

Anodická oxidace vybraných organických barviv pomocí kompozitní uhlíkové elektrody

Bc. Petr Horák

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Petr HORÁK

Osobní číslo: T090245

Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

Téma práce: Anodická oxidace vybraných organických barviv pomocí kompozitní uhlíkové elektrody

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Provedte kritickou literární studii o využití anodické oxidace a kompozitních elektrod.
3. Připravte kompozitní uhlíkovou elektrodu a optimalizujte složení použitých komponent.
4. Provedte elektrochemickou oxidaci vybraných organických barviv za použití kompozitní uhlíkové elektrody.
5. Výsledky kriticky zhodnoťte a formulujte závěry.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Roman Slavík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

14. února 2011

Termín odevzdání diplomové práce:

13. května 2011

Ve Zlíně dne 14. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ...*HORÁK*...*PETR*.....

Obor: ...*IQŽP*.....

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně ...*13.5.2011*.....

.....*Horák*.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

²⁷ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

⁴⁸ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy a užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k větší výdělků dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá anodickou oxidací čtyř organických potravinářských barviv pomocí uhlíkové kompozitní elektrody. Těmito barvivy jsou ponceau 4R, tartrazin, brilantní modř FCF a žlut' SY. Podstatou práce je sledování, jakým způsobem se mění rychlost a účinnost odbarvení vodného roztoku v závislosti na struktuře barviva, koncentraci elektrolytu, proudové hustotě a průtoku ve vsádkovém i průtočném uspořádání aparatury. Bylo zjištěno, že tyto faktory mají na odbarvování roztoku podstatný vliv. Na základě nastavení podmínek experimentu dochází k odbarvování vodného roztoku s různou rychlostí i účinností. Další část práce zahrnuje studium reakčního mechanismu elektrochemického odstraňování azobarviva tartrazin pomocí cyklické voltametrie a Ramanovy spektrometrie. Na základě výsledků analýz a prostudované literatury byla navrhována pravděpodobná cesta přeměny tartrazinu.

Klíčová slova: anodická oxidace, uhlíková elektroda, syntetická barviva, cyklická voltametrie

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the anodic oxidation of four organic food dyes using graphite composite electrode. These dyes are ponceau 4R, tartrazine, brilliant blue FCF and sunset yellow FCF. The work focuses on changing the speed and efficiency of discoloration of aqueous solution depending on the structure of dye, concentration of electrolyte, current density and flow rate in static and dynamic arrangement of apparatus. It was found that these factors have a significant influence on decolorization of solution. Based on the setting conditions of the experiment it leads to decolorization of aqueous solution with different speed and efficiency. Another part involves the study of reaction mechanism of electrochemical removal of azo dye tartrazine by cyclic voltammetry and Raman spectroscopy. Based on the results of analysis and review of the literature was designed likely pathway of conversion of tartrazine.

Keywords: anodic oxidation, carbon electrode, synthetic dyes, cyclic voltammetry

Na tomto místě bych chtěl poděkovat mému vedoucímu Ing. Romanu Slavíkovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady při realizaci mé diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat všem pracovníkům Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí za ochotu a pomoc při provádění praktické části práce.

„ Svoboda bez vzdělání je nebezpečná, vzdělání bez svobody je zbytečné.“

John Fitzgerald Kennedy

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 BARVIVA	12
1.1 PŘÍRODNÍ BARVIVA	12
1.2 SYNTETICKÁ (ORGANICKÁ) BARVIVA	13
1.2.1 Historický vývoj.....	13
1.2.2 Rozdělení organických barviv.....	15
1.2.2.1 Podle vzniku a výskytu	15
1.2.2.2 Podle chemické struktury.....	15
1.2.2.3 Podle způsobu použití.....	16
1.2.3 Organická barviva v potravinářství	16
1.3 BARVIVA A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ	17
2 POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY (AOP).....	19
2.1 VYUŽITÍ ELEKTROCHEMICKÝCH METOD PŘI SANACÍCH	20
2.2 ELEKTROLYTICKÉ ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD	21
2.2.1 Přímá oxidace.....	21
2.2.2 Nepřímá oxidace	23
2.3 ELEKTRODIALÝZA	24
2.4 DALŠÍ ELEKTROCHEMICKÉ METODY	24
2.5 MATERIÁLY POUŽÍVANÉ PRO PŘÍPRAVU ELEKTROD.....	24
2.5.1 Platinové elektrody.....	25
2.5.2 BDD elektrody	25
2.6 UHLÍKOVÉ A GRAFITOVÉ ELEKTRODY	26
2.6.1 Sklovitý uhlík	27
2.6.2 Uhlíková pastová elektroda (CPE).....	28
2.6.3 Uhlíkové kompozitní elektrody.....	28
3 VYUŽITÍ ANODICKÉ OXIDACE PŘI ODSTRAŇOVÁNÍ BARVIV	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY	33
4.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A APARATURA	33
4.3 TESTOVANÁ BARVIVA	34
4.4 PŘÍPRAVA A OPTIMALIZACE UHLÍKOVÉ KOMPOZITNÍ ELEKTRODY	36
4.5 MĚŘENÍ ABSORPČNÍCH SPEKTER STUDOVANÝCH BARVIV A SESTROJENÍ KALIBRAČNÍCH KŘIVEK	36
4.6 STUDIUM ODSTRAŇOVÁNÍ BARVIV V DÁVKOVÉM USPOŘÁDÁNÍ APARATURY	39
4.6.1 Vliv struktury barviva na účinnost jeho odstranění	40
4.6.2 Vliv proudové hustoty na účinnost odstranění barviva.....	42
4.6.3 Vliv koncentrace elektrolytu na účinnost odstranění barviva	43
4.7 STUDIUM ODSTRAŇOVÁNÍ BARVIV V PRŮTOČNÉM USPOŘÁDÁNÍ APARATURY	43
4.7.1 Vliv struktury barviva na účinnost jeho odstranění	44

4.7.2	Vliv rychlosti průtoku na účinnost odstraňování barviv	45
4.8	STUDIUM REAKČNÍHO MECHANISMU ELEKTROCHEMICKÉHO ODSTRAŇOVÁNÍ BARVIV	46
4.8.1	Cyklická voltametrie	46
4.8.2	Ramanova spektrometrie	46
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	47
5.1	PŘÍPRAVA A OPTIMALIZACE UHLÍKOVÝCH KOMPOZITNÍCH ELEKTROD	47
5.2	ODSTRAŇOVÁNÍ BARVIV V DÁVKOVÉM USPOŘÁDÁNÍ APARATURY	49
5.2.1	Porovnání změn absorpčních spekter barviv v závislosti na době oxidace	49
5.2.2	Vliv struktury barviva na účinnost jeho odstranění	52
5.2.3	Vliv proudové hustoty na oxidaci barviv	53
5.2.4	Vliv koncentrace elektrolytu na oxidaci barviv	54
5.3	ODSTRAŇOVÁNÍ BARVIV V PRŮTOČNÉM USPOŘÁDÁNÍ APARATURY	55
5.3.1	Vliv struktury barviva na účinnost jeho odstranění	55
5.3.2	Vliv průtoku roztoku na oxidaci barviv	56
5.4	REAKČNÍ MECHANISMUS ELEKTROCHEMICKÉHO ODSTRAŇOVÁNÍ BARVIV	57
	ZÁVĚR	65
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	66
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	72
	SEZNAM OBRÁZKŮ	73
	SEZNAM TABULEK	75

ÚVOD

Barviva jsou chemické látky, které nás v životě obklopují ze všech stran a bez nichž si život již prakticky neumíme představit. Vedle klasických přírodních barviv, jež jsou známy několik set let a provázejí člověka po celou dobu jeho existence, se v posledních několika desítkách let velmi rozvinul obor, zabývající se organickými barvivy. Uměle připravená barviva a pigmenty se vyskytují ve všech průmyslových oblastech. Jelikož tyto barviva mají nejrozličnější strukturu, mají i odlišné fyzikálně-chemické vlastnosti a též schopnost biodegradability v životním prostředí. Tato vlastnost je velmi důležitá, protože pokud je určité barvivo špatně rozložitelné a navíc i toxické, tak může negativně působit na člověka a jeho zdraví. Proto se v poslední době rozvíjí studium odstraňování těchto barviv ze životního prostředí pomocí různých procesů.

Anodická oxidace, patřící mezi pokročilé oxidační procesy (AOP), je v současné době jedna z vhodných metod pro odstranění barevných organických barviv z průmyslových odpadních vod. Přímá neboli anodická oxidace je proces, při němž probíhá oxidace znečišťující látky na povrchu vhodné zvolené anody prostřednictvím fyzikálně adsorbovaného hydroxylového radikálu nebo chemicky vázaného aktivního kyslíku. Velmi důležitým faktorem při těchto procesech je též charakter anody. Mezi velmi používané elektrody se řadí grafitové nebo kompozitní uhlíkové elektrody, skládající se z více složek (např. uhlík, geopolymerní materiál, oxid kovu,...). Vlivem oxidačních procesů probíhajících na povrchu anody dochází následně k postupnému odstraňování syntetického barviva z vodného roztoku do doby, než je roztok odbarven a sloučenina rozložena. Po rozkladu je nutné pomocí instrumentálních metod ověřit, jaké degradační produkty vznikly a zda nemají nějaké nebezpečné vlastnosti.

Cílem této práce je provést anodickou oxidaci některých organických barviv pomocí vhodného typu elektrody, vyhodnotit účinnost a rychlost odstraňování vybraných syntetických organických barviv z vodného roztoku a popsat, jak se mění účinnost odstraňování barviva v závislosti na proudové hustotě, koncentraci elektrolytu a průtoku roztoku. Dále pak pokusit se prostudovat redoxní proces vybraného azobarviva a zkusit navrhnout schéma jeho rozkladu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BARVIVA

Barviva jsou organické sloučeniny, které mají schopnost absorbovat a přetvářet světelnou energii do viditelné, blízké ultrafialové a blízké infračervené oblasti spektra (380-780 nm) a tuto schopnost si zachovávají i při nanesení na různé materiály. Tím, že pohlcují část světelných paprsků určité vlnové délky ve viditelné oblasti světla, stávají se barevnými. Podle základního kritéria jsou rozděleny na barviva *přírodní*, které lidstvo zná a používá již několik staletí, a která se nacházejí v rostlinách, živočiších a dalších přírodních materiálech, a na barviva *syntetická* (organická), jež se začala uměle vyrábět a uplatňovat až od druhé poloviny 19. století [1].

1.1 Přírodní barviva

Využití přírodní barviv k vybarvování rozličných předmětů, vláken a tkanin je známé již od dávných dob. První zmínky o používání modrého barviva *indiga*, obsahující chemickou látku indigotin, pochází již ze starověké Číny, kam se dostalo z Indie. Je potřeba zdůraznit, že indigo je jedno z mála barviv, které bylo používáno ještě dlouho dobu po objevení barviv syntetických. Číňané též používali k barvení oděvů tzv. *čínskou zeleň*, kterou získávali z krušiny, dále žlutou z divoké rezedy a černou ze směsi popela a tuku. Egypťané využívali k barvení kromě rostlinných látek i minerální barvy jako například *hematit*, *arsen*, *žlutý* a *červený okr*. Ve starověkém Řecku se příze i výrobky barvily *šafránem*, *květy granátového stromu* nebo *dubovou kůrou* [2].



Obr. 1. Mořena barvířská [3]

Ve středověku se tkaniny barvily načerveno *kermesem* (barvivo preparované z určitého druhu mšic) nebo *alizarinem*, získávaným z kořenů stromu mořeny barvířské, jež je zobrazena na **obr. 1**. Ve 12. -13. století bylo hojně využíváno rostlin, jako jsou *černý bez*, *svízel přítula* a *rdesno ptačí*. Cenným fialovým barvivem známým již ve starověku a hojně používaným i v 19. století byla *orselie* - produkt fermentace různých druhů rostlin rodu *Rocella* [4].

Výhradně přírodní barviva byla používána k barvení textilu a oblečení do poloviny 18. století, kdy bouřlivý rozvoj textilního průmyslu a přechod k průmyslové výrobě textilních barviv prudce zvýšil poptávku po levných barvivech, schopných vybarvovat vlákna rychleji než u dosud používaných přírodních látek. Začátkem 21. století je původními přírodními látkami barven již pouze zlomek vyrobeného textilního zboží [1].

V poslední době však stoupá zájem o přírodní barviva. Veřejnost si začíná stále více uvědomovat zdravotní a environmentální problémy související s používáním umělých barviv. Barvení přírodními látkami snižuje význam toxického znečištění odpadních vod pocházejícího z procesu barvením syntetickými barvivy. Při použití přírodních barviv se obvykle musí používat barvířská mořidla, což jsou především soli hliníku, železa, chromu a mědi a jsou nezbytná pro zabezpečení přiměřené stálobarevnosti na slunečním světle a při praní [1, 2].

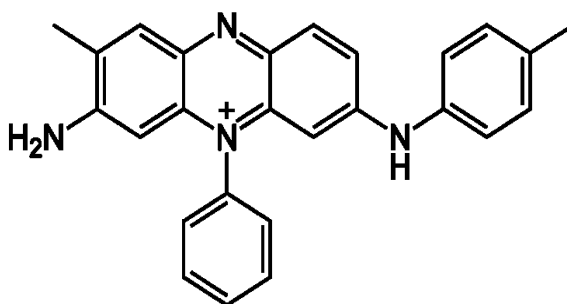
Výhody přírodních barviv spočívají v podpoře biodiverzity, výrobě vycházející z obnovitelných zdrojů a v jedinečnosti odstínů. Jelikož jsou získávána z přírodních zdrojů, tak mnohem méně zatěžují životní prostředí při jejich výrobě než barviva synteticky připravená. Mezi jejich nevýhody patří závislost kvality barviv na zdroji, z kterého jsou získány, nižší stálost barev (jsou citlivé na pH, světlo, teplotu atd.), nabízejí omezenou škálu odstínů, možnost barvení pouze přírodních tkanin a samozřejmě také zdlouhavý proces barvení [4].

1.2 Syntetická (organická) barviva

1.2.1 Historický vývoj

Počátek syntetických barviv je datován do roku 1856, kdy anglický chemik W. H. Perkin zcela náhodně (při přípravě chininu) objevil červenofialovou sloučeninu, která vybarvovala hedvábí a která dostala název *mauvein* (viz **obr. 2.**) podle květu slézu mající stejný odstín.

Po tomto převratném objevu dochází v krátké době k mnoha dalším syntézám. Roku 1859 objevil E. Verguin z Francie červenou látku *fuchsin*, r. 1861 Lauth *methylviolet* a o rok později objevil Nicholson barvivo zvané *fosfin*. Tato nově připravená barviva, označovaná jako anilínová, si získala obrovskou oblibu pro svou pestrost a jasnost, čímž velice často překonala látky přírodní. Nicméně postupem času se ukázalo, že nevýhodou těchto barviv byla velmi malá stálost na světle [5].



Obr. 2. Mauvein – první syntetické barvivo [6]

Jako podstatným mezníkem ve vývoji syntetických barviv se ukázal být rok 1862, kdy Petr Gries objevil diazotační reakci a položil tak základ výrobě *azobarviv*, početné skupině s nejrůznějšími vlastnostmi, jak chemickými, tak aplikačními. V následujících letech došlo k výraznému nárůstu počtu synteticky připravených látek. Nicméně stále větší pozornost je také věnována studiu struktur jednotlivých sloučenin. Němečtí chemici Graebe a Lieberman objasnili konstituci *alizarínu* a v roce 1863 vyřešil jejich krajan Adolf Bayer strukturu jednoho z nejstarších používaných barviv – *indiga* [1].

Začátkem 20. století dochází k objevování nových tříd barviv. V roce 1901 při výrobě nového derivátu indiga objevil němec René Bohn *indantron* a tím i dosud neznámou řadu kypových barviv. Přibližně ve stejné době byly popsány sirná, chrómová a metalokomplexní barviva. Objevování syntetických látek pokračovalo dále a postupně byly popsány další třídy, jako jsou ftalocyaninová, disperzní a reaktivní barviva [4].

Aplikace barviv nezůstala omezena pouze na textilní průmysl a pronikla téměř do všech odvětví lidské činnosti. Nejvíce organických látek se používá k barvení textilních a chemických vláken. Další uplatnění lze nalézt při barvení papíru, kaučuku, tuků, mýdel, k přípravě inkoustů a tuše a při výrobě materiálu pro barevnou fotografii. V poslední době

se barviva stále více používají medicíně, biochemii a v optice při výrobě barevných laserů [7].

1.2.2 Rozdělení organických barviv

1.2.2.1 Podle vzniku a výskytu

Podle vzniku a výskytu lze rozdělit organická barviva na [2]:

- *přírodní* – extrakty rostlinného nebo živočišného původu (šafrán, indigo...)
- *syntetická* – vyrobená člověkem pomocí organických syntéz

1.2.2.2 Podle chemické struktury

Klasifikace barviv podle chemické struktury je založená na podobnosti chemické konstituce, na přítomnosti charakteristických funkčních skupin a méně pak na podobnosti způsobů přípravy a na chemických vlastnostech [1]. Přehled hlavních tříd barviv je uveden v *tab. 1*.

Tab. 1. Rozdělení organických barviv podle chemické struktury

	Třída barviv	Významný zástupce
1.	Nitrobarviva	Kyselina pikrová
2.	Nitrosobarviva	Naftolová zeleň B
3.	Azobarviva	Methyloranž
4.	Diarylmethanová a triarylmethanová b.	Krystalová violet'
5.	Chinoniminová barviva	Indamin
6.	Sírná barviva	Sírná čern T
7.	Polymethinová barviva	Murexid
8.	Azomethinová barviva	Fenosafranin
9.	Ingoidní barviva	Indigo
10.	Antrachinonová barviva	Alizarin
11.	Polycyklická barviva	Benzanthron
12.	Ftalocyaninová barviva	Alciánová modř 8G
13.	Polyenová barviva	Fukoxanthin

1.2.2.3 Podle způsobu použití

Při klasifikaci barviv dle jejich způsobu použití je usnadněna orientace při výběru barviv pro různé účely, avšak ponechává stranou jejich chemickou strukturu, protože jedna skupina může zahrnovat látky, které patří k různým třídám organických sloučenin [2]. Přehled skupin rozdělených dle způsobu použití je uveden v *tab. 2*.

Tab. 2. Rozdělení organických barviv podle způsobu použití

1.	Přímá barviva	10.	Pigmenty a laky
2.	Sírná barviva	11.	Barviva rozpustná v tucích a alkoholu
3.	Kypová barviva	12.	Barviva na kožešiny
4.	Indigosoly	13.	Laserová barviva
5.	Mořidlová barviva na bavlnu	14.	Potravinářská barviva
6.	Bazická barviva	15.	Barviva absorbující v IČ oblasti světla
7.	Kyselá barviva	16.	Reaktivní barviva
8.	Mořidlová barviva na vlnu	17.	Nerozpustná azobarviva
9.	Barviva na hedvábí a vlákna	18.	Mořidlová barviva

Na závěr je potřeba říct, že počet skupin rozhodně není konečný, protože s vývojem studia barviv dochází k objevování stále nových a nových látek a existují celé skupiny barviv pro různá zkoumání v oblasti biochemie, pro účely medicíny či v dalších odvětvích [7].

1.2.3 Organická barviva v potravinářství

Jednou z oblastí, kde jsou organická barviva hojně využívána, je potravinářský průmysl. Důvodů pro přidávání těchto látek je celá řada, mezi nejvýznamnější patří: navrácení určitého barevného vzhledu potravině, který se po proběhnutí výrobního procesu změnil, zajištění jednotnosti výrobku a zvýšení jeho atraktivnosti. Pro přibarvování potravin je používáno jak barviv přírodních, tak i syntetických [8].

Jelikož používání barviv v potravinářství je velice citlivou záležitostí, protože při použití sloučeniny s nežádoucími vlastnostmi by mohlo dojít k ohrožení zdraví lidí, je nezbytně nutné, aby tyto látky splňovaly určité požadavky a limity. Vedle provádění celé řady zdravotních zkoušek na zjištění toxicity, mutagenity, teratogenity a dalších nebezpečných

vlastností, musí barviva splňovat i jiné požadavky, mezi které patří: nesmí ovlivnit chuť a vůni potravin, musí být rozpustné ve vodě, musí být stálé vůči různým faktorům (světlo, pH, teplo, vlhkost) a též nesmí interagovat s jinými složkami obsaženými v potravine. Na základě vyhodnocení jednotlivých vlastností určitého barviva je pak vydáno povolení pro jeho používání v potravinářském průmyslu.

Používání potravinářských barviv je pro Českou republiku upraveno zákonem č. 110/1997 Sb. O potravinách a tabákových výrobcích a vyhláškou Ministerstva zdravotnictví ČR č.298/1997 Sb. V současné době je v České republice povoleno používání 18 barviv, z nichž mezi nejpoužívanější patří žluté barvivo *tartrazin* - E102 (viz **obr. 4**), červené *ponceau 4R* - E124 (viz **obr. 3**.) a modré *indigotin* (E132). Zájem o používání syntetických barviv v potravinářském průmyslu značně vzrostl, když u některých běžně používaných barviv byly objeveny pravděpodobné karcinogenní účinky a tyto látky byly následně zakázány ve většině evropských zemí. Mezi tyto látky patří *ponceau 4R*, *amarant* nebo *erythrosin*. I přes nepotvrzené podezření z karcinogenních účinků je v České republice používání těchto aditiv zatím povoleno [8].



Obr. 3. Ponceau 4R [9]



Obr. 4. Tartrazin [10]

1.3 Barviva a životní prostředí

S obrovským nástupem rozvoje výroby a používání organických barviv prakticky ve všech oblastech lidské činnosti, začal být kladen důraz na zjišťování toho, jaké problémy jsou spojeny s jejich aplikací a výrobou vůči životnímu prostředí [11]. Ve srovnání s jinými chemickými výrobními odvětvími jsou dopady podstatně menší, nicméně nejsou zanedbatelné, a proto je velice důležité věnovat pozornost otázkám odstraňování samotných barviv i jejich meziproductů, u kterých byly prokázány určité nebezpečné účinky, jako je terato-

genita, karcinogenita aj. Cílem je snížení koncentrace těchto toxických barviv, nacházejících se v odpadních vodách z průmyslu nebo vyprodukovaných běžnou lidskou činností, do takové míry, která již není pro organismus a životní prostředí nebezpečná. Mezi další problémy spojené s používáním barviv patří barvitost, což znamená, že i velmi malé koncentrace v odpadních vodách jsou viditelné [8, 11].

Pro odstranění organických barviv z průmyslových odpadních vod lze použít nejrůznější metody – mechanické, chemické, fyzikálně-chemické nebo biologické. Při odbarvování jsou nejúčinnější metody fyzikálně-chemické, mezi které patří oxidace vzdušným kyslíkem a různé desinfekční procesy – ionizujícím zářením, UV-zářením nebo anodická oxidace, patřící mezi tzv. pokročilé oxidační procesy (AOP) [12].

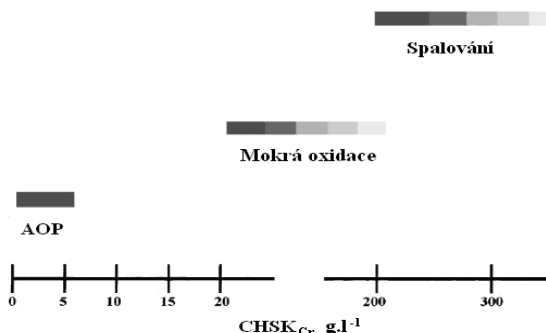
2 POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY (AOP)

Pokročilé oxidační procesy (AOP) jsou definovány jako chemická oxidace organických nebo anorganických polutantů ve vodné fázi pomocí dějů využívající vysoce reaktivní částice, které jsou produkovány v dostatečném množství. Mezi významná oxidační činidla produkovaná AOP technologiemi patří hydroxylové radikály ($\cdot\text{OH}$), ozón (O_3), kyslíkové radikály ($\text{O}\cdot$) a peroxid vodíku (H_2O_2). Základním rysem všech těchto procesů je spotřeba velkého množství energie uvolňované pro produkci radikálů [13].

Pokročilé oxidační procesy lze charakterizovat těmito základními znaky:

- hydroxylový radikál atakuje organickou látku velice rychle (rychlostní konstanty $10^6 - 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),
- reakčním činidlem jsou reaktivní $\cdot\text{OH}$ radikály bez ohledu na mechanismus reakce,
- procesy probíhají za normální teploty a tlaku \rightarrow úspora energie,
- variabilita při řešení praktických ekologických problémů,
- široké uplatnění AOP při předúpravě odpadních vod s obsahem toxických látek [14].

Protože činidla, které produkují $\cdot\text{OH}$ radikály, jsou poměrně drahá, AOP procesy bývají využívány při čištění odpadních vod s hodnotou CHSK, resp. TSK $\leq 5000 \text{ mg.l}^{-1}$, nebo jsou kombinovány s biologickým stupněm čištění. Pro vysoce toxické polutanty a CHSK $\geq 5000 \text{ mg.l}^{-1}$ se používají procesy mokré oxidace, jež probíhají za zvýšených teplot a tlaků. Při ještě vyšších hodnotách CHSK ($\geq 200 \text{ g.l}^{-1}$) začíná převažovat spalování odpadních vod [15]. Srovnání technologií pro čištění odpadních vod dle hodnoty CHSK je zobrazeno na *obr. 5*.



Obr. 5. Použití technologií čištění odpadních vod podle hodnoty CHSK_{Cr} [16]

2.1 Využití elektrochemických metod při sanacích

Elektrochemické metody lze využít k odstraňování různých látek v odpadních produktech a emisích a samozřejmě snižovat riziko ohrožení životního prostředí těmito látkami. Metody lze využít pro různé typy chemických látek nebo sloučenin, pokud lze vyvolat účinkem stejnosměrného elektrického pole děje, které vedou k odstranění nežádoucích nečistot nebo vedou k jejich přeměně na neškodnou formu. Mezi nejpoužívanější elektrochemické děje patří elektrolýza, elektromigrace a elektrodialýza, elektroforéza nebo elektrokoagulace. Pro čištění odpadních vod se používají první dvě metody, tzn. elektrolýza a elektromigrace. Odstraňování látek je tedy prováděno pomocí reakcí na anodě nebo katodě nebo jejich migrací v elektricky nabitém poli. Ostatní metody jsou použitelné pro odpady neelektrolytické povahy [13, 17].

Elektrochemie nabízí slibné přístupy i pro sanační technologie. Její základní výhodou je ekologičnost, jelikož využívá čistý reagent - elektron. Použití elektrochemické oxidace v čistících a sanačních technologiích nabízí několik výhod:

- lze realizovat jako přímou nebo nepřímou oxidaci,
- vyžaduje nízké provozní teploty,
- lze využít v širokém rozmezí objemů,
- dosažení vysoké selektivity oxidace pomocí nastavitelného elektrochemického potenciálu,
- reaktivitu elektronu lze ovlivnit volbou katalyzátoru,
- nízké nároky na technologii,
- lze aplikovat ve velkém koncentračním rozmezí.

Pro výše uvedené výhody představuje elektrochemie vhodnou alternativu ke klasickým sanačním a čistícím technologiím.

V posledních dvaceti letech se výzkum v oblasti elektrochemie zaměřil více na účinnost oxidace organických polutantů, testování nových materiálů elektrod a jejich elektrochemické stability, hledání faktorů ovlivňující účinnost a na zkoumání mechanismů a kinetik degradace látek [18, 19].

2.2 Elektrolytické čištění odpadních vod

Tento způsob se využívá především pro čištění vod, které obsahují takové typy látek, jež lze odstranit nebo přeměnit na neškodné přímými elektrodovými reakcemi, uskutečněnými na katodě či anodě, nebo pozdějšími reakcemi s již získanými produkty příslušných elektrodových reakcí. Jako typický příklad aplikace může být odstraňování iontů kovů, nacházející se v odpadních vodách různých průmyslů a provozů (elektrometalurgie, galvanotechnický průmysl, atd.). Většinou se používají elektrody s velmi dobře rozvinutým vnitřním povrchem, což má za následek, že vyloučené kovy jsou získány ve velmi čisté formě a lze je dále využít. Těmito procesy lze vyloučit především ionty ušlechtlejších kovů (Hg, Cu, Ag, Pb apod.) [20].

Nejčastější elektrodovou reakcí probíhající na anodě bývá vylučování kyslíku a v mnoha případech je právě hlavním dějem při čištění vod anodická oxidace, která je využívána k odstranění rozpuštěných nebo dispergovaných organických látek. Jedním z příkladů použití přímé anodické oxidace je odbourávání kyanidů, jehož principem je anodické vybití CN^- za vzniku dikyanu. Ten je následně rozložen na kyanatan a kyanid. Kyanid opět podléhá oxidaci, zatímco kyanatan je hydrolyzován na uhličitan amonný, což je vlastně neškodný konečný produkt odbourávání.

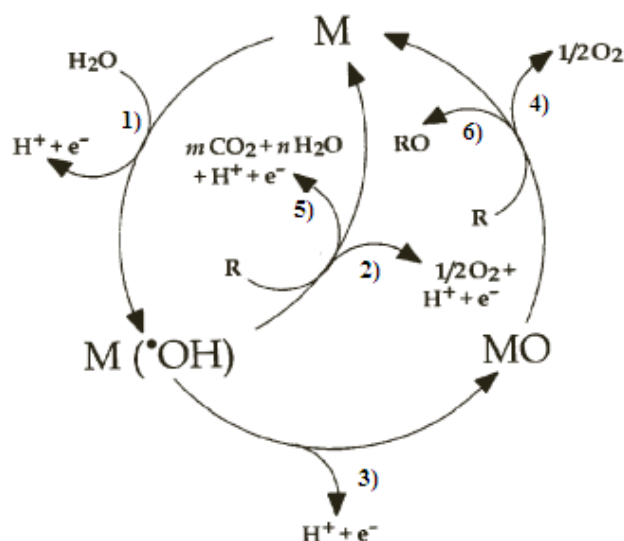
Mezi nevýhody anodické oxidace některých sloučenin patří zejména pokrývání elektrod mechanickými nečistotami i nerozpustnými produkty. To má posléze za následek snižování výkonu zařízení, proto je nutné elektrody čistit, popř. i vyměnit [21].

Obecně lze říct, že elektrolytické procesy mohou být pro určité případy velmi vhodné a účinné, nicméně při volbě elektrod a stanovení podmínek, za kterých bude oxidace probíhat, je nutné vzít v potaz charakter a složení odpadní vody a tyto parametry co nejlepším způsobem nastavit [15, 20].

2.2.1 Přímá oxidace

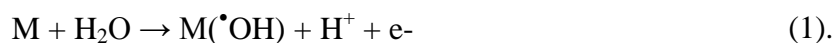
Přímá neboli anodická oxidace je proces, při němž probíhá oxidace znečišťující látky na povrchu vhodně zvolené anody prostřednictvím fyzikálně adsorbovaného hydroxylového radikálu nebo chemicky vázaného aktivního kyslíku [22]. V závislosti na podmínkách může být polutant úplně rozložen (na CO_2 a vodu) nebo dojde k selektivní oxidaci za vzniku určitého produktu. Nicméně celková mineralizace látky závisí na charakteru anody (mate-

riál a povrch elektrody), vzniku hydroxylových radikálů, sloužících jako vlastní oxidační činidlo, a též na poměru vzájemné rychlosti oxidace polutantů, které si vzájemně konkurují při spotřebovávání činidla [20]. Schéma uvedeného procesu je zobrazeno na *obr. 6*.



Obr. 6. Schéma reakčního mechanismu přímé elektrochemické oxidace [15]

Mechanismus přímé anodové oxidace je poměrně složitý proces, skládající se z několika kroků (viz *obr. 6*). Velký vliv na průběh reakce má materiál a povrch elektrod (např. diamantové elektrody jsou charakterizovány vysokým kyslíkovým přepětím). Proto existují dva reakční mechanismy v závislosti na přítomnosti tzv. aktivní nebo pasivní anody. Oxidace je zahájena molekulou vody, která se oxiduje na hydroxylový radikál $\cdot\text{OH}$ adsorbovaný na povrch anody M, rovnice 1):



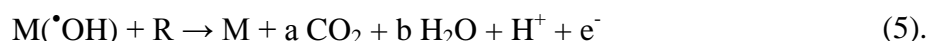
Další chování $\cdot\text{OH}$ radikálu závisí na materiálu anody. U aktivních anod nastává silná interakce mezi materiálem a hydroxylovým radikálem za vzniku vyššího oxidu MO (pokud je potenciál vyšší než odpovídá vzniku kyslíku), rovnice 2):



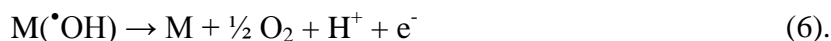
Zprostředkovatelem oxidace látky R u aktivních elektrod je pár MO/M, rovnice 3), které konkuruje boční reakce, při níž dochází k rozkladu oxidu MO za vzniku kyslíku, rovnice 4).



Pro pasivní anody je typická neselektivní oxidace hydroxylovým radikálem a dochází při ní k úplné oxidaci polutantu až na CO₂, rovnice 5):



I této reakci konkuruje reakce boční, zahrnující rozklad hydroxylového radikálu za vzniku kyslíku, rovnice 6):



Lze říci, že pasivní anoda nevykazuje žádnou katalytickou aktivitu, nemá aktivní centra pro adsorpci reaktantů a slouží pouze jako substrát elektronů [13, 15, 18, 20].

2.2.2 Nepřímá oxidace

Pokud je odstraňovaná látka oxidována sloučeninami, které jsou do příslušné odpadní vody dávkovány přímo nebo jsou elektrochemicky generovány *in situ*, hovoříme o nepřímé elektrochemické oxidaci. Přidanou sloučeninou může být peroxid vodíku, Fentonovo činidlo (H₂O₂ + Fe²⁺), chlor, ozon a další. Výsledkem reakcí je opět přeměna polutantu na oxid uhličitý, vodu a další anorganické sloučeniny. Nejpoužívanějším oxidovadlem je chlor, resp. kyselina chlorná či chloristan (v závislosti na pH roztoku). Tyto sloučeniny dosahují vysoké účinnosti degradace, jelikož nabývají velkých hodnot standardních elektrochemických potenciálů. Chlorem jsou odstraňovány látky fenolické povahy, kyselina chlorná a chloristan jsou využívány pro oxidaci cukru nebo odbarvování odpadních vod z barvíren [20, 23].

2.3 Elektrodialýza

Čištění odpadních vod elektrodialýzou je založeno na odstraňování látek migrací ve stejnosměrném elektrickém poli, které směřuje kolmo ke směru toku roztoku. Aby se dosáhlo mnohem většího čistícího účinku, bývají stěny komor tvořeny katexy a anexy, jejichž funkcí je propouštění iontů pouze jedním směrem (z odpadní vody do vody, kde jsou nečistoty zakoncentrovávány). Potřebné elektrické pole je pak vyvoláno elektrodami, na nichž probíhají příslušné elektrodové reakce podle složení elektrolytu, který skrze tyto elektrody protéká [24]. Metoda je vhodná pro menší objemy odpadních médií a použití nachází ve farmaceutickém či potravinářském průmyslu (stabilizace vína, odsolování ovocných šťáv), při regeneraci galvanických lázní nebo při čištění zasolených důlních vod [25].

2.4 Další elektrochemické metody

K dalším metodám, používaných pro odstraňování nežádoucích látek pomocí elektrochemických dějů, patří elektroforéza a elektrokoagulace. Jsou vhodné pro soustavy tvořené koloidními nebo vysokomolekulárními částicemi různorodé povahy a využívají jevu, že koloidní částice mají na svém povrchu množství elektrických nábojů [20]. Při elektroforéze dochází vlivem vloženého stejnosměrného pole k pohybu nabitých částic ve směru elektrody s opačnou polarizací, čímž dochází k vlastnímu čistícímu účinku. Naopak při použití elektrokoagulace jsou koloidně rozptýlené částice shlukovány účinkem elektrického pole a vzniklé koagulační agregáty jsou následně pomocí sedimentace odděleny [26].

2.5 Materiály používané pro přípravu elektrod

Aby mohl určitý elektrochemický proces správně probíhat a docházelo k uspokojivému odbourávání nežádoucí látky, je důležitý správný výběr materiálu elektrod (zejména anod), které se budou na oxidaci podílet. Při špatně zvoleném typu anodových elektrod se může stát, že předpokládaný způsob čištění soustavy nebude probíhat nebo proběhne pouze s malou účinností [27].

Výběr materiálů, které budou použity pro výrobu nerozpustných anod, je poměrně obtížný, jelikož tento materiál by měl být levný, pevný, dostatečně vodivý a v příslušných podmín-

kách čistícího procesu by měl být chemicky i elektrochemicky stálý v daném elektrolytu. Mezi děje, které mohou způsobit znehodnocení anod, patří anodické rozpouštění (reakce materiálu elektrody s produkty elektrolýzy), vznik pasivní nevodivé vrstvy na rozhraní nosiče a aktivního materiálu a eroze aktivního materiálu. Mezi nejpoužívanější materiály pro výrobu anod jsou používány kovy, uhlík, grafit a sloučeniny polovodivé nebo s kovovou vodivostí (boridy, nitridy, karbidy) [27, 28].

2.5.1 Platinové elektrody

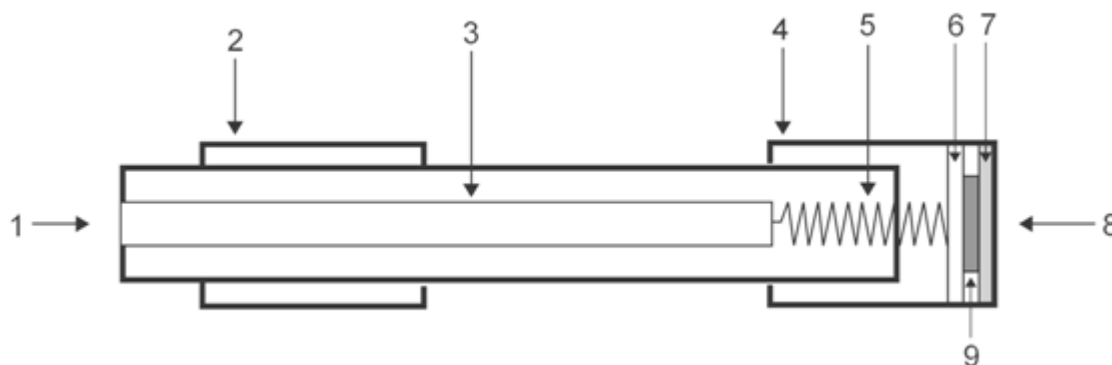
Platinové anody jsou již dlouhou dobu používány jako vhodný elektrodový materiál pro jejich dobrou vodivost a chemickou stabilitu i při vysokých potenciálech. Aplikaci nachází při oxidaci různých znečišťujících a toxických látek, jako jsou fenol, chlorfenoly, benzen nebo methanol [29]. Jejich chování při organickém rozkladu je podobné jako u elektrod z ruthenia nebo iridia. Například rozklad fenolu probíhá na platinové anodě ve dvou krocích. Na začátku procesu jsou tvořeny meziprodukty (katechol, benzochinon), v druhém kroku je aromatický kruh otevřen za vzniku mastných kyselin, které jsou vůči další elektrooxidaci již stálé [24].

2.5.2 BDD elektrody

V posledních několika letech je věnována velká pozornost novému elektrodovému materiálu – diamantovému filmu dopovanému borem. Mezi jeho výhody patří chemická i mechanická stabilita a nízký zbytkový proud. BDD elektrody navíc umožňují provádět reakce při potenciálech, které jiným způsobem nelze dosáhnout. Díky malé náchylnosti k pasivaci je možné elektrody použít k vysoce citlivému stanovení velkého množství látek bez předchozí úpravy povrchu anody [30]. Schéma BDD elektrody v diskovém uspořádání je zobrazeno na *obr. 7*.

BDD elektrody jsou připravovány metodou chemické depozice par. K depozici diamantového filmu je použita směs vodíku a methanu a k této směsi je přidáván diboran. Film je poté nanesen na křemík, který se používá nejčastěji, přestože je výroba celkem problematická kvůli křehkosti křemíkového materiálu. Proto se v dnešní době objevuje snaha najít mnohem vhodnější substrát, kterým by mohl být např. wolfram, molybden nebo titan. Byly

testovány též materiály jako uhlík či grafit, nicméně jejich analytické využití je zatím omezené [27, 31].



Obr. 7. Schéma BDD elektrody [30]

kontakt pro připojení k potenciostatu (1), teflonové tělo (2), elektrický kontakt (3), šroubovací nástavec (4), pružina (5), kovová destička pokrytá grafitem (6), těsnění (7), kontakt s roztokem (8), BDD na křemíkové podložce (9)

2.6 Uhlíkové a grafitové elektrody

Uhlíkové a grafitové elektrody jsou široce používány pro odstraňování organických látek v systémech s tříelektrodoým uspořádáním, jelikož jsou levné, mají velkou plochu a při použití lze kombinovat elektrochemickou oxidaci s adsorpcí. Nicméně při vysokých potenciálech dochází k povrchové korozi a snižování životnosti [32]. Při studiu oxidace fenolu pomocí uhlíkové anody bylo pozorováno, že při nízkých potenciálech docházelo k velikému poklesu reakční rychlosti, což bylo způsobeno tím, že povrch elektrody byl ucpan nerozpustnými polymerními produkty, jež byly oxidovány velmi pomalu. Naopak při vysoké teplotě a vyšších hodnotách potenciálů byla oxidace fenolu pozorována s větší účinností, nicméně nastala i rychlejší koroze použitých anod, což mělo za následek ztrátu materiálu a zvýšení odporu na elektrodě [25].

Použití uhlíku jako materiálu na výrobu elektrod a jejich využití při různých elektrochemických aplikacích se v posledních letech dostalo do popředí zájmu mnoha výzkumných pracovišť a vědců, poněvadž uhlíkové elektrody vykazují mnoho výhod ve srovnání s ostatními materiály. Jsou to především dobrá elektrická vodivost, chemická inertnost

a široké spektrum uplatnění [33]. Poměrně jednoduše se elektrody čistí, protože povrch se dá obrousit jemným brusným papírem, diamantovou pastou a suspenzí Al_2O_3 . Nicméně jistou komplikací při aplikacích je pórovitost, která má za následek zadržování roztoku a vede k vysokým zbytkovým proudům. Proto je potřeba pórovitost snížit, což se provádí tzv. impregnací např. ceresinem (směs tuhých, poloplastických uhlovodíků z ropy), nebo se používá pyrolytický grafit či sklovitý uhlík [34].

2.6.1 Sklovitý uhlík

Velmi oblíbeným elektrodovým materiálem je *sklovitý uhlík* pro svoje vynikající mechanické a elektrické vlastnosti (vysoká tepelná odolnost, tvrdost, nízký elektrický odpor, chemická inertnost) a široký potenciálový interval. Jelikož má vysokou hustotu a malý rozměr pórů, není potřeba ho impregnovat. Jeho úprava spočívá leštěním povrchu stále jemnější suspenzí oxidu hlinitého až do zrcadlového lesku [35].

Sklovitý uhlík, který můžeme vidět na *obr. 8*, je připravován mírným zahříváním polymerních fenolformaldehydových pryskyřic v inertní atmosféře při teplotách 300-1200 °C. Během tohoto procesu se z pryskyřic odstraní kyslík, dusík a vodík a zůstane jen samotná uhlíková kostra [36].

Modifikací výše zmíněného uhlíku je *sítovaný sklovitý uhlík* (RVC). Tento typ má velmi vysokou pórovitost, a tím pádem i velký povrch. Uplatňuje se především v průtokové analýze a spektroelektrochemii, protože protékající kapalině klade nízký odpor, protože až 90 % materiálu představuje pouze prázdný objem [37].



Obr. 8. Sklovitý uhlík [38]

2.6.2 Uhlíková pastová elektroda (CPE)

Celkem často používaný typ elektrody, připravovaný homogenizací práškového uhlíku a určitého rozpouštědla (silikonový olej, nujol). Vznikne pastovitá směs, kterou se následně plní elektrodové těleso. Pomocí pístu je pasta postupně vytlačována z důvodu znovuoobnovení povrchu. Nevýhodou je, že se nedá použít v prostředí, obsahující takové organické rozpouštědlo, ve kterém by se rozpouštěl nujol či olej [39].

Pokud je místo kapalného rozpouštědla použito při přípravě pasty nějaké tuhé pojivo (např. parafín), hovoříme o tzv. *uhlíkové voskové elektrodě* (CWE), která má oproti obyčejné pastové elektrodě více výhod: povrch lze lépe vyleštit, zbytkový proud je nižší a má vyšší mez stanovitelnosti [40].

2.6.3 Uhlíkové kompozitní elektrody

Uhlíkaté materiály, jako je grafit, uhlíková vlákna aj., jsou v poslední době používány jako vodivé fáze kompozitů vhodných pro elektrochemické senzory, což vedlo k výraznému pokroku ve vývoji senzorických zařízení. Elektrody tvořené směsí vodivé uhlíkové fáze a izolační matrice představují vhodný postup ke zhotovení těchto přístrojů a jejich povrch může být obnoven leštěním. Proto vzrostl zájem o výzkum za účelem snížení elektrického odporu a zlepšení elektrochemického chování kompozitu [36].

3 VYUŽITÍ ANODICKÉ OXIDACE PŘI ODSTRAŇOVÁNÍ BARVIV

Anodická oxidace je jedna ze současně přijímaných metod, kterými lze dosáhnout odstranění barviv z odpadních vod, jež jsou těmito látkami znehodnoceny. Cílem oxidačních procesů je přeměnit atomy uhlíku a vodíku, přítomné v molekule barviva, na oxid uhličitý a vodu. Po celém světě probíhají množství výzkumů a studií, které se snaží zjistit, jakým způsobem se dají odstranit organická barviva pomocí anodické oxidace, jaké materiály jsou pro oxidaci nejvhodnější, za jakých podmínek příslušná degradace nejlépe probíhá a jaké rozpadové relikty po oxidaci vznikají a zda již nejsou toxické, popř. nemají jiné nežádoucí účinky na člověka nebo životní prostředí.

Cílem většiny prací zabývajících se anodickou oxidací barviv s nebezpečnými vlastnostmi je úplná mineralizace příslušných organických struktur na CO_2 a H_2O , pokud toho lze nastavením různých parametrů pokusu dosáhnout. Když nedojde k celkové degradaci a během oxidace se tvoří nové meziproducty, je nutné identifikovat jejich struktury a prozkoumat případné nežádoucí vlastnosti [41].

Vědečtí pracovníci z Brunel University v Anglii studovali rozklad čtyř průmyslově vyráběných barviv: *methylenová modř*, *acid blue 25*, *reactive blue 2* a *reactive blue 15*. Jako elektrolyt byl zvolen roztok chloridu sodného, anodovým materiálem byla směs dvou kovů odolných vůči chloru, katoda byla titanová. Oxidace barviv probíhala za konstantní proudové hustoty $750 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$. Jednotlivé vzorky roztoku byly odebírány v 15minutových intervalech po dobu 2 hodin. Odbarvování roztoku probíhalo poměrně rychle a během 2 hodin došlo k odbarvení roztoku u všech testovaných barviv. Nicméně analýza pomocí UV/VIS spektroskopie a TOC ukázala, že nedochází k úplnému zničení organických molekul, ale v průběhu oxidace došlo k vytvoření určitých bezbarvých meziproductů, jejichž struktury a vlastnosti se staly předmětem dalšího zkoumání [42].

Další vědecká práce, zabývající se rozkladem organického barviva, pochází z Univerzity Gabes v Tunisku, kde pracovníci studovali elektrochemickou oxidaci antrachinonového barviva *alizarin S* na BDD anodě (bórem dopovaný diamant). Katoda byla ze zirkonia, elektrolytem byl roztok $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, měrný povrch obou elektrod byl 10 cm^2 a vzdálenost mezi nimi činila 20 mm. Oxidace probíhala v elektrochemické cele o objemu 200 cm^3 za konstantní proudové hustoty $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na základě analýzy chemické spotřeby kyslíku a celkového organického uhlíku bylo pozorováno, že během elektrolýzy došlo nejen

k úplnému odbarvení vodného roztoku, ale též k celkové mineralizaci a degradaci barviva na oxid uhličitý a vodu [31].

Výzkum odborníků z Univerzity v Alexandrii byl zaměřen na odstranění barviva *acid green 50* z vodného roztoku pomocí anodické oxidace. Byl zkoumán vliv tří faktorů (počáteční koncentrace barviva, proudová hustota, koncentrace elektrolytu), které by mohly ovlivnit účinnost a dobu trvání příslušného degradačního procesu. Elektrochemická oxidační jednotka se skládala z válcovité nádoby o průměru 15 cm a výšce 30 cm, která byla vybavena osmi grafitovými anodami (průměr 1 cm), zakotvenými ve vzdálenosti 1,2 cm od stěny cely. Jako katoda byla zvolena stěna vyrobená z nerezové oceli. První experiment prokázal skutečnost, že s rostoucí proudovou hustotou roste procento odstranění barevné látky, což je způsobeno zvyšující se koncentrací Cl_2 , HOCl and OCl^- v roztoku. V dalším pokusu byl zkoumán vliv počáteční koncentrace barviva při konstantní proudové hustotě ($3,51 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) i koncentraci NaCl ($1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). Bylo zjištěno, že rychlost odstranění se snižuje s rostoucí počáteční koncentrací barviva. To může být vysvětleno skutečností, že při vyšší koncentraci barviva dochází k rychlé spotřebě sloučenin Cl_2 a OCl^- a jejich následnému poklesu při dané proudové hustotě, což vede ke snížení rychlosti odstranění. V posledním experimentu byl při konstantní proudové hustotě a počáteční koncentraci látky $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ studován vliv koncentrace elektrolytu (NaCl). Výsledek ukázal, že s rostoucí koncentrací chloridů roste procento odstranění barviva z roztoku, protože se zvyšující se koncentrací NaCl dochází podle Nernstovy rovnice ke snižování potenciálu Cl_2 , proto se více proudu spotřebuje na generaci Cl_2 a chlornanu na úkor vývoje O_2 . Proto se míra odstranění barviva zvyšuje [26].

Jiná práce vědců z univerzity v americkém městě Cincinnati se zaměřuje na posouzení funkčnosti bioremediačního reaktoru a jeho možné využití pro elektrochemickou degradaci syntetického sulfonovaného azobarviva *kalmagit*, hojně používaného v textilním průmyslu. Azobarviva jsou obecně považována za cizorodé kontaminanty vzhledem k jejich struktuře obsahující aromatické kruhy, azo- či sulfoskupiny, které se obtížně rozkládají. Elektrochemický reaktor byl tvořen akrylovou celou o rozměrech $1,09 \text{ m} \times 1,09 \text{ m} \times 0,66 \text{ m}$. Reaktor je rozdělen pomocí desek s otvory do 5 komor. Dvě komory jsou tvořeny granulovaným grafitem a v každé komoře je vložena pevná grafitová tyč, připojená k napájení, a sloužící jako kontaktní elektroda. Zbylé tři komory byly naplněny roztokem kalmagitu v dusičnanu draselném (elektrolyt), který recirkuloval konstantní rychlostí $700 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Studia vlivu koncentrace elektrolytu a vloženého napětí na rychlost rozkladu ukázaly, že

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie a materiály

Kyselina sírová H₂SO₄ (min. 93%)

Lachema n. p. Brno, Česká republika

Uhlíkové elektrody

KOH-I-NOOR HARDTMUTH a.s., Česká republika

Kaolin Sedlec I. a

Sedlecký kaolin, a.s., Česká republika

Vysokopecní struska SMŠ 380

Kotouč Štramberk, spol. s r.o., Česká republika

Draselné vodní sklo

Vodní sklo Brno a.s., Česká republika

Oxid manganičitý

Lachema n. p. Brno, Česká republika

Aktivní uhlí – CHEZACARB

UNIPETROL a.s, Česká republika

4.2 Použité přístroje a aparatura

Analytické váhy (Scaltec SBC 32, Scaltec Instruments, Germany)

Hydraulický lis H-62 (Trystom spol. s.r.o., Olomouc, Česká republika)

Digitální multimetr CM 2703 (Caltek Instrument, Chennai, Indie)

Planetový hnětač 5K9M150 ARTISAN (KitchenAid, USA)

UV-VIS spektrofotometr (Unicam Helios ε, USA)

PS kyveta, tloušťka 1cm

Peristaltické čerpadlo (GILSON, France)

Zdroj stejnosměrného proudu s digitálním voltmetrem a ampérmetrem (Matrix MPS 3005 – S)

Počítačem řízený potenciostat – EmStat (PalmSens, Nizozemí)

Mikroskop s Ramanovým spektrometrem – in Via (Renishaw, Velká Británie)

4.3 Testovaná barviva

Pro zkoumání odstraňování organických barviv z vodného roztoku byly použity čtyři syntetická potravinářská barviva od firmy Kovandovi s. r. o. Těmito barvivy jsou *ponceau 4R*, *tartrazin*, *brilantní modř FCF* a *žlut' SY*. Příslušná balení barviv (cca 5g) obsahovala vždy 8% čisté sloučeniny (cca 400 mg), zbylou část tvořila sacharosa. Kromě barviva *brilantní modř FCF* patří ostatní tři sloučeniny do skupiny azobarviv, což jsou dusíkaté deriváty uhlovodíků vyznačující se přítomností charakteristické azoskupiny N=N, a často se vyskytující ve formě sodných solí sulfonových kyselin. *Brilantní modř FCF* se řadí do skupiny derivátů trifenyl(aryl)methanu, pro něž je typická přítomnost třech arylových zbytků kovalentně vázaných k uhlíkovému atomu. Strukturální vzorce zkoumaných barviv jsou uvedeny v *tab. 3*.

Ponceau 4R (E 124) je syntetické červené azobarvivo, mající též název cochenilla červená A nebo potravinářská červeň 7. Používá se do cukrovinek, ovocných konzerv, salámů, želatiny, jogurtů a alkoholických nápojů. U lidí, kteří nesnášejí aspirin, může vyvolat velmi nepříjemnou alergickou reakci [44].

Tartrazin (E 102) je žluté azobarvivo, vysoce rozpustné ve vodě a polárních rozpouštědlech. Ze všech používaných azobarviv v potravinářství je nejméně vhodný pro alergiky (citlivé na aspirin) a astmatiky. Způsobuje též hyperaktivitu u malých dětí, protože zvyšuje hladinu plazmového histaminu. Je používán do sirupů, omáček, pudिंगů, želatin nebo zmrzlin [45].

Žlut' SY (E 110) je oranžové azobarvivo, které má podobné použití i negativní účinky jako předchozí dvě barviva.

Brilantní modř FCF (E 133) patří mezi syntetické barviva odvozené od trifenylmethanu. Opět je nevhodné pro alergiky a hyperaktivní děti a jeho největší použití je při barvení nápojů a cukrovinek, ale nachází uplatnění i při výrobě šampónů, mýdel a jiných hygienic-

kých a kosmetických výrobků. Smícháním s tartrazinem vzniká sytě zelené barvivo, které můžeme nalézt např. v alkoholických nápojích [46].

Tab. 3. Přehled použitých barviv a jejich strukturní vzorce

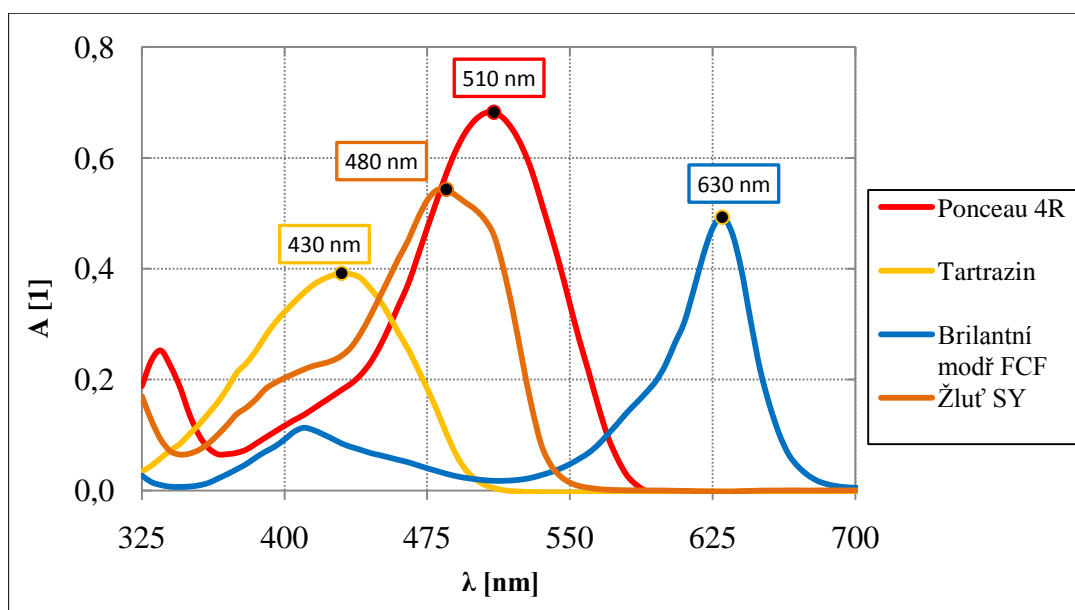
Barvivo	Vzorec	M_r [g.mol ⁻¹]	Struktura
Ponceau 4R E 124	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	604,47	
Tartrazin E 102	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	534,30	
Brilantní modř FCF E 133	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$	792,84	
Žlut' SY E 110	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	452,37	

4.4 Příprava a optimalizace uhlíkové kompozitní elektrody

Příprava zkušebních těles probíhala dle postupu uvedeného v práci [47]. Postup sestával ze smíchání kalcinovaného kaolinu Sedlec I. a s vysokopecní struskou a roztokem draselného vodního skla. Do této směsi bylo přidáno smočené aktivní uhlí. Následně byly připravené směsi plněny do vzorkovnic, které byly při plnění vibrovány na vibračním stolku, čímž došlo k odstranění vzduchových bublin, které by při testování vlastností těchto směsí ovlivnit měření nežádoucím způsobem. Poté byly připravené směsi ponechány tvrdnout 14 dní při laboratorní teplotě ve vzorkovnicích, následně byly provedeny testy pevnosti v tlaku a měření elektrického odporu.

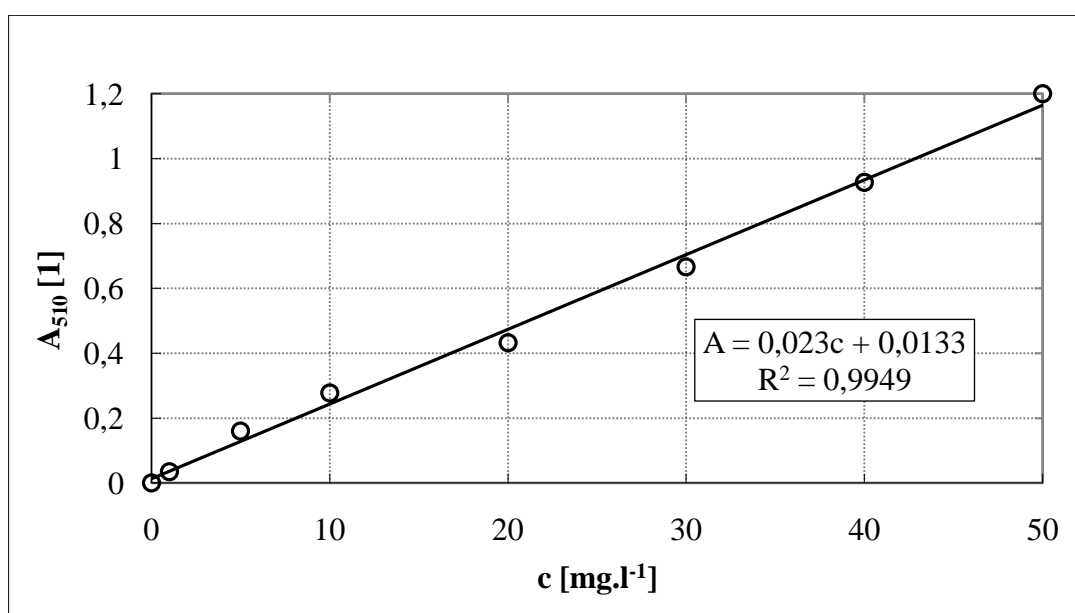
4.5 Měření absorpčních spekter studovaných barviv a sestavení kalibračních křivek

Pro měření byly použity roztoky jednotlivých barviv o koncentraci 20 mg.l^{-1} . Následně byly roztoky proměřeny na UV-VIS spektrofotometru. Absorbanční maxima jednotlivých barviv jsou zobrazena na *obr. 10*. Červené potravinářské barvivo *ponceau 4R* dosahovalo maximum absorbance při vlnové délce 510 nm, žlutý *tartrazin* při 430 nm, *brilantní modř FCF* při 630 nm a oranžová *žlut' SY* při 480 nm.

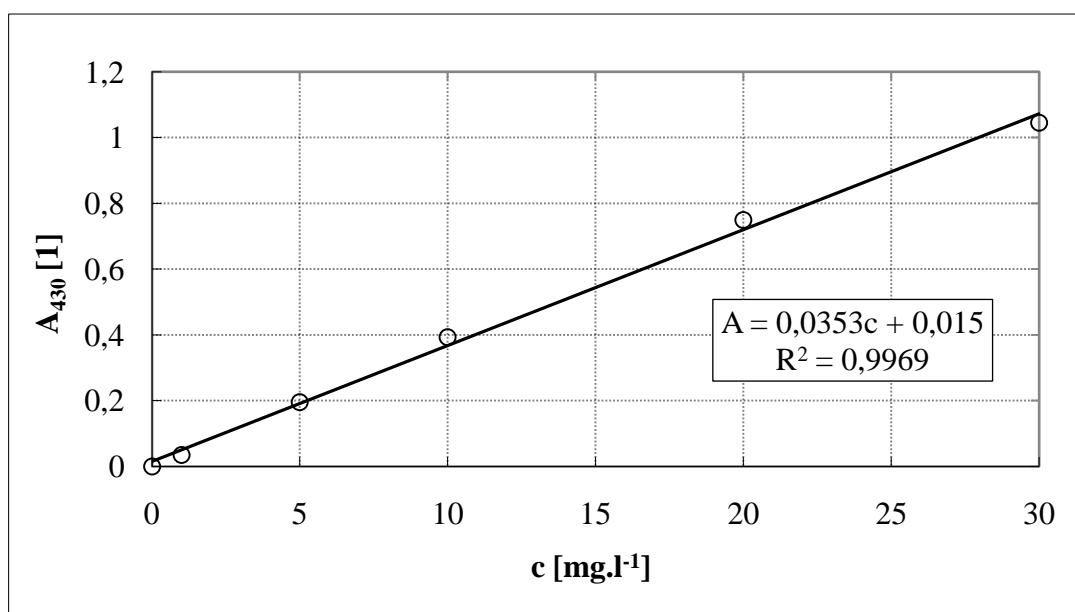


Obr. 10. UV/VIS spektra testovaných barviv s vyznačenými absorbančními maximy

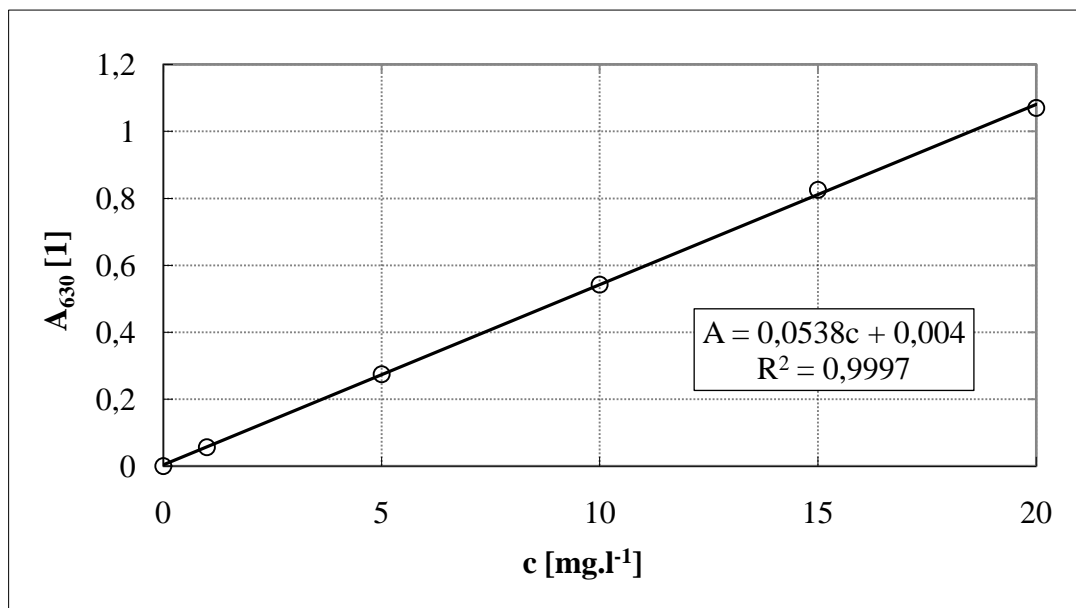
Příprava kalibračních standardů pro jednotlivá barviva probíhala následujícím způsobem: pro každé barvivo byla připravena sada kalibračních roztoků v rozmezí koncentrací 0-50 mg.l⁻¹. Do každé odměrné baňky byl přidán 1 ml koncentrované kyseliny sírové a objem baňky byl doplněn destilovanou vodou po rysku. Poté bylo provedeno měření na UV/VIS spektrofotometru při nalezených maximech vlnových délek jednotlivých barviv. Výsledné kalibrační křivky potřebné pro stanovení koncentrací jsou zobrazeny na *obr. 11-14*.



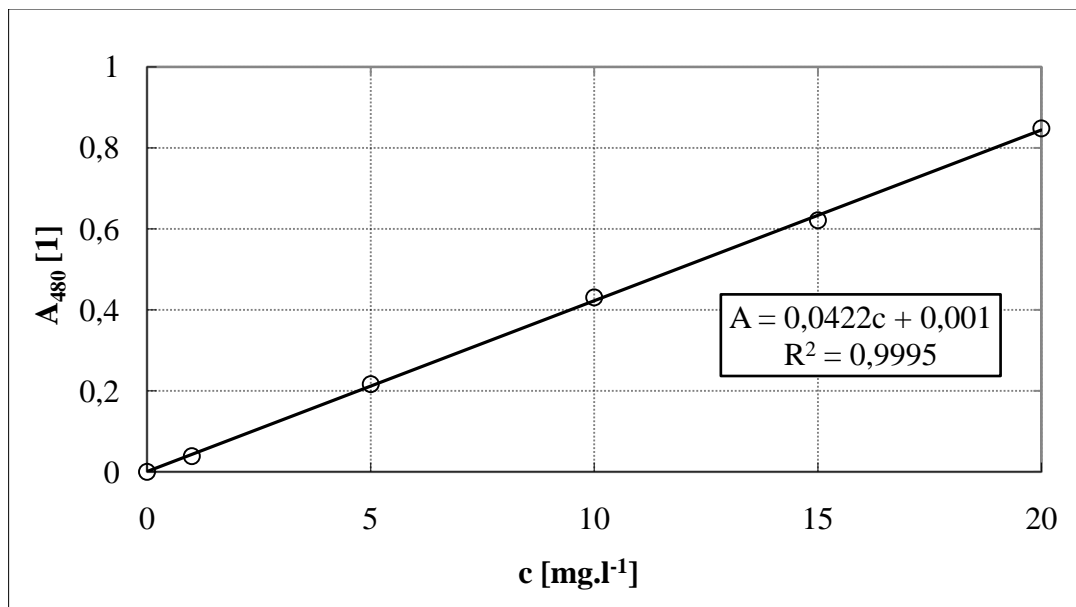
Obr. 11. Kalibrační křivka pro stanovení koncentrace barviva *ponceau 4R*



Obr. 12. Kalibrační křivka pro stanovení koncentrace barviva *tartrazin*



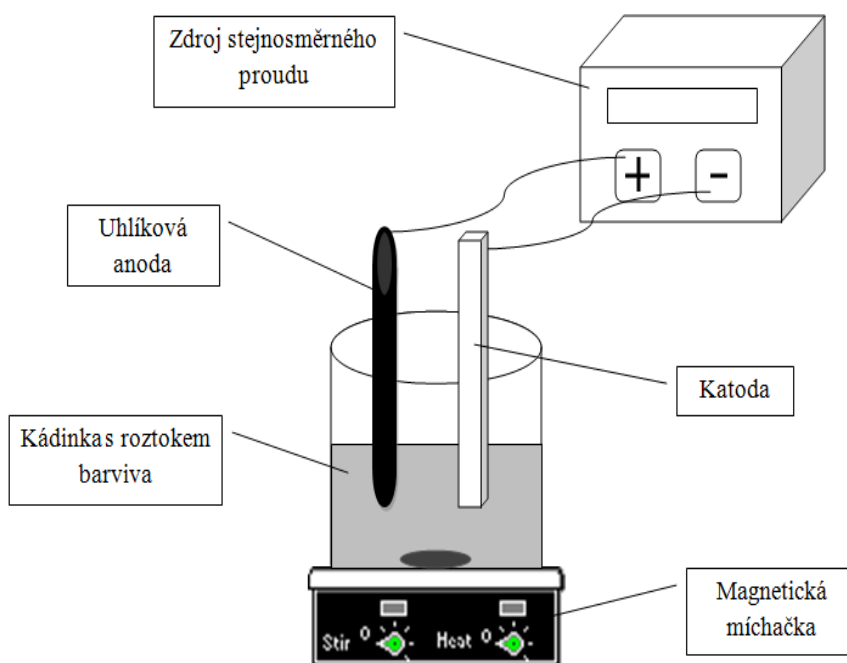
Obr. 13. Kalibrační křivka pro stanovení koncentrace barviva *brilantní modř FCF*



Obr. 14. Kalibrační křivka pro stanovení koncentrace barviva *žlutý SY*

4.6 Studium odstraňování barviv v dávkovém uspořádání aparatury

Studium odstraňování barviv v dávkovém uspořádání aparatury bylo prováděno v kádince umístěné na elektromagnetické míchačce (*obr. 15*). Pro každý experiment byl připraven základní vodný roztok barviva o objemu 150 ml a koncentraci cca 200 mg.l^{-1} . Do každého roztoku byl též přidán určitý objem koncentrované H_2SO_4 ($c_k = 17,97 \text{ mol.l}^{-1}$). Do kádinky byly vloženy elektrody – měděná katoda a grafitová anoda, na které se přiváděl po celou dobu oxidace zvolený stejnosměrný proud ze zdroje. Při všech pokusech prováděných za statických podmínek bylo zajištěno konstantní míchání. Vzorky roztoku byly odebrány v 1hodinových intervalech a měřeny na UV-VIS spektrofotometru při předem zjištěných absorpčních maximech jednotlivých barviv. Jelikož během oxidace docházelo k postupnému rozpadání uhlíkové elektrody vlivem oxidačních procesů, bylo nutné odebrané vzorky před analýzou přefiltrovat přes skelnou vatu.



Obr. 15. Dávkové uspořádání aparatury při oxidaci barviv

U každé grafitové elektrody byla změřena délka a průměr a tyto údaje byly použity k výpočtu měrného povrchu anody. Příslušné parametry elektrod jsou uvedeny v *tab. 4*.

Tab. 4. Charakteristické parametry obou uspořádání

Parametr	DÁVKOVÝ SYSTÉM	PRŮTOČNÝ SYSTÉM
vzdálenost elektrod [mm]	30	30
délka ponořené části anody [mm]	70	50
průměr anody [mm]	1,96	1,96
měrný povrch anody [cm ²]	4,3	3,1
objem průtočné cely [ml]	-	235

4.6.1 Vliv struktury barviva na účinnost jeho odstranění

Pro každou sloučeninu byl připraven základní vodný roztok o koncentraci barviva přibližně 200 mg.l⁻¹. K samotné oxidaci bylo odpipetováno 150 ml s přidavkem 1 ml koncentrované H₂SO₄ ($c_k = 17,97 \text{ mol.l}^{-1}$), čímž koncentrace kyseliny sírové v roztoku činila 0,12 mol.l⁻¹. Experimenty probíhaly při konstantní proudové hustotě 3,32 A.cm⁻².

Jako veličina, která sloužila k porovnávání průběhu anodické oxidace u zkoumaných barviv, byla zvolena *účinnost odbarvení*:

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100 \quad (7),$$

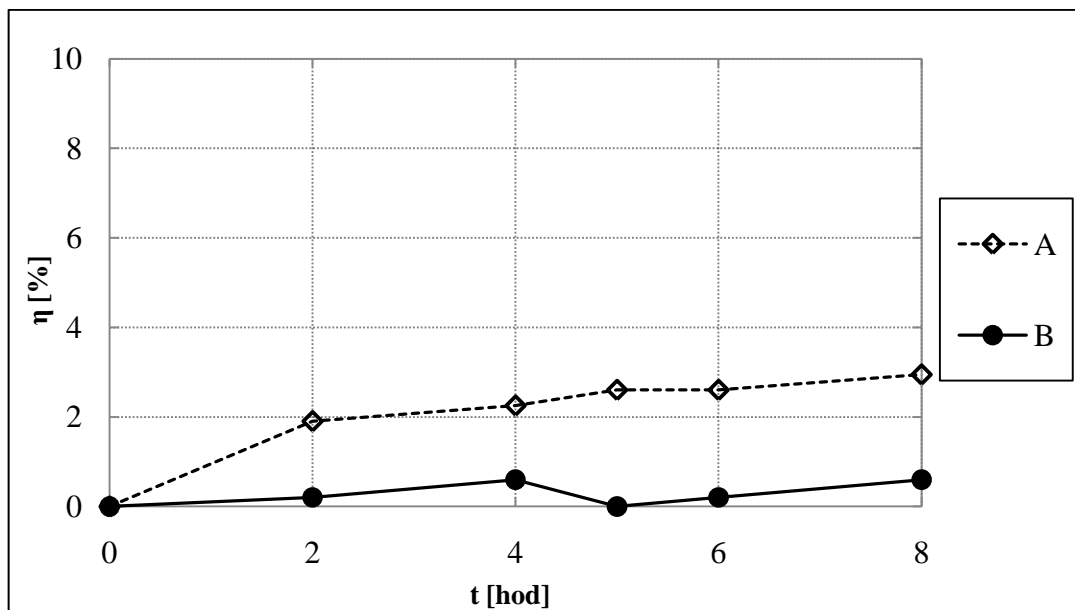
kde:

η – účinnost odbarvení v čase t [%]

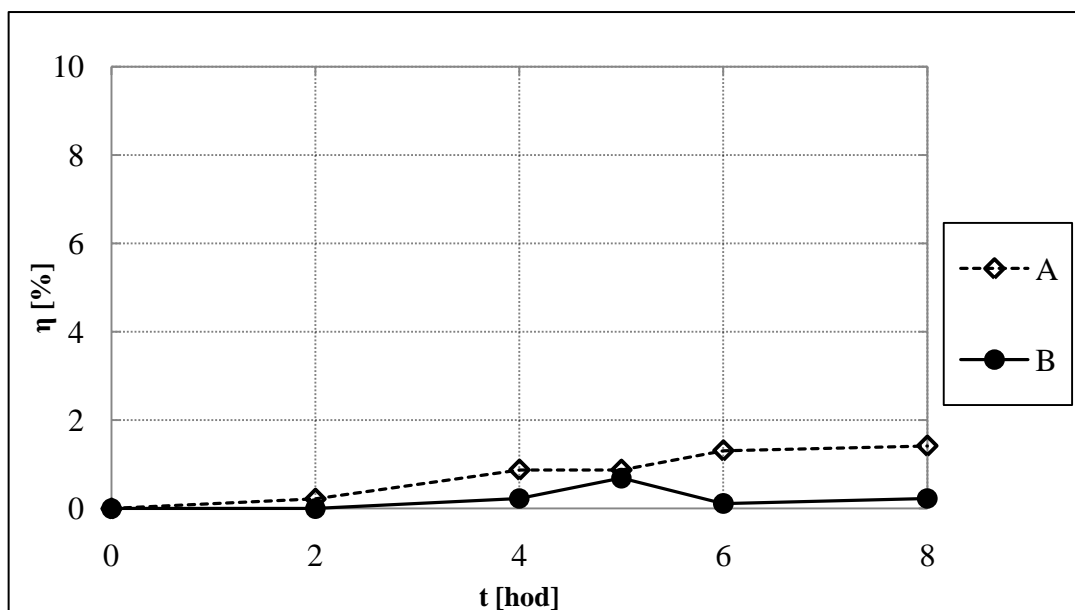
c_0 – počáteční koncentrace barviva [mg.l⁻¹]

c_t – aktuální koncentrace barviva v čase t [mg.l⁻¹].

Pro dávkové uspořádání aparatury byly provedeny též čtyři slepé pokusy, jejichž úkolem bylo zjistit, zda u barviv dochází k oxidaci nebo hydrolýze v kyselém prostředí. V prvním případě byla proudová hustota rovna 3,32 A.cm⁻² a v roztoku nebyl přítomen žádný elektrolýt, v druhém experimentu (hydrolýza) činila koncentrace H₂SO₄ v roztoku 0,12 mol.l⁻¹ a proudová hustota byla nulová. Dva pokusy byly provedeny pro oranžové azobarvivo *žlutá SY* a dva pro modrou *brilantní modř FCF*, patřící mezi trifenyl(aryl)methanové sloučeniny.



Obr. 16. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro slepé pokusy barviva žlut' SY (A: $c_r = 0 \text{ mol.l}^{-1}$, $j = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}$, B: $c_r = 0,12 \text{ mol.l}^{-1}$, $j = 0 \text{ A.cm}^{-2}$)



Obr. 17. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro slepé pokusy barviva brilantní modř FCF (A: $c_r = 0 \text{ mol.l}^{-1}$, $j = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}$, B: $c_r = 0,12 \text{ mol.l}^{-1}$, $j = 0 \text{ A.cm}^{-2}$)

Na **obr. 16**, zobrazujícím závislost účinnosti odbarvení na čase pro slepé pokusy barviva žlut' SY je vidět, že k mírné oxidaci sloučeniny dochází v případě, kdy v roztoku nebyl přítomen elektrolyt a proudová hustota činila $3,32 \text{ A.cm}^{-2}$ (křivka A). Po 8 hodinách pokusu dosáhla účinnost odbarvení hodnoty 2,95 %. Při druhém experimentu (křivka B), zkouma-

jící vliv hydrolyzy v kyselém prostředí na rozklad barviva, k oxidaci žlutí SY nedochází, protože koncentrace sloučeniny v roztoku během celého pokusu zůstala prakticky na stejné počáteční hodnotě.

Pro *brilantní modř FCF* (viz **obr. 17**) je pozorován stejný průběh obou pokusů jako v předchozím případě, tzn. při $j = 0 \text{ A.cm}^{-2}$ a $c_r = 0,12 \text{ mol.l}^{-1}$ oxidace ani hydrolyza nenastává, zatímco při $c_r = 0 \text{ mol.l}^{-1}$ a $j = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}$ dochází k mírnému růstu účinnosti odbarvení.

Při porovnání výsledků slepých pokusů obou barviv dojdeme k závěru, že k hydrolyze v kyselém prostředí nedochází ani u jednoho z nich. Naopak u obou sloučenin je pozorována mírná oxidace v případě, kdy v roztoku není přítomen elektrolyt. Vyšší účinnosti odbarvení po 8 hodinách je dosaženo u azobarviva žlutí SY (2,95 %), pro *brilantní modř FCF* činila $\eta = 1,42 \%$.

4.6.2 Vliv proudové hustoty na účinnost odstranění barviva

Vliv proudové hustoty na účinnost a rychlost odstraňování byl zkoumán u červeného azobarviva *ponceau 4R*. Koncentrace kyseliny sírové v roztoku činila $0,12 \text{ mol.l}^{-1}$ a na elektrody byl při každém pokusu přiváděn vždy jiný stejnosměrný proud ze zdroje (50 mA, 100 mA, 200 mA a 250 mA).

Jako porovnávací veličina jednotlivých experimentů byla použita proudová hustota, která se vypočte podle vzorce:

$$j = \frac{I}{S} \quad (8),$$

kde:

j – proudová hustota [A.cm^{-2}]

I – elektrický proud [A]

S – průřez anody [cm^2].

Hodnoty stejnosměrných proudů a jim odpovídající vypočtené proudové hustoty jsou uvedeny v **tab. 5**.

Tab. 5. Stejnoseměrné proudy a proudové hustoty

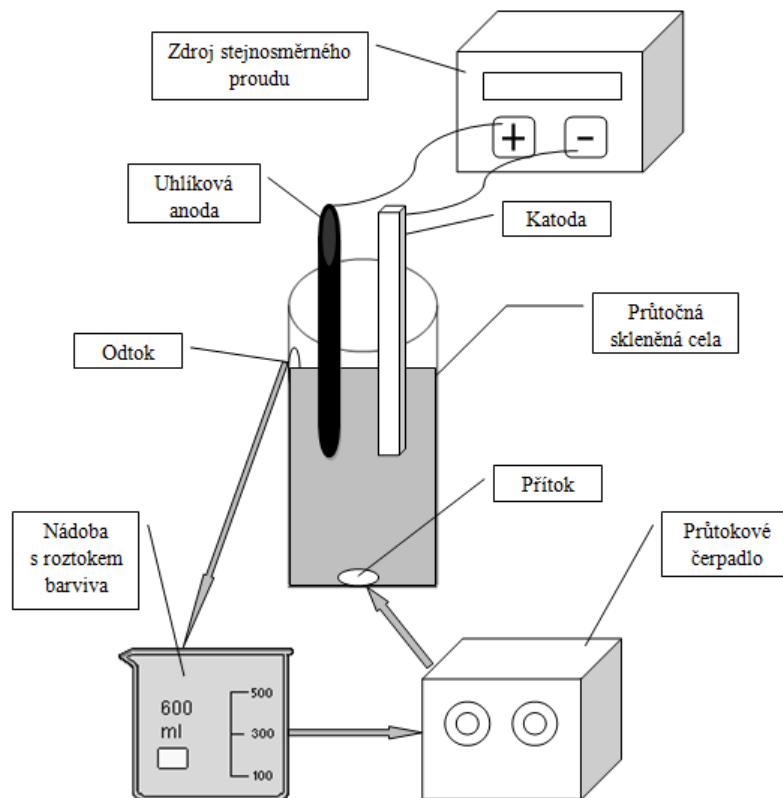
Proud I [mA]	Proudová hustota j [A.cm ⁻²]
50	1,66
100	3,32
200	6,63
250	8,29

4.6.3 Vliv koncentrace elektrolytu na účinnost odstranění barviva

Stejně jako vliv proudové hustoty, tak i vliv koncentrace elektrolytu byl zkoumán u azobarviva *ponceau 4R*. Byly provedeny čtyři experimenty, lišící se různou koncentrací kyseliny sírové ($c_k = 17,97 \text{ mol.l}^{-1}$) v roztoku barviva o objemu 150 ml. Proudová hustota při všech pokusech činila $3,32 \text{ A.cm}^{-2}$.

4.7 Studium odstraňování barviv v průtočném uspořádání aparatury

Vedle dávkového uspořádání byla anodická oxidace barviv prováděna též ve skleněné průtočné celi. Pomocí průtokového čerpadla byl základní roztok čerpán ze zásobní nádoby do cely, ve které byly umístěny elektrody, a následně se vracel zpět, čímž docházelo k neustálé cirkulaci roztoku. Objem základního vodného roztoku barviva činil 500 ml (koncentrace cca 200 mg.l^{-1}) a přídavek koncentrované H_2SO_4 ($c_k = 17,97 \text{ mol.l}^{-1}$) byl vždy 2,5 ml. Na elektrody, které byly stejné jako v uspořádání dávkovém, byl při všech pokusech přiváděn konstantní proud 100 mA. Pomocí průtokového čerpadla se navolil určitý stálý průtok roztoku. Vzorky byly odebírány opět v 1hodinových intervalech a měřeny na UV-VIS spektrofotometru při předem zjištěných absorpčních maximech. Schéma průtočného uspořádání je zobrazeno na *obr. 18*, parametry elektrod a objem cely jsou uvedeny v *tab. 4*.



Obr. 18. Průtočné uspořádání aparatury při oxidaci barviv

Význam provádění průtočného uspořádání aparatury je nasimulování podmínek při odbarvování odpadních vod pomocí anodické oxidace v průmyslovém měřítku. Při čištění zbarvených vod z různých průmyslových odvětví se používá celá soustava na sebe navazujících elektrod, přes které znečištěná voda prochází a postupně se čistí. Tyto podmínky jsou alespoň částečně napodobeny výše popsáním průtočným uspořádáním, při kterém dochází k cirkulaci roztoku, který neustále prochází celou a přichází opakovaně do kontaktu s uhlíkovou anodou, což může simulovat několik za sebou jdoucích aparatur.

4.7.1 Vliv struktury barviva na účinnost jeho odstranění

Anodická oxidace čtyř syntetických barviv probíhala v dynamickém neboli průtočném uspořádání za následujících podmínek: pro každou sloučeninu byl připraven základní roztok barviva o objemu 500 ml a koncentraci cca 200 mg.l^{-1} , bylo odpipetováno vždy 2,5 ml koncentrované H_2SO_4 , čímž činila $c_r = 0,09 \text{ mol.l}^{-1}$ a experimenty probíhaly při konstantní proudové hustotě $3,32 \text{ A.cm}^{-2}$. Pomocí peristaltického čerpadla byl nastaven průtok rozto-

ku ze zásobní lahve, přes průtočnou celu a zpět na hodnotu $18,9 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, což při přepočtu odpovídá době zdržení $\tau = 12,5 \text{ min}$.

Doba zdržení, udávající jak dlouho se zdrží příslušná látka v průtočné cele a zůstane v kontaktu s uhlíkovou anodou, se vypočte dle vzorce:

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (9),$$

kde:

τ – doba zdržení [min]

V – objem průtočné cely [ml]

Q – průtok [$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$].

Stejně jako u dávkového uspořádání, tak i v průtočném systému byly provedeny 4 slepé pokusy, dva pro *žlut' SY* a dva pro *brilantní modř FCF*. Výsledky těchto experimentů se prakticky nelišily od dávkového uspořádání a potvrdily skutečnost, že pokud je proudová hustota nulová a $c_r = 0,09 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, pak k hydrolyze barviv v kyselém prostředí nedochází. Při pokusech, kdy v roztoku nebyl přítomen elektrolyt a $j = 3,32 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, oxidace probíhala s velmi malou účinností (po 8 hodinách se účinnost odbarvení pohybuje kolem cca 2 %).

4.7.2 Vliv rychlosti průtoku na účinnost odstraňování barviv

Pro zkoumání vlivu průtoku (resp. doby zdržení) na rychlost a účinnost oxidace bylo použito oranžové azobarvivo *žlut' SY*. Při všech pokusech byly použity následující podmínky: koncentrace H_2SO_4 v roztoku činila $0,09 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a proudová hustota $j = 3,32 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pomocí čerpadla byl pro každý experiment nastaven určitý průtok, kterému po přepočtu na objem průtočné cely odpovídala příslušná doba zdržení (viz **tab. 6**).

Tab. 6. Průtoky a doby zdržení

Průtok Q [$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$]	Doba zdržení τ [min]
18,9	12,5
9,6	24,5
4,9	48,0
2,0	120,5

4.8 Studium reakčního mechanismu elektrochemického odstraňování barviv

4.8.1 Cyklická voltametrie

Pro analýzu pomocí CV bylo vybráno žluté azobarvivo *tartrazin*. Oproti předešlým experimentům bylo použito čisté individuum, jelikož původní organická barviva obsahovala z velké části sacharosu (92 %), která by mohla určitým způsobem ovlivňovat či rušit vlastní stanovení. Zkoumanou látkou byl Tartrazin E 102 z firmy Synthesia a.s., Pardubice.

CV byla provedena pomocí počítačem řízeného potenciostatu *EmStat* (PalmSens, Nizozemsko) a softwarového programu *PS Trace* verze 2.3. Měrnou elektrodou byla kompozitní uhlíková elektroda, jako referentní sloužila nasycená kalomelová elektroda (SCE), pomocná elektroda byla platinový plíšek. Rozsah napětí při pokusu byl nastaven v rozmezí (-2) – (+2) V, potenciálový krok činil 1 mV, rychlost scanu $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a celkový počet scanů byl tři.

Roztok podrobený zkoumání pomocí CV byl složen ze tří komponent: tartrazin, kyselina sírová a destilovaná voda. Do plastového kelímku bylo odpipetováno 0,2 ml roztoku 0,01 M koncentrované H_2SO_4 (koncentrace činila $2,5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), dále pak 40 ml roztoku tartrazinu o koncentraci $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ($c_T = 0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a pomocí destilované vody byl objem doplněn na 80 ml. Takto připravený roztok byl následně podroben analýze.

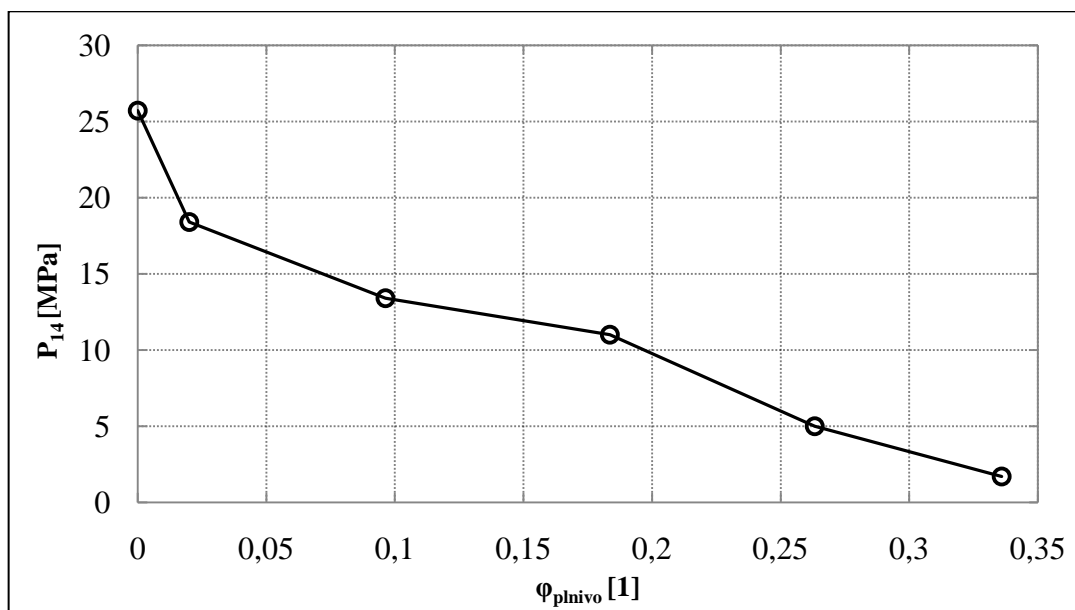
4.8.2 Ramanova spektrometrie

Obdobně jako v případě cyklické voltametrie bylo použito čisté sloučeniny (barvivo tartrazin), u kterého byla provedena anodická oxidace po dobu 8 hodin. Pro vlastní analýzu pak byly odebrány tři vodné vzorky lišící se dobou oxidace barviva: první vzorek v čase $t = 0$ hod (před vlastním pokusem), druhý po 4 hodinách a poslední na konci experimentu, tj. v čase $t = 8$ hod. Posledním měřeným roztokem byl slepý vzorek, jenž obsahoval pouze destilovanou vodu a příslušný objem koncentrované kyseliny sírové. Takto připravené vzorky byly měřeny na Ramanovu spektrometru, za účelem identifikace produktů elektrooxidace.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Příprava a optimalizace uhlíkových kompozitních elektrod

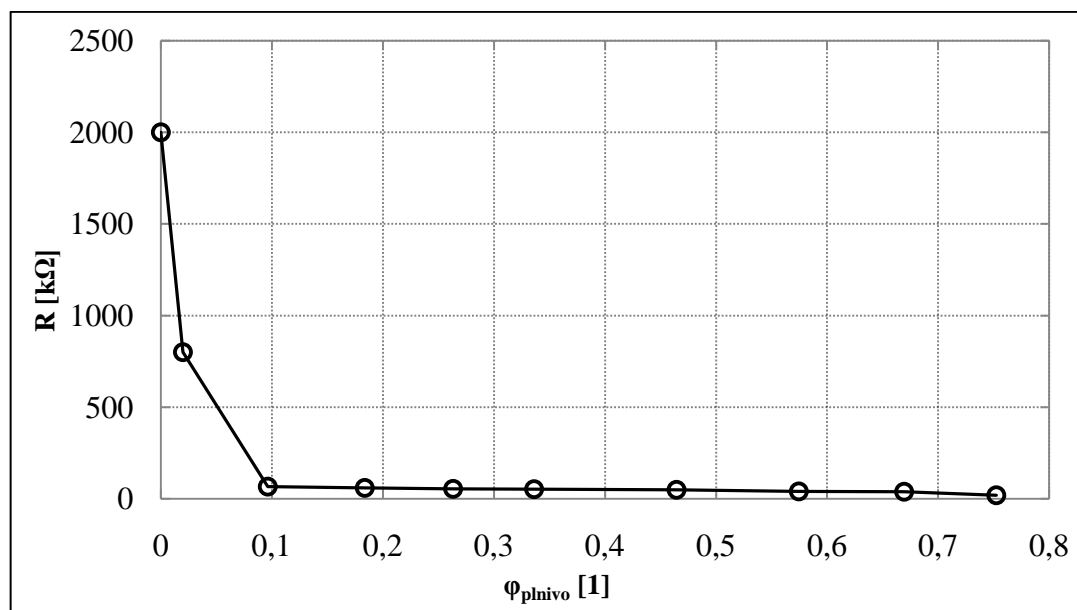
Pevnost v tlaku po 14 dnech (P_{14}) byla změřena pro všechny připravené směsi obsahující aktivní uhlí (AU).



Obr. 19. Závislost pevnosti v tlaku po 14 dnech na objemovém zlomku AU

Na **obr. 19** je zobrazena závislost pevnosti v tlaku po 14 dnech na objemovém zlomku plniva (aktivní uhlí). Je patrné, že pevnost klesá s rostoucím objemovým zlomkem plniva ve směsi. Ve směsi, kde nebylo přítomno žádné aktivní uhlí, byla pevnost největší a dosahovala hodnoty více než 25 MPa. S přibývajícím množstvím aktivního uhlí pevnost postupně klesala. Při 33,6 % objemu AU ve směsi činila hodnota P_{14} již pouze 1,7 MPa. U směsí s objemem AU větším než 46 % nebyla již naměřena žádná hodnota pevnosti.

Jelikož aktivní uhlí patří obecně mezi vodivé materiály, bylo důležité zjistit, jakým způsobem se mění odpor, resp. vodivost v závislosti na složení připravených směsí.



Obr. 20. Závislost elektrického odporu na objemovém zlomku AU

Na **obr. 20**, který zobrazuje závislost elektrického odporu na objemovém zlomku aktivního uhlí, můžeme vidět, že elektrický odpor klesá s rostoucím obsahem AU ve směsi. Nejvyšší hodnota odporu byla naměřena pro směs, která neobsahovala žádné plnivo a elektrický odpor této směsi činil 2000 kΩ. Již při 2 % objemu AU ve směsi, došlo k výraznému poklesu odporu na 800 kΩ. Od třetí směsi, jejíž odpor byl 66 kΩ, klesal již elektrický odpor velmi pozvolna až na hodnotu 20 kΩ u směsi s objemovým zlomkem AU $\phi=75$ %. Tato závislost potvrzuje skutečnost, že při zvyšování obsahu vodivého aktivního uhlí dochází ke snižování elektrického odporu. Nejprve klesá odpor směsi velmi rychle, ale od určité hodnoty objemu AU ve směsi (v našem případě $\phi = 9$ %) dochází jen k velmi pozvolnému poklesu.

Veličiny jako jsou elektrický odpor nebo elektrická vodivost závisí na délce l a průřezu S . Proto nelze tyto veličiny použít pro charakterizování vodivých vlastností materiálů. Pro tento účel je vhodnější použít měrný odpor ρ nebo měrnou vodivost κ , jelikož obě tyto veličiny jsou vztaženy k jednotkové délce a jednotkovému průřezu vodiče.

Po vyhodnocení všech získaných výsledků jsme dospěli k závěru, že jako vhodné elektrody pro anodickou oxidaci barviv jsou ty, jejichž elektrický odpor je malý (tzn., že vodivost je vysoká). Z **obr. 20** je patrné, že nízkých hodnot odporů dosahují směsi s objemovým zlomkem aktivního uhlí větším než 0,8, proto pro vlastní experimenty se syntetickými barvivy byly použity grafitové elektrody, které tuto podmínku splňují.

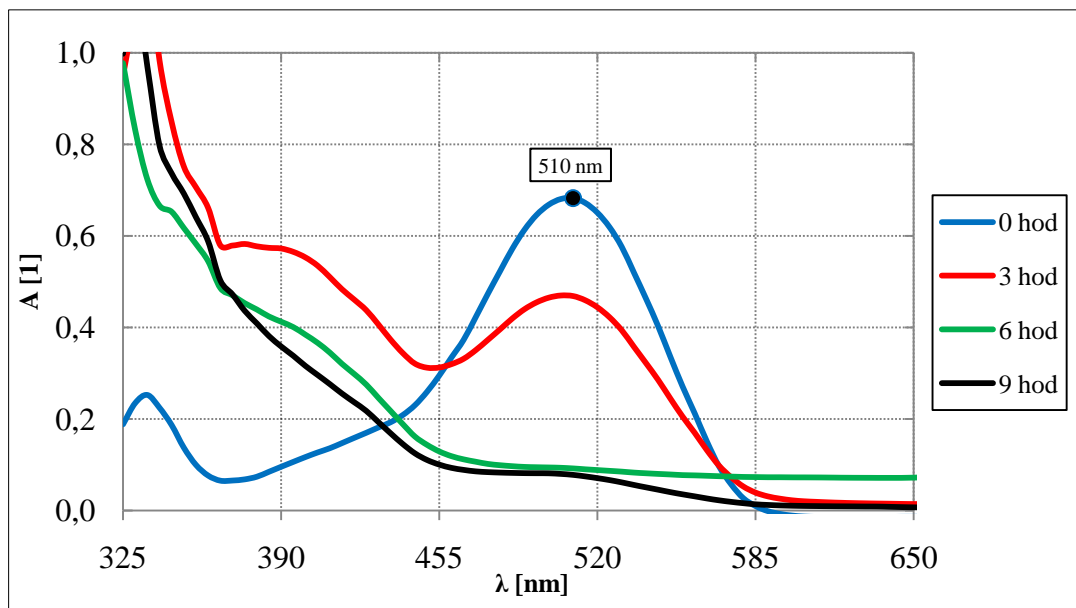
5.2 Odstraňování barviv v dávkovém uspořádání aparatury

5.2.1 Porovnání změn absorpčních spekter barviv v závislosti na době oxidace

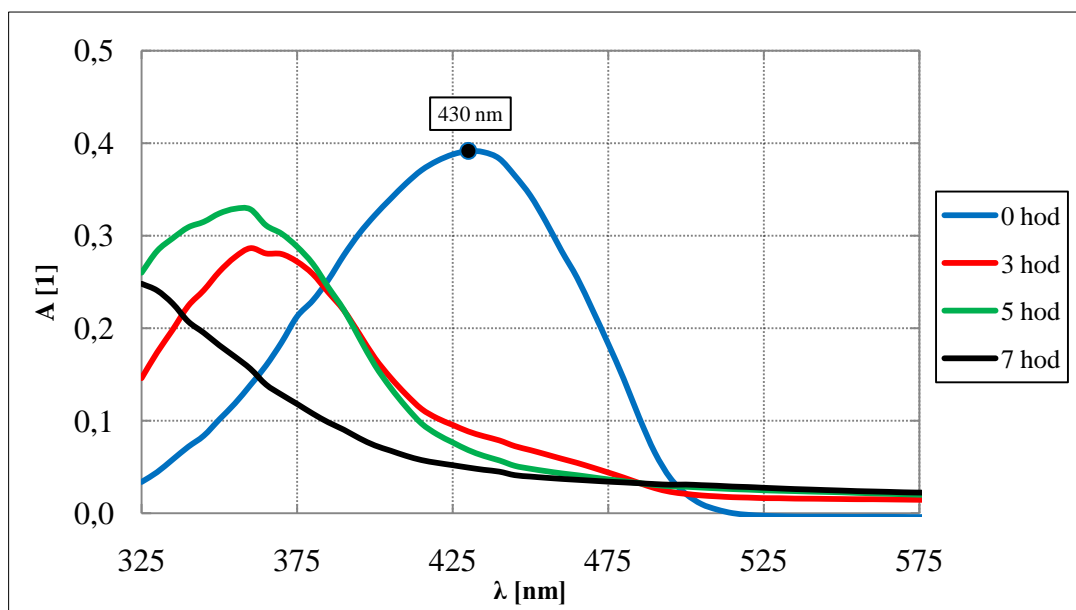
Pro každý odebraný vzorek barviva bylo u dávkového uspořádání experimentu měřeno též absorbanční spektrum v rozsahu vlnových délek 325-800 nm. Na **obr. 21-24** jsou zobrazeny změny spekter testovaných barviv v závislosti na době oxidace. V každém grafu jsou zachyceny závislosti absorbance na vlnové délce pro čas $t = 0$ hodin s vyznačeným maximum. Tyto roztoky byly měřeny ještě před vlastní oxidací. Dále jsou pak zachyceny spektra proměřená po určité době pokusu (červená, zelená křivka), černá křivka poté přísluší spektru odbarveného roztoku po již proběhnutém degradačním procesu.

Z naměřených údajů a sestrojených grafů lze vyčíst, že s rostoucí dobou oxidace a se zvyšující se účinností odbarvování roztoku dochází ke změnám absorpčních spekter a posouvání absorpčních maxim k jiným vlnovým délkám. Tato skutečnost je vidět na **obr. 21** u červeného barviva *ponceau 4R*, kdy původní maximum naměřené v čase 0 hodin (při 510 nm) se postupně snižuje, zatímco dochází k vysokému nárůstu absorbance v oblasti vlnových délek pod 325 nm a níže. Tento prudký nárůst by mohl být způsobem vznikem rozkladných produktů, jež silně absorbují a jsou detekovatelné při vlnových délkách ultrafialového záření. Obdobný průběh můžeme sledovat u odbarvování roztoku *brilantní modři FCF* (**obr. 23**), při kterém dochází ke snižování absorbančního maxima vlnové délky 630 nm až do jeho vymizení po 9 hodinách pokusu a opětovnému nárůstu absorbance při nižších vlnových délkách.

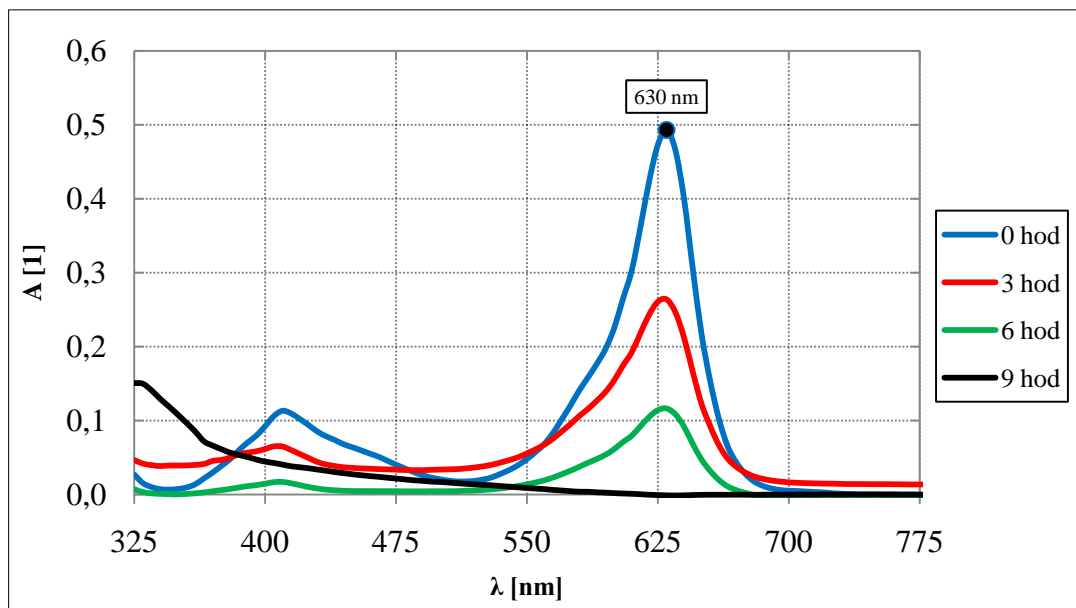
Naopak u žlutého barviva *tartrazin* (**obr. 22**) dochází k jiným změnám ve spektru. Již po třech hodinách pokusu dochází k přesunu maxima z $\lambda = 430$ nm na vlnovou délku okolo 350 nm, což by mohlo být způsobeno vznikem určitého meziprojektu, absorbujícího v této oblasti. Nicméně i tento produkt by mohl být posléze alespoň zčásti rozložen, protože po 7 hodinách nastal pokles absorbance při 350 nm, a naopak začíná růst absorbance v oblasti pod 325 nm. Poslední zkoumané barvivo, oranžová *žlut' SY*, vykazuje podobný průběh absorbančních spekter jako první dvě popsané sloučeniny (**obr. 24**).



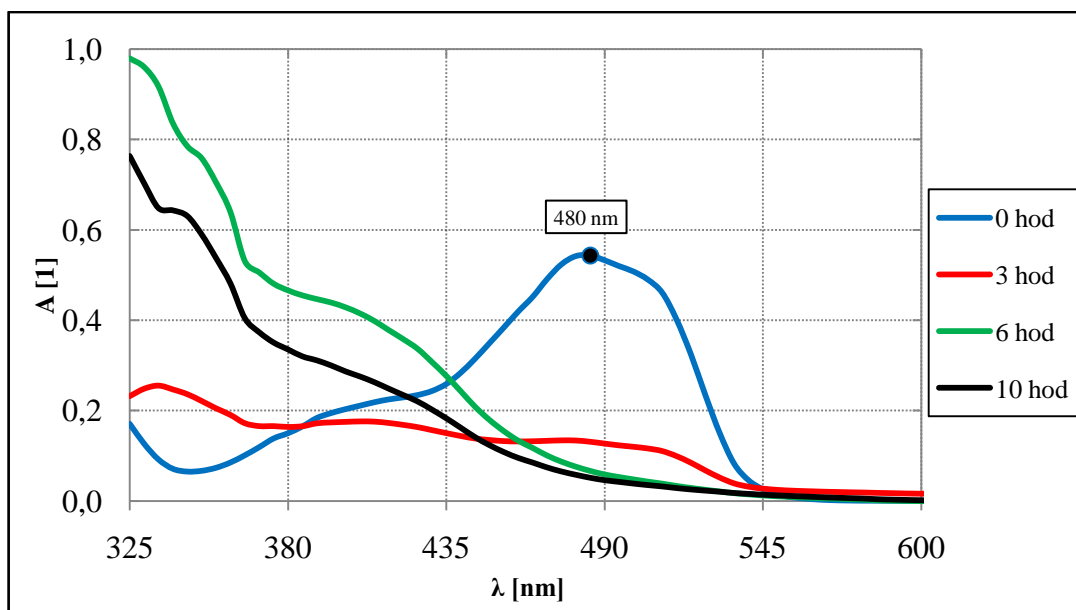
Obr. 21. UV/VIS spektra barviva ponceau 4R v závislosti na době oxidace



Obr. 22. UV/VIS spektra barviva tartrazin v závislosti na době oxidace



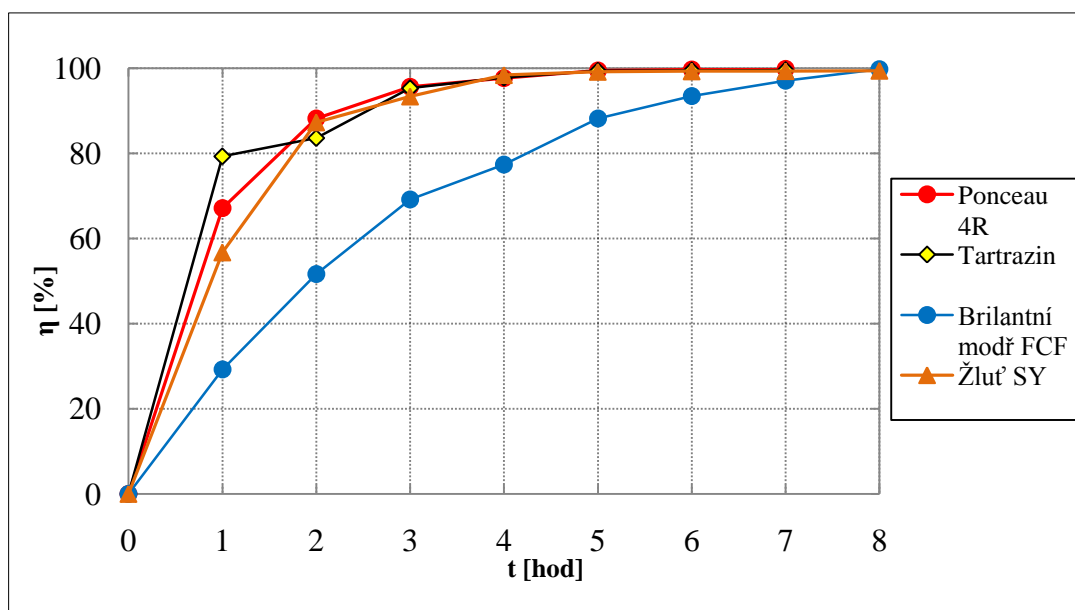
Obr. 23. UV/VIS spektra barviva *brilantní modř FCF* v závislosti na době oxidace



Obr. 24. UV/VIS spektra barviva *žlutá SY* v závislosti na době oxidace

5.2.2 Vliv struktury barviva na účinnost jeho odstranění

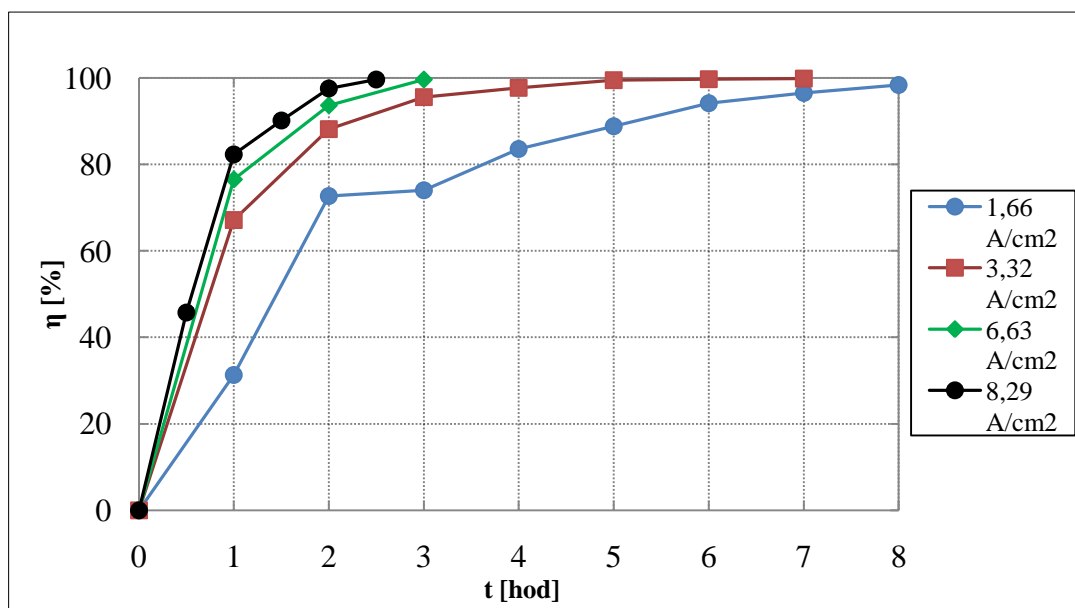
Pro porovnání rychlosti a účinnosti odstraňování testovaných látek probíhala anodická oxidace organických barviv za stejných podmínek. Na **obr. 25** jsou zobrazeny závislosti účinnosti odbarvení na čase pro jednotlivá barviva.



Obr. 25. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro jednotlivá barviva při dávkovém uspořádání ($j = 3,32 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $c_r = 0,12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

Z **obr. 25** je patrné, že odstraňování barviva *brilantní modř FCF* probíhalo nejpomaleji. Zatímco u zbylých tří sloučenin se po 4 hodinách oxidace účinnost odbarvení pohybovala mezi 97-98 % a roztoky byly již téměř čiré, tak u modrého barviva dosáhla účinnost hodnoty přibližně 77 % a k úplnému odbarvení roztoku došlo až po 7-8 hodinách. Velmi podstatný rozdíl můžeme vidět, pokud porovnáme účinnosti jednotlivých barviv v čase $t = 1$ hod. Pro žlutý *tartrazin* dosáhla účinnost hodnoty téměř 80 %, pro *ponceau 4R* 67 %, pro azobarvivo *žlut' SY* přibližně 58 % a nejmenší odbarvení bylo zjištěno u *brilantní modři*, a to pouze necelých 30 %. Z naměřených údajů lze říct, že zatímco odstraňování tří azobarviv probíhalo přibližně stejnou rychlostí, tak *brilantní modř FCF*, patřící do skupiny derivátů odvozených trifenyl(aryl)methanu, se svou účinností od zbylých barviv podstatně lišila, jelikož doba potřebná k odbarvení roztoku byla přibližně dvojnásobná.

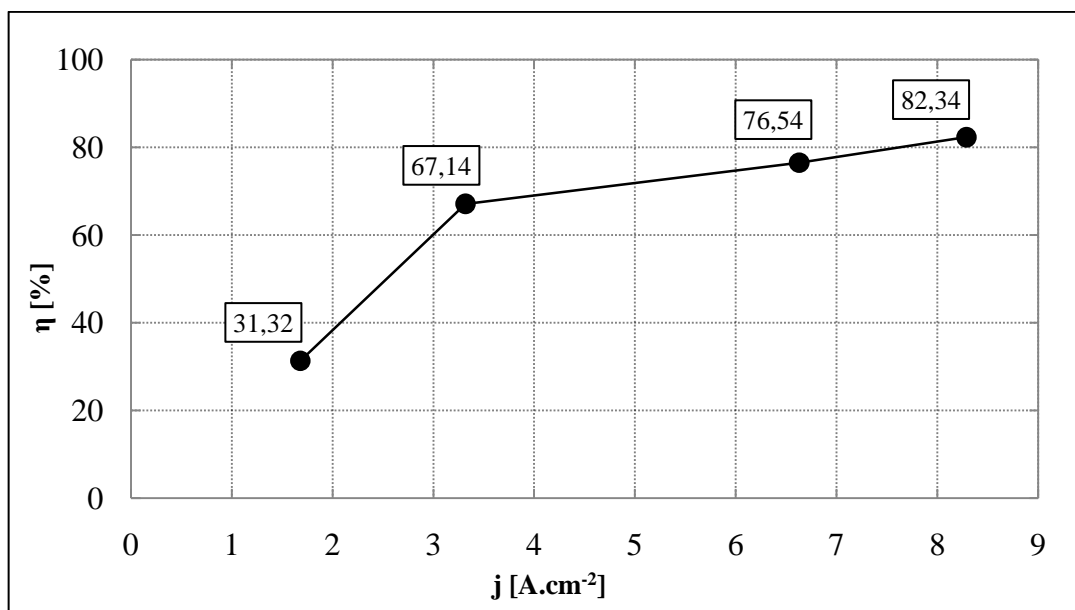
5.2.3 Vliv proudové hustoty na oxidaci barviv



Obr. 26. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro různé hodnoty proudové hustoty (*ponceau 4R*)

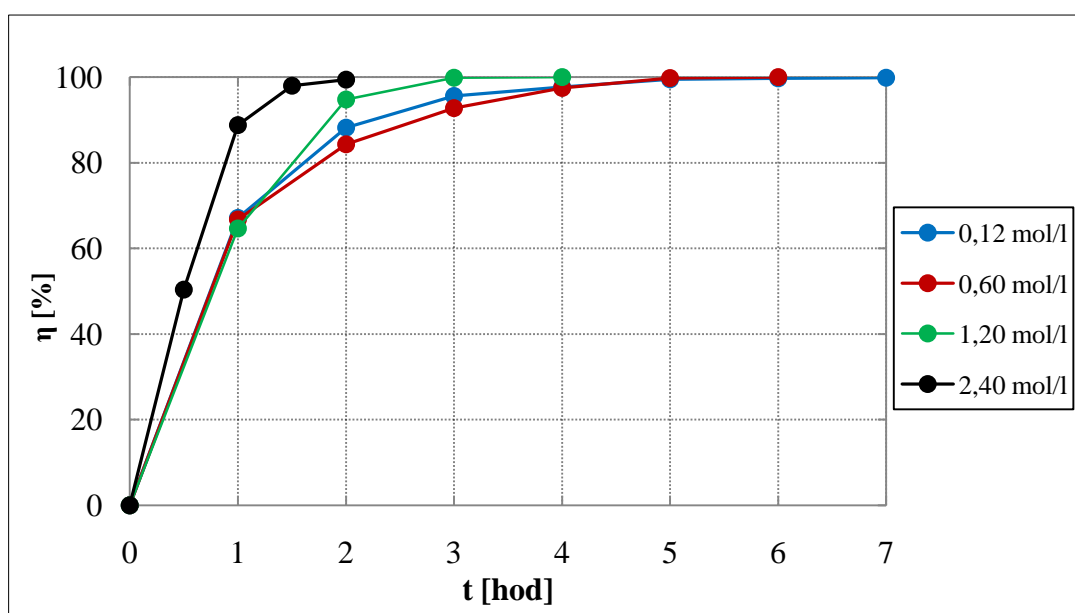
Z **obr. 26** je patrné, že účinnost a rychlost odbarvení barviva *ponceau 4R* velmi výrazně závisí na proudové hustotě. Zatímco při $j = 1,66 \text{ A.cm}^{-2}$ dochází k účinnosti odbarvení vodného roztoku z více jak 98 % až po 8 hodinách oxidace, tak při dvojnásobné hodnotě proudové hustoty ($3,32 \text{ A.cm}^{-2}$) je tato doba již pouze poloviční (4 hodiny). Při $j = 6,63 \text{ A.cm}^{-2}$ nastává ještě rychlejší odbarvování roztoku, 99 % účinnosti bylo docíleno po 3 hodinách. Nejvyšší rychlost odbarvování roztoku byla pozorována u pokusu, kdy na elektrodách byla proudová hustota $8,29 \text{ A.cm}^{-2}$. Výsledky těchto experimentů ukazují skutečnost, že rychlost a účinnost odbarvení roztoku barviva *ponceau 4R* se zvyšuje s rostoucí proudovou hustotou. Tento poznatek je pro úplnost ještě doplněn grafem závislosti účinnosti odbarvení na proudové hustotě po 1 hodině anodické oxidace, který je zobrazen na **obr. 27** a na kterém je vidět, že zatímco při $j = 1,66 \text{ A.cm}^{-2}$ byla dosažena hodnota $\eta = 31,32 \%$, tak při proudové hustotě přibližně čtyřikrát větší ($j = 8,29 \text{ A.cm}^{-2}$) činila účinnost odbarvení barviva *ponceau 4R* 82,34 %.

Při prováděných pokusech byla též pozorována skutečnost, že s rostoucí proudovou hustotou elektrod docházelo k rychlejšímu rozpadání uhlíkové anody.



Obr. 27. Závislost účinnosti odbarvení na proudové hustotě po 1 hodině oxidace

5.2.4 Vliv koncentrace elektrolytu na oxidaci barviv



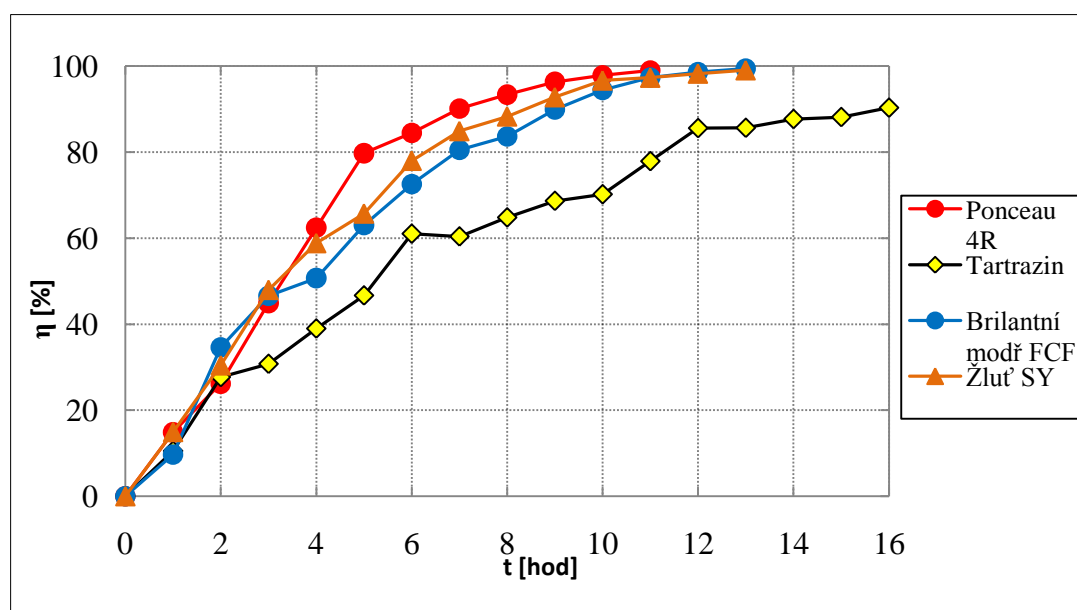
Obr. 28. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro různé koncentrace H_2SO_4 v roztoku (*ponceau 4R*)

Z obr. 28 je vidět, že vliv koncentrace elektrolytu na účinnost odbarvení se ukázal být jako velmi významný. Tato skutečnost není ještě příliš zjevná u dvou nejnižších koncentrací kyseliny sírové, protože jak při $c_r = 0,12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, tak při $c_r = 0,60 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, bylo dosaženo

účinnosti z 98-99 % po 4-5 hodinách oxidace. Lze tedy říci, že rychlost odbarvení barviva *ponceau 4R* při těchto koncentracích H_2SO_4 probíhala přibližně stejně. Nicméně již $c_r = 1,20 \text{ mol.l}^{-1}$ je možné spatřit určitou změnu, jelikož již při 3 hodinách pokusu bylo dosaženo účinnosti odbarvení přes 99 %. Při posledním experimentu, při němž činila koncentrace H_2SO_4 v roztoku $2,40 \text{ mol.l}^{-1}$, byla rychlost oxidace ještě větší, za 1,5 hodiny bylo docíleno $\eta = 98,02 \%$, po další půlhodině dosáhla účinnost již hodnoty $99,43 \%$ a roztok byl čirý. Z provedených pokusů lze říct, že rychlost a účinnost odbarvení azobarviva *ponceau 4R* roste se zvyšující se koncentrací elektrolytu, avšak tento vliv se projeví až při vyšších hodnotách koncentrací H_2SO_4 v roztoku.

5.3 Odstraňování barviv v průtočném uspořádání aparatury

5.3.1 Vliv struktury barviva na účinnost jeho odstranění

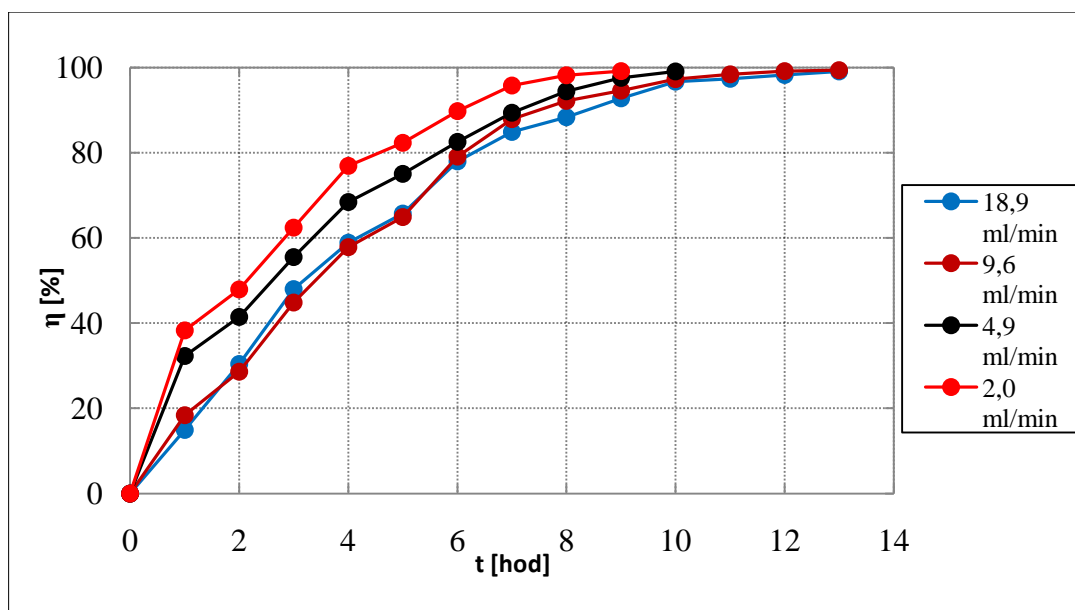


Obr. 29. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro jednotlivá barviva při průtočném uspořádání ($j = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}$, $c_r = 0,09 \text{ mol.l}^{-1}$, $Q = 18,9 \text{ ml.min}^{-1}$)

Na **obr. 29** jsou zobrazeny závislosti účinnosti odbarvení na čase pro čtyři potravinářská barviva za konstantních podmínek. Z grafu je patrné, že rychlosti a účinnosti odbarvení roztoků jednotlivých sloučenin se liší. Jako barvivo s nejmenší rychlostí odbarvení se ukázal být žlutý *tartrazin*, který po 16 hodinách oxidace dosáhl účinnosti pouze necelých 91 %. Pokud srovnáme zbývající tři barviva, pak velmi podobný průběh křivek můžeme

pozorovat u oranžové žluti SY a modré brilantní modři FCF, jelikož obě dvě dosáhly $\eta \geq 99\%$ mezi 12-13 hodinami provádění experimentů. Nejrychlejší odbarvení roztoku pak bylo zjištěno u azobarviva ponceau 4R, protože již v čase $t = 11$ hod činila účinnost odbarvení 98,97 %.

5.3.2 Vliv průtoku roztoku na oxidaci barviv



Obr. 30. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro různé průtoky roztoků (žlut' SY)

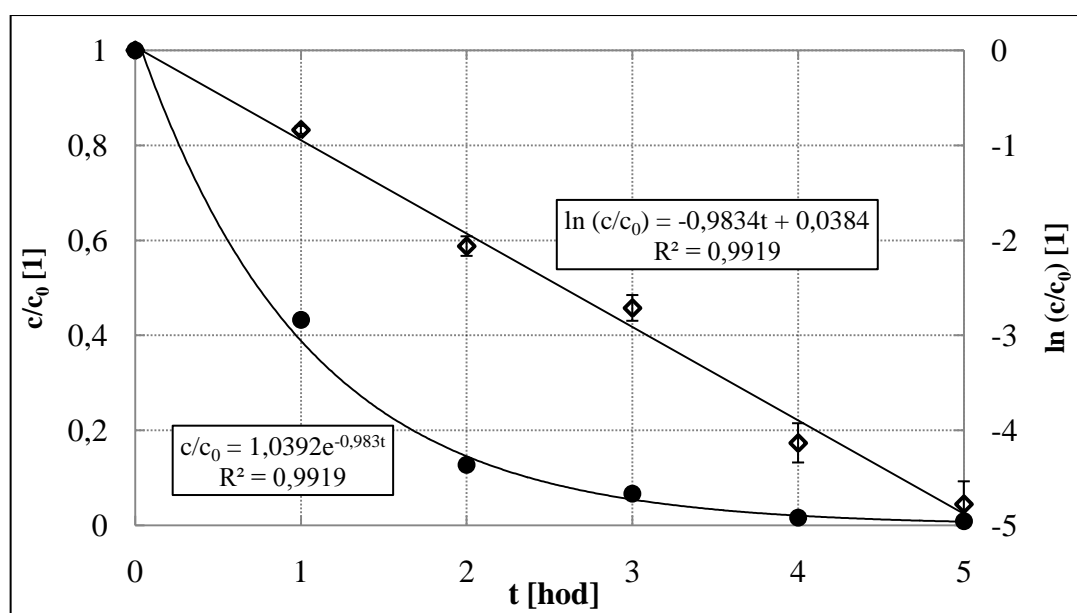
Na **obr. 30** můžeme vidět vliv průtoku (resp. doby zdržení) roztoku barviva žlut' SY průtočnou celou na rychlost odbarvení. Pro nejvyšší dva průtoky, tj. $18,9 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a $9,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, jsou vynesené křivky v grafu téměř totožné, což znamená, že rychlost odbarvení byla velmi podobná ($\eta \geq 99\%$ bylo dosaženo mezi 12-13 hodinami oxidace). Ovšem v případě, kdy byl průtok snížen na $4,9 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a doba zdržení roztoku v cele činila 48 minut, je vidět, že dochází ke zvýšení rychlosti odbarvení ve srovnání s předešlými dvěma experimenty. Účinnost odbarvení z 99 % byla při průtoku $4,9 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ dosažena již po 10 hodinách. Z výsledků je patrné, že se snižujícím se průtokem (tzn. se zvyšující se dobou zdržení barviva v cele) se zvyšuje rychlost a účinnost odbarvení roztoku. Toto tvrzení je podpořeno ještě čtvrtým pokusem, při kterém byl průtok snížen již pouze na $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\tau = 120,5 \text{ min}$). Doba potřebná k dosažení $\eta \geq 99\%$ trvala 8-9 hodin. Z uvedených výsledků měření vyplývá, že zvýšení rychlosti odbarvení v důsledku snížení průtoku by moh-

lo být způsobeno faktem, že při malém průtoku je syntetická sloučenina v kontaktu s uhlíkovou elektrodou mnohem delší dobu, a tudíž anodická oxidace, jenž probíhá na jejím povrchu a která je zodpovědná za degradaci barviva, může probíhat mnohem častěji s příslušným objemem roztoku než při vyšších průtocích.

5.4 Reakční mechanismus elektrochemického odstraňování barviv

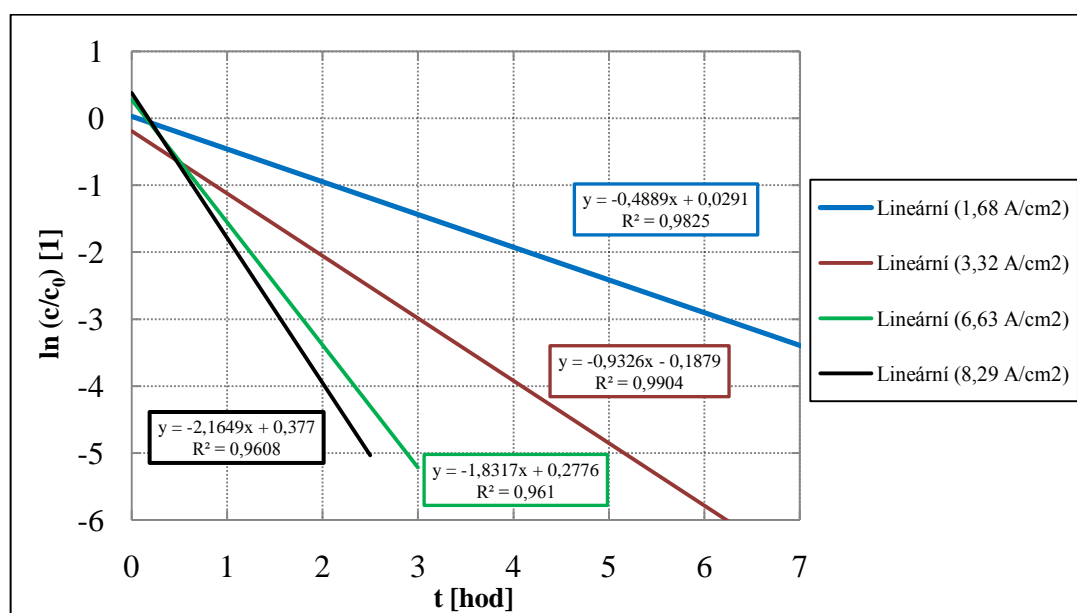
Pro porovnání jednotlivých experimentů z hlediska reakční kinetiky bylo potřeba zjistit rychlostní konstanty, představující měrné reakční rychlosti. Za předpokladu, že všechny prováděné pokusy jsou reakcemi 1. řádu (rychlost je přímo úměrná koncentraci příslušného barviva), je rychlostní konstanta určena směrnicí lineární závislosti $\ln(c/c_0)$. Skutečnost, že experimentálně zjištěné koncentrace v čase t v závislosti na c_0 poskytují lineární přímku, svědčí o tom, že studované reakce jsou skutečně prvního řádu.

Na *obr. 31* je pro názornost uveden graf závislosti poměru koncentrace c/c_0 na době pokusu a jemu odpovídající přímková závislost $\ln(c/c_0) = f(t)$ anodické oxidace barviva žlut' SY v dávkovém uspořádání při podmínkách: $j = 3,32 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $c_r = 0,12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Z obrázku je patrné, že závislost $\ln(c/c_0)$ na čase nabývá lineární závislosti, tudíž studovaná anodická oxidace je pravděpodobně reakcí 1. řádu a příslušná rychlostní konstanta reakce je poté dána směrnicí $k = 0,9834 \text{ s}^{-1}$.



Obr. 31. Závislosti $c/c_0 = f(t)$ a $\ln(c/c_0) = f(t)$ pro barvivo žlut' SY

Výše uvedené grafické znázornění bylo provedeno u všech experimentů v dávkovém i průtočném uspořádání a pomocí rychlostních konstant byly porovnány jednotlivé pokusy mezi sebou z hlediska reakční kinetiky. Jako příklad grafického znázornění jsou na **obr. 32** uvedeny závislosti $\ln(c/c_0)$ na čase pro oxidaci červeného barviva *ponceau 4R* při různých hodnotách proudové hustoty v dávkovém uspořádání aparatury. Z obrázku lze vidět, že s rostoucí proudovou hustotou dochází ke zvyšování rychlostní konstanty reakce. Zatímco při pokusu s $j = 1,68 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ nabývá rychlostní konstanta hodnoty $0,4889 \text{ s}^{-1}$, tak při dvojnásobné proudové hustotě je $k = 0,9326 \text{ s}^{-1}$, což znamená, že příslušná anodická oxidace barviva *ponceau 4R* za daných podmínek probíhá téměř s dvojnásobnou rychlostí. Největší konstanta $k = 2,1649 \text{ s}^{-1}$ byla zjištěna pro experiment s nejvyšší proudovou hustotou. Jelikož konstanta k je dána směrnicí přímkové závislosti $\ln(c/c_0) = f(t)$, je zřejmé, že čím větší bude konstanta reakce, tím rychlejší je i samotná reakce.



Obr. 32. Závislosti $\ln(c/c_0) = f(t)$ pro různé proudové hustoty

Hodnoty rychlostních konstant pro všechny provedené experimenty jak v dávkovém, tak průtočném uspořádání, jsou zobrazeny v **tab. 7**, resp. v **tab. 8**.

Tab. 7. Hodnoty rychlostních konstant experimentů v dávkovém uspořádání

Barvivo	j [A.cm ⁻²]	c_r [mol.l ⁻¹]	k [s ⁻¹]
Ponceau 4R	3,32	0,12	0,9326
Tartrazin	3,32	0,12	0,7946
Brilantní modř	3,32	0,12	0,4892
Žlutí SY	3,32	0,12	0,9834
Ponceau 4R	1,68	0,12	0,5027
Ponceau 4R	3,32	0,12	0,9326
Ponceau 4R	6,63	0,12	1,8317
Ponceau 4R	8,29	0,12	2,1649
Ponceau 4R	3,32	0,12	0,9326
Ponceau 4R	3,32	0,60	1,1309
Ponceau 4R	3,32	1,20	2,1977
Ponceau 4R	3,32	2,40	2,7095

Z **tab. 7** je patrné, že při anodické oxidaci čtyř testovaných organických barviv za konstantních podmínek ($j = 3,32$ A.cm⁻², $c_r = 0,12$ mol.l⁻¹) byla nejvyšší rychlostní konstanta dosažena při pokusu se žlutí SY ($k = 0,9834$ s⁻¹). Pro červené ponceau 4R bylo $k = 0,9326$ s⁻¹, pro tartrazin $0,7946$ s⁻¹ a jako nejpomaleji probíhající reakce se ukázala být oxidace modrého barviva brilantní modř FCF s konstantou $0,4892$ s⁻¹.

Při experimentech, zaměřených na vliv proudové hustoty na rychlost oxidace barviva ponceau 4R, je vidět, že se zvyšující se proudovou hustotu roste i rychlostní konstanta příslušné reakce. Při $j = 1,68$ A.cm⁻² byla konstanta rovna pouze $0,5027$ s⁻¹, zatímco při proudové hustotě $8,29$ A.cm⁻² dosáhla rychlostní konstanta hodnoty $k = 2,1649$ s⁻¹. Stejnou tendenci v rostoucích hodnotách konstant lze spatřit při pokusech, kdy proměnnou byla koncentrace kyseliny sírové, protože s rostoucí c_r v roztoku probíhá anodická oxidace barviva rychleji.

Tab. 8. Hodnoty rychlostních konstant experimentů v průtočném uspořádání (při konstantní $j = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}$ a $c_r = 0,09 \text{ mol.l}^{-1}$)

Barvivo	$Q \text{ [ml.min}^{-1}\text{]}$	$k \text{ [s}^{-1}\text{]}$
Ponceau 4R	18,9	0,4169
Tartrazin	18,9	0,1483
Brilantní modř	18,9	0,3707
Žlut' SY	18,9	0,3600
Žlut' SY	9,6	0,4107
Žlut' SY	4,9	0,4310
Žlut' SY	2,0	0,5091

Při porovnání hodnot rychlostních konstant v průtočném uspořádání s hodnotami konstant v uspořádání dávkovém je vidět, že v průtočném systému anodické oxidace nabývají konstanty mnohem menších hodnot. To lze jednoznačně vysvětlit tím, že zatímco při statických experimentech měl zásobní roztok barviva vždy objem 150 ml, tak při průtočných pokusech byl objem reakční směsi 500 ml. Proto nelze porovnávat reakce v obou systémech mezi sebou, jelikož nebyly dodrženy stejné podmínky. Pokud ale porovnáme hodnoty konstant barviv v rámci dynamického uspořádání za konstantních podmínek ($Q = 18,9 \text{ ml.min}^{-1}$), lze říci, že nejrychleji probíhala oxidace barviva *ponceau 4R*, s velmi podobnou rychlostí docházelo k odbourávání *brilantní modři FCF* a *žluti SY*, a jako nejpomalejší reakce se ukázala být oxidace žlutého *tartrazinu*.

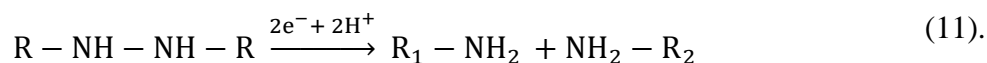
Pro zjištění, zda probíhají při elektrolýze barviva u povrchu elektrody oxidační nebo redukční reakce, byla použita cyklická voltametrie. Tato metoda, odvozená od klasické polarografie, spočívá v elektrolýze zkoumaného roztoku látky, který je podroben potenciálu vloženému na elektrody způsobem, při kterém dochází k lineárnímu zvyšování potenciálu od počátečního ke zlomovému (tzv. dopředný scan), a poté je též lineárně snižován k potenciálu konečnému (scan zpětný). Průběh potenciálu má pilový charakter. Dopředný a zpětný scan pak dohromady tvoří jeden cyklus. Výsledkem celého experimentu je závislost proudu protékajícího soustavou na vloženém napětí, tzv. voltamogram, který může být zdrojem informací o charakteru elektrodového procesu a částečně i o složení elektrolyzovaného roztoku. Moderní přístroje používají tříelektrodové zapojení elektrod, kdy kromě pracovní a srovnávací je přítomna ještě elektroda pomocná. Mezi pomocnou a pracovní

elektrodou prochází proud, zatímco vůči srovnávací je nastavován potenciál pracovní elektrody [48].

Z prostudované literatury vyplývá skutečnost, že při odstraňování organických azobarviv z roztoku pomocí elektrolýzy dochází na příslušných strukturách výhradně k redukčním reakcím, které jsou následně zodpovědné za odbarvování roztoku. Vlastní redukční mechanismus probíhá tak, že v prvním kroku vzniká z původní azosloučeniny sloučenina obsahující skupinu hydrazo:

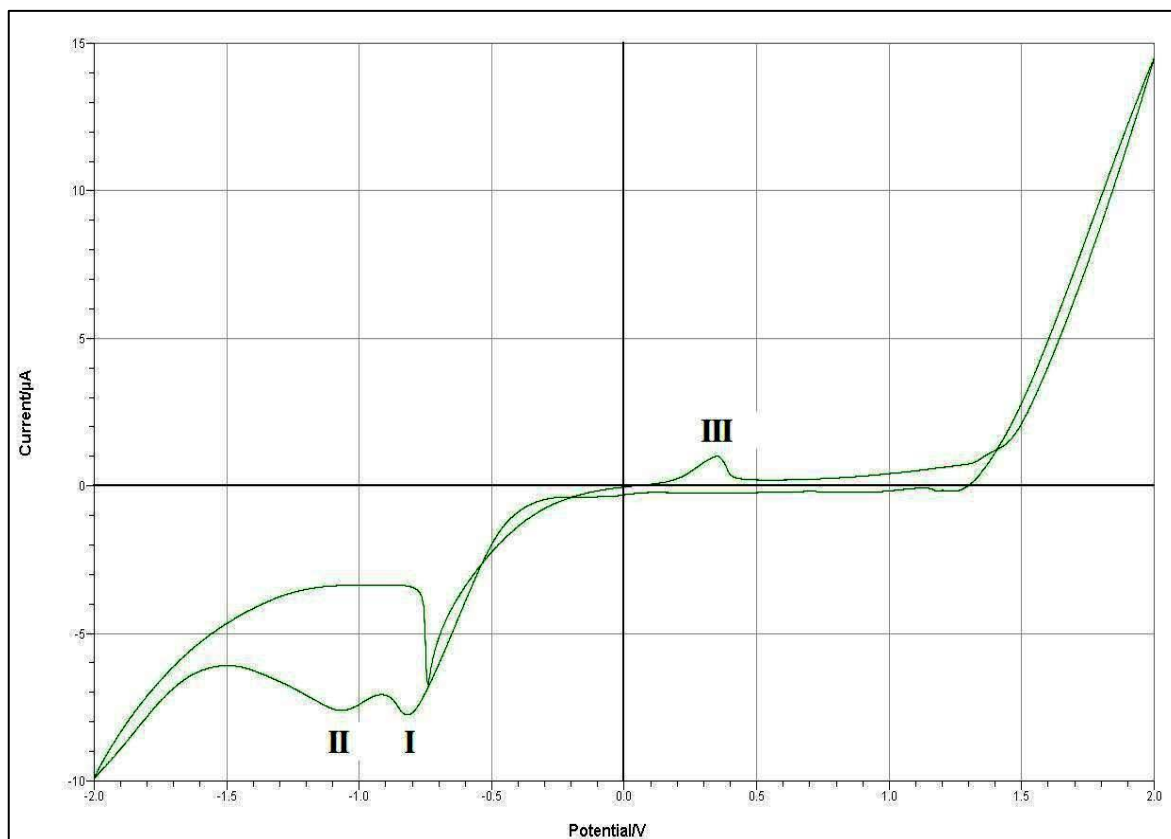


Vzniklá sloučenina není již obvykle barevná, nicméně struktura původního azobarviva ještě není zcela rozložena. V druhém kroku následuje rozpad příslušné hydrazosloučeniny na dva primární aminy:



Pokud proběhne rozklad azobarviva až na dvě nové sloučeniny obsahující aminoskupiny, je již barvivo nenávratně rozloženo [49-51].

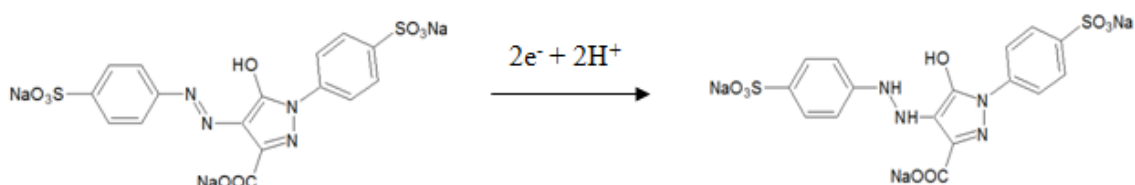
Při bližším prozkoumání struktury tartrazinu se dá říct, že k redukčním mechanismům by mohlo odcházet pravděpodobně na třech místech molekuly, kterými jsou vazby C=C, C=N a N=N. Nicméně vazba N=N je nejvíce citlivá vůči redukci (je to bazické místo vhodné pro navázání akceptorů protonů) a navíc k ní dochází při nižších potenciálech než u ostatních dvou. Tyto poznatky vedly k premise, že redukční (a zároveň dekolorizační) krok tartrazinu je uskutečňován na dvojně vazbě N=N [52, 53].



Obr. 33. Cyklický voltamogram barviva *tartrazin* (potenciál vztažený vůči SCE)

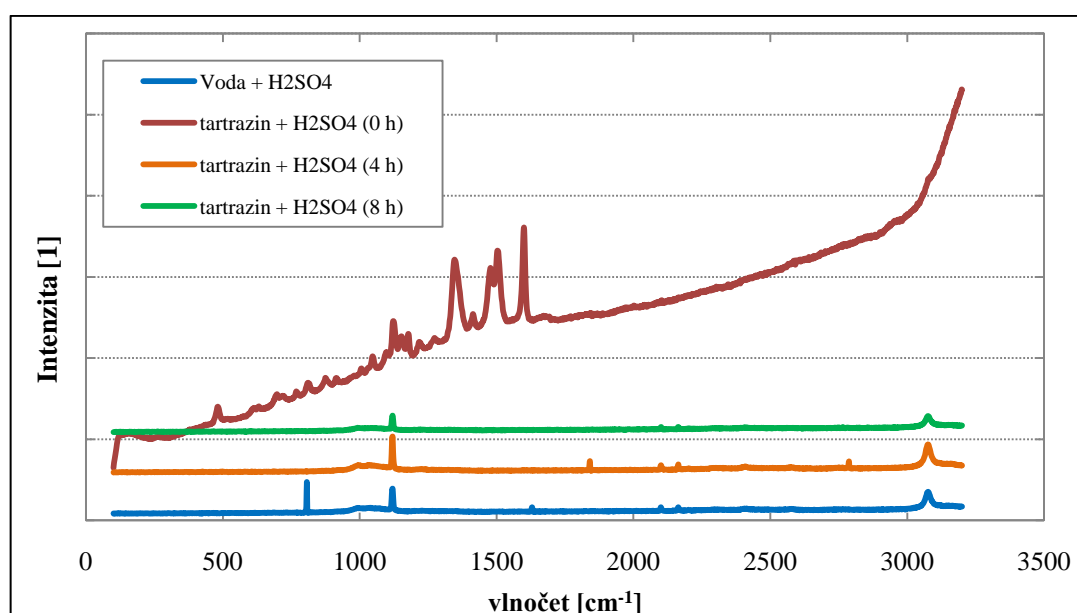
Na **obr. 33**, zobrazující závislost proudu na vloženém napětí, je vidět, že k určitým elektrodovým dějům dochází v oblasti potenciálu od -0,7 V do -1,2 V. Potenciál je vztažený vůči nasycené kalomelové elektrodě. Tyto děje jsou představovány dvěma katodickými píky s označením **I** a **II**. Dále je pak patrné, že v oblasti kladného potenciálu, kolem hodnoty cca 0,3-0,4 V, je zachycen ještě jeden pík s označením **III**. Pokud porovnáme získané výsledky z analýzy CV s dostupnou literaturou, tak pravděpodobně dochází k dvouelektronové dekolorizaci barviva. Katodické píky v oblasti záporného potenciálu (**I** a **II**) zřejmě představují dva elektrodové redukční děje probíhající na vazbě N=N za vzniku nové sloučeniny obsahující hydrazo vazbu. Vznik této látky by odpovídal pozorování při provádění experimentů s organickými barvivy, kdy po proběhlé oxidaci došlo k odbarvení roztoku, což by mohlo právě souviset se vznikem hydrazosloučeniny. Výsledky CV též prokazují, že v roztoku tartrazinu se vyskytovala jak redukovaná, tak i oxidovaná forma, protože v oblasti $E = 0,3-0,4$ V se vyskytuje jeden pík (**III**), který naznačuje oxidační děj. Jelikož redukovaná a oxidovaná forma na sebe plynně navenavazují, tvoří soustava ireverzibilní systém.

Po vyhodnocení všech poznatků a závěrů tak bylo navrženo schéma dvouelektronové de-kolorizace barviva tartrazin, kdy z původního azobarviva adicí protonů na N=N vazbu vzniká sloučenina obsahující hydrazo skupinu. Reakce je zobrazena na **obr. 34**.



Obr. 34. Dvouelektronová de-kolorizace tartrazinu

Jako doplněk pro studium průběhu elektrochemické oxidace žlutého barviva tartrazin byla provedena Ramanova spektroskopie. Principem této spektrální metody je měření rozptýleného záření, které vzniká interakcí monochromatického záření z oblasti viditelné až blízké infračervené s molekulami vzorku za současné změny jejich vibračních a rotačních stavů [54]. Ramanova spektra všech proměřených vzorků jsou zobrazena na **obr. 35**.



Obr. 35. Ramanova spektra barviva tartrazin a slepého vzorku

Pokud srovnáme proměřené spektrum *tartrazinu* v čase $t = 0$ hod s prostudovanou literaturou, lze tvrdit, že v oblasti kolem vlnočtu $1340\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ se vyskytují charakteristické píky sloučeniny, především pík dvojné vazby $\text{N}=\text{N}$, nacházející se při vlnočtu 1365 cm^{-1} [55]. S přibývajícím dobou oxidace však postupně dochází redukci na dvojně vazbě a tudíž i zaniká charakteristický pík. Jak je vidět z grafu, tak závislosti intenzity na vlnočtu pro vzorky odebrané v čase $t = 4$ hod a $t = 8$ hod se prakticky neliší od závislosti slepého vzorku (voda + H_2SO_4), což znamená, že již po 4 hodinách oxidace azobarviva klesla koncentrace látky pod mez detekce. Nicméně i tento fakt svědčí o již dříve zmíněné skutečnosti, že dochází k redukci dvojné vazby $\text{N}=\text{N}$ za vzniku nové sloučeniny (s největší pravděpodobností látky s hydrazo vazbou), která již není barevná a vodný roztok je tak dekolorizován.

ZÁVĚR

Principem práce bylo provést anodickou oxidaci pomocí kompozitní uhlíkové elektrody u čtyř komerčně dostupných syntetických potravinářských barviv – *ponceau 4R*, *tartrazin*, *brilantní modř FCF* a *žlut' SY*. Oxidace sloučenin byla prováděna jak v dávkovém, tak v průtočném uspořádání, při kterém zkoumaný roztok barviva neustále cirkuloval. V první části práce bylo úkolem zjistit, jak rychlost a účinnost odbarvení vodného roztoku ovlivňují příslušné podmínky experimentu, kterými byly: struktura barviva, koncentrace elektrolytu, proudová hustota a průtok. Výsledky měření z dávkového uspořádání ukazují, že azobarviva byla odstraňována přibližně stejnou rychlostí, zatímco *brilantní modř FCF* se rychlostí odbarvení poněkud lišila a doba potřebná k dekolorizaci roztoku byla dvojnásobná. Při studiu vlivu proudové hustoty na oxidaci červeného *ponceau 4R* byla nalezena skutečnost, že s rostoucí hodnotou proudové hustoty dochází ke zvyšování rychlosti a účinnosti odbarvení roztoku. Stejným trend v růstu byl pozorován i při studiu vlivu koncentrace elektrolytu, kdy s rostoucí koncentrací kyseliny sírové se opět zvyšuje rychlost a účinnost odbarvení červeného azobarviva. Výsledky experimentů při testování vlivu struktury z uspořádání průtočného se poněkud liší oproti předešlým experimentům. V průtočném systému se jako nejpomaleji odstraňované ukázalo být žluté barvivo *tartrazin*, zatímco *ponceau 4R* dosahovalo nejvyšší rychlosti ze všech čtyř struktur. Vliv průtoku celou byl studován u barviva *žlut' SY*. Tento vliv se ukázal být jako velmi významný, jelikož s rostoucím průtokem, tzn. se zvyšující se dobou zdržení roztoku v průtočné cele, se zvyšovala rychlost i účinnost odbarvení.

Druhou částí práce byl pokus o identifikování produktů anodické oxidace a navržení možné cesty rozkladu žlutého azobarviva *tartrazin*. Výsledky analýz cyklické voltametrie ukazují, že soustava tvoří ireverzibilní systém s dvěma katodickými a jedním anodickým píkem. Při porovnání těchto poznatků s literaturou bylo zjištěno, že ve sloučenině dochází k dvouelektronové redukci na vazbě N=N za vzniku hydrazosloučeniny (vazba NH-NH), která již není barevná, což by vysvětlovalo dekolorizaci roztoku. Jako doplněk k CV byla u *tartrazinu* provedena Ramanova spektrometrie. Ve spektru vzorku před oxidací lze vidět charakteristické píky této sloučeniny, nicméně po 4 hodinách provádění experimentu bylo spektrum prakticky stejné jako slepý vzorek (voda + H₂SO₄) a koncentrace látky klesla pod mez detekce, což potvrzuje skutečnost, že dochází k odstraňování azobarviva a vzniku sloučeniny pravděpodobně obsahující hydrazo vazbu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BORODKIN, V.F. *Chemie organických barviv*. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1987. 368 s.
- [2] ARIENT, J. *Přehled barviv*. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1968. 266 s.
- [3] AVICENNA.CZ [online]. - [cit. 2011-01-20]. *Rubia tinctorum / mořena barvířská*. Dostupné z WWW: <<http://www.avicenna.cz/media/obrazky/20040917-Rubia-tinctorum.jpg>>.
- [4] KOGAN, I. M., ARIENT, J., VANÍČEK, V. *Chemie barviv*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1960. 742 s.
- [5] NEJEZCHLEB, M. *Analýza degradačních produktů organického barviva po rozkladu v diafragmovém výboji* [online]. Brno, 2009. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Ústav chemie a technologie životního prostředí. Dostupné z WWW: <http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=13893>.
- [6] DE.ACADEMIC.RU [online]. 2010 [cit. 2011-01-20]. *Mauvein*. Dostupné z WWW: <<http://de.academic.ru/pictures/dewiki/77/Mauveine-A-2D-skeletal.png>>.
- [7] ACQUAVIVA, S., D'ANNA, E., DE GIORGI, M.L., DELLA PATRIA, A., BARALDI, P. *Physical and Chemical Investigations on Natural Dyes*. Applied Physics A: Materials Science and Processing 100, 2010, 823-828.
- [8] GÁBOVÁ, Z. *Úloha barviv v potravinářském průmyslu* [online]. Zlín, 2007. 57 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Dostupné z WWW: <<http://dspace.knihovna.utb.cz/handle/10563/4155>>.
- [9] FOODADDITIVESWORLD.COM [online]. 2010 [cit. 2011-02-28]. *Ponceau 4r*. Dostupné z WWW: <<http://www.foodadditivesworld.com/articles/ponceau-4r.html>>.
- [10] INDIAMART.COM [online]. - [cit. 2011-02-28]. *Dyes and chemicals*. Dostupné z WWW: <<http://www.indiamart.com/amerindcolours-chemicals/dyes-chemicals.html>>.
- [11] PRUSTY, A.K., TRUPTI, D., NAYAK, A., DAS, N.B. *Colourimetric Analysis and Antimicrobial Study of Natural Dyes and Dyed Silk*. Journal of Cleaner Production 18, 2010, 1750-1756.

- [12] CHEN, G. *Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment*. Separation and Purification Technology, 2004, Vol.38(1), P.11-41 38, 2004, 11-41.
- [13] ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. *Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery*. Catalysis Today, 1999 OCT 15, Vol. 53(1), P.51-59 53, 1999, 51-59.
- [14] DUŠEK, L. *Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály*. Chemické listy [online]. 2010, 104, [cit. 2011-05-04]. s. 846-854. Dostupný z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf>.
- [15] DUŠEK, L. *Pokrokové oxidační procesy vhodné pro čištění odpadních vod*. Chemické listy [online]. 2010, č. 104, [cit. 2011-01-20]. Dostupný z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_06_631-652.pdf>.
- [16] FENDRYCH, A. *Studium kinetiky samovolného rozpadu ozónu ve vodě* [online]. Brno, 2010. 84 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z WWW: <http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=25994>.
- [17] FERNANDEZ, C., SOLEDAD LARRECHI, M., PILAR CALLAO, M. *An Analytical Overview of Processes for Removing Organic Dyes from Wastewater Effluents*. Trends in Analytical Chemistry, Nov, 2010, Vol.29(10), P.1202(10) 29, 2010, 1202.
- [18] BRILLAS, E. et. al. *Wastewaters by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a BDD Anode and Electrogenerated H₂O₂ with Fe(II) and UVA Light as Catalysts*. Portugaliae Electrochimica Acta, 2007, Vol.26(1), P. 15-46 26, 2007, 15-46.
- [19] DUŠEK, L. *Potenciál procesů AOP při čištění průmyslových odpadních vod*. Odpadové fórum. [online]. 2009, [cit. 2011-05-05]. s. 3577-3582. Dostupný z WWW: <<http://www.odpadoveforum.cz/OF2009/CD2009/TextyOF/611.pdf>>.
- [20] DUŠEK, L., CHÝLKOVÁ, J. *Jsou elektrochemické procesy vhodné pro čištění odpadních vod?*. Odpadové fórum [online]. 2010, -, [cit. 2011-01-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.odpadoveforum.cz/OF2010/dokumenty/prispevky/093.pdf>>.
- [21] OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological Treatments for Wastewater Decontamination – A Review*. Science of the Total Environment 2010.
- [22] GAI, K. *Anodic Oxidation with Platinum Electrodes for Degradation of P-xylene in Aqueous Solution*. Journal of Electrostatics 67, 2009, 554-557.

- [23] PARSA, J.B., SHOJAAT, R. *Removal of Organic Dye Pollutants from Wastewater by Electrochemical Oxidation*. *Physics and Chemistry of Liquids* 45, 2007, 479-485.
- [24] BERNARDES, A.M. et al. *Electrochemistry as a Clean Technology for the Treatment of Effluents: The Application of Electrodialysis*. *Metal Finishing* 98, 2000, 52-58.
- [25] TAHAR, N. B., SAVALL, A. *Electrochemical Removal of Phenol in Alkaline Solution. Contribution of the Anodic Polymerization on Different Electrode Materials*. *Electrochimica Acta* 54, 2009, 4809-4816.
- [26] EL-ASHTOUKHY, E.S.Z, AMIN, N.K. *Removal of Acid Green Dye 50 from Wastewater by Anodic Oxidation and Electrocoagulation-A Comparative Study*. *Journal of Hazardous Materials* 179, 2010, 113-119.
- [27] OLEXOVÁ, B. *Vliv elektrolýzy na degradaci vodných roztoků barviv* [online]. Brno, 2009. 32 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Dostupné z WWW: <http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=14449>.
- [28] BALEJ, J. *Elektrochemie a životní prostředí*. Praha: Academia, 1982. 111 s.
- [29] ISRAILIDES, C. J., VLYSSIDES, A.G., MOURAFETI, V.N., KARVOUNI, G. *Olive Oil Wastewater Treatment with the Use of an Electrolysis System*. *Bioresource Technology* 61, 1997, 163-170.
- [30] MUSILOVÁ, J., BAREK, J., PECKOVÁ, K. *Použití diamantových filmových elektrod dopovaných borem pro stanovení organických látek*. *Chemické listy* [online]. 2009, č. 103, [cit. 2011-01-20]. Dostupný z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_06_469-478.pdf>.
- [31] FAOUZI, A.M., NASR, B., ABDELLATIF, G. *Electrochemical Degradation of Anthraquinone Dye Alizarin Red S by Anodic Oxidation on Boron-doped Diamond*. *Dyes and Pigments* 73, 2007, 86-89.
- [32] DOGAN, D., TURKDEMIR, H. *Electrochemical Oxidation of Textile Dye Indigo*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80, 2005, 916-923.
- [33] GOODING, J. J. *Nanostructuring Electrodes with Carbon Nanotubes: A Review on Electrochemistry and Applications for Sensing*. *Electrochimica Acta* 50, 2005, 3049-3060.

- [34] OBREJA, V.V.N. *On the Performance of Supercapacitors with Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Carbon Activated Materials; A Review*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 40, 2008, 2596-2605.
- [35] SANCHIS, C., GHANEM, M.A., SALAVAGIONE, H.J., MORALLÓN, E., BARTLETT, P.N. *The Oxidation of Ascorbate at Copolymeric Sulfonated Poly(aniline) Coated on Glassy Carbon Electrodes*. Bioelectrochemistry 80, 2011, 105-113.
- [36] CORB, I. et al. *Carbon-based Composite Electrodes: Preparation, Characterization and Application in Electroanalysis*. SENSORS 7, 2007, 2626-2635.
- [37] CHOI, S.-M., AWAJI, H. *Nanocomposites – a New Material Design Concept*. Science and Technology of Advanced Materials 6, 2005, 2-10.
- [38] HTW-GMBH.DE [online]. c2006 [cit. 2011-02-28]. *Crucibles, Boats*. Dostupné z WWW: <<http://www.htw-gmbh.de/products.php5?lang=en&nav0=3&nav1=1>>.
- [39] ABBASPOUR, A., GHAFFARINEJAD, A. *Electrocatalytic Oxidation of L-cysteine with a Stable Copper-Cobalt Hexacyanoferrate Electrochemically Modified Carbon Paste Electrode*. Electrochimica Acta 53, 2008, 6643-6650.
- [40] WANG, J., NASER, N. *Modified Carbon-wax Composite Electrodes*. Analytica Chimica Acta 316, 1995, 253-259.
- [41] PANIZZA, M., CERISOLA, G. *Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants*. Chemical Reviews 109, 2009, 6541-6569.
- [42] DONALDSON, J.D. et al. *Anodic Oxidation of the Dye Materials Methylene Blue, Acid Blue 25, Reactive Blue 2 and Reactive Blue 15 and the Characterisation of Novel Intermediate Compounds in the Anodic Oxidation of Methylene Blue*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77, 2002, 756-760.
- [43] AGARWAL, S., CLUXTON, P., KEMPER, M., DIONYSIOU, D.D., AL-ABED, S.R. *Assessment of the Functionality of a Pilot-scale Reactor and Its Potential for Electrochemical Degradation of Calmagite, a Sulfonated Azo-dye*. Chemosphere, 2008 OCT, Vol.73(5), P.837-843 73, 2008, 837-843.
- [44] SADIK, W.A., NASHED, A.W., EL-DEMERDASH, A.G.M. *Photodecolourization of Ponceau 4R by Heterogeneous Photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry, 2007 JUN 10, Vol.189(1), P. 135-140 189, 2007, 135-chemistry.

- [45] GUPTA, V.K., JAIN, R., NAYAK, A., AGARWAL, S., SHRIVASTAVA, M. *Removal of the Hazardous Dye-Tartrazine by Photodegradation on Titanium Dioxide Surface*. Materials Science and Engineering C 2011.
- [46] GOSETTI, F. et al. *Oxidative Degradation of Food Dye E133 Brilliant Blue FCF Liquid Chromatography-electro Spray Mass Spectrometry Identification of the Degradation Pathway*. Journal of Chromatography A, 2004 OCT 29, Vol.1054(1-2), P. 379-387 1054, 2004, 379-2.
- [47] HORÁK, P. *Příprava a charakterizace vlastností elektricky vodivých adsorbentů*. [s.l.], 2010. 26 s. Soutěžní práce SVOČ. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí.
- [48] KARIYAJJANAVAR, P., NARAYANA, J., NAYAKA, Y.A., UMANAİK, M. *Electrochemical Degradation and Cyclic Voltammetric Studies of Textile Reactive Azo Dye Cibacron Navy WB*. Portugaliae Electrochimica Acta 28, 2010, 265-277.
- [49] ZILLE, A. et al. *Predicting Dye Biodegradation from Redox Potentials*. Biotechnology Progress, 2004 SEP-OCT, Vol.20(5), P.1588-1592 20, 2004, 1588-OCT
- [50] JAIN, R., SHARMA, N., RADHAPYARI, K. *Removal of hazardous azo dye metanil yellow from industrial wastewater using electrochemical technique*. European Water [online]. 2009, 27/28, [cit. 2011-05-05]. s. 43-52. Dostupný z WWW: <http://www.ewra.net/ew/pdf/EW_2009_27-28_04.pdf>.
- [51] CHANDRA, U., GILBERT, O., SWAMY, B.E.K., BODKE, Y.D., SHERIGARA, B.S. *Electrochemical Studies of Eriochrome Black T at Carbon Paste Electrode and Immobilized by SDS Surfactant: A Cyclic Voltammetric Study*. International Journal of Electrochemical Science, 2008 SEP, Vol.3(9), P.1044-1054 3, 2008, 1044-1054.
- [52] SONG, Y.Z. et al. *Electrochemical Reduction of Tartrazine at Multi-walled Carbon Nanotube-modified Pyrolytic Graphite Electrode*. Indian Journal of Chemistry Section A-inorganic Bio-inorganic Physical Theo, 2010 AUG, Vol.49(8), P.1030-1034 49, 2010, 1030-inorganic.
- [53] JAIN, R., BHARGAVA, M., SHARMA, N. *Electrochemical Studies on a Pharmaceutical Azo Dye: Tartrazine*. Industrial and Engineering Chemistry Research 42, 2003, 243-247.
- [54] KNEIPP, K., KNEIPP, H., ITZKAN, I., DASARI, R.R., FELD, M.S. *Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy*. Chemical Reviews, 1999 OCT, Vol.99(10), P. 2957-2975, 1999, 2957-2975.

- [55] PEICA, N., PAVEL, I., PINZARU, S.C., RASTOGI, V.G., KIEFER, W. *Vibrational Characterization of E102 Food Additive by Raman and Surface-enhanced Raman Spectroscopy and Theoretical Studies*. Journal of Raman Spectroscopy, 2005 JUN-JUL, Vol.36(6-7), P. 657-666 36, 2005, 657-JUL.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	absorbance
AU	aktivní uhlí
c_k	molární koncentrace koncentrované H_2SO_4
c_r	molární koncentrace H_2SO_4 v roztoku
c_t	aktuální koncentrace barviva v čase t
c_T	koncentrace tartrazinu při cyklické voltametii
c_0	počáteční koncentrace barviva v roztoku
E	potenciál
I	elektrický proud
j	proudová hustota
k	rychlostní konstanta
l	délka
M_r	molární hmotnost
P_{14}	pevnost v tlaku po 14 dnech
Q	průtok
R	elektrický odpor
S	průřez
t	čas
λ	vlnová délka
η	účinnost odbarvení
τ	doba zdržení
φ_{plnivo}	objemový zlomek plniva ve směsi
ρ	měrný odpor
κ	měrná vodivost

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Mořena barvířská [3].....	12
Obr. 2. Mauvein – první syntetické barvivo [6]	14
Obr. 3. Ponceau 4R [9]	17
Obr. 4. Tartrazin [10].....	17
Obr. 5. Použití technologií čištění odpadních vod podle hodnoty CHSK _{Cr} [16].....	19
Obr. 6. Schéma reakčního mechanismu přímé elektrochemické oxidace [15]	22
Obr. 7. Schéma BDD elektrody [30]	26
Obr. 8. Sklovitý uhlík [38].....	27
Obr. 9. Navržená cesta elektrochemické redukce barviva kalmagitu.....	31
Obr. 10. UV/VIS spektra testovaných barviv s vyznačenými absorbančními maximy	36
Obr. 11. Kalibrační křivka pro stanovení koncentrace barviva <i>ponceau 4R</i>	37
Obr. 12. Kalibrační křivka pro stanovení koncentrace barviva <i>tartrazin</i>	37
Obr. 13. Kalibrační křivka pro stanovení koncentrace barviva <i>brilantní modř FCF</i>	38
Obr. 14. Kalibrační křivka pro stanovení koncentrace barviva <i>žlut' SY</i>	38
Obr. 15. Dávkové uspořádání aparatury při oxidaci barviv	39
Obr. 16. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro slepé pokusy barviva <i>žlut' SY</i> (A: $c_r = 0 \text{ mol.l}^{-1}, j = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}$, B: $c_r = 0,12 \text{ mol.l}^{-1}, j = 0 \text{ A.cm}^{-2}$).....	41
Obr. 17. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro slepé pokusy barviva <i>brilantní modř FCF</i> (A: $c_r = 0 \text{ mol.l}^{-1}, j = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}$, B: $c_r = 0,12 \text{ mol.l}^{-1}, j = 0 \text{ A.cm}^{-2}$).....	41
Obr. 18. Průtočné uspořádání aparatury při oxidaci barviv	44
Obr. 19. Závislost pevnosti v tlaku po 14 dnech na objemovém zlomku AU.....	47
Obr. 20. Závislost elektrického odporu na objemovém zlomku AU.....	48
Obr. 21. UV/VIS spektra barviva <i>ponceau 4R</i> v závislosti na době oxidace.....	50
Obr. 22. UV/VIS spektra barviva <i>tartrazin</i> v závislosti na době oxidace	50
Obr. 23. UV/VIS spektra barviva <i>brilantní modř FCF</i> v závislosti na době oxidace	51
Obr. 24. UV/VIS spektra barviva <i>žlut' SY</i> v závislosti na době oxidace.....	51
Obr. 25. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro jednotlivá barviva při dávkovém uspořádání ($j = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}, c_r = 0,12 \text{ mol.l}^{-1}$)	52
Obr. 26. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro různé hodnoty proudové hustoty (<i>ponceau 4R</i>)	53
Obr. 27. Závislost účinnosti odbarvení na proudové hustotě po 1 hodině oxidace.....	54

Obr. 28. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro různé koncentrace H_2SO_4 v roztoku (<i>ponceau 4R</i>)	54
Obr. 29. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro jednotlivá barviva při průtočném uspořádání ($j = 3,32 \text{ A.cm}^{-2}$, $c_r = 0,09 \text{ mol.l}^{-1}$, $Q = 18,9 \text{ ml.min}^{-1}$)	55
Obr. 30. Závislost účinnosti odbarvení na čase pro různé průtoky roztoků (<i>žlut' SY</i>)	56
Obr. 31. Závislosti $c/c_0 = f(t)$ a $\ln(c/c_0) = f(t)$ pro barvivo <i>žlut' SY</i>	57
Obr. 32. Závislosti $\ln(c/c_0) = f(t)$ pro různé proudové hustoty	58
Obr. 33. Cyklický voltamogram barviva <i>tartrazin</i> (potenciál vztažený vůči SCE)	62
Obr. 34. Dvouelektronová dekolorizace <i>tartrazinu</i>	63
Obr. 35. Ramanova spektra barviva <i>tartrazin</i> a slepého vzorku	63

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Rozdělení organických barviv podle chemické struktury	15
Tab. 2. Rozdělení organických barviv podle způsobu použití	16
Tab. 3. Přehled použitých barviv a jejich strukturní vzorce	35
Tab. 4. Charakteristické parametry obou uspořádání	40
Tab. 5. Stejnosečné proudy a proudové hustoty	43
Tab. 6. Průtoky a doby zdržení	45
Tab. 7. Hodnoty rychlostních konstant experimentů v dávkovém uspořádání	59
Tab. 8. Hodnoty rychlostních konstant experimentů v průtočném uspořádání (při konstantní $j = 3,32 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $c_r = 0,09 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)	60

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Sigla (místo uložení diplomové práce)	Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
Název diplomové práce	Anodická oxidace vybraných organických barviv pomocí kompozitní uhlíkové elektrody
Autor diplomové práce	Bc. Petr Horák
Vedoucí diplomové práce	Ing. Roman Slavík, Ph.D.
Vysoká škola	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Adresa vysoké školy	nám T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín
Fakulta (adresa, pokud je jiná než adresa VS)	Fakulta technologická ve Zlíně nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín
Katedra (adresa, pokud je jiná než adresa VS)	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí nám T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín
Rok obhájení DP	2011
Počet stran	76
Počet svazků	3
Vybavení (obrázky, tabulky...)	35 obrázků, 8 tabulek
Klíčová slova	anodická oxidace, uhlíková elektroda, syntetická barviva, cyklická voltametrie