

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta



Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

Bc. Karolína Smítková

Světlem podmíněný katalytický rozklad vybrané skupiny běžných
antibiotik a související HPLC analýza

Light-induced catalytic degradation of a series of common antibiotics and
the corresponding HPLC analysis

Diplomová práce

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Klusoň, Dr., DSc.

Školitel specialista: Ing. Petr Stavárek, Ph.D.

Konzultant: Ing. Dominik Schimon

Praha 2024

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne

.....

Karolína Smítková

Abstrakt

Neustálý pokrok v průmyslu, obecné zintenzivňování procesů a urbanizace nevyhnutelně vede každým rokem k produkci nových látek, souhrnně označovaných jako tzv. *emerging pollutants* (EPs). S narůstající masovou produkcí EPs se rovněž dramaticky zvyšují nároky na čisticí technologie v čistírnách odpadních vod. Nedostatečnost běžných čistíren v odstraňování EPs, jako jsou farmaceutika, pesticidy či produkty osobní péče, má za následek přítomnost těchto látek v povrchových a podzemních vodách v nezanedbatelných koncentracích. Společně s negativním či nejasným dopadem EPs na životní prostředí je tak umocněna naléhavost tohoto problému a vyžaduje odpovídající reakci. Fotokatalýza patří mezi tzv. pokročilé oxidační procesy, klíčové techniky pro zajištění účinného čištění odpadních vod. Tato práce se věnuje studiu fotokatalytické degradace tetracyklinu, trimethoprimu a sulfamethoxazolu, tří běžných antibiotik často se vyskytujících v odpadních vodách. Grafitický nitrid uhlíku, perspektivní materiál při výzkumu fotokatalytické degradace polutantů ve vodách, byl použit jako fotokatalyzátor, který byl aktivován viditelným světlem emitovaným z rtuťové xenonové lampy. Experimenty byly prováděny ve vsádkovém uspořádání a v mikrofotoreaktoru za účelem porovnání účinnosti obou systémů. Rhodamin B byl použit při referenčních experimentech jako kontrolní látka. Analýza vzorků rhodaminu B probíhala spektrofotometricky, produkty degradace antibiotik byly po separaci na HPLC zaznamenány detektorem diodového pole a hmotnostním detektorem. Výsledky potvrdily schopnost obou systémů degradovat zkoumané látky, avšak mikrofotoreaktor prokázal vyšší účinnost při kratší expozici, což bylo demonstrováno porovnáním tzv. specifické rychlosti reakce obou systémů pro všechny zkoumané látky. Následně byla nalezena vhodná předpokládaná degradační schémata. Sestavený kinetický model v prostředí MATLAB popisuje přeměny příslušného antibiotika na produkty fotokatalytické degradace za poskytnutí přibližných rychlostních konstant dílčích reakcí. Získané výsledky nabízejí informace pro praktické využití fotokatalytické degradace antibiotik. Konkrétně lze tyto poznatky aplikovat k optimalizaci procesů s cílem zlepšit efektivitu a zkrátit čas potřebný k čištění odpadních vod.

Abstract

The continuous advance in industry, general intensification of processes and urbanisation inevitably leads to production of new substances each year, collectively referred to as emerging pollutants (EPs). As the mass production of EPs increases, the demand for wastewater treatment plants also dramatically increases. The inadequacy of conventional treatment plants in removing EPs, such as pharmaceuticals, pesticides, personal care products, and others, results in the presence of these substances in surface and groundwater at significant concentrations. The often negative or unclear impact of EPs to the environment further emphasizes the urgency of this issue and requires a corresponding response. Photocatalysis belongs to the so-called advanced oxidation processes, key techniques for ensuring effective wastewater treatment. This thesis is focused on the photocatalytic degradation of tetracycline, trimethoprim and sulfamethoxazole, three common antibiotics frequently found in wastewater. Graphitic carbon nitride, a promising material in research of photocatalytic degradation, was used as a photocatalyst and was activated by visible light emitted from a mercury xenon lamp. Experiments were conducted in batch setup and in microphotoreactor to compare the efficiency of both systems. Rhodamine B was used in reference experiment as a control material. The analysis of rhodamine B samples was performed spectrophotometrically, and products from antibiotic samples were separated by HPLC and detected using diode array detector and mass spectrometer. The results confirmed the ability of both systems to degrade the studied substances, but microphotoreactor demonstrated greater efficiency with shorter exposure times, as demonstrated by comparing the specific reaction rates of both systems for all studied substances. Subsequently, suitable degradation pathways or schemes were identified. The compiled kinetic model in the MATLAB describes the transformations of antibiotics into products of photocatalytic degradation by providing approximate kinetic constants of individual reactions. The obtained results offer insights for practical applications of photocatalytic degradation of pharmaceuticals. Specifically, these findings can be applied to optimize processes with the aim of improving efficiency and reducing the time required for wastewater treatment.

Klíčová slova

Fotokatalýza, grafitický nitrid uhlíku, mikrofotoreaktor, tetracyklin, trimethoprim, sulfamethoxazol, úprava vody, antibiotika

Keywords

Photocatalysis, grafitic carbon nitride, micro-photoreactor, tetracycline, trimethoprim, sulfamethoxazole, water treatment, antibiotics

Poděkování

Na tomto místě bych velmi ráda poděkovala vedoucímu mé práce panu doc. Ing. Petru Klusoňovi, Dr., DSc. za předané znalosti, zkušenosti, mnoho užitečných rad během četných konzultací a za veškerou poskytnutou pomoc. Dále patří mé velké poděkování mému školiteli specialistovi panu Ing. Petru Stavárkovi, Ph.D. za ochotu při poskytování technické podpory, rovněž za mnoho podnětných rad a za odbornou pomoc. Dále děkuji svému konzultantovi Ing. Dominku Schimonovi za přínosné konzultace, pomoc s prováděním experimentů a za přátelský přístup. Mockerát děkuji Ing. Janě Bernáškové, Ph.D. za mnoho rad a pomoc při obsluze analytické techniky. Děkuji celé Výzkumné skupině mikroreaktorů na Ústavu chemických procesů AV ČR za vytvoření příjemného pracovního prostředí. V neposlední řadě děkuji celé mojí rodině za podporu během psaní této práce a za jejich trpělivost během celého mého studia.

Obsah

1 Cíl práce	13
2 Teoretická část	14
2.1 Polutanty ve vodách	14
2.1.1 Polutanty ve vodách ČR	16
2.1.2 Role antibiotik	17
2.2 Fotoindukované oxidace	21
2.2.1 Fotolýza	21
2.2.2 Fotosenzibilizační oxidace	22
2.2.3 Fotokatalýza	23
2.3 Polovodičové katalyzátory	25
2.3.1 Oxid titaničitý	25
2.3.2 Oxid zinečnatý	26
2.3.3 Oxid železitý	27
2.3.4 Grafitický nitrid uhlíku ($g-C_3N_4$)	28
2.4 Průtočné mikroreaktory	30
2.4.1 Mikrofotoreaktory	31
3 Experimentální část	33
3.1 Použité chemikálie	33
3.2 Syntéza grafitického nitridu uhlíku	33
3.2.1 Příprava supramolekulárního komplexu	33
3.2.2 Kalcinace	34
3.2.3 Příprava tenkých filmů	34
3.3 Vsádkový reaktor	35
3.3.1 Popis aparatury	35
3.3.2 Popis experimentů	36

3.4 Mikrofotoreaktor.....	38
3.4.1 Popis aparatury	38
3.4.2 Popis experimentů.....	39
3.5 Rentgenová difrakce (XRD)	41
3.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	42
3.7 UV-VIS analýza.....	42
3.8 HPLC-DAD, ESI ⁺ -MS analýza.....	43
3.9 Tvorba kinetických modelů	43
4 Výsledky a diskuse	45
4.1 Syntéza grafitického nitridu uhlíku.....	45
4.2 Charakterizace grafitického nitridu uhlíku	46
4.2.1 XRD analýza.....	46
4.2.2 SEM analýza	47
4.3 UV-VIS spektra	47
4.4 Kalibrační závislosti	48
4.5 Vsádkový reaktor.....	50
4.5.1 Rhodamin B	50
4.5.2 Tetracyklin	53
4.5.3 Trimethoprim	60
4.5.4 Sulfamethoxazol	64
4.6 Mikrofotoreaktor.....	66
4.6.1 Rhodamin B	66
4.6.2 Tetracyklin	69
4.6.3 Trimethoprim	72
4.6.4 Sulfamethoxazol	75
4.7 Porovnání vsádkového reaktoru s mikrofoto-reaktorem	78

4.8 Kinetické modely	81
4.8.1 Tetracyklin	81
4.8.2 Trimethoprim	90
5 Závěr	94
6 Seznam literatury	96

Seznam použitých zkratk a symbolů

α	úhel pro měření skenovací elektronovou mikroskopií / °
ε_{λ}	molární absorpční koeficient při dané vlnové délce λ
θ	úhel rozptylu rentgenového záření / °
λ	vlnová délka / nm
λ_{max}	vlnová délka absorpčního maxima / nm
τ_z	doba zdržení v mikrofotoreaktoru / min
τ_0	doba zdržení v celém systému / min
A	plocha pod křivkou / AU min ⁻¹
A_{554}	absorbance při vlnové délce 554 nm / AU
AOPs	pokročilé oxidační procesy
c_M	molární koncentrace / mol l ⁻¹
c_{RhB}	hmotnostní koncentrace rhodaminu B / mg l ⁻¹
c_{SMX}	hmotnostní koncentrace sulfamethoxazolu / mg l ⁻¹
c_{TET}	hmotnostní koncentrace tetracyklinu / mg l ⁻¹
c_{TMP}	hmotnostní koncentrace trimethoprimu / mg l ⁻¹
c_0, RhB	počáteční hmotnostní koncentrace rhodaminu B / mg l ⁻¹
c_0, SMX	počáteční hmotnostní koncentrace sulfamethoxazolu / mg l ⁻¹
c_0, TET	počáteční hmotnostní koncentrace tetracyklinu / mg l ⁻¹
c_0, TMP	počáteční hmotnostní koncentrace trimethoprimu / mg l ⁻¹
ČOV	čistírny odpadních vod
d	vzdálenost mezi rovinami v rentgenové difrakci / nm skutečná tloušťka tenkého filmu katalyzátoru měřená pomocí skenovací elektronové mikroskopie / μm
EPs	<i>emerging pollutants</i> , nově se objevující znečišťující látky
ESI ⁺ -MS	hmotnostní spektrometrie s elektrosprejovou ionizací v pozitivním módu
FCH VUT	fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně
HPLC-DAD	vysokoučinná kapalinová chromatografie s detektorem diodového pole
k	rychlostní konstanta / min ⁻¹
l	optická dráha / cm
m_{kat}	hmotnost katalyzátoru / mg

[M+H] ⁺	protonovaný molekulární ion
<i>n</i>	difrakční řád
<i>pH</i>	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových iontů
POPs	perzistentní organické polutanty
PPCPs	produkty osobní péče a farmaceutika
PPRI	fotchemicky produkované reaktivní meziprodukty
PS	fotosenzibilizátor
¹ PS*	excitovaný singletní stav fotosenzibilizátoru
³ PS*	excitovaný tripletní stav fotosenzibilizátoru
RhB	rhodamin B
rpm	otáčky za minutu
RSD	relativní směrodatná odchylka / %
<i>r₀</i>	specifická rychlost reakce / mg mg _{kat} ⁻¹ l ⁻¹ min ⁻¹
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SMX	sulfamethoxazol
<i>t</i>	čas / minuty, sekundy
TET	tetracyklin
<i>TET_431</i>	produkt degradace tetracyklinu s hmotou 431
<i>TET_445a</i>	tetracyklin
<i>TET_445b</i>	produkt degradace tetracyklinu s hmotou 445
<i>TET_459</i>	produkt degradace tetracyklinu s hmotou 459
<i>TET_461a</i>	produkt degradace tetracyklinu s hmotou 461
<i>TET_461b</i>	produkt degradace tetracyklinu s hmotou 461
TMP	trimethoprim
<i>TMP_291</i>	trimethoprim
<i>TMP_305</i>	produkt degradace trimethoprimu s hmotou 305
<i>TMP_307</i>	produkt degradace trimethoprimu s hmotou 307
<i>TMP_323</i>	produkt degradace trimethoprimu s hmotou 323
TOC	celkový organický uhlík
UV	ultrafialová část spektra
ÚCHP AV	Ústav chemických procesů akademie věd v České republice
\dot{V}	průtok reakčního roztoku / ml min ⁻¹

VIS	viditelná část spektra
V_{PMR}	vnitřní objem mikrofotoreaktoru / ml, μ l
V_r	objem reakčního roztoku / ml
x	naměřená tloušťka tenkého filmu katalyzátoru pomocí skenovací elektronové mikroskopie / μ m
XRD	rentgenová difrakce

1 Cíl práce

Předložená diplomová práce se věnuje fotokatalytické degradaci tří vybraných léčiv běžně se vyskytujících v odpadních vodách, a to antibiotik tetracyklinu, trimethoprimu a sulfamethoxazolu. Dílčím cílem byla syntéza grafitického nitridu uhlíku, fotokatalyzátoru používaného v degračních reakcích. Rhodamin B zde sloužil jako referenční látka pro zhodnocení aktivity dané výrobní várky katalyzátoru. Dalším cílem pak bylo studium fotokatalytické degradace studovaných látek ve vsádkovém reaktoru a v mikrofotoreaktoru s vyhodnocením pomocí UV-VIS spektrometrie a HPLC s detektorem diodového pole a hmotnostní detekcí s elektrosprejovou ionizací v pozitivním módu. Hlavní cílem práce bylo porovnání reakčních systémů mezi sebou na základě účinnosti degradace antibiotik a následná simulace kinetiky přeměn výchozích látek na jejich produkty tvorbou kinetického modelu vycházejícího z navržených degračních schémat.

2 Teoretická část

2.1 Polutanty ve vodách

Voda je každodenní vstupní složkou všech průmyslových odvětví, služeb a zemědělství a tvoří nepostradatelnou součást života každého z nás. Ve formě odpadní vody je vypouštěna, a to buď do čistíren (ČOV), nebo přímo do životního prostředí. Čistírny jsou navrženy tak, aby z odpadní vody oddělily mimo jiné mikroorganismy živiny, suspendované a koloidní částice a rozpuštěné organické látky [1]. Rozvoj průmyslu a urbanizace vede každoročně k vyšší spotřebě vody a nese s sebou produkci nových látek, které jsou souhrnně označovány jako *emerging pollutants* (EPs), popř. *emerging contaminants*, volně přeloženo jako „nově se objevující znečišťující látky“ [1–3]. Tato skupina látek představuje potenciální hrozbu pro zdraví člověka a dalších živých organismů. To jde ruku v ruce s nedostatkem informací o jejich toxikologii, chování v životním prostředí a obecně obtížností vymezení jejich kompletního statutu regulace a kontroly ve vodách [3,4].

Vedle chemické sktruktury, rozpustnosti ve vodě či aktuální koncentraci je degradace EPs závislá také na použitých čisticích technologiích [5]. Některé EPs odolávají technologiím používaných v konvenčních čistírnách, proto tuto bariéru překonávají. Vstupují tak do životního prostředí, byť obvykle ne v takovém množství, ve kterém se do čistíren dostaly [1,3].

Emerging pollutants jsou látky antropogenního původu, syntetické i přírodní, většinou organické povahy [2,4]. Řadíme mezi ně farmaceutika a produkty osobní potřeby (PPCPs, z angl. *pharmaceuticals and personal care products*), zpomalovače hoření, endokrinní disruptory, perfluorované surfaktanty, nanočástice a těžké kovy [1,6,7].

Do životního prostředí se EPs dostávají přímo i nepřímo. Přímo cestu představuje odpadní voda z domácností, ze zdravotnictví, průmyslu, zemědělství a v neposlední řadě nedostatečně vyčištěná komunální odpadní voda, tedy samotný odtok z čistíren [7–9]. Nepřímo se EPs uvolňují například v důsledku používání agrochemikálií nebo ze skládek, dále čistírenskými kaly, které jsou v zemědělství používány jako hnojivo. Lesní požáry podněcují využití perfluoroalkylových, bromovaných či organofosfátových zpomalovačů hoření z nichž některé jsou dle Stockholmské úmluvy řazeny mezi tzv. POPs, tedy perzistentní organické polutanty [10,11]. Zároveň jsou nedokonalým spalováním při

požárech uvolňovány polycyklické aromatické uhlovodíky do atmosféry [11]. Důležitým pochodem nepřímého uvolňování EPs je atmosférická depozice. Tento pochod má za následek transport EPs či dalších polutantů a jejich následný spad atmosférickými srážkami. Publikováno tak je dnes mnoho prací týkajících se nálezů EPs v odlehlých oblastech [12].

Problematika mikroplastů je dnes velmi „oblíbeným“ tématem. Každodenní masová produkce a spotřeba plastových výrobků vedla k postupnému zamoření všech ekosystémů mikroplasty, fragmenty o průměru od 100 nm do 5 mm. Nemalý příspěvek představuje například používání umělých vláken v průmyslu s textiliemi, jejichž produkcí a praním se mikroplasty uvolňují. Nicméně k produkci mikroplastů dochází celou škálou procesů, což společně s jejich pomalou degradací a zvětráváním za produkce menších částic vede k hromadění v životním prostředí. Mezi nejčastěji detekované polymerní fragmenty patří polyethylen, polystyren, polypropylen, polyvinylchlorid či polyethylentereftalát. Některé z těchto materiálů disponují značnými sorpčními vlastnostmi a chovají se jako nosiče pro mnohé EPs. Společně se pak dostávají do těl organismů, zejména vodních a dochází k ovlivnění biologické dostupnosti EPs vzájemnou desorpčí v těle organismu [13,14].

Všudypřítomná a těžko degradovatelná PPCPs si pozornost získávají již od počátku 21. století [8]. Vysoká spotřeba antibiotik zdaleka nekončí u nadměrné konzumace populací, ale je bezpochyby zapříčiňována také snahou o udržení a rozvoj hospodářství. U dobytčích a rybích farem antibiotika slouží nejen k prevenci před onemocněními či následně k jejich léčbě, ale v některých zemích také ke kýženému urychlení přibývání na váze [7,15]. Vedle antibiotik jsou to dále hormony, betablokátory, regulátory krevních lipidů, antihypertenziva apod. Tyto látky se, společně s jejich metabolity, dostávají na přední příčky ve farmaceuticích detekovaných ve vodách [16]. Jejich extenzivní a také kontinuální používání, společně s pokrokem v analytických technikách, vedly k tomu, že dnes tyto látky ve vodách nejsou detekovány jen ojediněle. Vůně, UV filtry, hmyzí repelenty a kosmetické produkty jsou dalšími látkami spadajícími do skupiny PPCPs a jejich koncentrace se v povrchových vodách pohybuje řádově od ng l^{-1} do $\mu\text{g l}^{-1}$, v podzemní vodě od ng l^{-1} do mg l^{-1} a sorbované na sedimentu a půdě do $\mu\text{g kg}^{-1}$ [8]. Zejména PPCPs se do životního prostředí dostávají nepřímým způsobem. Jako dobrý příklad může sloužit smytí opalovacích prostředků s obsahem UV filtrů do vodních toků a ploch [7]. V důsledku toho je potřeba uchýlovat se k nekonvenčním technologiím,

zejména k tzv. *advanced oxidation processes* (AOPs, volně přeloženo jako pokročilé oxidační procesy) [17]. Tyto pochody jsou velmi slibnými degradačními nástroji pro širší spektrum organických polutantů a lze díky nim dosáhnout relativně vysokého stupně mineralizace polutantů, tedy rozkladu organických látek na jednoduché anorganické [17,18]. Vedle degradačních procesů, aplikovaných zejména pro úpravu pitné vody, jako je precipitace, koagulace, ozonizace, chlorace, vložkování, membránová filtrace, sorpce či biodegradační metody, disponují AOPs především vysokou efektivitou [19,20].

Oxidačním činidlem nejčastěji vystupujícím v AOPs je hydroxylový radikál s oxidačním potenciálem 2,8 eV, neselektivně reagující elektrofil atakující mnohé elektronově bohaté systémy. Reaktivní radikály dokážou rozložit organickou strukturu těžko degradovatelných polutantů na oxid uhličitý, vodu a malé anorganické anionty a zcela ji mineralizují [17–19].

Pokročilé oxidační procesy lze pro lepší přehlednost dělit v závislosti na způsobu, kterým hydroxylový radikál vzniká, na oxidace fotochemické, elektrochemické [5], sonochemické, ultrasonické atp. V závislosti na fázi, ve které se nachází katalyzátor vůči reakční směsi, na homogenní a heterogenní procesy [18].

2.1.1 Polutanty ve vodách ČR

V tuzemsku se problematice znečištění vodního ekosystému EPs a s ním spojené snaze o co jejich nejefektivnější odstraňování z vod věnuje též nemalá pozornost, což lze vyčíst z mnoha publikací a kazuistik. Předmětem studií byly například obce Káraný [21] s úpravnou vody či Horní Beřkovice [22]. Autorům bylo motivací k výběru právě Horních Beřkovic přítomnost psychiatrické léčebny, která představuje, jakožto medicínské zařízení, zdroj PPCPs pro uvolňovanou odpadní vodu. Ve studii jsou porovnávány parametry odpadní vody z Horních Beřkovic s týmiž parametry ze čtyř míst, kde se zařízení podobného typu nevyskytuje. Dále je zde popsána cesta, kterou znečišťující látka musí projít, aby se dostala přes čistírnu až do životního prostředí. Jedním z výstupů práce je zhodnocení efektivity tamních ČOV a důležitost role, kterou hrají tzv. vsakovací nádrže, ve kterých dochází k infiltraci polutantů skrze sediment až do podzemní vody. Jako problémovou látku studie uvádí karbamazepin, který je v životním prostředí perzistentní a odolává většině dekontaminačním technologiím [22].

Úpravna vody Káraný představuje zdroj pitné vody pro téměř jednu třetinu Prahy. Zdrojem pro ni je, vedle podzemní vody, řeka Jizera a úprava vody se zde zakládá na

technologiích břehové a umělé infiltrace. Práce mimo jiné shrnuje dopad ČOV v Mladé Boleslavi na kvalitu vody v řece Jizeře a hodnotí efektivitu čisticích technologií úpravný Káraný pro širokou škálu PPCPs, které se v řece vyskytují v řádech od ng l^{-1} do mg l^{-1} . Mezi tyto látky patří zejména oxypurinol, acesulfam, karbamazepin či sulfamethoxazol [21].

Chen a kol. se zabývali třemi ČOV v ČR na bázi kořenových čistíren a testovali jejich efektivitu v dekontaminaci odpadní vody od dvaatřiceti nejčastěji používaných PPCPs [23].

2.1.2 Role antibiotik

Antibiotika jsou podskupinou antimikrobiálních látek. Vedle přírodních antibiotik, jakožto produktů metabolismu některých kmenů hub a bakterií, jsou dnes další antibiotika získávána biosynteticky, popř. semi-synteticky [24,25]. Jejich obecné nadužívání, nesprávná likvidace a nedostatky v čisticích mechanismech v prostředí ČOV vedly k častějšímu výskytu antibiotik ve všech ekosystémech v nezanedbatelných koncentracích a s tím spojenému vývoji multi-rezistentních kmenů [24,25]. Geny propůjčující mikroorganismům výhodu rezistence jsou většinou kódovány na plazmidech a mohou být tedy variabilně předávány mezi jedinci tzv. horizontálním přenosem genetické informace. To vše činí z antibiotik, tedy jednoho z bezpochyby největších vědeckých vynálezů 20. století zástupce EPs. Proto stále přetrvává důležitost informovanosti v populaci laiků i odborníků, podpora inovací ve výzkumu nových antibiotik či alternativních léčiv a nacházení nových (bio)degradačních mechanismů [24,26].

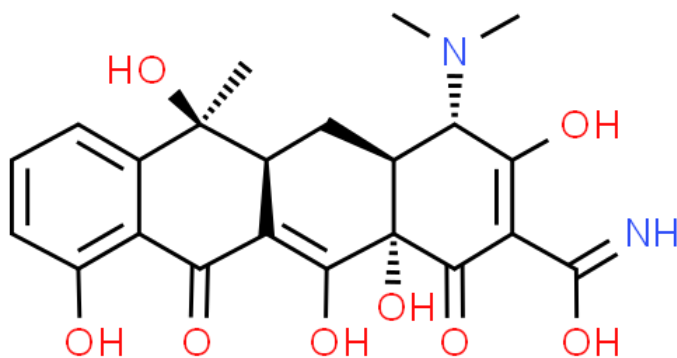
2.1.2.1 Tetracyklin

Tetracyklin je antibiotikum s molekulovou hmotností $444,435 \text{ g mol}^{-1}$ [27], vzhledem žlutý krystalický prášek. Společně s dalšími přirozeně se vyskytujícími analogy, např. doxycyklinem, chlortetracyklinem či oxytetracyklinem, ale také se syntetickými, např. lymecyklinem a methacyklinem, je zástupcem skupiny Tetracyklinů [28]. Chemická struktura tetracyklinu je na **Obr. 2.1**. Tetracykliny jsou považovány za širokospektrá antibiotika vzhledem k jejich schopnosti ovlivnit jak řadu gramnegativních, tak i grampozitivních bakterií. Mechanismem, kterým takto působí, je inhibice proteosyntézy, stěžejního pochodu každé buňky, skrze zabránění vazby aminoacyl-tRNA

na akceptorové místo 30S podjednotky ribozomu. Tetracykliny jsou využívány k terapii a profylaxi, dále také jako stimulatory růstu u zvířat [28,29].

Neschopnost mnohých ČOV efektivně tetracyklin z odpadních vod odstranit dokazuje studie z Číny. Koncentrace tetracyklinu na přítoku a odtoku z ČOV byla určena pomocí HPLC-MS (vysokoúčinná kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí) a činila 1616 ng l^{-1} , resp. 195 ng l^{-1} . Přítomnost tetracyklinu v podzemní vodě je popsána v publikaci ze španělské Zaragozy, kde koncentrace tetracyklinu dosahovala až 400 ng l^{-1} [30]. Existují také studie potvrzující přítomnost tetracyklinu v pitné vodě, například podél vodního toku řeky Yangtze v Číně napříč obdobím sucha i obdobím povodní. Nejvyšší koncentrace byla zjištěna v období sucha a činila 11 ng l^{-1} pro tetracyklin, téměř 19 ng l^{-1} pro oxytetracyklin a 56 ng l^{-1} pro doxycyklin [31].

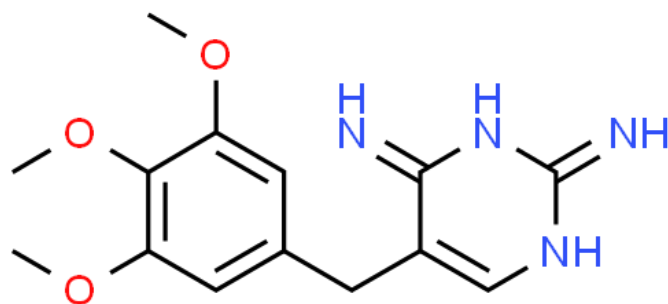
Autoři publikace [32], Tylová a kol., se zabývají vývojem a aplikací metody pro SPE (z angl. *solid-phase extraction*, extrakce pevnou fází) a UHPLC-TOF/MS (ultra-účinná kapalinová chromatografie s hmotnostní detekcí na bázi detektoru doby letu) pro stanovení běžně se vyskytujících antibiotik, mezi kterými byla též skupina tetracyklinů. Vstupní vzorky byly získány z přítoků a odtoků šesti nejmenovaných čistíren v ČR. Jediným detekovaným v přítoku byl doxycyklin s koncentrací přibližně 21 ng l^{-1} . Nedetekovaný tetracyklin, oxytetracyklin a chlortetracyklin jak v přítocích, tak odtocích autoři vysvětlují tendencí tetracyklinů tvořit komplexy s ionty kovů, proteiny a siloxanovými skupinami, a tedy větší pravděpodobností jejich sorpce na vodní sediment.



Obr. 2.1 Struktura tetracyklinu [27]

2.1.2.2 Trimethoprim

Trimethoprim je antibiotikum s molekulovou hmotností $290,183 \text{ g mol}^{-1}$ [33] a patří mezi (di)aminopyrimidiny. Je bílým krystalickým práškem a jeho struktura je ukázána na **Obr. 2.2**. Trimethoprim působí jako inhibitor dihydrofolát reductasy. Vedle jeho podávání se sulfamethoxazolem je trimethoprim účinný také samostatně, a to k profylaxi nebo jako léčivo především infekcí močového měchýře. Trimethoprim se vyznačuje nízkým stupněm metabolismu, v játrech je přeměněno okolo 20 % vstřebené dávky, zbytek je vylučován převážně v nezměněné formě [34]. Efektivita samotných čistíren při odstranění trimethoprimu z odpadních vod konvenčními pochody se pohybuje okolo 30 % [35]. Nicméně jsou dostupné mnohé publikace poukazující na dosažení značně lepších výsledků, jsou-li použity některé přídatné technologie. Příkladem může být zavedení membránového bioreaktoru jako předúpravy odpadní vody z nemocnice přímo u zdroje, jak popisují autoři Kovalová a kol. [36]. Membránový bioreaktor byl kontinuálně zásobován zdravotnickým odpadem. Vzorke sestávaly z komplexní směsi 68 analytů ze skupin farmaceutik, jejich metabolitů, popř. inhibitorů koroze v množství od ng l^{-1} do mg l^{-1} . Vývojem SPE-LC-MS/MS metody (extrakce pevnou fází s kapalinovou chromatografií a tandemovou hmotnostní detekcí) pro jejich stanovení bylo zjištěno, že z celkové sumy $1,15 \text{ kg den}^{-1}$ analytů v přítoku do bioreaktoru bylo celkem eliminováno 22 %. Z toho 11 sloučenin bylo eliminováno z více než 90 % a jedním z nich byl trimethoprim s výsledkem eliminace přibližně 96 %. Nízké celkové procento je zapříčiněno přítomností těžce degradovatelných jodovaných kontrastních látek, které odolávají biologickým úpravám vody a snižují tak hodnotu celkové eliminace. Další technologií s podobnými výsledky je adsorpce a elektro-oxidace [37] a s ní řada AOPs (viz oddíl 2.1).

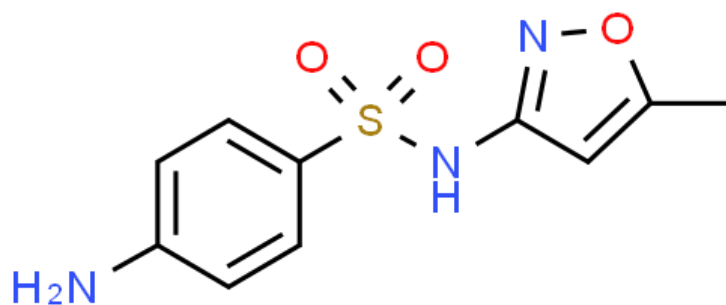


Obr. 2.2 Struktura trimethoprimu [33]

2.1.2.3 Sulfamethoxazol

Sulfamethoxazol je širokospektré antibiotikum s molekulovou hmotností 253,278 g mol⁻¹ [38] patřící do skupiny sulfonamidů. Sulfamethoxazol je bílý krystalický prášek, jeho struktura je ukázána na **Obr. 2.3**. V kombinaci s antibiotikem trimethoprimem je součástí léčiva *co-trimoxazol*, kde oba působí synergisticky na inhibici syntézy folátů, kofaktorů pro syntézu purinů, DNA a některých proteinů. Ovlivňují tedy mikroorganismy, které je nepřijímají ze svého okolí, nýbrž si je samy syntetizují, a to bakteriostaticky, jsou-li sulfamethoxazol a trimethoprim podány samostatně, nebo baktericidně, jsou-li použity společně [39].

V metabolismu podléhá sulfamethoxazol mimo jiné acetylaci a konjugaci s glukuronovou kyselinou a udává se, že v závislosti na pH moči je 25 až 40 % sulfamethoxazolu z lidského organismu vylučováno v jeho nezměněné formě [40]. Takto se sulfamethoxazol dostává do ekosystémů a dosahuje prvních příček nejčastěji detekovaných antibiotik v životním prostředí, k čemuž také přispívá jeho vysoká mobilita. Nízká adsorpční kapacita a velmi dobrá rozpustnost ve vodě činí degradaci sulfamethoxazolu ve vodě obtížnou, proto je nutné pro jeho úplnou degradaci zavádět některé z výše uvedených AOPs [41,42]. Příklady popisují autoři publikace [43], Martini a kol., porovnáním několika oxidačních procesů, a to ozonizace, fotolýzy a oxidace peroxidem vodíku. Jednotlivé pochody byly testovány jak individuálně, tak v kombinaci mezi sebou. Nejrychlejší degradace sulfamethoxazolu byla pozorována úpravou ozonem, většího stupně mineralizace na základě TOC analýzy (z angl. *total organic carbon*) bylo dosaženo přidáním peroxidu vodíku. Nejlepšími výsledky však vynikala foto-ozonizace s 84% mineralizací. Song a kol. porovnávají v publikaci [44] výsledky fotokatalytické degradace sulfamethoxazolu viditelným světlem na nedopované formě g-C₃N₄ s formou dopovanou. Grafitický nitrid uhlíku dopovaný pěti hmotnostními procenty stříbra vykazoval přibližně o 32 % lepší degradaci sulfamethoxazolu a navýšení stupně mineralizace o 10 %. Je zde popsán také vliv počátečního pH, obsahu huminových kyselin či koncentraci hydrogenuhličitanových iontů na fotokatalytickou účinnost použitého katalyzátoru.



Obr. 2.3 Struktura sulfamethoxazolu [38]

2.2 Fotoindukované oxidace

2.2.1 Fitolýza

Fitolýza je fotodegradační reakce, která probíhá za nepřítomnosti jakékoliv podpůrné látky typu katalyzátor apod. a je tedy nejjednodušším procesem pro rozklad polutantů v kontaminované vodě [45]. Zejména ve svrchních vrstvách vodních ploch jsou přímá a nepřímá fitolýza stěžejními reakcemi z důvodu vysoké intenzity dopadajícího UV a VIS záření ze slunce. K přímé fitolýze dochází v případě, absorbuje-li přímo polutant energii dopadajícího fotonu, čemuž napomáhá také přítomnost světla absorbující funkční skupiny, například aromatického kruhu. Absorbovaná energie fotonu způsobí excitaci elektronů ve struktuře polutantu a následně její případné změny, například fragmentaci, izomerizaci, intramolekulární přesmyky, dimerizaci či přesunu elektronu z/do chemické struktury polutantu. Tyto pochody často mohou vést až k úplné degradaci molekuly polutantu [46].

Nepřímá fitolýza závisí na množství tzv. fotochemicky produkováných reaktivních meziproduktů (PPRI, z angl. *photochemical produced reactive intermediates*). Těmi jsou zejména singletový kyslík a hydroxylový radikál, které, obdobně jako při fotokatalýze či při fotosenzibilizačních reakcích, atakují molekuly polutantů a tím zahajují jejich fotodegradaci. Nepřímá fitolýza je proto závislá na složení vodní matrice, ve které se polutanty nachází, zejména na přítomnosti iontů a s tím souvisejícím pH prostředí, na množství rozpuštěných organických látek, jejich původu, na struktuře polutantu či na koexistenci více polutantů. Dostanou-li se rozpuštěné organické látky do excitovaného singletového či tripletového stavu absorpcí energie z dopadajícího fotonu, chovají se jako reaktivní částice, nebo reaktivní částice mohou produkovat, zejména hydroxylový radikál, superoxidový anion-radikál či singletní kyslík. Na druhou stranu, mohou

fotodegradaci polutantů také inhibovat, zejména kompeticí s polutanty o sluneční záření. Také dusičnany a dusitany, ionty vyskytující se hojně ve vodních zdrojích, jsou po jejich absorpci energie fotonu důležitými zdroji hydroxylových radikálů, stejně tak ionty železnaté [46].

Přímá fotolýza hormonů progesteronu a estronu je popsána jako velmi účinná metoda autory Pereira a kol. v publikaci [47]. Společně s nepřímou fotolýzou se 100 mg l⁻¹ peroxidu vodíku pro následnou generaci hydroxylových radikálů bylo dosaženo více než 74% degradace většiny zkoumaných hormonů a endogenních disruptorů.

2.2.2 Fotosenzibilizační oxidace

Fotosenzibilizační reakce využívají zejména syntetických fotosenzibilizátorů (PS) ke generaci reaktivních částic. Ozářením požadovanou vlnovou délkou je PS excitován ze základního singletního stavu (¹PS*) elektronovou spinovou konverzí do kýženého tripletového stavu (³PS*). Od tohoto kroku dále rozlišujeme fotosenzibilizační reakci typu I a typu II. Reaguje-li ³PS* přímo se substrátem, generují se skrze přenos elektronu, či vodíku radikál-ionty, popř. radikály substrátu a PS. Ty pak interagují s kyslíkem za vzniku superoxidového anion-radikálu, hydroxylového radikálu a oxidovaných produktů. Takto probíhá fotosenzibilizační reakce typu I. Reaguje-li ³PS* nejprve s kyslíkem v tripletním stavu (³O₂), je generován singletní kyslík (¹O₂) [48–51]. Ten představuje částici s největším degradačním potenciálem v oblasti fotosenzibilizačních reakcí [49]. Obě reakce, jak typu I, tak typu II, probíhají většinou simultánně a jejich poměr závisí na typu použitého PS [51].

Mezi fotosenzibilizátory patří zejména hematoporfyriny a fotofriny, druhá generace patří protoporfyrinu IX, hypericinu, ftalocyaninům či 5-aminolevulové kyselině a kurkuminům [50,51]. Řada PS je využívána zejména ve fotodynamické terapii nádorových onemocnění. Produkované kyslíkové radikály a singletní kyslík indukují nekrózu či apoptózu samotné buňky a oxidaci aminokyselin, proteinů, lipidů a nukleových kyselin [49–51]. Nicméně fotosenzibilizační reakce nacházejí četné využití také v procesu dekontaminace a dezinfekce vody. Foszpańczyk a kol., autoři publikace [52], studovali fotokatalytickou a fotosenzibilizační degradaci směsi parabenů, esterů para-hydroxybenzoové kyseliny. Parabeny jsou využívány pro své antimikrobiální účinky, nicméně se jako polutanty životního prostředí řadí mezi endogenní disruptory. Jako fotokatalyzátor byl použit oxid titaničitý, nedopovaný i dopovaný ušlechtilými kovy.

Vybraný PS byl na bázi ftalocyaninu a byl imobilizován na chitosanových kuličkách. Za použití simulovaného slunečního záření jako zdroje fotonů byla degradace všech pěti typů parabenů okolo 90 % a celkové výsledky byly srovnatelné s výsledky fotokatalytické degradace.

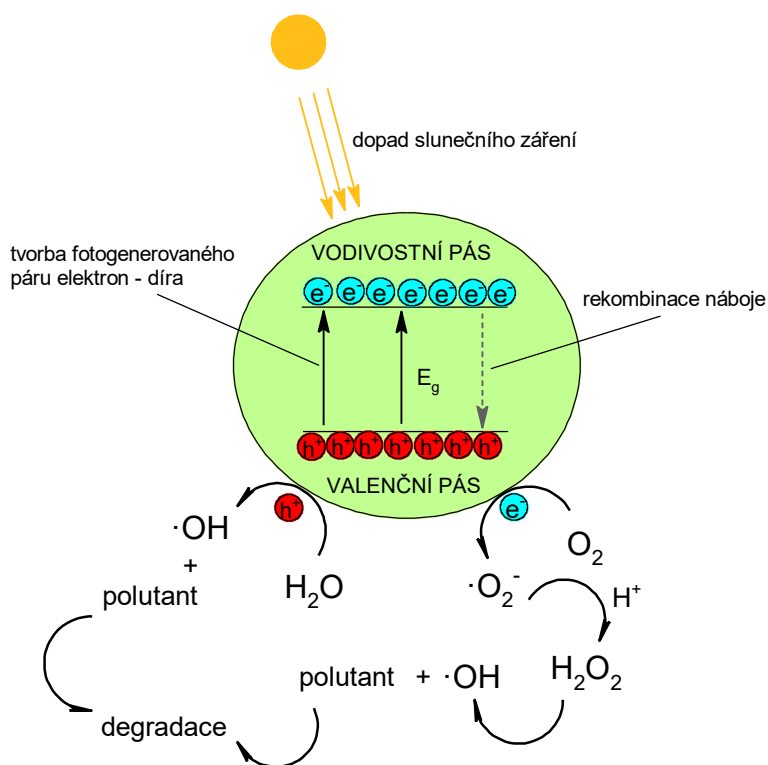
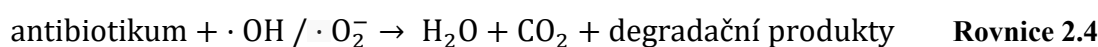
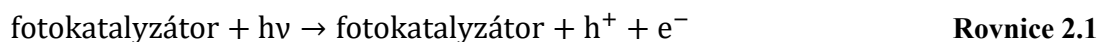
2.2.3 Fotokatalýza

Fotokatalýza je jedním ze zástupců AOPs a má své zastoupení v mnoha oblastech [20]. Je nápomocná v chemických syntézách, environmentálních technologiích, v medicíně apod. Problém většinou nastává při zvětšování měřítka pro průmyslové potřeby, a to zejména s přesunem fotonů a transportem hmoty. Nicméně je dnes publikováno mnoho prací přicházejících s inovacemi týkajícími se zintenzivňování fotokatalytických procesů pomocí vylepšených návrhů reaktorů [53].

Heterogenní fotokatalýza na polovodičových fotokatalyzátorech je velmi dobrým a všestranným nástrojem. Probíhá zpravidla za mírných teplotních i tlakových podmínek, umožňuje využití obnovitelného zdroje energie a patří tak k tzv. *low-cost, eco-friendly* a *energy-saving* technologiím [19,20]. Sluneční záření, po jeho interakci s povrchem fotokatalyzátoru, dokáže stimulovat oxidační a redukční pochody, stěžejní procesy například v dekontaminaci a dezinfekci vody. Fotokatalýza je také slibnou technologií k produkci vodíkového paliva [54,55] a právě tímto objevem přinesli vzrůstající zájem pánové Fujishima a Honda, kteří v publikaci z roku 1972 popsali elektrochemickou fotolýzu vody na polovodičové elektrodě [56].

Fotokatalytický proces na polovodičových fotokatalyzátorech, zejména oxidu titaničitým, oxidu zinečnatém a oxidu železitým je založen na vnitřním fotoelektrickém jevu a je zahájen absorpcí fotonů fotokatalyzátorem. Fotony s energií větší, než je velikost zakázaného pásu fotokatalyzátoru, mohou excitovat elektrony (e^-) z valenčního pásu na vyšší energetickou hladinu ve vodivostním pásu. Ve valenčním pásu pak zůstává po vybuzení elektronu kladně nabitá díra (h^+) (viz **Rovnice 2.1**). Elektrony a díry poté migrují k povrchu katalyzátoru, kde dochází k sekundárním reakcím. Elektrony disponují silným redukčním potenciálem a v aerobním prostředí reagují s kyslíkem adsorbovaným na povrchu katalyzátoru za vzniku superoxidového anion-radikálu ($\cdot O_2^-$, viz **Rovnice 2.2**). Kladně nabitě díry mají naopak značný oxidační potenciál, proto ochotně interagují s elektronovými donory, v závislosti na pH s molekulou vody či hydroxylovým aniontem za vzniku hydroxylového radikálu ($\cdot OH$),

viz **Rovnice 2.3**). Tyto *in-situ* produkované vysoce reaktivní částice mohou rozložit organickou strukturu mnohých polutantů, nejlépe ji zcela mineralizovat (**Rovnice 2.4**). Vychytávání elektronů vede k prodloužení životnosti kladně nabitých děr, které mohou přímo v samotném degradačním procesu sloužit přímo (viz **Rovnice 2.5**) [15,19,20]. Celý proces tvorby volných kyslíkových radikálů při fotokatalytické degradaci antibiotik je také schematicky popsán na **Obr. 2.4**:



Obr. 2.4 Mechanismus fotokatalýzy, kde E_g je velikost zakázaného pásu. Převzato z publikace [55] a upraveno.

2.3 Polovodičové katalyzátory

2.3.1 Oxid titaničitý

Za „zlatý standard“ v oblasti fotokatalýzy jsou považovány katalyzátory na bázi oxidu titaničitého. Oxid titaničitý je materiál inertní, levný, chemicky stabilní, rezistentní vůči korozi a relativně šetrný k životnímu prostředí. Na druhou stranu má, společně s řadou dalších oxidů kovů, poměrně široký zakázaný pás. Lze jej tedy aktivovat téměř výhradně UV zářením, z čehož vyplývá, že ze slunečního spektra využívá teoreticky pouze 3-5 % [19,55,57]. Ve skutečnosti se však běžné kvantové výtěžky fotokatalytických reakcí na těchto katalyzátorech pohybují do 1 % [58]. Navíc bývají zdroje UV-záření nákladné a práce s nimi vyžaduje používání ochranných pomůcek [57]. Dle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny je oxid titaničitý řazen do kategorie 2B, tedy látky podezřelé z karcinogenity pro člověka, což bylo stanoveno na základě pokusů na zvířatech [59].

Velikost zakázaného pásu oxidu titaničitého je 3,0 až 3,2 eV v závislosti na typu jeho modifikace, např. anatas, rutil nebo brookit. Pro jeho využití také ve VIS oblasti je nutné šířku zakázaného pásu modifikovat. Toho bývá dosaženo obvykle dopováním heteroatomy, kovy i nekovy či heterogenním přechodem (z angl. *heterojunction*) s jinými fotokatalyzátory [55,60]. Zvětšení aktivního povrchu fotokatalyzátoru například zvýšením porozity či přechodem na nanostruktury je v mnoha publikacích též prezentováno jako možnost k dosažení větší fotokatalytické aktivity. Nicméně hledání vztahu mezi rychlostní konstantou a povrchem fotokatalyzátoru bez podložení mimo jiné elektrochemickými experimenty není na místě. Fotokatalyzátory s větším aktivním povrchem jsou v řadě případů naopak znevýhodněny. Každý bariérový přechod či defekt představuje rekombinační centrum, kde zaniká exciton bez jeho účasti ve fotokatalytické reakci. Materiál složený z jednotně uspořádaných nanočástic fotokatalyzátoru v sobě zahrnuje mnoho těchto přechodů, proto také stupeň rekombinace elektronu a díry je vysoký. Porézní materiály mohou disponovat větším povrchem, nicméně fotony ne vždy proniknou až do samého nitra póru a celkový povrch fotokatalyzátoru tak nemusí být využit. Na druhou stranu vystupují heterogenní přechody jako jakési „můstky“ přes energetickou bariéru a částečně tak eliminují vliv velikosti částic a rekombinačního centra [61–63].

I přes mnoho známých úprav převažují publikace zabývající se použitím oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru s UV zdroji záření. Wu a kol., autoři publikace [64], porovnávají fotodegradaci tetracyklinu při různých vlnových délkách záření použitím nanočástic oxidu titaničitého s N-dopovaným oxidem titaničitým. Nejúčinnější fotodegradace tetracyklinu byla pozorována při ozáření 500 nm, a to přibližně 50% fotodegradace, ale nebyl pozorován žádný úbytek organického uhlíku po TOC analýze. Zdrojem záření s vlnovou délkou 350 nm, tedy v UV oblasti spektra, byl úbytek organického uhlíku 35%. Ani použitím N-dopovaného oxidu titaničitého nebylo dosaženo úbytku organického uhlíku, ačkoliv při 420 nm byla frakce fotodegradovaného tetracyklinu 87 %. Z toho zde plyne, že účinnost UV záření v procesu úplné mineralizace tetracyklinu převyšuje efekt dopování oxidu titaničitého.

2.3.2 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý se v roli fotokatalyzátoru v mnohém podobá oxidu titaničitému. Je polovodičem typu n, velikost zakázaného pásu je 3,2 až 3,37 eV [65,66], je šetrný k životnímu prostředí a relativně levný. Oproti oxidu titaničitému má větší vazebnou energii excitonu, což s sebou nese jeho schopnost obsáhnout větší část UV spektra a vykazuje větší účinnost ve fotokatalytické degradaci organických polutantů. K tomu přispívá také větší mobilita elektronů oxidu zinečnatého [65]. Na druhou stranu, oxid zinečnatý není zcela odolný vůči fotokorozi ve vodných roztocích, což vede často ke snížení jeho fotokatalytické aktivity [67]. Navíc s sebou nese limitace obdobné těm pro oxid titaničitý, tedy možnost využití spektra téměř pouze v UV oblasti. I zde je využívána řada úprav jako dopování heteroatomy či heterogenní přechody s jinými fotokatalyzátory [65–67].

Společnou nevýhodou heterogenních katalyzátorů je jejich obtížné či nákladné oddělení od roztoku, jelikož jsou často v práškové formě. Řešení nabízí jejich imobilizace na řadě podpůrných materiálů, jako jsou podložní skla, uhlíkové materiály či biopolymery. V publikaci [68] se autoři Kosea a kol. zabývají imobilizací oxidu zinečnatého na alginát sodný, lineární polysacharid hnědých řas, k následné degradaci triklosanu (5-chlor-2-(2,4-dichlorfenoxy)fenolu), derivátu fenolu vykazujícího antimikrobiální a fungicidní účinky. Triklosan patří mezi EPs a jeho částečná degradace může vést k meziproductům toxičtějším, než je triklosan samotný. Jiným řešením je

tvorba nanočástic oxidu železitého s oxidem zinečnatým, které lze z roztoku oddělit magneticky, což publikovali Feng a kol. v publikaci [66].

2.3.3 Oxid železitý

Oxid železitý je dalším ze skupiny n-polovodičových oxidů kovů. Vyskytuje se v několika krystalových strukturách, z nichž nejstabilnější je $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tzv. hematit, který má charakteristické červené zbarvení. Je ku prospěchu v mnoha oblastech. Hranice jeho valenčního pásu je níže, než je oxidační potenciál vody, proto je oxid železitý vhodným materiálem ke zhotovení anody pro fotochemickou produkci vodíku [69,70]. Další využití nachází v lithium-iontových bateriích či v senzorech plynů [70].

Jako fotokatalyzátor má oxid železitý mnoho výhodných vlastností. Oproti oxidu titaničitému a oxidu zinečnatému má menší zakázaný pás, a to 1,9 až 2,2 eV [69]. Dokáže tedy obsáhnout značně větší část viditelného spektra. Velká část nekovových fotokatalyzátorů s obdobnou velikostí zakázaného pásu není stabilní, vedle nich je oxid železitý stabilní v roztocích s pH do 3 a také odolný vůči fotokorozi ve vodných roztocích. Je materiálem málo toxickým pro životní prostředí a také ekonomicky dostupným [69,71].

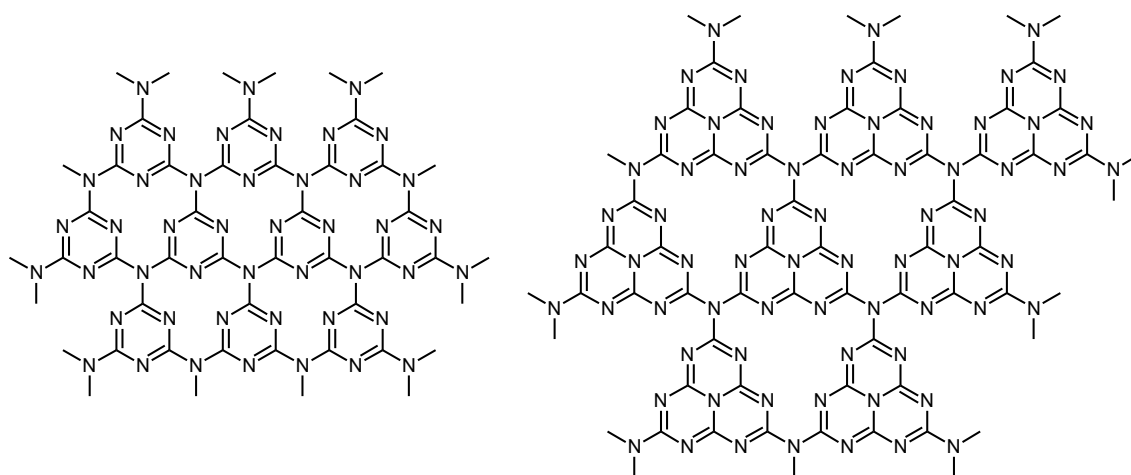
Nedostatkem oxidu železitého je rychlá rekombinace fotogenerovaného páru elektronu a díry. To úzce souvisí s malou difuzní délkou díry, což je vzdálenost, do které mohou v polovodiči fotogenerované páry difundovat, než zrekombinují. Tyto limitace, společně se slabou vodivostí oxidu železitého, vedou k ovlivnění jeho fotokatalytické účinnosti [69,71]. Způsoby řešení těchto problémů jsou obdobné uvedeným v oddílech 2.3.1 a 2.3.2. Dopováním kovovými prvky lze zvýšit vodivost výsledného kompozitu, tvorbou heterogenních přechodů s jinými fotocitlivými materiály lze ovlivnit separaci elektronu a díry [72,73]. Heterogenním přechodem oxidu železitého s vanadičnanem bismutitým, který byl rozložen na povrchu nanostruktur oxidu železitého, bylo dosaženo 74% degradace tetracyklinu ve vodném roztoku, jak je popsáno autory Ma a kol. v publikaci [74]. V práci [71] autorů Jana a kol. jsou zaváděny některé typy nanostruktur oxidu železitého, jako jsou koráلكové sktruktury, sférické sktruktury či ploché tyčinky do testování stupně degradace methylenové modři.

2.3.4 Grafitický nitrid uhlíku (g-C₃N₄)

Nekovové polovodičové fotokatalyzátory si získávají v posledních letech značnou pozornost zejména v důsledku limitací uvedených výše, či také toxicitě některých fotokatalyzátorů, např. sulfidu kademnatého. Jejich elementární složení často vychází z nekovových polovodičů jako jsou krystalický křemík, selen či síra, nebo se jedná o uhlíkové materiály, jako je nitrid uhlíku [75,76].

Grafitický nitrid uhlíku je polovodič typu n s vrstevnatou strukturou podobnou grafitu a grafenu [76]. S ohledem na jeho jednoduché prvkové složení je materiálem bezpečným pro životní prostředí s možností jeho relativně nenákladné přípravy [77]. Další předností g-C₃N₄ je velikost zakázaného pásu, která činí 2,7 eV. To s sebou, v porovnání s 3,2 eV zakázaného pásu oxidu titaničitého, přináší možnost využití vlnových délek v oblasti VIS spektra [19,76,78], konkrétně okolo 460 nm [76,77].

Grafitický nitrid uhlíku představuje nejstabilnější alotropickou modifikaci nitridu uhlíku, jeho struktura sestává z na sebe naskládaných tri-s-triazinových jednotek spojených navzájem N-můstky (viz **Obr. 2.5**). Za stavební jednotku g-C₃N₄ je považován také triazin, nicméně na základě stabilitních studií je struktura založená na tri-s-triazinu výhodnější. Na rozdíl od klasických organických polovodičů, vyniká g-C₃N₄ značnou chemickou a termální stabilitou, což je přikládáno jeho planární kondenzované struktuře a přítomnosti Van der Waalsových sil, kterými jednotlivé vrstvy „drží“ pohromadě. Je nerozpustný ve vodě, ethanolu, tetrahydrofuranu, toluenu i diethyléteru, což usnadňuje jeho oddělení od reakční směsi, a je stabilní do teplot okolo 600 °C. Kompletně se rozkládá až při teplotě 700 °C [76,78,79].



Obr. 2.5 Struktura monovrstvy g-C₃N₄. Vlevo triazin jako stavební jednotka, vpravo tri-s-triazinové uspořádání [81].

Syntéza g-C₃N₄ vychází z materiálů „bohatých“ na dusík, a naopak „chudých“ na kyslík. S ohledem na výčet strategií, z kterých je možné při syntéze vycházet, lze dojít k mnoha strukturním modifikacím g-C₃N₄. Vedle uplatněných technik jako jsou solvotermální kondenzace, depozice parou či hydrotermální kondenzace [80,81], je ne zcela obvyklou, ale výhodnou cestou kalcinace supramolekulárního komplexu [81]. V prvním kroku při ní dochází k preorganizaci dusíkatých monomerů ze vstupních materiálů, směsi melaminu v chloroformu a kyanurové kyseliny v deionizované vodě. Takto vzniká supramolekulární komplex, který dále podléhá kalcinaci doprovázející polykondenzací komplexu. Výsledný materiál vyniká excelentní porozitou a laditelnou strukturou dle potřeb uživatele.

Dopování g-C₃N₄ atomy a ionty různých prvků je jednou z variant úpravy jeho elektronických vlastností. Příměs kovových prvků s sebou nese přídatné vazebné vlastnosti s následným zúžením zakázaného pásu a zlepšení aktivity fotokatalyzátoru právě při ozáření VIS oblastí spektra. K takovým účelům jsou často využívány ionty železa, zinku, manganu, mědi a niklu zastávající různé funkce, dále také prvky z řad vzácných kovů, např. palladium. Z nekovů lze g-C₃N₄ dopovat borem s následným využitím k selektivní oxidaci toluenu atp. Efektivnějšího oddělení fotogenerovaného páru elektron-díra lze dosáhnout kombinací vhodných p- i n-fotokatalyzátorů s g-C₃N₄ skrze heterogenní přechod [79].

Ačkoliv popularita g-C₃N₄ v oblasti fotokatalýzy netrvá nikterak dlouho, jeho historie sahá až do 30. let 19. století, kdy jej J. J. Berzelius připravil a J. von Liebig pojmenoval,

konkrétně jednu z modifikací, a je tak jedním z nejstarších polymerů [76]. Dnes nachází g-C₃N₄ jako fotokatalyzátor využití mimo jiné ve Friedel-Craftsových reakcích [79], dále při rozkladu vody za produkce vodíku, dnes hojně skloňovaného alternativního paliva [75,76,79], při redukcí oxidu uhličitého a odstraňování oxidů dusíku, emisních plynů zejména průmyslových odvětví a v neposlední řadě při úpravě vody fotokatalytickou degradací organických polutantů [75].

2.4 Průtočné mikroreaktory

Průtočný mikroreaktor je nástroj, který v sobě spojuje řadu nynějších trendů v oblasti chemie. Jedním z nich je myšlenka tzv. *zelené chemie* a *zeleného inženýrství*, několika zásad a doporučení, které vedou chemické procesy cestou bližší k souladu s životním prostředím a k udržitelnosti. Patří mezi ně například omezování nebezpečných a toxických rozpouštědel na minimum, snaha o redukcí odpadů či zvyšování efektivity využití energie. *Zintenzivňování procesů* klade důraz na inovace v konstrukci zařízení a plánování postupů, které by měly vést k nižším provozním nákladům, množství produkovaného odpadu nebo malému poměru velikosti zařízení ke kapacitě bez snížení celkové kvality výsledků [82].

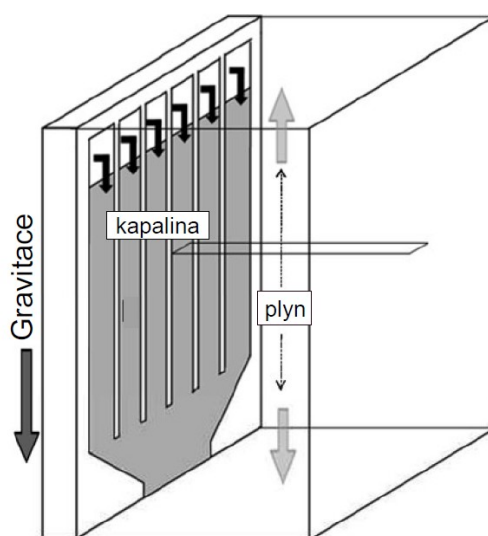
Vnitřní objem mikroreaktorů, zpravidla od 50 do 1000 μ l, je obvykle veden cestou úzkých kanálků. Díky tomu vzrůstá poměr celkové plochy a objemu, a to vede k lepšímu přenosu tepla a hmoty v porovnání se vsádkovými reaktory. Snižuje se spotřeba vstupního materiálu, rozpouštědel a snižuje se i produkce odpadu. Malý reakční objem umožňuje snadnější a bezpečnější dosažení a kontrolu někdy i extrémních tlakových či teplotních podmínek a možnosti studia silně exotermních či explozivních reakcí [82–85]. Využití nachází mikroreaktory zejména v chemických syntézách, například stereoselektivních hydrogenacích či produkci chemických specialit [86].

Důležitým prvkem mnoha reakcí, a to nejen v mikro-měřítku, je míchání. V důsledku malých rozměrů průtočného systému mikroreaktorů je na základě tzv. Reynoldsova čísla proudění tekutiny převážně laminární a míchání je zprostředkováno difuzí sousedních proudících tekutin. Dle teorie molekulární difuze je rychlost difuze přímo úměrná čtverci délky difuzní dráhy. V důsledku toho je difuzní míchání rychlejší než u vsádkových reaktorů [87].

Díky průtočnému systému v kombinaci s mikro-kanálky je celková doba setrvání v reakční zóně krátká, čímž jsou částečně eliminovány nežádoucí vedlejší reakce. Velká

výhoda tak připadá i reakcím, které zahrnují nestabilní meziprodukt jako složku následné reakce. Díky krátkému setrvání složky může být rychleji transportována na místo, kde následná reakce probíhá dříve, než se rozpadne [84,87].

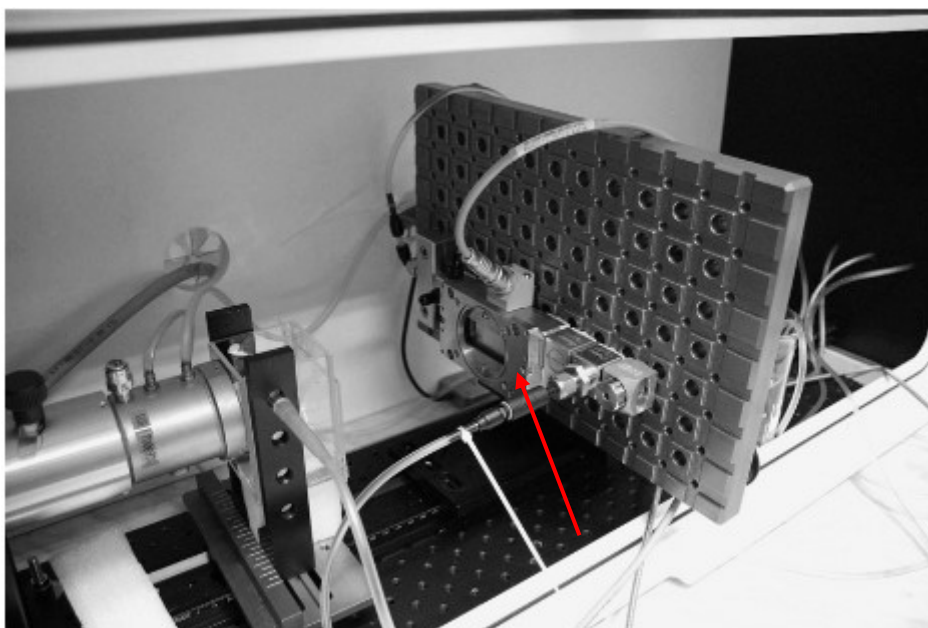
Mikroreaktory mohou vystupovat v reakcích v jedné fázi, ale také jako vícefázové mikroreaktory. Například v tzv. *falling-film* mikroreaktoru se gravitací formuje tenká vrstva kapaliny, zpravidla tenčí než 100 μm . Tenká vrstva je v kontaktu s fází plynnou proudící stejným nebo opačným směrem, viz **Obr. 2.6**. Tento typ mikroreaktoru je využíván mimo jiné v katalyzovaných selektivních hydrogenacích [82,88]. U membránových mikroreaktorů jsou kapalná a plynná fáze odděleny. Díky membráně, často perforované nebo permeabilní, je vytvořen účinný kontakt mezi oběma fázemi. Na membráně může být také imobilizován katalyzátor [82,89].



Obr. 2.6 Falling-film mikroreaktor. Převzato z [89] a upraveno.

2.4.1 Mikrofotoreaktory

Mikrofotoreaktory mohou mít odlišné zpracování oproti klasickým mikroreaktorům. Příkladem je štěrbinový mikrofotoreaktor na **Obr. 2.7**, kde reakční směs proudí jako tenký film jednou komorou, nikoliv mikro-kanálky. Štěrba je ozařována obvykle přes křemenné sklo. Rychlostí proudění se štěrbinový mikrofotoreaktor může rovnat s průmyslovými trubkovými reaktory s tím rozdílem, že v mikrofotoreaktoru je značně menší spotřeba katalyzátoru a vstupních surovin a menší produkce odpadu [86].



Obr. 2.7 Uspořádání aparatury se štěrbinovým mikrofotoreaktorem. Vlevo zdroj záření, vpravo na perforované desce mikrofotoreaktor, červená šipka u štěrbině [86].

Fotony, které zahajují fotoindukované reakce, jsou zcela „zelené“ reagenty bez nežádoucího ekotoxikologického dopadu. Úzký vnitřní prostor mikrofotoreaktoru umožňuje průnik záření do celého reakčního objemu a absorpce elektromagnetického záření látkou se řídí Lambert-Beerovým zákonem [82–85]. Při fotokatalytických reakcích může být katalyzátor v práškové formě součástí katalyzovaného roztoku, nicméně v případě mikrofotoreaktorů je zde riziko ucpání přívodných či odvodných kapilár, proto je preferována forma katalyzátoru imobilizovaného na podpůrných materiálech. Tím je předcházeno často nákladnému procesu regenerace fotokatalyzátoru z roztoku [90].

Aplikace mikrofotoreaktorů vynikají zejména ve fotokatalytických oxidacích, které úzce souvisí s úpravou vody [84,85,90]. Příkladem může být fotodegradace 4-chlorfenolu ve vsádkovém reaktoru a mikrofotoreaktoru, jak publikovali Hejda a kol. v práci [83]. Hlavní reaktivní částicí v procesu degradace byl singletní kyslík, jehož produkce byla zajištěna přítomností fotosenzibilizátoru ze skupiny metaloftalocyaninů a stabilita prostředím deuterované vody. Na základě výsledných rychlostních konstant pro obě uspořádání je výsledkem práce pětikrát rychlejší degradace 4-chlorfenolu v prostředí mikrofotoreaktoru oproti vsádkovému uspořádání. Porovnáním kvantových výtěžků pak čtyřikrát efektivnější využití záření mikrofotoreaktorem.

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Pro syntézu grafitického nitridu uhlíku byl použit melamin (Aldrich, 99%), kyanurová kyselina (Aldrich, 99%), chloroform (Lachner, p.a.) a deionizovaná voda Aqual 35 (Merci).

Pro fotokatalytické experimenty byl použit rhodamin B (Aldrich, $\geq 95\%$), tetracyklin (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), sulfamethoxazol (Sigma-Aldrich, analytický standard), trimethoprim (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), dusitan sodný (Aldrich, $\geq 98\%$), deionizovaná voda Aqual 35 (Merci).

Pro HPLC-ESI⁺-MS analýzu byl použit acetonitril (Acros Organics HPLC gradient grade, $> 99,9\%$, Fischer Scientific), deionizovaná voda Aqual 35 (Merci), kyselina mravenčí (Lachner, 85%) jako mobilní fáze.

3.2 Syntéza grafitického nitridu uhlíku

3.2.1 Příprava supramolekulárního komplexu

Supramolekulární komplex nitridu uhlíku byl syntetizován z ekvimolárního směsi kyseliny kyanurové a melaminu. Při postupu bylo vycházeno z předešlých prací [78,81].

Navážka 1,26 g melaminu byla převedena do 50ml plastové centrifugační zkumavky a bylo přidáno 25 ml chloroformu. Navážka 1,29 g kyseliny kyanurové byla převedena do 50ml plastové centrifugační zkumavky a bylo přidáno 25 ml deionizované vody. Takto bylo připraveno 5 zkumavek s melaminem a 5 zkumavek s kyselinou kyanurovou. Zkumavky byly umístěny na třepačku na 20 minut při 250 rpm. Poté byla každá jedna zkumavka s kyanurovou kyselinou přelita do jedné zkumavky s melaminem. Takto připravené 50ml zkumavky se směsí melaminu, kyanurové kyseliny, chloroformu a deionizované vody byly umístěny na třepačku na 4 hodiny při 250 rpm.

Zkumavky se směsí byly dále centrifugovány 10 minut při 3000 rpm. Centrifugací byly ve zkumavkách odděleny tři fáze – horní vodná fáze, prostřední precipitát a spodní chloroformová fáze. Vodná fáze byla odsáta pipetou do připravené kádinky, chloroformová fáze byla přelita do druhé kádinky opatrným nadzdvihnutím precipitátu pomocí laboratorní špachtle. Precipitát byl přemístěn na Petriho misku. Precipitát ze

všech zkumavek na Petriho misce byl umístěn do pece, kde byl do druhého dne vysušen při 90 °C přibližně po dobu 18 hodin.

3.2.2 Kalcinace

Vysušeným precipitátem, supramolekulárním komplexem, byly naplněny aluminové žíhací kalíšky do tří čtvrtin. Kalíšky byly umístěny do vysokoteplotní pece (Nabertherm HT 16/17, Německo) a jejich obsah byl kalcinován pod dusíkovou atmosférou. Gradient zvyšování teploty byl 2-3 °C za minutu po dobu 4 hodin až do dosažení teploty 550 °C. Kalcinace probíhala další 4 hodiny při konstantní teplotě 550 °C. Kalíšky s precipitátem se poté nechaly 4 hodiny zchladnout pod dusíkovou atmosférou. Výsledný fotokatalyzátor byl skladován v uzavíratelných plastových vialkách.

3.2.3 Příprava tenkých filmů

Příprava a oplazmování tenkých filmů grafitického nitridu uhlíku probíhala na FCH VUT v Brně metodou *doctor-blade* za použití dodaného nitridu uhlíku z ÚCHP AV ČR, jehož syntéza je uvedena výše. Metodika vychází z práce [91].

V prvním kroku bylo třeba grafitický nitrid uhlíku namlít, aby lépe ulpíval na nanášeném povrchu. K mletí byla použita mechanická míchačka IKA Eurostar 20 a 45 g skleněných kuliček o průměru 1 mm, které byly přidány do 150ml kádinky spolu s 6 g grafitického nitridu uhlíku a 54 g 2-methylpropan-1-olu. Mletí probíhalo přes noc při 850 rpm. Pomocí sítka byly od základního roztoku odstraněny skleněné kuličky. Nanášecí roztok byl připraven smícháním základního roztoku se siloxanovým pojivem (Sibi-1 20 hm. %) a α -terpineolem v poměru 3:1:1.

Dalším krokem bylo samotné nanášení vrstev fotokatalyzátoru. Nanášecí roztok byl umístěn na třepačku na 30 minut, čímž bylo dosaženo úplně dispergace. Substráty pro imobilizaci vrstev byla řezaná podložní skla rozměrech 76 x 26 mm, která byla předtím očištěna v ultrazvukové lázni (PS02000A). Na suchá a čistá skla byla nanesena maskovací páska, do které byl laserovou gravírovačkou (Rayjet 50) vyřezán obdélník s povrchem 10 cm². Za použití aplikátoru (Baker) a automatického nanášecího přístroje (TQC Sheen) byl nanášecí roztok rozetřen přes vyznačený povrch. Po dokončení nanášení byly vrstvy usušeny na vzduchu.

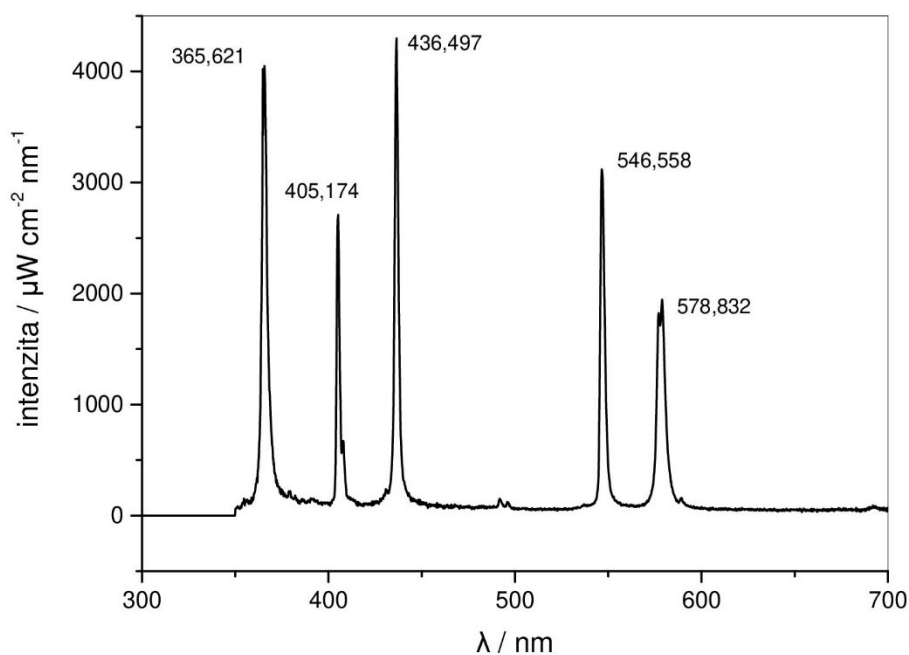
Posledním krokem v přípravě tenkých filmů bylo oplazmování vrstev pro zvýšení hydrofilie, a tedy zlepšení smáčivosti vrstev. Úprava studenou plazmou probíhala po

dobu 30 sekund pod napětím 10 V ve vzdálenosti 0,22 mm od vrstvy na zařízení RPS50+, CEPLANT.

3.3 Vsádkový reaktor

3.3.1 Popis aparatury

Jako vsádkový reaktor sloužila křemenná kyveta s rozměry (š×h×v) 36×20×52 mm s vnitřním objemem 25 ml a tloušťkou skla 3 mm. Reaktor byl umístěn na stojan s magnetickou míchačkou IKA RET basic nastavenou na 400 rpm ve vzdálenosti 30 cm na optické lavici (Ocean Optics). Celková vzdálenost reaktoru od zdroje záření byla 33,5 cm. Zdroj záření sestával z Hg-Xe lampy (Model 201-1K, Safibra) s příkonem 500 W, do jehož optické dráhy byla umístěna křemenná kyveta naplněná dusitanem sodným o koncentraci 1 mol l⁻¹, který sloužil jako optický filtr. Intenzita záření byla měřena za pomoci programu OceanView. Optické vlákno mělo průměr 3,9 mm, sonda byla umístěna do stejné vzdálenosti jako reaktor, tedy 30 cm na optické lavici a byl zvolen měřicí mód Absolute Irradiance. Integrační čas byl 5 ms a sběr dat probíhal vždy po 100 skenech po dobu 60 sekund. Použitím lichoběžníkové metody byla spočtena průměrná intenzita záření v daném časovém intervalu pro rozmezí vlnových délek 300 až 700 nm, tedy 82,9 mW cm⁻². Emisní spektrum Hg-Xe lampy je na **Obr. 3.1**. Vsádkové uspořádání pro fotokatalytické degradace antibiotik je schematicky na **Obr. 3.2**, fotografie pak na **Obr. 3.3**.



Obr. 3.1 Emisní spektrum Hg-Xe lampy

3.3.2 Popis experimentů

Ve vsádkovém reaktoru probíhaly fotolytické experimenty s rhodaminem B, tetracyklinem, trimethoprimem a sulfamethoxazolem. Dále fotokatalytické degradační experimenty s rhodaminem B jako referenční látkou pro zhodnocení fotokatalytické aktivity dané várky g-C₃N₄ a fotokatalytické experimenty s antibiotiky pro následnou analýzu pomocí HPLC s detektorem diodového pole a hmotnostní detekcí s elektrosprejovou ionizací v pozitivním módu (HPLC-DAD a ESI⁺-MS).

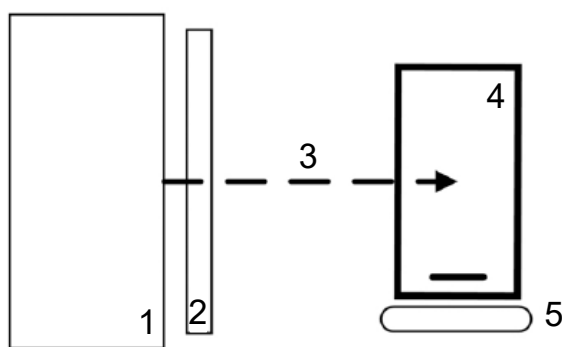
Při fotolytickém experimentu, tedy bez fotokatalyzátoru, byl připraven roztok rhodaminu B o koncentraci 10 mg l⁻¹ a byl ultrasonikován v sonikační lázni (Elma Schmidbauer GmbH, Německo) po dobu 15 minut. Následně byl roztok přelit do vsádkového reaktoru, ten byl umístěn na magnetickou míchačku a byl spuštěn zdroj záření. Vzorky byly odebírány po 500 μl po 1 minutě do plastových Eppendorf vialek. Při fotolytickém experimentu antibiotik bylo postupováno obdobným způsobem, rozdílem byla pouze koncentrace roztoku antibiotika, ta činila 50 mg l⁻¹ a před vsádkový reaktor byla umístěna kyveta s dusitanem sodným jako optickým filtrem o koncentraci 1 mol l⁻¹. Všechna tři antibiotika se 15minutovou ultrasonikací rozpouštěla srovnatelně.

Při fotokatalytickém rozkladu byl připraven roztok rhodaminu B o koncentraci 10 mg l⁻¹ a byl ultrasonikován po dobu 15 minut. Mezitím byl na achátové misce rozetřen

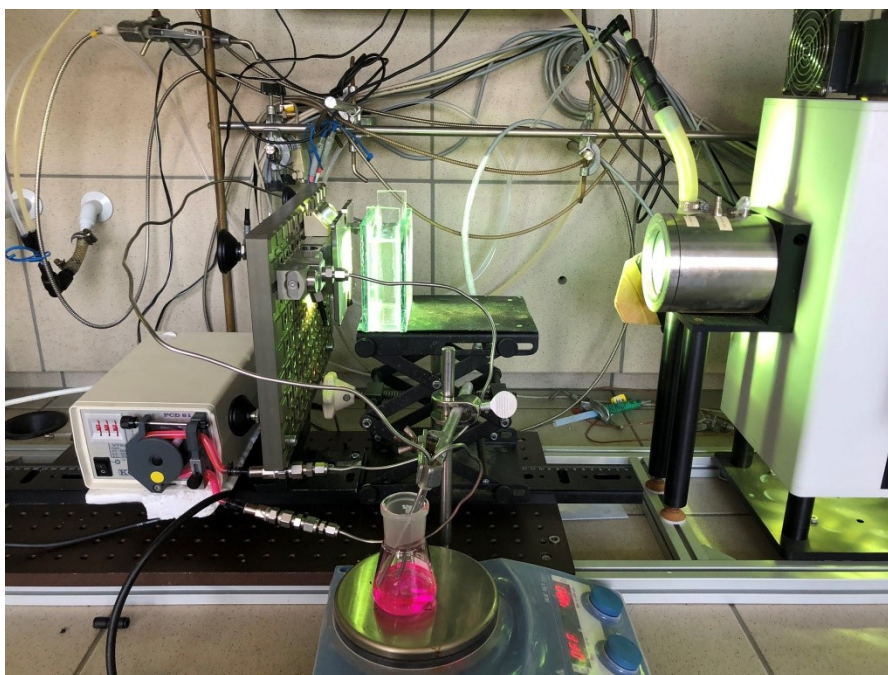
g-C₃N₄ a navážka 25 mg byla po dokončení ultrasonikace převedena k roztoku rhodaminu B. Navážka fotokatalyzátoru byla takto stanovena na základě předchozích experimentů.

Suspenze byla poté opět ultrasonikována po dobu 15 minut. Následně byla suspenze rhodaminu B s fotokatalyzátorem přelita do vsádkového reaktoru, ten byl umístěn na magnetickou míchačku a byl spuštěn zdroj záření. Vzorky byly odebírány po 500 µl po 1 minutě do plastových Eppendorf vialek. Suspenze katalyzátoru s rhodaminem B byla promíchávána po celou dobu experimentu, tedy i při odběru vzorku a lze tedy předpokládat dokonalé promíchávání. Poměry obou složek suspenze v odebíraném objemu byly tedy neměnné. Totéž platí také pro odebírané vzorky ze vsádkových experimentů s tetracyklinem, trimethoprimem a sulfamethoxazolem. Před samotnou UV-VIS analýzou byly vzorky centrifugovány při 3700 rpm po dobu 15 minut.

Při fotokatalytickém rozkladu tetracyklinu byl připraven jeho roztok o koncentraci 50 mg l⁻¹ a byl ultrasonikován po dobu 15 minut. Mezitím byl na achátové misce rozetřen g-C₃N₄ a navážka 25 mg byla po dokončení ultrasonikace převedena k roztoku tetracyklinu. Suspenze byla poté opět ultrasonikována po dobu 15 minut. Následně byla suspenze tetracyklinu s fotokatalyzátorem přelita do vsádkového reaktoru, ten byl umístěn na magnetickou míchačku, před něj byla umístěna kyveta s dusitanem sodným o koncentraci 1 mol l⁻¹ a byl spuštěn zdroj záření. Vzorky byly odebírány po 500 µl po 10 minutách do plastových Eppendorf vialek pro HPLC-DAD a ESI⁺-MS analýzu. Před samotnou analýzou byly vzorky centrifugovány při 3700 rpm po dobu 15 minut. Stejně bylo postupováno v případě trimethoprimu, respektive sulfamethoxazolu.



Obr. 3.2 Schéma aparatury pro experimenty ve vsádkovém uspořádání [78]: (1) zdroj záření (2) optický filtr (dusitan sodný, $c_M = 1 \text{ mol l}^{-1}$) (3) dráha fotonů (4) vsádkový reaktor (5) magnetická míchačka



Obr. 3.3 Fotokatalytická degradace ve vsádkovém uspořádání. Vpravo zdroj záření, v jeho optické dráze postupně kyveta s optickým filtrem dusitanem sodným ($c_M = 1 \text{ mol l}^{-1}$) a kyveta se suspenzí z roztoku např. tetracyklinu ($c_{TET} = 50 \text{ mg l}^{-1}$) s $25 \text{ mg g-C}_3\text{N}_4$.

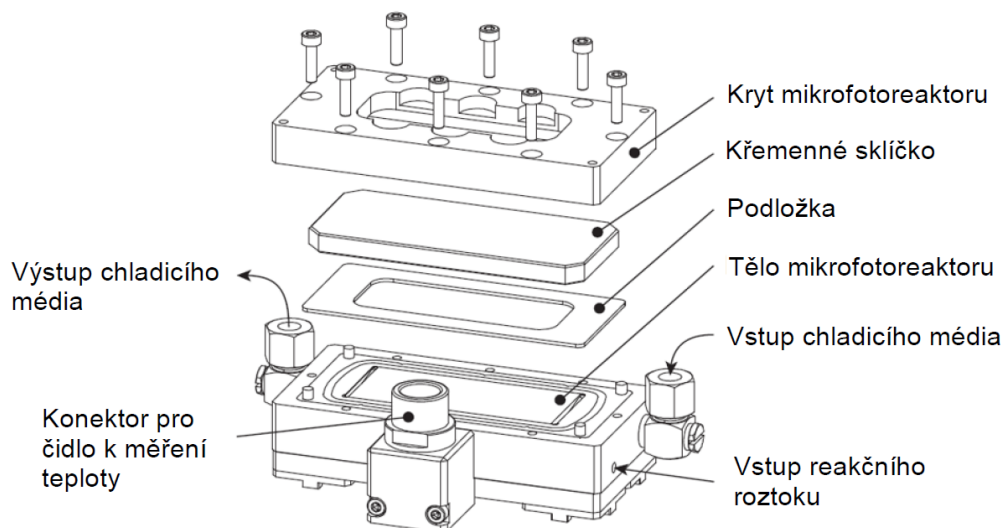
3.4 Mikrofotoreaktor

3.4.1 Popis aparatury

Pro zajištění porovnatelnosti experimentů ve vsádkovém reaktoru s experimenty v mikrofotoreaktoru byly veškeré důležité parametry konstantní a totožné, tedy zdroj záření, výchozí koncentrace polutantů, výkon lampy a intenzita záření.

Na optické lavici (Ocean Optics) byl s předřazeným optickým filtrem do optické dráhy zdroje záření umístěn štěrbinový mikrofotoreaktor (Ehrfeld Mikrotechnik BTS 30833, materiál nerezová ocel). Schéma mikrofotoreaktoru je na **Obr. 3.4**. Pracovním rozmezím mikrofotoreaktoru byly teploty od 15 do $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlak kapaliny až 2 bary při teplotě $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Plocha štěrbiny, 1600 mm^2 , byla konstantně ozařována. Vnitřní, tedy reakční objem mikrofotoreaktoru činil $432 \text{ } \mu\text{l}$ a byl vymezen křemenným sklíčkem a $270 \text{ } \mu\text{m}$ tenkou perfluoroalkoxylovou vyměnitelnou podložkou z přední ozařované strany a křemenným sklíčkem s imobilizovanou tenkou vrstvou $\text{g-C}_3\text{N}_4$ a tělem mikrofotoreaktoru ze zadní strany. Reakční směs byla z rezervoáru roztoku polutantů o objemu 25 ml umístěného na magnetické míchačce IKA RET basic čerpána peristaltickou pumpou (Kouřil PCD81) konstantním průtokem 63 ml min^{-1} a reaktor pracoval v kontinuální smyčce.

Mikrofotoreaktor byl chlazen stlačeným vzduchem a teplota byla snímána senzorem Pt100. Teplota byla zaznamenávána vždy na začátku a na konci experimentu. Před každým měřením byla hadička peristaltické pumpy opatřena vrstvou silikonového oleje. Schéma uspořádání experimentu s fotokatalyzátorem je uvedeno na **Obr. 3.5** a **Obr. 3.6**.



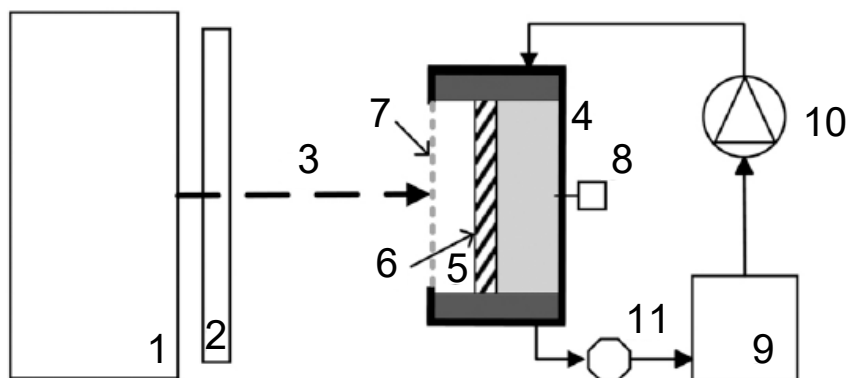
Obr. 3.4 Schéma štěrbinového mikrofotoreaktoru [4]. Reakce probíhala mezi křemenným sklíčkem a vyměnitelnou polyfluoralkoxylovou podložkou z jedné strany a tělem mikrofotoreaktoru z druhé strany.

3.4.2 Popis experimentů

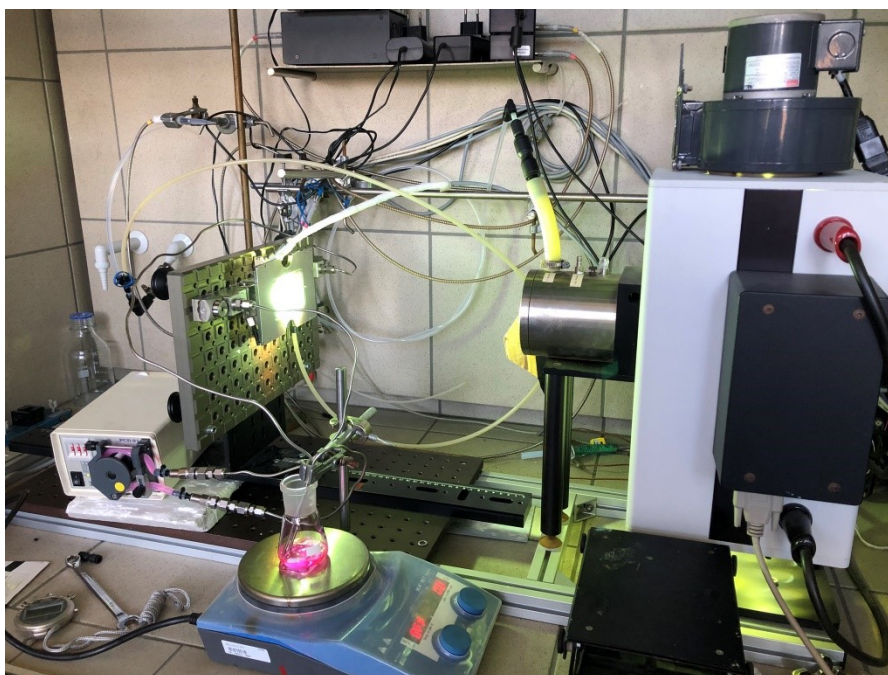
V mikrofotoreaktoru probíhaly fotokatalytické degradační experimenty s rhodaminem B jako referenční látkou pro zhodnocení fotokatalytické aktivity dané tenké vrstvy g-C₃N₄. Dále fotokatalytické experimenty s antibiotiky pro následné HPLC-DAD, ESI⁺-MS vyhodnocení.

Příprava a koncentrace jednotlivých polutantů byly obdobné postupům ve vsádkovém reaktoru, tedy 10 mg l⁻¹ pro rhodamin B a 50 mg l⁻¹ pro tetracyklin, trimethoprim a sulfamethoxazol. Grafitický nitrid uhlíku však nebyl přidáván přímo do roztoku polutantu jako prášek, nýbrž byl ve formě tenké vrstvy imobilizován na podložním skle a byl vkládán přímo do těla mikrofotoreaktoru tak, aby roztok polutantu tenkou vrstvou omýval. Příprava tenkých vrstev je popsána v oddílu 3.2.3. Nejprve byl roztok daného polutantu po dobu 10 minut pumpován do mikrofotoreaktoru bez zapnutí lampy, tedy „ve tmě“, aby bylo zajištěno sycení fotokatalyzátoru polutantem. Samotná

fotokatalytická degradace RhB probíhala po dobu 90 minut a vzorek byl odebírán po 10 minutách. Fotokatalytická degradace tetracyklinu, trimethoprimu a sulfamethoxazolu probíhala po dobu 300 minut a vzorek byl odebírán po 30 minutách. Po každém měření byl mikrofotoreaktor propláchnut 100 ml ethanolu a poté 300 ml deionizované vody. Přes noc byl mikrofotoreaktor zaplaven deionizovanou vodou, aby bylo předcházeno vyschnutí tenké vrstvy fotokatalyzátoru. Před každým experimentem byl mikrofotoreaktor propláchnut 300 ml deionizované vody a vysušen stlačeným vzduchem.



Obr. 3.5 Schéma aparatury pro experimenty [78]: (1) zdroj záření (2) optický filtr (dusitan sodný, $c_M = 1 \text{ mol l}^{-1}$) (3) dráha fotonů (4) mikrofotoreaktor (5) podložní sklo z taveného oxidu křemičitého (6) tenká vrstva $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (7) reakční prostor (8) teploměr (9) kádinka se zásobním roztokem polutantu (na magnetické míchačce) (10) peristaltická pumpa a (11) inline měření absorbance



Obr. 3.6 Fotokatalytická degradace v mikrofotoreaktoru. Vpravo zdroj záření, v jeho optické dráze mikrofotoreaktor s imobilizovanou tenkou vrstvou $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Roztok např. rhodaminu B ($C_{RhB} = 10 \text{ mg l}^{-1}$) je v kónické baňce na magnetické míchačce čerpán pumpou (vlevo).

3.5 Rentgenová difrakce (XRD)

Rentgenová difrakce je technika používaná k charakterizaci krystalických materiálů určením uspořádání atomů v krystalické mřížce. Princip metody je založen na ozařování materiálu monochromatickým rentgenovým zářením a pozorování rozptylu rentgenových paprsků. V důsledku interferencí mezi vlnami, které dopadají na krystalovou mřížku materiálu, jsou paprsky rozptýleny pod různými úhly. Detektor zaznamenává difrakční obrazy obsahující informace o úhlech a intenzitách rozptýlených paprsků. Difrakční obrazy jsou interpretovány Braggovým zákonem, který popisuje podmínky pro konstruktivní interferenci rentgenových paprsků v krystalové struktuře, tedy když se vlny setkají ve fázi a jejich amplitudy se sčítají. Matematickým vyjádřením Braggova zákona je **Rovnice 3.1**:

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad \text{Rovnice 3.1}$$

kde d je vzdálenost mezi rovinami atomů v krystalové mřížce materiálu, θ je úhel rozptylu rentgenových paprsků, n je tzv. difrakční řád a λ je vlnová délka rentgenového záření. Výsledný difraktogram je pak záznam intenzit difrakčních píků, které odpovídají

určitému uspořádání atomů v krystalové mřížce materiálu v závislosti na úhlu rozptylu, resp. jeho dvojnásobku. Každý pík je popsán tzv. Millerovým indexem, např. (002) nebo (100), který označuje konkrétní fiktivní rovinu v krystalové mřížce. Číselné hodnoty indexu určují, na kolik dílů rozděluje daná rovina základní vektory a,b,c a tím popisují orientaci mřížové roviny.

V rámci charakterizace práškového g-C₃N₄ byla provedena jeho XRD analýza na přístroji Bruker D8 Advance ECO (Německo) s detektorem LynxEye XE-T se zdrojem rentgenového záření CuK α (0,15406 nm), 1000 W.

3.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie je zobrazovací technika, která umožňuje pozorování povrchových struktur materiálu s vysokým rozlišením. Principem metody je ozařování vzorku fokusovaným pohyblivým paprskem elektronů, čímž dochází k interakci elektronů s atomy na povrchu vzorku a následné produkci signálů, které jsou detekovány. Zachytávanými signály mohou být sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony či rentgenové záření. Každý uvedený signál nese informaci o topografii, morfologii, chemickém složení či fyzikálním složení studovaného materiálu.

Na přístroji Tescan Indusem (Německo) s EDX 5010 XFlash detektorem byly analyzovány tenké vrstvy g-C₃N₄ pro určení její tloušťky.

3.7 UV-VIS analýza

UV-VIS spektrofotometrie je založena na schopnosti absorpce UV-VIS záření v roztocích. Řídí se Lambert-Beerovým zákonem (viz **Rovnice 3.2**), který popisuje lineární vztah mezi absorbancí látky (A), délkou optické dráhy (l), koncentrací látky (c) a molární absorpčním koeficientem při dané vlnové délce (ϵ_λ).

$$A = l \cdot c \cdot \epsilon_\lambda \qquad \text{Rovnice 3.2}$$

Byla změřena UV-VIS spektra rhodaminu B, tetracyklinu, trimethoprimu a sulfamethoxazolu. Dále byla UV-VIS spektrofotometricky určena koncentrace rhodaminu B v jednotlivých odebíraných vzorcích při fotolytických a fotokatalytických experimentech ve vsádkovém uspořádání a v mikrofotoreaktoru. K tomuto účelu byl

použit UV-VIS spektrofotometr Evolution 220, Thermo Scientific a křemenná květa s 10mm optickou dráhou.

3.8 HPLC-DAD, ESI⁺-MS analýza

K analýze odebraných vzorků tetracyklinu, trimethoprimu a sulfamethoxazolu sloužil přístroj HPLC-DAD Dionex UltiMate 3000, Thermo Scientific. Detektor s diodovým polem snímal spektra při 275 nm, 254 nm a 225 nm. Použitá HPLC kolona byla Hypersil Gold, 150x4,6 mm; s velikostí částic 5 μm , Thermo Scientific. Mobilní fáze se skládala ze dvou složek. Složkou A byl acetonitril a složkou B deionizovaná voda s 0,1 % (v/v) kyseliny mravenčí. Byla použita gradientová eluce, která začínala na 15 % složky A po dobu 5 minut. Během dalších 5 minut lineárně vzrostlo zastoupení složky A z 15 % na 30 %. Na 30 % setrvalo zastoupení složky A na dalších 5 minut (15. minuta analýzy). Následně zastoupení složky A lineárně pokleslo z 30 % na 15 % během 5 minut a poslední 2 minuty analýzy byla složka A konstantně na 15 %. Průtok mobilní fáze byl 0,8 ml min⁻¹. Celková doba analýzy byla 22 minut. Objem nástřiku byl 5 μl .

HPLC-ESI⁺-MS analýza (hmotnostní detekce s elektrosprejovou ionizací v pozitivním módu) probíhala na přístroji Bruker micrOTOF-Q III se softwarem Compass OTOF Controll 4.1 (Bruker Daltonics, Německo) a s vyhodnocovacím softwarem Compass DataAnalysis 4.1 (Bruker Daltonics, Německo). ESI⁺-MS analýza s rozmezím hmot od $m/z = 30$ do $m/z = 1000$. Teplota zmlžovacího plynu byla 200 °C, průtok 7 l min⁻¹ a tlak 1,5 bar. Napětí kapiláry bylo 4500 V a *end plate offset* -500 V. Kolizní energie kvadrupólu byla 10 eV.

3.9 Tvorba kinetických modelů

Pro tvorbu kinetických modelů degradace tetracyklinu a trimethoprimu na základě experimentálních dat bylo využito prostředí MATLAB, verze R2023a (MATLAB 9.14) pod akademickou licenci, jež byla poskytnuta Univerzitou Karlovou. Byl použit skript popisující proces přizpůsobení neboli tzv. fitování křivky experimentálními bodům za využití optimalizačního algoritmu '*fminsearch*'. Tento přístup umožňuje simulaci kinetiky reakcí přibližným určením rychlostních konstant v navrženém degradačním schématu.

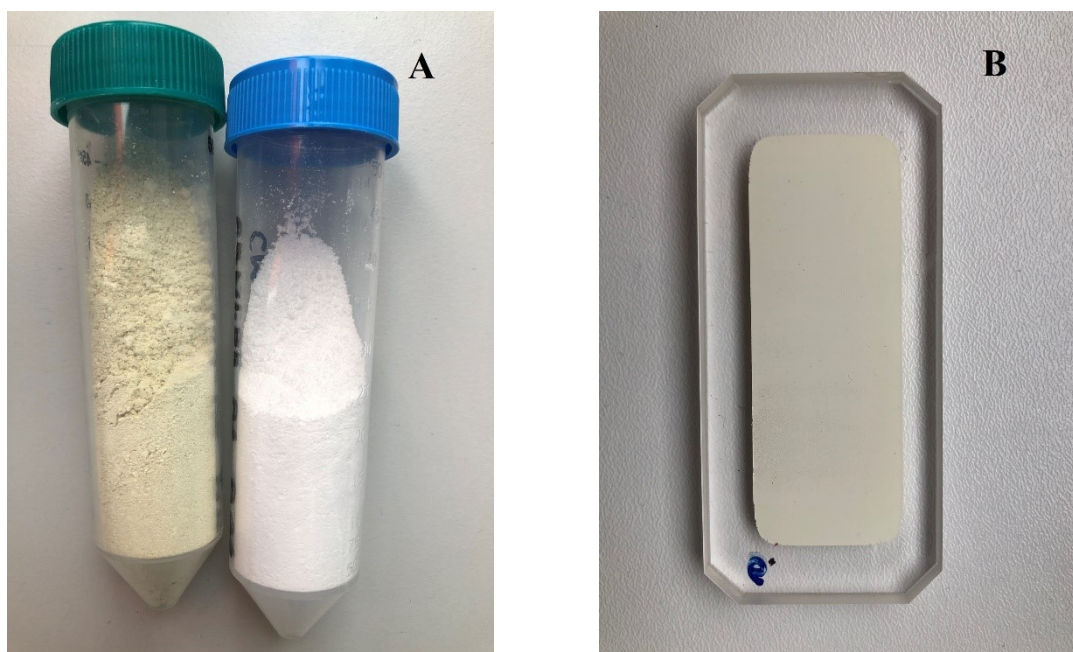
Princip funkce '*fminsearch*' je založen na postupném zkoušení různých hodnot hledaných parametrů, tedy rychlostních konstant, a sledování, které z nich vedou ke

snížení rozdílu mezi experimentálními daty a modelem. Cílem optimalizační funkce je pak nelézt parametry takové, aby byl tento rozdíl co nejmenší. Zároveň je definována tzv. váhová matice, která umožňuje dávat větší důraz na určité body nebo, jsou-li podezřelé z chyby, zčásti potlačit jejich vliv. Zahrnutím výpočtu sumy reziduí, což je součet čtverců rozdílů mezi experimentálními daty a predikcemi modelu, bylo zavedeno měřítko kvality přizpůsobení modelu k datům.

4 Výsledky a diskuse

4.1 Syntéza grafitického nitridu uhlíku

Grafitický nitrid uhlíku byl syntetizován z prekurzorů melaminu v chloroformu a z kyseliny kyanurové v deionizované vodě, jak je popsáno v oddílu 3.2. Na **Obr. 4.1 A** jsou dvě zkumavky. Bílý prášek ve zkumavce vpravo je supramolekulární komplex, tedy katalyzátor před samotnou kalcinací. Žlutý prášek ve zkumavce vlevo je již g-C₃N₄ po kalcinaci. Na **Obr. 4.1 B** je ukázána tenká vrstva g-C₃N₄ na podložním skle.

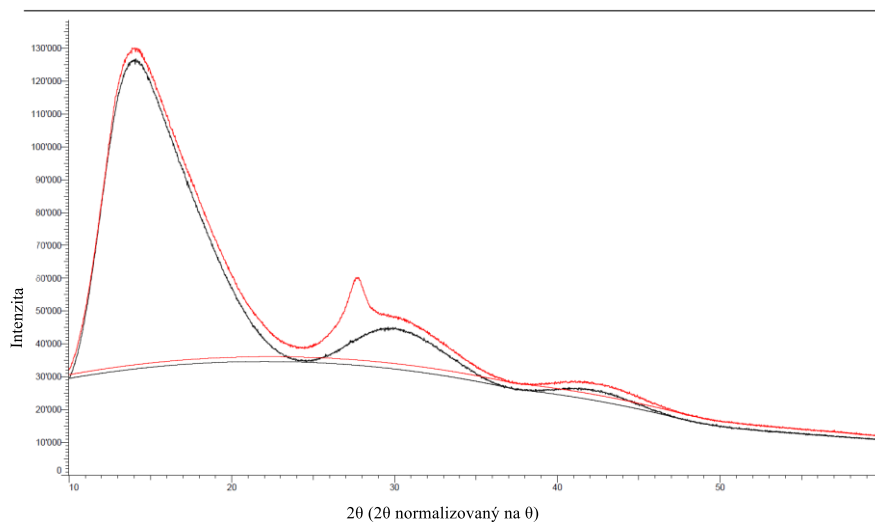


Obr. 4.1 A) g-C₃N₄ ve zkumavce vlevo a supramolekulární komplex ve zkumavce vpravo
B) tenký film g-C₃N₄ na podložním skle z taveného oxidu křemičitého.

4.2 Charakterizace grafitického nitridu uhlíku

4.2.1 XRD analýza

Na XRD difraktogramu grafitického nitridu uhlíku, červeně na **Obr. 4.2**, byl zaznamenán výrazný pík při úhlu rozptylu rentgenového záření $2\theta = 27,4^\circ$. Tento pík odpovídá rovině popsané Millerovým indexem (002) a, dle Braggova zákona, vzdálenosti $d = 0,33$ nm. Tato rovina je popsána jako charakteristická pro vrstevnaté materiály obdobné grafitu a parametr d značí inter-planární mezivrstevní vzdálenost g-C₃N₄ [92]. Vedle tohoto píku je v difraktogramu patrná také černá křivka, která odpovídá polymethylmethakrylátu, který byl použit jako nosič vzorku.



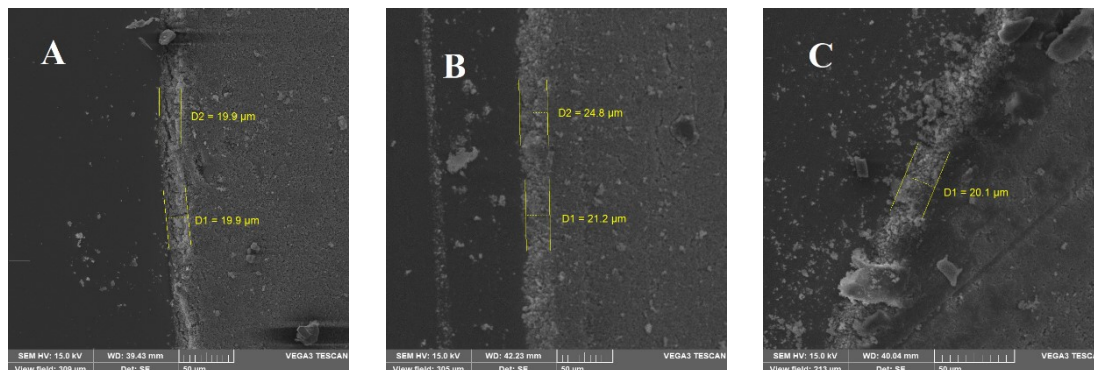
Obr. 4.2 XRD difraktogram g-C₃N₄. Černou křivkou je záznam polymethylmethakrylátového skla, červenou křivkou záznam g-C₃N₄, jehož charakteristický pík je při $2\theta = 27,4^\circ$.

4.2.2 SEM analýza

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byla změřena tloušťka filmu katalyzátoru používaného pro fotokatalytické degradace v mikrofotoreaktoru. Sklíčko s imobilizovaným filmem katalyzátoru bylo rozlomeno a jeho povrch byl pokoven chromem. Pro efektivnější centrování emitovaných elektronů ze vzorku do detektoru probíhala SEM analýza po úhlem $\alpha = 30^\circ$ vzhledem k úhlu pohledu. Toho bylo dosaženo umístěním sklíčka na stojan. Celkem byla provedena analýza tří oblastí filmu katalyzátoru, a to okraj filmu, vryp do filmu katalyzátoru ve středové oblasti a okraj v blízkosti zlomu sklíčka, viz **Obr. 4.3 A, B, C**. Skutečná tloušťka filmu pak byla spočtena skrze trigonometrii jako:

$$d = x / \cos(\alpha)$$

kde d je skutečná tloušťka filmu a x je tloušťka filmu ze SEM snímku měřeného po úhlem. Pro okraj filmu, kde je naměřená tloušťka $19,9 \mu\text{m}$, je skutečná tloušťka filmu tedy $23 \mu\text{m}$. Pro střed filmu s naměřenou tloušťkou $24,8 \mu\text{m}$ a $21,2 \mu\text{m}$, průměrně tedy $23 \mu\text{m}$, je skutečná tloušťka filmu $27 \mu\text{m}$ a pro oblast v místě zlomu je naměřená tloušťka filmu $20,1 \mu\text{m}$, skutečná potom $23 \mu\text{m}$. Z výsledků je patrné, že na okrajích je vrstva katalyzátoru nepatrně tenčí než vprostřed filmu.

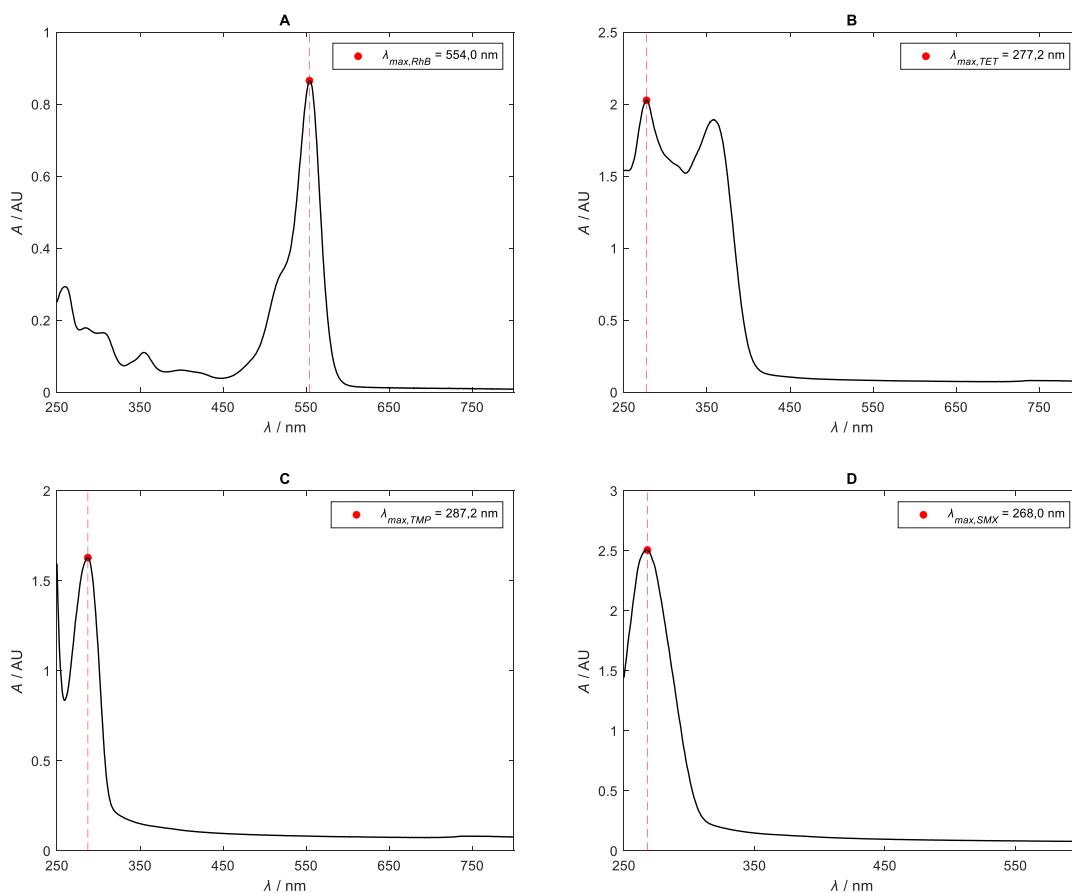


Obr. 4.3 Snímky ze SEM analýzy změřené pod úhlem $\alpha = 30^\circ$ na **A**) okraji filmu, kde $d = 19,9 / \cos(30) = 23 \mu\text{m}$, **B**) středové oblasti filmu, kde x je průměrem uvedených hodnot a $d = 23 / \cos(30) = 27 \mu\text{m}$ a **C**) okraji v blízkosti zlomu sklíčka, kde $d = 20,1 / \cos(30) = 23 \mu\text{m}$.

4.3 UV-VIS spektra

Proměření UV-VIS spekter studovaných látek byly zjištěny oblasti absorpce záření a absorpční maxima rhodaminu B (RhB), tetracyklinu (TET), trimethoprimu (TMP) a sulfamethoxazolu (SMX). Výsledná spektra jsou zobrazena na **Obr. 4.4**. Optický filtr

z roztoku dusitanu sodného odstíní ze spektra záření vlnové délky kratší než 400 nm, tedy oblast absorpčního maxima (λ_{max}) TET, TMP a SMX. Proto byl při experimentech s těmito látkami uplatněn a byl tak minimalizován příspěvek fotolýzy k celkové degradaci studované látky. Ačkoliv absorpční maximum RhB leží při vlnové délce 554 nm, tedy ve viditelné oblasti spektra, přímé fotolýze téměř nepodléhal, o čemž se lze přesvědčit dále v textu. Použití optického filtru tedy pro RhB nemělo význam.



Obr. 4.4 UV-VIS spektra s vyznačeným absorpčním maximem (λ_{max}) A) rhodaminu B; λ_{max} , RhB = 554,0 nm B) tetracyklinu; λ_{max} , TET = 277,2 nm C) trimethoprimu; λ_{max} , TMP = 287,2 nm D) sulfamethoxazolu; λ_{max} , SMX = 268,0 nm

4.4 Kalibrační závislosti

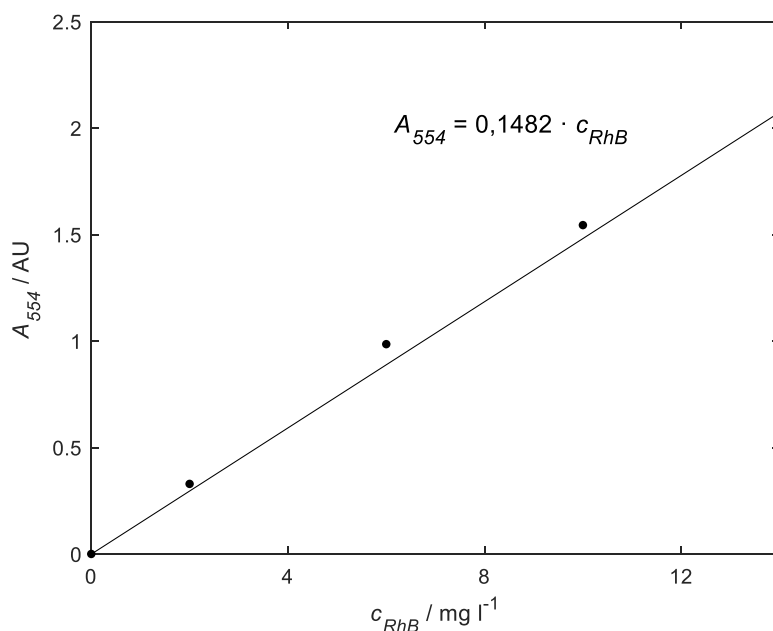
Koncentrační závislost pro RhB byla proměřena UV/VIS spektrofotometricky při vlnové délce absorpčního maxima RhB, tedy 554 nm, v koncentračním rozmezí od 0,000 mg l^{-1} jako slepý vzorek do 20,00 mg l^{-1} . Lineární odezvu poskytoval

spektrofotometrický detektor v rozmezí $0,000 \text{ mg l}^{-1}$ až $14,00 \text{ mg l}^{-1}$ a tento rozsah byl použit pro kalibrační závislost (**Obr. 4.5**).

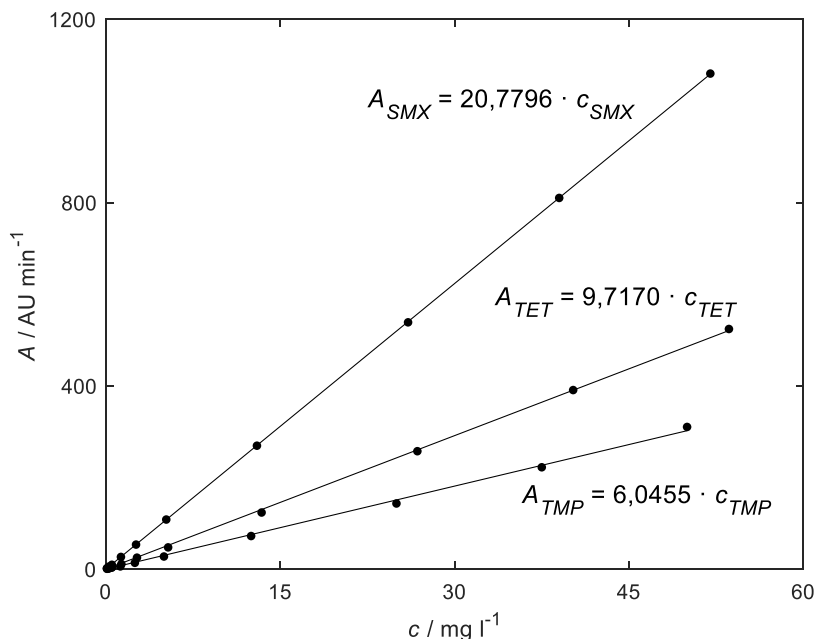
Kalibrační závislosti pro TET, TMP a SMX zobrazené na **Obr. 4.6** byly proměřeny pomocí HPLC-DAD při vlnové délce 275 nm v koncentračním rozmezí od $0,1072 \text{ mg l}^{-1}$ do $53,60 \text{ mg l}^{-1}$ pro TET, od $0,1000 \text{ mg l}^{-1}$ do $50,00 \text{ mg l}^{-1}$ pro TMP a od $0,1040 \text{ mg l}^{-1}$ do $52,00 \text{ mg l}^{-1}$ pro SMX.

Chromatogram TET poskytoval při každém měření suroviny dva píky, proto je s celkovou plochou píku TET počítáno jako se součtem ploch těchto dvou píků. Majoritní pík s retenčním časem $5,5$ minut představuje v roztoku TET o koncentraci $53,60 \text{ mg l}^{-1}$ 96% příspěvek k součtu obou ploch. Minoritní pík eluoval ve $4,5$ minutě.

Směrnice kalibrační závislosti pro SMX má přibližně $2\times$ větší hodnotu než pro TET a téměř $3,5\times$ větší než pro TMP. Proložená přímka je tedy strmější a kalibrační závislost pro SMX je citlivější, jelikož se menší koncentrační změny na ose x projeví jako relativně velké změny plochy píku na ose y.



Obr. 4.5 Kalibrační závislost rhodaminu B. Měřeno v kyvetě s optickou drahou 10 mm v prostředí deionizované vody při vlnové délce 554 nm .



Obr. 4.6 Kalibrační závislost tetracyklinu, trimethoprimu a sulfamethoxazolu. Měřeno v kyvetě s optickou drahou 10 mm v prostředí deionizované vody při vlnové délce 275 nm.

4.5 Vsádkový reaktor

4.5.1 Rhodamin B

Veškeré vsádkové experimenty jak s rhodaminem B, tak s antibiotiky, probíhaly se stejnou výrobní várkou g-C₃N₄ pro zajištění porovnatelnosti získaných dat. Vsádkové fotokatalytické degradace s rhodaminem B probíhaly 10 minut, během kterých došlo k úplnému odbarvení původně sytě růžové suspenze. Proporcionální vzorek byl odebírán po každé minutě po 500 μl a celkem bylo tedy odebráno 5,5 ml suspenze. Absorbance vzorků odebraných od osmé minuty experimentu byla zpravidla mimo nejnižší detekovatelnou oblast spektrofotometrického detektoru. Na **Obr. 4.7** je zobrazen průběh fotolytického experimentu a pěti fotokatalytických experimentů. Z výsledku fotolytického experimentu bez přidání g-C₃N₄ lze předpokládat, že RhB fotolyticky prakticky nedegraduje a výsledky fotokatalytické degradace jsou fotolýzou ovlivněny jen minimálně.

Porovnáním koeficientů determinace grafů pro kinetiku nultého, prvního a druhého řádu bylo vyhodnoceno, že degradace RhB se řídí kinetikou řádu nultého. Platí zde tedy rychlostní rovnice:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \quad \text{Rovnice 4.1}$$

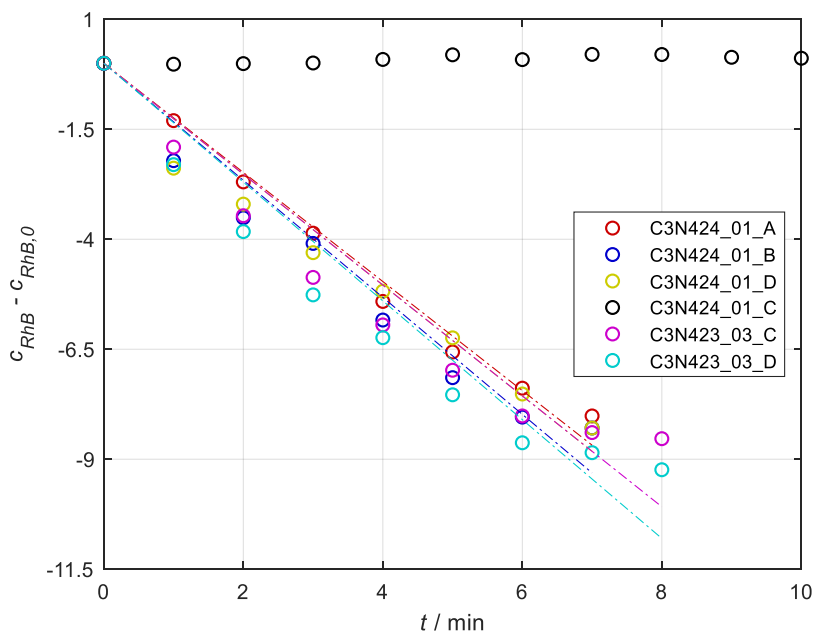
Řešením této diferenciální rovnice za počáteční podmínky:

$$t = 0 \rightarrow c_A = c_{0,A} \quad \text{Rovnice 4.2}$$

Je tvar:

$$c_A - c_{A,0} = -kt \quad \text{Rovnice 4.3}$$

kde c_A je okamžitá koncentrace výchozí látky, $c_{0,A}$ je počáteční koncentrace výchozí látky po 15minutové absorpci RhB na katalyzátor, t je čas a k je rychlostní konstanta. Počáteční koncentrace RhB a dílčí rychlostní konstanty přeměny RhB jsou uvedeny v **Tab. 1**. Rychlostní konstanty byly získány jako směrnice závislosti rozdílu okamžité a počáteční hmotnostní koncentrace RhB na čase (viz **Rovnice 4.3**). Za účelem posouzení stability práškového g-C₃N₄ byla část výrobní várky záměrně uložena do plastové zkumavky a byla uschována po dobu 12 měsíců. Během této doby pokračovalo měření s ostatními studovanými látkami. Kód experimentů s odloženým g-C₃N₄ je odlišen počátečními symboly C3N424 a ze série všech provedených měření (viz **Tab. 1**) bylo odloženým katalyzátorem dosaženo jak nejmenší hodnoty rychlostní konstanty 1,24 min⁻¹ u experimentu C3N424_01_A, tak stejné hodnoty rychlostní konstanty, jako s várkou „původní“, a to 1,26 min⁻¹ pro C3N424_01_D a C3N423_03_C. Největší hodnoty 1,35 min⁻¹ bylo dosaženo s „původní“ várkou katalyzátoru během experimentu C3N423_03_D. Vzájemným porovnáním všech průběhů a rychlostních konstant lze zhodnotit, že během uložení g-C₃N₄ nedošlo k výrazné změně rychlosti přeměny RhB. Rychlostní konstanta degradace RhB ve vsádkovém reaktoru je tedy spočtena jako medián všech dílčích rychlostních konstant z **Tab. 1** a je v téže tabulce uvedena v posledním řádku.



Obr. 4.7 Výsledky fotodegradačních experimentů s RhB ve vsádkovém reaktoru jako závislost rozdílu okamžité a počáteční hmotnostní koncentrace RhB na čase. Barevné body představují experimentální data. Barevně odpovídající křivky pak zobrazují jejich lineární průběhy, které jsou řešením dílčích rychlostních rovnic nultého řádu.

Tab. 1 Rychlostní konstanty fotokatalytických degradací ve vsádkovém reaktoru s RhB

Kód experimentu	k / min^{-1}	$c_{0,RhB} / \text{mg l}^{-1}$
<i>C3N423_03_C</i>	1,26	8,80
<i>C3N423_03_D</i>	1,35	9,60
<i>C3N424_01_A</i>	1,24	8,37
<i>C3N424_01_B</i>	1,33	8,66
<i>C3N424_01_D</i>	1,26	8,40
Počet měření	Medián $k \pm$ interval spolehlivosti / min^{-1}	RSD / %
5	$1,26 \pm 0,06$	3,8

4.5.2 Tetracyklin

Vsádkové fotodegradační experimenty s tetracyklinem probíhaly vždy po dobu 120 minut a vzorky byly odebírány po 500 μl každých 10 minut. Celkový odebraný objem tedy činil 6,5 ml. Odebíraný vzorek byl vždy vzhledem k oběma složkám suspenze proporcionální díky nepřetržitému promíchávání i během jeho odběru.

Kvantifikace TET byla provedena pomocí HPLC-DAD. Na **Obr. 4.8** je zobrazen průběh fotolytického experimentu (kód *C3N423_03_C*) a čtyř fotokatalytických experimentů. Vzorky odebrané od 80. minuty obsahovaly takové množství TET, které již nebylo detekovatelné DAD detektorem.

Experimentem s TET bez přidání g- C_3N_4 byla ověřena a potvrzena relativní odolnost TET vůči fotolýze v kombinaci s optickým filtrem, a tedy nízkému ovlivnění stupně fotokatalytické degradace TET jeho fotolýzou.

Na základě koeficientu determinace bylo vyhodnoceno, že degradace TET se řídí kinetikou prvního řádu. Platí zde tedy rychlostní rovnice:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad \text{Rovnice 4.4}$$

Řešením této diferenciální rovnice za počáteční podmínky:

$$t = 0 \rightarrow c_A = c_0 \quad \text{Rovnice 4.5}$$

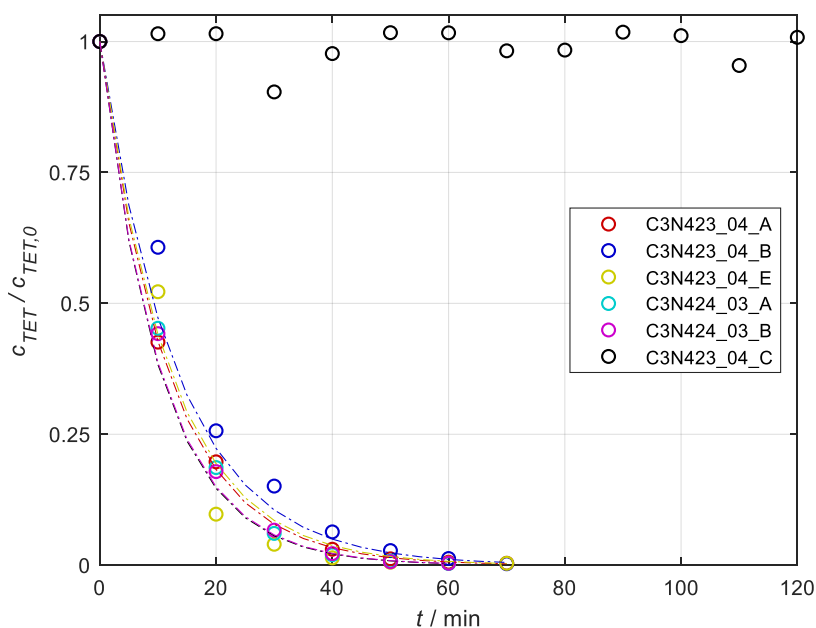
Je tvar:

$$\ln \frac{c_A}{c_0} = -kt \quad \text{Rovnice 4.6}$$

kde c_A je okamžitá koncentrace výchozí látky, c_0 je počáteční koncentrace výchozí látky po 15minutové absorpci TET na katalyzátor, t je čas a k je rychlostní konstanta. Dílčí rychlostní konstanty přeměny TET jsou uvedeny v **Tabulce 2** a byly získány linearizací dat jako směrnice závislosti záporného přirozeného logaritmu nedegradované frakce TET v daném vzorku na čase (viz. **Rovnice 4.6**). Stejně je tomu tak u TMP a SMX. Důvod, proč jediný RhB vykazuje fotokatalytickou degradaci kinetikou nultého řádu by mohl být pravděpodobně spojen se strukturou RhB a s přítomností reaktivních skupin, které

umožňují rychlou interakci s povrchem katalyzátoru. To naznačuje, že průběh degradace RhB je nezávislý na počáteční koncentraci.

Také s TET byla ověřena stabilita fotokatalytické aktivity g-C₃N₄ s dvanáctiměsíčním odstupem mezi experimenty C3N424_03_A a C3N424_03_B a ostatními zobrazenými na **Obr. 4.8** a uvedenými v **Tab. 2**. S odloženým katalyzátorem bylo dosaženo dvou největších hodnot rychlostních konstant, a to $9,5$ a $9,6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Nejmenší dílčí hodnota rychlostní konstanty degradace TET činila $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, dalšími dvěma experimenty s „původní“ částí katalyzátoru bylo dosaženo středních hodnot rychlostních konstant, a to $8,2$ a $8,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Vzájemným porovnáním průběhu a rychlostních konstant degradace TET napříč všemi uvedenými experimenty bylo potvrzeno, že s danou várkou g-C₃N₄ lze po 12 měsících dosáhnout srovnatelných výsledků při fotokatalytických reakcích. Rychlostní konstanta degradace TET je spočtena jako medián všech dílčích rychlostních konstant z **Tab. 2** a je v téže tabulce uvedena v posledním řádku.



Obr. 4.8 Výsledky fotodegradačních experimentů s TET ve vsádkovém reaktoru jako závislost poměru okamžité a počáteční hmotnostní koncentrace TET na čase. Barevné body představují experimentální data. Barevně odpovídající křivky pak zobrazují jejich exponenciální průběhy, které jsou řešením dílčích rychlostních rovnic prvního řádu.

Tab. 2 Rychlostní konstanty fotokatalytických degradací ve vsádkovém reaktoru s TET

Kód experimentu	$k \cdot 10^2 / \text{min}^{-1}$	$c_{0, \text{TET}} / \text{mg l}^{-1}$
<i>C3N423_04_A</i>	8,5	46,5
<i>C3N423_04_B</i>	7,5	41,4
<i>C3N423_04_E</i>	8,2	48,0
<i>C3N424_03_A</i>	9,6	48,6
<i>C3N424_03_B</i>	9,5	47,0
Počet měření	Medián $k \pm$ interval spolehlivosti $\cdot 10^2 / \text{min}^{-1}$	RSD / %
5	8,5 \pm 1,1	11

Pomocí HPLC-DAD a ESI⁺-MS analýzy byly v odebíraných vzorcích identifikovány ionty produktů a meziproductů fotokatalytické degradace s tetracyklinem, respektive plochy chromatografických píků a hodnoty hmot protonovaných molekulárních iontů ($[M+H]^+$). Celkem bylo nalezeno pět produktů se čtyřmi rozdílnými hmotami, z nichž tři nabývají hmot větších, než je tetracyklin samotný. Proto se pravděpodobně jedná spíše o oxidační adukty tetracyklinu. Jsou to ionty $[M+H]^+ = 461$ s retenčními časy 3,8 minut (a) a 5,0 minut (b) a iont $[M+H]^+ = 459$ s retenčním časem 6,9 min. Dále byl nalezen izomer tetracyklinu jako iont $[M+H]^+ = 445c$ s retenčním časem 6,2 minut a jako degradační produkt iont $[M+H]^+ = 431$ s retenčním časem 6,1 min. Vývoj ploch píků iontů meziproductů fotokatalytické degradace s TET je na **Obr. 4.9**. Z tohoto obrázku bylo dále vycházeno při navrhování degradačního schématu TET, který je diskutován níže v textu.

Majoritními meziproducty fotokatalytické degradace s TET byly ionty $[M+H]^+ = 459$, $[M+H]^+ = 445c$ a $[M+H]^+ = 431$. Iont $[M+H]^+ = 459$ dosáhl svého maxima do 20 minut reakce, iont $[M+H]^+ = 445c$ do 40 minut a iontu $[M+H]^+ = 431$ téměř po celou dobu reakce přibývalo. Vizualně je z **Obr. 4.9** patrné, že bilance výchozí látky k degradačním produktům neodpovídá. Z toho lze předpokládat, že se TET rozkládá na další produkty, které pomocí HPLC-DAD a ESI⁺-MS nejsou detekovatelné, nebo jejich vizualizace vyžaduje citlivější typ analyzátoru. Tento předpoklad vychází z toho, že plocha pod křivkou časového průběhu výchozí látky by se měla rovnat sumě ploch pod křivkou produktů za předpokladu úplné konverze výchozí látky, zanedbatelných ztrát

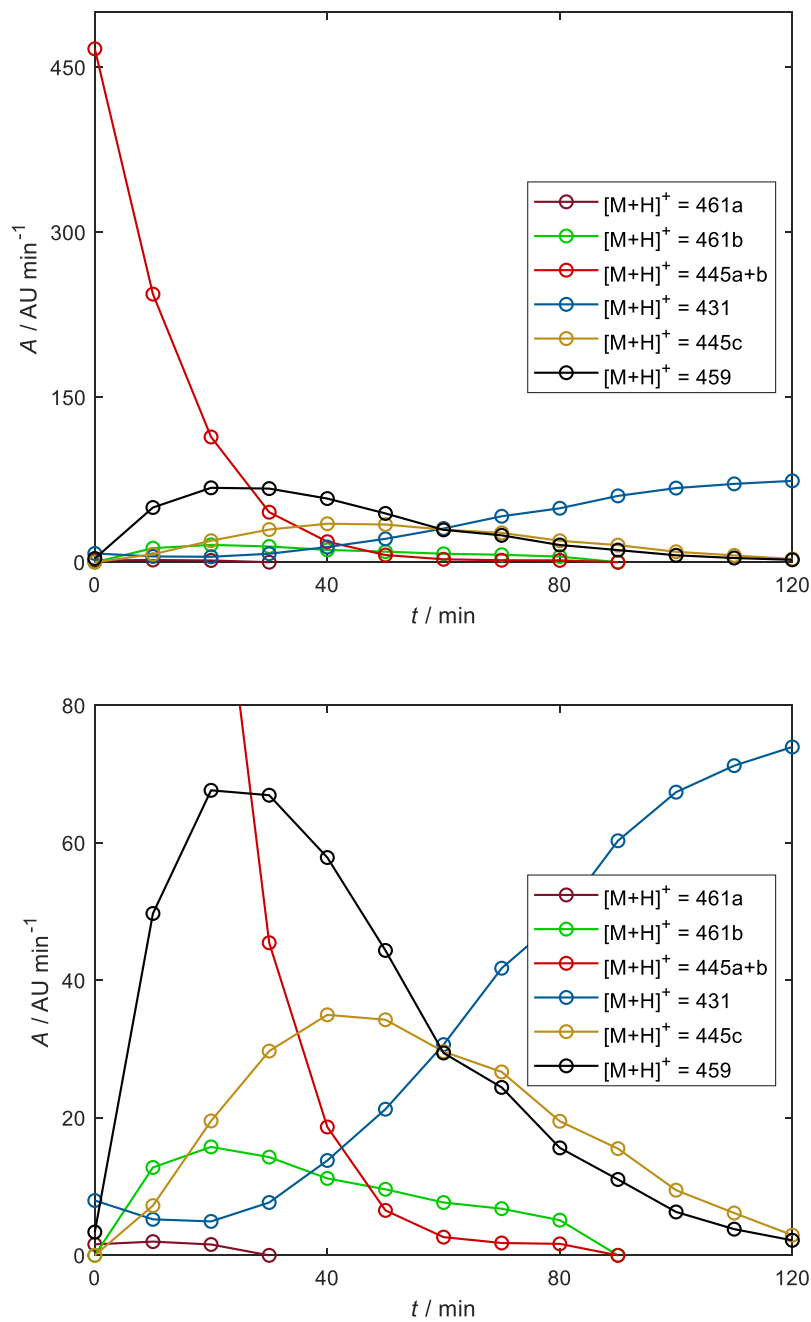
během separace a předpokladu toho, že neprobíhají žádné další či vedlejší reakce. První dvě podmínky jsou uvažovány jako splněné, nicméně třetí podmínka nikoliv. K ověření tohoto tvrzení by byla vhodná TOC analýza, která by dokázala poskytnout informaci o množství organického uhlíku před a po reakci. Případný pokles organického uhlíku v čase by značil, že se část TET, pravděpodobně skrze meziprodukty, mineralizuje. Analýza organického uhlíku bude předmětem navazujícího výzkumu a není uvedena v této práci.

Ionty $[M+H]^+ = 459$ a $461a$ vznikají také procesem fotolýzy TET, plochy píků těchto iontů však při fotolýze nedosahují takových hodnot jako při fotokatalytickém experimentu. Časový vývoj ploch píků pro ionty meziproduktů vznikajících fotolýzou TET je na **Obr. 4.10**. Přítomnost iontů $[M+H]^+ = 459$ a $461a$ ve vzorcích z fotolýzy s TET poskytuje vysvětlení toho, že jsou v některých sekvencích tyto ionty detekovány již ve vzorku odebraném před samotnou fotoreakcí. Důvodem pravděpodobně není přítomnost těchto iontů již v surovině, jelikož se nenacházejí v prvních vzorcích všech sekvencí.

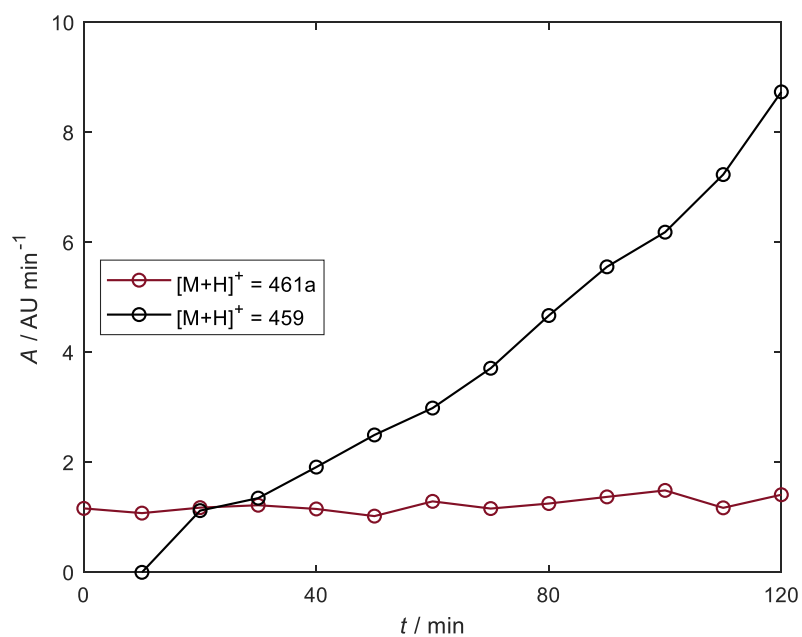
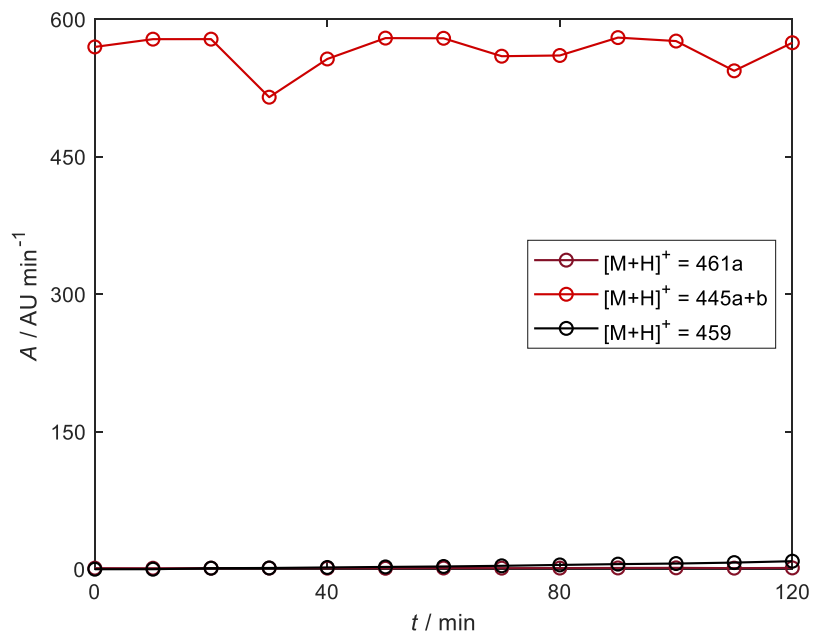
Navržené degradační schéma (**Obr. 4.11**) demonstruje přeměnu tetracyklinu dle experimentálních dat a veškeré kroky vycházejí z **Obr. 4.9**. Výchozí látkou je tetracyklin (*TET_445b*) a jeho izomer *TET_445a* jako minoritní složka suroviny (diskutováno v oddílu 4.4). Vstupní směs *TET_445a* a *TET_445b* je třemi možnými kroky přeměněna, a to na iont $[M+H]^+ = 459$ (*TET_459*), na $[M+H]^+ = 461b$ (*TET_461b*) a iont $[M+H]^+ = 461a$ (*TET_461a*). Iont *TET_459* podléhá přeměně na izomer tetracyklinu – *TET_445c*. Degradace přes *TET_461b* i *TET_445c* končí na stejném produktu a tím je iont $[M+H]^+ = 431$ (*TET_431*). Iont *TET_461a* je detekován ve velmi malém množství v porovnání s ostatními ionty, proto cesta jeho přeměny není snadno vyhodnotitelná a je předpokládáno, že jeho případné degradační produkty nenesou velký příspěvek k celkové sumě detekovaných produktů. Správnost navrženého schématu by mohla být ověřena za předpokladu dostupnosti jednotlivých iontů jako výchozích látek a jejich podrobení fotokatalytické degradaci a HPLC-DAD a MS analýze za stejných podmínek, které byly aplikované pro experimenty s tetracyklinem.

V rámci degradačního schématu jsou uvedeny i hypotetické struktury, jejichž začlenění slouží k lepšímu pochopení a vizualizaci potenciálních meziproduktů a konečných produktů degradačního procesu TET a zároveň poskytují lepší orientaci ve

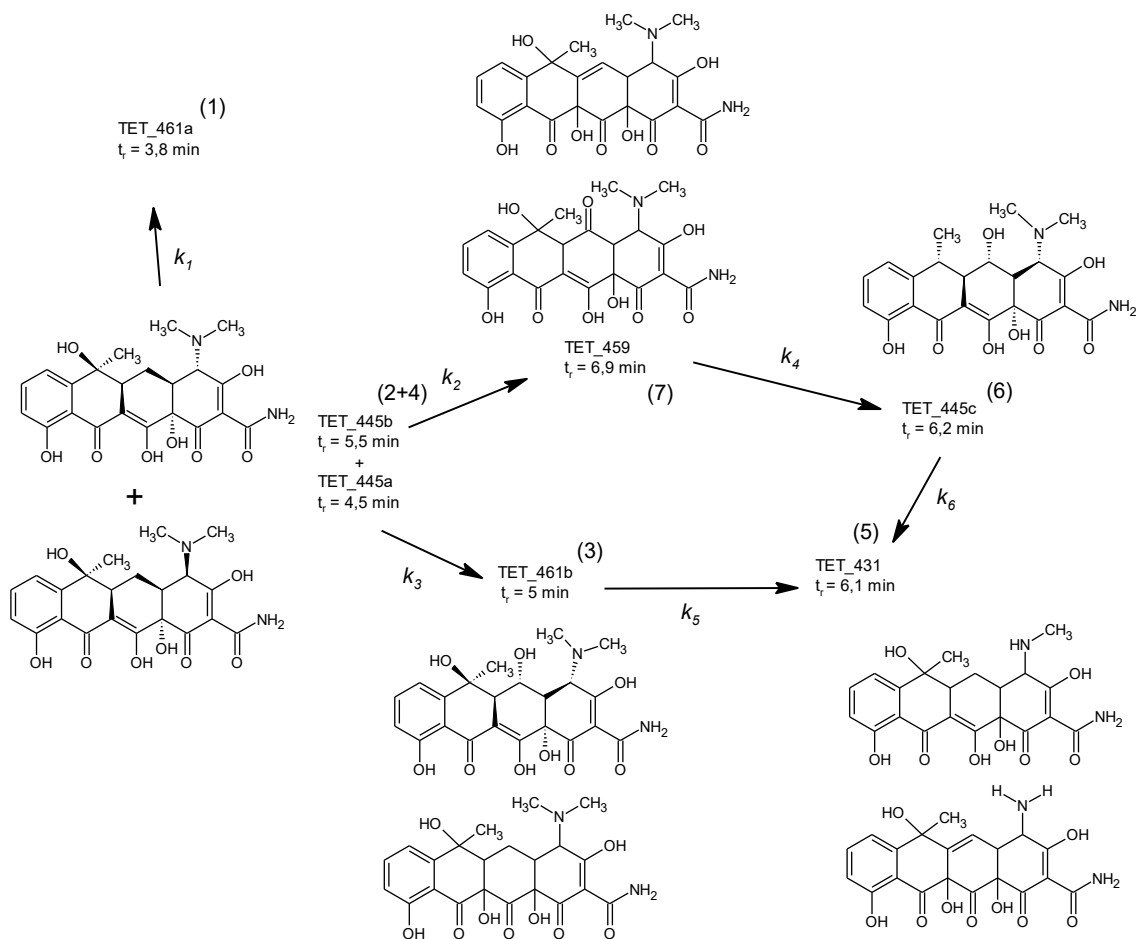
schématu a v celé reakci. Je však důležité zdůraznit, že tyto struktury nejsou založeny na přímých experimentálních důkazech, ale spíše na předpokladech a teoretických úvahách vycházejících z literatury [93–99], proto je existence těchto konkrétních struktur interpretována s určitou rezervou. Pro většinu výše zmíněných iontů byly vždy vybrány dvě možnosti struktur, nicméně jejich reprezentace není kompletní a je možná větší variabilita, kterou nelze v obrázku postihnout. Rychlostní konstanty k_1 až k_6 označující každou dílčí přeměnu v degradačním schématu společně s očíslováním (1) až (7) jednotlivých iontů slouží dále v práci při tvorbě kinetického modelu. V této fázi práce není potřeba jejich detailního popisu.



Obr. 4.9 Časový průběh vývoje ploch píků produktů a meziproduktů fotokatalytické degradace ve vsádkovém reaktoru s TET experimentu C3N423_04_E, kde iont 445b náleží TET, 445a minoritnímu pík v surovině TET. Obrázek dolní je přiblížením obrázku horního.



Obr. 4.10 Časový průběh vývoje ploch píků produktů a meziproduktů fotolýzy TET, kde iont 445b náleží TET, 445a minoritnímu píku v surovině TET. Obrázek dolní je přiblížením obrázku horního.



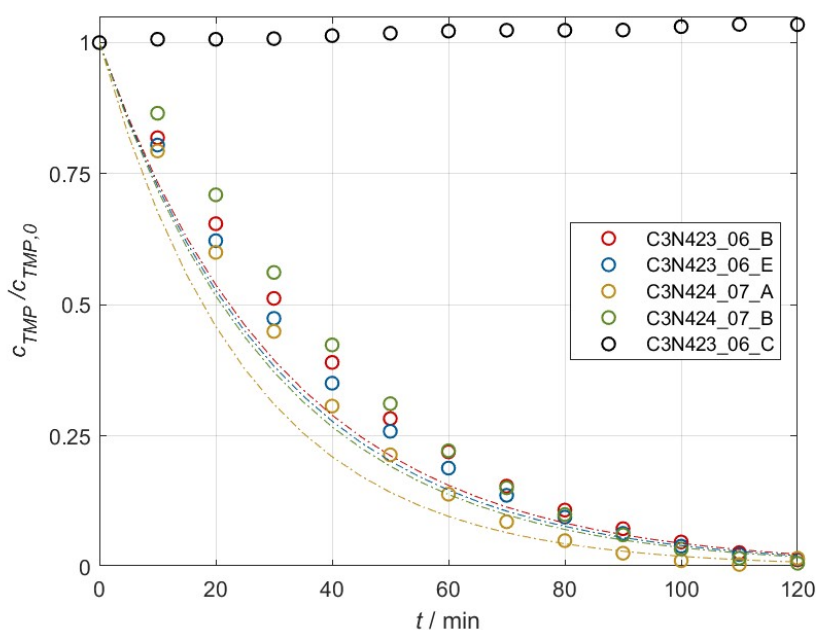
Obr. 4.11 Navržené degradační schéma pro tetracyklin (*TET_445b*) ve vsádkovém reaktoru. Písmenný kód „TET“ naznačuje příslušnost produktu k degradační řadě tetracyklinu, čísla za podtržítkem určují hmotu iontu jako $[M+H]^+$.

4.5.3 Trimethoprim

Fotodegradační experimenty s trimethoprimem ve vsádkovém reaktoru probíhaly, stejně jako s tetracyklinem, 120 minut s časovým intervalem odběru proporcionálního vzorku 10 minut. **Obr. 4.12** zobrazuje průběh fotolytického experimentu s kódem *C3N423_04_C* a čtyř fotokatalytických experimentů. Na základě fotolytického experimentu byla ověřena relativní odolnost TMP vůči fotolýze za podmínky předřazeného optického filtru a zanedbatelného ovlivnění výsledků fotokatalytické degradace fotolýzou. Chromatografický pík trimethoprimu s retenčním časem 4,1 minut byl kvantifikovatelný ve vzorcích po celou dobu trvání fotokatalytického experimentu,

kdy ve 120. minutě dosahoval poměr nepřeměněné frakce průměrně asi 1,3 %. Struktura TMP je tedy více odolná vůči použitým podmínkám fotokatalýzy na g-C₃N₄ než TET.

Degradace TMP probíhá kinetikou prvního řádu, což bylo ověřeno porovnáním koeficientů determinace pro kinetiku nultého, prvního a druhého řádu. Rychlostní konstanty získané linearizací dat jsou uvedeny v **Tab. 3**. Z dat v tabulce je patrné, že největší hodnoty rychlostní konstanty, $3,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, bylo dosaženo při experimentu *C3N424_07_A* s katalyzátorem předem uloženým na 12 měsíců (diskutováno v oddílu 4.5.1). Stejný trend byl pozorován u TET. Zároveň bylo s tímto katalyzátorem dosaženo také stejné hodnoty rychlostní konstanty, jako s částí „původní“, a to $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ pro *C3N424_07_B* a *C3N423_06_E*. I u TMP lze konstatovat, že lze po 12 měsících, kdy byl katalyzátor uložen, dosáhnout srovnatelných výsledků při fotokatalytických reakcích. Výsledná rychlostní konstanta fotokatalytické degradace trimethoprimu na g-C₃N₄ je uvedena v **Tab. 3**.



Obr. 4.12 Výsledky fotodegradačních experimentů s TMP ve vsádkovém reaktoru jako závislost poměru okamžité a počáteční hmotnostní koncentrace TMP na čase. Barevné body představují experimentální data. Barevně odpovídající křivky pak zobrazují jejich exponenciální průběhy, které jsou řešením dílčích rychlostních rovnic prvního řádu.

Tab. 3 Rychlostní konstanty fotokatalytických degradací ve vsádkovém reaktoru s TMP

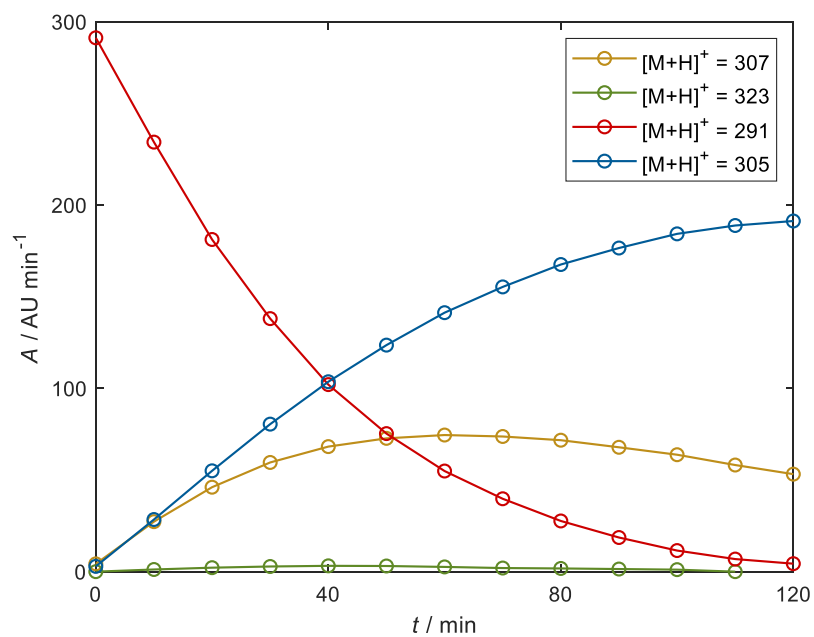
Kód experimentu	$k \cdot 10^2 / \text{min}^{-1}$	$c_{0,TMP} / \text{mg l}^{-1}$
<i>C3N423_06_B</i>	3,1	48,4
<i>C3N423_06_E</i>	3,2	48,2
<i>C3N424_07_A</i>	3,9	43,9
<i>C3N424_07_B</i>	3,2	52,7
Počet měření	(medián $k \pm$ interval spolehlivosti) $\cdot 10^2 / \text{min}^{-1}$	RSD / %
4	$3,3 \pm 0,6$	12

Identifikace iontů přítomných v jednotlivých vzorcích po fotokatalytické degradaci TMP proběhla pomocí HPLC-DAD a ESI⁺-MS. Chromatogramy a hmotnostní spektra byly v porovnání s TET „chudší“ na píky. Byly nalezeny tři produkty, z nichž všechny měly hmoty větší než samotný TMP, proto se jedná spíše o oxidační adukty. Jsou jimi iont $[M+H]^+ = 307$ s retenčním časem 2,8 minut, iont $[M+H]^+ = 323$ s retenčním časem 3,8 minut a iont $[M+H]^+ = 305$ s retenčním časem 5,8 minut. Časový vývoj ploch píků nalezených iontů v průběhu fotokatalytické degradace TMP je na **Obr. 4.13** a sloužil dále k sestavení předpokládaného degradačního schématu, které je na **Obr. 4.14**. Ve vzorcích z fotolytického experimentu byl identifikován pouze pík TMP, což naznačuje, že struktura TMP je taktéž odolnější vůči fotolýze, než je TET.

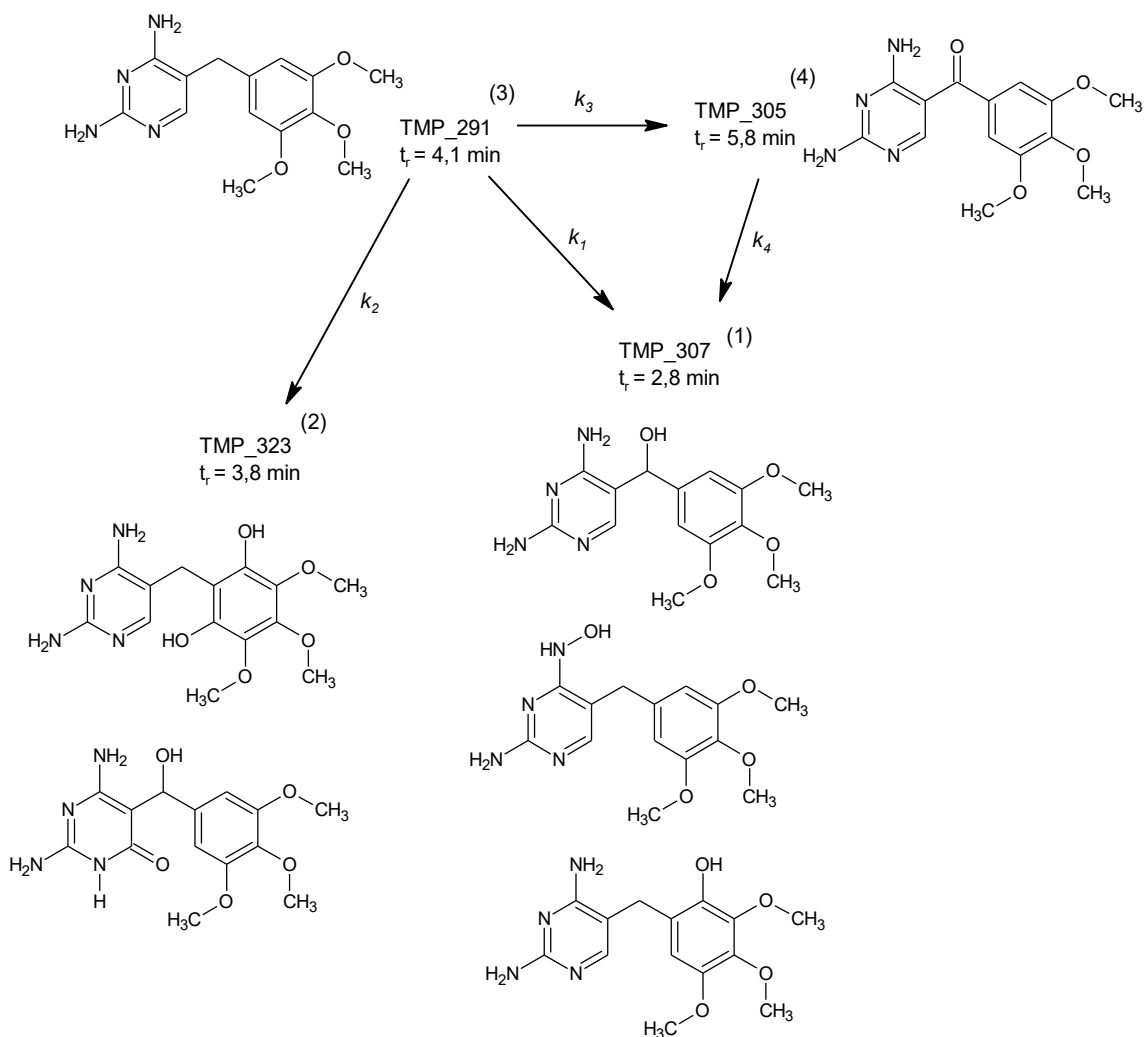
V degradačním schématu je vycházeno z trimethoprimu (*TMP_291*). Ten je přeměněn na ionty aduktů $[M+H]^+ = 305$ (*TMP_305*) a $[M+H]^+ = 307$ (*TMP_307*). Jak je patrné z **Obr. 4.13**, zatímco *TMP_307* od 50. minuty ubývá, množství *TMP_305* naopak stále roste, proto je předpokládán krok přeměny *TMP_307* na *TMP_305*. Iont $[M+H]^+ = 323$ (*TMP_323*) byl detekován ve velmi malém množství oproti 305 a 307, proto cesta jeho přeměny není snadno vyhodnotitelná a je předpokládáno, že jeho degradační produkty nenesou velký příspěvek. Podobně tomu bylo u TET s produktem $[M+H]^+ = 461a$.

V degradačním schématu pro TMP jsou taktéž začleněny hypotetické struktury, respektive jejich možnosti odvozené primárně z literatury [100–104]. Platí zde tedy stejné jako v předchozí kapitole, tedy snaha o lepší interpretaci schématu za účelem poskytnutí komplexnějšího pohledu na reakci a převážně spekulativní charakter struktur.

Rychlostní konstanty k_1 až k_4 a očíslování jednotlivých iontů slouží dále v práci při tvorbě kinetického modelu.



Obr. 4.13 Časový průběh vývoje ploch píků meziproductů fotokatalytické degradace ve vsádkovém reaktoru s TMP experimentu *C3N423_06_E*, kde iont $[M+H]^+ = 291$ náleží TMP.



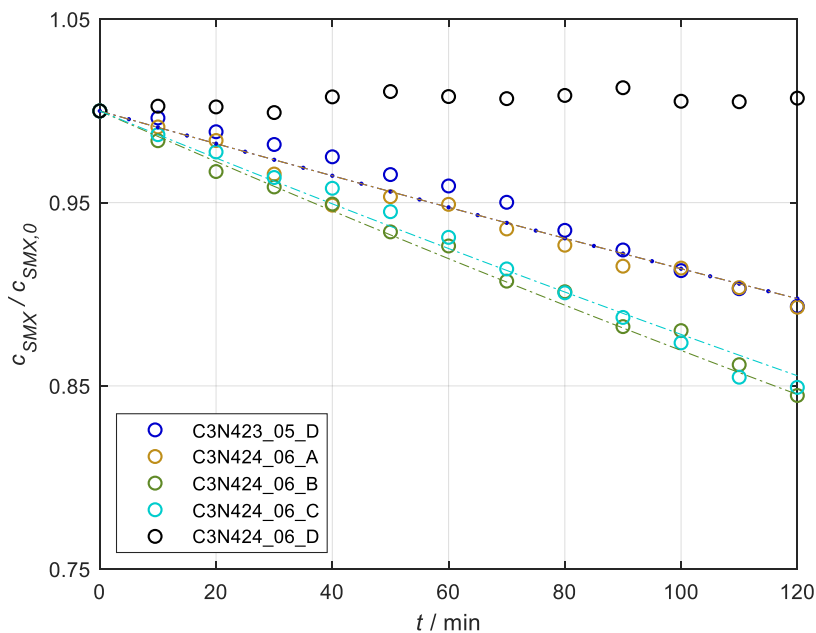
Obr. 4.14 Navržené degradační schéma pro trimethoprim (TMP_291) ve vsádkovém reaktoru. Písmenný kód „TMP“ naznačuje příslušnost produktu k degradační řadě trimethoprimu, čísla za podtržítkem určují hmotu iontu jako $[M+H]^+$.

4.5.4 Sulfamethoxazol

Výsledky fotolytického experimentu se SMX (kód *C3N424_06_D*) a čtyř fotokatalytických experimentů jsou na **Obr. 4.15**. V průběhu fotolytického experimentu nebyl pozorován pokles koncentrace, proto také pro SMX, stejně jako u předchozích studovaných látek, byl vyloučen příspěvek fotolýzy k celkové míře fotokatalytické degradace.

Fotokatalytická degradace SMX probíhala kinetikou prvního řádu. Z **Obr. 4.15** a z dílčích hodnot rychlostních konstant uvedených v **Tab. 4** je patrné, že SMX podléhal degradaci ze všech polutantů nejméně a po celkových 120 minutách bylo degradováno pouze asi 16 % SMX, a to během experimentů *C3N424_06_B* a *C*. Další tři měření byla i v případě SMX provedena s uloženou částí katalyzátoru a bylo jím dosaženo jak rychlostní konstanty totožné s „původní“ částí katalyzátoru, tedy $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, tak i maximálních dílčích hodnot, a to $1,3$ a $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. I v případě SMX tedy platil trend dosažení maximální hodnoty rychlostní konstanty uloženou částí katalyzátoru. Výsledná rychlostní konstanta byla spočtena jako medián čtyř dílčích hodnot rychlostních konstant a je uvedena v **Tab. 4**.

Analýzou vzorků pomocí HPLC-DAD a ESI⁺-MS nebyl zaznamenán žádný produkt fotokatalytické degradace SMX, přestože koncentrace SMX v průběhu experimentu ubývala. Byl pozorován pouze chromatografický pík SMX s retenčním časem 11,8 minut. Pravděpodobně platí pro SMX podobné vysvětlení, které bylo uvedeno u výsledků s TET, tedy nemožnost detekce těchto produktů, v případě že vznikají, použitou technikou. Další možností je přímá mineralizace SMX bez vzniku meziproduktů. To by bylo opět možné určit pomocí TOC analýzy.



Obr. 4.15 Výsledky fotodegradčních experimentů se SMX ve vsádkovém reaktoru jako závislost poměru okamžité a počáteční hmotnostní koncentrace SMX na čase. Barevné body představují experimentální data. Barevně odpovídající křivky pak zobrazují jejich exponenciální průběhy, které jsou řešením dílčích rychlostních rovnic prvního řádu.

Tab. 4 Rychlostní konstanty fotokatalytických degradací ve vsádkovém reaktoru se SMX

Kód experimentu	$k \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$	$c_{0,SMX} / \text{mg l}^{-1}$
C3N423_05_D	0,90	46,0
C3N424_06_A	0,90	53,8
C3N424_06_B	1,4	58,1
C3N424_06_C	1,3	57,3
Počet měření	(medián $k \pm$ interval spolehlivosti) $\cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$	RSD / %
4	1,1 \pm 0,3	20 %

4.6 Mikrofotoreaktor

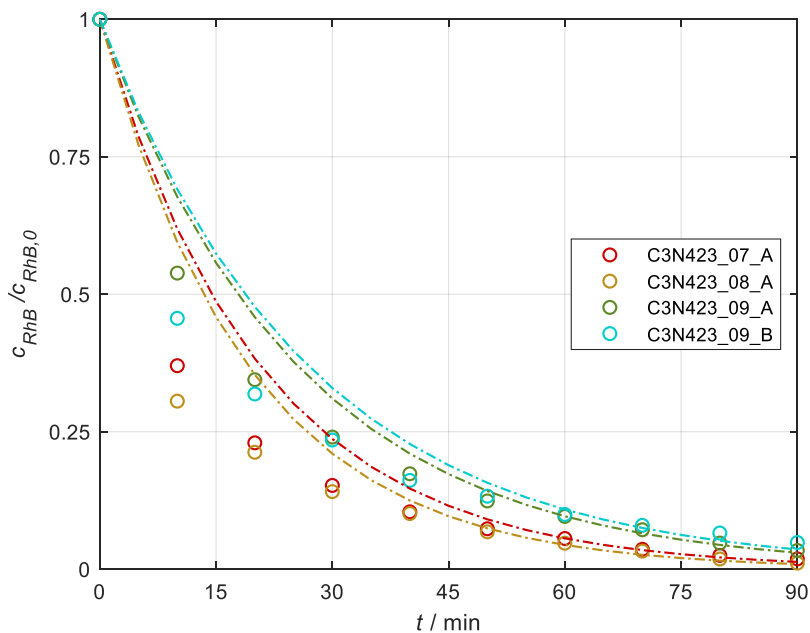
4.6.1 Rhodamin B

Pro fotokatalytické degradace v mikrofotoreaktoru byl katalyzátor použit ve formě tenkého filmu naneseného na podložním sklíčku. Celkem byly testovány tři tenké filmy g-C₃N₄, pro každé antibiotikum jedno, přičemž každý tenký film byl nejprve otestován

referenčním experimentem s RhB. Charakteristiky jednotlivých tenkých filmů jsou uvedeny v **Tab. 5**.

Fotokatalytické degradace s RhB v mikrofotoreaktoru probíhaly 90 minut a po každých 10 minutách byl odebrán vzorek o objemu 500 μ l. Na konci experimentu bylo tedy celkem odebráno 5,00 ml roztoku. Během doby trvání experimentu došlo k částečnému odbarvení sytě růžového roztoku na světle růžový, přičemž vzorek odebraný na konci, tedy v 90. minutě, obsahoval ze vstupního množství průměrně ještě asi 3 % RhB.

Fotokatalytické degradace RhB v mikrofotoreaktoru se řídí kinetikou prvního řádu, na rozdíl od degradace RhB ve vsádkovém reaktoru, kde odpovídá kinetice řádu nultého. Graficky vynesená experimentální data pro každý tenký film katalyzátoru společně s exponenciálními průběhy jsou na **Obr. 4.16** a výsledné rychlostní konstanty jednotlivých experimentů jsou v **Tab. 6**. Výsledná rychlostní konstanta fotokatalytické degradace s RhB v mikrofotoreaktoru nemůže být mediánem všech uvedených hodnot z tabulky, protože každá reakce probíhala s jiným tenkým filmem, a tedy jiným vstupním množstvím katalyzátoru.



Obr. 4.16 Výsledky fotodegradačních experimentů s RhB v mikrofotoreaktoru jako závislost poměru okamžité a počáteční hmotnostní koncentrace RhB na čase. Barevné body představují experimentální data. Barevně odpovídající křivky pak zobrazují jejich exponenciální průběhy, které jsou řešením dílčích rychlostních rovnic prvního řádu.

Tab. 5 Hmotnost tenkých filmů g-C₃N₄ na očíslovaných sklíčkách pro následné fotokatalytické degradace v mikrofotoreaktoru a přiřazení ke studovanému antibiotiku. Váženo před použitím.

tenký film	m_{kat} / mg	Následné experimenty s antibiotikem
č. 22	15,8	TET
č. 21	19,2	TMP
č. 16	14,4	SMX

Tab. 6 Rychlostní konstanty fotokatalytických degradací v mikrofotoreaktoru s RhB

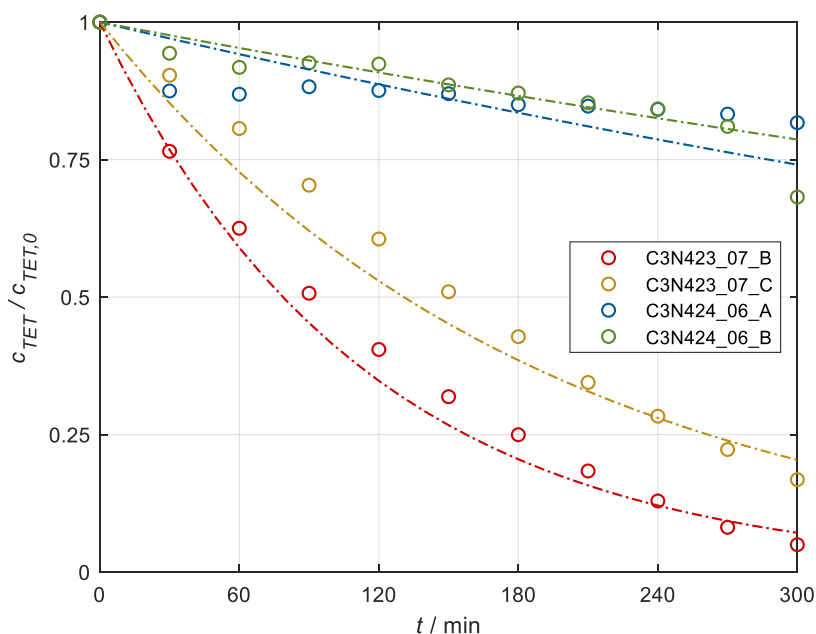
kód experimentu	$k \cdot 10^2 / \text{min}^{-1}$	$c_{0,RhB} / \text{mg l}^{-1}$	tenký film
C3N423_07_A	4,8	12,2	č. 22
C3N423_08_A	5,2	8,5	č. 21
C3N423_09_B	3,7	12,0	č. 16

4.6.2 Tetracyklin

Fotokatalytické degradace s tetracyklinem v mikrofotoreaktoru probíhaly s tenkým filmem č. 22. Časový průběh výsledků experimentů s poměrem aktuální a počáteční hmotnostní koncentrace TET jako závisle proměnné je na **Obr. 4.17**. Z obrázku je patrné, že po 300 minutách experimentu TET nebyl zcela degradován. V odebraném vzorku po experimentu *C3N423_07_B* byla koncentrace TET asi 3 mg l^{-1} a po experimentu *C3N423_07_C* asi 10 mg l^{-1} , což je v průměru asi 11 % z původního množství TET. Vzorek byl odebírán po každých 30 minutách po 500 μl , což představovalo celkový odebraný objem 5,5 ml.

Také v mikrofotoreaktoru probíhala fotokatalytická degradace TET kinetikou prvního řádu a výsledné rychlostní konstanty pro oba experimenty jsou v **Tab. 7**. Rychlostní konstanta pro experiment *C3N423_07_B* je o $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ větší, než pro experiment *07_C*. Určitá ztráta aktivity tenkého filmu katalyzátoru mohla nastat v důsledku dvoutýdenního odstupu mezi oběma experimenty a také tím, že po tuto dobu nebyl tenký film zaplaven a vyschnul. Experiment byl opakován s tímž tenkým filmem po jeho cíleném vyschnutí a znovupoužití, aby byla tato domněnka potvrzena. Časové průběhy poměru aktuální a počáteční koncentrace TET jsou taktéž na **Obr. 4.17**, a to pod kódy *C3N424_06_A* a *C3N424_06_B*. Výsledné rychlostní konstanty pro tyto dva experimenty, které jsou uvedené v **Tab. 7** jsou v asi $10\times$ menší než pro experiment s novým tenkým filmem, tedy *C3N423_07_B*. Zároveň v posledním odebraném vzorku po 300 minutách bylo v průměru ještě asi 75 % nedegradovaného TET. Tento pokles fotokatalytické aktivity tenkých filmů katalyzátoru je pravděpodobně zapříčiněn možným vznikem trhlin či jiných nežádoucích modifikací povrchu, ke kterým je tenká vrstva náchylnější, pokud dojde k jejímu vyschnutí. Rozdíl oproti práškovému katalyzátoru, který byl používán ve vsádkovém reaktoru a který si svou aktivitu zachoval i s 12měsíčním odstupem spočívá již v samotné přípravě tenkých filmů, kdy je k práškovému katalyzátoru přidáváno polysiloxanové pojivo a po nanesení na sklíčko je povrch podroben úpravě studenou plazmou. Tyto úpravy mají vliv na celkové chování a výdrž tenké vrstvy a v tomto případě jsou systémy katalyzátoru, v mikrofotoreaktoru a ve vsádkovém reaktoru, mezi sebou neporovnatelné.

Výsledná rychlostní konstanta pro fotokatalytickou degradaci s TET v mikrofotoreaktoru je tedy brána jako rychlostní konstanta experimentu *C3N423_07_B*, tedy $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.



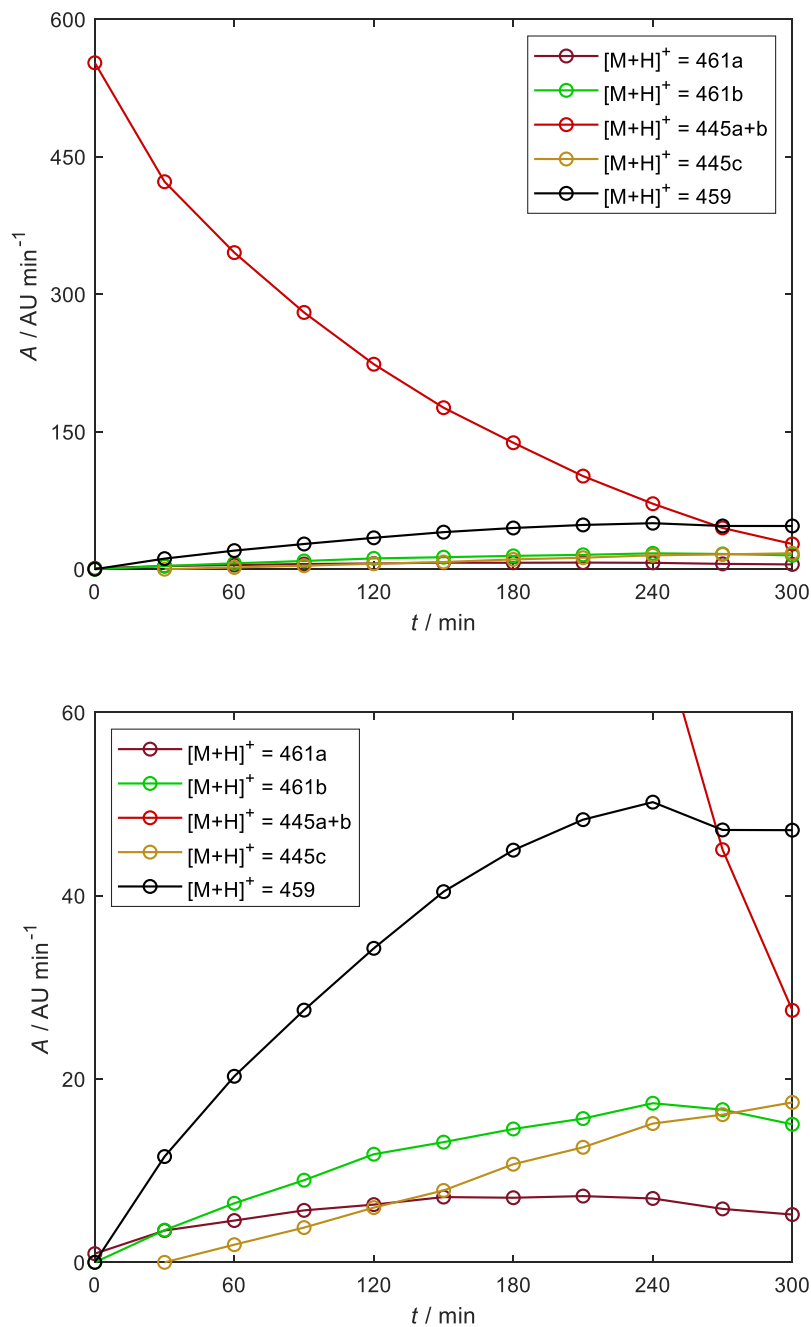
Obr. 4.17 Výsledky fotodegradačních experimentů s TET v mikrofotoreaktoru jako závislost poměru okamžité a počáteční hmotnostní koncentrace TET na čase. Barevné body představují experimentální data. Barevně odpovídající křivky pak zobrazují jejich exponenciální průběhy, které jsou řešením dílčích rychlostních rovnic prvního řádu.

Tab. 7 Rychlostní konstanty fotokatalytických degradací v mikrofotoreaktoru s TET

kód experimentu	$k \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$	$c_{0,TET} / \text{mg l}^{-1}$	tenký film
<i>C3N423_07_B</i>	8,8	56,9	č. 22
<i>C3N423_07_C</i>	5,3	57,6	č. 22
<i>C3N424_06_A</i>	0,99	58,1	č. 22
<i>C3N424_06_B</i>	0,79	54,5	č. 22

Analýzou HPLC-DAD a ESI⁺-MS byly v odebraných vzorcích identifikovány hodnoty $[M+H]^+$ produktů a meziproductů fotokatalytické degradace s TET a byly vyhodnoceny plochy jejich chromatografických píků, jejichž časový vývoj je na **Obr. 4.18**. Porovnáním tohoto obrázku s obrázkem odpovídajícím datům z degradace ve

vsádkovém reaktoru (**Obr. 4.8** na str. 54) je patrný odlišný časový vývoj produktů a také jejich počet. Zatímco ve vzorcích ze vsádkového reaktoru s TET bylo nalezeno pět produktů, ve vzorcích z mikrofotoreaktoru byly nalezeny pouze čtyři, a to oxidační adukty tetracyklinu - ionty $[M+H]^+ = 461$ s retenčními časy 3,8 minut (a) a 5,0 minut (b) a $[M+H]^+ = 459$ s retenčním časem 6,9 minut. Dále byl nalezen izomer tetracyklinu jako iont $[M+H]^+ = 445c$ s retenčním časem 6,2 minut. Chromatografický pík iontu $[M+H]^+ = 431$ ve vzorcích z mikrofotoreaktoru nebyl detekován, ačkoliv ve vzorcích ze vsádkového reaktoru byl jedním z majoritních produktů. Jedním z možných vysvětlení by mohlo být tvrzení, že iont $[M+H]^+ = 431$ vzniká, ale v mikrofotoreaktoru je mnohem rychleji rozkládán dále na produkty nedetekovatelné použitou technikou. Tato domněnka by mohla poskytnout vysvětlení toho, proč ani v mikrofotoreaktoru, stejně jako ve vsádkovém reaktoru, neodpovídá bilance výchozí látky, TET, vůči jeho degradačním produktům. K ověření tohoto tvrzení by byla opět vhodná TOC analýza.



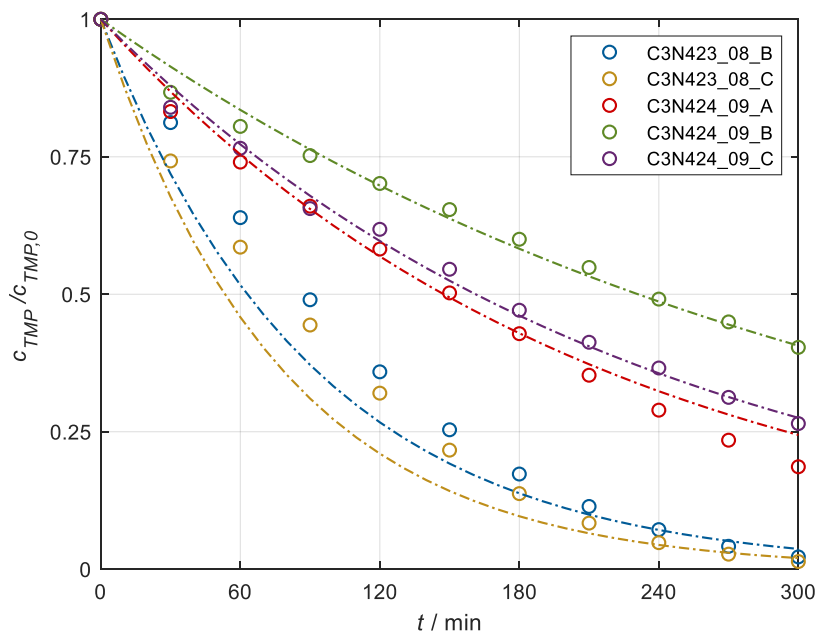
Obr. 4.18 Časový průběh vývoje ploch píků produktů a meziproduktů fotokatalytické degradace s TET v mikrofotoreaktoru během experimentu *C3N423_07_B*, kde iont $[M+H]^+ = 445a$ náleží TET. Obrázek dolní je přiblížením obrázku horního.

4.6.3 Trimethoprim

Fotokatalytické degradace s TMP v mikrofotoreaktoru s tenkým filmem č. 21 probíhaly, stejně jako s TET, 300 minut, s časovým intervalem odběru vzorku 30 minut.

Celkem bylo odebráno 5,5 ml roztoku po 500 μ l vzorcích. Na **Obr. 4.19** je graficky znázorněn časový vývoj poměru okamžité a počáteční hmotnostní koncentrace pro dva experimenty, *C3N423_08_B* a *C3N423_08_C*, které byly provedeny bezprostředně po otestování tenké vrstvy na RhB (viz oddíl 4.6.1) a další tři experimenty, *C3N424_09_A*, *09_B* a *09_C*, na kterých bylo otestováno chování vrstvy po jejím cíleném vyschnutí a znovupoužití. V konečných vzorcích odebraných ve 300. minutě experimentů *C3N423_08_B* a *C3N423_08_C* bylo průměrně ještě asi 1,8 % z původního množství TMP. Z obrázku je patrné, že po znovupoužití tenké vrstvy byl TMP degradován značně obtížněji. U experimentů *C3N424_09_A*, *09_B* a *09_C* bylo nedegradované frakce TMP na konci měření průměrně asi 28 %. Původní dva experimenty *C3N423_08_B* a *C3N423_08_C* s experimenty *C3N424_09_A*, *09_B* a *09_C* tedy nemohou být srovnány.

Taktéž v mikrofotoreaktoru se degradace TMP řídila kinetikou prvního řádu, stejně jako tomu bylo u experimentů ve vsádkovém reaktoru. Výsledné rychlostní konstanty pro všech pět experimentů jsou v **Tab. 8**. Hodnoty $1,1 \cdot 10^{-2}$ a $1,3 \cdot 10^{-2}$ pro experimenty *C3N423_08_B* a *C3N423_08_C* se od sebe liší minimálně, v porovnání s experimenty s TET v mikrofotoreaktoru, pravděpodobně protože byly tyto dva experimenty s TMP provedeny v menším časovém rozmezí a zároveň nedošlo k vyschnutí tenké vrstvy, které mohlo vést k jejímu poškození. To potvrzují také výsledné hodnoty rychlostních konstant pro experimenty *C3N424_09_A*, *09_B* a *09_C*, které jsou průměrně asi 3 \times menší. Výsledná hodnota rychlostní konstanty TMP v mikrofotoreaktoru je tedy brána jako průměr rychlostních konstant pro experimenty *C3N423_08_B* a *C3N423_08_C* a je uvedena v **Tab. 8**.

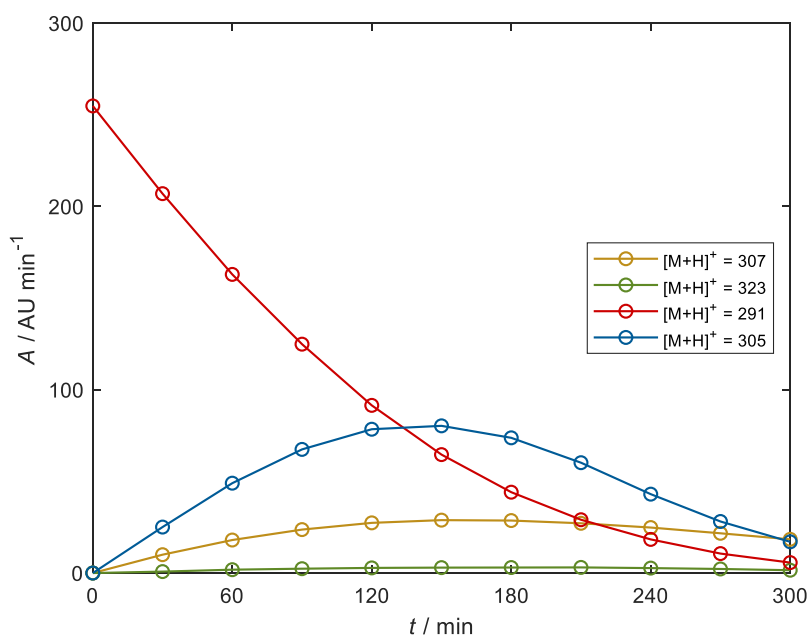


Obr. 4.19 Výsledky fotodegradčních experimentů s TMP v mikrofotoreaktoru jako závislost poměru okamžité a počáteční hmotnostní koncentrace TMP na čase. Barevné body představují experimentální data. Barevně odpovídající křivky pak zobrazují jejich exponenciální průběhy, které jsou řešením dílčích rychlostních rovnic prvního řádu.

Tab. 8 Rychlostní konstanty fotokatalytických degradací v mikrofotoreaktoru s TMP

Kód experimentu	$k \cdot 10^2 / \text{min}^{-1}$	$c_{0,TMP} / \text{mg l}^{-1}$	Tenký film
<i>C3N423_07_B</i>	1,1	42,2	č. 21
<i>C3N423_07_C</i>	1,3	40,1	č. 21
<i>C3N424_09_A</i>	0,47	63,3	č. 21
<i>C3N424_09_B</i>	0,30	63,8	č. 21
<i>C3N424_09_C</i>	0,43	57,4	č. 21
Počet měření	Průměr $k \cdot 10^2 / \text{min}^{-1}$	RSD / %	
2	1,2	15	

Produkty fotokatalytické degradace s TMP v mikrofotoreaktoru získané analýzou vzorků pomocí HPLC-DAD a ESI⁺-MS byly totožné s produkty vyskytujícími se ve vzorcích ze vsádkového reaktoru. Jsou jimi ionty oxidačních aduktů TMP, a to $[M+H]^+ = 307$ s retenčním časem 2,8 minut, iont $[M+H]^+ = 323$ s retenčním časem 3,8 minut a iont $[M+H]^+ = 305$ s retenčním časem 5,8 minut. Časový vývoj ploch píků TMP společně s uvedenými ionty produktů je na **Obr. 4.20**. Ve vsádkovém reaktoru (**Obr. 4.13** na str. 63) dosáhne iont $[M+H]^+ = 305$ svého relativního maxima na konci experimentu, tedy ve 120. minutě a po celou dobu experimentu tohoto produktu přibývá. V mikrofotoreaktoru nabývá produkt svého maxima ve 150. minutě experimentu a zbývajících 150 minut plocha jeho píku klesá na průměrně asi 18 % maximální hodnoty. Z toho plyne, že se alespoň meziprodukt $[M+H]^+ = 305$ musí dále rozkládat na produkt či produkty, které dále není možné použitou technikou detekovat HPLC-DAD a ESI⁺-MS.



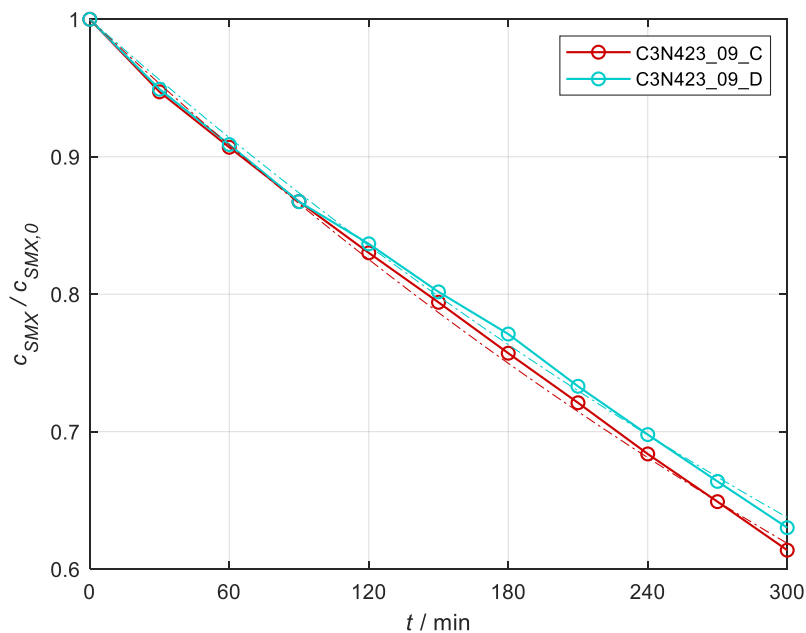
Obr. 4.20 Časový průběh vývoje ploch píků meziproduktů fotokatalytické degradace s TMP v mikrofotoreaktoru experimentu C3N423_08_B, kde iont $[M+H]^+ = 291$ (červeně) náleží TMP

4.6.4 Sulfamethoxazol

Výsledky dvou fotokatalytických experimentů se SMX v mikrofotoreaktoru jsou na **Obr. 4.21**. Pro oba experimenty byl použit tenký film č. 16. Po celkových 300 minutách

experimentu bylo degradováno průměrně asi 48 % vstupního množství SMX. Také pro výsledky z mikrofotoreaktoru platí, že se SMX degraduje značně obtížněji než TET či TMP, nicméně ve vsádkovém reaktoru byly tyto odchylky markantnější. V **Tab. 9** jsou výsledné hodnoty rychlostních konstant pro oba experimenty. Také pro SMX, stejně jako pro TMP, byly oba experimenty provedeny v menším časovém rozmezí, než bylo 14 dní pro TET a zároveň nedošlo k vyschnutí tenké vrstvy, které mohlo vést k jejímu poškození. Malý rozdíl mezi hodnotami $1,6 \cdot 10^{-3}$ a $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ poukazuje na to, že tento způsob skladování, tedy zaplavení v prostředí mikrofotoreaktoru, je pro tenké vrstvy g-C₃N₄ udržitelný z hlediska jejich dalšího použití. Opakování experimentů se stejnou tenkou vrstvou nemohlo být provedeno, protože bylo podpůrné podložní sklíčko nehodou zlomeno.

V mikrofotoreaktoru je SMX degradován z větší části než ve vsádkovém reaktoru, přesto, stejně jako u výsledků ze vsádkového reaktoru se SMX, nebyl pomocí HPLC-DAD a ESI⁺-MS pozorován žádný produkt. V chromatogramu byl přítomen pouze pík SMX s retenčním časem 11,8 minut. I pro fotokatalytickou degradaci SMX v mikrofotoreaktoru tedy platí domněnka, že produkty vznikají, nicméně bez úspěchu detekce použitou technikou, nebo je SMX přímo mineralizován.



Obr. 4.21 Výsledky fotodegradačních experimentů se SMX v mikrofotoreaktoru jako závislost poměru okamžité a počáteční hmotnostní koncentrace SMX na čase. Barevné body představují experimentální data. Barevně odpovídající křivky pak zobrazují jejich exponenciální průběhy, které jsou řešením dílčích rychlostních rovnic prvního řádu.

Tab. 9 Rychlostní konstanty fotokatalytických degradací v mikrofotoreaktoru se SMX

Kód experimentu	$k \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$	$c_{0,SMX} / \text{mg l}^{-1}$	Tenký film
<i>C3N423_09_C</i>	1,6	52,3	č. 16
<i>C3N423_09_D</i>	1,5	47,5	č. 16
Počet měření	Průměr $k \cdot 10^3 / \text{min}^{-1}$	RSD / %	
2	1,55	5,7	

4.7 Porovnání vsádkového reaktoru s mikrofotoreaktorem

Aby bylo možné porovnat účinnost vsádkového reaktoru s mikrofotoreaktorem na základě získaných rychlostních konstant degradace rhodaminu B, tetracyklinu, trimethoprimu a sulfamethoxazolu, bylo nutné kinetická data z mikrofotoreaktoru podrobit úpravě. Při této úpravě je vycházeno z toho, že celkový objem roztoku reakční směsi, 25 ml, není v mikrofotoreaktoru ozařován najednou, ale pouze po částech odpovídajících vnitřnímu objemu mikrofotoreaktoru, 432 μ l. Jednomu otočení celkového objemu reakčního roztoku při určitém průtoku odpovídá **Rovnice 4.7**:

$$\tau_o = \frac{V_r}{\dot{V}} \quad \text{Rovnice 4.7}$$

kde τ_o je doba zdržení v celém systému, V_r je objem reakčního roztoku a \dot{V} je jeho průtok. Doba ozáření celkového objemu vzorku za jeden obrat je pak spočtena podle **Rovnice 4.8**:

$$\tau_z = \frac{V_{PMR}}{\dot{V}} \quad \text{Rovnice 4.8}$$

kde τ_z je doba zdržení ve vnitřním prostoru mikrofotoreaktoru a V_{PMR} je vnitřní objem mikrofotoreaktoru. Poměrem doby zdržení v samotném mikrofotoreaktoru a doby zdržení v celém systému (**Rovnice 4.9**) je získáno číslo, kterým lze korigovat čas odebíraných vzorků v mikrofotoreaktoru a získat tak skutečný čas ozáření:

$$\frac{\tau_z}{\tau_o} = \frac{\frac{V_{PMR}}{\dot{V}}}{\frac{V_v}{\dot{V}}} = \frac{V_{PMR}}{V_v} = \frac{432 \cdot 10^{-3}}{25} = 0,01728 \quad \text{Rovnice 4.9}$$

Druhá úprava výsledků vychází z rozdílného množství katalyzátoru vstupujícího do reakce se vsádkovým reaktorem a s mikrofotoreaktorem. Zatímco navážka g-C₃N₄, která byla přidávána vždy k roztoku studované látky pro následnou reakci ve vsádkovém reaktoru, byla 25 mg, množství g-C₃N₄ pro reakce v mikrofotoreaktoru se odvíjelo od

hmotnosti tenkého filmu (viz **Tab. 5** na str. 68). K tomuto účelu byla zavedena tzv. specifická rychlost reakce r_0 , která se řídí vztahem:

$$r_0 = \frac{k \cdot c_{0,A}}{m_{kat}} \quad \text{Rovnice 4.10}$$

kde r_0 je specifická rychlost reakce, k je rychlostní konstanta dané reakce, c_0 je počáteční koncentrace studované látky s naadsorbovaným katalyzátorem a m_{kat} je vstupní hmotnost katalyzátoru. V **Tab. 10** jsou uvedeny hodnoty specifických rychlostí reakce pro fotokatalytické degradace s RhB ve vsádkovém reaktoru a v mikrofotoreaktoru. Výsledky pro RhB nelze mezi sebou porovnat, protože degradace RhB probíhá kinetikami odlišných řádů pro obě uspořádání, a to nultým řádem ve vsádkovém reaktoru a prvním řádem v mikrofotoreaktoru. Možné vysvětlení lze poskytnout na základě množství aktivních míst katalyzátoru, kterých je v rámci tenké vrstvy více než práškové formě. Aktivní místa tenké vrstvy tak nestíhají být zásobována analytem, proto rychlost reakce s RhB v mikrofotoreaktoru závisí na koncentraci analytu. Na druhou stranu, práškový katalyzátor má aktivních center méně, jsou plně obsazena a rychlost reakce není ovlivněna koncentrací analytu, protože aktivní centra dokážou využít vždy jen určitou část analytu. **Tab. 11** je věnována TET, **Tab. 12** výsledkům s TMP a **Tab. 13** výsledkům se SMX. Z porovnání výsledků plyne, že specifická rychlost reakce v mikrofotoreaktoru je pro všechna studovaná antibiotika větší než ve vsádkovém reaktoru, pro TET konkrétně 11,3×, pro TMP 21,5× a pro SMX 119×. Větší efektivita mikrofotoreaktorových katalytických degradací oproti vsádce spočívá zejména ve výhodách, které mikrofluidní systémy poskytují. Úzký vnitřní prostor mikrofotoreaktoru v porovnání s kyvetou, která byla použita ve vsádkových reakcích, umožňuje průnik záření do celého reakčního objemu. To vede k maximalizaci interakce záření s katalyzátorem a reaktanty a zároveň k rovnoměrnějšímu osvětlení. S tímto faktorem také souvisí redukce doby osvětlení vzhledem k celému reakčnímu objemu, který je ozařován vždy po částech o velikosti vnitřního objemu mikrofotoreaktoru, nikoliv najednou. Proto reálná doba osvětlení je mnohem kratší, jak je ukázáno na **Rovnice 4.9**. Během experimentu, který trval 300 minut, byl celý objem vzorku ozářen po dobu:

$$300 \text{ min} \cdot 0,01728 = 5,2 \text{ min}$$

Druhým důležitým aspektem je formulace katalyzátoru. Tenké filmy disponují velkou dostupností povrchové plochy pro reakce, což přispívá k jeho efektivnějšímu využití. Kombinace těchto faktorů přispívá k vyšší účinnosti popsanych fotokatalytických reakcí v porovnání s obdobnými reakcemi ve vsádce, jak popisují mimo jiné tabulky níže.

Především pro TET a SMX je potřeba spekulativně rozvést, kam a jak se ztrácí hmota výchozí látky, když ne do produktů a meziproduktů degradace. V případě TET jsou detekovány převážně oxidační adukty, které představují jakousi přípravnou fázi v procesu degradace. Nicméně dojde-li k přerušení některého z aromatických kruhů ve struktuře TET, což je pravděpodobně krok určující rychlost reakce, pak dochází k rychlému průběhu degradací, produkty mohou reagovat dál na látky, které nemusí být detekovatelné použitou technikou a mohou přecházet až do fáze mineralizace, kde se organická hmota kompletně přeměňuje na anorganické sloučeniny. Podobným způsobem lze nahlížet i na SMX. U něj nejsou detekovány žádné adukty ani produkty degradace, je pozorován pouze pokles koncentrace SMX v čase. To naznačuje, že vznikající reaktivní částice pravděpodobně přímo narušují jeho strukturu, spouštějí krok určující reakci narušením určité části struktury SMX a degradace probíhá rychle až k případným menším molekulám, popř. reakce končí mineralizací části vstupního množství SMX, která odpovídá námi pozorovanému úbytku koncentrace SMX během reakce.

Tab. 10 Porovnání specifické rychlosti reakce s RhB ve vsádkovém reaktoru a v mikrofotoreaktoru

Typ reaktoru	Medián $r_0 /$ $\text{mg}_{\text{RhB}} \text{mg}_{\text{kat}}^{-1} \text{l}^{-1} \text{min}^{-1}$	RSD / %
Vsádkový reaktor	0,44	10
Mikrofotoreaktor	1,5	15

Tab. 11 Porovnání specifické rychlosti reakce s TET ve vsádkovém reaktoru a v mikrofotoreaktoru

Typ reaktoru	Medián r_0 /		RSD / %
	$\text{mg}_{\text{TET}} \text{mg}_{\text{kat}}^{-1} \text{l}^{-1} \text{min}^{-1}$		
Vsádkový reaktor	0,16		17,0
Mikrofotoreaktor	1,8		-

Tab. 12 Porovnání specifické rychlosti reakce s TMP ve vsádkovém reaktoru a v mikrofotoreaktoru

Typ reaktoru	Medián r_0 /		RSD / %
	$\text{mg}_{\text{TMP}} \text{mg}_{\text{kat}}^{-1} \text{l}^{-1} \text{min}^{-1}$		
Vsádkový reaktor	0,065		5,7
Mikrofotoreaktor	1,40		6,8

Tab. 13 Porovnání specifické rychlosti reakce se SMX ve vsádkovém reaktoru a v mikrofotoreaktoru

Typ reaktoru	Medián r_0 /		RSD / %
	$\text{mg}_{\text{SMX}} \text{mg}_{\text{kat}}^{-1} \text{l}^{-1} \text{min}^{-1}$		
Vsádkový reaktor	0,0026		44
Mikrofotoreaktor	0,3100		46

4.8 Kinetické modely

4.8.1 Tetracyklin

Ke studiu kinetiky fotokatalytické degradace TET ve vsádkovém reaktoru byl využit matematický model v prostředí MATLAB. Základem modelu bylo degradační schéma (viz **Obr. 4.11** na str. 60) popsané sérií diferenciálních, respektive rychlostních rovnic pro TET a každý nalezený produkt. Cílem modelu bylo pak nalézt vyhovující parametry reakcí. Výstupní parametry optimalizačního algoritmu '*fminsearch*' jsou rychlostní konstanty a jejich hodnoty odpovídají minimálnímu rozdílu mezi experimentálními daty a predikovaným průběhem vycházejícím z modelu.

Určení vstupního degradačního schématu pro TET tak, aby model dokázal kopírovat experimentální body a zároveň dokázal poskytnou smysluplné hodnoty jednotlivých kinetických konstant, nebylo jednoznačné. Na základě časových vývoje TET a jeho

degradačních produktů bylo možné sestavit degradačních schémat více a kombinovat je mezi sebou. Proto bylo modelem prověřeno celkem asi deset možných degradačních schémat a následně byla vyloučena ta, u kterých model poskytoval např. záporné hodnoty kinetických konstant tam, kde to z hlediska chemismu nebylo možné. Další příčinou vyřazení některých návrhů degradačních schémat byla výrazná odlišnost predikovaných křivek modelu od experimentálních dat, což narušovalo spolehlivost výsledků a poukazovalo na nevyužitelnost konkrétního schématu. Takto bylo, metodou pokus omyl, získáno konečné degradační schéma, které poskytovalo nejpřesnější shodu predikovaných křivek s experimentálními daty a hodnoty rychlostních konstant, které mohou odpovídat realitě.

Pro přesnější modelování na experimentální body byla upravena tzv. váhová matice z původní [1 1 1 1 1 1 1], která značí, že každý krok přeměny, tedy každá dílčí diferenciální rovnice, má stejnou důležitost. Díky tomuto kroku byla udělena menší váha těm reakcím, které model dokázal na experimentální data namodelovat relativně přesně a naopak, váha byla zvednuta tam, kde vykreslené křivky modelu více či méně neodpovídaly experimentálním datům. Ve váhové matici zde platí následující posloupnost: [*TET_461a* *TET_445b* *TET_461b* *TET_445a* *TET_431* *TET_445c* *TET_459*]. To znamená, že např. třetí číselný údaj v této matici udává důležitost diferenciální rovnice produktu *TET_461b*, pátý údaj patří produktu *TET_431* atp. Tato informace je nezbytná pro pochopení **Tab. 14**, kde jsou váhové matice pro dílčí experimenty uvedeny. Pro látku *TET_445a*, které náleží minoritní pík v surovině tetracyklinu, je v modelu příkaz pro jeho sčítání s majoritním píkem tetracyklinu, tedy *TET_445b*. Proto je pro něj „váhování“ vypnuto a je automaticky ovlivněn údajem ve váhové matici pro *TET_445b*, tedy na druhé pozici v matici.

Na **Obr. 4.22**, **Obr. 4.23**, **Obr. 4.24**, **Obr. 4.25** a **Obr. 4.26** jsou graficky znázorněny výstupy z podrobení experimentálních dat fotokatalytické degradace s TET matematickému modelu, a to pro všech pět provedených experimentů z oddílu 4.5.2. Horní obrázek zobrazuje míru shody naměřených dat s křivkami vytvořenými modelem primárně pro vstupní látku, tedy směs *TET_445a* a *TET_445b* (tetracyklinu), spodní obrázek je přiblížením obrázku horního pro lepší viditelnost jednotlivých produktů. Po první iteraci bylo pozorováno značné nadhodnocování křivek modelu vůči experimentálním bodům, což bylo přikládáno neodpovídající bilanci výchozí látky,

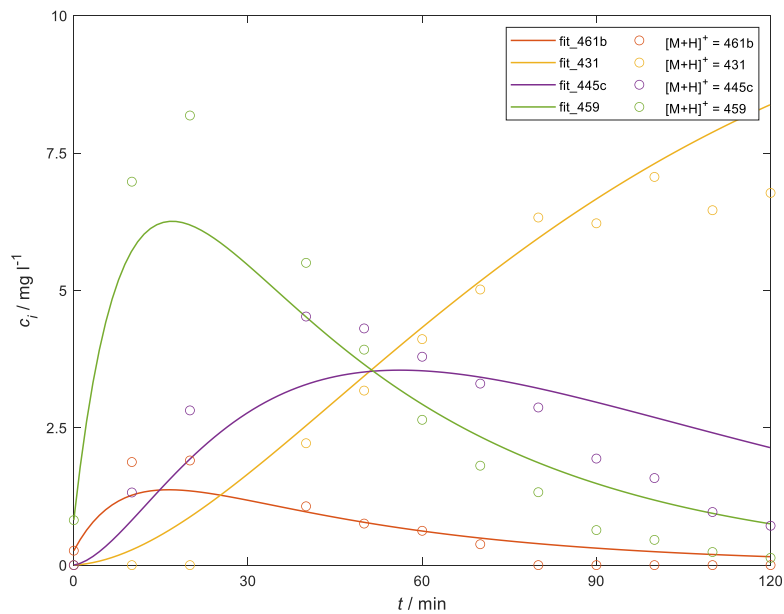
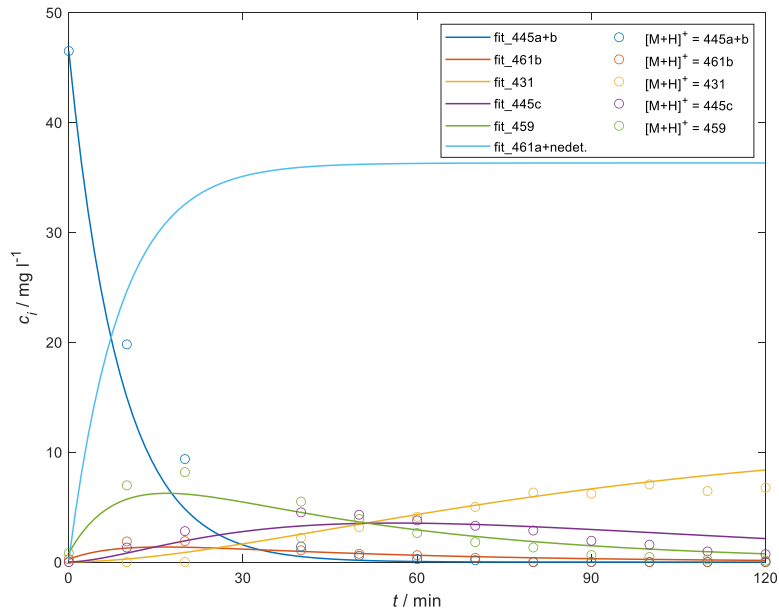
tetracyklinu, k produktům (viz oddíl 4.5.2). Proto byl model upraven tak, že přeměně TET_{445a+b} na TET_{461a} byla udělena nulová váha ve váhové matici a model tak touto cestou „pouští“ sumu produktů, které pravděpodobně vznikají, ale nejsou detekovatelné. Tento průběh je v obrázcích vyznačen jako $fit_{461a+nedet}$ světle modrou křivkou. Výběr této konkrétní přeměny vycházel z toho, že TET_{461a} je oproti ostatním nalezeným produktům v zanedbatelném množství a proto pravděpodobně nijak zásadně neovlivňuje degradaci TET jako celek. Tato úprava byla provedena s ohledem na potřebu komplexního a přesnějšího popisu procesu degradace TET a také zdůraznila důležitost budoucí aktualizace modelu v reakci na nově získané poznatky. Po této úpravě navržený model víceméně odpovídá datům ze všech pěti fotokatalytických degradací s TET.

Výsledné rychlostní konstanty jako výstupní parametry kinetického modelu pro fotokatalytickou degradaci TET ve vsádkovém reaktoru jsou v **Tab. 14**. Medián rychlostní konstanty k_1 nabývá ze všech uvedených konstant největších hodnot, a to $6,8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. To je v souladu s tím, že jsou do k_1 zahrnuty veškeré přeměny, které již nebylo možné zachytit použitou technikou, jak je uvedeno výše. Naopak nejmenších hodnot, $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ nabývá rychlostní konstanta k_3 , která, dle schématu, odpovídá přeměně výchozí látky tetracyklinu (TET_{445a+b}) na TET_{461b} . Zbývající rychlostní konstanty, tedy k_2 , k_4 , k_5 a k_6 vykazují mezi sebou velmi malou variabilitu.

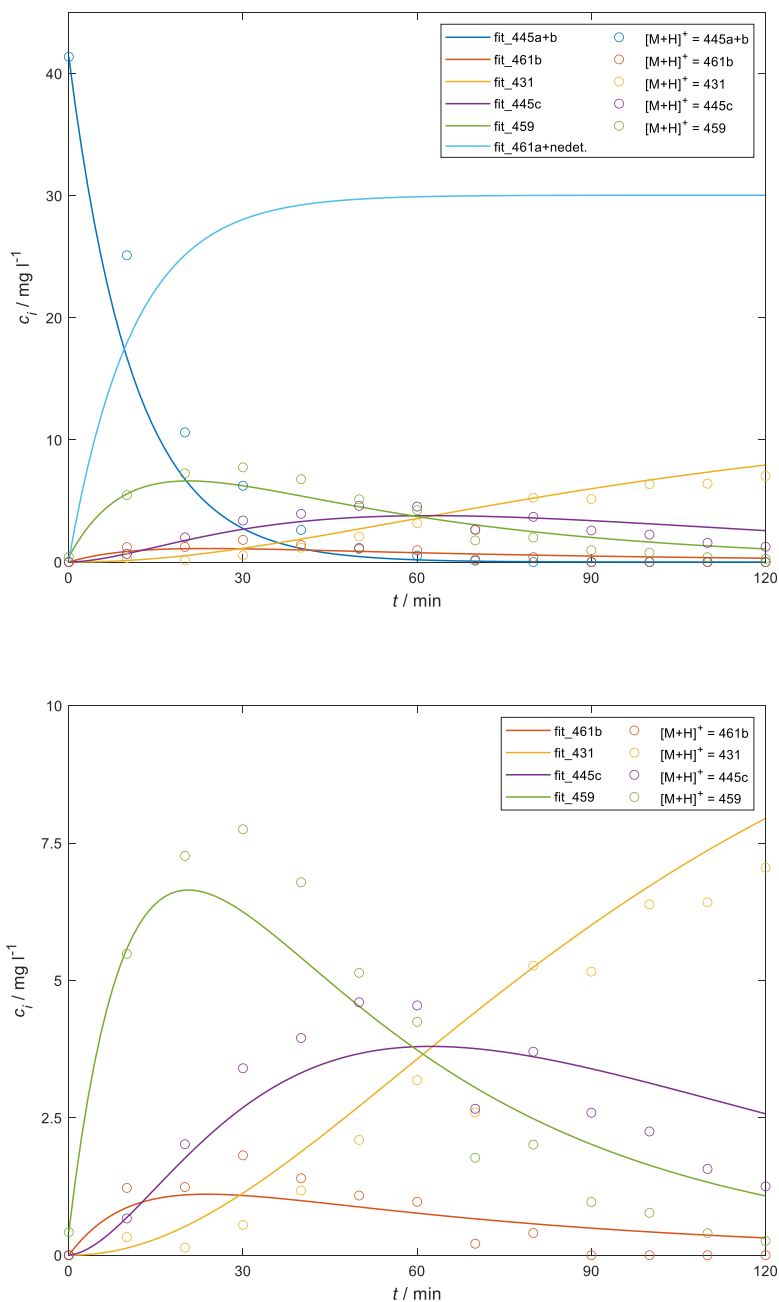
Součtem rychlostních konstant k_1 , k_2 a k_3 získáváme celkovou rychlostní konstantu přeměny TET, tedy $((7,1 \pm 1,2) + (2,1 \pm 0,2) + (0,31 \pm 0,09) \cdot 10^{-2} = (9,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Porovnáme-li tuto hodnotu s rychlostní konstantou degradace TET uvedenou v oddílu 4.5.2 na str. 53, tedy $(8,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, pak lze konstatovat, s přihlédnutím k uvedeným intervalům spolehlivosti, že jsou tyto hodnoty celkové rychlostní konstanty fotokatalytické degradace TET ve vsádkovém reaktoru srovnatelné.

Tab. 14 Rychlostní konstanty všech dílčích přeměn dle degradačního schématu TET jako výstupní parametry z kinetického modelu dostupného v prostředí MATLAB. Váhová matice udává přidělenou váhu odpovídající diferenciální rovnici pro určitý produkt degradace TET, kdy pořadí je následovné: [TET_461a TET_445b TET_461b TET_445a TET_431 TET_445c TET_459].

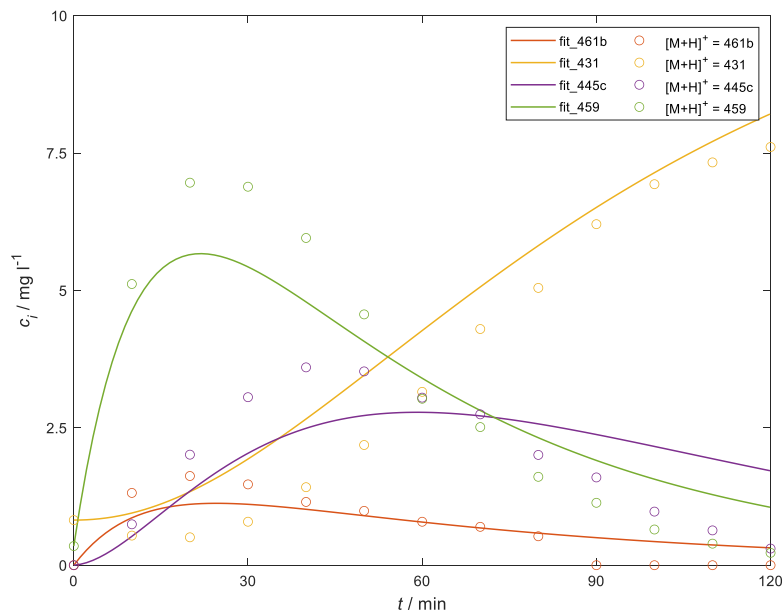
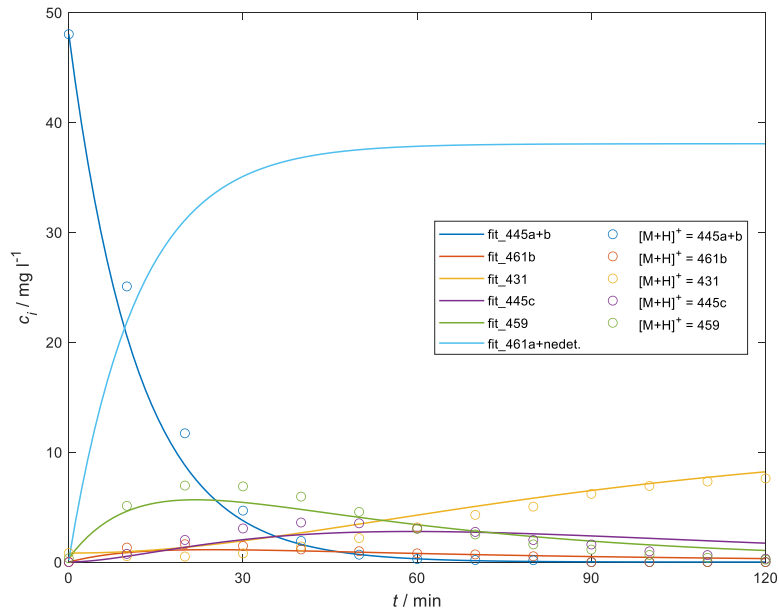
Experiment	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	Váhová matice
	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^3$	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^2$	
	/ min ⁻¹						
C3N423_04_A	8,8	2,1	4,4	2,3	2,3	2,0	[1 0,1 7 1 1 1 1,5]
C3N423_04_B	6,5	2,2	3,5	2,1	1,5	2,0	[1 0,05 7 1 1 1,5 2,5]
C3N423_04_E	6,7	1,7	3,2	2,1	1,8	2,2	[1 0,1 7,5 1 1 1,5 1,5]
C3N424_03_A	7,6	1,7	2,6	1,8	1,3	2,4	[1 0,1 9 1 1 1 1]
C3N424_03_B	7,1	2,1	3,1	2,0	1,2	2,4	[1 0,5 8 1 1 1 2]
	Medián						
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	
	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^3$	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^2$	
	/ min ⁻¹						
	7,1	2,1	3,1	2,0	1,5	2,4	
	±	±	±	±	±	±	
	1,2	0,2	0,9	0,2	0,6	0,3	
RSD / %	14	10	24	9,3	31	9	



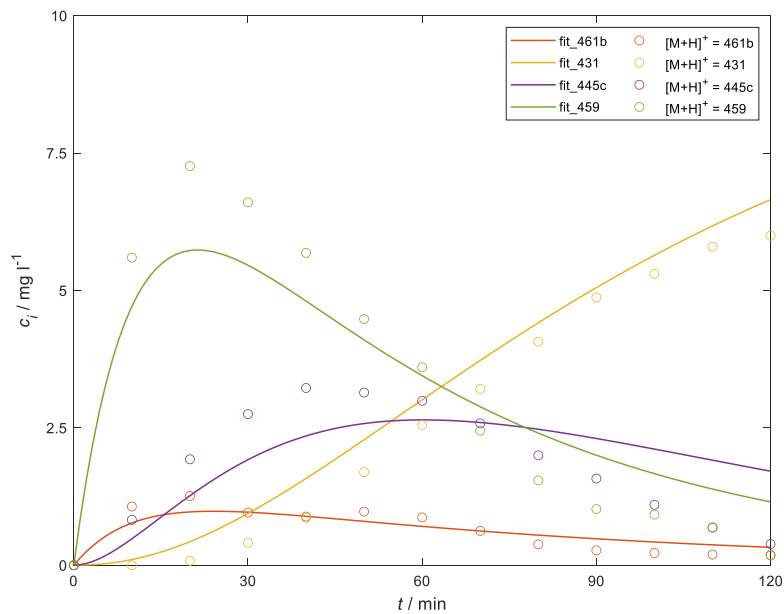
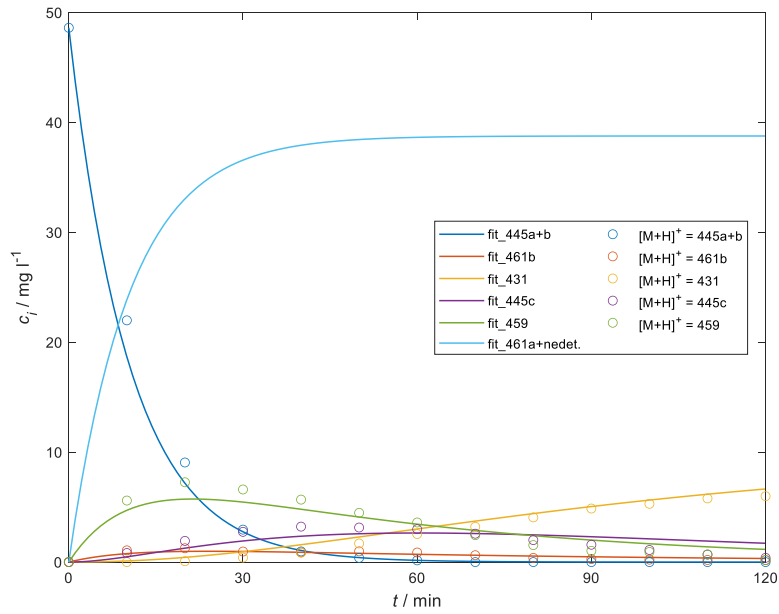
Obr. 4.22 Kinetický model pro fotokatalytickou degradaci s TET ve vsádkovém reaktoru, experiment *C3N423_04_A*. Barevné kroužky představují experimentální data a barevně odpovídající křivky zobrazují predikovaný průběh vytvořený modelem. Průběh *fit_461a+nedet* odpovídá produktu *TET461a* a sumě nedetekovaných produktů za předpokladu jejich vzniku. Obrázek dole je přiblížením obrázku horního vypuštěním dat pro vstupní látku (*TET_445a+b*) a *fit_461a+nedet*.



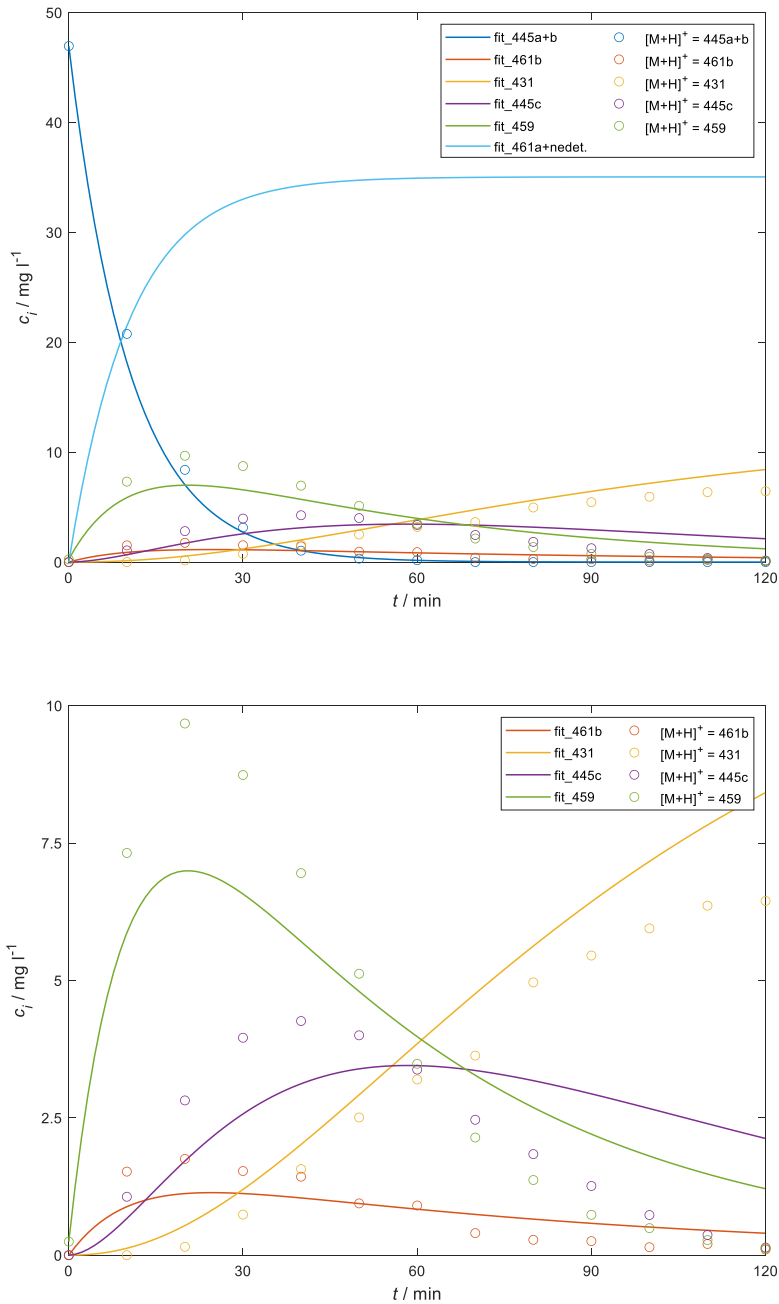
Obr. 4.23 Kinetický model pro fotokatalytickou degradaci s TET ve vsádkovém reaktoru, experiment *C3N423_04_B*. Barevné kroužky představují experimentální data a barevné odpovídající křivky zobrazují predikovaný průběh vytvořený modelem. Průběh *fit_461a+nedet* odpovídá produktu *TET461a* a sumě nedetekovaných produktů za předpokladu jejich vzniku. Obrázek dole je přiblížením obrázku horního vypuštěním dat pro vstupní látku (*TET_445a+b*) a *fit_461a+nedet*.



Obr. 4.24 Kinetický model pro fotokatalytickou degradaci s TET ve vsádkovém reaktoru, experiment *C3N423_04_E*. Barevné kroužky představují experimentální data a barevně odpovídající křivky zobrazují predikovaný průběh vytvořený modelem. Průběh *fit_461a+nedet* odpovídá produktu *TET461a* a sumě nedetekovaných produktů za předpokladu jejich vzniku. Obrázek dole je přiblížením obrázku horního vypuštěním dat pro vstupní látku (*TET_445a+b*) a *fit_461a+nedet*.



Obr. 4.25 Kinetický model pro fotokatalytickou degradaci s TET ve vsádkovém reaktoru, experiment *C3N424_03_A*. Barevné kroužky představují experimentální data a barevně odpovídající křivky zobrazují predikovaný průběh vytvořený modelem. Průběh *fit_461a+nedet* odpovídá produktu *TET461a* a sumě nedetekovaných produktů za předpokladu jejich vzniku. Obrázek dole je přiblížením obrázku horního vypuštěním dat pro vstupní látku (*TET_445a+b*) a *fit_461a+nedet*.



Obr. 4.26 Kinetický model pro fotokatalytickou degradaci s TET ve vsádkovém reaktoru, experiment *C3N424_03_B*. Barevné kroužky představují experimentální data a barevně odpovídající křivky zobrazují predikovaný průběh vytvořený modelem. Průběh *fit_461a+nedet* odpovídá produktu *TET461a* a sumě nedetekovaných produktů za předpokladu jejich vzniku. Obrázek dole je přiblížením obrázku horního vypuštěním dat pro vstupní látku (*TET_445a+b*) a *fit_461a+nedet*.

4.8.2 Trimethoprim

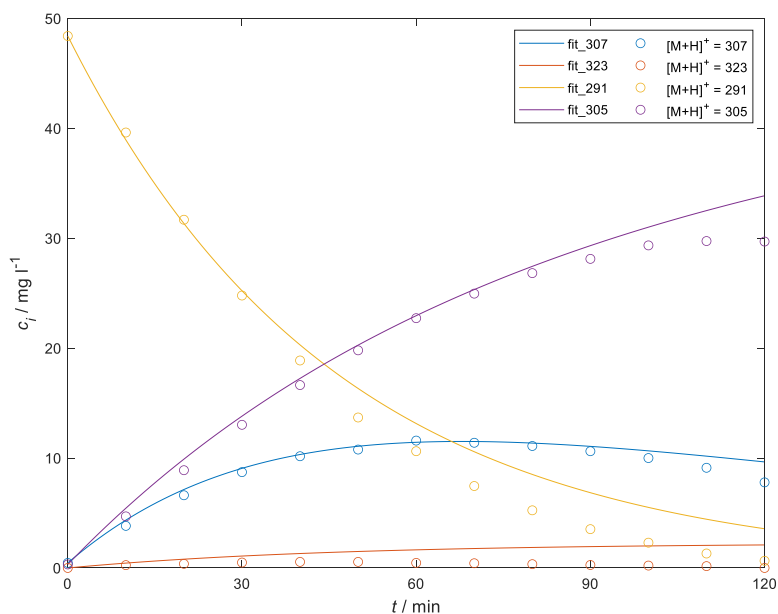
Kinetický model fotokatalytické degradace TMP ve vsádkovém reaktoru byl obdobný modelu pro TET, to znamená stejný optimalizační algoritmus '*fminsearch*' a metodika k dosažení přesnější predikce křivek modelu úpravou váhové matice. Základem modelu bylo degradační schéma (viz **Obr. 4.14** na str. 64) popsané sérií diferenciálních, respektive rychlostních rovnic pro TMP a každý nalezený produkt. V případě degradace TMP bilance výchozí látky vůči degradačním produktům víceméně odpovídá, proto bylo hledání křivek pasujících k experimentálním datům pro model značně rychlejší a jednodušší. Zároveň z časových průběhů trimethoprimu a jeho degradačních produktů nelze navrhnout mnoho možností pro výsledné degradační schéma, proto nalezení vyhovujícího schématu bylo relativně rychlé. Ve váhové matici platí následující posloupnost: [*TMP_307 TMP_323 TMP_291 TMP_305*].

Na **Obr. 4.27**, **Obr. 4.28**, **Obr. 4.29** a **Obr. 4.30** jsou graficky znázorněny výstupy z podrobení experimentálních dat fotokatalytické degradace s TMP matematickému modelu, a to pro všechny čtyři provedené experimenty z oddílu 4.5.3 na str. 60. Mezi predikcemi modelu a skutečnými hodnotami naměřenými během experimentů je značná shoda. Tato konzistence výsledků poukazuje na robustnost a spolehlivost navrženého modelu a degradačního schématu při popisu zkoumaného procesu. Výsledné rychlostní konstanty jako výstupní parametry kinetického modelu jsou v **Tab. 15**, a to pro všechny čtyři provedené experimenty z oddílu 604.5.3. Zde jsou navzájem hodnoty rychlostních konstant k_1 , k_3 a k_4 málo odlišné, zatímco hodnota k_2 je o řád menší. Tím je poukázáno na to, že přeměna trimethoprimu (*TMP_291*) na *TMP_323* je nejpomalejší reakcí ve schématu, čemuž také odpovídá zanedbatelné vznikající množství produktu *TMP_323*.

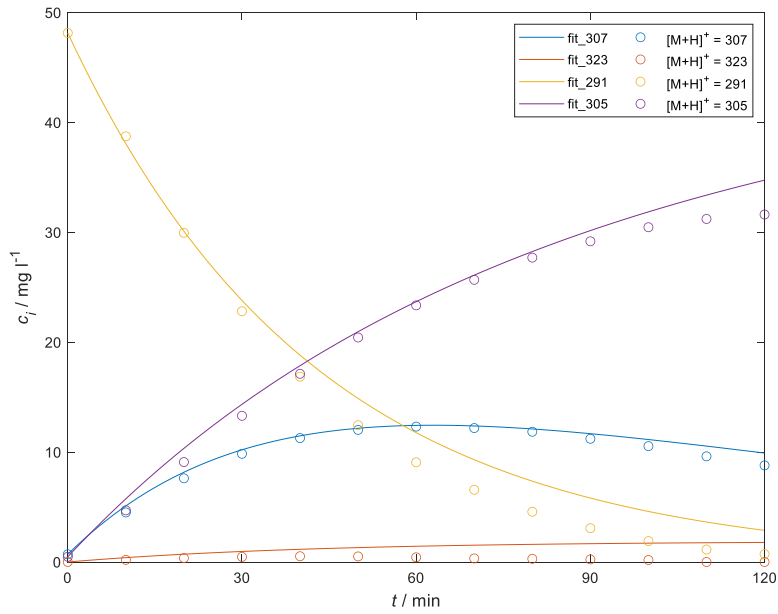
Součtem rychlostních rovnic k_1 , k_2 a k_3 získáváme celkovou rychlostní konstantu přeměny TMP, tedy $((1,1 \pm 0,1) + (0,13 \pm 0,07) + 1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} = (2,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Pokud porovnáme tuto hodnotu s rychlostní konstantou degradace TMP uvedenou v oddílu 4.5.3 na str. 60, tj. $(3,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, lze s přihlédnutím k uvedeným intervalům spolehlivosti pozorovat, že obě hodnoty celkové rychlostní konstanty fotokatalytické degradace TMP ve vsádkovém reaktoru jsou si velmi podobné.

Tab. 15 Rychlostní konstanty všech dílčích přeměn dle degradačního schématu TMP jako výstupní parametry z kinetického modelu dostupného v prostředí MATLAB. Váhová matice udává přidělenou váhu odpovídající diferenciální rovnici pro určitý produkt degradace TMP, kdy pořadí je následovné: [TMP_307 TMP_323 TMP_291 TMP_305].

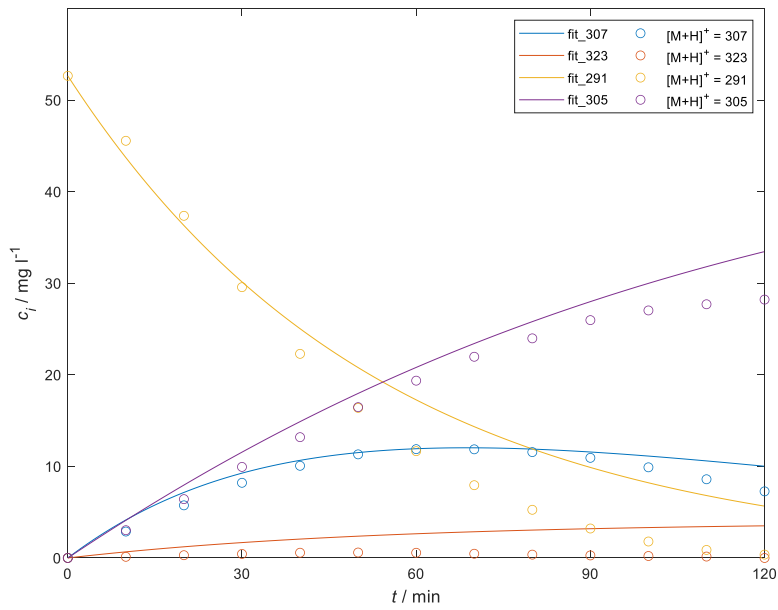
Experiment	k_1	k_2	k_3	k_4	Váhová matice
	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^3$	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^2$	
<i>C3N423_06_B</i>	1,1	1,9	1,0	1,3	[5 2 1 2]
<i>C3N423_06_E</i>	0,9	1,0	1,1	0,91	[5 2 1 2]
<i>C3N424_07_A</i>	1,0	1,5	0,89	0,91	[1 1 1 1]
<i>C3N424_07_B</i>	1,1	0,93	1,2	0,96	[5 2 1 2]
	/ min ⁻¹				
	Medián ± interval spolehlivosti				
	k_1	k_2	k_3	k_4	
	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^3$	$\cdot 10^2$	$\cdot 10^2$	
	/ min ⁻¹				
	1,1 ± 0,1	1,3 ± 0,7	1,1 ± 0,2	0,94 ± 0,30	
RSD / %	8,3	37	12	21	



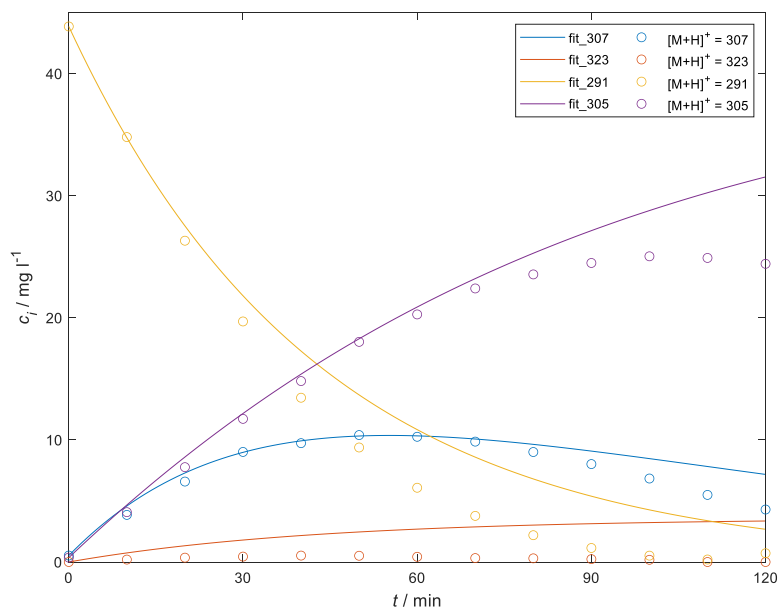
Obr. 4.27 Kinetický model pro fotokatalytickou degradaci s TMP ve vsádkovém reaktoru, experiment *C3N423_06_B*. Barevné kroužky představují experimentální data a barevně odpovídající křivky zobrazují predikovaný průběh vytvořený modelem.



Obr. 4.28 Kinetický model pro fotokatalytickou degradaci s TMP ve vsádkovém reaktoru, experiment *C3N423_06_E*. Barevné kroužky představují experimentální data a barevně odpovídající křivky zobrazují predikovaný průběh vytvořený modelem.



Obr. 4.29 Kinetický model pro fotokatalytickou degradaci s TMP ve vsádkovém reaktoru, experiment *C3N424_07_A*. Barevné kroužky představují experimentální data a barevně odpovídající křivky zobrazují predikovaný průběh vytvořený modelem.



Obr. 4.30 Kinetický model pro fotokatalytickou degradaci s TMP ve vsádkovém reaktoru, experiment *C3N424_07_B*. Barevné kroužky představují experimentální data a barevně odpovídající křivky zobrazují predikovaný průběh vytvořený modelem.

5 Závěr

V předložené diplomové práci bylo studováno využití grafitického nitridu uhlíku pro fotokatalytickou degradaci s antibiotiky tetracyklinem, trimethoprimem a sulfamethoxazolem. Syntetizovaný katalyzátor byl úspěšně aplikován v procesu degradace studovaných látek viditelnou částí spektra záření emitovaného ze zdroje, důraz byl kladen na porovnání efektivity dvou reakčních uspořádání, vsádkového reaktoru a mikrofotoreaktoru. Analýzou vzorků odebíraných v průběhu reakce byl sledován úbytek koncentrace výchozí látky v čase, čímž byl také vyhodnocen první řád kinetiky fotokatalytické degradace s uvedenými antibiotiky. Dle předpokladu vykazoval mikrofotoreaktor vyšší účinnost, pravděpodobně díky větší celkové dostupné ploše fotokatalyzátoru aplikovaného ve formě tenkého filmu. Lepší prostupnost záření vzorkem, jež proudil v kontinuální smyčce a omýval film fotokatalyzátoru, byla zajištěna úzkým vnitřním prostorem mikrofotoreaktoru, tedy místa samotné fotokatalytické reakce. Systémy byly porovnány na základě specifické rychlosti reakce zohledňující vedle rychlostní konstanty také vstupující množství výchozí látky a množství katalyzátoru. Tetracyklin, s kterým byla hodnota specifické rychlosti reakce $11,3\times$ větší v mikrofotoreaktoru, byl ze všech antibiotik degradován nejrychleji. Avšak navzdory poklesu množství tetracyklinu v průběhu reakce nebylo analýzou HPLC-DAD a MS detekováno tolik produktů, aby odpovídala bilance hmoty reakce. Tento jev naznačuje možnou existenci neidentifikovaných produktů nebo jejich rychlou mineralizaci. V případě trimethoprimu probíhala fotokatalytická degradace v mikrofotoreaktoru specifickou rychlostí $21,5\times$ větší než ve vsádkovém reaktoru. Následnou analýzou vzorků byly detekovány pouze oxidační adukty trimethoprimu. Nejvýraznější zlepšení efektivity fotokatalytické degradace přechodem na uspořádání v mikrofotoreaktoru vykazovaly výsledky se sulfamethoxazolem, s nímž specifická rychlost reakce dosáhla až $119\times$ větší hodnoty než ve vsádkovém reaktoru. Nepřítomnost jakýchkoliv produktů během analytického vyhodnocení vzorků odebíraných z obou systémů lze vysvětlit obdobně jako pro výsledky s tetracyklinem, tedy nedostačující technikou či rychlou mineralizací přítomných látek.

Pro degradační procesy ve vsádkovém reaktoru s tetracyklinem a trimethoprimem byla vytvořena předpokládaná degradační schémata, na jejichž základě byly odvozeny

kinetické modely. Výstupem modelu byly přibližné hodnoty rychlostních konstant pro každou dílčí reakci a představovaly také alternativní způsob spočtení celkové rychlostní konstanty přeměny výchozí látky. Hodnoty byly modelem spočteny na základě optimalizačního algoritmu, který měl za cíl navrhnout křivky kopírující experimentální body. Výsledná rychlostní konstanta pro vsádkové uspořádání reakce s tetracyklinem byla $(8,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, na základě kinetického modelu pak $(9,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. S trimethoprimem bylo dosaženo hodnoty $(3,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, kinetický model pak spočetl hodnotu $(2,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Uvedené hodnoty celkových rychlostních konstant byly v rámci dílčího antibiotika srovnatelné, což zdůrazňuje robustnost a spolehlivost navrženého kinetického modelu a metodik. Pro další výzkum je vhodné zaměřit se na detailnější analýzu meziproductů degradace za využití pokročilejších analytických metod, například tandemové hmotnostní spektrometrie s citlivějším typem analyzátoru. Zároveň by bylo vhodné zkoumat případnou potenciální toxicitu produktů a jejich environmentální dopady společně s provedením experimentů za různých provozních podmínek, například se změnou pH prostředí. Výsledky této práce poskytují ucelený pohled na výzkum fotokatalytické degradace vybraných antibiotik a poukazují na možnosti dalšího rozvoje a zkoumání tohoto tématu v budoucnosti.

6 Seznam literatury

- [1] P.R. Rout, T.C. Zhang, P. Bhunia, R.Y. Surampalli, Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review, *Science of the Total Environment* 753 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>.
- [2] R. Gondi, S. Kavitha, R. Yukesh Kannah, O. Parthiba Karthikeyan, G. Kumar, V. Kumar Tyagi, J. Rajesh Banu, Algal-based system for removal of emerging pollutants from wastewater: A review, *Bioresource Technology* 344 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126245>.
- [3] Y. Zhou, J. Meng, M. Zhang, S. Chen, B. He, H. Zhao, Q. Li, S. Zhang, T. Wang, Which type of pollutants need to be controlled with priority in wastewater treatment plants: Traditional or emerging pollutants?, *Environment International* 131 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104982>.
- [4] L. Martín-Pozo, B. de Alarcón-Gómez, R. Rodríguez-Gómez, M.T. García-Córcoles, M. Çipa, A. Zafra-Gómez, Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review, *Talanta* 192 (2019) 508–533. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.09.056>.
- [5] I. Lozano, C.J. Pérez-Guzmán, A. Mora, J. Mahlkecht, C.L. Aguilar, P. Cervantes-Avilés, Pharmaceuticals and personal care products in water streams: Occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes, *Science of the Total Environment* 827 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154348>.
- [6] M. Dong, L. He, M. Jiang, Y. Zhu, J. Wang, W. Gustave, S. Wang, Y. Deng, X. Zhang, Z. Wang, Biochar for the Removal of Emerging Pollutants from Aquatic Systems: A Review, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 20 (2023). <https://doi.org/10.3390/ijerph20031679>.
- [7] S.D. Richardson, Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues, *Analytical Chemistry* 78 (2006) 4021–4045. <https://doi.org/10.1021/ac060682u>.
- [8] J. Wang, S. Wang, Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review, *Journal of Environmental Management* 182 (2016) 620–640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>.

- [9] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Research* 43 (2009) 363–380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>.
- [10] STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPS) TEXT AND ANNEXES REVISED IN 2019, n.d.
- [11] J. Campo, M. Lorenzo, E.L.H. Cammeraat, Y. Picó, V. Andreu, Emerging contaminants related to the occurrence of forest fires in the Spanish Mediterranean, *Science of the Total Environment* 603–604 (2017) 330–339. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.005>.
- [12] M.L. Ferrey, M. Coreen Hamilton, W.J. Backe, K.E. Anderson, Pharmaceuticals and other anthropogenic chemicals in atmospheric particulates and precipitation, *Science of the Total Environment* 612 (2018) 1488–1497. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.201>.
- [13] M.J. Stapleton, F.I. Hai, Microplastics as an emerging contaminant of concern to our environment: a brief overview of the sources and implications, *Bioengineered* 14 (2023) 2244754. <https://doi.org/10.1080/21655979.2023.2244754>.
- [14] J. Martín, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Microplastics and associated emerging contaminants in the environment: Analysis, sorption mechanisms and effects of co-exposure, *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 35 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00170>.
- [15] X. Bai, W. Chen, B. Wang, T. Sun, B. Wu, Y. Wang, Photocatalytic Degradation of Some Typical Antibiotics: Recent Advances and Future Outlooks, *International Journal of Molecular Sciences* 23 (2022). <https://doi.org/10.3390/ijms23158130>.
- [16] I.R. Bautitz, R.F.P. Nogueira, Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process, *Catalysis Today* 151 (2010) 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.018>.
- [17] R.Y. Krishnan, S. Manikandan, R. Subbaiya, M. Biruntha, M. Govarthan, N. Karmegam, Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: A review, *Environmental Technology and Innovation* 23 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101757>.

- [18] J. Jiao, Y. Li, Q. Song, L. Wang, T. Luo, C. Gao, L. Liu, S. Yang, Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) by Free Radicals in Advanced Oxidation Processes, *Materials* 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15228152>.
- [19] V. Hasija, P. Raizada, A. Sudhaik, K. Sharma, A. Kumar, P. Singh, S.B. Jonnalagadda, V.K. Thakur, Recent advances in noble metal free doped graphitic carbon nitride based nanohybrids for photocatalysis of organic contaminants in water: A review, *Applied Materials Today* 15 (2019) 494–524. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.04.003>.
- [20] H. Fattahimoghaddam, T. Mahvelati-Shamsabadi, B.K. Lee, Efficient Photodegradation of Rhodamine B and Tetracycline over Robust and Green g-C₃N₄ Nanostructures: Supramolecular Design, *Journal of Hazardous Materials* 403 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123703>.
- [21] Z. Hrkal, P. Eckhardt, A. Hrabánková, E. Novotná, D. Rozman, PPCP monitoring in drinking water supply systems: The example of Káraný waterworks in Central Bohemia, *Water (Switzerland)* 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/w10121852>.
- [22] D. Rozman, Z. Hrkal, M. Váňa, J. Vymazal, Z. Boukalová, Occurrence of pharmaceuticals in wastewater and their interaction with shallow aquifers: A case study of Horní Beřkovice, Czech Republic, *Water (Switzerland)* 9 (2017). <https://doi.org/10.3390/w9030218>.
- [23] Y. Chen, J. Vymazal, T. Březinová, M. Koželuh, L. Kule, J. Huang, Z. Chen, Occurrence, removal and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in rural wastewater treatment wetlands, *Science of the Total Environment* 566–567 (2016) 1660–1669. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.069>.
- [24] P. Grenni, V. Ancona, A. Barra Caracciolo, Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review, *Microchemical Journal* 136 (2018) 25–39. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.02.006>.
- [25] K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I, *Chemosphere* 75 (2009) 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>.

- [26] I.T. Carvalho, L. Santos, Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario, *Environment International* 94 (2016) 736–757. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.06.025>.
- [27] Tetracycline, ChemSpider (n.d.). <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10257122.html> (přístup Únor 5, 2024).
- [28] C.M. Shutter, H. Akhondi, Tetracycline, (n.d.).
- [29] I. Chopra, M. Roberts, Tetracycline Antibiotics: Mode of Action, Applications, Molecular Biology, and Epidemiology of Bacterial Resistance, *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 65 (2001) 232–260. <https://doi.org/10.1128/mubr.65.2.232-260.2001>.
- [30] A. García-Gil, E. Garrido Schneider, M. Mejías, D. Barceló, E. Vázquez-Suñé, S. Díaz-Cruz, Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in the urban aquifer of Zaragoza (Spain) and its relationship with intensive shallow geothermal energy exploitation, *Journal of Hydrology (Amst)* 566 (2018) 629–642. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.09.066>.
- [31] Z. Wang, Q. Chen, J. Zhang, J. Dong, H. Yan, C. Chen, R. Feng, Characterization and source identification of tetracycline antibiotics in the drinking water sources of the lower Yangtze River, *Journal of Environmental Management* 244 (2019) 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.070>.
- [32] T. Tylová, M. Flieger, J. Olšovská, Determination of antibiotics in influents and effluents of wastewater-treatment-plants in the Czech Republic-development and application of the SPE and a UHPLC-ToFMS method, *Analytical Methods* 5 (2013) 2110–2118. <https://doi.org/10.1039/c3ay00048f>.
- [33] Trimethoprim, ChemSpider (n.d.). <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5376.html> (přístup Únor 5, 2024).
- [34] National Center for Biotechnology Information. “PubChem Compound Summary for CID 5578, Trimethoprim”, PubChem (n.d.). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5578> (accessed February 10, 2024).
- [35] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery, Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results, *Environmental Pollution* 157 (2009) 1721–1726. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.045>.

- [36] L. Kovalova, H. Siegrist, H. Singer, A. Wittmer, C.S. McArdell, Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: Performance and efficiency for organic micropollutant elimination, *Environmental Science and Technology* 46 (2012) 1536–1545. <https://doi.org/10.1021/es203495d>.
- [37] S. Chianese, A. Fenti, J. Blotevogel, D. Musmarra, P. Iovino, Trimethoprim removal from wastewater: Adsorption and electro-oxidation comparative case study, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 8 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100433>.
- [38] Sulfamethoxazole, ChemSpider (n.d.). <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5138.html> (přístup Únor 5, 2024).
- [39] Trimethoprim Sulfamethoxazole, StatPearls [Internet] (n.d.). <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK513232/> (přístup Únor 10, 2024).
- [40] J.O. Straub, Aquatic environmental risk assessment for human use of the old antibiotic sulfamethoxazole in Europe, *Environmental Toxicology and Chemistry* 35 (2016) 767–779. <https://doi.org/10.1002/etc.2945>.
- [41] D. Archundia, C. Duwig, L. Spadini, M.C. Morel, B. Prado, M.P. Perez, V. Orsag, J.M.F. Martins, Assessment of the Sulfamethoxazole mobility in natural soils and of the risk of contamination of water resources at the catchment scale, *Environment International* 130 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104905>.
- [42] J. Musial, D.T. Mlynarczyk, B.J. Staniszc, Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole using TiO₂-based materials – Perspectives for the development of a sustainable water treatment technology, *Science of the Total Environment* 856 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159122>.
- [43] J. Martini, C.A. Orge, J.L. Faria, M.F.R. Pereira, O.S.G.P. Soares, Sulfamethoxazole degradation by combination of advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 4054–4060. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.047>.
- [44] Y. Song, J. Qi, J. Tian, S. Gao, F. Cui, Construction of Ag/g-C₃N₄ photocatalysts with visible-light photocatalytic activity for sulfamethoxazole degradation, *Chemical Engineering Journal* 341 (2018) 547–555. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.063>.

- [45] M. Gmurek, M. Olak-Kucharczyk, S. Ledakowicz, Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review, *Chemical Engineering Journal* 310 (2017) 437–456. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.014>.
- [46] Z. Guo, D. Kodikara, L.S. Albi, Y. Hatano, G. Chen, C. Yoshimura, J. Wang, Photodegradation of organic micropollutants in aquatic environment: Importance, factors and processes, *Water Research* 231 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118236>.
- [47] V.J. Pereira, J. Galinha, M.T. Barreto Crespo, C.T. Matos, J.G. Crespo, Integration of nanofiltration, UV photolysis, and advanced oxidation processes for the removal of hormones from surface water sources, *Separation and Purification Technology* 95 (2012) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.013>.
- [48] M.S. Baptista, J. Cadet, P. Di Mascio, A.A. Ghogare, A. Greer, M.R. Hamblin, C. Lorente, S.C. Nunez, M.S. Ribeiro, A.H. Thomas, M. Vignoni, T.M. Yoshimura, Type I and Type II Photosensitized Oxidation Reactions: Guidelines and Mechanistic Pathways, *Photochemistry and Photobiology* 93 (2017) 912–919. <https://doi.org/10.1111/php.12716>.
- [49] M.A. Calin, S. V. Parasca, Photodynamic therapy in oncology, in: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, National Institute of Optoelectronics, (2006) 1173–1179. <https://doi.org/10.1634/theoncologist.11-9-1034>.
- [50] T.P. Kubrak, P. Kołodziej, J. Sawicki, A. Mazur, K. Koziarowska, D. Aebisher, Some Natural Photosensitizers and Their Medicinal Properties for Use in Photodynamic Therapy, *Molecules* 27 (2022). <https://doi.org/10.3390/molecules27041192>.
- [51] N.W. Nompumelelo Simelane, C.A. Kruger, H. Abrahamse, Photodynamic diagnosis and photodynamic therapy of colorectal cancer: In vitro and in vivo, *RSC Advances* 10 (2020) 41560–41576. <https://doi.org/10.1039/d0ra08617g>.
- [52] M. Foszpańczyk, K. Bednarczyk, E. Drozdek, R.C. Martins, S. Ledakowicz, M. Gmurek, Comparison of Photocatalytic and Photosensitized Oxidation of Paraben Aqueous Solutions Under Sunlight, *Water Air Soil Pollution* 229 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3991-y>.

- [53] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46 (2007) 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.05.012>.
- [54] L. An, H. Onishi, Electron-hole recombination controlled by metal doping sites in NaTaO₃ photocatalysts, *ACS Catalysis* 5 (2015) 3196–3206. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00484>.
- [55] C.B. Anucha, I. Altin, E. Bacaksiz, V.N. Stathopoulos, Titanium dioxide (TiO₂)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: In the light of modification strategies, *Chemical Engineering Journal Advances* 10 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100262>.
- [56] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) 37–38.
- [57] A. Sudhaik, P. Raizada, P. Shandilya, D.Y. Jeong, J.H. Lim, P. Singh, Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites for photodegradation of aqueous phase organic pollutants, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 67 (2018) 28–51. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.07.007>.
- [58] K.-I. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 134 (2000) 139–142.
- [59] F. Lyon, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans VOLUME 93 Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc, 2010.
- [60] V. Raja, L. Shiamala, K. Alamelu, B.M. Jaffar Ali, A study on the free radical generation and photocatalytic yield in extended surfaces of visible light active TiO₂ compounds, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 152 (2016) 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.008>.
- [61] B. Ohtani, Preparing articles on photocatalysis - beyond the illusions, misconceptions, and speculation, *Chemical Letters* 37 (2008) 217–229. <https://doi.org/10.1246/cl.2008.216>.

- [62] P. Klusoň, S. Hejda, L. Koudelková, M. Hejdová, J. Krýsa, LZE OBJEKTIVNĚ SROVNÁVAT AKTIVITU HETEROGENNÍCH FOTOKATALYZÁTORŮ V KAPALNÉ FÁZI?, *Chemické Listy* 105 (2011) 738-744.
- [63] P. Klusoň, J. Krýsa, P. Stavárek, S. Hejda, H. Vychodilová, P. Dzik, M. Veselý D, P. Krystyník, KONCEPCE DYNAMICKÉHO AKTIVNÍHO CENTRA V HETEROGENNÍ FOTOKATALYTICKÉ OXIDAČNÍ REAKCI, *Chemické Listy* 113 (2019) 391-396.
- [64] S. Wu, H. Hu, Y. Lin, J. Zhang, Y.H. Hu, Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO₂, *Chemical Engineering Journal* 382 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122842>.
- [65] K. Qi, B. Cheng, J. Yu, W. Ho, Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO, *Journal Alloys Compounds* 727 (2017) 792–820. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>.
- [66] X. Feng, H. Guo, K. Patel, H. Zhou, X. Lou, High performance, recoverable Fe₃O₄ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of phenol, *Chemical Engineering Journal* 244 (2014) 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.075>.
- [67] C. Hariharan, Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited, *Applied Catalysis A General* 304 (2006) 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.020>.
- [68] V.S. Koseira, T.M. Cruz, E.S. Chaves, E.R.L. Tiburtius, Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* 344 (2017) 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.014>.
- [69] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, Solar water splitting: Progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes, *ChemSusChem* 4 (2011) 432–449. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000416>.
- [70] J. Chen, L. Xu, W. Li, X. Gou, α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications, *Advanced Materials* 17 (2005) 582–586. <https://doi.org/10.1002/adma.200401101>.

- [71] T.K. Jana, A. Pal, A.K. Mandal, S. Sarwar, P. Chakrabarti, K. Chatterjee, Photocatalytic and Antibacterial Performance of α -Fe₂O₃ Nanostructures, *ChemistrySelect* 2 (2017) 3068–3077. <https://doi.org/10.1002/slct.201700294>.
- [72] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. Mcevoy, Role of nanoparticles in photocatalysis, *Journal of Nanoparticle Research* 1 (1999) 439-458.
- [73] S. Kumar, K. Ojha, A.K. Ganguli, Interfacial Charge Transfer in Photoelectrochemical Processes, *Advanced Materials Interfaces* 4 (2017). <https://doi.org/10.1002/admi.201600981>.
- [74] C. Ma, J. Lee, Y. Kim, W. Cheol Seo, H. Jung, W. Yang, Rational design of α -Fe₂O₃ nanocubes supported BiVO₄ Z-scheme photocatalyst for photocatalytic degradation of antibiotic under visible light, *Journal of Colloid and Interface Science* 581 (2021) 514–522. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.127>.
- [75] C. Li, Y. Xu, W. Tu, G. Chen, R. Xu, Metal-free photocatalysts for various applications in energy conversion and environmental purification, *Green Chemistry* 19 (2017) 882–899. <https://doi.org/10.1039/c6gc02856j>.
- [76] X. Wang, S. Blecherd, M. Antonietti, Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis, *ACS Catalysis* 2 (2012) 1596–1606.
- [77] A. Balakrishnan, M. Chinthala, R.K. Polagani, D.V.N. Vo, Removal of tetracycline from wastewater using g-C₃N₄ based photocatalysts: A review, *Environmental Research* 216 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114660>.
- [78] S. Dolai, A. Vanluchene, P. Stavárek, P. Dzik, R. Fajgar, K. Soukup, P. Kluson, Graphitic carbon nitride thin films for light-induced photocatalysis in a slit geometry microreactor, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108790>.
- [79] G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan, J. Qiu, A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 20 (2014) 33–50. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002>.
- [80] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.O. Müller, R. Schlögl, J.M. Carlsson, Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and

- morphology and their use as metal-free catalysts, *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008) 4893–4908. <https://doi.org/10.1039/b800274f>.
- [81] S. Dolai, S.K. Bhunia, P. Kluson, P. Stavarek, A. Pittermannova, Solvent-Assisted Synthesis of Supramolecular-Assembled Graphitic Carbon Nitride for Visible Light Induced Hydrogen Evolution – A Review, *ChemCatChem* 14 (2022). <https://doi.org/10.1002/cctc.202101299>.
- [82] V. Hessel, T. Noël, Micro Process Technology, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2012. https://doi.org/10.1002/14356007.q16_q01.
- [83] S. Hejda, M. Drhova, J. Kristal, D. Buzek, P. Krystynik, P. Kluson, Microreactor as efficient tool for light induced oxidation reactions, *Chemical Engineering Journal* 255 (2014) 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.052>.
- [84] M. Saber, J.M. Commenge, L. Falk, Microreactor numbering-up in multi-scale networks for industrial-scale applications: Impact of flow maldistribution on the reactor performances, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.06.010>.
- [85] M. Drhova, S. Hejda, J. Kristal, P. Kluson, Performance of continuous micro photo reactor - Comparison with batch process, *Procedia Engineering* 42, Elsevier Ltd, (2012)1365–1372. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.528>.
- [86] P. Klusoň, P. Stavárek, S. Hejda, V. Pěnkavová, M. Bendová, H. Vychodilová, MIKROREAKTORY A MIKROFLUIDNÍ REAKTORY PRO SYNTÉZU SPECIÁLNÍCH CHEMIKÁLIÍ, *Chemické Listy* 110 (2016) 892-899.
- [87] J.I. Yoshida, H. Kim, A. Nagaki, Green and sustainable chemical synthesis using flow microreactors, *ChemSusChem* 4 (2011) 331–340. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000271>.
- [88] T.H. Rehm, C. Berguerand, S. Ek, R. Zapf, P. Löb, L. Nikoshvili, L. Kiwi-Minsker, Continuously operated falling film microreactor for selective hydrogenation of carbon-carbon triple bonds, *Chemical Engineering Journal* 293 (2016) 345–354. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.081>.
- [89] T. Noël, V. Hessel, Membrane microreactors: Gas-liquid reactions made easy, *ChemSusChem* 6 (2013) 405–407. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200913>.
- [90] K. Shukla, S. Agarwalla, S. Duraiswamy, R.K. Gupta, Recent advances in heterogeneous micro-photoreactors for wastewater treatment application,

- [91] M. Kubát, Fotokatalytické kompozitní povlaky grafitického karbonitridu a siloxanového pojiva, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, 2023. <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/149897> (přístup Únor 5, 2024).
- [92] M.J. Bojdys, J.O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride, *Chemistry - A European Journal* 14 (2008) 8177–8182. <https://doi.org/10.1002/chem.200800190>.
- [93] Z. Lang, J. Pan, T. Ma, S. Feng, Q. Jin, M. Zhao, S. Zhang, C. Lei, CuBi₂O₄/Bi₂MoO₆ heterojunction photocatalyst for degradation of tetracycline and rhodamine B: preparation, characterization, and mechanism study, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 35 (2024).
- [94] Y. Zhang, J. Zhou, X. Chen, L. Wang, W. Cai, Coupling of heterogeneous advanced oxidation processes and photocatalysis in efficient degradation of tetracycline hydrochloride by Fe-based MOFs: Synergistic effect and degradation pathway, *Chemical Engineering Journal* 369 (2019) 745–757. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.108>.
- [95] M. Shen, Z. Huang, X. Luo, Y. Ma, C. Chen, X. Chen, L. Cui, Activation of persulfate for tetracycline degradation using the catalyst regenerated from Fenton sludge containing heavy metal: Synergistic effect of Cu for catalysis, *Chemical Engineering Journal* 396 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125238>.
- [96] W. Gu, Q. Li, H. Zhu, L. Zou, Facile interface engineering of hierarchical flower spherical-like Bi-metal–organic framework microsphere/Bi₂MoO₆ heterostructure for high-performance visible–light photocatalytic tetracycline hydrochloride degradation, *Journal of Colloid and Interface Science* 606 (2022) 1998–2010. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.004>.
- [97] S. Li, J. Hu, Photolytic and photocatalytic degradation of tetracycline: Effect of humic acid on degradation kinetics and mechanisms, *Journal of Hazardous Materials* 318 (2016) 134–144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.100>.
- [98] Y. Li, X. Sun, Y. Tang, Y.H. Ng, L. Li, F. Jiang, J. Wang, W. Chen, L. Li, Understanding photoelectrocatalytic degradation of tetracycline over three-

- dimensional coral-like ZnO/BiVO₄ nanocomposite, *Materials Chemistry and Physics* 271 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124871>.
- [99] X. Li, Y. Qiu, Z. Zhu, H. Zhang, D. Yin, Novel recyclable Z-scheme g-C₃N₄/carbon nanotubes/Bi₂₅FeO₄₀ heterostructure with enhanced visible-light photocatalytic performance towards tetracycline degradation, *Chemical Engineering Journal* 429 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132130>.
- [100] G. Fan, R. Ning, Z. Yan, J. Luo, B. Du, J. Zhan, L. Liu, J. Zhang, Double photoelectron-transfer mechanism in Ag–AgCl/WO₃/g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for trimethoprim degradation, *Journal of Hazardous Materials* 403 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123964>.
- [101] V. Hasija, P. Singh, S. Thakur, K. Stando, V.H. Nguyen, Q. Van Le, S.M. Alshehri, T. Ahamad, K.C.W. Wu, P. Raizada, Oxygen doping facilitated N-vacancies in g-C₃N₄ regulates electronic band gap structure for trimethoprim and Cr (VI) mitigation: Simulation studies and photocatalytic degradation pathways, *Applied Materials Today* 29 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101676>.
- [102] M. Samy, M.G. Ibrahim, M. Gar Alalm, M. Fujii, S. Ookawara, T. Ohno, Photocatalytic degradation of trimethoprim using S-TiO₂ and Ru/WO₃/ZrO₂ immobilized on reusable fixed plates, *Journal of Water Process Engineering* 33 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101023>.
- [103] R. Li, J. Huang, M. Cai, J. Huang, Z. Xie, Q. Zhang, Y. Liu, H. Liu, W. Lv, G. Liu, Activation of peroxydisulfate by Fe doped g-C₃N₄ /graphene under visible light irradiation for Trimethoprim degradation, *Journal of Hazardous Materials* 384 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121435>.
- [104] C. Sirtori, A. Agüera, W. Gernjak, S. Malato, Effect of water-matrix composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways, *Water Research* 44 (2010) 2735–2744. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.006>.