterogenní fotokatalýzy k odstraňování pesticidů z vodního prostředí. V teoretické části byly nejdříve popsány chloracetanilidové pesticidy a jejich základní vlastnosti, konkrétně alachloru, acetochloru a metolachloru. Dále byly popsány různé způsoby odstranění pesticidů z vod, zahrnující metody membránové, fyzikálně-chemické a biologické.

V rámci optimalizace podmínek fotodegradace jsem pracovala s modelovou látkou DMSO a se čtyřmi fotokatalyzátory na bázi TiO_2 : AV01, P25, P90 a PRETIOX. Nejprve byla testována adsorpce DMSO na katalyzátor, zda nedochází k sorpci a k ovlivnění průběhu fotokatalýzy. Z výsledků bylo zřejmé, že adsorpce prakticky neprobíhala a lze ji zanedbat. Poté byl sledován vliv koncentrace fotokatalyzátoru (v rozmezí 0,5 - 4 g/l), intenzity UV-A lampy a ozářené plochy, ve kterém fotokatalýza probíhá (reaktor R1 a reaktor R2). Vliv velikosti ozářené plochy na průběh fotokatalýzy s určitými výjimkami odpovídal předpokladu, že větší ozářená plocha povede ke zvýšení účinnosti degradace. Bohužel však tento vliv byl daleko menší, než se očekávalo, na vině byla pravděpodobně nedokonalost míchání většího reaktoru a s tím spojená špatná dispergace fotokatalyzátoru. Významný vliv na fotodegradaci měla koncentrace použitého fotokatalyzátoru. Přestože u některých typů bylo dosaženo lepších účinků degradace s koncentrací 3 g/l, byla pro experimenty s pesticidy zvolena koncentrace 1 g/l a to hlavně z ekonomických důvodů. Z testovaných fotokatalyzátorů byl jednoznačně nejhorší PRETIOX, a proto byl z dalšího testování na pesticidech vyloučen. Jako druhý byl vyloučen typ P90, zde to však nebylo z důvodu špatných výsledků, (všechny tři zbylé typy fotokatalyzátorů se ukázaly jako dostatečně účinné) ale proto, že typ P25 je daleko častěji využíván a AV01 byl zvolen z důvodu nižší ceny, a tudíž by mohl být zajímavou alternativou k P25. Vliv intenzity záření byl zcela jednoznačný a pro další testování byla zvolena nejvyšší intenzita záření, tj. $1,284 \text{ W/cm}^2$ (v práci značeno jako intenzita 3).

U všech tří testovaných chloracetanilidových pesticidů došlo při použití fotokatalyzátorů AV01 a P25 a obou reaktorů (R1, R2) k jejich degradaci, byť její míra byla rozdílná. Nejhůř degradovatelný byl acetochlor, kdy po 180 minutách bylo odstraněno 70,61 – 93,09 % z původního množství pesticidu. Zbývající dva pesticidy se degradovaly lépe, alachlor s účinností 92,36 – 97,48 % a metolachlor 93,7 – 98,17 %.

6 ZDROJE

- [1] MOJIRI, Amin, John L. ZHOU, Brett ROBINSON, Akiyoshi OHASHI, Noriatsu OZAKI, Tomonori KINDAICHI, Hossein FARRAJI a Mohammadtaghi VAKILI. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. *Chemosphere* [online]. 2020, 253 [cit. 2020-07-15]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126646. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653520308390>
- [2] VAN DEN BERG, Henk, Baogen GU, Beatrice GRENIER, et al. Pesticide lifecycle management in agriculture and public health: Where are the gaps? *Science of The Total Environment* [online]. 2020, 742 [cit. 2020-07-15]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140598. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969720341206>
- [3] SHARMA, Akanksha, Ananya SHUKLA, Kriti ATTRI, et al. Global trends in pesticides: A looming threat and viable alternatives. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2020, 201 [cit. 2020-07-16]. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110812. ISSN 01476513. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651320306515>
- [4] *World Health Organization: Pesticide residues in food* [online]. [cit. 2020-07-19]. Dostupné z: <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/pesticide-residues-in-food>
- [5] KONG, Zhiqiang, Rui QUAN, Bei FAN, Yonghong LIAO, Jieyin CHEN, Minmin LI a Xiaofeng DAI. Stereoselective behaviors of the fungicide triadimefon and its metabolite triadimenol during malt storage and beer brewing. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2020, 400 [cit. 2020-10-09]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123238
- [6] LIN, Lu, Shanshan SONG, Xiaoling WU, Liqiang LIU a Hua KUANG. A colloidal gold immunochromatography test strip based on a monoclonal antibody for the rapid detection of triadimefon and triadimenol in foods. *Food and Agricultural Immunology* [online]. 2020, 31(1), 447-462 [cit. 2020-10-10]. ISSN 0954-0105. Dostupné z: doi:10.1080/09540105.2020.1733934
- [7] OJEMAYE, Cecilia Y., Chionyedua T. ONWORDI, Daniela M. PAMPANIN, Magne O. SYDNES a Leslie PETRIK. Presence and risk assessment of herbicides in the marine environment of Camps Bay (Cape Town, South Africa). *Science of The Total Environment* [online]. 2020, 738 [cit. 2020-07-29]. DOI:

- 10.1016/j.scitotenv.2020.140346. ISSN 00489697. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969720338687>
- [8] NAKKA, Sridevi, Mithila JUGULAM, Dallas PETERSON a Mohammad ASIF. Herbicide resistance: Development of wheat production systems and current status of resistant weeds in wheat cropping systems. *The Crop Journal* [online]. 2019, 7(6), 750-760 [cit. 2020-07-29]. DOI: 10.1016/j.cj.2019.09.004. ISSN 22145141. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214514119301254>
- [9] LEE, Youn-Jun, Jin-Kyu KANG, Seong-Jik PARK, Chang-Gu LEE, Joon-Kwan MOON a Pedro J.J. ALVAREZ. Photocatalytic degradation of neonicotinoid insecticides using sulfate-doped Ag₃PO₄ with enhanced visible light activity. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2020, 402 [cit. 2020-10-20]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.126183
- [10] *Byju's: Chemistry in Everyday Life - Pesticidy* [online]. [cit. 2020-11-19]. Dostupné z: <https://byjus.com/chemistry/pesticides/>
- [11] MIRANDA, R. Sonia. *Mechanistic studies on hepatotoxicity of the chloroacetanilide herbicide alachlor*. Disertační práce, Srpen, 2006. University of Luisiana at Monroe.
- [12] KALE, M. Vijay, Kale. *Mechanistic studies on hepatotoxicity of the chloroacetanilide herbicides and hematotoxicity of munitions compound RDX and environmental degradation product MNX*. Disertační práce, Prosinec, 2007. University of Luisiana at Monroe.
- [13] NYKIEL-SZYMAŃSKA, Justyna, Przemysław BERNAT a Mirosława SŁABA. Biotransformation and detoxification of chloroacetanilide herbicides by *Trichoderma* spp. with plant growth-promoting activities. *Pesticide Biochemistry and Physiology* [online]. 2020, 163, 216-226 [cit. 2020-10-21]. ISSN 00483575. Dostupné z: doi:10.1016/j.pestbp.2019.11.018
- [14] HAO, Yueqi, Lixia ZHAO, Yang SUN, Xiaojing LI, Liping WENG, Huijuan XU a Yongtao LI. Enhancement effect of earthworm (*Eisenia fetida*) on acetochlor biodegradation in soil and possible mechanisms. *Environmental Pollution* [online]. 2018, 242, 728-737 [cit. 2020-10-21]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2018.07.029
- [15] DE SOUZA, Renata Mariane, Daiana SEIBERT, Heloise Beatriz QUESADA, Fátima DE JESUS BASSETTI, Márcia Regina FAGUNDES-KLEN a Rosângela BERGAMASCO. Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water:

- A review. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2020, 135, 22-37 [cit. 2021-02-25]. ISSN 09575820. Dostupné z: doi:10.1016/j.psep.2019.12.035
- [16] CHU, Cuiwei, Bin LIU, Junwei LIU, et al. Phytoremediation of acetochlor residue by transgenic *Arabidopsis* expressing the acetochlor N-dealkylase from *Sphingomonas wittichii* DC-6. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, 728 [cit. 2020-02-27]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.138687
- [17] LERRO, Catherine C., Stella KOUTROS, Gabriella ANDREOTTI, et al. Use of acetochlor and cancer incidence in the Agricultural Health Study. *International Journal of Cancer* [online]. 2015, 137(5), 1167-1175 [cit. 2021-03-01]. ISSN 00207136. Dostupné z: doi:10.1002/ijc.29416
- [18] LI, Yao, Xingang LIU, Xiaohu WU, Fengshou DONG, Jun XU, Xinglu PAN a Yongquan ZHENG. Effects of biochars on the fate of acetochlor in soil and on its uptake in maize seedling. *Environmental Pollution* [online]. 2018, 241, 710-719 [cit. 2021-03-01]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2018.05.079
- [19] HAVEL, Bohumil MUDr. *Hodnocení zdravotních rizik (Health Risk Assessment): Relevantní a nerelevantní metabolity chloracetanilidových herbicidů v pitných vodách - HRA* [online]. In: . KHS Pardubického kraje [cit. 2021-03-29]
- [20] Acetochlor. *National Center for Biotechnology Information: PubChem* [online]. [cit. 2020-11-20]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetochlor>
- [21] SUN, Caixia, Ke BEI, Yanmei XU a Zhiyan PAN. Effect of Biochar on the Degradation Dynamics of Chlorantraniliprole and Acetochlor in *Brassica chinensis* L. and Soil under Field Conditions. *ACS Omega* [online]. 2021, 6(1), 217-226 [cit. 2021-03-03]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.0c04268
- [22] LIU, Hongcui, Tianyi CHU, Lili CHEN, Wenjun GUI a Guonian ZHU. In vivo cardiovascular toxicity induced by acetochlor in zebrafish larvae. *Chemosphere* [online]. 2017, 181, 600-608 [cit. 2021-03-05]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2017.04.090
- [23] XU, Chao, Jinghui DING, Jiguo QIU, Yun MAY. Biodegradation of acetochlor by a newly isolated *Achromobacter* sp. Strain D-12. *J Environ Sci Health B*. 2013;48(11):960-6. Dostupné z: doi:10.1080/03601234.2013.816601. PMID: 23998308
- [24] FU, Yong, Yan LI, Jianshe HU, Song LI a Gaowu QIN. Photocatalytic degradation of acetochlor by α -Fe₂O₃ nanoparticles with different morphologies in aqueous solution system. *Optik* [online]. 2019, 178, 36-44 [cit. 2021-03-05]. ISSN 00304026. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijleo.2018.10.018

- [25] WANG, Biao, Yong YANG, Yu LU, Wei WANG, Qiangwei WANG, Xiaowu DONG a Jinhao ZHAO. Rapid and efficient removal of acetochlor from environmental water using Cr-MIL-101 sorbent modified with 3, 5-Bis(trifluoromethyl)phenyl isocyanate. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, 710 [cit. 2020-03-07]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135512
- [26] WANG, Fang, Jing GAO, Wangjing ZHAI, Jingna CUI, Donghui LIU, Zhiqiang ZHOU a Peng WANG. Effects of antibiotic norfloxacin on the degradation and enantioselectivity of the herbicides in aquatic environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2021, 208 [cit. 2021-03-29]. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2020.111717
- [27] LERRO, Catherine C, Gabriella ANDREOTTI, Stella KOUTROS, et al. Alachlor Use and Cancer Incidence in the Agricultural Health Study: An Updated Analysis. *JNCI: Journal of the National Cancer Institute* [online]. 2018, 110(9), 950-958 [cit. 2021-03-10]. ISSN 0027-8874. Dostupné z: doi:10.1093/jnci/djy005
- [28] PASZKO, Tadeusz a Paweł MUSZYŃSKI. Degradation rates of alachlor, atrazine and bentazone in the profiles of Polish Luvisols. *International Agrophysics* [online]. 2017, 31(3), 401-410 [cit. 2021-03-10]. ISSN 2300-8725. Dostupné z: doi:10.1515/intag-2016-0053
- [29] ELSHAFFEY, Reda a Abd-Elgawad RADI. Electrochemical impedance sensor for herbicide alachlor based on imprinted polymer receptor. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2018, 813, 171-177 [cit. 2021-03-11]. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2018.02.036
- [30] Alachlor. *National Center for Biotechnology Information: PubChem* [online]. [cit. 2020-03-11]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Alachlor>
- [31] DURKIC, Tajana, Jelena MOLNAR JAZIC, Jasmina AGBABA, Marijana KRAGULJ ISAKOVSKI, Aleksandra TUBIC, Snezana MALETIC a B. DALMACIJA. Photochemical degradation of alachlor in water. *Croatian Journal of Food Science and Technology* [online]. 2017, 9(2), 187-191 [cit. 2021-03-16]. ISSN 18473466. Dostupné z: doi:10.17508/CJFST.2017.9.2.16
- [32] BHOI, Yagna Prakash a B.G. MISHRA. Photocatalytic degradation of alachlor using type-II CuS/BiFeO₃ heterojunctions as novel photocatalyst under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2018, 344, 391-401 [cit. 2021-03-29]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2018.03.094

- [33] ROSE, Claire E., Richard H. COUPE, Paul D. CAPEL a Richard M.T. WEBB. Holistic assessment of occurrence and fate of metolachlor within environmental compartments of agricultural watersheds. *Science of The Total Environment* [online]. 2018, 612, 708-719 [cit. 2021-03-13]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.154
- [34] Metolachlor. *National Center for Biotechnology Information: PubChem* [online]. [cit. 2020-03-15]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Metolachlor>
- [35] GUELFÍ, Diego Roberto Vieira, Fábio GOZZI, Amílcar MACHULEK JR., Ignasi SIRÉS, Enric BRILLAS a Silvio C. DE OLIVEIRA. Degradation of herbicide S-metolachlor by electrochemical AOPs using a boron-doped diamond anode. *Catalysis Today* [online]. 2018, 313, 182-188 [cit. 2021-03-20]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2017.10.026
- [36] CHEN, Siyu, Lijuan ZHANG, Hui CHEN, Zunwei CHEN a Yuezhong WEN. Enantioselective Toxicity of Chiral Herbicide Metolachlor to *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2019, 67(6), 1631-1637 [cit. 2021-03-21]. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jafc.8b04813M
- [37] STARA, Alzbeta, Jan KUBEC, Eliska ZUSKOVA, Milos BURIC, Caterina FAGGIO, Antonin KOUBA a Josef VELISEK. Effects of S-metolachlor and its degradation product metolachlor OA on marbled crayfish (*Procambarus virginalis*). *Chemosphere* [online]. 2019, 224, 616-625 [cit. 2021-03-21]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2019.02.187
- [38] S-Metolachlor. *National Center for Biotechnology Information: PubChem* [online]. [cit. 2020-03-21]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/S-Metolachlor>
- [39] Metolachlor-OA. *National Center for Biotechnology Information: PubChem* [online]. [cit. 2020-03-21]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Metolachlor-OA>
- [40] LI, Xiaojing, Yue LI, Xiaolin ZHANG, Xiaodong ZHAO, Xiaodong CHEN a Yongtao LI. The metolachlor degradation kinetics and bacterial community evolution in the soil bioelectrochemical remediation. *Chemosphere* [online]. 2020, 248 [cit. 2021-03-23]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.125915
- [41] CHANG, Xingping, Junfeng LIANG, Yang SUN, Lixia ZHAO, Bin ZHOU, Xiaojing LI a Yongtao LI. Isolation, Degradation Performance and Field Application of the Metolachlor-Degrading Fungus *Penicillium oxalicum* MET-F-1. *Applied*

- Sciences* [online]. 2020, 10(23) [cit. 2021-03-30]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app10238556
- [42] WU, Pan, Jiarong SHI, Ying ZHANG, et al. RETRACTED ARTICLE: The bioremediation of metolachlor in soil using *Rhodospirillum rubrum* after wastewater treatment. *Journal of Soils and Sediments* [online]. 2019, 19(10), 3534-3544 [cit. 2021-03-30]. ISSN 1439-0108. Dostupné z: doi:10.1007/s11368-019-02279-6
- [43] OBOTEY EZUGBE, Elorm a Sudesh RATHILAL. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes* [online]. 2020, 10(5) [cit. 2021-05-22]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes10050089
- [44] WU, Qingbo a Qiuling CHEN. Application of membrane separation technology in water treatment process. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* [online]. 2020, 508 [cit. 2021-05-25]. ISSN 1755-1315. Dostupné z: doi:10.1088/1755-1315/508/1/012048
- [45] MUDDMANN, Thorben, Dennis HAUPT, Michael SIEVERS a Ulrich KUNZ. Electrochemical Reactors for Wastewater Treatment. *ChemBioEng Reviews* [online]. 2019, 6(5), 142-156 [cit. 2021-06-10]. ISSN 2196-9744. Dostupné z: doi:10.1002/cben.201900021
- [46] MOLINARI, Raffaele, Cristina LAVORATO a Pietro ARGURIO. Application of Hybrid Membrane Processes Coupling Separation and Biological or Chemical Reaction in Advanced Wastewater Treatment. *Membranes* [online]. 2020, 10(10) [cit. 2021-06-15]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes1010028
- [47] BARLOKOVA, Danka, Jan ILAVSKY, Michal KUNSTEK a Ondrej KAPUSTA. Microfiltration in Water Treatment for Removal of Suspended Solids and Natural Organic Matter. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* [online]. 2019, 362 [cit. 2021-07-22]. ISSN 1755-1315. Dostupné z: doi:10.1088/1755-1315/362/1/012168
- [48] SRIVASTAVA, Ashish, Vishal Kumar PARIDA, Abhradeep MAJUMDER, Bramha GUPTA a Ashok Kumar GUPTA. Treatment of saline wastewater using physicochemical, biological, and hybrid processes: Insights into inhibition mechanisms, treatment efficiencies and performance enhancement. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2021, 9(4) [cit. 2021-07-30]. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2021.105775
- [49] MASSOUD, Ahmed, Aly DERBALAH, Ibrahim EL-MEHASSEB, Moustafa Saad ALLAH, Mohamed S. AHMED, Ashraf ALBRAKATI a Ehab Kotb ELMAHALLAWY. Photocatalytic Detoxification of Some Insecticides in Aqueous Media Using TiO₂

- Nanocatalyst. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2021, 18(17) [cit. 2021-09-12]. ISSN 1660-4601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph18179278
- [50] URÁN-DUQUE, Lizeth, Julio César SALDARRIAGA-MOLINA a Ainhoa RUBIO-CLEMENTE. Advanced Oxidation Processes Based on Sulfate Radicals for Wastewater Treatment: Research Trends. *Water* [online]. 2021, 13(17) [cit. 2021-09-18]. ISSN 2073-4441. Dostupné z: doi:10.3390/w13172445
- [51] ONG, Chin Boon, Law Yong NG a Abdul Wahab MOHAMMAD. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2018, 81, 536-551 [cit. 2021-09-22]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2017.08.020
- [52] ORTIZ, Inmaculada, Maria J. RIVERO a María MARGALLO. Advanced oxidative and catalytic processes. *Sustainable Water and Wastewater Processing* [online]. Elsevier, 2019, 2019, s. 161-201 [cit. 2021-09-25]. ISBN 9780128161708. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816170-8.00006-5
- [53] SINGA, Pradeep Kumar, Jun-Wei LIM, Mohamed Hasnain ISA a Yeek-Chia HO. Emerging Contaminants in Landfill Leachate and Their Treatment Methods. AFFAM, Augustine Chioma a Ezerie Henry EZECHI, ed. *Handbook of Research on Resource Management for Pollution and Waste Treatment* [online]. IGI Global, 2020, 2020, s. 152-175 [cit. 2021-09-30]. Advances in Environmental Engineering and Green Technologies. ISBN 9781799803690. Dostupné z: doi:10.4018/978-1-7998-0369-0.ch008
- [54] MEIRAMKULOVA, Kulyash, Davud DEVRISHOV, Mikhail ZHUMAGULOV, et al. Performance of an Integrated Membrane Process with Electrochemical Pre-Treatment on Poultry Slaughterhouse Wastewater Purification. *Membranes* [online]. 2020, 10(10) [cit. 2021-10-01]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes10100256
- [55] MUDDMANN, Thorben, Rieke NEUBER, Dennis HAUPT, et al. Improving the Treatment Efficiency and Lowering the Operating Costs of Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Processes* [online]. 2021, 9(9) [cit. 2021-10-11]. ISSN 2227-9717. Dostupné z: doi:10.3390/pr9091482
- [56] JORGE, Nuno, Ana R. TEIXEIRA, Carlos C. MATOS, Marco S. LUCAS a José A. PERES. Combination of Coagulation–Flocculation–Decantation and Ozonation Processes for Winery Wastewater Treatment. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2021, 18(16) [cit. 2022-02-15]. ISSN 1660-4601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph18168882

- [57] GUPTA, Priyanka a Vandana RATHORE. Study of TiO₂ material: A photocatalyst for contrary pollutants. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2021, 42, 1345-1352 [cit. 2021-10-22]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2020.12.1198
- [58] LI, Zan, Hongkun ZHANG a Wenrui JIANG. Research on the Sustainable Heterogeneous Catalyst Development for Photocatalytic Treatment of Phenol. *Sustainability* [online]. 2021, 13(9) [cit. 2021-10-12]. ISSN 2071-1050. Dostupné z: doi:10.3390/su13094670
- [59] DAS, Ajit, Mrinal K. ADAK, Nagendranath MAHATA a Bhaskar BISWAS. Wastewater treatment with the advent of TiO₂ endowed photocatalysts and their reaction kinetics with scavenger effect. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2021, 338 [cit. 2021-10-15]. ISSN 01677322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2021.116479
- [60] TATAGAR, Asma M., Javed I. MOODI, Jyothi C. ABBAR a M.A. PHANIBAND. Photocatalytic activity and anti-microbial application of synthesized Zinc oxide nanoparticles (ZnO Nps) towards remediation of hospital waste water (HWW). *Materials Today: Proceedings* [online]. 2021 [cit. 2021-10-18]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2021.05.176
- [61] LUO, Minghan, Fan ZENG, Taeseop JEONG, Gongde WU a Qingqing GUAN. CFD Modeling of UV/H₂O₂ Process in Internal Airlift Circulating Photoreactor. *Water* [online]. 2020, 12(11) [cit. 2022-02-15]. ISSN 2073-4441. Dostupné z: doi:10.3390/w12113237
- [62] CHEN, Geng, Rui BAI, Yiqing ZHANG, Biyi ZHAO a Yong XIAO. Application of metagenomics to biological wastewater treatment. *Science of The Total Environment* [online]. 2022, 807 [cit. 2021-10-20]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2021.150737
- [63] MROZIK, Agnieszka. Microbial Action in Wastewater and Sludge. *Water* [online]. 2021, 13(6) [cit. 2022-02-15]. ISSN 2073-4441. Dostupné z: doi:10.3390/w13060846
- [64] YANG, Yongkui, Longfei WANG, Feng XIANG, Lin ZHAO a Zhi QIAO. Activated Sludge Microbial Community and Treatment Performance of Wastewater Treatment Plants in Industrial and Municipal Zones. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2020, 17(2) [cit. 2022-02-15]. ISSN 1660-4601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph17020436
- [65] FOSSO-KANKEU, Elvis, Sadanand PANDEY, Sinha Suprakas RAY. Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment – 8.4 Parameters Influencing Photocatalysis. John Wiley (2020). ISBN: 978-1-119-63139-2. Dostupné z:

<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012IWVK6/photocatalysts-in-advanced/effect-reaction-light>

- [66] REZA, Khan Mamun, ASW KURNY a Fahmida GULSHAN. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science* [online]. 2017, 7(4), 1569-1578 [cit. 2022-04-17]. ISSN 2190-5487. Dostupné z: doi:10.1007/s13201-015-0367-y
- [67] PUŠKÁČOVÁ, Adéla, ADAM, Martin, ed. *Studentská vědecká odborná činnost 2018/2019 sborník příspěvků: Testování fotokatalyzátorů degradací dimethylsulfoxidu*. Univerzita Pardubice, listopad 2019. ISBN 978-80-7560-260-2.
- [68] SUDAKOVA, Daria, ADAM, Martin, ed. *Studentská vědecká odborná činnost 2019/2020 sborník příspěvků: Vliv intenzity záření a fotokatalyzátoru na odstranění methylenové modři z vodného roztoku*. Univerzita Pardubice, listopad 2020. ISBN 978-80-7560-333-3.
- [69] PUŠKÁČOVÁ, Adéla, ADAM, Martin, ed. *Studentská vědecká odborná činnost 2017/2018 sborník příspěvků: Využití TiO₂ k odstranění léčiv z vod heterogenní fotokatalýzou*. Univerzita Pardubice, listopad 2018. ISBN 978-80-7560-157-5.

7 PŘÍLOHY

Příloha A: Laboratorní zařízení pro heterogenní fotokatalýzu	86
---	----

Příloha A: Laboratorní zařízení pro heterogenní fotokatalýzu

