

Katalytická oxidace DEHP peroxidem vodíku

Bc. Jindřiška Vyskočilová

Bakalářská práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jindřiška VYSKOČILOVÁ**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Katalytická oxidace DEHP peroxidem vodíku**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii týkající se degradace ftalátů pokročilými oxidačními metodami (AOP).
2. Navrhněte na základě vámi provedených experimentů nejvhodnější postup pro analýzu ftalátu (DEHP) z vodné emulze (příprava emulze ftalátu ve vodě a její stabilita, extrakční postupy, návratnost).
3. Proveďte testy degradace DEHP a reálného vzorku pomocí katalytické oxidace peroxidem vodíku (Fentonova reakce). Optimalizujte podmínky Fentonovy reakce (pH, teplotu, poměry katalyzátoru a peroxidu vodíku, vhodnost použití UV).
4. Veškerá naměřená data vyhodnoťte a zpracujte přehledně písemnou formou v diplomové práci s využitím MS Word a Excel, popř. programu Statistica.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Literární databáze dostupné na síti UTB

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

19. února 2008

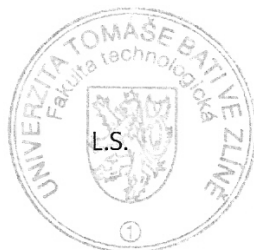
Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2008

Ve Zlíně dne 19. února 2008

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.

děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.

pověřený ředitel ústavu

ABSTRAKT

V oblasti chemického zpracování odpadních kontaminovaných vod se využívá pokročilých oxidačních procesů (AOP). Jedním z těchto procesů, které se využívají k dosažení chemické degradace polutantů je i tzv. Fentonova reakce. Reakce spočívá ve vytváření hydroxylových radikálů ($\bullet\text{OH}$), které jsou schopny přeměnit organický kontaminant případně až na CO_2 a H_2O . Tato práce je zaměřena na zkoumání účinnosti Fentonovy reakce na rozklad bis (2-ethyl hexyl) ftalátu (DEHP). Byla provedena řada experimentů, ve kterých se sledoval vliv změny celé řady parametrů na průběh a především účinnost procesu tzv. Fentonovy reakce. Měnily se vstupní koncentrace reaktantů, druhy a kombinace katalyzátorů, sledovala se kinetika procesu, sorpční možnosti a působení UV záření.

Klíčová slova: Fentonova reakce, bis (2-ethyl hexyl) ftalát, AOP, UV / H_2O_2 / Fe^{2+}

ABSTRACT

Im Bereich der chemischen Verarbeitung von kontaminiertem Abwasser werden fortschrittliche Oxidations-Prozesse genutzt (AOP). Einer von diesen Prozessen, die zur Erlangung der chemischen Degradation von Polutanten genutzt werden, ist die sogenannte Fenton Reaktion. Das Prinzip der Reaktion besteht in der Bildung von Hydroxyl-Radikalen ($\bullet\text{OH}$), die im Stande sind den organischen Kontaminant eventuell bis auf CO_2 und H_2O zur umwandeln. Diese Arbeit orientiert sich auf die Erforschung der Wirksamkeit von der Zersetzung des bis(2-ethyl hexyl) phtalat (DEHP) mittels der Fenton Reaktion. Es wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, in denen der Einfluss von einer ganzen Anzahl Parameter auf den Verlauf und vor allem auf die Wirksamkeit des Fenton Prozesses beobachtet wurde. Es änderten sich die Eintrittskonzentrationen von Reaktanten, die Arten und Kombinationen von Katalysatoren, es wurde die Kinetik des Prozesses beobachtet, sorptions Möglichkeiten und die Wirkung von UV-Strahlung.

Schlüsselwörter: die Fenton Reaktion, bis (2-ethyl hexyl) phtalat , AOP, UV / H_2O_2 / Fe^{2+}

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 VLASTNOSTI FTALÁTŮ	10
1.1 CHEMICKÁ STRUKTURA FTALÁTŮ	10
1.1.1 Rozdělení ftalátů podle délky postranního řetězce	10
1.2 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI FTALÁTŮ	11
1.3 PRŮMYSLOVÉ VYUŽITÍ FTALÁTŮ	11
2 BIS (2 - ETHYL HEXYL) FTALÁT (DEHP)	12
2.1 ZDROJE KONTAMINACE A DŮSLEDKY NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ	13
2.2 ZPŮSOBY VSTUPU DEHP DO ORGANISMU	14
2.3 NEGATIVNÍ VLIV DEHP NA ŽIVÉ ORGANISMY	15
3 ZPŮSOBY ODSTRAŇOVÁNÍ FTALÁTŮ	16
3.1 DEGRADACE FTALÁTŮ POKROČILÝMI OXIDAČNÍMI METODAMI (AOP).....	16
3.2 FENTONOVA REAKCE.....	20
3.3 TVORBA \bullet OH RADIKÁLŮ FENTONOVÝM PROCESEM	21
3.4 PRODUKTY	22
3.5 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ÚČINNOST FENTONOVY REAKCE	22
4 CÍLE PRÁCE	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	26
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
5.1 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	27
5.2 CHEMIKÁLIE.....	27
5.3 CHARAKTERISTIKA TESTOVANÝCH VZORKŮ.....	28
5.4 METODY STANOVENÍ.....	29
5.4.1 Stanovení obsahu ftalátu pomocí UV spektrometrie	29
5.4.2 Zvolení vlnové délky.....	29
5.4.3 Měření kalibračních roztoků ftalátů v n-hexanu na UV-VIS spektrometru.....	30
5.4.3.1 Kalibrační křivka pro roztok DEHP v n-hexanu	30
5.4.3.2 Kalibrační křivka pro roztok vzorku ftalátové vrstvy v n-hexanu.....	31
5.4.4 Zvolení vhodného způsobu dávkování.....	31
5.4.4.1 Příprava zásobní emulze ftalátu ručním roztřepáním	31
5.4.4.2 Dávkování ftalátu na inertní nosič.....	32
5.4.4.3 Příprava zásobní emulze ftalátu ultrazvukováním.....	32
5.4.5 Zjištění účinnosti extrakce	32
5.4.6 Stanovení pH	33

5.5	POSTUPY PŘÍPRAVY POKUSŮ K ODSTRANĚNÍ FTALÁTU	34
5.5.1	Postup přípravy pokusů katalytické oxidace pomocí Fentonovy reakce	34
5.5.2	Postup přípravy pokusů katalytické oxidace pomocí UV záření	34
5.5.3	Postup přípravy pro pokusy adsorpce DEHP na sraženině železa	35
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	36
6.1	OXIDACE FTALÁTOVÉ VRSTVY A ČISTÉHO DEHP V EMULZI POMOCÍ FENTONOVY REAKCE	36
6.1.1	Srovnání účinnosti Fentonovy oxidace ftalátové vrstvy a DEHP	36
6.1.2	Porovnání účinnosti reakce v reálné a destilované vodě	38
6.1.3	Vliv vstupní koncentrace DEHP na účinnost reakce	40
6.1.4	Vliv koncentrace peroxidu vodíku na účinnost reakce	43
6.1.5	Vliv koncentrace katalyzátoru na účinnost reakce	45
6.1.6	Fentonova oxidace při reálných podmínkách	46
6.1.7	Kinetika Fentonovy reakce	47
6.2	SROVNÁNÍ ÚČINNOSTI VYBRANÝCH KATALYZÁTORŮ	49
6.3	OXIDACE DEHP POMOCÍ FENTONOVA ČINIDLA A UV ZÁŘENÍ	51
6.4	OXIDACE DEHP POMOCÍ TiO ₂ A UV ZÁŘENÍ	52
6.5	ADSORPCE DEHP VE VODNÉM PROSTŘEDÍ NA SRAŽENINU ŽELEZA	55
6.5.1	Vliv koncentrace Fe ²⁺ na úbytek DEHP adsorpcí	55
6.5.2	Adsorpce DEHP na sraženinu železa obsaženou v reálné vodě	57
6.5.3	Vliv času na úbytek DEHP adsorpcí	57
6.5.4	Vliv koncentrace peroxidu vodíku na úbytek DEHP adsorpcí	59
	ZÁVĚR	62
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	64
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	72
	SEZNAM OBRÁZKŮ	73
	SEZNAM TABULEK	74

ÚVOD

Rostoucí požadavky na kvalitu životního prostředí a snaha po dosažení udržitelného rozvoje nás vedou k neustálému vyvíjení šetrnějších výrobních technologií a účinnějších metod likvidace průmyslových odpadů. V oblasti chemického zpracování odpadních kontaminovaných vod došlo k vývoji pokročilých oxidačních procesů (AOP). Tyto procesy využívají chemické, fotochemické, sonochemické nebo radiolytické techniky k dosažení chemické degradace polutantů [1]. Pokročilé oxidační procesy jsou založeny na vytváření hydroxylových radikálů ($\cdot\text{OH}$), které mají velký oxidační potenciál (2,8V) a díky němu jsou schopny vyjíměčně přeměnit organický kontaminant až na CO_2 a H_2O [2].

Výskyt ftalátů v různých environmentech je zaviněn převážně vypouštěním odpadních vod, které obsahují tyto polutanty a dále vyluhováním a odpařováním z plastů v průběhu jejich používání i po uložení na skládku [3,4]. Ftaláty nejsou kovalentně vázány k polymerům a dochází tak k jejich úniku. Jsou proto široce rozšířeny v atmosféře [5] a hydrosféře [6,7]. Bylo zjištěno, že se ftaláty akumulují v životním prostředí a jsou toxické pro rozličné vodní organismy, které jsou základem potravního řetězce mořských i sladkovodních environmentálních systémů [4].

V současné době produkce ftalátů rok od roku roste, zároveň roste počet studií zkoumajících účinky těchto látek na živé organismy, metabolismus v buňkách a jejich ukládání v organismu. Další studie vznikají za účelem zkoumání způsobů likvidace ftalátů. Tato práce má za úkol zkoumat efektivitu chemické degradace DEHP ve vodném prostředí pomocí oxidačního mechanismu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VLASTNOSTI FTALÁTŮ

1.1 Chemická struktura ftalátů

Základní struktura molekuly ftalátů označovaných jako PAE (phtalic acid esters) je složena z kyseliny ftalové se sumárním vzorcem $C_6H_4(COOH)_2$. Esterifikací anhydridu této kyseliny s alkoholy vznikají ftaláty. Dochází k tvorbě esterové vazby na obou karboxylových skupinách kyseliny s hydroxylovými skupinami jedno funkčních alkoholů. Postranní řetězce takových esterů mohou mít délku C1 až C13 uhlíkových jednotek.

1.1.1 Rozdělení ftalátů podle délky postranního řetězce

Ftaláty s krátkým postranním řetězcem – vznikají esterifikační reakcí anhydridu kyseliny ftalové s alkoholy, jejichž molekula je kratší než tři uhlíkové jednotky. Sem patří dimethyl a diethyl ftalát. Ve vodě jsou podstatně rozpustnější a také mnohem toxičtější než ostatní estery této kyseliny. Jejich toxické účinky působící na savce jsou nižší v porovnání s účinky ftalátů s delšími postranními řetězci. Používají se např. jako solventy u polymerů na bázi acetátu celulózy.

Ftaláty se středně dlouhým postranním řetězcem - sem patří dihexyl-, diheptyl-, diisoheptyl-, diisooctyl-, heptylnonyl- a heptylundecyl ftalát. Jsou využívány vesměs jako solventy nebo změkčovadla pro PVC. Výrazným negativem této skupiny ftalátů je jejich silně toxický účinek na savce včetně negativního působení na proces jejich reprodukce. Svými fyzikálně chemickými vlastnostmi se plynule řadí mezi ostatní dvě kategorie.

Ftaláty s dlouhým postranním řetězcem – tyto ftaláty se používají hlavně jako změkčovadla plastů. Jsou vysoce nerozpustné ve vodě a mají nízkou tenzi par čehož důsledkem je vyšší bod varu a proto také malá odpařivost. To je příčinou jejich minimálního negativního vlivu na živý organizmus až na výjimku, kterou je diisononyl ftalát, který prokazatelně způsobuje hepatokarcinogenitu u hlodavců.

1.2 Fyzikální vlastnosti ftalátů

Běžně vyráběné ftaláty jsou bezbarvé kapaliny olejovitého charakteru. Jsou prakticky bez zápachu. Většina z nich má bod tání nižší než $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bod varu ftalátů se pohybuje mezi 230 až $486\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jako nepolární látky mají velmi nízkou rozpustnost ve vodě. Od toho se odvíjí nejen jejich biodegradační a bioakumulační potenciál, ale i toxicita pro vodní organizmy a distribuční možnosti v životním prostředí [4].

1.3 Průmyslové využití ftalátů

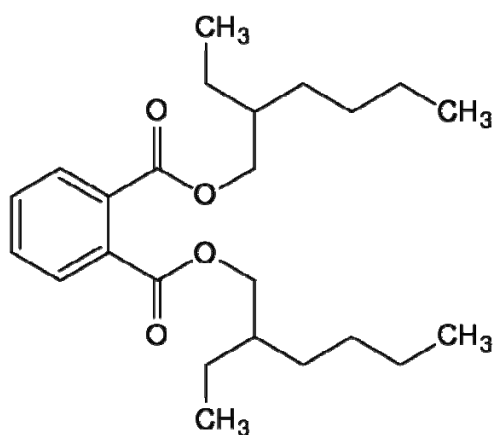
Estery kyseliny ftalové jsou skupinou chemických sloučenin s velmi širokým použitím v průmyslové výrobě, nacházejí uplatnění téměř ve všech odvětvích.

Jejich hlavní aplikace jsou změkčovadla pro polyvinylchlorid, adheziva a celulózové povlaky (více než 85% z celé produkce) [8]. Méně významné aplikace jsou v kosmetice - repelenty proti hmyzu, nosiče insekticidů a propelanty [9]. Ve stavebnictví (podlahy, střechy, koberce, kabely, linolea), automobilovém průmyslu (sedadla, potahy, vinylové vnitřní vybavení, baterie), v potravinářství (pásové dopravníky, obaly potravin). Ftaláty se dále používají při výrobě hraček nebo medicínských pomůcek (tuby, kryty, kontejnery, plastová prostěradla, krevní konzervy, intravenózní trubičky, infuze, nosní kanyly, resuscitátory, vybavení pro okysličování a hemodialýzu orgánů, katetry, atd.) [10].

Současná celosvětová produkce ftalátů je v řádu milionů tun za rok. Rozsáhlá produkce a použití způsobuje závažné šíření těchto látek v životním prostředí. Odhad z roku 1984 uvádí roční únik do životního prostředí nejméně $23\,000$ tun [11]. Z tohoto důvodu United States Environmental Protection Agency (USEPA) a několik dalších zemí klasifikovaly většinu běžných ftalátů jako „prioritní polutanty“ [11].

2 BIS (2 - ETHYL HEXYL) FTALÁT (DEHP)

DEHP je bezbarvá olejovitá kapalina, téměř bez zápachu [12]. Má velmi nízkou těkavost a tudíž se téměř nevypařuje. DEHP taje při $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$. a teplota varu činí $370\text{ }^{\circ}\text{C}$. Je špatně rozpustný ve vodě. V literatuře se objevují různé hodnoty rozpustnosti, nejčastěji je zmiňována hodnota $3\text{ }\mu\text{g}$ na litr. Dobře se rozpouští ve většině organických rozpouštědel. S hustotou $980\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ je nepatrně lehčí než voda. Patří mezi perzistentní organické polutanty. Struktura jeho molekuly je znázorněna na obr. 1



Obr. 1 Struktura molekuly bis (2-ethyl hexyl) ftalátu

Používá se jako změkčovač do plastických hmot. Přes 87 % DEHP se používá při výrobě měkčeného PVC. To může obsahovat až 40 % DEHP.

Je přítomen v produktech jako jsou obklady stěn, ubrusy, podlahové dlaždice, čalounění nábytku a automobilů, sprchové zástěny, zahradní hadice, nepromokavé oděvy, dětské pleny, obalové materiály, nátěrové hmoty, imitace kůže, hračky, boty, ochranná vrstva drátů, kabelů a v plastových materiálech v lékařství.

Může se také vyskytovat v pesticidech, inkoustech, fotografických filmech, tekutých mýdlech a detergentech, kosmetice, lacích a lepidlech.

2.1 Zdroje kontaminace a důsledky na životní prostředí

K průniku ftalátů do prostředí dochází při výrobě těchto změkčovadel a také při výrobě a používání měkčených plastů. Přítomnost ftalátů je prokazována ve všech složkách prostředí. Ftaláty migrují do prostředí z plastových výrobků tak, že se uvolňují například z podlahových krytin a nátěrových hmot v interiérech budov i automobilů, především při vyšší teplotě.

Velké množství se však uvolňuje z plastů nejen během jejich používání, ale i při nakládání s plastovými odpady (uložení na skládky, spalování). Dochází tak zhruba ke 63% -nímu úniku. Hlavní znečišťovanou částí životního prostředí je půda (kolem 77 %), následovaná vodou (21 %) [13].

Koncentrace v podzemních vodách je velmi malá, protože DEHP se silně váže na půdní částice a sedimenty. V povrchových vodách je koncentrace vyšší z důvodu jeho schopnosti sorbovat se na organické částice přítomné ve vodě.

Protože se DEHP neodpařuje snadno, přejde do ovzduší obvykle pouze malá část, ta se v ovzduší naváže na prachové částice a snese se zpět na zem spadem nebo s deštěm či se sněhem. Při spalování plastových odpadů se ftaláty za vysokých teplot rozkládají, problémem je pouze spalování za nízkých teplot. Ftaláty mohou vznikat i v průběhu nedokonalého spalování fosilních paliv [14].

DEHP se vyskytuje v tělech organismů a může se hromadit v potravních řetězcích. DEHP je tzv. endokrinním disruptorem to znamená, že dokáže pro některé živočichy napodobovat vlastnosti hormonů.

Jeho přirozený rozklad v půdách a vodách je za aerobních podmínek pomocí mikroorganismů velmi pomalý. V hlubokých vrstvách půdy nebo na dně jezer a řek, kde není přítomen kyslík, však tyto reakce neprobíhají vůbec. Ve vzduchu kde se DEHP váže na prachové částice a je vystaven UV záření, kyslíku i ozonu probíhá fotodegradační rozklad poměrně rychle.

Je-li předpoklad ročního úniku z výroby cca 1,8 % správný [15], celosvětově by se mohlo jednat o několik desítek tisíc tun této látky, pak přirozený proces rozkladu nedokáže účinně čelit tomuto nárůstu. V důsledku nerovnováhy se bude zamořování stále zvyšovat.

2.2 Způsoby vstupu DEHP do organismu

DEHP se stal všudypřítomnou součástí životního prostředí vyspělých zemí. Má schopnost bioakumulovat se v potravních řetězcích, toxický potenciál je vysoký obzvláště při chronické expozici. Víceru expozičních zdrojů přispívá k celkovému zatížení průměrné populace.

DEHP může do těla vstupovat orálně, inhalačně nebo kontaktem s kůží [16,17,18]. Strava má největší podíl na množství příjmu pro většinu populace [15]. DEHP bylo nalezeno ve spoustě potravin a potravinových produktů jako jsou ryby, maso, mléko, oleje i kojenecká strava [19].

Další možnost expozice je ovzduší. Sice je toto zatížení považováno za mírné z důvodu nízké odpařitelnosti. Na druhou stranu v interiérech budov nebo automobilů, ve kterých se vyskytují materiály obsahující DEHP (např. podlahové krytiny, koberce, závesy nebo barvy [20]) jakož i v místě jeho produkce či zpracování, dochází k výskytu vysokých koncentrací tohoto polutantu.

U malých dětí se přidává další způsob příjmu skrze kousání a cucání hraček z měkčeného PVC [21]. V dnešní době je aplikace DEHP při výrobě dětských hraček zakázána evropskou unií [22].

Dalším podceňovaným zdrojem DEHP jsou zdravotní potřeby. Zvláště výrobky používané při dialýze, transfuzi, umělé výživě či podpoře dýchání. [15,23].

Kontakt s kůží není příliš nebezpečný, protože DEHP nepřechází kůží snadno. Při pokusu s označeným DEHP (obsahujícím ve své molekule radionuklid C-14) rozpuštěným v etanolu, který byl nanášen na předloktí dobrovolníků, se resorbovalo jen 1,8 % v prvních 24 hodinách. 1,1 % nanesené radioaktivity byla v následujících 7 dnech vyloučena v moči [24].

V současné době asi není možné zastavit výrobu DEHP, protože pro své výjimečné vlastnosti je v mnoha odvětvích nepostradatelné a mnohdy i nenahraditelné, ale musíme si být stále vědomi zátěže, kterou představuje pro životní prostředí a organismy.

2.3 Negativní vliv DEHP na živé organismy

Toxický efekt ftalátů je mnohostranný. Pokusy prováděné in vivo prokázaly hepatotoxické, spermio toxické, teratogenní, karcinogenní, nefrotoxické a imunotoxické účinky [24].

DEHP vykazuje nízkou akutní toxicitu, ta totiž klesá s rostoucí délkou postranního řetězce ftalátu [15]. Akutní orální expozice velkém množství DEHP však může vyvolat potíže trávicího traktu.

Krátkodobé vystavení narušuje utváření spermií u myši a krysy. Tento efekt je reversibilní. Pokud byla zvířata vystavena DEHP před začátkem puberty je proces maturace zpožděn. Krátkodobé vystavení neovlivňuje plodnost samců. Při dlouhodobé expozici plodnost u obou pohlaví poklesla. Dlouhodobá expozice způsobuje strukturální i funkční změny u ledvin [24].

DEHP má při vyšších dávkách hepatotoxický účinek a poškozuje varlata. Dále má vliv na játra, metabolismus a imunitní systém [25].

Studie na zvířatech také upozorňují na zvyšující se hmotnost plic a jater při chronické inhalační expozici [26].

Toxické účinky DEHP na reprodukční orgány počínají zmenšením varlat pokračují snížením počtu a kvality spermií, a končí úplnou ztrátou schopnosti tvorby spermií u krysy a myši [27-29]. U samic došlo k prodloužení cyklu, snížení hmotnosti vaječnicků a dělohy, ke ztrátě funkce buněk tvořit estrogen a poklesu plodnosti [30-33]. Nadměrné vystavení působení DEHP může způsobit poškození rozmnožovacích orgánů u nenarozených jedinců.

V roce 1982 prováděný výzkum NTP (National Toxicology Program) na myších a krysách poukázal na vyšší výskyt hepatocelulárního karcinomu při příjmu DEHP v potravě [34]. US EPA a Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) zařazují DEHP do skupiny možných až pravděpodobných lidských karcinogenů.

Přípustný limit příjmu podle EU je 0,037 mg/ kg tělesné váhy a den [35].

3 ZPŮSOBY ODSTRAŇOVÁNÍ FTALÁTŮ

Od doby kdy byly ftaláty klasifikovány jako vodní polutanty, které jsou obtížně biologicky degradovatelné [4], je zde silná potřeba objevení efektivních technologií zpracování pro takové polutanty.

Některé odborné studie se věnovaly degradaci několika druhů ftalátů pomocí mikroorganismů za aerobních nebo anaerobních podmínek [36]. Jiné studie se zabývaly adsorpcí ftalátů na pevné medium [13]. V posledních letech, různé pokročilé oxidační procesy jako O_3 / UV [37], UV / H_2O_2 [37,38], TiO_2 / UV [39,40] a Fenton / UV [37,38,41-47], byly úspěšně použity k degradaci většiny organických sloučenin obsažených ve znečištěných vodách. Důvod pro použití fotochemických oxidačních procesů je hlavně kvůli nezpůsobilosti biologických procesů upravit kontaminované a toxické odpadní vody.

3.1 Degradace ftalátů pokročilými oxidačními metodami (AOP)

Koncem 20. století se pozornost odborníků soustředila na takzvané pokročilé oxidační procesy (Advanced Oxidation Processes). Využívá se při nich řada dějů jako např. fotochemický rozklad vody za katalýzy TiO_2 , působení beta záření, ultrazvuku, kombinované působení ozonu a UV záření apod. Největší nevýhodou těchto postupů je jejich značná energetická náročnost. Výjimkou je tzv. Fentonova reakce.

Fotokatalytická oxidace

Taborda et al. [48] zkoumal fotokatalytickou oxidaci kys. ftalové v provzdušňovaném solu TiO_2 částic, při ozařování monochromatickým světlem a při pH 4,25. Protože kys. ftalová je meziproduktem degradace ftalátů, nabízí výsledky této práce užitečné informace pro degradaci ftalátů.

Muneer et al. [49] studoval fotokatalytickou degradaci DEP ve vodné suspenzi TiO_2 za různých podmínek jako pH, koncentrace katalyzátoru, koncentrace substrátu a v přítomnosti několika různých akceptorů elektronů (H_2O_2 , $KBrO_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$) spolu s kyslíkem. Při degradaci DEP se zjistilo, že přítomnost akceptorů elektronů pomáhá degradaci jen nepatrně, ale při mineralizaci bylo zjištěno výrazné zlepšení v přítomnosti bromičnanových iontů.

Rahman et al.[50] při degradaci dimethyl tereftalátu získal podobné výsledky. Laisheng et al. [51] se ve své práci věnoval degradaci DBP metodou fotokatalytické ozonizace při použití modifikovaného TiO₂. Testoval několik metod z toho nejúčinnější pro mineralizaci DBP byla metoda, kde zkombinoval působení TiO₂, UV a O₃. Účinná byla i metoda UV/O₃, ale byla o poznání pomalejší. Vstupní koncentrace DBP byla 15 mg/l DBP, pH 6,4 a teplota 40 °C. S rostoucím množstvím ozonu rostla i rychlost degradace.

Laisheng et al. [52] dále zkoumali zlepšení odstranění DBP, DEP a DEHP pomocí biologicky aktivovaného uhlí (BAC). Účinnost odstranění rostla spolu s množstvím ozonu a s dobou v BAC jednotce. Při použití metody TiO₂/UV/O₃ se dosáhlo nižšího odstranění než při metodě TiO₂/UV/O₃-BAC. DEP bylo odstraněno v prvním případě ze 40 % v druhém úplně. DBP z 28 % resp. z 95 % a DEHP bylo první metodou odstraněno ze 32 % a při druhém postupu z 82 %. Vstupní koncentrace DEP bylo 2,8 mg/l, DBP 54,3 mg/l a DEHP 13,5 mg/l.

Ooka et al. [53] ve své studii popisuje výsledky aplikace jílu proloženého TiO₂ pro absorpčně fotokatalytickou degradaci DBP, DEP a DMP. Chiou et al. [54] se věnoval degradaci DBP použitím fotoreaktoru naplněného skleněnými granulemi, na nichž byl imobilizovaný TiO₂. Tento proces odstranil 75% DBP při jeho počáteční koncentraci 5 mg/l za 80 minut.

Sonochemická oxidace

Yim et al. [55] prováděl degradaci ftalátů ve vodném roztoku sonochemicky při ultrazvukové frekvenci 200 kHz. OH radikálová reakce byla shledána jako rozhodující faktor při degradaci DEP při pH 4 -11. Nad pH 11 se rychlost degradace zvýšila z důvodu zvyšující se hydrolýzy. Z experimentu byla dokázána akcelerace degradace skrze hydrolýzu při použití ultrazvuku.

V jiné práci studuje Psillakis et al. [56] sonochemickou degradaci ve vodném roztoku obsahujícího nízké koncentrace šesti ftalátů při frekvenci ultrazvuku 80 kHz. Tento způsob zpracování ftalátů byl úspěšný pro čtyři ftaláty s vyšší molekulovou hmotností - DBP, BBP, DEHP a DOP v průběhu 30 - 60 min působení ultrazvuku. DMP a DEP se jevily více resistantní a k celkovému odstranění bylo nutno výrazně prodloužit dobu působení

ultrazvuku. Pokus byl prováděn při počáteční koncentraci ftalátů 240 $\mu\text{g/l}$, při teplotách 21 až 50 $^{\circ}\text{C}$ a v přítomnosti NaCl.

Fotochemická oxidace

Bajt et al. [57] zkoumal degradaci DBP při působení monochromatického a slunečního světla spolu s Fe^{3+} ve vodném roztoku. Hlavní skupiny meziproductů degradace jsou hydroxy-, dihydroxy- a karboxylové deriváty. Při déle trvajícím ozařování je DBP a jeho meziproducty zcela zmineralizovány.

Mailhot et al. [58] zjišťoval průběh tohoto typu degradace na DEP v parabolických kolektorových reaktorech. Výsledky prokázaly účinnost odstranění ftalátů z vody pomocí metody fotodegradace s využitím Fe^{3+} .

V pozdější práci, Tawabini a Al - Suwaiyan [59] dokázali účinnost odstraňování DMP z vody použitím UV- H_2O_2 fotooxidačního procesu. Při působení pouze UV záření po jedné hodině došlo k 60 % odstranění DMP. Účinnost roste po přidání H_2O_2 . Za 45 minut došlo k odstranění více jak 98 %. Počáteční koncentrace DMP byla 20 ppm a nejlepších výsledků bylo dosaženo při koncentraci H_2O_2 136 ppm. Dále zkoumali vliv pH a teploty, kdy snížení pH a zvýšení teploty zrychluje odstranění DMP UV- H_2O_2 procesem.

Zhao et al. [60] zkoumal fotochemickou degradaci DMP ve vodě za různých podmínek při použití Fentonova činidla jako oxidantu. Při všech pokusech docházelo k ozařování UV světlem. Fentonovo činidlo velmi výrazně zrychluje fotodegradaci DMP. Optimální podmínky jsou při pH 3, koncentraci H_2O_2 $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l a koncentraci Fe^{2+} $1,67 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Za 120 minut bylo odstraněno více než 81 % DMP. Proto je foto-Fentonův proces efektivní metoda zpracování DMP v kyselém prostředí s krátkým časem ozařování.

Stejný tým vědců [61] prokázal úspěšnost foto - Fentonovy degradace i u diethyl ftalátu. Uvádějí koncentraci peroxidu vodíku, koncentraci železnatých iontů a pH roztoku jako tři hlavní faktory, které významně ovlivňují rychlost degradace DEP. Nejvyšší procento degradace DEP (75,8 %) bylo dosaženo během 120 minut při pH 3 v systému UV/ H_2O_2 / Fe^{2+} o koncentraci H_2O_2 $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l a koncentraci Fe^{2+} $1,67 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Další způsob degradace diethyl ftalátu zkoumali vědci z Francie a Číny - Bin Xu a Marie-Odile Simonnot et al. [62]. K rozkladu DEP ve vodě využili UV záření a peroxid vodíku. Počáteční koncentrace DEP byla 1 mg/l a po 60 minutách bylo dosaženo odstranění 98,6 % DEP při intenzitě UV záření $133.9 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ a koncentraci H_2O_2 20 mg/l.

Degradaci Diisobutyl ftalátu (DiBP) pomocí Fentonova činidla se ve své práci zabýval Wongniramaikul et al. [63]. Stejně jako u předešlých studií je degradace DiBP ovlivňována koncentrací peroxidu vodíku, železnatých iontů a hodnotou pH. Optimální molární poměr je $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]:[\text{DiBP}] = 5: 5: 1$ a optimální hodnota pH je 3. Za těchto podmínek bylo po 30 minutách dosaženo degradace přes 87 %.

Chiou et al. [64] k degradaci di-n-butyl ftalátu (DnBP) využili systém UV/ H_2O_2 / Fe^{3+} . Počáteční koncentrace DnBP byla 5 mg/l a po 90 minutách při optimálních koncentracích H_2O_2 $4,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ a Fe^{3+} $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, pH 3 a intenzitě UV záření $120 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (312 nm) snížena o 92,4 %.

Tawabini [65] poukázal na nízkou efektivitu foto - Fentonova procesu ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) při degradaci DnBP. Na druhou stranu zjistil, že samotné UV záření zdegradovalo po půl hodině 50% DnBP a po hodině 90%. Dále byli pozorovány skvělé výsledky degradace DnBP při použití UV záření a peroxidu vodíku kdy již po 15 minutách bylo dosaženo víc jak 90% odstranění.

Halmann [66] se zabýval fotodegradací di-n-butyl-ortho-ftalátu v okysličeném vodném roztoku v přítomnosti H_2O_2 , iontů železa, jodistanu sodného a suspendovaného TiO_2 . Jako zdroj záření využíval vysokotlaké Hg lampy a sluneční světlo. Nejúčinnější fotodegradace byla při použití 0,1 mol jodistanu sodného a nebo při použití 50 mmol H_2O_2 spolu s 1 mmol Fe^{3+} .

Lau et al. [67] zkoumal degradaci DnBP s použitím UV záření. Stanovil optimální rozmezí pH pro nejefektivnější degradaci na pH 3-5 a vlnová délka použitá k ozařování se rovnala 254 nm (UV). Bylo tak dosaženo 90% odstranění DnBP během hodiny. Tento proces byl shledán nejrychlejším oproti degradaci při neutrálním či zásaditém pH.

3.2 Fentonova reakce

V oblasti čištění odpadních vod obsahujících organické látky se používají nejčastěji biologické procesy. Nedostatek tohoto procesu představují obtížně rozložitelné nebo toxické látky (např. pesticidy, barviva, některá léčiva). A tak je nutné hledat řešení ve fyzikálně chemických postupech. Většina AOP je schopna tyto polutanty oxidovat, jsou ale velmi energeticky náročné s výjimkou tzv. Fentonovy reakce.

Fentonova reakce byla poprvé popsána H.J.H. Fentonem v roce 1894. Jedná se o reakci železnatých iontů a peroxidu vodíku. Počátkem 30. let studovali rozklad peroxidu vodíku katalyzovaný železnatými ionty Haber a Weiss [68]. Produkty reakce jsou železitý ion, hydroxylový radikál a hydroxylový ion. Hydroxylový radikál je velmi silné oxidovadlo a atakuje mnoho organických substrátů. Dokáže organickou látku rozložit až na vodu a oxid uhličitý.

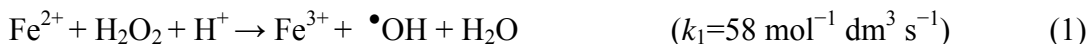
Neselektivnost předurčuje reakci pro využití při čištění některých problematických typů průmyslových odpadních vod - např. z výroby textilu, z farmaceutického nebo chemického průmyslu. Lze ji použít k redukcí toxicity, likvidaci organických polutantů nebo k odstranění zápachu či zbarvení.

V současnosti probíhá hledání nových příležitostí, kde všude lze uplatnit radikálového působení Fentonovy reakce. Vytvářejí se nové modifikace tohoto procesu, které se poněkud vzdalují od původního procesu. Nazývají se Fenton-like reactions. Dochází k výměně Fe katalyzátoru kovy jako např. Cu, Ti, Cr, Co. Místo peroxidu se uplatňuje kyselina chlorná, kde místo oxidačních účinků kyslíku z peroxidu vodíku se využívá oxidačních účinků aktivního chloru z HClO. Eventuálně je proces podporován působením UV záření.

V posledních letech spousta studií prokázala, že rozklad různých organických polutantů využívající peroxid vodíku jako oxidant pod UV zářením je velmi efektivní [37,38,42-46]. Fenol [37], *p*-chlorofenol [38], polyvinyl alkohol [42], dichloroctová kyselina [43], 2,4-dichlorofenol [43], malachitová zeleň [44], benzothiazole [45], nitrobenzen [46] a mnoho jiných aromatických sloučenin byly degradovány rychleji pod UV zářením systému Fe^{2+}/H_2O_2 nebo Fe^{3+}/H_2O_2 než při reakci ve tmě.

3.3 Tvorba $\bullet\text{OH}$ radikálů Fentonovým procesem

Primární reakce charakteristické pro Fentonovu reakci [69-71]:

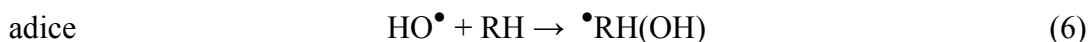
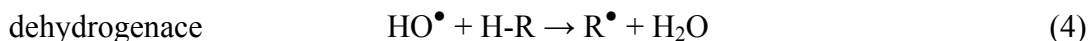


kde $\bullet\text{OH}$ je hydroxylový radikál a $\bullet\text{OOH}$ hydroperoxylový radikál.

V přítomnosti substrátu jako cílového kontaminantu jsou vytvořené hydroxylové radikály schopny detoxifikovat kontaminanty pomocí oxidace. V průběhu zpracování substrátu Fentonovým činidlem mohou existovat i různé konkurenční reakce, které využívají Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 , $\bullet\text{OH}$ radikály, hydroperoxylové radikály [72]. Katalytický efekt může být posílen ozařováním roztoku UV světlem.

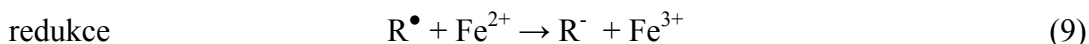
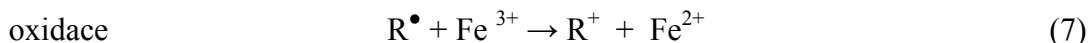


Oxidace organického substrátu (RH) probíhá podle následujícího schématu Wallinga a Katoa [73]. Hydroxylový radikál atakuje organický substrát pravděpodobně dle rovnic :



(např. u nenasycených uhlovodíků a aromatů)

Organické radikály mohou být oxidovány Fe^{3+} ionty, redukovány Fe^{2+} nebo dimerizovány podle následujících reakcí [74]:



Vzniklé ionty Fe^{3+} mohou dále reagovat s H_2O_2 a hydroperoxylovým radikálem, čímž dochází k regeneraci Fe^{2+} :



Barb et al. [75] studovali rozklad peroxidu vodíku působením katalyticky aktivních sloučenin přechodných kovů a navrhli změnu reakčního schématu. Bylo zjištěno, že oxidační účinky Fentonova činidla výrazně závisí na poměru koncentrací $[\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}]$. Zatímco při nízkých hodnotách $[\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}]$ je tato směs silné oxidační činidlo, při velmi vysoké hodnotě poměru $[\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}]$ je její schopnost oxidace malá, přestože rozklad peroxidu probíhá.

Tukač et al. [76] ve své práci týkající se mokré oxidace znečištěných odpadních vod konstatuje, že uvedené procesy oxidace se provádí vsádkově v autoklávech nebo kontinuálně v probublávaných reaktorech katalyzované většinou solemi mědi nebo železa a ve zkrápěných reaktorech s tvarovaným nosičovým katalyzátorem na bázi vzácných kovů. K významným faktorům, které určují technologický průběh reakce, patří velké množství následných reakcí, při kterých vznikají obtížně oxidovatelné nižší karboxylové kyseliny a vyvíjí se značné reakční teplo. Radikálové reakce vykazují autokatalytický průběh charakterizovaný z počátku tzv. indukční periodou, kdy reakce probíhá pomalu. Poté následuje autokatalytický průběh, kdy reakce je urychlována vznikajícími radikálovými produkty.

3.4 Produkty

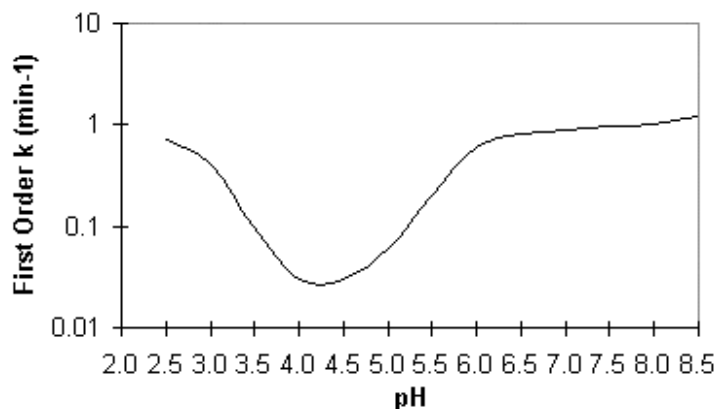
Hlavní produkty vytvořené rozkladem DEHP jsou 2 ethyl–1 hexen, 2-ethylhexanol, kys. ftalová, 2-ethylhexyl ester kys. Benzoové a 2-ethylhexyl ester kys. 2-formyl benzoové [77,78].

3.5 Faktory ovlivňující účinnost Fentonovy reakce

Na účinnost i průběh Fentonovy reakce má vliv řada faktorů, které je třeba vzít v úvahu jak při provádění experimentů, tak i při praktickém uplatnění. V této kapitole uvádím pouze ty, které odborná literatura pokládá za nejvýznamnější.

pH

Pro optimální průběh Fentonovy reakce se nejčastěji uvádí pH v intervalu od 3 do 5,5. Rostoucí pH způsobuje pokles reakční rychlosti a také účinnosti procesu degradace. Příčinou je úbytek Fe^{2+} iontů v roztoku a jejich nežádoucí přeměna na sraženinu ve formě $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Příliš nízké pH způsobuje nadměrný rozklad H_2O_2 na vodu a kyslík. Vliv pH na rychlost reakce je ilustrován na obrázku 2.



Obr. 2 Vliv pH na rychlost Fentonovy reakce [79]

Teplota

Při zvyšující se teplotě se zvyšuje i účinnost Fentonovy reakce. Avšak při překročení teploty 40 až 50 °C dochází k rozkladu peroxidu vodíku na kyslík a vodu, účinnost procesu pak klesá.

Poměr Fe^{2+} : H_2O_2

Na účinnost reakce má zásadní vliv poměr Fe^{2+} : H_2O_2 , neboť ovlivňuje jak rychlost tvorby OH radikálů, tak i jejich odbourávání. S rostoucí koncentrací peroxidu narůstá rychlost reakce. Chemická oxidace probíhá, pokud v roztoku převládá koncentrace peroxidu vodíku nad koncentrací Fe^{2+} . V případě, že v roztoku vznikne nadbytek Fe^{2+} dochází k nežádoucímu záchytu a odbourání radikálů. To způsobí výrazné zpomalení, nebo dokonce zastavení celého procesu.

Použitá forma Fe (²⁺ nebo ³⁺)

Pro většinu aplikací není důležité, jestli se použijí dvojmocné nebo trojmocné soli železa ke katalyzování reakce. Přesto při nízkých koncentracích peroxidu pod 10 – 25 mg/l jsou doporučovány spíše železnaté soli.

Koncentrace anorganických aniontů

Na průběh Fentonovy reakce má nežádoucí vliv přítomnost některých aniontů, které odbourávají hydroxylové radikály (tzv. radical scavengers), nebo způsobují maskování železa, t.j. tvoří se železem pevné komplexní sloučeniny neschopné další účasti na reakci, čímž ochuzují roztok o aktivní ionty železa. Takto se mohou chovat např. anionty SO_4^{2-} , Cl^- , HPO_4^{2-} nebo HCO_3^- .

4 CÍLE PRÁCE

Tato práce je zaměřena na testování účinků Fentonovy reakce, které by způsobovaly rozklad DEHP obsaženého v odpadních vodách. Cílem je zjistit do jaké míry je tento způsob funkční a zmapovat případný vliv změny reakčních parametrů na účinnost tohoto rozkladného procesu. V případě pozitivního výsledku nalézt optimální poměry reakčních složek a prostředí, ve kterém lze dosáhnout efektivní účinnosti.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Přístrojové vybavení

Analytické váhy KERN 770 (Gottl. Kern & Sohn GmbH, SRN)

Ultrazvuková lázeň (Tesla, Vráble, ČR)

Elektroda na měření pH (Elektronické detektory, spol. s r.o. Turnov, ČR)

pH metr OP 208 (Radelkis, Maďarsko)

Míchačka MM2A (Laboratorní přístroje Praha, ČR)

Třepačka Heidolph Promax 1020 (SRN)

UV-VIS spektrometr UNICAM UV 500 (Thermo Spectonic, UK)

Centrifuga Rotanta 460 R (Hettich Zentrifugen, SRN)

Běžné laboratorní pomůcky a vybavení

5.2 Chemikálie

$C_6H_4[COOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_2$ Bis-(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP) pro GC

Fluka

Mr = 390,56

$C_6H_4[COO(CH_2)_7CH_3]_2$

Dioktylftalát (DOP) technický produkt

CPM FT UTB Zlín

Mr = 390,56

C_6H_{14}

n - hexan pro LC

Merk

Mr = 86,17

CH_2Cl_2

Dichlormethan p.a.

Chemapol

Mr = 84,93

H_2SO_4

Kyselina sírová p.a.

Chemapol

Mr = 98,08

$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Síran železnatý heptahydrát p.a. Penta Mr = 151,91
CuCl	Chlorid mědný p.a. Penta Mr = 98,99
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Síran manganatý monohydrát p.a. Penta Mr = 169,02
TiO_2	Oxid titaničitý p.a. Penta Mr = 79,87
H_2O_2	Peroxid vodíku p.a. Penta Mr = 34,02
H_2O	destilovaná voda Mr = 18,02

5.3 Charakteristika testovaných vzorků

Reálné vzorky získané od Vodních zdrojů Holešov a.s. jsou pro lepší orientaci nazvány ftalátová vrstva a reálná voda.

1. Ftalátová vrstva z vrtu Granitol Moravský Beroun – je to nahnědlá kapalina olejovitého charakteru. Z výsledků analýz získaných prostřednictvím plynové chromatografie s hmotnostním detektorem vyplývá, že je z 99 % tvořena DEHP. To vysvětluje výraznou podobnost rovnic kalibračních křivek viz obr. 4 a 5 v kapitole 5.4.3.
2. Reálná voda obsahuje DEHP v koncentraci do 10 $\mu\text{g/l}$ (stanoveno GC-MS) a oxidy železa - koncentrace Fe^{2+} byla určena kolorimetricky na činidlo o-fenantrolin. Vzorek reálné vody se nevybarvil, z toho plyne, že koncentrace Fe^{2+} iontů bude nižší než 0,3 mg/l (spodní hodnota rozmezí kalibrace). Reálná voda tedy obsahuje téměř výhradně Fe^{3+} ionty. Koncentrace atomů železa byla stanovena pomocí AAS. Průměrná naměřená hodnota činila 20,35 mg/l Fe.

3. DEHP od firmy Fluka byl použit jako modelová látka k porovnání pokusů s ftalátovou vrstvou.

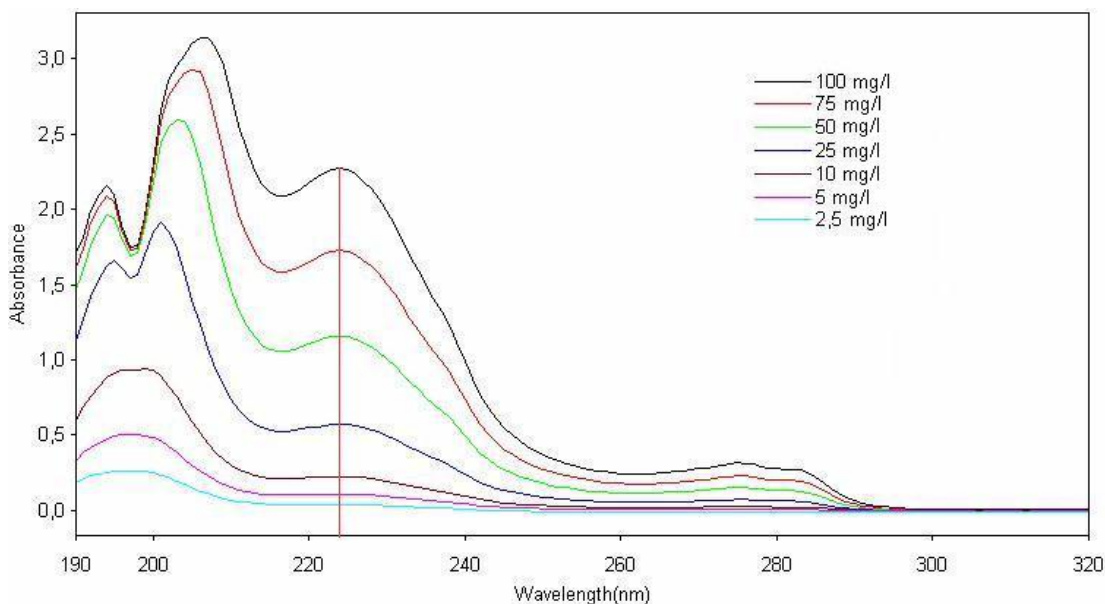
5.4 Metody stanovení

5.4.1 Stanovení obsahu ftalátu pomocí UV spektrometrie

Pro hodnocení odstranění ftalátu byla vybrána UV spektrometrie jako levná a časově nenáročná metoda. Pokles koncentrace ftalátu byl stanoven měřením poklesu absorbance.

5.4.2 Zvolení vlnové délky

Byly vytvořeny 2 řady kalibračních roztoků ftalátů (DEHP, ftalátová vrstva) rozpuštěných v n-hexanu. Rozsah koncentrací určených pro sestavení kalibrační křivky je 2,5 mg/l až 100 mg/l. V rámci těchto koncentrací bylo provedeno srovnání průběhu křivek v rozmezí vlnových délek 190 až 320 nm (v oblasti vlnových délek 196 až 207 nm docházelo k nevhodnému posouvání maxima píku v závislosti na koncentraci), při vlnové délce 224 nm se tento nežádoucí jev nevyskytoval, průběh byl lineární.



Obr. 3 Absorpční spektra DEHP při různých koncentracích

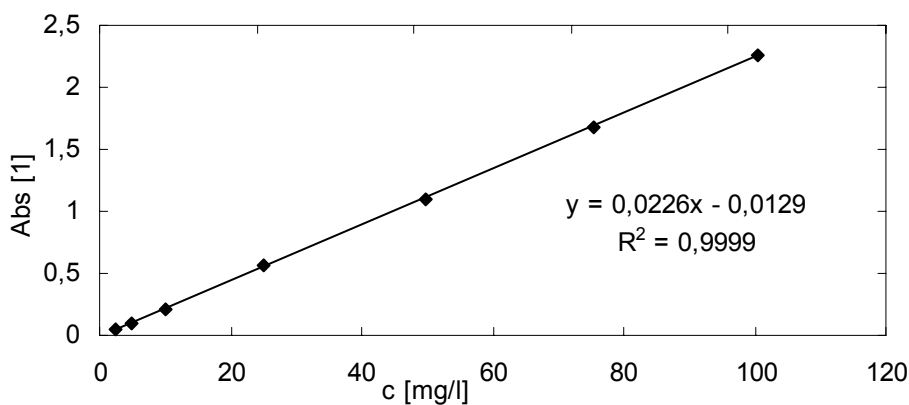
5.4.3 Měření kalibračních roztoků ftalátů v n-hexanu na UV-VIS spektrometru

Byly vytvořeny dvě řady kalibračních roztoků ftalátů (DEHP, ftalátová vrstva) rozpuštěné v n-hexanu. Rozsah koncentrací v kalibraci je 2,5 mg/l až 100 mg/l. V rámci těchto koncentrací bylo provedeno měření v oblasti UV spektra a srovnání křivek při vlnové délce od 200 nm do 320 nm a ploch píků. Výška absorpčního maxima při vlnové délce 224 nm vykazuje potřebnou dobře rozlišitelnou lineární závislost na koncentraci.

5.4.3.1 Kalibrační křivka pro roztok DEHP v n-hexanu

Tab. 1: Kalibrace roztoku DEHP v n-hexanu pro vlnovou délku 224 nm

Koncentrace DEHP [mg/l]	Absorbance [1]
100,34	2,259
75,42	1,683
49,82	1,095
24,91	0,561
10,03	0,212
4,98	0,101
2,49	0,043

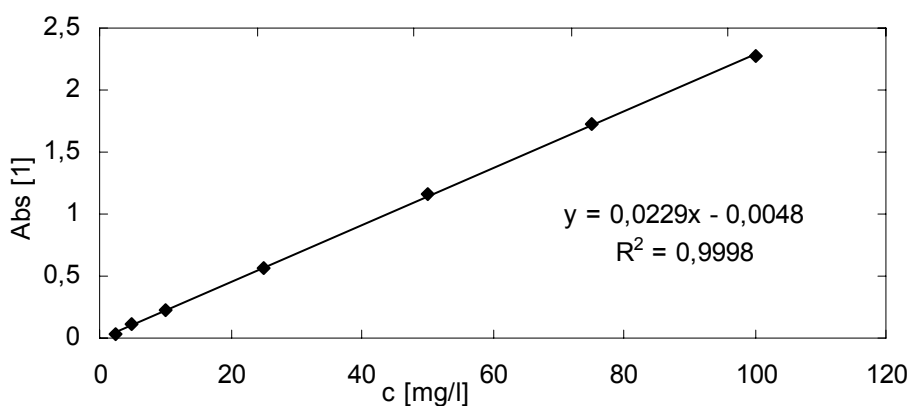


Obr. 4 Kalibrační křivka pro roztok DEHP v n-hexanu, $\lambda = 224$ nm

5.4.3.2 Kalibrační křivka pro roztok vzorku ftalátové vrstvy v n-hexanu

Tab. 2: Kalibrace roztoku ftalátové vrstvy v n-hexanu pro vlnovou délku 224 nm

Koncentrace ftalátové vrstvy [mg/l]	Absorbance [1]
100,19	2,273
75,14	1,729
50,10	1,158
25,05	0,572
10,02	0,227
5,01	0,108
2,50	0,039



Obr. 5 Kalibrační křivka pro roztok ftalátové vrstvy v n-hexanu, $\lambda = 224$ nm

5.4.4 Zvolení vhodného způsobu dávkování

5.4.4.1 Příprava zásobní emulze ftalátu ručním roztřepáním

Koncentrace zásobní emulze ftalátové vrstvy byla volena vzhledem k využití při experimentech. Množství ftalátu bylo naváženo do 250 ml odměrné baňky na analytických vahách. Obsah baňky byl doplněn po rysku destilovanou vodou a třepán do vytvoření emulze. Emulze byla stálá jen několik vteřin a před každým pipetováním tak bylo nutné baňku důkladně protřepat.

Z řady měření prováděných v různé době od vytvoření zásobního emulze, vyplynulo, že zásobní roztok musí být připravován v den, kdy se budou provádět pokusy a nesmí být uchovávan pro další měření v následujících dnech. Postupně dochází ke značné sorpci na odměrné sklo a roztok tak nemá stálou koncentraci.

5.4.4.2 Dávkování ftalátu na inertní nosič

Testováno bylo přímé navažování ftalátu na plastový blistr. Nosič s ftalátem umístěný v reakční baňce musel být velmi pracně protřepán s reakční směsí, aby došlo k naprostému oddělení ftalátu od podkladu. V důsledku nedokonalosti a s tím související nejistoty se od toho postupu upustilo.

5.4.4.3 Příprava zásobní emulze ftalátu ultrazvukováním

Nejvíce se osvědčila zásobní emulze připravená v ultrazvukovací lázni. K úplnému rozptýlení vrstvy ftalátu došlo cca po 40 minutách ultrazvukování a takto vzniklá emulze byla velmi stabilní.

5.4.5 Zjištění účinnosti extrakce

K testování účinnosti extrakce byl zvolen n-hexan, jelikož byl často zmiňován jako extrakční činidlo v literatuře zabývající se ftaláty. Současně byl testován i dichlormethan. Ten se však ukázal jako nevhodný, protože se ho nepodařilo oddělit od vodné fáze.

Proto se dále pracovalo jen s n-hexanem. Objem dávkovaného rozpouštědla ku objemu reakční směsi byl 1:4. Extrakce probíhala mícháním na magnetickém míchadle 1 hodinu při 900 otáčkách za minutu.

Ke stanovení extrakční účinnosti byly provedeny pokusy při různých vstupních koncentracích ftalátu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tab. 3: Hodnoty účinnosti extrakce pomocí n-hexanu

Teoretická koncentrace DEHP [mg/l]	Naměřená koncentrace DEHP [mg/l]	účinnost extrakce [%]	Průměrné hodnoty pro dvě paralelní měření [%]
100,48	93,55	93,10	94,52
100,48	96,39	95,93	
200,96	198,67	98,86	96,79
200,96	190,33	94,71	
502,40	486,02	96,74	93,56
502,40	454,07	90,38	
1004,80	891,86	88,76	93,00
1004,80	976,97	97,23	

Extrakční účinnost se pohybuje kolem 95 %. Vždy však bylo nutno souběžně s experimentem provést i slepý pokus, kterým se eliminovaly případné odchylky a zpřesnily výsledky jednotlivých stanovení.

Extrakce ultrazvukem

Byly provedeny experimenty ke stanovení účinnosti extrakce pomocí ultrazvuku. Výsledky po 1 hodině ultrazvukování uvedené v tabulce 4 ukazují nevhodnost tohoto způsobu pro potřeby přesného stanovení.

Tab. 4: Hodnoty extrakční účinnosti při použití ultrazvuku

Konc. DEHP nadávkovaná [mg/l]	Konc. DEHP naměřená po extrakci [mg/l]	účinnost extrakce [%]
20,30	13,94	68,65
20,30	12,16	59,88
20,30	11,50	56,67

5.4.6 Stanovení pH

Za použití dvou tlumivých roztoků s hodnotami pH 4,00 a 7,00 byl pH metr nakalibrován. Poté byla za stálého míchání stanovena hodnota pH reakční směsi. Korekce na teplotu nebyla prováděna.

5.5 Postupy přípravy pokusů k odstranění ftalátu

Pokusy byly prováděny ve 250 ml Erlenmeyerových či kulatých baňkách s rovným dnem opatřených zábrusem. V těchto baňkách byla následně prováděna i extrakce z důvodu zabránění ztrát při převodu reakční směsi do dělicí nálevky. Vzorek emulze byl nadávkován pipetou do přiměřeného množství vody tak, aby po nadávkování reaktantů byl celkový reakční objem 100 ml. Není-li uvedeno jinak, byly pokusy prováděny za denního světla, při laboratorní teplotě 26 °C po dobu 1 hodiny. Při experimentech s UV zářením docházelo k zahřátí obsahu baněk na cca 37 °C.

5.5.1 Postup přípravy pokusů katalytické oxidace pomocí Fentonovy reakce

Pokusy byly prováděny při určitém poměru reaktantů (DEHP: Fe^{2+} : H_2O_2), které byly převzaty z odborné literatury a rozšířeny o další kombinace.

Do baňky s vodou a emulzí bylo přidáno vypočtené množství síranu železnatého popř. jiného katalyzátoru a bylo upraveno pH několika kapkami H_2SO_4 na požadovanou hodnotu. Na závěr byl nadávkován peroxid vodíku. Obsah baňky byl uzavřen zabroušenou zátkou a míchán.

5.5.2 Postup přípravy pokusů katalytické oxidace pomocí UV záření

Proměřením absorpčního spektra střepeň z odměrné baňky bylo zjištěno, že sklo výrazně nepohlcuje vlnové délky od 300 nm a delší. Propouští tedy UV A záření.

Do baňky s vodou a emulzí bylo přidáno vypočtené množství katalyzátoru (FeSO_4 , TiO_2) a bylo upraveno pH kyselinou sírovou na požadovanou hodnotu. Na závěr byl nadávkován peroxid vodíku. Obsah baňky byl ozařován lampou s UV zářivkou.

Po ukončení pokusu bylo nadávkováno 25 ml n-hexanu a obsah baňky byl míchán při 900 otáčkách za minutu magnetickým míchadlem po dobu 1 hodiny. Tento postup platí pro pokusy s Fentonovým činidlem i s UV zářením.

5.5.3 Postup přípravy pro pokusy adsorpce DEHP na sraženině železa

Do baňky s vodou a emulzí bylo přidáno vypočtené množství síranu železnatého, pH se neupravovalo a jeho hodnota činila 6,8. Na závěr byl nadávkován peroxid vodíku. Obsah baňky byl uzavřen zabroušenou zátkou a umístěn na třepačku, kde byl třepán při 90 rpm.

Po ukončení pokusu bylo nutné oddělit sraženinu železa od vody pomocí centrifugování. Extrakce vody byla prováděna stejně jako u předešlých pokusů. Extrakce sraženiny železa probíhala v centrifugační nádobce položené na třepačce. Bylo nadávkováno 25 ml n-hexanu a extrahováno 1 hodinu třepáním při 300 rpm.

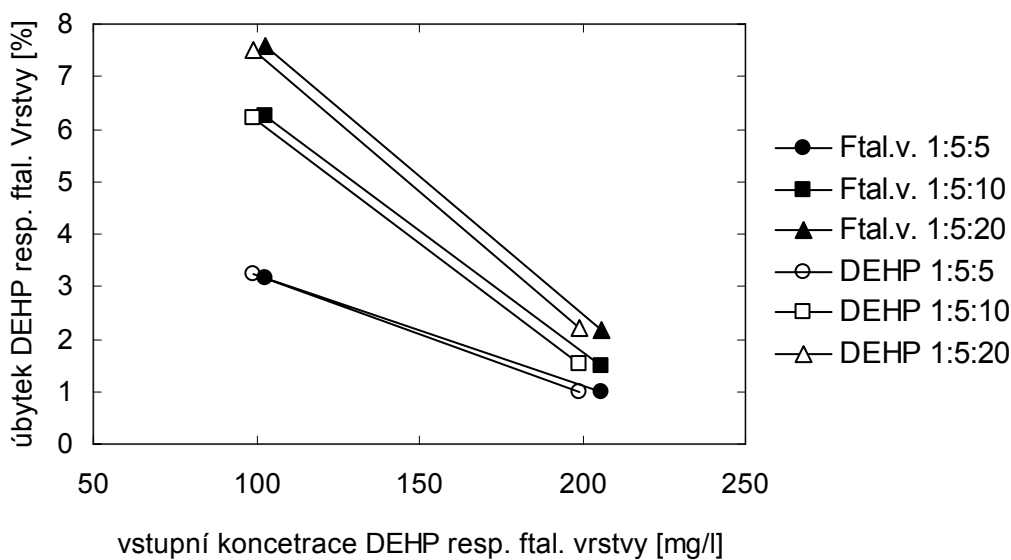
6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Oxidace ftalátové vrstvy a čistého DEHP v emulzi pomocí Fentonovy reakce

6.1.1 Srovnání účinnosti Fentonovy oxidace ftalátové vrstvy a DEHP

Příprava experimentu byla provedena podle postupu uvedenému v odstavci 5.5 a 5.5.1. Testované vstupní koncentrace obou vzorků byly cca 200 a 100 mg/l. Zvolené molární poměry reaktantů (DEHP : Fe^{2+} : H_2O_2) jsou obsaženy v prvním sloupci tabulek. Reakce probíhala 1 hodinu při pH 3.

Na obrázku 6 je zobrazena shodná účinnost oxidace ftalátové vrstvy a DEHP za stejných podmínek. Je zřejmé, že chování obou látek při stejných reakčních poměrech a při stejném pH je prakticky shodné. Proto byl v následujících experimentech použit pouze čistý DEHP.



Obr. 6 Srovnání účinnosti oxidace ftalátové vrstvy a DEHP

Tab. 5: Fentonova oxidace DEHP (konc. DEHP 200 a 100 mg/l)

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1:5:5	199,44	198,024	0,71	0,97
1:5:5	199,44	196,089	1,68	
1:5:5	199,44	198,383	0,53	
1:5:10	199,44	198,383	0,53	1,54
1:5:10	199,44	196,488	1,48	
1:5:10	199,44	194,235	2,61	
1:5:20	199,44	197,087	1,18	2,19
1:5:20	199,44	193,836	2,81	
1:5:20	199,44	194,275	2,59	
1:5:5	99,720	95,931	3,80	3,25
1:5:5	99,720	97,117	2,61	
1:5:5	99,720	97,646	2,08	
1:5:5	99,720	95,233	4,50	
1:5:10	99,720	93,837	5,90	6,21
1:5:10	99,720	94,196	5,54	
1:5:10	99,720	94,913	4,82	
1:5:10	99,720	90,566	9,18	
1:5:10	99,020	93,118	5,96	
1:5:10	99,020	93,475	5,60	
1:5:10	99,020	92,584	6,50	
1:5:20	98,060	88,823	9,42	7,52
1:5:20	98,060	86,675	11,61	
1:5:20	98,060	91,019	7,18	
1:5:20	99,020	95,723	3,33	
1:5:20	99,020	93,237	5,84	
1:5:20	99,020	93,683	5,39	
1:5:20	99,020	89,227	9,89	

V tabulce 6 je koncentrace iontů železa přepočítána na molární poměr ve vztahu ke koncentraci DEHP. Poměr nebyl počítán ve vztahu k ftalátové vrstvě, protože je obtížné stanovit její relativní molekulovou hmotnost. Výsledky GC-MS ukazují, že ftalátové vrstva obsahuje 99% DEHP a proto chyba při přepočítávání na DEHP a ne na ftalátovou vrstvu je zanedbatelná.

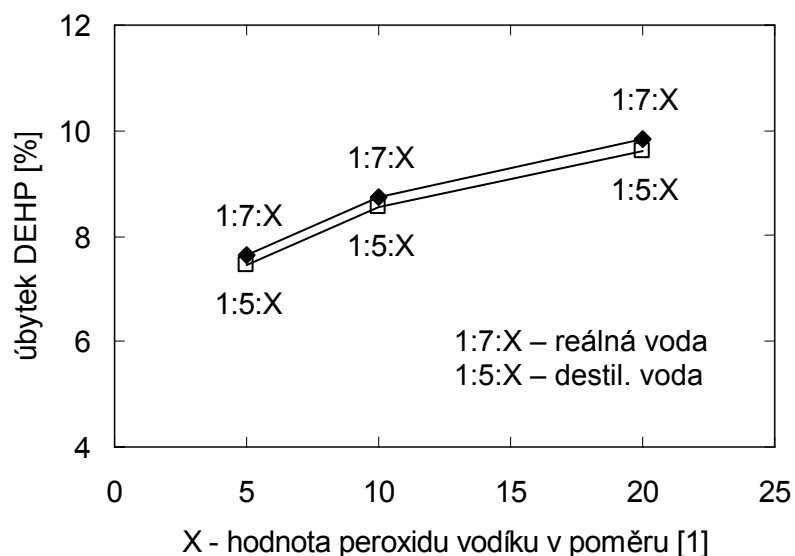
Tab. 6: Fentonova oxidace ftalátové vrstvy (konc. ftal. vrstvy 200 a 100 mg/l)

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	Konc. ftal.vrst. před reakcí [mg/l]	Konc. ftal.vrst. po reakci [mg/l]	Úbytek ftal.vrst. po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1:5:5	206,04	205,381	0,32	0,99
1:5:5	206,04	204,453	0,77	
1:5:5	206,04	202,146	1,89	
1:5:10	206,04	204,948	0,53	1,50
1:5:10	206,04	203,258	1,35	
1:5:10	206,04	200,662	2,61	
1:5:20	206,04	204,165	0,91	2,17
1:5:20	206,04	201,219	2,34	
1:5:20	206,04	199,344	3,25	
1:5:5	103,02	98,518	4,37	3,18
1:5:5	103,02	101,598	1,38	
1:5:5	103,02	99,116	3,79	
1:5:10	103,02	95,469	7,33	6,25
1:5:10	103,02	97,570	5,29	
1:5:10	103,02	96,715	6,12	
1:5:20	103,02	95,036	7,75	7,58
1:5:20	103,02	94,222	8,54	
1:5:20	103,02	96,365	6,46	

6.1.2 Porovnání účinnosti reakce v reálné a destilované vodě

Příprava experimentu byla provedena podle postupu uvedenému v odstavci 5.5 a 5.5.1. Testovaná vstupní koncentrace DEHP byla cca 20 mg/l. Zvolené molární poměry reaktantů (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂) jsou obsaženy v prvním sloupci tabulek. Reakce probíhala 1 hodinu při pH 3.

Při pokusech v reálné vodě se potvrdil trend vlivu rostoucí koncentrace peroxidu jako při reakcích v destilované vodě. Proto lze tvrdit, že složení reálné vody nemá žádný zvláštní vliv na účinnost peroxidu v reakci. Vzájemné posunutí křivek je způsobeno rozdílnou koncentrací iontů katalyzátoru železa. Zdrojem údajů v obr. 7 jsou tabulky 7 a 8.



Obr. 7 Porovnání účinnosti reakce v reálné a destilované vodě

Tab. 7: Fentonova oxidace DEHP v reálné vodě

Poměr reaktantů DEHP:Fe ³⁺ :H ₂ O ₂	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1:7:05	19,79	18,668	5,67	7,64
1:7:05	19,79	17,924	9,43	
1:7:05	19,79	18,244	7,81	
1:7:10	19,79	18,120	8,44	8,73
1:7:10	19,79	17,572	11,21	
1:7:10	19,79	18,494	6,55	
1:7:20	19,79	17,846	9,82	9,86
1:7:20	19,79	17,481	11,67	
1:7:20	19,79	18,193	8,07	

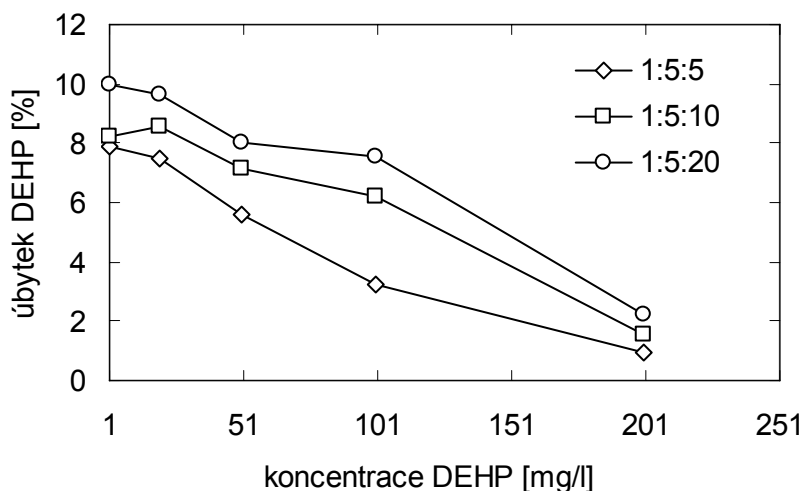
Tab. 8: Fentonova oxidace DEHP v destilované vodě

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1:5:5	21,68	19,638	9,42	7,46
1:5:5	21,68	20,427	5,78	
1:5:5	21,68	20,121	7,19	
1:5:10	21,68	19,820	8,58	8,55
1:5:10	21,68	19,780	8,76	
1:5:10	21,68	19,880	8,30	
1:5:20	21,68	20,320	6,27	9,61
1:5:20	21,68	19,490	10,10	
1:5:20	21,68	18,980	12,45	

6.1.3 Vliv vstupní koncentrace DEHP na účinnost reakce

Příprava experimentu byla provedena podle postupu uvedenému v odstavci 5.5 a 5.5.1. Testované vstupní koncentrace DEHP byly cca 200, 100, 50, 20 a 1 mg/l. Pro porovnání byly zvoleny tři různé molární poměry reaktantů (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂). Reakce probíhala 1 hodinu při pH 3.

Zde bylo sledováno jaký vliv má vstupní koncentrace DEHP na účinnost reakce. Z hodnot úbytků při stejném poměru reaktantů na obr. 8 vyplývá, že snižováním vstupních koncentrací DEHP se dosahuje vyšší účinnosti procesu. Patrně to souvisí s dokonalejší dispergací jenž má za následek zvětšování reakčního povrchu DEHP. Zdroj dat uvedených na obr. 8 jsou tabulky 9 a 10.



Obr. 8 Vliv vstupní koncentrace DEHP na účinnost reakce

Tab. 9: Fentonova oxidace DEHP v destilované vodě – vliv koncentrace DEHP 1. část

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1:5:5	199,44	198,024	0,71	0,97
1:5:5	199,44	196,089	1,68	
1:5:5	199,44	198,383	0,53	
1:5:10	199,44	198,383	0,53	1,54
1:5:10	199,44	196,488	1,48	
1:5:10	199,44	194,235	2,61	
1:5:20	199,44	197,087	1,18	2,19
1:5:20	199,44	193,836	2,81	
1:5:20	199,44	194,275	2,59	
1:5:5	99,720	95,931	3,80	3,25
1:5:5	99,720	97,117	2,61	
1:5:5	99,720	97,646	2,08	
1:5:5	99,720	95,233	4,50	
1:5:10	99,720	93,837	5,90	6,21
1:5:10	99,720	94,196	5,54	
1:5:10	99,720	94,913	4,82	
1:5:10	99,720	90,566	9,18	
1:5:10	99,020	93,118	5,96	
1:5:10	99,020	93,475	5,60	
1:5:10	99,020	92,584	6,50	
1:5:20	98,060	88,823	9,42	
1:5:20	98,060	86,675	11,61	
1:5:20	98,060	91,019	7,18	
1:5:20	99,020	95,723	3,33	
1:5:20	99,020	93,237	5,84	
1:5:20	99,020	93,683	5,39	
1:5:20	99,020	89,227	9,89	

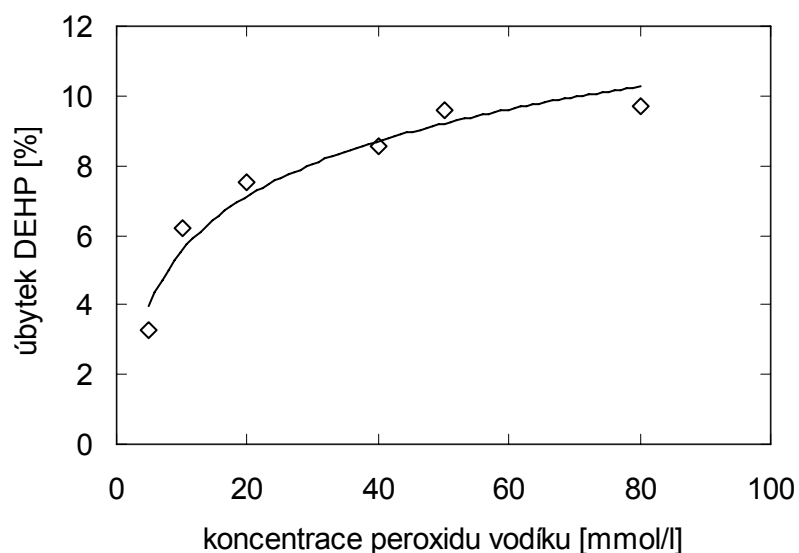
Tab. 10: Fentonova oxidace DEHP v destilované vodě – vliv koncentrace DEHP 2. část

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1:5:5	51,865	49,956	3,68	5,62
1:5:5	51,865	48,115	7,23	
1:5:5	51,865	48,784	5,94	
1:5:10	51,865	49,090	5,35	7,14
1:5:10	51,865	47,135	9,12	
1:5:10	51,865	48,260	6,95	
1:5:20	51,865	48,043	7,37	8,02
1:5:20	51,865	47,628	8,17	
1:5:20	51,865	47,441	8,53	
1:5:5	21,68	19,638	9,42	7,46
1:5:5	21,68	20,427	5,78	
1:5:5	21,68	20,121	7,19	
1:5:10	21,68	19,820	8,58	8,55
1:5:10	21,68	19,780	8,76	
1:5:10	21,68	19,880	8,30	
1:5:20	21,68	20,320	6,27	9,61
1:5:20	21,68	19,490	10,10	
1:5:20	21,68	18,980	12,45	
1:5:5	1,054	0,956	9,25	7,87
1:5:5	1,054	0,960	8,89	
1:5:5	1,054	0,984	6,59	
1:5:5	1,054	0,983	6,73	
1:5:10	1,054	0,947	10,15	8,21
1:5:10	1,054	0,993	5,76	
1:5:10	1,054	0,975	7,45	
1:5:10	1,054	0,954	9,46	
1:5:20	1,054	0,932	11,54	9,99
1:5:20	1,054	0,966	8,31	
1:5:20	1,054	0,941	10,72	
1:5:20	1,054	0,955	9,37	

6.1.4 Vliv koncentrace peroxidu vodíku na účinnost reakce

Příprava experimentu byla provedena podle postupu uvedenému v odstavci 5.5 a 5.5.1. Testovaná vstupní koncentrace DEHP byla cca 100 mg/l. Molární poměry prvních dvou reaktantů DEHP : Fe²⁺ byly konstantní (1:5). Měnila se pouze hodnota H₂O₂ a to v rozmezí 5 až 80 molárních dílů. Reakce probíhala 1 hodinu při pH 3.

V tomto experimentu byl sledován vliv rostoucí koncentrace peroxidu vodíku na účinnost reakce vyjádřenou procentickým úbytkem. Hodnoty v obr. 9 pochází z tabulky 11. Jak je patrné z průběhu křivky v obr. 9 s rostoucí koncentrací se dosahuje vyšší míry odstranění DEHP.



Obr. 9 Vliv koncentrace H₂O₂ na účinnost reakce

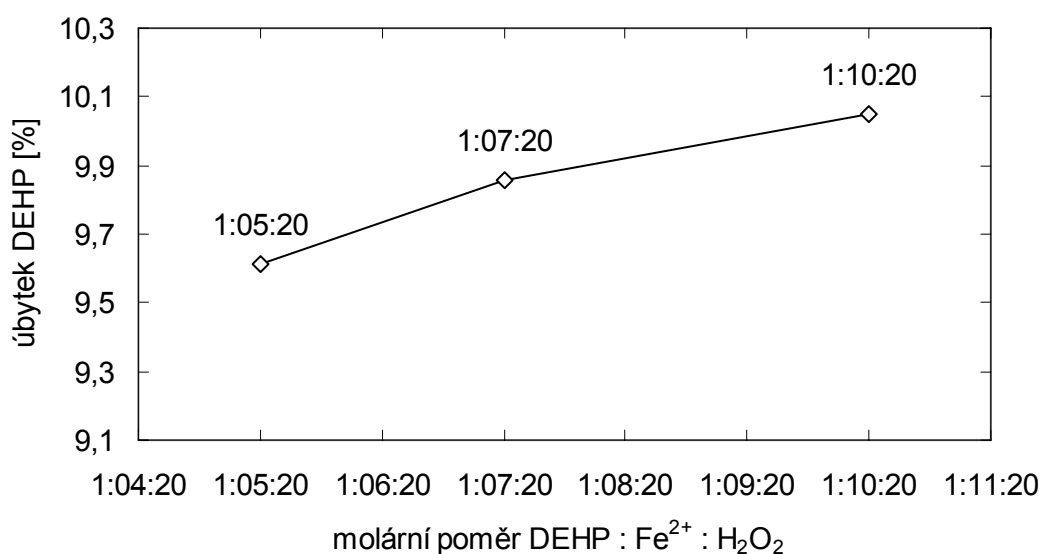
Tab. 11: Fentonova oxidace DEHP v destilované vodě – vliv koncentrace H₂O₂

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1:5:5	99,720	95,931	3,80	3,25
1:5:5	99,720	97,117	2,61	
1:5:5	99,720	97,646	2,08	
1:5:5	99,720	95,233	4,50	
1:5:10	99,720	93,837	5,90	6,21
1:5:10	99,720	94,196	5,54	
1:5:10	99,720	94,913	4,82	
1:5:10	99,720	90,566	9,18	
1:5:10	99,020	93,118	5,96	
1:5:10	99,020	93,475	5,60	
1:5:10	99,020	92,584	6,50	
1:5:20	98,060	88,823	9,42	7,52
1:5:20	98,060	86,675	11,61	
1:5:20	98,060	91,019	7,18	
1:5:20	99,020	95,723	3,33	
1:5:20	99,020	93,237	5,84	
1:5:20	99,020	93,683	5,39	
1:5:20	99,020	89,227	9,89	
1:5:40	98,060	87,597	10,67	8,56
1:5:40	98,060	89,627	8,60	
1:5:40	98,060	88,872	9,37	
1:5:40	99,020	88,306	10,82	
1:5:40	99,020	93,198	5,88	
1:5:40	99,020	92,277	6,81	
1:5:40	99,020	91,346	7,75	
1:5:50	99,020	91,168	7,93	9,56
1:5:50	99,020	88,544	10,58	
1:5:50	99,020	88,950	10,17	
1:5:80	99,020	90,316	8,79	9,71
1:5:80	99,020	89,514	9,60	
1:5:80	99,020	88,375	10,75	

6.1.5 Vliv koncentrace katalyzátoru na účinnost reakce

Příprava experimentu byla provedena podle postupu uvedenému v odstavci 5.5 a 5.5.1. Testovaná vstupní koncentrace DEHP byla cca 20 mg/l. Zvolené molární poměry reaktantů (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂) jsou obsaženy v prvním sloupci tabulek. Reakce probíhala 1 hodinu při pH 3.

Z průběhu křivky na obr. 10, která popisuje závislost úbytku DEHP na rostoucí koncentraci iontů železa, vyplývá slabě rostoucí trend. Nárůst koncentrace katalyzátoru o 100% způsobil úbytek pouze 0,5 %.



Obr. 10 Vliv koncentrace katalyzátoru na účinnost reakce

Tab. 12: Fentonova oxidace DEHP – vliv koncentrace katalyzátoru

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1:5:20	21,68	20,320	6,27	9,61
1:5:20	21,68	19,490	10,10	
1:5:20	21,68	18,980	12,45	
1:7:20	19,79	17,846	9,82	9,86
1:7:20	19,79	17,481	11,67	
1:7:20	19,79	18,193	8,07	
1:10:20	21,68	19,770	8,81	10,05
1:10:20	21,68	19,360	10,70	
1:10:20	21,68	19,373	10,64	

6.1.6 Fentonova oxidace při reálných podmínkách

Tyto pokusy byly prováděny za účelem zjištění účinnosti oxidace po přidání pouze vypočítaného množství peroxidu. Záměrem byla minimalizace nákladů na zpracování této odpadní vody.

Příprava experimentu byla provedena podle postupu uvedenému v odstavci 5.5 a 5.5.1. Vstupní koncentrace vzorku ftalátové vrstvy byla cca 200 a 100 mg/l. Molární poměry reaktantů (DEHP : Fe²⁺: H₂O₂) jsou uvedeny v prvním sloupci tabulek. Reakce probíhala 1 hodinu při pH 6,8 v reálné vodě která obsahuje 20,35 mg/l Fe³⁺ iontů.

V tabulce je koncentrace Fe³⁺ iontů přepočítána na molární poměr ve vztahu ke koncentraci DEHP. Poměr nebyl počítán ve vztahu k ftalátové vrstvě, ale k DEHP viz uvedené vysvětlení v odstavci 6.1.1. Z tabulky 13 vyplývá, že tímto způsobem bylo dosaženo minimálních úbytků.

Tab. 13: Fentonova oxidace při reálných podmínkách

Poměr reaktantů DEHP: Fe ³⁺ : H ₂ O ₂	Konc. ftal.vrst. před reakcí [mg/l]	Konc. ftal.vrst. po reakci [mg/l]	Úbytek ftal.vrst. po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1:0,7:5	199,20	198,762	0,22	0,48
1:0,7:5	199,20	197,049	1,08	
1:0,7:5	199,20	198,901	0,15	
<hr/>				
1:0,7:10	199,20	194,499	2,36	2,47
1:0,7:10	199,20	195,933	1,64	
1:0,7:10	199,20	192,407	3,41	
<hr/>				
1:1,4:5	99,60	99,251	0,35	0,74
1:1,4:5	99,60	99,012	0,59	
1:1,4:5	99,60	98,325	1,28	
<hr/>				
1:1,4:10	99,60	95,297	4,32	2,78
1:1,4:10	99,60	98,226	1,38	
1:1,4:10	99,60	96,981	2,63	

Pokusy zaznamenané v následující tabulce 14 byly opakovány za obdobných podmínek jako pokusy v tabulce 13, zvýšila se pouze koncentrace katalyzátoru železa. Vliv na účinnost reakce byl však zanedbatelný.

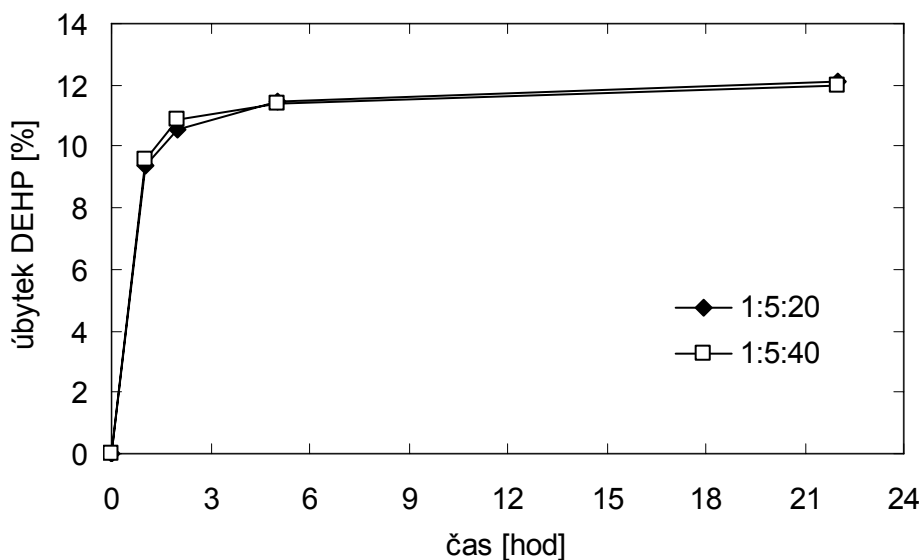
Tab. 14: Fentonova oxidace ftalátové vrstvy při pH 6,8 v destilované vodě

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	Konc. ftal.vrst. před reakcí [mg/l]	Konc. ftal.vrst. po reakci [mg/l]	Úbytek ftal.vrst. po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1:5:10	199,20	190,176	4,53	3,17
1:5:10	199,20	194,280	2,47	
1:5:10	199,20	194,180	2,52	
1:5:10	99,60	97,538	2,07	3,83
1:5:10	99,60	93,893	5,73	
1:5:10	99,60	95,925	3,69	

6.1.7 Kinetika Fentonovy reakce

Příprava experimentu byla provedena podle postupu uvedenému v odstavci 5.5 a 5.5.1. Koncentrace DEHP byla cca 100 mg/l a molární poměr reaktantů byl 1:5:20 a 1:5:40 (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂). Pokusy probíhaly v destilované vodě při pH 3.

Výsledky časového průběhu reakce uvedené v obr. 11 potvrzují, že reakce je prakticky ukončena během jedné hodiny. Následný úbytek je jen 2,5 % za 21 hodin. Přestože koncentrace peroxidu v druhé sadě měření byla navýšena o 100 % na kinetiku reakce to nemělo vliv.

Obr. 11 Kinetika Fentonovy reakce – při rozdílné koncentraci H₂O₂

Tab. 15: Průběh Fentonovy reakce v čase při poměru reaktantů 1:5:20

Doba reakce	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1 hodina	98,060	88,823	9,42	9,40
	98,060	91,019	7,18	
	98,060	86,675	11,61	
2 hodiny	98,060	87,656	10,61	10,55
	98,060	86,499	11,79	
	98,060	88,989	9,25	
5 hodin	98,060	87,872	10,39	11,46
	98,060	85,734	12,57	
	98,060	86,871	11,41	
22 hodin	98,060	86,332	11,96	12,13
	98,060	82,831	15,53	
	98,060	89,342	8,89	

Tab. 16: Průběh Fentonovy reakce v čase při poměru reaktantů 1:5:40

Doba reakce	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1 hodina	98,060	87,597	10,67	9,55
	98,060	89,627	8,60	
	98,060	88,872	9,37	
2 hodiny	98,060	87,293	10,98	10,88
	98,060	88,028	10,23	
	98,060	86,842	11,44	
5 hodin	98,060	86,793	11,49	11,40
	98,060	87,901	10,36	
	98,060	85,950	12,35	
22 hodin	98,060	85,832	12,47	11,99
	98,060	86,969	11,31	
	98,060	86,106	12,19	

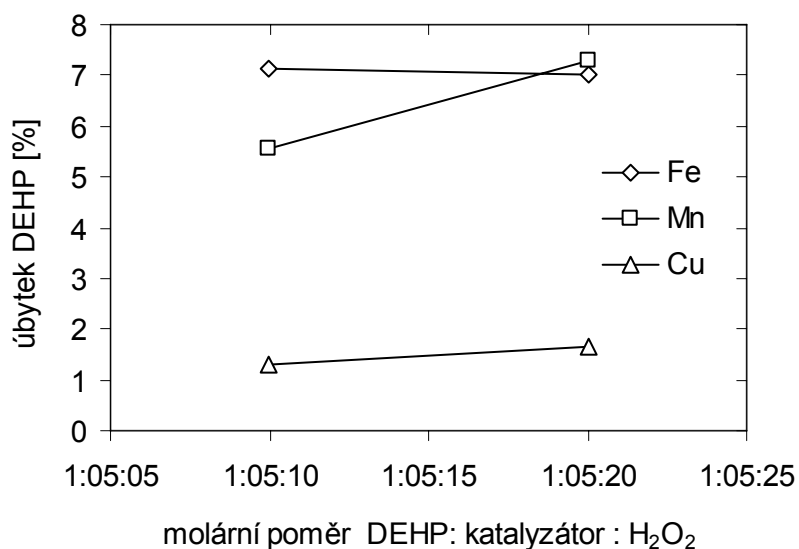
Jak je zřejmé z výše uvedených poznatků, klasická Fentonova reakce nedosahuje potřebnou účinnost. Proto byly zkoušeny i jiné katalyzátory.

6.2 Srovnání účinnosti vybraných katalyzátorů

Příprava experimentu byla provedena podle postupu uvedenému v odstavci 5.5 a 5.5.1. Vstupní koncentrace DEHP byla cca 50 mg/l. Pokusy probíhaly v destilované vodě s katalyzátorem Mn^{2+} či směsí katalyzátorů Fe^{2+} a Mn^{2+} při pH 3. Dále byl testován katalyzátor Cu^+ při pH 5,5 uvedeném v literatuře jako optimální. Molární poměry reaktantů jsou uvedeny v prvním sloupci tabulek. Reakce probíhala 1 hodinu.

Obr. 12 ukazuje na minimální vliv Cu^+ katalyzátoru a na přibližně stejnou účinnost Mn^{2+} katalyzátoru ve srovnání s Fe^{2+} katalyzátorem.

Ani kombinace katalyzátoru Fe^{2+} a Mn^{2+} nedokázala zvýšit účinnost reakce jak je patrné z výsledků v tabulce 17.



Obr. 12 Srovnání účinnosti vybraných katalyzátorů Fe^{2+} , Mn^{2+} a Cu^+

Tab. 17: Fentonova oxidace při přidavku katalyzátoru Mn^{2+}

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :Mn ²⁺ :H ₂ O ₂	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1 : 2,5 : 2,5 : 20	54,03	49,15	9,04	7,74
1 : 2,5 : 2,5 : 20	54,03	50,02	7,42	
1 : 2,5 : 2,5 : 20	54,03	50,38	6,76	
1 : 0 : 5 : 20	54,03	50,64	6,27	7,26
1 : 0 : 5 : 20	54,03	50,16	7,17	
1 : 0 : 5 : 20	54,03	49,53	8,33	
1 : 2,5 : 2,5 : 10	54,03	49,49	8,40	6,78
1 : 2,5 : 2,5 : 10	54,03	50,35	6,82	
1 : 2,5 : 2,5 : 10	54,03	51,26	5,13	
1 : 0 : 5 : 10	54,03	50,52	6,49	6,42
1 : 0 : 5 : 10	54,03	49,65	8,11	
1 : 0 : 5 : 10	54,03	51,52	4,65	

Tab. 18: Fentonova oxidace při použití katalyzátoru Cu^+

Poměr reaktantů DEHP:Cu ⁺ :H ₂ O ₂	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1 : 5 : 10	51,55	50,97	1,12	1,30
1 : 5 : 10	51,55	50,86	1,34	
1 : 5 : 10	51,55	50,80	1,45	
1 : 5 : 20	51,55	50,47	2,09	1,70
1 : 5 : 20	51,55	50,63	1,79	
1 : 5 : 20	51,55	50,93	1,21	
1 : 50 : 200	51,55	50,27	2,49	2,10
1 : 50 : 200	51,55	50,53	1,97	
1 : 50 : 200	51,55	50,61	1,83	

6.3 Oxidace DEHP pomocí Fentonova činidla a UV záření

Příprava experimentu byla provedena podle postupu uvedenému v odstavci 5.5 a 5.5.2. Vstupní koncentrace DEHP byla cca 20 mg/l.

Pokusy v tabulkách 19 a 20 probíhaly v destilované vodě při pH 3 a tabulkách 21 a 22 při pH 5,5. Pro pokusy byl zvolen molární poměr reaktantů 1:5:10 (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂). Reakce probíhala 1 hodinu.

V tabulkách 23 a 24 jsou výsledky pokusů prováděných v reálné vodě při pH 6,8. Molární poměr reaktantů je zde 1:7:10. Reakční směs byla ozařována 1 hodinu UV lampou.

Shodně byly provedeny pokusy s kombinací katalyzátorů Fe²⁺ a TiO₂, přičemž koncentrace TiO₂ byla 150 mg/l. Výsledky oxidace jsou uvedeny v tabulkách 20, 22 a 24.

Zvolené molární poměry reaktantů (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂), případné použití TiO₂ a hodnota pH jsou pro přehlednost uvedeny v názvu příslušné tabulky.

Účinnost Fentonovy reakce se nezvýšila použitím UV záření ani přidáním katalyzátoru TiO₂. Nejvyšších úbytků se dosáhlo při pH 3, s rostoucím pH klesala účinnost reakce. Výsledky v tabulkách 19 až 24 naznačují, že ionty železa a oxid titaničitý se v procesu fotokatalýzy vzájemně ruší.

Tab. 19: Foto-Fentonova oxidace DEHP při pH 3 (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂ = 1:5:10)

Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
19,540	18,427	5,70	5,90
19,540	18,399	5,84	
19,540	18,333	6,18	

Tab. 20: Foto-Fentonova oxidace při pH 3 s pomocí TiO₂ (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂ = 1:5:10)

Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
19,540	18,213	6,79	3,83
19,540	18,932	3,11	
19,540	19,227	1,60	

Tab. 21: Foto-Fentonova oxidace DEHP při pH 5,5 (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂ = 1:5:10)

Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
19,540	19,042	2,55	2,87
19,540	18,608	4,77	
19,540	19,288	1,29	

Tab. 22: Foto-Fentonova oxidace při pH 5,5 s pomocí TiO₂ (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂ = 1:5:10)

Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
19,540	18,604	4,79	2,41
19,540	19,417	0,63	
19,540	19,186	1,81	

Tab. 23: Foto-Fentonova oxidace DEHP při pH 6,8 (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂ = 1:7:10)

Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
19,981	19,881	0,50	1,83
19,981	19,318	3,32	
19,981	19,649	1,66	

Tab. 24: Foto-Fentonova oxidace při pH 6,8 s pomocí TiO₂ (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂ = 1:7:10)

Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
19,981	19,785	0,98	1,26
19,981	19,495	2,43	
19,981	19,907	0,37	

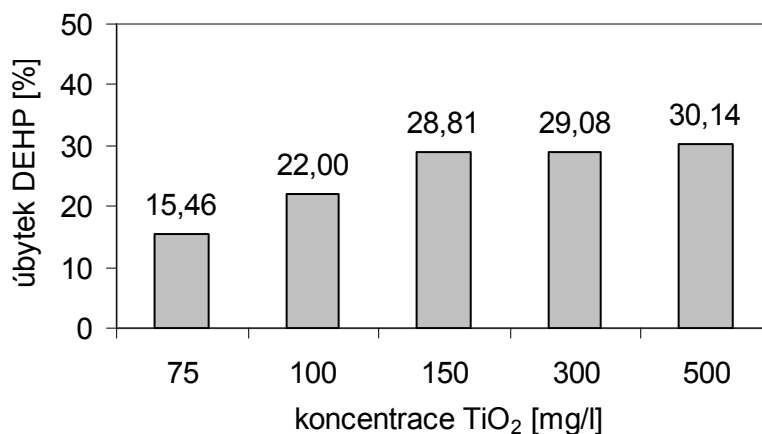
6.4 Oxidace DEHP pomocí TiO₂ a UV záření

Příprava experimentu byla provedena podle postupu uvedenému v odstavci 5.5 a 5.5.2. Vstupní koncentrace DEHP byla cca 20 mg/l. Reakce probíhala 1 hodinu při pH 5,5 uváděném v odborné literatuře jako optimální pH reakce. Byl testován vliv koncentrace katalyzátoru TiO₂ v rozmezí 75 až 500 mg/l při konstantní koncentraci H₂O₂ 20 mmol/l. Vliv koncentrace peroxidu byl testován v rozmezí 10 až 80 mmol/l při konstantní koncentraci TiO₂ 150 mg/l.

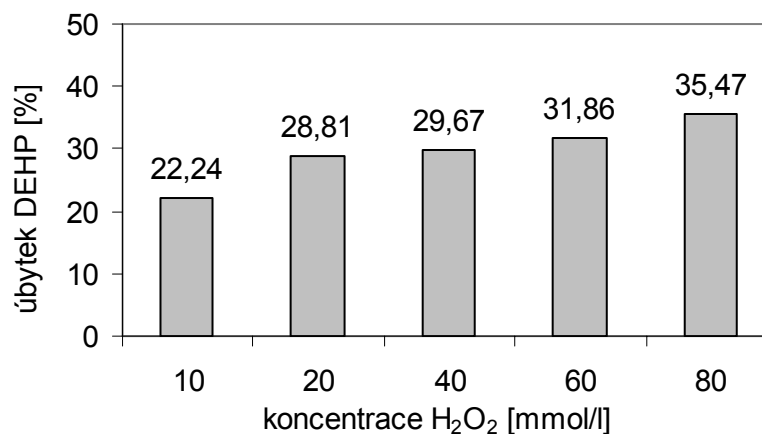
Při pokusech se ukázalo, že kombinace katalyzátoru TiO_2 , peroxidu vodíku a UV záření má mnohem lepší účinnost než všechny předešlé varianty oxidace DEHP. Úbytky se pohybují kolem 30%.

Z obr. 13 vyplývá, že ekonomicky optimální koncentrace TiO_2 je 150 mg/l. V obr. 14 jsou znázorněny výsledky testování vlivu koncentrace peroxidu vodíku na reakci. Optimální koncentrace peroxidu vodíku je 20 mmol/l čili 680 mg/l. Vyšší koncentrace způsobují jen malé zlepšení.

V tabulce 27 jsou uvedeny výsledky doplňkových experimentů, které slouží ke zjištění vlivu absence UV záření či katalyzátoru TiO_2 na účinnost reakce. Dále je zde uveden vliv reálného prostředí na účinnost reakce a také vliv prodloužení doby ozařování.



Obr. 13 Oxidace DEHP pomocí TiO_2 a UV záření – vliv koncentrace TiO_2



Obr. 14 Oxidace DEHP pomocí TiO_2 a UV záření – vliv koncentrace H_2O_2

Tab. 25: Fotokatalytická oxidace DEHP – stanovení optimální koncentrace katalyz. TiO₂

Koncentrace TiO ₂ [mg/l]	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
75	20,571	17,213	16,32	15,46
75	20,571	17,967	12,66	
75	20,571	16,995	17,38	
100	22,318	16,430	26,38	22,00
100	22,318	18,274	18,12	
100	22,318	17,519	21,50	
150	20,400	13,720	32,74	28,81
150	20,400	15,090	26,01	
150	20,400	14,750	27,68	
300	22,318	15,268	31,59	29,08
300	22,318	16,489	26,12	
300	22,318	15,728	29,53	
500	22,318	14,654	34,34	30,14
500	22,318	15,911	28,71	
500	22,318	16,212	27,36	

Tab. 26: Fotokatalytická oxidace DEHP – stanovení optimální koncentrace H₂O₂

Koncentrace H ₂ O ₂ [mmol/l]	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
10	22,318	18,140	18,72	22,24
10	22,318	16,459	26,25	
10	22,318	17,466	21,74	
20	20,400	13,720	32,74	28,81
20	20,400	15,090	26,01	
20	20,400	14,750	27,68	
40	20,920	14,385	31,24	29,67
40	20,920	14,843	29,05	
40	20,920	14,910	28,73	
60	20,060	13,189	34,25	31,86
60	20,060	13,549	32,46	
60	20,060	14,269	28,87	
80	22,318	14,920	33,15	35,47
80	22,318	15,460	30,73	
80	22,318	12,824	42,54	

Tab. 27: Fotokatalytická oxidace DEHP – doplňkové pokusy

podmínky	Konc. DEHP před reakcí [mg/l]	Konc. DEHP po reakci [mg/l]	Úbytek DEHP po reakci [%]	Průměrný úbytek [%]
1 hodina ozařování UV	22,318	22,026	1,31	4,98
0 mg/l TiO ₂	22,318	20,178	9,59	
20 mmol/l H ₂ O ₂	22,318	21,419	4,03	
ve tmě	20,571	18,525	9,95	9,76
150 mg/l TiO ₂	20,571	19,222	6,56	
20 mmol/l H ₂ O ₂	20,571	17,942	12,78	
1 hodina ozařování UV				
prostředí reálné vody	20,060	19,924	0,68	2,36
150 mg/l TiO ₂	20,060	19,789	1,35	
20 mmol/l H ₂ O ₂	20,060	19,049	5,04	
2 hodiny ozařování UV	20,920	13,121	37,28	32,21
150 mg/l TiO ₂	20,920	15,368	26,54	
20 mmol/l H ₂ O ₂	20,920	14,056	32,81	

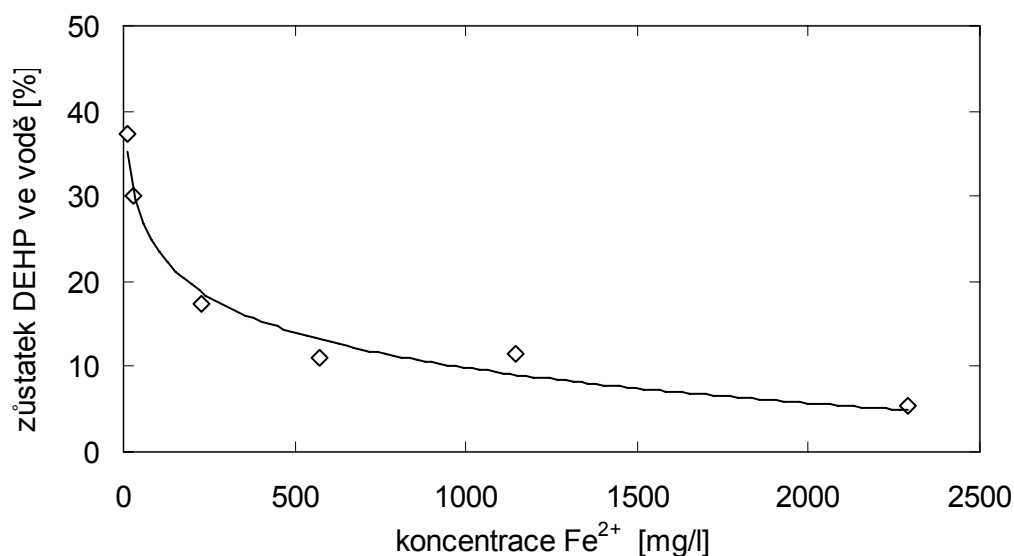
6.5 Adsorpce DEHP ve vodném prostředí na sraženinu železa

Pokusy oxidace při pH 6,8 nás přivedly k myšlence využití sraženiny železa jako sorbentu.

Příprava experimentů byla provedena podle postupu uvedenému v odstavci 5.5 a 5.5.3. Testované vstupní koncentrace DEHP byly cca 20 a 100 mg/l. Zvolené molární poměry reaktantů (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂) jsou obsaženy v prvním sloupci tabulek. Reakční pH nebylo upravováno, jeho hodnota činila 6,8.

6.5.1 Vliv koncentrace Fe²⁺ na úbytek DEHP adsorpcí

V obr. 15 je zaznamenán pokles množství DEHP ve vodě v závislosti na zvyšující se koncentraci železnatých iontů, které vytváří objemnou sraženinu. Hodnoty k tomuto obrázku jsou uvedeny v tab. 28. Adsorpce trvala 22 hodin.

Obr. 15 Závislost poklesu množství DEHP ve vodě na zvyšující se koncentraci Fe²⁺Tab. 28: Adsorpce DEHP ve vodním prostředí na sraženinu železa – vliv konc. Fe²⁺

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	DEHP na začátku [mg]	Celkem DEHP vyextr. [mg]	DEHP ve vodě [mg]	DEHP na sraženině [mg]	Voda / celkem [%]	Průměr [%]	Sraženina / celkem [%]	Průměr [%]
1:5:10	2,048	1,856	0,690	1,166	37,18	37,86	62,82	62,14
1:5:10	2,048	1,921	0,741	1,180	38,55		61,45	
1:5:10	2,048	1,873	0,709	1,164	37,85		62,15	
1:10:20	2,048	1,858	0,572	1,286	30,80	29,96	69,20	70,04
1:10:20	2,048	1,903	0,550	1,353	28,90		71,10	
1:10:20	2,048	1,897	0,572	1,325	30,17		69,83	
1:80:160	2,210	1,945	0,424	1,521	21,81	17,38	78,19	82,62
1:80:160	2,210	1,872	0,310	1,562	16,55		83,45	
1:80:160	2,210	2,137	0,294	1,843	13,77		86,23	
1:200:400	2,210	2,056	0,215	1,841	10,46	10,94	89,54	89,06
1:200:400	2,210	1,923	0,210	1,713	10,92		89,08	
1:200:400	2,210	1,914	0,219	1,695	11,43		88,57	
1:400:800	2,210	2,124	0,218	1,906	10,26	11,55	89,74	88,45
1:400:800	2,210	1,994	0,240	1,754	12,04		87,96	
1:400:800	2,210	1,953	0,241	1,712	12,34		87,66	
1:800:1600	2,210	1,928	0,105	1,823	5,47	5,31	94,53	94,69
1:800:1600	2,210	2,027	0,080	1,947	3,94		96,06	
1:800:1600	2,210	1,891	0,123	1,768	6,51		93,49	

6.5.2 Adsorpce DEHP na sraženinu železa obsaženou v reálné vodě

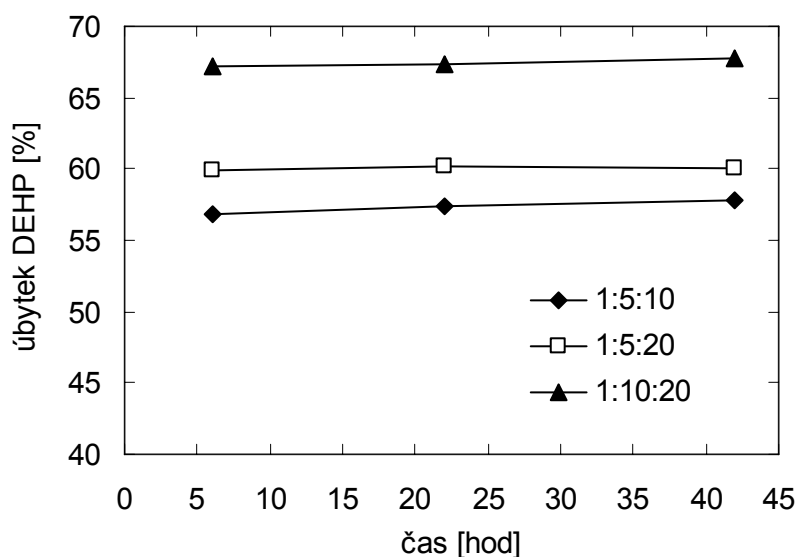
Byly provedeny pokusy zkoumající adsorpční schopnost Fe^{3+} iontů již obsažených v reálné vodě. Vstupní koncentrace DEHP byla cca 20 mg/l a adsorpce trvala 22 hodin.

Tab. 29: Adsorpce DEHP na sraženinu železa obsaženou v reálné vodě

Poměr Reaktantů DEHP:Fe ³⁺ :H ₂ O ₂	DEHP na začátku [mg]	Celkem DEHP vyextr. [mg]	DEHP ve vodě [mg]	DEHP na sraženině [mg]	Voda / celkem [%]	Průměr [%]	Sraženina / celkem [%]	Průměr [%]
1:07:10	2,048	1,905	0,512	1,393	26,88	29,05	73,12	70,95
1:07:10	2,048	1,874	0,553	1,321	29,51		70,49	
1:07:10	2,048	1,882	0,579	1,303	30,77		69,23	

6.5.3 Vliv času na úbytek DEHP adsorpcí

Na obrázku 16 je zobrazena časová závislost adsorpce, ze které je zřejmé, že k naadsorbování DEHP na sraženinu železa (resp. ustálení adsorpční rovnováhy) stačí několik málo hodin. Pokusy byly prováděny při vstupní koncentraci 100 mg/l DEHP. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 30 až 32.



Obr. 16 Průběh adsorpce DEHP na sraženině železa v závislosti na čase

Tab. 30: Adsorpce DEHP ve vodném prostředí na sraženinu železa – po 6 hodinách

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	DEHP na začátku [mg]	Celkem DEHP vyextr. [mg]	DEHP ve vodě [mg]	DEHP na sraženině [mg]	Voda / celkem [%]	Průměr [%]	Sraženina / celkem [%]	Průměr [%]
1:5:10	10,06	9,24	3,81	5,43	41,26	43,16	58,74	56,84
1:5:10	10,06	9,41	3,72	5,69	39,49		60,51	
1:5:10	10,06	8,73	4,25	4,48	48,72		51,28	
1:5:20	10,06	9,17	3,34	5,83	36,45	40,09	63,55	59,91
1:5:20	10,06	9,32	3,65	5,67	39,18		60,82	
1:5:20	10,06	9,09	4,06	5,03	44,64		55,36	
1:10:20	10,06	9,28	3,05	6,23	32,87	32,86	67,13	67,14
1:10:20	10,06	8,92	3,44	5,49	38,51		61,49	
1:10:20	10,06	8,79	2,39	6,40	27,20		72,80	

Tab. 31: Adsorpce DEHP ve vodném prostředí na sraženinu železa – po 22 hodinách

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	DEHP na začátku [mg]	Celkem DEHP vyextr. [mg]	DEHP ve vodě [mg]	DEHP na sraženině [mg]	Voda / celkem [%]	Průměr [%]	Sraženina / celkem [%]	Průměr [%]
1:5:10	10,41	9,46	3,68	5,78	38,87	42,63	61,13	57,37
1:5:10	10,41	9,34	3,66	5,67	39,24		60,76	
1:5:10	10,41	9,27	4,61	4,66	49,77		50,23	
1:5:20	10,41	9,38	3,39	5,99	36,15	39,85	63,85	60,15
1:5:20	10,41	9,63	3,82	5,81	39,63		60,37	
1:5:20	10,41	9,53	4,17	5,36	43,76		56,24	
1:10:20	10,41	9,41	3,09	6,32	32,85	32,73	67,15	67,27
1:10:20	10,41	9,44	3,51	5,92	37,25		62,75	
1:10:20	10,41	9,54	2,68	6,86	28,08		71,92	

Tab. 32: Adsorpce DEHP ve vodném prostředí na sraženinu železa – po 42 hodinách

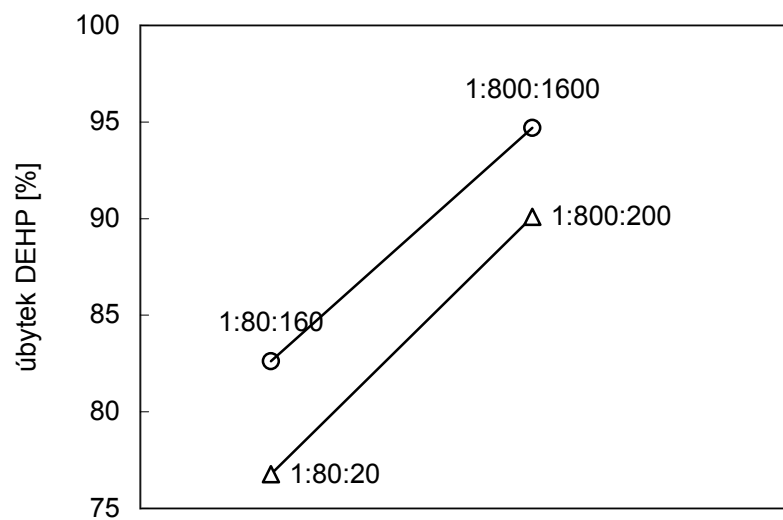
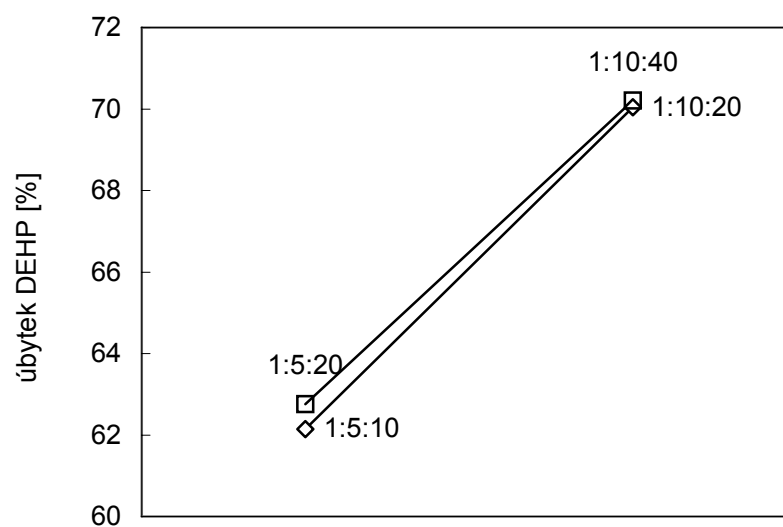
Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	DEHP na začátku [mg]	Celkem DEHP vyextr. [mg]	DEHP ve vodě [mg]	DEHP na sraženině [mg]	Voda / celkem [%]	Průměr [%]	Sraženina / celkem [%]	Průměr [%]
1:5:10	9,97	8,73	3,09	5,64	35,41	42,20	64,59	57,80
1:5:10	9,97	8,85	4,38	4,47	49,50		50,50	
1:5:10	9,97	8,69	3,62	5,07	41,68		58,32	
1:5:20	9,97	8,80	3,56	5,24	40,47	39,96	59,53	60,06
1:5:20	9,97	9,79	3,86	5,93	39,46		60,54	
1:5:20	9,97	9,20	3,67	5,53	39,89		60,11	
1:10:20	9,97	8,71	3,21	5,50	36,84	32,26	63,16	67,74
1:10:20	9,97	8,53	2,68	5,85	31,43		68,57	
1:10:20	9,97	9,31	2,65	6,66	28,51		71,49	

6.5.4 Vliv koncentrace peroxidu vodíku na úbytek DEHP adsorpcí

Dále byl zkoumán vliv koncentrace peroxidu na úbytek DEHP adsorpcí. Vstupní koncentrace DEHP byla 20 mg/l a adsorpce trvala 22 hodin.

Na obrázku 17 a 18 je patrné, že snížení koncentrace peroxidu vede ke snížení účinnosti adsorpce DEHP. Nedostatkem peroxidu vodíku nedojde k úplné přeměně nadávkovaných Fe²⁺ iontů na sraženinu Fe(III), čímž nedojde k využití jejich celkového adsorpčního potenciálu. Výše uvedené pokusy byly prováděny při molárním poměru Fe²⁺ iontů a peroxidu vodíku 1:2.

Na obr. 17 je znázorněn rozdíl v účinnosti při snížení koncentrace H₂O₂ a na obr. 18 je znázorněn rozdíl v účinnosti při zvýšení koncentrace H₂O₂. Je zřejmé, že zvyšování koncentrace nemá výrazně lepší účinek, zato snížení koncentrace peroxidu z ekonomických důvodů na pětinu původního množství vede sice k snížení účinnosti však jen v řádu jednotek procent.

Obr. 17 Vliv snížení koncentrace H₂O₂ na úbytek DEHP adsorpcíObr. 18 Vliv zvýšení koncentrace H₂O₂ na úbytek DEHP adsorpcí

Tab. 33: Adsorpce DEHP na sraženinu železa – vliv zvýšení koncentrace H₂O₂

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	DEHP na začátku [mg]	Celkem DEHP vyextr. [mg]	DEHP ve vodě [mg]	DEHP na sraženině [mg]	Voda / celkem [%]	Průměr [%]	Sraženina / celkem [%]	Průměr [%]
1:5:10	2,048	1,856	0,690	1,166	37,18	37,86	62,82	62,14
1:5:10	2,048	1,921	0,741	1,180	38,55		61,45	
1:5:10	2,048	1,873	0,709	1,164	37,85		62,15	
1:5:20	2,048	1,813	0,662	1,151	36,54	37,24	63,46	62,76
1:5:20	2,048	1,879	0,643	1,236	34,23		65,77	
1:5:20	2,048	1,849	0,757	1,092	40,96		59,04	
1:10:20	2,048	1,858	0,572	1,286	30,80	29,96	69,20	70,04
1:10:20	2,048	1,903	0,550	1,353	28,90		71,10	
1:10:20	2,048	1,897	0,572	1,325	30,17		69,83	
1:10:40	2,048	1,944	0,534	1,410	27,46	29,79	72,54	70,21
1:10:40	2,048	1,837	0,572	1,265	31,15		68,85	
1:10:40	2,048	1,862	0,573	1,289	30,76		69,24	

Tab. 34: Adsorpce DEHP na sraženinu železa – vliv snížení koncentrace H₂O₂

Poměr reaktantů DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂	DEHP na začátku [mg]	Celkem DEHP vyextr. [mg]	DEHP ve vodě [mg]	DEHP na sraženině [mg]	Voda / celkem [%]	Průměr [%]	Sraženina / celkem [%]	Průměr [%]
1:80:20	2,210	1,098	0,262	0,836	23,86	23,22	76,14	76,78
1:80:20	2,210	1,496	0,266	1,230	17,81		82,19	
1:80:20	2,210	0,960	0,269	0,691	27,99		72,01	
1:80:160	2,210	1,945	0,424	1,521	21,81	17,38	78,19	82,62
1:80:160	2,210	1,872	0,310	1,562	16,55		83,45	
1:80:160	2,210	2,137	0,294	1,843	13,77		86,23	
1:800:200	2,210	1,368	0,082	1,286	7,98	9,91	92,02	90,09
1:800:200	2,210	2,261	0,236	2,025	10,44		89,56	
1:800:200	2,210	2,404	0,272	2,132	11,32		88,68	
1:800:1600	2,210	1,928	0,105	1,823	5,47	5,31	94,53	94,69
1:800:1600	2,210	2,027	0,080	1,947	3,94		96,06	
1:800:1600	2,210	1,891	0,123	1,768	6,51		93,49	

ZÁVĚR

Odstraňování škodlivých, nebo jedovatých průmyslových zplodin a odpadů z prostředí je nutnost. Cena, kterou je třeba zaplatit za čisté a zdravé životní prostředí je velká. Aby se nestala neúnosnou, je třeba hledat nejen šetrné a úsporné technologie výroby ale i účinné a ekonomicky únosné technologie likvidace odpadů. Proto se neustále hledají nové poznatky a informace, které by pomohly tento obtížný problém úspěšně zvládnout.

Určitým pokusem napomoci takovému procesu hledání a mapování byla i tato experimentální práce. Jejím účelem bylo otestovat působení hydroxylových radikálů na odbourávání DEHP.

Byla provedena řada experimentů, ve kterých se sledoval vliv změny celé řady parametrů na průběh a především účinnost procesu tzv. Fentonovy reakce. Měnil se vstupní koncentrace reaktantů, druhy a kombinace katalyzátorů, sledovala se kinetika procesu, sorpční možnosti a působení UV záření.

Pro testování byly zvoleny různé molární poměry reaktantů (DEHP : Fe²⁺ : H₂O₂) Úbytky které byly dosaženy v jednotlivých případech se pohybovaly kolem 10 %.

Byl zjištěn pozitivní vliv rostoucí koncentrace H₂O₂ na účinnost reakce. Nadměrné navyšování koncentrace katalyzátoru Fe²⁺ o 100 % se ukázalo neefektivní, protože způsobilo změnu v úbytku DEHP pouze 0,5 %. Co se týče časového průběhu reakce, je celý proces prakticky ukončen během jedné hodiny. Následný úbytek je jen 2,5 % za 21 hodin.

Pokusy s katalyzátorem Mn²⁺ či směsí katalyzátorů Fe²⁺ a Mn²⁺ nepřinesly žádné významné zlepšení ve srovnání se samostatným Fe²⁺. Dále testovaný katalyzátor Cu⁺ s dosaženým úbytkem DEHP kolem 1,5 % se projevil jako zcela bez vlivu.

Účinnost Fentonovy reakce za podpory UV záření nepřinesla žádné zlepšení ani po přidání katalyzátoru TiO₂.

Další experimenty s využitím UV záření, ale bez přítomnosti iontů železa ukázaly, že kombinace katalyzátoru TiO₂, peroxidu vodíku a UV záření má mnohem lepší účinnost než všechny předešlé varianty oxidace DEHP. Úbytky se pohybovaly kolem 30 %.

Všechny tyto experimenty jsou podrobně zaznamenány v jednotlivých tabulkách, pro názornost zpracovány v grafech a přehledně rozčleněny do samostatných kapitol se stručným komentářem.

Fentonova reakce patří mezi tzv. pokročilé oxidační procesy, které účinně rozkládají mnohé organické látky, a proto se prakticky uplatňují v odpadním vodárenství.

Na základě údajů nashromážděných v této práci svědčících o velmi nízké účinnosti, lze konstatovat, že pro účely odbourávání DEHP z kontaminované vody je tato metoda prakticky nepoužitelná.

To co se jeví jako perspektivní metoda odstraňování DEHP z vody je adsorpce na sraženinu železa. Kde bylo dosaženo až 95 % úbytku DEHP, což lze považovat za velmi účinný a efektivní způsob odstranění tohoto polutantu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Huston P., Pignatello J.: Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.*, Vol. 33, 1238 -1276 (1999).
2. Ruppert G., Bauer R.: Uv-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the photo-Fenton reaction-comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Chemosphere*, Vol. 28, 1447-1454 (1994).
3. Bauer M.J., Hermann R.: Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. *Sci. Total Environ.*, Vol. 208, 49-57 (1997).
4. Staples C.A., Peterson D.R., Parkerton T.F., Adams W.J.: The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere*, Vol. 35, 667-749 (1997).
5. Rudel R.A., Camann D.E., Spengler J.D., Korn L.R., Brody J.G.: Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environmental Science Technology*, Vol. 37, Issue 20, 4543-4553 (2003).
6. Hashizume K., Nanya J., Toda C., Yasui T., Nagano H., Kojima N.: Phthalate esters detected in various water samples and biodegradation of the phthalates by microbes isolated from river water. *Biol Pharm Bull.*, Vol. 25, Issue 2, 209-214 (2002).
7. Casajuana N., Lacorte S.: Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water. *Chromatographia*, Vol. 57, Issues 9-10, 649-655 (2003).
8. Vitali M., Guidotti M., Macilenti G., Cremisini C.: Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources - A site study in Italy. *Environment International*, Vol. 23, Issue 3, 337-347 (1997).
9. Peakall D.B.: Phthalate esters: occurrence and biological effects. *Residue Rev.*, Vol. 54, 1-41 (1975).
10. William D.F., DeJong W., Thomsen M., Farre E.R., Gatti A.M., Paunio M.K., Petersen A.H., Marquardt M.: Opinion of the scientific Committee on medicinal products and medical devices of the European commission, 2002, s. 1-7

11. Keith L.H., Telliard W.A.: ES&T Special Report: Priority pollutants: I-a perspective view. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 13, 416-423 (1979).
12. MŽP- CENIA: IRZ - Integrovaný registr znečišťování - Di-(2-ethyl hexyl) ftalát (DEHP), Citováno 2.2. 2008, <http://www.irz.cz/latky/difthalat>
13. Hunter J., Christopher G.: Adsorption of Phthalate Esters on Soil at Near Saturation Conditions. *J. Environ. Sci. Health*, Vol. 35, 1503-1515 (2000).
14. Wienecke J., Kruse H., Wassermann O.: Organic compounds in the flue gas from a power station with circulating fluid bed combustion of coal; *Chemosphere*, Vol. 25, Issue 12, 1889-1895 (1992).
15. Huber W.W., Grasl-Kraupp B., Schulte-Hermann R.: Hepatocarcinogenic potential of di(2-ethylhexyl) phthalate in rodents and its implications on human risk. *Crit. Rev. Toxicol.*, Vol. 26, 365-481 (1996).
16. Adibi J.J., Perera F.P., Jedrychowski W., Camann D.E., Barr D., Jacek R.: Prenatal exposures to phthalates among women in New York city and Krakow, Poland. *Environ. Health Perspect.*, Vol. 111, 1719-1722 (2003).
17. Latini G., De Felice C., Presta G., Del Vecchio A., Paris I., Ruggieri F.: Exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate in humans during pregnancy; a preliminary report. *Biol. Neonate*, Vol. 83, 22-24 (2003).
18. Latini G., De Felice C., Presta G., Del Vecchio A., Paris I., Ruggieri F.: In utero exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate and duration of human pregnancy. *Environ. Health Perspect.*, Vol. 111, 1783-1785 (2003).
19. Tsumura Y., Ishimitsu S., Hirayama K., Fujimaki T., Nakazawa H., Tonogai Y.: Migration of di(2-ethylhexyl) phthalate from polyvinyl chloride tubes used in preparation of foods. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, Vol. 43, Issue 4, 254-259 (2002).
20. Afshari A., Gunnarsen L., Clausen P. A., Hansen V.: Emission of phthalates from PVC and other materials, *Indoor Air*, Vol. 14, Issue 2, 120-128 (2004).
21. Wilkinson C.F., Lamb J.C.: The Potential Health Effects of Phthalate Esters in Children's Toys: A Review and Risk Assessment, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 30, Issue 2, 140-155 (1999).

22. Council directive of 27 July 1976 on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (76/769/EEC)
23. Doull J., Canley R., Elcombe C., Lake B.G., Swenberg J., Wilkinson C.: A cancer risk assessment of di(2-ethylhexyl)phthalate: application of the new U.S. EPA risk assessment guidelines. *Regul. toxicol. Pharmacol.*, Vol. 29, 327-357 (1999).
24. U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological profile for DEHP. 2006, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp9.pdf>
25. Marhold J.: Přehled průmyslové toxikologie, organické látky. Svazek 1, 1986, 385-390
26. Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), Technology Transfer Network Air Toxics Web site, US EPA, Hazard Summary, vytvořeno březen 1992, poslední revize leden 2000 <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/eth-phth.html>
27. Oishi S.: Reversibility of testicular atrophy induced by Di(2-ethylhexyl) phthalate in rats. *Environ Res.*, Vol. 36, Issue 1, 160-169 (1985).
28. Oishi S.: Testicular atrophy induced by di(2-ethylhexyl)phthalate: changes in histology, cell specific enzyme activities and zinc concentrations in rat testis. *Archives of Toxicology*, Vol. 59, Issue 4, 290-295 (1986).
29. Oishi S.: Effects of co-administration of Di(2-ethylhexyl)phthalate and testosterone on several parameters in the testis and pharmacokinetics of its mono-de-esterified metabolite. *Archives of Toxicology*, Vol. 63, Issue 4, 289-295 (1989).
30. Agarwal D.K., Eustis S., Lamb J.C., Reel J.R., Kluwe W.M.: Effects of di (2-ethylhexyl) phthalate on the gonadal pathophysiology, sperm morphology, and reproductive performance of male rats. *Environ. Health. Perspect.*, Vol. 65, 343-350 (1986).
31. Agarwal D.K., Lawrence W.H., Turner J.E., Autian J.: Effects of parenteral di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on gonadal biochemistry, pathology, and reproductive performance of mice. *J Toxicol. Environ. Health*, Vol. 26, 343-350 (1989).
32. Davis B.J., Maronpot R.R., Heindel J.J.: Di-(2-ethylhexyl) phthalate suppresses estradiol and ovulation in cycling rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, Vol. 128, 216-223 (1994).

33. Seth P.K., Srivastava S.P., Agarwal D.K., Chandra S.V.: Effect of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) on rat gonads. *Environ Res.*, Vol. 12, 131-138 (1976).
34. NTP-CERHR: Monograph on the Potential Human Reproductive and Developmental Effects of Di-(ethylhexyl) Phthalate (DEHP). (1982)
35. CSTEE. Opinion on phthalate migration from soft PVC toys and child-care articles. Expressed at the 6th CSTEE plenary meeting. Brussels, Belgium. 26 November 1998.
36. Cartwright C., Thompson I., Burns R.: Degradation and Impact of Phthalate Plasticizers on Soil Microbial Communities. *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 19, 1253 - 1261 (2000).
37. Esplugas S., Giménez J., Conteras S., Pasual E., Rodriguez M.: Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.*, Vol. 36, 1034-1042 (2002).
38. Ghaly M.Y., Härtel G., Mayer R., Haseneder R.: Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process: a comparative study. *Waste Manage.*, Vol. 21, 41 – 47 (2001).
39. Nedoloujko A., Kiwi J.: TiO₂ speciation precluding mineralization of 4-tert-butylpyridine. Accelerated mineralization via Fenton photo-assisted reaction. *Water Res.*, Vol. 34, 3277-3284 (2000).
40. Muneer M., Theurich J., Bahnenann D.: Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 1,2-diethyl phthalate. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, Vol. 143, 213-219 (2001).
41. Bauer R., Waldner G., Fallmann H., Hager S., Klare M., Krutzler T., Malato S., Maletzky P.: The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments. *Catal. Today*, Vol. 53, 131-144 (1999).
42. Lei L.C., Hu X.J., Yue P.L., Bossmann S.H., Göb S., Braun A.M.: Oxidative degradation of poly vinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, Vol. 116, 156-166 (1998).
43. Noyueira R.F.P., Trovó A.G., Modé D.F.: Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. *Chemosphere*, Vol. 48, 385-391 (2002).

44. Wu K.Q., Xie Y.D., Zhao J.C., Hidaka H.: Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. *J. Mol. Catal. A Chem.*, Vol. 144, 77-84 (1999).
45. Andreozz R., D'Apuzzo A., Marotta R.: A kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe³⁺-photo-assisted Fenton process in a completely mixed batch reaktor. *J. Hazard. Mater.*, Vol. 80, 241-257 (2000).
46. Li Z.M., Shea P.J., Comfort S.D.: Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed Fenton oxidation. *Chemosphere*, Vol. 36, 1849-1865 (1998).
47. Turan-Ertas T., Gurol M.D.: Oxidation of diethylene glycol with ozone and modified Fenton processes. *Chemosphere*, Vol. 47, 293-301 (2002).
48. Taborda A.V., Brusa M.A., Grela M.A.: Photocatalytic degradation of phthalic acid on TiO nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 208, Issues 1-2, 419-426 (2001).
49. Muneer A., Theurich J., Bahnemann D.: Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 1,2-diethyl phthalate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 43, 213-219 (2001).
50. Rahman M.A., Muneer M., Bahnemann D.: Photocatalytic degradation of dimethyl terephthalate in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 29, 35-50 (2003).
51. Laisheng L., Pengyi Z., Wanpeng Z., Le C., Pengyi Z., Zhongyin C.: Photocatalytic ozonation of dibutyl phthalate over TiO₂ film. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, Vol. 175, 172-177 (2005).
52. Laisheng L., Pengyi Z., Wanpeng Z., Wenya H., Zuling Z.: Comparison of O₃-BAC, UV/O₃-BAC and TiO₂/UV/O₃-BAC processes for removing organic pollutants in secondary effluents. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 171, Issue 2, 145-151 (2005).
53. Ooka C., Yoshida H., Horio M., Suzuki K., Hattori T.: Adsorptive and photocatalytic performance of TiO pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 41, 313-321 (2003).

54. Chiou C.S., Shie J.L., Chang C.Y., Liu C.C., Chang C.T.: Degradation of di-n-butyl phthalate using photoreactor packed with TiO₂ immobilized on glass Brada. *Journal of Hazard. Mater.*, Vol. 137, Issue 2, 1123-1129 (2006).
55. Yim B., Nagata Y., Maeda Y.: Sonolytic degradation of phthalic acid esters in aqueous solutions. Acceleration of hydrolysis by sonochemical action. *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 106, 104–107 (2002).
56. Psillakis E., Mantzavinos D., Kalogerakis N.: Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction. *Chemosphere*, Vol. 54, 849–857 (2004).
57. Bajt O., Mailhot G., Bolte M.: Degradation of dibutyl phthalate by homogeneous photocatalysis with Fe(III) in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 33, 239–248 (2001).
58. Mailhot G., Sarakha M., Lavedrine B., Caceres J., Malato S.: Fe(III)-solar light induced degradation of diethyl phthalate (DEP) in aqueous solutions. *Chemosphere*, Vol. 49, 525–532 (2002).
59. Tawabini B.S., Al-Suwaiyan M.S.: Removal of dimethyl phthalate from water by UV-OH process. *Journal of Environmental Engineering and Science*, Vol. 3, 289–294 (2004).
60. Zhao X.K., Yang, G.P., Wang, Y.J. and Gao, X.C.: Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 161, 215–220 (2004).
61. Yang G.P., Zhao X.K., Sun X.J., Lu X.L.: Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction. *J. Hazard. Mater.* Vol. 126, Issue 1-3, 112-118 (2005).
62. Xu B., Gao N.Y., Sun X.F., Xia S.J., Rui M., Simonnot M.O., Causserand C., Zhao J.F.: Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 139, Issue 1, 132-139 (2007).
63. Wongniramaikul W., Liao C.H., Kanatharana P.: Diisobutyl phthalate degradation by Fenton treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Vol. 42, Issue 5, 567 - 572 (2007).

64. Chiou C.S., Chen Y.H., Chang C.T., Chang C.Y., Shie J.L., Li Y.S. : Photochemical mineralization of di-n-butyl phthalate with H₂O₂/Fe³⁺. J Hazard Mater., Vol. 135, Issues 1-3, 344-349 (2006).
65. Al-Tawabini B.S.: Treatment of water contaminated with di-n-butyl phthalate by photo-fenton process. Global NEST: The International Journal, Vol. 5, Issue 1, 23-28 (2003).
66. Halmann M.: Photodegradation of di-n-butyl-ortho-phthalate in aqueous solutions Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 66, Issue 2, 215-223 (1992).
67. Lau T.K., Chu W., Graham N.: The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: A photolysis and product study. Chemosphere, Vol. 60, Issue 8, 1045-1053 (2005).
68. Haber F., Weiss J.: The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 147, Issue 861, 332-351 (1934).
69. Bandara J., Marrison C., Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P.: J. Photochem. Photobiol. A Chem. Vol. 99, 57-66 (1996).
70. Pignatello J.J.: Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenox herbicides by hydrogen peroxide. Environ. Sci. Technol., Vol. 26, 944-951 (1992).
71. Zepp R.G., Faust B.C., Hoigné J.: Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. Environ. Sci. Technol., Vol. 26, 313-319 (1992).
72. Venkatadri R., Peters R.: Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet light/ Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis. Hazard. Waste Hazard. Mater., Vol. 10, 107-149 (1993).
73. Walling C., Kato S.: The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion. Journal of the American Chemical Society, Vol. 93, 4275 – 4281 (1971).
74. Tang W.Z., Tassos S.: Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. Water Research, Vol. 31, Issue 5, 1117-1125 (1997).

75. Barb W.G., Baxendale J.H., Georgie P., Hargrave K.R.: Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. The ferrous ion reaction. *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 47, 462-500 (1951).
76. Tukač V.: Katalytická mokrá oxidace průmyslových odpadních vod. *Chemické listy* 93, 570- 574 (1999).
77. Hizal G., Zhu Q.Q., Fischer Ch.-H., Majima T., Schnabel W., Fritz P.M.: On the photolysis of phthalic acid dialkyl esters: a product analysis study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 72, Issue 2, 147-152 (1993).
78. Hizal G., Zhu Q.Q., Fischer Ch.-H., Majima T., Schnabel W.: Photoreactions of phthalic acid dialkyl esters. A flash photolysis study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 69, 33-39 (1992).
79. Reference Library / Applications: Industrial Wastewater - Fenton's Reagent / Iron-Catalyzed Hydrogen Peroxide. Vytvořeno červen 2006, poslední revize prosinec 2007 [cit. 2008-1-31]. <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AOP	pokročilé oxidační procesy
PAE	estery kyseliny ftalové
PVC	polyvinylchlorid
DMP	dimethyl ftalát
DEP	diethyl ftalát
DBP	dibutyl ftalát
DiBP	diisobutyl ftalát
DnBP	di-n-butyl ftalát
BBP	butyl benzyl ftalát
DEHP	bis (2-ethyl hexyl) ftalát
DOP	dioktyl ftalát
GC	plynová chromatografie
LC	kapalinová chromatografie
MS	hmotnostní spektrometrie
AAS	atomová absorpční spektrometrie
rpm	otáčky za minutu
BAC	biologicky aktivované uhlí
p.a.	pro analýzu – vyjádření čistoty chemikálií

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Struktura molekuly bis (2-ethyl hexyl) ftalátu	12
Obr. 2	Vliv pH na rychlost Fentonovy reakce	23
Obr. 3	Absorpční spektra DEHP při různých koncentracích.....	29
Obr. 4	Kalibrační křivka pro roztok DEHP v n-hexanu, $\lambda = 224$ nm.....	30
Obr. 5	Kalibrační křivka pro roztok ftalátové vrstvy v n-hexanu, $\lambda = 224$ nm	31
Obr. 6	Srovnání účinnosti oxidace ftalátové vrstvy a DEHP	36
Obr. 7	Porovnání účinnosti reakce v reálné a destilované vodě.....	39
Obr. 8	Vliv vstupní koncentrace DEHP na účinnost reakce.....	40
Obr. 9	Vliv koncentrace H_2O_2 na účinnost reakce	43
Obr. 10	Vliv koncentrace katalyzátoru na účinnost reakce	45
Obr. 11	Kinetika Fentonovy reakce – při rozdílné koncentraci H_2O_2	47
Obr. 12	Srovnání účinnosti vybraných katalyzátorů Fe^{2+} , Mn^{2+} a Cu^+	49
Obr. 13	Oxidace DEHP pomocí TiO_2 a UV záření – vliv koncentrace TiO_2	53
Obr. 14	Oxidace DEHP pomocí TiO_2 a UV záření – vliv koncentrace H_2O_2	53
Obr. 15	Závislost poklesu množství DEHP ve vodě na zvyšující se koncentraci Fe^{2+}	56
Obr. 16	Průběh adsorpce DEHP na sraženině železa v závislosti na čase	57
Obr. 17	Vliv snížení koncentrace H_2O_2 na úbytek DEHP adsorpcí	60
Obr. 18	Vliv zvýšení koncentrace H_2O_2 na úbytek DEHP adsorpcí	60

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Kalibrace roztoku DEHP v n-hexanu pro vlnovou délku 224 nm.....	30
Tab. 2: Kalibrace roztoku ftalátové vrstvy v n-hexanu pro vlnovou délku 224 nm.....	31
Tab. 3: Hodnoty účinnosti extrakce pomocí n-hexanu	33
Tab. 4: Hodnoty extrakční účinnosti při použití ultrazvuku.....	33
Tab. 5: Fentonova oxidace DEHP (konc. DEHP 200 a 100 mg/l)	37
Tab. 6: Fentonova oxidace ftalátové vrstvy (konc. ftal. vrstvy 200 a 100 mg/l).....	38
Tab. 7: Fentonova oxidace DEHP v reálné vodě.....	39
Tab. 8: Fentonova oxidace DEHP v destilované vodě	40
Tab. 9: Fentonova oxidace DEHP v destilované vodě – vliv konc. DEHP 1. část.....	41
Tab. 10: Fentonova oxidace DEHP v destilované vodě – vliv konc. DEHP 2. část.....	42
Tab. 11: Fentonova oxidace DEHP v destilované vodě – vliv koncentrace H ₂ O ₂	44
Tab. 12: Fentonova oxidace DEHP – vliv koncentrace katalyzátoru.....	45
Tab. 13: Fentonova oxidace při reálných podmínkách.....	46
Tab. 14: Fentonova oxidace ftalátové vrstvy při pH 6,8 v destilované vodě	47
Tab. 15: Průběh Fentonovy reakce v čase při poměru reaktantů 1:5:20	48
Tab. 16: Průběh Fentonovy reakce v čase při poměru reaktantů 1:5:40	48
Tab. 17: Fentonova oxidace při přidavku katalyzátoru Mn ²⁺	50
Tab. 18: Fentonova oxidace při použití katalyzátoru Cu ⁺	50
Tab. 19: Foto-Fentonova oxidace DEHP při pH 3 (DEHP : Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ = 1:5:10).....	51
Tab. 20: Foto-Fentonova oxidace při pH 3 s pomocí TiO ₂ (DEHP:Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ =1:5:10)	51
Tab. 21: Foto-Fentonova oxidace DEHP při pH 5,5 (DEHP : Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ = 1:5:10).....	52
Tab. 22: Foto-Fentonova oxidace při pH 5,5 s pomocí TiO ₂ (DEHP : Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ = 1:5:10)	52
Tab. 23: Foto-Fentonova oxidace DEHP při pH 6,8 (DEHP : Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ = 1:7:10).....	52
Tab. 24: Foto-Fentonova oxidace při pH 6,8 s pomocí TiO ₂ (DEHP : Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ = 1:7:10)	52
Tab. 25: Fotokatalytická oxidace DEHP – stanovení optimální konc. katalyz. TiO ₂	54
Tab. 26: Fotokatalytická oxidace DEHP – stanovení optimální koncentrace H ₂ O ₂	54
Tab. 27: Fotokatalytická oxidace DEHP – doplňkové pokusy.....	55
Tab. 28: Adsorpce DEHP ve vodním prostředí na sraženinu železa – vliv konc. Fe ²⁺	56
Tab. 29: Adsorpce DEHP na sraženinu železa obsaženou v reálné vodě.....	57

Tab. 30: Adsorpce DEHP ve vodném prostředí na sraženinu železa – po 6 hodinách.....	58
Tab. 31: Adsorpce DEHP ve vodném prostředí na sraženinu železa – po 22 hodinách.....	58
Tab. 32: Adsorpce DEHP ve vodném prostředí na sraženinu železa – po 42 hodinách.....	59
Tab. 33: Adsorpce DEHP na sraženinu železa – vliv zvýšení konc. H_2O_2	61
Tab. 34: Adsorpce DEHP na sraženinu železa – vliv snížení koncentrace H_2O_2	61