

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Nekonvenční postupy odstraňování problematických polutantů z vod a tuhých
odpadů

Disertační práce

2022

Ing. Barbora Kamenická

Prohlašuji:

Práci s názvem *Nekonvenční postupy odstraňování problematických polutantů z vod a tuhých odpadů* 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., autorský zákon, 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 47b zákona 11/1998 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 odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 23.6.2022

Ing. Barbora Kamenická v.r.

Tímto bych chtěla srdečně poděkovat svému školiteli doc. Ing. Tomáši Weidlichovi, Ph.D. za vynikající vedení v průběhu celého studia, motivaci, cenné rady a jeho trpělivost. Mé poděkování náleží také prof. Ing. Ivanovi Švancarovi, Dr. za spolupráci v oblasti voltametrického stanovení halogenovaných léčiv. Dále bych chtěla poděkovat doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D. a paní Dagmar Kopicové za ICP-OES analýzy, doc. Ing. Ludvíku Benešovi, CSc. za XRD analýzy, Ing. Petru Ševcovi, Ph.D. za NMR analýzy a Ing. Jiřímu Čermákovi (VÚOS a.s.) za LC-MS analýzy. Mé velké poděkování náleží mým rodičům za podporu v průběhu celých mých studií.

ANOTACE

V této disertační práci byly studovány nekonvenční techniky odstraňování persistentních polutantů z vodných roztoků. Tyto kontaminanty jsou biologicky obtížně odbouratelné halogenované aromatické deriváty zastoupené vybranými sloučeninami ze skupiny léčiv, barviv a pesticidů. V rámci řešení této disertační práce byla testována separace kontaminantů (léčiv Diklofenak a Flufenamová kyselina, barviva Mordant Blue 9) z vod adsorpcí na uhlíkatých sorbentech jako je aktivní uhlí a alternativní sorbent biochar. Byla ověřována i možnost využití komerčně dostupných iontových kapalin pro navýšení sorpčních kapacit biocharu. Další část práce se zabývá metodami chemické degradace koncentrovaných vodných roztoků vybraných halogenovaných polutantů s využitím reduktivní hydrodehalogenace. Bylo ověřeno, že hydrodehalogenace pomocí Raneyovy (Al-Ni) nebo Devardovy slitiny (Al-Cu-Zn) v prostředí zředěného vodného hydroxidu sodného nebo draselného je velmi efektivní metodou degradace testovaných halogenderivátů. Poslední část výzkumu této disertační práce byla zaměřena na regeneraci a recyklaci iontových párů vznikajících působením zmíněných iontových kapalin na halogenované organické kyseliny, respektive jejich soli. Bylo zjištěno, že chemickou redukcí iontových párů pomocí $\text{NaBH}_4/\text{NiSO}_4$ a/nebo Raneyovy slitiny Al-Ni je možné regenerovat použité iontové kapaliny a využít je v dalším procesu iontové výměny, a to až v několika cyklech. Tato disertační práce prezentuje komplexní výzkum na sebe navazujících krocích odstraňování halogenovaných organických kontaminantů z vodných roztoků. Výsledky zmíněného výzkumu byly publikovány v sedmi impaktovaných zahraničních časopisech, byly prezentovány na třinácti národních a šesti mezinárodních konferencích formou přednášek a plakátových sdělení a jsou součástí kapitoly v knize a národního patentu.

KLÍČOVÁ SLOVA

halogenovaná léčiva, kyselá azobarviva, halogenované pesticidy, Diklofenak, Flufenamová kyselina, Mordant Blue 9, Acid Yellow 17, Bromoxynil, adsorpce, biochar, iontová kapalina, iontová výměna, chemická degradace, hydrodehalogenace

TITLE

Unconventional processes for effective removal of problematic pollutants from wastewater and solid waste

ANNOTATION

This dissertation thesis studied non-conventional techniques of removal of persistent pollutants such as halogenated aromatic compounds (represented by selected drugs, dyes and pesticides) from aqueous solutions. Separation of contaminants (drugs – diclofenac and flufenamic acid and dyes – Mordant Blue 9) was tested using adsorption on carbonaceous sorbents such as activated carbon and biochar as an alternative sorbent. The possibility of using commercial ionic liquids to increase biochar sorption capacity was also tested. The next part of this thesis studies the methods of chemical degradation of concentrated aqueous solutions of tested halogenated pollutants using reductive hydrodehalogenation. Hydrodehalogenation using the Raney (Al-Ni) alloy or Devarda's (Al-Cu-Zn) alloy in diluted aqueous sodium or potassium hydroxide was verified to be a very effective degradation method of the tested halogen derivatives. The last research part of this thesis focused on regeneration and recycling of ion pairs produced upon action of the above-mentioned ionic liquids on halogenated organic acids or their salts, respectively. Chemical reduction of the ion pairs using $\text{NaBH}_4/\text{NiSO}_4$ and/or the Raney Al-Ni alloy in NaOH was found to be capable of regenerating the used ionic liquids which can be applied in a subsequent process of ion exchange, even in several cycles. The thesis presents complex research focused on subsequently steps of halogenated organic contaminants removal from aqueous solutions. The results have been published in several journals and presented at national as well as international conferences in lectures and as posters; additionally, results constitute a chapter in a book and are included in a national patent.

KEYWORDS

halogenated drugs, acid azo dyes, halogenated pesticides, Diclofenac, Flufenamic acid, Mordant Blue 9, Acid Yellow 17, Bromoxynil, adsorption, biochar, ionic liquid, ion-exchange, chemical degradation, hydrodehalogenation

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	8
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	12
ÚVOD.....	13
1 PROBLEMATICKÉ POLUTANTY VE VODÁCH	15
1.1 Léčiva.....	15
1.2 Textilní barviva.....	16
1.3 Pesticidy.....	17
2 MOŽNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ PROBLEMATICKÝCH POLUTANTŮ Z VOD	19
2.1 Adsorpce	19
2.1.1 Použití aktivního uhlí pro sorpci léčiv a barviv	19
2.1.2 Použití biocharu pro sorpci léčiv a barviv	22
2.2 Chemická degradace	26
2.2.1 Pokročilé oxidační procesy	26
2.2.2 Chemická redukce.....	30
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
3.1 Chemikálie a materiál	34
3.2 Laboratorní sklo a potřeby	37
3.3 Přístroje a zařízení	37
3.4 Analýza vodných a pevných vzorků	38
3.4.1 Analýza léčiva Diklofenak.....	38
3.4.2 Analýza léčiva Flufenamová kyselina	38
3.4.3 Analýza obsahu halogenovaných barviv	39
3.4.4 NMR analýza Bromoxynilu.....	40
3.4.5 Ostatní analýzy	40
3.4.6 XRD analýza použitých slitin/kovů.....	40
3.4.7 ICP-OES analýza hliníku a železa	40
3.5 Analýza experimentálních dat	41
3.5.1 Účinnost odstranění kontaminantů	41
3.5.2 Adsorpční kapacita, adsorpční izotermy a adsorpční kinetika	41
3.5.3 Rozdělovací koeficient oktan-1-ol/voda.....	42
3.6 Provedení experimentů	42

3.6.1	Stanovení rozdělovacího koeficientu P_{ow} pro Diklofenak a iontové páry $R_4N.DCF$	42
3.6.2	Separace testovaných kontaminantů adsorpcí na uhlíkaté sorbenty	43
3.6.1	Chemická degradace problematických kontaminantů	44
3.6.2	Hydrodehalogenace kvartérních amoniových solí halogenovaných aromatických kyselin a jejich následná recyklace	60
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	69
4.1	Odstraňování kyselých halogenovaných kontaminantů iontovou výměnou s využitím iontových kapalin	69
4.2	Srovnání separace testovaných kontaminantů s použitím uhlíkatých sorbentů	71
4.3	Chemická degradace halogenovaných aromatických kontaminantů ve vodném roztoku	94
4.3.1	Chemická degradace barviva Mordant Blue 9	94
4.3.2	Chemická degradace léčiva Diklofenak	105
4.3.3	Chemická degradace herbicidu Bromoxynil	109
4.4	Hydrodehalogenace kvartérních amoniových solí halogenovaných aromatických kyselin a jejich následná recyklace	126
4.4.1	Ověření hydrodehalogenace kvartérních amoniových solí léčiva Diklofenak a jejich následná recyklace	127
4.4.2	Ověření hydrodehalogenace kvartérních amoniových solí barviva Mordant Blue 9 a jejich následná recyklace	129
4.4.3	Ověření hydrodehalogenace kvartérních amoniových solí barviva Acid Yellow 17 a jejich následná recyklace	136
	ZÁVĚR	144
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	147
	SEZNAM VĚDECKÝCH PUBLIKACÍ A AKTIVNÍ ÚČASTI NA KONFERENCÍCH	157
	PŘÍLOHY	161

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázky:

Obrázek 1 – Chemická struktura NaDCF	15
Obrázek 2 – Chemická struktura NaFFA	15
Obrázek 3 – Chemická struktura barviva MB9	17
Obrázek 4 – Chemická struktura AY17.....	17
Obrázek 5 – Chemická struktura BRX	18
Obrázek 6 – Chemická struktura barviv Acid Blue 74, Acid Red 73 a Acid Yellow 23 [60]..	22
Obrázek 7 – Počet publikací na Web of Science zaměřených na aplikaci biocharu a jeho využití jako alternativního adsorbentu mezi léty 2009 až 2021	23
Obrázek 8 – Reakční schéma fotodegradace FFA [100]	29
Obrázek 9 – Porovnání voltametričeského stanovení Flufenamové kyseliny a Diklofenaku na CPE	39
Obrázek 10 – Kalibrační graf pro FFA	39
Obrázek 11 – Srovnání účinnosti izolace MB9 a NaDCF s využitím R ₄ NX [27]	70
Obrázek 12 – Rozdělovací koeficienty oktan-1-ol/voda pro barvivo Mordant Blue 9 a jeho iontové páry s vybranými kvartérními amoniovými kationty [27].....	70
Obrázek 13 – Rozdělovací koeficienty oktan-1-ol/voda pro léčivo Diklofenak a jeho iontové páry s vybranými kvartérními amoniovými kationty	71
Obrázek 14 – Chemické struktury Benzalkonium chloridu a Aliquatu 336.....	71
Obrázek 15 – Rychlost odstranění halogenovaných kontaminantů z vodných roztoků na biochar	72
Obrázek 16 – Rychlost odstranění NaDCF a NaFFA z vodných roztoků	73
Obrázek 17 – Rychlost odstranění NaDCF s využitím biocharu nebo kombinace biocharu s R ₄ NX	75
Obrázek 18 – Rychlost odstranění NaFFA s využitím biocharu nebo kombinace biocharu s R ₄ NX ¹⁵	75
Obrázek 19 – Rychlost odstranění MB9 s využitím biocharu nebo kombinace biocharu s R ₄ NX	76
Obrázek 20 – Porovnání sorpce NaDCF na různých typech uhlíkatých sorbentů/modifikované sorbenty	77
Obrázek 21 – Porovnání sorpce NaFFA na různých typech uhlíkatých sorbentů/modifikované sorbenty	78
Obrázek 22 – Porovnání sorpce MB9 na různých typech uhlíkatých sorbentů/modifikované sorbenty	80
Obrázek 23 – Kinetika sorpce NaDCF a NaFFA na biochar.....	81
Obrázek 24 – Chemické struktury cetyltrimethylamonium bromidu a poly(diallyldimethylamonium) chloridu.....	81
Obrázek 25 – Kinetika sorpce NaDCF a NaFFA na biochar, <i>in situ</i> impregnovaný biochar s poly(allyl2Me2N)Cl a rychlost iontové výměny NaDCF a NaFFA s poly(allyl2Me2N)Cl	82
Obrázek 26 – Kinetika sorpce NaDCF a NaFFA na biochar, <i>in situ</i> impregnovaný biochar s AlkMe3NBr a rychlost iontové výměny NaDCF a NaFFA s AlkMe3NBr	83
Obrázek 27 – Kinetika sorpce NaDCF na biochar, <i>in situ</i> a <i>ex situ</i> impregnovaný biochar ...	84
Obrázek 28 – Kinetika sorpce NaFFA na biochar, <i>in situ</i> a <i>ex situ</i> impregnovaný biochar	85
Obrázek 29 – Adsorpční izotermy sorpce NaDCF na různé uhlíkaté sorbenty/impregnované sorbenty	87

Obrázek 30 – Adsorpční izotermy sorpce NaFFA na různé uhlíkaté sorbenty/impregnované sorbenty ²⁴	88
Obrázek 31 – Oxidace MB9 Fentonovou reakcí po 4 hodinách	94
Obrázek 32 – Oxidace MB9 Fentonovou reakcí po 21 hodinách	95
Obrázek 33 – Reakční schéma Fentonovy oxidace Mordant Blue 9 až na konečné oxidační produkty	95
Obrázek 34 – Srovnání oxidace MB9 Fentonovou reakcí při rozdílných přebytcích činidel a reakční době 3 nebo 21 hodin	96
Obrázek 35 – Výsledky HDC barviva MB9 pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni	98
Obrázek 36 – Reakční schéma reduktivní hydrodehalogenace MB9 slitinou Al-Ni	98
Obrázek 37 – Reduktivní hydrodehalogenace organických halogenderivátů Raneyovou slitinou Al-Ni [154]	99
Obrázek 38 – Reduktivní dechlorace MB9 pomocí různých forem Al a/nebo Ni	101
Obrázek 39 – Srovnání reduktivní dechlorace MB9 pomocí Al-N nebo Al a Ni	101
Obrázek 40 – Sorpce MB9 na Al-Ni nebo Al a Ni	102
Obrázek 41 – Redukce MB9 pomocí Fe	103
Obrázek 42 – Redukce MB9 pomocí NaBH ₄ /Na ₂ S ₂ O ₅	104
Obrázek 43 – Reakční schéma hydrodehalogenace MB9 pomocí NaBH ₄ /Na ₂ S ₂ O ₅	104
Obrázek 44 – Fentonova oxidace sodné soli léčiva Diklofenak až na konečné produkty	105
Obrázek 45 – Výsledky oxidace/Fentonovy oxidace NaDCF	106
Obrázek 46 – Předpokládaný mechanismus Fentonovy oxidace léčiva Diklofenak [90]	106
Obrázek 47 – Reakční schéma HDC sodné soli Diklofenaku	107
Obrázek 48 – Kinetika hydrodehalogenace NaDCF slitinou Al-Ni	107
Obrázek 49 – Kinetika hydrodehalogenace NaDCF slitinou Al-Ni	108
Obrázek 50 – Reakční schéma reduktivní hydrodehalogenace NaDCF Raneyovou slitinou Al-Ni	108
Obrázek 51 – Kinetika sorpce NaDCF na Al-Ni slitinu	109
Obrázek 52 – Úplná hydrodebromace BRX probíhající přes meziprodukt 3-brom-4-hydroxybenzonitril (3-Br-4-HBN) na 4-hydroxybenzonitril (4-HBN)	110
Obrázek 53 – Redukce kyan skupiny v 4-HBN (4-hydroxybenzonitril) na 4-HBA (4-hydroxybenzaldehyd)	110
Obrázek 54 – Účinnosti různých elektropozitivních kovů, slitin a NaBH ₄ pro HDB Bromoxynilu	111
Obrázek 55 – HDB Bromoxynilu pomocí Devardovy slitiny v prostředí NaOH	112
Obrázek 56 – Kinetika HDB Bromoxynilu pomocí Devardovy slitiny	112
Obrázek 57 – Mechanismus HDB pomocí Devardovy slitiny [154]	113
Obrázek 58 – Srovnání účinnosti HDB pomocí komerční a recyklované Devardovy slitiny	114
Obrázek 59 – Rentgenové difraktogramy nerozpuštěných zbytků různého množství Devardovy slitiny použité pro HDB 5mM BRX rozpuštěného ve 100mM vodném NaOH po 16 hodinách působení	115
Obrázek 60 – Efekt NaBH ₄ na recyklaci Devardovy slitiny po 18 hodinách intenzivního míchání	116
Obrázek 61 – Vliv opakované aplikace Devardovy slitiny za spolupůsobení NaBH ₄	116
Obrázek 62 – Rychlost debromace BRX pomocí Devardovy slitiny a NaBH ₄	117
Obrázek 63 – Porovnání XRD Devardovy slitiny a Devardovy slitiny za spolupůsobení NaBH ₄ v procesu HDB	118
Obrázek 64 – Účinek různých zdrojů Cu na HDB BRX za spolupůsobení NaBH ₄	119
Obrázek 65 – Rychlost HDB Bromoxynilu (5mM) v prostředí 20mM NaOH pomocí práškové Cu (3,4 g/l) a NaBH ₄ (8 g/l)	119
Obrázek 66 – Reakční cesty hydrodebromace BRX pomocí různých redukčních činidel	120

Obrázek 67 – Vliv různých zdrojů Cu-katalyzátoru na HDB Bromoxynilu	121
Obrázek 68 – Porovnání XRD CuSO ₄ , CuO a CuO ₂ za spolupůsobení NaBH ₄ využitě k HDB BRX	121
Obrázek 69 – Rychlost hydrodebromace BRX pomocí Cu ₂ O a NaBH ₄	122
Obrázek 70 – Chemická struktura Luviquatu Mono LS	127
Obrázek 71 – Produkce iontového páru Luviquat Mono LS.DCF	128
Obrázek 72 – Hydrodehalogenace iontového páru Luviquat Mono LS.DCF	128
Obrázek 73 – Chemická struktura komponenty po dehalogenaci iontového páru Luviquat Mono LS.DCF	129
Obrázek 74 – Schéma iontové výměny MB9 s R ₄ NX a následnou redukcí a recyklací iontopárových činidel [27]	129
Obrázek 75 – Reakční schéma tvorby iontového páru 2(Oktyl3MeN).MB9	130
Obrázek 76 – Struktura látky ve vzorku po redukcí iontového páru 2(Oktyl3MeN).MB9 s NaBH ₄ /NiSO ₄	130
Obrázek 77 – Reakční schéma redukce a dechlorace iontového páru 2(Oktyl3MeN).MB9 ..	131
Obrázek 78 – Tvorba iontového páru MB9 s Luviquatem Mono LS	132
Obrázek 79 – Struktura komponenty ve vzorku po redukcí iontového páru 2(Luviquat Mono LS).MB9	132
Obrázek 80 – Redukce a dechlorace iontového páru MB9 s Luviquatem Mono LS	132
Obrázek 81 – Účinnost odstranění barviva MB9 iontovou výměnou a recyklace iontopárových činidel	133
Obrázek 82 – Reakční schéma redukce a dechlorace iontového páru 2(AlkMe3N).MB9	134
Obrázek 83 – Bilance kolony: sycení GAC s MB9 a oplach GAC v koloně s Luviquatem Mono LS [170]	134
Obrázek 84 – Reakční schéma tvorby iontového páru 2(AlkMe3N).MB9	135
Obrázek 85 – Reakční schéma redukce iontového páru 2(AlkMe3N).MB9	135
Obrázek 86 – Komponenty ve vzorku po redukcí a dechloraci iontového páru 2(AlkMe3N).MB9	136
Obrázek 87 – Reakční schéma redukce a dechlorace iontového páru 2(AlkMe3N).MB9	136
Obrázek 88 – Reakční schéma tvorby iontového páru 2(OktylMe3N).AY17	137
Obrázek 89 – Reakční schéma redukce iontového páru 2(OktylMe3N).AY17 s možností dechlorace	137
Obrázek 90 – Struktura první komponenty ve vzorku po redukcí iontového páru 2(OktylMe3N).AY17	138
Obrázek 91 – Struktura druhé komponenty ve vzorku po redukcí iontového páru 2(OktylMe3N).AY17	138
Obrázek 92 – Účinnost odstranění barviva AY17 iontovou výměnou a recyklace iontopárových činidel	138
Obrázek 93 – Tvorba iontového páru AY17 s Luviquatem Mono LS	139
Obrázek 94 – Redukce a dechlorace iontového páru AY17 s Luviquatem Mono LS	139
Obrázek 95 – Výsledky předchozího výzkumu - regenerace a recyklace 2(R ₄ N).MB9 [27].	140
Obrázek 96 – Chemická struktura DCA-6-SK	140
Obrázek 97 – Chemická struktura Versálové žluti 2RLP	140
Obrázek 98 – Účinnost izolace Versálové Žluti pomocí s R ₄ NX a redukce příslušných iontových párů	141
Obrázek 99 – Produkce iontového páru Luviquat Mono LS.DCA-6-SK	142
Obrázek 100 – Reduktivní dechlorace iontového páru DCA-6-SK s Luviquatem Mono LS	142
Obrázek 101 – Struktura komponenty ve vzorku po redukcí iontového páru Luviquat Mono LS.DCA-6-SK	142

Tabulky:

Tabulka 1 – Fyzikálně-chemické veličiny vybraných léčiv a barviv	17
Tabulka 2 – Fyzikálně-chemické veličiny BRX.....	18
Tabulka 3 – Chemické struktury kyselých barviv testovaných v publikacích [91-99]	30
Tabulka 4 – Chemické struktury kyselých barviv testovaných v publikacích [110-114]	33
Tabulka 5 – Charakteristika testovaného biocharu [124]	35
Tabulka 6 – Vlnové délky maximální absorbance λ_{\max} barviv ve vodných roztocích	39
Tabulka 7 – Shrnutí násad adsorpčních kinetik a izoterem	44
Tabulka 8 – Výsledky chemické oxidace a redukce MB9 a porovnání se sorpcí na vybrané slitiny/kovy	45
Tabulka 9 – Výsledky oxidace NaDCF pomocí $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	50
Tabulka 10 – Výsledky kinetiky dechlorace NaDCF Raneyovou slitinou Al-Ni.....	50
Tabulka 11 – Výsledky sorpce NaDCF na Raneyovu slitinu Al-Ni.....	51
Tabulka 12 – Srovnávací experimenty debromace BRX Devardovou slitinou.....	52
Tabulka 13 – Opakované použití Devardovy slitiny pro debromaci BRX.....	53
Tabulka 14 – Debromace BRX pomocí různých zdrojů Cu, Al, Zn a NaBH_4	56
Tabulka 15 – Srovnání dechlorace Diklofenaku a iontových párů DCF. R_4N	60
Tabulka 16 – Výsledky desorpce GAC nasyceného Diklofenakem a následné dehalogenace	61
Tabulka 17 – Experiment testující recyklaci 2(Oktyl3MeN).MB9	63
Tabulka 18 – Experiment testující redukci a dechloraci 2(Oktyl3MeN).MB9	64
Tabulka 19 – Experiment testující recyklaci 2(Luviquat Mono LS).MB9.....	64
Tabulka 20 – Experiment testující redukci a dechloraci 2(AlkMe3N).MB9	65
Tabulka 21 – Experiment testující recyklaci 2(OktylMe3N).AY17.....	66
Tabulka 22 – Experiment testující recyklaci 2(Luviquat Mono LS).AY17	67
Tabulka 23 – Experiment testující redukci a dechloraci 2(Luviquat Mono LS).AY17.....	68
Tabulka 24 – Vyhodnocení adsorpčních kinetik pro pseudo-první a pseudo-druhý řád.....	85
Tabulka 25 – Parametry Freundlichových a Langmuirových adsorpčních izoterem pro NaDCF a NaFFA adsorbované na uhlíkaté sorbenty	88
Tabulka 26 – Vliv <i>in situ</i> a <i>ex situ</i> metod impregnace biocharu na navýšení jeho sorpční kapacity	89
Tabulka 27 – Srovnání dosažených výsledků sorpce testovaných kontaminantů na aktivní uhlí s vybranou literaturou [43-61]	90
Tabulka 28 – Srovnání dosažených výsledků sorpce testovaných kontaminantů na biochar s vybranou literaturou [63-79]	92
Tabulka 29 – Srovnání dosažených výsledků oxidativní degradace léčiv a barviv s publikovanou literaturou [85-87, 90-104, 157].....	124
Tabulka 30 – Srovnání dosažených výsledků redukční degradace (popř. HDC) léčiv a barviv s publikovanou literaturou [106-115]	125

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

A336 – Aliquat 336

AC – aktivní uhlí

alkBzMe₂NCl – Benzalkonium chlorid

alkMe₃NBr – alkyltrimethylamonium bromid (cetyltrimethylamonium bromid)

AOP – pokročilé oxidační procesy

AOX – adsorbovatelné organicky vázané halogeny [mg/l]

AY17 – Acid Yellow 17

3-Br-4-HBN – 3-brom-4-hydroxybenzonitril

BRX – Bromoxynil

CPE – uhlíková pastová elektroda

ČOV – čistírna odpadních vod

CHSK_{Cr} – chemická spotřeba kyslíku, dichromanová metoda [mg/l]

DCA-6-SK – 3,4-dichloranilin-6-sulfonová kyselina

DCF – Diklofenak

FFA – Flufenamová kyselina

GAC – granulované aktivní uhlí

4-HBN – 4-hydroxybenzonitril

HDB – hydrodebromace

HDC – hydrodechlorace

HDH – hydrodehalogenace

ILs – iontové kapaliny

IP – iontový pár

lauryl₂Me₂NCl – dilauryldimethylamonium chlorid

MB9 – Mordant Blue 9

MetOH – methanol

NSAID – nesteroidní antirevmatické léčiva

oktyl₃MeNCl – trioktylmethylamonium chlorid

PAC – práškové aktivní uhlí

poly(allyl₂Me₂N)Cl – poly(diallyldimethylamonium) chlorid

RE_x – removal efficiency (účinnost odstranění parametru X)

VŽ2RLP – Versálová žluť 2RLP

ÚVOD

S narůstajícím rozvojem průmyslu vzrůstá i množství problematických polutantů přítomných ve vodách. Mezi takové kontaminanty lze zařadit například i halogenované organické deriváty, které jsou široce aplikovány jako barviva a pigmenty, léčiva, pesticidy atd. Takové sloučeniny jsou persistentní, některé z nich bioakumulativní, jiné mají vysokou biologickou aktivitu, obecně však vykazují nízký stupeň biologické odbouratelnosti. Tyto látky jsou také relativně dobře rozpustné ve vodě, a proto kontaminují životní prostředí a přírodní vody. V důsledku výše uvedených vlastností a možné kontaminaci životního prostředí představují potenciální zdravotní riziko. Příkladem zmíněných kontaminantů jsou nesteroidní protizánětlivá léčiva, mezi které se řadí např. Diklofenak nebo Flufenamová kyselina [1]. Dalšími problematickými halogenovanými polutanty vnikajícími do životního prostředí mohou být (kyselá) textilní barviva (např. Mordant Blue 9, Acid Yellow 17) používaná k barvení textilních vláken jako je například bavlna, hedvábí, nylon atd. [2]. I bromované aromatické sloučeniny mohou být taktéž perzistentní a toxické pro organismy včetně člověka. Do této skupiny lze zařadit například některé halogenované pesticidy jako je Bromoxynil [3,4].

Technologické procesy omezující emise výše zmíněných halogenovaných organických sloučenin do životního prostředí se zaměřují na možnosti ekonomicky i ekologicky tyto látky z kontaminovaných odpadních proudů odstranit [5]. Vzhledem k perzistenci zmiňovaných polutantů, biologické metody jejich degradace jsou prakticky neúčinné [3]. Jednou z možností efektivního odstraňování výše popsaných látek z vod je využití separačních procesů, jako je například adsorpce, nejčastěji na aktivní uhlí. Po nasycení aktivního uhlí je nutné jej regenerovat nebo jej odstranit v režimu nakládání s nebezpečným odpadem. Pro těkavé kontaminanty lze pro regeneraci použít dobře zvládnuté stripování vodní parou, netěkavé kontaminanty lze z nasyceného aktivního uhlí odstranit pouze tepelnou desorpcí za vysokých teplot [6]. Z toho následně vyplývá potřeba zpracovat proudy zakoncentrovaných kontaminantů spalováním nebo chemickou degradací. Pro chemickou degradaci perzistentních polutantů lze aplikovat metody chemické oxidace (tzv. pokročilé oxidační metody – AOPs), ale i metody chemické redukce (např. redukce s Fe^0 včetně nanočásticemi železa, některými slitinami kovů apod.).

Od počátku 21. století je stále intenzivněji kladen důraz na účinné odstraňování organických polutantů z vod, stejně tak ale i na zpřísnování vypouštění těchto kontaminantů do složek životního prostředí [5]. Z těchto důvodů se neustále vyvíjejí nové efektivní a ekonomicky přijatelné metody směřující k eliminaci kontaminantů v technologických

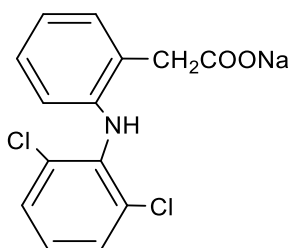
a odpadních vodách. Popisovanou problematikou se zabývá právě tato disertační práce. Cílem práce bylo ověřit nekonvenční metody odstraňování zmíněných problematických polutantů z vodných roztoků. Výzkum v rámci této disertační práce se zabýval adsorpcí testovaných kontaminantů na uhlíkatých sorbentech (aktivní uhlí a biochar) a inovativními možnostmi navýšení sorpčních kapacit těchto sorbentů pomocí komerčně dostupných iontových kapalin. Další část této práce srovnává konvenční metody chemické degradace vodných koncentrátů vybraných znečišťujících látek a inovativní metody jejich reduktivní hydrodehalogenace. Takovéto vodné koncentráty mohou vznikat jak při aplikaci membránových separací, tak i při regeneraci nasycených sorbentů tepelnou desorpcí. Jinou možností zpracování koncentrátů kontaminantů zahrnuje proces regenerace a recyklace iontových párů vznikajících iontovou výměnou mezi halogenovanými organickými kyselinami a iontovými kapalinami.

1 PROBLEMATICKÉ POLUTANTY VE VODÁCH

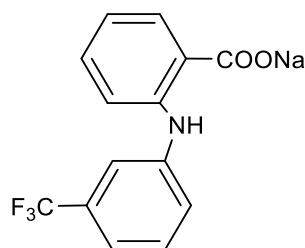
1.1 Léčiva

Moderní doba s sebou přináší výrobu a konzumaci široké škály humánních léčivých přípravků, včetně antibiotik, syntetických hormonů, protizánětlivých látek, statinů a cytotoxinů [7]. Získání dat o spotřebě léčiv ve světě je obtížné, jelikož množství a četnost podání léků jsou odlišena životním stylem a přístupem v dané zemi [7,8]. Například v Německu v roce 2019 byly nejčastěji používány tzv. NSAID (nesteroidní antiflogistika) – např. kyselina acetylsalicylová (836 tun), Paracetamol (622 tun), Ibuprofen (345 tun) a Diklofenak (297 tun) [7]. V současné době je kladen důraz na zintenzivnění monitoringu reziduí léčiv v životním prostředí. Mnoho těchto látek se nachází odpadních nebo povrchových vodách, a to v koncentračních rádech od ng/l do mg/l. Jako příklad [9] lze uvést koncentraci vybraných protizánětlivých léčiv (NSAID) v přírodních vodách od 0,02 ng/l dokonce až do 9,82 mg/l.

Jedním protizánětlivých léčivem je **Diklofenak** (DCF). DCF se nejčastěji aplikuje k léčbě zánětu a k utišení bolesti [1]. DCF (nejčastěji sodná sůl DCF – NaDCF) je slabě nažloutlý prášek, je slabě hygroskopický, mírně rozpustný ve vodě a dobře rozpustný v ethanolu, popřípadě methanolu. Je známo, že rozpustnost DCF ve vodě roste s rostoucím pH a teplotou [10]. Obrázek 1 zobrazuje chemickou strukturu Diklofenaku. Tabulka 1 uvádí jeho důležité fyzikálně-chemické vlastnosti [1]. Diklofenak má mnoho lékových forem a je široce užíván, a to především proto, že nezpůsobuje závažné vedlejší (nežádoucí) účinky [11,12]. Dalším protizánětlivým léčivem je i **Flufenamová kyselina** (FFA). Molekulová hmotnost FFA je 281,23 g/mol. Je málo rozpustná ve vodě, rozpustná je v ethanolu, chloroformu a diethyletheru. Podobně jako u DCF, je známo, že rozpustnost FFA ve vodě roste s rostoucím pH a teplotou [10]. FFA (sodná sůl – NaFFA) často způsobuje gastrointestinální vedlejší účinky. Jako NSAID je povolena v některých asijských a evropských zemích. Obrázek 2 zobrazuje chemickou strukturu Flufenamové kyseliny. Tabulka 1 uvádí její vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti [13-15].



Obrázek 1 – Chemická struktura NaDCF



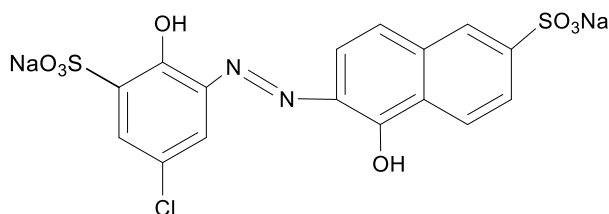
Obrázek 2 – Chemická struktura NaFFA

1.2 Textilní barviva

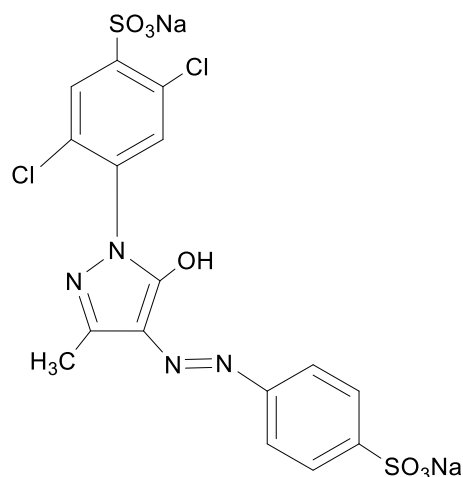
Celková spotřeba barviv v textilním průmyslu přesahuje 100 milionů kg/rok, přičemž se odhaduje, že celkové množství, které končí vázané na tkaninách je cca 90 %. V důsledku toho je textilním průmyslem vypouštěno do odpadních toků přibližně 10 milionů kg barviv ročně (z toho kyselých barviv cca 130 000 kg ročně). Většina odpadních vod obsahujících barviva nejsou toxické, ale spíše způsobují negativní ohlasy a rozhořčení občanů stěžujících si hlavně na barevnost vod vypouštěných do recipientů [16]. Odpadní vody z barvení textilií obsahují organické kontaminanty, které nejsou lehce biologicky odbouratelné, a to především kvůli jejich velké chemické stabilitě, značné molekulové hmotnosti a ve struktuře barviv vázaným halogenům [17]. Zpříšňující se legislativa týkající se vypouštění odpadních vod se ve většině zemí snaží docílit toho, aby budoucí technologie výroby a aplikace barviv přinesly vývoj nových procesů, které sníží množství odpadních vod a/nebo povedou k vývoji výkonnějších a ekonomicky přijatelnějších koncových technologií čištění těchto odpadních vod [2].

Mordant Blue 9 (MB9) je organické chlorované azo-barvivo, které je dobře rozpustné ve vodě. Nejčastěji se využívá k barvení hedvábí, vlny či nylonu. Obrázek 3 zobrazuje chemickou strukturu MB9. Tabulka 1 uvádí důležité fyzikálně-chemické vlastnosti MB9 [18,19]. Mordant Blue 9 bylo v publikaci [20] testováno pro barvení modifikovaného hedvábí za zvýšených teplot (80-100 °C). Bylo zjištěno, že modifikace zmíněných hedvábných vláken pomocí octové kyseliny zvyšuje odolnost MB9 proti větru a slunečnímu svitu [20]. **Acid Yellow 17 (AY17)** je rovněž kyselá chlorovaná barvivo, které je dobře rozpustné ve vodě a též se aplikuje při barvení např. hedvábí, vlny či nylonu. Obrázek 4 zobrazuje chemickou strukturu AY17. Tabulka 1 uvádí vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti AY17 [21-23].

Výroba a aplikace halogenovaných textilních barviv jako je Mordant Blue 9 nebo Acid Yellow 17 může potenciálně zapříčinit navýšení koncentrace tzv. adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX) nebo parametru $CHSK_{Cr}$ (chemická spotřeba kyslíku) v kontaminovaných vodách [24,25]. Barviva lze ve vodných roztocích jednoduše a rychle stanovit také pomocí spektrofotometrického stanovení na základě platnosti Lambert-Beerova zákona. To ovšem platí pouze pro zjištění barevnosti vod, po rozkladu a ztrátě zabarvení roztoků zmíněných barviv již tato metoda nemá přesnou vypovídací hodnotu o obsahu organických produktů rozkladu popisovaných barviv [26,27].



Obrázek 3 – Chemická struktura barviva MB9



Obrázek 4 – Chemická struktura AY17

Tabulka 1 – Fyzikálně-chemické veličiny vybraných léčiv a barviv

Léčivo/Barvivo	M_r [g/mol]	Rozpustnost ve vodě [g/l]	λ_{max} [nm] ¹	log P_{ow}
FFA	281,33	4,62	0,42	5,25
DCF	318,13	4,2	2,37	1,69
MB9	502,82	50	516	-0,2 ^{Pozn.2}
AY17	551,29	50	400	—

1.3 Pesticidy

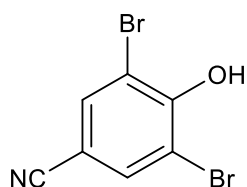
Pesticidy se během minulého století staly důležitou součástí celosvětových zemědělských systémů, což umožnilo znatelné zvýšení výnosů plodin a produkce potravin [28-30]. Aplikace pesticidů, mezi které se řadí i **herbicidy** (přípravky omezující růst rostlin), není na celém světě stejná, a to nejen kvůli nákladům na chemikálie, ale také kvůli ceně lidské síly, specifickým škůdcům a počasí dané klimatické/geografické oblasti [28-30]. Průměrná spotřeba herbicidů na hektar orné půdy byla v roce 2010 uveřejněna mezinárodní Organizací pro výživu a zemědělství, kdy dle referencí nejvyšší průměrné hodnoty dosahovaly až 60 kg/ha [31]. V posledním desetiletí došlo v některých zemích severní Ameriky či Evropy k nárůstu používání pesticidů, ovšem spotřeba prostředků na ochranu rostlin v České republice již několik let mírně klesá [32]. V roce 2011 byla celková spotřeba pesticidů (zoocidy, herbicidy, insekticidy, regulátory růstu, mořidla, rodenticidy) přes 13 milionů kg, ovšem v roce 2020 klesla spotřeba o více než 2 miliony kg [32]. V roce 2020 byl zaznamenán také pokles aplikace

¹ Vlnová délka absorpčního maxima ve viditelné oblasti

² Zdroj: Diplomová práce Ing. Barbora Kamenická [27]

herbicidů na zemědělské půdě v porovnání s rokem 2009, a to až o 15 %. Tyto data vyplývají z Výroční zprávy o plnění Národního akčního plánu [32]. Důvodem může být i zpřísnující se legislativa a náhrada konvenčních herbicidů přírodními, k životnímu prostředí šetrnějšími, prostředky [33]. I přes popsany pozitivní pokles spotřeby pesticidů v ČR, jsou herbicidy stále nenahraditelnou součástí zemědělské produkce. Mnoho běžně používaných herbicidů a jejich reziduí však může být rezistentních k přirozené degradaci v životním prostředí. Jejich rezidua přetrvávají ve složkách životního prostředí, kontaminují suchozemské ekosystémy, povrchové a podzemní vody a v některých případech mohou kontaminovat i potraviny [33-36].

Bromoxynil (BRX) neboli 3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitril se používá jako herbicid pro likvidaci jednoletých plevelných listnatých dřevin [37]. BRX je bílý prášek, je špatně rozpustný ve vodě, dobře se rozpouští v organických rozpouštědlech. V posledních několika letech se Bromoxynil používá ve stále větším množství jako možná náhrada za atrazin, který je v mnoha zemích zakázán [37].



Obrázek 5 – Chemická struktura BRX

Tabulka 2 – Fyzikálně-chemické veličiny BRX

M_r [g/mol]	Teplota tání [°C]	Rozpustnost ve vodě při 25 °C [mg/l]	log P_{ow}
276,92	190	130	2,7

BRX může být přítomen v půdě i v povrchových a podzemních vodách kontaminovaných odtokem a vyplavováním [38,39]. Ve vodě je pravděpodobné, že bude představovat zdravotní rizika pro vodní organismy. V oblasti Velkých plání v Kanadě byly zaznamenány průměrné koncentrace Bromoxynilu v pitné vodě okolo 1 ng/l [40]. Existuje pouze jeden zdokumentovaný případ chronických účinků BRX u člověka při expozici delší než 1 rok. Jako příznaky byla zaznamenána ztráta hmotnosti, horečka, zvracení či bolest hlavy [4]. BRX byl klasifikován jako možný lidský karcinogen skupiny C a bylo prokázáno, že působí jako endokrinní disruptor u ptáků, ryb a vodních bezobratlých [4]. Byla hlášena dokonce i akutní otrava Bromoxynilem [41]. Obrázek 5 zobrazuje chemickou strukturu Bromoxynilu. Tabulka 2 uvádí jeho důležité fyzikálně-chemické veličiny [4,37].

2 MOŽNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ PROBLEMATICKÝCH POLUTANTŮ Z VOD

V současnosti byla rezidua léčiv, případně dalších kontaminantů nalezena v povrchových, a dokonce i v podzemních vodách. Na území ČR v řece Labi byly v roce 2021 nalezeny koncentrace léčiv jako je Naproxen, Diklofenak, Ibuprofen či některých antibiotik až 50 ng/l [42]. Z výskytu léčiv a dalších problematických kontaminantů v ŽP vyplývá, že biologický stupeň čistíren odpadních vod není schopen zcela odstranit tyto polutanty [1]. Proto se hledají účinnější fyzikální a/nebo chemické metody jejich odstranění z vod. Velmi častou technologií je separace kontaminantů z vod pomocí **adsorpce**, nejčastěji na aktivní uhlí (AC) [43-82]. Po nasycení adsorbentu je však nutná jeho regenerace nebo odstranění. U takto použitého nasyceného AC se regenerace nejčastěji provádí vysokoteplotní desorpcí, respektive pyrolýzou. Vzhledem k tomu, že v České republice dosud není provozována funkční jednotka pyrolýzní regenerace aktivního uhlí, nasycené aktivní uhlí je odváženo např. do Rakouska, kde tuto regeneraci provádí firma Donau Carbon [6]. Po desorpci vznikající odpadní proudy obsahují koncentrované polutanty, které je zapotřebí zpracovat, nejčastěji spalováním ve spalovně nebezpečného odpadu nebo **chemickou degradací** (oxidační procesy, redukce, hydrodehalogenace) [83-123].

2.1 Adsorpce

Byl publikován nespočet prací zaměřených na separaci halogenovaných kontaminantů (např. NSAID léčiv, či barviv) z vod adsorpcí [43-82]. V této literatuře je uvedeno mnoho technik, které využívají k odstraňování kontaminantů různé adsorbenty. Metody zahrnují aplikaci aktivního uhlí [43-62], ale i alternativních levnějších uhlíkatých sorbentů vyrobených z odpadní biomasy jako je např. biochar [63-80].

2.1.1 Použití aktivního uhlí pro sorpci léčiv a barviv

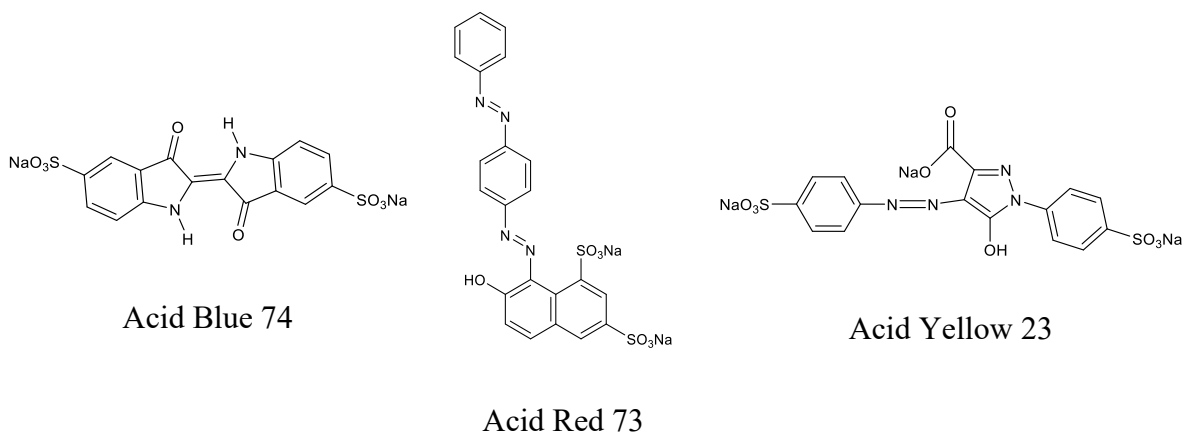
Marcela Andrea Espina de Franco a kol. [43] prováděli experimenty zaměřené na adsorpci **Diklofenaku** z vod na komerčně dodávané granulované aktivní uhlí (GAC). Zjistili, že adsorpce je závislá na teplotě – s rostoucí teplotou roste množství naadsorbovaného Diklofenaku na GAC. Maximální množství Diklofenaku adsorbovatelné na GAC pak uvádějí jako 36,23 mg Diklofenaku/g GAC při laboratorní teplotě a 46,22 mg/g při teplotě 45 °C (počáteční koncentrace DCF 10-1500 mg/l). V práci Torrellas a kol. [44] bylo testováno využití aktivního uhlí vyrobeného z broskvových pecek chemicky aktivovaného kyselinou

fosforečnou. Takto připravený sorbent vykazoval velký specifický povrch a porozitu. Při studiu kinetiky adsorpce bylo dosaženo rovnovážného stavu adsorpce Diklofenaku na tento adsorbent po 2-3 hodinách. Z jejich experimentů vyplývá, že při adsorpci Diklofenaku z roztoku o koncentraci 100 mg/l při 30 °C je maximální adsorpční kapacita AC 200 mg/g [44]. Jung a kol. [45] používali pro adsorpci Diklofenaku AC připravené z borovicových šišek, následně aktivované s NaOH. Pro Diklofenak (počáteční koncentrace DCF 2 g/l) bylo maximální naadsorbované množství 372 mg/g [45]. Aktivní uhlí vyrobené z borovicové kůry aktivované při 800 °C vykazovalo adsorpční kapacitu 54,67 mg/g (počáteční koncentrace DCF 50-400 mg/l, dávka AC 0,8 g/l) [46]. Bylo také testováno využití AC vyrobeného z odpadu z produkce olivového oleje chemicky aktivované kyselinou fosforečnou. Z adsorpčních experimentů vyplývalo, že maximální sorpční kapacita pro DCF (počáteční koncentrace 14,8 mg/l) je 56,2 mg/l [47]. Saucier C. a kol. pro odstraňování Diklofenaku testovali AC z kokosových skořápek aktivované pomocí HCl za spolupůsobení mikrovln [48]. Autoři dosáhli účinnosti odstranění Diklofenaku více jak 97 % a adsorpční kapacity 67,47 mg/g při dávce sorbentu 2,5 g AC na litr roztoku DCF o koncentraci 100 mg/l [48]. Boskovic a kol. [49] ve svém výzkumu využívali k adsorpci DCF z vodných roztoků (10 mg/l) termochemicky aktivovaný sorbent vyrobený z jablečných a višňových jader. Již po prvních 15 minutách vsádkové adsorpce bylo odstraněno přes 85 % tohoto léčiva a rovnovážného stavu bylo dosaženo již po 60 minutách [49]. V další práci [50] testovali AC vyrobené z odpadu z pěstování a zpracování čaje. Toto aktivní uhlí bylo připraveno chemickou aktivací H₂SO₄, ZnCl₂, K₂CO₃ a KOH a karbonizací při 600 °C. Adsorpce sodné soli Diklofenaku (počáteční koncentrace 30 mg/l) byla nejúčinnější při aktivaci ZnCl₂, přičemž množství adsorbentu k odstranění 60 % DCF bylo 300 mg/l. Za těchto podmínek bylo dosaženo adsorpční kapacity 62 mg/g. I další vědecké publikace se zabývaly odstraňováním Diklofenaku z vod na aktivním uhlí [50-52]. Například de Luna a kol. [50] použili chemicky aktivované slupky z kakaových bobů a dosáhli až 91% odstranění DCF. Jodeh a kol. připravili adsorbent z Bramboříku perského, který vykazoval účinnost odstranění DCF 72 % (dávka adsorbentu 5 g na litr 30 mg/l roztoku DCF). Ve studii Bernarda a kol. testovali AC připravené z bramborových slupek, přičemž bylo dosaženo 70% účinnosti odstranění Diklofenaku při dávce adsorbentu 400 mg/l (počáteční koncentrace DCF 50 mg/l) [50]. Moral-Rodríguez a kol. [51] se pokoušeli navýšit adsorpční kapacitu (347 mg/g) komerčně dodávaného aktivního uhlí pomocí dodatečné fyzikální modifikace s CO₂. U takto modifikovaného AC se částečně změnila texturní vlastnosti a vzrostl specifický povrch adsorbentu, díky čemuž bylo dosaženo i nárůstu adsorpčních kapacit

aktivního uhlí na 1033 mg/g (koncentrace DCF 100 mg/l) [51]. Kompetitivní adsorpci Diklofenaku z roztoku obsahující další NSAID léčiva jako je Naproxen nebo Ibuprofen se zabývali Jung a kol. [52]. Adsorpční kapacity pro Diklofenak byly nejvyšší, jelikož silná interakce mezi DCF a adsorbentem vedla k obsazení adsorpčních míst na AC převážně Diklofenakem ve srovnání s jinými léčivy a blokovala póry, na kterých by mohl být adsorbován Naproxen a Ibuprofen [52].

Pouze jedna dosud publikovaná práce se zabývá adsorpcí barviva **Mordant Blue 9** na aktivní uhlí [53]. V práci prováděli adsorpci barviva MB9 (experimentální podmínky 0,1 g AC na 100 ml roztoku MB9 o koncentracích 10-200 mg/l, při 30 °C) na komerční aktivní uhlí (Fargon) a na vzorky AC upravené tepelně nebo pomocí HNO₃. Pro Mordant Blue 9 bylo dosaženo adsorpčních kapacit až 490 mg/g. Adsorpční izotermy byly vyhodnoceny dle Langmuirova modelu [53]. Aktivní uhlí je však velmi často aplikovaný adsorbent pro jiná **kyselá textilní barviva**. Odborné články [54,55] zabývající se adsorpcí kyselých barviv byly publikovány již v 90. letech minulého století. Walker a Weatherley se zabývali možností adsorpce směsi barviv (Tectilon Blue 4R-01, Tectilon Red 2B a Tectilon Orange 3G) na granulovaném aktivním uhlí v kolonách s pevným ložem [54,55]. Poté následovalo mnoho publikovaných odborných článků zaměřených na využití aktivního uhlí pro adsorpci kyselých barviv [56-61]. Vědci se zabývali adsorpcí barviv (např. Acid Red 97, Acid Orange 61, Acid Brown 425 atd.) na práškové či granulované aktivní uhlí. Též se zabývali zvýšením účinnosti sorpce pomocí různých technik aktivace AC (H₃PO₄, HNO₃, ZnCl₂, různá teplota atd.). V neposlední řadě byla testována i kompetitivní adsorpce kyselých barviv z vod [56-61]. Na přelomu tisíciletí již bylo jasné, že komerčně dodávané aktivní uhlí je ekonomicky nákladné, proto vznikaly i studie zabývající se využitím levné vstupní biomasy na výrobu AC [57-60]. Jedním článkem zaměřeným na tuto problematiku je odborná publikace P. K. Malika [57]. Jako adsorbent bylo v práci použito AC vyrobené z mahagonových pilin a rýžových slupek. Toto AC bylo aplikováno při vsádkové adsorpci kyselého barviva Acid Yellow 36. V práci uvádějí jako nejvhodnější hodnotu pH pro adsorpci pH = 3, také je zde uvedeno, že adsorpce odpovídá jak Freundlichově, tak i Langmuirově modelu adsorpčních izoterem. AC vyrobené z pilin vykazovalo adsorpční kapacitu 183,8 mg/g a AC vyrobené z rýžových slupek pak vykazovalo adsorpční kapacitu 86,9 mg/g (počáteční koncentrace Acid Yellow 36 byla 1000 mg/l) [57]. Chan a kol. [58] k výrobě AC využívali odpadní bambus (již nepoužitelný bambus ze stavby lešení) a následně AC aktivovali s H₃PO₄. Tímto AC separovali z vodných roztoků barviva jako je Acid Yellow 117 a Acid Blue 25. Bylo zjištěno, že barvivo s nižší

molekulovou hmotností (Acid Blue 25) bylo snáze a ve větší míře adsorbované na daný sorbent, než barvivo s vyšší molekulovou hmotností (Acid Yellow 117). Adsorpční kapacita Acid Blue 25 byla až třikrát vyšší než Acid Yellow 117. V práci uvádějí, že adsorpční kapacity Acid Blue 25 (koncentrace 5 mmol/l) na AC (až 1,8 mmol/g) vyrobené z odpadního bambusu je téměř stejné jako adsorpční kapacity komerčního aktivního uhlí FiltraSorb 400 (1,8 mmol/g) [58]. Tuto studii o několik let později vědci doplnili o možnosti zvýšení specifického povrchu AC různým poměrem násady H_3PO_4 použité k aktivaci aktivního uhlí. Také se zaměřili na možnost selektivní adsorpce založené na předpokladu, že AC sorbuje lépe barviva s nižší molekulovou hmotností [59]. K odstraňování některých kyselých textilních barviv (Acid Blue 74, Acid Red 73 a Acid Yellow 23) bylo také testováno komerční aktivní uhlí (Prolabo), které bylo ještě před adsorpcí zahřáto na 600 °C. Opakované zahřátí AC zlepšilo jeho texturní vlastnosti a porozitu a umožnilo efektivnější adsorpci testovaných barviv. Adsorpční kapacity AC pro Acid Blue 74, Acid Red 73 a Acid Yellow 23 byly 190 mg/g, 174 mg/g a 72,5 mg/g (počáteční koncentrace barviv 100 mg/l). Účinnosti adsorpce barviv klesala v řadě Acid Blue 74 > Acid Red 73 > Acid Yellow 23 (chemické struktury viz Obrázek 6). To bylo připisováno různým chemickým vlastnostem těchto tří barviv, s ohledem na substituenty a/nebo rozvětvené postranní řetězce, které zvyšují molekulovou hmotnost barviv [60]. Acid Yellow (1-10 ppm) odstraňovali sorpcí na aktivní uhlí modifikované pomocí cetyltrimethylamonium bromidu i Mohamed a kol. [61]. Zjistili, že účinnost sorpce je nejvyšší při aplikaci právě zmíněného modifikovaného AC. V práci popisují, že tato skutečnost je způsobena zúžením otvoru pórů použitého sorbentu pomocí CTAB při zachování objemu pórů [61].

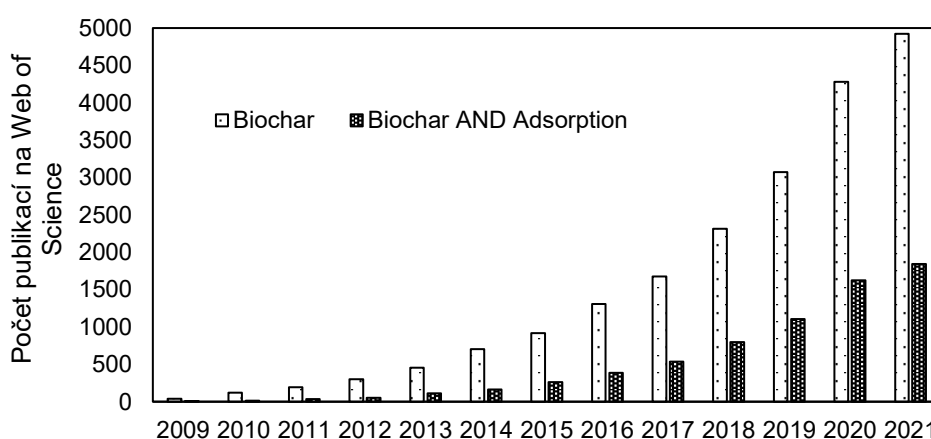


Obrázek 6 – Chemická struktura barviv Acid Blue 74, Acid Red 73 a Acid Yellow 23 [60]

2.1.2 Použití biocharu pro sorpci léčiv a barviv

Přestože je aktivní uhlí komerčně aplikované jako adsorbent k separaci kontaminantů, jeho použití je spojeno s vysokými provozními náklady. Z těchto důvodů bylo studováno

i použití levnějšího adsorbentu biocharu (biouhlu), který se vyrábí pyrolýzou z ekonomicky nenáročné vstupní biomasy (zemědělský odpad, čistírenský kal) bez následné aktivace. Od roku 2009 se dle Web of Science intenzivně zvyšuje počet publikovaných prací na téma využití biocharu jako alternativního adsorbentu (viz Obrázek 7). Biochar je v posledních letech totiž vnímán jako přijatelný ekologický adsorbent, který je navíc i ekonomicky výhodnější než aktivní uhlí. Cena biocharu se pohybuje v rozmezí 350-1200 dolarů za tunu, vedle toho je cena aktivního uhlí mezi 1100-1700 dolarů za tunu. Biochar je tedy v průměru o cca 700 dolarů na tunu levnější než komerčně dodávané práškové aktivní uhlí [62].



Obrázek 7 – Počet publikací na Web of Science zaměřených na aplikaci biocharu a jeho využití jako alternativního adsorbentu mezi léty 2009 až 2021

Nejvíce se využitím tohoto levnějšího uhlíkatého sorbentu pro odstraňování **sodné soli Diklofenaku** věnovali ve výzkumech Lonnappan a kol. [63,64]. V úvodní studii [63] se zabývali mechanismy adsorpce DCF na mikročástice biocharu vyrobeného z borovicového odpadu nebo prasečí kejdy. Biochar z prasečí kejdy vykazoval lepší účinnost (99,6 %) odstraňování Diklofenaku (počáteční koncentrace DCF 500 $\mu\text{g/l}$) než biochar z borovicového dřeva. Adsorpční kapacita biocharu z prasečí kejdy byla 955 $\mu\text{g/g}$, pro biochar z borovicového dřeva pak byla nižší – 331 $\mu\text{g/g}$. Bylo zjištěno, že hlavním procesem usnadňující adsorpci je difúze uvnitř částic [63]. Rozšíření této studie bylo provedeno v další práci Lonappan a kol. [64], ve které se zaměřili na bližší charakterizaci sorbentu a upřesnění množství biocharu pro odstranění Diklofenaku z vodných roztoků. Pro adsorpci DCF (50 ml 500 $\mu\text{g/l}$ roztoku DCF) testovali různá množství (1-20 g/l) biocharu vyrobeného jak z prasečí kejdy, tak z borovicového dřeva. Pro oba typy biocharu bylo zjištěno, že zvyšující se dávka sorbentu zvyšuje účinnost odstranění DCF, přičemž nejvyšší účinnosti odstranění DCF (téměř 100 %) bylo dosaženo s využitím biocharu z prasečí kejdy při dávce od 6 g/l. Také zde uvádějí, že porózní struktura biocharu má pozitivní efekt na adsorpci DCF, a navíc oba typy biocharu mají povrchové

funkční skupiny, které usnadňují adsorpci [64]. Další články [65-67] se zabývají imobilizací enzymu lakázy na biochar (vyrobeného z prasečí kejdy, mandlových skořápek a borovicového dřeva). Tento druh biocharu (0,5 g lakázy vázané na 1 g biocharu, použito na 10 ml 500 µg/l roztoku DCF) dokáže odstranit téměř až 100 % Diklofenaku. Solanki a Boyer [68] se ve své práci také zaměřili na aplikaci biocharu (z kokosových skořápek, bambusu, borovice a severského tvrdého dřeva) pro odstraňování NSAID léčiv (Diklofenak, Naproxen, Ibuprofen atd.; koncentrace léčiv 0,2 mmol/l) ze synteticky připravené moči. Výsledky porovnávali i s adsorpcí léčiv na komerčně dodávané AC (kokosové skořápky, aktivace). Nejvyšších účinností odstranění léčiv (až 90 %), včetně Diklofenaku, z modelových vzorků moči dosahovalo komerční AC, následně pak biochar z borovice a bambusu. Dávka adsorbentu byla vždy 40 g/l [68]. Weidemann a kol. [69] využívali biochar ze zemědělského odpadu (z produkce olivového oleje, rajčata, rýže, popřípadě hnoje) pro odstraňování směsi kontaminantů (Diklofenak, Bisfenol A, Triclosan, Ciprofloxacin atd.). Počáteční koncentrace kontaminantů v modelové odpadní vodě byla 10 µg/l, množství biocharu použitého pro adsorpci pak činilo 5 gramů na jeden litr modelové vody. Nejvyšší účinnosti sorpce vykazoval Diklofenak a Bisfenol A na všech typech biouhlí [69]. Biochar pro adsorpci Diklofenaku byl také porovnán s dalšími nízkonákladovými biosorbenty jako jsou například mořské řasy nebo dřevěné piliny. Účinnost odstranění DCF pomocí biocharu (počáteční koncentrace DCF 10 µg/l) při dávce 10 g/l byla téměř 100 %, ovšem jak řasy, tak piliny při dávce 40 g/l nedosahují ani 80% účinnosti odstranění Diklofenaku (koncentrace 10 µg/l). Adsorpční kapacita biocharu pro DCF byla 7,25 mg/g, přičemž adsorpční kapacita mořských řas dosahovala maximálně 22,4 µg/g a pilin 33,8 µg/g [70].

Popisovaný alternativní sorbent – biochar byl testován i pro odstraňování některých **kyselých textilních barviv**. Qui a kol. testovali biochar vyrobený ze slámy například pro sorpci barviva Reactive Brilliant Blue. Výsledky porovnávali se sorpcí na komerční aktivní uhlí, které mělo stejný specifický povrch jako biochar, ovšem mělo rozdílnou porozitu. V článku se pak zaměřili na určení adsorpčních mechanismů a vlivu pH na průběh adsorpce. Uvádějí, že pro adsorpci je vhodnější nižší pH a jako hlavní adsorpční mechanismy jsou π - π interakce mezi molekulou barviva a povrchem biocharu [71]. Yang a kol. [72] testovali adsorpci barviva Acid Black 172 (koncentrace 50-500 mg/l) na biochar vyrobený z odpadního bambusu. Při teplotě 40 °C se na tento typ biocharu nadorbovalo až 400 mg/g (z roztoků barviva 500 mg/l). Dále vědci uvádějí, že adsorpce je závislá na pH, přičemž nejvyšších adsorpčních kapacit lze dosáhnout v rozmezí pH 1-3 [72]. V další práci [73] byl testován biochar vyrobený pyrolýzou

řas při různých teplotách pro adsorpci barviva Congo Red (roztok 100 mg/l). Jako nejúčinnější se jevil biochar pyrolyzovaný při 800 °C, který vykazoval adsorpční kapacitu pro uvedené barvivo téměř 350 mg/g. Výsledky porovnávali s adsorpcí Malachitové zeleně (roztok 500 mg/l), pro níž biochar, jinak za stejných podmínek, vykazoval adsorpční kapacitu 536,2 mg/g. Vědci uvádějí, že tento typ biocharu se jeví jako velmi slibný sorbent pro zmíněná barviva [73]. Biochar vyrobený z řas (pevný odpad z výroby bionafty) byl používán i ve výzkumu Nautiyala a kol. [74] ovšem biochar byl *in situ* upraven transesterifikací. Tento sorbent byl aplikován při adsorpci barviva Congo Red (90 mg/l), přičemž je v práci uvedeno, že tento sorbent (2 g biocharu/l) dokáže odstranit až 82,6 % barviva. Výsledky porovnávali s adsorpcí studovaného barviva na AC, které vykazovalo účinnost odstraňování 85,4 %. Adsorpční kapacita biocharu činila 189 mg/g [74]. Lian a kol. [75] za účelem zvýšení efektivity adsorpce některých kyselých barviv (Acid Orange 7, 75-300 mg/l) připravili nový typ biocharu z ořezků slámy dotovaný dusíkem (NH₃). Tento biochar vykazoval vysokou mikroporozitu, obsah dusíku až 8,81 % a také až 15-20-krát vyšší adsorpční kapacity, než v případě využití nemodifikovaného biocharu. Adsorpční kapacita nového typu biocharu pro Acid Orange 7 byla 436 mg/g [75]. Biochar produkovaný ze zeleného odpadu (původem z Korei) byl testován pro odstraňování aniontového barviva Congo Red (500 mg/l) a pro srovnání kationtového barviva Crystal Violet (500 mg/l). Ve srovnání s komerčním AC, které pro zmíněná barviva vykazovalo adsorpční kapacity okolo 300 mg/g, biochar vyrobený ze zahradního odpadu (tráva, větve, listy atd.) měl adsorpční kapacitu pro Crystal Violet až 1304 mg/g a pro Congo Red 110 mg/g. Vědci si vysoké adsorpční kapacity biocharu pro Crystal Violet vysvětlují vysokým obsahem popelovin a funkčním skupinami biocharu, které mohou být důležitější než velký specifický povrch AC [76]. Jako „superadsorbent“ označují vědci Dai a kol. [77] biochar bohatý na vápník vyrobený z krabích ulit. Tento biochar využívali k adsorpci Congo Red a Malachitové zeleně, přičemž bylo dosaženo již po 2 minutách adsorpce adsorpčních kapacit až 12 000 mg/g (koncentrace barviv 6,5 g/l). Účinnost sorpce závisela také na pH, přičemž pro Congo Red je vhodnější pH mezi 3-5 a adsorpce Malachitové zeleně probíhá efektivněji za vyšších hodnot pH (7-10). Adsorpci prováděli v několika cyklech, přičemž použitý biochar efektivně odstraňoval zmíněná barviva i v dalších cyklech (až 4 další cykly) [77]. Zhang a kol. [78] k adsorpci barviva Directly Frozen Yellow (50 mg/l) aplikovali biochar modifikovaný hydroxidem hořečnatým a po použití a vyčerpání biocharu se ho pokoušeli obnovit s využitím mikrovlnného záření. Z adsorpčních experimentů vyplynulo, že lze dosáhnout adsorpčních kapacit okolo 170 mg/g a aplikací mikrovln na použitý biochar ho lze regenerovat až z 98 %

[78]. Mi a kol. [79] také testovali možnost navýšení sorpční kapacity biocharu vyrobeného z kukuřičných stvolů pomocí kationaktivních tenzidů jako je například cetyltrimethylamonium bromid. V práci uvádějí, že účinnost odstranění barviva Orange II pomocí modifikace biocharu zmíněným kationaktivním tenzidem byla navýšena z 46,9 % na 99,7 %. Také v článku prezentují, že účinnost adsorpce rostla v závislosti na rostoucí teplotě. Maximální adsorpční kapacita modifikovaného biocharu pro barvivo Orange II byla 26,9 mg/g [79].

Doposud ani jedna vědecká publikace se nezabývá adsorpcí **Flufenamové kyseliny**, která byla v rámci této práce zvolena, vedle DCF, také jako modelový kontaminant pro adsorpční studie.

2.2 Chemická degradace

2.2.1 Pokročilé oxidační procesy

Nedávná desetiletí přinesla vodohospodářství intenzivní pokrok v tzv. Advanced Oxidation Processes (AOPs, pokročilých oxidačních metodách) založených na rozkladu znečišťujících látek volnými radikály, které mohou být produkovány různými způsoby [80-84]. V mnoha publikacích byly ověřovány tyto metody i k odstraňování halogenovaných organických sloučenin jako je Diklofenak [85-90], kyselá textilní barviva [91-99], Flufenamová kyselina [100] či Bromoxynil [101-105].

Vědci studovali možnosti odstranění **Diklofenaku** ozonem nebo UV/H₂O₂. Vogna a kol. [85] uvádějí, že ozonem za spolupůsobení UV záření o vlnové délce 253 nm (při násadě 0,5 mmol DCF na 0,5 mmol ozonem nasyceného vodného roztoku) je možné dosáhnout odstranění DCF (resp. mineralizace) okolo 32 %. Nicméně, při náhradě ozonu za H₂O₂ lze DCF mineralizovat z 39 % [85]. Inovativní metody oxidace DCF zahrnují také kombinaci ozonizace se sorpcí DCF na aktivní uhlí [86]. Jak ukazují v práci Beltrán a kol., po dvou hodinách lze ozonizací DCF dosáhnout pouze 40% odstranění tohoto léčiva. Ovšem při přidavku malého množství aktivního uhlí, za jinak stejných podmínek, účinnost odstranění DCF vzrůstá až na 95 % [86]. Při srovnání [87] pokročilých oxidačních metod léčiva Diklofenak v průtočném reaktoru bylo zjištěno, že nejvyšší účinnosti odstranění (rozkladu) lze dosáhnout pouze aplikací různých modifikací ozonizace (např. O₃/H₂O₂). Na rozdíl od toho, oxidativní degradace DCF pomocí H₂O₂ nedosahovala takových výsledků ani při navýšení dávky peroxidu vodíku a ani za spolupůsobení UV-C záření [87,88]. Literatura [89] uvádí i různé metody oxidativní degradace léčiva Diklofenak s využitím Fentonovy oxidace či Fentonovy reakce za spolupůsobení UV záření [89]. Při Fentonově oxidaci s využitím pyritu jako katalyzátoru lze

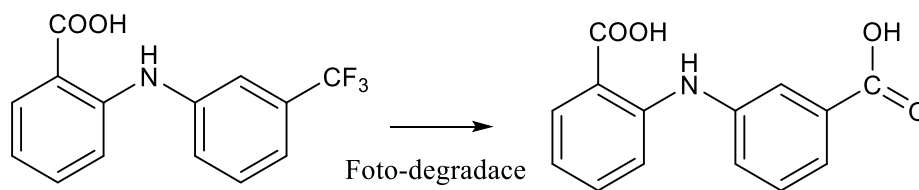
během 120 sekund odstranit 65 % Diklofenaku (poměr peroxidu vodíku a DCF: 0,1 mmol H_2O_2 / $1,7 \cdot 10^{-3}$ mmol DCF). Naopak bez přítomnosti pyritu bylo Fentonovou oxidací odstraněno pouze 10 % DCF během 180 sekund [90].

Mnoho studií [91-99] se zabývá aplikací AOPs i pro odstraňování **kyselých textilních barviv** z vod. Již začátkem 90.let minulého století byly publikovány články týkající se problematiky odstranění azo-barviv z odpadních vod textilního průmyslu. Shu a kol. [91] se pokoušeli o fotooxidaci Acid Yellow 23 a Acid Red 1 (viz Tabulka 3) pomocí UV/ H_2O_2 . Zjistili, že rozklad obou barviv je velice podobný a že fotooxidace UV/ H_2O_2 je účinnější než využití samotného UV záření či peroxidu vodíku (experimentální podmínky: UV 253 nm, 7 mg/l H_2O_2 + 23 $\mu\text{g/l}$ barviva). Aby bylo dosaženo účinného rozkladu barviv, muselo být pH reakční směsi v rozmezí 5,7-3,8 [91]. Vliv přítomnosti aromatických, azo a sulfonových skupin kyselých barviv (Acid Red 88 a 73, Acid Orange 7 a 10; viz Tabulka 3) na jejich odbarvení pomocí AOP metod (ozon/UV, ozon/ H_2O_2 , ozon/UV/ H_2O_2) testovali vědci v další práci [92]. Jako nejúčinnější metoda pro odbarvení roztoků zmíněných barviv se jeví využití systému ozon/UV/ H_2O_2 . Kyselá barviva, která ve své struktuře obsahují pouze naftalenové kruhy, podléhají rychlejšímu odbarvení než barviva obsahující kombinaci benzenových a naftalenových kruhů. Snáze se také odbarvují barviva s nižším počtem sulfonových skupin vázaných ve své struktuře. Ovšem při zvyšování azoskupin ve struktuře barviv bylo pozorováno prodloužení doby nutné k degradaci. Bylo také zjištěno, že kyselé pH a nižší koncentrace solí v odpadních vodách umožňují efektivnější a jednodušší odstranění barviv z odpadních vod. Hsing a kol. [93] ve své práci diskutují možnost odbarvení a mineralizace barviva Acid Orange 6 (viz Tabulka 3) pomocí ozonu, ozonu/UV, O_3 /UV/ TiO_2 a UV/ TiO_2 (při využití koncentrace barviv 0,2 g/l, koncentrace ozonu 45 mg/l a při UV záření o vlnové délce 254 nm). Jako neúčinnější při odbarvení barviva i snížení TOC (celkový organický uhlík) se ukázala metoda O_3 /UV/ TiO_2 . Rychlost odbarvování Acid Orange 6 byla v následovném pořadí: $\text{O}_3 < \text{O}_3/\text{UV} = \text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ a pořadí účinnosti odstraňování TOC u vybraných AOPs bylo: $\text{O}_3 < \text{O}_3/\text{UV} < \text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$ při 30 minutách reakce [93]. Pro oxidaci kyselých barviv byla dále studována Fentonova oxidace, popřípadě její modifikace [94-96]. Jako optimální poměr Fe^{2+} k H_2O_2 pro degradaci Acid Red 183 (viz Tabulka 3) a Acid Orange 51 se jeví poměr 1:5. Oxidace těchto barviv Fentonovou reakcí probíhala nejlépe při pH 3 a doba reakce potřebná k odbarvení roztoků zmíněných barviv byla 10 minut. Z porovnání aerobních, anoxických a anaerobních podmínek vyplývalo, že nejúčinnějšího odstranění barviv bylo dosaženo za přístupu vzduchu [94]. V práci Farha [95] byly publikovány výsledky Fentonovy oxidace

a foto-Fentonovy oxidace barviva Acid Orange 8 a Acid Red 17 (viz Tabulka 3). Dle publikace pomocí obou metod dochází k rychlému poklesu koncentrace barviv v roztocích, přičemž foto-Fentonova reakce poskytovala lepší výsledky (při využití koncentrací barviv $1 \cdot 10^{-5}$ M a $5 \text{ mM H}_2\text{O}_2 + 5 \cdot 10^{-5}$ M Fe^{2+}). Odbarvení vodných roztoků barviv také záviselo na struktuře barviva, přičemž barvivo pouze s jednou skupinou sulfonových kyselin (Acid Orange 8) bylo degradováno rychleji než Acid Red 17 se dvěma sulfonovými skupinami [95]. Dalším speciálním případem Fentonovy reakce je elektro-Fentonova reakce. Elektro-Fentonova oxidace barviva Acid Red 97 vede až k 95% mineralizaci roztoků barviva po 3-5 hodinách. Produkty oxidace jsou anorganické složky a karboxylové kyseliny [96]. Mimo konvenčních pokročilých oxidačních metod, popřípadě jejich modifikací, byly také studovány oxidace kyselých barviv speciálními metodami nebo oxidačními činidly [97-99]. Například Yang a kol. [97] se pokoušeli oxidovat barvivo Acid Orange 7 (viz Tabulka 3) pomocí peroxodisíranu sodného za přítomnosti granulovaného aktivního uhlí (při aplikaci 4 g GAC na 1 litr barviva o koncentraci 20 mg/l a při molárním poměru peroxodisíranu sodného a barviva 100:1). Dospěli k závěru, že v kombinovaném systému GAC/peroxodisíran existuje pozoruhodný synergický účinek. Vyšší koncentrace peroxodisíranu a současné dávkování GAC vedou k vyšším rychlostem degradace Acid Orange 7. Vědci předpokládají, že k degradaci barviva nedochází ve vodné fázi, ale na povrchu aktivního uhlí. GAC lze poté použít opakovaně až ve čtyřech cyklech, přičemž degradace barviva je i ve čtvrtém cyklu použití GAC stále přes 60 % [97]. Relativně účinné se také jeví využití odpadního materiálu (produkovaný na manganových těžebních polích Kalahari, Jižní Afrika) obsahujícího oxidy manganu k oxidační degradaci barviv Acid Orange 7, Acid Red 88 a 151 (viz Tabulka 3) a Acid Yellow 36. Odpadní materiál obsahoval až 33 % Mn a při poměru barvivo/Mn 1:3 lze dosáhnout až 90% účinnosti odbarvení roztoků popisovaných barviv [98]. Pro odbarvení roztoků Acid Orange 7 byl také porovnáván vliv UV záření za současné katalýzy $\text{NaNO}_2/\text{FeCl}_3$. Pokles TOC však nepřesáhl touto reakcí 56 % [99].

U některých NSAID léčiv jako je **Flufenamová kyselina** byla testována fotodegradace umělým slunečním zářením [100]. Bylo zjištěno, že ozařování roztoků FFA v oblasti 300-450 nm po 6 hodinách vede ke kompletnímu rozkladu této polyfluorované sloučeniny o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ M. Degradací proces byl inhibován v kyselé oblasti, nejúčinnější degradace probíhala při pH 7. Také bylo zjištěno, že na fotodegradaci nemá vliv přítomnost kyslíku. Byl stanoven jediný produkt této fotodegradace – 2,3'-imino-dibenzoová kyselina

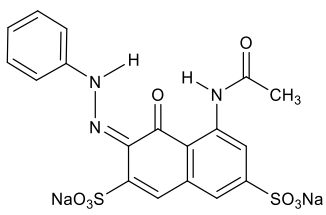
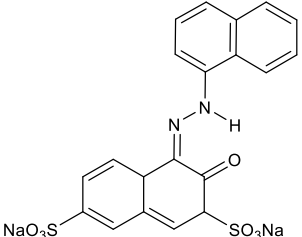
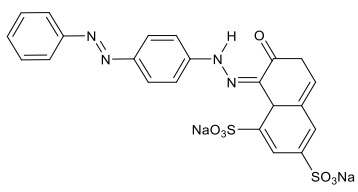
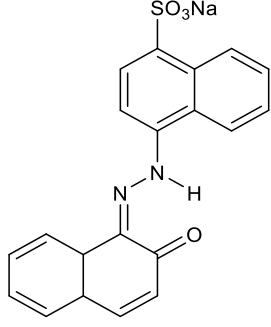
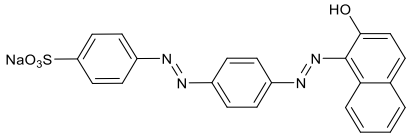
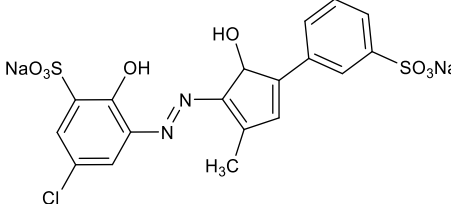
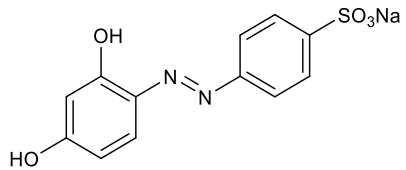
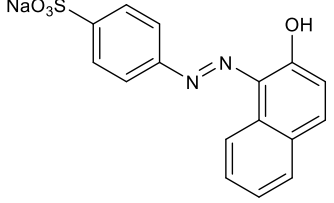
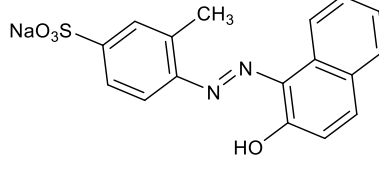
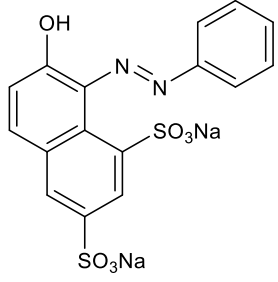
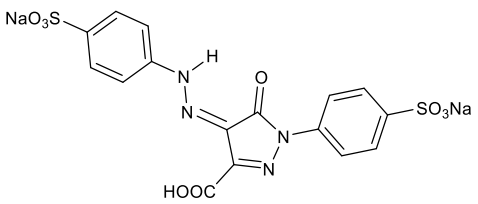
(reakční schéma viz Obrázek 8) [100]. Doposud nebyla publikována žádná jiná vědecká studie týkající se oxidace FFA.



Obrázek 8 – Reakční schéma fotodegradace FFA [100]

V několika odborných publikacích byly porovnávány i metody oxidativní degradace **Bromoxynilu**. Chemle-Ayala a kol. [101] ve své práci prezentují, že BRX (9-480 μM) lze již po 2 minutách ozonizace při pH 2 degradovat z více jak 90 %. Protože BRX obsahuje OH skupinu, snadno reaguje s ozonem. V práci uvádějí, že nejpravděpodobnější cesta rozkladu tohoto pesticidu je hydroxylace a debromace. Přičemž hydroxylací vzniká 3,5-dibrom-2,4-dihydroxybenzonitril. Debromace pak vede ke vzniku např. 3-brom-4-hydroxybenzonitrilu nebo 4-hydroxybenzonitrilu [101]. Stejná vědecká skupina poté rozšířila tento výzkum [102] o možnosti kombinace ozonizace za spolupůsobení peroxidu vodíku. Při pH 7 bylo při dávce ozonu $2 \cdot 10^{-5}$ M a přítomnosti peroxidu vodíku (molární poměr $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,3$) dosaženo až 93% účinnosti degradace BRX přítomného v přírodních vodách. Při oxidaci vznikaly podobné degradační produkty jako v předchozí práci [101]. Zjistili, že samotná ozonizace vykazuje nižší účinnost degradace pesticidů jako je BRX než v případě aplikace ozonu a peroxidu vodíku. Ovšem takto čištěné vody po procesu ozonizace v přítomnosti peroxidu vodíku vykazovaly vyšší akutní toxicitu pro některé vodní organismy [102]. Poslední práce [103] těchto vědců testujících degradaci Bromoxynilu byla zaměřena na srovnání metod fotolýzy a kombinace UV s peroxidem vodíku. Zjistili, že metoda UV/ H_2O_2 je výrazně efektivnější než samotná přímá fotolýza. Popisovanou degradací bylo oxidováno více jak 90 % Bromoxynilu [103]. Maddila a kol. [4] se naopak zabývali kombinací heterogenní fotokatalýzy a ozonizace. Jako katalyzátor využívali TiO_2 dopovaný Cs. Degradaci BRX prováděli s pomocí viditelného záření za přístupu ozonu za účelem srovnání účinnosti těchto fotoindukovaných pokročilých oxidačních technik. Fotokatalýza s 1% Cs/ TiO_2 umožnila až 100% degradaci a mineralizaci BRX po 2 hodinách při zásaditém pH [4]. Iordache a kol. [104] srovnávali sono-Fentonovu a Fentonovu oxidaci BRX. Jejich výsledky ukazují, že ve srovnání s klasickou Fentonovou reakcí degraduje sono-Fentonova oxidace BRX (25 mg/l) rychleji a až o 20 % účinněji. Po 300 minutách sono-Fentonovou reakcí byl zmíněný pesticid degradován z 58 % [104]. Další články popisující degradaci BRX byly zaměřené spíše na fotodegradaci [40,105].

Tabulka 3 – Chemické struktury kyselých barviv testovaných v publikacích [91-99]

 <p style="text-align: center;">Acid Red 1</p>	 <p style="text-align: center;">Acid Red 17</p>	 <p style="text-align: center;">Acid Red 73</p>
 <p style="text-align: center;">Acid Red 88</p>	 <p style="text-align: center;">Acid Red 151</p>	 <p style="text-align: center;">Acid Red 183</p>
 <p style="text-align: center;">Acid Orange 6</p>	 <p style="text-align: center;">Acid Orange 7</p>	 <p style="text-align: center;">Acid Orange 8</p>
 <p style="text-align: center;">Acid Orange 10</p>	 <p style="text-align: center;">Acid Yellow 23</p>	

2.2.2 Chemická redukce

Vedle výše popisovaných oxidačních metod DCF byly v několika odborných publikacích testovány i metody chemické redukce. Jak uvádí Ghaush a kol. [106], pro chemickou redukcí lze využít například železo pokovené ušlechtilým (a drahým) kovem jako je Co, Cu, Ir, Ni, Pd. Vědci zjistili, že za anoxických podmínek je pro degradaci DCF nejvhodnější železo pokovené paladiem. Podobnou účinnost degradace Diklofenaku pak poskytovala kombinace Fe-Pd i za oxických podmínek [106,107]. Tuto studii stejná výzkumná skupina dále rozšířila [107] o možnosti redukce léčiva Diklofenak opět pokoveným železem,

ale se dvěma kovy (Pd/Cu/Ni). Zjistili, že takovýto systém tří kovů rychle generuje vodík, Fe^{2+} a precipitáty železa a dochází tak k velmi účinnému odstraňování DCF. Mechanismem pak je jednak redukční degradace, ale i adsorpce [108] Nieto-Sandoval a kol. [109] testovali environmentálně vhodnější přístupy využití kovů pro degradaci DCF – katalytickou hydrodechloraci (HDC). Díky komerčnímu katalyzátoru Pd/Al₂O₃ (0,5 g/l) bylo dosaženo úplné HDC Diklofenaku (68 μM roztok) již po 20 minutách při laboratorní teplotě při dávkování vodíku v množství 50 ml/min. Postupná tvorba dehalogenované aminokyseliny v průběhu katalytické HDC umožnila dramaticky snížit ekotoxicitu odpadních vod na zanedbatelné hodnoty. Tím se zabránilo tvorbě toxičtějších vedlejších produktů. Katalytický systém vykazoval rozumnou stabilitu a přijatelnou univerzálnost i v reálných maticích vod. Tyto výsledky dokazují velký potenciál HDC jako rychlé a ekologické technologie pro odstraňování chlorovaných mikropolutantů z vod [109].

Bylo zjištěno, že elementární částice železa lze aplikovat i pro redukci **azo-barviv** [110-114]. Cao a kol. [110] již koncem minulého století využívali práškové železo pro degradaci barviva jako je např. Acid Orange 2, 4 nebo Acid Red 3B (viz Tabulka 4). Zjistili, že kyselé pH reakční směsi a velký specifický povrch železa pak zvyšují účinnost degradace. Za daných podmínek již během několika minut poklesla koncentrace barviv zhruba na polovinu [110]. I v práci Nam a Tratnyek [111] testovali redukci barviv (Orange 1 a 2, Acid Blue 113 a další, viz Tabulka 4) pomocí elementárního železa. V práci uvádějí, že adsorpce barviva na částicích železa byla pod 4% a degradace Orange 2 až 90 % [111]. Shu a kol. [112] testovali aplikaci nanoželeza pro redukci barviva Acid Black 24 (viz Tabulka 4). Dle výsledků, účinnost odbarvení roztoků barviva a snížení TOC byly 98,9 % a 53,8 %. K odbarvení docházelo snadno a efektivně, naproti tomu v roztocích stále zůstávají organické látky a produkty rozkladu. K odbarvení a částečné degradaci dochází již po 10-30 minutách [112]. Nanočástice železa k odbarvení vodných roztoků methyl oranže využili i v práci Fan a kol. [113]. Vědci zde uvádějí dobrou účinnost odbarvení a/nebo degradaci roztoků testovaného barviva, také diskutují možnost inhibice degradace methylenové oranže přítomností Na₂SO₄. Odbarvení barviva dosáhli již po 10 minutách, přičemž účinnost odbarvení byla téměř 100 %. Tuto metodu v práci doporučují jako možnost předčištění odpadních vod z textilního průmyslu před stupněm biologické čistírny odpadních vod [113]. Pro odstranění barviv lze využít komerční metodu úpravy odpadních vod z textilního průmyslu využívající redukci tetrahydridboritanem sodným [114]. Ukázalo se, že použití disiřičitanu sodného ve spojení s borohydridem při pH v rozmezí 4 až 7 dramaticky zvyšuje účinnost redukce zpracování odpadních vod kontaminovaných

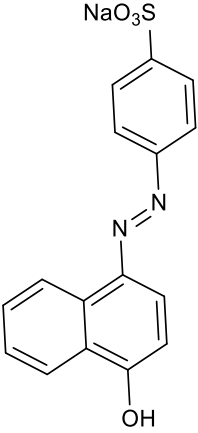
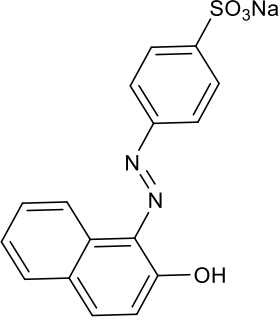
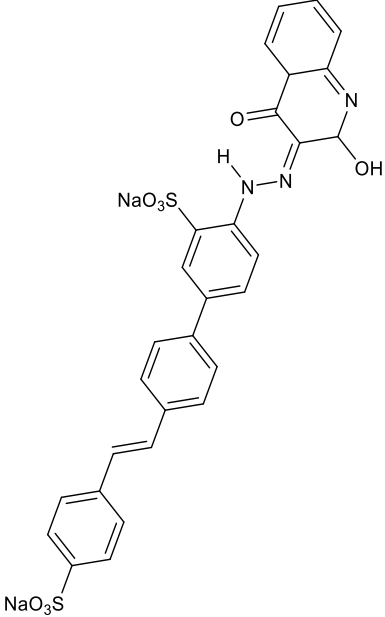
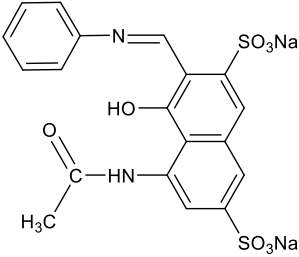
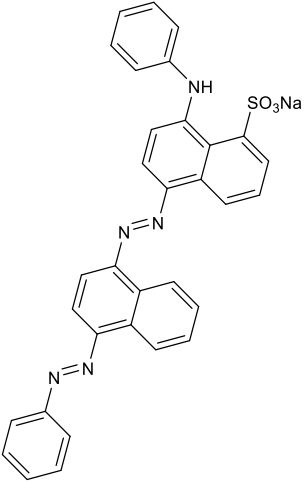
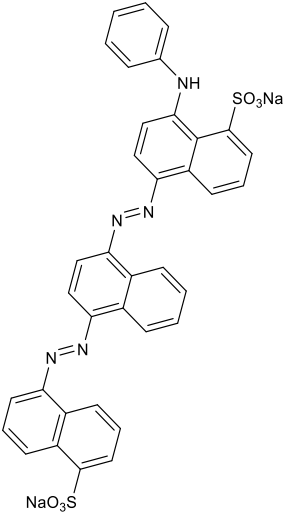
barvivy. Tato technologie může být běžně aplikována pro odstranění barviv obsahující azoskupiny rozpustných ve vodě. Tato barviva jsou chemicky redukována na odpovídající aromatické aminy [114].

Pouze jediný článek se zabývá problematikou katalytické redukce **Bromoxynilu** [115]. V článku srovnávali možnosti oxidativní (ozonizace) a reduktivní degradace BRX a vliv těchto dvou metod na možnosti další separace BRX adsorpcí na aktivní uhlí. Reduktivní hydrodebromaci (HDB) Bromoxynilu prováděli pomocí nanočástic Pd/Au v dávce od 2 do 100 mg na litr roztoku BRX o koncentraci 5 mg/l. Za těchto podmínek detekovali jako produkty katalytické redukce 3-bromo-4-hydroxybenzonitril a 4-hydroxybenzonitril. Uvádějí že k 100% přeměně na degradační produkty BRX bylo dosaženo po 30 minutách. Tyto debromační produkty však dle článku nejsou finální, další degradace je možná na nitrilové skupině, která se potenciálně katalyticky redukuje na primární, sekundární a terciární aminy. Výše popisované předčištění vod pomocí katalytické redukce nijak nenavýšuje účinnost následné adsorpce testovaného pesticidu na aktivní uhlí [115].

Přesto, že žádné další články neuváděly možnost reduktivní hydrodebromace BRX, bylo zveřejněno několik publikací [116-123] zabývajících se problematikou **HDB dalších bromovaných organických derivátů**. Například již v roce 2001 Fakhfakh a kol. [116] testovali železem katalyzovanou hydrodebromaci 2-aryl-1,1-dibromo-1-alkanů. Katalyzátor na bázi paladia využívali k HDB 4,6-dibromoindolu vědci Chae a Buchwald [117]. Touto reakcí docházelo k redukci na monobromovaný produkt 4-bromindol, a to s vysokou regioselektivitou [117]. Byla testována i hydrodebromace pomocí katalytického systému Ni/SiO₂ [118]. Takto byla prováděna HDB 1,3-dibrombenzenu. Ovšem ve srovnání s hydrodechlorací 1,3-dichlorbenzenu byla debromace méně účinná a málo selektivní [118]. Jako katalyzátory při hydrodebromaci dibromethanu vodíkem naopak vědci v práci [119] používali například Ru/SiO₂, Rh/SiO₂, Pd/SiO₂, Pt/SiO₂, Au/SiO₂ nebo Ag/SiO₂. Mnoho dalších publikací [120-122] uvádí různé možnosti katalytické hydrodebromace různých bromovaných organických derivátů (brombenzen, aromatické bromidy, dibromethan atd.). V těchto studiích publikují jako možné hydrogenační katalyzátory nanočástice zlata, platiny, paladium, iridium atd. [120-122].

Naše výzkumná skupina testovala využití Devardovy slitiny Al-Cu-Zn k reduktivní hydrodebromaci 2,4,6-tribromfenolu [123]. K redukci zmíněné bromované sloučeniny (v prostředí vodného roztoku NaOH, za laboratorní teploty) docházelo pomocí hliníku za katalýzy Cu. Dle výsledků lze tímto postupem dosáhnout hydrodebromace 2,4,6-tribromfenolu na debromační produkty (dibromfenol a bromfenol) a posléze až na fenol [123].

Tabulka 4 – Chemické struktury kyselých barviv testovaných v publikacích [110-114]

 <p style="text-align: center;">Acid Orange 1</p>	 <p style="text-align: center;">Acid Orange 2</p>	 <p style="text-align: center;">Acid Orange 4</p>
 <p style="text-align: center;">Acid Red 3B</p>	 <p style="text-align: center;">Acid Blue 113</p>	 <p style="text-align: center;">Acid Black 24</p>

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie a materiál

Jako modelové kontaminanty byly vybrány tyto **halogenované organické sloučeniny**:

- Sodná sůl léčiva Flufenamová kyselina, (NaFFA), p.a., $M_r = 281,23$ g/mol, Sigma Aldrich, ČR
- Sodná sůl léčiva Diklofenak, (NaDCF), 97 %, $M_r = 318,13$ g/mol, Sigma Aldrich, ČR
- Mordant Blue 9, 50 %, $M_r = 502,81$ g/mol, Sigma-Aldrich, ČR
- Acid Yellow 17, 60 %, $M_r = 551,29$ g/mol, Sigma-Aldrich, ČR
- Bromoxynil, (BRX, $C_7H_3Br_2NO$) 95 %, $M_r = 276,91$ g/mol, abcr chemicals, Německo

K iontové výměně a/nebo impregnaci sorbentů byly použity následující **iontové kapaliny** (kvartérní amoniové soli – R_4NX):

- methyltrioktylamonium chlorid, (Oktyl3MeNCl), 97 %, $M_r = 404,16$ g/mol, Sigma-Aldrich, ČR
- cetyltrimethylamonium chlorid, (AlkMe3NBr), 98 %, $M_r = 364,45$ g/mol, Alfa Aesar, Massachusetts, ČR
- poly(diallyldimethylamonium) chlorid, (poly(allyl2Me2N)Cl), 20% vodný roztok, Sigma-Aldrich, ČR
- dilauryldimethylamonium chlorid, (Lauryl2Me2NCl), 98 %, $M_r = 507,654$ g/mol, Tokyo chemical industry, Belgie
- Benzalkonium chlorid, (AlkBzMe2NCl), 50% vodný roztok, $M_r = 424$ g/mol, Sigma-Aldrich, ČR
- Aliquat 336 ($CH_3N(C_8-C_{10}nAlkl)_3Cl$), (A336), $M_r = 442$ g/mol, Merck Schuchardt, Německo
- Luviquat Mono LS ((lauryl/myristyl)trimethylamonium methosulfate), 30%, $M_r = 353$ g/mol, Sigma Aldrich, ČR

Dále byly připraveny **směsi některých iontových kapalin**:

- Směs 2:3 Aliquatu 336 rozpuštěného v 50% AlkBzMe2NCl – směs připravena smísením 20,1 g Aliquatu 336 a 30,4 g 50% roztoku AlkBzMe2NCl
- Směs 3:2 Aliquatu 336 rozpuštěného v 50% AlkBzMe2NCl – směs připravena smísením 30,5 g Aliquatu 336 a 20,1 g 50% roztoku AlkBzMe2NCl

Byly použity následující **adsorbenty**:

- Práškové aktivní uhlí, SilCarbon CW20, Brenntag Co; specifický povrch BET 1300 m²/g
- Granulované aktivní uhlí, Hydriffin CC8x30, Donau Carbon GmbH & Co; specifický povrch BET 1000 m²/g
- Biochar (označení UCHP), dodán: doc. Ing. Michael Pohořelý, Ph.D; Ústav chemických procesů, AV ČR

Tento biochar byl produkován pyrolýzou smrkových dřevních štěpek (odpadní biomasa produkovaná z obalů a palet s obsahem vody max. 10 %) ve zplyňovacím generátoru čtyřstupňovým procesem: 1) sušení vstupního materiálu; 2) pyrolýza za nepřítomnosti kyslíku; 3) částečná oxidace uhlíkatého zbytku a těkavých látek oxidačním činidlem (vzduchem) a 4) zplyňování za produkce H₂ a CO. Popsaný biochar produkován ve zplyňovači se dvěma plameny (vícestupňové zplyňování) je typický vysokoteplotní biochar s vysokým obsahem uhlíku, vysokou pórovitostí, zvýšeným obsahem popela a specifickým povrchem (viz Tabulka 5). Elementární složení vyrobeného vysoce porézního biocharu je tvořeno převážně C a velmi nízkými obsahy H, N a O, s významným obsahem minerálů. V porovnání s výchozí dřevní biomasou je u biocharu pozorován významný pokles molárních poměrů H/C i O/C v důsledku dehydratačních a termolytických reakcí způsobených teplotou nad 700°C. Tento biochar splňuje EU normu 2019/1009 EBC (European Biochar Certificate). Bližší specifikace biocharu viz publikace naší výzkumné skupiny [124].

Tabulka 5 – Charakteristika testovaného biocharu [124]

Charakteristika	Hodnota
Objemová hmotnost	166 g/cm ³
Specifický povrch S _{BET}	444 m ² /g
Specifický celkový objem pórů, V _{tot}	293 mm ³ /g
Specifický objem mikropórů, V _{micro}	157 mm ³ /g
Specifický mezopórový objem, V _{meso}	142 m ² /g
Obsah popela	9,63 hm. %
Obsah C	86,8 hm. %
Obsah organického C	83,8 hm. %
Poměr H/C _{org}	0,089
Poměr O/C	0,0205
Obsah P	0,65 g/kg
Obsah K	3,1 g/kg
Obsah Ca	15,7 g/kg
Obsah Mg	2,5 g/kg
Obsah vody	1,18 hm. %

- *Ex situ* impregnovaný biochar Benzalkonium chloridem ³

Ex situ impregnovaný biochar Benzalkonium chloridem byl připraven intenzivním mícháním (24 hodin) 21,25 g biocharu (popis biocharu viz výše) se 100 ml 5% vodného roztoku Benzalkonium chloridu. Následně byl biochar zfiltrován na fritě a vysušen do konstantní hmotnosti (22,05 g).

- *Ex situ* impregnovaný biochar AlkMe3NBr ³

Ex situ impregnovaný biochar AlkMe3NBr byl připraven intenzivním mícháním (24 hodin) 20,02 g biocharu (popis biocharu viz výše) s 250 ml 20mM vodného roztoku AlkMe3NBr. Následně byl biochar zfiltrován na fritě a vysušen do konstantní hmotnosti (20,34 g).

- *Ex situ* impregnovaný biochar poly(Allyl2Me2N)Cl

Ex situ impregnovaný biochar poly(Allyl2Me2N)Cl byl připraven intenzivním mícháním (24 hodin) 20,13 g biocharu (popis biocharu viz výše) se 100 ml 5% vodného roztoku poly(Allyl2Me2N)Cl. Následně byl biochar zfiltrován na fritě a vysušen do konstantní hmotnosti (26,45 g).

K **chemické degradaci** testovaných kontaminantů byly použity následující chemikálie:

- Prášková Raneyova I-Ni slitina, 50 % Ni a 50 % Al, Fluka, Sigma-Aldrich, ČR
- Devardova slitina, p.a., Al 45 %, Cu 50 % a Zn 5 %, Merck, Německo
- Práškový nikl, 97,5%, Alfa Aesar, USA
- Práškový hliník, čistý, LABO s.r.o., CZ
- Hliníkové granule, čisté, Lachema N.P., Brno
- Hliníková folie, spotřební výrobek (alobal)
- Železo, piliny, Synthesia a.s.
- Tetrahydridoboritan sodný, NaBH₄, Tokyo Chemical Industry, LTD
- Tetrahydridoboritan sodný, NaBH₄, 12% roztok v 14M NaOH, Sigma-Aldrich, ČR
- Disiřičitan sodný, (Na₂S₂O₅), p.a., LachNer s.r.o., Neratovice
- Síran nikelnatý (NiSO₄·7H₂O), p.a., Penta s.r.o., Praha
- Peroxid vodíku, (H₂O₂), 30%, LachNer s.r.o., Neratovice
- Síran železnatý (FeSO₄), čistý, LachNer s.r.o., Neratovice
- Ullmanova měď, VUOS a.s.

³ Impregnoval Ing. Pavel Matějček, viz diplomová práce [132]

- Arndova slitina, 40 % Mg, 60 % Cu, Fluka, Sigma-Aldrich, ČR
- Cu-Zn slitina, prášek, 70 % Cu, 30 % Zn, Sigma-Aldrich, ČR
- Drát Silver brazing slitiny, 1,6 mm, 30 % Ag, 38 % Cu, 32 % Zn, Alfa Aesar, Německo
- Cu-Sn slitina, spherical powder – 200 mesh, Sigma-Aldrich, ČR
- Cu, powder <425 μm , 99,5 Sigma-Aldrich, ČR
- Cu, nanopowder, 60-80 nm, >99,5%, Sigma-Aldrich, ČR
- Cu_2O , >99,99%, Sigma-Aldrich, ČR
- CuO , powder < 10 μm , 98%, Sigma-Aldrich, ČR
- CuO nanopowder <50 nm, TEM, Sigma-Aldrich, ČR
- Zn práškový, p.a., Fisher Scientific, ČR
- Fe_3Al , 97,5 %, Alfa Aesar, Německo

Dále byly použity tyto **chemikálie**:

- Kyselina sírová (H_2SO_4), 96%, Lachner, Neratovice
- Hydroxid sodný (NaOH), čistý, Penta s.r.o., Praha
- Deuterovaný chloroform, 99,8%, VWR international, USA
- Dichlormethan (CH_2Cl_2), p.a., Penta s.r.o., Praha
- Methylalkohol, LachNer s.r.o., Neratovice
- Oktan-1-ol, > 99 %, Sigma-Aldrich, ČR
- Uhlíkový prášek CR-5, TESLA, Lanškroun
- Parafínový olej, Merck KGaA, Německo

3.2 Laboratorní sklo a potřeby

Byly použity následující laboratorní potřeby a sklo: baňky (250 ml a 500 ml), kádinky (10-1000 ml), Erlenmeyerovy baňky (250 ml), odměrné baňky (50-1000 ml), nálevky, násypky, přikapávací nálevky, dělicí nálevky, teploměry, váženky, hodinová sklíčka, frity S4, zpětné a sestupné chladiče, pipety, NMR kyvety, Starfish nástavce, chlorkalciová trubice plněná granulovaným aktivním uhlím, skleněná laboratorní kolona (4,5x14 cm) a skládané filtry.

3.3 Přístroje a zařízení

- Mineralizátor LT 200 (Hach Lange)
- Spektrofotometr DR2800 (Hach Lange)
- Elektromagnetická míchadla (Heidolph MR, Hei-Standard)
- pH metr (Orion Star, Maneko)

- Analytické váhy (EW 4200), Kern & sohn
- Laboratorní sušárna s nucenou cirkulací vzduchu (VentiLine, VWR)
- Elektrochemický analyzátor Autolab, Metrohm-Autolab

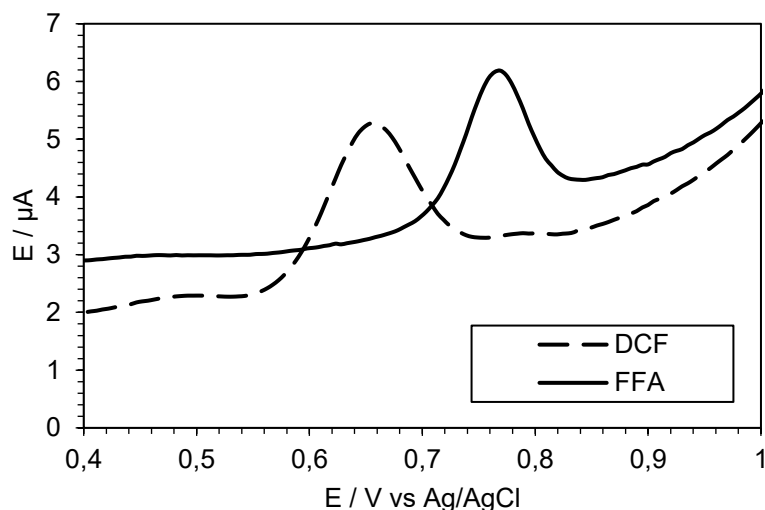
3.4 Analýza vodných a pevných vzorků

3.4.1 Analýza léčiva Diklofenak

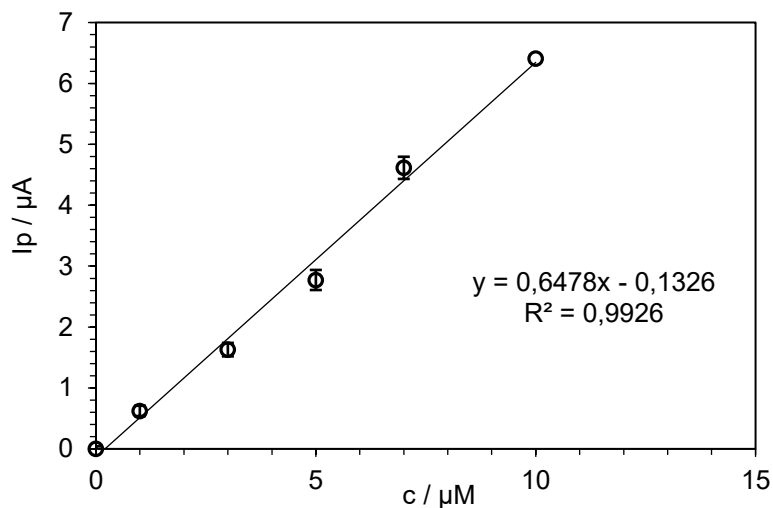
Diklofenak byl elektrochemicky stanovován pomocí square wave voltametrie (SWV). Diklofenak byl oxidován na *in situ* chemicky modifikované (AlkMe₃NBr) uhlíkové pastové elektrodě (CPE) v prostředí 0,1M fosfátového pufru (PBS) při pH 7. Při každém měření byla CPE *in situ* modifikována přidavkem $1 \cdot 10^{-4}$ M AlkMe₃NBr. Modifikace CPE pomocí AlkMe₃NBr umožňuje dosahovat nižších limitů detekce a vyšší citlivosti. Diklofenak lze stanovit za těchto experimentálních podmínek: SWV, $f_{sw} = 60$ Hz, $E_{sw} = 40$ mV, $p.i. = 5$ mV; scan: 0,2-1,2 V vs. ref. Povrch uhlíkové pastové elektrody byl obnovován po každém měření. Analýza byla prováděna s využitím elektrochemického analyzátoru Autolab ve tří-elektrodeovém uspořádání (CPE pracovní / argentochloridová referentní / platinová pomocná). Metoda je podrobněji popsána v odborném článku Kamenická a kol. [125].

3.4.2 Analýza léčiva Flufenamová kyselina

Elektro-analytické stanovení Flufenamové kyseliny vycházelo z předchozí studie stanovení léčiva Diklofenak [125]. Vzhledem k tomu, že FFA je strukturně podobná Diklofenaku a stejně jako Diklofenak je to NSAID, byla testována možnost využití metody stanovení Flufenamové kyseliny pomocí modifikované CPE za výše zmíněných experimentálních podmínek (viz kapitola 3.4.1). Bylo zjištěno, že FFA lze touto metodou stanovit, podobně jako DCF, s tím že pozice odezvy odpovídající FFA je posunuta mírně do kladnějších hodnot potenciálu (0,764 V) oproti Diklofenaku, který se oxiduje při potenciálu 0,687 V. Porovnání voltametričké stanovení Flufenamové kyseliny a Diklofenaku výše popsanou metodou zobrazuje Obrázek 9. Kalibrační graf pro FFA viz Obrázek 10.



Obrázek 9 – Porovnání voltametrického stanovení Flufenamové kyseliny a Diklofenaku na CPE



Obrázek 10 – Kalibrační graf pro FFA

3.4.3 Analýza obsahu halogenovaných barviv

Analýza obsahu barviv (zabarvení) byla prováděna spektrofotometricky s použitím spektrofotometru na základě platnosti Lambert-Beerova zákona. Zabarvení vodných roztoků barviv bylo měřeno při vlnové délce maximální absorpce (λ_{\max}) a při vhodném zředění, tak aby se hodnota absorpance pohybovala v rozmezí 0,1 až 1. Vlnové délky maximální absorpance (λ_{\max}) pro jednotlivá barviva shrnuje Tabulka 6.

Tabulka 6 – Vlnové délky maximální absorpance λ_{\max} barviv ve vodných roztocích

Barvivo	λ_{\max} [nm]
Mordant Blue 9	516
Acid Yellow 17	400

3.4.4 NMR analýza Bromoxynilu

Analýza BRX a jeho rozkladných produktů byla prováděna pomocí protonové nukleární magnetické rezonanční spektroskopie (^1H NMR). Tuto analýzu zajistil Ing. Petr Švec, Ph.D. Pro analýzu byla nutná úprava vodných vzorků. Všechny odebrané vzorky byly přefiltrovány přes skládaný filtr, filtráty byly okyselen pomocí 5-7 ml 16% kyseliny sírové na pH 2-3. Tyto okyselené směsi byly následně míchány přes noc s 50 ml dichlormethanu, po ukončení extrakce byla dichlormethanová fáze oddělena do označených kádinek a následně byla ponechána odpařit. Odparky byly rozpuštěny v deuterovaném chloroformu a v NMR kyvetách byly předány na NMR analýzu.

3.4.5 Ostatní analýzy

Některé vzorky byly dále podrobeny LC-MS analýze, která byla provedena ve spolupráci s VÚOS a.s., Rybitví. Ve spolupráci s VÚOS a.s. byl v daných vzorcích stanoven také parametr adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX). Chemická spotřeba kyslíku CHSK_{Cr} byla stanovena pomocí kyvetových testů společnosti Hach Lange s různým rozsahem předpokládané hodnoty CHSK_{Cr} .

3.4.6 XRD analýza použitých slitin/kovů

Po ukončení dehalogenačních experimentů pomocí slitin byla použitá slitina separována filtrací na fritě S4, následně byla propláchnuta 100 ml demi vody a ponechána uschnout na vzduchu. Po usušení do konstantní hmotnosti byla zvážena a předána na rentgenovou difrakční analýzu (XRD). Tato analýza byla zajištěna doc. Ing. Ludvíkem Benešem, CSc.

3.4.7 ICP-OES analýza hliníku a železa

Obsah hliníku (případně železa) byl stanoven pomocí optické emisní spektroskopie s indukční vázaným plazmatem (ICP-OES). Tato analýza byla zajištěna doc. Ing. Annou Krejčovou, Ph.D. a paní Dagmar Kopicovou. V případě vodných vzorků po extrakci pomocí dichlormethanu (debromační experimenty BRX) byly vodné fáze ponechány přes noc zahustit (zbavit zbytkového dichlormethanu) v táhnoucí digestoři, poté byly naředěny s pomocí demi vody na přesně definovaný objem a byly předány na ICP-OES analýzu obsahu Al.

3.5 Analýza experimentálních dat

3.5.1 Účinnost odstranění kontaminantů

Účinnost odstranění barviv (DE – decoloration efficiency, účinnost odbarvení) ve vodných roztocích byla počítána dle vztahu (1):

$$DE (\%) = [1 - (A/A_0) \cdot 100] \quad (1)$$

kde (A) je absorbance u měřeného roztoku a (A_0) u výchozího roztoku barviva. Do výpočtu bylo vždy zahrnuto případné ředění výchozího roztoku či získaného vzorku.

Účinnost úbytku CHSK_{Cr} (RE_{CHSK} – removal efficiency, účinnost odstranění CHSK) ve vodných roztocích byla počítána dle vztahu (2):

$$RE_{CHSK} (\%) = [1 - (CHSK/CHSK_0) \cdot 100] \quad (2)$$

kde ($CHSK$) je chemická spotřeba kyslíku u měřeného roztoku [mg/l] a ($CHSK_0$) u výchozího roztoku organické látky [mg/l]. Do výpočtu bylo vždy zahrnuto případné ředění výchozího roztoku či získaného vzorku.

Účinnost úbytku AOX (RE_{AOX} – removal efficiency, účinnost odstranění AOX) ve vodných roztocích byla počítána dle vztahu (3):

$$RE_{AOX} (\%) = [1 - (AOX/AOX_0) \cdot 100] \quad (3)$$

kde (AOX) je absorbance u měřeného roztoku [mg/l] a (AOX_0) u výchozího roztoku organické látky [mg/l]. Do výpočtu bylo vždy zahrnuto případné ředění výchozího roztoku či získaného vzorku.

3.5.2 Adsorpční kapacita, adsorpční izotermy a adsorpční kinetika

Na základě stanovených rovnovážných koncentrací kontaminantů po adsorpci bylo vypočítáno naadsorbované množství kontaminantu (FFA, MB9, DCF) na daný sorbent dle vztahu (4):

$$q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \quad (4)$$

kde (c_0) je počáteční koncentrace kontaminantu [mg/l]; (c) je rovnovážná koncentrace kontaminantu [mg/l]; (V) je objem roztoku kontaminantu [l]; (m) je množství adsorbentu [g]; (q) je naadsorbované množství kontaminantu na 1 g sorbentu [mg/g].

Kinetika adsorpce byla vyhodnocena dle modelů pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu [126,127]. Rovnice pseudo-prvního řádu a pseudo-druhého řádu jsou prezentovány dle vztahů (5) a (6):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (6)$$

kde (q_e) je rovnovážné množství naadsorbovaného kontaminantu na 1 g adsorbentu [mg/g], (q_t) je množství naadsorbovaného kontaminantu na 1 g adsorbentu v čase t [mg/g], (t) je čas [min] a (k_1) [min^{-1}] a (k_2) [g/mg.min] jsou rychlostní konstanty.

K analyzování adsorpčních dat při adsorpci kontaminantu na adsorbenty dále byla využita Freundlichova (7) a Langmuirova adsorpční izoterma (8):

$$q = k_F c^{1/n} \quad (7)$$

$$q = q_{max} \frac{k_L c}{1 + k_L c} \quad (8)$$

kde (q) je množství naadsorbovaného kontaminantu na 1 g adsorbentu [mg/g], (c) je rovnovážná koncentrace kontaminantu [mg/l], (k_L) je Langmuirova konstanta [l/mg], (k_F) je Freundlichova konstanta [mg/g] a (q_{max}) je maximální adsorpční kapacita [mg/g]. Langmuirova izoterma popisuje jednovrstvou adsorpci, zatímco Freundlichova je vhodná k popisu adsorpce ve více vrstvách [128].

3.5.3 Rozdělovací koeficient oktan-1-ol/voda

Rozdělovací koeficient oktan-1-ol/voda (P_{ow}) je definován poměrem rovnovážných koncentrací dané látky rozpuštěné v oktan-1-olu a ve vodě [129]. Je vyjádřen následující rovnicí (9).

$$\log P_{ow} = \frac{c_{oktanol}}{c_{vodná\ fáze}} \quad (9)$$

kde ($c_{vodná\ fáze}$) je koncentrace dané látky ve vodě [mg/l] a ($c_{oktanol}$) je koncentrace dané látky v oktan-1-olu [mg/l].

3.6 Provedení experimentů

Všechny míchané experimenty byly prováděny na elektromagnetických míchadlech. Reakční nádoby (kulaté baňky, Erlenmeyerovy baňky) byly opatřeny magnetickým míchadlem. V případě potřeby provádění paralelních experimentů, bylo 5 kulatých baňek o objemu 250 ml instalováno na StarFish nástavec, který byl taktéž umístěn na elektromagnetické míchadlo.

3.6.1 Stanovení rozdělovacího koeficientu P_{ow} pro Diklofenak a iontové páry $R_4N.DCF$

K přesně definovanému objemu vodného roztoku sodné soli DCF (2,5; 5 a 10 mmol/l) v baňce byl přidán objem oktan-1-olu odpovídající objemu vodné fáze, v případě stanovení P_{ow}

pro R₄N.DCF byly přidány dané R₄NX (ekvivalentně ke karboxylové soli DCF). Tyto reakční směsi byly intenzivně míchány 2 dny. Vodné fáze byly přefiltrovány a byla u nich stanovena koncentrace Diklofenaku, případně R₄N.DCF. Všechny experimenty byly provedeny třikrát pro vyloučení experimentální chyby. Dle vztahu (9) byly vypočteny hodnoty rozdělovacích koeficientů P_{ow} pro Diklofenak (sodná sůl) a jeho iontové páry s R₄NX.

Byly stanoveny P_{ow} pro: Diklofenak; iontový pár Diklofenaku s cetyltrimethylamonium bromidem; iontový pár Diklofenaku s Benzalkonium chloridem; iontový pár Diklofenaku s dilauryldimethylamonium chloridem; iontový pár Diklofenaku s trialkylmethylamonium chloridem a iontový pár Diklofenaku s Aliquatem 336. Výsledky prezentuje graf na Obrázku 13, strana 71.

3.6.2 Separace testovaných kontaminantů adsorpcí na uhlíkaté sorbenty

Adsorpční kinetika

Experimenty byly provedeny v litrové Erlenmeyerově baňce, do které bylo předloženo přesně navážené množství sorbentu, v případě *in situ* impregnace byla přidána vybraná iontová kapalina a následně bylo přidáno přesné odměřené množství daného roztoku sodné soli DCF/FFA/MB9. Poté byly v intervalech 1, 5, 15, 20, 30, 60, 90 a 120 minut odebrány 20ml vzorky, které byly přefiltrovány přes skládaný filtr. U těchto filtrátů byla stanovena koncentrace DCF/FFA/MB9. Následně byly adsorpční kinetiky vyhodnoceny viz vztahy (5) a (6) a byla určena doba potřebná k dosažení rovnovážného stavu. Shrnutí provedení popsanych experimentů viz Tabulka 7. Výsledky viz grafy na Obrázcích 15-19, 23 a 25-28, kapitola 4.2.

Adsorpční izotermy

Experimenty byly provedeny v baňkách, do kterých bylo předloženo přesně navážené množství sorbentu, v případě *in situ* impregnace byly přidány vybrané iontové kapaliny a dále bylo do baňek převedeno odměřené množství roztoku sodné soli DCF/FFA/MB9 o daných koncentracích. Reakční směsi byly míchány dobu potřebnou k dosažení rovnovážného stavu, poté byly přefiltrovány a byla u nich stanovena koncentrace DCF/FFA/MB9. Následně byly adsorpční izotermy vyhodnoceny viz vztahy (7) a (8). Shrnutí provedení popsanych experimentů viz Tabulka 7. Výsledky viz grafy na Obrázcích 20-22 a 29-30, kapitola 4.2.

Tabulka 7 – Shrnutí násad adsorpčních kinetik a izoterem

Experiment	Proces	Násada		
		NaDCF	NaFFA	MB9
Koncentrace kontaminantů 0,25-8 g/l	Adsorpční kinetika	500 ml 8 g/l NaDCF + 10 g sorbentu + 0,5 g R ₄ NX	500 ml 2,8 g/l NaFFA + 10 g sorbentu + 0,5 g R ₄ NX	500 ml 5 g/l MB9 + 10 g sorbentu + 0,5 g R ₄ NX
	Adsorpční izoterma	100 ml 0,25-8 g/l NaDCF + 1 g sorbentu + 0,1 g R ₄ NX	100 ml 0,25-7 g/l NaFFA + 1 g sorbentu + 0,1 g R ₄ NX	100 ml 0,5-5 g/l MB9 + 1 g sorbentu + 0,1 g R ₄ NX
Koncentrace kontaminantů 10-100 mg/l	Adsorpční kinetika	250 ml 100 mg/l NaDCF + 0,1 g sorbentu + 0,05 g R ₄ NX	250 ml 100 mg/l NaFFA + 0,1 g sorbentu + 0,05 g R ₄ NX	-
	Adsorpční izoterma	250 ml 10-100 mg/l NaDCF + 0,1 g sorbentu + 0,05 g R ₄ NX	250 ml 10-100 mg/l NaFFA + 0,1 g sorbentu + 0,05 g R ₄ NX	-

3.6.1 Chemická degradace problematických kontaminantů

Degradace Mordant Blue 9

K přesně odměřenému množství 1mM roztoku barviva Mordant Blue 9 bylo přidáno přesně navážené/odměřené množství degradačních činidel, případně upraveno pH na požadovanou hodnotu pomocí 16% H₂SO₄ nebo 0,1M NaOH. Reakční směsi byly po přesně odměřený čas míchány a následně přefiltrovány. Účinnost odbarvení byla hodnocena spektrofotometricky. U vybraných vzorků bylo stanoveno CHSK_{Cr}, případně AOX. Některé vzorky byly také analyzovány pomocí LC-MS (VÚOS, a.s.).

Byly provedeny tyto srovnávací experimenty se zaměřením na stanovení experimentálních podmínek a optimálních násad degradačních/sorpčních činidel:

- 1) Fentonova oxidace MB9;
- 2) chemická degradace MB9 pomocí Fe a srovnání se sorpcí MB9 na Fe;
- 3) chemická degradace MB9 pomocí Al/Ni (Raneyova Al-Ni slitina, práškový Al a/nebo Ni, Al granule, Al folie) a srovnání se sorpcí MB9 na Al/Ni;
- 4) chemická degradace MB9 pomocí Na₂S₂O₅/NaBH₄.

Výsledky a souhrn provedených experimentů shrnuje Tabulka 8.

Tabulka 8 – Výsledky chemické oxidace a redukce MB9 a porovnání se sorpcí na vybrané slitiny/kovy

Proces	Exp. č.	Násada	A ₅₁₆ [-]/ zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]	Doba reakce	Obsah kovů [mg/l]
Fentonova oxidace MB9⁴	-	1mM MB9	0,259/100	-	48,6	-	719	-	-	-
	1212BK1	50 ml 1mM MB9 + 2 ml 16% H ₂ SO ₄ + 5 ml 3% H ₂ O ₂ + 5 ml 0,01 M FeSO ₄ + 138 ml H ₂ O	0,045	99,3	0,552	95,5	63,5	64,7	3 h	-
	1212BK2	50 ml 1mM MB9 + 2 ml 16% H ₂ SO ₄ + 10 ml 3% H ₂ O ₂ + 10 ml 0,01 M FeSO ₄ + 128 ml H ₂ O	0,047	99,3	0,100	99,2	56	68,9	3 h	-
	0401BK2	50 ml 1mM MB9 + 2 ml 16% H ₂ SO ₄ + 6 ml 3% H ₂ O ₂ + 6 ml 0,01 M FeSO ₄ + 136 ml H ₂ O	0,06	99,07	0,065	99,5	31	82,8	21 h	-
	0401BK3	50 ml 1mM MB9 + 2 ml 16% H ₂ SO ₄ + 6 ml 3% H ₂ O ₂ + 12 ml 0,01 M FeSO ₄ + 130 ml H ₂ O	0,062	99,04	0,157	98,7	27,8	84,6	21 h	-
	0401BK4	50 ml 1mM MB9 + 2 ml 16% H ₂ SO ₄ + 3 ml 3% H ₂ O ₂ + 3 ml 0,01 M FeSO ₄ + 142 ml H ₂ O	0,06	99,07	0,963	92,1	59,7	66,8	21 h	-
	0401BK5	50 ml 1mM MB9 + 2 ml 16% H ₂ SO ₄ + 3 ml 3% H ₂ O ₂ + 6 ml 0,01 M FeSO ₄ + 139 ml H ₂ O	0,059	99,09	0,819	93,2	61	66,1	21 h	-

⁴ Všechny výsledky CHSK přeměřeny po úpravě s MnO₂ kvůli doreagování peroxidu vodíku a vyloučení chybného stanovení CHSK.

Proces	Exp. č.	Násada	A ₅₁₆ [-]/ zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]	Doba reakce	Obsah kovů [mg/l]
	0706BK1	50 ml 1mM MB9 + 2 ml 16% H ₂ SO ₄ + 1 ml 3% H ₂ O ₂ + 1 ml 0,01 M FeSO ₄ + 46 ml H ₂ O	0,147/10	88,6	3,24	86,7	-	-	4 h	-
	0706BK2	50 ml 1mM MB9 + 2 ml 16% H ₂ SO ₄ + 0,5 ml 3% H ₂ O ₂ + 0,5 ml 0,01 M FeSO ₄ + 47 ml H ₂ O	0,418/10	67,7	4,15	82,9	-	-	4 h	-
	0706BK3	50 ml 1mM MB9 + 2 ml 16% H ₂ SO ₄ + 0,3 ml 3% H ₂ O ₂ + 0,3 ml 0,01 M FeSO ₄ + 47,4 ml H ₂ O	0,499/10	64,1	9,17	62,2	-	-	4 h	-
	0706BK4	50 ml 1mM MB9 + 2 ml 16% H ₂ SO ₄ + 0,1 ml 3% H ₂ O ₂ + 0,1 ml 0,01 M FeSO ₄ + 47,8 ml H ₂ O	0,573/10	55,8	12,12	50	-	-	4 h	-
Redukce MB9 pomocí Fe	-	1mM MB9	0,259/100	-	48,6	-	719	-	-	-
	412BK2	50 ml 1mM MB9 + 0,54 g Fe + 25 ml 16% H ₂ SO ₄ + 25 ml H ₂ O	0,098	99,6	103	0	116	67,7	3 h	-
	1412BK1	50 ml 1mM MB9 + 0,03 g Fe + 25 ml 16% H ₂ SO ₄ + 25 ml H ₂ O	0,387	97	18,07	25,9	245	31,8	3 h	Fe = 707,8
	1412BK2	50 ml 1mM MB9 + 0,06 g Fe + 25 ml 16% H ₂ SO ₄ + 25 ml H ₂ O	0,152	98,8	17,92	26,2	493	0	3 h	Fe = 588,1
	1412BK3	50 ml 1mM MB9 + 0,14 g Fe + 25 ml 16% H ₂ SO ₄ + 25 ml H ₂ O	0,126	99	17,52	27,9	577	0	3 h	Fe = 1427
	1412BK4	50 ml 1mM MB9 + 0,28 g Fe + 25 ml 16% H ₂ SO ₄ + 25 ml H ₂ O	0,113	99,2	16,87	30,8	725	0	3 h	Fe = 3131
	1412BK5	50 ml 1mM MB9 + 0,42 g Fe + 25 ml 16% H ₂ SO ₄ + 25 ml H ₂ O	0,073	99,5	15,73	35,2	795	0	3 h	Fe = 4136

Proces	Exp. č.	Násada	A ₅₁₆ [-]/ zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]	Doba reakce	Obsah kovů [mg/l]
Sorpce MB9 na Fe	-	1mM MB9	0,259/100	-	48,6	-	719	-	-	-
	1607BK1	50 ml 1mM MB9 + 0,03 g Fe + 50 ml H ₂ O	0,115/100	11,2	-	-	-	-	3 h	-
	1607BK2	50 ml 1mM MB9 + 0,06 g Fe + 50 ml H ₂ O	0,130/100	0	-	-	-	-	3 h	-
	1607BK3	50 ml 1mM MB9 + 0,14 g Fe + 50 ml H ₂ O	0,156/100	0	-	-	-	-	3 h	-
	1607BK4	50 ml 1mM MB9 + 0,28 g Fe + 50 ml H ₂ O	0,136/100	0	-	-	-	-	3 h	-
	1607BK5	50 ml 1mM MB9 + 0,42 g Fe + 50 ml H ₂ O	0,113/100	12,7	-	-	363	0	3 h	-
HDC MB9 pomocí Al/Ni	-	1mM MB9	0,259/100	-	48,6	-	719	-	-	-
	1402BK1 ⁵	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 0,54 g Raney Al-Ni	0,258	98	1,236	94,9	179	50,2	21 h	Al = 691,7
	1402BK2	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 1 g Raney Al-Ni	0,285	97,8	0,297	98,7	180	50,3	21 h	Al = 693
	1402BK3	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 0,27 g Raney Al-Ni	0,396	96,9	1,340	94,5	347	3,5	21 h	Al = 619,7
	1402BK4	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 0,27 g Al	0,456	96,5	14,23	41,4	750	-	21 h	Al = 706,6
	1402BK5	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 0,5 g Al	0,272	97,9	13,24	45,5	731	-	21 h	Al = 687,9
	1303BK1	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 0,42 g Al granule	0,651/10	74,9	19,6	19,3	-	-	21 h	-

⁵ Výsledky LC-MS viz Příloha A

Proces	Exp. č.	Násada	A ₅₁₆ [-]/ zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]	Doba reakce	Obsah kovů [mg/l]
	1303BK2	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 0,27 g Al folie	0,512/10	80,2	21,0	13,5	-	-	21 h	Al = 664,7
	1303BK3	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 1,28 g Al granule	0,560/10	78,3	15,3	37	-	-	21 h	Al = 690,9
	1303BK4	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 0,5 g Al folie	0,471/10	81,8	17,2	29,2	-	-	21 h	Al = 648,9
	1303BK5	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 0,27 g Al folie + 0,29 g Ni	0,847	96,7	10,6	56,4	-	-	21 h	Al = 714
	1303BK6	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 0,59 g Al granule +	0,784	96,9	11,8	54,4	-	-	21 h	Al = 711,7
Sorpce MB9 na Al/Ni	-	1mM MB9	0,259/100	-	48,6	-	719	-	-	-
	0907BK1	50 ml 1mM MB9 + 50 ml H ₂ O + 0,54 g Raney Al-Ni	0,1733/50	33	-	-	-	-	21 h	-
	0907BK2	50 ml 1mM MB9 + 50 ml H ₂ O + 1 g Raney Al-Ni	0,103/50	60	-	-	380	0	21 h	-
	0907BK3	50 ml 1mM MB9 + 50 ml H ₂ O + 0,27 g Raney Al-Ni	0,188/50	27,4	-	-	-	-	21 h	-
	0907BK5	50 ml 1mM MB9 + 50 ml H ₂ O + 0,5 g Al	0,117/50	65,8	-	-	382	0	21 h	-
	1507BK4	50 ml 1mM MB9 + 50 ml H ₂ O + 0,88 g Al granule	0,136/100	0	-	-	378	0	21 h	-
	1107BK5	50 ml 1mM MB9 + 50 ml H ₂ O + 0,27 g Al folie	0,143/50	44,8	-	-	-	-	21 h	-
	1107BK6	50 ml 1mM MB9 + 50 ml H ₂ O + 0,5 g Al folie	0,105/50	59,5	-	-	398	0	21 h	-
	1507BK5	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 0,27 g Al folie + 0,29 g Ni	0,139/50	46,3	-	-	379	0	21 h	-

Proces	Exp. č.	Násada	A ₅₁₆ [-]/ zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]	Doba reakce	Obsah kovů [mg/l]
	1507BK6	50 ml 1mM MB9 + 50 ml 0,1M NaOH + 1,16 g Al granule + 0, 29 g Ni	0,130/100	0	-	-	369	0	21 h	-
Chemická redukce MB9 pomocí Na₂S₂O₅/NaBH₄	-	1mM MB9	0,259/100	-	48,6	-	719	-	-	-
	0306BK1 ⁶	100 ml 1mM MB9 + 1,25 g Na ₂ S ₂ O ₅ + 0,25 g NaBH ₄ + 1 ml 16% H ₂ SO ₄ + 99 ml H ₂ O	0,069	99,5	1	95,9	283	21,3	21 h	-
	0306BK2	100 ml 25mM MB9 + 0,8 g Na ₂ S ₂ O ₅ + 0,16 g NaBH ₄ + 0,2 ml 16% H ₂ SO ₄ + 99,8 ml H ₂ O	0,084	99,4	13,8	71,6	683	0	21 h	-
	0306BK3	100 ml 25mM MB9 + 0,4 g Na ₂ S ₂ O ₅ + 0,08 g NaBH ₄ + 0,1 ml 16% H ₂ SO ₄ + 99,9 ml H ₂ O	0,095	99,3	16,2	66,7	518	0	21 h	-
	0306BK4	100 ml 25mM MB9 + 0,5 g NaBH ₄ + 100 ml H ₂ O	0,077	99,4	15,2	68,7	680	0	21 h	-
	0306BK5	100 ml 25mM MB9 + 1 g NaBH ₄ + 100 ml H ₂ O	0,077	99,4	9,3	80,9	348	0	21 h	-

⁶ Výsledky LC-MS viz Příloha B

Degradace Diklofenaku

K přesně odměřenému množství roztoku NaDCF (2mM nebo 10mM) bylo přidáno přesně navážené/odměřené množství degradačních činidel, případně upraveno pH na požadovanou hodnotu pomocí 16% H₂SO₄ nebo 0,1M NaOH. Reakční směsi byly míchány po přesně odměřený čas a poté přefiltrovány. V případě kinetických experimentů byly odebrány 20ml vzorky v přesně definované časové intervaly. U Fentonovy oxidace DCF bylo po úpravě vzorků s MnO₂ změřeno také CHSK_{Cr}.

Byly provedeny tyto srovnávací (kinetické) experimenty:

- 1) Fentonova oxidace DCF, viz Tabulka 9;
- 2) reduktivní hydrodehalogenace DCF pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni a (Tabulka 10) srovnání se sorpcí DCF na Raneyovu Al-Ni slitinu (Tabulka 11).

Tabulka 9 – Výsledky oxidace NaDCF pomocí H₂O₂/Fe²⁺

Vzorek	Násada	Doba reakce [min]	CHSK _{Cr} [mg/l]	RE _{CHSK} [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]
10mM DCF	-	-	4606	-	790	-
0506BK1	100 ml 10mM roztoku NaDCF + 10 ml 30% H ₂ O ₂	24 h	3370	19,5	154	78,6
0506BK2	0506BK1 + 0,28 g FeSO ₄ .7H ₂ O v 10 ml H ₂ O	120	1130	73	106	85,2
0506BK3	0506BK2 + 0,56 g FeSO ₄ .7H ₂ O v 10 ml H ₂ O	120	391	90,7	9,5	98,7
0506BK4	0506BK3 + 1,1 g FeSO ₄ .7H ₂ O v 20 ml H ₂ O	120	252	94	5,16	99,2

Tabulka 10 – Výsledky kinetiky dechlorace NaDCF Raneyovou slitinou Al-Ni

Vzorek	Násada	Interval odběru vzorku (minuty)	Obsah Al (mg/l)	HPLC analýza ⁷		
				APA (%)	Cl-APA (%)	DCF (%)
2mM NaDCF	150 ml 2mM NaDCF + 0,11 g Al-Ni + 100 ml 0,1M NaOH + 25 ml H ₂ O	-	-	0	0	100
3105BK1		5	9,956	0	0	99,8
3105BK2		15	23,11	3,1	1,5	98,8
3105BK3		30	40,15	9,6	3,6	91,2
3105BK4		60	67,75	22,3	6,6	75,5
3105BK5		120	107,5	39,1	7	58,3
3105BK6		180	144,0	48,9	7,2	45,9
3105BK7		240	170,2	54,6	7,6	38,5
3105BK8		300	203,3	57,3	8	37

⁷ APA – 2-anilinfenylacetát; Cl-APA – 2-(2-chloranilin)-fenylacetát

Tabulka 11 – Výsledky sorpce NaDCF na Raneyovu slitinu Al-Ni

Vzorek	Násada	Interval odběru vzorku [min]	Koncentrace NaDCF [mM]	Účinnost sorpce NaDCF [%]
1709BK0	0,35 g Al-Ni + 200 ml 2mM NaDCF	0	2	-
1709BK1		15	1,74	13
1709BK2		30	1,47	26,5
1709BK3		45	1,46	27,1
1709BK4		60	1,36	32,0
1709BK5		90	1,40	29,9
1709BK6		120	1,45	27,4
1709BK7		150	1,38	30,8
1709BK8		180	1,33	33,3
1709BK9		210	1,30	34,7
1709BK10		240	1,26	36,9

Degradace Bromoxynilu

K odměřenému množství 5mM Bromoxynilu (5mM BRX v 100mM NaOH; 20mM NaOH nebo methanolu) bylo přidáno odměřené/navážené množství redukčních činidel. Tyto reakční směsi byly míchány přesně vymezený čas (v případě kinetických experimentů byly odebírány 20ml vzorky v přesně definované časové intervaly), následně byly směsi/vzorky přefiltrovány přes frity S4. Nerozpuštěné kovy byly připraveny na XRD analýzu a filtráty byly připraveny na NMR analýzu.

Byly provedeny tyto srovnávací experimenty se zaměřením na stanovení experimentálních podmínek a optimálních násad redukčních činidel a dále byly provedeny kinetické experimenty:

- 1) ověření hydrodebromace Bromoxynilu pomocí Devardovy slitiny, provedení experimentů viz Tabulka 12;
- 2) kinetika HDB BRX pomocí Devardovy slitiny, grafy s výsledky a provedení viz Obrázek 56 a Obrázek 62 (kapitola 4.3.3);
- 3) možnost opakovaného použití (recyklace) Devardovy slitiny pro HDB BRX, provedení experimentů viz Tabulka 13;
- 4) ověření hydrodebromace Bromoxynilu pomocí různých zdrojů Cu, Al, Zn v kombinaci s NaBH₄, provedení experimentů viz Tabulka 14;
- 5) kinetika HDB BRX pomocí různých zdrojů Cu v kombinaci s NaBH₄ nebo pomocí NaBH₄, grafy s výsledky a provedení viz Obrázek 65 a Obrázek 69 (kapitola 4.3.3).

Tabulka 12 – Srovnávací experimenty debromace BRX Devardovou slitinou

Exp.č.	Násada	Doba reakce	Výsledek NMR analýzy	Výsledky XRD analýzy	Obsah Al [mg/l]
0112BK1	0,5 g Devardovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	noc	100 % 4-HBN	43,7 % Cu ₂ O + 17,3 % Cu + 2,2 % Zaccagnait ⁸ + 36,8 % Al(OH) ₃	670,9
0110BK1	1,5 g Devardovy slitiny + 500 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	90 min	100 % 4-HBN	-	795,3
2112BK1	0,6 g Devardovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 8 ml 1M NaOH	noc	42,1 % 4-HBA + 57,9 % 4-HBN	Cu ₂ O + Zn + Al-Zn-Cu + Al(OH) ₃ + CuAl ₂	1565
2112BK2	0,3 g Devardovy slitiny + 0,8 g NaBH ₄ + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH	noc	100 % 4-HBN	Cu ₂ O + Cu + Al-Zn-Cu + CuAl ₂	475,5
2112BK3	0,3 g Devardovy slitiny + 0,8 g NaBH ₄ + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 3 ml 1M NaOH	noc	100 % 4-HBN	Cu ₂ O + Cu + Al-Zn-Cu + CuAl ₂	743,1
2901BK1	0,6 g Devardovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 8 ml 1M NaOH	2 dny, 18 h	64,5 % 4-HBN + 35,5 % 4-HBA	-	1103
2901BK2	0,4 g Devardovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 10 ml 1M NaOH	2 dny, 18 h	80 % 4-HBN + 20 % 4-HBA	-	1525
0912BK1	0,4 g použité Devardovy slitiny (0,2 g 2411BK1+0,2 g 2311BK) + 0,8 g NaBH ₄ + 50 ml H ₂ O + 50 ml 10mM BRX v MetOH	noc	35,3 % 3-Br-4-HBN + 64,7 % 4-HBN	26,7 % Cu ₂ O + 65,7 % Cu + 7,5 % Zaccagnait	-

⁸ Zaccagnait = Zn₄Al₂CO₃(OH)₁₂·3H₂O

Exp.č.	Násada	Doba reakce	Výsledek NMR analýzy	Výsledky XRD analýzy	Obsah Al [mg/l]
0912BK2	0,7 g Devardovy slitiny + 0,8 g NaBH ₄ + 50 ml H ₂ O + 50 ml 10mM BRX v MetOH	noc	86 % BRX + 14 % 3-Br-4-HBN	93,3 % CuAl ₂ + Zn + 4 % Al-Cu-Zn	-

Tabulka 13 – Opakované použití Devardovy slitiny pro debromaci BRX

Exp.	Č. vzorku	Násada	Doba reakce [min]	Obsah Al [mg/l]	Výsledek NMR analýzy	Výsledky XRD analýzy použité Devardovy slitiny
Experiment I	0110BK1	1,5 g Devardovy slitiny + 500 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	90	795,3	100 % 4-HBN	-
	0110BK2	Devardova slitina 0110BK1 + 500 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	90	269,1	26,4 % 4-HBN + 29,3 % 3-Br-4-HBN + 44,3 % BRX	-
	0110BK3	Devardova slitina 0110BK2 + 500 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	90	65,21	10,6 % 4-HBN + 27,8 % 3-Br-4-HBN + 61,6 % BRX	-
	0110BK4	Devardova slitina 0110BK3 + 500 ml 5mM BRX v 100mM NaOH + 2 g NaBH ₄	1110	125,4	55,7 % 4-HBN + 44,3 % 3-Br-4-HBN	7,7 % Al-Cu-Zn + 85,2 % Cu ₂ O + 6 % Cu + 1,2 % Zaccagnait ⁹

⁹ Zaccagnait = Zn₄Al₂CO₃(OH)₁₂·3H₂O

Exp.	Č. vzorku	Násada	Doba reakce [min]	Obsah Al [mg/l]	Výsledek NMR analýzy	Výsledky XRD analýzy použité Devardovy slitiny
	2411BK1	0,34 g použité (suché) Devardovy slitiny 0110BK4 + 0,8 g NaBH ₄ + 50 ml H ₂ O	noc	-	-	9,8 % Al-Cu-Zn + 53,5 % Cu ₂ O + 32,9 % Cu + 3,9 % Zaccagnait
Experiment II	0910BK1	1,2 g Devardovy slitiny + 500 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	360 min	750,6	57,3 % 4-HBN + 30 % 3-Br-4-HBN + 12,7 % BRX	-
	1210BK1	Devardova slitina 0910BK1 + 500 ml 5mM BRX v 100mM NaOH + 2 g NaBH ₄	2 dny a 20 h	275,4	64,4 % 4-HBN + 24,8 % 3-Br-4-HBN + 10,8 % BRX	13 % Al-Cu-Zn + 77,3 % Cu ₂ O + 7 % Cu + 2,6 % Zaccagnait
	2411BK2	0,37 g použité (suché) Devardovy slitiny 1210BK1 + 0,8 g NaBH ₄ + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	noc	-	80,1 % 3-Br-4-HBN + 19,9 % 4-HBN	52,5 % Cu ₂ O + 45,7 % Cu + 1,7 % Zaccagnait
Experiment III	1201BK1 A	0,8 g NaBH ₄ + 0,3 g Devardovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH	3,5 h	277,4	56,5 % 3-Br-4-HBN + 43,5% 4-HBN	-
	1201BK1 B	Použitá Devardova slitina 1201BK1A + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 0,8 g	noc	367,7	3,84 % 3-Br-4-HBN + 96,16% 4-HBN	-
Experiment IV	1301BK1 A	0,8 g NaBH ₄ + 0,3 g Devardovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH	noc	396,4	4,76 % 3-Br-4-HBN + 95,24 % 4-HBN	-
	1301BK1 B	Použitá Devardova slitina 1301BK1A + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 0,8 g NaBH ₄	noc	316,7	100 % 4-HBN	-
	1301BK1 C	Použitá Devardova slitina 1201BK1B + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 0,8 g NaBH ₄	3 dny	231,3	3,6 % 4-HBA + 8,9 % 3-Br-4-HBN + 89,3 % 4-HBN	-

Exp.	Č. vzorku	Násada	Doba reakce [min]	Obsah Al [mg/l]	Výsledek NMR analýzy	Výsledky XRD analýzy použité Devardovy slitiny
Experiment V	1401BK1 A	0,4 g Devardovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 0,8 g NaBH ₄	noc	379,2	7,4 % 3-Br-4-HBN + 92,6 % 4-HBN	-
	1401BK1 B	Použitá Devardova slitina 1401BK1A + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 0,8 g NaBH ₄	3 h	206,6	45 % + 3-Br-4-HBN + 55 % + 4-HBN	-
Experiment VI	1401BK2 A	0,4 g Devardovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 0,8 g NaBH ₄	noc	364,8	7,4 % + 3-Br-4-HBN + 92,6 % 4-HBN	-
	1401BK2 B	Použitá Devardova slitina 1401BK2A + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 10 ml 1M NaOH	3 h	1084	4,8 % 3-Br-4-HBN + 95,2 % 4-HBN	-
Experiment VII	1401BK3 A	0,4 g Devardovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 10 ml 1M NaOH	noc	1561	12,3 % 4-HBA + 87,7 % 4-HBN	-
	1401BK3 B	Použitá Devardova slitina 1401BK3A + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 10 ml 1M NaOH	3 h	101,7	v extraktu nenalezena žádná složka	-
Experiment VIII	0112BK1	1. krok: 0,5 g Devardovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	21 h	670,9	100 % 4-HBN	43,7 % Cu ₂ O + 17,3 % Cu + 2,2 % Zaccagnait + 36,8 % Al(OH) ₃

Exp.	Č. vzorku	Násada	Doba reakce [min]	Obsah Al [mg/l]	Výsledek NMR analýzy	Výsledky XRD analýzy použité Devardovy slitiny
	0112BK2	(1. krok stejný jako u 0112BK1) 2. krok: použitá Devardova slitina krok 1 + 0,4 g NaBH ₄ + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	21 h	55,81	59,2 % 3-Br-4-HBN + 40,8 % 4-HBN	41,9 % Cu ₂ O + 8,6 % Cu + 2,7 % Zaccagnait + 33,1 % Al(OH) ₃ + 0,9 % Al-Cu-Zn + 12,8 % Al-Zn
	0112BK3	(1. a 2. krok stejný jako u 0112BK2) 3. krok: použitá Devardova slitina krok 2 + 0,4 g NaBH ₄ + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	21 h	33,79	69,45 % 3-Br-4-HBN + 30,55 % 4-HBN	50,7 % Cu ₂ O + 24,8 % Cu + 1,9 % Zaccagnait + 22,3 % Al(OH) ₃

Tabulka 14 – Debromace BRX pomocí různých zdrojů Cu, Al, Zn a NaBH₄

Redukční činidlo	Exp.č.	Násada	Doba reakce	Výsledek NMR analýzy	Výsledky XRD analýzy
Ullmannova měď	2310BK1	0,5 g Ullmannovy mědi (VUOS) + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH + 0,4 g NaBH ₄	2 h při 100 °C; dále 3 dny 20 h	100 % 4-HBN	-
	1911BK5	0,5 g Ullmannovy mědi (VUOS) + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	20 h	100 % BRX	-
	0912BK3	0,33 g Ullmannovy mědi + 0,8 g NaBH ₄ + 50 ml H ₂ O + 50 ml 10mM BRX v MetOH	noc	11,7 % BRX + 70,3 % 3-Br-4-HBN + 18 % 4-HBN	100 % Cu
	2112BK4	0,33 g Ullmannovy mědi + 0,8 g NaBH ₄ + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH	noc	4,5 % BRX + 83,1 % 3-Br-4-HBN + 12,4 % 4-HBN	100 % Cu

Redukční činidlo	Exp.č.	Násada	Doba reakce	Výsledek NMR analýzy	Výsledky XRD analýzy
Arndova slitina ¹⁰	1911BK2	0,5 g Arndovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH + 0,2 g NaBH ₄	20 h	12,3 % 3-Br-4-HBN + 87,7 % 4-HBN	-
	2310BK2	1 g Arndovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	2 h při 100 °C; dále 3 dny 20 h	v extraktu nenalezena žádná složka = selhání extrakce	-
	1911BK4	0,5 g Arndovy slitiny + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	20 h	v extraktu nenalezena žádná složka = selhání extrakce	-
Cu-Zn	2310BK3	1 g Cu-Zn slitiny + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	2 h při 100 °C; dále 3 dny 20 h	100 % BRX	-
	1911BK1	0,5 g Cu-Zn + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH + 0,2 g NaBH ₄	20 h	36,8 % BRX + 57,6 % 3-Br-4-HBN + 11,2 % 4-HBN	-
	0912BK4	0,7 g Cu-Zn + 0,8 g NaBH ₄ + 50 ml H ₂ O + 50 ml 10mM BRX v MetOH	noc	82,8 % BRX + 17,2 % 3-Br-4-HBN	98,5 % Cu-Zn + 1,5 % ZnO
Cu-Sn	1911BK3	0,5 g Cu-Sn + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH + 0,2 g NaBH ₄	20 h	24,5 % BRX + 66,6 % 3-Br-4-HBN + 8,9 % 4-HBN	-
	0903BK4	0,7 g Cu-Sn + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	3 h 100 °C; poté noc	100 % BRX	-
Ag-Cu-Zn	2310BK4	0,91 g drátu Silver brazing slitiny ¹¹ + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	2 h při 100 °C; dále 3 dny 20 h	100 % BRX	-

¹⁰ Arndova slitina – 40 % Mg a 60 % Cu

¹¹ Drát Silver brazing slitiny, 1,6 mm, 30 % Ag, 38 % Cu, 32 % Zn

Redukční činidlo	Exp.č.	Násada	Doba reakce	Výsledek NMR analýzy	Výsledky XRD analýzy
NaBH ₄	2310BK5	0,4 g NaBH ₄ + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	2 h při 100 °C; dále 3 dny 20 h	93,6 % 3-Br-4-HBN + 6,4 % 4-HBN	-
	0912BK5	0,8 g NaBH ₄ + 50 ml H ₂ O + 50 ml 10mM BRX v MetOH	noc	94,4 % BRX + 5,6 % 3-Br-4-HBN	-
CuSO ₄ /NaBH ₄	2112BK5	1,25 g CuSO ₄ .5H ₂ O v 40 ml H ₂ O + 10 ml 1M NaOH + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 1 g NaBH ₄	noc	5,6 % 3-Br-4-HBN + 94,4 % 4-HBN	41,9 % Cu + 34,5 % Cu ₂ O + 23,6 CuO
	1301BK2	1,25 g CuSO ₄ .5H ₂ O v 40 ml H ₂ O + 0,9 g glukózy v 10 ml vody + 2 ml konc. NH ₄ OH + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 0,8 g NaBH ₄	noc	100 % 4-HBA	-
	2901BK3	1,25 g CuSO ₄ .5H ₂ O v 40 ml H ₂ O + 10 ml 1M NaOH + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 1 g NaBH ₄	2 dny, 18 h	26,2 % 3-Br-4-HBN + 69 % 4-HBN + 4,8% 4-HBA	-
	1201BK2 A	1,25 g CuSO ₄ .5H ₂ O v 40 ml H ₂ O + 10 ml 1M NaOH + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH + 1 g NaBH ₄	Odebrán vzorek po 2 h	4,76 % 3-Br-4-HBN + 95,24 % 4-HBN	-
	1201BK2 B	100 ml reakční směsi 1201BK2A – přes noc	noc	88,5 % 4-HBN + 11,5 % 4-HBA	-
Cu / Cu ₂ O / CuO	1802BK1 A	0,8 g NaBH ₄ + 0,31 g Cu nanopowder + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH	3 h	2,8 % BRX + 80,7 % 3-Br-4-HBN + 9,5% 4-HBN + 7 % biaryl	-
	1802BK1 B	50 ml reakční směsi 1802BK1A	noc	35,4 % 2-Br-4-HBN + 42,2 % 4-HBN + 22,4 % biaryl	-
	1802BK2 A	0,81 g NaBH ₄ + 0,32 g Cu powder (<425micron) + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH	3 h	95,2 % BRX + 4,8 % 3-Br-4-HBN	-

Redukční činidlo	Exp.č.	Násada	Doba reakce	Výsledek NMR analýzy	Výsledky XRD analýzy
	1802BK2 B	50 ml reakční směsi 1802BK2A	noc	80 % BRX + 18,4 % 3-Br-4-HBN + 1,6 % 4-HBN	-
	1802BK3 A	0,8 g NaBH ₄ + 0,37 g Cu ₂ O powder + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH	3 h	3,3% BRX + 73,7 % 3-Br-4-HBN + 20,6 % 4-HBN	-
	1802BK3 B	50 ml reakční směsi 1802BK3A	noc	100 % 4-HBN	-
	1802BK4 A	0,8 g NaBH ₄ + 0,37 g CuO nanopowder + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH	3 h	25,4 % 3-Br-4-HB-alkohol + 73,6 % 4-HBN + 1 % 4-HBA	-
	1802BK4 B	50 ml reakční směsi 1802BK4A	noc	9,5 % 3-Br-4-HBN + 52,6 % 4-HBN + 37,9 % 4-HBA	-
	1802BK5 A	0,8 g NaBH ₄ + 0,37 g CuO powder (<10mikrons) + 100 ml 5mM BRX v 20mM NaOH	3 h	26,3 % 3-Br-4-HB-alkohol + 15,6 % 3-Br-4-HBN + 55,9 % 4-HBN + 2,2 % 4-HBA	-
	1802BK5 B	50 ml reakční směsi 1802BK5A	noc	29,6 % 4-HBA + 70,4 % 4-HBN	-
	0903BK1	0,3 g Cu powder + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	3 h 100 °C; poté noc	100 % BRX	-
	0903BK2	0,35 g Cu ₂ O powder + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	3 h 100 °C; poté noc	100 % BRX	-
	0903BK3	0,35 g CuO powder + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	3 h 100 °C; poté noc	100 % BRX	-
	0903BK5	2,2 g CuBr ₂ + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	3 h 100 °C; poté noc	100 % BRX	-
Zn	0403BK1	0,5 g práškového Zn + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	noc	100 % BRX	-
Al	0403BK2	0,3 g práškového Al + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	noc	100 % BRX	-
	0403BK3	0,36 g Al folie + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	noc	100 % BRX	-
	0403BK4	1 g Fe ₃ Al + 100 ml 5mM BRX v 100mM NaOH	noc	100 % BRX	-

3.6.2 Hydrodehalogenace kvartérních amoniových solí halogenovaných aromatických kyselin a jejich následná recyklace

Ověření hydrodehalogenace R₄N.DCF

K vodnému roztoku NaDCF (25mM vodný roztok) byly přidány iontové kapaliny a/nebo degradační činidla. Reakční směsi byly míchány vymezený čas, poté přefiltrovány a bylo u nich stanoveno AOX, obsah kovů a koncentrace Diklofenaku.

Pro potřebu experimentů bylo dále použito GAC nasycené Diklofenakem připravené v rámci diplomové práce [27]: 25 g GAC Hydriffin CC bylo mícháno přes noc s 500 ml 0,87mM roztoku sodné soli Diklofenaku za dalšího přidavku 4 g DCF. Směs byla poté přefiltrována a ve filtrátech byla stanovena koncentrace DCF 11,4mM (54,4% účinnosti odstranění DCF). Také byl stanoven parametr AOX, který činil 1120 mg/l (43,3% účinnosti odstranění AOX; AOX 25mM roztoku Diklofenaku AOX = 1975 mg/l). GAC na fritě bylo vysušeno do konstantní hmotnosti (m = 27,02 g, označení 114BK2). Toto nasycené GAC bylo následně použito pro experiment testující desorpci GAC Luviquatem Mono LS a následnou dechloraci desorpčních eluátů pomocí NiSO₄/NaBH₄ při 60 °C a Raneyovou slitinou Al-Ni.

V rámci výzkumu byly provedeny následující srovnávací experimenty testující hydrodehalogenaci kvartérních amoniových solí halogenovaných organických kyselin, neboli iontových párů (IP) DCF.R₄NX:

- 1) srovnávací experimenty dechlorace iontových párů DCF.R₄NX, výsledky a souhrn experimentů viz Tabulka 15;
- 2) možnost desorpce aktivního uhlí nasyceného s NaDCF a následná dechlorace desorpcí vzniklého iontového páru DCF.R₄NX, viz Tabulka 16.

Tabulka 15 – Srovnání dechlorace Diklofenaku a iontových párů DCF.R₄N

Exp.č.	Násada	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Obsah kovů Ni/Al [mg/l]
-	25mM NaDCF	1975	-	-
1807BK2	1,6 g NaDCF (5 mmol) + 100 ml vody + 6,06 g (17,2 mmol) Luviquatu Mono LS v 95 ml H ₂ O	1840	6,8	-
1907BK1	0,4 g NaDCF + 50 ml vody + 1,69 g (4,8 mmol) Luviquatu Mono LS v 24 ml H ₂ O + 25 ml MetOH + 1,12 g NaOH + 0,27 g Al-Ni	109	94,5	<0,05 / 599,9
1907BK2	0,4 g NaDCF + 30 ml vody + 1,61 g (4,8 mmol) Luviquatu Mono LS v 19 ml H ₂ O + 25 ml MetOH + 0,4 g NaOH + 0,4 g NaBH ₄ + 25 ml 100mM NiSO ₄ .7H ₂ O	67,8	96,5	<0,05
1907BK3	0,4 g NaDCF + 75 ml vody + 25 ml MetOH + 1,2 g NaOH + 0,27 g Al-Ni	137	93,1	<0,05 / 923,8

Exp.č.	Násada	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Obsah kovů Ni/Al [mg/l]
1907BK4	0,4 g NaDCF + 50 ml H ₂ O + 25 ml MetOH + 0,4 g NaOH + 0,4 g NaBH ₄ + 25 ml 100mM NiSO ₄ .7H ₂ O	368	81,4	<0,05
1907BK5	0,4 g NaDCF + 50 ml vody + 1,19 g (5 mmol) poly(diallyldimethylamonium) chloridu v 24 ml H ₂ O + 25 ml MetOH + 1,03 g NaOH + 0,27 g Al-Ni	115	94,2	0,174 / 596,4
708BK1	0,8 g NaDCF + 50 ml vody + 3,01 g Luviqatu Mono LS v 45 ml H ₂ O + 1 g NaOH + 0,27 g Al-Ni	33,1	98,3	<0,05/856,3
708BK2	0,8 g NaDCF + 50 ml vody + 3,01 g (8,5 mmol) Luviqatu Mono LS v 45 ml H ₂ O + 3,6 g 12% NaBH ₄ + 100 ml 50mM NiSO ₄ .7H ₂ O	22,3	98,9	<0,05

Tabulka 16 – Výsledky desorpce GAC nasyceného Diklofenakem a následné dehalogenace

Proces	Násada	AOX
Desorpce (111BK1)	9,92 g GAC 114BK2 (popis viz výše) + 13 ml (12,3 g; 34,8 mmol) Luviqatu Mono LS	18,8
1. dechlorace (111BK2)	Filtráty z 111BK1 + 13 ml H ₂ O + 20 ml 0,1M MetOH NiSO ₄ .7H ₂ O + 5 ml 12% NaBH ₄ v 14M NaOH	11,3
2. dechlorace (111BK3)	Filtráty z 111BK2 + 0,54 g Al-Ni	-

Ověření redukce a hydrodehalogenace 2(R₄N).MB9 a 2(R₄N).AY17

Byla využita barviva Mordant Blue 9 (1mM, 2,5mM a 25mM vodný roztok) a Acid Yellow 17 (1mM a 2,5mM vodný roztok). Dále byl testován preparát Luviquat Mono LS, trioktylmethylamonium chlorid a cetyltrimethylamonium bromid. Účinnost procesů byla hodnocena na základě měření absorbance při dané vlnové délce¹² a stanovení AOX a CHSK_{Cr}. Dále byla u vybraných vzorků provedena LC-MS analýza (VÚOS a.s.). Experimenty testující tvorbu iontových párů, jejich redukci a recyklaci byly prováděny v následujících třech krocích: 1) tvorba iontového páru (IP): k vodnému roztoku MB9 nebo AY17 bylo přidáno přesně odměřené množství R₄NX rozpuštěné v methanolu (násada ekvivalentní k počtu sulfonových skupin barviva MB9/AY17), po dostatečně dlouhé době intenzivního míchání byl veškerý methanol oddestilován a po ochlazení byla reakční směs přefiltrována, izolovaný iontový pár byl opět rozpuštěn v methanolu a převeden do baňky; 2) redukce a potenciální dehalogenace iontového páru vytvořeného v kroku 1): redukce methanolickeho roztoku iontového páru pomocí pevného NaBH₄ nebo 12% NaBH₄ v 14M,

¹² Vodný roztok MB9: λ_{\max} = 516 nm; Methanolickeý roztok MB9: λ_{\max} = 505 nm
Vodný roztok AY17: λ_{\max} = 400 nm; Methanolickeý roztok AY17: λ_{\max} = 415 nm

NiSO₄, a/nebo Raneyovou slitinou Al-Ni, reakční směs byla přivedena k bodu varu po dobu 15 minut a přefiltrována;

3) opakované využití (recyklace) tzv. iontopárového činidla vzniklého v kroku 2) pro další izolaci barviv z roztoků: k již zredukovanému iontovému páru byl následně opět přidán vodný roztok barviva MB9 nebo AY17. Celý proces 1-3) byl proveden opakovaně v několika cyklech.

V rámci výzkumu byly provedeny následující experimenty testující redukce a hydrodehalogenace iontových párů 2(R₄N).MB9 a případně následné recyklace vznikajících iontopárových činidel (IP činidlo):

1) tvorba iontových párů MB9 s Oktyl3MeNCl, redukce těchto iontových párů a následná recyklace iontopárového činidla produkovaného redukcí iontových párů, viz Tabulka 17;

2) tvorba iontových párů MB9 s Oktyl3MeNCl, redukce těchto iontových párů s následnou dechlorací, viz Tabulka 18;

3) tvorba iontových párů MB9 s přípravkem Luviquat Mono LS, redukce těchto iontových párů a následná recyklace iontopárového činidla produkovaného redukcí iontových párů, viz Tabulka 19;

4) tvorba iontových párů MB9 s AlkMe₃NCl, redukce těchto iontových párů s následnou dechlorací, viz Tabulka 20;

Dále byly provedeny následující experimenty testující redukce a hydrodehalogenace iontových párů 2(R₄N).AY17 a následná recyklace iontopárových činidel:

1) tvorba iontových párů AY17 s Oktyl3MeNCl, redukce těchto iontových párů a následná recyklace iontopárového činidla produkovaného redukcí iontových párů, viz Tabulka 21;

2) tvorba iontových párů AY17 s přípravkem Luviquat Mono LS, redukce těchto iontových párů a následná recyklace iontopárového činidla produkovaného redukcí iontových párů, viz Tabulka 22;

3) tvorba iontových párů AY17 s přípravkem Luviquat Mono LS, redukce těchto iontových párů s následnou dechlorací, viz Tabulka 23.

Tabulka 17 – Experiment testující recyklaci 2(Oktyl3MeN).MB9

Krok	Násada	A _x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	Poznámky
-	2,5mM MB9	0,582/100	-	161	-	1798	-
Tvorba IP	0,51 g (1,2 mmol) methyltrioktylamonium chloridu + 50 ml methanolu + 200 ml 2,5mM MB9	0,373	99,4	3,78	97,7	10 640	CH ₃ OH oddestilován a A ₅₁₆ měřena u vodného roztoku
-	MetOH roztok iontového páru	0,219/1000	-	-	-	-	-
Opakovaná redukce IP	50 ml MetOH roztoku iontového páru + 12 g (25 mmol) 12% NaBH ₄ + 50 ml MetOH 0,1M NiSO ₄ .7H ₂ O	0,220/100	90	-	-	-	A ₅₀₅ , Redukce za horka, žluto zelená barva
-	200 ml 2,5mM MB9	0,582/100	-	161	-	1798	-
První recyklace IP	MetOH roztok iontopárového činidla + 200 ml 2,5mM MB9	0,112/100	80,8	32,1	80	11 080	CH ₃ OH oddestilován a A ₅₁₆ měřena u vodného roztoku
-	MetOH roztok iontopárového činidla	0,389/1000	-	-	-	-	-
Redukce IP	50 ml MetOH roztoku iontového páru + 12 g (25 mmol) 12% NaBH ₄ + 50 ml MetOH 0,1M NiSO ₄ .7H ₂ O	0,129/100	96,7	-	-	-	A ₅₀₅ , redukce za horka, žluto zelená barva
-	200 ml 2,5mM MB9	0,582/100	-	161	-	1798	-
Druhá recyklace IP	MetOH roztok iontopárového činidla + 200 ml 2,5mM MB9	0,316/100	45,7	69,3	57	11087	CH ₃ OH oddestilován a A ₅₁₆ měřena u vodného roztoku

Tabulka 18 – Experiment testující redukcí a dechloraci 2(Oktyl3MeN).MB9

Krok	Násada	A _x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	Poznámky
-	2,5mM MB9	0,582/100	-	161	-	-
Tvorba IP	0,51 g (1,2 mmol) methyltrioktylamonium chloridu + 50 ml methanolu + 200 ml 2,5mM MB9	0,305/10	94,8	8,94	94,5	CH ₃ OH oddestilován a A ₅₁₆ měřena u vodného roztoku
-	MetOH roztok iontového páru	0,315/1000	-	-	-	-
1. redukce IP	50 ml MetOH roztoku iontového páru + 0,54 g Al-Ni + 12 g (25 mmol) 12% NaBH ₄ + 50 ml MetOH	0,095	97	-	-	A ₅₀₅ , Redukce za horka
2. redukce IP	50 ml MetOH roztoku iontového páru + 6 g (25 mmol) 12% NaBH ₄ + 50 ml MetOH 0,1M NiSO ₄ .7H ₂ O	0,082	99,9	-	-	A ₅₀₅ , Redukce za horka

Tabulka 19 – Experiment testující recyklaci 2(Luviquat Mono LS).MB9

Krok	Násada	A ₅₀₅ /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	Poznámka
-	10mM MB9	0,276/1000	-	644	-
Tvorba IP	2,31 g (6,5 mmol) Luviquatu + 100 ml vody + 1,04 g MB9	0,224/100	91,9	-	Tvorba sraženiny, sraženina sedimentuje
Redukce IP činidla	1 g NaBH ₄ + 50 ml 0,1M MetOH roztoku NiSO ₄ .7H ₂ O	0,057/100	97,5	75,8	Po přidavku NaBH ₄ slabé pění, po přidavku NiSO ₄ ; zahřev
1. regenerace IP	66 ml IP činidla + 0,5 g MB9 (7,5mM MB9: A ₅₀₅ =0,207/1000)	0,204/100	90,1	-	Sraženina
Redukce IP po 1. regeneraci	0,5 g NaBH ₄ + 50 ml 50mM MetOH roztoku NiSO ₄ .7H ₂ O	0,089/1000	56,4	57,7	Po přidavku NaBH ₄ slabé pění, po přidavku NiSO ₄ silné pění, poté zahřato
2. regenerace IP	55 ml IP činidla + 0,25 g MB9 (4,5mM MB9: A ₅₀₅ =0,125/1000)	0,545/100	56,4	-	Sraženina

Krok	Násada	A ₅₀₅ /zředě ní x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	Poznámka
Redukce IP po 2. regeneraci	0,25 g NaBH ₄ + 50 ml 25mM MetOH roztoku NiSO ₄ .7H ₂ O	0,093/100	90,8	34,6	Po přidavku NaBH ₄ slabé pění, po přidavku NiSO ₄ ; záhřev
3. regenerace IP	55 ml IP činidla + 0,13 g MB9 (2,3mM MB9: A ₅₀₅ =0,639/100)	0,328/100	49	-	Sraženina
Redukce IP po 3. regeneraci	0,13 g NaBH ₄ + 50 ml 12,5mM MetOH roztoku NiSO ₄ .7H ₂ O	0,076/100	97,7	22	Po přidavku NaBH ₄ došlo k odbarvení směsi do světle žluta, při přidavku NiSO ₄ docházelo k vyredukování Ni

Tabulka 20 – Experiment testující redukcí a dechloraci 2(AlkMe3N).MB9

Vzorek	Násada	AOX [mg/l]	Obsah Al/Ni [mg/l]
1611BK	18,2 g AlkMe3NBr + 500 ml + 400 ml 25mM MB9 + 170 ml MetOH + 9,6 g Na ₂ S ₂ O ₅ + 0,81 g NaBH ₄ + 145 ml 0,1M roztoku NiSO ₄ .7H ₂ O + 0,4 g NaBH ₄	621	-
1611BK2	585 ml 1611BK1 + 43 ml 1611BK4 + 52 ml 1611BKHoplach + 10 ml 12% NaBH ₄ v 12% NaOH + 1,1 g Al-Ni	-	92,86/ 1,8
2111BK	18,2 g AlkMe3NBr + 200 ml MetOH + 400 ml 25mM MB9 + 9,6 g Na ₂ S ₂ O ₅ + 0,82 g NaBH ₄ + 160 ml 0,1M MetOH roztoku NiSO ₄ .7H ₂ O + 20 ml 12% NaBH ₄ v 14M NaOH + 2,7 g Al-Ni	378	572,2/ 0,51

Tabulka 21 – Experiment testující recyklaci 2(OktylMe3N).AY17

Krok	Násada	A _x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	Poznámky
-	2,5mM AY17	0,255/250	-	200	-	1548	-
Tvorba IP	0,51 g (1,2 mmol) methyltrioktylamonium chloridu + 50 ml methanolu + 200 ml 2,5mM AY17	0,130/100	79,6	16,6	91,7	2188	CH ₃ OH oddestilován a A ₄₀₀ měřena u vodného roztoku
-	MetOH roztok iontového páru	0,155/1000	-	-	-	-	-
Opakovaná redukce IP	100 ml MetOH roztoku iontového páru + 1,4 g (35 mmol) NaBH ₄ + 50 ml 0,1M MetOH roztoku NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,227/100	85,4	-	-	-	A ₄₁₅ , ohřev, zeleno-žlutá barva
První recyklace IP	MetOH roztok iontopárového činidla + 200 ml 2,5mM AY17	0,203/100	68,2	120	40	1142,4	CH ₃ OH oddestilován a A ₄₀₀ měřena u vodného roztoku
-	MetOH roztok iontopárového činidla	0,398/500	-	-	-	-	-
Redukce IP	30 ml MetOH roztoku iontopárového činidla + 0,8 g (20 mmol) NaBH ₄ + 50 ml 0,1M MetOH roztoku NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,159/250	80	-	-	-	A ₄₁₅ , ohřev, žluto-zelená barva
Druhá recyklace IP	MetOH roztok iontopárového činidla + 200 ml 2,5mM AY17	0,244/100	61,7	272	-	3661	CH ₃ OH oddestilován a A ₄₀₀ měřena u vodného roztoku
-	MetOH roztok iontopárového činidla	0,458/500	-	-	-	-	-
Redukce IP	20 ml MetOH roztoku iontopárového činidla + 4,6 ml 12% NaBH ₄ + 50 ml 0,1M MetOH roztoku NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,628/100	72,6	-	-	-	A ₄₁₅ , ohřev, barva žluto-zelená

Krok	Násada	A _x /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	RE _{AOX} [%]	CHSK _{Cr} [mg/l]	Poznámky
Třetí recyklace IP	MetOH roztok iontopárového činidla +200 ml 2,5mM AY17	0,286/100	55	117	41,5	1644	CH ₃ OH oddestilován a A ₄₀₀ měřena u vodného roztoku
-	MetOH roztok iontopárového činidla	0,849/500	-	-	-	-	-
Redukce IP	50 ml MetOH roztoku iontopárového činidla + 4,6 ml 12% NaBH ₄ + 50 ml 0,1M MetOH roztoku NiSO ₄ .7H ₂ O	0,329/250	80,6	-	-	-	A ₄₁₅ , ohřev, barva žluto-zelená
Čtvrtá recyklace IP	MetOH roztok iontopárového činidla (odebrán 10ml vzorek 2607BK) + 200 ml 2,5mM AY17 + 0,1 g (0,25 mmol) MeOkt3NCl	0,225/100	64,7	96	52	-	CH ₃ OH oddestilován a A ₄₀₀ měřena u vodného roztoku

Tabulka 22 – Experiment testující recyklaci 2(Luviquat Mono LS).AY17

Krok	Násada	A ₄₁₅ /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	Poznámka
-	10mM AY17	0,512/1000	-	800	-
Tvorba IP	2,31 g (6,5 mmol) Luviquatu + 100 ml vody + 0,93 g AY17	0,395/100	92,3	-	Sraženina
Redukce IP	1 g NaBH ₄ + 50 ml 0,1M MetOH roztoku NiSO ₄ .7H ₂ O	0,119/100	69,9	481	Po přidavku NaBH ₄ slabé pění, po přidavku NiSO ₄ ; ohřev
1. regenerace IP činidla	66 ml IP činidla + 0,45 g AY17 (7,5mM AY17: A ₄₁₅ =0,384/1000)	0,318/100	91,7	-	Sraženina
Redukce IP po 1. regeneraci	0,5 g NaBH ₄ + 50 ml 50mM MetOH roztoku NiSO ₄ .7H ₂ O	0,24/100	24,5	489	Po přidavku NaBH ₄ slabé pění, po přidavku NiSO ₄ ; ohřev
2. regenerace IP	55 ml IP činidla + 0,23 g AY17 (4,5mM AY17: A ₄₁₅ =0,230/1000)	0,215/1000	6,5	-	Sraženina
Redukce IP po 2. regeneraci	0,25 g NaBH ₄ + 50 ml 25mM MetOH roztoku NiSO ₄ .7H ₂ O	0,085/100	96,1	290	Po přidavku NaBH ₄ slabé pění, po přidavku NiSO ₄ ; ohřev
3. regenerace IP	55 ml IP činidla + 0,12 g AY17 (2,3mM AY17: A ₄₁₅ =0,118/1000)	0,69/100	41,5	-	Sraženina

Krok	Násada	A ₄₁₅ /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	Poznámka
Redukce IP po 3. regeneraci	0,13 g NaBH ₄ + 50 ml 12,5mM MetOH roztoku NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,132/100	80,7	174	Po přidavku NaBH ₄ nedošlo k odbarvení ani pění, po přidavku NiSO ₄ nejdříve docházelo k odbarvení, až poté k vyredukování Ni

Tabulka 23 – Experiment testující redukcí a dechloraci 2(Luviquat Mono LS).AY17

Krok	Násada	A ₄₁₅ /zředění x-krát	DE [%]	AOX [mg/l]	Poznámka
-	10mM AY17	0,512/1000	-	800	-
Tvorba IP	2,29 g (6,5 mmol) Luviquatu + 100 ml vody + 0,93 g AY17	0,26/100	94,9	-	Sraženina
Redukce IP	10 ml 12% NaBH ₄ v 12M NaOH+ 50 ml 0,1M MetOH roztoku NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,146/100	43,9	-	Po přidavku 12% NaBH ₄ pění
2. Redukce IP	0,54 g Al-Ni	0,563/10	98,9	441	Ohřev, poté oddestilován MetOH
1. regenerace IP	60 ml IP činidla + 0,45 g AY17 (7,5mM AY17: A ₄₁₅ =0,384/1000)	0,285/100	90,9	-	Sraženina
Redukce IP	10 ml 12% NaBH ₄ v 12M NaOH+ 50 ml 0,1M MetOH roztoku NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,137/100	64,4	-	Po přidavku 12% NaBH ₄ pění
2. Redukce IP	0,54 g Al-Ni	0,101/100	64,6	508	Ohřev, poté oddestilován MetOH
2. regenerace IP	60 ml IP činidla + 0,45 g AY17 (7,5mM AY17: A ₄₁₅ =0,384/1000)	0,225/1000	41,5	-	Sraženina

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

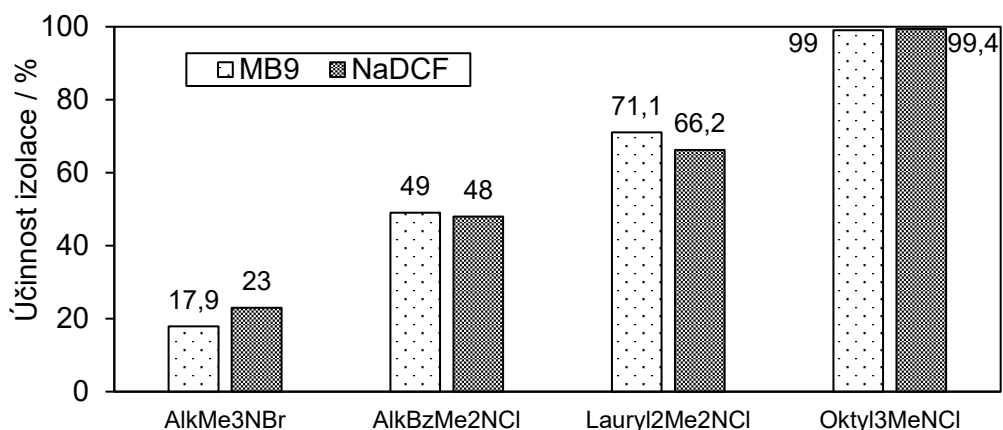
4.1 Odstraňování kyselých halogenovaných kontaminantů iontovou výměnou s využitím iontových kapalin

Naše výzkumná skupina v předchozím výzkumu [27,130-132] ověřila, že iontová výměna kationtů vybraných kvartérních amoniových solí (R_4NX , kde R_4 jsou methylové skupiny a/nebo alkylové řetězce a X je anion, např. Cl^- , Br^-) s vybranými anionty halogenovaných organických kyselin (např. Mordant Blue 9, Diklofenak, Flufenamová kyselina, 3,4-dichloranilin-6-sulfonová kyselina, Versálová žluť 2RLP atd.) je efektivní metodou odstraňování halogenovaných organických kyselin z kontaminovaných vod. Metoda je založena na výměnné reakci mezi R_4NX (objemný lipofilní kation a malý anorganický anion) a ve vodném roztoku rozpuštěnou halogenovanou organickou kyselinou (resp. její solí). Takto vznikají tzv. iontové páry, které jsou velmi málo rozpustné ve vodě [130]. Popisovanou tvorbu iontových párů, která byla již dříve prokázána [27] izolací iontových párů a jejich NMR analýzou, prezentují chemické rovnice (10) a (11):

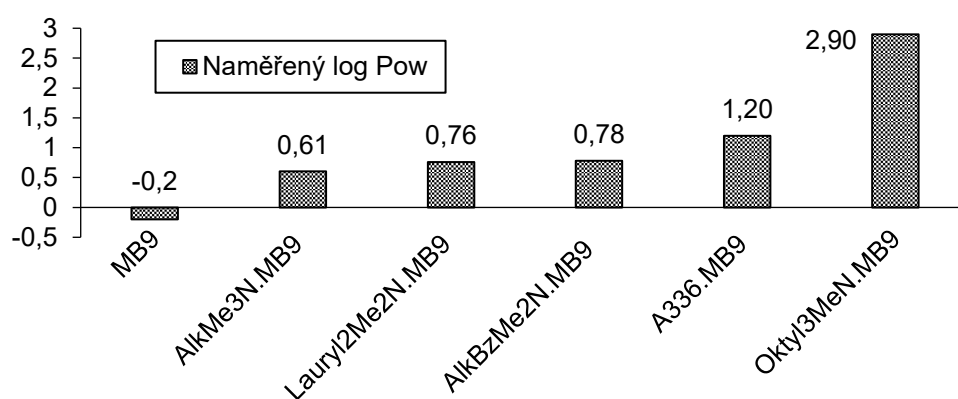


Bylo také zjištěno [27], že účinnost popisované iontové výměny se zvyšuje se zvyšujícím se počtem dlouhých alkylových řetězců vázaných na kvartérním amoniovém dusíku testovaných R_4NX (např. pro MB9 a NaDCF viz Obrázek 11), a to kvůli nízké rozpustnosti iontových párů ve vodě.

Kvartérní amoniová sůl s jednou objemnou alkylovou skupinou a se třemi methylovými skupinami je dobře rozpustná ve vodě, ovšem nejefektivnější R_4NX se třemi dlouhými alkylovými skupinami jsou s vodou mísitelné velmi omezeně (např. Aliquat 336). Vznikající iontové páry příslušných iontových kapalin s anionty halogenovaných aromatických kyselin jsou ve srovnání s výchozími iontovými kapalinami ve vodě výrazně méně rozpustné. Tato skutečnost může být doložena rozdělovacími koeficienty P_{ow} (oktan-1-ol/voda) jednak pro barvivo Mordant Blue 9 [27] a Diklofenak a pro jejich příslušné iontové páry $2(R_4N).MB9$ [27] nebo $R_4N.DCF$. Jak ukazuje Obrázek 12 [27] v organickém rozpouštědle oktan-1-ol se lépe rozpouštějí iontové páry produkované výměnnou reakcí mezi MB9 a R_4NX se dvěma nebo třemi dlouhými alkylovými skupinami. Z toho vyplývá, že tyto zmiňované iontové páry jsou méně rozpustné ve vodě (vyšší hodnota P_{ow}).



Obrázek 11 – Srovnání účinnosti izolace MB9 a NaDCF s využitím R₄NX [27] ¹³

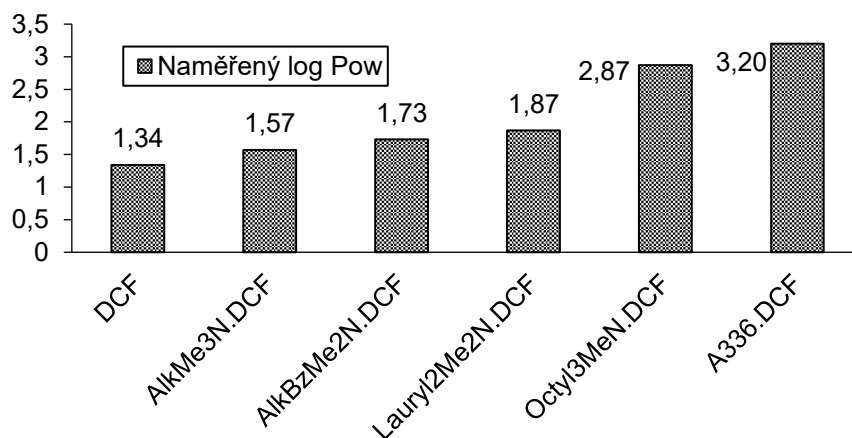


Obrázek 12 – Rozdělovací koeficienty oktán-1-ol/voda pro barvivo Mordant Blue 9 a jeho iontové páry s vybranými kvarténními amoniovými kationty [27]

Obdobně i pro NaDCF (sodná sůl DCF) se zvyšujícím se počtem dlouhých alkylových skupin kvarténních amoniových solí klesala rozpustnost daných iontových párů ve vodě a rostla hodnota P_{ow} (viz Obrázek 13). Tyto nové výsledky potvrzují již dříve zjištěnou skutečnost [27], že nejefektivnější iontové kapaliny (R₄NX) pro odstraňování halogenovaných kyselých kontaminantů z vod jsou špatně rozpustné ve vodě. Na druhou stranu, nízká rozpustnost ve vodě spolu s jejich značnou viskozitou způsobuje problém s jejich aplikací v oblasti dekontaminace vod. Nevýhodou aplikace například Aliquatu 336 (struktura viz Obrázek 14 dále) je skutečnost, že Aliquat 336 je viskózní materiál medovité konzistence, proto jej lze jen obtížně aplikovat v přesném množství. Bylo nicméně experimentálně ověřeno, že například komerční 50% vodný roztok Benzalkonium chloridu (AlkBzMe2NCl), který je relativně dobře rozpustný ve vodě (a snadno aplikovatelný) poskytuje přijatelnou účinnost separace organických kyselých

¹³ AlkMe3NBr – cetyltrimethylamonium bromid; AlkBzMe2NCl – Benzalkonium chlorid; Lauryl2Me2NCl – dilauryldimethylamonium chlorid; Oktyl3MeNCl – trioktylmethylamonium chlorid

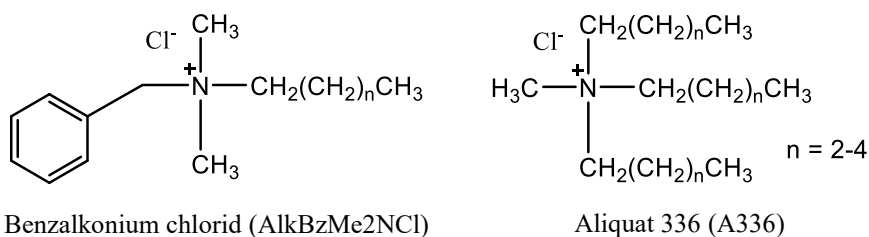
kontaminantů z vod [27,124]. Proto se jako řešení ukázala být příprava směsného roztoku Aliquatu 336 v 50% vodném roztoku AlkBzMe2NCl, jehož dávkování je díky nižší viskozitě a lepší mísitelnosti s vodou mnohem snazší [27].



Obrázek 13 – Rozdělovací koeficienty oktan-1-ol/voda pro léčivo Diklofenak a jeho iontové páry s vybranými kvartérními amoniiovými kationty

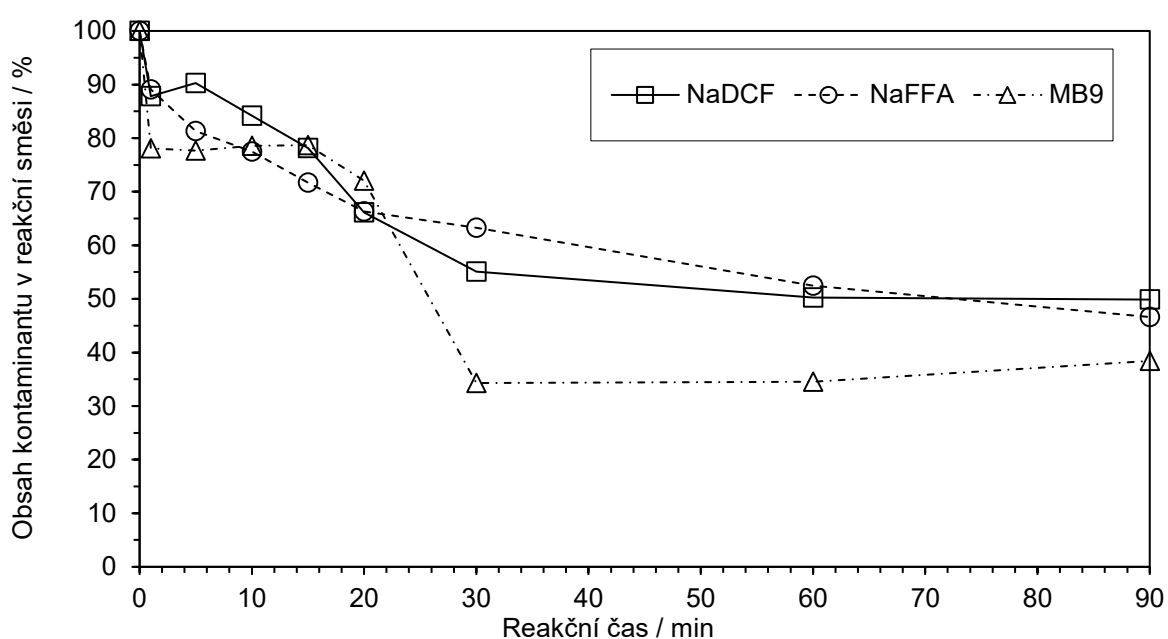
4.2 Srovnání separace testovaných kontaminantů s použitím uhlíkatých sorbentů

Úvodní experimenty ověřovaly sorpci léčiv Flufenamové kyseliny a Diklofenaku a také barviva Mordant Blue 9 (jejich struktury uvádí Obrázek 1, Obrázek 2 a Obrázek 3) na biochar (popis biocharu viz kapitola 3.1, strana 34). Dále byla srovnávána možnost *in situ* a *ex situ* impregnace biocharu pomocí vybraných R₄NX (iontových kapalin). Na základě předchozího výzkumu [27,132] (viz kapitola 4.1) byl jako *in situ* impregnační činidlo aplikován ověřený 50% vodný roztok Benzalkonium chloridu (viz Obrázek 14) a také směs Aliquatu 336 (viz Obrázek 14) rozpuštěného právě v 50% AlkBzMe2NCl. Vzhledem k relativně vysoké rozpustnosti studovaných sodných solí halogenovaných aromatických kyselin ve vodě byly sorpce prováděny v **koncentrovaných vodných roztocích**, které simulovaly průmyslové odpadní vody vznikající při výrobě solí halogenovaných organických kyselin (NaDCF, NaFFA a MB9), ve kterých se mohou takto vysoké koncentrace polutantů vyskytovat [133,134].



Obrázek 14 – Chemické struktury Benzalkonium chloridu a Aliquatu 336

Experimenty zaměřené na sorpční kinetiku byly provedeny přidavkem 20 g/l biocharu k vodným roztokům zmíněných kontaminantů v koncentracích 2,8 g NaFFA/l, 5 g MB9/l a 8 g NaDCF/l. Výsledky naznačily, že k maximální účinnosti odstranění NaDCF, NaFFA a MB9 dochází ve většině případů po cca 60 minutách působení biocharu za intenzivního míchání (viz Obrázek 15). Účinnost odstranění každého kontaminantu byla po jedné hodině sorpce více než 48 %. Z výsledků tedy vyplývá, že účinnost sorpce kontaminantů na testovaný biochar jsou relativně nízké i při aplikaci velkého množství tohoto sorbentu (20 g/l). Tyto výsledky jsou v dobré shodě s obecně známou vysokou polaritou ionizovatelných kontaminantů při pH nad 8,5 a s jejich nízkou afinitou k málo polárnímu povrchu uhlíkatých sorbentů jako je biochar [124].

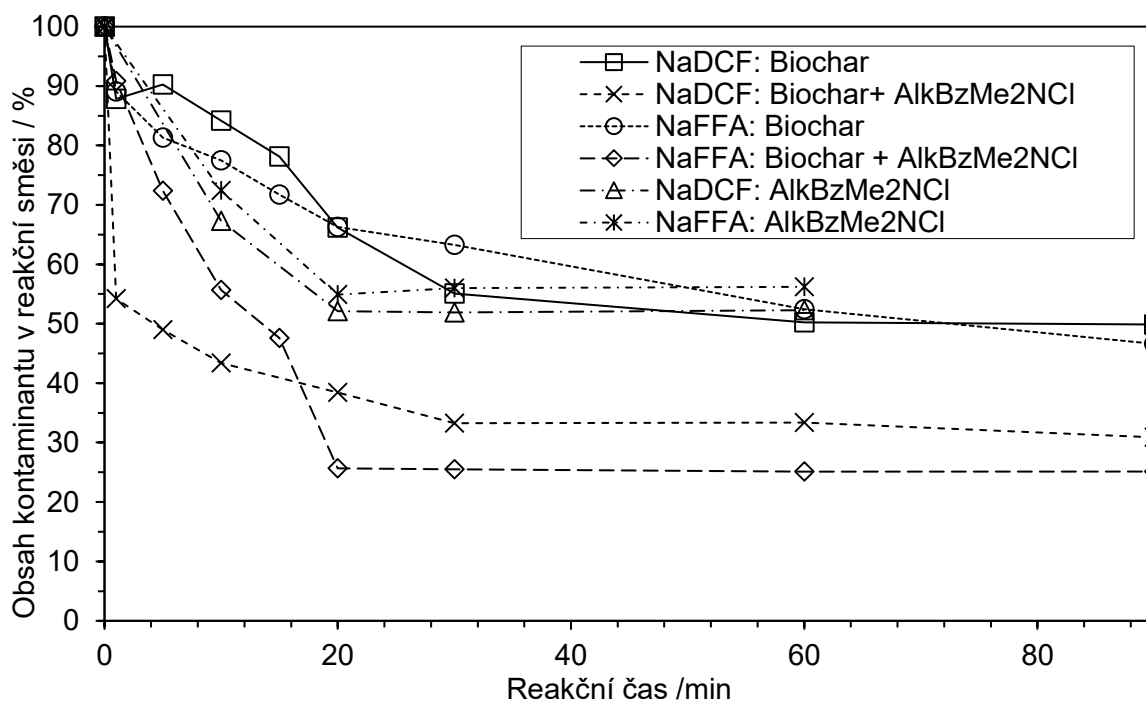


Obrázek 15 – Rychlost odstranění halogenovaných kontaminantů z vodných roztoků na biochar
(Biochar v dávce 20 g/l přidáván k 5 g/l MB9, 2,8 g/l NaFFA nebo 8 g/l NaDCF)

Jak bylo dříve naší výzkumnou skupinou publikováno [27,124,130-132] a popsáno v předchozí kapitole, přidavek kvartérních amoniových solí s lipofilním kationtem k roztokům solí organických kyselin způsobuje srážení nerozpustných iontových párů. Využití biocharu jako levného málo polárního nosiče vhodné iontové kapaliny (R_4NX) by mohlo vést ke zlepšení separovatelnosti testovaných kontaminantů. Proto byl testován vliv použití biocharu za současného přidavku vybraných iontových kapalin (označeno jako *in situ* impregnace) na účinnost odstraňování zmiňovaných kontaminantů. Porovnání kinetiky sorpce solí halogenovaných karboxylových kyselin NaDCF a NaFFA pomocí biocharu a *in situ* impregnovaného biocharu s Benzalkonium chloridem ($AlkBzMe_2NCl$) zobrazuje Obrázek 16.

Jak je na Obrázek 16 vidět, zhruba po 30 minutách je v případě *in situ* impregnovaného biocharu dosaženo adsorpční rovnováhy. Avšak zatímco samotný biochar v dávce 20 g/l snižuje koncentrace zmíněných léčiv maximálně o 50 %, při aplikaci *in situ* impregnovaného biocharu pomocí AlkBzMe2NCl je účinnost odstranění více než 66 %. Je třeba podotknout, že účinnost odstraňování obou sodných solí kontaminantů (NaDCF a NaFFA) pomocí samotného činidla AlkBzMe2NCl bez přídavku biocharu je nižší než 50 %, viz Obrázek 16.

Lze se domnívat, že navýšení sorpčních kapacit biocharu popisovanou *in situ* impregnací pomocí testovaných R₄NX může být zapříčiněno tvorbou ve vodě méně rozpustných (hydrofobních) iontových párů R₄N.DCF, respektive R₄N.FFA (nízká rozpustnost ve vodě doložena rozdělovacími koeficienty P_{ow} viz Obrázek 13), které jsou následně, ve srovnání se samotnými NaDCF či NaFFA, lépe sorbovány na málo polární povrch sorbentu biochar.



Obrázek 16 – Rychlost odstranění NaDCF a NaFFA z vodných roztoků¹⁴
 (Biochar v dávce 20 g/l; kombinace AlkBzMe2NCl (1 g/l) s biocharem (20 g/l); nebo AlkBzMe2NCl (1 g/l) přidávány k 8 g/l NaDCF nebo 2,8 g/l NaFFA)

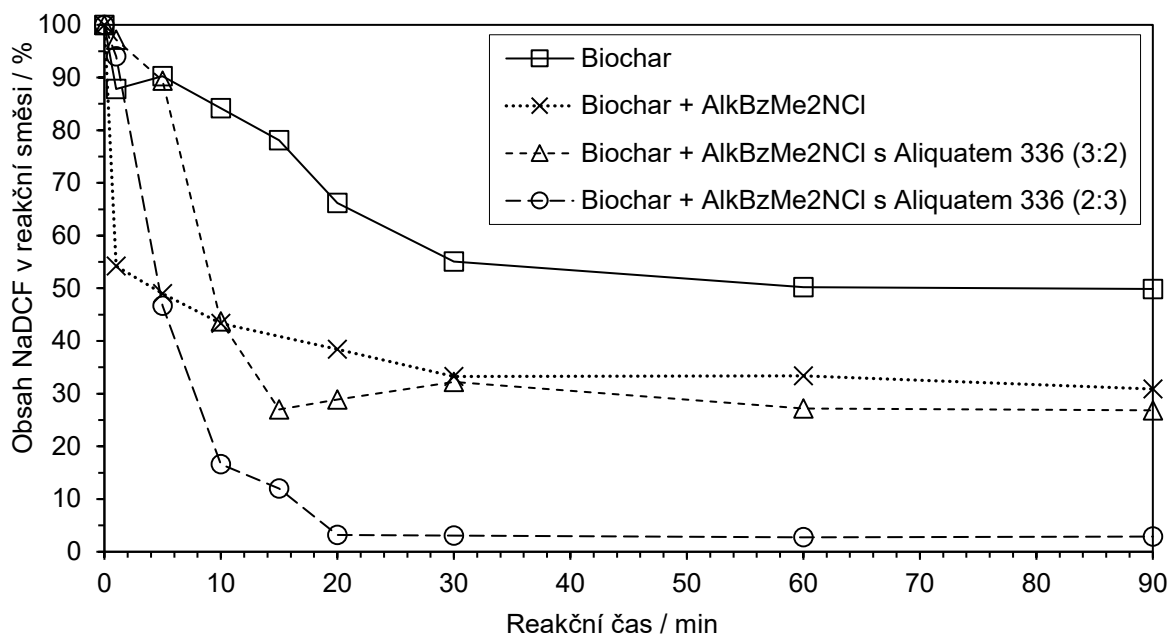
Nicméně, samotný Benzalkonium chlorid, který je snadno rozpustný ve vodě, umožňuje horší odstranění NaDCF ve srovnání s ve vodě nerozpustným Aliquatem 336 (viz účinnost izolace NaDCF pomocí R₄NX Obrázek 11) [27]. Proto byl k *in situ* impregnaci aplikován

¹⁴ Biochar + AlkBzMe2NCl = *in situ* impregnovaný biochar s AlkBzMe2NCl

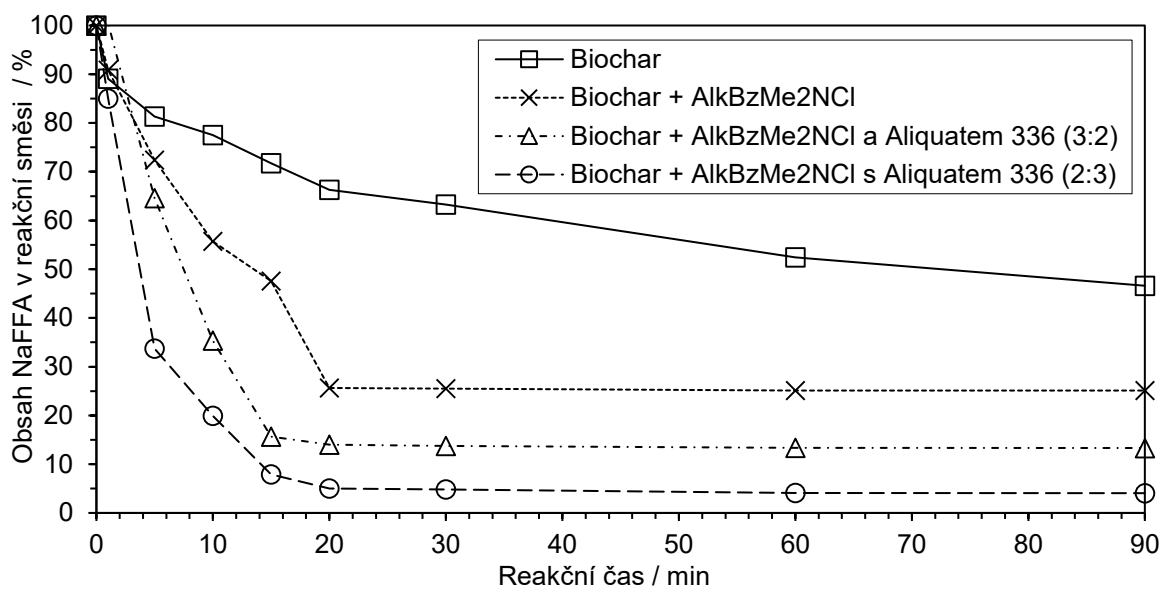
v předchozí kapitole popisovaný směsný roztok Aliquatu 335 v 50% Benzalkonium chloridu (R_4NX se dvěma a třemi dlouhými alkylovými řetězci). Přestože však $AlkBzMe_2NCl$ vykazuje nižší účinnost odstraňování Diklofenaku než Aliquat 336, je kombinace iontové výměny pomocí $AlkBzMe_2NCl$ s adsorpcí na biochar stále účinnější ve srovnání s adsorpcí na samotný biochar.

Na druhou stranu, nízká rozpustnost produkovaných iontových párů Aliquat 336.DCF v kombinaci s biocharem umožňuje mimořádně efektivní separaci NaDCF z jeho vodných roztoků. Tímto jevem lze vysvětlit vyšší účinnost sorpce NaDCF na *in situ* impregnovaný biochar pomocí směsi Aliquatu 336 v 50% $AlkBzMe_2NCl$, viz Obrázek 17. Navíc, při navýšování poměru Aliquatu 335 v 50% $AlkBzMe_2NCl$ účinnost odstranění NaDCF z vodného roztoku roste. Toto zjištění pak koresponduje s rozdělovacím koeficientem P_{ow} pro NaDCF a $R_4N.DCF$ (viz Obrázek 13 strana 71). V souladu s uvedenými výsledky byla nejlepší účinnost odstraňování NaFFA dosažena kombinací biocharu a směsi Aliquatu 336 v 50% $AlkBzMe_2NCl$ (3/2), viz Obrázek 18.

Podobný vztah mezi strukturou kvartérních amoniových solí a účinností separace byl pozorován i v případě kyselého azo-barviva Mordant Blue 9. I zde jsou naměřené hodnoty P_{ow} pro MB9 a iontové páry $2(R_4N).MB9$ (viz Obrázek 12 strana 70) opět v dobré shodě s dosaženou účinností odstraňování pomocí *in situ* impregnovaného biocharu s R_4NX (viz Obrázek 19). Nejvyšší efekt na navýšení sorpční kapacity biocharu pro MB9 měla právě směs A336/ $AlkBzMe_2NCl$. Účinnost odstranění MB9 pomocí samotného biocharu byla *in situ* impregnační směsí Aliquatu 336 a 50% vodného $AlkBzMe_2NCl$ (3/2) navýšena téměř o 30 %. Naopak nejnižší efekt na navýšení sorpční kapacity biocharu měl samotný $AlkBzMe_2NCl$, viz Obrázek 19.

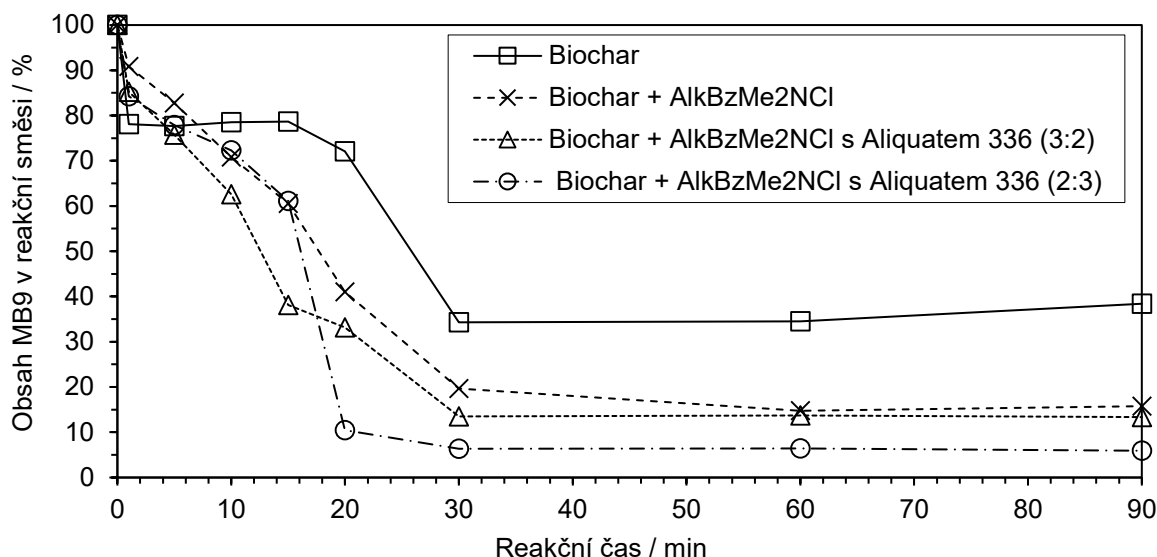


Obrázek 17 – Rychlost odstranění NaDCF s využitím biocharu nebo kombinace biocharu s R₄NX¹⁵
 (Biochar v dávce 20 g/l nebo kombinace R₄NX (1 g/l) s biocharem (20 g/l) přidáván k 8 g/l NaDCF)



Obrázek 18 – Rychlost odstranění NaFFA s využitím biocharu nebo kombinace biocharu s R₄NX¹⁵
 (Biochar v dávce 20 g/l nebo kombinace R₄NX (1 g/l) s biocharem (20 g/l) přidáván k 2,8 g/l NaFFA)

¹⁵ Biochar + R₄NX – *in situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX



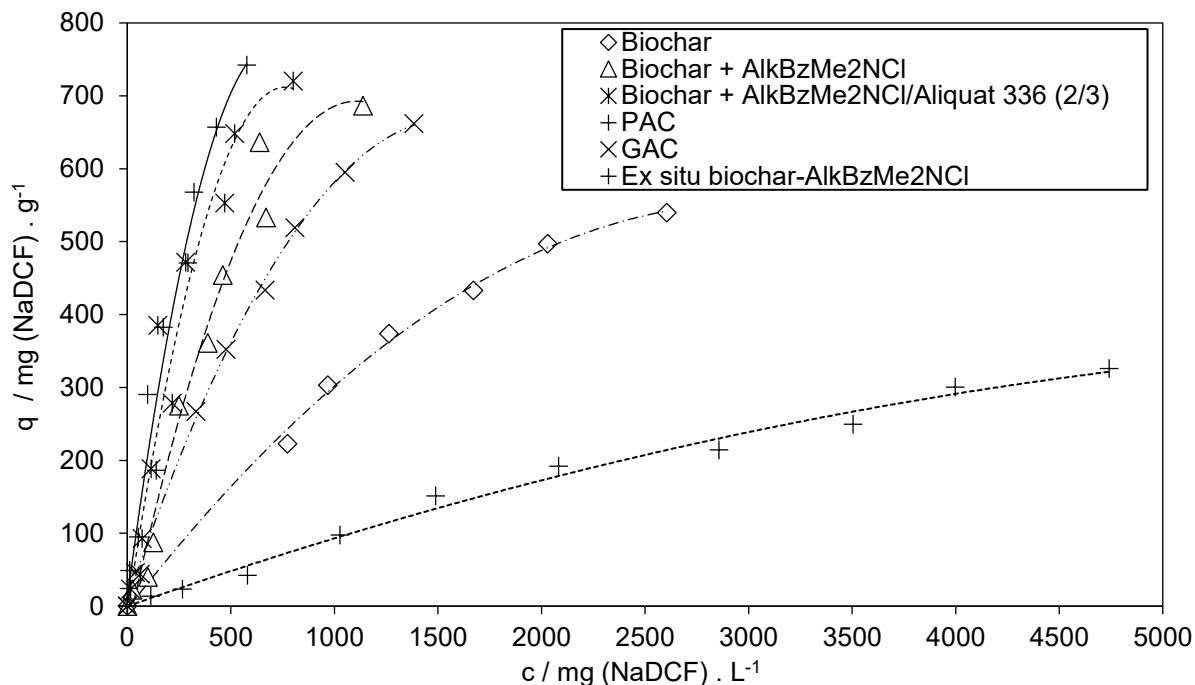
Obrázek 19 – Rychlost odstranění MB9 s využitím biocharu nebo kombinace biocharu s R₄NX¹⁶
 (Biochar v dávce 20 g/l nebo kombinace R₄NX (1 g/l) s biocharem (20 g/l) přidáván k 5 g/l MB9)

Tato studie byla dále rozšířena o srovnání sorpční kapacity ($q / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) testovaného biocharu a *in situ* impregnovaného biocharu s komerčními sorbenty jako je práškové (PAC) a granulované (GAC) aktivní uhlí. Také byl porovnáván vliv techniky impregnace biocharu – byla srovnávána uváděná *in situ* impregnace s impregnací biocharu *ex situ* (příprava *ex situ* – předem – impregnovaného biocharu viz kapitola 3.1). Rozdíly v sorpční kapacitě aktivního uhlí, biocharu, *in situ* a *ex situ* impregnovaného biocharu pomocí R₄NX s různým počtem objemných alkylových řetězců pro NaDCF (počáteční koncentrace 0,25-8 g/l) demonstruje Obrázek 20. Jak si lze všimnout, sorpční kapacita jednotlivých sorbentů pro léčivo NaDCF se snižuje v následující řadě: PAC > *in situ* impregnovaný biochar se směsí Aliquat 336 v 50% AlkBzMe2NCl 3/2 > *in situ* impregnovaný biochar s AlkBzMe2NCl > GAC > biochar > *ex situ* impregnovaný biochar-AlkBzMe2NCl.

Nejnižší sorpční kapacitu vykazoval *ex situ* impregnovaný biochar-AlkBzMe2NCl předem připravený impregnačním biocharu s vodným roztokem AlkBzMe2NCl (postup přípravy viz kapitola 3.1). Obrázek 20 také porovnává účinky vysoce hydrofobního Aliquatu 336 smíchaného s hydrofilním 50% vodným roztokem AlkBzMe2NCl na sorpční kapacitu *in situ* impregnovaného biocharu. V souladu s uvedeným účinkem různých kvartérních amoniových solí, umožňuje použití Aliquatu 336 v 50% AlkBzMe2NCl efektivnější navýšení sorpční kapacity biocharu. Navíc z výsledků vyplývá, že *in situ* impregnace směsí Aliquatu 336 v 50% AlkBzMe2NCl (3/2) umožňuje dosažení sorpčních kapacit biocharu pro NaDCF srovnatelných

¹⁶ Biochar + R₄NX – *in situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX

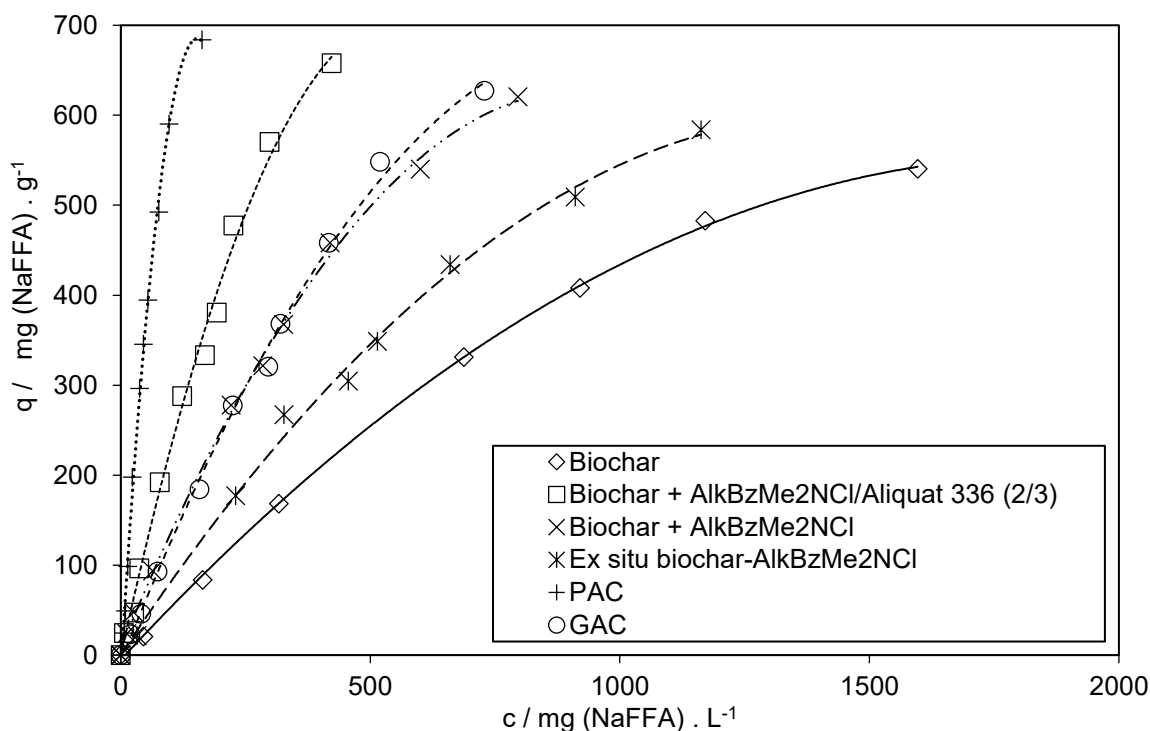
s konvenčními sorbenty jako je aktivní uhlí. Je zřejmé, že kombinace směsi AlkBzMe2NCl a Aliquatu 336 (aplikované v množství 1 g/l) s biocharem (10 g/l) vykazuje podobnou sorpční kapacitu jako práškové aktivní uhlí Silcarbon CW20 (10 g/l) a dokonce vyšší sorpční kapacitu než granulované aktivní uhlí Hydrarffin CC8x30 (10 g/l).



Obrázek 20 – Porovnání sorpce NaDCF na různých typech uhlíkatých sorbentů/modifikované sorbenty¹⁷ (Sorbenty v dávce 10 g/l nebo kombinace R₄NX (1 g/l) s biocharem (10 g/l) přidávány k 0,25-8 g/l NaDCF)

Sorpční kapacity pro NaFFA (počáteční koncentrace 0,25-7 g/l) pak klesaly v řadě PAC > *in situ* impregnovaný biochar se směsí Aliquatu 336 v 50% AlkBzMe2NCl 3/2 > GAC ~ *in situ* impregnovaný biochar s AlkBzMe2NCl > *ex situ* impregnovaný biochar-AlkBzMe2NCl > biochar (výsledky viz Obrázek 21). Částečná podobnost výsledků sorpce NaFFA a NaDCF může být pravděpodobně zapříčiněna podobnými chemickými strukturami těchto léčiv. Na druhé straně, sorpční experimenty NaDCF a NaFFA byly prováděny při různých pH kvůli nízké rozpustnosti NaFFA ve vodě při pH pod 10. Nicméně, například při aplikaci separační metody založené na tvorbě iontových párů nemá hodnota pH výrazný vliv na sorpci testovaných kontaminantů. Toto pozorování je pak v souladu se závěry i v jiných publikacích [130,135].

¹⁷ Biochar + R₄NX – *in situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX; *ex situ* biochar-R₄NX – *ex situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX



Obrázek 21 – Porovnání sorpce NaFFA na různých typech uhlíkatých sorbentů/modifikované sorbenty¹⁸
(Sorbenty v dávce 10 g/l nebo kombinace R₄NX (1 g/l) s biocharem (10 g/l) přidávány k 0,25-7 g/l NaFFA)

Výše uvedené výsledky (viz Obrázek 20 a Obrázek 21) ukázaly, že aplikace *ex situ* modifikovaného biocharu a následná sorpce zmíněných kontaminantů NaDCF a NaFFA nevede k navýšení sorpční kapacity biocharu, sorpce je dokonce v některých případech méně účinná, a především technologicky náročnější (nutnost přípravy *ex situ* impregnovaného sorbentu) než aplikace samotného biocharu bez použití R₄NX. Naopak aplikace *in situ* impregnovaného biocharu (přídavek R₄NX k biocharu nadávkovaného do vodných roztoků halogenovaných organických kyselin) vede k výraznému navýšení sorpčních kapacit biocharu a k účinnější sorpci. Dokonce sorpční kapacita *in situ* impregnovaného biocharu směsí A336 v 50% vodném AlkBzMe₂NCl dosahuje sorpčních kapacit komerčního aktivního uhlí. Vysoké sorpční kapacity *in situ* impregnovaného biocharu lze vysvětlit možným paralelním účinkem několika procesů:

1) rychlá iontovýmenná reakce mezi přidanou R₄NX a NaDCF/NaFFA doprovázená koagulací produkovaných iontových párů R₄N.DCF nebo R₄N.FFA;

¹⁸ Biochar + R₄NX – *in situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX; *ex situ* biochar-R₄NX – *ex situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX

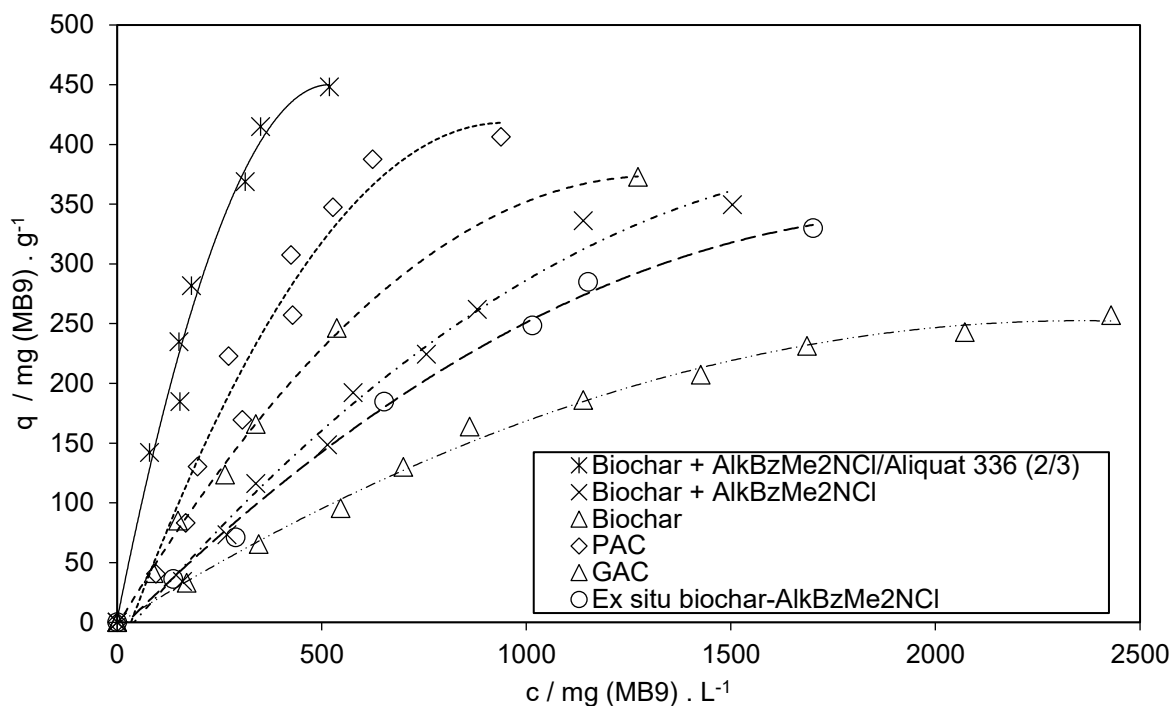
2) účinek vícemocných kationtů kovů pocházejících z anorganických složek biocharu na vysrážení nerozpustných solí NaDCF nebo NaFFA (složení $M^{+n} \cdot (DCF)_n$), ($M^{+n} = Ca^{II}, Mg^{II}, Al^{III}, Fe^{III}$ atd.), obsah minerálů obsažených v biocharu viz Tabulka 5;

3) efekt vodíkových vazeb, které jsou hlavním mechanismem pro sorpci ionizovatelných organických sloučenin v alkalické oblasti pH [136-138];

4) vysoká afinita biocharu k produkovaným iontovým párům způsobená snížením polaritý produkovaných $R_4N \cdot DCF$ ($R_4N \cdot FFA$) ve srovnání s NaDCF/NaFFA s následným zvýšením afinity těchto iontových párů k povrchu testovaného biocharu [135].

Podobně jako u léčiv NaDCF a NaFFA byl testován potenciál aktivního uhlí, biocharu a impregnovaného biocharu *in situ* a *ex situ* pomocí R_4NX i pro kyselá barviva MB9 (počáteční koncentrace 0,5-5 g/l). Obecně známou skutečností je fakt, že kyselá barviva jsou účinně odstranitelná z odpadní vody pomocí adsorpce na aktivním uhlí při nízkém pH, protože sulfonové kyseliny jsou ve vodě méně rozpustné než jejich sodné soli [139]. Se zvyšováním pH vodného roztoku barviva se v důsledku disociace zvyšuje tvorba záporně nabitých aniontů MB9. Povrch aktivního uhlí pak nedovoluje adsorpci aniontů barviva kvůli elektrostatického odpuzování [139]. Kosiyakanon a kol. pozorovali, že přídavek R_4NX k biocharu umožňuje vysokou účinnost odstraňování kyselých barviv i v oblasti širokého pH od 3 do 9 [135]. Tuto skutečnost lze vysvětlit tvorbou ve vodě málo rozpustných vysokomolekulárních iontových párů ($barvivo-SO_3NR_4$) vznikajících iontovou výměnou mezi přidanými R_4NX a $-SO_3Na$ vázanými ve struktuře barviva, dle reakčního schématu (11) viz strana 69.

Jak uvádí Obrázek 22, biochar se jevil pro barvivo MB9 jako nejméně účinný sorbent, nicméně aplikace kvartérních amoniových solí umožnila navýšení sorpční kapacity zmíněného biocharu. Podobně jako pro halogenované karboxylové kyseliny NaDCF a NaFFA, sorpční kapacita pro MB9 klesala v řadě: *in situ* impregnovaný biochar směsí A336/50% AlkBzMe2NCl 3/2 > PAC > GAC > *in situ* impregnovaný biochar AlkBzMe2NCl > *ex situ* impregnovaný biochar-AlkBzMe2NCl > biochar. Tyto výsledky naznačují, že kombinovaný účinek směsi Aliquat 336 v AlkBzMe2NCl s biocharem (*in situ* impregnace) může navýšit sorpční kapacitu až nad adsorpční kapacitu komerčního práškového aktivního uhlí Silcarbon CW20 (viz Obrázek 22). Pozorovaná vyšší sorpční kapacita *in situ* impregnovaného biocharu ve srovnání se samotným biocharem koresponduje s publikovanými výsledky Mi a kol. [79] a Kosaiyakanon a kol. [135].



Obrázek 22 – Porovnání sorpce MB9 na různých typech uhlíkatých sorbentů/modifikované sorbenty¹⁹
(Sorbenty v dávce 10 g/l nebo kombinace R₄NX (1 g/l) s biocharem (10 g/l) přidávány k 0,5-5 g/l MB9)

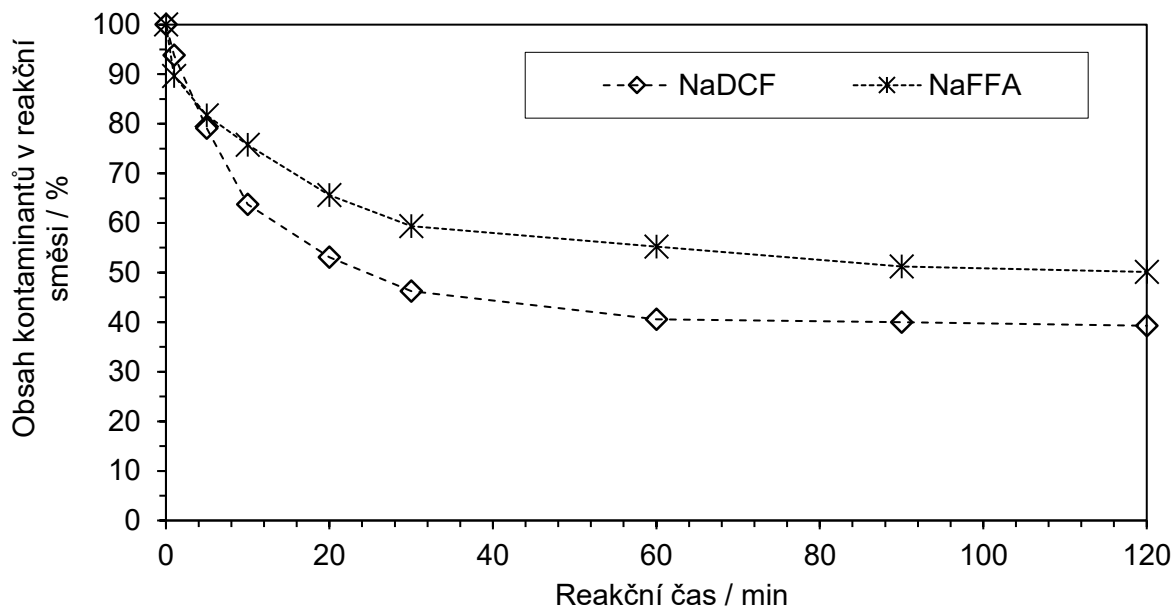
Úvodní adsorpční studie, ve které byly využívány koncentrované roztoky halogenovaných organických kyselin simulující průmyslové odpadní vody vznikající při jejich výrobě [133-134], byla rozšířena o **adsorpční experimenty testující nižší koncentrační řády halogenovaných NSAID léčiv** zastupujících potenciální kontaminanty životního prostředí jako například vod [42].

Výsledky adsorpční kinetiky sorpce NaDCF a NaFFA na biochar ukázaly, že přidavkem 0,4 g/l tohoto sorbentu k roztokům zmíněných léčiv (počáteční koncentrace 100 mg/l) lze po 60 minutách intenzivního míchání dosáhnout maximálně 60% účinnosti odstranění v případě sodné soli Diklofenaku a téměř 50% účinnosti v případě sodné soli Flufenamové kyseliny, viz Obrázek 23.

Vzhledem k relativně nízké účinnosti sorpce léčiv na biochar, byla dále testována již ověřená možnost *in situ* impregnace biocharu pomocí vybraných R₄NX. K impregnaci však byl v této práci zvolen ve studiích naší výzkumné skupiny dosud netestovaný komerční vodný roztok 20% poly(diallyldimethylamonium) chloridu používaný často k čištění vod jako

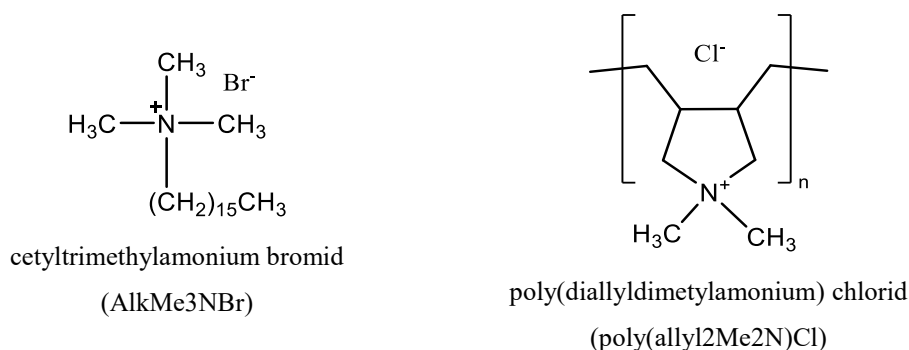
¹⁹ Biochar + R₄NX – *in situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX; *ex situ* biochar-R₄NX – *ex situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX

koagulant [140,141] a dále také v mnoha studiích [142-144] aplikovaný cetyltrimethylamonium bromid, chemické struktury viz Obrázek 24.



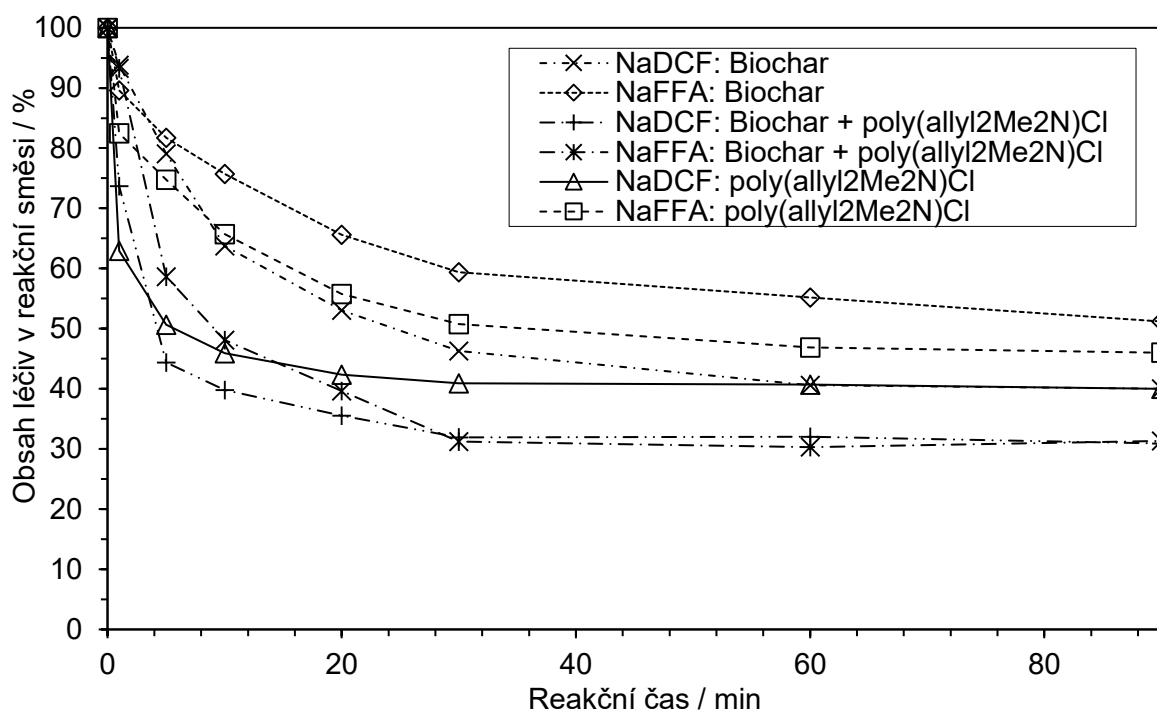
Obrázek 23 – Kinetika sorpce NaDCF a NaFFA na biochar
(Biochar v dávce 0,4 g/l přidáván k 100 mg/l NaFFA nebo 100 mg/l NaDCF)

Z porovnání kinetiky sorpce NaDCF a NaFFA na biochar a *in situ* impregnovaný biochar pomocí komerčního poly(allyl2Me2N)Cl vyplývá, že již po 30 minutách sorpce léčiva na *in situ* impregnovaný biochar dochází k ustálení rovnovážného stavu a účinnost odstranění kontaminantů se pohybuje okolo 70 %. Naproti tomu, sorpce na samotný biochar je ukončena až po 90 minutách, je to tedy až 3-krát pomalejší sorpce než na *in situ* impregnovaný biochar, a účinnost sorpce je v některých případech až o cca 20 % nižší. Je nutné podotknout, že účinnost separace NaDCF nebo NaFFA pomocí samotného poly(allylMe2N)Cl je srovnatelná se sorpcí tohoto léčiva na samotný biochar.



Obrázek 24 – Chemické struktury cetyltrimethylamonium bromidu a poly(diallyldimethylamonium) chloridu

Z výše popsaných výsledků lze konstatovat, že komerční 20% roztok poly(allyl2Me2N)Cl se jeví jako vhodný pro navýšení sorpční kapacity testovaného biocharu. Navíc, tato iontová kapalina je relativně dobře rozpustná ve vodě [145], je ekonomicky dostupná a komerčně dodávaná a vzhledem k tomu, že se prodává jako 20% vodný roztok [146,147], je i snadno aplikovatelná. Z výše uvedených důvodů je poly(allyl2Me2N)Cl právě dobrým kompromisem pro navýšení sorpční kapacity testovaného biocharu. Porovnání sorpce léčiv na biochar a *in situ* impregnovaný biochar s poly(allyl2Me2N)Cl zobrazuje Obrázek 25.



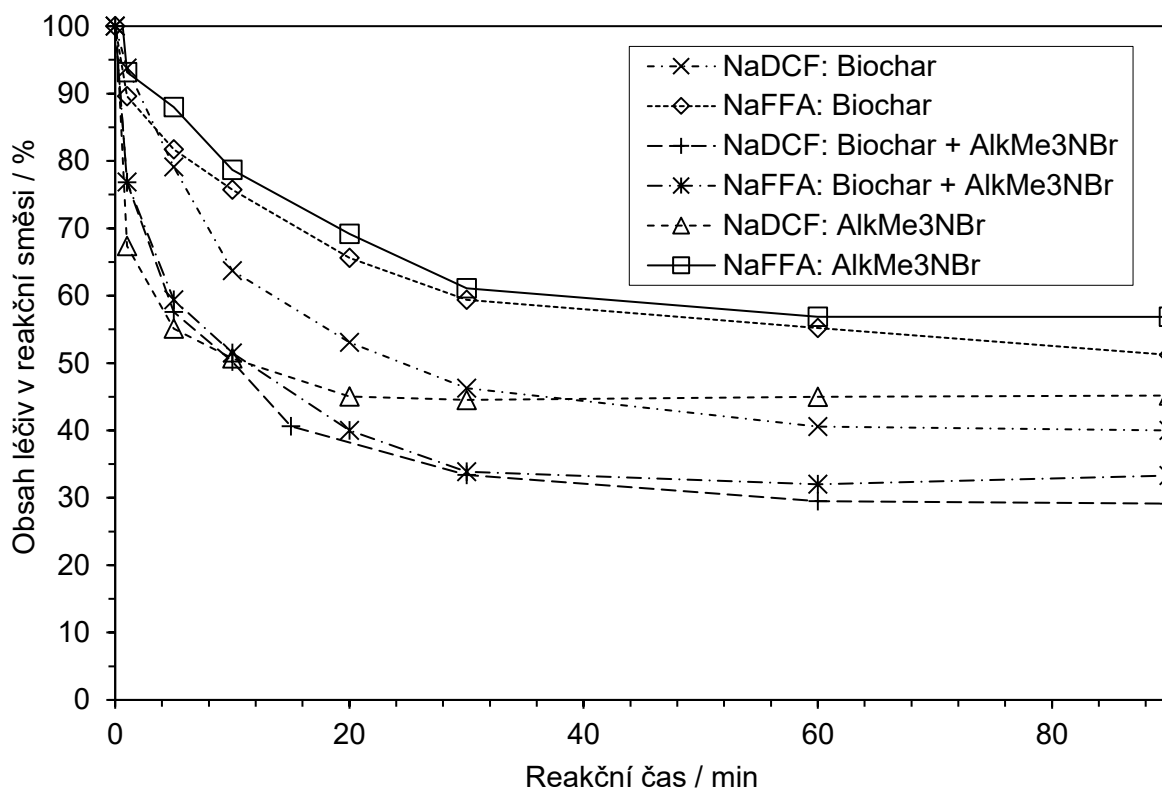
Obrázek 25 – Kinetika sorpce NaDCF a NaFFA na biochar, *in situ* impregnovaný biochar s poly(allyl2Me2N)Cl a rychlost iontové výměny NaDCF a NaFFA s poly(allyl2Me2N)Cl²⁰
 (Biochar v dávce 0,4 g/l; biochar v dávce 0,4 g/l za přítomnosti 0,2 g/l poly(allyl2Me2N)Cl; nebo 0,2 g/l poly(allyl2Me2N)Cl přidávány k 100 mg/l NaFFA nebo 100 mg/l NaDCF)

Velice podobné výsledky jako při aplikaci poly(allyl2Me2N)Cl poskytovala i sorpce NaDCF a NaFFA na *in situ* modifikovaný biochar pomocí AlkMe3NBr, kdy byla účinnost odstraňování kontaminantů také o cca 20 % vyšší než v případě aplikace samotného biocharu. Tyto výsledky demonstruje Obrázek 26.

Na rozdíl od *in situ* impregnace biocharu, *ex situ* impregnace biocharu (příprava *ex situ* impregnovaného biocharu viz 3.1) neměla na navýšení sorpčních kapacit významný vliv. V některých případech (např. sorpce NaFFA) je sorpce testovaných léčiv na předem

²⁰ Biochar + R₄NX – *in situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX

impregnovaný biochar méně efektivnější než na samotný biochar bez impregnace, více viz Obrázek 27 a Obrázek 28.



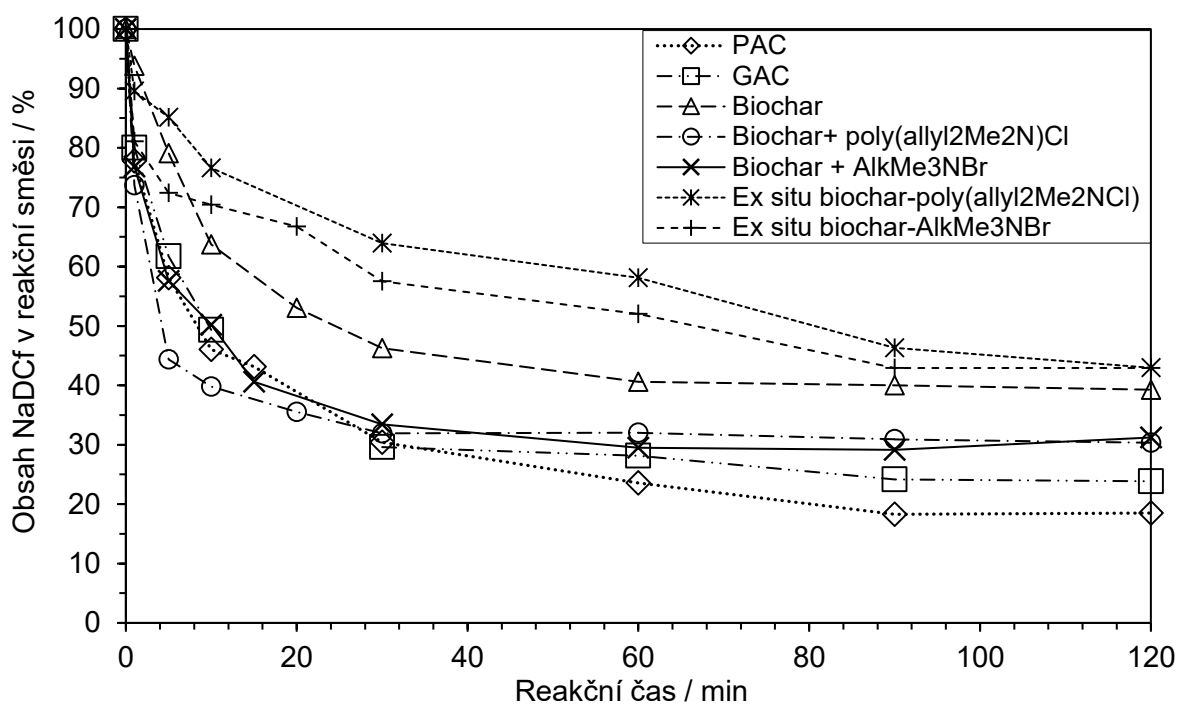
Obrázek 26 – Kinetika sorpce NaDCF a NaFFA na biochar, *in situ* impregnovaný biochar s AlkMe3NBr a rychlost iontové výměny NaDCF a NaFFA s AlkMe3NBr ²¹
(Biochar v dávce 0,4 g/l; biochar v dávce 0,4 g/l za přítomnosti 0,2 g/l AlkMe3NBr; nebo 0,2 g/l AlkMe3NBr přidávány k 100 mg/l NaFFA nebo 100 mg/l NaDCF)

Sorpce na biochar a impregnovaný biochar (*in situ* a *ex situ*) byla mimo jiné také porovnána s adsorpcí NaDCF a NaFFA na dva komerčně dodávané typy aktivního uhlí (PAC Silcarbon CW20 a GAC Hydriffin CCx30). V případě aplikace práškového aktivního uhlí v dávce 0,4 g/l lze odstranit až 81 % NaDCF a 86 % NaFFA a při použití granulovaného aktivního (0,4 g/l) lze dosáhnout až 72% účinnosti odstranění NaDCF a 75% účinnosti odstranění NaFFA z jejich roztoků o koncentraci 100 mg/l. Jak je z výsledků patrné, sorpce na komerční PAC je až o 20-30 % efektivnější než na alternativní sorbent biochar. Na druhou stranu bylo ověřeno navýšení sorpční kapacity biocharu pomocí testovaných R₄NX, kdy dochází k ustálení rovnovážného stavu již po 30 minutách na rozdíl od PAC či GAC, kde je potřebná doba sorpce až třikrát delší. Doba potřebná k dosažení rovnovážného stavu tedy klesá v řadě: PAC ~ GAC > *ex situ* impregnovaný biochar-AlkMe3NBr ~ *ex situ* impregnovaný

²¹ Biochar + R₄NX – *in situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX

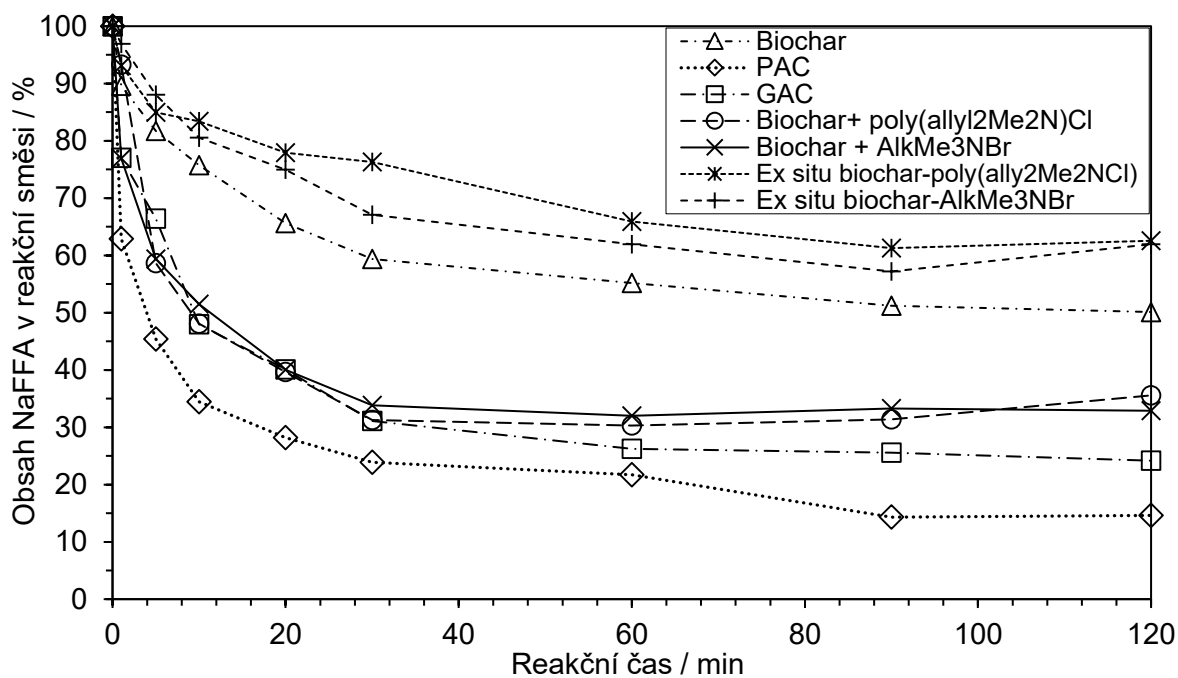
biochar-poly(allyl2Me2N)Cl > Biochar > *in situ* impregnovaný biochar s AlkMe3NBr ~ *in situ* impregnovaný biochar s poly(allyl2Me2N)Cl. Účinnost odstranění studovaných kontaminantů pak roste v řadě: *ex situ* impregnovaný biochar-AlkMe3NBr ~ *ex situ* impregnovaný biochar-poly(allyl2Me2N)Cl < Biochar < *in situ* impregnovaný biochar s AlkMe3NBr ~ *in situ* impregnovaný biochar s poly(allyl2Me2N)Cl < GAC < PAC. Výsledky zobrazuje Obrázek 27 a Obrázek 28. Z těchto výsledků vyplývá, že *in situ* impregnovaný biochar pomocí dostupných iontových kapalin, jako je například poly(allyl2Me2N)Cl, nejen, že navyšuje sorpční kapacitu biocharu, ale sorpce na něj je až 3-krát rychlejší v porovnání s konvenčními uhlíkatými sorbenty jako je aktivní uhlí.

Kinetika sorpce byla vyhodnocena dle kinetických modelů viz rovnice (5) a (6), strana 41. Vyhodnocené parametry pseudo-prvního a pseudo-druhého kinetického řádu uvádí Tabulka 24. Z těchto výsledků vyplývá, že většina adsorpčních kinetik odpovídá spíše pseudo-druhému řádu. Lze se tedy domnívat, že pravděpodobně dochází spíše k chemické adsorpci [127].



Obrázek 27 – Kinetika sorpce NaDCF na biochar, *in situ* a *ex situ* impregnovaný biochar²²
 (Sorbenty v dávce 0,4 g/l (příp. za přidavku 0,2 g/l R₄NX) přidávány k 100 mg/l NaDCF)

²² Biochar + R₄NX – *in situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX; *ex situ* biochar-R₄NX – *ex situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX



Obrázek 28 – Kinetika sorpce NaFFA na biochar, *in situ* a *ex situ* impregnovaný biochar ²³
(Sorbenty v dávce 0,4 g/l (příp.za přidavku 0,2 g/l R₄NX) přidávány k 100 mg/l NaFFA)

Tabulka 24 – Vyhodnocení adsorpčních kinetik pro pseudo-první a pseudo-druhý řád

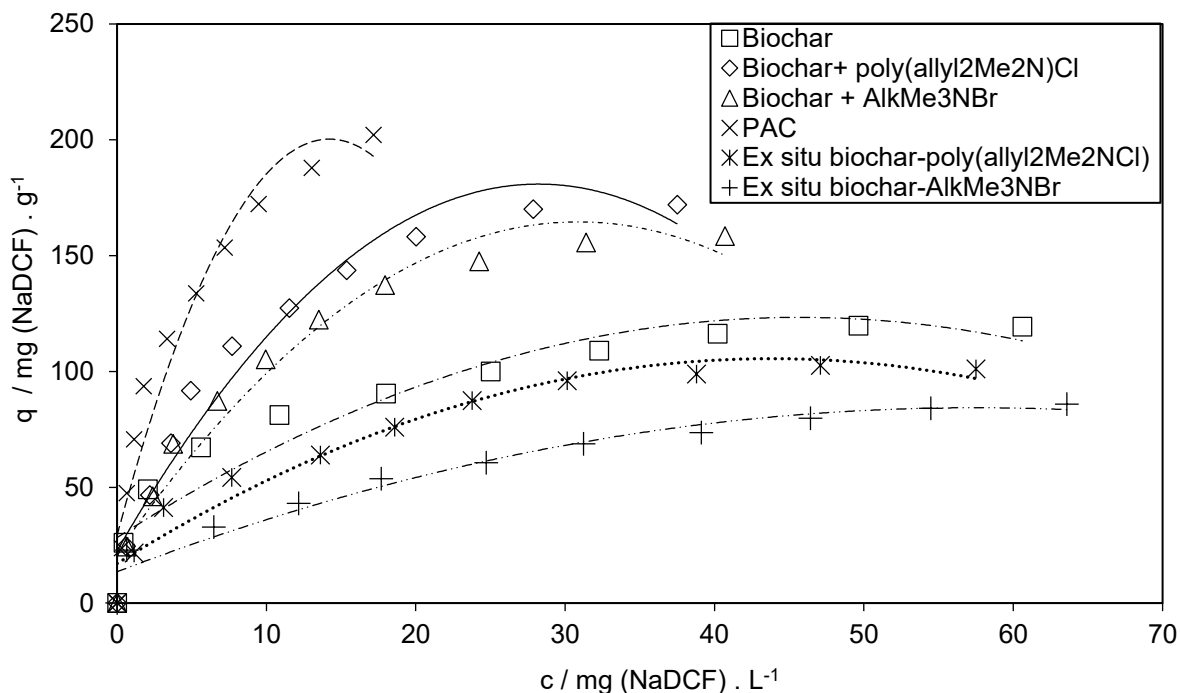
Kontaminant	Sorbent	Pseudo-první řád			Pseudo-druhý řád		
		k ₁ [min ⁻¹]	q _e [mg/g]	R ²	k ₂ [g/mg.min]	q _e [mg/g]	R ²
NaDCF	Biochar	0,069	108,6	0,9971	0,000527	156,6	0,9988
	Biochar + poly(allyl2Me2N)Cl	0,119	110,8	0,9320	0,00311	186,9	0,9978
	Biochar + AlkMe3NBr	0,095	142,6	0,9736	0,00365	161,1	0,9807
	<i>ex situ</i> biochar-poly(allyl2Me2N)Cl	0,051	139,5	0,9922	0,00476	87,7	0,8102
	<i>ex situ</i> biochar-AlkMe3NBr	0,036	110,9	0,8572	0,01231	91,2	0,8967
	GAC	0,043	137,8	0,9356	0,00295	164,3	0,9747
	PAC	0,099	166,6	0,9601	0,00238	173,6	0,9670
NaFFA	Biochar	0,055	103,8	0,9864	0,004160	95,9	0,9269
	Biochar + poly(allyl2Me2N)Cl	0,165	214,4	0,9153	0,00008	192,5	0,9904
	Biochar + AlkMe3NBr	0,137	155,2	0,9609	0,00399	151,4	0,9692
	<i>ex situ</i> biochar-poly(allyl2Me2N)Cl	0,034	84,7	0,9677	0,00566	65,4	0,9682
	<i>ex situ</i> biochar-AlkMe3NBr	0,056	107,2	0,9833	0,00059	125,1	0,9998

²³ Biochar + R₄NX – *in situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX; *ex situ* biochar-R₄NX – *ex situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX

Konta- minant	Sorbent	Pseudo-první řád			Pseudo-druhý řád		
		k_1 [min ⁻¹]	q_e [mg/g]	R^2	k_2 [g/mg.min]	q_e [mg/g]	R^2
	PAC	0,036	164,5	0,7502	0,00526	185,2	0,9579
	GAC	0,081	159,4	0,9754	0,00408	151,9	0,8815

Rozdíly v sorpční kapacitě aktivního uhlí, biocharu, *in situ* a *ex situ* impregnovaného biocharu vybranými R₄NX pro NaDCF (počáteční koncentrace 10-100 mg/l) zobrazují adsorpční izotermy, viz Obrázek 29. Jak si lze všimnout, sorpční kapacita klesá v řadě: PAC > *in situ* impregnovaný biochar s poly(allyl2Me2N)Cl ~ *in situ* impregnovaný biochar s AlkMe3NBr > biochar > *ex situ* impregnovaný biochar-AlkMe3NBr ~ *ex situ* impregnovaný biochar-poly(allyl2Me2N)Cl. Samotný biochar (v dávce 0,4 g/l) vykazoval maximální sorpční kapacitu 113,7 mg/g, ovšem sorpční kapacita PAC (v dávce 0,4 g/l) byla až o cca 40 % vyšší. Na druhou stranu, v případě *in situ* impregnace testovaného typu biocharu s R₄NX (0,2 g/l) je sorpční kapacita PAC vyšší pouze o cca 10 %. *In situ* impregnace biocharu byla účinná pomocí obou testovaných iontových kapalin, nicméně poly(allyl2Me2N)Cl byl jako *in situ* modifikátor o něco účinnější než AlkMe3NBr. Výsledky napovídají, že *in situ* impregnace biocharu například s poly(diallyldimethylamonium) chloridem vykazuje sorpční kapacitu téměř dosahující sorpční kapacity testovaného aktivního uhlí.

Podobné výsledky sorpce vykazovalo i druhé testované léčivo Flufenamová kyselina (počáteční koncentrace 10-100 mg/l). Pro NaFFA klesaly sorpční kapacity v řadě: PAC > GAC > *in situ* impregnovaný biochar s poly(allyl2Me2N)Cl ~ *in situ* impregnovaný biochar s AlkMe3NBr > biochar > *ex situ* impregnovaný biochar-AlkMe3NBr ~ *ex situ* impregnovaný biochar-poly(allyl2Me2N)Cl. Jak ukazuje Obrázek 30, použití testovaných sorbentů na odstraňování NaFFA vykazuje srovnatelné výsledky a průběh adsorpčních izoterem jako odstraňování NaDCF, což bylo již v předchozím výzkumu několikrát ověřeno.

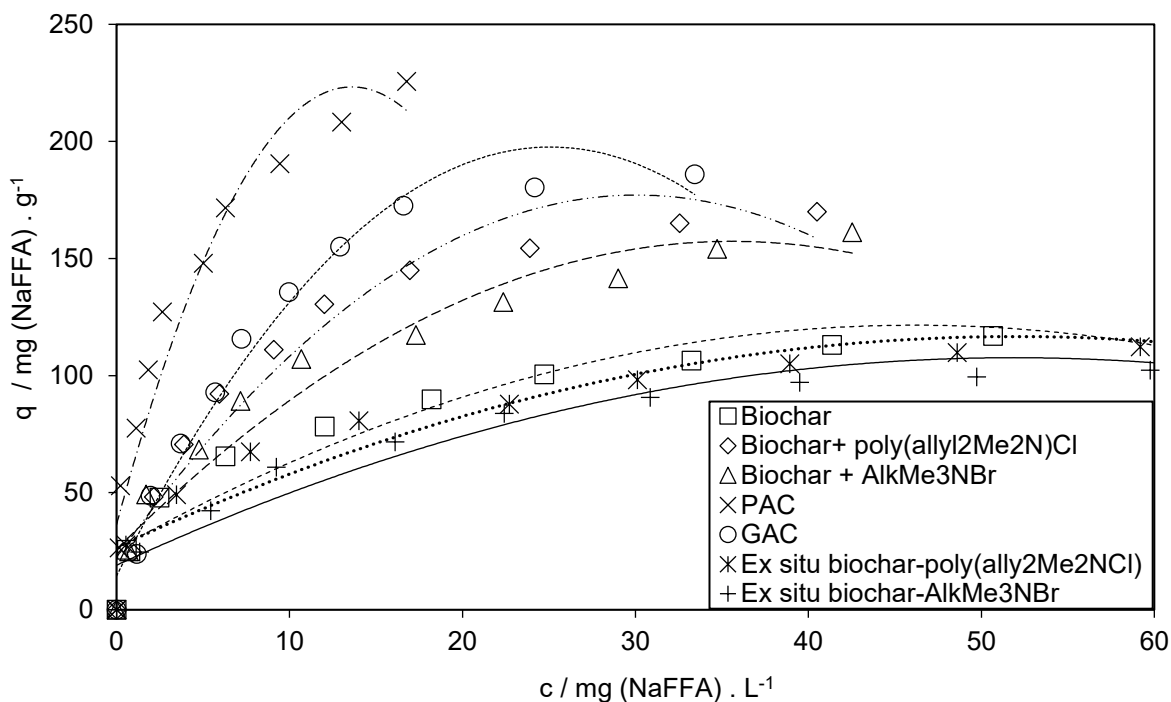


Obrázek 29 – Adsorpční izotermy sorpce NaDCF na různé uhlíkaté sorbenty/impregnované sorbenty²⁴
(Sorbenty v dávce 0,4 g/l, příp.za přidavku 0,2 g/l R₄NX přidávány k 100 mg/l NaDCF)

K vyhodnocení experimentálních dat byly využity vztahy (7) a (8), viz kapitola 3.5.2 popisující Freundlichovu a Langmuirovu izotermu [128,148]. Zjištěné parametry těchto izotermických modelů zobrazuje Tabulka 25. Experimentální data by mohla být vyhodnocena jak dle Langmuirova, tak i Freundlichova modelu. Nicméně, Langmuirův model korespondoval s experimentálními daty o něco lépe než Freundlichův model. Lze předpokládat, že docházelo k chemické adsorpci v jedné vrstvě na povrchu sorbentu.

Mimo jiné byla porovnána také efektivita *in situ* a *ex situ* impregnace testovaného biocharu vybranými iontovými kapalinami, a to na základě zvyšujícího se poměru maximální sorpční kapacity *ex/in situ* impregnovaného biocharu (q_{max}) a samotného biocharu (q_{max}^*), viz Tabulka 26. Výsledky i zde naznačují, že je *in situ* impregnace efektivnější než impregnace *ex situ*. Lze se domnívat, že nižší účinnost *ex situ* modifikace může být zapříčiněna nízkou koncentrací kationtů R₄N⁺ imobilizovaných na povrchu biocharu nebo zanesením (zalepením) specifického povrchu biocharu použitou iontovou kapalinou (R₄NX).

²⁴ Biochar + R₄NX – *in situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX; *ex situ* biochar-R₄NX – *ex situ* impregnovaný biochar s danou R₄NX



Obrázek 30 – Adsorpční izotermy sorpce NaFFA na různé uhlíkaté sorbenty/impregnované sorbenty²⁴ (Sorbenty v dávce 0,4 g/l, příp.za přidavku 0,2 g/l R₄NX přidávány k 100 mg/l NaFFA)

Tabulka 25 – Parametry Freundlichových a Langmuirových adsorpčních izoterem pro NaDCF a NaFFA adsorbované na uhlíkaté sorbenty

Kontaminant	Sorbent	Freundlich			Langmuir		
		k _F [mg/g]	n	R ²	q _{max} [mg/g]	k _L [l/mg]	R ²
NaDCF	Biochar	41,56	3,689	0,9916	113,69	0,347	0,9401
	Biochar + poly(allyl2Me2N)Cl	40,26	2,278	0,9259	217,62	0,128	0,9931
	Biochar + AlkMe3NBr	37,03	2,335	0,9555	188,32	0,139	0,9931
	<i>ex situ</i> biochar-poly(allyl2Me2N)Cl	27,95	2,949	0,9719	102,23	0,201	0,9176
	<i>ex situ</i> biochar-AlkMe3NBr	14,89	2,303	0,9923	99,13	0,072	0,9802
	GAC	35,72	2,041	0,9396	202,90	0,475	0,9934
	PAC	65,53	2,371	0,9783	238,23	0,102	0,9964
NaFFA	Biochar	37,71	3,411	0,9938	114,82	0,271	0,9467
	Biochar + poly(allyl2Me2N)Cl	40,76	2,404	0,9398	196,29	0,149	0,9986
	Biochar + AlkMe3NBr	40,69	2,667	0,9889	147,61	0,271	0,9943
	<i>ex situ</i> biochar-poly(allyl2Me2N)Cl	37,36	3,658	0,9726	114,20	0,209	0,9781

Kontaminant	Sorbent	Freundlich			Langmuir		
		k_F [mg/g]	n	R^2	q_{max} [mg/g]	k_L [l/mg]	R^2
	<i>ex situ</i> biochar-AlkMe3NBr	27,13	2,976	0,9432	119,44	0,103	0,9319
	GAC	39,04	2,014	0,9434	162,46	2,008	0,9959
	PAC	84,76	2,833	0,9847	234,43	0,129	0,9894

Z dostupných odborných článků [43-61] vyplývá, že aktivní uhlí se jeví jako velmi účinný sorbent pro léčiva jako je DCF [43-52] případně pro kyselá (azo) barviva [53-61]. Z doposud diskutovaných výsledků a dostupných publikací [63-79] dále vyplývá, že alternativní a ekonomicky přijatelný sorbent biochar ne vždy dosahuje adsorpčních kapacit komerčně dodávaného aktivního uhlí pro testovaná léčiva či barviva. To potenciálně koresponduje s rozdíly ve velikosti specifického povrchu biocharu a aktivního uhlí, což dokládá i srovnání s daty (viz Tabulka 27 a Tabulka 28) uvedenými v publikovaných člancích [43-79] a parametry testovaného biocharu a aktivního uhlí (viz kapitola 3.1). Nicméně, v rámci této práce bylo zjištěno, že *in situ* impregnace biocharu komerčně dostupnými R_4NX umožňuje navýšit sorpční kapacity tohoto alternativního sorbentu a zefektivnit tak separaci vybraných kyselých kontaminantů z vod. Srovnání dosažených výsledků s publikovanými články uvádí Tabulka 27 a Tabulka 28.

Tabulka 26 – Vliv *in situ* a *ex situ* metod impregnace biocharu na navýšení jeho sorpční kapacity

Kontaminant	Sorbent	Sorpční kapacita q_{max} [mg/g]	Poměr sorpční kapacity (q_{max}/q_{max}^*)
NaDCF	Biochar	113,69 *	-
	Biochar + poly(allyl2Me2N)Cl	217,62	1,91
	Biochar + AlkMe3NBr	188,32	1,69
	<i>ex situ</i> biochar-poly(allyl2Me2N)Cl	102,23	0,89
	<i>ex situ</i> biochar-AlkMe3NBr	99,13	0,87
NaFFA	Biochar	114,82 *	-
	Biochar + poly(allyl2Me2N)Cl	196,29	1,71
	Biochar + AlkMe3NBr	147,61	1,28
	<i>ex situ</i> biochar-poly(allyl2Me2N)Cl	114,20	0,99
	<i>ex situ</i> biochar-AlkMe3NBr	119,44	1,04

Tabulka 27 – Srovnání dosažených výsledků sorpce testovaných kontaminantů na aktivní uhlí s vybranou literaturou [43-61]

Kontaminant	Typ aktivního uhlí ²⁵	Specifický povrch adsorbentu BET [m ² /g]	Počáteční koncentrace adsorbátu [mg/l]	Násada adsorbentu [g/l]	Adsorpční kapacita [mg/g]	Literatura
DCF	Komerční GAC	neuveďeno	10-1500	12,5	36,23	[43]
DCF	Připravené AC z broskvových pecek chemicky aktivované s H ₃ PO ₄	1216	100	2,4	200	[44]
DCF	Připravené AC z borovicových šišek aktivované při 300 °C + NaOH	1360	200	2	372	[45]
DCF	Připravené AC z odpadní kůry aktivované při 800 °C	neuveďeno	50-400	0,8	54,67	[46]
DCF	Připravené AC z odpadu z výroby olivového oleje chemicky aktivované s H ₃ PO ₄	793	14,8	0,45	56,2	[47]
DCF	Připravené AC z kokosových skořápek chemicky aktivované s HCl	619	100	1	63,47	[48]
DCF	Připravené AC z višňových pecek a jablečných jader aktivované termochemicky	neuveďeno	10	2	4,89	[49]
DCF	Připravené AC z odpadu z výroby čaje chemicky aktivované s ZnCl ₂	865	30	0,3	62	[50]
DCF	Komerční AC	neuveďeno	100	0,5	1033	[51]
NaDCF	Komerční GAC	1000	10-100	0,4	202,9 ^{Pozn.26}	Tato práce
NaDCF	Komerční PAC	1300	10-100	0,4	238,2 ^{Pozn.26}	Tato práce

²⁵ AC – aktivní uhlí; GAC – granulované aktivní uhlí; PAC – práškové aktivní uhlí

²⁶ Maximální sorpční kapacita q_{max} dle Langmuirovy izotermy

Kontaminant	Typ aktivního uhlí ²⁵	Specifický povrch adsorbentu BET [m²/g]	Počáteční koncentrace adsorbátu [mg/l]	Násada adsorbentu [g/l]	Adsorpční kapacita [mg/g]	Literatura
NaFFA	Komerční GAC	1000	10-100	0,4	162,5 ^{Pozn.26}	Tato práce
NaFFA	Komerční PAC	1300	10-100	0,4	234,4 ^{Pozn.26}	Tato práce
MB9	Komerční AC	neuvedeno	100-200	0,125	490	[53]
Tec. Organge 36	Komerční GAC	neuvedeno	200	75 g v koloně; průtok 0,05 l/min	97,9	[54]
Acid Brown 425	Komerční AC	neuvedeno	30	0,4	222,2	[56]
Acid Yellow 36	Připravené AC z mahagonových pilin	neuvedeno	1000	0,5	183,8	[57]
Acid Yellow 117	Připravené AC z bambusového odpadu	1896	4244	0,17	1527,84	[58]
Acid Yellow 23	Komerční AC, dodatečný ohřev na 600 °C	728	100	1	72,5	[60]
Acid Black 74	Komerční AC, dodatečný ohřev na 600 °C	728	100	1	190	[60]
Acid Yellow	Komerční AC impregnované s cetyltrimethylammonium bromidem	950	1-50	10	52	[61]
Acid Yellow	Komerční AC	950	1-50	10	38	[61]
MB9	Komerční PAC	1300	500	0,4	40,5	Tato práce
MB9	Komerční GAC	1000	500	0,4	41,1	Tato práce

Tabulka 28 – Srovnání dosažených výsledků sorpce testovaných kontaminantů na biochar s vybranou literaturou [63-79]

Kontaminant	Typ biocharu	Specifický povrch adsorbentu BET [m ² /g]	Počáteční koncentrace adsorbátu [mg/l]	Násada adsorbentu [g/l]	Adsorpční kapacita [mg/g]	Literatura
DFC	Biochar vyrobený z prasečí kejdy	43,5	0,5	2	0,955	[63]
DFC	Biochar vyrobený z borovicového odpadu	13,3	0,5	2	0,331	[64]
DFC	Biochar vyrobený z prasečí kejdy; upravené lakázou (lakáza vázaná na biochar)	46,1	0,5	5	16,15	[65-67]
DFC	Biochar vyrobený z borovicového dřeva a bambusu	313	60	0,8	90% účinnost odstranění	[68]
DFC	Biochar vyrobený ze zemědělského odpadu	16,92	0,01	5	0,002	[69]
DFC	Biochar	8,89	0,01	0,5	7,25	[70]
NaDCF	Biochar	444	10-100	0,4	113,7 ^{Pozn.27}	Tato práce
NaFFA	Biochar + <i>in situ</i> poly(allyl2Me2N)Cl	444	10-100	0,4	217,6 ^{Pozn.27}	Tato práce
NaDCF	Biochar	444	10-100	0,4	114,8 ^{Pozn.27}	Tato práce
NaFFA	Biochar <i>in situ</i> poly(allyl2Me2N)Cl	444	10-100	0,4	196,3 ^{Pozn.27}	Tato práce
Acid Black	Biochar vyrobený z bambusu	517,28	50-500	0,4	400	[72]
Congo Red	Biochar vyrobený pyrolýzou při 800 °C	133,2	100	5	350	[73]
Congo Red	Biochar vyrobený z řas	167	90	2	189	[74]
Acid Orange	Biochar dodatečně upravený NH ₃	418,7	75-300	0,5	436	[75]
Congo Red	Biochar vyrobený ze zeleného (větve, listy)	34,74	500	0,3	300	[76]
Congo Red	Biochar vyrobený z krabích ulit (vápník)	81,57	6500	0,5	12 000	[77]

²⁷ Maximální sorpční kapacita q_{\max} dle Langmuirovy izotermy

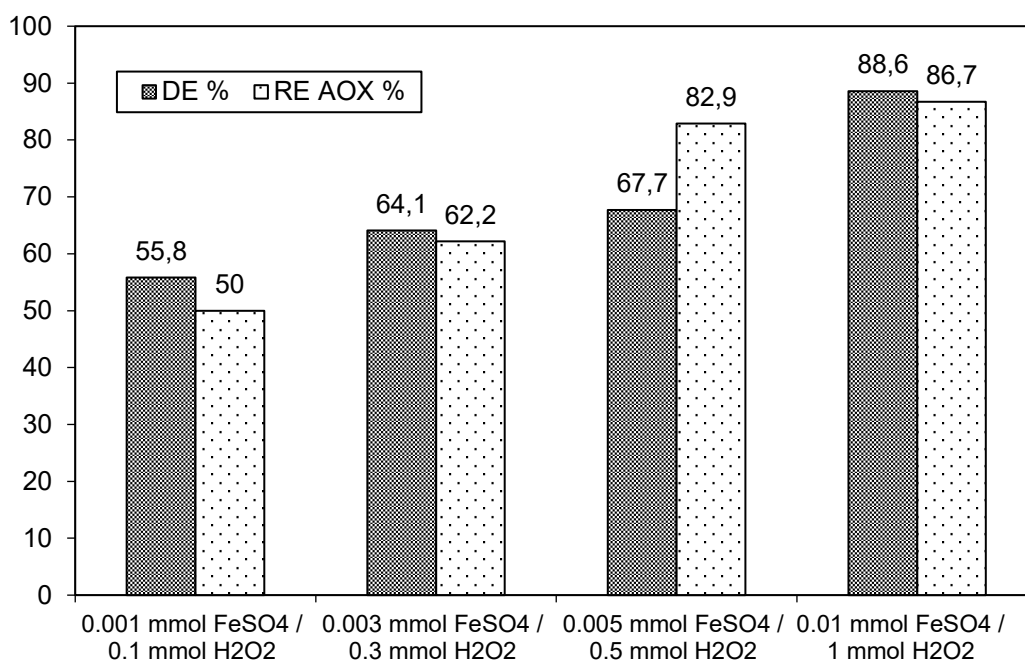
Kontaminant	Typ biocharu	Specifický povrch adsorbentu BET [m²/g]	Počáteční koncentrace adsorbátu [mg/l]	Násada adsorbentu [g/l]	Adsorpční kapacita [mg/g]	Literatura
Direct Frozen Yellow	Biochar upravený s Mg(OH) ₂ a mikrovlny	23,76	50	0,2	170	[78]
Orange II	Biochar impregnovaný s cetyltrimethylammonium bromidem	neuveдено	80	0,4	26,9	[79]
MB9	Biochar	444	5000	10	257,1	Tato práce
MB9	Biochar + <i>in situ</i> A336/AlkBzMe ₂ NCl (3/2)	444	5000	10	411,2	Tato práce

4.3 Chemická degradace halogenovaných aromatických kontaminantů ve vodném roztoku

4.3.1 Chemická degradace barviva Mordant Blue 9

Pro získání základních údajů o stabilitě azo-barviva Mordant Blue 9 byla provedena úvodní studie oxidace Fentonovou reakcí ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Za účelem optimalizace experimentálních podmínek byl ověřován vliv množství $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ potřebného k oxidativní degradaci 0,05 mmol barviva Mordant Blue 9 obsaženého ve 200 ml demi vody, výsledky viz Obrázek 31. Míra oxidace MB9 byla hodnocena na základě odbarvení vodných roztoků a účinnosti odstranění AOX a/nebo CHSK_{Cr} .

Počáteční sada experimentů (viz Obrázek 31 a také Tabulka 8) Fentonovy oxidace MB9 po dobu 4 hodin ukázaly, že ani při dávce 0,01 mmol Fe^{2+} a 1 mmol H_2O_2 na 0,05 mmol MB9 (poměr $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MB9}] = 0,2:20:1$) nedochází k více než 88% účinnosti odbarvení a 86% účinnosti odstranění AOX.

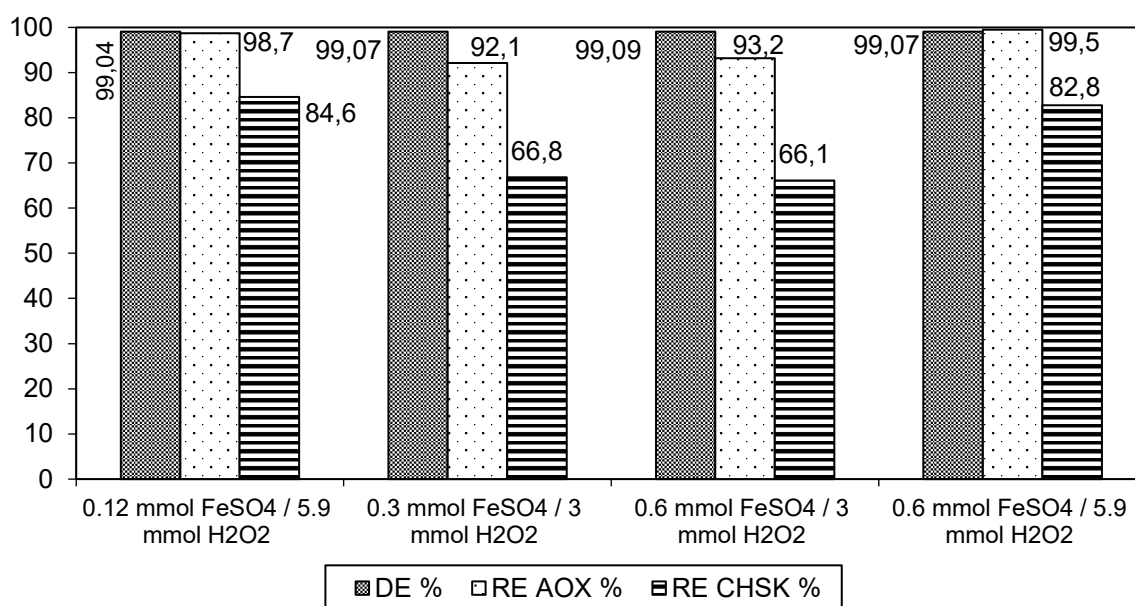


Obrázek 31 – Oxidace MB9 Fentonovou reakcí po 4 hodinách²⁸
($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ přidávány k 0,05 mmol MB9 v 200 ml H_2O)

Vzhledem k výše diskutovaným výsledkům, následující experimenty ověřovaly navýšení násady $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ na stejné množství MB9 (0,05 mmol) a prodloužení doby reakce na

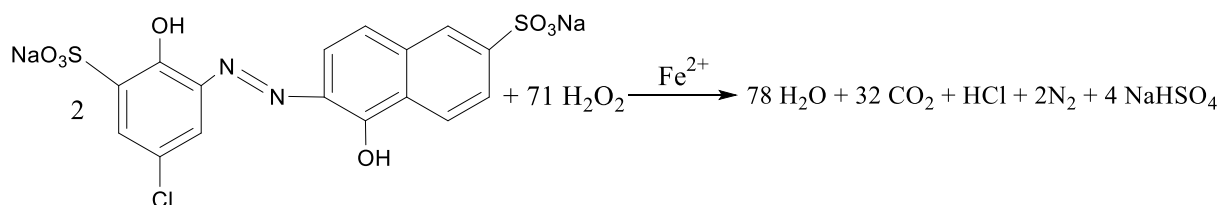
²⁸ DE – účinnost odbarvení; RE AOX – účinnost odstranění AOX

21 hodin. Jak se ukázalo, navyšování násady oxidačních činidel vedlo k cílenému zvýšení účinnosti odstranění barviva MB9 vyjádřené jak barevností, tak i AOX a/nebo CHSK. Jak ukazují data (viz Obrázek 32), již při násadě 0,12 mmol FeSO₄ + 5,9 mmol H₂O₂ na 0,05 mmol MB9 (molární poměr [Fe²⁺]/[H₂O₂]/[MB9] = 2,4:118:1) bylo dosaženo téměř 100% účinnosti odbarvení a odstranění AOX. Ze stanovení CHSK_{Cr} pak vyplývá, že při zmíněné násadě reakčních činidel dochází k odstranění organického znečištění (MB9) z cca 85 %. Nicméně ani při další změně násady Fe²⁺ a H₂O₂ nebyla účinnost snížení parametru CHSK vyšší. Tyto výsledky napovídají, že za daných podmínek nedochází k úplné oxidaci testovaného azobarviva MB9 znázorněné reakčním schématem, viz Obrázek 33.



Obrázek 32 – Oxidace MB9 Fentonovou reakcí po 21 hodinách ²⁹

(Fe²⁺/H₂O₂ přidávány k 0,05 mmol MB9 v 200 ml H₂O)



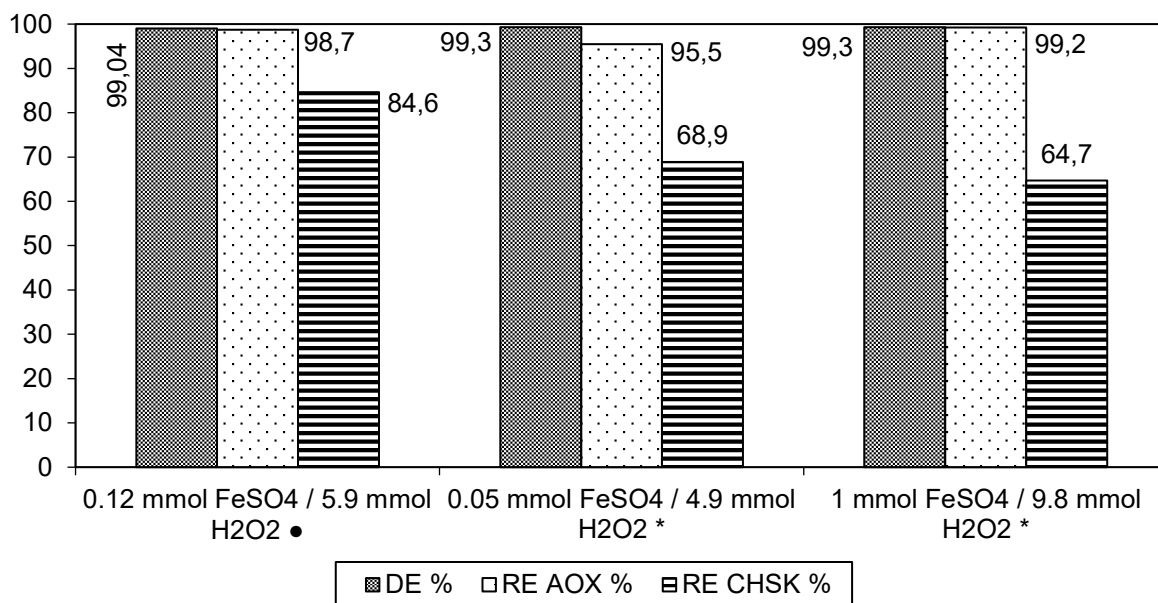
Obrázek 33 – Reakční schéma Fentonovy oxidace Mordant Blue 9 až na konečné oxidační produkty

Lze si všimnout (viz Obrázek 32), že zvyšování množství Fe²⁺ přidávanému k H₂O₂ nemělo vliv na navýšení účinnosti degradace MB9. Při molárním poměru reaktantů [Fe²⁺]/[H₂O₂]/[MB9] = 2,4:118:1 je dosaženo totiž téměř stejné účinnosti odbarvení vodných

²⁹ RE CHSK – účinnost odstranění CHSK

roztoků MB9 a odstranění CHSK a AOX jako při molárním poměru reaktantů $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MB9}] = 12:118:1$. Na druhou stranu při zachování stejné dávky Fe^{2+} a navýšení množství peroxidu vodíku přidávanému k 0,05 mmol MB9 (molární poměry $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MB9}] = 12:60:1$ vs. $12:118:1$) se zvyšuje účinnost odstranění CHSK až o 17 %.

Z výsledků vyplývá (např. Obrázek 34), že pro více jak 90% účinnost odstranění AOX a zabarvení nebo cca 70% účinnost odstranění CHSK ve studovaném roztoku MB9 musí být molární poměr reakčního činidla alespoň 0,05 mmol Fe^{2+} a 4,9 mmol H_2O_2 na 0,05 mmol barviva MB9 (tj. $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{MB9}] = 1:98:1$). Tyto výsledky korespondují i s výsledky v jiných publikacích [149]. Z toho důvodu byla tato potenciálně ekonomicky nákladná a technologicky složitější metoda [150] oxidace barviva MB9 (ve vodném roztoku simulujícím textilní odpadní vody) porovnávána s chemickou redukcí/hydrodehalogenací pomocí elektropozitivních kovů nebo kovových slitin, případně dalších redukčních systémů.



Obrázek 34 – Srovnání oxidace MB9 Fentonovou reakcí při rozdílných přebytečných činidel a reakční době 3 nebo 21 hodin

($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ přidávány k 0,05 mmol MB9 v 200 ml H_2O ; reakční doba ●21h a *3h)

Byly srovnávány tři metody redukční degradace/dehalogenace barviva MB9 za kyselých nebo alkalických podmínek:

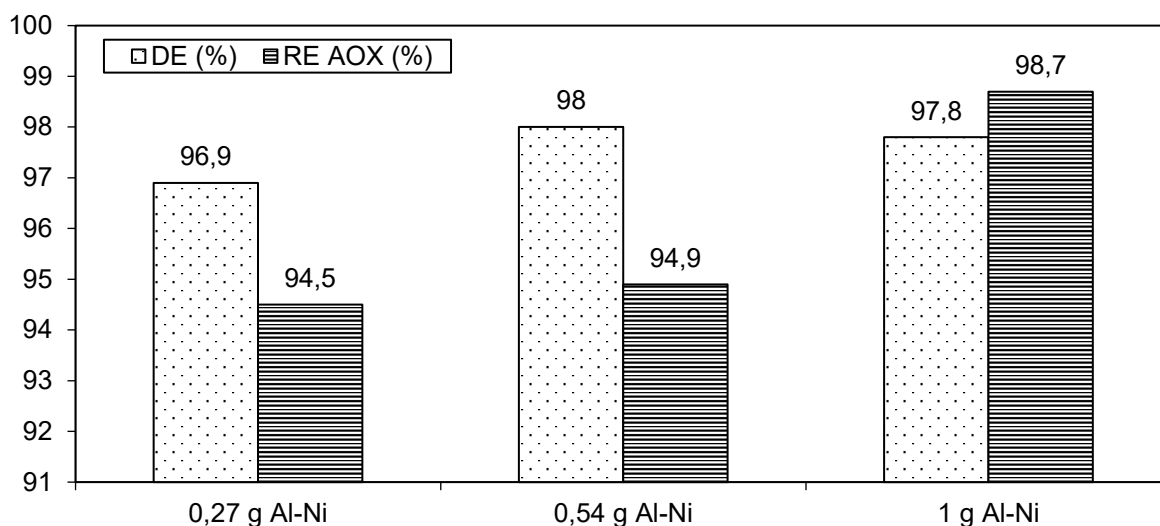
- 1) hydrodehalogenace pomocí redukčních činidel na bázi hliníku (Raneyova slitina Al-Ni [151], práškový Al, granule Al a hliníková fólie) v roztoku hydroxidu alkalického kovu;
- 2) reduktivní degradace kovovým Fe^0 při pH pod 6;
- 3) v literatuře popsána [114] redukce působením tetrahydridoboritanu sodného za spolupůsobení disiričitanu sodného při pH 5-7.

Obecně je dobře známo, že účinná hydrodechlorace (HDC) halogenovaných organických derivátů za vzniku dehalogenovaných produktů výrazně zvyšuje jejich biodegradabilitu [152-155]. Hydrodehalogenace chlorovaných (nebo bromovaných) derivátů byla předmětem řady publikací [106-123], včetně studií naší výzkumné skupiny, která ověřila v předchozím výzkumu [123,151-154] inovativní metodu hydrodehalogenace (HDH) aromatických chlorderivátů pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni [152-154] nebo Devardovy slitiny Al-Cu-Zn [154,156] v alkalickém prostředí.

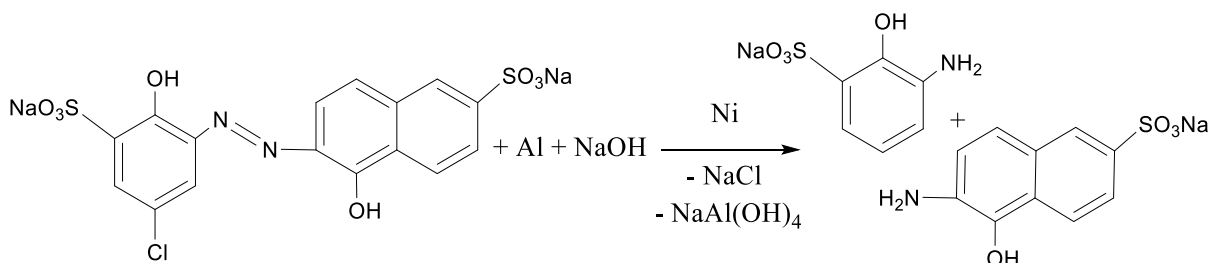
Raneyova slitina Al-Ni (obsahující 50 hm.% Al a 50 hm.% Ni) se používá v chemické technologii jako zdroj hydrogenačních katalyzátorů Raneyova niklu. Tato slitina byla zkoumána jako univerzální a extrémně účinné činidlo HDC ve zředěném vodném roztoku hydroxidu sodného. Raneyova Al-Ni slitina se ve zředěné vodné alkálii (např. NaOH) zdá být zvláště účinným HDC činidlem využívajícím redukční potenciál Al v alkalickém vodném roztoku za katalýzy Ni [157,158]. Přítomnost přebytku hydroxidu sodného (nebo draselného) má zásadní vliv na dehalogenační reakci zprostředkovanou slitinou Al-Ni, protože limitujícím faktorem dehalogenace je rychlost rozpouštění hliníku [152,154].

Popisovaná metoda HDC pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni je zjednodušeně založena na rozpouštění hliníku v roztoku NaOH, čímž se generuje vodík, který na povrchu niklu jako katalyzátoru redukuje halogenované organické sloučeniny [151]. Tato reakce probíhá už za laboratorní teploty a atmosférického tlaku. Vzhledem k tomu, že již dříve bylo ověřeno, že tato metoda je nejen efektivní na vybrané chlorované kontaminanty [160-162], ale oproti oxidaci (např. Fentonova oxidace) vykazuje navíc vysokou selektivitu reakce, což umožňuje pracovat jen s malým přebytkem redukčních činidel [152-154], byla metoda HDC testována v této práci i pro barvivo Mordant Blue 9.

Hydrodechlorace barviva MB9 Raneyovou slitinou byla ověřována s 0,27 gramy Al-Ni slitiny (5 mmol Al) na 0,05 mmol MB9 (1mM roztok) za přídavku NaOH (5 mmol). Po 18 hodinách intenzivního míchání byla pozorována téměř 97% účinnost odbarvení a téměř 95% účinnost odstranění parametru AOX vyjadřující obsah MB9 ve vodných roztocích. Navýšení násady Raneyovy slitiny Al-Ni na stejné množství MB9 a NaOH již nemělo výrazný vliv na účinnost odstranění MB9 (výsledky viz Obrázek 35 a také Tabulka 8). LC-MS analýzou (viz Příloha A) bylo navíc prokázáno, že působením 0,54 g Raneyovy slitiny Al-Ni (10 mmol Al) na 0,05 mmol MB9 za přídavku 5 mmol NaOH dochází k úplné hydrodechloraci barviva MB9 znázorněné na reakčním schématu viz Obrázek 36.



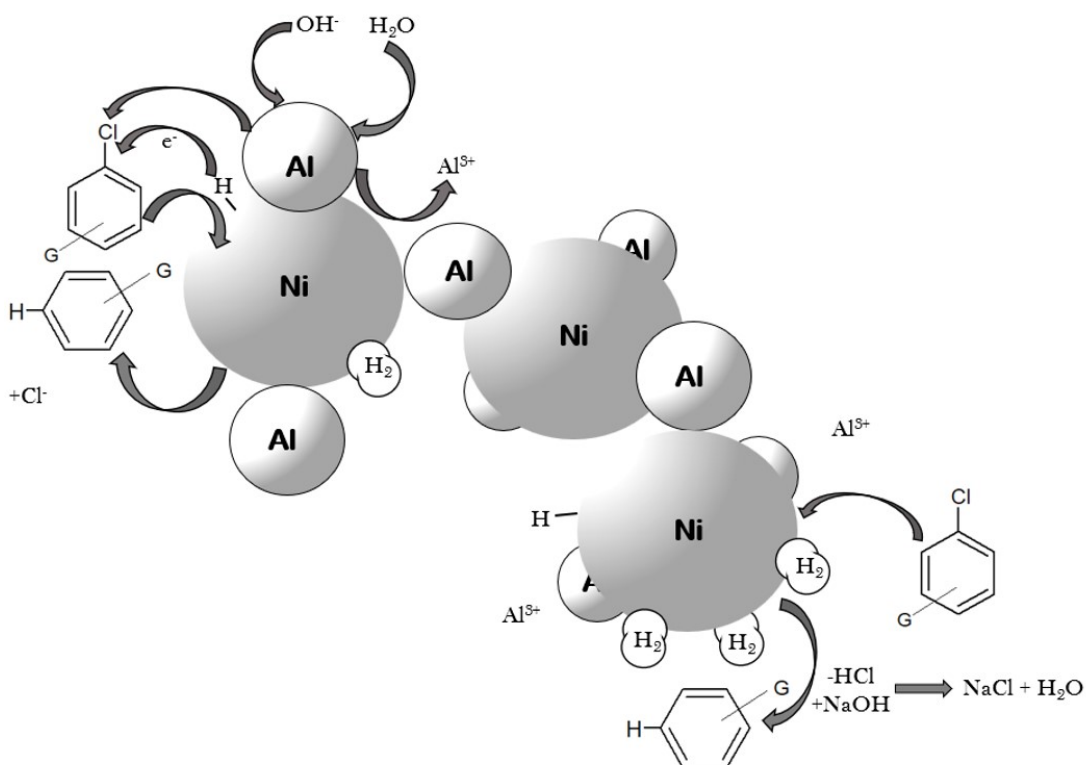
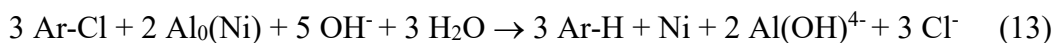
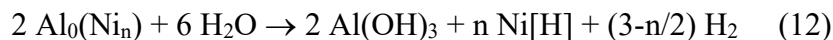
Obrázek 35 – Výsledky HDC barviva MB9 pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni
(Al-Ni přidávána k 0,05 mmol MB9 + 5 mmol NaOH v 100 ml H₂O)



Obrázek 36 – Reakční schéma reduktivní hydrodehalogenace MB9 slitinou Al-Ni

Již dříve [154] bylo dokázáno, že katalyticky působící nikl z Raneyovy slitiny Al-Ni se během HDC nepřevádí na oxidy niklu a jak dokumentuje Yang a kol. [159], použitá slitina Al-Ni je v zásadě recyklovatelná v případě, že se ve slitině nachází nespoteřebovaný hliník nebo jsou hliník či jiná redukční činidla k této použité Al-Ni slitině dodány [160]. Jak naše výzkumná skupina popsala v odborné publikaci zabývající se HDC chlorovaných aromátů [154], při aplikaci Raneyovy slitiny Al-Ni pro HDC jsou možné alespoň dva reakční mechanismy. Ve většině případů je tato slitina v alkalickém vodném roztoku mnohem aktivnějším hydrodechlovačným činidlem než komerční Raneyův Ni katalyzátor za spolupůsobení různých redukčních činidel ve stejném reakčním médiu [152,157,158,160]. Jak uvádí Yang a kol. [159] slitina Al-Ni je složena z galvanického článku tvořeného aktivní Al anodou a stabilní Ni katodou po rozpuštění ochranného filmu Al₂O₃ působením OH⁻. Povrch hliníku vystavený zředěnému vodnému roztoku hydroxidu přímo poskytuje elektrony pro niklem katalyzovanou hydrodechloraci chlorovaných aromatických sloučenin, viz Obrázek 37. Samotná reakce HDC je však ve skutečnosti kompetitivní k produkci vodíku způsobené rozpouštěním hliníku v roztoku hydroxidu. Konkurence mezi HDC a vývojem H₂, který je způsobený oxidací Al ze

slitiny, popisuje rovnice (12). Tento fakt vysvětluje vyšší spotřebu Al-Ni než je zapotřebí k HDC dle rovnice (13).



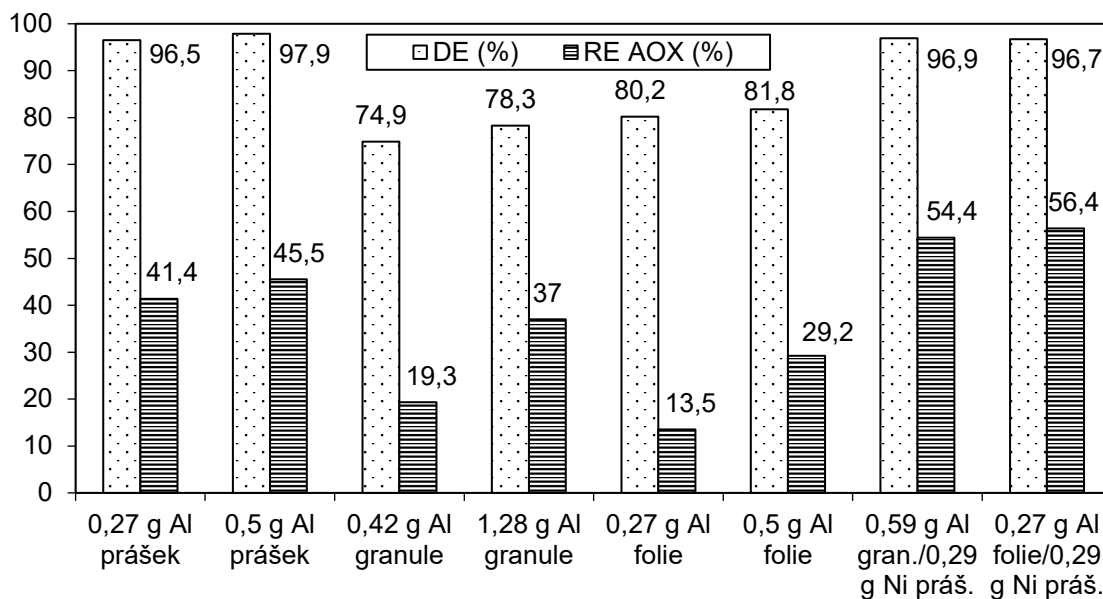
Obrázek 37 – Reduktivní hydrodehalogenace organických halogenderivátů Raneyovou slitinou Al-Ni [154]

Jak naše výzkumná skupina uvedla v práci Weidlich a kol. z roku 2020 [154], výchozí Raneyova slitina Al-Ni dle XRD analýzy obsahuje 41 % Ni_2Al_3 , 57 % NiAl_3 a 2 % hliníku. Tato publikace [154] zdokumentovala právě i změny ve složení Al-Ni slitiny v průběhu HDC chlorovaných aromatických derivátů. Jako důkaz těchto změn ve složení Al-Ni slitiny v průběhu HDC lze např. uvést v zmíněné publikaci testovanou HDC chloranilinů. Krátce po začátku hydrodechlorace (po 30 min; 0,27 g Al-Ni/1 mmol Ar-Cl + 50 mmol NaOH) se původní Raneyova slitina Al-Ni poměrně mírně mění, čistý hliník mizí a podíl slitiny NiAl_3 klesá (34 % NiAl_3 , 66 % Ni_2Al_3). Po 60 minutách reakce difrakční čáry NiAl_3 zcela mizí a izolované pevné produkty obsahují pouze Ni_2Al_3 . Na konci HDC obsahuje izolovaný pevný podíl kromě zbytku Ni_2Al_3 (18 %), hlavně slitinu $\text{Ni}_{0,92}\text{Al}_{0,08}$ (61 %), čistý nikl (10 %) a také malé množství bunsenitu (NiO , 2 %) [154]. Rozpuštěný hliník v alkalické reakční směsi po HDC je pak užitečný pro následnou úpravu HDC produktů koagulací a flokulací $\text{Al}(\text{OH})_3$ způsobenou jednoduchou neutralizací alkalické vodné fáze po hydrodehalogenaci [152,154]. Opětovná

aplikace (recyklace) použitého niklového katalyzátoru bez jeho přepracování je pak méně efektivní, a to vlivem snížení aktivity Ni katalyzátoru. Ovšem regenerací deaktivovaného niklového katalyzátoru rozpuštěním Ni kalu v kyselině sírové, vysrážením pomocí KOH a opětovným rozpuštěním v H₂SO₄, vzniká roztok NiSO₄, který může být za přídavku NaBH₄ (redukce NiSO₄ na kovový Ni) a hliníku opětovně použit k reduktivní dehalogenaci studovaných polutantů [161].

Pro srovnání s výše popisovanými výsledky a mechanismem působení Raneyovy slitiny Al-Ni byly pro reduktivní HDC barviva MB9 byly testovány různé formy hliníku, a to Al granule, Al prášek, Al folie, kombinace Al granule a folie a také kombinace hliníku s práškovým niklem, výsledky viz Obrázek 38 a také Tabulka 8. Hliník ve formě prášku poskytoval více jak 90% účinnost odbarvení roztoků MB9, nicméně parametr AOX nebyl snížen z více jak 41 %. Jak napovídají výsledky ani navýšení násady práškového hliníku z 0,27 g na 0,5 g (na 0,05 mmol MB9 v 5 mmol NaOH) nenapomohlo ke zvýšení účinnosti odstranění MB9 vyjádřeného sledovaným parametrem AOX. Jak se dalo očekávat, mnohem horší výsledky jak odbarvení, tak i snížení AOX poskytoval hliník ve formě granule nebo hliníková folie. I při vyšších násadách (0,5 g Al ve formě folie nebo granule a 0,05 mmol MB9 + 5 mmol NaOH) nedošlo k více jak 82% odbarvení a více jak 30% odstranění AOX. To bylo pravděpodobně způsobeno malým specifickým povrchem hliníkové folie nebo granule.

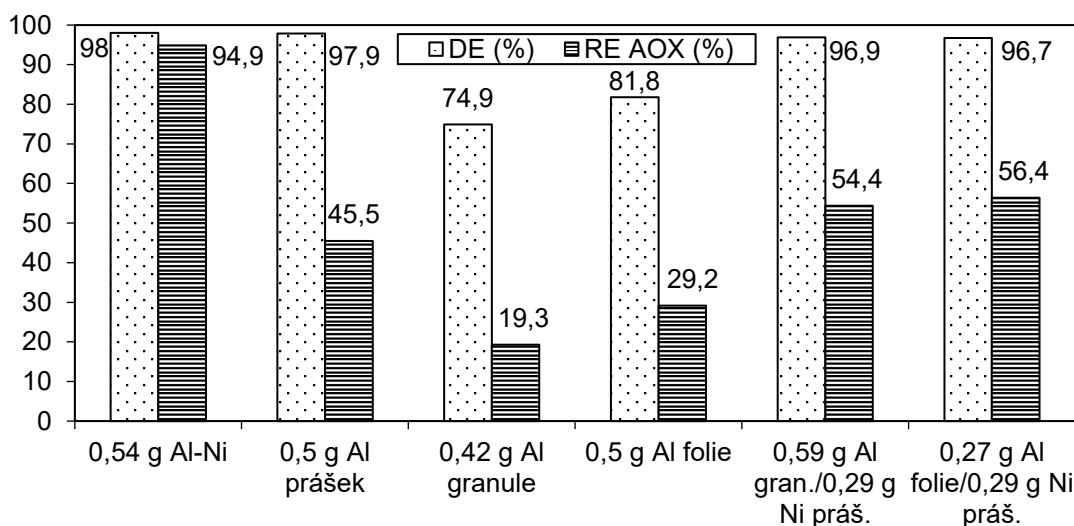
Lze tedy konstatovat, že působení samotného hliníku není efektivní pro odstranění parametru AOX způsobeného kontaminací vod s MB9, nedochází k úplné přeměně tohoto barviva na nechlorované produkty dle rovnice viz Obrázek 36. Pro zvýšení účinnosti HDC barviva MB9 bylo ověřováno současné působení Al folie nebo granule s práškovým niklem. Vzhledem k tomu, že účinnost odstranění AOX byla s přídavkem Ni za daných podmínek (0,27 g Al folie nebo 0,59 g Al granule + 0,29 g Ni na 0,05 mmol MB9 + 5 mmol NaOH) vyšší cca o 15 % než aplikace samotného Al, lze konstatovat, že práškový Ni má spíše malý pozitivní vliv na navýšení účinnosti redukce MB9.



Obrázek 38 – Reduktivní dechlorace MB9 pomocí různých forem Al a/nebo Ni

(Al a Ni přidávána k 0,05 mmol MB9 + 5 mmol NaOH v 100 ml H₂O)

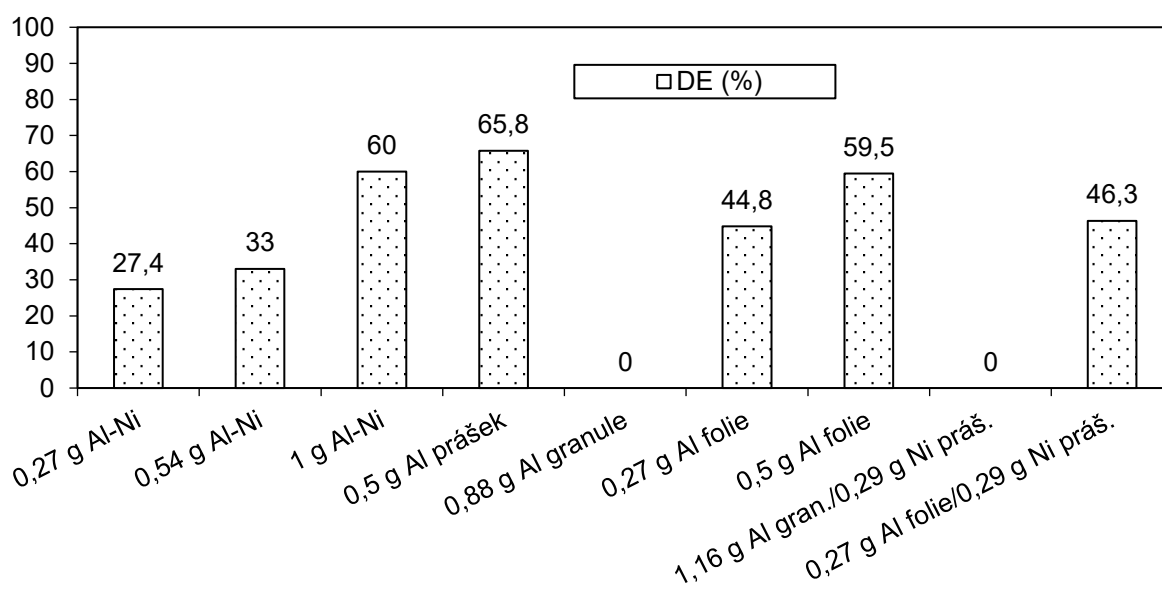
Ve srovnání s výše diskutovanými výsledky se jako nejefektivnější stále jeví aplikace Raneyovy slitiny Al-Ni. Jak ukazuje srovnání viz Obrázek 39 a také Tabulka 8, HDC barviva MB9 (0,05 mmol) pomocí 0,54 g Al-Ni slitiny (10 mmol Al) účinně dahalogenuje testované chlorované barvivo, avšak s využitím např. 0,5 g práškového hliníku (18,5 mmol, tj. téměř dvojnásobná násada hliníku) je MB9 dechlorováno zhruba z 50 %. Účinnost HDC MB9 pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni odpovídá výše popisovanému mechanismu a efektivitě této slitiny pro hydrodechlorace aromatických chlorderivátů [152-154,157-160].



Obrázek 39 – Srovnání reduktivní dechlorace MB9 pomocí Al-N nebo Al a Ni

(Redukční činidla přidávána k 0,05 mmol MB9 + 5 mmol NaOH v 100 ml H₂O)

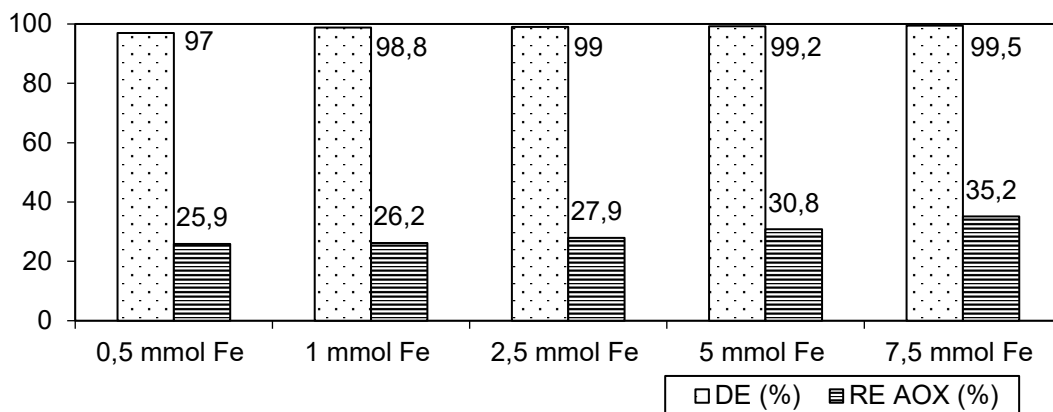
Sorpční experimenty (výsledky viz Obrázek 40 a také Tabulka 8) Mordant Blue 9 na Raneyovu Al-Ni slitinu nebo různé formy Al/Ni bez přídavku hydroxidu sodného kvůli zabránění jeho rozpouštění ukazují, že slitina Al-Ni částečně sorbuje barvivo MB9 vyjádřené barevností roztoku, a to z cca 33 % (0,54 g Al-Ni / 0,05 mmol MB9). Při zvýšení násady Al-Ni na 1 g (18,5 mmol Al) / 0,05 mmol MB9 je účinnost odbarvení roztoku testovaného barviva až 60 %. Podobných výsledků bylo dosaženo s práškovým hliníkem, který v dávce 0,5 g Al (15,5 mmol) / 0,05 mmol MB9 snížil intenzitu zabarvení roztoku o cca 66 %. Sorpční schopnosti pro MB9 vykazovala i Al folie, na druhou stranu hliníková granule vykazovala nulovou účinnost sorpce nejspíše z důvodu velkého specifického povrchu. Je tedy pravděpodobné, že kombinace sorpce MB9 na Raneyovu Al-Ni slitinu a jeho následná HDC (která byla potvrzena LC-MS analýzou viz Příloha A) je hlavním procesem umožňujícím odstranění barviva MB9 z vodného roztoku.



Obrázek 40 – Sorpce MB9 na Al-Ni nebo Al a Ni
(Činidla přidávána k 0,05 mmol MB9 v 100 ml H₂O)

Kovové železo je též silné redukční činidlo, navíc je levné a snadno se vyrábí [162]. Již v minulosti bylo prokázáno, že je účinné při redukci některých chlorovaných organických látek [163]. V literatuře [164-165] byly popsány metody redukce barviv pomocí mikro nebo nano železa. Pro srovnání redukční účinnosti železa s kovovým hliníkem (a niklem) či Raneyovou Al-Ni slitinou byla proto hodnocena i reduktivní degradace a dehalogenace MB9 s pomocí železa (železné piliny). Jak ukazují výsledky viz Obrázek 41, účinkem testovaného železa za přídavku zředěné kyseliny sírové sice dochází k odbarvení roztoků MB9 (více než 99 %), avšak účinnost odstranění AOX není vyšší než 35,2 % (podmínky redukce: 7,5 mmol Fe / 0,05 mmol

MB9 + 40 mmol H₂SO₄; reakce 3 hodiny). Dosažené výsledky naznačují, že aplikací Fe⁰ nedochází k efektivní HDC barviva MB9. Sorpční experimenty MB9 na Fe bez přídavku kyseliny pak napovídají, že mechanismus adsorpce má při uvedené násadě Fe také vliv na účinnost odstranění MB9, jelikož při uvedené násadě v alkalické oblasti pH je účinnost sorpce (vyjádřená odbarvením roztoku MB9) více než 12 % (výsledky viz Tabulka 8, strana 45). To odpovídá skutečnosti, že při pH nižším než 6 je účinná redukce barviv, kdežto při pH vyšším jak 9 dochází spíše k sorpci barviv na povrch železa.



Obrázek 41 – Redukce MB9 pomocí Fe

(Fe přidáváno k 0,05 mmol MB9 + 40 mmol H₂SO₄ v 100 ml H₂O)

Redukce Mordant Blue 9 (1 mmol) tetrahydridoboritanem sodným (13,2 mmol) za alkalického pH byla z hlediska účinnosti odbarvení efektivní, za daných podmínek došlo ke snížení barevnosti až o více než 99 %. Ovšem parametr AOX byl snížen zhruba o 69 %. Ani dvojnásobným navýšením NaBH₄ na stejné množství MB9 nebylo dosaženo více jak 80% odstranění AOX. Z toho lze usuzovat, že působením samotného NaBH₄ dochází k redukci azovazby, nikoli však k dehalogenaci MB9. Výsledky jsou znázorněny viz Obrázek 42 a také Tabulka 8.

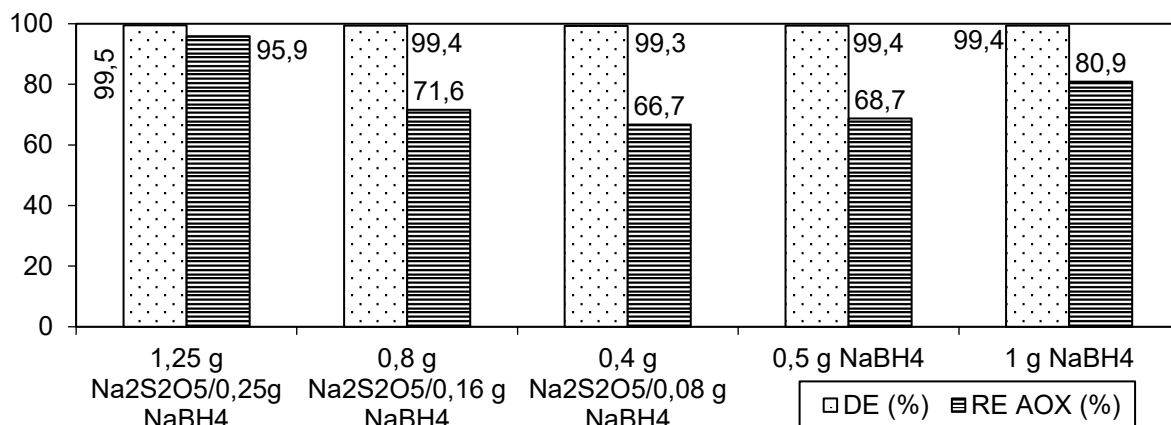
Již dříve [114] se ukázalo, že použití disiřičitanu sodného ve spojení s borohydridem při pH v rozmezí 4 až 7 dramaticky zvyšuje účinnost redukce zpracování odpadních vod kontaminovaných barvivy. Redukce azobarviv tetrahydridoboritanem sodným za spolupůsobení Na₂S₂O₅ je založena na *in situ* generování Na₂S₂O₄, což bylo již dříve ověřeno jako účinné redukční činidlo [114]. Bylo prokázáno, že spolupůsobení disiřičitanu sodného (6,5 mmol) při pH 5,5-7 navyšuje účinnost redukce MB9 (1 mmol) tetrahydridoboritanem sodným, a to i při aplikaci poloviční násady NaBH₄ (6,6 mmol). Ve srovnání se samotným NaBH₄ (13,2 mmol) byla za přídavku Na₂S₂O₅ k násadě 6,6 mmol NaBH₄ navýšena účinnost odstranění AOX o více než 27 %. Tyto výsledky korespondují s daty Ghoreishi a kol. [166],

kde využívali zmíněný systém $\text{NaBH}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ pro redukci vybraných azo-barviv. Pravděpodobné reakční schéma redukce a HDC barviva MB9 pomocí $\text{NaBH}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ viz Obrázek 42. Na druhou stranu, jak ukázala LC-MS analýza (Příloha B), v roztocích po redukci MB9 pomocí $\text{NaBH}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ stále částečně zůstávají chlorované komponenty MB9, nedochází tedy k úplné HDC dle navržené rovnice. Nicméně, jak uvádí právě Ghoreishi a kol. [166], použití této techniky má dvě hlavní výhody:

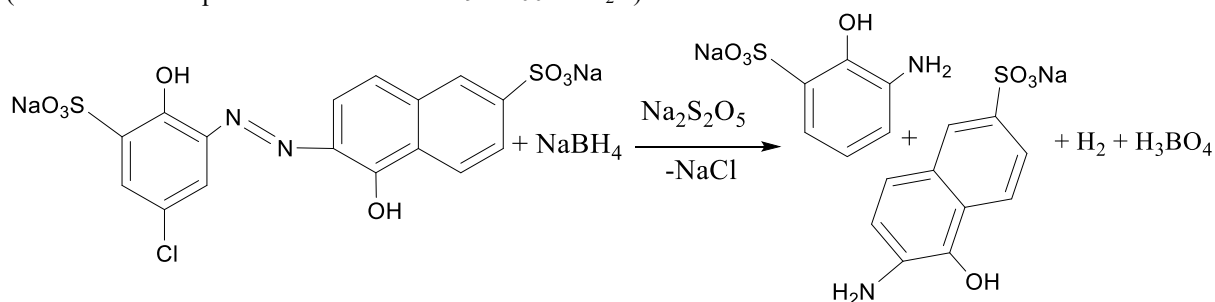
1) skutečnost, že použití $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ je vůči NaBH_4 cenově výhodné (poměr nákladů $\text{NaBH}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 = 7$), a proto přidání $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ výrazně minimalizuje provozní náklady;

2) redukční schopnost této techniky, zahrnující přidání $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ k redukčnímu činidlu, může pokrýt širokou škálu barviv ve srovnání s redukcí samotným NaBH_4 .

Proto lze konstatovat, že redukce MB9 tetrahydridoboritanem sodným za spolupůsobení $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ je efektivní a cenově zajímavá metoda odstraňování barviv z vod redukcí, která ovšem neumožňuje účinnou dehalogenaci halogenovaných aromatických sloučenin. Metoda HDC pomocí Raneyovy Al-Ni slitiny poskytovala mnohem lepší výsledky úplné dechlorace MB9, dokonce ve srovnání se všemi testovanými redukčními činidly byla HDC barviva MB9 nejúčinnější.



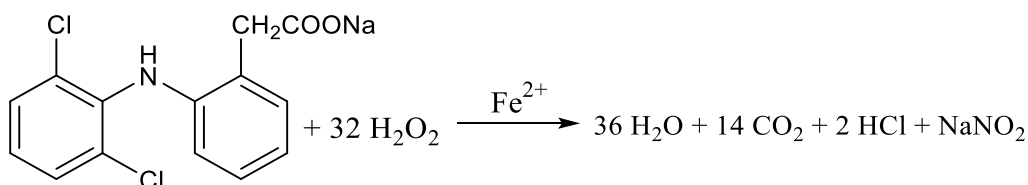
Obrázek 42 – Redukce MB9 pomocí $\text{NaBH}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
(Redukční činidla přidávána k 1 mmol MB9 v 200 ml H_2O)



Obrázek 43 – Reakční schéma hydrodehalogenace MB9 pomocí $\text{NaBH}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

4.3.2 Chemická degradace léčiva Diklofenak

Konvenční metoda oxidace léčiva Diklofenak pomocí samotného peroxidu vodíku ukázala, že sodná sůl Diklofenaku je z hlediska parametru AOX odstraněna z cca 78 %. Parametr CHSK_{Cr} je pak snížen o ne více než 19,5 %. Při násadě 98 mmol H₂O₂ na 1 mmol NaDCF a reakční době 24 hodin nedochází k úplné oxidaci, případně mineralizaci testovaného léčiva (chemická rovnice mineralizace NaDCF viz Obrázek 44). Tyto výsledky dobře korespondují i s jinými publikovanými výzkumy [89,90].

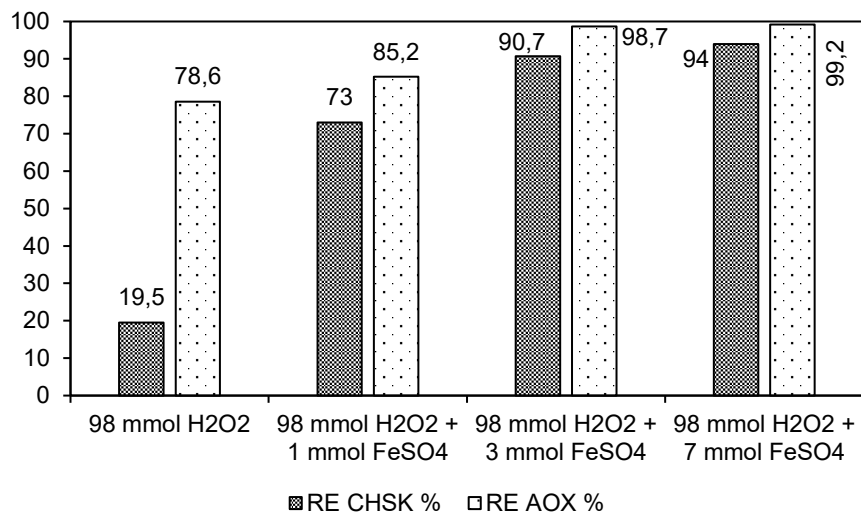


Obrázek 44 – Fentonova oxidace sodné soli léčiva Diklofenak až na konečné produkty

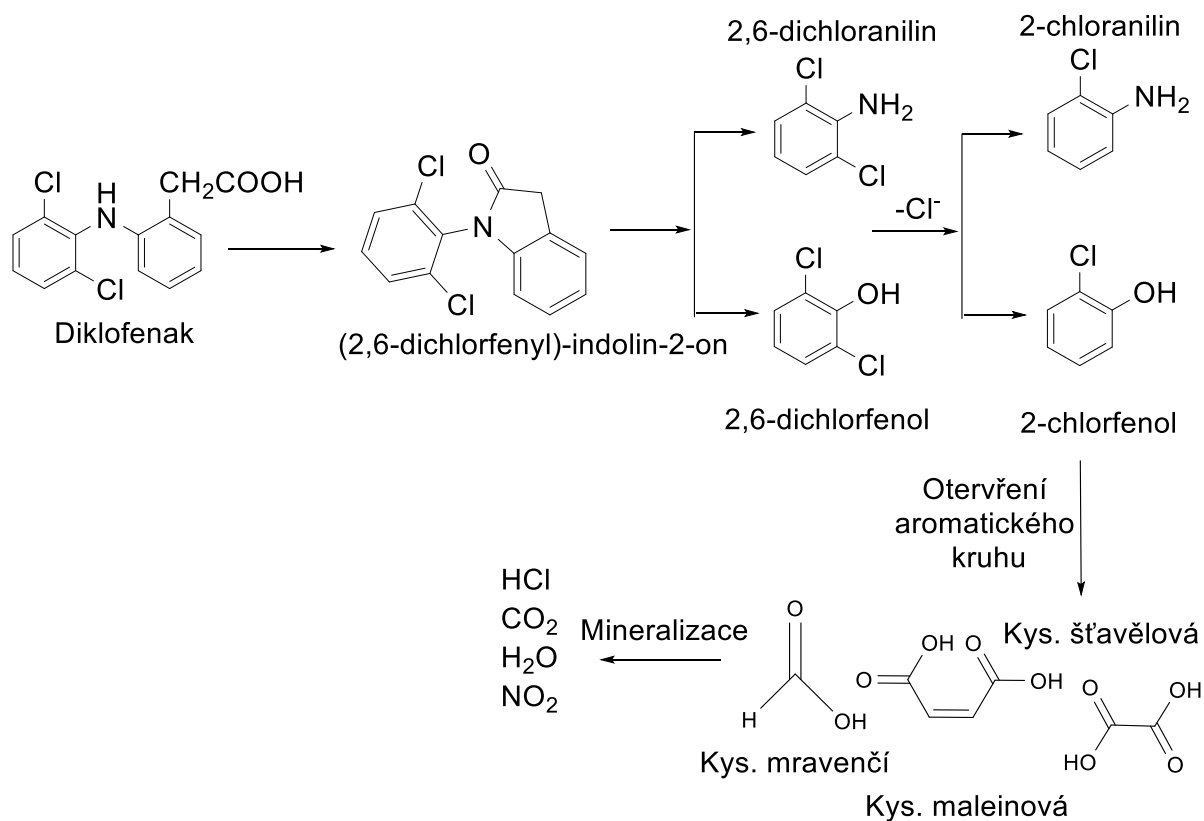
Nicméně, jak ukazuje graf na Obrázek 45, za přídavku soli Fe²⁺ k peroxidu vodíku – tedy Fentonově oxidaci – dochází ke zvýšení účinnosti odstranění jak AOX, tak i CHSK. Při molárním poměru [Fe²⁺]/[H₂O₂] = 1:98 je účinnost odstranění AOX (oproti oxidaci samotným peroxidem vodíku) zvýšena o cca 10 % a účinnost snížení CHSK dokonce až o 50 %. Nejefektivnější účinnosti odstranění AOX a CHSK bylo dosaženo s pomocí molárního poměru [Fe²⁺]/[H₂O₂] = 3:98. V tomto případě byla účinnost odstranění AOX více jak 98 % a CHSK více jak 90 %. Další zvyšování molárního poměru [Fe²⁺]/[H₂O₂] na 7:98 již nemělo na účinnost odstranění DCF (vyjádřeného parametry AOX a CHSK) výrazný vliv, viz Obrázek 45.

Získané výsledky diskutované výše napovídají, že optimální poměr pro (Fentonovu) oxidaci NaDCF je [Fe²⁺]/[H₂O₂]/[NaDCF] = 3:98:1. Za těchto podmínek a za více jak 24 hodinového intenzivního míchání dochází ke snížení AOX o 98 % a CHSK o více jak 90 %. Z toho lze usuzovat na míru oxidace NaDCF, přičemž předpokládaný mechanismus Fentonovy oxidace NaDCF, popsany v práci Bae a kol. [90], zobrazuje reakční schéma viz Obrázek 46.

Obdobně jako u Fentonovy oxidace barviva MB9 z výsledků vyplývá, že k degradaci Diklofenaku je zapotřebí použít značný přebytek [Fe²⁺]/[H₂O₂] ve srovnání se stechiometrií. Proto byla tato metoda též porovnávána s reduktivní hydrodechlorací pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni, jejíž mechanismu byl podrobněji popsán a diskutován v předchozí kapitole 4.3.1.

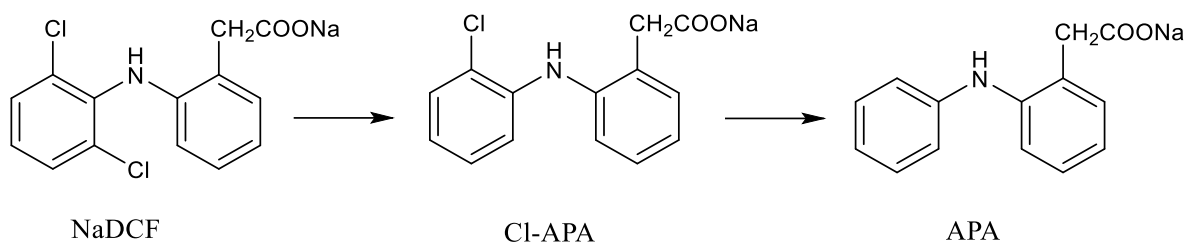


Obrázek 45 – Výsledky oxidace/Fentonovy oxidace NaDCF
(Reakční činidla H₂O₂ a FeSO₄ přidávají postupně k 1 mmol NaDCF ve 100 H₂O)



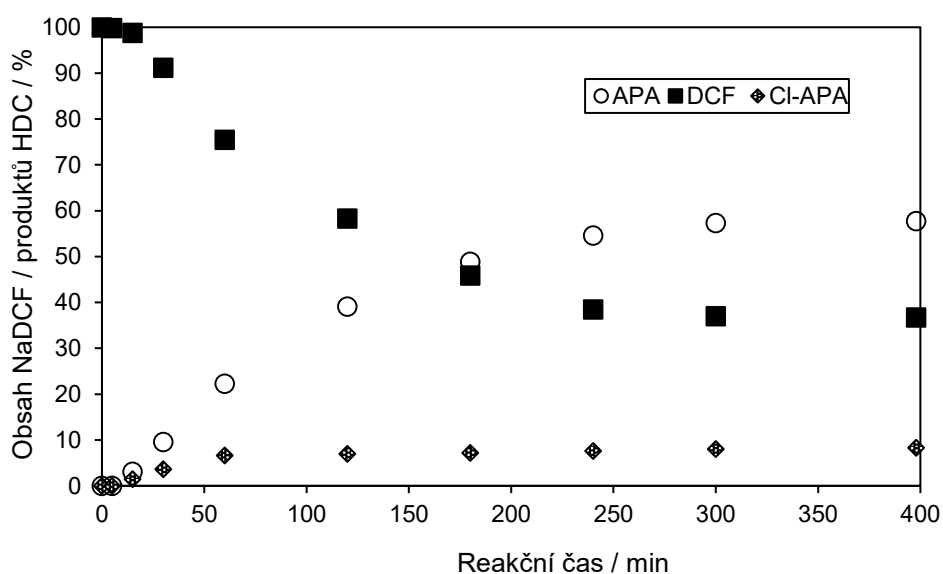
Obrázek 46 – Předpokládaný mechanismus Fentonovy oxidace léčiva Diclofenak [90]

Jak popisuje Nieto-Sandoval [109], hydrodehalogenační meziprodukt Diclofenaku je 2-(2-chloranilin)-fenylacetát (Cl-APA), který je produkovaný substitucí jednoho atomu chloru vázaného ve struktuře Diclofenaku vodíkem. Úplná hydrodehalogenace tohoto léčiva vede ke vzniku HDC produktu 2-anilinfenylacetátu (APA), viz Obrázek 47.



Obrázek 47 – Reakční schéma HDC sodné soli Diklofenaku

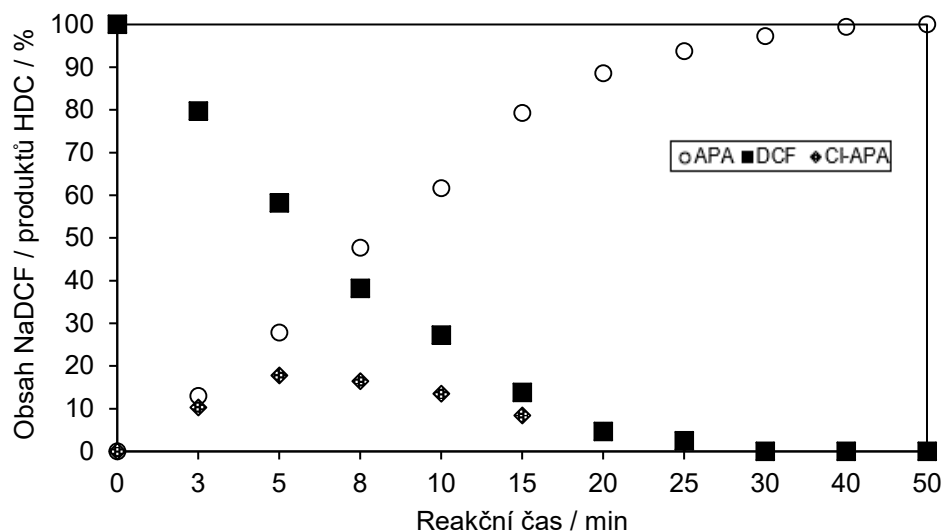
HDC sodné soli léčiva Diklofenak (1 mmol) byla ověřována s 0,37 g Raneyovy slitiny Al-Ni (6,7 mmol Al) v prostředí 33,3 mmol hydroxidu sodného. Výsledky viz Obrázek 48 a také Tabulka 10 ukázaly, že ani po 6 hodinách HDC reakce není konverze NaDCF na konečný produkt APA dokončena. Nicméně, lze konstatovat, že DCF byl odstraněn z více jak 60 %.



Obrázek 48 – Kinetika hydrodehalogenace NaDCF slitinou Al-Ni

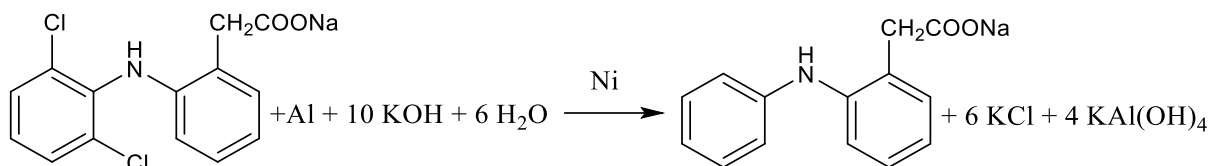
(0,11 g Al-Ni slitiny přidáváno k 0,3 mmol NaDCF + 10 mmol NaOH v 250 ml H₂O)

Další experimenty naší výzkumné skupiny [167] ukázaly, že k úplné hydrodechloraci sodné soli Diklofenaku (1 mmol) je zapotřebí 15 mmol Al (ve formě Raneyovy slitiny Al-Ni) v prostředí 75 mmol KOH, výsledky kinetického experimentu viz Obrázek 49. Za těchto podmínek dojde, dle reakčního schématu viz Obrázek 50, k úplné konverzi NaDCF na APA již po 50 minutách.



Obrázek 49 – Kinetika hydrodehalogenace NaDCF slitinou Al-Ni

(0,33 g Al-Ni slitiny přidáváno k 0,4 mmol NaDCF + 30 mmol KOH v 200 ml H₂O)



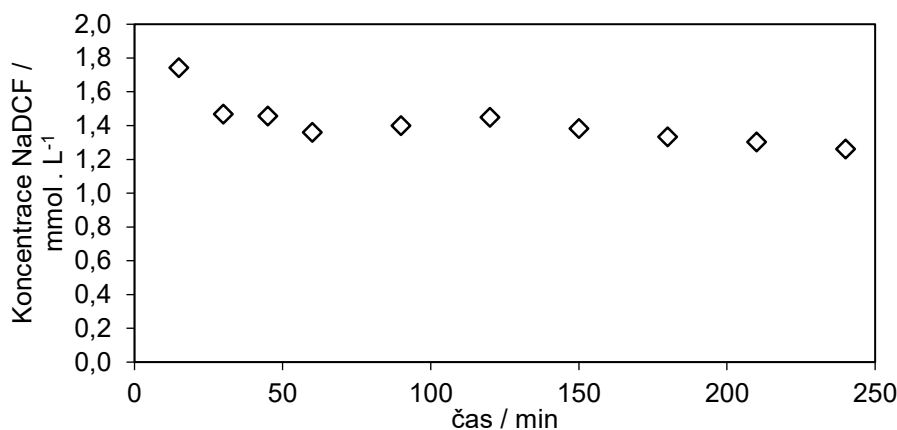
Obrázek 50 – Reakční schéma reduktivní hydrodehalogenace NaDCF Raneyovou slitinou Al-Ni

Nicméně bylo zjištěno, že minimální přebytek reaktantů pro kompletní HDC Diklofenaku po 16 hodinách intenzivního míchání při laboratorní teplotě je 10 mmol Al použitého ve formě Al-Ni slitiny a 25 mmol KOH na 1 mmol NaDCF rozpuštěného ve vodě. Jak ukazuje i Obrázek 48, při nižších množstvích Al-Ni a KOH nebo NaOH je reakční rychlost mnohem pomalejší. Konverze pomocí HDC reakce je pak silně závislá na množství produkovaného rozpustného KAl(OH)_4 nebo NaAl(OH)_4 analyzovaného s pomocí ICP-OES jako rozpuštěný Al, viz Obrázek 50.

Již dříve bylo pozorováno [158], že v případě HDC několika chlorovaných anilinů je spotřeba Raneyovy Al-Ni slitiny nižší po přidavku glukózy do reakční směsi. V případě DCF však naše výzkumná skupina pozorovala, že přidání glukózy do reakční směsi zpomalí rychlost HDC [167]. Pokusy o snížení potřebného množství Al-Ni přidáním glukózy působící jako promotor tvorby vysoce reaktivních nanočástic Ni^0 nebyly úspěšné [158]. Tato skutečnost by mohla naznačovat možný mechanismus HDC Diklofenaku, který není založen na reakci s aktivovaným vodíkem adsorbovaným na povrchu niklu [158], ale se vši pravděpodobností je způsoben niklem katalyzovaným redukčním působením hliníku v alkálii po adsorpci DCF na

povrch slitiny Al-Ni [159] (redukce na galvanickém článku tvořeném Al/Ni, viz Obrázek 37 vlevo).

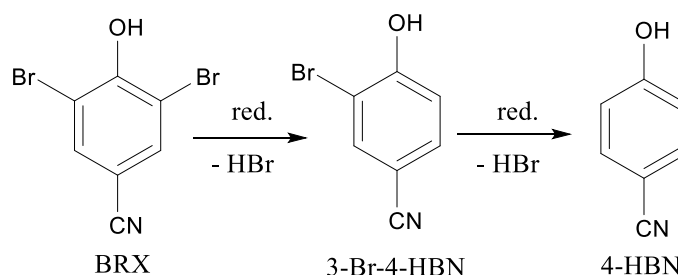
Sorpční experiment (rychlost sorpce viz Obrázek 51 a také Tabulka 11) NaDCF na Raneyovu Al-Ni slitinu ukazuje, že tato slitina je schopna částečně sorbovat Diklofenak. Účinnost adsorpce testovaného léčiva na povrchu Al-Ni z neutrálního 2mM vodného roztoku sodné soli DCF (0,4 mmol) za použití 1,65 g/l Raneyovy slitiny Al-Ni je po 30 minutách intenzivního míchání cca 25 %. Tyto výsledky pravděpodobně potvrzují výše popisovaný vliv adsorpce DCF na povrch Al-Ni slitiny potřebný k následné reakci HDC na povrchu této slitiny dle navrhovaného mechanismu viz Obrázek 50.



Obrázek 51 – Kinetika sorpce NaDCF na Al-Ni slitinu
(Přídavek 0,35 g Al-Ni k 0,4 mmol NaDCF v 200 ml H₂O)

4.3.3 Chemická degradace herbicidu Bromoxynil

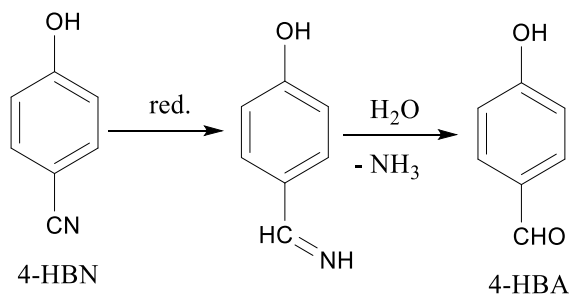
V předchozím výzkumu [154] se Devardova slitina (Dev. slit.) neosvědčila pro HDC chlorovaných aromatických derivátů. Nicméně bylo ověřeno, že Devardova slitina Al-Cu-Zn je vhodná pro hydrodebromace (HDB) bromovaných aromatických kontaminantů jako je např. 2,4,6-tribromfenol [123]. Proto byla v této disertační práci testována možnost HDB herbicidu 3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitrilu (Bromoxynilu, BRX) rozpuštěného v alkalickém vodném roztoku pomocí Devardovy slitiny. Bylo provedeno srovnání účinnosti HDB zmíněného pesticidu pomocí elektropozitivních kovů, různých slitin mědi obsahujících elektropozitivní kovy a/nebo NaBH₄. Výsledky (srovnání dále viz Obrázek 54) ukazují, že Devardova slitina (Dev. slit.) Al-Cu-Zn (50-45-5 %) vykazuje již po sto minutách intenzivního míchání příslušné reakční směsi při laboratorní teplotě a atmosférickém tlaku vysokou účinnost HDB (viz Tabulka 12 strana 52 a dále Obrázek 54 a 55). Reakční schéma na Obrázek 52 zobrazuje úplnou hydrodebromaci Bromoxynilu pomocí Devardovy slitiny v prostředí vodného hydroxidu sodného.



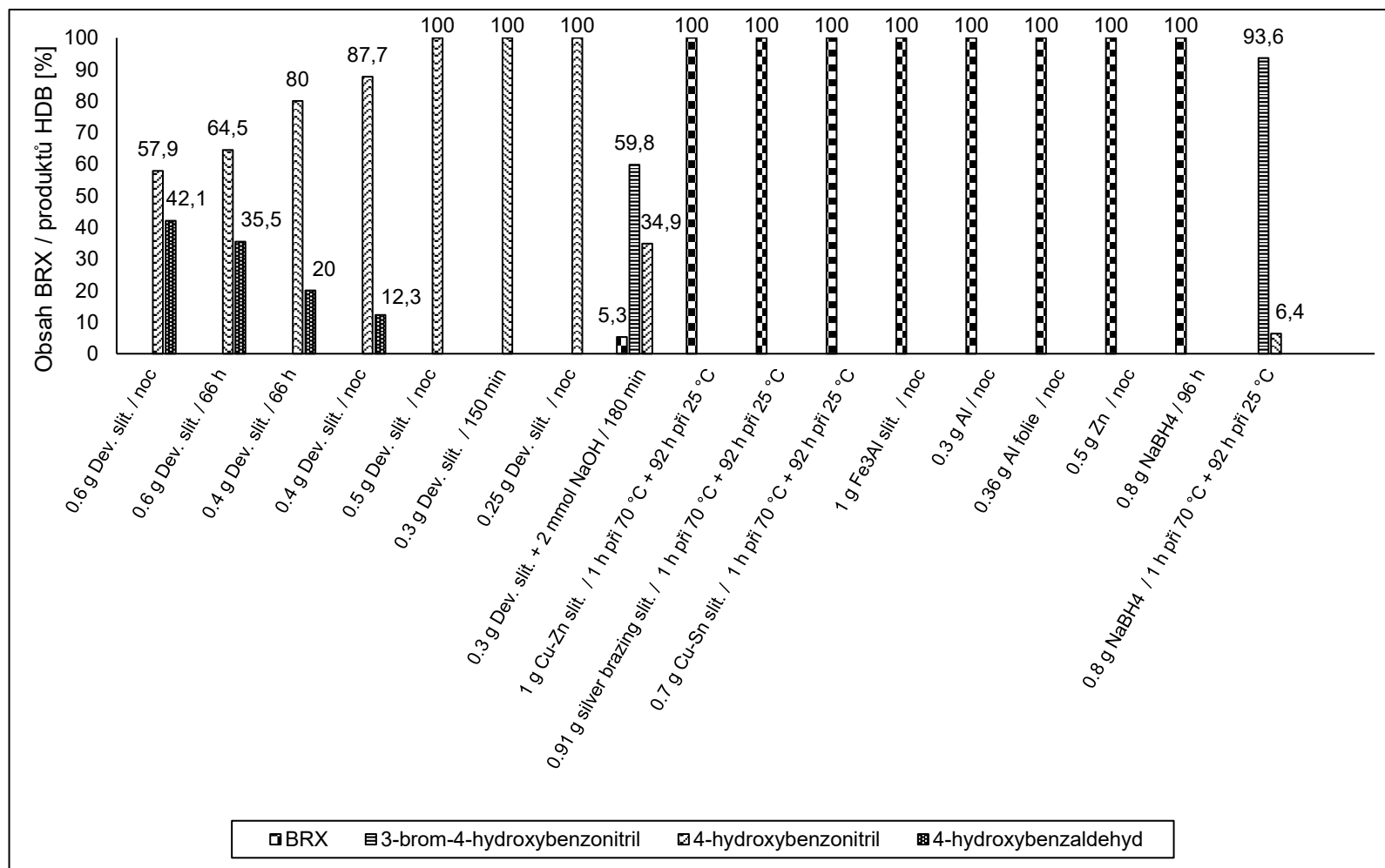
Obrázek 52 – Úplná hydrodebromace BRX probíhající přes meziprodukt 3-brom-4-hydroxybenzonitril (3-Br-4-HBN) na 4-hydroxybenzonitril (4-HBN)

Jiná testovaná redukční činidla (výsledky viz Tabulka 14, strana 56, případně Obrázek 54 dále) nejsou pro hydrodebromaci BRX účinné ani při zvýšené teplotě. Práškový hliník, slitina Fe₃Al nebo zinek bez spolupůsobení mědi vykazovaly nulovou účinnost hydrodebromace Bromoxynilu. Podobně je BRX inertní vůči působení práškové elementární mědi a dalších testovaných sloučenin mědi bez přidaného redukčního činidla. Jediný tetrahydridoboritan sodný bez přídavku mědi dokáže při zvýšených teplotách způsobit dílčí HDB Bromoxynilu. Přídavkem mědi ke zmíněnému NaBH₄ je pak HDB u BRX při zvýšené teplotě kompletně dokončena. Tato zjištění jsou v souladu s předchozími výsledky týkajícími se HDB 2,4,6-tribromfenolu [123].

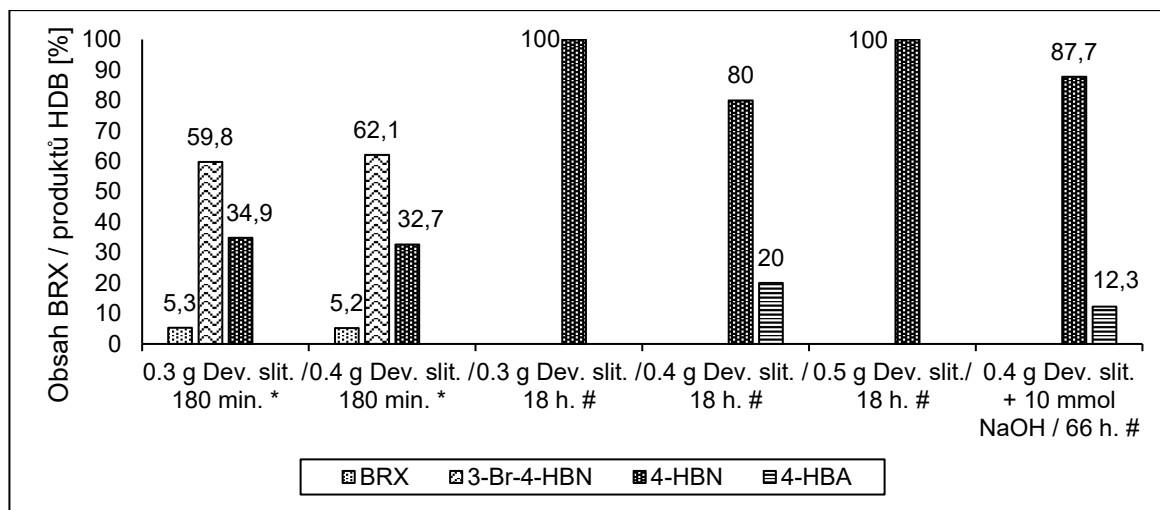
Kromě výše zmíněné velmi efektivní HDB Bromoxynilu pomocí Devardovy slitiny byla také za určitých podmínek (především přebytku redukčního činidla) pozorována produkce 4-hydroxybenzaldehydu (4-HBA), který vznikal redukcí kyan-skupiny (viz Obrázek 53). K tomuto jevu docházelo v případě prodloužených reakčních časů a/nebo použitím přebytku Devardovy slitiny (srovnání viz Obrázek 54 a také viz Tabulka 12 strana 53). Tato redukce C≡N vazby byla již popsána i dříve, avšak za přísně bezvodých podmínek pomocí katalyzátoru na bázi niklu [168] nebo hydridů hliníku [169]. Dosud však nebyla zaznamenána mědí katalyzovaná redukce kyan-skupiny ve vodných roztocích při laboratorní teplotě. Experimenty s výsledky produkce 4-HBA viz Obrázek 55 a ¹H NMR spektrum dokládající účinnost Devardovy slitiny a tvorby 4-HBN a 4-HBA viz Příloha C.



Obrázek 53 – Redukce kyan skupiny v 4-HBN (4-hydroxybenzonitril) na 4-HBA (4-hydroxybenzaldehyd)



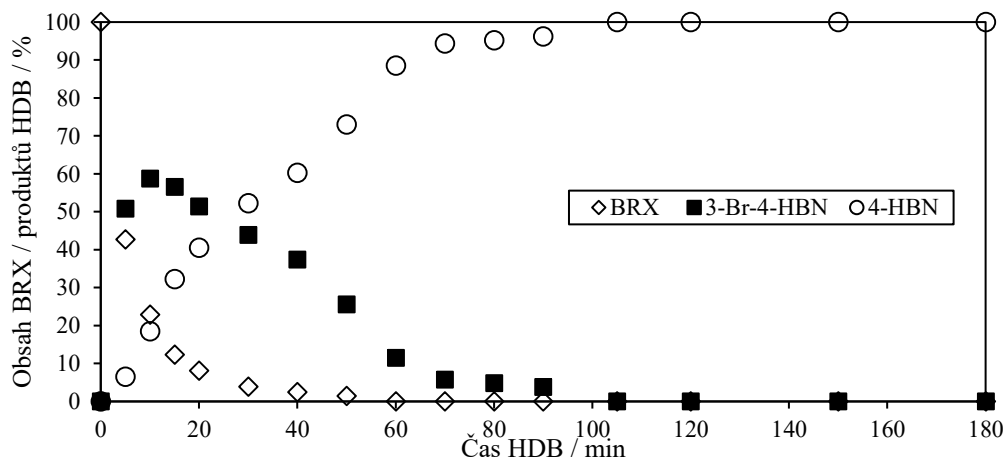
Obrázek 54 – Účinnosti různých elektropozitivních kovů, slitin a NaBH₄ pro HDB Bromoxynilu
(Množství redukčních činidel přidáno do roztoku 0,5 mmol BRX + 10 mmol NaOH ve 100 ml H₂O)



Obrázek 55 – HDB Bromoxynilu pomocí Devardovy slitiny v prostředí NaOH³⁰

(Množství Dev. slit. přidáno do roztoku: *0,5 mmol BRX + 2 mmol NaOH ve 100 ml H₂O; #0,5 mmol BRX + 10 mmol NaOH ve 100 ml H₂O)

Rychlost hydrodebromace BRX Devardovou slitinou byla testována s 3 gramy Devardovy slitiny na jeden litr 5 mM BRX ve 100 mM vodném roztoku NaOH (viz Obrázek 56). Již po cca 30 minutách intenzivního míchání byla pozorována tvorba meziprojektu HDB 3-Br-4-HBN a po cca 120 minutách byla kompletně dokončena hydrodebromace za tvorby produktu 4-HBN. Pro úplnou hydrodebromaci 1 molu BRX je tedy nutné použít 10 mol Al ve formě Devardovy slitiny a 20 mol NaOH.



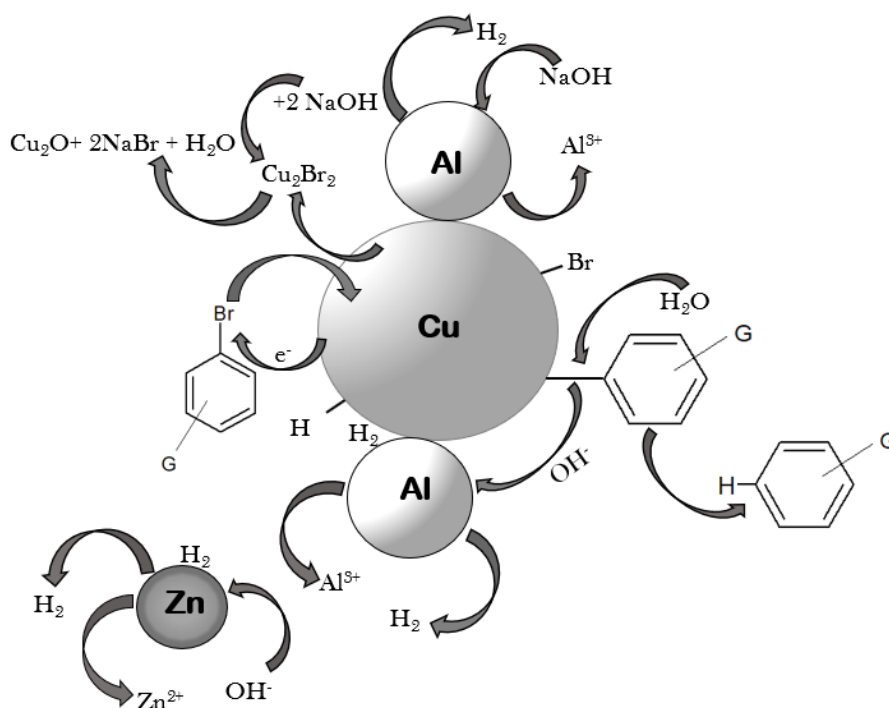
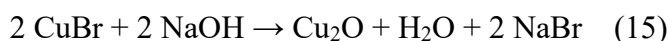
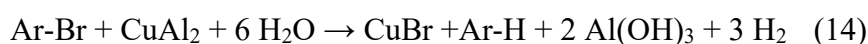
Obrázek 56 – Kinetika HDB Bromoxynilu pomocí Devardovy slitiny

(Dev. slitina v množství 3 g/l přidána k 5mM BRX v 100mM NaOH)

Komerční Devardova slitina se skládá ze směsi khatyrkitu CuAl₂ (cca 96 %), zinku (cca 2 %) a ternárního systému hliník-měď-zinek (cca 2 %), viz dále Obrázek 63d. Jak popisuje předchozí výzkum [123,154], Devardova slitina se v prostředí vodného zředěného

³⁰ Experimenty 1 a 2 zleva provedl doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D., označení 2003TW1 a 2003TW2

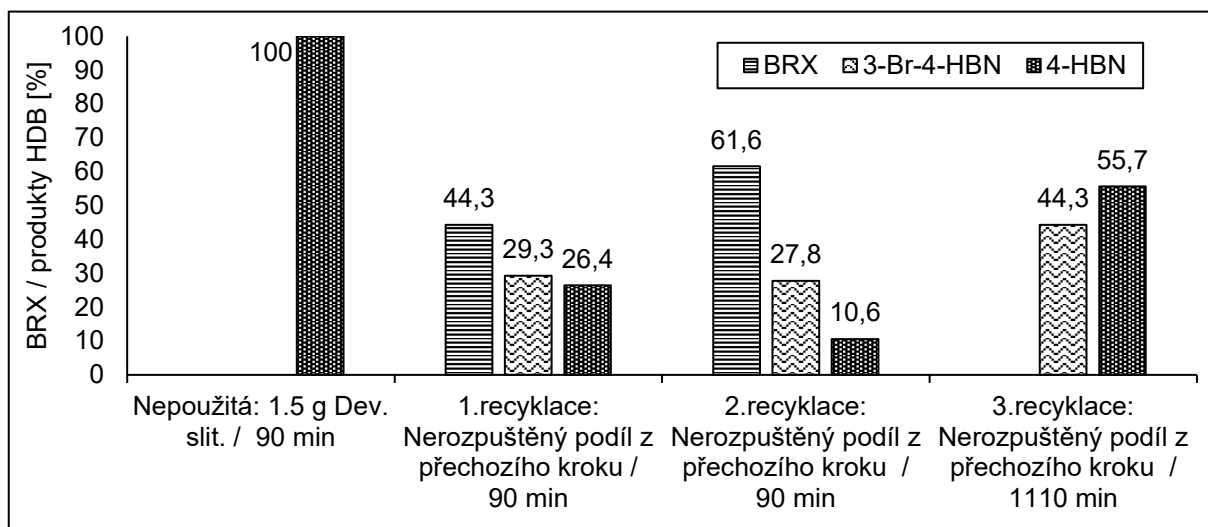
roztoku NaOH přeměňuje na hydroxid hlinitý ($\text{Al}(\text{OH})_3$), zaccagnait (hydroxid uhličitán zinečnato-hlinitý, $\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_3$) a oxid měďný (Cu_2O) či dokonce tenorit, tj. oxid měďnatý (CuO), což je ve vodném roztoku doprovázeno hydrodehalogenací vybraných halogenovaných aromatických sloučenin. Nerozpustný podíl Cu kalu po hydrodehalogenaci je tedy složen převážně z odpovídajících (hydr)oxidů Cu a Al. Podobně jako v případě navrhovaného mechanismu hydrodechlorace chlorovaných derivátů pomocí Devardovy slitiny [154], lze tvorbu Cu_2O během hydrodebromace BRX vysvětlit oxidací mědi ve výchozím khatyrkitu a produkcí CuBr jako meziprojektu, který v alkalickém roztoku hydrolyzuje na Cu_2O , viz rovnice (14) a (15). Mechanismus HDB pomocí Devardovy slitiny popisuje Obrázek 57.



Obrázek 57 – Mechanismus HDB pomocí Devardovy slitiny [154]

I přesto, že by mohlo být dále blíže optimalizováno přesné množství Devardovy slitiny pro HDB Bromoxynilu, namísto toho byla, z důvodu ekonomické stránky procesu, testována možnost recyklovatelnosti použité Devardovy slitiny s již nižším obsahem nespoteřebovaného hliníku. Získané výsledky viz Obrázek 58 (a blíže také Tabulka 13 – Experiment I) demonstrují, že při opakovaném využití (recyklaci) Devardovy slitiny dochází ke snížení účinnosti HDB Bromoxynilu. Lze tedy předpokládat, že pozorovaný pokles aktivity použité Devardovy slitiny

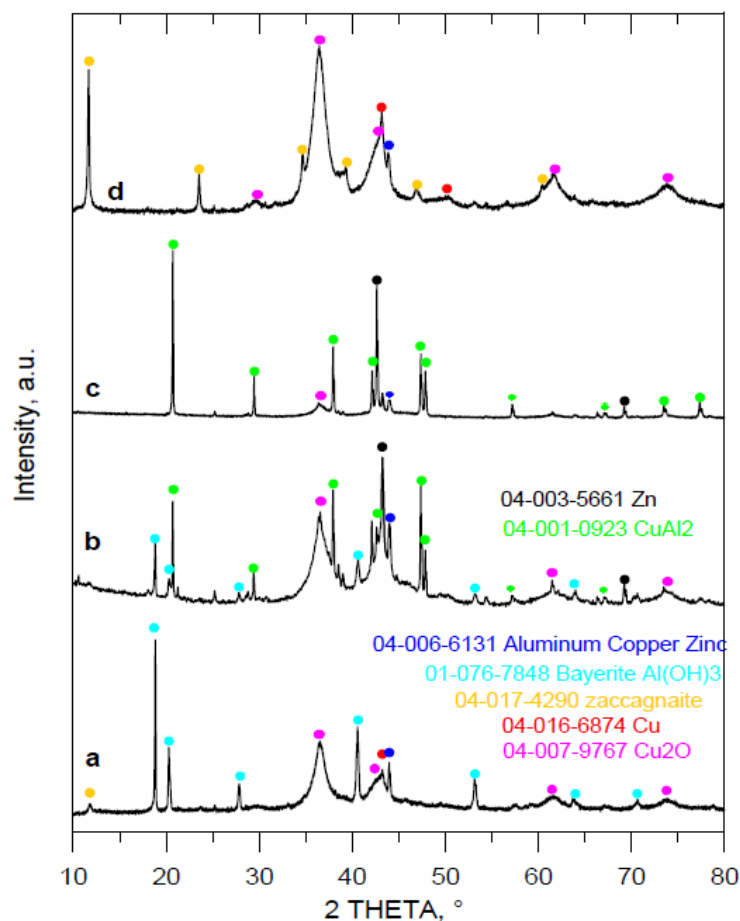
v procesu hydrodebromace Bromoxynilu je pravděpodobně způsoben nedostatkem redukčního činidla (hliníku) ve znovu použitém nerozpuštěném podílu použité Devardovy slitiny.



Obrázek 58 – Srovnání účinnosti HDB pomocí komerční a recyklované Devardovy slitiny

(Dev slit. přidána do vodného roztoku 2,5 mmol BRX + 50 mmol NaOH ve 100 ml H₂O)

Oxidace původních kovů tvořících Devardovu slitinu je samozřejmě doprovázena změnami ve struktuře tohoto redukčního činidla na bázi mědi. Jak uvádí naše publikace [156], dle XRD je v nerozpuštěném podílu i po čtyřnásobném použití Devardovy slitiny (Obrázek 58) stále přítomno ještě cca 8 % nezreagované trimetalické slitiny Al-Cu-Zn, dále pak 85 % Cu₂O, 6 % elementární Cu a 1 % zaccagnaitu. Obrázek 59 porovnává složení různého množství Devardovy slitiny po 16 hodinách působení intenzivního míchání s 5mM BRX ve 100 mM NaOH (ve všech případech byla pozorována úplná konverze HDB na 4-HBN). Obrázek 59a-b ilustruje nerozpuštěný zbytek získaný působením 0,5 g (nebo 0,6 g) Devardovy slitiny na 100 ml 5mM BRX ve 100 mM NaOH za vzniku 42,1 % 4-HBA a 57,9 % 4-HBN. Jak napovídá XRD difraktogram viz Obrázek 59c, přidavek NaBH₄ k Devardově slitině významně inhibuje korozi Cu-Al, a to tak, že i po 16 hodinách působení nebyla v nerozpuštěném zbytku pozorována kovová Cu.

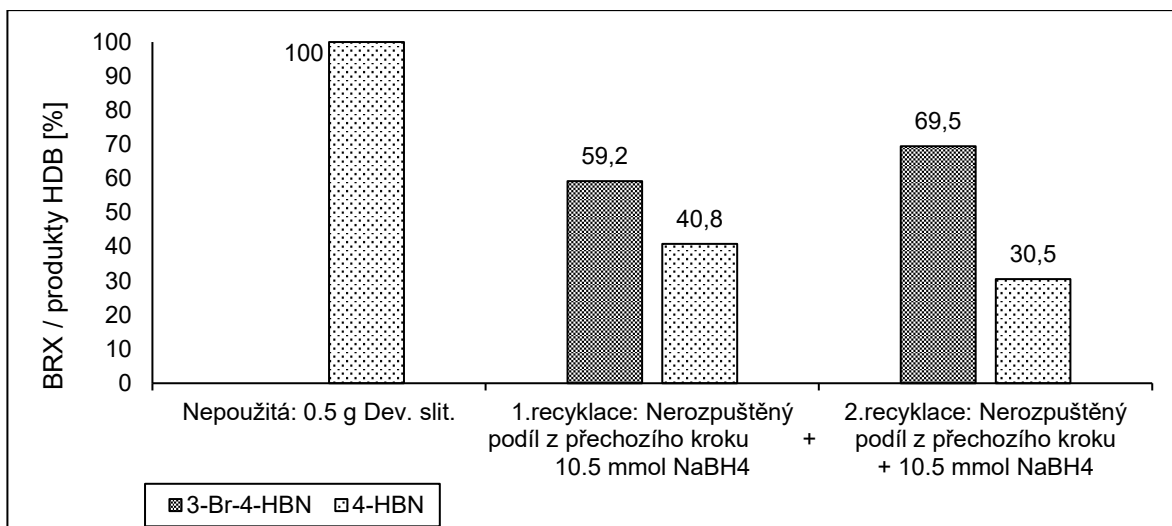


Obrázek 59 – Rentgenové difraktogramy nerozpuštěných zbytků různého množství Devardovy slitiny použité pro HDB 5mM BRX rozpuštěného ve 100mM vodném NaOH po 16 hodinách působení ³¹

a) 0,5 g/100 ml; b) 0,6 g/100 ml; c) 0,3 g/100 ml (+ 0,8 g NaBH₄); d) 2,7 g Dev. slit. po 180 minutách působení na 5mM BRX ve 100mM NaOH (900 ml) a po následných 16 hodinách působení na 5mM BRX ve 100mM NaOH ve 100 ml

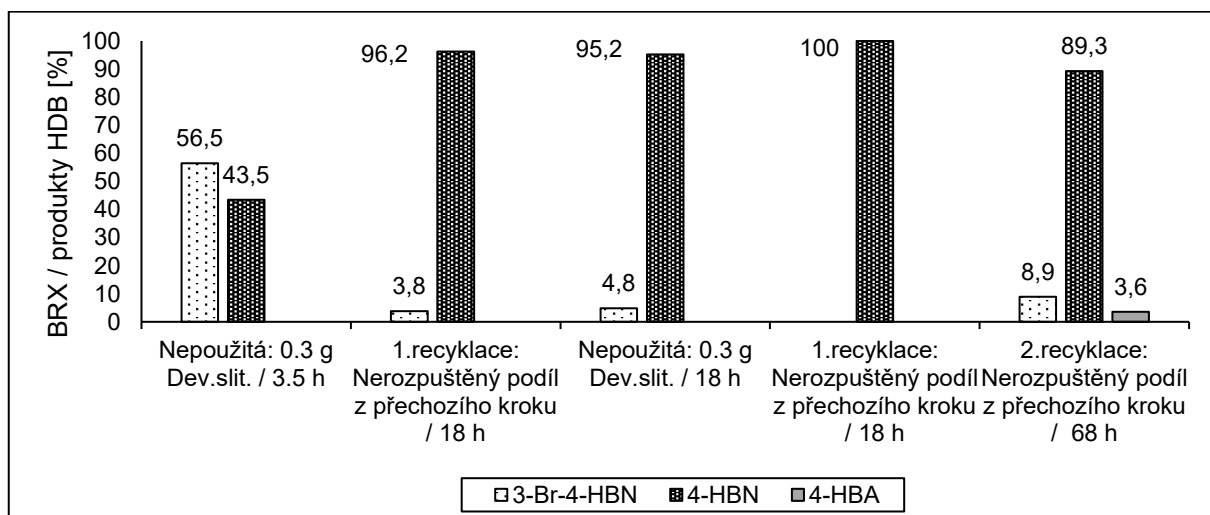
Na základě uvedených informací byla jako potenciální metoda recyklace použité Devardovy slitiny testována aplikace činidla schopného redukovat jak produkované oxidy mědi, tak i vazby C-Br. Efektivní výsledky pak poskytoval přidavek tetrahydridoboritanu sodného a také prodloužení reakčních časů HDB. To vedlo k částečné konverzi BRX na 4-HBN přes meziprodukt 3-Br-4-HBN i v případě třikrát použité (dvakrát recyklované) Devardovy slitiny (Obrázek 60 a také Tabulka 13 – Experiment VIII). Následné experimenty byly zaměřeny na optimalizaci podmínek umožňujících HDB Bromoxynilu pomocí recyklované Devardovy slitiny. Tyto pokusy zahrnovaly změnu přebytku NaBH₄ a reakční doby. Nicméně, v žádných z těchto případů nebylo dosaženo 100% konverze BRX na 4-HBN (výsledky viz Tabulka 13, strana 53).

³¹ Zaccagnait = Zn₄Al₂CO₃(OH)₁₂·3H₂O



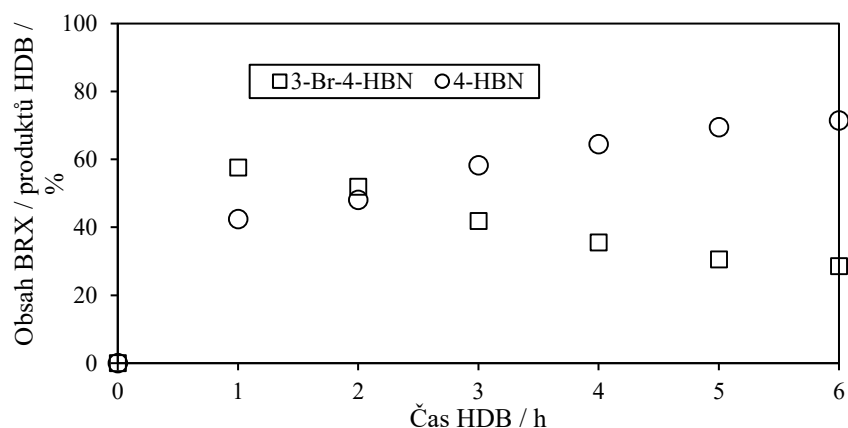
Obrázek 60 – Efekt NaBH₄ na recyklaci Devardovy slitiny po 18 hodinách intenzivního míchání
(Dev. slit. přidána do roztoku obsahujícího 2,5 mmol BRX + 50 mmol NaOH ve 100 ml H₂O)

Byly zkoumány i účinky spolupůsobení NaBH₄ a komerční Devardovy slitiny v procesu hydrodebromace BRX. Pro tento soubor experimentů byl použit vodný roztok 5mM BRX v mírně nižším přebytku (20mM) NaOH s cílem potlačit stabilizující účinek NaOH na používaný NaBH₄. Získané výsledky (viz Obrázek 61 a Tabulka 13 – Experiment III a IV) dokumentují, že snížení přidaného množství NaOH spolu s přidavkem NaBH₄ k nepoužité Devardově slitině významně snižuje rychlost HDB Bromoxynilu a také rychlost rozpouštění hliníku. To se zdá být přínosem pro potenciální recyklaci Devardovy slitiny, i když při druhé recyklaci použité Devardovy slitiny i za spolupůsobení NaBH₄ nedojde k úplné konverzi BRX ani po 68 hodinách působení (prodloužení reakční doby navíc způsobí následnou redukci kyanoskupiny namísto HDB).



Obrázek 61 – Vliv opakované aplikace Devardovy slitiny za spolupůsobení NaBH₄
(Dev. slit. přidána do roztoku obsahujícího 2,5 mmol BRX + 2 mmol NaOH + 21 mmol NaBH₄ ve 100 ml H₂O)

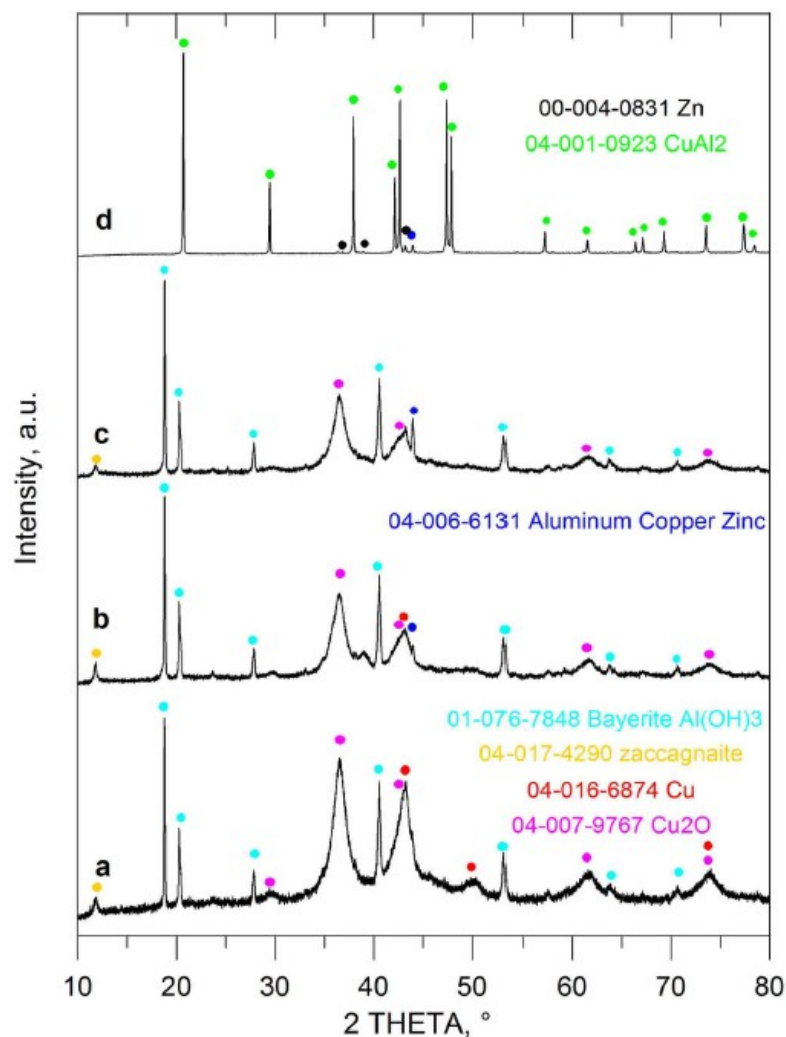
Na základě dat získaných v těchto experimentech byla také zkoumána reakční kinetika HDB Bromoxynilu pomocí Devardovy slitiny za spolupůsobení NaBH_4 (viz Obrázek 62). Data naznačují, že konverze BRX na 3-Br-4HBN pomocí Devardovy slitiny a NaBH_4 lze dosáhnout za méně než 1 hodinu, ale následující konverze 3-Br-4-HBN na 4-HBN je pomalá. Dále lze dle XRD dat konstatovat, že Devardova slitina použitá spolu s NaBH_4 po 2-6 hodinách působení vykazuje výrazný pokles obsahu CuAl_2 spolu s tvorbou malého množství mědi a Cu_2O .



Obrázek 62 – Rychlost debromace BRX pomocí Devardovy slitiny a NaBH_4
(7,1 g/l Dev. slit. přidáno do 5mM BRX v 20mM NaOH za spolupůsobení 8 g/l NaBH_4)

V souladu s výše uvedenými daty bylo zjištěno, že spolupůsobení NaBH_4 a Devardovy slitiny v procesu HDB (viz Obrázek 61) je o něco méně aktivní ve srovnání s nepoužitou slitinou v přebytku NaOH (srovnání viz Obrázek 56). Jak naznačují provedené experimenty, zvýšení obsahu mědi ve znovu použité Devardově slitině je způsobeno *in situ* redukcí Cu_2O pomocí NaBH_4 a nemá významný katalytický vliv na hydrodebromaci BRX (XRD zobrazuje Obrázek 63).

Pro srovnání s hydrodebromačním účinkem Devardovy slitiny byly dále studovány i další redukční činidla jako je například Arndova slitina (40 % Mg a 60 % Cu), Cu-Sn či Cu-Zn slitina, prášková měď nebo nanočástice mědi, Ullmannova měď či oxidy mědi (CuO a Cu_2O). Vedle toho byly testovány i metody *in situ* redukce mědi z vodného roztoku CuSO_4 pomocí NaBH_4 . Jak ukazují výsledky, čistá prášková nano/měď vykazovala nulovou účinnost hydrodebromace BRX, ovšem za spolupůsobení NaBH_4 poskytovala mírně vyšší účinnost hydrodebromace. Podobně tomu tak bylo i u Arndovy slitiny Mg-Cu. Vedle toho ve srovnání s Devardovou slitinou se bronz, mosaz či Ullmannova Cu ukázaly pro HDB BRX mnohem méně účinné, jelikož i za spolupůsobení NaBH_4 nedošlo k úplné konverzi BRX na 4-HBN. Uváděné výsledky jsou prezentovány viz Obrázek 64 a blíže také viz Tabulka 14, strana 56.

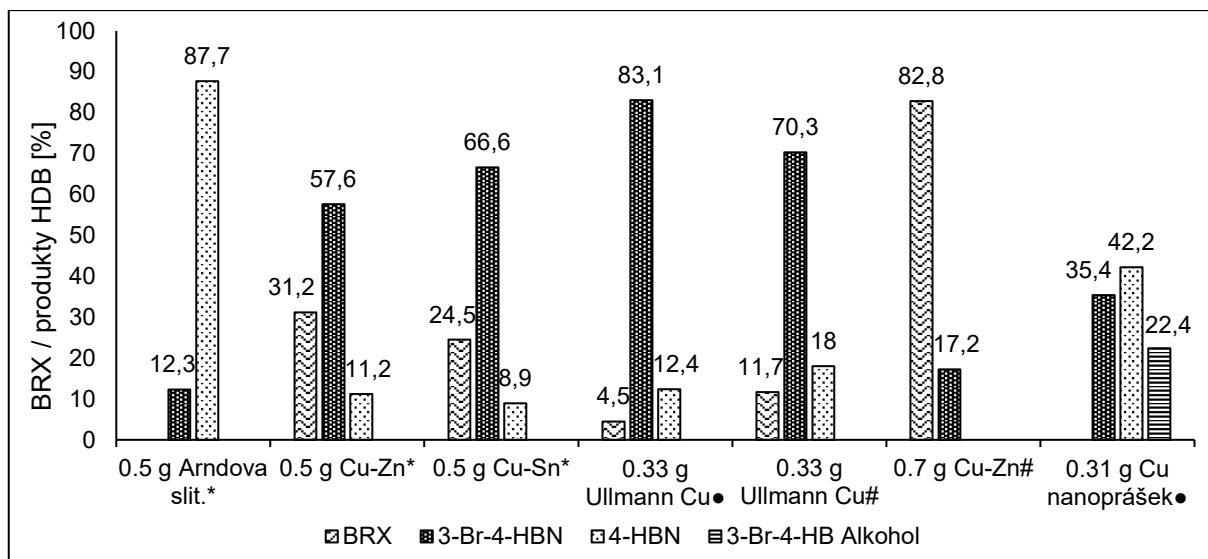


Obrázek 63 – Porovnání XRD Devardovy slitiny a Devardovy slitiny za spolupůsobení NaBH_4 v procesu HDB³²

d) nepoužitá; c) HDB přes noc s 5mM BRX v 100mM NaOH; b) recyklována z kroku c a následně použita pro HDB přes noc s 5mM BRX v 100mM NaOH a za spolupůsobení NaBH_4 ; a) recyklována z kroku b a použita pro reakci přes noc s 5mM BRX v 100mM NaOH za spolupůsobení NaBH_4

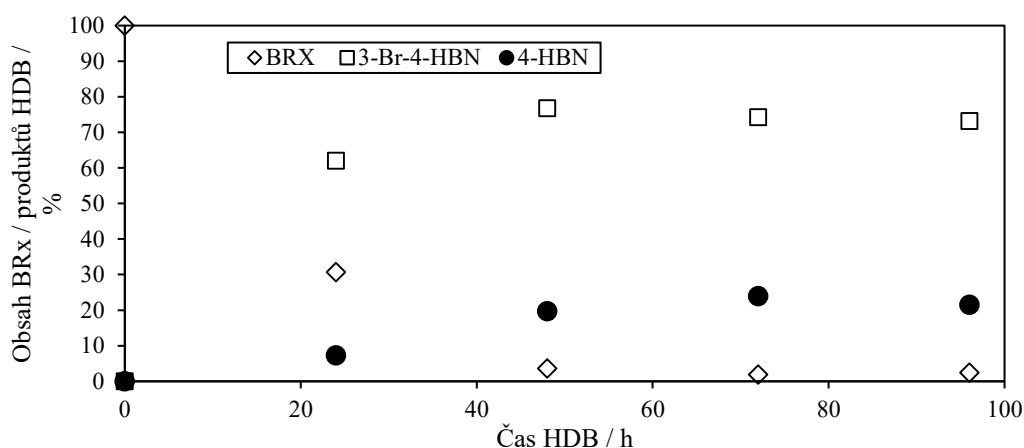
Kontrolní sada experimentů testujících hydrodebromaci BRX pomocí práškové mědi za současného přídavku NaBH_4 ukazuje, že dochází (cca po 3 dnech) k debromaci BRX do prvního kroku a konverze BRX na meziprodukt 3-Br-4-HBN je velmi pomalá a ani po 96 hodinách nedojde ke 100% přeměně na 4-HBN (viz Obrázek 65, ^1H NMR spektrum viz Příloha C). Na druhou stranu pomocí samotného NaBH_4 bez využití práškové Cu neprobíhá HDB Bromoxynilu ani po 96 hodinách reakce (výsledky zmiňovaná Tabulka 14 strana 57).

³² Zaccagnait = $\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$



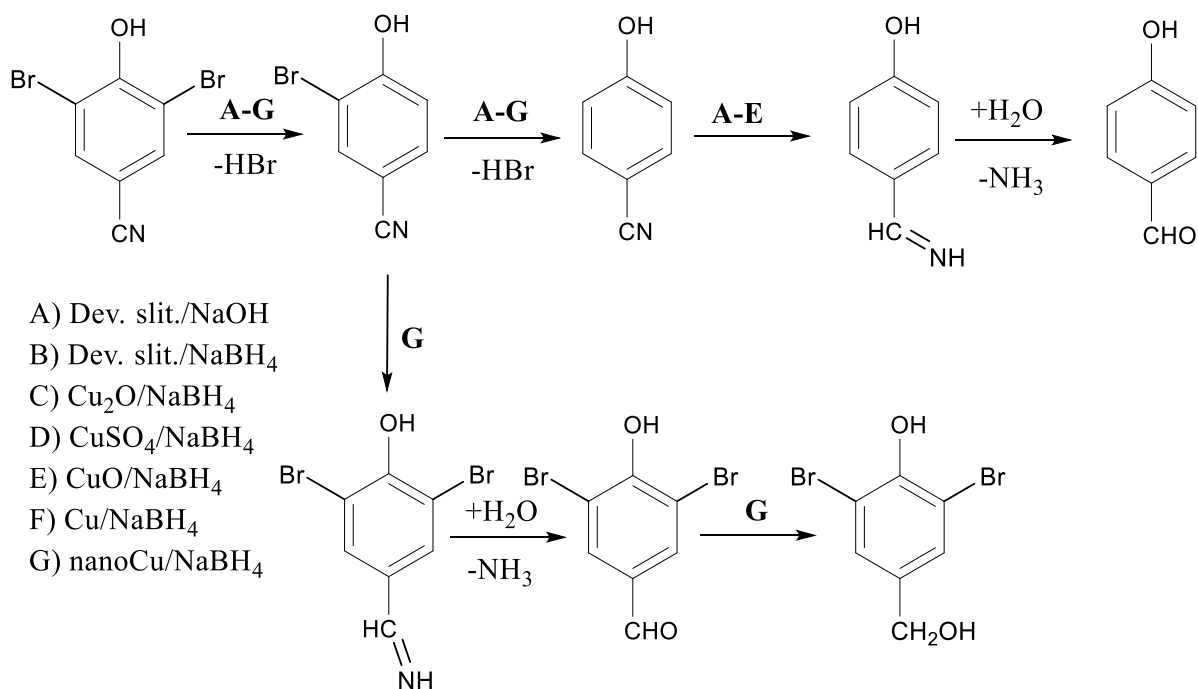
Obrázek 64 – Účinek různých zdrojů Cu na HDB BRX za spolupůsobení NaBH₄

(18 h míchání. Množství HDB činidel přidáno do roztoku: *0,5 mmol BRX + 10 mmol NaOH ve 100 ml H₂O + přídavek 5 mmol NaBH₄; ●0,5 mmol BRX + 2 mmol NaOH ve 100 ml H₂O + přídavek 21 mmol NaBH₄; #0,5 mmol BRX ve 100 ml CH₃OH + přídavek 21 mmol NaBH₄)



Obrázek 65 – Rychlost HDB Bromoxynilu (5mM) v prostředí 20mM NaOH pomocí práškové Cu (3,4 g/l) a NaBH₄ (8 g/l)

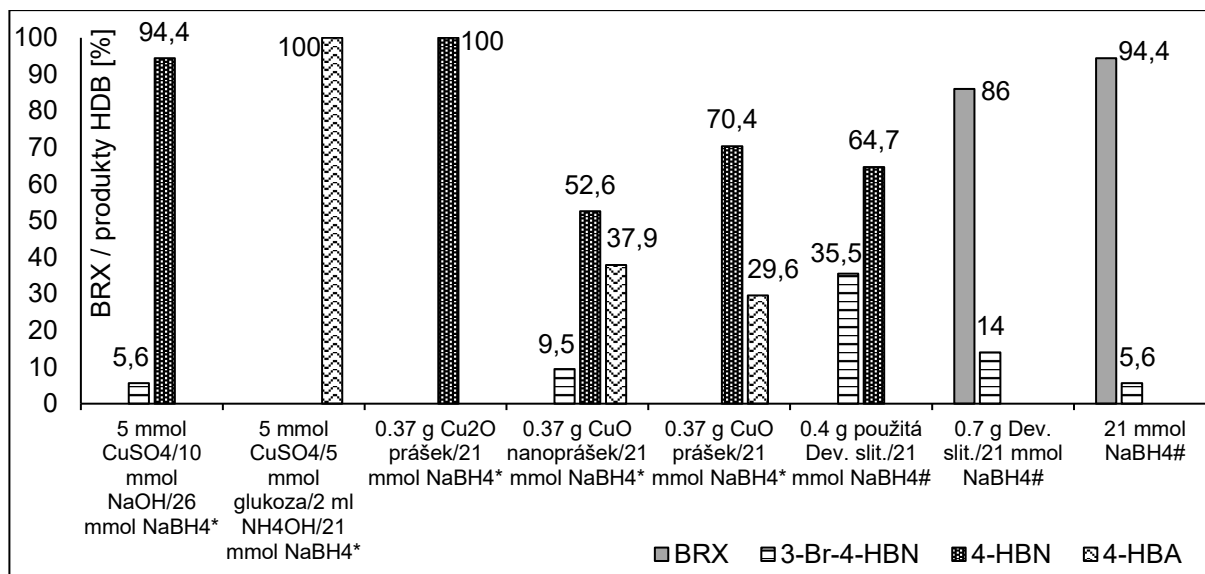
Aplikace nanočástic Cu místo práškové mědi pak za spolupůsobení NaBH₄ zvyšuje reakční rychlost HDB (viz Obrázek 64), což lze očekávat vzhledem k mnohem vyššímu specifickému povrchu nanočástic. Vzniká však významné množství nového produktu redukce, a to 3-brom-4-hydroxybenzylalkoholu. Navrhovaná reakční cesta této neočekávané redukce je znázorněna na reakčním schématu, který zobrazuje Obrázek 66. ¹H NMR spektrum dokládající dosažené výsledky účinnosti nano Cu⁰/NaBH₄ při HDB BRX za současné produkce 3-Br-4-HBAlkoholu viz Příloha C.



Obrázek 66 – Reakční cesty hydrodebromace BRX pomocí různých redukčních činidel

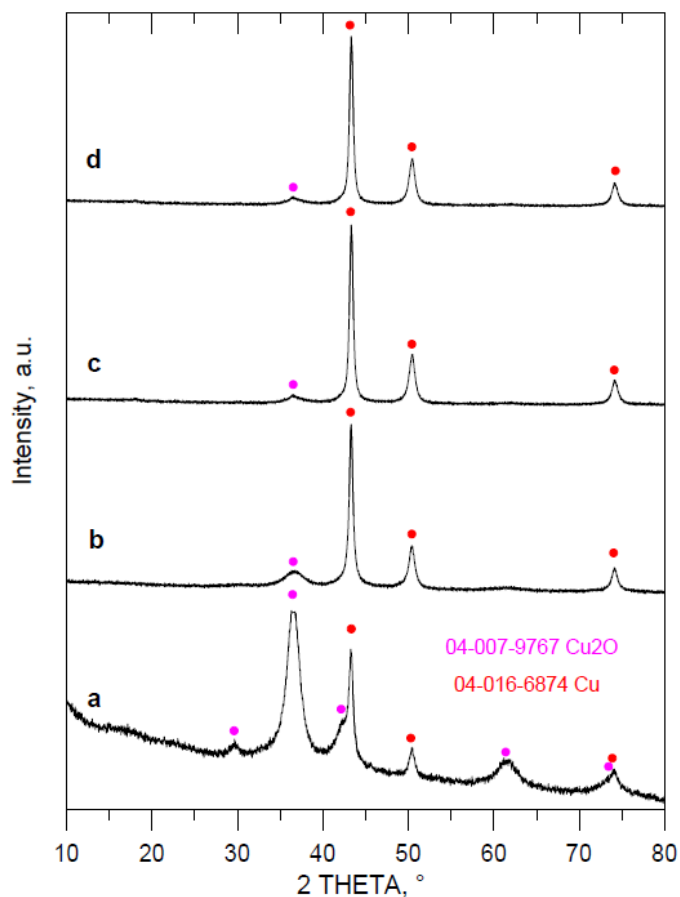
Použitím Cu₂O jako katalyzátoru na bázi Cu bylo pomocí redukčního činidla NaBH₄ dosaženo 100% konverze na 4-HBN po 18 hodinách intenzivního míchání (Obrázek 67 a blíže Tabulka 14). Kompletní HDB reakce je doprovázena tvorbou směsi nano/částic kovové mědi a Cu₂O (XRD viz Obrázek 68). Rychlost HDB Bromoxynilu pomocí Cu₂O/NaBH₄ pak znázorňuje Obrázek 69. Z těchto výsledků vyplývá, že za daných podmínek dochází k úplné HDB Bromoxynilu po cca 30 hodinách.

Výsledky hydrodebromace BRX s využitím systému CuO/NaBH₄ znázorňuje Obrázek 67. Zajímavé je, že kombinace nanočástic CuO s NaBH₄ je znatelně horší redukční systém než práškový CuO/NaBH₄, jelikož docházelo k produkci 9,5 % meziprojektu 3-Br-4-HBN spolu s požadovaným dehalogenovaným 4-HBN. HDB Bromoxynilu s práškovým CuO/NaBH₄ produkovala 70,4 % 4-HBN a 29,6 % 4-HBA – v tomto případě docházelo k úplné dehalogenaci BRX. Nebyl tedy zaznamenán pozitivní vliv předpokládaného vyššího specifického povrchu nanopráškového CuO na HDB Bromoxynilu. Avšak vzhledem k nižší selektivitě a nižší účinnosti HDB pomocí CuO/NaBH₄ ve srovnání s Devardovou slitinou nebo Cu₂O/NaBH₄, nebyl proto dále zmíněný redukční systém CuO/NaBH₄ zkoumán.



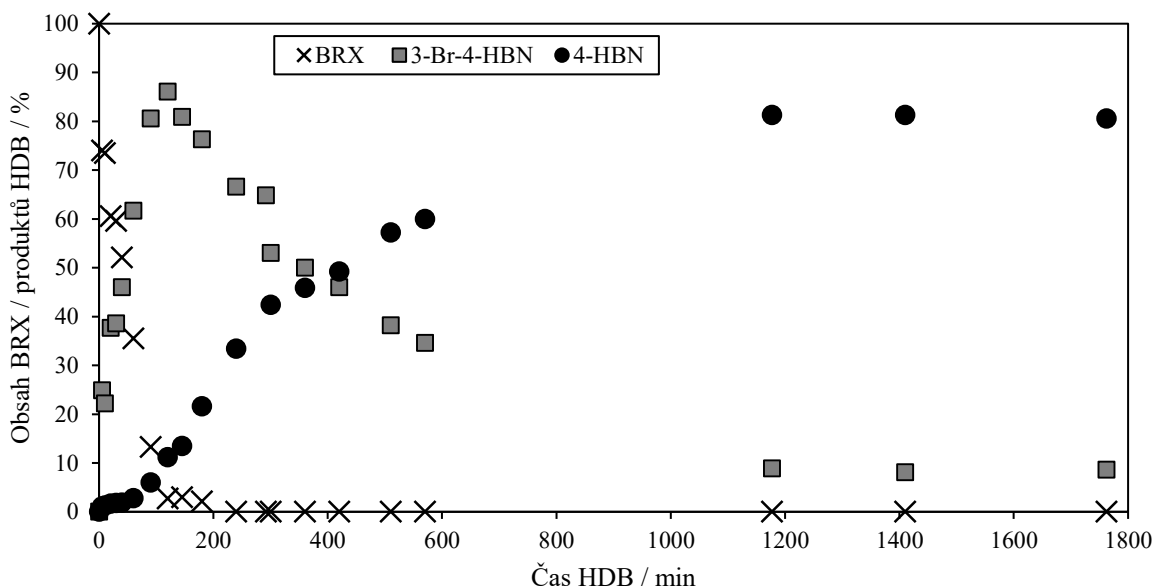
Obrázek 67 – Vliv různých zdrojů Cu-katalyzátoru na HDB Bromoxynilu

(18 h míchání. Množství HDB činidel přidáno do roztoku *0,5 mmol BRX + 2 mmol NaOH rozpuštěného ve 100 ml H₂O; #0,5 mmol BRX rozpuštěného ve 100 ml CH₃OH)



Obrázek 68 – Porovnání XRD CuSO₄, CuO a Cu₂O za spolupůsobení NaBH₄ využitě k HDB BRX

a) CuSO₄·5 H₂O (8,33 g/l) + NaOH (2,8 g/l) + NaBH₄ (6,67 g/l); b) CuSO₄·5 H₂O (8,34 g/l) + NaOH (2,6 g/l) + NaBH₄ (6,67 g/l); c) NaBH₄ (8 g/l) + nanoprášek CuO (3,7 g/l); d) NaBH₄ (8 g/l) + Cu₂O (3,7 g/l)



Obrázek 69 – Rychlost hydrodebromace BRX pomocí Cu_2O a NaBH_4
(Cu_2O v množství 3,1 g/l + 8 g/l NaBH_4 přidán k 5mM BRX v 20mM NaOH)

Jako poslední byla testována metoda *in situ* generování $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ přidavkem vodného CuSO_4 do alkalického roztoku BRX obsahující NaBH_4 . Ukázalo se, že zmíněná metoda s výhodou rychle hydrodebromuje Bromoxynil (výsledky viz Obrázek 67). Tato reakce je dále doprovázena redukcí kyan-skupiny, reakční schéma viz Obrázek 66. Dle výsledků XRD jsou za daných podmínek produkovány (nano)částice jak kovové mědi, tak Cu_2O , což významně urychluje popisovaný redukční proces (XRD Obrázek 68).

Výše uváděné poznatky hydrodebromace byly následně ověřeny a také potvrzeny i na dalším bromovaném derivátu Tetrabrombisfenolu A (TBBPA), což je známý polybromovaný polutant široce používaný jako retardér hoření. Bližší data týkající se této HDB TBBPA, ale i HDB BRX, prezentuje naše odborná publikace Weidlich a kol. z roku 2021 [156].

Kapitoly 4.3.1-4.3.3 výše uvádějí dosažené výsledky reduktivní hydrodehalogenace vybraných halogenovaných kontaminantů jako je DCF, MB9 či BRX. Tato HDH byla v některých případech srovnávána s Fentonovou oxidací. Výsledky naznačují, že k Fentonově oxidaci např. NaDCF nebo MB9 je zapotřebí velký přebytek oxidačních činidel. Tento fakt koresponduje i s dostupnou literaturou [85-87, 90-104, 149], kde jednotliví autoři uvádějí, že je zapotřebí velký přebytek reakčních činidel, případně složité oxidační podmínky kombinující více oxidačních činidel s UV zářením. Na druhou stranu, degradaci studovaných kontaminantů reduktivními metodami (popř. metody hydrodehalogenací) mnoho publikací neuvádí [106-115]. Vědci však v těchto studiích využívali ekonomicky nákladné kovy jako je Pd případně

nano částice kovů (Fe nebo Pd), často s vysokými přebytky slitin či kovů, za komplikovanějších podmínek (anoxické prostředí, dodatečný H₂) a se složitými systémy (pokovení železa pomocí dvou drahých kovů), a přitom ne vždy došlo ke 100% účinnosti degradace či HDH. Ve srovnání s tím, metoda HDH naší výzkumné skupiny, která využívá dostupné slitiny hliníku (Raneyova Al-Ni nebo Devardova Al-Cu-Zn) v prostředí alkálií (NaOH nebo KOH), je velmi efektivní, více selektivní, probíhá za laboratorní teploty a atmosférického tlaku a není k ní zapotřebí velký přebytek reakčních činidel. Z těchto důvodů se jeví jako velmi vhodná a jednoduše aplikovatelná metoda hydrodehalogenace halogenovaných organických specialit. Srovnání dosažených výsledků s dostupnou literaturou viz Tabulka 29 a Tabulka 30.

Tabulka 29 – Srovnání dosažených výsledků oxidativní degradace léčiv a barviv s publikovanou literaturou [85-87, 90-104, 157]

Oxidační činidlo	Kontaminant/y ³³	Reakční podmínky	Účinnost odstranění / degradace / odbarvení [%] ³⁴	Literatura
UV/H ₂ O ₂	DCF	UV 253 nm / 0,5 mmol DCF / 0,5 mmol O ₃	32% mineralizace	[85]
UV/H ₂ O ₂	DCF	UV-C (80W) / 3,03 mmol H ₂ O ₂ / 0,24 mmol DCF	80% RE	[87]
O ₃	DCF	20 mg/l O ₃ / 30 mg/l DCF	40% RE	[86]
O ₃	DCF	0,1 mmol O ₃ / 0,024 mmol DCF	90% RE	[87]
O ₃ /Adsorpce na AC	DCF	20 mg/l O ₃ / 30 mg/l DCF / 20 g/l AC	95% RE	[86]
H ₂ O ₂ /O ₃	DCF	UV-C (80W) / 3,03 mmol H ₂ O ₂ / 0,1 mmol O ₃ / 0,24 mmol DCF	>90% RE	[87]
Fenton	DCF	0,1 mmol H ₂ O ₂ / 1,7.10 ⁻³ mmol DCF	10% RE	[90]
Fenton (pyrit)	DCF	0,1 mmol H ₂ O ₂ / 1,7.10 ⁻³ mmol DCF + pyrit	65% RE	[90]
Fotodegradace	FFA	300-400 nm UV / 5.10 ⁻⁵ M FFA	100% degradace	[100]
Fenton	DCF	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /DCF = 7/140/1	99,2% RE _{AOX}	Tato práce
UV/H ₂ O ₂	AY23, AR1	253 nm UV/ 7 mg/l H ₂ O ₂ / 23 μl/l barviva	50% RE	[91]
O ₃	BRX	4,5 μM BRX / 480 μM O ₃	90% RE	[101]
H ₂ O ₂ /O ₃	BRX	H ₂ O ₂ :O ₃ = 0,3 / 2.10 ⁻⁵ M BRX	93% RE	[102]
O ₃ /UV/ H ₂ O ₂	AR88, AR73, AY7, AY10	UV-A (8W) / 2 g/h O ₃ / 4,9 mmol H ₂ O ₂ / 0,5 mmol barviva	42-65 % RE _{CHSK}	[92]
O ₃ /UV/TiO ₂	AO6	254 nm UV / 0,2 g/l barviva / 45 mg/l O ₃ + TiO ₂	65% RE _{TOC}	[93]
Fenton	MB9	0,005 mmol MB9 / 0,07 Fe ²⁺ / 0,8 mmol H ₂ O ₂	50% DE	[149]
Foto-Fenton	AO8	1.10 ⁻⁵ M barvivo / 5mM H ₂ O ₂ / 5.10 ⁻⁵ M Fe ²⁺	95,5 % degradace	[95]
Elektro-Fenton	AR97	I = 300 mA / 0,2 mM Fe ²⁺ / 0,72 mM AR97	95% RE	[96]

³³ AO – Acid Orange; AR – Acid Red; AY – Acid Yellow

³⁴ RE – účinnost odstranění; DE – účinnost odbarvení

Oxidační činidlo	Kontaminant/y ³³	Reakční podmínky	Účinnost odstranění / degradace / odbarvení [%] ³⁴	Literatura
Sono-Fenton	BRX	25 mg/l BRX / 70 mg/l H ₂ O ₂ / 2,8 mg/l Fe ²⁺ / ultrazvuk 43-47 kHz	58% RE	[104]
Na ₂ S ₂ O ₈ /Adsorpce na GAC	AO7	4 g GAC na 1 litr barviva 20 mg/l / Na ₂ S ₂ O ₈ : barvivo = 100:1	> 60% RE	[97]
Oxidy Mn	AO7, AR88, AY36	Barvivo : Mn = 1:3	90% RE	[98]
Fenton	MB9	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /MB9 = 2,4/154/1	100% RE _{AOX}	Tato práce

Tabulka 30 – Srovnání dosažených výsledků reduktivní degradace (popř. HDC) léčiv a barviv s publikovanou literaturou [106-115]

Redukční činidlo	Kontaminant/y ³⁵	Reakční podmínky	Účinnost odstranění / degradace / odbarvení [%] ³⁶	Literatura
Fe/Pd	DCF	Fe pokovené Pd; DCF: Pd/Fe = 1:22,185 mol; anoxické podmínky	80% RE	[106]
Fe/Ni/Pd	DCF	Fe pokovené Ni+Pd; 0,01 g/l DCF + 40 g/l Fe/Ni/Pd	téměř 100% RE	[107]
Al/H ⁺	DCF	25 mg/l DCF + 2 g/l Al + H ₂ SO ₄ (pH = 3)	96% RE	[108]
Pd/Al ₂ O ₃	DCF	Pd/Al ₂ O ₃ 0,5 g/l + 20 mg/l DCF + H ₂	100% HDC	[109]
Raney Al-Ni /NaOH	DCF	0,33 g Al-Ni (6 mmol Al) + 0,4 mmol DCF	100% HDC	Tato práce
Fe	AO2, AO4, AR3B	25 g/l Fe + 0,045 mmol barviva	> 90 % RE	[110]
Fe	O1, O2, AB113	200 g/l Fe + 1,5 mmol barviva	4% sorpce; 90% degradace	[111]
nano-Fe	AB24	0,3348 g/l nano-Fe + 100 mg/l AB24	98,9% DE; 53,8% RE	[112]
nano-Fe	MO	0,3 g/l nano-Fe + 50 mg/l MO	100% DE	[113]
Raney Al-Ni /NaOH	MB9	0,27 g Al-Ni (5 mmol Al) + 0,05 mmol MB9	100% HDC	Tato práce
nano-Pd/Au	BRX	1-100 mg/l nano-Pd/Au + 5 mg/l BRX	100% RE	[115]
Devardova slitina Al-Cu-Zn	BRX	0,3 g Devardovy slitiny (5 mmol Al) + 0,5 mmol BRX	100% HDB	Tato práce

³⁵ AO – Acid Orange; AR – Acid Red; AB113 – Acid Blue 113; AB24 – Acid Black 24; MO – methylorange; O – orange

³⁶ RE – účinnost odstranění; DE – účinnost odbarvení

4.4 Hydrodehalogenace kvartérních amoniových solí halogenovaných aromatických kyselin a jejich následná recyklace

V poslední části výzkumu, který byl i předmětem patentu [170] naší výzkumné skupiny ve spolupráci s výzkumným týmem VÚOS a.s. (Rybitví), bylo ověřeno, že iontovou výměnou získané kvartérní amoniové soli halogenovaných organických kyselin (iontová výměna viz kapitola 4.1) lze redukovat a dehalogenovat pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni. Tato metoda využívající Raneyovu slitinu Al-Ni v prostředí NaOH byla podrobně popsána již v předchozí kapitole 4.3. Nicméně doposud nebyla tato metoda využita na popisovanou možnost redukce a následné recyklace iontovou výměnou produkovaných iontových párů.

Toto využití reduktivní dehalogenace se provádí za pH vyšší než 12, výhodou proto je, že lze pro redukci využít komerčně dostupný [171] alkalický vodný roztok tetrahydridoboritanu sodného nebo draselného v NaOH. Pro úpravu pH je možné ovšem aplikovat i hydroxid draselný (sodný). Jako nejefektivnější je molární poměr alkalického kovu k hliníku více než čtyři, nejlépe šest až osm k jedné. Teplota reduktivní dehalogenace může být v rozmezí 10-100 °C, jako nejefektivnější se jeví teplota mezi 20-35 °C. Doba reakce se pak pohybuje od 60 minut do 72 hodin (nejlépe 4-16 hodin) [170].

Po ukončení reakce se vznikající niklový kal oddělí sedimentací, popřípadě filtrací a je potenciálně možné ho dále zpracovat a recyklovat [161]. Před dehalogenací je zapotřebí rozpustit ve vodě málo rozpustné iontové páry v alkoholu jako je např. metanol nebo ethanol. V průběhu recyklace regenerované kvartérní amoniové soli je nutno alkohol z roztoku oddestilovat. Z reakční směsi oddestilovaný alkohol je plně recyklovatelný ve výše popisovaném procesu [170].

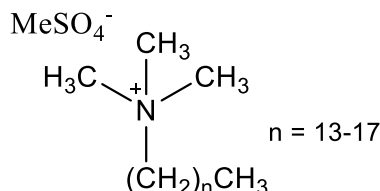
Dále byla ověřena možnost snížení spotřeby Raneyovy slitiny tím, že se před krok reduktivní dehalogenace zařadí krok chemické degradace pomocí NaBH₄ (popř. KBH₄) za spolupůsobení aditiv jako je například disiřičitan sodný [114] nebo síran nikelnatý [161] při pH 5-8. Spolupůsobením disiřičitanu sodného s tetrahydroboritanem sodným se produkuje dithioničitan (redukční činidlo) [114], v případě dávkování síranu nikelnatého do roztoku NaBH₄ dochází k vyredukování kovového niklu (hydrogenační katalyzátor) [161].

Redukcí vzniklý regenerovaný roztok kvartérní amoniové soli (iontopárové činidlo) je následně možné recyklovat v procesu separace halogenovaných organických kyselin nebo

s výhodou opakovaně aplikovat při desorpci halogenovaných organických kyselin z nasycených uhlíkatých sorbentů.

4.4.1 Ověření hydrodehalogenace kvartérních amoniových solí léčiva Diklofenak a jejich následná recyklace

V rámci výzkumu byl testován komerčně dostupný preparát Luviquat Mono LS (R_4NX , chemická struktura viz Obrázek 70), který je dodáván jako dobře aplikovatelný 30% vodný roztok [172]. Přídavkem zmíněného Luviquatu Mono LS (17,2 mmol) k roztoku Diklofenaku (5 mmol) pravděpodobně dochází k produkci iontových páru Luviquat Mono LS.DCF (tvorba bílé sraženiny), nicméně touto iontovou výměnou nebylo dosaženo výrazného snížení parametru AOX.



Obrázek 70 – Chemická struktura Luviquatu Mono LS

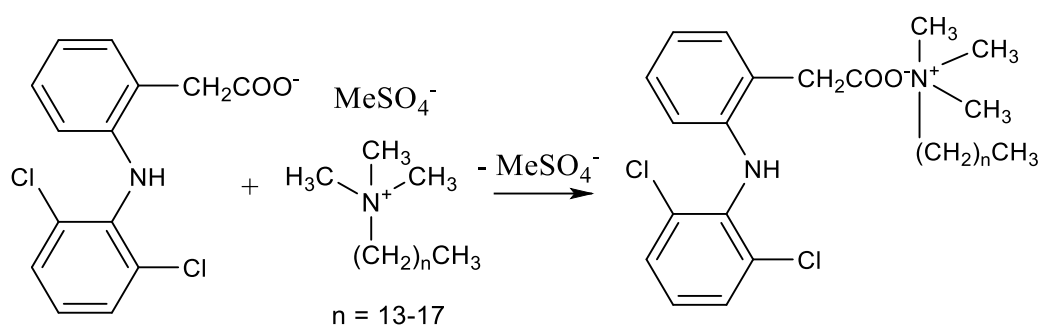
Následně bylo ověřováno, zda takto vznikající iontové páry (případně rozpuštěné v methanolu) mohou být popisovanou metodou [170] reduktivně hydrodehalogenovány. Bylo zjištěno, že za přídavku malého množství Raneyovy slitiny Al-Ni (5 mmol Al) k produkovanému iontovému páru Luviquat Mono LS.DCF (1,3 mmol DCF + 4,8 mmol Luviquatu Mono LS) rozpuštěného v methanolu byl parametr AOX snížen až o 94,5 %. Podobných výsledků bylo dosaženo i bez přídavku jednosytného alkoholu. Na základě těchto úvodních experimentů lze tedy usuzovat, že pomocí Raneyovy slitiny v alkalickém prostředí hydroxidu sodného dochází k redukci a hydrodehalogenaci nejen iontového páru Luviquat Mono LS.DCF, ale i iontového páru poly(allyl₂Me₂N).DCF který byl též testován. Výsledky experimentů viz Tabulka 15, strana 60.

Byla také ověřována metoda *in situ* produkce niklu přídavkem $NaBH_4$ (pevný) k roztoku NaDCF obsahujícího $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, redukce Ni viz chemická rovnice (16):



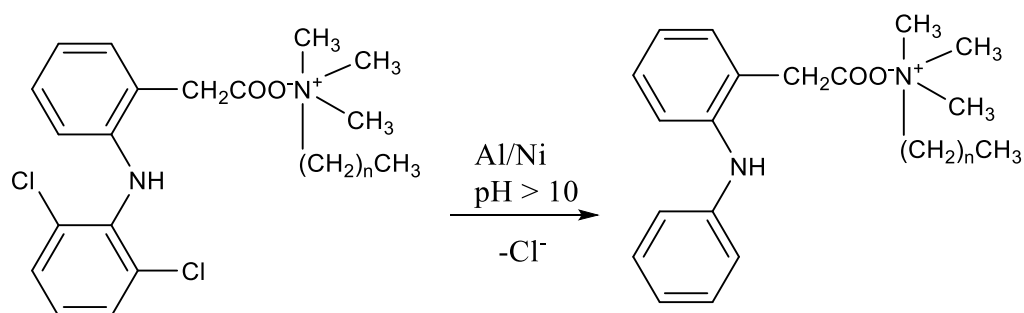
Výsledky napovídají, že i zde reduktivní hydrodehalogenace je s největší pravděpodobností efektivní, jelikož při redukci iontových párů DCF s Luviquatem Mono LS docházelo k poklesu parametru AOX o více jak 90 % za i bez přídavku methanolu.

Dále bylo testováno, zda lze extrahovat (desorbovat) granulované aktivní uhlí nasycené Diklofenakem (ozn. GAC 114BK2, popis syčení viz kapitola 3.6.2, výsledky viz Tabulka 16) pomocí zmiňovaného přípravku Luviquatu Mono LS. Nasycené GAC s DCF bylo extrahováno Luviquatem Mono LS (35 mmol) za intenzivního míchání po dobu 60 minut. Při extrakci pravděpodobně docházelo k tvorbě iontového páru léčiva Diklofenak s testovaným Luviquatem Mono LS dle reakčního schéma viz Obrázek 71. Po filtraci suspenze bylo ve filtrátech stanoveno AOX = 18,8 mg/l a dle LC-MS byl ve vzorku detekován aniont DCF (viz Příloha D, vzorek 111BK1), což dokládá desorpci GAC.

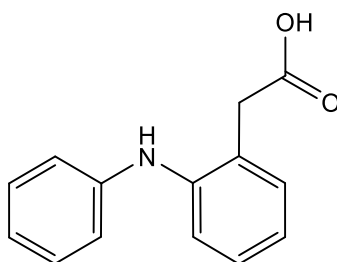


Obrázek 71 – Produkce iontového páru Luviquat Mono LS.DCF

Následně byla provedena redukce $R_4N.DCF$ pomocí 2 mmol $NiSO_4$ a 5 ml 12% $NaBH_4$ v 14M $NaOH$ za zvýšené teploty (60 °C) a dechlorace Raneyovou slitinou Al-Ni (5 mmol Al). Během popsané reakce v alkalickém prostředí proběhl hydrodehalogenační proces dle reakčního schéma viz Obrázek 72. Dle LC-MS analýzy byla pro hlavní komponentu ve vzorku po HDC navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti 227 g/mol bez přítomnosti atomů chlóru (viz Obrázek 73), což potvrzuje dokončenou hydrodehalogenaci (protokol LC-MS viz Příloha D, vzorek 111BK3).



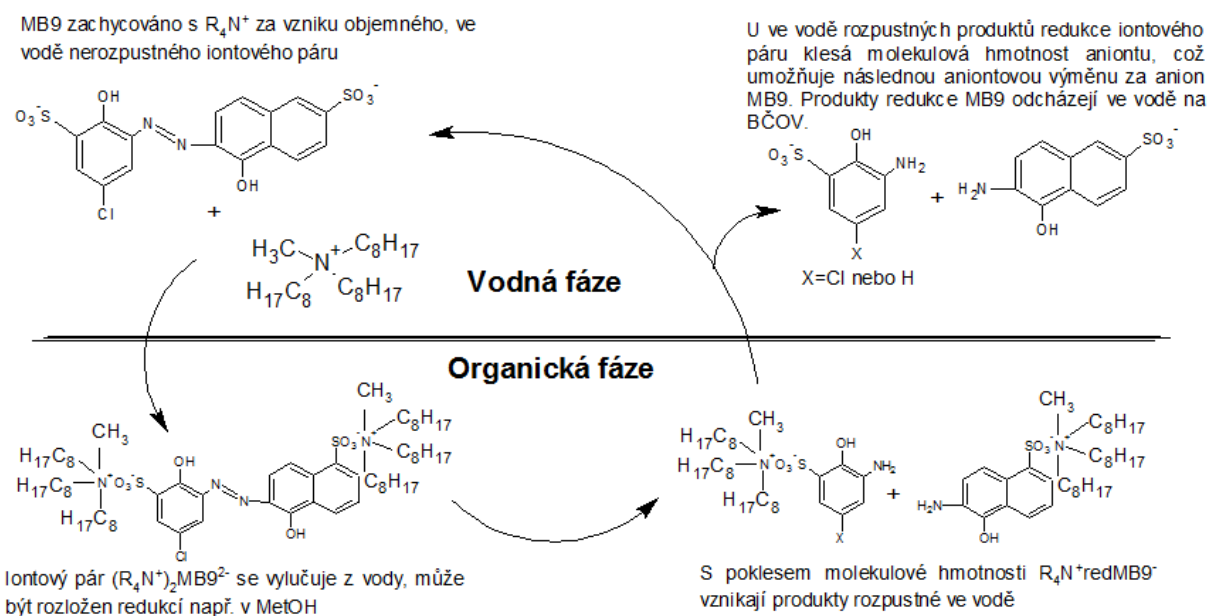
Obrázek 72 – Hydrodehalogenace iontového páru Luviquat Mono LS.DCF



Obrázek 73 – Chemická struktura komponenty po dehalogenaci iontového páru Luviquat Mono LS.DCF

4.4.2 Ověření hydrodehalogenace kvartérních amoniových solí barviva Mordant Blue 9 a jejich následná recyklace

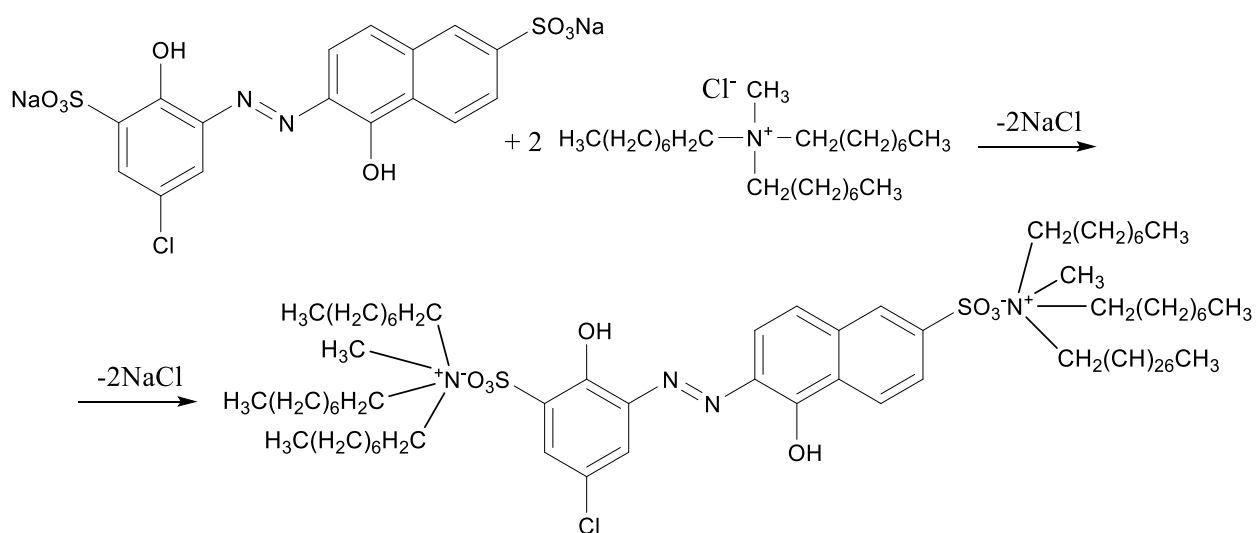
Byla ověřována možnost redukce ve vodě nerozpustných iontových párů $2(R_4N).MB9$, produkovaných iontovou výměnou MB9 s vybranými iontovými kapalinami, s následnou recyklací redukcí vzniklého iontopárového činidla. Celý postup popisuje Obrázek 74. V prvním kroku je produkovaný iontový pár rozpuštěn v jednosytném alkoholu jako je například methanol, následně je uskutečněna redukce např. pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni. S poklesem molekulové hmotnosti redukovaných iontových párů vznikají produkty rozpustné ve vodě, u kterých klesá molekulová hmotnost aniontu, což umožňuje následnou aniontovou výměnu za anion MB9, přičemž produkty redukce MB9 mohou být vypuštěny na biologickou čistírnu odpadních vod [27].



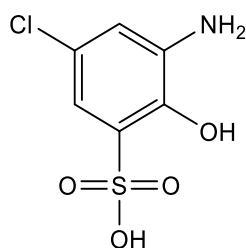
Obrázek 74 – Schéma iontové výměny MB9 s R_4NX a následnou redukcí a recyklací iontopárových činidel [27]

V prvním experimentu (viz Tabulka 17) byla ověřena účinnost iontové výměny MB9 s Oktyl3MeNCl (reakční schéma viz Obrázek 75). Bylo zjištěno, že tvorbou tohoto iontového

páru lze z 2,5mM roztoku MB9 (na 1 mmol MB9/ 2 mmol R₄NX) odstranit až 99,4 % barviva, docházelo také k poklesu AOX až o 97,7 %. Vzniklý iontový pár byl redukován pomocí 12% NaBH₄ v 14M NaOH (25 mmol) za přídavku roztoku 5 mmol NiSO₄·7H₂O, z něhož se *in situ* vygeneroval nikl, viz rovnice (16). LC-MS analýza (protokol viz Příloha E) odebraného vzorku po redukcí ukazuje, že nedošlo k odštěpení chloru ze struktury iontového páru – tedy hydrodechloraci (přepokládaná struktura látky ve vzorku viz Obrázek 76).

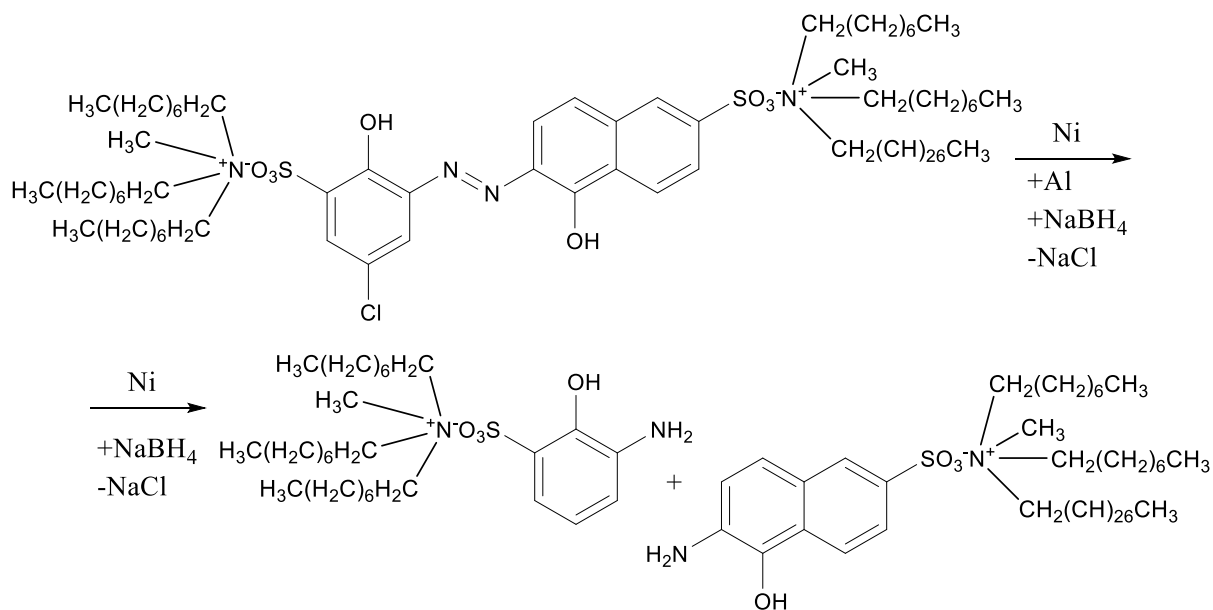


Obrázek 75 – Reakční schéma tvorby iontového páru 2(Oktyl3MeN).MB9



Obrázek 76 – Struktura látky ve vzorku po redukcí iontového páru 2(Oktyl3MeN).MB9 s NaBH₄/NiSO₄

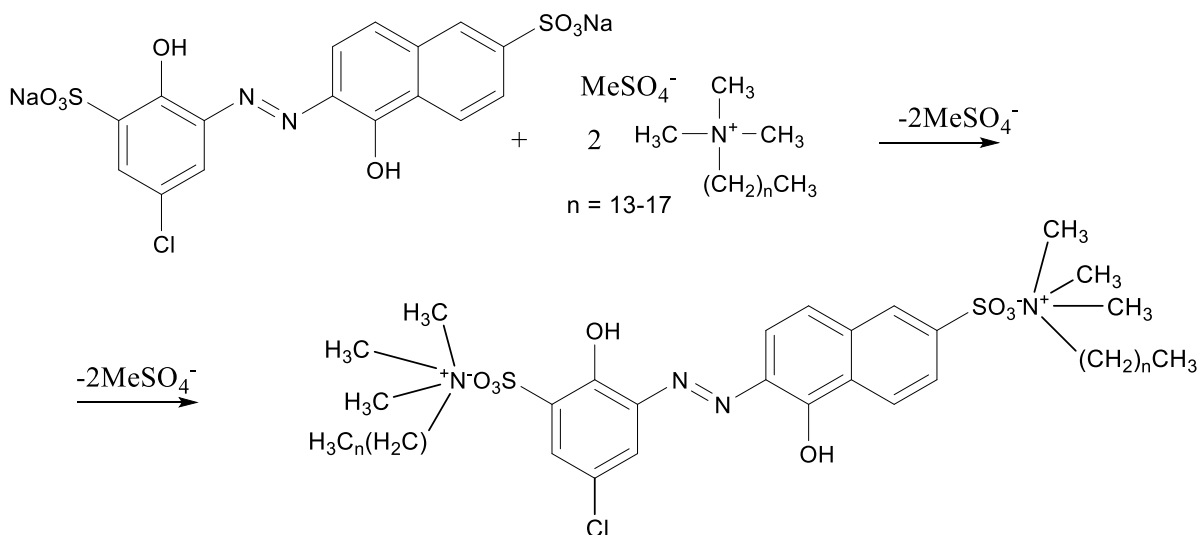
Proto byl v dalším experimentu testován vliv Raneyovy slitiny (25 mmol Al) na dechloraci iontového páru. Slitina byla aplikována v kombinaci s 12% NaBH₄ v 14M NaOH (provedení experimentu viz Tabulka 18). LC-MS analýza (Příloha F, vzorek 1010BK1) ukázala, že se v odebraném vzorku po redukcí a dechloraci nenacházela chlorovaná komponenta, došlo tedy k úplné redukcí a dechloraci iontového páru 2(Oktyl3MeN).MB9 dle reakčního schémata viz Obrázek 77. Z toho vyplývá, že k zajištění redukcí a zároveň dechlorace iontopárových činidel 2(R₄N).MB9 je zapotřebí aplikovat i zmiňovanou Raneyovu Al-Ni slitinu.



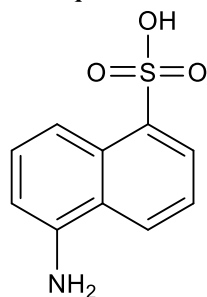
Obrázek 77 – Reakční schéma redukce a dechlorace iontového páru 2(Oktyl3MeN).MB9

Při tvorbě iontového páru 2(Luviquat Mono LS).MB9 bylo zjištěno, že dochází k odstranění MB9 z jeho vodného roztoku pomocí této iontové kapaliny až s 92% účinností (reakční schéma viz Obrázek 78, popis experimentu viz Tabulka 19). K následné reduktivní degradaci byl aplikován pevný NaBH_4 v kombinaci s roztokem $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Bylo použito 25 mmol NaBH_4 a 5 mmol NiSO_4 na 1 mmol iontového páru. LC-MS analýza (Příloha F) detekovala ve vzorku (označení 0310BK1) po redukcí hlavní komponentu s molekulovou hmotností 223 g/mol a pravděpodobnou strukturou viz Obrázek 79. Jak si lze všimnout tato hlavní komponenta neobsahovala atomy chloru, z čehož lze usuzovat na redukcí a alespoň částečnou hydrodehalogenaci iontového páru dle chemické reakce, viz Obrázek 80.

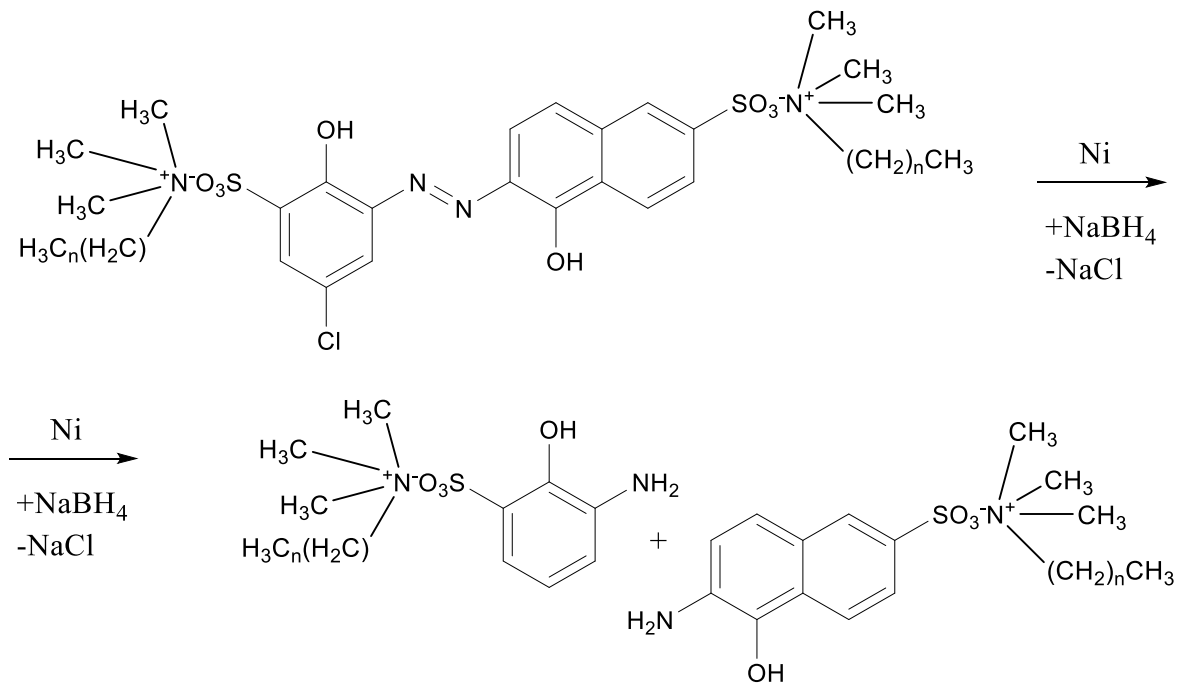
Z následných recyklací regenerovaného iontopárového činidla vyplývá, že ho lze opakovaně využít v dalších cyklech k účinnému odstranění MB9 z vodných roztoků. Účinnost odstranění MB9 se snižovala s každým dalším cyklem recyklace, při třetí recyklaci iontopárového činidla bylo odbarvení MB9 cca 50 % (v případě Luviquat Mono LS), viz Obrázek 81. V porovnání s regenerací a recyklací iontových párů 2(oktyl3MeN).MB9 je Luviquat Mono LS ve všech cyklech recyklace účinnější o cca 10 %. Vzhledem k tomu, že Luviquat Mono LS je komerčně dodáván jako 30% vodný roztok [172] a je snadno aplikovatelný a vzhledem k tomu, že je v popisovaném procesu účinnější než trioktylamethylamonium chlorid, jeví se aplikace Luviquat Mono LS pro zakoncentrování kyselých halogenovaných aromatických polutantů jako velmi efektivní.



Obrázek 78 – Tvorba iontového páru MB9 s Luviquatem Mono LS

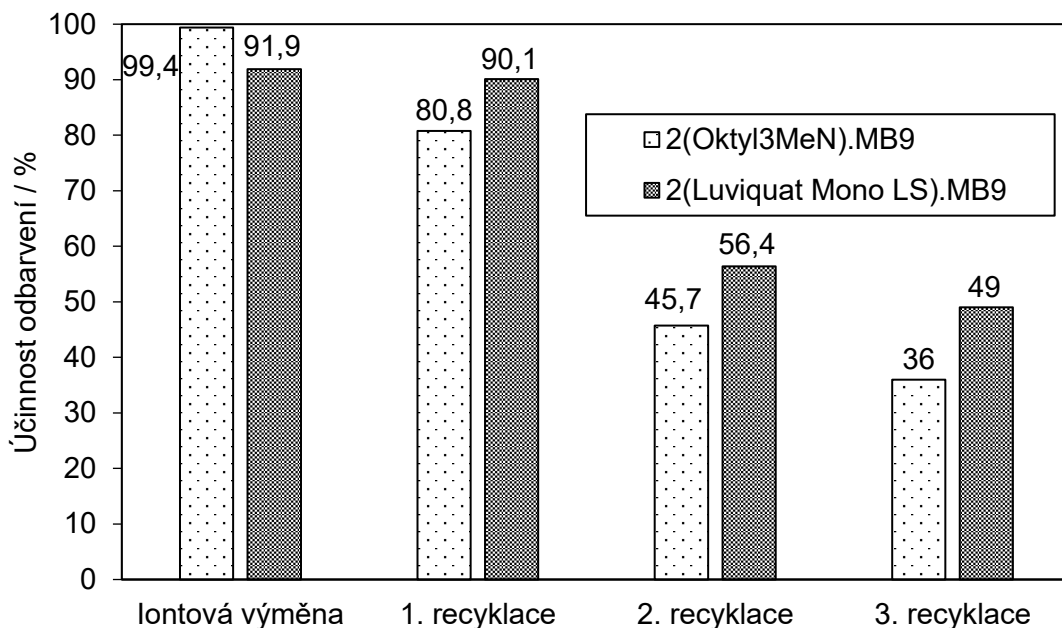


Obrázek 79 – Struktura komponenty ve vzorku po redukcii iontového páru 2(Luviquat Mono LS).MB9



Obrázek 80 – Redukce a dechlorace iontového páru MB9 s Luviquatem Mono LS

Následující Obrázek 81 znázorňuje popisovanou účinnost odstranění MB9 iontovou výměnou s Luviquatem Mono LS a trioktylmethylamonium chloridem a jednotlivé recyklační kroky iontopárových činidel po redukci.

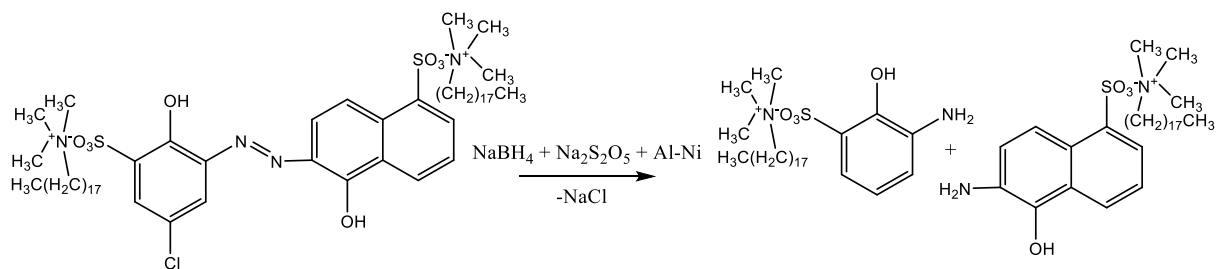


Obrázek 81 – Účinnost odstranění barviva MB9 iontovou výměnou a recyklace iontopárových činidel

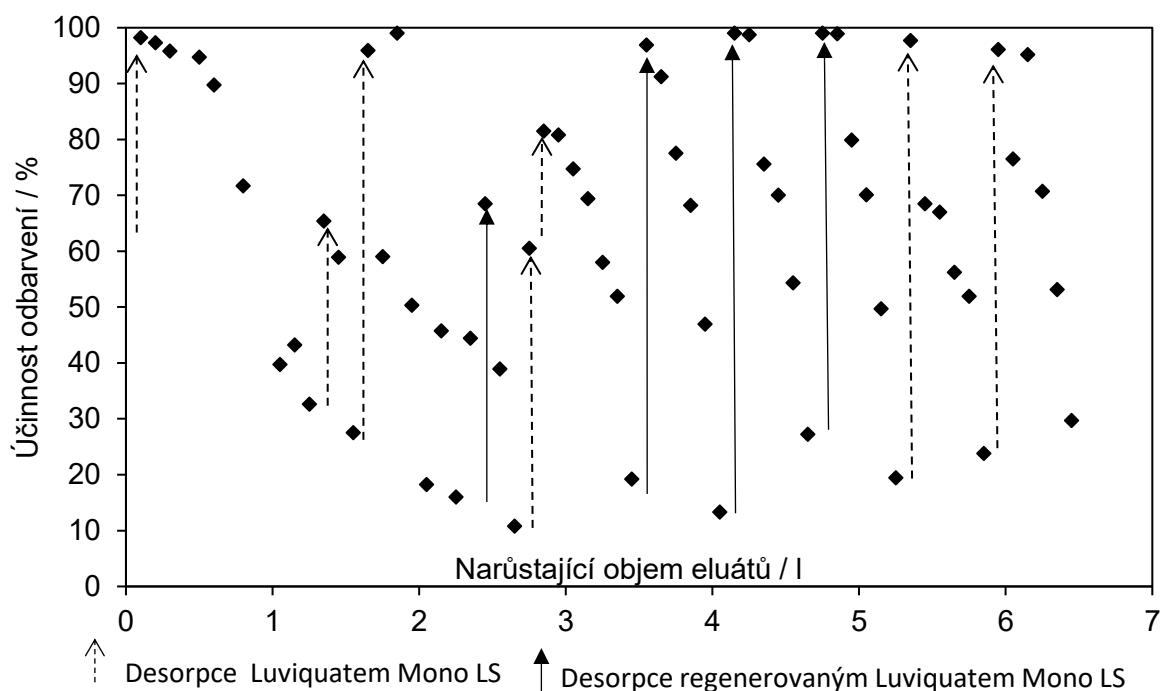
V rámci zmiňovaného patentu [170] naší výzkumné skupiny bylo také ověřeno, že preparát Luviquat Mono LS je vhodný i k desorpci granulovaného aktivního uhlí nasyceného barvivem MB9 v koloně. Navíc po desorpci barviva MB9 z GAC v koloně lze s výhodou koncentrovaný iontový pár 2(Luviquat Mono LS).MB9 regenerovat a dehalogenovat. Jak naznačily LC-MS výsledky [170] (chemické struktury po redukci a dehalogenaci viz Obrázek 86 dále), pomocí použitých redukčních činidel (50 mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 90 mmol NaBH_4 + 16 mmol NiSO_4 / 10 mmol 2(Luviquat Mono LS).MB9) došlo k redukci azovazby a pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni (50 mmol Al) i k následné dechloraci dle reakčního schématu viz Obrázek 82. Po aplikaci výše popsaného regenerovaného iontopárového činidla na kolonu plněnou GAC nasyceným s MB9 došlo při další sorpci MB9 k účinnému odstraňování tohoto barviva z jeho vodných roztoků, výsledky prezentuje Obrázek 83.

Z toho vyplývá, že lze s výhodou preparát Luviquat Mono LS aplikovat nejen při izolaci barviva MB9 z vod, ale je použitelný i k desorpci granulovaného aktivního uhlí nasyceného například tímto barvivem. Následně je možná metoda redukce a hydrodechlorace iontových párů a opětovná aplikace vznikajících iontopárových činidel právě například k desorpci GAC. To potenciálně snižuje náklady na vstupní suroviny (iontové kapaliny) a množství vznikajících

odpadů v procesu čištění odpadních vod, ale i v procesech nakládání s vyčerpanými sorbenty jako je aktivní uhlí (prodloužení životnosti AC).



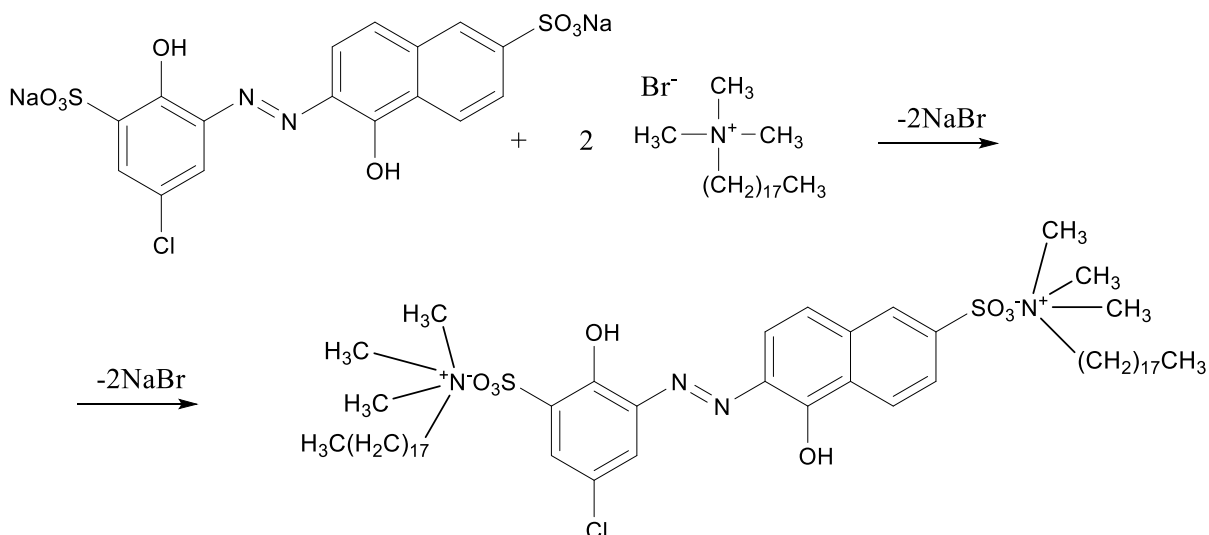
Obrázek 82 – Reakční schéma redukce a dechlorace iontového páru 2(AlkMe3N).MB9



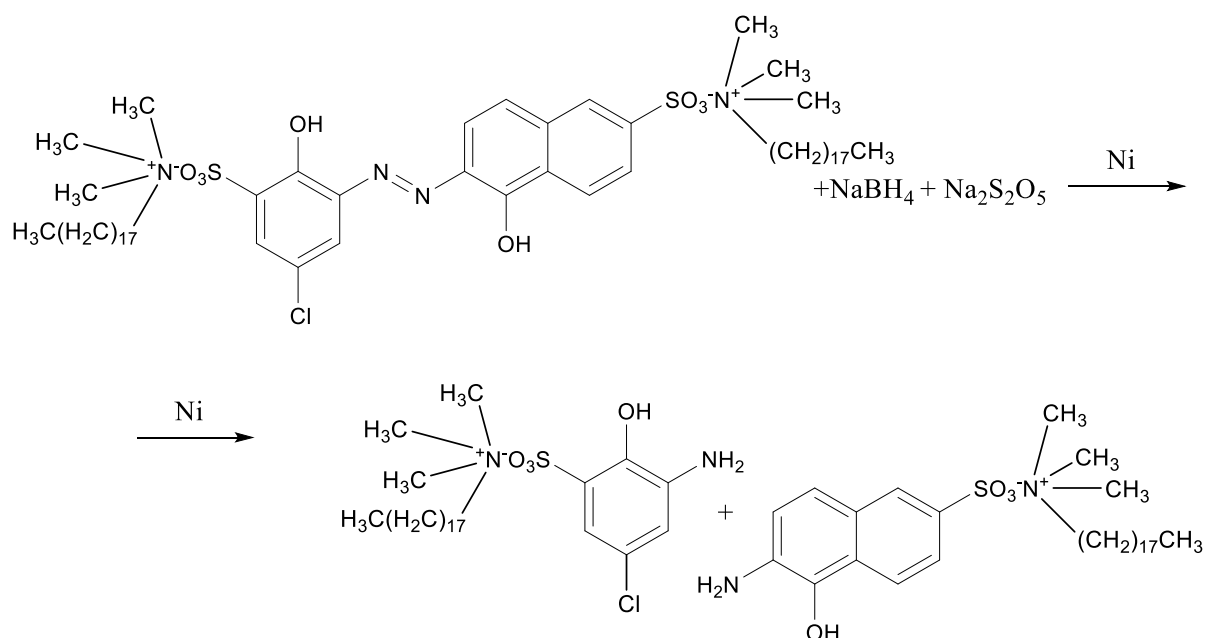
Obrázek 83 – Bilance kolony: sycení GAC s MB9 a oplach GAC v koloně s Luviquatem Mono LS [170]

(Před sorpcí v koloně 50 g GAC syceno mícháním s 200 ml 10mM MB9, účinnost záchytu barviva 99,9 %; v koloně prováděna sorpce 1mM MB9 a desorpce s 40 ml Luviquatu Mono LS nebo pomocí 400 ml methanolickeho regenerovaného roztoku Luviquatu Mono LS)

Jako poslední byla u testovaného barviva MB9 ověřována příprava iontového páru 2(AlkMe3N).MB9 (reakční schéma Obrázek 84, popis experimentu 1611BK viz Tabulka 20) a jeho redukce pomocí NaBH_4 za přítomnosti $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a popřípadě i následná dechlorace. V prvním experimentu byla provedena v literatuře popisovaná [114] redukce azovazby NaBH_4 (21 mmol/10mmol iontového páru) za spolupůsobení $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (50 mmol). Po 60 minutách reakce bylo ke směsi přidáno 14,5 mmol $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, čímž pH směsi kleslo pod hodnotu 7 a docházelo k *in situ* generování Ni^0 . Reakční schéma zobrazuje Obrázek 85. Nicméně, dle LC-MS analýzy (Příloha G, vzorek 1611BK) byly ve vzorku po redukcí azovazby detekovány chlorované komponenty, nedošlo tedy k dechloraci.

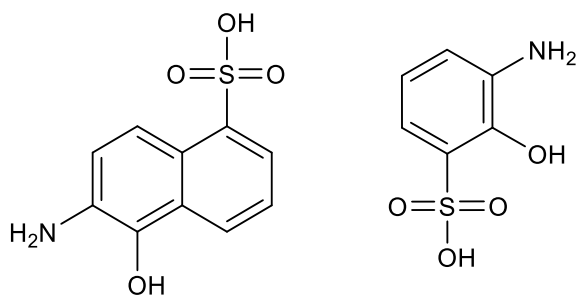


Obrázek 84 – Reakční schéma tvorby iontového páru 2(AlkMe3N).MB9

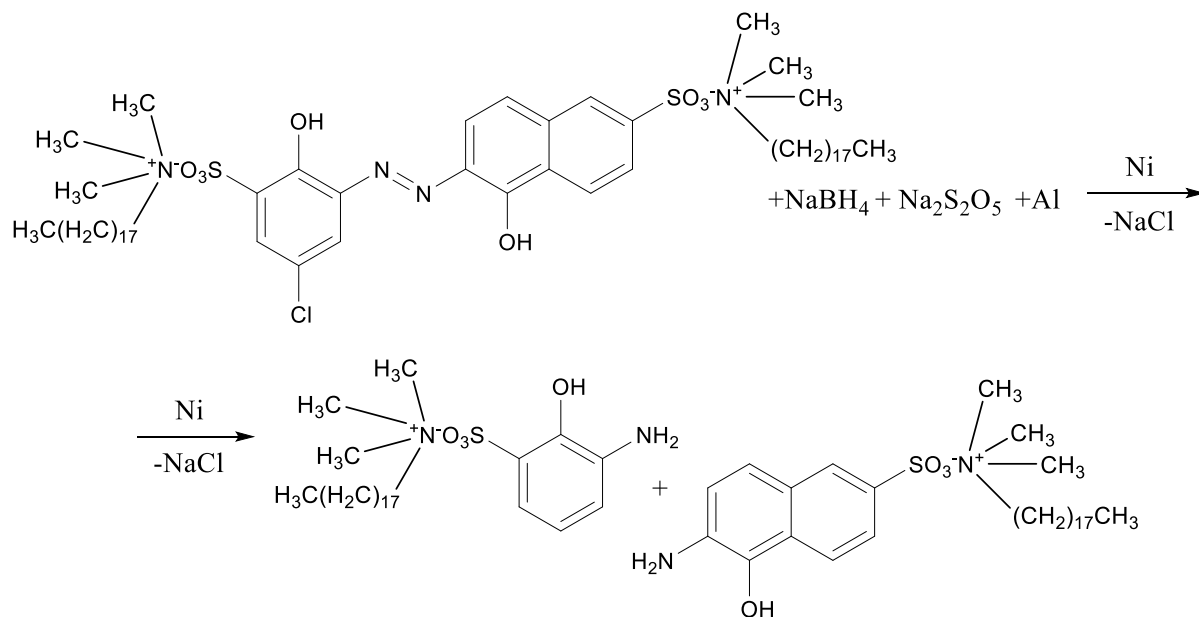


Obrázek 85 – Reakční schéma redukce iontového páru 2(AlkMe3N).MB9

U druhého experimentu (popis experimentu 2111BK viz Tabulka 20) byl proto použit postup, kdy byla opět nejdříve za stejných podmínek redukována azovazba pomocí NaBH₄/Na₂S₂O₅. Poté byl přidán roztok NiSO₄·7H₂O, kterým bylo upraveno pH na cca 6, a ze kterého byl generován kovový nikl. Následným přidavkem 12% NaBH₄ v 14M NaOH (redukce pomocí NaBH₄ + úprava pH do alkalické oblasti nutná pro HDC pomocí Al-Ni slitiny) a Al-Ni slitinou (50 mmol Al) bylo docíleno úplné dehalogenace iontového páru, což potvrdila i LC-MS analýza (Obrázek 86 a Příloha G, vzorek 2111BK). Reakční schéma zobrazuje Obrázek 87.



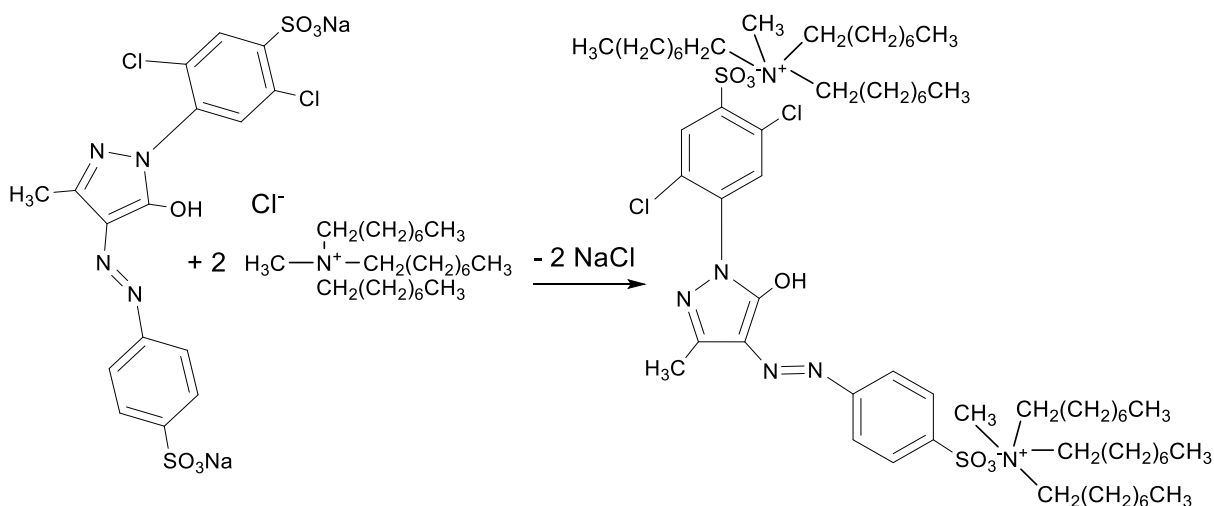
Obrázek 86 – Komponenty ve vzorku po redukcí a dechloraci iontového páru 2(AlkMe3N).MB9



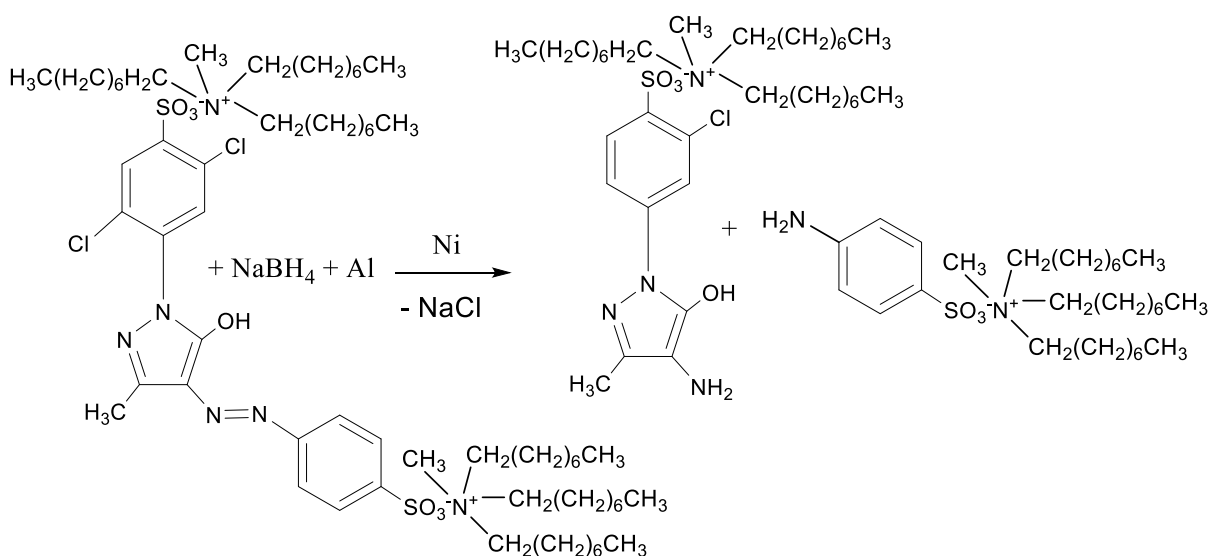
Obrázek 87 – Reakční schéma redukce a dechlorace iontového páru 2(AlkMe3N).MB9

4.4.3 Ověření hydrodehalogenace kvartérních amoniových solí barviva Acid Yellow 17 a jejich následná recyklace

Iontová výměna a regenerace a recyklace iontopárových činidel byla ověřována, podobně jako u MB9, na dalším chlorovaném azobarviva Acid Yellow 17. Nejprve byla ověřena účinnost iontové výměny barviva Acid Yellow 17 s Oktyl3MeNCl (účinnost odbarvení téměř 80 % a účinnost odstranění AOX až 91,7 %, reakční schéma viz Obrázek 88, popis experimentu viz Tabulka 21). Následně byl methanolický roztok tohoto iontového páru 2(Oktyl3MeN).AY17 (0,5 mmol) redukován s pevným tetrahydridoboritanem sodným (35 mmol) za přítomnosti aditiva síranu nikelnatého (5 mmol), chemická reakce viz Obrázek 89.



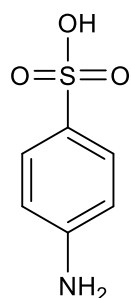
Obrázek 88 – Reakční schéma tvorby iontového páru 2(OktylMe3N).AY17



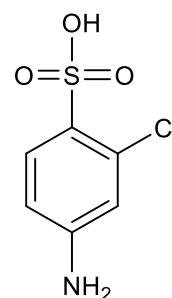
Obrázek 89 – Reakční schéma redukce iontového páru 2(OktylMe3N).AY17 s možností dechlorace

Dle LC-MS analýzy (Příloha H) se ve vzorku po redukcí iontového páru systémem $\text{NaBH}_4/\text{NiSO}_4$ nacházely dvě komponenty, viz Obrázek 90 a Obrázek 91. Struktura druhé komponenty ve vzorku po redukcí napovídá, že neproběhla úplná dehalogenace dle reakčního schématu na Obrázku 89, jelikož byly přítomny i sloučeniny se zastoupením atomu chloru.

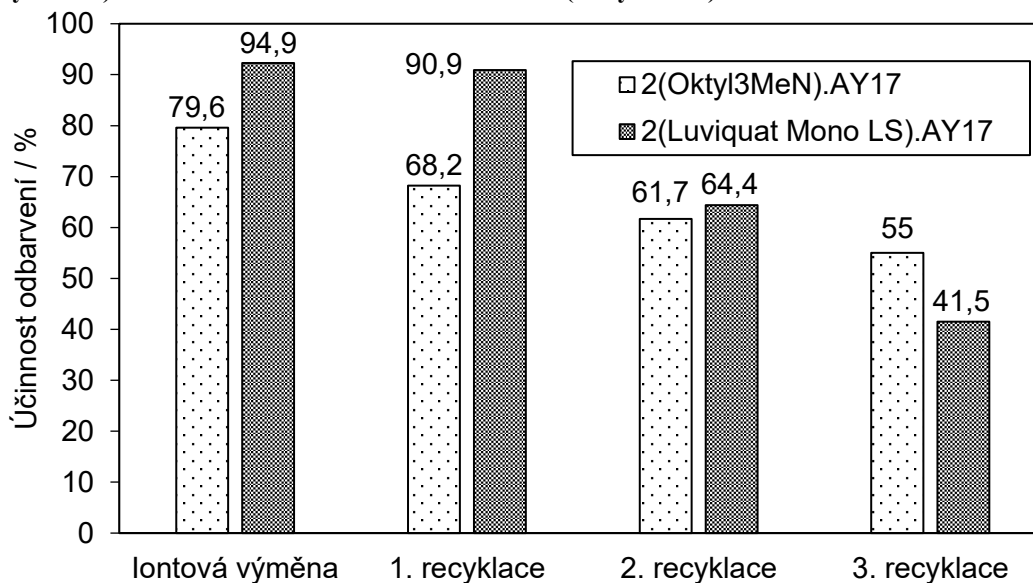
Následně bylo redukcí vzniklé iontopárové činidlo aplikováno k další separaci AY17 z 2,5mM roztoků, proces recyklace (iontová výměna a redukce) byl proveden celkem třikrát. Jak zobrazuje Obrázek 92, s každým dalším recyklačním cyklem docházelo k mírnému poklesu účinnosti odstranění AY17, účinnost však neklesla pod 55 %.



Obrázek 90 – Struktura první komponenty ve vzorku po redukcí iontového páru 2(OktylMe3N).AY17

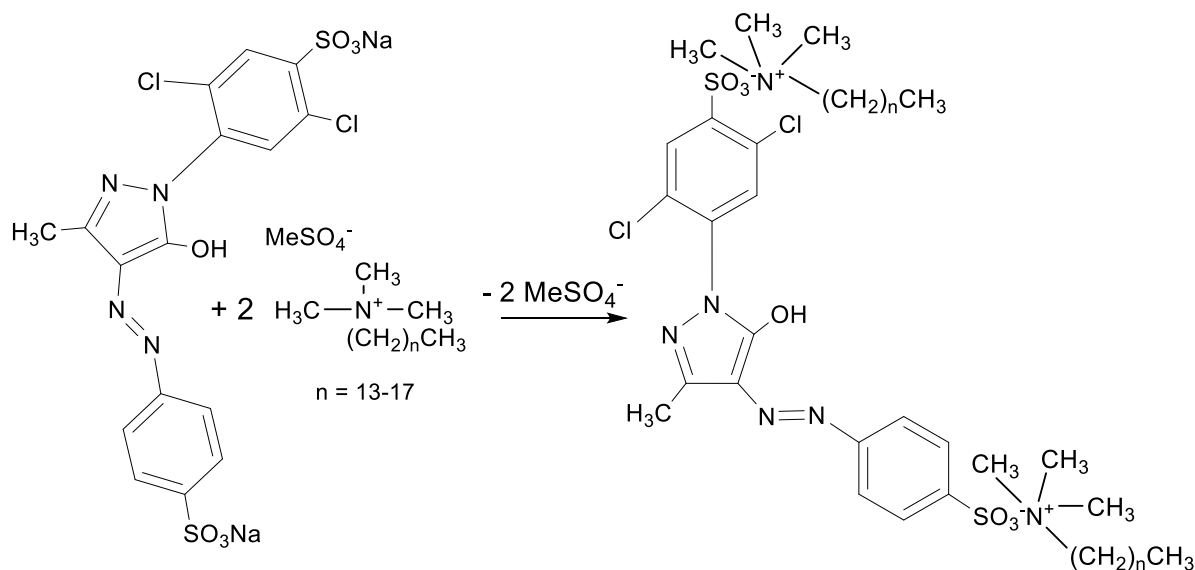


Obrázek 91 – Struktura druhé komponenty ve vzorku po redukcí iontového páru 2(OktylMe3N).AY17

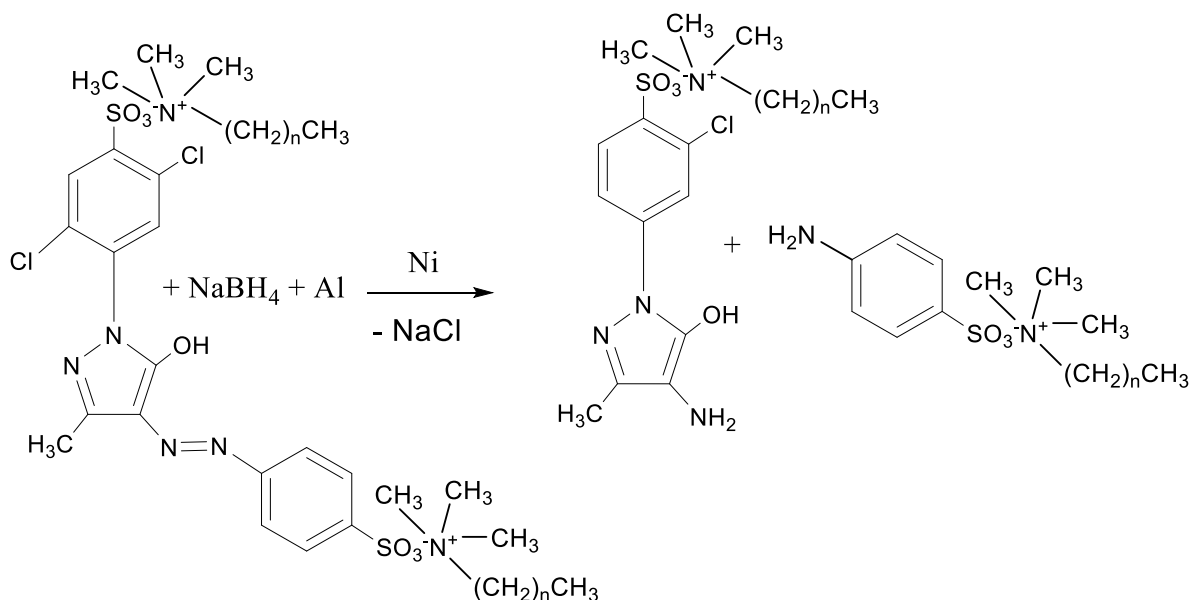


Obrázek 92 – Účinnost odstranění barviva AY17 iontovou výměnou a recyklace iontopárových činidel

Další testovaná R_4NX v procesu odstraňování AY17 byl, jako u MB9, 30% vodný roztok komerčního Luviquatu Mono LS (provedení experimentu viz Tabulka 22). Bylo ověřeno, že separace AY17 je pomocí této iontové kapaliny efektivní (účinnost odstranění AY17 přes 92 %, reakční schéma viz Obrázek 93). I zde byla následně testována možnost redukce produkovaného iontového páru (0,1 mmol) rozpuštěného v methanolu redukčním systémem 27 mmol $NaBH_4$ / 5 mmol $NiSO_4$. Iontopárové činidlo bylo účinně recyklováno až ve třech cyklech (po třetím cyklu účinnost odstranění AY17 téměř 42 %, viz Obrázek 92). Jak vyplývá z výsledků, podobně jako u MB9, i u AY17 byla s výhodou aplikace Luviquatu Mono LS (v prvních dvou cyklech recyklace) o něco účinnější než trioktylmethylamonium chlorid.



Obrázek 93 – Tvorba iontového páru AY17 s Luviquatem Mono LS

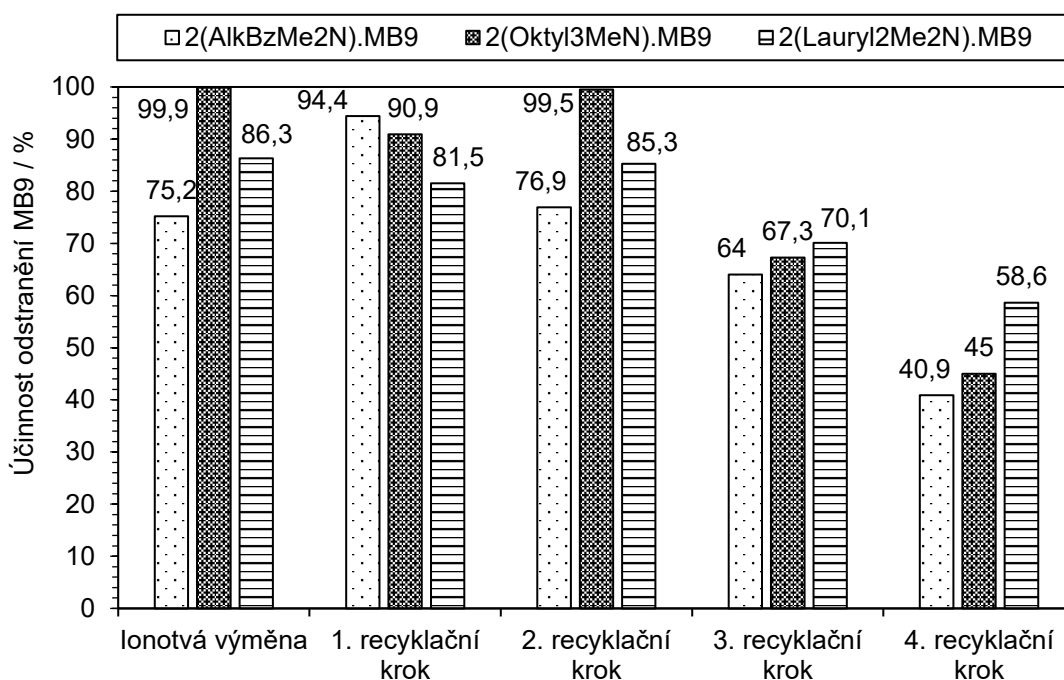


Obrázek 94 – Redukce a dechlorace iontového páru AY17 s Luviquatem Mono LS

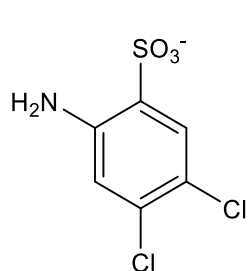
Nicméně na základě LC-MS analýzy (Příloha I) bylo zjištěno, že se směsi po redukcí s $\text{NaBH}_4/\text{NiSO}_4$ nachází komponenta se zastoupením atomu chloru, lze tedy předpokládat, že při redukcí iontových párů nedocházelo k úplné hydrodechloraci, kterou uvádí Obrázek 94. Proto byla v dalším experimentu (Tabulka 23) testována možnost redukcí a dehalogenace iontového páru 2(Luviquat Mono LS).AY17 (1 mmol) pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni (10 mmol Al) v alkalickém prostředí. V případě, kdy se v prvním kroku iontový pár 2(Luviquat Mono LS).AY17 redukuje popsanou metodou $\text{NaBH}_4/\text{NiSO}_4$ (10 ml 12% NaBH_4 v 14M NaOH / 5 mmol NiSO_4 v MeOH) a následně se provede v druhém kroku opakovaná redukcí Raneyovou slitinou Al-Ni (0,54 g, tj. 10 mmol Al), lze úspěšně redukovat a dehalogenovat

produkované iontové páry dle reakčního schématu viz Obrázek 94. Tyto výsledky potvrdila LC-MS analýza – ve vzorku (Příloha J) po redukcí a HDC byla detekována komponenta bez zastoupení atomů chloru, viz strana 139, Obrázek 90.

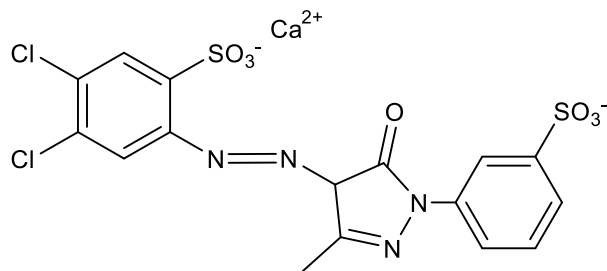
Výše diskutované výsledky (kapitoly 4.4.1, 4.4.2 a 4.4.3) dokazují, že iontové páry vybraných barviv (MB9 a AY17), případně léčiv (DCF) s R_4NX mohou být efektivně regenerovány a následně i recyklovány. To koresponduje i s předchozím výzkumem [27], kde byla taktéž ověřena možnost iontové výměny MB9 s R_4NX (s různým počtem dlouhých alkylových řetězců R na kvartérním amoniové dusíku N) a regenerace $2(R_4N).MB9$ pomocí $NaBH_4$ s následnou účinnou (více než 60 %) recyklací až ve třech cyklech, viz Obrázek 95 [27].



Obrázek 95 – Výsledky předchozího výzkumu - regenerace a recyklace $2(R_4N).MB9$ [27]



Obrázek 96 – Chemická struktura DCA-6-SK

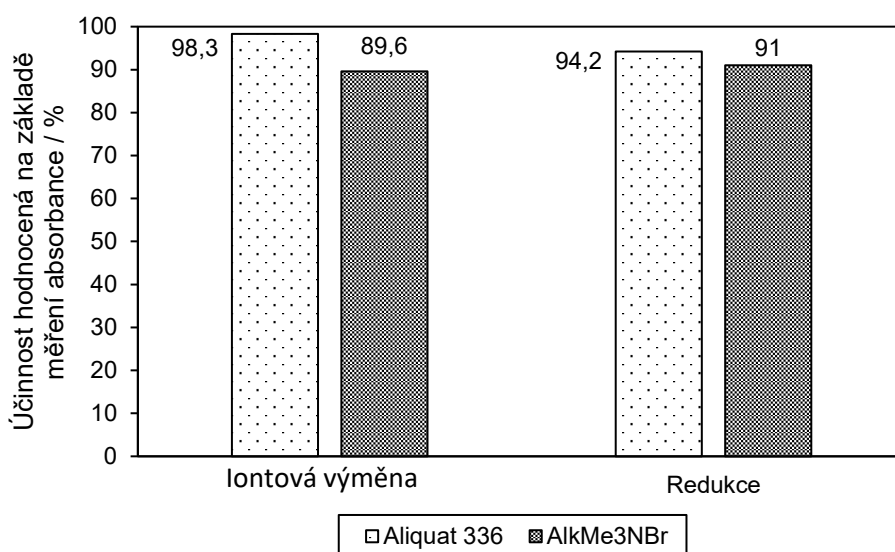


Obrázek 97 – Chemická struktura Versalové žluti 2RLP

Popisovaný postup redukce a hydrodehalogenace iontových párů a následná recyklace redukcí produkovaných iontopárových činidel byla ověřována i na dalších modelových kontaminantech [170]. Tyto poznatky byly mimo jiné také předmětem patentu naší výzkumné

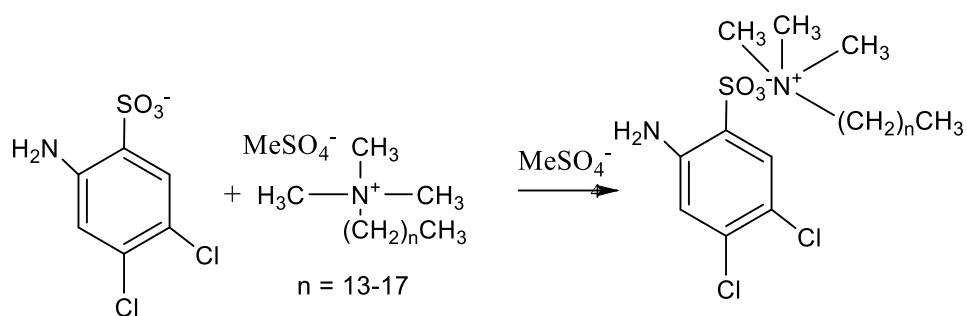
skupiny [170]. Jako další kontaminant byly testována 3,4-dichloranilin-6-sulfonová kyselina (DCA-6-SK, viz Obrázek 96) [173] často využívaná jako surovina výroby některých barviv a pigmentů, např. Versálové žluti 2RLP (viz Obrázek 97) [27,174].

V rámci popsaného výzkumu [170] byla ověřena redukce iontových párů zmíněného pigmentu Versálové žluti produkovaných iontovou výměnou s Aliquatem 336 nebo s alkytrimethylamonium bromidem. Redukce obou iontových párů byla provedena pevným NaBH_4 (10 mmol) v kombinaci s roztokem $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol), viz Obrázek 98. U obou iontových párů docházelo po redukcích k více jak 90% poklesu barevnosti. Výsledky redukce těchto iontových párů však ukázaly, že nedochází k úplné dehalogenaci (dle LC-MS byly přítomny v roztocích po redukcii i molekuly se zastoupením atomů chloru) [170].

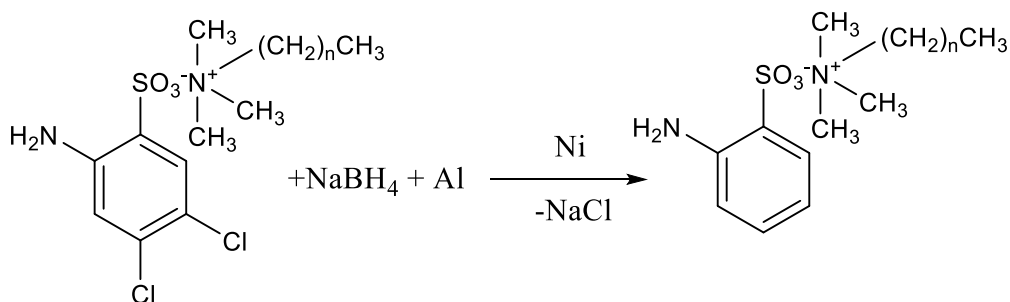


Obrázek 98 – Účinnost izolace Versálové žluti pomocí s R_4NX a redukce příslušných iontových párů

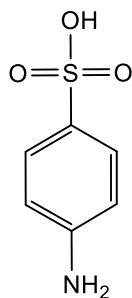
Naše výzkumná skupina [170] také ověřovala potenciální reduktivní dechloraci iontového páru 3,4-dichloranilin-6-sulfonové kyseliny s přípravkem Luviquat Mono LS (viz Obrázek 99). Pomocí 25 mmol NaBH_4 na 2 mmol zmiňovaného iontového páru při teplotě 110 °C lze snížit AOX o 64,4 % [170]. Následně byla provedena opakovaná redukce Raneyovou slitinou Al-Ni (3,5 mmol Al) za přídavku NaOH, reakční schéma viz Obrázek 100. Po této redukcii byla ve vzorku dle LC-MS stanovena komponenta bez zastoupení atomů chloru, viz Obrázek 101. Popisované výsledky [170] tedy korespondují s výsledky této disertační práce – pomocí $\text{NaBH}_4/\text{NiSO}_4$ lze efektivně provést případnou redukcii iontových párů, nicméně k zajištění úplné hydrodehalogenace je zapotřebí navíc využít Raneyovou slitinu Al-Ni v alkalickém prostředí. Dále je zřejmé, že popisovaný postup lze aplikovat nejen na testovaná barviva AY17 a MB9, ale i na další kontaminanty.



Obrázek 99 – Produkce iontového páru Luviquat Mono LS.DCA-6-SK



Obrázek 100 – Reduktivní dechlorace iontového páru DCA-6-SK s Luviquatem Mono LS



Obrázek 101 – Struktura komponenty ve vzorku po redukcí iontového páru Luviquat Mono LS.DCA-6-SK

Jak ukazují výsledky prezentované v celé této kapitole, ověřená metoda redukce/hydrodechlorace kvartérních amoniových solí halogenovaných organických kyselin a následná recyklace odpovídajících iontopárových činidel je efektivní. Navíc, jak již bylo zmíněno v kapitole 4.3.1 a detailně v článku naší výzkumné skupiny [161], deaktivovaný Ni katalyzátor vznikající při dehalogenacích Raneyovou slitinou Al-Ni lze taktéž regenerovat a recyklovat. Stejně tak může být zhodnocen i methanol potřebný pro rozpuštění iontových párů, jelikož po jeho oddestilování z reakčních směsí může být s malým přídavkem čerstvého methanolu opět využit [170]. Závěrem lze shrnout, že z diskutovaných výsledků regenerace a recyklace iontopárových činidel vyplývá, že:

1) aplikace 30% komerčního roztoku Luviquat Mono LS [172] (komerční, snadno aplikovatelný) pro separaci barviv (např. MB9 a AY17), ale i dalších chlorovaných derivátů (např. 3,4-DCA-6-SK) je efektivní;

2) k redukci produkovaných iontových párů lze inovativně využít pevný NaBH_4 v kombinaci s NiSO_4 , čímž dochází k *in situ* generování Ni^0 [161];

3) jako dehalogenační činidlo lze v dalším kroku využít Raneyovy slitinu Al-Ni [151-154], přičemž s výhodou ji lze aplikovat v kombinaci s komerčním 12% NaBH_4 v 14M NaOH [170], který v tomto případě jednak umožňuje opakovanou redukci iontových párů (snížení spotřeby slitiny), a jednak upravuje pH do alkalické oblasti pro potřeby HDC pomocí Raneyovy Al-Ni slitiny;

4) recyklace popsáním způsobem regenerovaných iontopárových činidel je efektivní až do třetího cyklu opakované aplikace [170];

5) s výhodou lze případně opětovně využívat vydestilovaný methanol [170] a recyklovat Ni katalyzátor z použité Al-Ni slitiny [161] a tím potenciálně snížit množství vznikajícího odpadu a také ekonomických nákladů na vstupní materiál.

ZÁVĚR

Tato disertační práce se zabývala možnostmi separace a degradace problematických (halogenovaných) aromatických kontaminantů, jako jsou léčiva, barviva a pesticidy, z modelových odpadních vod. V teoretické části byly krátce definovány vybrané halogenované kontaminanty a dále byly shrnuty publikované možnosti jejich odstraňování z vod. Velmi často využívanou metodou odstranění zmíněných kontaminantů z vod je adsorpce na aktivní uhlí. V posledních letech byl však s důrazem na rostoucí cenu aktivního uhlí a problematickou desorpci kontaminantů testován alternativní, levnější sorbent – biochar. Teoretická část shrnuje vědecké publikace zaměřené na adsorpci Diklofenaku, Flufenamové kyseliny a vybraných barviv na uhlíkatých, případě dalších sorbentech. Dále jsou zde popsány a srovnány možnosti chemické degradace výše popsaných polutantů ve vodním prostředí. I když v současné době hrají majoritní roli především metody pokročilých oxidačních procesů, chemická redukce na biologicky odbouratelné produkty se jeví jako nadějná úspornější varianta destrukce diskutovaných polutantů.

V rámci této disertační práce byly testovány inovativní postupy odstraňování vybraných halogenovaných aromatických polutantů (Diklofenak, Flufenamová kyselina, Mordant Blue 9, Acid Yellow 17, Bromoxynil atd.) z vod. Experimentální výzkum možnosti zakoncentrování těchto kyselých kontaminantů navázal na dříve ověřenou [27,124] možnost iontové výměny aniontů zmiňovaných halogenovaných organických kyselin s kationty kvartérních amoniových solí. Na základě stanovení rozdělovacích koeficientů pro iontové páry a halogenované organické kyseliny, popř. jejich soli bylo zjištěno, že kvartérní amoniové soli se třemi objemnými alkylovými skupinami vázanými na centrálním amoniovém dusíku jsou sice neúčinnějšími separačními činidly, ale jsou ve vodě prakticky nerozpustné a značně viskozní, a proto vyvstává problém s jejich přesným dávkováním do čištěných vod. Proto se jeví jako vhodná aplikace hydrofobního Aliquatu 336 (metyltrialkylamonium chlorid) rozpuštěného v hydrofilním 50% vodném Benzalkonium chloridu (dimethyldialkylamonium chlorid) [27,124,130-132].

Vzhledem k tomu, že adsorpce je volena velmi často jako první krok separace halogenovaných kontaminantů z vod, byla v rámci výzkumu srovnávána adsorpce vybraných kontaminantů (DCF, FFA, MB9) na uhlíkaté sorbenty a možnost ovlivnění jejich sorpční kapacity impregnací zmíněnými kvartérními amoniovými solemi. Z výsledků adsorpční studie lze konstatovat, že společná aplikace kvartérní amoniové soli a biocharu používaného jako

levná alternativa aktivního uhlí je vhodná metoda (v textu popisovaná jako *in situ* impregnace biocharu) k navýšení sorpční kapacity tohoto alternativního sorbentu. Využití tohoto postupu by mohlo být levnější alternativou k aplikaci aktivního uhlí [62], protože sorpční kapacity *in situ* modifikovaného biocharu dosahují hodnot sorpčních kapacit komerčně dodávaného aktivního uhlí. Navíc sorpce na *in situ* impregnovaný biochar zkracuje čas potřebný k ustavení sorpční rovnováhy.

Další část této práce ověřila aplikaci reduktivní hydrodehalogenace vodných koncentrátů vybraných znečišťujících látek a inovativní metody jejich reduktivní hydrodehalogenace. Takové vodné koncentráty mohou vznikat jak při aplikaci membránových separací, tak i při regeneraci nasycených sorbentů tepelnou desorpcí. Byla zkoumána hydrodehalogenace chlorovaných, respektive bromovaných kontaminantů jako je barvivo MB9, léčivo Diklofenak nebo pesticid Bromoxynil pomocí komerčně snadno dostupných kovových slitin obsahujících hliník vystupujících jako redukční činidlo a kov používaný jako hydrogenační katalyzátor. Účinnost této nadějně hydrodehalogenační metody byla srovnávána s dalšími známými redukčními činidly (práškovými kovy Fe, Cu, Al, Zn; kombinace kovů či oxidů kovů s NaBH_4 ; samotný NaBH_4 nebo $\text{NaBH}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), popřípadě oxidačními činidly (Fentonova reakce). Výsledky chemických degradací ověřily především použitelnost Raneyovy slitiny Al-Ni nebo Devardovy slitiny Al-Cu-Zn pro reduktivní dehalogenaci halogenovaných léčiv, barviv a herbicidů (zastoupenými Diklofenakem, Mordant Blue 9 a Bromoxynilem) v alkalickém vodném prostředí na biologicky výrazně lépe odbouratelné dehalogenované produkty. Bylo zjištěno, že komerční Raneyova slitina Al-Ni nebo Devardova slitina Al-Cu-Zn vykazují vysokou reaktivitu pro reduktivní dehalogenaci chlorovaných, respektive bromovaných organických derivátů ve zředěném vodném roztoku NaOH. V některých případech by NaOH mohl být nahrazen KOH jako zdrojem biogenního prvku draslíku, který je nezbytný pro následné biologické odbourávání produktů dehalogenace i v biologických ČOV [152-155,175]. Testovaná reduktivní hydrodehalogenace je velmi účinná, selektivní a jednoduchá metoda, která ve srovnání s Fentonovou oxidací nevyžaduje velké přebytky reakčních činidel, jak bylo zjištěno srovnáním HDC u MB9 nebo DCF.

Další výzkum v rámci této disertační práce a také patentu naší výzkumné skupiny [170] dokázal, že vodné koncentráty amoniových solí halogenovaných organických kyselin získané buď desorpcí aktivního uhlí nebo i přímo iontovou výměnou lze v prvním kroku chemicky redukovat pomocí 12% roztoku NaBH_4 v 14M NaOH za přídavku NiSO_4 (*in situ* generování

Ni⁰) a následně provést reduktivní hydrodehalogenaci Raneyovou slitinou Al-Ni (pro potřeby HDC je pH upraveno předchozím přídatkem 12% NaBH₄ v 14M NaOH). Jedním vznikajícím proudem je regenerovaná kvartérní amoniová sůl, kterou lze následně recyklovat a druhým proudem je odpadní voda obsahující snadno biologicky rozložitelné organické látky, které mohou být vypuštěny na biologickou ČOV. Tato metoda je velmi efektivní, prodlužuje životnost aktivního uhlí, popř. jiných sorbentů a zhodnocuje vznikající odpadní proudy (kvartérní amoniové soli, rozpouštědla jako je methanol, případně niklový kal [161]). Tento postup umožňuje regeneraci R₄NX, jež lze opakovaně s výhodou vícenásobně recyklovat (ověřeno až do třetího cyklu) [170].

Komplexní výzkum provedený v rámci této disertační práce se zabýval možnostmi odstranění problematických kontaminantů adsorpcí a/nebo iontovou výměnou na alternativní sorbenty a inovativními metodami chemické degradace – reduktivní hydrodehalogenace. Z dosažených výsledků vyplývá, že testované metody separace a degradace halogenovaných organických sloučenin, kde dochází k regeneraci a recyklaci jednotlivých reagentů a surovin, jsou efektivní i ekonomicky přijatelné. Celý tento cyklus odstraňování problematických polutantů z vod by mohl při praktickém využití v průmyslu potenciálně snížit ekonomické náklady na efektivní odstraňování biologicky obtížně odbouratelných (perzistentních) halogenovaných aromatických polutantů z odpadních vod.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. ALTMAN, Roy, a kol. Advances in NSAID development: evolution of diclofenac products using pharmaceutical technology. *Drugs*, 2015, **75**(8), 859-877.
2. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 9. vyd. New Jersey: John Wiley & Sons, 2000. ISBN: 9780471484943.
3. HASSAAN, Mohamed A. a Ahmed EL NEMR. Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2020, **46**(3), 207-220.
4. MADDILA, S., a kol. Degradation, mineralization of bromoxynil pesticide by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **24**, 333-341.
5. BRINKMANN, Thomas a kol. *Referenční dokument o BAT pro společné systémy čištění odpadních vod a odpadních plynů a nakládání s nimi v odvětví chemického průmyslu*. Směrnice o průmyslových emisích 2010/75/EU. Lucemburk: Úřad pro publikace EU, 20016. ISBN:978-92-79-61196-0.
6. *Reactivation of spent activated carbon* [online]. Donau Carbon [cit. 2020-27-02]. Dostupné z: <https://donau-carbon.com/Products-Solutions/Reaktivierung>.
7. QUESADA, Heloise Beatriz, a kol. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. *Chemosphere*, 2019, **222**, 766-780.
8. BOXALL, Alistair BA. The environmental side effects of medication. *EMBO reports*, 2004, **5**(12), 1110-1116.
9. FENT, Karl, a kol. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 2006, **76**(2), 122-159.
10. POBUDKOWSKA, Aneta a Urszula DOMAŃSKA, Study of pH-dependent drugs solubility in water. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2014, **20**(1), 115-126.
11. LÜLLMANN, Heinz, a kol. *Farmakologie a toxikologie: 47 tabulek*. 15. vyd. Praha: GRADA Publishing as, 2004. ISBN: 8024708361.
12. TODD, Peter A. a Eugene M. SORKIN. Diclofenac sodium. *Drugs*, 1988, **35**(3), 244-285.
13. *Flufenamic acid* [online]. Chemical book [cit. 2019-06-17]. Dostupné z: https://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB7118092_EN.htm.
14. *Flufenamic acid* [online]. Pubchem [cit. 2019-06-17]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Flufenamic-acid>.
15. *Flufenamic acid* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2019-06-17]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/flufenamicacid2812353078911?lang=en®ion=CZ>.
16. ITO, Tsukasa, a kol. Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes. *Water research*, 2016, **100**, 458-465.
17. SHOAI, Muhammad, a kol. Biological methods for degradation of textile dyes from textile effluent. *Development in Wastewater Treatment Research and Processes*. 2022, 329-353.
18. ŠIMEK, Miroslav, a kol. Possibilities for removal of chlorinated dye Mordant Blue 9 from model waste water. *Chemical Papers*, 2016, **70**(4), 470-476.
19. *Mordant Blue 9* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2020-03-06]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/195219?lang=en&ion=CZ>.
20. SHEIKH, R. K. a A. N. A. FARUQUI. Comparative Study on Dyeing Behavior of Modified Rajshahi Silk Fabric with Reactive Orange 14, Direct Yellow 29 and Mordant Blue 9 Dyes. *Man-Made Textiles in India*, 2010, **53**, 10.

21. *Acid Yellow 17* [online]. PubChem [cit. 2022-06-06]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/C.I.-Acid-Yellow-17>.
22. *Acid Yellow 17* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2020-03-06]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/201987?lang=en®ion=CZ>.
23. *Acid Yellow 17* [online]. World Dye Variety [cit. 2022-06-06]. Dostupné z: <http://www.worlddyevariety.com/acid-dyes/acid-yellow-17.html>.
24. MUTHUKUMAR, Muthuchany, et al. Optimisation of ozone treatment for colour and COD removal of acid dye effluent using central composite design experiment. *Dyes and Pigments*, 2004, **63**(2), 127-134.
25. YUAN, Ruixia, et al. Photocatalytic degradation and chlorination of azo dye in saline wastewater: kinetics and AOX formation. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **192**, 171-178.
26. KAMENICKÁ, Barbora a Tomáš WEIDLICH. Srovnání účinnosti odstraňování barviva Mordant Blue 9 použitého jako modelového AOX kontaminantu z vod adsorpcí na uhlíkatých sorbentech a iontovou výměnou s využitím iontových kapalin. In: *Sborník příspěvků konference Týden výzkumu a inovací pro praxi (TVIP)*, Hustopeče, 2019, s. 133, ISBN: 9978-80-85990-34-8.
27. KAMENICKÁ, Barbora. *Využití kationaktivních tenzidů pro separaci chlorovaných biocidních kyselin a jejich solí z odpadních vod*. Pardubice, 2018. 171 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.
28. GEVAO, B.; SEMPLE, Kirk T.; JONES, Kevin C. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental pollution*, 2000, **108**(1), 3-14.
29. BAJWA, Usha; SANDHU, Kulwant Singh. Effect of handling and processing on pesticide residues in food-a review. *Journal of food science and technology*, 2014, 51.2: 201-220.
30. CARVALHO, Fernando P. Pesticides, environment, and food safety. *Food and Energy Security*, 2017, **6**(2), 48-60.
31. *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification* [online] WHO 2012 [cit. 2021-04-03]. Dostupné z: <https://www.who.int/publications/i/item/9789240005662>
32. *Výroční zpráva akčního plánu ČR*, [online]. Ministerstvo životního prostředí, 2020 [cit. 2021-04-09]. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/file/680376/Spotreba_ucinnych_latek_a_pripravku_na_ochranu_rostlin_POR_a_pomocnych_prostredku_PP_v_letech_2009_2020_ceska_verze_opr.pdf.
33. BOJANOWSKA-CZAJKA, Anna, a kol. Radiolytic degradation of herbicide 4-chloro-2-methyl phenoxyacetic acid (MCPA) by γ -radiation for environmental protection. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2006, **65**(2), 265-277.
34. *Agrochemicals, health and environment: directory of resources*. [online]. WHO 2017 [cit. 2021-04-09]. Dostupné z: <http://www.who.int/heli/risks/toxics/chemicalsdirectory/en/index1.html>.
35. GUPTA, Pawan K. *Veterinary toxicology: Toxicity of herbicides*. 3. vyd. London: Academic Press, 2018, 553-567. ISBN: 9780128114100.
36. JURSIK, Miroslav, a kol. Důležité aspekty herbicidní ochrany: Chování herbicidů v prostředí. *Listy Cukrovarnické a Reparské*, 2011, **127**.
37. HOLTZE, M.S., a kol. Microbial degradation of benzonitrile herbicides dichlobenil, bromoxynil and ioxynil in soil and subsurface environments—insights into degradation

- pathways, persistent metabolites and involved degrader organisms. *Environmental Pollution*, 2008, **154**, 155–168.
38. PALMA, P. a kol. Risk assessment of representative and priority pesticides, in surface water of the Alqueva reservoir (South of Portugal) using on-line solid phase extraction–liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Environment International*, 2009, **35**, 545-551
 39. KNOSSOW, N., a kol. Isotope analysis method for the herbicide bromoxynil and its application to study photodegradation processes. *Journal of Hazardous Material*, 2020, **388**, 122036.
 40. DAVID, B., a kol. Pesticides in Surface Drinking-Water Supplies of the Northern Great Plains. *Environmental Health Perspect*, 2007, **115**(8), 1183–119.
 41. DEBSKA, Jolanta, a kol. Fate and analysis of pharmaceutical residues in the aquatic environment. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2004(**34**), 1, 51-67.
 42. SKOCOVSKA, M., a kol. Residues of selected sulfonamides, non-steroidal anti-inflammatory drugs and analgesics-antipyretics in surface water of the Elbe river basin (Czech Republic). *Veterinární medicína*, 2021, **66**(5), 208-218.
 43. DE FRANCO, Marcela Andrea Espina, a kol. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, 2018, **181**, 145-154.
 44. TORRELLAS, Silvia Álvarez, a kol. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **279**, 788-798.
 45. JUNG, Chanil, a kol. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: experimental and molecular modeling study. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **264**, 1-9.
 46. NAGHIPOUR, Dariush, a kol. Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm data for diclofenac removal from aqueous solution by activated carbon derived from pine tree. *Data in brief*, 2018, **18**, 1082-1087.
 47. BACCAR, R., a kol. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical engineering journal*, 2012, **211**, 310-317.
 48. SAUCIER, Caroline, a kol. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of hazardous materials*, 2015, **289**, 18-27.
 49. BOSKOVIC, Nikola, a kol. Kinetic study of Diclofenac on low-cost activated carbon. *PSU-UNS*, 2017, **1**(19), 1-4.
 50. MALHOTRA, Milan a kol. Tea waste derived activated carbon for the adsorption of sodium diclofenac from wastewater: adsorbent characteristics, adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(32), 32210-32220.
 51. MORAL-RODRÍGUEZ, Adriana I., a kol. Tailoring the textural properties of an activated carbon for enhancing its adsorption capacity towards diclofenac from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(6), 6141-6152.
 52. JUNG, Chanil, a kol. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: experimental and molecular modeling study. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **264**, 1-9.
 53. MARTINS, Angela a NUNES, Nelson. Adsorption of a textile dye on commercial activated carbon: a simple experiment to explore the role of surface chemistry and ionic strength. *Journal of Chemical Education*, 2015, **92**(1), 143-147.

54. WALKER, G. M. a WEATHERLEY, L. R. Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. *Water Research*, 1997, **31**(8), 2093-2101.
55. WALKER, G. M. a WEATHERLEY, L. R. Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon. *Environmental Pollution*, 1998, **99**(1), 133-136.
56. GOMEZ, V., a kol. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere*, 2007, **69**(7), 1151-1158.
57. MALIK, P. Kumar. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and pigments*, 2003, **56**, 3, 239-249.
58. CHAN, L. S., a kol. Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon. *Desalination*, 2008, **218**(1), 304-312.
59. CHAN, L. S., a kol. Separation of acid-dyes mixture by bamboo derived active carbon. *Separation and Purification Technology*, 2009, **67**(2), 166-172.
60. ATTIA, Amina A a kol. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes and Pigments*, 2006, **69**(3), 128-136.
61. MOHAMED, Mohamed Mokhtar. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **272**(1), 28-34.
62. THOMPSON, Kyle A., a kol. Environmental comparison of biochar and activated carbon for tertiary wastewater treatment. *Environmental science & technology*, 2016, **50**(20), 11253-11262.
63. LONAPPAN, Linson, a kol. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource technology*, 2018, **249**, 386-394.
64. LONAPPAN, Linson, a kol. Adsorption of diclofenac onto different biochar microparticles: dataset–characterization and dosage of biochar. *Data in brief*, 2018, **16**, 460-465.
65. LONAPPAN, Linson, a kol. Adsorptive immobilization of agro-industrially produced crude laccase on various micro-biochars and degradation of diclofenac. *Science of the Total Environment*, 2018, **640**, 1251-1258.
66. LONAPPAN, Linson, a kol. Covalent immobilization of laccase on citric acid functionalized micro-biochars derived from different feedstock and removal of diclofenac. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **351**, 985-994.
67. LONAPPAN, Linson, a kol. Removal of diclofenac using microbiochar fixed-bed column bioreactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, **7**(1), 102894.
68. SOLANKI, Avni; a R. BOYER, Treavor H. Pharmaceutical removal in synthetic human urine using biochar. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2017, **3**(3), 553-565.
69. WEIDEMANN, Eva, a kol. Using carbonized low-cost materials for removal of chemicals of environmental concern from water. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(16), 15793-15801.
70. LI, Yuan, a kol. Utilizing low-cost natural waste for the removal of pharmaceuticals from water: Mechanisms, isotherms and kinetics at low concentrations. *Journal of cleaner production*, 2019, **227**, 88-97.
71. QIU, Yuping, a kol. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresource technology*, 2009, **100**(21), 5348-5351.
72. YANG, Y., a kol. Evaluation of adsorption potential of bamboo biochar for metal-complex dye: equilibrium, kinetics and artificial neural network modeling. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014, **11**(4), 1093-1100.

73. LIN, Yen-Chang, a kol. Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments-extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature. *Bioresource technology*, 2018, **259**, 104-110.
74. NAUTIYAL, Piyushi, a kol. Adsorptive removal of dye using biochar derived from residual algae after in-situ transesterification: alternate use of waste of biodiesel industry. *Journal of environmental management*, 2016, **182**, 187-197.
75. LIAN, Fei, a kol. One-step synthesis of a novel N-doped microporous biochar derived from crop straws with high dye adsorption capacity. *Journal of environmental management*, 2016, **176**, 61-68.
76. SEWU, Divine D., a kol. Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste. *Bioresource technology*, 2017, **22**, 206-213.
77. DAI, Lichun, a kol. Calcium-rich biochar from crab shell: an unexpected super adsorbent for dye removal. *Bioresource technology*, 2018, **267**, 510-516.
78. ZHANG, X. N., a kol. Adsorption of anionic dye on magnesium hydroxide-coated pyrolytic bio-char and reuse by microwave irradiation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014, **11**(5), 1439-1448.
79. MI, Xiao, a kol. Enhanced adsorption of orange II using cationic surfactant modified biochar pyrolyzed from cornstalk. *Journal of Chemistry*, **20**(16), 2016.
80. ANDREOZZI, Roberto, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 1999, **53**(1), 51-59.
81. SILLANPAA, Mika ET; KURNIAWAN, Tonni Agustiono; LO, Wai-hung. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). *Chemosphere*, 2011, **83**(11), 1443-1460.
82. CAREY, J. H. An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater. *Water Quality Research Journal*, 1992, **27**(1), 1-22.
83. MACKULAK, Tomáš, a kol. Zerovalent iron and iron (VI): effective means for the removal of psychoactive pharmaceuticals and illicit drugs from wastewaters. *Science of the Total Environment*, 2016, **539**, 420-426.
84. SANCHIS, Sonia, a kol. Degradation of chlorophenoxy herbicides by coupled Fenton and biological oxidation. *Chemosphere*, 2013, **93**(1), 115-122.
85. VOGNA, Davide, a kol. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Research*, 2004, **38**(2), 414-422.
86. BELTRÁN, Fernando J., a kol. Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(2), 768-776.
87. MACSEK, T., a kol. Removal of pharmaceuticals from drinking water matrix in a flow-through AOPs reactor. In: *Sborník příspěvků z 15th International Conference on Environmental Science and Technology. Proceedings of the International Conference on Environmental Science and Technology*. Athens, Greece, 2017, s. 1-5.
88. SVESTKOVA, Tereza, et al. Use of Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *FEB-FRESENIUS ENVIRONMENTAL BULLETIN*, 2019, **831**.
89. CATRINESCU, Cezar, a kol. Removal of Diclofenac from secondary wastewater effluents by Fenton based processes. *Environmental Engineering & Management Journal*, 2017, **16**(4).
90. BAE, Sungjun, a kol. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **134**, 93-102.
91. SHU, Hung-Yee, a kol. Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: a case study of acid red 1 and acid yellow 23. *Chemosphere*, 1994, **29**, 2597-2607.

92. MUTHUKUMAR, M., a kol. Statistical analysis of the effect of aromatic, azo and sulphonic acid groups on decolouration of acid dye effluents using advanced oxidation processes. *Dyes and pigments*, 2005, **65**(2), 151-158.
93. HSING, Hao-Jan, a kol. The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **141**(1), 8-16.
94. ARSLAN-ALATON, Idil, a kol. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, 2008, **78**(2), 117-130.
95. ABO-FARHA, S. A. Comparative study of oxidation of some azo dyes by different advanced oxidation processes: Fenton, Fenton-like, photo-Fenton and photo-Fenton-like. *Journal of American Science*, 2010, **6**(10), 128-42.
96. KAYAN, Berkant, a kol. Degradation of acid red 97 dye in aqueous medium using wet oxidation and electro-Fenton techniques. *Journal of hazardous materials*, 2010, **177**(1), 95-102.
97. YANG, Shiyong, a kol. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *Journal of hazardous materials*, 2011, **186**(1), 659-666.
98. CLARKE, Catherine E., a kol. Oxidative decolorization of acid azo dyes by a Mn oxide containing waste. *Environmental science & technology*, 2010, **44**(3), 1116-1122.
99. PENG, Yanrong, a kol. NaNO₂/FeCl₃ catalyzed wet oxidation of the azo dye Acid Orange 7. *Chemosphere*, 2008, **71**(5), 990-997.
100. RAFQAH, Salah aMohamed SARAKHA. Photochemical transformation of flufenamic acid by artificial sunlight in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, **316**, 1-6.
101. CHELME-AYALA, Pamela, a kol. Kinetics and mechanism of the degradation of two pesticides in aqueous solutions by ozonation. *Chemosphere*, 2010, **78**(5), 557-562.
102. CHELME-AYALA, Pamela, a kol. Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide. *Water research*, 2011, **45**(8), 2517-2526.
103. CHELME-AYALA, Pamela, a kol. Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation process. *Water research*, 2010, **44**(7), 2221-2228.
104. IORDACHE, Ioan, a kol. The Fenton and sono-Fenton processes applied for pesticide degradation. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2010, **9**(4), 519-525.
105. ESCALADA, Juan P., a kol. Photodegradation routes of the herbicide bromoxynil in solution and sorbed on silica nanoparticles. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, **16**(4), 858-865.
106. GHAUCH, Antoine, a kol. Aqueous removal of diclofenac by plated elemental iron: bimetallic systems. *Journal of hazardous materials*, 2010, **182**(1), 64-74.
107. GHAUCH, Antoine; ABOU ASSI, Hala; TUQAN, Almuthanna. Investigating the mechanism of clofibric acid removal in Fe⁰/H₂O systems. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**(1), 48-55.
108. GHAUCH, Antoine, a kol. Fe⁰-based trimetallic systems for the removal of aqueous diclofenac: Mechanism and kinetics. *Chemical engineering journal*, 2011, **172**(2), 1033-1044.
109. NIETO-SANDOVAL, Julia, a kol. Fast degradation of diclofenac by catalytic hydrodechlorination. *Chemosphere*, 2018, **213**, 141-148.

110. CAO, Jiasheng, a kol. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. *Chemosphere*, 1999, **38**(3), 565-571.
111. NAM, Sangkil a Paul G. TRATNYEK. Reduction of azo dyes with zero-valent iron. *Water Research*, 2000, **34**(6), 1837-1845.
112. SHU, Hung-Yee, a kol. Reduction of an azo dye Acid Black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of colloid and interface science*, 2007, **314**(1), 89-97.
113. FAN, Jing, a kol. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(2), 904-910.
114. REIFE, Abraham a Harold S. FREEMAN. *Environmental chemistry of dyes and pigments*. 1. vyd. New Jersey: John Wiley & Sons, 1996, 352 s. ISBN: 978-0-471-58927-3.
115. SCHOUTTETEN, Klaas VKM, a kol. Effect of oxidation and catalytic reduction of trace organic contaminants on their activated carbon adsorption. *Chemosphere*, 2016, **165**, 191-201.
116. FAKHFAKH, Mohamed Akram, a kol. Iron catalyzed hydrodebromination of 2-aryl-1, 1-dibromo-1-alkenes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001, **624**(1), 131-135.
117. CHAE, Junghyun a Stephen L. BUCHWALD. Palladium-catalyzed regioselective hydrodebromination of dibromoindoles: Application to the enantioselective synthesis of indolodioxane U86192A. *The Journal of organic chemistry*, 2004, **69**(10), 3336-3339.
118. MURTHY, K. V., a kol. An exploration of activity loss during hydrodechlorination and hydrodebromination over Ni/SiO₂. *Journal of Catalysis*, 2004, **223**(1), 74-85.
119. DING, Kunlun, a kol. Hydrodebromination and oligomerization of dibromomethane. *ACS Catalysis*, 2012, **2**(4), 479-486.
120. SHON, Jong-Hwa; SITTEL, Steven; TEETS, Thomas S. Synthesis and characterization of strong cyclometalated iridium photoreductants for application in photocatalytic aryl bromide hydrodebromination. *ACS Catalysis*, 2019, **9**(9), 8646-8658.
121. SAADUN, Ali J., a kol. Performance of metal-catalyzed hydrodebromination of dibromomethane analyzed by descriptors derived from statistical learning. *ACS Catalysis*, 2020, **10**(11), 6129-6143.
122. LEE, Adam F., a kol. Hydrodebromination of bromobenzene over Pt (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(28), 10455-10460.
123. WEIDLICH, Tomáš, KREJČOVÁ, Anna, PROKEŠ, Lubomír. Hydrodebromination of 2, 4, 6-tribromophenol in aqueous solution using Devarda's alloy. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2013, **144**(2), 155-162.
124. KAMENICKÁ, Barbora, WEIDLICH, Tomáš, MATĚJÍČEK, Pavel, POHOŘELÝ, Michael. Application of biochar for treatment of water contaminated with polar halogenated organic pollutants. In: *Applications of Biochar for Environmental Safety*, 1. vyd. London: OpenTech, 2020, s. 241. ISBN: 978-1-78985-896-9.
125. KAMENICKÁ, B., BARTÁŠKOVÁ, A. ŠVANCARA, I., WEIDLICH, T. Applicability of voltammetric determination of diclofenac at carbon paste electrodes to the analysis of aqueous solutions purified by adsorption and/or ionic liquid-based ion exchange. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2019, **150**(3), 429-437.
126. QIU, Hui, Lu LV, a kol. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University – SCIENCE A*. 2009, **10**(5), 716-724.
127. HO, Yuh-Shan a Gordon MCKAY. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 1999, **34**(5), 451-465.

128. GESSNER, Peter K. a MAZEN M. HASAN. Freundlich and Langmuir isotherms as models for the adsorption of toxicants on activated charcoal. *Journal of pharmaceutical sciences*, 1987, **76**(4), 319-327.
129. AMÉZQUETA S, a kol. Octanol-water partition constant. *Liquid-Phase Extraction*, 2020, **6**, 183-208.
130. WEIDLICH, Tomáš a JANA MARTINKOVÁ. *Způsob srážení barviv z vodných roztoků*. Česká republika. Patent, CZ20120359A. 2013.
131. WEIDLICH, Tomáš, KAMENICKÁ, Barbora, BARTOŠ, Michal, ČERMÁK, Jiří, VALENTA, L. Možnosti separace obtížně odbouratelných kyselých kontaminantů z vod produkovaných lokálními zdroji znečišťování. *Chemagazín*, 2020, **6**, 8.
132. MATĚJÍČEK, Pavel. *Využití spolupůsobení uhlikatých sorbentů a iontových kapalin pro odstraňování biologicky obtížně odbouratelné kyseliny Flufenamové z kontaminovaných vod*. Pardubice, 2021. 110 s. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Vedoucí práce doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.
133. YASEEN, D. A. a M. SCHOLZ. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International journal of environmental science and technology*, 2019, **16**(2), 1193-1226.
134. LARSSON, D.G. Joakim a kol. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of hazardous materials*, 2007, **148**, 3, 751-755.
135. KOSAIYAKANON, Chatsuda, KUNGSANANT, Suratsawadee. Adsorption of reactive dyes from wastewater using cationic surfactant-modified coffee husk biochar. *Environment and Natural Resources Journal*, 2020, **18**(1), 21-32.
136. LIAN, Fei, XING, Baoshan. Black carbon (biochar) in water/soil environments: molecular structure, sorption, stability, and potential risk. *Environmental science & technology*, 2017, **51**(23), 13517-13532.
137. TEIXIDÓ, Marc, a kol. Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar). *Environmental science & technology*, 2011, **45**(23), 10020-10027.
138. LIAN, Fei, a kol. Physicochemical properties of herb-residue biochar and its sorption to ionizable antibiotic sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **248**, 128-134.
139. MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments*, 2003, **56**, 239-249.
140. JOHN, W. a kol. Synthesis and use of PolyDADMAC for water purification. In: *Biennial Conference of the Water Institute of Southern Africa*, Durban, South Africa, 2002.
141. KARIMI, Ferdos a kol. Efficiency comparison of polydadmac coagulant with ferric chloride in the treatment of Ahvaz drinking water. *Journal of Environmental Health Engineering*, 2017, **5**(1), 43-56.
142. LIN, Kun-Yi Andrew a kol. Enhanced removal of diclofenac from water using a zeolitic imidazole framework functionalized with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). *Rsc Advances*, 2015, **5**(99), 81330-81340.
143. GHEMIT, Rima, a kol. Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. *Groundwater for Sustainable Development*, 2019, **8**, 520-529.
144. SUN, Ken a kol. Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant. *Journal of hazardous materials*, 2017, **323**, 584-592.
145. POGHOSYAN, Armen H. a kol. Molecular dynamics study of poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC)/sodium dodecyl sulfate (SDS)/decanol/water systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, **113**(5), 1303-1310.

146. *Poly(diallyldimethylammonium chloride)* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2021-12-10]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/409014?gclid=EAIAIQobChMIoIKk9q7b9AIVRQKLCh1I3w5yEAAYASAAEgJ_6fD_BwE
147. *Poly(diallyldimethylammonium chloride)* [online]. VWR [cit. 2021-12-10]. Dostupné z: <https://cz.vwr.com/store/product/25571157/poly-diallyldimethylammonium-chloride-pdadmac-m-w-200-000-350-000-20-w-v-in-water-sigma-aldrich>
148. SHAHBEIG, Hossein a kol. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. *World Journal of Modelling and Simulation*, 2013, **9**(4), 243-254.
149. PERVEZ, Md, a kol. Efficient degradation of mordant blue 9 using the fenton-activated persulfate system. *Water*, 2019, **11**, 2532.
150. GHERNAOUT, Djamel, a kol. Fenton Technology for Wastewater Treatment: Dares and Trends. *Open Access Library Journal*, 2020, **7**, 1.
151. WEIDLICH, Tomáš. Způsob redukční dehalogenace aromatických halogenderivátů. Česká republika. *Patent*, CZ305586B6. 2014.
152. PERKO, Jan, KAMENICKÁ, Barbora, WEIDLICH, Tomáš. Degradation of the antibacterial agents triclosan and chlorophene using hydrodechlorination by Al-based alloys. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2018, **149**(10), 1777-1786.
153. HEGEDUS M., LACINA, P., PLOTĚNÝ, M., LEV, J., KAMENICKÁ, B., WEIDLICH, T. Fast and efficient hydrodehalogenation of chlorinated benzenes in real wastewaters using Raney alloy. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, **38**, 101645.
154. WEIDLICH, T., KAMENICKÁ, B., MELÁNOVÁ, K., ČIČMANCOVÁ, V., KOMERSOVÁ, A., ČERMÁK, J. Hydrodechlorination of Different Chloroaromatic Compounds at Room Temperature and Ambient Pressure—Differences in Reactivity of Cu- and Ni-Based Al Alloys in an Alkaline Aqueous Solution. *Catalysts*, 2020, **10**, 994.
155. LI, Wenhui a kol. Occurrence, fate and risk assessment of parabens and their chlorinated derivatives in an advanced wastewater treatment plant. *Journal of hazardous materials*, 2015, **300**, 29-38.
156. WEIDLICH, T., KAMENICKÁ, B., BENEŠ, L., ČIČMANCOVÁ, V., KOMERSOVÁ, A., ČERMÁK, J., ŠVEC, P. Cu-Catalyzed Hydrodehalogenation of Brominated Aromatic Pollutants in Aqueous Solution. *Catalysts*, 2021, **11**, 699.
157. WEIDLICH, T., PROKES, L. Facile dehalogenation of halogenated anilines and their derivatives using Al-Ni alloy in alkaline aqueous solution. *Central European Journal of Chemistry*. 2011, **9**, 590–597.
158. WEIDLICH, T., OPRŠAL, J.; KREJCOVA, A.; JASUREK, B. Effect of glucose on lowering Al-Ni alloy consumption in dehalogenation of halogenoanilines. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2015, **146**, 613–620.
159. YANG, B. a kol. A facile method for the highly efficient hydrodechlorination of 2-chlorophenol using Al-Ni alloy in the presence of fluorine ion. *Chemical Engineering Journal*. 2012, **209**, 79–85.
160. WEIDLICH, T., KREJCOVA, A., PROKES, L. Study of dehalogenation of halogenoanilines using Raney Al-Ni alloy in aqueous medium at room temperature. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2010, **141**, 1015–1020
161. WEIDLICH, Tomáš, KAMENICKÁ, Barbora. Recycling of spent hydrodehalogenation catalysts – problems dealing with separation of aluminium. *Inžynieria mineralna*, 2019, **1**(43), 117-181.
162. LIN, Yao-Tung a kol. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron. *Separation and Purification Technology*, 2008, **64**, 26-30.

163. ZHANG, Wei-xian. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, **5**(3), 323-332.
164. RAMAN, Chandra Devi a KANMANI, S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: a review. *Journal of Environmental Management*, 2016, **177**, 341-355.
165. FAN, Jing a kol. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**, 904-910.
166. GHOREISHI, S. M., HAGHIGHI, R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chemical Engineering Journal*, 2003, **95**, 163-169.
167. BENDOŤÁ, Helena, KAMENICKÁ, Barbora, WEIDLICH, Tomáš, BENEŠ, Ludvík, VLČEK, Milan, LACINA, Petr, ŠVEC, Petr. Application of Raney Al-Ni alloy for simple hydrodehalogenation of Diclofenac and other halogenated biocidal contaminants in alkaline aqueous solution under ambient conditions. *Materials*, 2022, **15**(11), 3939.
168. LI, Ying, a kol. Kinetics and mechanisms of debromination of tetrabromobisphenol A by Cu coated nano zerovalent iron. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **373**, 95-103.
169. MOUSELMANI, Rim, a kol. Reduction of aromatic nitriles into aldehydes using calcium hypophosphite and a nickel precursor. *Organic & biomolecular chemistry*, 2018, **16**(35), 6600-6605.
170. WEIDLICH, Tomáš, KAMENICKÁ, Barbora, BARTOŠ, Michal, ČERMÁK, Jiří. *Způsob odstranění halogenovaných organických kyselin z vod.* Česká republika. Patent, 308220B6. 2020.
171. *Sodium borohydride solution* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2021-12-03]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/452203>
172. *Luviquat Mono LS* [online]. Sigma Aldrich [cit. 2021-12-16]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sigma/73430>
173. *3,4-dichloranilin-6-sulfonová kyselina* [online]. Chemical book [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4230843.htm
174. *Versálová žlut' 2RLP* [online]. Synthesia [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://pigments.synthesia.eu/cze/organicke-pigmenty/pro-plasty/versalova-zlut-2rlp>.
175. BRDJANOVIC, D., a kol. The dynamic effects of potassium limitation on biological phosphorus removal. *Water Research*, 1996, **30**(10), 2323-2328.

SEZNAM VĚDECKÝCH PUBLIKACÍ A AKTIVNÍ ÚČASTI NA KONFERENCÍCH

VĚDECKÉ PUBLIKACE

Impaktované vědecké publikace

1. PÉRKO, Jan, KAMENICKÁ, Barbora, WEIDLICH, Tomáš. Degradation of the antibacterial agents triclosan and chlorophene using hydrodechlorination by Al-based alloys. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2018, 149, 10, 1777-1786.
2. WEIDLICH, T., KAMENICKÁ, B., MELÁNOVÁ, K., ČIČMANCOVÁ, V., KOMERSOVÁ, A., ČERMÁK, J. Hydrodechlorination of Different Chloroaromatic Compounds at Room Temperature and Ambient Pressure—Differences in Reactivity of Cu- and Ni-Based Al Alloys in an Alkaline Aqueous Solution. *Catalysts*, 2020, 10, 994.
3. WEIDLICH, T., KAMENICKÁ, B., BENEŠ, L., ČIČMANCOVÁ, V., KOMERSOVÁ, A., ČERMÁK, J., ŠVEC, P. Cu-Catalyzed Hydrodehalogenation of Brominated Aromatic Pollutants in Aqueous Solution. *Catalysts*, 2021, 11, 699.
4. HEGEDUS M., LACINA, P., PLOTĚNÝ, M., LEV, J., KAMENICKÁ, B., WEIDLICH, T. Fast and efficient hydrodehalogenation of chlorinated benzenes in real wastewaters using Raney alloy. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 38, 101645
5. KAMENICKÁ, B., BARTÁŠKOVÁ, A. ŠVANCARA, I., WEIDLICH, T. Applicability of voltammetric determination of diclofenac at carbon paste electrodes to the analysis of aqueous solutions purified by adsorption and/or ionic liquid-based ion exchange. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2019, 150, 429-437.
6. WEIDLICH, Tomáš; KAMENICKÁ, Barbora. Utilization of CO₂-Available Organocatalysts for Reactions with Industrially Important Epoxides. *Catalysts*, 2022, 12,3, 298.
7. BENDO VÁ, Helena, KAMENICKÁ, Barbora, WEIDLICH, Tomáš, BENEŠ, Ludvík, VLČEK, Milan, LACINA, Petr, ŠVEC, Petr. Application of Raney Al-Ni alloy for simple hydrodehalogenation of Diclofenac and other halogenated biocidal contaminants in alkaline aqueous solution under ambient conditions. *Materials*, 2022, 15, 11, 3939.

Recenzované vědecké publikace

1. WEIDLICH, Tomáš; KAMENICKÁ, Barbora. Recycling of Spent Hydrodehalogenation Catalysts—Problems Dealing with Separation of Aluminium. *Inžynieria Mineralna*, 2019, 21.
2. WEIDLICH, Tomáš, KAMENICKÁ, Barbora, VELENTA, L., ČERMÁK, Jiří, BARTOŠ, Milan. Možnosti separace obtížně odbouratelných kyselých kontaminantů z vod produkovaných lokálními zdroji znečišťování. *CHEMagazín*, volume 30, issue: 6, 2020.

Kapitola v knize

KAMENICKÁ, Barbora, WEIDLICH, Tomáš, MATĚJČEK, Pavel, POHOŘELÝ, Michal. Application of biochar for treatment of water contaminated with polar halogenated organic pollutants. *Applications of Biochar for Environmental Safety*, 2020, p. 241, ISBN: 978-1-78985-896-9. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.92760>.

Patent

WEIDLICH, Tomáš, KAMENICKÁ, Barbora, BARTOŠ, Milan, ČERMÁK, Jiří, Způsob odstranění halogenovaných organických kyselin z vod. *Věstník č. 10/2020*, 2020, Příhláška: CZ2019194A, 2019-03-28; Publikováno: CZ2019194A3, 2020-03-04.

VĚDECKÁ ČINNOST PREZENTOVANÁ VE SBORNÍCÍCH KONFERENCÍ

Národní konference

1. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich. Využití kationaktivních tenzidů pro separaci 3,4-dichloranilin-6-sulfonové kyseliny z odpadních vod. In Sborník příspěvků: konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi, Ekomonitor, Žďár nad Sázavou, 17.-18.10. 2018, str. 66, ISBN: 978-80-88238-09-6.
2. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich, Ivana Vojtová. Potencionální možnosti recyklace vod z barvicích lázní z barvení bavlny s použitím iontové výměny. In Sborník příspěvků: konference TEXCHEM, Pardubice, 8.-9.11. 2018, str. 38, ISSN: 1214-8091.
3. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich. Aplikace kvartérních amoniových solí v intenzifikaci procesu sorpce chlorovaných kyselých barviv v adsorpčních kolonách. In: 21. Slovenská študentská vedecká konference – Chémie a technológie pre život. Bratislava, 6.11.2019, p. 451, ISBN: 978-80-8208-015-8.
4. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich. Srovnání účinnosti odstraňování barviva Mordant Blue 9 použitého jako modelového AOX kontaminantu z vod adsorpcí na uhlíkatých sorbentech a iontovou výměnou s využitím iontových kapalin. In Sborník příspěvků konference: Týden výzkumu a inovací pro praxi (TVIP), 19.-21.3. 2019, Hustopeče, str. 133, ISBN: 9978-80-85990-34-8.
5. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich, Ivan Švancara. Studie adsorpce Diklofenaku na adsorbentu typu biouhlí ve spojení s voltametrií s chemicky modifikovanou uhlíkovou pastovou elektrodou. In Sborník příspěvků: konference XXXIX Moderní elektrochemické metody (MEM), Jetřichovice, 20.-24.5.2019, str. 130, ISBN:978-80-905221-7-6.
6. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich. Odstraňování léčiva Diklofenak z vod adsorpcí na sorbentu biochar: vliv impregnace sorbentu pomocí iontových kapalin. In Sborník příspěvků: konference 71. zjazd chemikov, Vysoké Tatry (Starý Smokovec), 9.-13.září 2019, str. 114, Speciální číslo časopisu: ChemZi15/1 2019.
7. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich. Problematika odstraňování chlorovaných organických kyselin z kontaminovaných vod: Srovnání účinnosti separace léčiva Diklofenak a barviva Mordant Blue 9. In Sborník příspěvků: konference CHISA 2019 Seč, 21.-24.10.2019, str. 25, online sborník: <https://secure.confis.cz/chisa2019/UserPages/cd/>.
8. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich. Příprava studijního kurzu „udržitelná chemie“ pro studenty Fakulty chemicko-technologické, Univerzity Pardubice. In Sborník příspěvků: konference 72. sjezd chemických společností Praha, 6.-9.9.2020, str. 138, online sborník: <https://sjezd72.csch.cz/wp-content/uploads/2020/09/Sjezd-Praha-2020-tisk.pdf>.
9. Barbora Kamenická, Pavel Matějček, Vít Nýdrle, Tomáš Weidlich. Odstraňování flufenamové kyseliny jako modelového polyfluorovaného kontaminantu z vod adsorpcí na biochar a vliv impregnace sorbentu iontovými kapalinami na účinnost odstranění. In

Sborník příspěvků: konference Týden výzkumu a inovací pro praxi (TVIP), 18.-20.9. 2021, Hustopeče, str. 118, ISBN: 978-80-85990-36-2.

10. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich, Pavel Matějček. Adsorpční studie polyfluorovaného protizánětlivého léčiva Flufenamové kyseliny na uhlíkatých sorbentech. 73. Zjazd chemikov, Vysoké Tatry – Starý Smokovec, 6.-10.9.2021, p. 132, ISSN: 1336-7242.
11. Petr Lacina, Michal Hegedus, Miroslav Plotěný Jaroslav Lev, Barbora Kamenická. Odstraňování halogenovaných organických látek z kontaminovaných vod metodou reduktivní dehalogenace s využitím Raneyovy slitiny, In: 71. zjazd chemikov, Vysoké Tatry (Starý Smokovec), 9.-13.září 2019, p. 218, Special number of journal: ChemZi15/12019.
12. Lacina Petr, Hegedus Michal, Plotěný Miroslav, Lev Jaroslav, Kamenická Barbora. Možnosti využití reduktivní dehalogenace pomocí Raneyovy slitiny Al-Ni pro odstraňování halogenovaných organických látek z kontaminovaných vod. In Sborník příspěvků: konference CHISA 2019 Seč, 21.-24.10.2019, str. 12, online: <https://secure.confis.cz/chisa2019/UserPages/cd/>.
13. Weidlich Tomáš, Kamenická Barbora, Nýdrle Vít. Využití reduktivní defluorace pro dekontaminaci technologických vod z výroby polyfluorovaných sloučenin. 72. sjezd chemických společností Praha, 6.-9.9.2020, sborník strana 207, <https://sjezd72.csch.cz/wp-content/uploads/2020/09/Sjezd-Praha-2020-tisk.pdf>.

Mezinárodní konference

1. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich. Alternative technique enhancing sorption capacity of AOX contaminants from wastewater based on adsorption onto carbon adsorbents in combination with ion exchange by ionic liquids. In: 25th International Conference Engineering for Environment Protection (TOP), Štrbské pleso, 15.-17.5.2019, p. 10, ISBN: 978-80-227-4913-8.
2. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich. Removal of acid dye Procion Sapphire H-EXL from model dyeing bath, comparison of traditional and innovative treatment methods, In: 7th International Conference on Chemical Technology (ICCT), Mikulov, 15.-17.4 2019, p. 83, ISBN: 978-80-88307-01-3.
3. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich. Comparison of degradation of the chlorinated Mordant Blue 9 dye in water solutions by chemical oxidation and reduction, In: 6th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP), Portorož, 26.-30.6. 2019, p. 645, ISBN: 978-961-93849-5-4.
4. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich. The possibilities of hydrodebromination of pesticide Bromoxynil in aqueous solution by copper-based materials. In: 73. Zjazd chemikov, Vysoké Tatry – Starý Smokovec, 6.-10.9.2021, p. 245, ISSN: 1336-7242.
5. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich. Possibilities of hydrodebromination of brominated aromatic compounds using Cu-based catalysts. In Sborník příspěvků: konference ICCT, Mikulov, 25.-27.5.2022, Online: <https://www.icct.cz/cs/Program/Book-of-abstracts>.

6. Barbora Kamenická, Tomáš Weidlich. Innovative possibilities of removal of halogenated pharmaceuticals and dyes from aqueous solutions. In sborník příspěvků: konference SSCHE, Tatranské Matliare, 23.-26.5.2022, p. 3, ISBN: 987-8208-070-7.

PŘÍLOHY

Příloha A <i>Protokol o zkoušce LC-MS – vzorek 1402BK1</i>	162
Příloha B <i>Protokol o zkoušce LC-MS – vzorek 0306BK1</i>	163
Příloha C <i>Srovnání ¹H NMR spektra odpařených CH₂Cl₂ extraktů po redukci BRX</i>	164
Příloha D <i>Protokol o zkoušce LC-MS – vzorek 111BK1-3</i>	165
Příloha E <i>Protokol o zkoušce LC-MS – vzorek 908BKIP</i>	167
Příloha F <i>Protokol o zkoušce LC-MS – vzorek 0310BK1 a 1010BK1</i>	168
Příloha G <i>Protokol o zkoušce LC-MS – vzorek 1611BK a 2111BK</i>	170
Příloha H <i>Protokol o zkoušce LC-MS – vzorek 2607BK</i>	172
Příloha I <i>Protokol o zkoušce LC-MS – vzorek 0310BK2</i>	174
Příloha J <i>Protokol o zkoušce LC-MS – vzorek 312BK1</i>	176

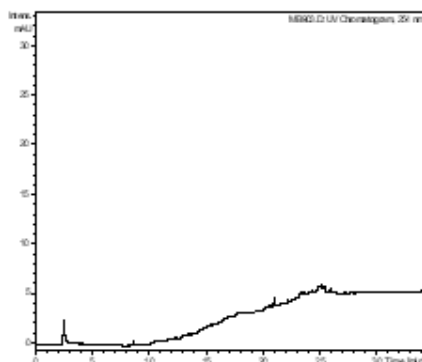
Zkoušený vzorek:

1402BK1

1. VÝSLEDKY

4.1 LC-UV ANALÝZA

Byla provedena LC-UV analýza vzorku 1402BK1 (Obr. 1).



Obr. 1 LC-UV chromatogram vzorku 1402BK1

V průběhu analýzy nebyly detekovány žádné významné píky, které ve své molekule obsahovaly atomy chlóru.

2. ZÁVĚR A DISKUZE

Ve vzorku **1402BK1** nebyly identifikovány žádné významné komponenty, které ve své molekule mohou obsahovat atom chlóru, viz **Obr. 1**.

Zkoušený vzorek:

0306BK1

Odběr vzorků:

proveden zadavatelem, není součástí zkoušky

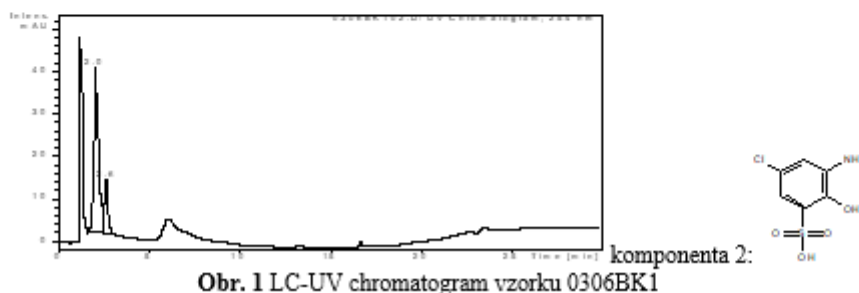
1. TESTOVANÁ LÁTKA

0306BK1 (OA 95706) – redukce barviva Mordant Blue 9 pomocí NaBH₄ a Na₂S₂O₃

2. VÝSLEDKY

4.1 LC-UV ANALÝZA

Byla provedena LC-UV analýza vzorku 0306BK1 (Obr. 1)



Na obrázku jsou vyznačeny píky, které ve své molekule mohou obsahovat atomy chlóru.

V Tab. 1 jsou uvedeny bližší specifikace vybraných komponent ve vzorcích 0306BK1, které by ve své molekule mohly obsahovat atomy chlóru.

Tab. 1 Souhrnné informace vybraných píků k identifikaci ve vzorcích 0306BK1

(#)	Přibližný retenční čas (min)	Označení komponenty pro identifikaci
1	2.0	Komponenta 1
2	2.6	Komponenta 2

4.2 LC-MS/MS ANALÝZA

1) -ESI: Komponenta 1, RT = 2.0 min

V negativním ESI módu byl detekován dominantní iont [M-H]⁻ 635 Da (patrně s jedním chlorem v molekule) spolu s jeho aduktem [M+Na-2H]⁻ při $m/z = 657$ Da, viz Obr. 4.

Bohužel se nepodařilo provést fragmentaci dominantního iontu a tudíž ani následnou identifikaci komponenty.

Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 1 zatím navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 636.

2) -ESI: Komponenta 2, RT = 2.6 min

V negativním ESI módu byl detekován dominantní iont [M-H]⁻ 222 Da spolu s jeho aduktem [2M+Na-2H]⁻ při $m/z = 467$ Da, viz Obr. 5.

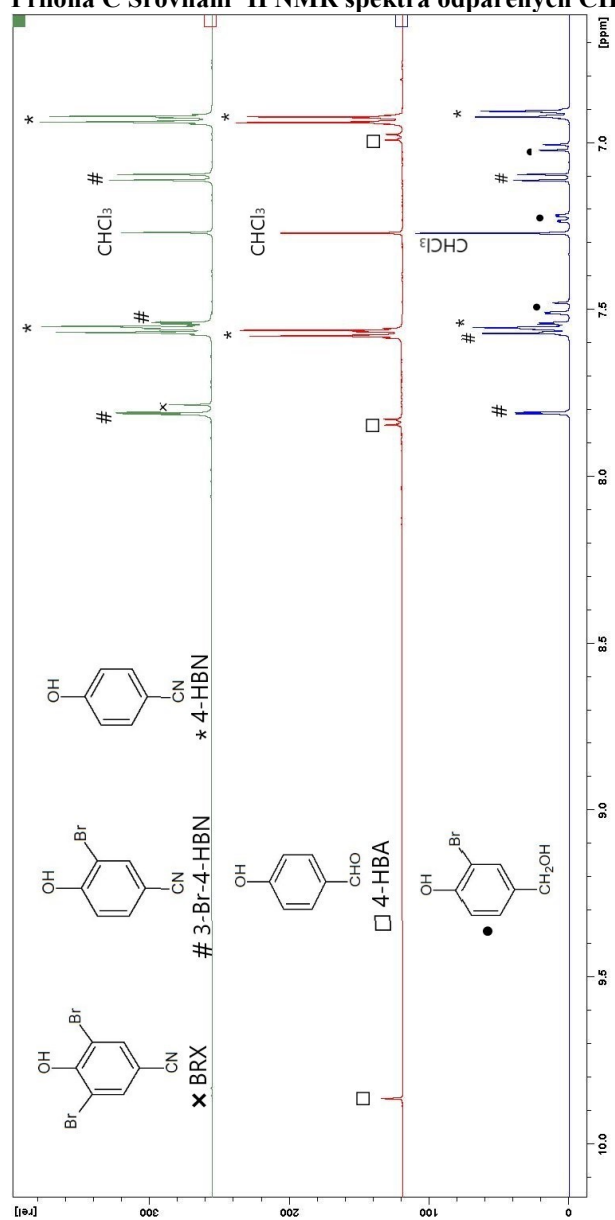
Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 142$ (222-80) a $m/z = 80$ (222-142).

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 2 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 223, viz výše.

3. ZÁVĚR A DISKUZE

Ve vzorku 0306BK1 byly identifikovány 2 významné komponenty, které ve své molekule obsahují jeden nebo více atomů chlóru, viz Obr. nahoře

Příloha C Srovnání ^1H NMR spektra odpařených CH_2Cl_2 extraktů po redukci BRX



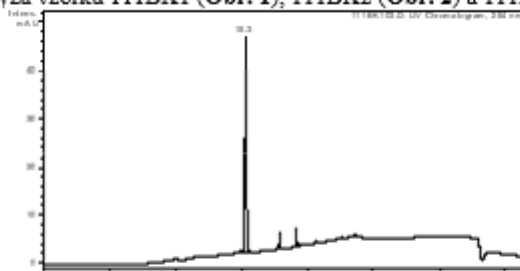
Zkoušený vzorek:

111BK1, 111BK2 a 111BK3

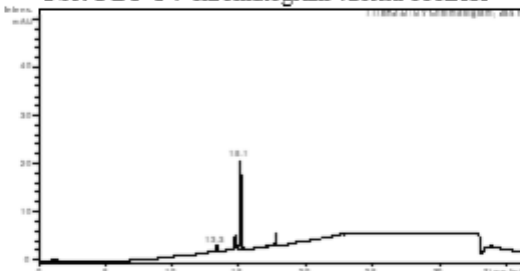
1. VÝSLEDKY

4.1 LC-UV ANALÝZA

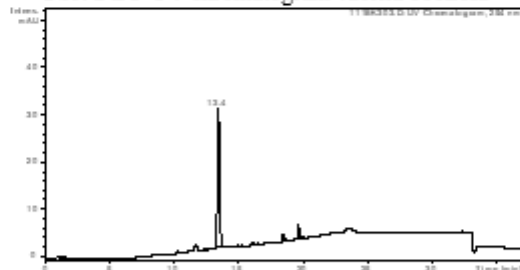
Byla provedena LC-UV analýza vzorku 111BK1 (Obr. 1), 111BK2 (Obr. 2) a 111BK3 (Obr. 3).



Obr. 1 LC-UV chromatogram vzorku 111BK1



Obr. 2 LC-UV chromatogram vzorku 111BK2



Obr. 3 LC-UV chromatogram vzorku 111BK3

V Tab. 1 jsou uvedeny bližší specifikace vybraných komponent.

Tab. 1 Souhrnné informace vybraných piků k identifikaci ve vzorku 111BK1, 111BK2 a 111BK3

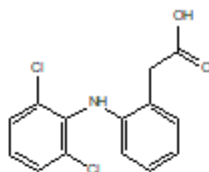
(#)	Přibližný retenční čas (min)	Označení komponenty pro identifikaci
1	15.3	Komponenta 1 (111BK1)
2	15.1	Komponenta 2 (111BK2)
3	13.3	Komponenta 3 (111BK2)
4	13.4	Komponenta 4 (111BK3)

4.2 LC-MS/MS ANALÝZA

1) -ESI: Komponenta 1 (111BK1), RT = 15.3 min

V negativním ESI módu byl detekován molekulární iont s nízkou intenzitou [M-H]⁻: 294 Da spolu s jeho aduktem [2M+Na-2H]⁻ při $m/z = 611$, viz Obr. 4. Při MS² analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 250$ (294-44). Při MS³ analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 214$ (250-36). Na

základě získaných výsledků byla pro Komponentu 1 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 295, viz níže.



1) **-ESI: Komponenta 2 (111BK2), RT = 15.1 min**

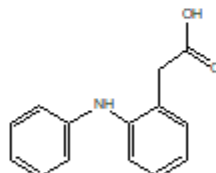
V negativním ESI módu byl detekován molekulární iont s nízkou intenzitou $[M-H]^-$ 294 Da spolu s jeho aduktem $[2M+Na-2H]^-$ při $m/z = 611$, viz Obr. 5. Při MS^2 analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 250$ (294-44). Při MS^3 analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 214$ (250-36).

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 2 navržena stejná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 295 jako pro Komponentu 1, viz výše.

2) **+ESI: Komponenta 3 (111BK2), RT = 13.3 min**

V pozitivním ESI módu byl detekován molekulární iont $[M+H]^+$ 228 Da s velmi nízkou intenzitou, kdežto jeho fragment $[M-46+H]^+$ 182 Da naopak s dominantní intenzitou, viz Obr. 6. Při MS^2 analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 167$ (182-15)⁺.

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 3 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 227, viz níže.



3) **+ESI: Komponenta 4 (111BK3), RT = 13.4 min**

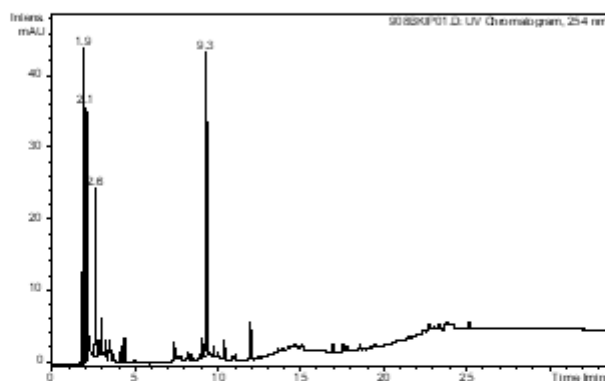
V pozitivním ESI módu byl detekován molekulární iont $[M+H]^+$ 228 Da s velmi nízkou intenzitou, kdežto jeho fragment $[M-46+H]^+$ 182 Da naopak s dominantní intenzitou, viz Obr. 7. Při MS^2 analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 167$ (182-15)⁺. Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 4 navržena stejná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 227 jako pro Komponentu 3, viz výše.

1. ZÁVĚR A DISKUZE

Ve vzorku 111BK1, 111BK2 a 111BK3 bylo identifikovány vybrané komponenty, viz výše.

Zkoušený vzorek: **908BKIP****1. VÝSLEDKY****4.1 LC-UV ANALÝZA**

Byla provedena LC-UV analýza vzorku 908BKIP, viz Obr. 1.



Obr. 1 LC-UV chromatogram vzorku 908BKIP

Tab. 1 jsou uvedeny bližší specifikace vybraných komponent.

4.2 LC-MS/MS ANALÝZA**1) - ESI: Komponenta 1, RT = 1.9 min**V negativním ESI módu byl detekován iont s vyšší intenzitou [M-H]⁻: 289 Da, viz Obr. 2.Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 271$ (289-18), $m/z = 243$ (289-46) a $m/z = 213$ (289-76).

Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 1 dosud navržena pravděpodobná struktura látky.

2) - ESI: Komponenta 2, RT = 2.1 minV negativním ESI módu byl detekován iont s vyšší intenzitou [M-H]⁻: 289 Da, viz Obr. 3.Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 271$ (289-18), $m/z = 243$ (289-46) a $m/z = 227$ (289-62).

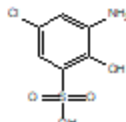
Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 2 dosud navržena pravděpodobná struktura látky.

3) - ESI: Komponenta 3, RT = 2.6 minV negativním ESI módu byl detekován iont s vysokou intenzitou [M-H]⁻: 253 Da, viz Obr. 4.Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 209$ (253-44), $m/z = 177$ (253-76) a $m/z = 127$ (253-126).

Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 3 dosud navržena pravděpodobná struktura látky.

4) - ESI: Komponenta 4, RT = 9.3 minV negativním ESI módu byl detekován iont s vysokou intenzitou [M-H]⁻: 222 Da spolu s jeho aduktem [2M+Na-2H]⁻: 467 Da, viz Obr. 5.Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 142$ (222-80) a $m/z = 80$ (222-142).

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 4 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 223, viz níže.





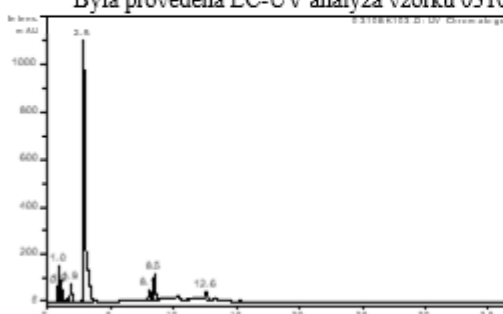
PROTOKOL O ZKOUŠCE

Zkoušený vzorek: **0310BK1 a 1010BK1**

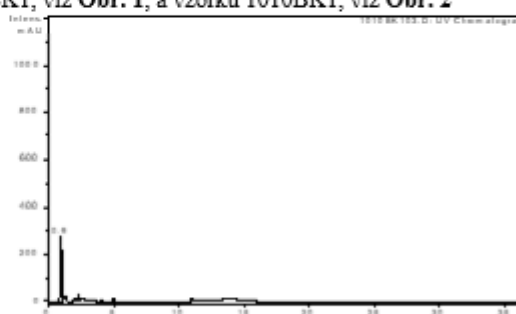
1. VÝSLEDKY

4.1 LC-UV ANALÝZA

Byla provedena LC-UV analýza vzorku 0310BK1, viz **Obr. 1**, a vzorku 1010BK1, viz **Obr. 2**



Obr. 1 LC-UV chromatogram vzorku 0310BK1



Obr. 2 LC-UV chromatogram vzorku 1010BK1

V **Tab. 1** jsou uvedeny bližší specifikace vybraných komponent ve vzorku 0310BK1 a v **Tab. 2** pro vzorku 1010BK1.

Tab. 1 Souhrnné informace vybraných piků k identifikaci ve vzorku 0310BK1

(#)	Přibližný retenční čas (min)	Označení komponenty pro identifikaci
1	0.9	Komponenta 1
2	1.0	Komponenta 2
3	1.2	Komponenta 3
4	1.9	Komponenta 4
5	2.9	Komponenta 5
6	8.1	Komponenta 6
7	8.5	Komponenta 7
8	12.6	Komponenta 8

Tab. 2 Souhrnné informace vybraných piků k identifikaci ve vzorku 1010BK1

(#)	Přibližný retenční čas (min)	Označení komponenty pro identifikaci
1	0.9	Komponenta 9

4.2 LC-MS/MS ANALÝZA

1) - ESI: Komponenta 1, RT = 0.9 min

V negativním ESI módu bylo detekováno několik významných iontů, viz **Obr. 3**.

Byla u nich pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 1 navržena pravděpodobná struktura látky, byla však pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

2) - ESI: Komponenta 2, RT = 1.0 min

V negativním ESI módu bylo detekováno několik významných iontů, viz **Obr. 4**.

Byla u nich pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 2 navržena pravděpodobná struktura látky, byla však pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

3) + ESI: Komponenta 3, RT = 1.2 min

V pozitivním ESI módu byl detekován významný iont $m/z = 266$, viz Obr. 5.

Byla u něj pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 3 navržena pravděpodobná struktura látky, byla však pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

1) - ESI: Komponenta 4, RT = 1.9 min

V negativním ESI módu bylo detekováno několik významných iontů, viz Obr. 6.

Byla u nich pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

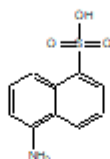
Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 4 navržena pravděpodobná struktura látky, byla však pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

2) - ESI: Komponenta 5, RT = 2.9 min

V negativním ESI módu byl detekován významný iont s intenzitou $[M-H]^-$: 222 Da spolu s jeho aduktem $[2M+Na-2H]^-$: 467 Da, viz Obr. 7.

Při MS^2 analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 158$ (222-64).

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 5 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 223, viz níže.



3) - ESI: Komponenta 6, RT = 8.1 min

V negativním ESI módu byl detekován významný iont $m/z = 433$, viz Obr. 8.

Byla u něj pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 6 navržena pravděpodobná struktura látky, byla však pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

4) - ESI: Komponenta 7, RT = 8.5 min

V negativním ESI módu bylo detekováno několik významných iontů, viz Obr. 9.

Byla u nich pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 7 navržena pravděpodobná struktura látky, byla však pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

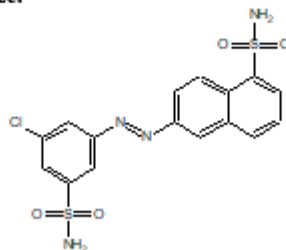
5) - ESI: Komponenta 8, RT = 12.6 min

V negativním ESI módu byl detekován významný iont s intenzitou $[M-H]^-$: 423 Da spolu s jeho aduktem $[M+Na-2H]^-$: 445 Da, viz Obr. 10.

Při MS^2 analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 359$ (423-64).

Při MS^3 analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 295$ (359-64) a $m/z = 279$ (359-80).

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 8 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 424, viz níže.



6) ESI: Komponenta 9, RT = 0.9 min

V negativním ESI módu bylo detekováno několik významných iontů, viz Obr. 11.

Nebyla však u nich pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 9 navržena pravděpodobná struktura látky, nebyla také pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.



PROTOKOL O ZKOUŠCE

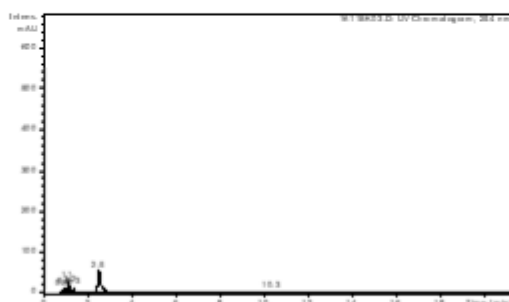
Zkoušený vzorek:

1611BK a 2111BK

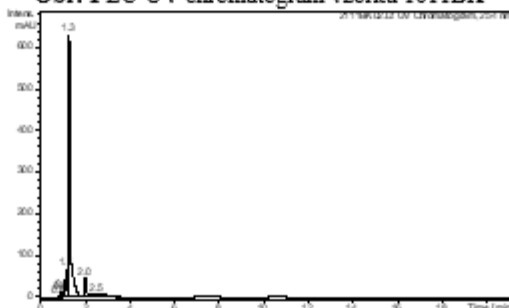
1. VÝSLEDKY

4.1 LC-UV ANALÝZA

Byla provedena LC-UV analýza vzorku 1611BK (Obr. 1) a 2111BK (Obr. 2).



Obr. 1 LC-UV chromatogram vzorku 1611BK



Obr. 2 LC-UV chromatogram vzorku 2111BK

Na Obr. 1 a 2 jsou vyznačeny píky, které ve své molekule pravděpodobně obsahují atom chlóru či brómu nebo jejich kombinace. Toto neplatí pro pik v 1.3 min (Obr. 2), který žádný z obou atomů neobsahuje, viz identifikace níže.

V Tab. 1 jsou uvedeny bližší specifikace vybraných komponent.

Tab. 1 Souhrnné informace vybraných píků k identifikaci ve vzorku 1611BK a 2111BK

(#)	Přibližný retenční čas (min)	Označení komponenty pro identifikaci
1	2.5	Komponenta 1 (1611BK)
2	10.3	Komponenta 2 (1611BK)
3	1.3	Komponenta 3 (2111BK)
4	2.0	Komponenta 4 (2111BK)

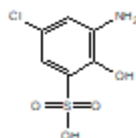
4.2 LC-MS/MS ANALÝZA

1) -ESI: Komponenta 1, RT = 2.5 min

V negativním ESI módu byl detekován dominantní iont [M-H]⁻: 222 Da spolu s jeho aduktem [2M+Na-2H]⁻ při $m/z = 467$, viz Obr. 3.

Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 142$ (222-80) a $m/z = 80$ (222-142).

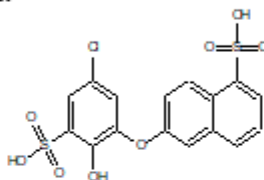
Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 1 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 223, viz níže.



1) -ESI: Komponenta 2, RT = 10.3 min

V negativním ESI módu byl detekován dominantní iont $[M-H]^-$: 429 Da spolu s jeho aduktem $[M+Na-2H]^-$ při $m/z = 451$, viz Obr. 4. Při MS^2 analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 349$ (429-80). Při MS^3 analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 331$ (349-18); a $m/z = 269$ (349-80).

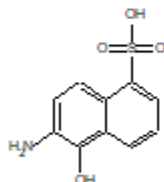
Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 2 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 430, viz níže.



2) -ESI: Komponenta 3, RT = 1.3 min

V negativním ESI módu byl detekován dominantní iont $[M-H]^-$: 238 Da, viz Obr. 5. Při MS^2 analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 173$ (238-65) a $m/z = 80$ (238-158).

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 3 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 239, viz níže.

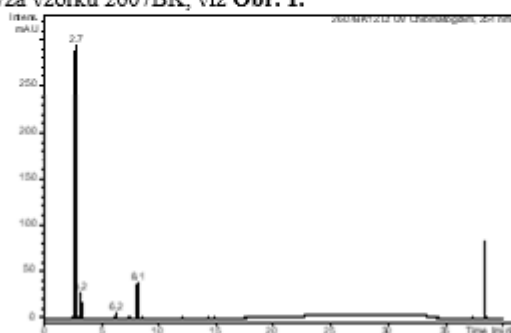


3) -ESI: Komponenta 4, RT = 2.0 min

V negativním ESI módu byl detekován dominantní iont $[M-H]^-$: 222 Da spolu s jeho aduktem $[2M+Na-2H]^-$ při $m/z = 467$, viz Obr. 6. Při MS^2 analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 142$ (222-80) a $m/z = 80$ (222-142).

1. ZÁVĚR A DISKUZE

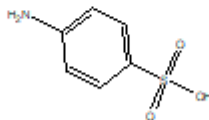
Ve vzorku 1611BK a 2111BK byla navržena struktura některých vybraných komponent (viz výše).

Zkoušený vzorek: **2607BK****1. VÝSLEDKY****4.1 LC-UV ANALÝZA**Byla provedena LC-UV analýza vzorku 2607BK, viz **Obr. 1**.**Obr. 1** LC-UV chromatogram vzorku 2607BKV **Tab. 1** jsou uvedeny bližší specifikace vybraných komponent.**Tab. 1** Souhrnné informace vybraných píků k identifikaci ve vzorku 2607BK

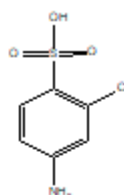
(#)	Přibližný retenční čas (min)	Označení komponenty pro identifikaci
1	2.7	Komponenta 1
2	3.2	Komponenta 2A a 2B
3	6.2	Komponenta 3
4	8.1	Komponenta 4

4.2 LC-MS/MS ANALÝZA**1) - ESI: Komponenta 1, RT = 2.7 min**V negativním ESI módu byl detekován iont s vysokou intenzitou $[M-H]^-$: 172 Da, viz **Obr. 2**.Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 155$ (172-17) a $m/z = 130$ (172-43).

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 1 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 173, viz níže.

**2) - ESI: Komponenta 2A, RT = 3.2 min**V negativním ESI módu byl detekován iont s vysokou intenzitou $[M-H]^-$: 206 Da, viz **Obr. 3**.Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 142$ (206-64) a $m/z = 99$ (206-107).

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 2A navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 207, viz níže.



1) - ESI: Komponenta 2B, RT = 3.2 min

V negativním ESI módu byl detekován iont s vysokou intenzitou [M-H]⁻: 253 Da, viz **Obr. 3**.

Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 225$ (253-28) a $m/z = 189$ (253-64).

Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 2B dosud navržena pravděpodobná struktura látky.

2) - ESI: Komponenta 3, RT = 6.2 min

V negativním ESI módu byl detekován iont s vysokou intenzitou [M-H]⁻: 206 Da, viz **Obr. 4**.

Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 142$ (206-64) a $m/z = 80$ (206-126).

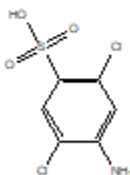
Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 3 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 207, viz Komponenta 2A.

3) - ESI: Komponenta 4, RT = 8.1 min

V negativním ESI módu byl detekován iont s vysokou intenzitou [M-H]⁻: 240 Da spolu s jeho aduktem [2M+Na-2H]⁻: 503 Da, viz **Obr. 5**.

Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 176$ (240-64) a $m/z = 156$ (240-84).

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 4 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 241, viz níže.



1. ZÁVĚR A DISKUZE

Ve vzorku 2607BK bylo identifikovány vybrané komponenty, viz výše.



PROTOKOL O ZKOUSCE

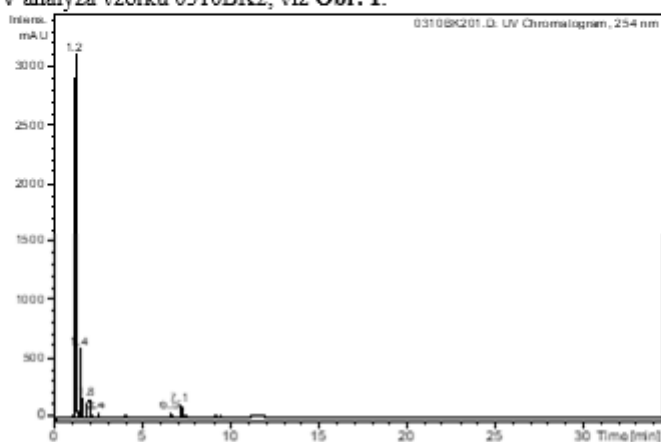
Zkoušený vzorek:

0310BK2

1. VÝSLEDKY

4.1 LC-UV ANALÝZA

Byla provedena LC-UV analýza vzorku 0310BK2, viz Obr. 1.



Obr. 1 LC-UV chromatogram vzorku 0310BK2

V Tab. 1 jsou uvedeny bližší specifikace vybraných komponent ve vzorku 0310BK2.

Tab. 1 Souhrnné informace vybraných piků k identifikaci ve vzorku 0310BK2

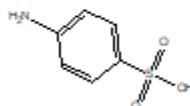
(#)	Přibližný retenční čas (min)	Označení komponenty pro identifikaci
1	1.2	Komponenta 1
2	1.4	Komponenta 2
3	1.8	Komponenta 3
4	2.4	Komponenta 4
5	6.5	Komponenta 5
6	7.1	Komponenta 6

4.2 LC-MS/MS ANALÝZA

1) + ESI: Komponenta 1, RT = 1.2 min

V pozitivním ESI módu byl detekován iont s vysokou intenzitou $[M+H]^+$ 174 Da, viz Obr. 2.Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 156$ (174-18)⁺ a $m/z = 93$ (174-81)⁺.

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 1 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 173, viz níže.



2) + ESI: Komponenta 2, RT = 1.4 min

V pozitivním ESI módu bylo detekováno několik významných iontů, viz Obr. 3.

Nebyla u nich pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 2 navržena pravděpodobná struktura látky, ale také nebyla pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

3) + ESI: Komponenta 3, RT = 1.8 min

V pozitivním ESI módu byly detekovány významné ionty, z nichž některé mají typické isotopické zastoupení pro přítomnost atomu chlóru, viz Obr. 4.

Na základě získaných výsledků nebyla pro Komponentu 3 navržena pravděpodobná struktura látky, ale byla pozorována přítomnost isotopického zastoupení pro atom chlóru.

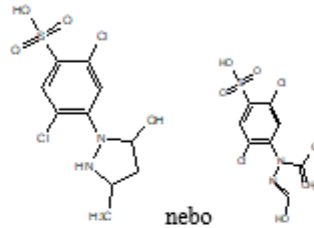
1) - ESI: Komponenta 4, RT = 2.4 min

V negativním ESI módu byl detekován významný iont s intenzitou $[M-H]^-$ 325 Da spolu s jeho aduktem $[2M+Na-2H]^-$ 673 Da, viz Obr. 5.

Při MS² analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 240$ (325-85).

Při MS³ analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 175$ (240-65).

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 4 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 326, viz níže.



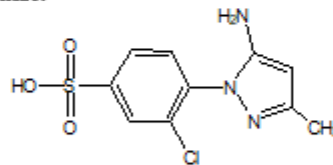
2) + ESI: Komponenta 5, RT = 6.5 min

V pozitivním ESI módu byl detekován významný iont s intenzitou $[M+H]^+$ 288 Da spolu s jeho aduktem $[M+Na]^+$ 310 Da, viz Obr. 6.

Při MS² analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 271$ (288-17).

Při MS³ analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 190$ (271-81).

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 5 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 287, viz níže.



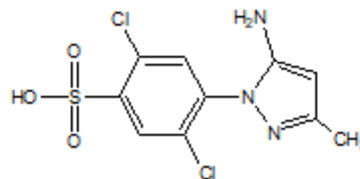
3) + ESI: Komponenta 6, RT = 7.1 min

V pozitivním ESI módu byl detekován významný iont s intenzitou $[M+H]^+$ 322 Da spolu s jeho aduktem $[M+Na]^+$ 344 Da, viz Obr. 7.

Při MS² analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 305$ (322-17).

Při MS³ analýze byl pozorován intenzivní signál fragmentu při: $m/z = 270$ (305-35).

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu 6 navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 321, viz níže.



1. ZÁVĚR A DISKUZE

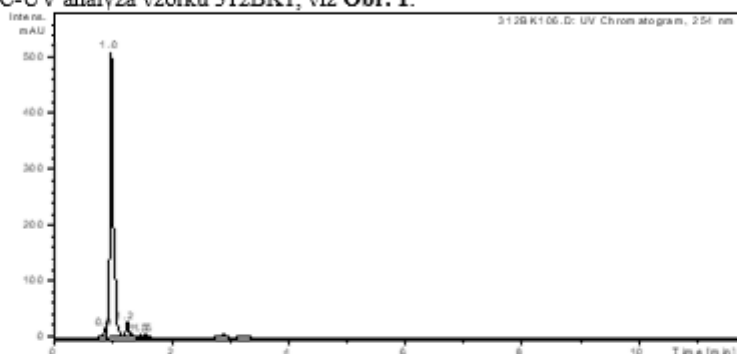
Ve vzorku 0310BK2 bylo identifikováno některé vybrané komponenty, případně byly píky zkoumány z pohledu přítomnosti atomu chlóru, viz výše.

Zkoušený vzorek: **312BK1**

1. VÝSLEDKY

4.1 LC-UV ANALÝZA

Byla provedena LC-UV analýza vzorku 312BK1, viz **Obr. 1**.



Obr. 1 LC-UV chromatogram vzorku 312BK1

Na **Obr. 1** jsou vyznačeny píky, které by ve své molekule mohly obsahovat atom chlóru.

V **Tab. 1** jsou uvedeny bližší specifikace vybraných komponent ve vzorku 312BK1.

Tab. 1 Souhrnné informace vybraných píků k identifikaci ve vzorku 312BK1

(#)	Přibližný retenční čas (min)	Označení komponenty pro identifikaci
1	1.0	Komponenta 1A a 1B

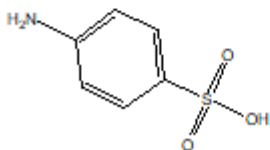
4.2 LC-MS/MS ANALÝZA

1) -ESI: Komponenta **1A**, RT = 1.0 min

V negativním ESI módu byl detekován iont s vysokou intenzitou $[M-H]^-$: 172 Da, viz **Obr. 2**.

Při MS² analýze byly pozorovány intenzivní signály fragmentů při: $m/z = 155$ (172-17); a $m/z = 108$ (172-64)⁺.

Na základě získaných výsledků byla pro Komponentu **1A** navržena pravděpodobná struktura látky o molekulové hmotnosti MW 173, viz níže.



2. ZÁVĚR A DISKUZE

Ve vzorku 312BK1 byly identifikovány některé vybrané komponenty, případně byly píky zkoumány z pohledu přítomnosti atomu chlóru, viz výše.