

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Použití iontových kapalin pro odstraňování polutantů z vod

Jana Václavíková

Disertační práce

2018





Prohlašuji:

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

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 14.7.2018

Jana Václavíková

Děkuji prof. Ing. Petru Mikuláškov, CSc. vedoucímu mé disertační práce v době mého interního doktorského studia a doc. Ing. Tomáši Weidlichovi, Ph.D. vedoucímu mé disertační práce od roku 2015 za jejich vedení, cenné rady a ochotnou pomoc v průběhu celého doktorského studia a při zpracovávání disertační práce.

Děkuji rodině a svému muži za jejich soustavnou podporu během celého studia.

## **ANOTACE**

Disertační práce je zaměřená na studium účinnosti odstraňování ve vodě rozpustných barviv, konkrétně kyselých azobarviv, se zaměřením na reaktivní barviva z modelových odpadních vod použitím kvartérních fosfoniových resp. amoniových solí, a/nebo jejich kombinacemi s anorganickými koagulanty, jakými jsou hydratované formy síranu hlinitého a železitého. Vedle toho bylo provedeno ověření možnosti aplikace pomocného filtračního materiálu (práškového uhličitanu vápenatého) pro snadné oddělování iontových párů vznikajících reakcí testovaných kyselých barviv s kvartérními amoniovými nebo fosfoniovými solemi. Cílem bylo dosáhnout maximální účinnosti čištění kontaminovaných vod s použitím jednoduché a rychlé metody, která by umožnila potenciální využití separovaného kalu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

odstraňování barviv, azobarvivo, reaktivní barvivo, hydrolyzované barvivo, iontová kapalina, srážení

## **TITLE**

*Application of ionic liquids for removal of pollutants from model waste waters*

## **ANNOTATION**

This thesis is focused on the study of the effectiveness of the removal of water-soluble dyes, namely acid azo-dyes, especially reactive dyes and from the model wastewater using by tetrasubstituted phosphonium respectively ammonium salts or their combination with inorganic coagulants, which are hydrated forms of aluminum sulfate or ferric sulfate. In addition there was tested verification of possibility of application of the auxiliary filter material (powdered calcium carbonate) for easy separation of ionic pairs produced by reaction of acid dyes with quaternary ammonium or phosphonium salts. The aim of this thesis was to explore simple and cheap method for effective wastewater treatment with potential utilization of produced sludge.

## **KEYWORDS**

dye removal, azo dye, reactive dye, hydrolyzed reactive dye, ionic liquid, precipitation

## OBSAH

0. ÚVOD.....	24
1. TEORETICKÁ ČÁST .....	25
1.1 Charakteristika iontových kapalin .....	25
1.1.1 Historický vývoj iontových kapalin.....	27
1.1.2 Příprava iontových kapalin .....	28
1.1.2.1 Příprava 1-alkyl-3-methylimidazolium chloridu .....	30
1.1.3 Vlastnosti iontových kapalin .....	30
1.1.3.1 Termostabilita iontových kapalin .....	32
1.1.3.2 Rozpustnost iontových kapalin.....	32
1.1.3.3 Viskozita iontových kapalin .....	33
1.1.3.4 Povrchové napětí iontových kapalin.....	33
1.1.3.5 Toxicita iontových kapalin .....	34
1.1.3.6 Další vlastnosti iontových kapalin.....	34
1.1.4 Aplikace iontových kapalin .....	34
1.1.4.1 Aplikace iontových kapalin v analytické chemii.....	35
1.1.4.2 Aplikace iontových kapalin v organické chemii.....	36
1.1.4.3 Aplikace iontových kapalin v průmyslu .....	37
1.1.4.4 Iontové kapaliny jako náhrada elektrolytů v bateriích.....	37
1.1.5 Nakládání s iontovými kapalinami jako odpady.....	38
1.1.6 Shrnutí aplikací iontových kapalin .....	38
1.2 Charakteristika barviv.....	38
1.2.1 Definice termínu barvivo .....	39
1.2.1.1 Rozdělení barviv .....	41
1.2.2 Charakteristika azobarviv .....	41
1.2.2.1 Dělení azobarviv .....	42
1.2.2.2 Výroba azobarviv a s tím související kontaminace vod .....	42
1.2.3 Charakteristika reaktivních barviv .....	44
1.2.3.1 Obecný popis reaktivních barviv .....	44
1.2.4 Barviva jako možné zdroje AOX.....	47
1.2.5 Působení barviv na životní prostředí a člověka .....	48
1.2.6 Stanovení barviv .....	49
1.2.6.1 Spektrofotometrické stanovení .....	49
1.2.6.2 Stanovení barviv a dalších organických látek v odpadních vodách .....	49
1.3 Metodika odstraňování barviv z odpadních vod.....	50
1.3.1 Fyzikální metody odstraňování barviv .....	50
1.3.1.1 Adsorpce .....	50
1.3.1.2 Membránové separace .....	51
1.3.1.3 Koagulace, flokulace .....	51
1.3.2 Chemické metody odstraňování barviv .....	52
1.3.2.1 Srážecí metody.....	52
1.3.2.2 Iontová výměna.....	52
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	54
2.1 Příprava 0,01M roztoků barviv .....	54
2.1.1 Příprava 0,01M roztoků azobarviv bez vázaných reaktivních skupin .....	54
2.1.2 Příprava 0,01M roztoků monochlortriazinových reaktivních barviv.....	55

2.1.3	Příprava 0,01M roztoku monochlortriazinového vinylsulfonového reaktivního azobarviva.....	57
2.1.4	Příprava 0,01M roztoků dichlortriazinových reaktivních barviv.....	57
2.1.5	Příprava 0,01M roztoků vinylsulfonových reaktivních barviv.....	59
2.1.6	Příprava 0,01M roztoku divinylsulfonového reaktivního barviva.....	60
2.2	Příprava zásobních roztoků iontových kapalin.....	60
2.2.1	Příprava roztoků fosfoniových iontových kapalin.....	60
2.2.2	Příprava roztoků amoniových iontových kapalin.....	63
2.2.3	Příprava směsných roztoků fosfoniových iontových kapalin s anorganickými kouagulanty.....	65
2.2.4	Příprava směsných roztoků amoniových iontových kapalin s anorganickými koagulanty.....	65
2.3	Přístrojové vybavení.....	67
2.3.1	Popis přístrojového vybavení.....	68
2.4	Srážení solí vybraných barviv s $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$ .....	71
2.4.1	Studium srážení Mordant Blue 9 ( $2xSO_3Na$ ).....	74
2.4.2	Studium srážení Acid Yellow 17 ( $2xSO_3Na$ ).....	76
2.4.3	Studium srážení Procion Red MX-5B ( $2xSO_3Na$ ).....	78
2.4.4	Studium srážení Reactive Orange 16 ( $2xSO_3Na$ ).....	80
2.4.5	Studium srážení Ostazinové červení H-3B ( $3xSO_3Na$ ).....	82
2.4.6	Studium srážení Ostazinové žlutí H-R ( $3xSO_3Na$ ).....	85
2.4.7	Studium srážení Cibacron Brilliant Yellow 3G-P ( $3xSO_3Na$ ).....	87
2.4.8	Studium srážení Reactive Black 5 ( $4xSO_3Na$ ).....	88
2.4.9	Studium srážení Ostazinové modři H2-G ( $5xSO_3Na$ ).....	90
2.4.10	Studium srážení Reactive Red 120 ( $6xSO_3Na$ ).....	93
2.5	Srážení solí kyselých barviv a produktů jejich hydrolyzy s $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$ a po přidavku pomocného filtračního materiálu.....	94
2.5.1	Studium srážení hydr. Ostazinové červení H-3B ( $3xSO_3Na$ ).....	96
2.5.2	Studium srážení hydr. Reactive Orange 16 ( $1xSO_3Na$ ).....	97
2.5.3	Studium srážení hydr. Remazol Brilliant Blue R ( $1xSO_3Na$ ).....	99
2.5.4	Studium srážení hydr. Reactive Black 5 ( $2xSO_3Na$ ).....	101
2.5.5	Studium srážení hydr. Ostazinové modři H2-G ( $5xSO_3Na$ ).....	103
2.6	Srážení a flokulace solí vybraných reaktivních barviv a jejich hydrolyzovaných forem s vodnými roztoky $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$ a s 0,1M $Al^{3+}/Fe^{3+}$ v různých molárních poměrech ...	105
2.6.1	Studium srážení Ostazinové červení H-3B ( $3xSO_3Na$ ).....	106
2.6.2	Studium srážení Ostazinové modři H2-G ( $5xSO_3Na$ ).....	107
2.6.3	Studium srážení Reactive Red 120 ( $6xSO_3Na$ ).....	108
2.6.4	Porovnání srážení Remazol Brilliant Blue R s produktem jeho hydrolyzy.....	109
2.6.5	Porovnání srážení Reactive Black 5 s produktem jeho hydrolyzy.....	110
2.6.6	Porovnání účinnosti srážení a flokulace reaktivních barviv a jejich produktů hydrolyzy s fosfoniovými ILs a po přidavku $Al_2(SO_4)_3$ resp. $Fe_2(SO_4)_3$ .....	111
2.7	Srážení a flokulace solí vybraných reaktivních barviv s roztoky směsí $R_4N^+X^-+Al^{3+}/Fe^{3+}$ .....	113
2.7.1	Studium srážení Ostazinové žlutí V-4G ( $2xSO_3Na$ ).....	114
2.7.2	Studium srážení Reactive Blue 4 resp. PB MX-R ( $2xSO_3Na$ ).....	115
2.7.3	Studium srážení Cibacron Brilliant Yellow 3G-P ( $3xSO_3Na$ ).....	116
2.7.4	Studium srážení Ostazinové červení H-B ( $3xSO_3Na$ ).....	117



2.7.5	Studium srážení Ostazinové modři H-3R ( $3xSO_3Na$ ) .....	118
3.	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	119
3.1	Vliv struktury použitých $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$ na účinnost srážení solí vybraných barviv .....	120
3.1.1	Účinnost odstraňování studovaných 0,01M kyselých barviv srážením s vodnými roztoky homologických $R_4PCl$ .....	121
3.1.2	Účinnost separace barviv s $AlkR_3PX$ .....	124
3.1.3	Vliv struktury použitých amoniových ILs na účinnost odstraňování kyselých barviv ..	131
3.1.3.1	Srovnání účinnosti srážení kyselých barviv tvorbou iontových párů s $MeR_3NX$ .	131
3.2	Ověření vlivu přídavku pomocného filtračního materiálu na účinnost odstraňování iontových párů $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$ s kyselými barvivami a jejich produkty hydrolyzy z kontaminovaných vod .....	140
3.2.1	Vliv struktury použitých $R_4P^+X^-$ na účinnost separace barviv po přídavku pomocného filtračního materiálu .....	141
3.2.2	Vliv přídavku pomocného filtračního materiálu na účinnost odstraňování iontových párů vzniklých reakcí $R_4N^+X^-$ .....	146
3.3	Ověření použití anorganických koagulantů na účinnost separace iontových párů $BARVIVO-(IL)_n$ .....	152
3.3.1	Srovnání vlivu anorganického koagulantu a kombinovaného působení $R_4PX$ s následným přídavkem koagulantu .....	152
3.3.2	Účinnost separace kyselých barviv přídavkem $R_4NX$ a síranu hlinitého nebo železitého .....	159
3.3.3	Srovnání účinnosti separace kyselých barviv s $R_4NX$ rozpuštěném ve vodném roztoku síranu hlinitého/železitého .....	164
4.	ZÁVĚR .....	169
5.	POUŽITÁ LITERATURA .....	171
6.	Přílohy .....	178

## SEZNAM TABULEK

**Tabulka 1**–Struktury azobarviv bez vázaných reaktivních skupin

**Tabulka 2**–Struktury monochlortriazinových reaktivních azobarviv

**Tabulka 3**–Struktura monochlortriazinového vinylsulfonového reaktivního azobarviva

**Tabulka 4**–Struktury dichlortriazinových reaktivních barviv

**Tabulka 5**–Struktury vinylsulfonových reaktivních barviv

**Tabulka 6**–Struktura divinylsulfonového reaktivního barviva

**Tabulka 7**–Struktury fosfoniových IL

**Tabulka 8**–Struktury fosfoniových ILs

**Tabulka 9**–Struktury amoniových IL

**Tabulka 10**–Struktury amoniových ILs použitých k přípravě jejich směsných roztoků s anorganickými koagulanty

**Tabulka 11**–Absorbance roztoků 0,01M barviv v oblasti jejich absorpčního maxima ve viditelném spektru

**Tabulka 12**–Absorbance roztoků hydrolyzovaných 0,01M barviv oblasti jejich absorpčního maxima ve viditelném spektru

**Tabulka 13,14**–Srážení 0,01M MB9 s  $R_4P^+X^-$

**Tabulka 15**–Srážení 0,01M MB9 s  $R_4N^+X^-$

**Tabulka 16**–Srážení 0,01M AY17 s  $R_4P^+X^-$

**Tabulka 17**–Srážení 0,01M AY17 s  $R_4N^+X^-$

**Tabulka 18**–Postupné srážení 0,0025M AY17 s Aliquat 336 zaznamenané v časech

**Tabulka 19**–Srážení 0,01M PR MX-5B s  $R_4P^+X^-$

**Tabulka 20**–Srážení 0,01M PR MX-5B s  $R_4N^+X^-$

**Tabulka 21, 22**–Srážení 0,01M RO16 s  $R_4P^+X^-$

**Tabulka 23**–Srážení 0,01M RO16 s  $R_4N^+X^-$

**Tabulka 24**–Postupné srážení 0,0025M RO16 s Aliquat 336 zaznamenané v časech

**Tabulka 25**–Srážení 0,01M OČ H-3B s  $R_4P^+X^-$

**Tabulka 26**–Srážení 0,01M OČ H-3B s  $R_4N^+X^-$

**Tabulka 27**– Studium srážení 0,01M OČ H-3B s Aliquat 336 v různých molárních poměrech a proměření parametru  $CHSK_{Cr}$  a AOX u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů

- Tabulka 28**–Srážení 0,01M OŽ H-R s  $R_4P^+X^-$
- Tabulka 29**–Srážení 0,01M OŽ H-R s  $R_4N^+X^-$
- Tabulka 30**–Srážení 0,01M CBY s  $R_4P^+X^-$
- Tabulka 31,32**–Srážení 0,01M RB5 s  $R_4P^+X^-$
- Tabulka 33**–Srážení 0,01M RB5 s  $R_4N^+X^-$
- Tabulka 34**–Srážení 0,01M OM H2-G s  $R_4P^+X^-$
- Tabulka 35**–Studium srážení 0,01M OM H2-G s  $Hex_3C_{14}PCl$  v různých molárních poměrech a proměření parametrů  $CHSK_{Cr}$ , AOX a  $BSK_5$  u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů
- Tabulka 36**–Srážení 0,01M OM H2-G s  $R_4N^+X^-$
- Tabulka 37, 38**–Srážení 0,01M RR120 s  $R_4P^+X^-$
- Tabulka 39**–Srážení 0,01M RR120 s  $R_4N^+X^-$
- Tabulka 40**–Srážení 0,01M hOČ H-3B s  $R_4P^+X^-$  a Calofrigem
- Tabulka 41**–Srážení 0,01M hRO16 s  $R_4P^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 42**–Srážení 0,01M hRO16 s  $R_4P^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 43**–Srážení 0,01M RO16 s  $R_4P^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 44**–Srážení 0,01M hRO16 s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 45**–Porovnání srážení 0,01M RO16 s  $R_4P^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 46**–Srážení 0,01M hRBBR s  $R_4P^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 47**–Srážení 0,01M RBBR s  $R_4P^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 48**–Srážení 0,01M hRBBR s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 49**–Srážení 0,01M RBBR s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 50**–Srážení 0,01M hRB5 s  $R_4P^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 51**–Srážení 0,01M RB5 s  $R_4P^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 52**–Srážení 0,01M hRB5 s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 53**–Srážení 0,01M RB5 s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 54**–Srážení 0,01M hOM H2-G s  $R_4P^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 55**–Srážení 0,01M OM H2-G s  $R_4P^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 56**–Srážení 0,01M hOM H2-G s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 57**–Srážení 0,01M hOM H2-G s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$
- Tabulka 58**–Srážení 0,01M OČ H-3B s  $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$  a 0,1M  $Al^{3+}$

- Tabulka 59**–Srážení 0,01M OM H-2G s  $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$  a 0,1M  $Al^{3+}$
- Tabulka 60**–Srážení 0,01M RR120 s  $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$  a 0,1M  $Al^{3+}$
- Tabulka 61**–Srážení 0,01M RBBR s  $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$  a 0,1M  $Al^{3+}$
- Tabulka 62**–Srážení 0,01M hRBBR s  $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$  a 0,1M  $Al^{3+}$
- Tabulka 63**–Srážení 0,01M RB5 s  $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$  a 0,1M  $Al^{3+}$
- Tabulka 64**–Srážení 0,01M hRB5 s  $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$  a 0,1M  $Al^{3+}$
- Tabulka 65**–Srážení a flokulace 0,01M OŽ H-R s 0,01M  $Bu_3C_{14}PCL$  nebo 0,01M  $Bu_3C_{16}PBr$  a po přidavku 0,025M  $Al_2(SO_4)_3$  nebo 0,025M  $Fe_2(SO_4)_3$
- Tabulka 66**–Srážení a flokulace 0,01M hOŽ H-R s 0,01M  $Bu_3C_{14}PCL$  nebo 0,01M  $Bu_3C_{16}PBr$  a po přidavku 0,025M  $Al_2(SO_4)_3$  nebo 0,025M  $Fe_2(SO_4)_3$
- Tabulka 67**–Srážení a flokulace 0,01M CBY s 0,01M  $Bu_3C_{14}PCL$  nebo 0,01M  $Bu_3C_{16}PBr$  a po přidavku 0,025M  $Al_2(SO_4)_3$  nebo 0,025M  $Fe_2(SO_4)_3$
- Tabulka 68**–Srážení a flokulace 0,01M hCBY s 0,01M  $Bu_3C_{14}PCL$  nebo 0,01M  $Bu_3C_{16}PBr$  a po přidavku 0,025M  $Al_2(SO_4)_3$  nebo 0,025M  $Fe_2(SO_4)_3$
- Tabulka 69**–Srážení a flokulace 0,01M RR120 s 0,01M  $Bu_3C_{14}PCL$  nebo 0,01M  $Bu_3C_{16}PBr$  a po přidavku 0,025M  $Al_2(SO_4)_3$  nebo 0,025M  $Fe_2(SO_4)_3$
- Tabulka 70**–Srážení a flokulace 0,005M hRR120 s 0,01M  $Bu_3C_{14}PCL$  nebo 0,01M  $Bu_3C_{16}PBr$  a po přidavku 0,025M  $Al_2(SO_4)_3$  nebo 0,025M  $Fe_2(SO_4)_3$
- Tabulka 71**–Srážení 0,01M OŽ V-4G s  $R_4N^+X^-$  + 0,1M  $Al^{3+}/0,4MFe^{3+}$  a proměření parametru  $CHSK_{Cr}$ , u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů
- Tabulka 72**–Srážení 0,01M RB4 resp. PB MX-R s  $R_4N^+X^-$  + 0,1M  $Al^{3+}/0,4MFe^{3+}$  a proměření parametru  $CHSK_{Cr}$ , u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů
- Tabulka 73**–Srážení 0,01M CBY s  $R_4N^+X^-$  + 0,1M  $Al^{3+}/0,4MFe^{3+}$  a proměření parametru  $CHSK_{Cr}$ , u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů
- Tabulka 74**–Srážení 0,01M OČ H-B s  $R_4N^+X^-$  + 0,1M  $Al^{3+}/0,4MFe^{3+}$  a proměření parametru  $CHSK_{Cr}$ , u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů
- Tabulka 75**–Srážení 0,01M OM H-3R s  $R_4N^+X^-$  + 0,1M  $Al^{3+}/0,4M Fe^{3+}$  a proměření parametru  $CHSK_{Cr}$ , u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů
- Tabulka 76**–Porovnání obsahu fosforu v zásobním roztoku 0,1M  $Bu_3C_{14}PCL$  vedle jeho obsahu v získaných filtrátech po srážení IL s vybranými 0,01M barvivy
- Tabulka 77**–Učinnost  $CHSK$  a AOX u filtrátu ze srážení 0,01M barviv s  $Hex_3C_{14}PCL$

**Tabulka 78**–Účinnost CHSK a AOX u filtrátu ze srážení 0,01M barviv s Aliquat 336

**Tabulka 79**–Vizuální charakterizace separovaných iontových párů ze srážení 0,01M kyselých barviv s amoniiovými ILs

**Tabulka 80**–Vizuální hodnocení filtračního koláče získaného separací vznikajících iontových párů ze srážení 0,01M kyselých barviv s amoniiovými popř. fosfoniovými ILs a po přidavku 1g práškového  $\text{CaCO}_3$

**Tabulka 81**–Seznam dehtovitých a pevných sraženin získaných iontových párů ze srážení 0,01M kyselých barviv s amoniiovými popř. fosfoniovými ILs a po přidavku 0,1M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

**Tabulka 82**–Účinnost CHSK u vybraných filtrátů ze srážení 0,01M reaktivních barviv s roztokem 0,1M  $\text{ABdMeACl}+0,4\text{M Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a  $\text{BdMeSACl}+0,4\text{M Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

## SEZNAM GRAFŮ

**Graf 1**–Vliv použité  $R_4P^+X^-$  (0,1M  $Bu_4PCl$ ,  $Mr(\text{kationtu})=259,4$ ) na účinnost odstranění studovaných 0,01M kyselých barviv při ekvimolárním poměru použité IL vůči sulfoskupinám vázaných v molekule barviva

**Graf 2**–Porovnání vlivu velikosti R na účinnost odstranění barviv při použití ekvimolárního množství  $R_4PX$  vůči počtu ve struktuře barviva vázaných sulfoskupin

**Graf 3**–Vliv přídavku 0,01M  $Bu_4PCl$  na účinnost odstranění reaktivních barviv před a po hydrolyze při ekvimolárním poměru  $Bu_4PCl$  vůči v barvivu vázaným  $-SO_3Na$

**Graf 4**–Vliv přídavku 0,01M  $Ph_4PBr$  na účinnost odstranění reaktivních barviv před a po hydrolyze při ekvimolárním poměru  $Ph_4PBr$  vůči v barvivu vázaným  $-SO_3Na$

**Graf 5**–Vliv přídavku 0,1M  $EtPh_3PBr$  na účinnost odstranění 0,01M kyselých barviv při ekvimolárním poměru použité  $EtPh_3PBr$  vůči sulfoskupinám vázaných v molekule barviva

**Graf 6**–Vliv přídavku 0,1M  $Bu_3C_{14}PCl$  na účinnost odstranění 0,01M barviv při ekvimolárním poměru  $Bu_3C_{14}PCl$  vůči v barvivu vázaným  $-SO_3Na$

**Graf 7**–Vliv přídavku 0,01M  $Bu_3C_{16}PBr$  na účinnost odstranění 0,01M kyselých barviv při ekvimolárním poměru  $Bu_3C_{16}PBr$  vůči sulfoskupinám vázaných v molekule barviva

**Graf 8**–Vliv přídavku 0,01M  $EtPh_3PBr$  na účinnost odstranění reaktivních barviv z vod před a po jejich hydrolyze při ekvimolárním poměru použité  $EtPh_3PBr$  vůči v barvivu vázaným  $-SO_3Na$

**Graf 9**–Vliv přídavku 0,01M  $Bu_3C_{14}PCl$  na účinnost odstranění reaktivních barviv před a po hydrolyze při ekvimolárním poměru  $Bu_3C_{14}PCl$  vůči v barvivu vázaným  $-SO_3Na$

**Graf 10**–Vliv přídavku 0,01M  $Bu_3C_{16}PBr$  na účinnost odstranění reaktivních barviv před a po hydrolyze při ekvimolárním poměru  $Bu_3C_{16}PBr$  vůči v barvivu vázaným  $-SO_3Na$

**Graf 11**–Vliv přídavku  $Hex_3C_{14}PCl$  na účinnost odstranění 0,01M barviv při ekvimolárním poměru  $Hex_3C_{14}PCl$  vůči v barvivu vázaným  $-SO_3Na$

**Graf 12**–Vliv množství přidaného  $Hex_3C_{14}PCl$  na účinnost odstranění 0,01M OM H-2G

**Graf 13**–Porovnání účinnosti odstranění OM H2-G parametry CHSK a BSK ve filtrátech po srážení reaktivního; barviva s  $Hex_3C_{14}PCl$  při různých molárních poměrech použité IL vůči v barvivu vázaným  $-SO_3Na$

**Graf 14**–Porovnání účinnosti odstranění adsorbovatelného organicky vázaného chlóru (parametr AOX) s účinností snižování absorbance ve filtrátu po srážení OM H2-G s  $Hex_3C_{14}PCl$  při různých molárních poměrech použité IL vůči v barvivu vázaným  $-SO_3Na$

**Graf 15**–Srovnání vlivu počtu dlouhých alkylových řetězců v kationtu  $R_4N^+$

**Graf 16**–Vliv reakční doby na účinnost extrakce barviva AY17 z 2,5mM vodného roztoku s použitím Aliquatu 336 rozpuštěného v oktan-1-olu při intenzitě míchání 480 ot/min

**Graf 17**–Vliv přídavku Aliquat 336 na účinnost odstranění 0,01M OČ H-3B při různých poměrech Aliquatu 336 vůči v barvivo vázaným  $-SO_3Na$

**Graf 18**–Procentuelní odstranění organicky vázaného chlóru po srážení 0,01M OČ H-3B s Aliquat 336 v různých molárních poměrech použité IL vůči v barvivo vázaným  $-SO_3Na$

**Graf 19**–Porovnání účinnosti odstranění OČ H-3B po srážení s Aliquat 336 při různých poměrech použité IL vůči v barvivo vázaným  $-SO_3Na$  u získaných parametrů CHSK a BSK

**Graf 20**–Rozdělovací koeficient oktanol-voda pro MB9 a iontové páry MB9 s  $R_4NX$

**Graf 21**–Vliv použitých  $R_4N^+X^-$  na účinnost odstranění MB9

**Graf 22**–Vliv doby míchání na účinnost separace barviva RO16 extrakcí do iontové kapaliny OktMIMCl rozpuštěné v oktan-1-olu

**Graf 23**–Grafické srovnání vlivu 2  $R_4NX$  na bázi dusíkatých heterocyklů na účinnosti separace barviv

**Graf 24**–Porovnání účinnosti separace OČ H-3B a produktu jeho hydrolyzy s  $Bu_3C_{14}PCL$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přídavku 1g  $CaCO_3$  nebo 0,8g Calofrigu/ 100 ml kontaminované vody

**Graf 25**–Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s  $Bu_3C_{14}PCL$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přídavku 1 a 2g  $CaCO_3/100$  ml kontaminované vody

**Graf 26**–Porovnání účinnosti separace OM H2-G a produktu jeho hydrolyzy s  $Bu_3C_{14}PCL$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přídavku 1g  $CaCO_3/100$  ml kontaminované vody

**Graf 27**–Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s  $Bu_3C_{16}PBr$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přídavku 1 a 2g  $CaCO_3/100$  ml kontaminované vody

**Graf 28**–Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s  $Hex_3C_{14}PCL$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přídavku 1 a 2g  $CaCO_3/100$  ml kontaminované vody

**Graf 29**–Porovnání účinnosti separace RO16 a produktu jeho hydrolyzy s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu po přidavku 1g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody

**Graf 30**–Porovnání účinnosti separace RBBR a produktu jeho hydrolyzy s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu po přidavku 1g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody

**Graf 31**–Porovnání účinnosti separace RB5 a produktu jeho hydrolyzy s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu po přidavku 1g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody

**Graf 32**–Porovnání účinnosti separace OČ H-3B a produktu jeho hydrolyzy s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu po přidavku 1g  $\text{CaCO}_3$  nebo 0,8g Calofrigu/ 100 ml kontaminované vody

**Graf 33**–Porovnání účinnosti separace RB5 a produktu jeho hydrolyzy s  $\text{AlkdiMeBzNCl}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu a po přidavku 1g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody

**Graf 34**–Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s  $\text{AlkdiMeBzNCl}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu po přidavku 1 a 2g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody

**Graf 35**–Porovnání účinnosti separace OM H2-G a produktu jeho hydrolyzy s  $\text{C}_{16}\text{PyCl}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu a po přidavku 1g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody

**Graf 36**–Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s  $\text{C}_{16}\text{PyCl}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu po přidavku 1 a 2g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody

**Graf 37**–Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s  $\text{OMIMCl}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu po přidavku 1 a 2g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody

**Graf 38**–Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s Aliquat 336 přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu po přidavku 1 a 2g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody



**Graf 39**–Porovnání účinnosti separace RO16 a produktu jeho hydrolyzy s Aliquat 336 přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu a po přidavku 1g CaCO<sub>3</sub>/100 ml kontaminované vody

**Graf 40**–Porovnání účinnosti separace RBBR a produktu jeho hydrolyzy s Aliquat 336 přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu a po přidavku 1g CaCO<sub>3</sub>/100 ml kontaminované vody

**Graf 41**–Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RBBR (se 2 vázanými SO<sub>3</sub>Na) a hydrolyzovaného hRBBR flokulací se síranem hlinitým (přidaným v poměru RBBR:Al<sup>3+</sup>=1:1, u hRBBR 1:2) a účinnosti odstraňování působením Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl s následným přidavkem Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> v molárním poměru –SO<sub>3</sub>Na:Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl:Al<sup>3+</sup>=1:1:1 (respektive u hydrolyzované –SO<sub>3</sub>Na:Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl:Al<sup>3+</sup>=1:1:2)

**Graf 42**–Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RB5 (se 4 vázanými SO<sub>3</sub>Na) a hydrolyzované hRB5 (se 2 vázanými SO<sub>3</sub>Na) flokulací se síranem hlinitým a účinnosti odstraňování působením Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl s následným přidavkem Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

**Graf 43**–Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva OŽ H-R (se 3 vázanými SO<sub>3</sub>Na) působením samotného anorganického koagulantu Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> popř. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (přidaným v poměru OŽ H-R:Al<sup>3+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)=1:9 a vlivu Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl nebo Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>PBr s následným přidavkem Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> popř. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> v množství, které odpovídá vzájemnému molárnímu poměru –SO<sub>3</sub>Na:IL:Al<sup>3+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)=1:1:5/3

**Graf 44**–Porovnání účinnosti odstraňování hydrolyzovaného reaktivního barviva OŽ H-R (se 3 vázanými SO<sub>3</sub>Na) působením Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl nebo Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>PBr s následným přidavkem Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> popř. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> přidaným v poměru hOŽ H-R:Al<sup>3+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)=1:6, poměr složek je pak v molárním poměru –SO<sub>3</sub>Na:IL:Al<sup>3+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)=1:1:2

**Graf 45**–Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva CBY (se 3 vázanými SO<sub>3</sub>Na) působením anorganického koagulantu Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> popř. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (přidaným v poměru CBY:Al<sup>3+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)=1:9 a vlivu Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl nebo Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>PBr s následným přidavkem Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> popř. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> přidaným v poměru CBY:Al<sup>3+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)=1:6), poměr složek je pak v molárním poměru –SO<sub>3</sub>Na:IL:Al<sup>3+</sup>(Fe<sup>3+</sup>)=1:1:2

**Graf 46**–Porovnání účinnosti odstraňování hydrolyzovaného reaktivního barviva CBY (se 3 vázanými SO<sub>3</sub>Na) působením Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl nebo Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>PBr s následným přidavkem Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  přidáním v poměru  $\text{hCBY}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:6$ , poměr složek je pak v molárním poměru  $-\text{SO}_3\text{Na}:\text{IL}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:1:2$

**Graf 47**–Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RR120 (se 6 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) působením anorganického koagulantu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (přidáním v poměru  $\text{RR120}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:36$  a vlivu  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  nebo  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (přidáním v poměru  $\text{RR120}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:9$ ), poměr složek je pak v molárním poměru  $-\text{SO}_3\text{Na}:\text{IL}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:0,5:1,5$

**Graf 48**–Porovnání účinnosti odstraňování hydrolyzovaného reaktivního barviva RR120 (se 6 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) působením  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  nebo  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  přidáním v poměru  $\text{hRR120}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:6$ ), poměr složek je pak v molárním poměru  $-\text{SO}_3\text{Na}:\text{IL}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:1:1$

**Graf 49**–Účinnost srážení a flokulace RR120 (6 sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva) s  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  a s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo: $\text{IL}:\text{Al}^{3+}$

**Graf 50**–Porovnání účinnosti srážení a flokulace OM H2-G (5 sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva) s  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  a s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo: $\text{IL}:\text{Al}^{3+}$

**Graf 51**–Porovnání účinnosti srážení a flokulace OČ H-3B (3 sulfoskupiny vázané ve struktuře barviva) s  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  a s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo: $\text{IL}:\text{Al}^{3+}$

**Graf 52**–Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RBBR (se 2 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) a produktu jeho hydrolyzované hRBBR (s 1 vázanou  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) flokulací se síranem hlinitým (přidáním v poměru  $\text{RBBR}:\text{Al}^{3+}=1:2$ ) a účinnosti odstraňování působením  $\text{C}_{16}\text{PyCl}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

**Graf 53**–Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RB5 (se 4 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) a produktu jeho hydrolyzované hRBBR (s 1 vázanou  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) flokulací se síranem hlinitým (přidáním v poměru  $\text{RB5}:\text{Al}^{3+}=1:2,5$ ) a účinnosti odstraňování působením  $\text{C}_{16}\text{PyCl}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

**Graf 54**–Účinnost srážení a flokulace OČ H-3B (3 sulfoskupiny vázané ve struktuře barviva) s  $\text{C}_{16}\text{PyCl}$  a s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo: $\text{IL}:\text{Al}^{3+}$

**Graf 55**–Porovnání účinnosti srážení a flokulace OM H2-G (5 sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva) s  $C_{16}PyCl$  a s následným přidavkem  $Al_2(SO_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo:IL: $Al^{3+}$

**Graf 56**–Účinnost srážení a flokulace RR120 (6 sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva) s  $C_{16}PyCl$  a s následným přidavkem  $Al_2(SO_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo:IL: $Al^{3+}$

**Graf 57**–Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RBBR (se 2 vázanými  $SO_3Na$ ) a hydrolyzované hRBBR flokulací se síranem hlinitým a účinnosti odstraňování působením  $C_{16}Me_3NBr$  s následným přidavkem  $Al_2(SO_4)_3$

**Graf 58**–Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RB5 (se 4 vázanými  $SO_3Na$ ) a hydrolyzované hRB5 (se 2 vázanými  $SO_3Na$ ) flokulací se síranem hlinitým (přidaným v poměru  $RB5:Al^{3+}=1:2,5$ ) a účinnosti odstraňování působením  $C_{16}Me_3NBr$  s následným přidavkem  $Al_2(SO_4)_3$

**Graf 59**–Porovnání účinnosti srážení a flokulace OČ H-3B (3 sulfoskupiny vázané ve struktuře barviva) s  $C_{16}Me_3NBr$  a s následným přidavkem  $Al_2(SO_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo:IL: $Al^{3+}$

**Graf 60**–Účinnost srážení a flokulace RR120 (6 sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva) s  $C_{16}Me_3NBr$  a s následným přidavkem  $Al_2(SO_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo:IL: $Al^{3+}$

**Graf 61**–Porovnání vlivu anorganického koagulantu  $Al_2(SO_4)_3$  a směsi 0,1M  $AlkdiMeBzNCl$ + 0,1M  $Al_2(SO_4)_3$  na účinnost odstranění reaktivních barviv, násada směsi srážecích činidel je uvedena u popisku sloupců ve sloupcovém grafu

**Graf 62**–Porovnání vlivu anorganického koagulantu  $Al_2(SO_4)_3$  a směsi 0,1M  $BdMeSACl$  + 0,1M  $Al_2(SO_4)_3$  na účinnost odstranění reaktivních barviv, násada směsi srážecích činidel je uvedena u popisku sloupců ve sloupcovém grafu

**Graf 63**–Porovnání vlivu anorganického koagulantu  $Fe_2(SO_4)_3$  a směsi 0,1M  $AlkdiMeBzNCl$ + 0,4M  $Fe_2(SO_4)_3$  na účinnost odstranění reaktivních barviv, násada směsi srážecích činidel je uvedena u popisku sloupců ve sloupcovém grafu

**Graf 64**–Porovnání vlivu anorganického koagulantu  $Fe_2(SO_4)_3$  a směsi 0,1M  $BdMeSACl$ + 0,4M  $Fe_2(SO_4)_3$  na účinnost odstranění reaktivních barviv, násada směsi srážecích činidel je uvedena u popisku sloupců ve sloupcovém grafu

**Graf 65**—Porovnání vlivu anorganického koagulantu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a směsi 0,05M DiDDiMeABr + 0,1M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  na účinnost odstranění reaktivních barviv, násada směsi srážecích činidel je uvedena u popisku sloupců ve sloupcovém grafu

## SEZNAM ILUSTRACÍ

**Obrázek 1**–Strukturní typy kationtů a aniontů iontových kapalin

**Obrázek 2**–Příklady strukturních obměn iontových kapalin

**Obrázek 3**–Schéma přípravy iontových kapalin

**Obrázek 4**–Strukturní vzorec mauveinu

**Obrázek 5**–Základní části reaktivního barviva

**Obrázek 6**–Schéma publikované separace barviva z kontaminovaných vodných roztoků použitím tetrabutylamonium bromide v organickém ropouštědle s následnou regenerací nasyceného extrakčního činidla

**Obrázek 7**–Spektrofotometr DR 2800

**Obrázek 8**–Mineralizátor LT 200 se 2 bloky

**Obrázek 9**–HQ430d stolní multimetr 1-vstupový se stojanem pro 3 sondy se sondou rozp. kyslíku (LDO)

**Obrázek 10**–Struktura 4R<sub>4</sub>P.RB5 soli připravené srážením Reactive Black 5 se -4.R<sub>4</sub>PX

**Obrázek 11**–Struktura 6R<sub>4</sub>P.OM H2-G soli připravené precipitací Ostazinové modři H2-G s Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl

**Obrázek 12**–Struktura 3R<sub>4</sub>P.OČ H-3B soli připravené precipitací Ostazinové červení H-3B s Aliquat 336

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AlkdiMeBzNCl – *N*-Alkyl-*N,N*-dimethyl-*N*-benzylammonium-chlorid

AOX – adsorbovatelné organické halogeny

AY17 – Acid Yellow 17

BdMeSACl – benzyl(dimethyl)stearylammonium-chlorid

BSK – biochemická spotřeba kyslíku

Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>PBr – tributylhexadecylfosfonium-bromid

Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl – tributyltetradecylfosfonium-chlorid

Bu<sub>4</sub>PCl – tetrabutylfosfonium-chlorid

CBY – Cibacron Brilliant Yellow 3G-P

C.I. – Colour Index

C<sub>16</sub>Me<sub>3</sub>NBr – hexadecyltrimethylammonium-bromid

C<sub>16</sub>PyCl – 1-cetylpyridinium-chlorid

červ. – červené zbarvení filtrátu/vyloučeného IP

ČOV – čistírna odpadních vod

DiDDiMeABr – Di-*n*-decyldimethylammonium-bromid

deht. – dehtovitá sraženina

EtPh<sub>3</sub>PBr – ethyltrifenylfosfonium-bromid

EU – Evropská unie

Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl – trihexyltetradecylfosfonium-chlorid

fial. – fialové zbarvení filtrátu/vyloučeného IP

CHSK – chemická spotřeba kyslíku

ICP-OES – optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem

IL – iontová kapalina

ILs – iontové kapaliny

IP – iontový pár

MALDI-MS – z anglického Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry

MB9 – Mordant Blue 9

MF – mikrofiltrace

MSDS – z anglického Materials Safety Data Sheet

RB – reaktivní barvivo

RO16 – Reactive Orange 16  
RTIL – Room Temperature Ionic Liquids  
OČ H-B – Ostazinová červeň H-B  
OČ H-3B – Ostazinová červeň H-3B  
OM H-2G – Ostazinová modř H2-G  
OM H-3R – Ostazinová modř H-3R  
OMIMCl – 1-metyl-3-oktylimidazolium chlorid  
oranž. – oranžové zbarvení filtrátu/vyloučeného IP  
OV – odpadní voda  
OŽ H-R – stazinová žluť H-R  
OŽ V-4G – Ostazinová žluť V-4G  
O<sub>4</sub>PBr – tetraoktylfosfonium-bromid  
Ph<sub>4</sub>PBr – tetrafenylfosfonium-bromid  
PR MX-5B – Procion Red MX-5B  
RBBR – Remazol Brilliant Blue R  
RB4 – Reactive Blue 4 resp. Procion Blue MX-R  
RB5 – Reactive Black 5  
RR 120 – Reactive Red 120  
růž. – růžové zbarvení filtrátu/vyloučeného IP  
s – pevná sraženina  
UF – ultrafiltrace  
VOC – těkavé organické látky  
ŽP – životní prostředí

## 0. ÚVOD

Životní prostředí, téma, které řešíme každý den. Životní styl 21. století nás nutí systémově užívat neobnovitelné přírodní zdroje, recyklovat, inovovat staré technologie nebo i efektivně využívat obnovitelné zdroje energie tak, aby byl udržen rozvoj hospodářství.

Voda je přírodní zdroj, bez něhož by nebylo života. Odpadní znečištěná voda je nedílnou součástí výrobců, kteří jsou povinni podílet se na recyklaci, a zároveň je jedním z největších problémů současného světa. Znečištěním vodních toků a nádrží se zhoršuje kvalita vodních i okolních ekosystémů. Barviva jsou významným zdrojem znečištění životního prostředí. Textilní odpadní vody obsahují obvykle značné množství barviv, z nichž mnohé jsou azobarviva. Znečištění životního prostředí organickými barvivy je ekologický problém, jelikož většina těchto barviv je toxických pro mikroorganismy. Azobarviva, která představují největší a nejdůležitější třídu obchodních barviv, jsou těžko biologicky rozložitelná a jejich stabilita je úměrná složitosti jejich molekulární struktury.

Ochrana vod je jedním z nejdůležitějších úkolů v oblasti životního prostředí a zároveň i nejnáročnějších oblastí z hlediska vstupu České republiky do Evropské unie. Cílem je v souladu s požadavky legislativy Evropské unie zlepšování stavu vodních toků, vodních ekosystémů a podpora trvale udržitelného užívání vod.

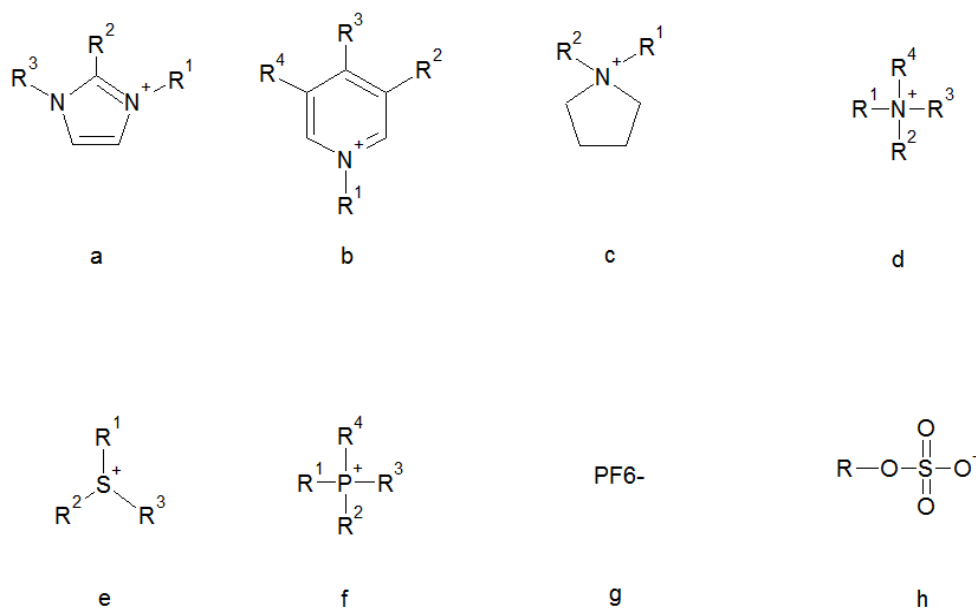
Ochrana životního prostředí a především vodních ekosystémů vyžaduje čištění odpadních vod v bodových zdrojích znečištění na míru přijatelnou pro ekosystém daného toku. Odpadní vody vypouštěné do veřejné kanalizace z průmyslových závodů musí být před vypuštěním ze závodu do veřejné kanalizace upraveny tak, aby vyhovovaly provoznímu řádu kanalizace, respektive byly čistitelné technologií komunální ČOV. Obecně však platí, že by průmyslové odpadní vody měly být odděleny a čištěny na samostatných průmyslových ČOV. Bohužel v minulosti byly takové vody, často s obsahem toxických látek (např. těžké kovy, pesticidy apod.), běžně vypouštěny do kanalizace, a to často bez ohledu na možnosti koncové ČOV. V současnosti je vyvíjen odborný, ale i ekonomický tlak na oddělení takovýchto vod od veřejné kanalizace.



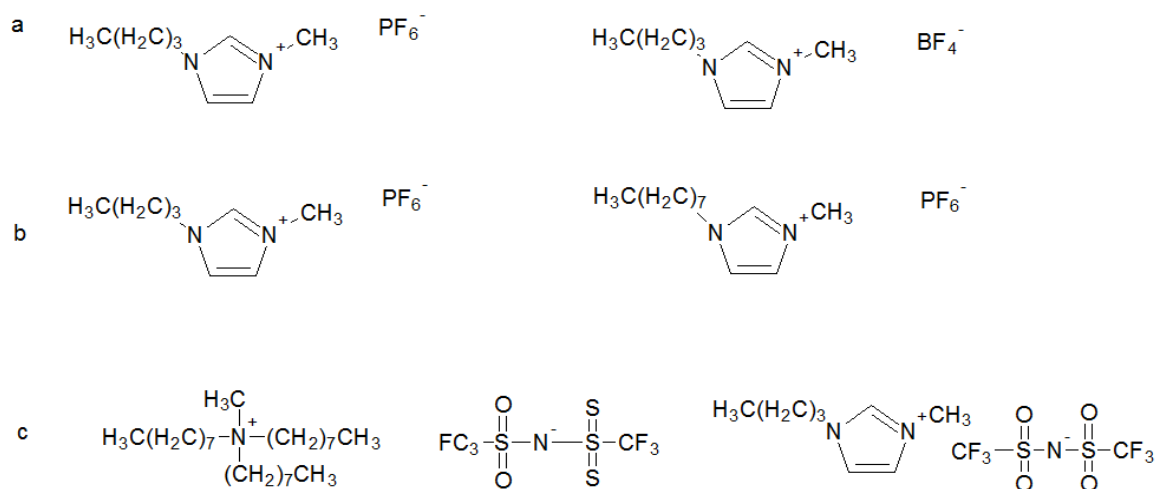
# 1. TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Charakteristika iontových kapalin

Jako iontové kapaliny označujeme organické soli, které sestávají z relativně objemného organického do jisté míry asymetrického kationtu a anorganického, případně organického aniontu, jež je obvykle malý a oproti kationtu symetričtější [1-2]. Iontové kapaliny mají bod tání do 100 °C, ale většinou se pohybuje okolo 20 °C. Mnohé z nich však mají bod tání hluboko pod bodem mrazu [3]. Patří mezi inertní látky vykazující teplotní stálost (kapalný stav) v širokém rozmezí teplot (-96 °C do 200 °C). Vyznačují se minimální tenzí par, což znamená, že se nevypařují. Tato fyzikální vlastnost jim umožňuje dostat se do popředí oproti organickým těkavým rozpouštědlům, které jsou teplotně nestálé a tudíž je v některých aplikacích nahrazují [4]. Obecně se ILs dělí především podle charakteru jejich kationtu, a to na imidazoliové, pyridiniové, pyrrolidiniové, alkylamoniové, alkylsulfoniové a alkylfosfoniové soli. Podle kombinatorické chemie existuje v současnosti cca 1020 iontových kapalin. Z tohoto počtu se k červnu 2007 prozkoumalo zhruba 1000 iontových kapalin, z nichž asi 300 je komerčně využitelných nejen v oboru čerpadel a kompresorů [5]. Substituentů může být ale mnoho. Kombinací kationtů a aniontů lze získat v řádu miliard různých iontových kapalin.



**Obrázek 1** Strukturní typy kationtů a aniontů iontových kapalin: a) imidazolium, b) pyridinium, c) pyrrolidinium, d) amonium, e) sulfonium, f) fosfonium, g) hexafluorofosfát, h) alkylsulfát



**Obrázek 2** Příklady strukturních obměn iontových kapalin: a) změna aniontu, b) změna délky postranního řetězce, c) záměna kationtu odvozeného z acyklické sloučeniny dusíku za kationt odvozený od dusíkatého heterocyklu

Tyto látky jsou účinnými rozpouštědly širokého spektra organických, anorganických i organokovových sloučenin, a dokonce i kovových oxidů. Vhodnou volbou páru kationt-aniont, případně zásahem do jejich chemické struktury, např. prodloužením postranního řetězce, případně tím, zda je kationt odvozen od terciálního acyklického aminu nebo od dusíkatého heterocyklu, můžeme zásadně ovlivnit bod tání, nebo rozpouštěcí vlastnosti iontové kapaliny [6].

V posledních letech se setkáváme s rostoucím zájmem o iontové kapaliny a jejich praktické aplikace v mnoha odvětvích chemie, jako např. v analytické chemii, organických syntézách [7], při elektrochemických studiích a také v průběhu enzymatických katalýz [8]. Jejich unikátní vlastnosti činí iontové kapaliny nepostradatelnými v biotechnologických aplikacích a v chemickém [9] a v neposlední řadě též farmaceutickém průmyslu, díky jejich bakteriální aktivitě vůči široké řadě  $G^+$  a některých  $G^-$  organismů [6].

Iontové kapaliny se řadí mezi rozpouštědla a katalyzátory šetrné k životnímu prostředí, mající rozmanité fyzikálně-chemické vlastnosti podobné taveninám kovových solí [10, 11]. V roztoku disociují na ionty. Mají uplatnění v různých oblastech chemie, elektrotechniky, ekologie a dalších odvětví. V chemii jsou ILs používány jako nová rozpouštědla pro organickou syntézu, katalyzátory v řadě reakcí, rozpouštědla pro extrakci kapalina-kapalina, nové základní

elektrolyty pro voltametrii a kapilární elektroforézu, matrice pro MALDI-MS, složky mobilní fáze pro kapalinovou chromatografii a stacionární fáze pro plynovou chromatografii [3].

Iontové kapaliny patří mezi soli vyskytující se zejména v kapalném stavu. Zatímco obyčejné kapaliny, jako jsou voda nebo benzín, patří mezi převážně elektricky neutrální molekuly, ILs jsou zhotoveny převážně z iontů a přechodných iontových párů. Tyto látky mají různé názvy jako např. kapalně elektrolyty, iontové taveniny, iontové tekutiny, tavené soli nebo kapalně soli. Řadí se mezi silná rozpouštědla a elektricky vodivé kapaliny. Soli, jejichž tání probíhá pouze změnou skupenství bez jejich rozkladu nebo vypařování, se obvykle nazývají iontové kapaliny. NaCl má bod tání 801 °C, kdy v kapalném stavu sestává převážně z Na<sup>+</sup> kationtu a Cl<sup>-</sup> aniontu. Oproti tomu, pokud se iontové kapaliny vyskytují v pevném stavu, nejčastější formy iontových pevných látek, jsou krystalické nebo hladké [12].

Mezi molekulami běžných kapalin jsou iontové vazby obvykle silnější než Van der Waalsovy síly. Z tohoto důvodu běžné soli tají oproti jiným pevným molekulám při vyšší teplotě. Některé soli se vyskytují v kapalném stavu při pokojové teplotě nebo i nižší. [13-15].

Mezi nevýhody se u ILs řadí jejich vysoká citlivost na vlhké prostředí, viskozita, tendence ke stárnutí (např. u ILs na bázi PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), toxicita a jejich kyselost respektive zásaditost. Důležitou podmínkou stability iontové kapaliny je požadavek, aby byl atom nesoucí náboj plně substituován, tedy aby mezi substituenty R až R<sup>3</sup> nebyl vodík, protože ten se velmi snadno odštěpuje, což způsobuje snadnější rozklad soli.

### 1.1.1 Historický vývoj iontových kapalin

Předchůdci iontových kapalin byly anorganické soli a jejich eutektické směsi (např. AlCl<sub>3</sub> s NaCl; T<sub>f</sub>=107 °C), ale praktického využití v analytické praxi se nedočkaly a byly nahrazeny iontovými kapalinami. V 60. letech 20. století ztratily tyto iontové kapaliny na svém významu. Nevyhovující vlastnosti a příliš vysoká teplota tání omezovala jejich uplatnění. Na základě požadavků na nižší teplotu tání byly syntetizovány nové iontové kapaliny s teplotou tání nižší než je laboratorní teplota (25 °C) a pro přehlednost značení se pro tyto nové sloučeniny začalo používat označení RTIL. Tuto podmínku obecně splňují soli, u nichž nemůže docházet ke koordinaci mezi kationtem a aniontem, oba ionty jsou objemné a náboj je delokalizován. Mezi kationty splňující výše uvedené podmínky patří zejména sloučeniny obsahující kvarterní atom dusíku (pyridiniové, imidazoliové, thiazoliové, amoniové a pyrrolidiniové soli), fosforu

(fosfoniové soli), nebo síry (sulfoniové soli). Jako nekoordinující anionty nejčastěji vystupují tetrachloroaluminát, tetrafluoroborát, hexafluorofosfát, ale také nitrát, acetát, trifluoracetát, trifluormethansulfonát, tosylát a další anionty.

Datum objevu „první“ iontové kapaliny je sporné. Jedna z historicky prvních opravdových iontových kapalin byla ethylamonium nitrát  $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$  s teplotou tání  $17\text{ }^\circ\text{C}$ , objevena p. Waldenem. Její syntéza byla publikována v roce 1914. Tato sloučenina byla použita za 1. světové války jako palivo pro rakety [16].

Ve 40. letech 20. století p. Hurley s p. Weirem připravili za laboratorní teploty sůl kapalného skupenství. Smísili mírně ohřátý alkyipyridinium chlorid s  $\text{AlCl}_3$  a zjistili, že dvě soli spolu rychle reagují za tvorby čisté a bezbarvé soli, tedy iontové kapaliny.

V roce 1992, p. Wilkes s p. Zawarotko získali ILs s neutrálními a slabými koordinačními anionty,  $\text{PF}_6^-$  a  $\text{BF}_4^-$ , umožňující mnohem širší rozsah použití. Dnes se výzkum posouvá směrem od hexafluorofosfátů a tetrafluoroborátů k méně toxickým alternativám, jako je  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ , a také směrem zcela stranou od halogenidových sloučenin. Roste také zájem o méně toxické sloučeniny, jako jsou amoniové soli (př. cholin), které se vyznačují vysokou pružností [12].

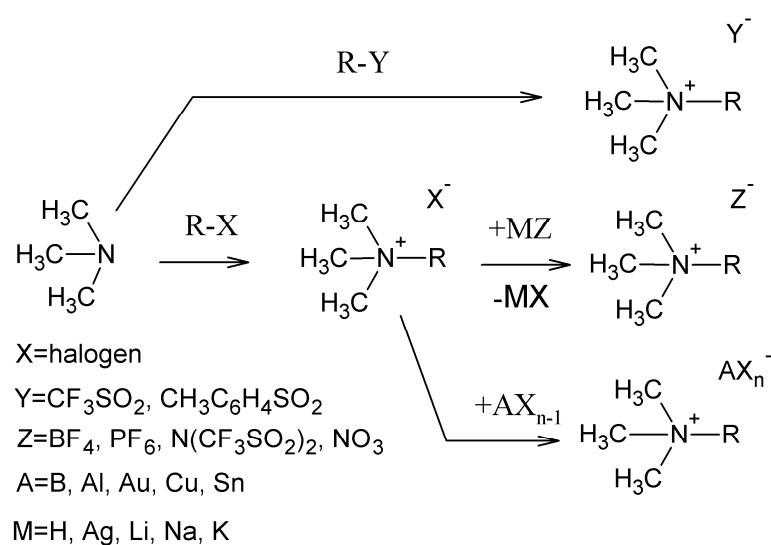
V dalším průběhu vývoje ILs byly nejdříve detailně zkoumány elektrochemické, rozpouštěcí a katalytické vlastnosti různých tetrachloroaluminátů. Tyto kapaliny se dnes označují jako iontové kapaliny první generace. Byly nestálé na vzduchu a citlivé na vlhkost. To vedlo k přípravě iontových kapalin druhé generace. Tyto kapaliny jsou založeny na využití nekoordinujících aniontů odolných vůči hydrolyze a oxidaci. Téměř současně probíhal výzkum iontových kapalin funkcionalizovaných na svém skeletu takovým způsobem, aby plnily nejen úlohu rozpouštědla, ale i úlohu katalyzátoru nebo chelatačního činidla [17-18]. Takové ILs jsou někdy označovány jako iontové kapaliny třetí generace [19]. Nejnověji byly navrženy i chirální iontové kapaliny použitelné v asymetrické syntéze nebo jako součást chirální náplně chromatografických kolon [20-21].

### 1.1.2 Příprava iontových kapalin

Při přípravě iontových kapalin lze obecně použít tři různé postupy, jejichž společným krokem je kvarternizace nukleofilního atomu (iont, který nabízí elektronový pár). Nejčastějším atomem je dusík, ale může to být i fosfor, síra a další. Pokud je aniont obsažený v IL zároveň

dobře odstupující skupinou při nukleofilních substitucích (triflát, tosylát apod.), vzniká IL v jednom kroku [19].

Při přípravě ILs obsahujících nekoordinující anorganické anionty se postupuje ve dvou krocích. V prvním kroku se provede kvarternizace alkylhalogenidem, v druhém kroku pak dochází k záměně halogenidového iontu. Hybnou silou této záměny je obvykle nerozpustnost jednoho z produktů v daném rozpouštědle (požadované iontové kapaliny nebo vnikající anorganické soli), nebo Lewisova neutralizace. Schéma postupů syntézy je uvedeno na Obrázku 3.



**Obrázek 3** Schéma přípravy iontových kapalin [19]

Mezi iontové kapaliny první generace můžeme zařadit výrobu 1-propylpyridinium chloridu a 1-propylpyridinium bromidu. 1-propylpyridinium chlorid vzniká reakcí pyridinu s 1-chlorpropanem, kdy se při použití mikrovln pohybuje reakční doba okolo cca 90 minut a výtěžnost reakce je 56 %. 1-propylpyridinium bromid vzniká reakcí pyridinu s 1-brombutanem. Za použití mikrovln je doba reakce 3 minuty a výtěžnost reakce je asi 85 % [22, 23].

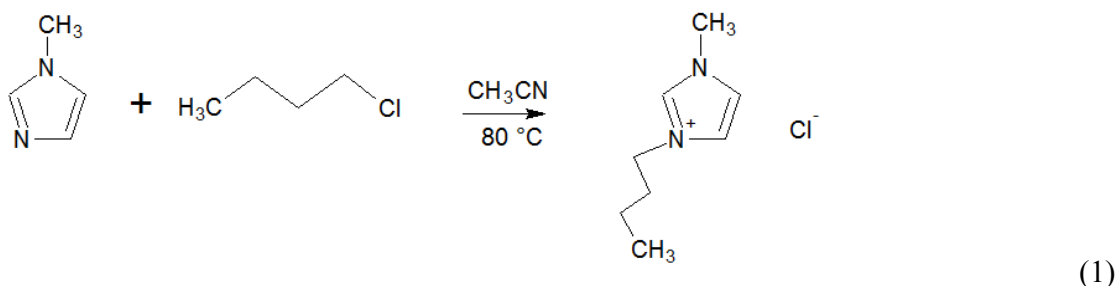
Iontové kapaliny druhé generace se vyrábějí z iontových kapalin první generace, dochází k záměně halogenidového aniontu za objemnější aniont, např. BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Výroba ILs druhé generace trvá 24 - 48 hodin. Výrobek se dále musí čistit a sušit, což je časově i finančně náročné. Pokud by se do reakce přidaly další látky z důvodu např. urychlení reakce, mohly by pak následovat ztížené podmínky při nutnosti dalšího čištění iontových kapalin.

Iontové kapaliny třetí generace jsou určeny pro specifické úkoly v určitém chemickém procesu. Např. plní zároveň funkci rozpouštědla a funkci katalyzátoru [23].

### 1.1.2.1 Příprava 1-alkyl-3-methylimidazolium chloridu

Vybraný 1-butyl-3-methylimidazolium chlorid je připraven reakcí 1-methylimidazolu a 1-chlorbutanu v prostředí acetonitrilu. Roztok je zahříván po dobu 48 hodin na teplotu 80 °C. Poté se roztok ochladí na pokojovou teplotu, těkavé látky jsou za podtlaku odstraněny a 1-butyl-3-methylimidazolium chlorid je rekrystalizován [24].

Rovnice reakce:



### 1.1.3 Vlastnosti iontových kapalin

Zatímco se současný výzkum iontových kapalin soustřeďuje na jejich použití především jako rozpouštědel v oblasti chemie, mají iontové kapaliny řadu jedinečných vlastností, které umožňují jejich využití pro nejrůznější technické a materiálové aplikace [25].

Vlastnosti jako jsou povrchové napětí, viskozita, hustota, teplota tání, teplota rozkladu, tepelná stabilita, rozpustnost a mísitelnost s molekulovými rozpouštědly či vodou striktně souvisí se strukturou kationtu i aniontu a současně se zvolenou kombinací obou iontů. Zejména změnou aniontu, ale i kationtu je možné u iontové kapaliny zcela změnit její fyzikálně-chemické vlastnosti. Výměna aniontu má zásadní vliv na rozpustnost iontové kapaliny. Příkladem může být EmimBF<sub>4</sub>, který je ve vodě rozpustný. Pouhou výměnou aniontu BF<sub>4</sub><sup>-</sup> za PF<sub>6</sub><sup>-</sup> se tato iontová kapalina stane ve vodě zcela nerozpustnou.

Fyzikální a chemické vlastnosti iontových kapalin je možné obecně ovlivnit délkou alkylových řetězců a povahou doprovodného aniontu. Iontové kapaliny jsou dobrými rozpouštědly v široké oblasti organických i anorganických materiálů. Často jsou složeny z čistě

koordinovaných iontů. Díky tomu se stávají vysoce polárními nekoordinovanými rozpouštědly. Jsou mísitelné s mnoha organickými rozpouštědly [23]. Hydrofobní iontové kapaliny mohou být použity jako mísitelné polární fáze s vodou. Použití iontových kapalin může zvýšit aktivitu, selektivitu a stabilitu katalytických reakcí [26-27]. Na základě publikovaných experimentů bylo zjištěno, že iontové kapaliny na bázi imidazolu se symetrickým kationtem mají mnohem vyšší teplotu tání, než ty, jež ve své molekule obsahují kationty asymetrické [28-29].

Protože mají ILs téměř neměřitelnou tenzi par, měly podle prvních představ nahradit rozpouštědla a stát se tzv. „zelenými rozpouštědly“ a látkami „zelené chemie“ [30]. Protože se však některé iontové kapaliny řadí mezi toxické, vzaly tyto představy z větší části brzy za své [10, 31].

### **Vybrané vlastnosti iontových kapalin** [26, 27]

- nízká tenze par a snadná uchovatelnost
- stabilita v širokém teplotním rozmezí -96 °C až 200 °C
- iontovýměnná schopnost
- schopnost rozpouštět širokou škálu organických, anorganických a organokovových sloučenin
- vhodné medium k rozpouštění plynů jako jsou např. H<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>
- rozpuštěnost ILs závislá na povaze kationtu a aniontu
- vysoký potenciál pro enantioselektivní reakce
- výrazný vliv na reaktivitu a selektivitu díky jejich polárním a nekoordinovaným reakcím
- vlastnosti ILs ovlivnitelné délkou alkylových řetězců a povahou doprovodného aniontu
- viskozita ovlivnitelná rozvětveností a kompaktností alkylového řetězce a druhem aniontu, závislá na složení iontových kapalin, klesá v pořadí: Cl<sup>-</sup> > PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup> > (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> ≈ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NTF<sub>2</sub>
- hustota klesá v pořadí: (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup> > PF<sub>6</sub><sup>-</sup>
- termostabilita klesá s velikostí aniontu v pořadí: (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup> > PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>
- rozpouštědla nebo katalyzátory reakcí
- slouží jako Brønstedtovské, Lewisovské a „superkyselé“ katalyzátory

### 1.1.3.1 Termostabilita iontových kapalin

Obecně lze říci, že termostabilita roste s rostoucí velikostí aniontu. Platí zde přibližné pořadí:  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^- > \text{PF}_6^- \sim \text{BF}_4^- > \text{Cl}^-$ . Podobné pořadí iontových kapalin lze očekávat i u vlivu struktury na rozpustnost iontových kapalin [22].

Iontové kapaliny mají vysokou teplotní stabilitu, podle jejich složení se teplotní stabilita pohybuje mezi 350–450 °C. Jsou nehořlavé, nevýbušné, mají nepatrnou stlačitelnost a nízkou rozpustnost plynů. Mezi hlavní výhody ILs patří velmi široké teplotní rozmezí, v němž se vyskytují v kapalném stavu (až 300 °C), dobré lubrikační vlastnosti a unikátní solvatační vlastnosti [30]. Mají tepelnou a elektrochemickou stabilitu a snížené riziko požáru či exploze díky velmi nízkým tenzím par.

Některé iontové kapaliny (např.  $[\text{Bmim}][\text{NO}_3]$ ) vytváří teplotním rozkladem hořlavé plyny. Teplotní stabilita a bod tání závisí na kapalinových komponentech. Horní limity teplotní stability jsou u iontových kapalin obvykle založeny na rychlosti termogravimetrické analýzy. Dlouhodobá teplotní stabilita většiny ILs je limitována hodnotou 773,15 °C [32].

### 1.1.3.2 Rozpustnost iontových kapalin

Vliv struktury na rozpustnost iontových kapalin roste s rostoucí velikostí aniontu i kationtu. Halogenidy, acetáty, nitráty a trifluoracetáty jsou zcela mísitelné s vodou. Přejít tvoří tetrafluoroboráty a trifluormethansulfonáty, u nichž je rozpustnost dána sekundárním faktorem, tedy délkou alkylových řetězců kationtu. Samostatnou skupinu tvoří chloroalumináty, které se již při stopovém množství vody rozkládají na produkty hydrolyzy, a proto musí být skladovány s vyloučením vzdušné vlhkosti [22].

Rozpustnost jednotlivých druhů imidazoliových ILs závisí především na polaritě a schopnosti vázat vodík. Nasycené alifatické sloučeniny jsou v iontových kapalinách obecně pouze těžko rozpustné, olefiny vykazují v iontových kapalinách větší hodnoty rozpustnosti a aldehydy mohou být s iontovými kapalinami zcela mísitelné. Dobré rozpustnosti může být využíváno v dvoufázových katalýzách, př. hydrogenační a hydrokarbonylační procesy, následně u relativně jednoduchých separací produktů anebo nezreagovaných substrátů.

V případě rozpustnosti ILs v plynech je to tak, že např. oxid uhličitý vykazuje výjimečnou rozpustnost v mnoha iontových kapalinách. Oxid uhelnatý je v ILs méně rozpustný, než v jiných



známých organických rozpouštědlech a vodík je pouze slabě rozpustný (rozpustnost je podobná rozpustnosti ve vodě) [12].

### 1.1.3.3 Viskozita iontových kapalin

Viskozita iontových kapalin značně kolísá v závislosti na teplotě i struktuře. Je rovněž silně závislá na složení a pohybuje se v poměrně širokém rozmezí 35 až 500 mPa s. Pro porovnání se viskozita vody pohybuje okolo 0,9 mPa s a viskozita glycerolu je 150 MPa s [33]. Obecně se uvádí, že ILs se silně koordinujícími anionty ( $X^-$ ) mají velmi vysokou viskozitu. Naopak při kombinaci s objemnými organickými anionty vykazují ILs viskozitu nízkou [3]. Vysokou viskozitu mají zejména hexafluorofosfáty, perfluoralkansulfonáty a perfluoralkanoáty, nejnižší viskozitu pak bis(trifluormethylsulfonyl)imidy a dikyanimidy [6, 34]. Viskozita může být významně závislá i na přítomnosti malých množství nečistot, jako jsou halogenidové ionty či rozpouštědla [21]. Vysoká viskozita iontových kapalin ve srovnání s běžnými organickými rozpouštědly je jednou z nevýhod projevujících se při jejich použití. S délkou alkylového řetězce iontových kapalin souvisí termostabilita a rozpustnost. Čím větší délka alkylového řetězce, tím více klesá rozpustnost iontových kapalin v polárních a středně polárních rozpouštědlech. Rozpouštění tuhých látek, míchání a filtrace jsou poté mnohdy ztíženy a v některých případech mohou být problémy spojené s vysokou viskozitou klíčovým problémem procesu [35].

### 1.1.3.4 Povrchové napětí iontových kapalin

Povrchové napětí kapalin lze popsat jako efekt, při kterém se povrch kapalin chová jako elastická fólie a snaží se dosáhnout co možná nejhladšího stavu s minimálním rozpětím. Z toho vyplývá, že se povrch tekutiny snaží dosáhnout stavu s co nejmenší energií [36]. Povrchové napětí je závislé na struktuře IL. Pohybuje se v rozmezí 30-50 mN m<sup>-1</sup>. Pro srovnání je povrchové napětí vody 73 mN m<sup>-1</sup>. U imidazoliových monokationických ILs klesá povrchové napětí s rostoucí délkou alkylového řetězce. U povrchového napětí se opět uvádí, že ILs se silně koordinujícími anionty ( $X^-$ ) mají velmi vysoké povrchové napětí. S rostoucí velikostí aniontu povrchové napětí u ILs klesá [3].

### 1.1.3.5 Toxicita iontových kapalin

V oblasti ekologie a životního prostředí hraje velmi důležitou roli toxicita ILs. Ta je velmi pečlivě zkoumána a testována na mnoha organizmech. Jako modelové organizmy jsou nejčastěji používány Hrotnatka velká (*Daphnia magna*), zelené řasy (*Chlorophyta*), Hád'átko obecné (*Caenorhabditis elegans*), Krysa obecná (*Rattus rattus*) a další. Studie potvrdily, že ILs jsou pro vodní organizmy vysoce toxické. Toxicita je závislá na struktuře kationtu i aniontu a jejich vzájemné kombinaci [3].

### 1.1.3.6 Další vlastnosti iontových kapalin

Iontové kapaliny mají potenciál přenosu tepla a jsou akumulací médii v solárním tepelném energickém systému. Mezi solární příslušenství patří parabolické vany a solární výkonové věže, jež jsou zaměřeny na přenos sluneční energie do nádrží, které mohou generovat teplotu okolo 600 °C. Z tohoto tepla lze získávat elektrickou energii, buď z páry, nebo z jiných cyklů. Během zatažených období ale i v noci lze generovat určité procento energie, kterou lze uložit též ve formě tekutiny. Dusičnanové soli mají bod tuhnutí 220 °C a toto požadované teplo umožní předejít tuhnutí. Iontová kapalina  $[C_4mim][BF_4]$  je v kapalném stavu v teplotním rozmezí od -75 do 459 °C a patří tedy mezi excelentní akumulací tepelná kapalná média a tekutiny umožňující přenos tepla [37].

Hustota iontových kapalin se pohybuje v intervalu 1,12 - 2,4 g cm<sup>3</sup> a s teplotou ani množstvím nečistot se, na rozdíl od viskozity příliš nemění. Základní vlastností iontových kapalin v roli rozpouštědla je jejich schopnost solvatace. Kvantitativní popis solvatačních vlastností různých iontových kapalin byl navržen na základě vícenásobné lineární regresní analýzy [38]. Bylo zjištěno, že nejdůležitějšími vlastnostmi jsou polarita, bazicita přítomného aniontu a disperzní síly. Pokud byla pro kvantitativní popis zvolena pouze polarita, jevíly se různé iontové kapaliny, jako téměř stejně polární a spadají svými vlastnostmi do oblasti mezi vlastnostmi acetonitrilu a metanolu [39-40].

## 1.1.4 Aplikace iontových kapalin

Iontové kapaliny jak je známe dnes, jsou relativně mladou skupinou látek dostávající se do povědomí vědecké veřejnosti především v posledním desetiletí. Ačkoliv jejich historie sahá až do počátku 20. století, byly nejprve opomíjenou raritou. Teprve intenzivním výzkumem v oblasti

syntézy těchto látek byl odhalen široký potenciál jejich uplatnění, a to v různých odvětvích průmyslu [41]. Iontové kapaliny jsou dynamicky se rozvíjející skupinou látek, které mění své vlastnosti (hustota, viskozita, teplota tání atd.) v závislosti na povaze obsaženého kationtu a aniontu ve struktuře tak, že pokryjí široké spektrum aplikací v celé řadě chemických oborů. Lze je například využít v oblastech syntézy a katalýzy, kde většinou zastávají roli katalyzátoru. Nejčastěji se hovoří o iontových kapalinách v souvislosti se zelenou chemií jako o „green solvents“ [27, 42]. Celosvětově je snaha snížit emise VOC, zejména rozpouštědel. V budoucnu se ILs budou možná využívat i při odstraňování kontaminací v životním prostředí, a proto p. Yang s p. Dionisiou studovali vliv RTIL na fotolytickou degradaci chlorovaných fenolů a možnosti využití v praxi. V současné době se zkoumá využití ILs s dlouhými řetězci jako povrchově aktivní činidel.

Mísitelnost iontových kapalin s vodou nebo organickými rozpouštědly se mění s délkou postranního řetězce na kationtu a s výběrem aniontu. Mohou být funkcionalizovány jako kyseliny, báze nebo ligandy a mohou být použity jako prekurzory solí v přípravě stabilních karbenů, organických molekul obsahujících atom uhlíku se šesti valenčními elektrony. Navzdory jejich extrémně nízkému tlaku vodní páry, mohou být některé iontové kapaliny destilované pod vakuem za teploty okolo 300 °C [43].

#### **1.1.4.1 Aplikace iontových kapalin v analytické chemii**

V analytické chemii se ILs využívají pro extrakce kapalina-pevná fáze, kapalina-kapalina nebo extrakce na kapce rozpouštědla. Ve hmotnostní spektrometrii se používají jako velmi málo těkavé matrice pro MALDI-MS. Iontové kapaliny se používají jako aditiva do základních elektrolytů ve voltametii, kde rozšiřují využitelný potenciálový rozsah a jako základní elektrolyty s dobrou vodivostí. Využití nacházejí v oblasti UV-VIS spektrometrie pro svou čirost a nízkou absorpci v blízké UV a VIS oblasti. V kapalinové chromatografii se využívají jako aditiva do mobilních fází a je možné je použít i jako fáze stacionární. Teplotní stabilita a zanedbatelná tenze par jsou nejdůležitější vlastností ILs pro jejich použití v plynové chromatografii [44].

### 1.1.4.2 Aplikace iontových kapalin v organické chemii

Použití iontových kapalin první generace je výhodné zejména pro elektrofilní aromatické substituce [6, 45-46], při nichž je nutná přítomnost Lewisovy kyseliny (tj. alkylace, acylace, halogenace a chlorsulfonace). U iontových kapalin druhé generace je možné provádět i nitraci [47].

Mnoho tříd chemických reakcí, jako jsou např. Diels-Alderovy reakce a Friedel-Craftsovy reakce, lze provést s použitím ILs, jako rozpouštědel. Nedávná práce ukázala, že ILs mohou sloužit jako rozpouštědla pro biokatalýzu [44].

V iontových kapalinách lze úspěšně realizovat substituci se slabými elektrofilny, jako jsou diazoniové soli [48]. V tomto případě byl rovněž zjištěn odlišný mechanismus azokopulace 2-naftolu v iontové kapalině, v porovnání s reakcí ve vodě [49]. V iontových kapalinách druhé generace velmi snadno probíhají nukleofilní substituce [50-51].

Díky skutečnosti, že se v iontových kapalinách dobře rozpouštějí plyny, snadno probíhají i cykloadiční reakce [52–53], hydroformylace a hydrogenace [54–55] a ostatní reakce vyžadující homogenní i heterogenní katalýzu [56-57].

Kromě použití v syntetické chemii mohou ILs sloužit k separaci plynných i kapalných směsí, nebo jako elektrolyty v bateriích, lubrikanty a teplosměnná média [58-59].

#### **Iontové kapaliny jako katalyzátory organických syntéz**

Nespočet aplikací mají jako katalyzátory v organických syntézách. Iontové kapaliny se v současnosti využívají v celé řadě organických syntéz. Uplatňují se při hydrogenacích, hydroformylacích, oxidacích, esterifikacích, Friedel-Craftsových reakcích, Diels-Alderových reakcích, hydrodimeracích a oligomeracích olefinů.

Reakce v přítomnosti iontových kapalin použitých jako katalyzátor jsou rychlejší, vykazují velmi vysokou konverzi až 90 %. Největší výhodou je zpracování produktu, kdy odpadají nežádoucí vedlejší produkty, není nutné promytí vodou, organický produkt není mísitelný s iontovou kapalinou, díky tomu může být snadno dekantován a iontová kapalina může být znovu použita [27].

### 1.1.4.3 Aplikace iontových kapalin v průmyslu

Iontové kapaliny lze rozmanitě aplikovat v průmyslovém odvětví. Několik průmyslových aplikací je popsáno níže [60]. První významná aplikace iontových kapalin v průmyslu byla v BASIL procesu, ve kterém byl 1-methylimidazol použit k odstranění kyseliny z procesu. Výsledky poukazovaly na schopnosti ILs se snadněji odstraňovat z reakční směsi. Při použití ILs bylo možné zvýšit výtěžek reakce a zkrátit reakční dobu [61]. Iontové kapaliny jsou intenzivně studovány pro inovační aplikace v jaderném průmyslu. Což zahrnuje aplikaci ILs jako extraktantu nebo rozpouštědla v extrakčních systémech, kdy produkt je z iontové kapaliny extrahován do druhé kapalné fáze nebo je tomu při separaci produktu naopak. Dále se používá jako alternativní elektrolytické médium pro vysokoteplotní pyrochemické procesy a další [62]. Iontové kapaliny s tetrachloroaluminátovým aniontem se používají při výrobě oligooktenových a oligodecenových olejů pro průmysl [63].

Iontové kapaliny lze využít též jako dispergující činidla v nátěrových barvách a zlepšují konečný vzhled a schnoucí vlastnosti barev. Iontové kapaliny se používají pro dispergování nanomateriálů.

Iontové kapaliny našly využití i v syntéze látek ve farmaceutickém průmyslu, kdy se využilo biologických vlastností iontových kapalin k jejich aplikaci. Bylo použito lidokainu, komerčního lokálního anestetika k přípravě iontové kapaliny. Lidokain je používán ve farmacii jako hydrochloridová sůl. Při výměně aniontů hydrochloridu za dioktylsulfosukcinátový aniont dojde při pokojové teplotě k tvorbě iontové kapaliny [62].

### 1.1.4.4 Iontové kapaliny jako náhrada elektrolytů v bateriích

Výzkumní pracovníci identifikovali iontové kapaliny, jež mají schopnost nahrazovat vodu ve formě elektrolytů v kovovo-vzdušných bateriích. Iontové kapaliny mají velkou přitažlivou sílu, tudíž se vypařují menší rychlostí než voda. Tím pádem roste životnost baterie, neboť se pomaleji vysušuje [64-65]. Kovovo-vzdušné baterie jsou elektrochemické baterie tvořeny kovem a vzdušným kyslíkem. Tyto baterie přitahují kyslík z pórovitého prostředí „vzdušné“ katody a při kontaktu s elektrolytem produkují hydroxylové ionty. Tyto ionty se dostanou k anodě, kde oxidují kov, uvolňují elektrony a vytvářejí proud [12]. V elektrotechnice jsou pro svou nehořlavost atraktivními kandidáty na gelové elektrolyty v lithiových bateriích a v dvouvrstvých kondenzátorech [3].

### **1.1.5 Nakládání s iontovými kapalinami jako odpady**

Způsob nakládání s odpady určuje výrobce v listech MSDS pro každý produkt. Některé typy jsou biologicky rozložitelné. Jen několik typů ILS lze přímo materiálově recyklovat. U jiných lze destilací získat produkt, který je možné použít k jejich zpětné výrobě. Nehořlavost ILS se vztahuje jen k nejvyšší teplotě použití. Nad touto teplotou, většinou nad 120 °C, se ILS rozkládají za vzniku hořlavých plynů. Likvidují se pyrolýzou a spalováním, zpravidla nad teplotou 1300 °C [1].

### **1.1.6 Shrnutí aplikací iontových kapalin**

Použití iontových kapalin nabízí nové možnosti realizace chemických procesů. Jejich vlastnosti umožňují realizovat i reakce, které v klasických rozpouštědlech neprobíhají. Iontové kapaliny jsou spojovány i s tzv. zelenou chemií, což je technologický směr zaměřený na náhradu škodlivých látek látkami bezpečnějšími. Iontové kapaliny by mohly v některých případech nahradit těkavá organická rozpouštědla, jejichž použití je vždy spojeno s únikem těkavých organických sloučenin do ovzduší, případně do vody. V tomto směru je však zatím obtížné vyhodnotit environmentální přínos použití iontových kapalin, protože důsledkem jejich technického použití mohou být samozřejmě i jejich úniky do vod. Kapaliny jsou zpravidla netoxické, ale přesto tento aspekt vyžaduje ještě vyhodnocení [6].

Iontové kapaliny mají široké spektrum výhod a aplikací, díky jejich vlastnostem (viz kapitola 1.2.3 Vlastnosti iontových kapalin). Výhody iontových kapalin jsou velmi významné pro budoucí syntézy, kdy použití iontových kapalin může zlepšit selektivitu reakce, zkrátit reakční dobu, zlepšit výtěžek reakce či urychlit separaci produktu [66].

## **1.2 Charakteristika barviv**

Barviva jsou nedílnou součástí naší minulosti, přítomnosti i budoucnosti. Již v dávných dobách byla barviva používána hlavně z kulturně estetických důvodů. Získávala se především z dostupných materiálů, jako jsou barevné hlinky, části rostlin či živočichů. S rozvojem lidské společnosti rostla i potřeba většího množství těchto organických sloučenin, a to souvisí i s jejich rozvojem a výzkumem. Jeden ze zásadních průlomů nastal v roce 1862, kdy P. Griess objevil diazotační reakci vedoucí k výrobě azobarviv. Azobarviva jsou nejpočetnější skupinou organických barviv. S rostoucí produkcí barvářských výrobků, roste i velikost odpadů, které je

třeba účelně odstraňovat. Působení těchto odpadů na životní prostředí je nežádoucí, jejich meziprodukty rozkladu mohou být toxické a potenciálně karcinogenní. Barviva na bázi azosloučenin byla pro tuto práci vybrána z toho důvodu, že mají vysoký podíl ve světové produkci barvářských výrobků. Velké množství barviv odpadá během barvicího procesu ve formě odpadních vod. Takto vypouštěné vody představují značný problém v oblasti životního prostředí. Odpadní vody obsahující barviva jsou značným zdrojem organického znečištění, které může způsobovat např. eutrofizaci. Přítomnost již velmi malého množství barviva (pod 1 ppm) je jasně viditelná. Způsob odbarvení takto znečištěných vod je předmětem zvýšené pozornosti v oblasti vývoje environmentálních technologií [67]. Díky nízké biodegradabilitě barviv nejsou účinné biologické procesy ošetření odpadních vod, ale daleko vhodnějším způsobem je odstranit barviva z odpadních vod vybranými fyzikálními nebo chemickými procesy, jako jsou koagulace, flokulace nebo adsorpce [68]. Textilní barviva jsou v zájmu ochrany životního prostředí, pro jejich široké využití, jejich potenciál pro tvorbu toxických aromatických aminů a jejich nízké míře odstranění při nakládání s odpady [69].

Zpracování odpadů z výroby barviv je jedním z nejzávažnějších problémů, jemuž čelí chemický, textilní, papírenský a kožedělný průmysl [70]. Tato průmyslová odvětví produkují rozsáhlé množství organických polutantů, což následně způsobuje řadu závažných ekologických a zdravotních problémů. Barviva jsou běžnými vodními polutanty a v průmyslových odpadních vodách se často vyskytují ve stopových množstvích [71].

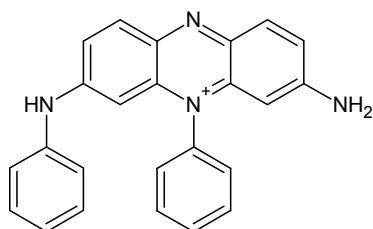
### **1.2.1 Definice termínu barvivo**

Barvivo můžeme definovat jako silně zbarvenou organickou sloučeninu, která má schopnost vázat se rozmanitým způsobem na různé hmoty. Aby mohla být organická sloučenina barvivem, musí mít její molekula takovou strukturu, která umožňuje absorpci světla ve viditelné části světla [72] a současně umožňuje mechanickou nebo chemickou vazbu s vybarvovaným substrátem [73]. Barviva musí vybarvovat různé materiály a substráty dostatečně intenzivně, je u nich tedy za potřeby velkého absorpčního koeficientu, a často je požadována vysoká afinita k vybarvovanému materiálu. Barviva se využívají ve velmi rozmanitých oblastech lidské činnosti. Velmi často se využívají k barvení textilních vláken. Další uplatnění mají v polygrafii, papírenství, potravinářství, medicíně, optice atd. [67]. V neposlední řadě musí být hygienicky nezávadné a ekonomicky výhodné [73]. Nositel barevnosti jsou funkční skupiny obsahující

dvojně vazby. Tyto skupiny se nazývají chromofory a většinou to bývají skupiny azo-, nitro-, nitroso- nebo karbonylové. Vlastní sloučenina, která nese chromofory, se nazývá chromogen. Intenzitu zbarvení a její afinitu k substrátu zvyšují auxochromy. Auxochromy jsou sloučeniny se skupinou hydroxy- nebo amino- [74].

### **Teorie barevnosti**

Přírodní barviva byla používána od dávných let, kdy vznikaly první kultury. Barviva získávaná z rostlinných či živočišných materiálů dosahovala vynikajících výsledků k barvení textilií, ale již v druhé polovině 19. století W. H. Perkin náhodně objevil při výzkumu chininu *mauvein* – první syntetické barvivo (Obr. 4).



**Obrázek 4** Strukturní vzorec mauveinu

Od této doby následovala řada nových objevů v tomto odvětví. Badatelé byli schopni připravit syntézy azobarviv, indiga nebo methylenové modře. Nevýhoda barviv, která se později začala využívat, byla nestálost na světle, ale i to vědci odstranili objevem diazosloučenin (Peter Gries, 1862). Rozvoj barviv byl založen na pochopení struktury přírodního barviva indigo. Na konci 19. století se výroba azobarviv rozvinula ve velkém měřítku. Základem syntézy azobarviv je anilin jako nejdůležitější výchozí látka. A. M. Butlerov sledoval závislost barvy organických sloučenin na jejich struktuře. V pozdějších letech byla teorie organických sloučenin potvrzena a rozšířena o vztah mezi nenasyceností molekul a jejich barevností. Aby sloučenina byla intenzivně zbarvená, musí být nenasycená a její součástí musí být substituenty: hydroxyly a aminoskupiny.

Výsledkem vědeckých prací byla *Chromofor – auxochromová teorie barevnosti*, která zní: „Jestliže je do bezbarvé organické sloučeniny zavedena nějaká nenasycená skupina (nitroskupina, azoskupina, ethylen apod.), tzv. skupina chromoforová neboli chromofor, sloučenina se zbarví. Taková sloučenina se nazývá chromogen. Není však ještě barvivem, neboť její barva je málo intenzivní. Aby se chromogen mohl stát barvivem, tzn., aby jeho barva byla



intenzivní a aby získal schopnost vybarvovat příslušné substráty, je třeba do jeho molekuly zavést skupiny další, např. hydroxyl, aminoskupinu, popř. další skupiny, tzv. „auxochromy“ [75].

### 1.2.1.1 Rozdělení barviv

Barviva můžeme systémově rozdělovat podle různé charakteristiky: podle využití, vzniku nebo chemické struktury. Z komerčního hlediska je využívána klasifikace barviv dle použití, kde zůstává stranou jejich chemická struktura, ale usnadňuje orientaci výběru barviv pro různé účely využití. Barviva dělíme dle použití na přímá (zásaditá, kyselá), substantivní (přímé vybarvení látek přírodního charakteru), reaktivní, vyvíjená (vznikají přímo na vláknech z reaktantů nebo komponentů) atd. V C. I. katalogu komerčních barviv, jsou barviva uvedena ve skupinách podle použití. Indexové číslo je součástí každého barviva a je mu tak přiděleno z hlediska konstituce, a obzvláště pak z důvodu mezinárodní garance ISO [73, 75]. Podle chemické struktury lze barviva rozdělit na azobarviva a reaktivní barviva.

### 1.2.2 Charakteristika azobarviv

Mezi azobarviva patří sloučeniny, které mají ve své struktuře nejméně jednu azoskupinu –  $N=N-$  [76], na níž jsou vázány rozličné aromatické, alifatické a heterocyklické zbytky [77]. Azobarviva se řadí mezi velmi důležitá syntetická barviva rozsáhle využívaná v průmyslovém odvětví [78]. Nejpočetnější skupinu azosloučenin představují látky obsahující jednu či více sulfonových skupin. Výhodou takových látek je jejich snadná rozpustnost ve vodných médiích a odolnost vůči mikrobiálnímu rozkladu [79]. Azobarviva tvoří asi 60-70% z barviv používaných v tradičních textilních aplikacích a zabírají podobně prominentní postavení v řadě klasických organických pigmentů [80]. Azobarviva jsou nejpočetnější skupinou organických barviv vyrobených výhradně synteticky. Azobarviva zaujímají největší část trhu s barvivy a pigmenty, což je dáno jejich snadnou syntézou, vysokými absorpčními koeficienty, středními světlostálostmi a dobrými stálostmi v praní. Azoskupina se v přírodě nevyskytuje. Známý jsou pouze přírodní sloučeniny obsahující azoxyskupinu  $-N=N(O)-$  [81]. Azoskupina s auxochromními skupinami způsobuje intenzivní zbarvení. Vlastnosti a zvláště pak odstín barvy závisí na počtu azových skupin a arylovém zbytku [75].

### 1.2.2.1 Dělení azobarviv

Podle počtu azoskupin dělíme azobarviva na mono-, dis-, tris- a polyazobarviva [81-82]. Azobarviva se dále rozdělují na primární a sekundární. Primární azobarviva vznikají azokopulací jedné nebo více diazosloučenin na jednu pasivní komponentu, sekundární vznikají další diazotací a azokopulací dříve připraveného aminoazobarviva na pasivní komponentu [77].

### 1.2.2.2 Výroba azobarviv a s tím související kontaminace vod

Základem výroby azobarviv je diazotačně-azokopulační reakce, kdy prvním krokem syntézy je diazotace primárních aromatických aminů (aktivní komponenta), a poté následuje azokopulace s aromatickými nebo heteroaromatickými sloučeninami (pasivní komponenta) [78, 83]. Nejčastější pasivní komponentou bývají fenoly, naftoly nebo aminy [74]. Všechny tyto reakce se při výrobě kyselých barviv provádějí ve vodě používané jako reakční rozpouštědlo.

#### Diazotace

Azobarviva se připravují diazotací primárních aromatických aminů, které se nazývají diazokomponenty (aktivní komponenty) ve vodném prostředí [84].

#### Přímá diazotace

Průmyslově se přímá diazotace provádí ve vodném kyselém prostředí, kde se do diazotační pogramované kádě opatřené míchadlem předloží voda, aromatický amin a minerální kyselina (HCl nebo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Aromatický amin se v důsledku vzniku amoniové sloučeniny rozpustí ve vodě. Přídavkem ledu se reakční směs ochladí a při teplotě 0 - 5 °C se připustí 5M NaNO<sub>2</sub>. Vzniklá kyselina dusitá diazotuje aromatický amin na diazoniovou sloučeninu. Minerální kyseliny se obvykle dává 2,5 násobek ekvivalentu aromatického aminu. Na konci reakce se případný přebytek HNO<sub>2</sub> odstraňuje přídavkem močoviny nebo lépe kyseliny aminosírové, jež reaguje rychleji. Přebytek HNO<sub>2</sub> se detekuje jodidoškrobovým papírkem, kde přebytečná HNO<sub>2</sub> oxiduje KI na I<sub>2</sub> a vznikne se škrobem modré zbarvení. Diazotace se provádí za nízkých teplot ze dvou příčin. Za prvé, při nižší teplotě stoupá rozpustnost nitrosních plynů ve vodě, takže hrozí nižší pravděpodobnost jejich uvolnění do atmosféry. Za druhé jsou diazoniové sloučeniny termicky nestálé a tudíž za nižších teplot nedochází k tak rychlým rozkladným procesům. Přímou

diazotací diazotujeme aromatické aminy, které neobsahují ve své molekule solubilizační skupiny (-SO<sub>3</sub>H, -COOH), takové jsou například anilin, chloraniliny, 1-naftylamin [84].

#### Průběh diazotace [84]

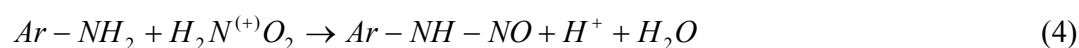
- 1) Reakcí dusitanu a kyseliny vzniká kyselina dusitá a sůl příslušné kyseliny:



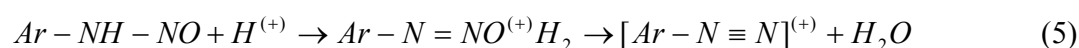
- 2) Následuje rychlá peptonizace kyseliny dusité:



- 3) Dalším krokem je pomalá reakce tohoto činidla s primárním aminem za vzniku nitrosaminu:



- 4) Poté probíhá rychlá reakce přes diazohydroxid až na konečnou diazoniovou sůl:



#### Nepřímá diazotace

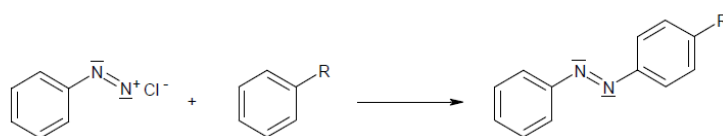
Provádí se u aromatických aminů, které mají ve své molekule solubilizační skupiny (-SO<sub>3</sub>H, -COOH). Jelikož jsou tyto sloučeniny v kyselé vodě nerozpustné a diazotace klasická by probíhala velmi pomalu v heterogenní fázi, postupuje se opačně. Nejprve se aktivní komponenta rozpustí ve vodě přidáním alkálie (-SO<sub>3</sub>H se změní na -SO<sub>3</sub>Na), potom se připustí 5M NaNO<sub>2</sub>, přidáním ledu se ochladí na 0 - 5 °C [67] a pak se přidá koncentrovaná HCl v potřebném množství. Jelikož je diazotace v podstatě reakce iontová, je velmi rychlá, takže dříve než se stačí aktivní komponenta vysrážet, tak z větší části odreaguje. Zbytek vypadne ve velmi jemné formě, která také rychle reaguje. Diazoniová sloučenina se vyloučí ve formě vnitřní soli, kterou lze odfiltrovat a nasadit do kopulace jako vodnou pastu (50-60 % sušiny) [84].

#### **Azokopulace**

Azokopulace je elektrofilní aromatická substituční reakce diazoniových solí s aromatickými aminy, při níž vznikají azosloučeniny. Diazoniový kation je slabým elektrofilním činidlem a může reagovat s deriváty aromatického uhlovodíku, který obsahuje skupiny poskytující elektrony aromatickému jádru (např. -OH, -NR<sub>2</sub>, -NHR, -NH<sub>2</sub>). Navíc se použije

přídavek báze- jedná se o bazickou katalýzu. Poloha, do které vstupuje azoskupina při kopulaci, je určována charakterem substituentů v jádře azokomponenty a reaktivitou diazokomponenty [84]. Důležitým faktorem kopulační reakce je pH prostředí. V silně alkalickém roztoku se diazoniová sůl přemění na nereaktivní diazohydroxid, v silně kyselých roztocích je amin jako pasivní komponenta protonizován na nereaktivní konjugovanou kyselinu. Proto se pH reakce (pohybuje se zhruba mezi 4-11) volí s ohledem na typ substituentu vázaného na aromatické jádro diazoniové soli [79]. Při výrobě kyselých azobarviv se i azokopulace provádí ve vodě.

Schéma azokopulace:



(6)

R = OH, NG<sub>2</sub> (G=H, Alkyl, Aryl)

### 1.2.3 Charakteristika reaktivních barviv

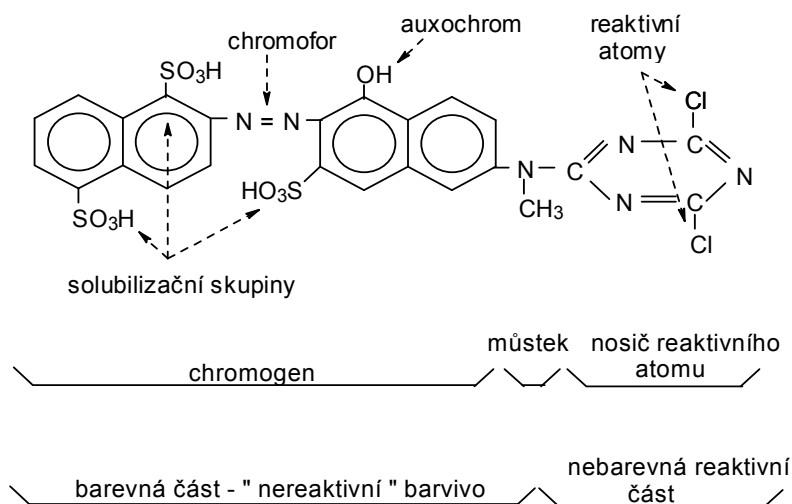
Reaktivní barviva byla objevena v roce 1954 v Manchesteru v Anglii. [85] Pojmenování reaktivní barvivo se odvozuje od skutečnosti, že barvivo chemicky reaguje se substrátem (vláknem) a mezi chromoforem a substrátem se utvoří kovalentní vazba, která je velmi pevná (energie potřebná k jejímu rozštěpení činí 215 – 300 kJ.mol<sup>-1</sup> oproti např. vodíkové vazbě, jež má energii 21-30 kJ.mol<sup>-1</sup>) a proto jsou vybarvení reaktivními barvivy velmi stálá v praní a otěru [86]. Komerční výroba byla zahájena v roce 1956, také v Anglii, ale dnes se již vyrábějí prakticky po celém světě. Jsou stálá v organických rozpouštědlech a odolná proti působení pryskyřic a dalších preparátů užívaných pro nemačkovou, vodoodpudivou a nesrážlivou úpravu. Reaktivní barviva se používají hlavně k barvení celulósových vláken, jako je bavlna a viskóza, nabývají však rostoucí význam i u vlny a polyamidu [85].

#### 1.2.3.1 Obecný popis reaktivních barviv

Reaktivní barviva představují jednu z nejvýznamnějších technologických tříd organických barviv, přičemž reaktivní barviva azového typu tvoří cca 80 % všech vyráběných reaktivních barviv [85].

Reaktivní barvivo má obecně strukturu SS-CHROMOFOR-MŮSTEK-RS, kde SS označuje solubilizační skupiny (obvykle  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ) a RS je skupina reaktivní (funkční skupina) [87, 88]. Chromofor je nositelem barevnosti a můstek je alifatický řetězec či aromatičká skupina, která odděluje reaktivní skupinu od chromoforu tak, aby při reakci reaktivní skupiny nedocházelo ke změně odstínu barviva [89]. V současné době se reaktivní barviva na vlnu a také polyamid znovu vrací na trh z důvodu ekologických problémů spojených s použitím kovokomplexních barviv na bázi  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Co}^{3+}$  (např. dětské oblečení, autopotahy) [90].

Reaktivní azobarviva se vyznačují uspokojivými mokkými stálostmi, vysokou brilantností odstínů, jednoduchou aplikací s dosažením 60-90% vytažení barviva z lázně. Pojmenování reaktivní barvivo vystihuje skutečnost, že barvivo chemicky reaguje se substrátem (vláknem) a mezi chromoforem jako nositelem barevnosti a substrátem se tvoří kovalentní vazba. Jelikož pevnost kovalentní vazby (energie potřebná k jejímu rozštěpení činí  $215\text{-}300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) je v porovnání s typy vazeb u ostatních barviv podstatně vyšší, jsou vybarvení reaktivními barvivy velmi stálá v praní a otěru. Např. barviva kyselá popř. přímá jsou na vlákne poutána jednak vazbou vodíkovým můstkem (energie  $21\text{-}30 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a rovněž polárními i nepolárními interakcemi [85]. Pro reakci reaktivního barviva se substrátem a pro jeho rozpustnost ve vodě, jsou důležité tyto základní části reaktivního barviva:



**Obrázek 5** Základní části reaktivního barviva [90]

**Mezi základní části reaktivního barviva se z naznačeného schématu řadí [91, 92]:**

Barvonosná část je nositelem barevnosti, tvoří vlastní barevnou část molekuly barviva.

Chromofor je barvotvorná skupina atomů v molekule bezbarvé organické látky

Solubilizační skupiny zajišťují rozpustnost barviva ve vodě. Nejznámější a nejužívanější je sulfoskupina  $-\text{SO}_3\text{H}$  většinou ve formě sodné soli  $-\text{SO}_3\text{Na}$ , která je většinou umístěna na chromogenu. U některých typů reaktivních barviv je tato skupina umístěna též na reaktivní skupině (zejména u vinylsulfonových typů) a při reakci barviva s vláknem se odstraní, čímž se barvivo stane méně rozpustné.

Auxochrom je vlastní barevná část molekuly

Můstek obstarává spojení chromogenu s nosičem reaktivního atomu. Většinou to bývá skupina – imino, –sulfoimino apod. Můstek ovlivňuje vlastnosti barviva, mezi které patří stálost vazby s celulózu, a částečně i rychlost hydrolyzy barviva. Působí jako elektronový izolant, tudíž změny reaktivního systému při zpracování s vláknem neovlivní konjugaci elektronů v reaktivním systému, což znamená, že se odstín barviva nezmění.

Reaktivní systém je skupina, která nese reaktivní atom a zajišťuje vznik vazby mezi barvivem a vláknem. Na jejím charakteru je závislé chování barviva, a to hlavně reaktivita a pevnost vazby, a tím i teoreticky konečná stálost vybarvení.

Reaktivní atomy reagují při barvicím procesu s primárními hydroxylovými skupinami celulózy. Nejvíce používanými reaktivními atomy jsou halogeny (chlor, fluor).

Problémem u této skupiny barviv je afinita barviva k vláknem, ta nesmí být malá ani velká. Malá afinita barviva způsobuje, že je hydrolyza reaktivní skupiny upřednostňována oproti fixační reakci. Naopak vysoká afinita by způsobila, že by barvivo bylo fixováno hlavně na povrchu vlákna a díky své vysoké afinitě k vláknem by nešlo vyprat na konci barvicího procesu. Dalším problémem je stabilita vazby BARVIVO-SUBSTRÁT. Vazba musí být dostatečně stabilní, jak

v kyselém prostředí (barvení živočišných vláken), tak i v alkalickém prostředí (vypírka nefixovaného barviva-obvykle vodou a čpavkem).

Použití reaktivních barviv je spjato s několika problémy, které jsou společné všem druhům reaktivních barviv. Problémem při aplikaci reaktivních barviv je afinita barviva k substrátu, která je v řadě případů podpořena přísadami k barvicí lázni. Malá afinita barviva k vláknu způsobí, že hydrolýza reaktivní skupiny je upřednostňována oproti fixační reakci. A naopak vysoká afinita by způsobila, že barvivo je fixováno převážně na povrchu vlákna a zhydrolyzované barvivo díky své vysoké afinitě k vláknu nelze vyprat na konci barvení. To se následně projeví zhoršenými hodnotami stálostmi v praní. Vysoká afinita také způsobuje obecně problémy s egalitou – rovnoměrností vybarvení [93].

#### **1.2.4 Barviva jako možné zdroje AOX**

##### **Charakteristika AOX**

Významné znečištění životního prostředí tvoří halogenované (nejčastěji chlorované) organické látky. V menší míře (1 %) vznikají vzácně přirozenými procesy, podstatnou část (99 %) tvoří antropogenní znečištění. Proti ostatním organickým látkám se vyznačují většinou vyšší toxicitou a obtížnou biologickou rozložitelností. Velmi často se chlorované organické látky používají v průmyslu (teplonosná a chladicí media, rozpouštědla, desinfekční prostředky, zpomalovače hoření, barviva, pigmenty). Spolu s těžkými kovy představují dnes organické halogeny nejvíce sledovanou skupinu polutantů [94]. Jedná se o širokou skupinu látek označovaných jako adsorbovatelné organické halogeny (AOX). Do této skupiny je zahrnuto velmi mnoho látek, které mohou být adsorbovány z vody na aktivní uhlí. Jako příklady můžeme uvést jednoduché těkavé látky (chloroform), chlorfenoly, ale i organické molekuly, jako jsou dioxiny a furany a v neposlední řadě také reaktivní barviva, která mají ve své struktuře reaktivní atomy chloru. Některé látky této skupiny mohou výjimečně vznikat i v přírodě, jinak se ale v naprosté většině jedná o látky vznikající díky lidské činnosti. Většinu látek AOX tvoří molekuly s obsahem chloru, ale vyskytují se také látky AOX s atomy bromu či jodu [95].

### 1.2.5 Působení barviv na životní prostředí a člověka

V dnešní době se klade velký důraz na ochranu životního prostředí. Tlak je vyvíjen, jak ze strany nadnárodních organizací, tak ze strany našeho státu. Doba však pokročila tak, že i jedinec si začíná uvědomovat, či si již uvědomuje problematiku znečišťování prostředí a nutnost jeho ochrany. Značnou ekologickou zátěž představuje výroba barvářských polotovarů a organických barviv. V roce 1990 se odhadovalo, že se vyrobilo asi 800 tisíc tun barviv, z toho asi 50 % byla použita pro barvení textilu a asi 15 % pro kůži, papír atd. Výroba vede ke vzniku velkého množství odpadních solí a organických látek. Dále také k produkci látek o nízké koncentraci, ale s významnou toxicitou např. sloučeniny charakteru halogenovaných uhlovodíků, aromatické aminy, těžké kovy atd. [67].

Nejzávažnějším problémem z hlediska ochrany životního prostředí je vlastní výroba, kdy vedle hlavních produktů vznikají i vedlejší v množství zhruba 1 t na 1 t barviva. Do odpadních vod se dostává velké množství solí (např. při procesu vysolování barviv či ve vodě rozpustných meziproduktů), ale také se v odpadních vodách mohou vyskytnout těžké kovy (např. komplexotvorná barviva) a další nežádoucí organické látky. Ty se poté stanovují metodami CHSK, BSK, TOC a AOX. Mezi mezinárodně používané metody patří CHSK (chemická spotřeba kyslíku) a BSK (biochemická spotřeba kyslíku), Rozdílem mezi metodami CHSK a BSK je, že hodnota BSK je množství spotřeby kyslíku úměrného ke koncentraci přítomných biologicky rozložitelných látek. Tato metoda tedy nezahrnuje látky nerozložitelné biologickou cestou. Parametr AOX označuje širokou skupinu látek označovaných jako adsorbovatelné organické halogeny. Celkový organický uhlík (TOC – Total Organic Carbon) je parametr uváděný u vod, který ukazuje množství organických látek přítomných v daném vzorku [96].

Tuhé odpady jsou běžně umístěny na schválených a kontrolovaných skládkách. Účinnější je však spalování. Odpadní plyny při výrobě barviv jsou tvořeny hlavně oxidem siřičitým, oxidem uhelnatým, oxidy dusíku, chlorem, chlorovodíkem, amoniakem a sulfanem. V barvářských provozech je odstranění odpadních plynů vyřešeno hlavně tak, že se zachycují v absorberech a vodních sprchách [67].



## **1.2.6 Stanovení barviv**

### **1.2.6.1 Spektrofotometrické stanovení**

Spektrofotometrické stanovení barevných směsí je velmi obtížné kvůli spektrálním interferencím, což způsobuje překrývání absorpčních pásů. Základním principem činnosti absorpční spektrometrie je založen na měření absorpce světla kvůli elektronickým přechodům ve vzorku. Vlnová délka světla se pro elektronické přechody nachází v ultrafialové a viditelné oblasti. Spektrum je pro daný vzorek charakteristické a odráží její charakteristické vlastnosti. Tato technika je založena na měření absorpce světla vzorku. Intenzita světla ze zdroje záření se měří pomocí detektoru, např. fotonásobiče. Jestliže vzorek absorbuje světlo o určité vlnové délce, dojde ke snížení intenzity procházejícího světla. Intenzita tohoto světla se zobrazí jako funkce vlnové délky a poskytne absorpční spektrum vzorku. Většina spektrofotometrů pracuje v rozmezí 200 nm až 800 nm [85].

### **1.2.6.2 Stanovení barviv a dalších organických látek v odpadních vodách**

V praxi se nestanovují organické látky jednotlivě (kvalitativně), ale upřednostňují se tzv. skupinová stanovení (kvantitativní), protože odpadní vody po většině případů obsahují širokou škálu organických sloučenin. Mezi mezinárodně používané metody patří CHSK (chemická spotřeba kyslíku) a BSK (biochemická spotřeba kyslíku), kterými stanovujeme znečištěné vody kvantitativně [96].

#### CHSK

Pro každou sloučeninu je možné vypočítat tzv. TSK (teoretická spotřeba kyslíku). Hodnota TSK, která se vypočítá ze stechiometrie, je udána v gramech a je to hmotnost kyslíku potřebného pro úplnou oxidaci jednoho gramu dané sloučeniny [83].

Dichromanovou metodou s použitím  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  jako katalyzátoru se většina látek oxiduje s účinností 90 - 100%. Jestliže se látka stoprocentně zoxidovala pak  $\text{CHSK} = \text{TSK}$  [96].

#### BSK

Rozdílem mezi metodami CHSK a BSK je, že hodnota BSK je množství spotřeby kyslíku úměrného ke koncentraci přítomných biologicky rozložitelných látek. Tato metoda tedy

nezahrnuje látky nerozložitelné biologickou cestou. Metoda probíhá za přístupu vzduchu (aerobně), kdy množství kyslíku je spotřebováno mikroorganismy, aby došlo k rozkladu organických látek. Aerobní mikroorganismy požíváním organických látek vytváří zdroj energie a uhlíku pro syntézu zásobních látek a nových buněk. Při standardní metodě stanovení BSK probíhá 10 až 20 dní, což je v praxi velmi dlouhá doba, a proto se využívá kratších dob BSK<sub>5</sub> nebo BSK<sub>7</sub> [96].

### **1.3 Metodika odstraňování barviv z odpadních vod**

Odpadní vody obsahují látky, které nejsou ve vodě rozpustné, toxické či nebezpečné, a tudíž by bez předčištění ohrožovaly životní prostředí, pokud by byly volně vypuštěny do povrchových vod. ČOV, které jsou součástí procesu a přispívají tak k recyklaci vod, nemají většinou ve svých čistících procesech technologie, které by tyto látky byly schopné odstranit nebo alespoň minimalizovat na hodnoty odpovídající hodnotám, které jsou v naší zemi uzákoněny. Odpadní voda obsahující azobarviva i při velikém zředění zůstává zbarvená, tudíž mluvíme spíše o optické závadě. V některých případech reagují látky mezi sebou a vznikají tak škodliviny. V textilním průmyslu, kde se obarvují různé materiály a odpadní vody zde vznikají ve velkých objemech, dochází k čištění buď fyzikálně nebo chemicky [96].

#### **1.3.1 Fyzikální metody odstraňování barviv**

##### **1.3.1.1 Adsorpce**

Adsorpce je děj, ke kterému dochází na mezifázovém rozhraní, tj. v místě, kde se stýká kapalná fáze, popř. plynná fáze s fází pevnou. Adsorbovaná látka se nazývá adsorbát a adsorbující pevná látka adsorbent. Při adsorpci dochází ke hromadění adsorbátu na povrchu adsorbentu, tzn. že koncentrace adsorbátu na povrchu adsorbentu roste a ve vodném prostředí, odkud je adsorbát odstraňován, klesá. Po určité době dojde k ustavení tzv. adsorpční rovnováhy (tj. koncentrace adsorbátu ve vodném prostředí kolísá kolem jedné hodnoty) [97]. V současnosti se pro adsorpci barviv z odpadních vod nejčastěji využívá adsorpčních účinků aktivního uhlí ve formě práškové i granulované. Fyzikální adsorpce je způsobena van der Waalsovými molekulárními silami. Jedná se o vratný proces, při kterém nedochází ke změně adsorbátu. Tzv. desorpcí lze pak adsorbát získat zpět v nezměněném stavu [96, 98].

### 1.3.1.2 Membránové separace

Mikrofiltrace (MF) a ultrafiltrace (UF) jsou membránové procesy, které oddělují kapaliny, prostupující membránou do permeátu, který prochází membránou, od koncentrátu, který je membránou zachycen. Hnací silou je tlakový rozdíl na membráně. Membrány používané pro MF a UF jsou porézní membrány, fungující jako síta. Vyráběny jsou z různých materiálů a v různých uspořádáních. Materiály membrán pro MF jsou nejčastěji polykarbonátový acetát celulózy, polyamid, zatímco vhodnými materiály pro UF jsou obvykle organické polymery, např. acetát celulózy, PVC a další [99].

### 1.3.1.3 Koagulace, flokulace

Tyto procesy je možno shrnout do jednoho označení – čiření. Čiření je proces, který je používán pro odstranění koloidních popřípadě jemně suspendovaných částic z vody. Tyto částice mají velikost od cca 5 mm do 1  $\mu\text{m}$ , a proto dochází k převedení těchto malých částic na větší a následně jsou separačními metodami odstraněny (sedimentace, filtrace apod.). Toho lze dosáhnout destabilizací koloidních částic a vytvořit podmínky pro aglomeraci. Tyto částice mají charakter hydrofobní nebo hydrofilní. Druhé z nich se vyznačují afinitou vůči molekulám vody (např.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ), a tudíž jsou schopné se disociovat tzv. uvolňovat ionty  $\text{H}^+$ , při čemž sami přijímají záporně nabitě částice. Mezi koloidními částicemi a vodným prostředím se tak tvoří neostrá hranice. Hydrofobní částice nemají afinitu vůči vodnému prostředí, a proto vytváří ostré rozhraní mezi kapalnou a pevnou fází [75, 100].

Technologie koagulace je zaměřena na odstraňování kontaminace tvořené termodynamickými nestálými disperzemi – koloidními soly (jíly, hydroxidy) nebo termodynamickými stálými disperzními soustavami molekulárních a micelárních koloidů z podzemních, povrchových nebo technologických vod [101].

Flokulace je proces, při kterém se koloidní částice shlukují do mikrovloček a následně do objemnějších vloček. Tuto aglomeraci lze urychlit tzv. flokulanty neboli pomocnými koagulanty. Vytváří se tak nestabilní systém a mění se na hrubou disperzi všech přítomných látek. Nejvhodnějšími koagulanty pro odpadní vody obsahující částice se záporným elektrickým nábojem jsou  $\text{Fe}^{3+}$  nebo  $\text{Al}^{3+}$  [75].

## **1.3.2 Chemické metody odstraňování barviv**

### **1.3.2.1 Srážecí metody**

Při srážení organických látek dochází k převedení rozpustné formy polutantu na nerozpustnou, kterou je třeba dále odseparovat např. filtrací, sedimentací, flotací či jinými dělicími metodami. Látky se z roztoku vysráží z různých příčin – zvýšená teplota, změna pH, přidávkem dehydratačních činidel (etanol, neutrální sůl, atd.). U anorganických sloučenin je nejčastější příčinou překročení tzv. součinu rozpustnosti. Látky o vysoké koncentraci v roztoku se mohou vysrážet pomocí jiné látky. Není-li tomu tak, vysráží se látky ve formě koloidních nebo jemně dispergovaných částic. Tyto látky nelze už tak dobře separovat, ale lze využít tzv. koprecipitace neboli adsorpční srážení. Ta se provádí pomocí železité nebo hlinité soli [75, 102, 103].

### **1.3.2.2 Iontová výměna**

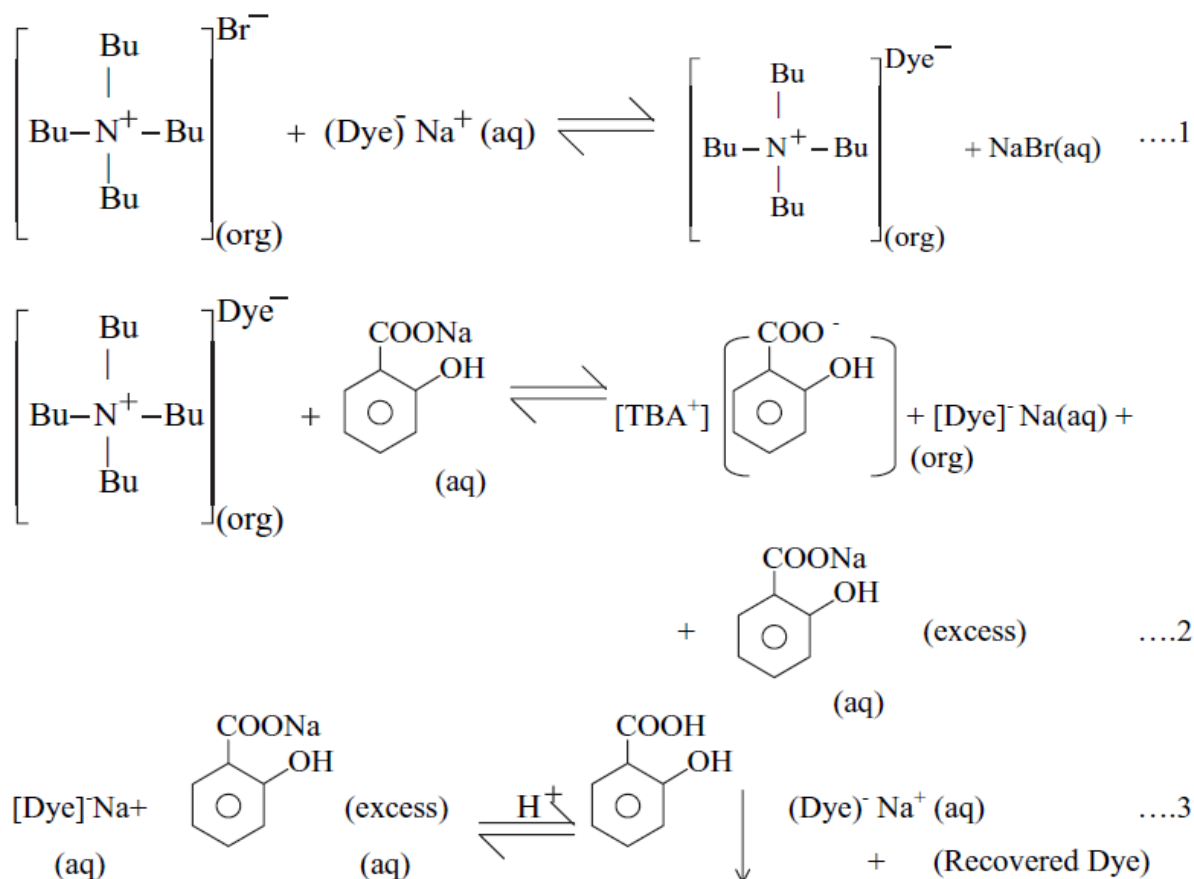
Iontová výměna je reverzibilní chemická reakce, při které iont nesoucí elektrický náboj obsažený v kontaminované odpadní vodě je vyměněn zapodobně nabitý iont aktivovaného iontoměniče. Na základě iontovýměnných vlastností se dělí na kationaktivní (výměna kationtů) a anionaktivní (výměna aniontů) iontoměniče, jež se liší jen funkční skupinou určující výsledné chemické chování iontoměniče jako slabě či silně kyselého katexu a slabě nebo silně bazického anexu [104].

Ionexy jsou v praxi obvykle používány pro odstraňování nežádoucích anorganických iontů z vod, např. vápenatých a hořečnatých při změkčování vody, dále pro denitrifikaci, odstraňování (hydrogen) uhličitanových aniontů a pro demineralizaci vod. Po vyčerpání iontovýměnné kapacity iontoměniče je třeba iontoměnič regenerovat. Při regeneraci probíhají stejné děje, ale opačným směrem [105].

Iontovou výměnou je možné odstraňovat i organické anionty/kationty, ale s narůstající velikostí iontovou výměnou zachyceného organického iontu klesá účinnost regenerace použitého iontoměniče, např. při odstraňování organických barviv iontovou výměnou na polymerní iontoměniče je opakovaná regenerace iontoměniče velmi problematická a dochází tak k velmi rychlému opotřebování drahého polymerního iontoměniče [106].

Z těchto důvodů by mohlo být výhodné drahé polymerní iontoměniče nahradit látkami, které mají iontovýměnné vlastnosti a jsou relativně levné a po aplikaci snadno odstranitelné z vod. Pro své unikátní vlastnosti (viz kap. 1.1) se nabízejí iontové kapaliny [19], problematikou jejíhož použití pro odstraňování kyselých barviv z vodných roztoků se zabývá tato práce.

Iontová výměna mezi organickými solemi typu kvartérních amoniových solí a kyselými barvivami již byla studována, avšak zatím ne v souvislosti s možným použitím tohoto procesu pro čištění odpadních vod [107]. Využití iontové výměny pro usnadnění separace kyselých barviv z kontaminovaných vod pomocí následné extrakce do organického rozpouštědla bylo publikováno s použitím vodného roztoku tetrabutylamonium bromidu [108], viz obr. 6, ale nevýhodou tohoto postupu je nutnost použití extrakce organickým rozpouštědlem, což vede k další kontaminaci čištěných vod.



**Obrázek 6** Schéma publikované separace barviva z kontaminovaných vodných roztoků použitím tetrabutylamonium bromidu v organickém rozpouštědle s následnou regenerací nasyceného extrakčního činidla [108]

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Příprava 0,01M roztoků barviv

#### 2.1.1 Příprava 0,01M roztoků azobarviv bez vázaných reaktivních skupin

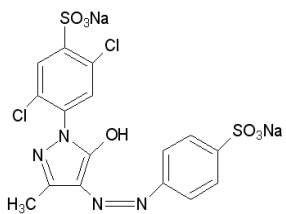
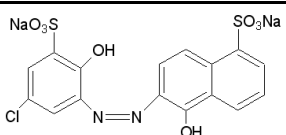
##### Příprava zásobního roztoku Acid Yellow 17 (AY17)

Acid Yellow 17 o molární hmotnosti  $551,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  obsahuje 60 % barviva a 40 % soli (Struktura viz tab. 1). Roztok byl připraven rozpuštěním 4,59 g barviva v 500 ml destilované vody.

##### Příprava zásobního roztoku Mordant Blue 9 (MB9)

Mordant Blue 9 o molární hmotnosti  $502,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  obsahuje 50 % barviva a 50 % soli (Struktura viz tab. 1). Roztok byl připraven rozpuštěním 5,03 g barviva v 500 ml destilované vody.

**Tabulka 1** Struktury azobarviv bez vázaných reaktivních skupin

Barvivo (zkratka) Dodavatel	CAS	C.I. No.	Mr	Struktura
<b>2xSO<sub>3</sub>Na</b> Acid Yellow 17 (AY17) Sigma-Aldrich	6359-98-4	18965	551,3	
<b>2xSO<sub>3</sub>Na</b> Mordant Blue 9 (MB9) Sigma-Aldrich	3624-68-8	14855	502,82	

## 2.1.2 Příprava 0,01M roztoků monochlorotriazinových reaktivních barviv

### **Příprava zásobního roztoku Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (CBY)**

Roztok byl připraven rozpuštěním 4,36 g Cibacron Brilliant Yellow 3G-P o molární hmotnosti 872,97 g.mol<sup>-1</sup> v 500 ml destilované vody (Struktura viz tab. 2).

### **Příprava zásobního roztoku Ostazinové červeni H-B (OČ H-B)**

Ostazinová červeň H-B o molární hmotnosti 804,45 g.mol<sup>-1</sup> obsahuje 93 % barviva a 7 % solí (Struktura viz tab. 2). Roztok byl připraven rozpuštěním 4,33 g Ostazinové červeni H-B v 500 ml destilované vody.

### **Příprava zásobního roztoku Ostazinové červeni H-3B (OČ H-3B)**

Roztok byl připraven rozpuštěním 3,86 g barviva o molární hmotnosti 771,5 g.mol<sup>-1</sup> v 500 ml destilované vody (Struktura viz tab. 2).

### **Příprava zásobního roztoku Ostazinové modři H-3R (OM H-3R)**

Ostazinová modř H-3R o molární hmotnosti 884,45 g.mol<sup>-1</sup> obsahuje 73 % barviva a 27 % solí (Struktura viz tab. 2). Roztok byl připraven rozpuštěním 6,06 g barviva v 500 ml destilované vody.

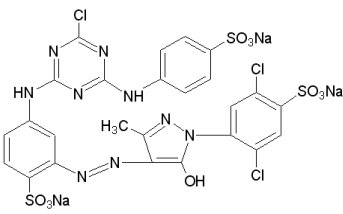
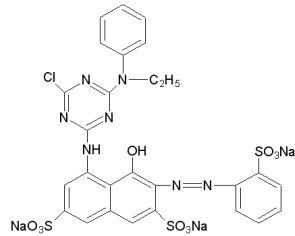
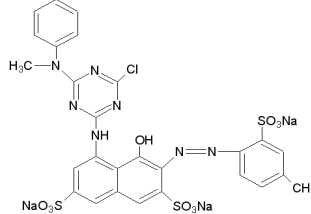
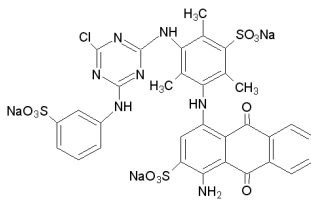
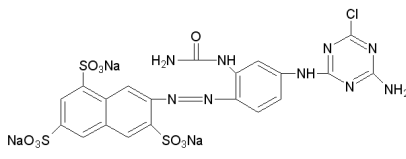
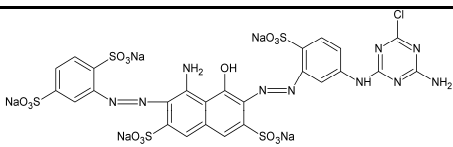
### **Příprava zásobního roztoku Ostazinové modři H2-G (OM H2-G)**

Zásobní roztok Ostazinové modři H2-G o molární hmotnosti 1025,5 g.mol<sup>-1</sup> byl připraven v kádince rozpuštěním 5,13 g barviva v 500 ml destilované vody (Struktura viz tab. 2).

### **Příprava zásobního roztoku Ostazinové žluti H-R (OŽ H-R)**

Ostazinová žlut' H-R o molární hmotnosti 742 g.mol<sup>-1</sup> obsahuje cca 33 % barviva a cca 67 % solí (Struktura viz tab. 2). Roztok byl připraven rozpuštěním 11,13 g barviva v 500 ml destilované vody.

**Tabulka 2** Struktury monochlortriazinových reaktivních azobarviv

Barvivo (zkratka) Dodavatel	CAS	C.I., C.I. No.	Mr	Struktura
<p><b>3xSO<sub>3</sub>Na</b> Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (CBY) Sigma-Aldrich</p>	50662-99-2	18972	872,97	
<p><b>3xSO<sub>3</sub>Na</b> Ostazinová červeně H-B (OČ H-B) Synthesia</p>	72829-25-5	Reactive Red 24:1, 18208:1	804,45	
<p><b>3xSO<sub>3</sub>Na</b> Ostazinová červeně H-3B (OČ H-3B) Synthesia</p>	73816-74-7	Reactive Red 45:1, 18209:1	771,5	
<p><b>3xSO<sub>3</sub>Na</b> Ostazinová modř H-3R (OM H-3R) Synthesia</p>	72214-18-7	Reactive Blue 49, 621526	884,45	
<p><b>3xSO<sub>3</sub>Na</b> Ostazinová žlutě H-R (OŽ H-R) Synthesia</p>	70161-14-7	Reactive Orange 12, 13248	742	
<p><b>5xSO<sub>3</sub>Na</b> Ostazinová modř H2-G (OM H2-G) Synthesia</p>	68259-02-9	Reactive Black 39, 20507	1025,5	

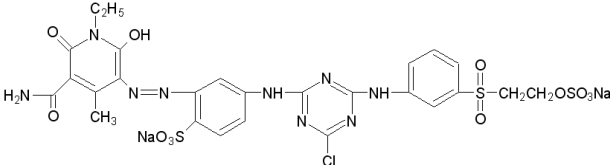


### 2.1.3 Příprava 0,01M roztoku monochlorotriazinového vinylsulfonového reaktivního azobarviva

#### Příprava zásobního roztoku Ostazinové žluti V-4G (OŽ V-4G)

Roztok byl připraven rozpuštěním 4,17 g Ostazinové žluti V-4G o molární hmotnosti 833,45 g.mol<sup>-1</sup> v 500 ml destilované vody (Struktura viz tab. 3).

**Tabulka 3** Struktura monochlorotriazinového vinylsulfonového reaktivního azobarviva

Barvivo (zkratka)	CAS	C.I.	Mr	Struktura
2xSO <sub>3</sub> Na				
Ostazinová žluť V-4G (OŽ V-4G)	84000-63-5	Reactive Yellow 186	833,45	
Synthesia				

### 2.1.4 Příprava 0,01M roztoků dichlorotriazinových reaktivních barviv

#### Příprava zásobního roztoku Procion Red MX-5B (PR MX-5B)

Procion Red MX-5B o molární hmotnosti 615,34 g.mol<sup>-1</sup> obsahuje 40 % barviva a 60 % solí (Struktura viz tab. 4). Roztok byl připraven rozpuštěním 7,7 g barviva v 500 ml destilované vody.

#### Příprava zásobního roztoku Reactive Blue 4 resp. Procion Blue MX-R (RB4)

Reactive Blue 4/ Procion Blue MX-R o molární hmotnosti 637,43 g.mol<sup>-1</sup> obsahuje 40 % barviva a 60 % solí (Struktura viz tab. 4). Roztok byl připraven rozpuštěním 7,97 g barviva v 500 ml destilované vody.

### Příprava zásobního roztoku Reactive Red 120 (RR120)

Reactive Red 120 o molární hmotnosti  $1469 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  obsahuje 60 % barviva a 40 % soli (Struktura viz tab. 4). Roztok byl připraven rozpuštěním 12,25 g Reactive Red 120 v 500 ml destilované vody

**Tabulka 4** Struktury dichlortriazinových reaktivních barviv

Barvivo (zkratka) Dodavatel	CAS	C.I. No.	Mr	Typ barviva	Struktura
$2x\text{SO}_3\text{Na}$ Procion Red MX-5B (PR MX-5B) Sigma-Aldrich	17804-49-8	20195	615,34	Studené reaktivní azobarvivo	
$2x\text{SO}_3\text{Na}$ Reactive Blue 4 resp. Procion Blue MX-R (RB4) Sigma-Aldrich	13324-20-4	61205	637,43	Studené reaktivní barvivo	
$6x\text{SO}_3\text{Na}$ Reactive Red 120 (RR120) Sigma-Aldrich	61951-82-4	292775	1469	Horké reaktivní azobarvivo	

## 2.1.5 Příprava 0,01M roztoků vinylsulfonových reaktivních barviv

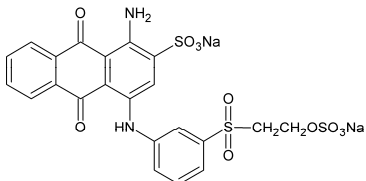
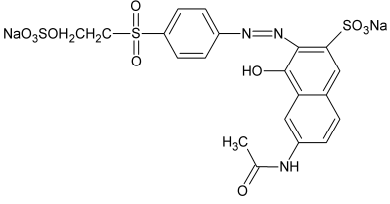
### Příprava zásobního roztoku Remazol Brilliant Blue R (RBBR)

Remazol Brilliant Blue R o molární hmotnosti  $626,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  obsahuje 50 % barviva a 50 % solí (Struktura viz tab. 5). Roztok byl připraven rozpuštěním 6,27 g barviva v 500 ml destilované vody.

### Příprava zásobního roztoku Reactive Orange 16 (RO16)

Reactive Orange 16 o molární hmotnosti  $617,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  obsahuje 50 % barviva a 50 % solí (Struktura viz tab. 5). Roztok byl připraven rozpuštěním 6,18 g barviva v 500 ml destilované vody.

**Tabulka 5** Struktury vinylsulfonových reaktivních barviv

Barvivo (zkratka) Dodavatel	CAS	C.I. No.	Mr	Typ barviva	Struktura
2xSO <sub>3</sub> Na Remazol Brilliant Blue R (RBBR) Sigma-Aldrich	2580-78-1	61200	626,54	Reaktivní barvivo	
2xSO <sub>3</sub> Na Reactive Orange 16 (RO16) Sigma-Aldrich	12225-83-1	17757	617,54	Reaktivní azobarvivo	

## 2.1.6 Příprava 0,01M roztoku divinylsulfonového reaktivního barviva

### Příprava zásobního roztoku Reactive Black 5 (RB5)

Reactive Black 5 o molární hmotnosti  $991,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  obsahuje 55 % barviva a 45 % soli (Struktura viz tab. 6). Roztok byl připraven rozpuštěním 9,02 g Reactive Black 5 v 500 ml destilované vody.

**Tabulka 6** Struktura divinylsulfonového reaktivního barviva

Barvivo (zkratka)	CAS	C.I. No.	Mr	Struktura
4xSO <sub>3</sub> Na Reactive Black 5 (RB5) Sigma-Aldrich	17095-24-8	20505	991,82	

## 2.2 Příprava zásobních roztoků iontových kapalin

### 2.2.1 Příprava roztoků fosfoniových iontových kapalin

#### Příprava 0,1M roztoku ethyltrifenylfosfonium-bromidu (EtPh<sub>3</sub>PBr)

Roztok byl připraven rozpuštěním 9,28 g EtPh<sub>3</sub>PBr o molární hmotnosti  $371,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  v 250 ml destilované vody (Struktura viz tab. 7).

#### Příprava 0,1M roztoku tetrabutylfosfonium-chloridu (Bu<sub>4</sub>PCl)

Roztok byl připraven rozpuštěním 7,37 g Bu<sub>4</sub>PCl o molární hmotnosti  $294,89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  v 250 ml destilované vody (Struktura viz tab. 7).

### **Příprava 0,01M a 0,05M roztoku tetrafenylfosfonium-bromidu ( $\text{Ph}_4\text{PBr}$ )**

#### Příprava 0,01M roztoku $\text{Ph}_4\text{PBr}$

Roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 1,05 g  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  o molární hmotnosti  $419,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  v destilované vodě a doplněním destilovanou vodou po rysku na celkový objem roztoku 250 ml.

#### Příprava 0,05M roztoku $\text{Ph}_4\text{PBr}$

Roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 5,24 g  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  v 250 ml destilované vody (Struktura viz tab. 7).

### **Příprava 0,01M roztoku tributylhexadecylfosfonium-bromidu ( $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$ )**

Roztok byl připraven rozpuštěním 1,27 g  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  o molární hmotnosti  $507,67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  v 250 ml destilované vody (Struktura viz tab. 7).

### **Příprava 0,01M a 0,1M roztoku tributyltetradecylfosfonium-chloridu ( $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$ )**

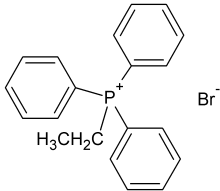
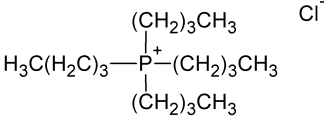
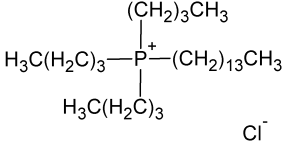
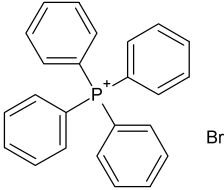
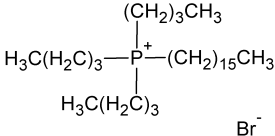
#### Příprava 0,01M roztoku $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$

Roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 1,1 g  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  o molární hmotnosti  $432,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  v 250 ml destilované vody.

#### Příprava 0,1M roztoku $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$

Roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 10,9 g  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  v 250 ml destilované vody (Struktura viz tab. 7).

**Tabulka 7** Struktury fosfoniových ILs

$R_4P^+X^-$ (Dodavatel)	CAS	Mr	Struktura
EtPh <sub>3</sub> PBr (Sigma-Aldrich)	1530-32-1	371,26	
Bu <sub>4</sub> PCl (Fluka)	2304-30-5	294,89	
Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl (Fluka)	81741-28-8	432,15	
Ph <sub>4</sub> PBr (Merck)	2751-90-8	419,29	
Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr (Merck)	14937-45-2	507,67	

### Trihexyltetradecylfosfonium-chlorid (Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl)

Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl byl navažován přímo do reakční nádoby, ve kterém bylo prováděno srážení barviv, do reakční směsi byl dávkován dle výpočtů (8), (9), (11), (Struktura viz tab. 8).

### Tetraoktylfosfonium-bromid (O<sub>4</sub>PBr)

O<sub>4</sub>PBr byl navažován přímo do reakční nádoby, ve kterém bylo prováděno srážení barviv, do reakční směsi byl dávkován dle výpočtů (8), (9), (11), (Struktura viz tab. 8).

**Tabulka 8** Struktury fosfoniových ILs

$R_4P^+X^-$ (Dodavatel)	CAS	Mr	Struktura
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl (Fluka)	258864-54-9	519,31	$\begin{array}{c} \text{(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C(H}_2\text{C)}_5\text{---P}^+\text{---(CH}_2\text{)}_{13}\text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}^- \\ \text{(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_3 \end{array}$
O <sub>4</sub> PBr (Merck)	23906-97-0	563,78	$\begin{array}{c} \text{(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C(H}_2\text{C)}_7\text{---P}^+\text{---(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3 \\   \\ \text{Br}^- \\ \text{(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3 \end{array}$

## 2.2.2 Příprava roztoků amoniových iontových kapalin

### Aliquat 336

Aliquat 336 byl navažován přímo do reakční nádoby, ve kterém bylo prováděno srážení barviv, do reakční směsi byl dávkován dle výpočtů (8), (9), (11), (Struktura viz tab. 9).

### 1-methyl-3-oktylimidazolium-chloridu (OMIMCl)

OMIMCl byl navažován přímo do reakční nádoby, ve kterém bylo prováděno srážení barviv, do reakční směsi byl dávkován dle výpočtů (8), (9), (11), (Struktura viz tab. 9).

### Příprava 0,1M roztoku *N*-alkyl-*N,N*-dimethyl-*N*-benzylammonium-chloridu

#### (AlkdiMeBzNCl)

Roztok byl připraven v kádince rozpuštěním 8,49 g AlkdiMeBzNCl o molární hmotnosti 339,45 g.mol<sup>-1</sup> v 250 ml destilované vody (Struktura viz tab. 9).

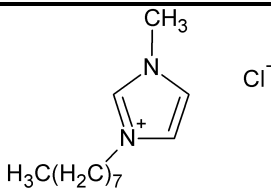
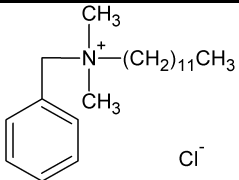
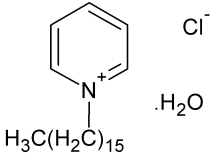
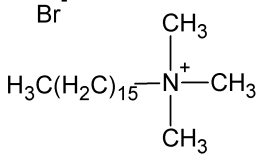
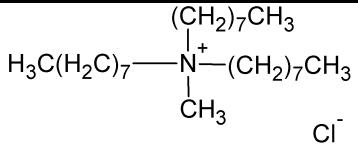
### Příprava 0,1M roztoku 1-cetylpyridinium-chloridu (C<sub>16</sub>PyCl)

Roztok byl připraven v kádince rozpuštěním 8,95 g C<sub>16</sub>PyCl o molární hmotnosti 358 g.mol<sup>-1</sup> v 250 ml destilované vody (Struktura viz tab. 9).

### Příprava 0,01M roztoku hexadecyltrimethylamonium-bromidu (C<sub>16</sub>Me<sub>3</sub>NBr)

Roztok byl připraven v kádince rozpuštěním 0,91 g C<sub>16</sub>Me<sub>3</sub>NBr o molární hmotnosti 364 g.mol<sup>-1</sup> v 250 ml destilované vody (Struktura viz tab. 9).

**Tabulka 9** Struktury amoniových IL

R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (Dodavatel)	CAS	Mr	Struktura
OMIMCl (Fluka)	64697-40-1	230,78	
AlkdiMeBzNCl (Merck)	85409-22-9	339,45	
C <sub>16</sub> PyCl (Merck)	6004-24-6	358	
C <sub>16</sub> Me <sub>3</sub> NBr (Acrós)	57-09-0	364	
Aliquat 336 (Sigma-Aldrich)	63393-96-4	404,17	



### 2.2.3 Příprava směsných roztoků fosfoniových iontových kapalin s anorganickými kouagulanty

#### **Příprava směsného vodného roztoku obsahujícího 0,01M tributylhexadecylfosfonium-bromidu ( $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$ ) a 0,1M síranu hlinitého**

Směsný roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 2,54 g  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  o molární hmotnosti  $507,67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Struktura viz tab. 7) ve vodném roztoku 10 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  o molární hmotnosti  $666,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a doplněním na celkový objem 500 ml přidavkem destilované vody.

#### **Příprava směsného vodného roztoku obsahujícího 0,01M tributylhexadecylfosfonium-bromidu ( $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$ ) a 0,1M síranu hlinitého**

Směsný roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 2,54 g  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  o molární hmotnosti  $507,67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Struktura viz tab. 7) ve vodném roztoku 13,33 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  o molární hmotnosti  $666,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a doplněním na celkový objem 500 ml přidavkem destilované vody.

#### **Příprava 0,4M vodného roztoku síranu železitého**

Směsný roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 56,2 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  o molární hmotnosti  $562 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  v 250 ml destilované vody.

### 2.2.4 Příprava směsných roztoků amoniových iontových kapalin s anorganickými koagulanty

#### **Příprava směsného vodného roztoku obsahujícího 0,1M *N*-alkyl-*N,N*-dimethyl-*N*-benzylammonium-chloridu ( $\text{AlkdiMeBzNCl}$ ) a 0,1M síranu hlinitého**

Směsný roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 16 g  $\text{AlkdiMeBzNCl}$  o molární hmotnosti  $320 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ve vodném roztoku 133,28 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  o molární hmotnosti  $666,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a doplněním na celkový objem 500 ml přidavkem destilované vody.

**Příprava směsného vodného roztoku obsahujícího 0,1M *N*-alkyl-*N,N*-dimethyl-*N*-benzylammonium-chloridu (AlkdiMeBzNCl) a 0,4M síranu železitého**

Směsný roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 16 g AlkdiMeBzNCl o molární hmotnosti  $320 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ve vodném roztoku 112,4 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  o molární hmotnosti  $562 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a doplněním na celkový objem 500 ml přidavkem destilované vody.

**Příprava směsného vodného roztoku obsahujícího 0,05M Di-*n*-decyldimethylammonium-bromidu (DiDDiMeABr) a 0,1M síranu hlinitého**

Směsný roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 12,7 g DiDDiMeABr o molární hmotnosti  $406,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ve vodném roztoku 133,28 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  o molární hmotnosti  $666,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a doplněním na celkový objem 500 ml přidavkem destilované vody.

**Příprava směsného vodného roztoku obsahujícího 0,1M benzyl(dimethyl)stearylammonium-chloridu (BdMeSACl) a 0,1M síranu hlinitého**

Směsný roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 24,56 g BdMeSACl o molární hmotnosti  $442,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ve vodném roztoku 133,28 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  o molární hmotnosti  $666,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a doplněním na celkový objem 500 ml přidavkem destilované vody.

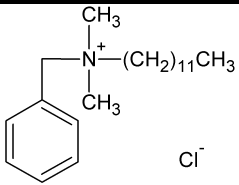
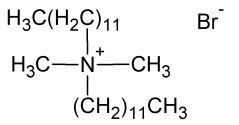
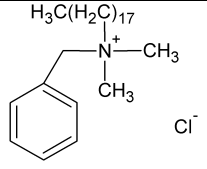
**Příprava směsného vodného roztoku obsahujícího 0,1M benzyl(dimethyl)stearylammonium-chloridu (BdMeSACl) a 0,4M síranu železitého**

Směsný roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 24,56 g BdMeSACl o molární hmotnosti  $442,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ve vodném roztoku 112,4 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  o molární hmotnosti  $562 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a doplněním na celkový objem 500 ml přidavkem destilované vody.

**Příprava 0,1M vodného roztoku síranu hlinitého**

Směsný roztok byl připraven v odměrné baňce rozpuštěním 66,41 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$  o molární hmotnosti  $666,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  v 250 ml destilované vody.

**Tabulka 10** Struktury amoniových ILs použitých k přípravě jejich směsných roztoků s anorganickými koagulanty

$R_4N^+X^-$ (Dodavatel)	CAS	Mr	Struktura
AlkdiMeBzNCl (Merck)	85409-22-9	339,45	
DiDDiMeABr (Sigma-Aldrich)	3282-73-3	406,54	
BdMeSACl (Sigma-Aldrich)	206752-43-4	442,16	

### 2.3 Přístrojové vybavení

- Předvážky KERN EW(440 – 33N)s váživostí 4200 g a přesností 0,01 g
- Spektrofotometr Libra
- Spektrofotometr DR 2800, od firmy Hach – Lange
- Termostat LT 200, od firmy Hach – Lange
- Elektromagnetická míchadla firmy Hach – Lange
- Elektromagnetická míchadla IKA RH basic KT/C
- Teflonová míchadélka
- Zábrusové zátky
- Odměrné válce 25 ml, 50 ml, 100 ml, 150 ml
- Odměrné baňky 10 ml, 25 ml, 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml
- Kádinky 100 ml, 150 ml, 250 ml, 400 ml, 600 ml
- Mikropipeta o rozsahu 10-100  $\mu$ l
- Pipety 1 ml, 2 ml, 5 ml
- Lžička

- Filtrační papír
- Dělicí nálevka
- Nálevky

### 2.3.1 Popis přístrojového vybavení

Při měření absorbancí, ať již zásobních roztoků barviv, tak získaných filtrátů po jejich srážení iontovými kapalinami, byl využit spektrofotometr DR 2800 firmy Hach–Lange (viz obr. 6). Měření lze provádět ve viditelné oblasti elektromagnetického spektra v rozmezí vlnových délek 340 – 900 nm [83].



**Obrázek 7** Spektrofotometr DR 2800 [83]

Po srážení studovaných barviv s vybranými tetrasubstituovanými fosfoniovými/amoniiovými solemi byly u vybraných vzorků filtrátů navíc měřeny parametry  $CHSK_{Cr}$ . Pro mineralizaci vzorků měřených s použitím kyvetových testů firmy Hach–Lange byl využit LT 200 mineralizátor se dvěma bloky (viz obr. 7) od společnosti Hach–Lange, jež obsahuje 2 nezávisle regulovatelné topné bloky s oddělenými ochrannými kryty, levý blok má otvory 15x13 mm, pravý blok disponuje otvory 6x13 mm a 4x20 mm. Nastavení teploty je možné mezi 37 °C a 150 °C v krocích po 1 °C, nastavení času mezi 1 a 480 minutami.



### **Thermostat LT 200**

**Obrázek 8** Mineralizátor LT 200 se 2 bloky [83]

Parametry BSK<sub>5</sub> byly měřeny zařízením zahrnujícím HQ430d stolní multimetr s možností měření obsahu rozpuštěného kyslíku vybavený potřebnou sondou (viz obr. 8) a potřebné příslušenství (BSK<sub>5</sub> souprava) a činidla (BSK<sub>5</sub> živiny, inhibitor nitrifikace, BSK<sub>5</sub> inokulum).



**Obrázek 9** HQ430d stolní multimetr 1-vstupový se stojanem pro 3 sondy se sondou rozp. kyslíku (LDO)

Parametry AOX byly získávány u vybraných vzorků analyzátozem AOX Multi X 2500. Obsah fosforu ve vybraných filtrátech ze srážení barviv kvartérními fosfoniovými solemi a zásobní roztoky ILs byl stanovován metodou ICP-OES.

NMR spektra jednotlivých sloučenin byla měřena v deuterovaných rozpouštědlech ( $\text{CDCl}_3$  nebo  $\text{DMSO-d}_6$ ) v 5 mm kyvetách při teplotě cca 295 K na přístroji Bruker Ascend™ 500 v pulzním módu s Fourierovou transformací.  $^1\text{H}$  (500,13 MHz) a  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (125,76 MHz), NMR spektra byla měřena v pětimilimetrové širokopásmové kapalným dusíkem chlazené kryosondě Prodigy se Z-gradientem.

Hodnoty  $^1\text{H}$  chemických posunů byly vztaženy k residuálním signálům deuterovaných rozpouštědel  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta(^1\text{H}) = 7,27$  ppm) nebo  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta(^1\text{H}) = 2,50$  ppm). Hodnoty  $^{13}\text{C}$  chemických posunů byly vztaženy k signálům použitých deuterovaných rozpouštědel  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta(^{13}\text{C}) = 77,2$  ppm) nebo  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta(^{13}\text{C}) = 39,5$  ppm). Kladné hodnoty chemických posunů označují posun k nižšímu poli vzhledem ke standardu.

## 2.4 Srážení solí vybraných barviv s $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$

### Obecný postup

V následujících experimentech byla vybraná kyselá barviva z vodných roztoků odstraňována srážením pouze s pomocí vybraných tetrasubstituovaných amoniových a fosfoniových solí. Použita byla následující reaktivní barviva, a to Ostazinová žluť H-R, Reactive Orange 16, Ostazinová červeň H-3B, Procion Red MX-5B, Reactive Red 120, Ostazinová modř H2-G a Reactive Black 5 a kyselá azobarviva Acid Yellow 17 a Mordant Blue 9.

Do kádinky byl odměřen daný objem 0,01M roztoku barviva. Jednotlivá barviva mají ve svých molekulách vázán odpovídající počet  $SO_3^-$  skupin dle struktur uvedených v tabulkách (viz kap. 2.1, Příprava 0,01M roztoků barviv). Podle vzorů výpočtů 1 a 2 (dle výpočtů (8), (9), (10), (11)) byl k roztoku barviva přidán vypočtený objem iontové kapaliny.

Vybrány byly následující tetrasubstituované fosfoniové a amoniové soli (viz kap. 2.2, Příprava roztoků iontových kapalin): tetrabutylfosfonium-chlorid, tributyltetradecylfosfonium-chlorid, tributylhexadecylfosfonium-bromid, tetrafenylfosfonium-bromid, ethyltrifenylfosfonium-bromid, tetraoktylfosfonium-bromid, trihexyltetradecylfosfonium-chlorid, Aliquat 336, hexadecyltrimethylamonium-bromid, *N*-alkyl-*N,N*-dimethyl-*N*-benzyl-ammonium-chlorid, 1-cetylpyridinium-chlorid a 1-methyl-3-oktylimidazolium-chlorid.

Objem roztoku byl vždy doplněn destilovanou vodou na celkový objem 100 ml. Takto vzniklá směs se nechala v kádince přikryté hodinovým sklem volně míchat přes noc s intenzitou 300 ot/min. Po uplynutí reakční doby byla směs zfiltrována přes Büchnerovu nálevku. V případě dobré separovatelnosti sraženiny byl u vybraných experimentů na filtračním papíře separovaný iontový pár tvořený filtrační koláč vysušen na vzduchu a převeden do lékovky. Pokud se při interakci vodného roztoku barviva s iontovou kapalinou tvořila nerozpustná olejovitá vrstva, byla provedena separace vodné fáze v dělicí nádobě.

V tab. 18 a 24 byla měřena absorbance v závislosti na čase u vybraných roztoků barviv, a to konkrétně u 0,0025M AY17 a 0,0025M RO16 srážením s Aliquatem 336. Do 1000 ml kádinky bylo předloženo 4,3 g Aliquatu 336 (10 mmol) a 10 ml 1-oktanolu. K této směsi bylo přidáno 500 ml výše připraveného barviva. Roztok byl míchán o intenzitě 480 ot./min a v čase *t* bylo odebráno 10 ml vzorku, který byl zfiltrován přes skládaný filtr. U odebraných vzorků byla měřena absorbance [109].

Pro určení účinnosti procesu odstraňování byla získána přesná koncentrace barviva po vysrážení, podle vzoru výpočtu 3 (dle výpočtu (12)), proměřením absorbance v absorpčním maximu separovaného barviva ve viditelné oblasti spektra (viz tab. 11, 12) na spektrofotometru DR 2800 (viz obr. 7). U vybraných vzorků vodných filtrátů byly navíc změřeny parametry CHSK<sub>Cr</sub>, AOX a BSK<sub>5</sub>, jež jsou uvedeny spolu s výslednými grafy účinnosti odstranění barviv srážením R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> resp. R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> v kap. 3 Výsledky a diskuze.

**Vzor výpočtu 1:** (Srážení 50 ml 0,01M Ostazinové modři H2-G s 0,1M Bu<sub>4</sub>PCl)

$$n_{\text{barviva}} = c_{\text{barviva}} \cdot V_{\text{barviva}} = 0,01 \cdot 0,05 = 0,0005 \text{ mol} = \underline{0,5 \text{ mmol}} \quad (8)$$

$$n = n_{\text{barviva}} \cdot n_{\text{poč.SO3skup.}} = 0,5 \cdot 5 = \underline{2,5 \text{ mmol}} \quad (9)$$

$$V_{\text{Bu}_4\text{P}^+\text{Cl}^-} = \frac{n}{c} = \frac{2,5}{0,1} = \underline{25 \text{ ml}} \quad (10)$$

**Vzor výpočtu 2:** (Srážení 50 ml 0,01M Ostazinové modři H2-G s Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl)

$$n_{\text{barviva}} = c_{\text{barviva}} \cdot V_{\text{barviva}} = 0,01 \cdot 0,05 = 0,0005 \text{ mol} = \underline{0,5 \text{ mmol}} \quad (8)$$

$$n = n_{\text{barviva}} \cdot n_{\text{poč.SO3skup.}} = 0,5 \cdot 5 = \underline{2,5 \text{ mmol}} \quad (9)$$

$$V_{\text{THTDPCl}} = n_{\text{barviva}} \cdot M_{\text{THTDPCl}} = 2,5 \cdot 519,31 = \underline{1,3 \text{ g}} \quad (11)$$

**Vzor výpočtu 3:**

$$c_x = \frac{A_x \cdot \frac{c_{st}}{\text{ředění}}}{A_{st}} \cdot \text{ředění} \quad (12)$$

c<sub>x</sub> koncentrace barviva po vysrážení kationaktivním činidlem

A<sub>x</sub> absorbance barviva po vysrážení

c<sub>st</sub> koncentrace zásobního roztoku barviva

A<sub>st</sub> absorbance zásobního roztoku barviva



**Vzor výpočtu 4:**

Obsah fosforu v 0,1M roztoku  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  byl vypočítán: (13)

294,89 g  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  obsahuje.....30 g P

(294,89 g\*0,1 M)  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  obsahuje.....x g P

x= 3 g P

Z výše uvedeného výpočtu vyplývá, že by teoreticky mělo být v 1 litru 0,1M obsaženo 3000 mg fosforu. V 0,1M roztoku  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  byl zjištěn obsah fosforu 3093 mg/l pomocí ICP-OES.

**Absorbance vodných roztoků barviv o koncentraci 0,01M v oblasti jejich absorpčního maxima ve viditelném spektru na spektrofotometru DR 2800**

**Tabulka 11** Absorbance roztoků 0,01M barviv v oblasti jejich absorpčního maxima ve viditelném spektru

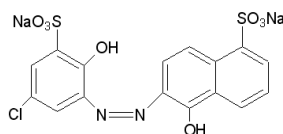
<b>Barvivo</b>	<b>Zkratka barviva</b>	<b><math>\lambda_{\text{max}}</math> [nm]</b>	<b>Absorbance</b>	<b>Ředění</b>
Mordant Blue 9	MB9	516	0,250	1000x
Acid Yellow 17	AY17	400	0,289	1000x
Procion Red MX-5B	PR MX-5B	513; 537	0,403; 0,405	1000x
Reactive Orange 16	RO16	492	0,417	1000x
Remazol Brilliant Blue R	RBBR	592	0,825	100x
Ostazinová červeň H-3B	OČ H-3B	544;520	0,294;0,290	1000x
Ostazinová žluť H-R	OŽ H-R	415	0,494	1000x
Ostazinová žluť V-4G	OŽ V-4G	427	0,646	250x
Reactive Blue 4	RB4	597	0,483	100x
Cibacron Brilliant Yellow 3G-P	CBY	403	0,272	500x
Ostazinová červeň H-B	OČ H-B	532	0,813	250x
Ostazinová modř H-3R	OM H-3R	587; 625	0,289; 0,286	500x
Reactive Black 5	RB5	596	0,491	1000x
Ostazinová modř H2-G	OM H2-G	610	0,371	1000x
Reactive Red 120	RR120	511	0,704	1000x

**Absorbance vodných roztoků hydrolyzovaných barviv o koncentraci 0,01M v oblasti jejich absorpčního maxima ve viditelném spektru na spektrofotometru DR 2800**

**Tabulka 12** Absorbance roztoků hydrolyzovaných 0,01M barviv oblasti jejich absorpčního maxima ve viditelném spektru

Hydrolyzované barvivo	Zkratka	$\lambda_{\max}$ [nm]	Absorbance	Ředění
<b>hydr. barviva</b>				
Acid Yellow 17	hAY17	389	0,262	1000x
Reactive Orange 16	hRO16	492	0,252	1000x
Remazol Brilliant Blue R	hRBBR	600	0,294	100x
Ostazinová žluť H-R	hOŽ H-R	425	0,427	1000x
Reactive Black 5	hRB5	597	0,459	1000x
Ostazinová modř H2-G	hOM H2-G	610	0,390	1000x

### 2.4.1 Studium srážení Mordant Blue 9 (2xSO<sub>3</sub>Na)



#### Studium srážení 0,01M Mordant Blue 9 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

**Tabulka 13** Srážení 0,01M MB9 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M Bu <sub>4</sub> PCl	50	10	96	fialové	0,717/100x	s (červ.)	43
0,01M Ph <sub>4</sub> PBr	25	50	95	fialové	0,325/10x	s (fial.)	97,4
0,1M EtPh <sub>3</sub> PBr	50	10	99	fialové	0,825/100x	deht. (fial.)	34
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	25	50	99	fialové	0,341/50x	*	73
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	25	50	99	fialové	0,592/100x	*	5

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby      V = 400 ml    h = 13 cm    d = 7 cm

doba míchání                      t=24 hod

válcové míchadélko hladké    l = 4 cm      d = 0,8 cm

**Tabulka 14** Srážení 0,01M MB9 s  $R_4P^+X^-$ 

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4P^+X^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
$O_4PBr$	50	0,56	99	fialové	0,216/100x	deht. (fial.)	82,7
$Hex_3C_{14}PCl$	50	0,52	96	fialové	0,366/100x	deht. (fial.)	70,7

rozměry reakční nádoby  $V = 400$  ml  $h = 13$  cm  $d = 7$  cm

doba míchání  $t = 24$  hod

válcové míchadélko hladké  $l = 4$  cm  $d = 0,8$  cm

**Studium srážení 0,01M Mordant Blue 9 s  $R_4N^+X^-$** **Tabulka 15** Srážení 0,01M MB9 s  $R_4N^+X^-$ 

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	10	95	fialové	0,28/100x	s (fial.)	77,6
0,1M $C_{16}PyCl$	50	10	96	fialové	0,234/200x	s (fial.)	62,6
0,01M $C_{16}Me_3NBr$	25	50	95	fialové	0,162/50x	s (vín.)	87

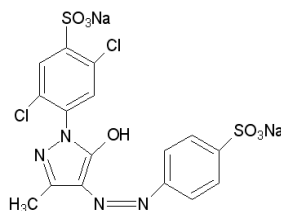
$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	50	0,23	98	fialové	0,925/100x	s (červ.)	26
Aliquat 336	50	0,4	94	fialové	0,498/50x	deht. (fial.)	80

rozměry reakční nádoby  $V = 400$  ml  $h = 11$  cm  $d = 9$  cm

doba míchání  $t = 22$  hod

válcové míchadélko hladké  $l = 4$  cm  $d = 0,8$  cm

## 2.4.2 Studium srážení Acid Yellow 17 (2xSO<sub>3</sub>Na)



### Studium srážení 0,01M Acid Yellow 17 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

Tabulka 16 Srážení 0,01M AY17 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M Bu <sub>4</sub> PCl	50	10	96	žluté	0,629/200x	*	13
0,01M Ph <sub>4</sub> PBr	25	50	99	žluté	0,557/100x	*	23
0,1M EtPh <sub>3</sub> PBr	50	10	99	žluté	0,607/200x	*	16
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	25	50	99	žluté	0,535/50x	deht. (žluté)	63
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	25	50	99	žluté	0,445/100x	*	38

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
O <sub>4</sub> PBr	50	0,56	99	žluté	0,672/100x	deht. (žluté)	53,5
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	0,52	96	žluté	0,659/10x	deht. (žluté)	95,4

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby      V = 400 ml      h = 11 cm      d = 8,5 cm

doba míchání                      t=24 hod

válcové míchadélko hladké    l = 4,5 cm      d = 0,8 cm

### Studium srážení 0,01M Acid Yellow 17 s $R_4N^+X^-$

**Tabulka 17** Srážení 0,01M AY17 s  $R_4N^+X^-$

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	10	90	žluté	0,665/50x	*	77
0,1M $C_{16}PyCl$	50	10	88	žluté	0,601/50x	*	79,2
0,01M $C_{16}Me_3NBr$	25	50	82	žluté	0,526/50x	*	63,6

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	50	0,23	92	žluté	0,942/100x	*	34,8
Aliquat 336	50	0,41	92	žluté	0,789/50x	*	72,7

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 11 \text{ cm}$   $d = 9 \text{ cm}$

doba míchání  $t = 23 \text{ hod}$

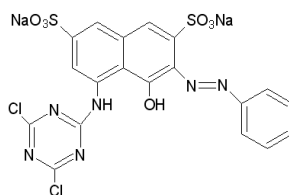
válcové míchadélko hladké  $l = 4 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

### Studium srážení 0,0025M Acid Yellow 17 s Aliquat 336

**Tabulka 18** Postupné srážení 0,0025M AY17 s Aliquat 336 zaznamenané v časech

čas (min)	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Účinnost (%)	čas (min)	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Účinnost (%)
0	0,59/250	-	40	0,055	99,96
5	0,4	99,73	45	0,039	99,97
10	0,109	99,93	55	0,051	99,96
15	0,102	99,93	65	0,035	99,98
20	0,048	99,96	75	0,042	99,97
25	0,056	99,96	90	0,044	99,97
30	0,031	99,98	105	0,055	99,96
35	0,043	99,97	120	0,042	99,97

### 2.4.3 Studium srážení Procion Red MX-5B (2xSO<sub>3</sub>Na)



#### Studium srážení 0,01M Procion Red MX-5B s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

Tabulka 19 Srážení 0,01M PR MX-5B s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/fedění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M Bu <sub>4</sub> PCl	50	10	99	červené	A <sub>513</sub> =0,906; A <sub>537</sub> =0,905/200x	*	10,3
0,01M Ph <sub>4</sub> PBr	25	50	90	červené	A <sub>513</sub> =0,416; A <sub>537</sub> =0,417/100x	*	58,8
0,1M EtPh <sub>3</sub> PBr	50	10	96	červené	A <sub>513</sub> =0,770; A <sub>537</sub> =0,773/200x	deht. (červ.)	23,6
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	25	50	96	červené	A <sub>513</sub> =0,533; A <sub>537</sub> =0,530/100x	deht. (červ.)	47,4
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	25	50	98	červené	A <sub>513</sub> =0,593; A <sub>537</sub> =0,595/50x	deht. (červ.)	70,6

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/fedění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
O <sub>4</sub> PBr	50	0,56	82	červené	A <sub>513</sub> =0,499; A <sub>537</sub> =0,502/100x	deht. (červ.)	75,2
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	0,52	96	červené	A <sub>513</sub> =0,473; A <sub>537</sub> =0,474/100x	deht. (červ.)	76,5

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby V = 250 ml h = 9,5 cm d = 7,5 cm

doba míchání t=20 hod

válcové míchadélko hladké l = 4 cm d = 0,8 cm

## Studium srážení 0,01M Procion Red MX-5B s $R_4N^+X^-$

**Tabulka 20** Srážení 0,01M PR MX-5B s  $R_4N^+X^-$

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po}}$ srážení/fedění	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	10	94	červené	$A_{513}=0,341$ ; $A_{537}=0,346/200x$	*	65,7
0,1M $C_{16}PyCl$	50	10	87	červené	$A_{513}=0,234$ ; $A_{537}=0,228/10x$	*	98,8
0,01M $C_{16}Me_3NBr$	25	50	82	růžové	$A_{513}=0,339$ ; $A_{537}=0,327$	*	99,7

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po}}$ srážení/fedění	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	50	0,23	90	červené	$A_{513}=0,546$ ; $A_{537}=0,558/200x$	*	45,3
Aliquat 336	50	0,41	93	červené	$A_{513}=0,339$ ; $A_{537}=0,344/200x$	deht. (červ.)	66,2

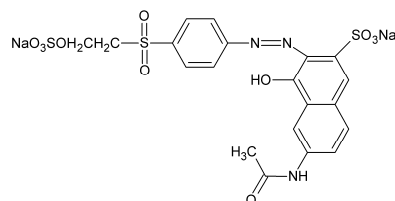
\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 11 \text{ cm}$   $d = 9 \text{ cm}$

doba míchání  $t = 24 \text{ hod}$

válcové míchadélko hladké  $l = 4 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

## 2.4.4 Studium srážení Reactive Orange 16 ( $2xSO_3Na$ )



### Studium srážení 0,01M Reactive Orange 16 s $R_4P^+X^-$

**Tabulka 21** Srážení 0,01M RO16 s  $R_4P^+X^-$

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4P^+X^-$ (ml)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M $Bu_4P^+Cl^-$	50	10	98	vínové	0,955/200x	*	8,4
0,01M $Ph_4P^+Br^-$	25	50	95	červené	0,338/100x	deht. (červ.)	67,6
0,1M $EtPh_3P^+Br^-$	50	10	99	červené	0,967/50x	deht. (červ.)	77
0,01M $Bu_3C_{14}P^+Cl^-$	25	50	97	červené	0,339/50x	deht. (červ.)	83,7
0,01M $Bu_3C_{16}P^+Br^-$	25	50	95	červené	0,395/100x	deht. (červ.)	62,1

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 11 \text{ cm}$   $d = 8,5 \text{ cm}$

doba míchání  $t = 20 \text{ hod}$

válcové míchadélko hladké  $l = 4,4 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

**Tabulka 22** Srážení 0,01M RO16 s  $R_4P^+X^-$

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4P^+X^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
$O_4P^+Br^-$	50	0,56	98	oranžové	0,196	deht. (červ.)	99,9
$Hex_3C_{14}P^+Cl^-$	50	0,52	98	růové	0,139	deht. (červ.)	99,9

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 11 \text{ cm}$   $d = 8,5 \text{ cm}$

doba míchání  $t = 20 \text{ hod}$

válcové míchadélko hladké  $l = 4,5 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$



## Studium srážení 0,01M Reactive Orange 16 s $R_4N^+X^-$

**Tabulka 23** Srážení 0,01M RO16 s  $R_4N^+X^-$

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po}}$ srážení/ředění	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	10	85	červené	0,409/100x	deht. (červ.)	91
0,1M $C_{16}PyCl$	50	10	90	červené	0,507/50x	deht. (červ.)	66,1
0,01M $C_{16}Me_3NBr$	25	50	89	červené	0,296/25x	deht. (červ.)	80,4

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po}}$ srážení/ředění	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	50	0,23	68	červené	0,707/100x	*	92,9
Aliquat 336	50	0,41	90	červené	0,75/25x	deht. (červ.)	87,8

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 11 \text{ cm}$   $d = 9 \text{ cm}$

doba míchání  $t = 24 \text{ hod}$

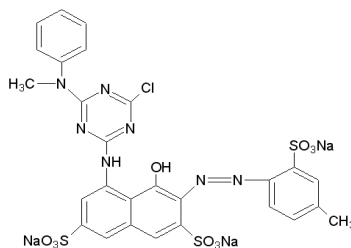
válcové míchadélko hladké  $l = 4 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

## Studium srážení 0,0025M Reactive Orange 16 s OMIMCl

**Tabulka 24** Postupné srážení 0,0025M RO16 s Aliquat 336 zaznamenané v časech

čas (min)	$A_{\text{filtrátu po}}$ srážení/ředění	Účinnost (%)	čas (min)	$A_{\text{filtrátu po}}$ srážení/ředění	Účinnost (%)
0	0,63/250	-	45	0,133	99,92
5	0,46/250	27	55	0,132	99,92
10	0,59/100x	64	65	0,133	99,92
15	0,31/100x	80	75	0,131	99,92
20	0,3/25x	95	90	0,128	99,92
25	0,18/10x	98,9	105	0,131	99,92
30	0,338	99,8	120	0,135	99,92
35	0,156	99,9	180	0,117	99,93
40	0,148	99,9	240	0,112	99,93

## 2.4.5 Studium srážení Ostazinové červeni H-3B (3xSO<sub>3</sub>Na)



### Studium srážení 0,01M Ostazinové červeni H-3B s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

Tabulka 25 Srážení 0,01M OČ H-3B s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučenéh o IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M Bu <sub>4</sub> PCl	50	15	86	červené	A <sub>520</sub> =0,144; A <sub>544</sub> =0,143/1000x	s (červ.)	0
0,01M Ph <sub>4</sub> PBr	20	60	99	červené	A <sub>520</sub> =0,436; A <sub>544</sub> =0,443/10x	*	92,3
0,1M EtPh <sub>3</sub> PBr	50	15	99	červené	A <sub>520</sub> =0,626; A <sub>544</sub> =0,630/100x	deht. (červ.)	56
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	20	60	99	růžové	A <sub>520</sub> =0,441; A <sub>544</sub> =0,433/50x	*	61,8
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	20	60	99	růžové	A <sub>520</sub> =0,244; A <sub>544</sub> =0,249/25x	deht. (červ.)	89,2

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučenéh o IP	Účinnost odstranění barviva (%)
O <sub>4</sub> PBr	50	0,85	99	růžové	A <sub>520</sub> =0,702; A <sub>544</sub> =0,712/100x	deht. (červ.)	50,5
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	0,78	91	bezbarvé	A <sub>520</sub> =0,008; A <sub>544</sub> =0,009	deht. (červ.)	99,99

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby    V = 400 ml    h = 13 cm    d = 7 cm

doba míchání    t=24 hod

válcové míchadélko hladké    l = 4,5 cm    d = 0,8 cm

## Studium srážení 0,01M Ostazinové červeni H-3B s $R_4N^+X^-$

Tabulka 26 Srážení 0,01M OČ H-3B s  $R_4N^+X^-$

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po}}^{\text{srážení/ředění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	15	87	růžové	$A_{520}=0,515;$ $A_{544}=0,573$	deht. (červ.)	99,6
0,1M $C_{16}PyCl$	50	15	95	červené	$A_{520}=0,321;$ $A_{544}=0,312/25x$	s (červ.)	94,3
0,01M $C_{16}Me_3NBr$	25	75	99	červené	$A_{520}=0,255;$ $A_{544}=0,248/50x$	deht. (červ.)	82,3

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po}}^{\text{srážení/ředění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	50	0,35	90	červené	$A_{520}=0,527;$ $A_{544}=0,538/100$ x	*	30
Aliquat 336	50	0,61	90	růžové	$A_{520}=0,386;$ $A_{544}=0,407$	deht. (červ.)	99,7

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 11 \text{ cm}$   $d = 9 \text{ cm}$

doba míchání  $t=22 \text{ hod}$

válcové míchadélko hladké  $l = 4 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

**Tabulka 27** Studium srážení 0,01M OČ H-3B s Aliquat 336 v různých molárních poměrech a proměření parametru  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  a AOX u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů

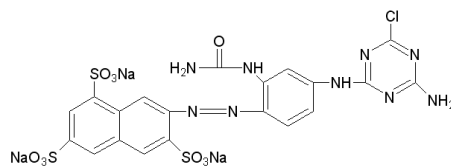
Molární poměr	Násada barviva (ml)	Násada $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po srážení/fedění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
1:1	50	0,26	95	červené	0,581/200x	deht. (červené)	38,8
1:2	50	0,52	90	červené	0,389/200x	deht. (červené)	64,2
1:3	50	0,78	93	bezbarvé	0,270/50x	deht. (červené)	99,72
Molární poměr	$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ (zás.roztoku barviva) ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )		$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ (filtrátu) ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )		Účinnost $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ (%)		
1:1	8500		6280		26,1		
1:2	8500		3070		63,9		
1:3	8500		314		96,3		
Molární poměr	AOX zás.roztoku barviva ( $\text{mgCl/l}$ )		AOX filtrátu ( $\text{mgCl/l}$ )		Účinnost AOX (%)		
1:1	152		172		-		
1:2	152		61,4		60		
1:3	152		3,3		97,8		

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 11 \text{ cm}$   $d = 9 \text{ cm}$

doba míchání  $t = 22 \text{ hod}$

válcové míchadélko hladké  $l = 4 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

## 2.4.6 Studium srážení Ostazinové žluti H-R (3xSO<sub>3</sub>Na)



### Studium srážení 0,01M Ostazinové žluti H-R s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

**Tabulka 28** Srážení 0,01M OŽ H-R s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/redění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M Bu <sub>4</sub> PCl	50	15	96	oranž.	0,457/500x	*	0
0,01M Ph <sub>4</sub> PBr	20	60	96	oranž.	0,554/50x	*	67,9
0,1M EtPh <sub>3</sub> PBr	50	15	98	oranž.	0,592/200x	*	45,1
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	20	60	95	oranž.	0,523/50x	s (oranž.)	95
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	20	60	94	oranž.	0,978/100x	s (oranž.)	0

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/redění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
O <sub>4</sub> PBr	50	0,85	97	oranž.	0,74/100x	deht. (oranž.)	65,7
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	0,78	97	oranž.	0,859/100x	s (žlutá)	60,1

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby      V = 400 ml      h = 13 cm      d = 7 cm

doba míchání                      t=24 hod

válcové míchadélko hladké      l = 4 cm      d = 0,8 cm

## Studium srážení 0,01M Ostazinové žluti H-R s $R_4N^+X^-$

Tabulka 29 Srážení 0,01M OŽ H-R s  $R_4N^+X^-$

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po}}$ srážení/ředění	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	15	97	žluté	0,826/100x	s (oranž.)	61,7
0,1M $C_{16}PyCl$	50	15	91	žluté	0,484/100x	s (oranž.)	77,5
0,01M $C_{16}Me_3NBr$	20	60	91	oranž.	0,334/100x	s (oranž.)	61

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po}}$ srážení/ředění	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	50	0,35	85	žluté	0,182/100x	s (oranž.)	91,6
Aliquat 336	50	0,61	75	žluté	0,591/200x	*	45,2

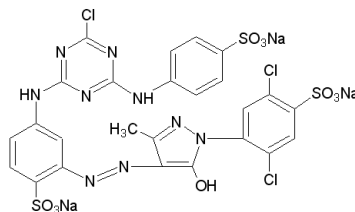
\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby     $V = 400 \text{ ml}$      $h = 13 \text{ cm}$      $d = 7 \text{ cm}$

doba míchání     $t = 24 \text{ hod}$

válcové míchadélko hladké     $l = 4 \text{ cm}$      $d = 0,8 \text{ cm}$

## 2.4.7 Studium srážení Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (3xSO<sub>3</sub>Na)



### Studium srážení 0,01M Cibacron Brilliant Yellow 3G-P s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

**Tabulka 30** Srážení 0,01M CBY s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M Bu <sub>4</sub> PCl	50	15	96	žluté	0,457/200x	*	25
0,01M Ph <sub>4</sub> PBr	20	60	96	žluté	0,254/25x	*	67,9
0,1M EtPh <sub>3</sub> PBr	50	15	98	žluté	0,592/200x	deht.(žlutá)	95,3
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	20	60	99	žluté	0,498/50x	*	81,7
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	20	60	99	žluté	0,481/50x	*	82,3

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	0,78	97	žluté	0,126	deht. (žlutá)	99,91

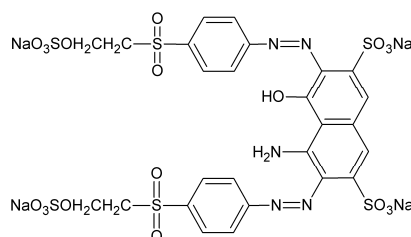
\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 13 cm d = 7 cm

doba míchání t=24 hod

válcové míchadélko hladké l = 4 cm d = 0,8 cm

## 2.4.8 Studium srážení Reactive Black 5 (4xSO<sub>3</sub>Na)



### Studium srážení 0,01M Reactive Black 5 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

**Tabulka 31** Srážení 0,01M RB5 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M Bu <sub>4</sub> PCl	50	20	99	modré	0,521/400x	*	15
0,01M Ph <sub>4</sub> PBr	20	80	99	modré	0,866/2x	s (modré)	96,5
0,1M EtPh <sub>3</sub> PBr	50	20	99	modré	0,346/10x	deht. (modré)	98,6
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	20	80	99	modré	0,696/50x	*	29
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	20	80	99	modré	0,766/50x	deht. (modré)	22

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby      V = 400 ml      h = 13 cm      d = 7 cm

doba míchání                      t=24 hod

válcové míchadélko hladké    l = 4 cm              d = 0,8 cm

**Tabulka 32** Srážení 0,01M RB5 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
O <sub>4</sub> PBr	50	1,12	99	žluté	0,014	deht. (modré)	99,99
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	1,04	99	bezbarvé	0,01	deht. (modré)	99,99

rozměry reakční nádoby      V = 400 ml      h = 13 cm      d = 7 cm

doba míchání                      t=24 hod

válcové míchadélko hladké    l = 4 cm              d = 0,8 cm



## Studium srážení 0,01M Reactive Black 5 s $R_4N^+X^-$

Tabulka 33 Srážení 0,01M RB5 s  $R_4N^+X^-$

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po}}$ srážení/ředění	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	20	92	fialové	0,324/12,5x	deht. (černé)	98,4
0,1M $C_{16}PyCl$	50	20	96	modré	0,745/250x	*	56,5
0,01M $C_{16}Me_3NBr$	20	80	68	modré	0,505/100x	*	45,5

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po}}$ srážení/ředění	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	50	0,46	80	modré	0,401/250x	*	59
Aliquat 336	50	0,81	92	modré	0,385/2x	deht. (modré)	99,4

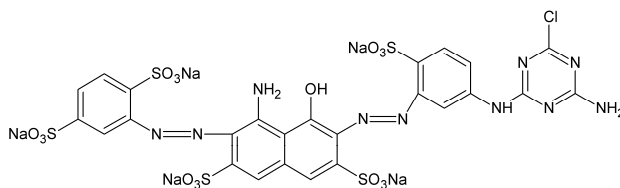
\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 11 \text{ cm}$   $d = 9 \text{ cm}$

doba míchání  $t = 22 \text{ hod}$

válcové míchadélko hladké  $l = 4 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

## 2.4.9 Studium srážení Ostazinové modři H2-G (5xSO<sub>3</sub>Na)



### Studium srážení 0,01M Ostazinové modři H2-G s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

Tabulka 34 Srážení 0,01M OM H2-G s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/fedění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M Bu <sub>4</sub> PCl	50	25	91	modré	0,170/1000x	s (modré)	4
0,01M Ph <sub>4</sub> PBr	10	50	99	modré	0,447/10x	*	99,4
0,1M EtPh <sub>3</sub> PBr	50	25	97	modré	0,804/50x	deht. (modré)	77
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	10	50	96	modré	0,414/50x	*	23
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	10	50	96	modré	0,546/50x	*	42

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/fedění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
O <sub>4</sub> PBr	50	1,41	99	bezbarvé	0,017	deht. (modré)	99,99
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	1,3	92	bezbarvé	0,09	deht. (modré)	99,99

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby      V = 400 ml      h = 13 cm      d = 7 cm

doba míchání                      t=24 hod

válcové míchadélko hladké      l = 4 cm              d = 0,8 cm

**Tabulka 35** Studium srážení 0,01M OM H2-G s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$  v různých molárních poměrech a proměření parametrů  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , AOX a  $\text{BSK}_5$  u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů

Molární poměr	Násada barviva (ml)	Násada $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po srážení/fedění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
1:1	50	0,26	92	modré	0,581/200x	deht. (modré)	35
1:2	50	0,52	91	modré	0,389/200x	deht. (modré)	56
1:3	50	0,78	90	modré	0,270/50x	deht. (modré)	92,4
1:4	50	1,04	93	bezbarvé	0,079	deht. (modré)	99,96
1:5	50	1,3	92	bezbarvé	0,09	deht. (modré)	99,96
1:6	50	1,56	92	bezbarvé	0,126	deht. (modré)	99,93

Molární poměr	$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ (zás.roztoku barviva) ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )	$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ (filtrátu) ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )	Účinnost $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ (%)
1:1	43250	31160	28
1:2	43250	4175	90,3
1:3	43250	1722	96
1:4	43250	428	99
1:5	43250	346	99,1
1:6	43250	274	99,7

Molární poměr	AOX zás.roztoku barviva ( $\text{mgCl}/\text{l}$ )	AOX filtrátu ( $\text{mgCl}/\text{l}$ )	Účinnost AOX (%)
1:1	217	127,8	41
1:2	217	65,2	70
1:3	217	12	94,5
1:4	217	1,66	99,2
1:5	217	1,26	99,42
1:6	217	1,56	99,28

Molární poměr	$\text{BSK}_5$ (zás.roztoku barviva) ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )	$\text{BSK}_5$ (filtrátu) ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )	Účinnost $\text{BSK}_5$ (%)
1:1	42700	25000	41
1:2	42700	4000	90,6
1:3	42700	1508	96,5
1:4	42700	402	99,1
1:5	42700	330	99,2
1:6	42700	265	99,4

rozměry reakční nádoby     $V = 400 \text{ ml}$      $h = 11 \text{ cm}$      $d = 9 \text{ cm}$   
 doba míchání     $t = 22 \text{ hod}$   
 válcové míchadélko hladké     $l = 4 \text{ cm}$      $d = 0,8 \text{ cm}$

### Studium srážení 0,01M Ostazinové modři H2-G s $R_4N^+X^-$

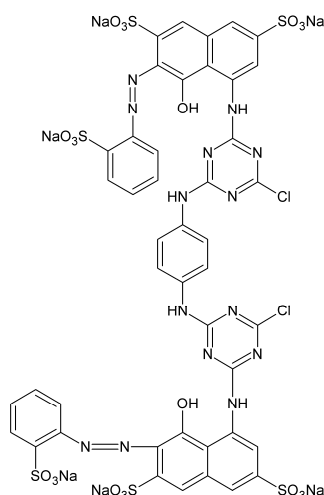
**Tabulka 36** Srážení 0,01M OM H2-G s  $R_4N^+X^-$

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po}}$ srážení/ředění	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	25	67	modré	0,256	s (černé)	99,9
0,1M $C_{16}PyCl$	50	25	99	modré	0,626/100x	deht. (modré)	64,8
0,01M $C_{16}Me_3NBr$	25	75	90	modré	0,328/10x	deht. (modré)	96,3
$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po}}$ srážení/ředění	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	50	0,58	85	modré	0,391/50x	*	89
Aliquat 336	50	1	93	modré	0,181	deht. (modré)	99,9

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby     $V = 400 \text{ ml}$      $h = 11 \text{ cm}$      $d = 9 \text{ cm}$   
 doba míchání     $t = 23 \text{ hod}$   
 válcové míchadélko hladké     $l = 4 \text{ cm}$      $d = 0,8 \text{ cm}$

## 2.4.10 Studium srážení Reactive Red 120 (6xSO<sub>3</sub>Na)



### Studium srážení 0,01M Reactive Red 120 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

**Tabulka 37** Srážení 0,01M RR120 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M Bu <sub>4</sub> PCl	50	30	99	červené	0,573/200x	s (červ.)	67,4
0,01M Ph <sub>4</sub> PBr	10	60	99	červené	0,275/100x	*	60,9
0,1M EtPh <sub>3</sub> PBr	50	30	99	červené	0,680/100x	deht. (červ.)	80,7
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	10	60	97	růžové	0,635/2x	deht. (červ.)	98,2
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	10	60	96	růžové	0,162	s (červ.)	99,8

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby      V = 400 ml      h = 11 cm      d = 9 cm

doba míchání                      t=24 hod

válcové míchadélko hladké    l = 4 cm              d = 0,8 cm

**Tabulka 38** Srážení 0,01M RR120 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	V <sub>filtrátu</sub> (ml)	Zbarvení filtrátu	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
O <sub>4</sub> PBr	50	1,69	99	červené	0,635/100x	deht. (červ.)	82
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	1,56	96	červené	0,527/100x	deht. (červ.)	85

rozměry reakční nádoby      V = 400 ml      h = 11 cm      d = 9 cm

doba míchání                      t=24 hod

válcové míchadélko hladké    l = 4 cm              d = 0,8 cm

## Studium srážení 0,01M Reactive Red 120 s $R_4N^+X^-$

Tabulka 39 Srážení 0,01M RR120 s  $R_4N^+X^-$

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po srážení/fedění}}$	Zbarvení vyloučenéh o IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	30	85	červené	0,329/50x	*	95,3
0,1M $C_{16}PyCl$	50	30	99	bezbarvé	0,078	s (červ.)	99,98
0,01M $C_{16}Me_3NBr$	10	60	85	bezbarvé	0,08	*	99,9

$R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	$V_{\text{filtrátu}}$ (ml)	Zbarvení filtrátu	$A_{\text{filtrátu po srážení/fedění}}$	Zbarvení vyloučenéh o IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	50	0,69	89	červené	0,659/50x	*	90,6
Aliquat 336	50	1,21	92	červené	0,371/100x	*	89,5

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 11 \text{ cm}$   $d = 9 \text{ cm}$

doba míchání  $t = 24 \text{ hod}$

válcové míchadélko hladké  $l = 4 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

## 2.5 Srážení solí kyselých barviv a produktů jejich hydrolyzy s $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$ a po přidavku pomocného filtračního materiálu

### Obecný postup

V další sadě vybraných experimentů došlo k ověřování možnosti aplikace pomocného filtračního materiálu, jakým byl práškový uhlíčitan vápenatý pro snadné oddělování iontových kapalin vznikajících reakcí testovaných kyselých barviv s kvartérními amoniovými nebo fosfoniovými solemi. Hydrolyza byla provedena u pěti vybraných reaktivních barviv: Reactive Orange 16, Remazol Brilliant Blue R, Ostazinová červeň H-3B, Ostazinová modř H2-G a Reactive Black 5, a to tak, že do 1l Erlenmeyerovy baňky ponořené do vodní lázně a opatřené magnetickým míchadlem a teploměrem bylo předloženo 600 ml 0,01M vodného roztoku barviva. V uvedeném pořadí bylo za současného míchání o intenzitě 900 ot/min při 30 °C přidáno 12,72 g  $Na_2CO_3$  a 30 g NaCl. Následovala hydrolyza 60 minut při 90 °C.

Po vychladnutí vodného hydrolyzovaného roztoku barviva bylo ověřeno jeho srážení s kvartérními amoniovými nebo fosfoniovými solemi. Vybrány byly: tributyltetradecylfosfonium-chlorid, tributylhexadecylfosfonium-bromid,

trihexyltetradecylfosfonium-chlorid, 1-methyl-3-oktylimidazolium-chlorid *N*-alkyl-*N,N*-dimethyl-*N*-benzylammonium-chlorid, 1-cetylpyridinium-chlorid a Aliquat 336.

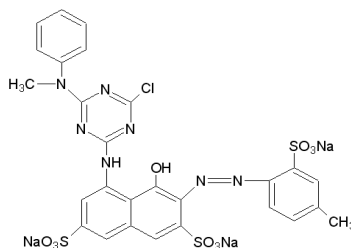
Jednotlivá barviva mají ve svých molekulách vázán odpovídající počet  $\text{SO}_3^-$  skupin dle struktur uvedených v tabulkách (viz kap. 2.1, Příprava 0,01M roztoků barviv). Podle vzorů výpočtů 1 a 2 (dle výpočtů (8), (9), (10), (11)) byl k roztoku barviva přidán vypočtený objem iontové kapaliny.

Po ustavení rovnováhy, v tomto případě po 2 hodinovém míchání, bylo 100 ml reakční směsi přefiltrováno přes Büchnerovu nálevku. Ze získaných filtrátů bylo provedeno srovnání absorbance a stanovení fosforu a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Ke zbytku směsi hydrolyzované barvivo/iontová kapalina byl přidán pomocný práškový filtrační materiál (0,8g Calofrigu nebo 1, 2g/100 ml reakční směsi,  $\text{CaCO}_3$ ). Calofrig je stavivo ze směsi křemeliny, dřevěných pilin, cementu a vápna na výrobu tvárníc a desek. Po ustavení rovnováhy (cca 20 hod.) byla reakční směs přefiltrována přes Büchnerovu nálevku definované velikosti a hmotnosti, byla zjištěna doba filtrace a bylo popsáno množství nerozpuštěného materiálu nalepeného na stěnách kádinky.

Získaná sraženina byla vysušena prosáváním vzduchu a následně uchována v popsané uzavřené nádobce. U filtrátů i u výchozích roztoků barviv před a po hydrolyze byly změřeny parametry  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  a údaje byly srovnány v tabulce.

Pro určení účinnosti procesu odstraňování byla získána přesná koncentrace barviva po vysrážení, podle vzoru výpočtu 3 (dle výpočtu (12)), proměřením absorbance v absorpčním maximu separovaného barviva ve viditelné oblasti spektra na spektrofotometru DR 2800 (viz obr. 6). Výsledné grafy účinnosti odstranění vybraných barviv jejich srážením s vodnými roztoky tetrasubstituovaných amoniových resp. fosfoniových solí a pomocného filtračního materiálu jsou uvedeny v kap. 3 Výsledky a diskuze.

## 2.5.1 Studium srážení hydr. Ostazinové červeni H-3B (3xSO<sub>3</sub>Na)



### Studium srážení 0,01M hydrolyzované OČ H-3B s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a Calofrigem

Tabulka 40 Srážení 0,01M hOČ H-3B s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a Calofrigem

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	Násada Calofrigu (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	20	60	0,8	2	0,087	deht. (růž..)	99,98
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	20	60	0,8	5	0,068	deht. (růž.)	99,98
R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	Násada Calofrigu (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	0,78	0,8	2	0,078	deht. (růž.)	99,98

### Studium srážení 0,01M hydrolyzované OČ H-3B s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

Tabulka 41 Srážení 0,01M hRO16 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

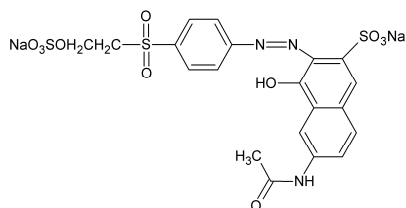
R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	20	60	1	1,5	0,080	deht. (červ.)	99,98
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	20	60	1	1	0,089	deht. (červ.)	99,97
R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	0,78	1	1	0,796/2x	deht. (červ.)	99,8

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válcové míchadélko hladké l = 4,5 cm d = 0,8 cm



## 2.5.2 Studium srážení hydr. Reactive Orange 16 (1xSO<sub>3</sub>Na)



### Studium srážení 0,01M hydrolyzované RO16 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

Tabulka 42 Srážení 0,01M hRO16 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	50	1	4,5	0,426/10x	deht. (červ.)	91,5
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	50	2	3	0,412/10x	deht. (červ.)	91,8
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	50	50	1	4,5	0,425/10x	deht. (červ.)	91,6
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	50	50	2	3	0,575/5x	deht. (červ.)	94,3

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	100	0,52	1	5	0,096	deht. (růž.)	99,92
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	100	0,52	2	2,5	0,145	deht. (růž.)	99,9

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válcové míchadélko hladké l = 4,5 cm d = 0,8 cm

### Porovnání srážení 0,01M RO16 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

Tabulka 43 Srážení 0,01M RO16 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	0,52	1	5	0,689	deht. (oranž.)	99,67

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válcové míchadélko hladké l = 4 cm d = 0,8 cm

## Studium srážení 0,01M hydrolyzované RO16 s $R_4N^+X^-$ a $CaCO_3$

**Tabulka 44** Srážení 0,01M hRO16 s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	Násada $CaCO_3$ (g)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po}}\text{ srážení/ředění}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	5	1	2,5	0,524	deht. (oranž.)	99,6
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	5	2	4,5	0,511	deht. (oranž.)	99,6
0,1M $C_{16}PyCl$	50	5	1	3	0,466/50x	deht. (červ.)	81,5
0,1M $C_{16}PyCl$	50	5	2	3,5	0,471/50x	s (fial.)	81,3

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	Násada $CaCO_3$ (g)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po}}\text{ srážení/ředění}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	100	0,23	1	5,5	0,554/50x	deht. (červ.)	78
OMIMCl	100	0,23	2	3,5	0,755/50x	s (hnědé)	70
Aliquat 336	100	0,4	1	3	0,132	deht. (růž.)	99,9
Aliquat 336	100	0,4	2	2,5	0,412/5x	s (hnědé)	98,4

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 13 \text{ cm}$   $d = 7,5 \text{ cm}$

válcové míchadélko hladké  $l = 4 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

## Porovnání srážení 0,01M RO16 s $R_4N^+X^-$ a $CaCO_3$

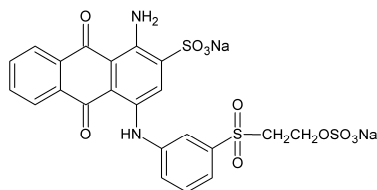
**Tabulka 45** Porovnání srážení 0,01M RO16 s  $R_4P^+X^-$  a  $CaCO_3$

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	Násada $CaCO_3$ (g)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po}}\text{ srážení/ředění}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
Aliquat 336	50	0,4	1	1,5	0,122	deht. (růž.)	99,94

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 13 \text{ cm}$   $d = 7,5 \text{ cm}$

válcové míchadélko hladké  $l = 3 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

## 2.5.3 Studium srážení hydr. Remazol Brilliant Blue R (1xSO<sub>3</sub>Na)



### Studium srážení 0,01M hydrolyzované RBBR s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

**Tabulka 46** Srážení 0,01M hRBBR s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	50	1	2	0,349	deht. (modré)	95,1
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	50	2	2,5	0,286	deht. (modré)	95,1
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	50	50	1	2,5	0,185	deht. (modré)	94,3
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	50	50	2	1,5	0,336	deht. (modré)	94,3

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	100	0,52	1	4	0,057	deht. (modré)	99,8
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	100	0,52	2	2,5	0,029	deht. (modré)	99,8

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válcové míchadélko hladké l = 4 cm d = 0,8 cm

### Porovnání srážení 0,01M RBBR s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

**Tabulka 47** Srážení 0,01M RBBR s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	0,52	1	2	0,763	deht. (modré)	99,2

Pozn. Posun absorpčního maxima po proběhlé reakci na A<sub>600</sub>=0,768.

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válcové míchadélko hladké l = 4 cm d = 0,8 cm

## Studium srážení 0,01M hydrolyzované RBBR s $R_4N^+X^-$ a $CaCO_3$

**Tabulka 48** Srážení 0,01M hRBBR s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	Násada $CaCO_3$ (g)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po}}^{\text{srážení/ředění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	5	1	3	0,046	deht. (modré)	99,7
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	5	2	2	0,055	s (bílé)	99,6
0,1M $C_{16}PyCl$	50	5	1	19	0,336/100x	s (modré)	98
0,1M $C_{16}PyCl$	50	5	2	20	0,333/100x	s (modré)	98,2

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	Násada $CaCO_3$ (g)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po}}^{\text{srážení/ředění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	100	0,23	1	3,5	0,311	deht. (modré)	97,9
OMIMCl <sup>Ω</sup>	100	0,23	2	8	0,277	deht. (modré)	98,1
Aliquat 336	100	0,4	1	3	0,039	deht. (modré)	99,
Aliquat 336	100	0,4	2	3	0,029	deht. (modré)	99,8

rozměry reakční nádoby     $V = 400$  ml     $h = 11$  cm     $d = 9$  cm

válcové míchadélko hladké     $l = 4$  cm     $d = 0,8$  cm

## Porovnání srážení 0,01M RBBR s $R_4N^+X^-$ a $CaCO_3$

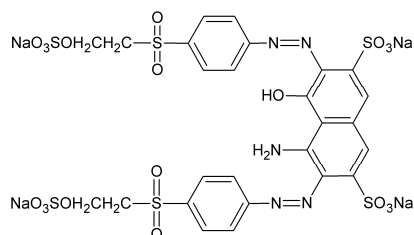
**Tabulka 49** Srážení 0,01M RBBR s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	Násada $CaCO_3$ (g)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po}}^{\text{srážení/ředění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
Aliquat 336	50	0,4	1	5,5	0,218/50x	s (modré)	99,94

rozměry reakční nádoby     $V = 400$  ml     $h = 11$  cm     $d = 9$  cm

válcové míchadélko hladké     $l = 5$  cm     $d = 0,8$  cm

## 2.5.4 Studium srážení hydr. Reactive Black 5 (2xSO<sub>3</sub>Na)



### Studium srážení 0,01M hydrolyzované RB5 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

**Tabulka 50** Srážení 0,01M hRB5 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	20	40	1	2	0,396/25x	deht. (modré)	78,4
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	20	40	2	1,5	0,391/25x	deht. (modré)	78,7
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	20	40	1	2,5	0,336/25x	deht. (modré)	81,7
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	20	40	2	2	0,426/25x	deht. (modré)	77

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	0,52	1	1,5	0,061	deht. (modré)	99,97
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	0,52	2	2,5	0,060	deht. (modré)	99,97

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válcové míchadélko hladké l = 4,5 cm d = 0,8 cm

### Porovnání srážení 0,01M RB5 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

**Tabulka 51** Srážení 0,01M RB5 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	1,04	1	1,5	0,285/100x	deht. (modré)	88

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válcové míchadélko hladké l = 4 cm d = 0,8 cm

## Studium srážení 0,01M hydrolyzované RB5 s $R_4N^+X^-$

**Tabulka 52** Srážení 0,01M hRB5 s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	Násada $CaCO_3$ (g)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po}}^{\text{srážení/redění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	10	1	2	0,071	s (modré)	99,97
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	10	2	2,5	0,062	deht. (modré)	99,97
0,1M $C_{16}PyCl$	50	10	1	15	1,087/100x	s (modré)	53
0,1M $C_{16}PyCl$	50	10	2	18	0,999/100x	s (modré)	56

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	Násada $CaCO_3$ (g)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po}}^{\text{srážení/redění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	50	0,23	1	1	0,652/100x	deht. (modré)	72
OMIMCl	50	0,23	2	3	0,646/100x	deht. (modré)	72
Aliquat 336	50	0,4	1	3,5	0,074	deht. (modré)	99,97
Aliquat 336	50	0,4	2	2	0,094	s (modré)	99,96

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 13 \text{ cm}$   $d = 7,5 \text{ cm}$

válcové míchadélko hladké  $l = 4 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

## Porovnání srážení 0,01M RB5 s $R_4N^+X^-$ a $CaCO_3$

**Tabulka 53** Srážení 0,01M RB5 s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$

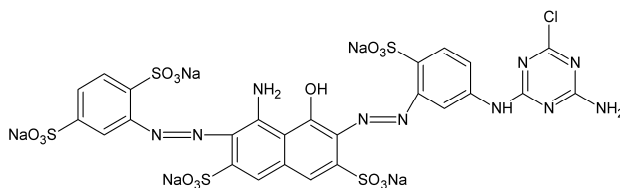
$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	Násada $CaCO_3$ (g)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po}}^{\text{srážení/redění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	20	1	1	0,401/100x	deht. (modré)	83,7

Pozn. Posun absorpčního maxima po proběhlé reakci na  $A_{586}=0,412$ .

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 13 \text{ cm}$   $d = 7,5 \text{ cm}$

válcové míchadélko hladké  $l = 4 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

## 2.5.5 Studium srážení hydr. Ostazinové modři H2-G (5xSO<sub>3</sub>Na)



### Studium srážení 0,01M hydrolyzované OM H2-G s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

**Tabulka 54** Srážení 0,01M hOM H2-G s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/fedění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	10	50	1	2	0,379	deht. (modré)	99
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	10	50	2	1	0,314	s (modré)	99,2
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	10	50	1	1,5	0,443	deht. (modré)	98,9
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	10	50	2	2	0,325	deht. (modré)	99,2

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (g)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/fedění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	1,3	1	2,5	0,167/50x	deht. (modré)	95,7
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	50	1,3	2	2,5	0,292/50x	deht. (modré)	92,5

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válcové míchadélko hladké l = 4,5 cm d = 0,8 cm

### Porovnání srážení 0,01M OM H2-G s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

**Tabulka 55** Srážení 0,01M OM H2-G s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a CaCO<sub>3</sub>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	Násada CaCO <sub>3</sub> (g)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/fedění</sub>	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	10	50	1	11	0,475/50x	s (modré)	33

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válcové míchadélko hladké l = 4,5 cm d = 0,8 cm

## Studium srážení 0,01M hydrolyzované OM H2-G s $R_4N^+X^-$ a $CaCO_3$

**Tabulka 56** Srážení 0,01M hOM H2-G s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	Násada $CaCO_3$ (g)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po srážení/redění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	25	1	2,5	0,065	s (modré)	99,97
0,1M AlkdiMeBzNCl	50	25	2	3,5	0,076	s (modré)	99,96
0,1M $C_{16}PyCl$	50	25	1	2,5	0,058	s (modré)	99,97
0,1M $C_{16}PyCl$	50	25	2	1,5	0,065	s (modré)	99,97

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (g)	Násada $CaCO_3$ (g)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po srážení/redění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
OMIMCl	50	0,58	1	180	0,654/100x	s (modré)	66
OMIMCl	50	0,58	2	180	0,425/100x	s (modré)	78
Aliquat 336	50	1,01	1	2	0,163	deht. (modré)	99,9
Aliquat 336	50	1,01	2	2,5	0,595/2x	deht. (modré)	99,4

rozměry reakční nádoby  $V = 400$  ml  $h = 11$  cm  $d = 9$  cm

válcové míchadélko hladké  $l = 4,5$  cm  $d = 0,8$  cm

## Porovnání srážení 0,01M OM H2-G s $R_4N^+X^-$ a $CaCO_3$

**Tabulka 57** Srážení 0,01M hOM H2-G s  $R_4N^+X^-$  a  $CaCO_3$

$R_4P^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4N^+X^-$ (ml)	Násada $CaCO_3$ (g)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po srážení/redění}}$	Zbarvení vyloučeného IP	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M $C_{16}PyCl$	50	25	1	16	0,993	s (modré)	76,2

rozměry reakční nádoby  $V = 400$  ml  $h = 11$  cm  $d = 9$  cm

válcové míchadélko hladké  $l = 4$  cm  $d = 0,8$  cm



## 2.6 Srážení a flokulace solí vybraných reaktivních barviv a jejich hydrolyzovaných forem s vodnými roztoky $R_4P^+X^-$ / $R_4N^+X^-$ a s 0,1M $Al^{3+}/Fe^{3+}$ v různých molárních poměrech

### Obecný postup

Ve třetí sadě experimentů byla pozornost zaměřena na srážení solí vybraných reaktivních barviv a porovnání srážení jejich hydrolyzovaných forem s některými z již dříve zmíněných fosfoniových resp. amoniových iontových kapalin a následně s roztokem síranu hlinitého nebo síranu železitého.

Použita byla tato barviva: Ostazinová červeň H-3B, Ostazinová žluť H-R, Cibacron Brilliant Yellow 3G-P, Ostazinová modř H2-G a Reactive Red 120 (viz kap. 2.1, Příprava 0,01M roztoků barviv).

Hydrolyza zmíněných barviv proběhla následovně. Do 1l Erlenmeyerovy baňky ponořené do vodní lázně a opatřené magnetickým míchadlem a teploměrem bylo předloženo 600 ml 0,01M vodného roztoku barviva. V uvedeném pořadí bylo za současného míchání při 900 ot/min při 30 °C přidáno 12,72 g  $Na_2CO_3$  a 30 g NaCl. Následovala hydrolyza 60 minut při 90 °C.

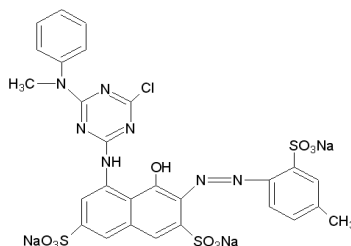
Jednotlivá barviva mají ve svých molekulách vázán odpovídající počet  $SO_3^-$  skupin dle struktur uvedených v tabulkách (viz kap. 2.1, Příprava 0,01M roztoků barviv). K 50 ml 0,01M vodnému roztoku barviva byl přidán vypočtený objem iontové kapaliny podle vzorů výpočtů 1 a 2 (dle výpočtů (8), (9), (10), (11)). Pro tyto experimenty byly vybrány následující ILs: tributyltetradecylfosfonium-chlorid, tributylhexadecylfosfonium bromid, hexadecyltrimethylamonium-bromid a 1-cetylpyridinium-chlorid. A následně byl ke směsnému roztoku podle předem zvoleného molárního poměru barvivo:IL: $Al^{3+}$  přidán daný objem 0,1M síranu hlinitého nebo železitého. Vodné roztoky vybraných barviv, iontových kapalin a síranu hlinitého byly přidávány v různých molárních poměrech.

Objem roztoku byl vždy doplněn destilovanou vodou na celkový objem 100 ml. Následně byly tyto roztoky upraveny na hodnotu  $pH=6$ , a to kvůli flokulaci směsného roztoku v prostředí  $Al^{3+}/Fe^{3+}$  při hodnotě  $pH$  okolo 6. Takto vzniklá směs se nechala v kádince přikryté hodinovým sklem volně míchat po dobu 1 hodiny s intenzitou 300 ot/min.

Pro určení účinnosti procesu odstraňování byla získána přesná koncentrace barviva po vysrážení, podle vzoru výpočtu 3 (dle výpočtu (12)), proměřením absorbance v absorpčním maximu separovaného barviva ve viditelné oblasti spektra na spektrofotometru DR 2800 (viz obr. 7). Výsledné grafy účinnosti odstranění vybraných barviv jejich srážením s vodnými

roztoky tetrasubstituovaných amoniových resp. fosfoniových solí a síranu hlinitého jsou uvedeny v kap. 3 Výsledky a diskuze.

### 2.6.1 Studium srážení Ostazinové červeni H-3B (3xSO<sub>3</sub>Na)



Tabulka 58 Srážení 0,01M OČ H-3B s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a 0,1M Al<sup>3+</sup>

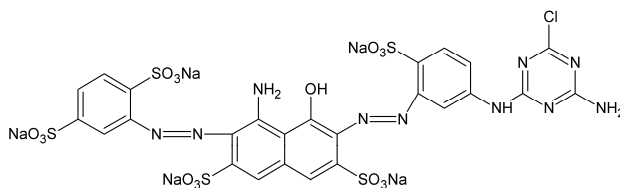
R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> /R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> /R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	Násada 0,1M Al <sup>3+</sup> (ml)	Mol. poměr OČ:IL:Al <sup>3+</sup>	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	25	50	7,5	1:2:3	5	A <sub>520</sub> =0,358; A <sub>544</sub> =0,362/25x	87,4
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	20	60	24	1:3:12	4	A <sub>520</sub> =0,569; A <sub>544</sub> =0,568/2x	98
0,01M C <sub>16</sub> Me <sub>3</sub> NBr	25	50	7,5	1:2:3	2	A <sub>520</sub> =0,427; A <sub>544</sub> =0,430/25x	85
0,01M C <sub>16</sub> Me <sub>3</sub> NBr	20	60	12	1:3:6	6,5	A <sub>520</sub> =0,104; A <sub>544</sub> =0,102	99,8
0,1M C <sub>16</sub> PyCl	50	10	15	1:2:3	8	A <sub>520</sub> =0,579; A <sub>544</sub> =0,589/25x	79
0,1M C <sub>16</sub> PyCl	50	5	20	1:1:4	12	A <sub>520</sub> =0,591; A <sub>544</sub> =0,601/50x	90
-	50	-	30	1:0:6	9	A <sub>544</sub> =0,610/100 x	57
-	50	-	60	1:0:12	8,5	A <sub>520</sub> =0,585; A <sub>544</sub> =0,587/100 x	59

Pozn. Vzniklé sraženiny na Büchnerově nálevce byly po vysušení ve formě prášku.

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válcové míchadélko hladké l = 4,5 cm d = 0,8 cm

## 2.6.2 Studium srážení Ostazinové modři H2-G (5xSO<sub>3</sub>Na)



**Tabulka 59** Srážení 0,01M OM H-2G s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a 0,1M Al<sup>3+</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> /R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> / R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	Násada 0,1M Al <sup>3+</sup> (ml)	Mol. poměr OM:IL:Al <sup>3+</sup>	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu</sub> po srážení/ ředění	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl*	25	50	7,5	1:2:3	4	0,424/50x	76
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl*	25	75	7,5	1:3:3	1	0,577/2x	98,7
0,01M C <sub>16</sub> Me <sub>3</sub> NBr	25	50	7,5	1:2:3	8	0,262/100x	71
0,01M C <sub>16</sub> Me <sub>3</sub> NBr	25	50	20	1:2:8	10	0,455/50x	74
0,01M C <sub>16</sub> Me <sub>3</sub> NBr	10	50	10	1:5:10	7	0,305/25x	79
0,1M C <sub>16</sub> PyCl	50	10	15	1:2:3	8	0,418/100x	77
0,1M C <sub>16</sub> PyCl	50	15	15	1:3:3	2	0,288/25x	96
-	50	-	20	1:0:4	5,5	0,512/200x	42
-	50	-	50	1:0:10	7	1,013/100x	43
-	25	-	50	1:0:20	13	0,550/100x	70

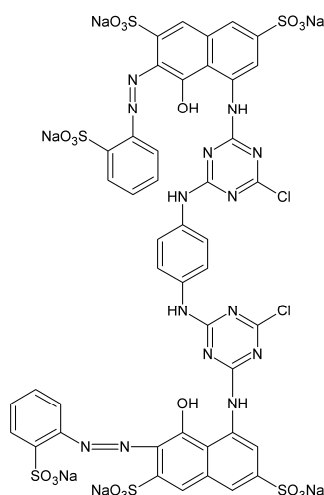
Pozn. Vzniklé sraženiny na Büchnerově nálevce byly po vysušení ve formě prášku.

\*Vznikla dehtovitá fáze

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válcové míchadélko hladké l = 4 cm d = 0,8 cm

### 2.6.3 Studium srážení Reactive Red 120 (6xSO<sub>3</sub>Na)



**Tabulka 60** Srážení 0,01M RR120 s R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> a 0,1M Al<sup>3+</sup>

R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> /R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	Násada barviva (ml)	Násada R <sub>4</sub> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> /R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (ml)	Násada 0,1M Al <sup>3+</sup> (ml)	Mol. poměr RR:IL:Al <sup>3+</sup>	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	25	50	7,5	1:2:3	30	0,583/100x	67
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	25	50	10	1:2:4	25	0,422/100x	76
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	25	50	15	1:2:6	20	0,727/50x	79
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	20	80	4	1:4:2	20	0,280/100x	80
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	10	40	16	1:4:16	12	0,345/10x	95
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	10	60	24	1:6:24	4	0,371	99,5
0,01M C <sub>16</sub> Me <sub>3</sub> NBr*	20	80	4	1:4:2	180	0,430/25x	92
0,01M C <sub>16</sub> Me <sub>3</sub> NBr	10	10	4	1:1:4	19	0,243/25x	91,4
0,1M C <sub>16</sub> PyCl	50	10	15	1:2:3	200	0,895/100x	75
0,1M C <sub>16</sub> PyCl	50	10	20	1:2:4	200	0,876/100x	75
0,1M C <sub>16</sub> PyCl	50	10	30	1:2:6	150	0,581/100x	83
0,1M C <sub>16</sub> PyCl*	50	20	10	1:4:2	200	0,540/25x	92,3
0,1M C <sub>16</sub> PyCl	25	10	40	1:4:16	30	0,390/25x	94,5
-	50	-	20	1:0:4	10	0,925/200x	47
-	25	-	30	1:0:12	24	0,581/100x	83

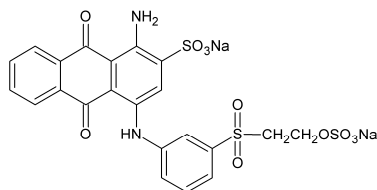
Pozn. Vzniklé sraženiny na Büchnerově nálevce byly po vysušení ve formě prášku.

\*Vznikla dehtovitá fáze

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válcové míchadélko hladké l = 5 cm d = 0,8 cm

## 2.6.4 Porovnání srážení Remazol Brilliant Blue R s produktem jeho hydrolýzy



**Tabulka 61** Srážení 0,01M RBBR s  $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$  a 0,1M  $Al^{3+}$

$R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$ (ml)	Násada 0,1M $Al^{3+}$ (ml)	Mol. poměr RBBR:IL: $Al^{3+}$	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M $Bu_3C_{14}PCl$	25	50	5	1:2:2	180	0,690/50x	39
0,01M $C_{16}Me_3NBr$	25	50	5	1:2:2	3	0,866/50x	24
0,1M $C_{16}PyCl$	50	10	10	1:2:2	13	0,878/50x	23
-	50	-	10	1:0:2	35	0,884/50x	20

Pozn. Vzniklé sraženiny na Büchnerově nálevce byly po vysušení ve formě prášku.

rozměry reakční nádoby  $V = 400$  ml  $h = 11$  cm  $d = 9$  cm

válcové míchadélko hladké  $l = 5$  cm  $d = 0,8$  cm

**Tabulka 62** Srážení 0,01M hRBBR s  $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$  a 0,1M  $Al^{3+}$

$R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$ (ml)	Násada 0,1M $Al^{3+}$ (ml)	Mol. poměr hRBBR: IL: $Al^{3+}$	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M $Bu_3C_{14}PCl$	50	50	10	1:1:2	18	0,247/10x	98,6
0,01M $C_{16}Me_3NBr$	50	50	10	1:1:2	90	0,332	99,8
0,1M $C_{16}PyCl$	50	5	10	1:1:2	8	0,276/25x	96
-	50	-	10	1:0:2	1	0,606/50x	82

Pozn. Vzniklé sraženiny na Büchnerově nálevce byly po vysušení ve formě prášku.

rozměry reakční nádoby  $V = 400$  ml  $h = 11$  cm  $d = 9$  cm

válcové míchadélko hladké  $l = 4,5$  cm  $d = 0,8$  cm

## 2.6.5 Porovnání srážení Reactive Black 5 s produktem jeho hydrolýzy

**Tabulka 63** Srážení 0,01M RB5 s  $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$  a 0,1M  $Al^{3+}$

$R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$ (ml)	Násada 0,1M $Al^{3+}$ (ml)	Mol. poměr RB5:IL: $Al^{3+}$	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu posrážení/ředění}}$	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M $Bu_3C_{14}PCl^*$	20	80	5	1:4:2,5	5	0,518/100x	58
0,01M $C_{16}Me_3NBr^*$	20	80	5	1:4:2,5	3	0,689/200x	0
0,1M $C_{16}PyCl$	50	20	12,5	1:4:2,5	11	0,719/200x	41
-	50	-	12,5	1:0:2,5	7	0,883/200x	28

Pozn. Vzniklé sraženiny na Büchnerově nálevce byly po vysušení ve formě prášku.

\*Vznikla dehtovitá fáze

rozměry reakční nádoby     $V = 400$  ml     $h = 11$  cm     $d = 9$  cm

válčové míchadélko hladké     $l = 4,5$  cm     $d = 0,8$  cm

**Tabulka 64** Srážení 0,01M hRB5 s  $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$  a 0,1M  $Al^{3+}$

$R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$ (ml)	Násada 0,1M $Al^{3+}$ (ml)	Mol. poměr hRB5: IL: $Al^{3+}$	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu posrážení/ředění}}$	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M $Bu_3C_{14}PCl^*$	25	50	6,25	1:2:2,5	7	0,444/100x	60
0,01M $C_{16}Me_3NBr^*$	25	50	6,25	1:2:2,5	5	0,592/100x	46
0,1M $C_{16}PyCl$	50	10	12,5	1:2:2,5	8	0,704/100x	68
-	50	-	12,5	1:0:2,5	7	0,557/200x	49

Pozn. Vzniklé sraženiny na Büchnerově nálevce byly po vysušení ve formě prášku.

\*Vznikla dehtovitá fáze

rozměry reakční nádoby     $V = 400$  ml     $h = 11$  cm     $d = 9$  cm

válčové míchadélko hladké     $l = 4,5$  cm     $d = 0,8$  cm

**2.6.6 Porovnání účinnosti srážení a flokulace reaktivních barviv a jejich produktů hydrolyzy s fosfoniovými ILs a po přidavku  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  resp.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$**

**Tabulka 65** Srážení a flokulace 0,01M OŽ H-R s 0,01M  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$  nebo 0,01M  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  a po přidavku 0,025M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  nebo 0,025M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

$\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-/\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$	Násada barviva (ml)	Násada $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$ (ml)	Násada 0,025M $\text{Al}^{3+}$ (ml)	Mol. poměr OŽ:IL: $\text{Al}^{3+}$	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$	30	90	90	1:3:5	0,148	99,6
0,01M $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$	30	90	90	1:3:5	0,192	99,5

$\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-/\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$	Násada barviva (ml)	Násada $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$ (ml)	Násada 0,025M $\text{Fe}^{3+}$ (ml)	Mol. poměr OŽ:IL: $\text{Al}^{3+}$	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$	30	90	90	1:3:5	0,179	99,7

rozměry reakční nádoby     $V = 400 \text{ ml}$      $h = 11 \text{ cm}$      $d = 9 \text{ cm}$

válcové míchadélko hladké     $l = 4,5 \text{ cm}$      $d = 0,8 \text{ cm}$

**Tabulka 66** Srážení a flokulace 0,01M hOŽ H-R s 0,01M  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$  nebo 0,01M  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  a po přidavku 0,025M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  nebo 0,025M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

$\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-/\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$	Násada barviva (ml)	Násada $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$ (ml)	Násada 0,025M $\text{Al}^{3+}$ (ml)	Mol. poměr hOŽ:IL: $\text{Al}^{3+}$	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$	10	4,2	5	1:3:6	0,069	99,8
0,01M $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$	10	4,2	5	1:3:6	0,068	99,8

$\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-/\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$	Násada barviva (ml)	Násada $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$ (ml)	Násada 0,025M $\text{Fe}^{3+}$ (ml)	Mol. poměr hOŽ:IL: $\text{Al}^{3+}$	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$	10	4,2	5	1:3:6	0,057	99,9
0,01M $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$	10	4,2	5	1:3:6	0,062	99,8

rozměry reakční nádoby     $V = 400 \text{ ml}$      $h = 11 \text{ cm}$      $d = 9 \text{ cm}$

válcové míchadélko hladké     $l = 4,5 \text{ cm}$      $d = 0,8 \text{ cm}$

**Tabulka 67** Srážení a flokulace 0,01M CBY s 0,01M Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl nebo 0,01M Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>PBr a po  
přídavku 0,025M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nebo 0,025M Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

<b>R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup></b>	<b>Násada barviva (ml)</b>	<b>Násada R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (ml)</b>	<b>Násada 0,025M Al<sup>3+</sup>(ml)</b>	<b>Mol. poměr CBY:IL:Al<sup>3+</sup></b>	<b>A<sub>filtrátu po srážení/ředění</sub></b>	<b>Účinnost odstranění barviva (%)</b>
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	25	75	90	1:3:6	0,107/100x	30
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	25	75	90	1:3:6	0,064/100x	58

<b>R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup></b>	<b>Násada barviva (ml)</b>	<b>Násada R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (ml)</b>	<b>Násada 0,025M Fe<sup>3+</sup>(ml)</b>	<b>Mol. poměr CBY:IL:Al<sup>3+</sup></b>	<b>A<sub>filtrátu po srážení/ředění</sub></b>	<b>Účinnost odstranění barviva (%)</b>
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	25	75	90	1:3:6	0,073/100x	53
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	25	75	90	1:3:6	0,069/100x	55

**Tabulka 68** Srážení a flokulace 0,01M hCBY s 0,01M Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl nebo 0,01M Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>PBr a  
po přídavku 0,025M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nebo 0,025M Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

<b>R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup></b>	<b>Násada barviva (ml)</b>	<b>Násada R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (ml)</b>	<b>Násada 0,025M Al<sup>3+</sup>(ml)</b>	<b>Mol. poměr hCBY:IL:Al<sup>3+</sup></b>	<b>A<sub>filtrátu po srážení/ředění</sub></b>	<b>Účinnost odstranění barviva (%)</b>
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	10	30	36	1:3:6	0,115	99,7
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	10	30	36	1:3:6	0,426	97,4

<b>R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup></b>	<b>Násada barviva (ml)</b>	<b>Násada R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (ml)</b>	<b>Násada 0,025M Fe<sup>3+</sup>(ml)</b>	<b>Mol. poměr hCBY:IL:Al<sup>3+</sup></b>	<b>A<sub>filtrátu po srážení/ředění</sub></b>	<b>Účinnost odstranění barviva (%)</b>
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	10	30	36	1:3:6	0,056	99,9
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	10	30	36	1:3:6	0,05	99,9

**Tabulka 69** Srážení a flokulace 0,01M RR120 s 0,01M Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl nebo 0,01M Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>PBr a  
po přídavku 0,025M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nebo 0,025M Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

<b>R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup></b>	<b>Násada barviva (ml)</b>	<b>Násada R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (ml)</b>	<b>Násada 0,025M Al<sup>3+</sup>(ml)</b>	<b>Mol. poměr RR:IL:Al<sup>3+</sup></b>	<b>A<sub>filtrátu po srážení/ředění</sub></b>	<b>Účinnost odstranění barviva (%)</b>
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	25	75	90	1:3:3	0,053/100x	71
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	25	75	90	1:3:3	0,073	99,6

<b>R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup></b>	<b>Násada barviva (ml)</b>	<b>Násada R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (ml)</b>	<b>Násada 0,025M Fe<sup>3+</sup>(ml)</b>	<b>Mol. poměr RR:IL:Al<sup>3+</sup></b>	<b>A<sub>filtrátu po srážení/ředění</sub></b>	<b>Účinnost odstranění barviva (%)</b>
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	25	75	90	1:3:3	0,077/100x	58
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	25	75	90	1:3:3	0,047	99,7



**Tabulka 70** Srážení a flokulace 0,005M hRR120 s 0,01M Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl nebo 0,01M Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>PBr a po přidavku 0,025M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nebo 0,025M Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

$R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4P^+X^-$ (ml)	Násada 0,025M Al <sup>3+</sup> (ml)	Mol. poměr hRR:IL:Al <sup>3+</sup>	A <sub>filtrátu po</sub> srážení/ředění	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	10	30	36	1:6:6	0,057/100x	58
$R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$	Násada barviva (ml)	Násada $R_4P^+X^-$ (ml)	Násada 0,025M Fe <sup>3+</sup> (ml)	Mol. poměr hRR:IL:Al <sup>3+</sup>	A <sub>filtrátu po</sub> srážení/ředění	Účinnost odstranění barviva (%)
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl	10	30	36	1:6:6	0,091	99,3
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr	10	30	36	1:6:6	0,042	99,7

## 2.7 Srážení a flokulace solí vybraných reaktivních barviv s roztoky směsí R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup>+Al<sup>3+</sup>/ Fe<sup>3+</sup>

### Obecný postup

V poslední řadě vybraných experimentů se jednalo o srážení vybraných reaktivních barviv s vodnými roztoky směsí tetrasubstitovaných amoniových solí a síranu hlinitého nebo železitého. Použita byla tato vybraná reaktivní barviva: Ostazinová žluť V-4G, Procion Blue MX-R, Cibacron Brilliant Yellow 3G-P, Ostazinová červeně H-B, Ostazinová modř H-3R (viz kapitola 2.1, Příprava 0,01M roztoků barviv). K 50 ml roztoku barviva o koncentraci 0,01M byl přidán daný objem vodného roztoku směsi tetrasubstituované amoniové soli a síranu hlinitého nebo železitého (viz kapitola 2.2 Příprava roztoků iontových kapalin).

Jednalo se o tyto směsné roztoky: 0,1M *N*-alkyl-*N,N*-dimethyl-*N*-benzylammonium-chlorid s 0,1M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 0,05M Di-*n*-decyl(dimethyl)ammonium bromid s 0,1M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 0,1M benzyl(dimethyl)stearylammonium chlorid s 0,1M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 0,1M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 0,1M *N*-alkyl-*N,N*-dimethyl-*N*-benzylammonium-chlorid s 0,4M Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 0,1M benzyl(dimethyl)stearylammonium chlorid s 0,4M Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 0,4M Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

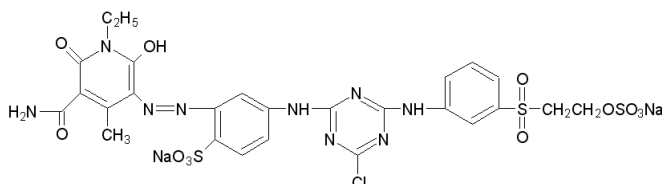
V rámci experimentů byly směsné roztoky k barvivu přidány v následujících molárních poměrech. V případě srážení OŽ V-4G a RB 4 resp. PB MX-R, jež obsahují ve svých molekulách 2 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> skupiny (viz kapitola 2.1, Příprava 0,01M roztoků barviv) byly směsné roztoky vůči barvivu dávkovány v molárním poměru 1:1. U reaktivních barviv CBY 3G-P, OČ H-B a OM H-3R, obsahujících 3 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> skupiny ve svých molekulách, byly směsné roztoky k barvivu dávkovány v molárním poměru 1:2.

Objem roztoku byl vždy doplněn destilovanou vodou na celkový objem 100 ml. Následně byly tyto roztoky upraveny na hodnotu pH=6, a to kvůli flokulaci směsného roztoku

v prostředí  $\text{Al}^{3+}$  při hodnotě pH okolo 6. Takto vzniklá směs se nechala v kádince přikryté hodinovým sklem volně míchat po dobu 2 hodin s intenzitou 300 ot/min. Po uplynutí reakční doby byla směs zfiltrována přes Büchnerovu nálevku.

Pro určení účinnosti procesu odstraňování byla získána přesná koncentrace barviva po vysrážení, podle vzoru výpočtu 3 (dle výpočtu (12)), proměřením absorbance v absorpčním maximu separovaného barviva ve viditelné oblasti spektra na spektrofotometru DR 2800 (viz obr. 7). Výsledné grafy účinnosti odstranění vybraných reaktivních barviv srážením s vodnými roztoky směsí tetrasubstituovaných amoniových solí a síranu hlinitého nebo železitého jsou uvedeny v kap. 3 Výsledky a diskuze.

### 2.7.1 Studium srážení Ostazinové žluti V-4G ( $2x\text{SO}_3\text{Na}$ )



**Tabulka 71** Srážení 0,01M OŽ V-4G s  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^- + 0,1\text{M Al}^{3+}/0,4\text{M Fe}^{3+}$  a proměření parametru  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů

$\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^- + \text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$	Násada barviva (ml)	Násada činidla (ml)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po}}^{\text{srážení/fedění}}$	$m_{\text{sráženy}}$ (g)	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1 AlkdiMeBzNCl + 0,1M $\text{Al}^{3+}$	50	5	11	0,185	1,36	99,8
0,05M DiDDiMeABr + 0,1M $\text{Al}^{3+}$	50	10	20	0,108	1,26	99,9
0,1M BdMeSACl + 0,1M $\text{Al}^{3+}$	50	5	9	0,170	0,86	99,8
0,1M $\text{Al}^{3+}$	50	5	7	0,689/100x	0,42	15
0,1M AlkdiMeBzNCl + 0,4M $\text{Fe}^{3+}$	50	5	4	0,514/10x	*	93,6
0,1M BdMeSACl + 0,4M $\text{Fe}^{3+}$	50	5	6	0,245/50x	*	85
0,4M $\text{Fe}^{3+}$	50	5	4	0,691/100x	*	15
$\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^- + \text{Fe}^3$	$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ (zás.roztoku barviva) ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )		$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ (filtrátu) ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ )		Účinnost $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ (%)	
0, 1M AlkdiMeBzNCl + 0,4M $\text{Fe}^{3+}$	11960		1076,4		91	
0,1M BdMeSACl + 0,4M $\text{Fe}^{3+}$	11960		1914		84	

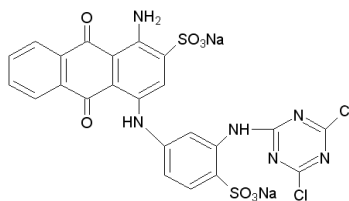
\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby  $V = 400 \text{ ml}$   $h = 11 \text{ cm}$   $d = 9 \text{ cm}$

válcové míchadélko hladké  $l = 5 \text{ cm}$   $d = 0,8 \text{ cm}$

proměření parametrů  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , AOX a  $\text{BSK}_5$  u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů

## 2.7.2 Studium srážení Reactive Blue 4 resp. PB MX-R (2xSO<sub>3</sub>Na)



**Tabulka 72** Srážení 0,01M RB4 resp. PB MX-R s R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> + 0,1M Al<sup>3+</sup>/0,4MFe<sup>3+</sup> a proměření parametru CHSK<sub>Cr</sub>, u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů

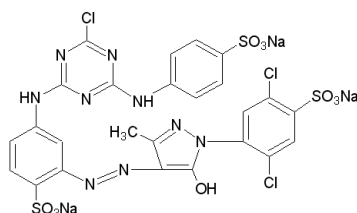
R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> + Al <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	Násada barviva (ml)	Násada činidla (ml)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	m <sub>sraženiny</sub> (g)	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl + 0,1M Al <sup>3+</sup>	50	10	10	0,171	*	99,7
0,05M DiDDiMeABr + 0,1M Al <sup>3+</sup>	50	20	6	0,064	0,52	99,7
0,1M BdMeSACl + 0,1M Al <sup>3+</sup>	50	10	5	0,085	0,69	99,6
0,1M Al <sup>3+</sup>	50	10	10	0,168/25x	0,53	83
0,1M AlkdiMeBzNCl + 0,4M Fe <sup>3+</sup>	50	10	5	0,078	*	99,9
0,1M BdMeSACl + 0,4M Fe <sup>3+</sup>	50	10	7	0,075	*	99,9
0,4M Fe <sup>3+</sup>	50	2,5	5	0,220/25x	*	91,7
R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> + Fe <sup>3+</sup>	CHSK <sub>Cr</sub> (zás.roztoku barviva) (mgO <sub>2</sub> /l)		CHSK <sub>Cr</sub> (filtrátu) (mgO <sub>2</sub> /l)		Účinnost CHSK <sub>Cr</sub> (%)	
0,1M AlkdiMeBzNCl + 0,4M Fe <sup>3+</sup>	12325		370		97	
0,1M BdMeSACl + 0,4M Fe <sup>3+</sup>	12325		259		97,9	

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válčové míchadélko hladké l = 5 cm d = 0,8 cm

### 2.7.3 Studium srážení Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (3xSO<sub>3</sub>Na)



**Tabulka 73** Srážení 0,01M CBY s  $R_4N^+X^- + 0,1M Al^{3+}/0,4MFe^{3+}$  a proměření parametru  $CHSK_{Cr}$ , u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů

$R_4N^+X^- + Al^{3+}/Fe^{3+}$	Násada barviva (ml)	Násada činidla (ml)	Doba filtrace (min)	$A_{\text{filtrátu po srážení/ředění}}$	$m_{\text{sraženiny}}$ (g)	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl +0,1M $Al^{3+}$	50	15	33	0,184	1,94	99,7
0,05M DiDDiMeABr+0,1M $Al^{3+}$	50	30	17	0,342/25x	1,92	99,9
0,1M BdMeSACl+0,1M $Al^{3+}$	50	15	10	0,391/25x	0,71	86
0,1M $Al^{3+}$	50	15	14	0,324/50x	1,49	76
0,1M AlkdiMeBzNCl +0,4M $Fe^{3+}$	50	15	6	0,088	*	99,9
0,1M BdMeSACl+0,4M $Fe^{3+}$	50	15	6	0,083	*	99,9
0,4M $Fe^{3+}$	50	3,75	7	0,839/50x	*	38

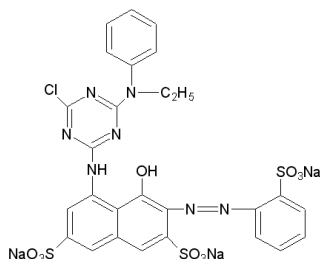
$R_4N^+X^- + Fe^3$	$CHSK_{Cr}$ (zás.roztoku barviva) (mgO <sub>2</sub> /l)	$CHSK_{Cr}$ (filtrátu) (mgO <sub>2</sub> /l)	Účinnost $CHSK_{Cr}$ (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl +0,4M $Fe^{3+}$	15580	312	98
0,1M BdMeSACl+0,4M $Fe^{3+}$	15580	156	99

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby V = 400 ml h = 11 cm d = 9 cm

válčové míchadélko hladké l = 4 cm d = 0,8 cm

## 2.7.4 Studium srážení Ostazinové červení H-B (3xSO<sub>3</sub>Na)



**Tabulka 74** Srážení 0,01M OČ H-B s R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> + 0,1M Al<sup>3+</sup>/0,4MFe<sup>3+</sup> a proměření parametru CHSK<sub>Cr</sub>, u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů

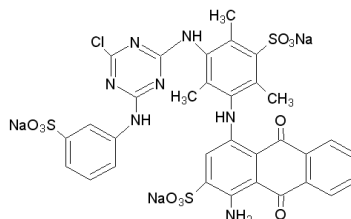
R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> + Al <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	Násada barviva (ml)	Násada čínidla (ml)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/fedění</sub>	m <sub>sraženiny</sub> (g)	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl +0,1M Al <sup>3+</sup>	50	15	18	0,098	1,92	99,92
0,05M DiDDiMeABr+0,1M Al <sup>3+</sup>	50	30	13	0,470/100x	2,05	99,9
0,1M BdMeSACl+0,1M Al <sup>3+</sup>	50	15	5	0,425/50x	0,9	79
0,1M Al <sup>3+</sup>	50	15	5	0,875/100x	0,38	14
0,1M AlkdiMeBzNCl +0,4M Fe <sup>3+</sup>	50	15	5	0,411/25x	*	90
0,1M BdMeSACl+0,4M Fe <sup>3+</sup>	50	15	5	0,405/12,5	*	95
0,4M Fe <sup>3+</sup>	50	3,75	6	0,855/100x	*	16
R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> + Fe <sup>3</sup>	CHSK <sub>Cr</sub> (zás.roztoku barviva) (mgO <sub>2</sub> /l)		CHSK <sub>Cr</sub> (filtrátu) (mgO <sub>2</sub> /l)		Účinnost CHSK <sub>Cr</sub> (%)	
0,1M AlkdiMeBzNCl +0,4M Fe <sup>3+</sup>	11620		1975		84	
0,1M BdMeSACl+0,4M Fe <sup>3+</sup>	11620		1859		83	

\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby    V = 400 ml    h = 13 cm    d = 7 cm

válčové míchadélko hladké    l = 4,5 cm    d = 0,8 cm

## 2.7.5 Studium srážení Ostazinové modři H-3R (3xSO<sub>3</sub>Na)



**Tabulka 75** Srážení 0,01M OM H-3R s R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> + 0,1M Al<sup>3+</sup>/0,4M Fe<sup>3+</sup> a proměření parametru CHSK<sub>Cr</sub>, u zásobního roztoku barviva a získaných filtrátů

R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> + Al <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	Násada barviva (ml)	Násada činidla (ml)	Doba filtrace (min)	A <sub>filtrátu po srážení/ředění</sub>	m <sub>sraženiny</sub> (g)	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M AlkdiMeBzNCl +0,1M Al <sup>3+</sup>	50	15	9	A <sub>587</sub> =0,204; A <sub>625</sub> =0,202/25x	*	93
0,05M DiDDiMeABr+0,1M Al <sup>3+</sup>	50	30	21	A <sub>587</sub> =0,274; A <sub>625</sub> =0,274/50x	1,82	99,9
0,1M BdMeSACl+0,1M Al <sup>3+</sup>	50	15	7	A <sub>587</sub> =0,310; A <sub>625</sub> =0,308/50x	0,76	79
0,1M Al <sup>3+</sup>	50	15	6	A <sub>587</sub> =0,469; A <sub>625</sub> =0,465/100x	0,44	35
0,1M AlkdiMeBzNCl +0,4M Fe <sup>3+</sup>	50	15	11	A <sub>587</sub> =0,278; A <sub>625</sub> =0,275/12,5x	*	95,2
0,1M BdMeSACl+0,4M Fe <sup>3+</sup>	50	15	7	A <sub>587</sub> =0,179; A <sub>625</sub> =0,176/10x	*	97,5
0,4M Fe <sup>3+</sup>	50	3,75	6	A <sub>587</sub> =0,505; A <sub>625</sub> =0,501/100x	*	30
R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> + Fe <sup>3+</sup>	CHSK <sub>Cr</sub> (zás.roztoku barviva) (mgO <sub>2</sub> /l)		CHSK <sub>Cr</sub> (filtrátu) (mgO <sub>2</sub> /l)		Účinnost CHSK <sub>Cr</sub> (%)	
0,1M AlkdiMeBzNCl +0,4M Fe <sup>3+</sup>	34250		822		95,7	
0,1M BdMeSACl+0,4M Fe <sup>3+</sup>	34250		1473		97,6	

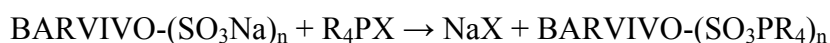
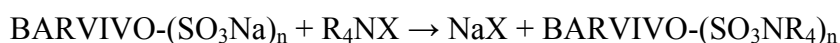
\* vyloučený IP zasáknul do filtračního papíru

rozměry reakční nádoby    V = 400 ml    h = 11 cm    d = 9 cm

válcové míchadélko hladké    l = 4 cm    d = 0,8 cm

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Při řešení disertační práce byly ověřovány postupy srážení ve vodě rozpustných kyselých barviv, především reaktivních barviv i produktů jejich hydrolyzy z modelových odpadních vod založené na využití iontové výměny vyvolané přidávkem kapalných iontoměníčů, jakými jsou nízkotající tetrasubstituované fosfoniové resp. amoniové soli (iontové kapaliny, IL). Proces separace barviv z vodných roztoků pomocí zmiňovaných kvartérních amoniových, respektive fosfoniových solí je založen na využití iontové výměny za tvorby ve vodě omezeně rozpustného iontového páru BARVIVO-(IL)<sub>n</sub> dle následujících rovnic:



Tvorba iontových párů BARVIVO-(IL)<sub>n</sub> byla potvrzena pomocí NMR spektroskopie, pomocí NMR charakterizované iontové páry jsou na rozdíl od výchozích kyselých barviv dobře rozpustné v perdeuterovaném dimethylsulfoxidu, respektive v chloroformu, viz Přílohy.

Pro usnadnění separace vzniklých iontových párů bylo provedeno ověření možnosti aplikace pomocného filtračního materiálu, práškového uhličitanu vápenatého, s cílem vznikající iontové páry na tento anorganický materiál sorbovat a získat barvivem nasycený práškový materiál potenciálně použitelný např. pro barvení polymerů [111]. Pro srovnání byla ověřována možnost separace tvořících iontových párů BARVIVO-(IL)<sub>n</sub> s pomocí přidávaných anorganických koagulantů.

Účinnost odstraňování barviv z modelových odpadních vod byla vyhodnocována srovnáním absorbancí výchozích roztoků barviv a získaných filtrátů měřených při absorpčním maximu daného barviva s využitím Lambert-Beerova zákona. Jako doplňková metoda pro vyhodnocení účinnosti odstraňování zmiňovaných barviv z roztoků byla u vybraných experimentů použita stanovení AOX, CHSK<sub>Cr</sub>, BSK<sub>5</sub> nebo ICP-OES.

Výsledky zjištěné při studiu srážení studovaných barviv z vodných roztoků pouze s pomocí tetrasubstituovaných fosfoniových anebo amoniových solí shrnují tabulky a grafy 1-23.

Výsledky zjištěné při studiu srážení studovaných hydrolyzovaných barviv z vodných roztoků pomocí iontových kapalin s následným přidávkem pomocného filtračního materiálu (CaCO<sub>3</sub>) shrnují grafy 24-40.

Další řada experimentů byla prováděna s použitím iontových kapalin s přidavkem anorganických koagulantů. Výsledky zjištěné při studiu sorpce studovaných barviv z vodných roztoků pomocí iontových kapalin a flokulantů shrnují grafy 41-65.

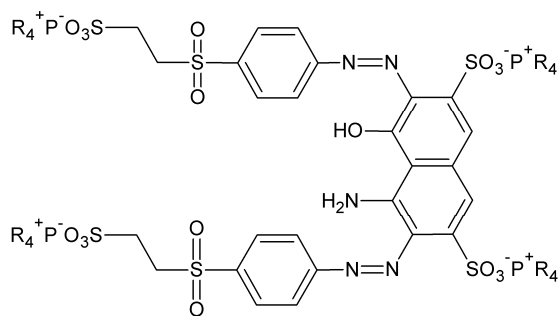
### 3.1 Vliv struktury použitých $R_4P^+X^-/R_4N^+X^-$ na účinnost srážení solí vybraných barviv

V těchto experimentech byla kyselá azobarviva (MB9, AY17) a kyselá reaktivní barviva (PR MX-5B, RO16, OČ H-3B, OŽ H-R, CBY, RB5, OM H2-G, RR120) odstraňována z vodných roztoků srážením s pomocí vybraných tetrasubstituovaných amoniových a fosfoniových solí. Pro srážení byly použity relativně levné, průmyslově používané a komerčně snadno dostupné kvartérní amoniové a fosfoniové soli s jedním, dvěma, třemi nebo čtyřmi dlouhými alkylovými řetězci (nebo fenylskupinami) vázanými na centrálním kvarternizovaném dusíku nebo fosforu tvořícího základ kationtu použité iontové kapaliny. Konkrétně se jednalo o fosfoniové soli: tetrabutylfosfonium-chlorid ( $Bu_4P^+Cl^-$ ), tetraoktylfosfonium-bromid ( $Okt_4P^+Br^-$ ), tetrafenylfosfonium-bromid ( $Ph_4P^+Br^-$ ), ethyltrifenylfosfonium-bromid ( $EtPh_3P^+Br^-$ ), tributyltetradecylfosfonium-chlorid ( $Bu_3C_{14}P^+Cl^-$ ), tributylhexadecylfosfonium-bromid ( $Bu_3C_{16}P^+Br^-$ ), trihexyltetradecylfosfonium-chlorid ( $Hex_3C_{14}P^+Cl^-$ ), kdy účinnost odstranění studovaných barviv při přidavku ekvimolárního množství kvartérní fosfoniové soli vůči množství sulfoskupin vázaných v molekulách barviv uvádí grafy 1-12.

Pro posouzení účinnosti odstraňování kyselých barviv působením kvartérních amoniových solí byly testovány 1-methyl-3-oktylimidazolium-chlorid (OMIMCl), *N*-alkyl-*N,N*-dimethyl-*N*-benzyl-ammonium-chlorid ( $AlkdiMeBzN^+Cl^-$ ), 1-cetylpyridinium-chlorid ( $C_{16}Py^+Cl^-$ ), hexadecyltrimethylammonium-bromid ( $C_{16}Me_3N^+Br^-$ ) a methyl-trioktylammonium-chlorid (Aliquat 336) přidávané v ekvimolárním poměru vůči množství sulfoskupin vázaných v molekulách barviv, výsledky uvádí grafy 15-23.

Tvorbu iontového páru mezi kationickou kvartérní fosfoniovou nebo amoniovou částí  $R_4PX$  resp.  $R_4NX$  a zmiňovanými kyselými barvivami způsobuje významný vzrůst molekulové hmotnosti a pokles polarizability vznikajícího iontového páru  $BARVIVO-(IL)_n$ .



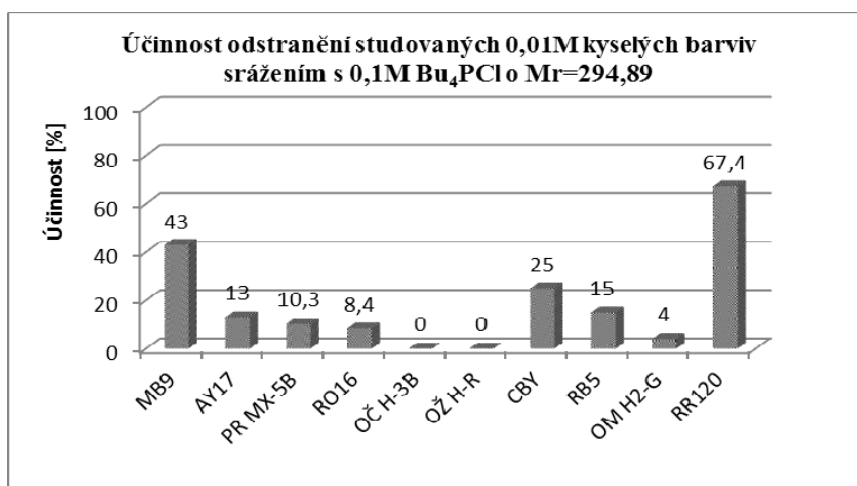


**Obrázek 10** Struktura  $4R_4P.RB5$  soli připravené srážením Reactive Black 5 se  $-4.R_4PX$

Cílem bylo laboratorně ověřit vliv struktury testovaných fosfoniových a amoniových ILs na účinnost odstraňování strukturně často velmi rozdílných kyselých barviv z vodných roztoků. Všechny v této kapitole prezentované experimenty byly prováděny za podmínek účinného míchání po dobu minimálně 20 hodin.

### 3.1.1 Účinnost odstraňování studovaných 0,01M kyselých barviv srážením s vodnými roztoky homologických $R_4P^{+}Cl^{-}$

**Graf 1** Vliv použité  $R_4P^{+}X^{-}$  (0,1M  $Bu_4P^{+}Cl^{-}$ ,  $Mr(\text{kationtu})=259,4$ ) na účinnost odstranění studovaných 0,01M kyselých barviv při ekvimolárním poměru použité IL vůči sulfoskupinám vázaných v molekule barviva

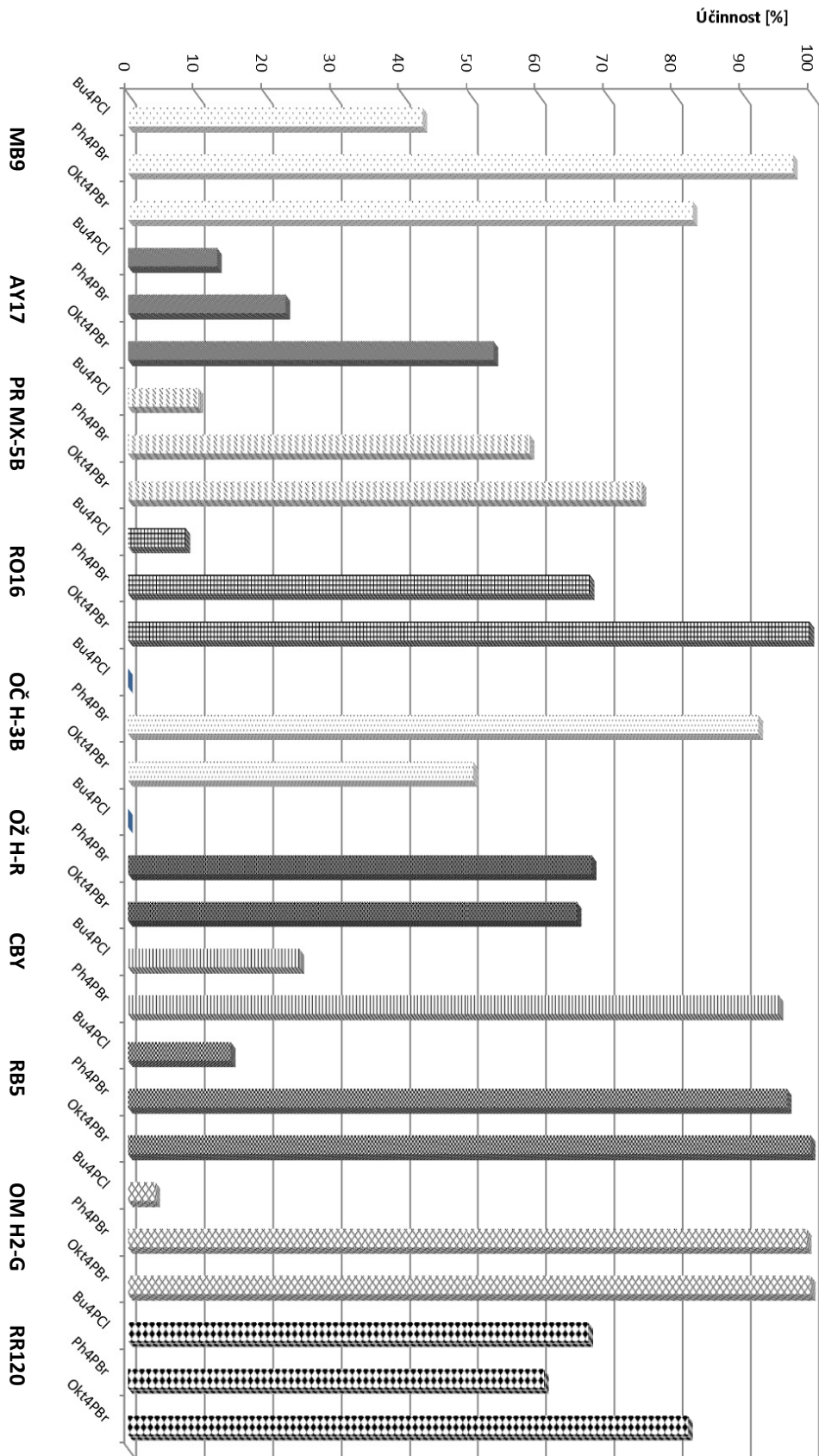


Jak je z grafu patrné, při použití vodného roztoku tetrabutylfosfonium chloridu přidaného do vodného roztoku barviva v ekvimolárním množství vůči v barvivo navázaným sulfoskupinám dochází v omezené míře ke vzniku ve vodě méně rozpustných produktů (iontových párů), které vznikají iontovou výměnou sodných kationtů kyselých barviv za tetrabutylfosfoniové, jak potvrdila NMR spektroskopie, viz Příloha. Dle zjištěných účinností odstranění lze vypožorovat nejúčinnější separaci iontových párů vznikajících z barviva se

symetrickou molekulou (RR120). Ačkoliv i při použití  $\text{Bu}_4\text{P}\text{Cl}$  vzroste molekulová hmotnost iontového páru oproti původnímu barvivu zhruba na dvojnásobek, je rozpustnost vznikajících iontových párů  $\text{BARVIVO}-(\text{Bu}_4\text{P})_n$  ve vodě poměrně dobrá, čímž je účinnost vysrážení většiny barviv z vodného roztoku nízká. Z testované série kyselých barviv byla účinnost separace iontových párů  $\text{BARVIVO}-(\text{Bu}_4\text{P})_n$  reakcí  $\text{Bu}_4\text{P}\text{Cl}$  nejnižší v případě azobarviv s vázaným dusíkatým heterocyklem (typicky OČ H-3B, OŽ H-R, OM H-2G, dále AY17). Přitom ale bylo pomocí NMR spektroskopie prokázáno, že i v případě úplného selhání pokusu o srážení (např. v případě interakce OŽ H-R s  $\text{Bu}_4\text{P}\text{Cl}$ ) dochází k iontové výměně, dokonce při ní pomalým odpařováním vzniklého vodného roztoku dochází ke krystalizaci vzniklého iontového páru  $(\text{OŽ H-R})-(\text{Bu}_4\text{P})_3$ .

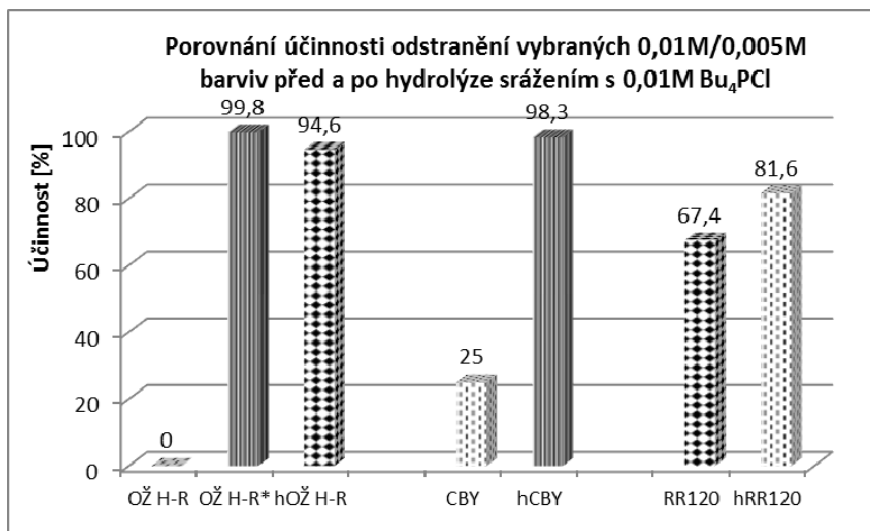
Při srovnání vlivu délky řetězce u homologické řady kvartérních fosfoniových solí se čtyřmi stejnými substituenty vázanými na centrální atom fosforu (tedy  $\text{Bu}_4\text{P}\text{Cl}$ ,  $\text{Ph}_4\text{P}\text{Cl}$  a  $\text{Okt}_4\text{P}\text{Br}$ ) na účinnost srážení je zjevný vliv snížení rozpustnosti příslušných iontových párů s výrazně větší molární hmotností, než je molární hmotnost výchozího kyselého barviva, nejméně rozpustná jsou téměř ve všech případech iontové páry  $\text{BARVIVO}-(\text{Okt}_4\text{P})_n$ , viz graf 2. Rozdíl v účinnosti separace iontových párů barviv s použitím tetraoktylfosfonium bromidu je však ovlivněn i jeho nerozpustností ve vodě, do kontaminovaných vod byl dávkován neředěný (na rozdíl od ostatních dvou  $\text{R}_4\text{P}\text{X}$  dávkovaných ve formě vodného roztoku), což při nadávkování ekvimolárního množství mělo někdy pravděpodobně za následek obalení částic použitého  $\text{Okt}_4\text{P}\text{Br}$  tvořící s nerozpustnou sraženinou  $\text{BARVIVO}-(\text{Okt}_4\text{P})_n$ , což mohlo být doprovázeno nízkou konverzí iontovýmenné reakce, jejíž kinetika je závislá na rychlosti difuze ve vodě rozpustného barviva přes vrstvu nerozpustného iontového páru  $\text{BARVIVO}-(\text{Okt}_4\text{P})_n$  k ve vodě nerozpustnému  $\text{Okt}_4\text{P}\text{Br}$ . Bylo pozorováno, že izolované iontové páry  $\text{BARVIVO}-(\text{Okt}_4\text{P})_n$  jsou ve vodě nerozpustné do té míry, že přídavek vody k izolovanému dehtovitému iontovému páru  $\text{BARVIVO}-(\text{Okt}_4\text{P})_n$  není ani po dlouhé době míchání doprovázen zabarvením vodné fáze. U vybraných reaktivních barviv byla provedena jejich alkalická hydrolyza a byla ověřována účinnost odstranění takto hydrolyzovaných barviv z vodných roztoků s pomocí neúčinnější ve vodě rozpustné kvartérní fosfoniové soli  $\text{Ph}_4\text{P}\text{Cl}$ . Jak je z grafů 3-4 patrné, hydrolyzovaná barviva jsou za jinak stejných podmínek technikou tvorby iontových párů s  $\text{Ph}_4\text{P}\text{Cl}$  odstraňována z vodných roztoků snadněji než samotná reaktivní barviva.

**Graf 2** Porovnání vlivu velikosti R na účinnost odstranění barviv při použití ekvimolárního množství  $R_4PX$  vůči počtu ve struktuře barviva vázaných sulfoskupin



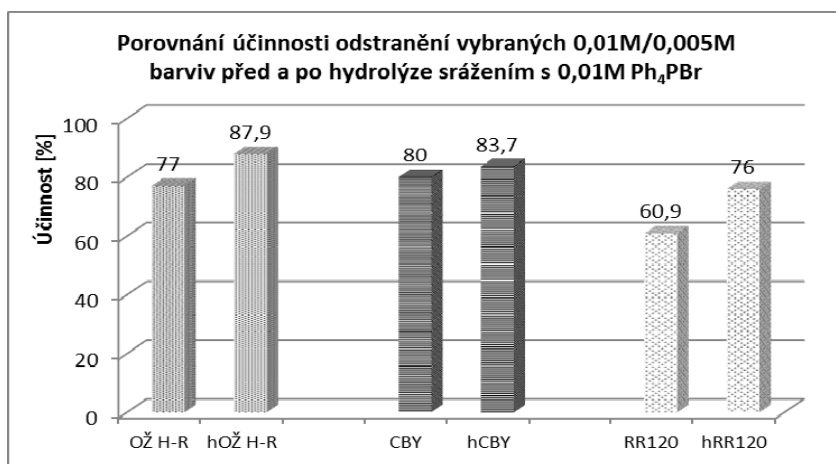
Souhrnný graf účinnosti srážení studovaných 0,01M kyselých barviv srážením 0,1M  $Bu_4PCL$ ,  $Okt_4PBr$  a 0,01M  $Ph_4PBr$

**Graf 3** Vliv přidavku 0,01M Bu<sub>4</sub>PCl na účinnost odstranění reaktivních barviv před a po hydrolyze při ekvimolárním poměru Bu<sub>4</sub>PCl vůči v barvivu vázaným –SO<sub>3</sub>Na



\*Vznikající disperze nechána koagulovat stáním po dobu 120 hodin, vzniklá sraženina odfiltrována.

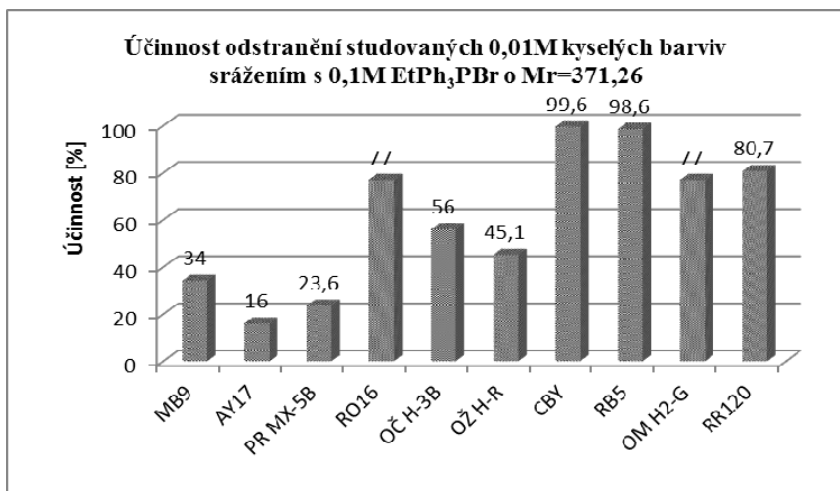
**Graf 4** Vliv přidavku 0,01M Ph<sub>4</sub>PBr na účinnost odstranění reaktivních barviv před a po hydrolyze při ekvimolárním poměru Ph<sub>4</sub>PBr vůči v barvivu vázaným –SO<sub>3</sub>Na



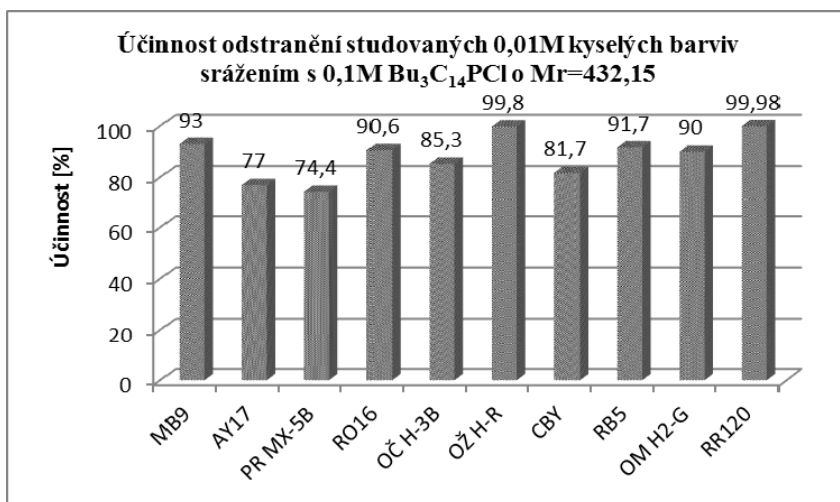
### 3.1.2 Účinnost separace barviv s AlkR<sub>3</sub>PX

Vliv velikosti fosfoniového kationtu na účinnost separace kyselých barviv z vodného roztoku byl dále zkoumán s použitím kvartérních fosfoniových solí se třemi stejnými substituenty vázanými na fosfor a jedním krátkým alkylovým řetězcem AlkR<sub>3</sub>PX. Následující grafy 5-7 dokumentují naměřené výsledky.

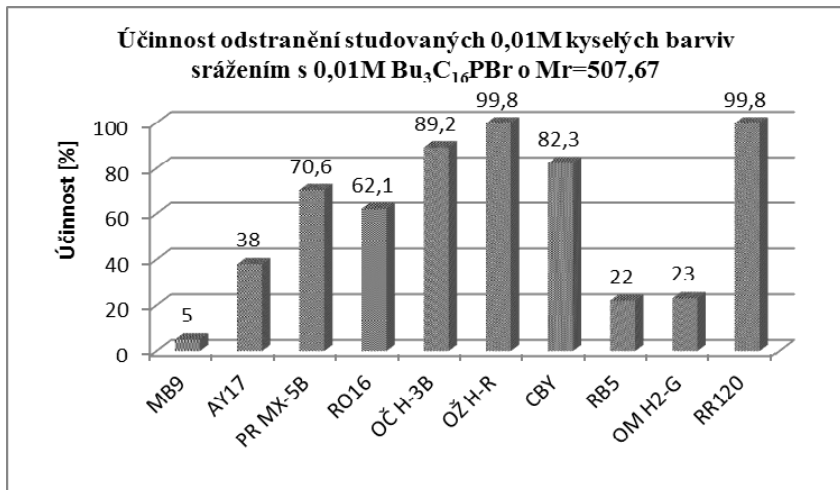
**Graf 5** Vliv přidavku 0,1M EtPh<sub>3</sub>PBr na účinnost odstranění 0,01M kyselých barviv při ekvimolárním poměru použité EtPh<sub>3</sub>PBr vůči sulfoskupinám vázaných v molekule barviva



**Graf 6** Vliv přidavku 0,1M Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl na účinnost odstranění 0,01M barviv při ekvimolárním poměru Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl vůči v barvivu vázaným –SO<sub>3</sub>Na



**Graf 7** Vliv přidavku 0,01M Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>PBr na účinnost odstranění 0,01M kyselých barviv při ekvimolárním poměru Bu<sub>3</sub>C<sub>16</sub>PBr vůči sulfoskupinám vázaných v molekule barviva

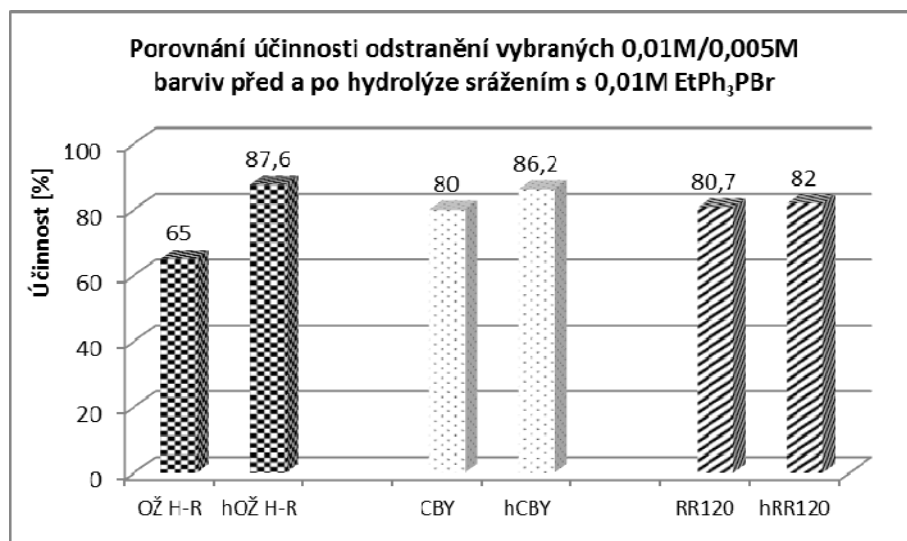


Z výše uvedených grafů je zjevné, že nejefektivnějšího odstraňování reaktivních barviv z vod bylo dosahováno s použitím  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$ , přičemž  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  je výrazně lépe ve vodě rozpustný ve srovnání s  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PCl}$ , což favorizuje použití právě  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  pro separaci barviv z vod, kdy v případě  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  není nutné přidávat velké objemy vodného roztoku takového srážecího činidla.

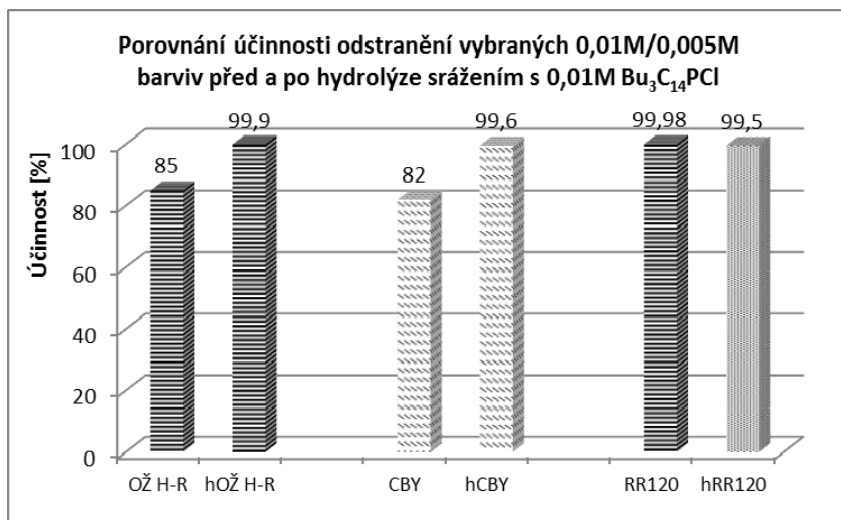
Bylo též provedeno srovnání účinnosti použití výše testovaných  $\text{AlkR}_3\text{PX}$  na odstraňování hydrolyzovaných reaktivních barviv, přičemž opět bylo většinou dosaženo vyšších účinností odstranění těchto hydrolyzovaných barviv ve srovnání s jejich reaktivními formami. I v těchto experimentech bylo dosaženo nejvyšších účinností odstranění s použitím  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  analogicky jako v případě testování separace reaktivních barviv.

Vedle výše uváděných dat byl proveden výzkum zaměřený na vliv pH a vliv množství přidávaných kvartérních fosfoniových solí  $\text{EtPh}_3\text{PBr}$  a  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  na účinnost separace 4 reaktivních barviv [113], přičemž izolované iontové páry byly charakterizovány s pomocí  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopie. Provedené analýzy prokázaly, že izolované iontové páry mají ve všech případech složení  $\text{BARVIVO}-(\text{SO}_3^-\text{PR}_4)_n$ , takže pro účinnou separaci s využitím tvorby iontových párů je nutné do barvivem kontaminovaných vod přidat nejméně takové množství kvartérní fosfoniové soli, jaké odpovídá látkovému množství sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva rozpuštěného v kontaminované vodě. Velkou výhodou tvorby iontových párů je jeho malá závislost na hodnotě pH (ve srovnání např. s účinností sorpce kyselých barviv na aktivní uhlí, kde účinnost adsorpce při pH vyšším než 3 razantně klesá [114]).

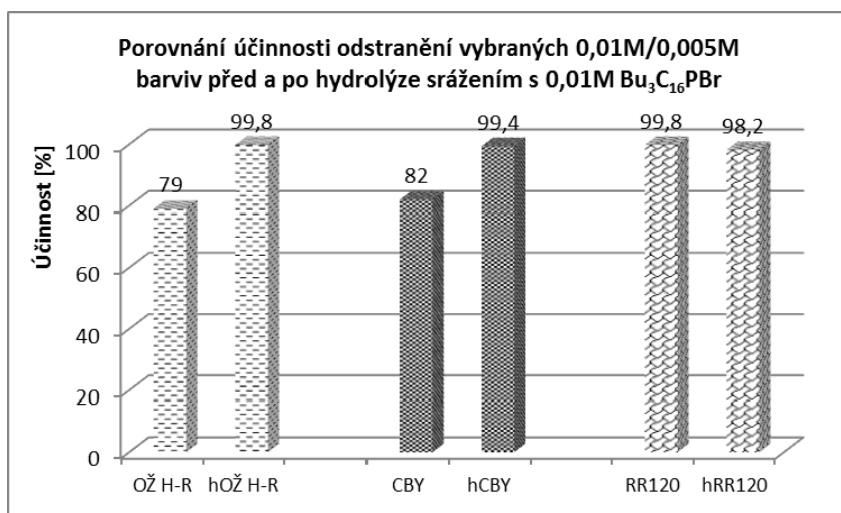
**Graf 8** Vliv přídavku 0,01M  $\text{EtPh}_3\text{PBr}$  na účinnost odstranění reaktivních barviv z vod před a po jejich hydrolyze při ekvimolárním poměru použité  $\text{EtPh}_3\text{PBr}$  vůči v barvivo vázaným –  $\text{SO}_3\text{Na}$



**Graf 9** Vliv přidavku 0,01M  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  na účinnost odstranění reaktivních barviv před a po hydrolýze při ekvimolárním poměru  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  vůči v barvivu vázaným  $-\text{SO}_3\text{Na}$



**Graf 10** Vliv přidavku 0,01M  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  na účinnost odstranění reaktivních barviv před a po hydrolýze při ekvimolárním poměru  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  vůči v barvivu vázaným  $-\text{SO}_3\text{Na}$



Vedle vyhodnocení účinnosti separace kyselých barviv z vodných roztoků na základě Lambert-Beerova zákona bylo též provedeno vyhodnocení účinnosti odstraňování barviv působením  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  na základě vyhodnocení zbytkové koncentrace  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{P}^+$  sloučenin v získaných vodných filtrátech měřením obsahu fosforu metodou ICP-OES.

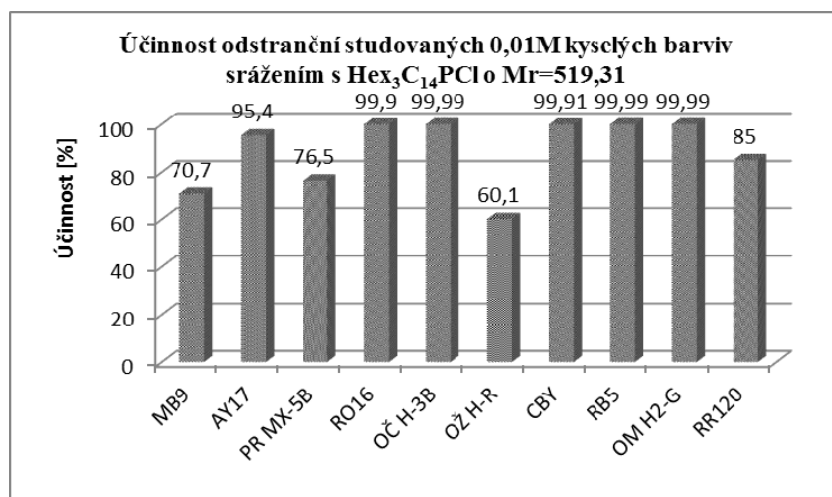
**Tabulka 76** Porovnání obsahu fosforu v zásobním roztoku 0,1M  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  vedle jeho obsahu v získaných filtrátech po srážení IL s vybranými 0,01M barvivy

IL/barvivo	obsah P ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	Účinnost odstranění P (%)	Účinnost odstranění barviva (%)
0,1M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$	3093	-	-
0,1M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ s OŽ H-R	13,1	97,2	99,8
0,1M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ s RO16	63,64	79,4	90,6
0,1M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ s RB5	312,5	49,5	91,7
0,1M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ s RR120	5,189	99,4	99,98
0,1M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ s AY17	7,257	97,7	88
0,1M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ s OM H2-G	264,3	65,8	90
0,1M $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$ s MB9	9,451	96,9	93

Z dat uváděných v tabulce lze vyčíst, že vysoká účinnost odstranění barviv z vod působením přídavku  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  je ve většině případů doprovázena relativně malou kontaminací vod  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{P}^+$  sloučeninami. Přinejmenším ve třech případech (při separaci barviv RB5, OM H2-G a RO16) však použitím  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  vzrůstá koncentrace fosforu ve filtrátech na hodnoty přes 60 mg P/litr, což je při známých biocidních vlastnostech  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{P}^+$  solí pro potenciální použití této metody v praxi těžko akceptovatelné.

Proto byl ověřován vliv kvartérní fosfoniové soli, o níž je známo, že je ve vodě prakticky nerozpustná, konkrétně iontové kapaliny trihexyltetradecylfosfonium-chloridu, který byl k vodným roztokům barviv přidáván v ekvimolárním množství vůči množství sulfoskupin vázaných v molekulách barviv. Jak je patrné z níže uvedeného grafu 11.

**Graf 11** Vliv přídavku  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  na účinnost odstranění 0,01M barviv při ekvimolárním poměru  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  vůči v barvivo vázaným  $-\text{SO}_3\text{Na}$



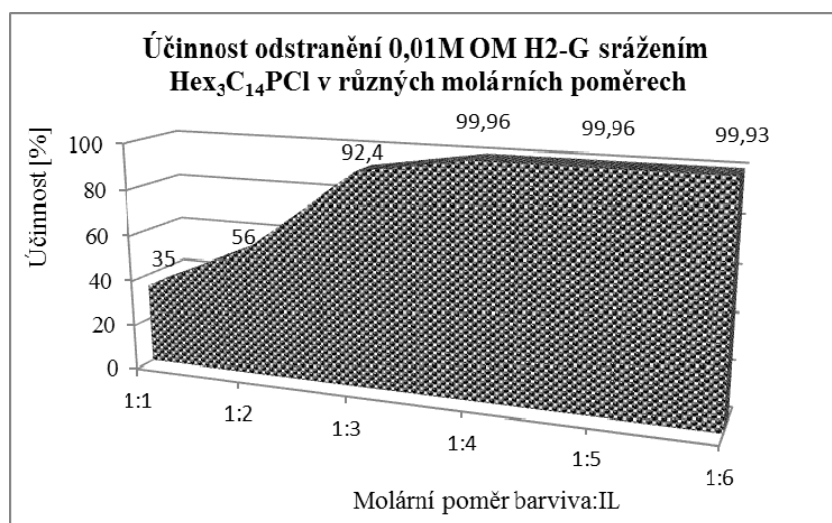


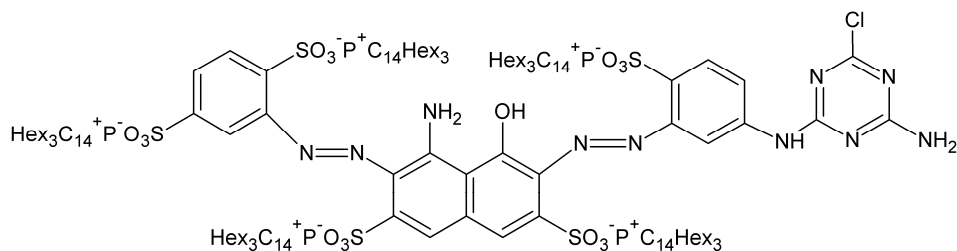
**Tabulka 77** Účinnost CHSK a AOX u filtrátu ze srážení 0,01M barviv s Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl

Barvivo	Účinnost odstranění	Účinnost odstranění	Účinnost odstranění
	CHSK <sub>Cr</sub> (%)	AOX (%)	barviva dle absorbance (%)
0,01M OM H2-G	99,7	99,42	99,99
0,01M OČ H-3B	96,3	93,75	99,99
0,01M RR120	90	70	85

Použitím fosfoniové iontové kapaliny Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl bylo docíleno téměř úplného odstranění jinými kvartérními fosfoniovými solemi obtížně separovatelných barviv OČ H-3B, OM H2-G, vedle nich též pro RR120, jehož účinnost odstranění z vodného roztoku byla při použití Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl nedostatečná. V získaných vodných filtrátech byly kromě vyhodnocení účinnosti separace barviva na základě měření absorbance při vlnové délce absorpčního maxima pro dané barvivo s následným využitím Lambert-Beerova zákona měřeny i souhrnné parametry CHSK<sub>Cr</sub> a AOX, přičemž naměřené hodnoty dobře korelují s výsledky získanými vyhodnocením účinnosti vypočtenými na základě měření absorbance.

I u Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl byla provedena studie vlivu množství přidané kvartérní fosfoniové soli na účinnost separace, konkrétně pro barvivo OM H-2G. Jak je z grafu 12 patrné, vysokých účinností separace je dosahováno už při poměru přes 3 moly použité Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl na 1 mol barviva, přičemž optimální poměr je 5, což odpovídá zastoupení Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>P<sup>+</sup> kationtů ve vznikajícím ve vodě nerozpustném iontovém páru OMH2G-(Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>P)<sub>5</sub>.

**Graf 12** Vliv množství přidaného Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl na účinnost odstranění 0,01M OM H-2G

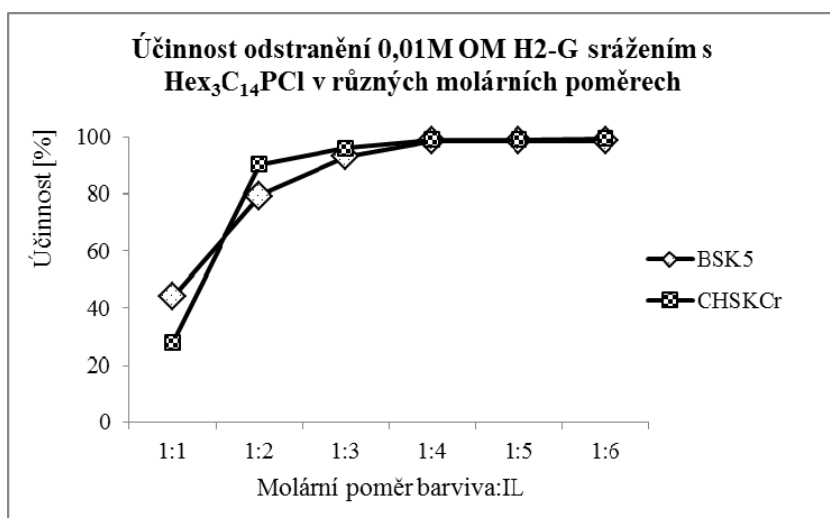


**Obrázek 11** Struktura iontového páru vznikajícího reakcí Ostazinové modři H2-G s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$

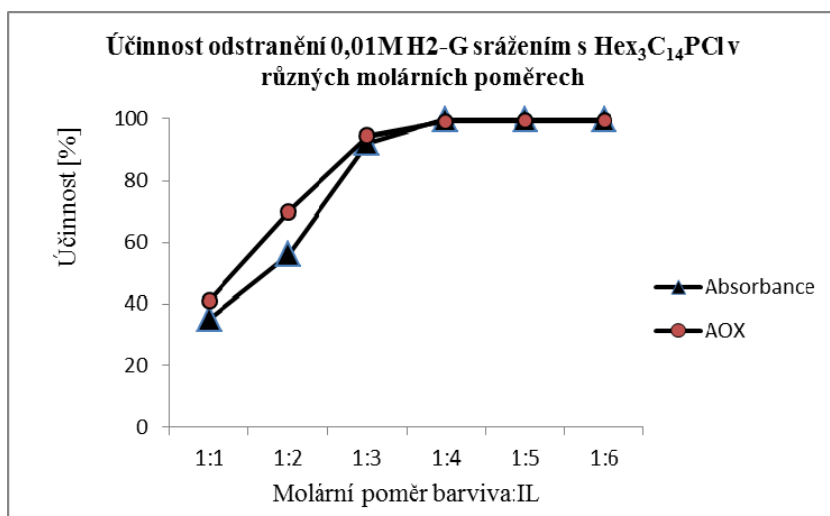
Použití přebytku iontové kapaliny je nežádoucí nejen z ekonomických důvodů, ale i z důvodu již dříve zmiňovaného rizika kontaminace čištěné vody použitou fosfoniovou solí a také proto, že použitý přebytek fosfoniové soli zvyšuje rozpustnost vznikajícího iontového páru  $\text{OMH}_2\text{G}-(\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{P})_5$  ve vodě, viz graf 12 a obr. 11 (molární poměr OM H2-G:  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  1:6, kdy účinnost odstranění studovaného barviva oproti molárnímu poměru 1:5 poklesla z 99,96% na 99,93%).

Kromě vyhodnocení účinnosti separace dle změřené absorbance bylo provedeno stanovení souhrnných parametrů AOX,  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  a  $\text{BSK}_5$ , přičemž naměřené hodnoty dobře korespondují s účinností odstranění barviva vyhodnocované na základě platnosti Lambert-Beerova zákona, viz grafy 13, 14.

**Graf 13** Porovnání účinnosti odstranění OM H2-G parametry  $\text{CHSK}$  a  $\text{BSK}$  ve filtrátech po srážení reaktivního barviva s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  při různých molárních poměrech použité IL vůči v barvivu vázaným  $-\text{SO}_3\text{Na}$



**Graf 14** Porovnání účinnosti odstranění adsorbovatelného organicky vázaného chlóru (parametr AOX) s účinností snižování absorbance ve filtrátu po srážení OM H2-G s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  při různých molárních poměrech použité IL vůči v barvivo vázaným  $-\text{SO}_3\text{Na}$



Jak je z grafů 12-14 patrné, při dosažení optimálního poměru  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  vůči rozpuštěnému barvivo (resp.  $\text{SO}_3^-$  skupinám vázaným v molekule barviva OM H2-G) účinnost odstranění chemicky ( $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ ) i biologicky ( $\text{BSK}_5$ ) oxidovatelných látek ve filtrátech po srážení reaktivního barviva OM H2-G s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  dosahuje více než 99 %.

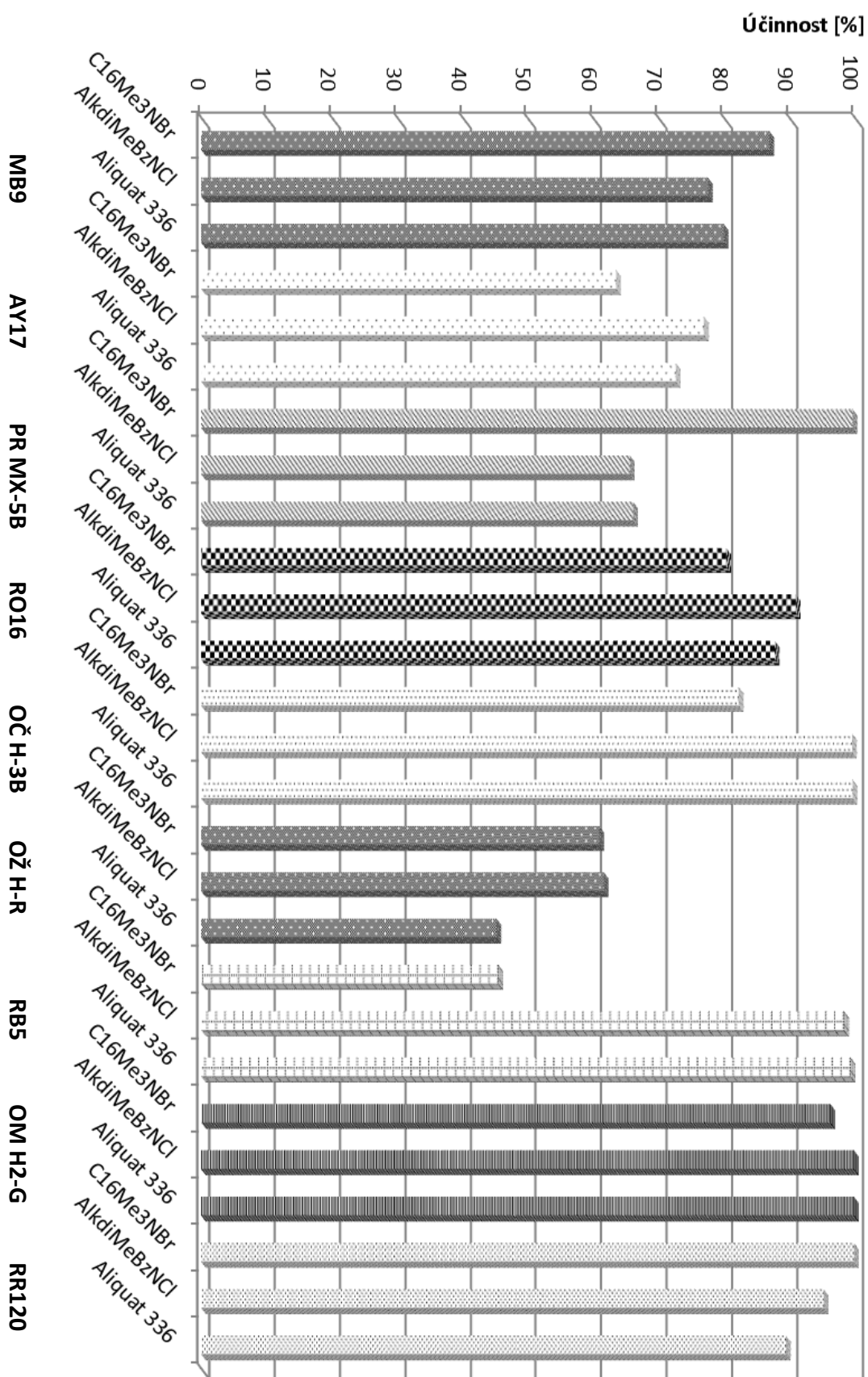
Přitom podíl biologicky rozložitelných látek v odpadních vodách se odhaduje z poměru  $\text{BSK}_5$  na  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Přitom platí, že čím je poměr BSK ku CHSK blíže jedné, tím je biologická odbouratelnost kontaminantů v analyzované vodě lepší [95]. Naměřené hodnoty dokládají, že zbytkové znečištění filtrátů po separaci barviva OM H2-G s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  je biologicky dobře odbouratelný [115].

V grafu 14 je porovnávána účinnost odstraňování barviva vyhodnocena na základě měření absorbance a účinnost odstranění souhrnného parametru AOX, který je navyšován kontaminací vody chlortriazinovým barvivem OM H2-G. Po účinném odstranění OM H2-G z vod srážení s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  dochází i k výraznému poklesu hodnoty AOX naměřené ve filtrátech po separaci OM H2-G s iontovou kapalinou  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$ .

### 3.1.3 Vliv struktury použitých amoniových ILs na účinnost odstraňování kyselých barviv

#### 3.1.3.1 Srovnání účinnosti srážení kyselých barviv tvorbou iontových párů s $\text{MeR}_3\text{NX}$

Graf 15 Srovnání vlivu počtu dlouhých alkylových řetězců v kationtu R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>

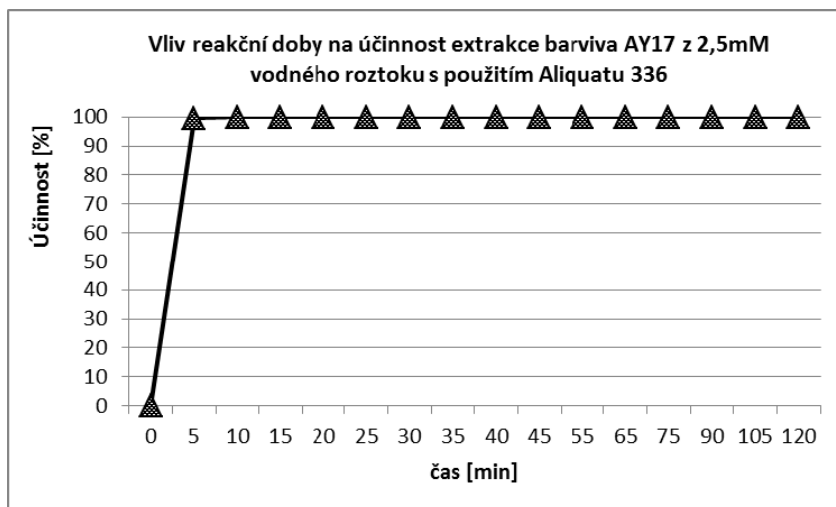


Souhrnný graf účinností srážení studovaných 0,01M kyselých barviv srážením s 0,01M C<sub>16</sub>Me<sub>3</sub>NBr, 0,1M AlkdiMeBzNCl a Aliquat 336

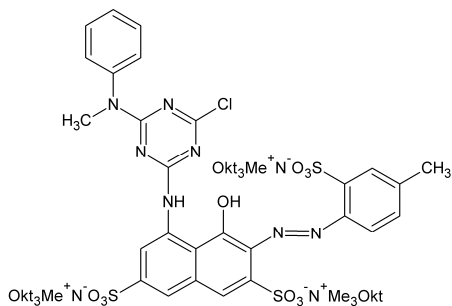
Analogicky k testování vlivu velikosti fosfoniového kationtu na rozpustnost vznikajících iontových párů bylo provedeno i experimentální srovnání vlivu velikosti kvartérních amoniových kationtů na vznik ve vodě málo rozpustných iontových párů BARVIVO-(R<sub>4</sub>N)<sub>n</sub>. Výsledky tohoto srovnání pro několik komerčně snadno dostupných kvartérních amoniových solí obecného vzorce MeR<sub>3</sub>NX lišících se velikostí a druhem použitého alkyly R. V případě iontové kapaliny se třemi dlouhými alkyly (R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup>=oktyl, komerční produkt Aliquat 336) je tato sloučenina téměř nerozpustná ve vodě, byla proto dávkována bez ředění přímo do roztoku barviva. Ostatní dvě testované kvartérní amoniové soli, konkrétně AlkdiMeBzNCl a C<sub>16</sub>Me<sub>3</sub>NBr s navázanou jednou dlouhou alkyl skupinou byly k roztokům barviv přidávány ve formě vodného roztoku.

Jak je z Grafu 15 patrné, nejspolehlivějšími kvartérními amoniovými solemi pro účinné odstranění testovaných kyselých barviv byly AlkdiMeBzNCl se dvěma objemnými alkyl skupinami a Aliquat 336, tedy iontová kapalina s v organickém kationtu navázanými třemi dlouhými alkyly. Použití C<sub>16</sub>Me<sub>3</sub>NBr s navázanou jednou dlouhou alkyl skupinou poskytovalo velmi rozdílné výsledky. Výkyvy v účinnosti aplikace Aliquatu 336 opět mohly souviset s malou rozpustností jak iontové kapaliny, tak i vznikajících iontových párů BARVIVO-(Aliquat336)<sub>n</sub>, což při násadě Aliquatu 336 v množství ekvimolárním k množství sulfoskupin vázaných v rozpuštěném barvivu mohlo vést k neúplné konverzi ve vodě rozpuštěného barviva na požadovaný nerozpustný iontový pár BARVIVO-(Aliquat336)<sub>n</sub> díky pomalé difuzi barviva z vodného roztoku do nerozpustné organické vrstvy Aliquat 336/BARVIVO-(Aliquat336)<sub>n</sub>. Pro ověření difuzního efektu na účinnost separace barviva, které přídatkem ekvimolárního množství Aliquatu 336 nebylo z vodného roztoku kvantitativně odstraněno, byla testována možnost tvorby iontového páru barviva AY17 s Aliquatem s použitím málo polárního s vodou omezeně mísitelného rozpouštědla, jakým je oktan-1-ol, který dobře rozpouští Aliquat 336. Jak je patrné z Grafu 16, při dostatečně intenzivním míchání vodného roztoku barviva AY17 s Aliquatem 336 rozpuštěného v oktan-1-olu dochází ke kvantitativní extrakci vznikajícího iontového páru AY17-(Aliquat336)<sub>2</sub>, což potvrzuje výše zmiňovanou hypotézu vlivu difuze na účinnost separace barviv při použití ve vodě nerozpustné iontové kapaliny.

**Graf 16** Vliv reakční doby na účinnost extrakce barviva AY17 z 2,5mM vodného roztoku s použitím Aliquatu 336 rozpuštěného v oktan-1-olu při intenzitě míchání 480 ot/min

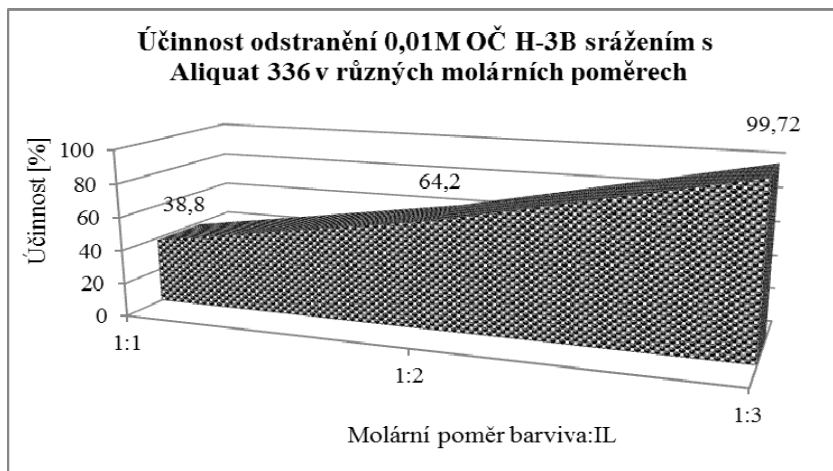


Na barvivo Ostazinová červeň H-3B (OČ H-3B) byl též ověřován vliv násady Aliquatu 336 na účinnost odstranění barviva, přičemž lze sledovat nárůst účinnosti odstraňování barviva s narůstající násadou Aliquatu 336 z 39 % (při poměru OČ H-3B:Aliquat 336=1:1 až na 99,7 % (optimální poměr OČ H-3B:Aliquat 336=1:3, viz graf 17). Vyšší přebytek iontové kapaliny by negativně ovlivňoval kvalitu vyčištěné vody.



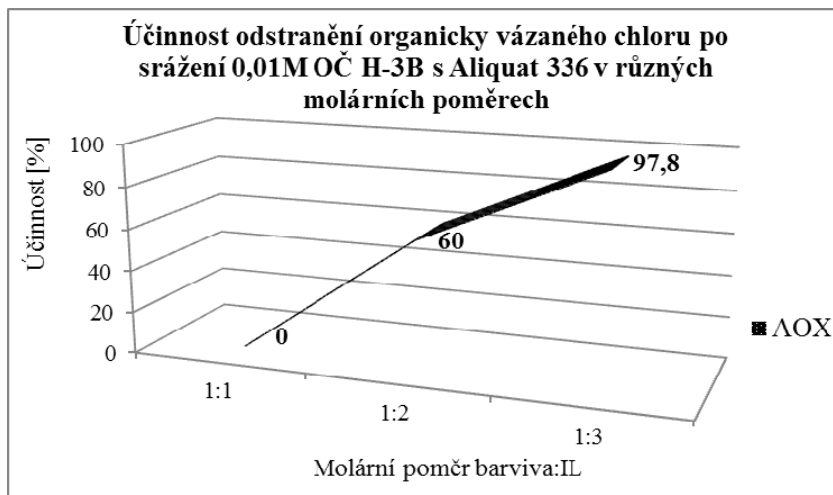
**Obrázek 12** Struktura 3R<sub>4</sub>N.OČ H-3B soli připravené precipitací Ostazinové červeni H-3B s Aliquat 336

**Graf 17** Vliv přidavku Aliquat 336 na účinnost odstranění 0,01M OČ H-3B při různých poměrech Aliquatu 336 vůči v barvivu vázaným  $-\text{SO}_3\text{Na}$

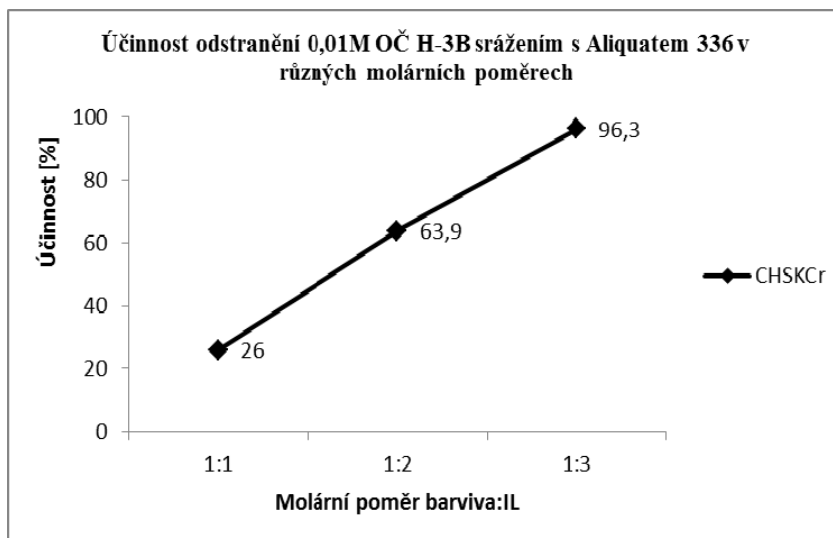


Kromě vyhodnocení na základě naměřených absorbancí též bylo provedeno měření souhrnných parametrů AOX,  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  a  $\text{BSK}_5$  u filtrátů po separaci OČ H-3B působením Aliquatu 336. Naměřené výsledky ukazují dobrou shodu mezi účinností odbarvení, účinností snížení AOX a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ .

**Graf 18** Procentuelní odstranění organicky vázaného chloru po srážení 0,01M OČ H-3B s Aliquat 336 v různých molárních poměrech použité IL vůči v barvivu vázaným  $-\text{SO}_3\text{Na}$



**Graf 19** Porovnání účinnosti odstranění OČ H-3B po srážení s Aliquat 336 při různých poměrech použité IL vůči v barvivu vázaným  $-\text{SO}_3\text{Na}$  u získaných parametrů  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$



Stejně srovnání účinnosti bylo provedeno i u filtrátů získaných působením ekvimolárního množství Aliquatu 336 na množství sulfoskupin vázaných v barvivech OM H2-G a RR120, srovnání účinností odstranění barevnosti a souhrnných parametrů  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  a AOX uvádí tab. 78. Jak je patrné, naměřené výsledky jsou v poměrně dobré shodě.

**Tabulka 78** Účinnost CHSK a AOX u filtrátu ze srážení 0,01M barviv s Aliquat 336

IL	Účinnost $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ (%)	Účinnost AOX (%)	Účinnost dle absorbance (%)
OM H2-G	97,5	96,18	99,9
RR120	92,1	85,4	89,5

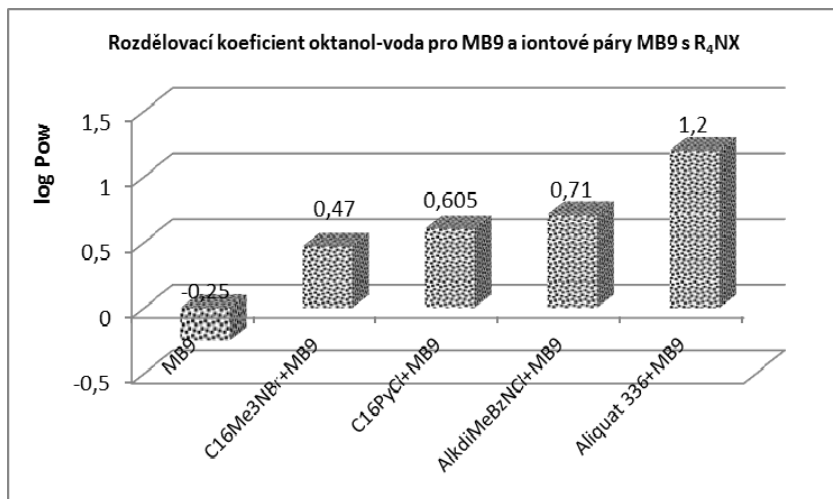
Provedené experimenty prokázaly, že v závislosti na druhu použité iontové kapaliny dochází po interakci s ve vodě rozpustnými kyselými barvivy k tvorbě ve vodě více nebo méně rozpustných iontových párů. Největším problémem uvedeného srážení kyselých barviv z vod působením testovaných iontových kapalin za vzniku iontových párů však je častá tvorba koloidních disperzí, které jsou poměrně stabilní, k tvorbě filtrovatelné sraženiny dochází až po několika hodinách až desítkách hodin míchání.

V rámci diplomové práce Ing. Barbory Kamenické [110] bylo prováděno stanovení rozdělovacího koeficientu oktan-1-ol/voda pro kyselé barvivo Mordant Blue 9 (MB9) a iontové páry, které vznikají interakcí tohoto barviva s kvartérními amoniiovými solemi s nejméně jedním dlouhým alkylovým řetězcem vázaným na kvarternizovaný dusíkový atom kvartérní amoniiové soli a porovnává hydrofilitu vznikajících iontových párů (viz graf 20).

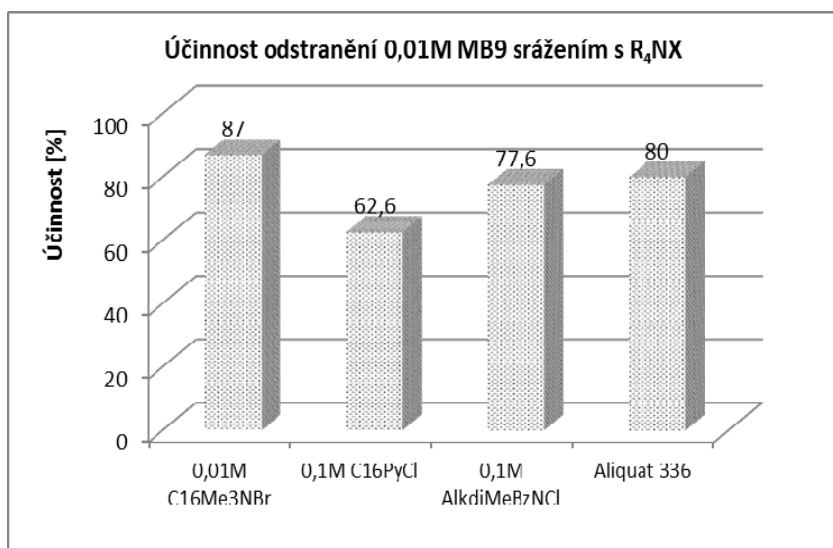


Naměřená hodnota kvantifikuje hydrofilitu (míru rozpustnosti v málo polárním rozpouštědle (oktan-1-olu) vůči rozpustnosti ve vodě).

**Graf 20** Rozdělovací koeficient oktanol-voda pro MB9 a iontové páry MB9 s  $R_4NX$



**Graf 21** Vliv použitých  $R_4N^+X^-$  na účinnost odstranění MB9 [83]



Z naměřených hodnot vyplývá, že s rostoucím počtem dlouhých alkylových řetězců vázaných na kvarternizovaný dusík kvartérní amoniové soli použité pro tvorbu iontového páru se studovaným barvivem klesá rozpustnost vznikajícího iontového páru ve vodě.

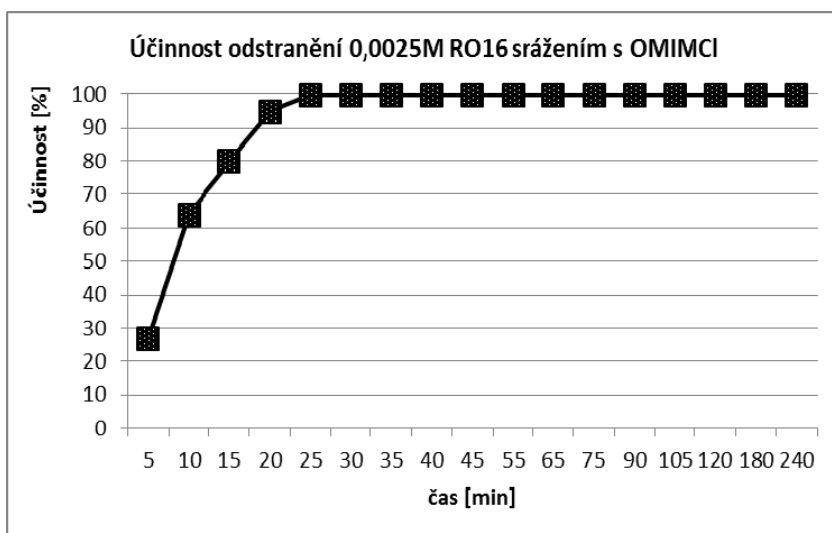
Naměřené hodnoty jsou ve shodě s dříve zjištěnými účinnostmi odstraňování barviva MB9 z vodných roztoků s použitím kvartérních amoniových solí, největší zjištěná odchylka, tj. nižší účinnost při použití Aliquatu 336, je pravděpodobně způsobena nerozpustností Aliquatu 336 ve vodě, na rozhraní Aliquat 336/vodná fáze dochází k tvorbě mezivrstvy ve vodě nerozpustného a navíc velmi viskózního (dehtovitého) iontového páru MB9-(Aliquat336)<sub>2</sub>, což při použití ekvimolárního množství Aliquatu 336 vůči počtu sulfoskupin

v molekule MB9 zamezuje následnému dosažení úplné konverze MB9 na iontový pár MB9-(Aliquat336)<sub>2</sub> (viz graf 21).

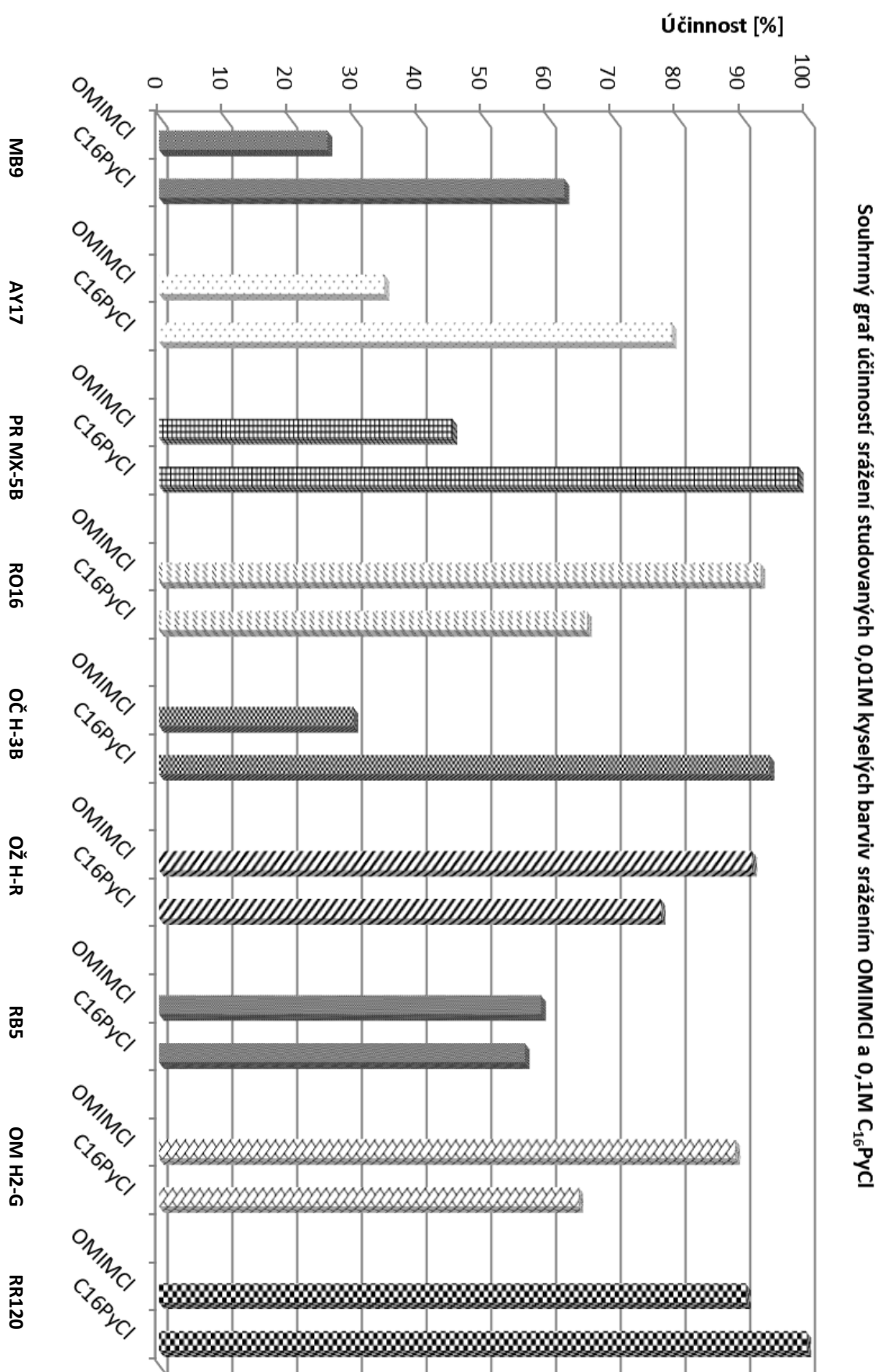
Při srovnávání vlivu kvartérních amoniových solí s kationem tvořeným *N*-alkylovaným heterocyklem lze vysledovat značné rozdíly v účinnostech na separaci studovaných barviv, důvodem je pravděpodobně opět velký rozdíl testovaných R<sub>4</sub>NX v rozpustnosti, protože C<sub>16</sub>PyCl (který byl k roztokům barviv dávkován ve formě vodného roztoku) a iontovou kapalinou OMIMCl, která byla díky své velmi nízké rozpustnosti ve vodě dávkována přímo do roztoků barviv (viz problém s použitím Aliquatu 336).

Provedený experiment (viz graf 22) s použitím roztoku OMIMCl v oktán-1-olu dokládá velmi vysokou účinnost separace iontových párů RO16-(OMIM)<sub>2</sub> extrakcí do oktanolové vrstvy během 25 minut míchání.

**Graf 22** Vliv doby míchání na účinnost separace barviva RO16 extrakcí do iontové kapaliny OktMIMCl rozpuštěné v oktán-1-olu



**Graf 23** Grafické srovnání vlivu 2 R<sub>4</sub>NX na bázi dusíkatých heterocyklů na účinnosti separace barviv



Z pohledu srovnání nárůstu molekulových hmotností u vznikajících iontových párů BARVIVO-(R<sub>4</sub>N)<sub>n</sub> oproti původní molekulové hmotnosti odstraňovaného kyselého barviva lze u některých barviv nalézt úměru mezi hmotností molekuly iontového páru a účinnosti odstranění barviva [116, 117].

Provedené experimenty prokázaly, že pro účinnou separaci barviv z vod je účelné použít kvartérní amoniové soli s nejméně dvěma delšími alkylovými řetězci (alespoň C7), přičemž pro snadné provedení srážení je výhodné, když je současně zmiňovaná kvartérní amoniová sůl dobře rozpustná ve vodě. Tyto dvě podmínky dobře splňuje iontová kapalina AlkdiMeBzNCl.

U kvartérních fosfoniových solí se osvědčily ve vodě dobře rozpustná Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCL.

Všechny testované ve vodě nerozpustné kvartérní amoniové (Aliquat 336, OMIMCl) nebo fosfoniové (Okt<sub>4</sub>PCL, Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCL) soli poskytují velký rozptyl dosažených účinností, což, jak bylo přinejmenším u Aliquatu 336 a OMIMCl prokázáno, způsobuje pomalá difuze barviva z vodného roztoku do silně viskozní ve vodě nerozpustné iontové kapaliny pokryté vrstvou nerozpustných iontových párů.

### **3.2 Ověření vlivu přídavku pomocného filtračního materiálu na účinnost odstraňování iontových párů R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/ R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup> s kyselými barvivy a jejich produkty hydrolýzy z kontaminovaných vod**

V této části experimentů bylo prováděno ověřování účinnosti přídavku pomocného filtračního materiálu k vodám kontaminovaným barvivy po přídavku iontových kapalin. Jako pomocný filtrační materiál byl testován práškový uhličitán vápenatý, jehož použití pro separaci barviv publikovali Yan-Ping Wei a kol. [111] a v několika případech pro srovnání též tzv. Calofrig, levný pomocný materiál na bázi práškové směsi SiO<sub>2</sub>, dřevěných pilin, cementu a vápna [112]. Důraz byl kladen na použití práškového CaCO<sub>3</sub>, protože v případě dobré afinity vznikajících iontových párů BARVIVO-(IL)<sub>n</sub> se nabízela možnost využití po čištění vod separovaného probarveného CaCO<sub>3</sub> jako barevného plniva podobně, jako je to popisováno ve výše uvedené publikaci [111].

Účinnost separace vznikajících iontových párů byla testována při použití iontových kapalin, jejichž organický kation obsahuje nejméně jeden dlouhý alkylový řetězec a nejméně jeden alkylový řetězec s počtem uhlíků čtyři a více. Hlavní nevýhodou těchto iontových kapalin s objemným kationtem je právě tvorba koloidních disperzí, které negativně ovlivňují

separovatelnost vznikajících iontových párů BARVIVO-(IL)<sub>n</sub>. Účinnost separace byla u reaktivních barviv studována i po provedení hydrolyzy, přičemž separovatelnost hydrolyzovaných barviv ve formě hydroBARVIVO-(IL)<sub>n</sub> byla ve všech studovaných případech lepší než u nehydrolyzovaných BARVIVO-(IL)<sub>n</sub>.

Hydrolyza byla provedena u pěti vybraných reaktivních barviv o koncentraci 0,01 M: RO16, RBBR, OČ H-3B, RB5 a OM H2-G.

Účinnost odstraňování čtyř hydrolyzovaných reaktivních barviv srážením vybranými fosfoniovými resp. amoniovými iontovými kapalinami, konkrétně tributyltetradecylfosfonium-chloridem, tributylhexadecylfosfonium bromidem, trihexyltetradecylfosfonium-chloridem, 1-methyl-3-oktylimidazolium-chloridem, *N*-alkyl-*N,N*-dimethyl-*N*-benzylammonium-chloridem, 1-cetylpyridinium-chloridem, Aliquat 336 a následným přidavkem pomocného filtračního materiálu uvádí grafy 24-40.

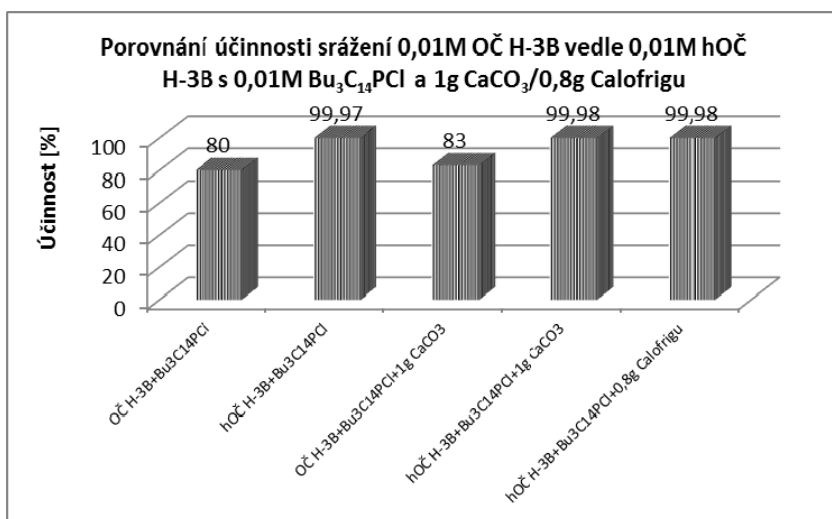
Z naměřených výsledků vyplývá, že u hydrolyzovaných reaktivních barviv (RO16, RBBR, OČ H-3B, RB5, OM H2-G) bylo dosaženo srážením barviva s vhodnou kvartérní amoniovou nebo fosfoniovou solí (*N*-alkyl-*N,N*-dimethyl-*N*-benzylammonium-chlorid AlkdiMeBzNCl, Aliquat 336 a trihexyltetradecylfosfonium-chlorid Hex<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl) přidanou v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu a po přidavku práškového uhličitanu vápenatého v navážkách 1 g/100 ml kontaminované vody více jak 99,9%-ní účinnosti jejich odstranění. Z hlediska jednoduchosti dávkování a míchání vznikajících směsí iontová kapalina/vodný roztok barviva se jako optimální řešení jeví použití právě AlkdiMeBzNCl, protože tato iontová kapalina je v kombinaci s práškovým vápencem velmi účinným separačním činidlem, a navíc je velmi dobře rozpustná ve vodě, což umožňuje snadnou manipulaci a dávkování koncentrovaných vodných roztoků této IL při jejím použití.

Výsledky provedených experimentů ukázaly, že u všech studovaných reaktivních barviv bylo vyšší účinnosti odstranění dosaženo až po jejich hydrolyze.

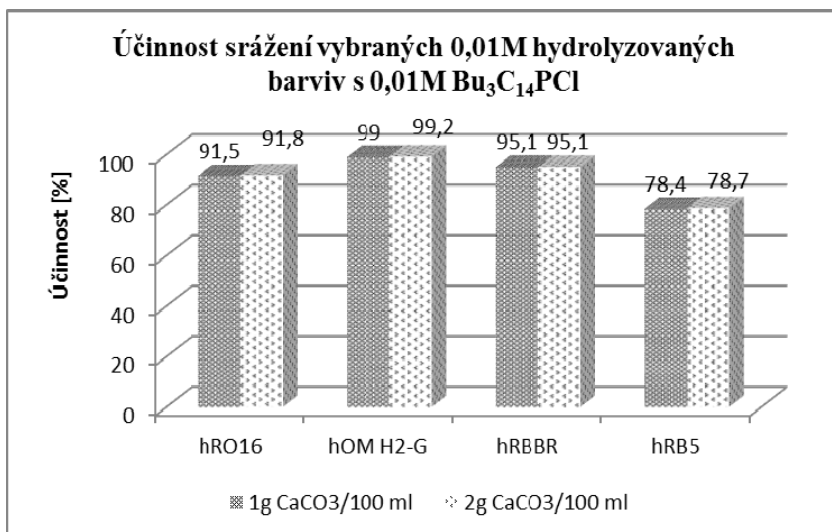
### **3.2.1 Vliv struktury použitých R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>X<sup>-</sup> na účinnost separace barviv po přidavku pomocného filtračního materiálu**

Použití práškového vápence jako pomocného filtračního materiálu v množství 1g CaCO<sub>3</sub>/100 ml vod do jisté míry usnadňuje separaci iontových párů BARVIVO-(Bu<sub>3</sub>C<sub>x</sub>P)<sub>n</sub>, což dokládají vyšší účinnosti odbarvení získávaných vodných filtrátů oproti účinnostem dosahovaným bez použití pomocného filtračního materiálu, jak dokládají grafy 24-29.

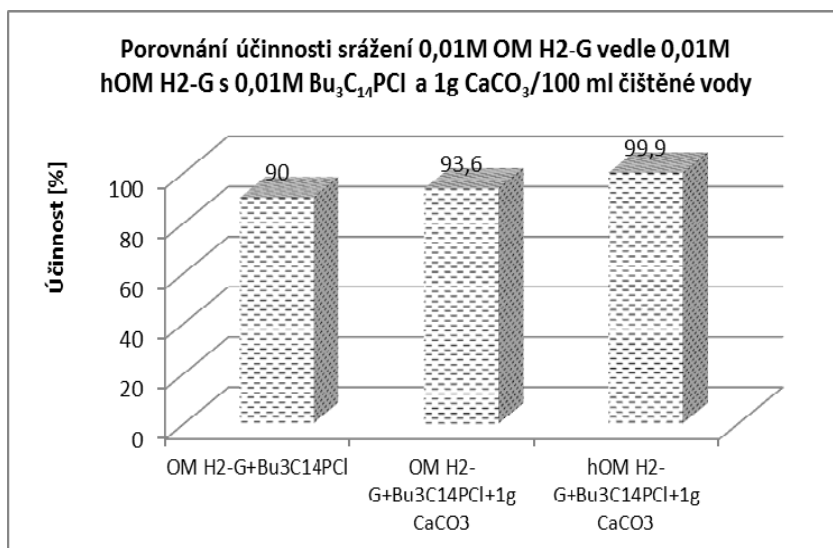
**Graf 24** Porovnání účinnosti separace OČ H-3B a produktu jeho hydrolyzy s  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přidavku 1g  $\text{CaCO}_3$  nebo 0,8g Calofrigu/ 100 ml kontaminované vody



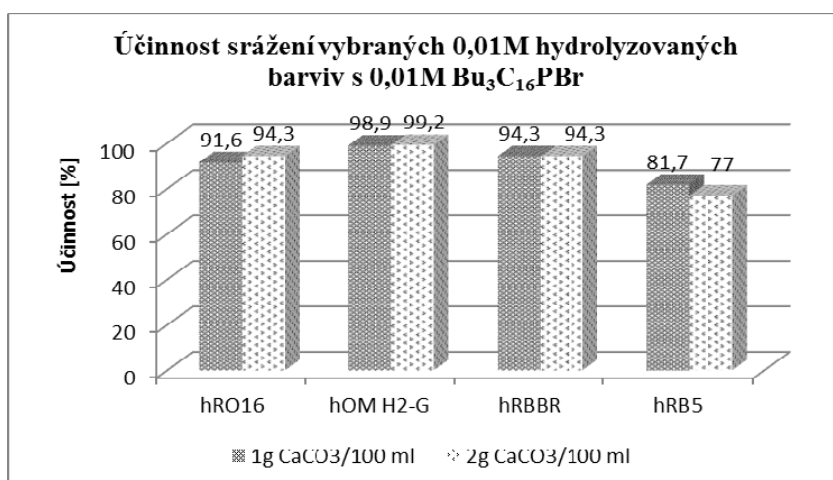
**Graf 25** Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přidavku 1 a 2g  $\text{CaCO}_3$ /100 ml kontaminované vody



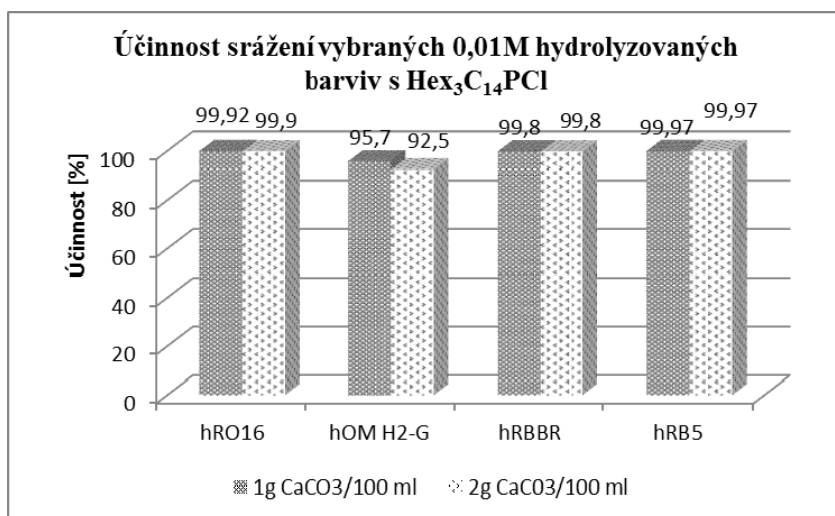
**Graf 26** Porovnání účinnosti separace OM H2-G a produktu jeho hydrolyzy s  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přidavku 1g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody



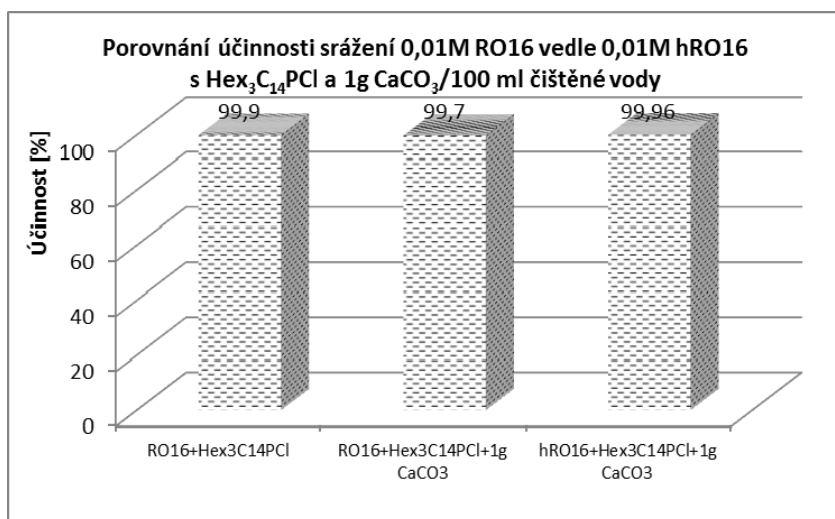
**Graf 27** Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přidavku 1 a 2g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody



**Graf 28** Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu po přidavku 1 a 2g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody



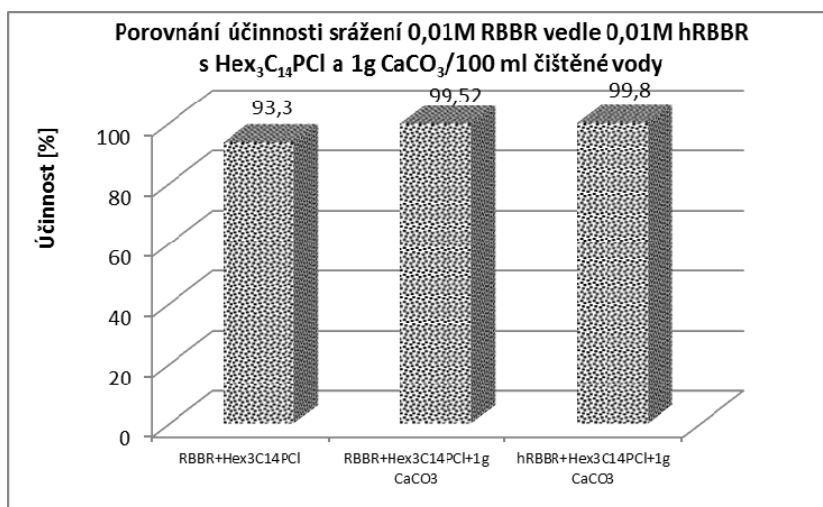
**Graf 29** Porovnání účinnosti separace RO16 a produktu jeho hydrolyzy s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu po přidavku 1g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody



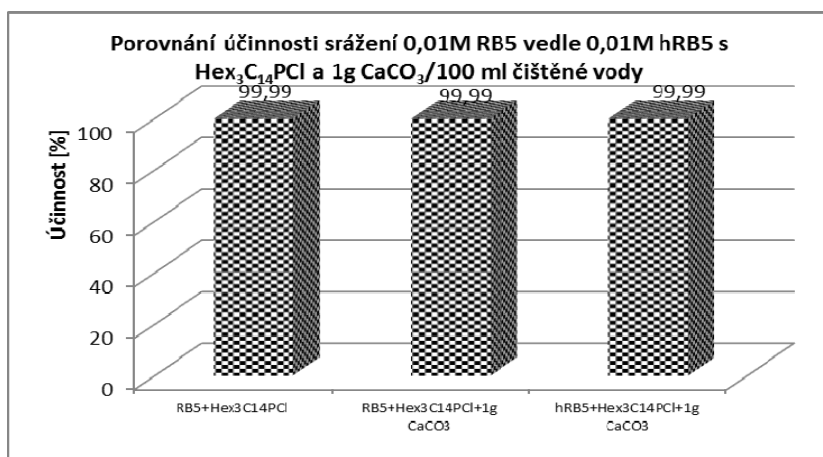
Z dosahovaných účinností odstranění barviv z vodných roztoků (viz grafy 25-29) lze zaznamenat vyšší účinnosti odstraňování po přidavku práškového vápence, u hydrolyzovaných reaktivních barviv bývá dosahováno obecně vyšší účinnosti separace z vod ve srovnání s nehydrolyzovanými reaktivními barvivy.



**Graf 30** Porovnání účinnosti separace RBBR a produktu jeho hydrolyzy s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přidavku 1g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody

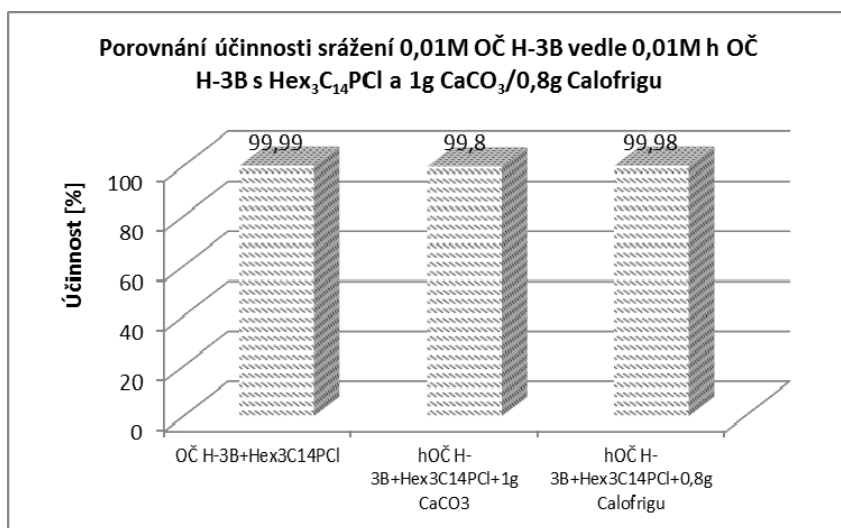


**Graf 31** Porovnání účinnosti separace RB5 a produktu jeho hydrolyzy s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přidavku 1g  $\text{CaCO}_3/100$  ml kontaminované vody



Pro srovnání účinnosti izolace iontových párů REAKTIVNÍBARVIVO- $(\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{P})_n$  dvou testovaných filtračních materiálů byla použita červeň OČ H-3B, o něco lepšího výsledku bylo dosaženo při použití Calofrigu. Účinnost odstranění barviva OČ H-3B jsou velmi vysoké, hlavní výhodou použití pomocného filtračního materiálu je především mnohem rychlejší filtrace vzniklého dehtovitého iontového páru OČ H-3B- $(\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{P})_3$  ve srovnání se separací filtrací bez přidavku pomocného filtračního materiálu. Hlavní nevýhoda, problém s tvorbou nehomogenní směsi filtračního koláče tvořeného pomocným filtračním materiálem s dehtovými chuchvalci OČ H-3B- $(\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{P})_3$ , ale zůstává.

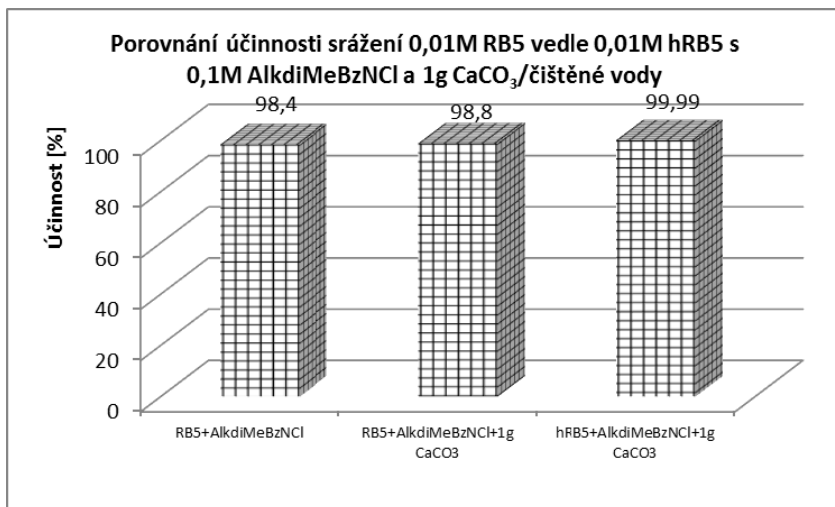
**Graf 32** Porovnání účinnosti separace OČ H-3B a produktu jeho hydrolyzy s  $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$  přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přidavku 1g  $\text{CaCO}_3$  nebo 0,8g Calofrigu/ 100 ml kontaminované vody



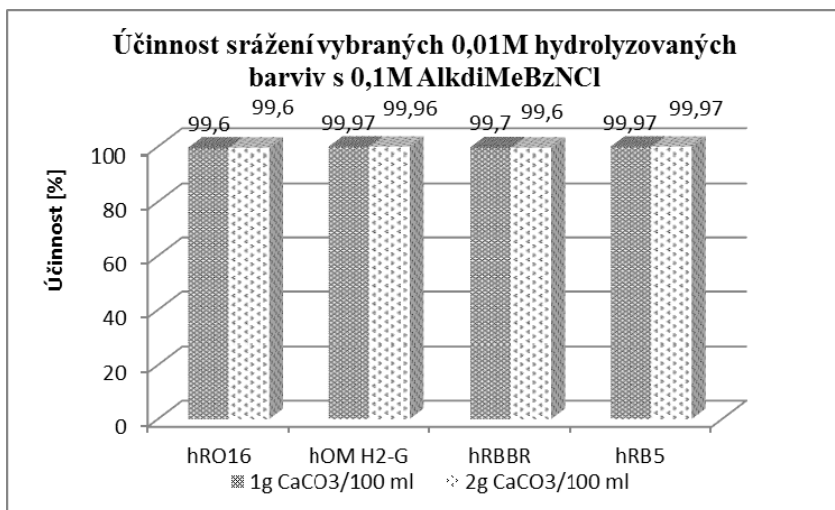
### 3.2.2 Vliv přidavku pomocného filtračního materiálu na účinnost odstraňování iontových párů vzniklých reakcí $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$

Pro testování byly vybrány takové kvartérní amoniové soli, které bývají účinné (viz kap. 3.1), ale na druhou stranu mají sklon při interakci s barvivo vytvářet koloidní disperze. Srovnání dosahovaných výsledků uvádějí následující sloupcové grafy 33-40. Opět se potvrzuje, že přidavek pomocného filtračního materiálu sice zlepšuje separovatelnost tvořících se iontových párů  $\text{BARVIVO}-(\text{R}_4\text{N})_n$ , což umožňuje zrychlit celý proces čištění vod a do jisté míry zvyšuje dosahovanou účinnost odbarvení barvivo kontaminovaných vod. Zlepšení separace iontových párů  $\text{BARVIVO}-(\text{R}_4\text{N})_n$  s použitím práškového uhličitanu vápenatého je dosahováno bez ohledu na to, jestli byla pro tvorbu iontových párů použita kvartérní amoniová sůl ve vodě rozpustná nebo ve vodě nerozpustná.

**Graf 33** Porovnání účinnosti separace RB5 a produktu jeho hydrolyzy s AlkdiMeBzNCl přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo a po přidavku 1g CaCO<sub>3</sub>/100 ml kontaminované vody

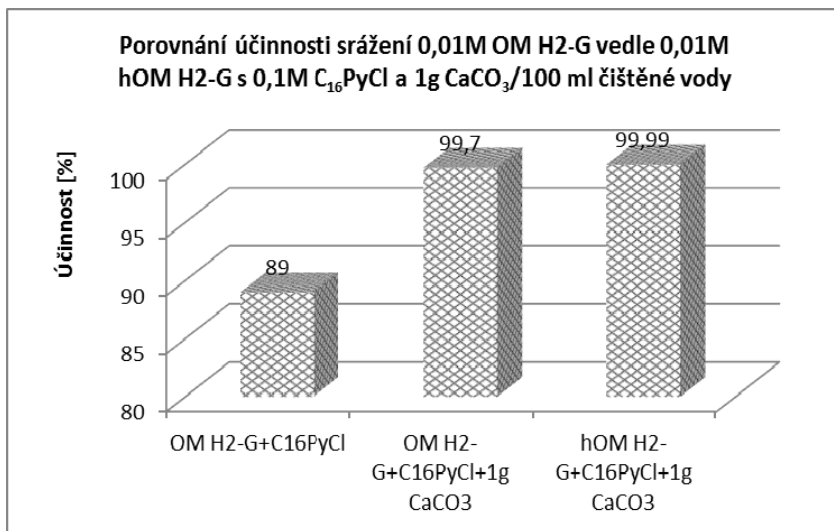


**Graf 34** Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s AlkdiMeBzNCl přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přidavku 1 a 2g CaCO<sub>3</sub>/100 ml kontaminované vody

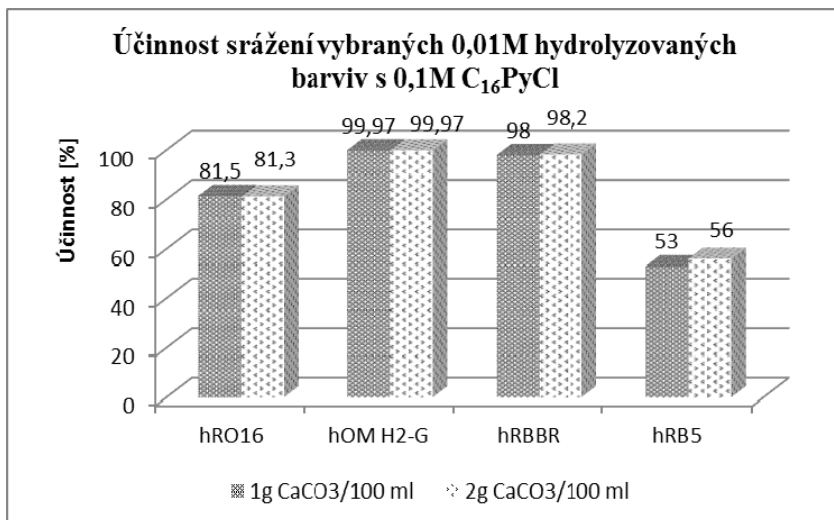


Poměrně významného zlepšení účinnosti izolace je při přidavku práškového vápence dosahováno při použití C<sub>16</sub>PyCl, jak je dokumentováno v Grafu 35.

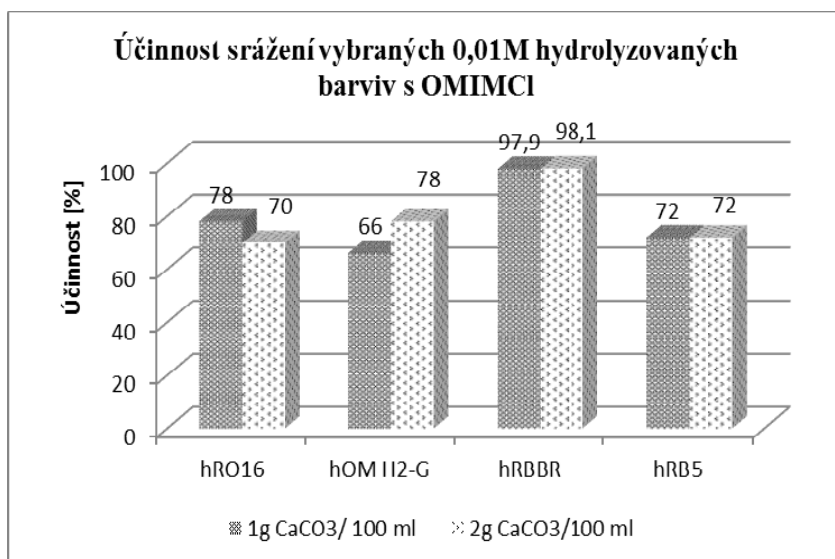
**Graf 35** Porovnání účinnosti separace OM H2-G a produktu jeho hydrolyzy s C<sub>16</sub>PyCl přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo a po přidavku 1g CaCO<sub>3</sub>/100 ml kontaminované vody



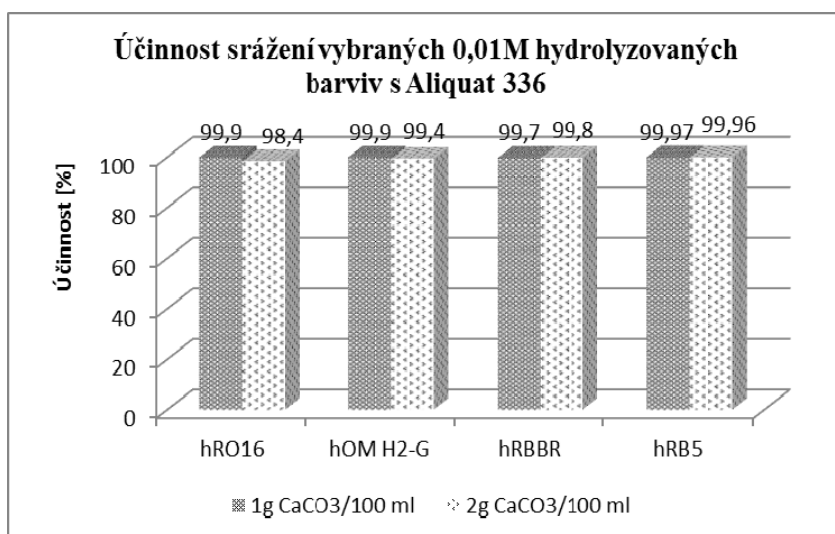
**Graf 36** Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s C<sub>16</sub>PyCl přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo po přidavku 1 a 2g CaCO<sub>3</sub>/100 ml kontaminované vody



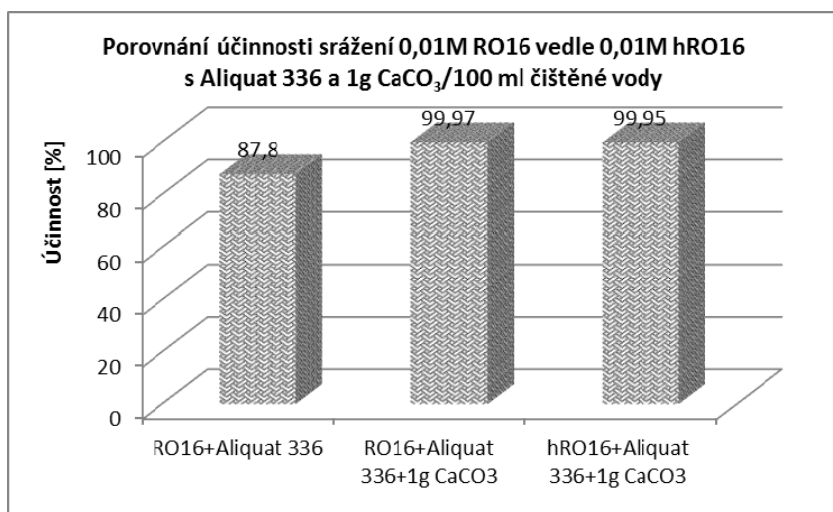
**Graf 37** Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s OMIMCl přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu po přidavku 1 a 2g CaCO<sub>3</sub>/100 ml kontaminované vody



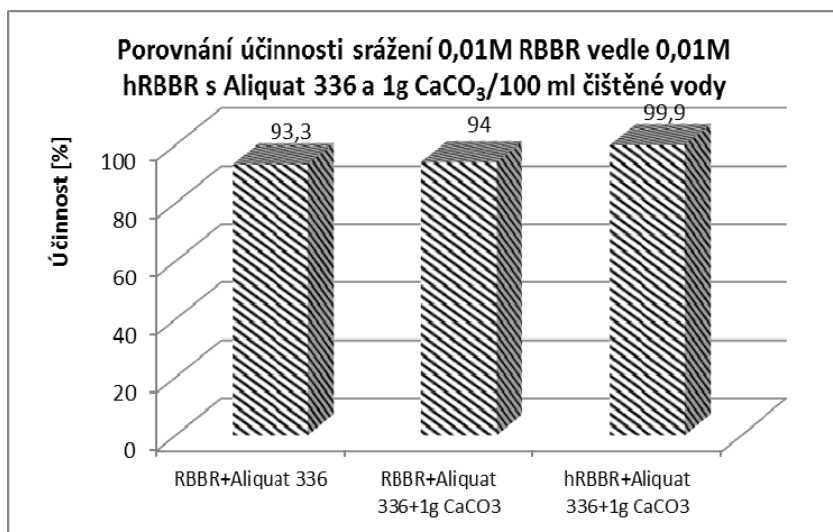
**Graf 38** Porovnání účinností separací hydrolyzovaných barviv RO16, OM H2-G, RBBR a RB5 s Aliquat 336 přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivu po přidavku 1 a 2g CaCO<sub>3</sub>/100 ml kontaminované vody



**Graf 39** Porovnání účinnosti separace RO16 a produktu jeho hydrolyzy s Aliquat 336 přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo a po přidavku 1g CaCO<sub>3</sub>/100 ml kontaminované vody



**Graf 40** Porovnání účinnosti separace RBBR a produktu jeho hydrolyzy s Aliquat 336 přidaném v ekvimolárním poměru vůči počtu sulfoskupin vázaných v barvivo a po přidavku 1g CaCO<sub>3</sub>/100 ml kontaminované vody



**Tabulka 80** Vizuální hodnocení filtračního koláče získaného separací vznikajících iontových párů ze srážení 0,01M kyselých barviv s amoniiovými popř. fosfoniovými ILs a po přidavku 1g práškového CaCO<sub>3</sub>

	hRO16	hOM H2-G	hRBBR	hRB5
odkaz na kapitolu	2.5.2	2.5.5	2.5.3	2.5.4
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl+CaCO <sub>3</sub>	deht.	deht.	deht.	deht.
0,01M Bu <sub>3</sub> C <sub>16</sub> PBr+CaCO <sub>3</sub>	deht.	deht.	deht.	deht.
Hex <sub>3</sub> C <sub>14</sub> PCl+CaCO <sub>3</sub>	deht.	deht.	deht.	deht.
OMIMCl+CaCO <sub>3</sub>	deht.	s	deht.	deht.
0,1M AlkdiMeBzNCl+CaCO <sub>3</sub>	deht.	s	deht.	s
0,1M C <sub>16</sub> PyCl+CaCO <sub>3</sub>	deht.	s	s	s
Aliquat 336+CaCO <sub>3</sub>	deht.	deht.	deht.	deht.

Popis zkratek:

s po vysušení sypký materiál

deht. dehtovitá sraženina z části nalepená na práškový CaCO<sub>3</sub>

Během provádění experimentů se ukázalo, že afinita vznikajících iontových párů je v řadě případů vůči povrchu CaCO<sub>3</sub> často nízká, na filtru po separaci iontových párů s CaCO<sub>3</sub> zůstávají slepence vápence s lepivým iontovým párem vedle přebytku použitého vápence, dochází k zalepování filtru, přičemž filtráty někdy zůstávaly kalné a absorbance u nich mohla být změřena až po desítkách hodin stání, kdy došlo k odloučení lepivé hmoty vzniklých iontových párů od vodné fáze. To je důvod, proč větší množství přidaného vápence často téměř neovlivňovalo účinnost separace iontových párů. I tak však tento způsob v celé řadě experimentů umožnil účinnější odstranění vznikajících iontových párů BARVIVO-(IL)<sub>n</sub> v případech, kdy docházelo k tvorbě stabilních koloidních disperzí neodstranitelných běžnou filtrací.

Provedené experimenty sice prokázaly lepší separaci vznikajících iontových párů BARVIVO-(IL)<sub>n</sub>, ale díky nízké afinitě testovaných iontových párů na pomocný filtrační materiál (viz. vizuální hodnocení v tabulce 80) se tento postup příliš neosvědčil. Tabulka 80 dokumentuje, že většina vznikajících iontových párů nemá dobrou afinitu k povrchu použitého vápence, práškový podíl pomocného filtračního materiálu je kontaminován dehtovitým podílem tvořeným iontovým párem BARVIVO-(IL)<sub>n</sub>, separovaný filtrační koláč nebude možné využít např. jako potenciální barevné plnivo, jak bylo původně zamýšleno, bylo by nutné s ním nakládat jako s odpadem.

Proto byly následující experimenty zaměřeny na ověření zlepšení separovatelnosti iontových párů aplikací levných anorganických koagulantů, které během procesu čiření produkují hydratované oxidy hliníku nebo železa, tedy produkty, které jsou po vysušení též potenciálně použitelné jako plnivo.

### **3.3 Ověření použití anorganických koagulantů na účinnost separace iontových párů BARVIVO-(IL)<sub>n</sub>**

Efekt přidavku vodného roztoku síranu hlinitého nebo síranu železitého na separaci barviv z vodných roztoků byl nejprve testován tak, že do příslušného roztoku barviva byl nejprve přidán vodný roztok IL a po vytvoření iontových párů BARVIVO-(IL)<sub>n</sub> byl následně přidáván vodný roztok příslušného koagulantu. Pro srovnání bylo též prováděno ověření účinnosti samotného koagulantu na odbarvení kontaminované vody. Po přidavku vodného roztoku koagulantu byla vždy kontrolována hodnota pH vznikající směsi a dle potřeby byla přidavkem vodného roztoku NaHCO<sub>3</sub> upravena na  $5 < \text{pH} < 7$ .

Cílem bylo zjistit optimální dávkování vybraného koagulantu, tedy v jakém poměru IL:koagulant lze dosáhnout maximální účinnosti separace barviva z kontaminovaných vod. Následně byly připraveny a otestovány vodné roztoky vybraných iontových kapalin rozpuštěné ve vodném roztoku příslušného koagulantu.

#### **3.3.1 Srovnání vlivu anorganického koagulantu a kombinovaného působení R<sub>4</sub>PX s následným přidavkem koagulantu**

Na sedmi různých druzích reaktivních barviv bylo vyzkoušeno použití síranu hlinitého a/nebo železitého s nebo bez využití iontové výměny vyvolané přidavkem ve vodě rozpustné kvartérní fosfoniové soli a bylo provedeno srovnání jejich účinku na separaci barviv.

Jak je patrné z následujících grafů, účinek přidavku samotného anorganického koagulantu i v několikanásobném molárním přebytku vůči počtu sulfoskupin vázaných ve struktuře barviv poskytuje pouze nevalné účinnosti odstranění těchto barviv. Opět platí, že hydrolyzovaná reaktivní barviva jsou odstraňována za jinak stejných podmínek s větší účinností než reaktivní barviva.

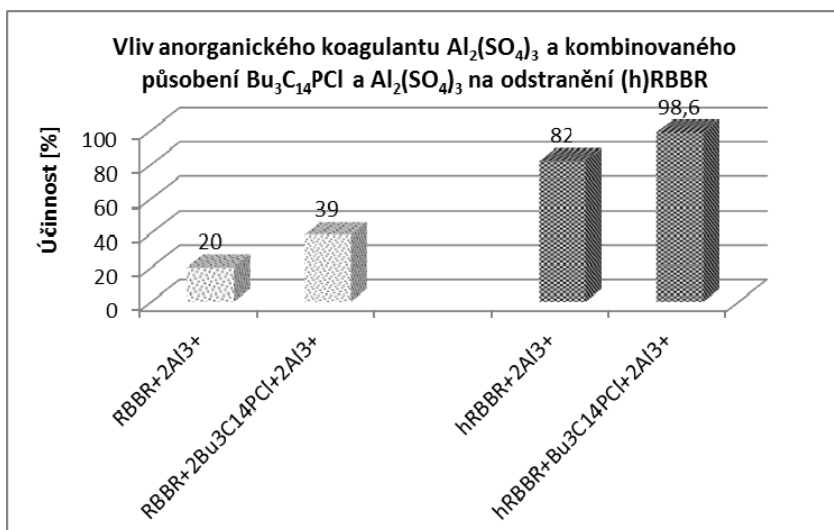
Bylo též prokázáno, že kombinace použití kvartérní fosfoniové soli s následným přidavkem koagulantu vede vždy k lepší účinnosti odstranění testovaných barviv než pouhé



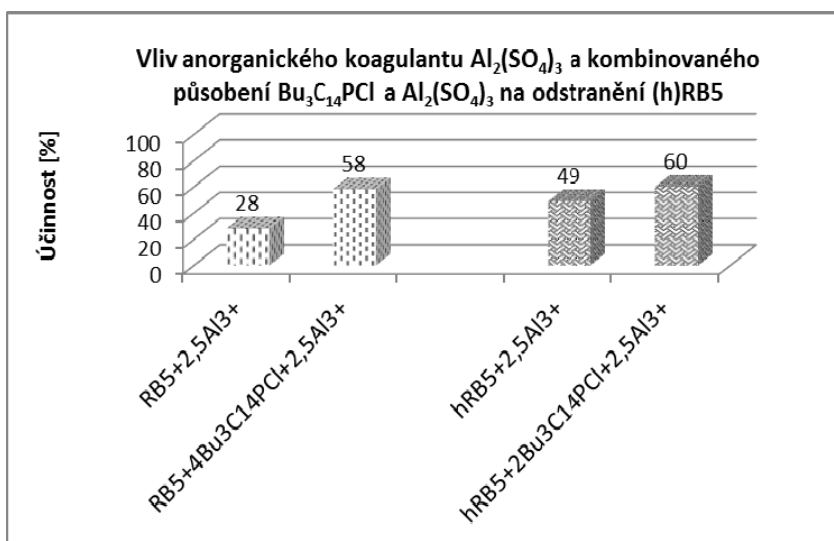
přidání koagulantu nebo přídavek ekvimolárního množství (vůči množství  $-\text{SO}_3\text{Na}$  vázaných v barvivu) samotné kvartérní fosfoniové soli.

Z dosažených výsledků však nelze jednoznačně určit účinnější koagulant. Výsledky spíše souvisí se strukturou odstraňovaného barviva, vliv železitého či hlinitého kationtu na účinnost separace testovaných barviv nelze predikovat.

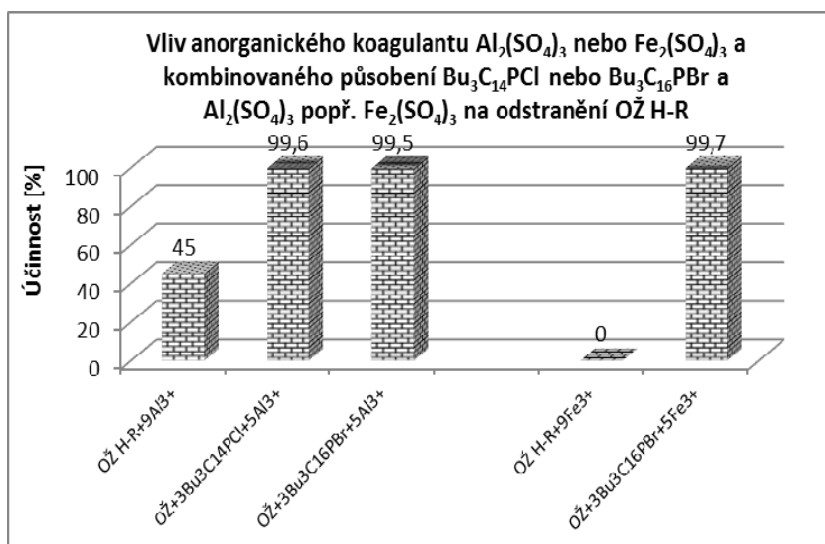
**Graf 41** Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RBBR (se 2 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) a hydrolyzovaného hRBBR flokulací se síranem hlinitým (přidaným v poměru  $\text{RBBR}:\text{Al}^{3+}=1:1$ , u hRBBR 1:2) a účinnosti odstraňování působením  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  s následným přídavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  v molárním poměru  $-\text{SO}_3\text{Na}:\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}:\text{Al}^{3+}=1:1:1$  (respektive u hydrolyzované  $-\text{SO}_3\text{Na}:\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}:\text{Al}^{3+}=1:1:2$ )



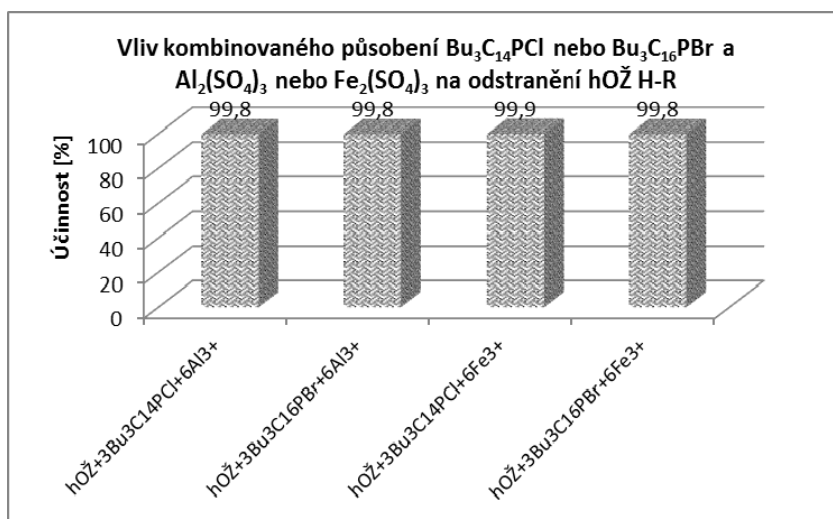
**Graf 42** Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RB5 (se 4 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) a hydrolyzované hRB5 (se 2 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) flokulací se síranem hlinitým a účinnosti odstraňování působením  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  s následným přídavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$



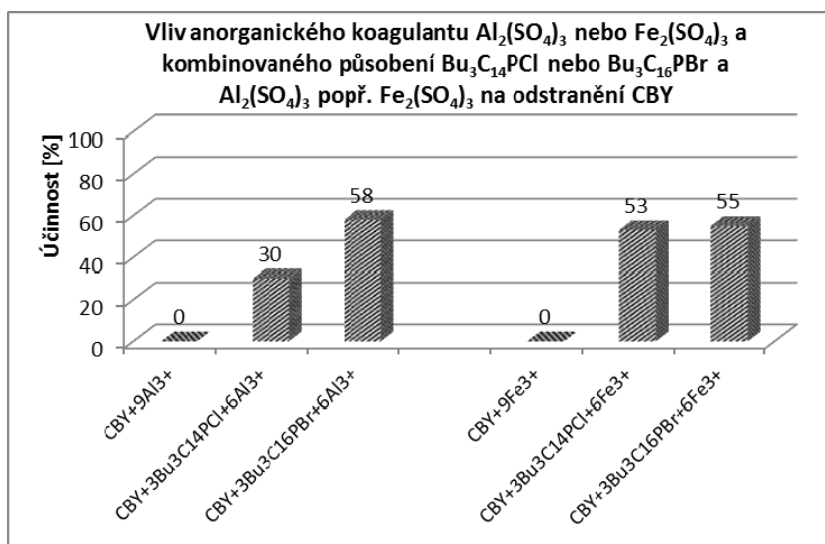
**Graf 43** Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva OŽ H-R (se 3 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) působením samotného anorganického koagulantu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (přidaným v poměru OŽ H-R: $\text{Al}^{3+}$ ( $\text{Fe}^{3+}$ )=1:9 a vlivu  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$  nebo  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  v množství, které odpovídá vzájemnému molárnímu poměru  $-\text{SO}_3\text{Na}:\text{IL}:\text{Al}^{3+}$ ( $\text{Fe}^{3+}$ )=1:1:5/3



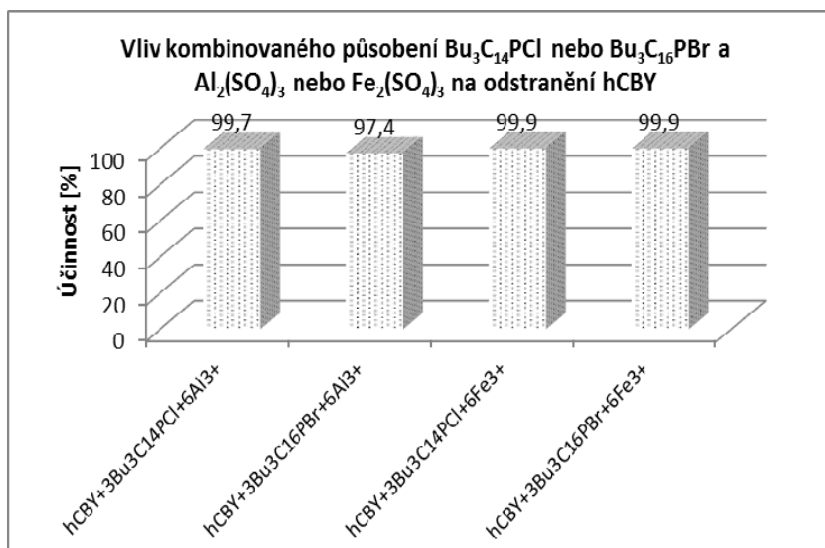
**Graf 44** Porovnání účinnosti odstraňování hydrolyzovaného reaktivního barviva OŽ H-R (se 3 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) působením  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$  nebo  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  přidaným v poměru hOŽ H-R: $\text{Al}^{3+}$ ( $\text{Fe}^{3+}$ )=1:6, poměr složek je pak v molárním poměru  $-\text{SO}_3\text{Na}:\text{IL}:\text{Al}^{3+}$ ( $\text{Fe}^{3+}$ )=1:1:2



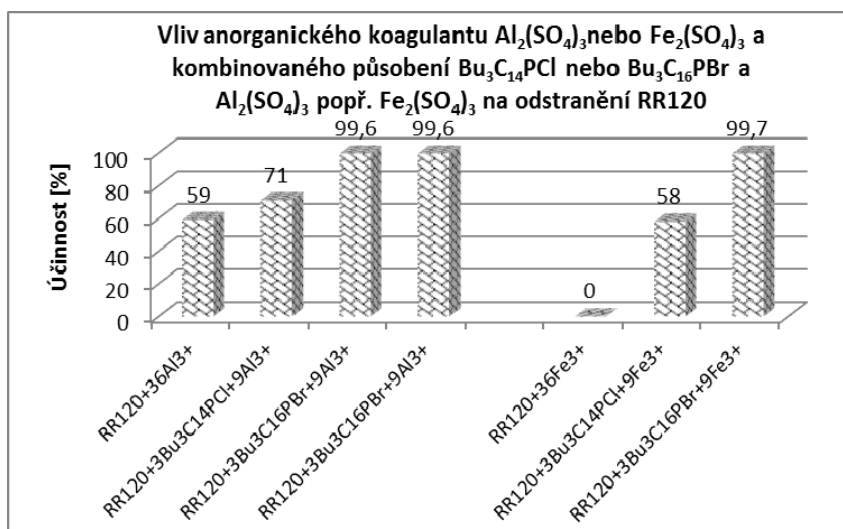
**Graf 45** Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva CBY (se 3 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) působením anorganického koagulantu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (přidaným v poměru  $\text{CBY}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:9$  a vlivu  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$  nebo  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  přidaným v poměru  $\text{CBY}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:6$ ), poměr složek je pak v molárním poměru  $-\text{SO}_3\text{Na}:\text{IL}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:1:2$



**Graf 46** Porovnání účinnosti odstraňování hydrolyzovaného reaktivního barviva CBY (se 3 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) působením  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$  nebo  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  přidaným v poměru  $\text{hCBY}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:6$ , poměr složek je pak v molárním poměru  $-\text{SO}_3\text{Na}:\text{IL}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:1:2$

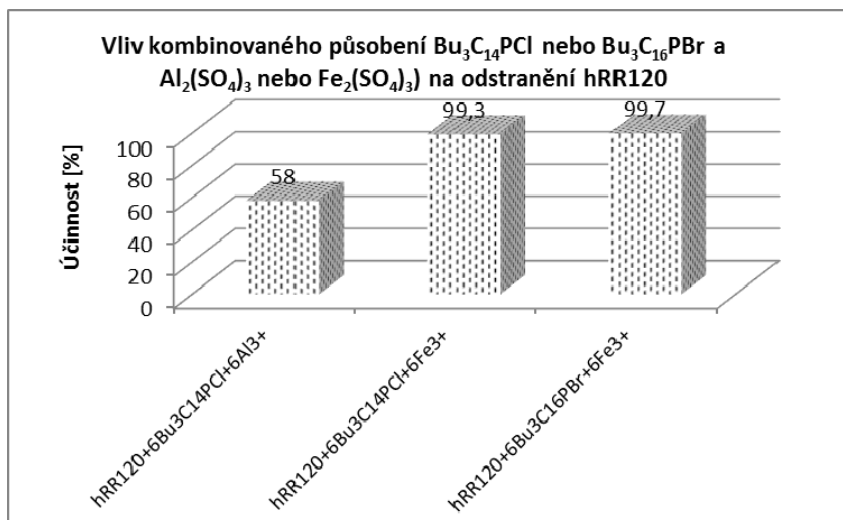


**Graf 47** Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RR120 (se 6 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) působením anorganického koagulantu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (přidaným v poměru  $\text{RR120}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:36$  a vlivu  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$  nebo  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (přidaným v poměru  $\text{RR120}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:9$ ), poměr složek je pak v molárním poměru  $-\text{SO}_3\text{Na}:\text{IL}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:0,5:1,5$

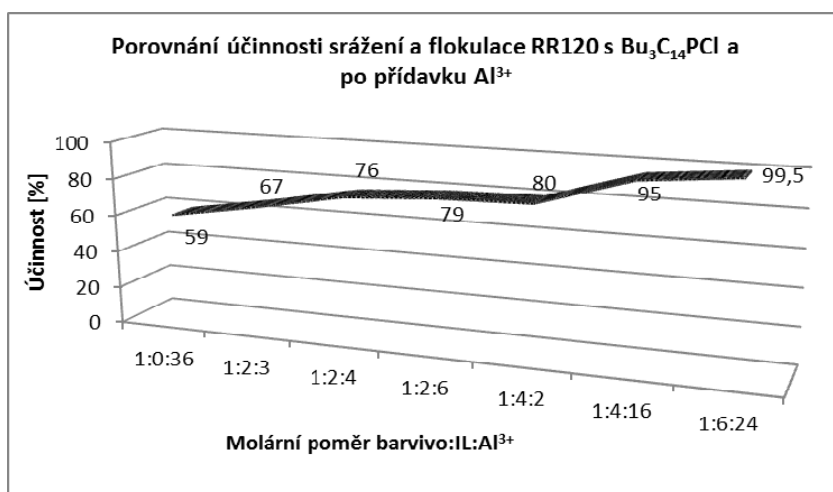


V grafu 47 jsou shrnuty výsledky experimentů, které měly ověřit vliv podstechiometrické násady iontové kapaliny na účinnost odstraňování nejlépe separovatelné RR120 při následném přidavku koagulantu. Jak dokládají uvedené výsledky experimentů, účinnost odstranění RR120 z vodného roztoku může být téměř kvantitativní i při poloviční násadě IL oproti stechiometrii, pokud se přidá přebytek anorganického koagulantu.

**Graf 48** Porovnání účinnosti odstraňování hydrolyzovaného reaktivního barviva RR120 (se 6 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) působením  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  nebo  $\text{Bu}_3\text{C}_{16}\text{PBr}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  popř.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  přidaným v poměru  $\text{hRR120}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:6$ , poměr složek je pak v molárním poměru  $-\text{SO}_3\text{Na}:\text{IL}:\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})=1:1:1$



**Graf 49** Účinnost srážení a flokulace RR120 (6 sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva) s  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$  a s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo: $\text{IL}:\text{Al}^{3+}$

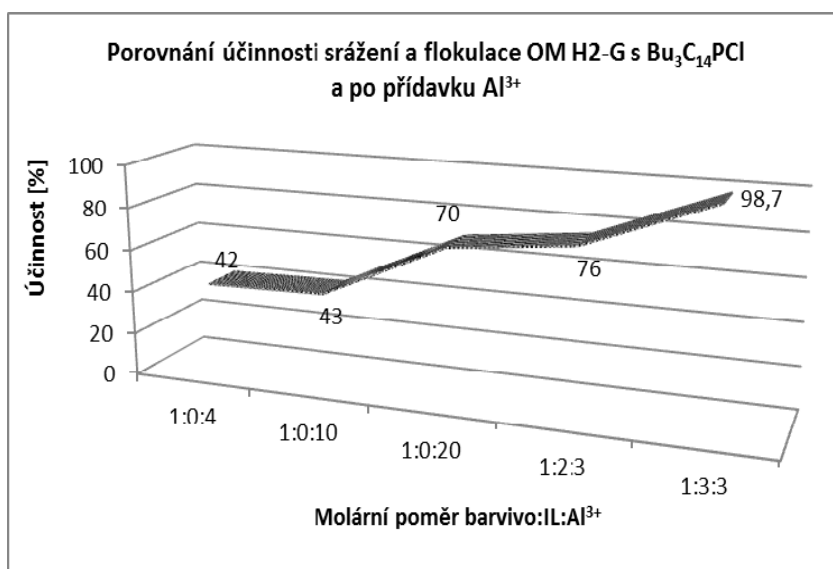


Z Grafu 49 je patrné, že zvláště u symetrického barviva s velkým počtem vázaných sulfoskupin, jakým je RR120 platí, že pro vysokou účinnost odstranění barviva není v případě, že se přidá dostatečný přebytek síranu hlinitého, použit ekvimolární násadu  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$ , což potenciálně nabízí výrazné zlevnění takového procesu odstraňování barviv z kontaminovaných vod s využitím kvartérní fosfoniové soli a síranu hlinitého. Z grafu 50 lze vysledovat postupné zvyšování účinnosti odstraňování barviva RR120 z vodného roztoku s účinností 67 % při molárním poměru barvivo: $\text{IL}:\text{Al}^{3+}$  1:2:3 až na 99,5 % při molárním

poměru barvivo:IL:Al<sup>3+</sup> 1:6:24, což odpovídá ekvimolární násadě IL vůči množství sulfoskupin vázaných ve struktuře RR120.

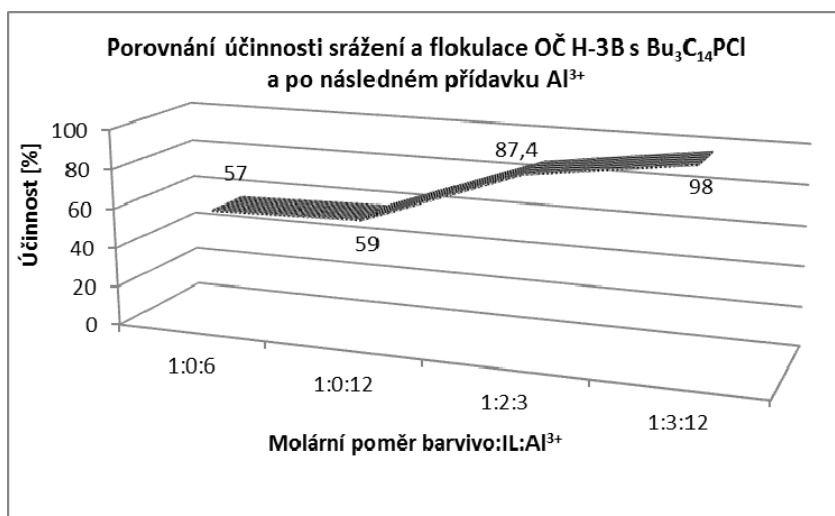
Podobný efekt byl sledován i u dalších reaktivních barviv. Při odstraňování OM H2-G, která má ve své struktuře vázáno 5 sulfoskupin, bylo téměř kvantitativního účinku odstranění barviva z vodného roztoku dosaženo po přidavku 3 ekvivalentů Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl s následnou koagulací vyvolanou přidavkem 3 ekvivalentů hlinitých kationtů (viz graf 50).

**Graf 50** Porovnání účinnosti srážení a flokulace OM H2-G (5 sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva) s Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl a s následným přidavkem Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> v různých molárních poměrech barvivo:IL:Al<sup>3+</sup>



U barviva OČ H-3B se třemi vázanými sulfoskupinami ve struktuře ale při podstechiometrické násadě Bu<sub>3</sub>C<sub>14</sub>PCl bylo dosahováno nevalné účinnosti odstranění barviva i tehdy, pokud byl přidán velký přebytek hlinitých solí (viz graf 51).

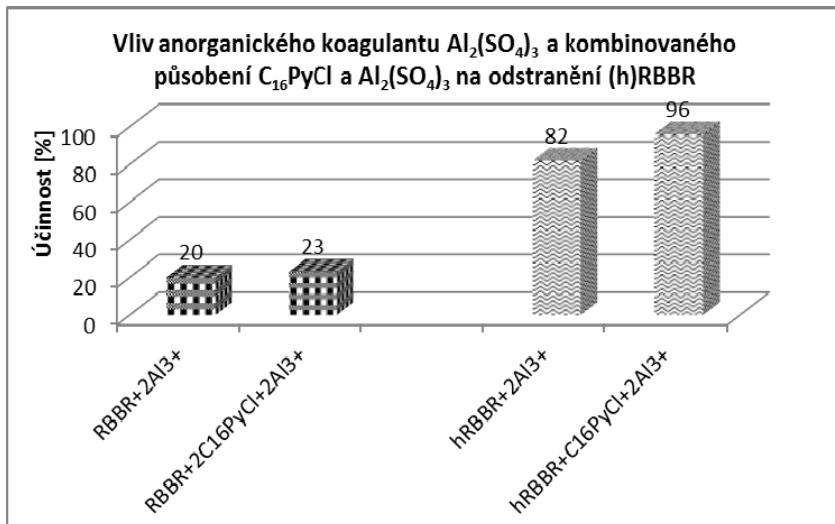
**Graf 51** Porovnání účinnosti srážení a flokulace OČ H-3B (3 sulfoskupiny vázané ve struktuře barviva) s  $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCI}$  a s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo:IL: $\text{Al}^{3+}$



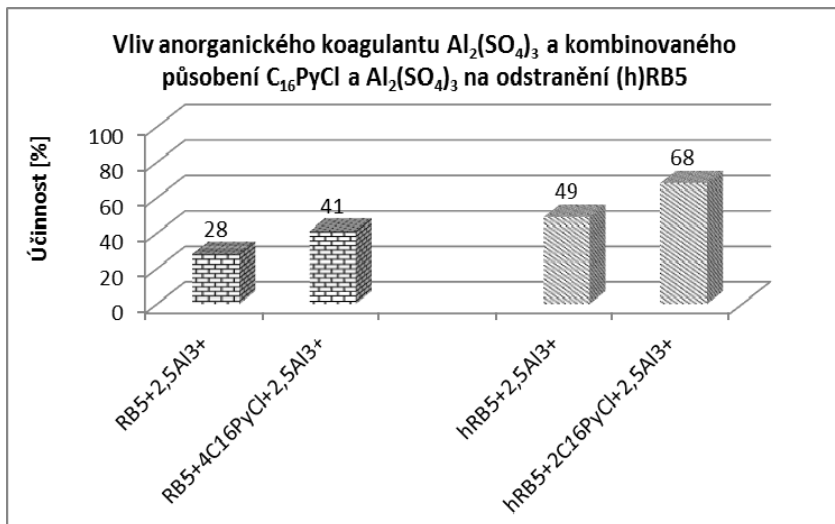
### 3.3.2 Účinnost separace kyselých barviv přidavkem $\text{R}_4\text{NX}$ a síranu hlinitého nebo železitého

Testování kvartérních amoniových solí s následným přidavkem koagulantu přineslo podobné výsledky jako při použití kvartérních fosfoniových solí. Při použití stechiometrického množství *N*-hexadecylpyridinium-chloridu ( $\text{C}_{16}\text{PyCl}$ ) vůči testovaným barvivům a po následném přidavku koagulantu dochází ke zlepšení účinnosti separace barviva oproti použití samotného koagulantu.

**Graf 52** Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RBBR (se 2 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) a produktu jeho hydrolyzované hRBBR (s 1 vázanou  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) flokulací se síranem hlinitým (přidaným v poměru  $\text{RBBR}:\text{Al}^{3+}=1:2$ ) a účinnosti odstraňování působením  $\text{C}_{16}\text{PyCl}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

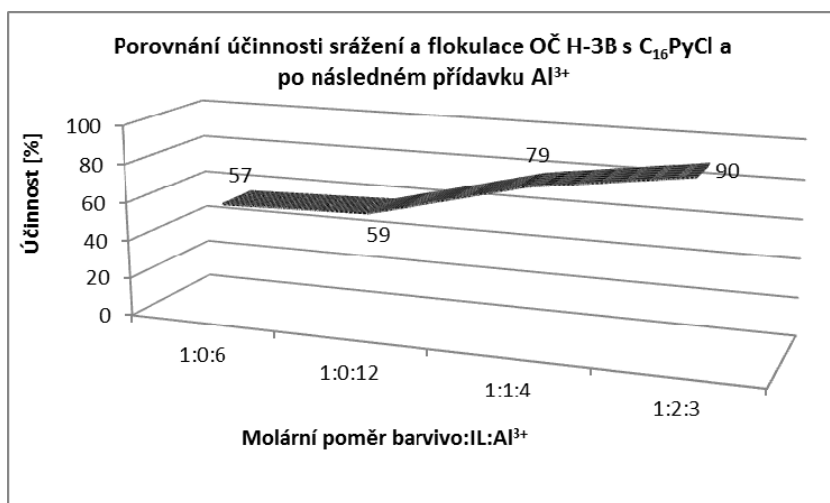


**Graf 53** Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RB5 (se 4 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) a produktu jeho hydrolyzované hRBBR (s 1 vázanou  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) flokulací se síranem hlinitým (přidaným v poměru  $\text{RB5}:\text{Al}^{3+}=1:2,5$ ) a účinnosti odstraňování působením  $\text{C}_{16}\text{PyCl}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$





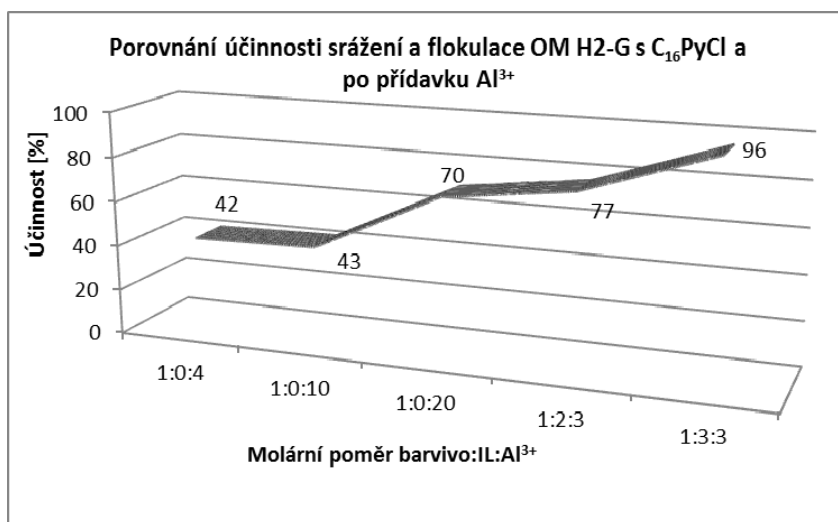
**Graf 54** Účinnost srážení a flokulace OČ H-3B (3 sulfoskupiny vázané ve struktuře barviva) s  $C_{16}PyCl$  a s následným přidavkem  $Al_2(SO_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo:IL: $Al^{3+}$



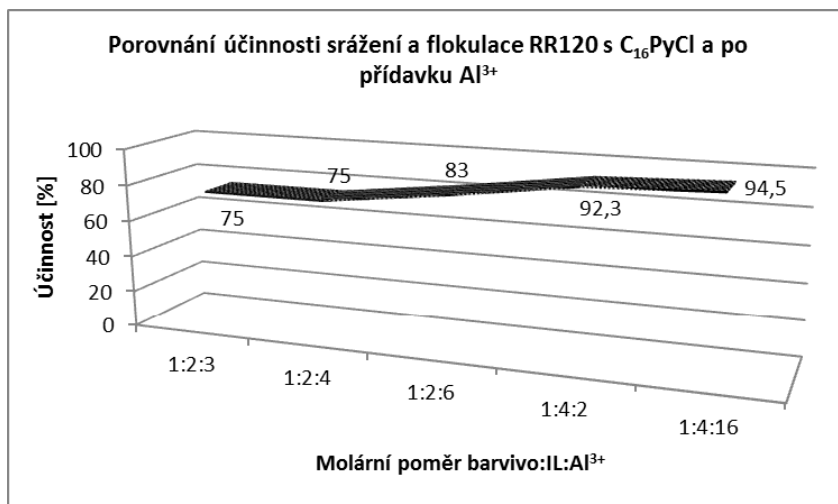
Stejně tak hydrolyzovaná barviva se dařilo odstraňovat za jinak stejných reakčních podmínek účinněji než reaktivní formy barviv.

Z grafů 54-56 je opět zjevné, že lze i při použití podstechiometrického množství  $C_{16}PyCl$  dosáhnout přidavkem nadbytku vodného roztoku síranu hlinitého po následné neutralizaci vznikající suspenze dosáhnout vysokého účinku odstranění barviva z kontaminovaných vod.

**Graf 55** Porovnání účinnosti srážení a flokulace OM H2-G (5 sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva) s  $C_{16}PyCl$  a s následným přidavkem  $Al_2(SO_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo:IL: $Al^{3+}$

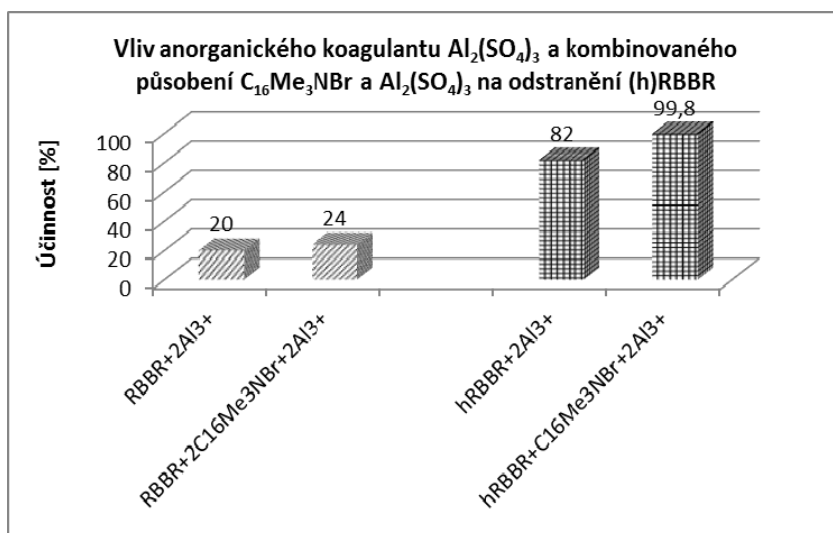


**Graf 56** Účinnost srážení a flokulace RR120 (6 sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva) s  $C_{16}PyCl$  a s následným přidavkem  $Al_2(SO_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo:IL: $Al^{3+}$

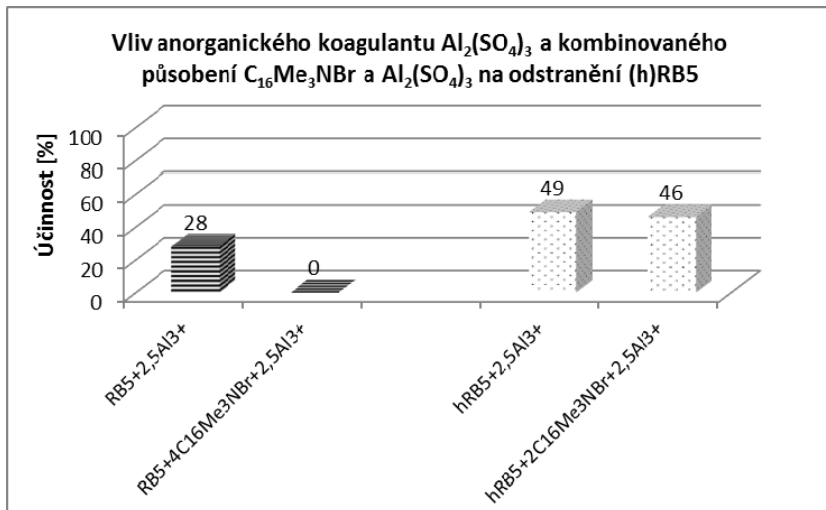


Podobné trendy lze sledovat i při použití kvartérní amoniové soli  $C_{16}Me_3NBr$ . Přitom jak  $C_{16}PyCl$ , tak i  $C_{16}Me_3NBr$  nejsou nejúčinnějšími srážecími činidly pro studovaná reaktivní barviva (viz kap. 3.1).

**Graf 57** Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RBBR (se 2 vázanými  $SO_3Na$ ) a hydrolyzované hRBBR flokulací se síranem hlinitým a účinnosti odstraňování působením  $C_{16}Me_3NBr$  s následným přidavkem  $Al_2(SO_4)_3$

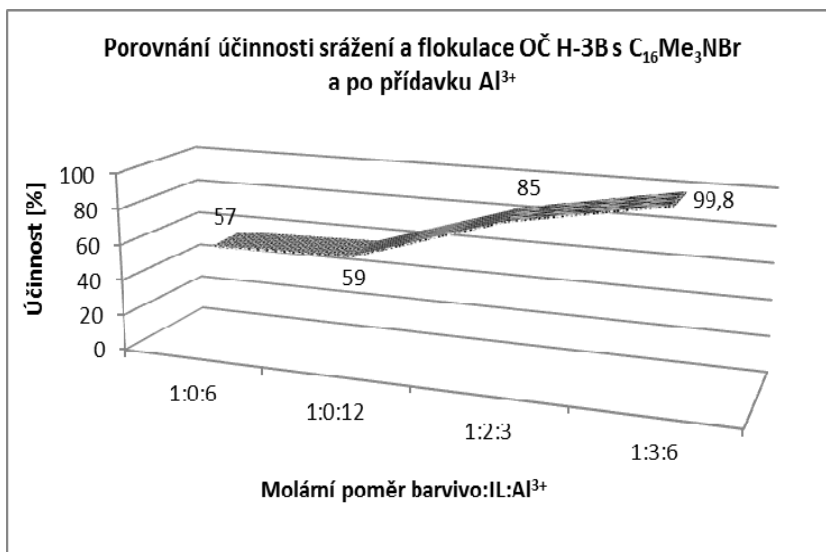


**Graf 58** Porovnání účinnosti odstraňování reaktivního barviva RB5 (se 4 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) a hydrolyzované hRB5 (se 2 vázanými  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) flokulací se síranem hlinitým (přidaným v poměru  $\text{RB5}:\text{Al}^{3+}=1:2,5$ ) a účinnosti odstraňování působením  $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{NBr}$  s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

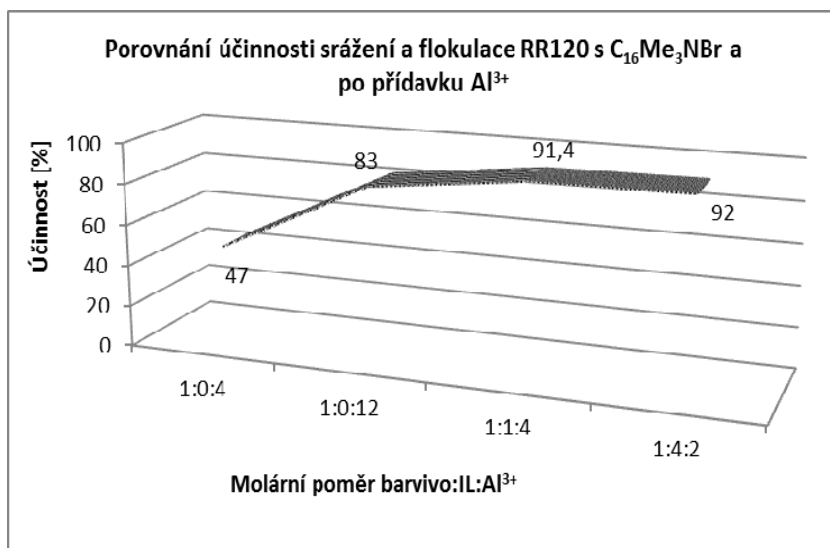


Níže uváděné grafy 59 a 60 opět dokládají pro potenciální praktické použití velmi vítanou schopnost použití podstechiometrického množství kvartérní amoniové soli s následným přidavkem nadbytku anorganického koagulantu, což po neutralizaci směsi vede k účinné separaci barviv.

**Graf 59** Porovnání účinnosti srážení a flokulace OČ H-3B (3 sulfoskupiny vázané ve struktuře barviva) s  $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{NBr}$  a s následným přidavkem  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo:IL: $\text{Al}^{3+}$



**Graf 60** Účinnost srážení a flokulace RR120 (6 sulfoskupin vázaných ve struktuře barviva) s  $C_{16}Me_3NBr$  a s následným přidavkem  $Al_2(SO_4)_3$  v různých molárních poměrech barvivo:IL: $Al^{3+}$



**Tabulka 81** Seznam dehtovitých a pevných sraženin získaných iontových párů ze srážení 0,01M kyselých barviv s amoniiovými popř. fosfoniovými ILs a po přidavku 0,1M  $Al_2(SO_4)_3$

	OČ H-3B	RR120	OM H2-G	RBBR/hRBBR	RB5/hRB5
odkaz na kapitolu	2.6.1	2.6.3	2.6.2	2.6.4	2.6.5
0,01M $Bu_3C_{14}PCI+0,1M Al^{3+}$	s	s	deht.	s	deht.
0,01M $C_{16}Me_3NBr+0,1M Al^{3+}$	s	s	s	s	deht.
0,1M $C_{16}PyCl+0,1M Al^{3+}$	s	s	s	s	s
0,1M $Al^{3+}$	s	s	s	s	s

Popis zkratek:

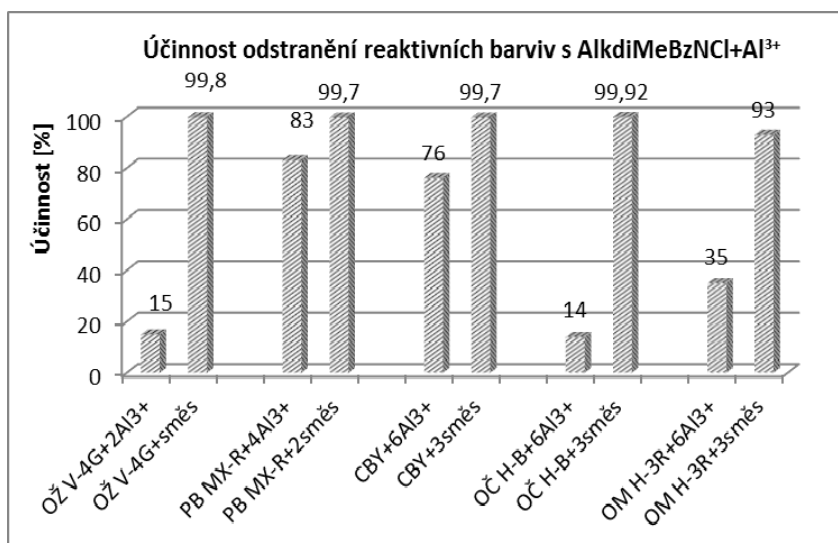
s pevná sraženina

deht. dehtovitá sraženina

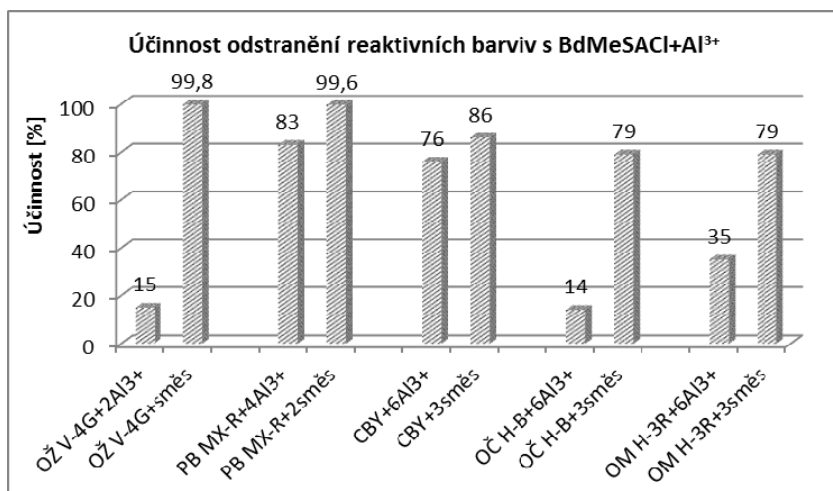
### 3.3.3 Srovnání účinnosti separace kyselých barviv s R4NX rozpuštěném ve vodném roztoku síranu hlinitého/železitého

Pro zjednodušení procedury odstraňování barviv z kontaminovaných vod byla ověřována i možnost dávkování iontové kapaliny a anorganického koagulantu současně. V následujících grafech jsou srovnávány výsledky separace reaktivních barviv, přičemž popis „číslosměs“ zkráceně uvádí moly přidané IL vůči 1 molu v kontaminované vodě rozpuštěného barviva.

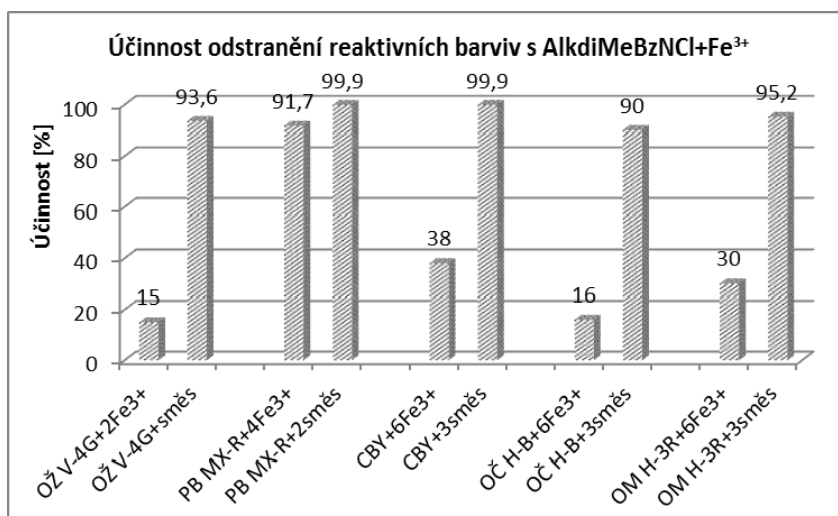
**Graf 61** Porovnání vlivu anorganického koagulantu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a směsi 0,1M AlkdiMeBzNCl + 0,1M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  na účinnost odstranění reaktivních barviv, násada směsi srážecích činidel je uvedena u popisku sloupců ve sloupcovém grafu



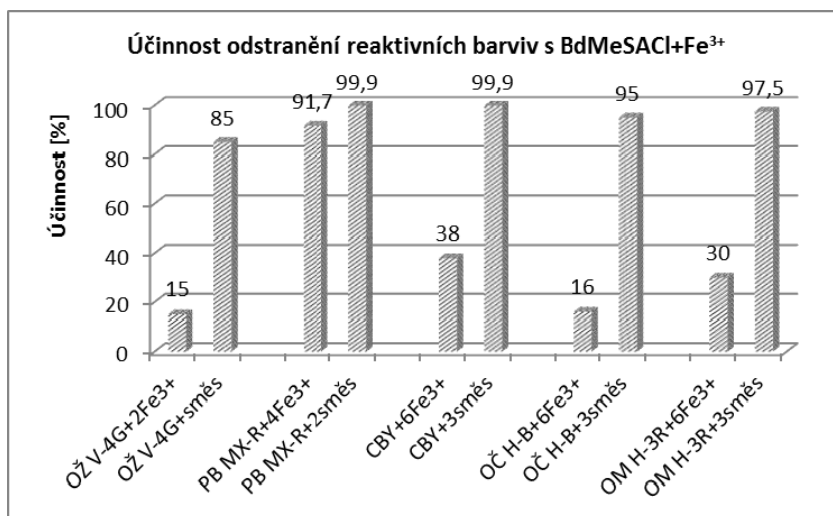
**Graf 62** Porovnání vlivu anorganického koagulantu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a směsi 0,1M BdMeSACl + 0,1M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  na účinnost odstranění reaktivních barviv, násada směsi srážecích činidel je uvedena u popisku sloupců ve sloupcovém grafu



**Graf 63** Porovnání vlivu anorganického koagulantu  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a směsi 0,1M AlkdiMeBzNCl + 0,4M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  na účinnost odstranění reaktivních barviv, násada směsi srážecích činidel je uvedena u popisku sloupců ve sloupcovém grafu



**Graf 64** Porovnání vlivu anorganického koagulantu  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a směsi 0,1M BdMeSACl+ 0,4M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  na účinnost odstranění reaktivních barviv, násada směsi srážecích činidel je uvedena u popisku sloupců ve sloupcovém grafu



Velmi dobré výsledky kombinovaného působení ILs a následně anorganických koagulantů vedly k přípravě vodných roztoků komerčně nejnadhěji dostupné iontové kapaliny benzalkonium chloridu (AlkdiMeBzNCl), která nejen, že poskytovala jedny z nejlepších účinností při separaci testovaných kyselých barviv, ale navíc je i s vodou neomezeně mísitelná, což umožňuje přípravu směsných vodných roztoků AlkdiMeBzNCl rozpuštěných ve vodném roztoku vybraného anorganického koagulantu.

To by potenciálně velmi usnadnilo dávkování takových směsných činidel během čištění barviv kontaminovaných vod.

Z grafů 61-62 lze vyčíst, že při použití AlkdiMeBzNCl rozpuštěného ve vodném roztoku síranu hlinitého lze dosáhnout lepších výsledků separace i při nižší koncentraci hlinitých iontů v roztoku činidla než při použití AlkdiMeBzNCl rozpuštěného ve vodném roztoku síranu hlinitého. Na druhou stranu, přebytek anorganického koagulantu umožňuje účinně odstranit případné zbytky nezreagované IL, což se promítne na velmi účinném snížení hodnoty  $CHSK_{Cr}$  u takto vyčištěných vodných filtrátů, viz tab. 82.

**Tabulka 82** Účinnost CHSK u vybraných filtrátů ze srážení 0,01M reaktivních barviv s roztokem 0,1M ABdMeACl+0,4M  $Fe_2(SO_4)_3$  a 0,1M BdMeSACl+0,4M  $Fe_2(SO_4)_3$

RB s roztokem ABdMeACl/ $Fe^{3+}$	Účinnost $CHSK_{Cr}$ (%)	Účinnost dle absorbance (%)
OŽ V-4G s AlkdiMeBzNCl+ $Fe_2(SO_4)_3$	91	93,6
PB MX-R s AlkdiMeBzNCl+ $Fe_2(SO_4)_3$	97	99,9
CBY s AlkdiMeBzNCl+ $Fe_2(SO_4)_3$	98	99,9
OČ H-B s AlkdiMeBzNCl+ $Fe_2(SO_4)_3$	84	90
OM H-3R s AlkdiMeBzNCl+ $Fe_2(SO_4)_3$	95,7	95,2
0,01M OŽ V-4G s BdMeSACl+ $Fe_2(SO_4)_3$	84	85
0,01M PB MX-R s BdMeSACl+ $Fe_2(SO_4)_3$	97,9	99,9
0,01M CBY s BdMeSACl+ $Fe_2(SO_4)_3$	99	99,9
0,01M OČ H-B s BdMeSACl+ $Fe_2(SO_4)_3$	83	95
0,01M OM H-3R s BdMeSACl+ $Fe_2(SO_4)_3$	97,6	97,5

Vedle získaných hodnot absorbancí u filtrátů ze srážení a flokulace vybraných reaktivních barviv, kdy bylo dosaženo jejich 90-99,9%-ní účinnosti odstranění v případě použitého vodného roztoku směsi 0,1M AlkdiMeBzNCl s 0,4M  $Fe_2(SO_4)_3$  (viz graf 63), byly u těchto filtrátů provedeny i analýzy souhrnného parametru  $CHSK_{Cr}$  (viz tab. 82). Jak je ze zjištěných hodnot uvedených v tabulce zřejmé, účinnost odstranění  $CHSK_{Cr}$  poměrně dobře koreluje s účinností odbarvení barvivы kontaminovaných vod.

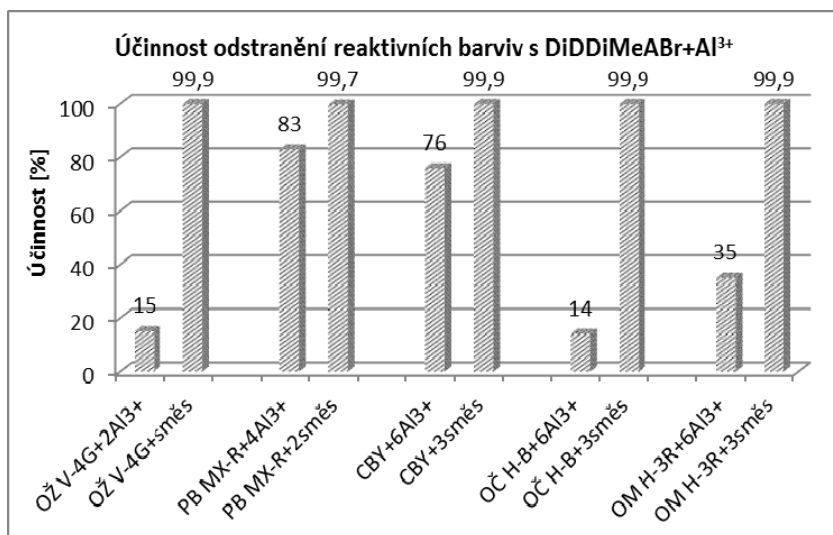
Při použití obou testovaných směsných vodných roztoků IL+koagulant docházelo k účinné sorpci vznikajících iontových párů na koagulující a následně flokulující hydratované oxidy hlinité/železité, přičemž takto vzniklé iontovým párem BARVIVO-(AlkdiMeBzN)<sub>n</sub> obarvené sraženiny se dobře pouhým stáním na vzduchu vysoušejí, což umožňuje jejich potenciální další použití např. pro barvení plastů, jak je zmíněno v literatuře [111].

Iontová kapalina benzalkonium chlorid (AlkdiMeBzNCl) je velkotonážní produkt, který ve své struktuře obsahuje alkyly s různě dlouhou délkou řetězce. Proto byl pro porovnání účinku ověřován ještě komerčně dostupný produkt s definovanou strukturou

kationtu, jakým je benzyl(dimethyl)stearylammonium-chlorid (BdMeSACl). Jak lze z grafů 62 a 64 vyčíst, BdMeSACl je za jinak stejných podmínek velmi podobně účinné srážecí činidlo pro testovaná barviva jako směsi AlkdiMeBzNCl.

Pro srovnání účinnosti směsi IL se síranem hlinitým ve vodném roztoku bylo ověřováno ještě použití iontové kapaliny s dvěma dlouhými alkyly, jakou je DiDDiMeABr. Jak dokládá graf 65, tato IL poskytuje ještě lepší výsledky než směsi AlkdiMeBzNCl, ale její nevýhodou je její velmi omezená rozpustnost ve vodě.

**Graf 65** Porovnání vlivu anorganického koagulantu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a směsi 0,05M DiDDiMeABr + 0,1M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  na účinnost odstranění reaktivních barviv, násada směsi srážecích činidel je uvedena u popisku sloupců ve sloupcovém grafu





## 4. ZÁVĚR

Cílem této disertační práce bylo ověření možnosti jednoduchého a účinného odstraňování ve vodě rozpustných barviv, konkrétně kyselých azobarviv, působením tetrasubstituovaných fosfoniových resp. amoniiových solí (IL) za vzniku málo rozpustných iontových párů  $\text{BARVIVO}-(\text{IL})_n$ , s potenciální perspektivou dalšího využití takto separovaných barviv. Záměrem bylo ověřit vztah mezi strukturou testovaných kvartérních amoniiových a fosfoniových solí a jejich účinností na separaci testovaných barviv z modelových vodných roztoků. Použité kvartérní amoniiové a fosfoniové soli mají v řadě případů vlastnosti iontových kapalin, což může být výhodné při případné následné manipulaci s nimi v provozním měřítku.

Účinnost odstraňování barviv z modelových odpadních vod byla vyhodnocena srovnáním absorbancí výchozích roztoků barviv a vzniklých filtrátů v oblasti absorpčního maxima testovaného barviva. Jako doplňková metoda pro vyhodnocení účinnosti odstraňování zmiňovaných barviv z roztoků bylo použito u vybraných experimentů stanovení AOX,  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{BSK}_5$  nebo ICP-OES, pro analýzu vznikajících iontových kapalin pak NMR.

Z důvodu dosažení rychlé a účinné separace byla následně ověřována možnost adsorpce tvořících se iontových párů  $\text{BARVIVO}-(\text{IL})_n$  na levné anorganické materiály používané např. jako plniva do polymerů. Proto byla zkoumána možnost použití iontových kapalin s přidavkem práškového uhličitanu vápenatého jako možného pomocného filtračního materiálu. Tento postup vedl ke zkrácení doby separace iontových párů  $\text{BARVIVO}-(\text{IL})_n$  od vodné fáze. Nejlepších výsledků bylo dosaženo použitím s vodou mísitelných iontových kapalin tetradecyl-tributylfosfonium-chloridem ( $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$ ) a benzalkonium chloridem ( $\text{AlkdiMeBzNCl}$ ) a s použitím ve vodě nerozpustným tetradecyl-trihexylfosfonium-chloridem ( $\text{Hex}_3\text{C}_{14}\text{PCl}$ ) a Aliquatem 336. Nevýhodou tohoto postupu však byl v mnoha případech vznik filtračního koláče tvořeného směsí  $\text{CaCO}_3$  s nalepeným dehtovitým iontovým párem  $\text{BARVIVO}-(\text{IL})_n$ , tedy tvorba nehomogenní hmoty.

Následně byla testována možnost použití iontových kapalin za spolupůsobení levných anorganických koagulantů, síranu hlinitého, respektive železitého, které během koagulace a flokulace vytvářejí příslušné (hydr)oxidy používané též jako plniva do polymerů. Pro účinnou separaci barviv z vod se osvědčilo především použití koncentrovaných vodných roztoků síranu hlinitého nebo železitého s iontovými kapalinami s objemným organickým kationtem. Při těchto experimentech bylo prokázáno, že i pro velmi účinné odstranění barviv

z kontaminovaných vod lze použít podstechiometrické množství iontové kapaliny za předpokladu, že se ke směsi aplikuje přebytek anorganického koagulantu.

Nejlepších výsledků bylo dosaženo použitím s vodou mísitelných iontových kapalin tetradecyltributylfosfonium-chloridem ( $\text{Bu}_3\text{C}_{14}\text{PCL}$ ) a benzalkonium chloridem ( $\text{AlkdiMeBzNCl}$ ). Přídavek vodného roztoku obsahujícího směs iontové kapaliny se síranem hlinitým nebo železitým vede po neutralizaci během několika minut k tvorbě dobře separovatelných vloček příslušných hydroxidů kovů, na něž se interakcí iontových kapalin s barvivy vytvářené iontové páry velmi účinně sorbují. Filtrací separovaný kal je možné snadno sušit pouhým stáním na vzduchu. V rámci této disertační práce připravené vzorky sušeného kalu  $\text{BARVIVO}-(\text{IL})_n/\text{M}(\text{OH})_3$ , kde  $\text{M}=\text{Al}$  nebo  $\text{Fe}$ , jsou v současné době testovány jako potenciální levná barviva/plniva pro barvení směsi tenzidů používaných jako součást hygienických přípravků pro sanitární techniku.

Dosažené výsledky vedly k patentování postupu aplikace vybraných iontových kapalin rozpuštěných ve vodném roztoku anorganických koagulantů pro účinnou separaci kyselých barviv z kontaminovaných vod (patent Univerzity Pardubice CZ303942 ) a k publikování dosažených výsledků v recenzovaných a impaktovaných časopisech, které jsou uvedeny v seznamu publikovaných prací.

## 5. POUŽITÁ LITERATURA

1. Wasserscheid P., Welton T.: *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003
2. Valizadeth H., Amiri A., Shomali A., Hosseinzadeh F.: *Dyes and pigments* 92, 2012, s. 1308-1313
3. Rao V. G., Mandal S., Ghosh S., Banerjee Ch., Sarkar N.: *J. Phys. Chem. B.* 116, 2012, s. 8210-8221
4. Calvar N., González E. J., Domínguez Á., Macedo E. A.: *J. Chem. Thermodyn.* 50, 2012, s. 19-29
5. Brown R., Pollet P., McKoon E., Eckert C. A., Liotta C. L., Jessop P. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 123, 2001, s. 1254
6. Mehta S. K., Bhasin K. K., Kumar A., Dham S.: *Physicochem. Eng. Aspects* 278, 2006, s. 17-25
7. Sarkar S., Sarthak M., Ghatak Ch., Rao V. G., Ghosh S., Sarkar N.: *J. Phys. Chem. B* 116, 2012, s. 1335-1344
8. Sarkar S., Pramanik R., Ghatak Ch., Rao V. G., Sarkar N.: *Chem. Phys. Lett.* 506, 2011, s. 211-216
9. Zapadlo M.: *Využití iontových kapalin v plynové chromatografii*, Disertační práce, Olomouc, 2012
10. Valizadeth H., Khalili E.: *J. Iran. Chem. Soc.* 9, 2012, s. 529-534
11. Černá I., Klusoň P., Drobek M., Cajthaml T., Bartek L.: *Chem. Listy* 101, 2007, s. 994-1001
12. *Wikipedia.org* [online]. 2012 [cit. 2012-08-06]. Ionic liquids. Dostupný z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic\\_liquid](http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_liquid)
13. Audrieth L. F., Long A., Edwards R. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1936, s. 428
14. MacFarlane D. R., Golding J., Forsyth S., Forsyth M., Deacon G. B.: *Chem. Commun.*, 46, 2001, s. 1753
15. Crosthwaite J. M., Muldoon M. J., Dixon J. K., Anderson J. L., Brennecke J. F.: *J. Chem. Thermodyn.* 37, 2005, s. 559
16. Walden P.: *Bull. Acad. Imper. Sci.* 8, 1914, s. 405-422
17. Cole A. C., Jensen J. L., Ntai J., Tran K. L. T., Weaver H. J., Forbes D. C., Davis J. H. Jr.: *J. Am. Chem. Soc.* 124, 2002, s. 5962
18. Visser A. E., Swatloski R. P., Reichert W. M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A., Davis J. H. Jr., Rogers R. D.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 2002, s. 2529

19. Hanusek J.: *Chem. Listy* 99, 2005, s. 263-294
20. Pegot B., Vo-Thanh G., Gori D., Loupy A.: *Tetrahedron Lett.* 45, 2004, s. 6425
21. Ding J., Welton T., Armstrong D. W.: *Anal. Chem.* 76, 2004, s. 6819
22. Seddon K. R., Stark A., Torres M. J.: *Pure Appl. Chem.* 72, 2000, s. 2275
23. Fulínová T.: Aplikace principů Green Chemistry, Bakalářská práce, Pardubice, 2011
24. Lévêque J.-M., Estager J., Drayer M., Cravotto G., Boffa L., Bonrath W.: *Monatshefte für Chemie* 138, 2007, s. 1103-1113
25. Liu J., Jonsson A., Jiang G.: *Trends Anal. Chem.* 24, 2005, s. 20-27
26. Ahluwalia V., K., Aggarwal R., Organic synthesis—special techniques, 2006, ELECTRONICAL ISBN: 978-0-84931-002-7
27. Lancaster M., *Green Chemistry*, An Introductory text, University of York, 2002
28. Coker T. G., Ambrose J., Janz G. J.: *Journal of the American Chemical Society* 92, 1970, s. 5293-&
29. Gordon J. E.: *Journal of the American Chemical Society* 87, 1965, s. 4347-&
30. Václavíková J., Bandžuchová L., Mikulášek P.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* 19 2013, s. 173-184
31. Seddon K. R.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 68, 1997, s. 351
32. Kosmulski M., Gustafsson J., Rosenholm J. B.: *Thermochim. Acta* 412, 2004, s. 47-53
33. Seddon K. R., Stark A., Torres M.-J.: *ACS Symp. Ser.* 819, 2002, s. 34
34. MacFarlane D. R., Golding J., Forsyth S., Deacon G. B.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2001, s. 1430
35. Wheeler Ch., West K. N., Liotta C. L., Eckert Ch. A.: *Chem. Commun.*, 2001, s. 887-888
36. Moravcová I.: Povrchově aktivní látky netoxické a bioakceptovatelné, jejich vlastnosti a charakterizace, Bakalářská práce, Pardubice, 2007
37. Wu B., Reddy R. G., Rogers R. D.: Novel ionic liquid thermal storage for solar thermal electric power systems, *International Solar Energy Conference*, 2001, s. 445–451
38. Anderson J. L., Ding J., Welton T., Armstrong D. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 124, 2002, s. 14247
39. Sudhir N. V. K., Brennecke J. F., Samantha A.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2001, s. 413
40. Dzyuba S. V., Bartsch R. A.: *Tetrahedron Lett.* 43, 2002, s. 4657

41. *Chempoint.cz* [online]. 2013 [cit. 2013-10-12]. Iontové kapaliny. Dostupný z: <http://www.chempoint.cz/strukturni-modifikace-biopolymeru-pomoci-iontovych-kapalin>
42. Mamantow G., Murphy D. W., Broadhead J., Steele B. C. H: Molten salt electrolytes in secondary batteries in materials for advanced batteries, 1980, s. 111
43. Earle M. J., Esperança J. M. S. S., Gilea M. A., Lopes J. N. C., Rebelo L. P. N., Magee J. W., Seddon K. R., Widegren J. A.: *Nature* 439, 2006, s. 831-834
44. Walker A. J., Bruce N. C.: *Chem. Commun.* 22, 2004, s. 2570-2571
45. Welton T.: *Chem. Rev.* 99, 1999, s. 2071
46. Zhao H., Malhotra S. V.: *Aldrichimica Acta* 35, 2002, s. 75
47. Laali K. K., Gettwert V. J.: *J. Org. Chem.* 66, 2001, s. 35
48. Astolfi D. L., Mayville F. C.: *Tetrahedron Lett.* 44, 2003, s. 9223
49. Hanusek J., Macháček M.: 10th Bi-annual international conference on pigments, Dyes and functional dyes: COLORCHEM, Špindlerův Mlýn, 2004, Book of abstracts, Poster No. 6.
50. Judeh Z. M. A., Shen H.-Y., Chi B. Ch., Feng L.-Ch., Selvasothi S.: *Tetrahedron Lett.* 43, 2002, s. 9381
51. Kim D. W., Song Ch. E., Chi D. Y.: *J. Org. Chem.* 68, 2003, s. 4281
52. Earle M. J., McCormac P. B., Seddon K. R.: *Green Chem.* 1, 1999, s. 23
53. Doherty S., Goodrich P., Hardacre C., Luo H. K., Rooney D. W., Seddon K. R., Styring P.: *Green Chem.* 6, 2004, s. 63
54. Steines S., Wasserscheid P., Driessen-Holscher B.: *J. Pract. Chem.* 342, 2000, s. 348
55. Khan F. A., Dash J., Sudheer C., Gupta R. K.: *Tetrahedron Lett.* 44, 2003, s. 7783
56. Gordon C. M.: *Appl. Catal. A* 222, 2001, s. 101
57. Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E.: *Catal. Today* 74, 2002, s. 157
58. Blanchard L. A., Gu Z., Brennecke J. F.: *J. Phys. Chem. B* 105, 2001, s. 2437
59. Anthony J. L., Maginn E. J., Brennecke J. F.: *J. Phys. Chem. B* 105, 2001, s. 10942
60. Plechkova, N.V., Seddon, K.R., *Chem. Soc. Rev.* 37, 2008, s. 123
61. BASF [on line]. 2012 [cit. 2012-09-10]. BASF to present BASIL ionic liquid process at technology transfer forum
62. *Muni.cz* [online]. 2013 [cit. 2013-10-21]. Iontové kapaliny. Dostupný z: [http://is.muni.cz/th/77987/prif-m/Iontové\\_kapaliny.pdf](http://is.muni.cz/th/77987/prif-m/Iontové_kapaliny.pdf)
63. Ibragimova M. D., Samedova F. I., Gasanova R. Z., Azmamedov N. G., Eivazov E. Z.: *Petroleum Chemistry* 47, 2007, s. 61-66

64. Armand M., Endres F., MacFarlane D. R., Ohno H., Scrosati B.: *Nature Materials* 8, 2009, s. 621–629
65. Betting on a metal-air battery breakthrough, *Technology Review* [online]. 2009 [cit. 2009-09-29]. Dostupný z: <http://www.technologyreview.com/energy/23877/>
66. *Chemsoc.org* [online]. 2012 [cit. 2012-11-18]. Ionic liquids. Dostupný z: [http://www.chemsoc.org/ExemplarChem/entries/2004/bristol\\_vickery/ionic\\_liquid.htm](http://www.chemsoc.org/ExemplarChem/entries/2004/bristol_vickery/ionic_liquid.htm)
67. Nováková K.: Odbourávání barviv v odpadních vodách fotochemickou degradací s oxidem titaničitým, Diplomová práce, Pardubice, 2011
68. Purkait M. K., Vijay S. S., DasGupta S., De S.: *Dyes and pigments* 63, 2004, s. 151-159
69. Muthuraman G., Palanivelu K.: *Dyes and pigments* 64, 2005, s. 251-257
70. Li Ch., Xin B., Xu W., Zhang Q.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82, 2007, s. 196-204
71. Greluk M., Hubicki Z.: *Journal of Hazardous Materials* 172, 2009, s. 289-297
72. Clark M.: Handbook of textile and industrial dyeing, Volume 1-principles, processes and types of dyes, 2011, ELECTRONICAL ISBN: 978-1-61344-563-1
73. Svobodová M.: Nová kovokomplexní azobarviva na bázi kyseliny citrazinové, Diplomová práce, Pardubice, 2008
74. Vilišová P.: Analýza syntetických barviv pomocí separačních technik v kapalně fázi, Bakalářská práce, Pardubice, 2013
75. Marková T.: Odbourávání barviv v odpadních vodách u výrobců barviv, Bakalářská práce, Pardubice, 2012
76. Whitmore F. C.: Organic Chemistry, Volume 2 (2<sup>nd</sup> Edition), 1951, ELECTRONICAL ISBN: 978-1-62870-440-2
77. Vítková L.: Význam heterocyklických azobarviv pro spektrofotometrické stanovení prvků, Bakalářská práce, Brno, 2008
78. Valizadeth H., Amiri A., Shomali A., Hosseinzadeh F.: *J. Iran. Chem. Soc.* 8, 2011, s. 495-501
79. Achbergerová E.: Syntéza a spektrální vlastnosti sulfonovaných azobarviv substituovaných 1-adamantylem, Bakalářská práce, Zlín, 2011
80. Chrishe R. M.: Colour Chemistry, 2011, ELECTRONICAL ISBN: 978-1-62870-123-4
81. Bendáková N.: Studium odbourávání barviv pomocí fotochemické degradace s oxidem titaničitým, Diplomová práce, Pardubice, 2012
82. Forrest M.: Food contact materials- rubbers, silicones, coatings and inks, 2009, ELECTRONICAL ISBN: 978-1-61583-049-7

83. Martínková J.: Odstraňování azobarviv obsahujících sulfoskupiny z modelových odpadních vod, Diplomová práce, Pardubice, 2010
84. Pražáková T.: Nová disazobarviva na bázi kyseliny citrazinové, Bakalářská práce, Pardubice, 2008
85. Špačková L.: Analýza syntetických potravinářských barviv s využitím metody disperzní kapalinové mikroextrakce, Diplomová práce, Pardubice, 2013
86. Fcht.upce.cz [online] 2018 [cit. 2018-06-18]. Kap. 11 Reaktivní barviva. Dostupný z: [https://fcht.upce.cz/sites/default/files/public/papa0159/ktol-reaktivnib\\_78794.pdf](https://fcht.upce.cz/sites/default/files/public/papa0159/ktol-reaktivnib_78794.pdf)
87. Covington T.: Tanning Chemistry - The science of leather, 2009, ELECTRONICAL ISBN: 978-1-62198-199-2
88. Yi S., Sun S., Dai F.: Removal, separation and recovery of mixed ionic dyes by solvent extraction using reverse micellar systems, The Chemical Society of Japan, 44, 2015, s.1173-1175
89. Hrdina R.: *Chem. Listy* 91, 1997, 149-159
90. Akovali G.: Advances in polymer coated textiles, 2012, ELECTRONICAL ISBN: 978-1-62870-032-9
91. Kryštůfek J., Weiner J., Machaňová D.: Barvení textilií II., ISBN: 978-80-7372-796-3, 2012
92. Ft.tul.cz [online]. 2014 [cit. 2014-05-21]. Reaktivní barviva. Dostupný z: <http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/files/20130311/TCH-%C3%BAloha2-Barviva%20.pdf>
93. Vojtovič A.: Studium vlivu mikroenkapsulace textilních kyselých barviv na vybarvení polyamidu, Diplomová práce, Pardubice, 2013
94. Eurochem.cz [online]. 2014 [cit. 2014-07-21]. Definice AOX. Dostupný z: <http://www.eurochem.cz/polavolt/org/obory/vody/navody/aox/zaklady.htm>
95. Kovářová D.: Odstraňování průmyslových barviv zvyšujících parametr AOX v odpadních vodách, Diplomová práce, Pardubice, 2009
96. Pitter P.: Hydrochemie, FŠCHT Praha, str. 277-303, 1999, ISBN: 978-80-7080-701-9
97. Kolektiv autorů: Kompendium sanačních technologií, Vodní zdroje Ekomonitor spol s.r.o., Chrudim, 2006, ISBN: 80-86832-15-5
98. Sheikhsain L.: Adsorption behaviors of anionic and cationic dyes on ionic liquid-modified silica gel as sorbent, *Desalination and Water Treatment*, 57, 2016, s 8447-8453
99. Slezák M.: Ekologické aspekty chemických technologií a technologie zpracování odpadů, Pardubice, 2004, ISBN: 80-7194-692-3

100. Yi S., Sun S., Dai F.: Removal, separation and recovery of mixed ionic dyes by solvent extraction using reverse micellar systems, *The Chemical Society of Japan*, *44*, 2015, s.1173-1175
101. Tuček F., Chudoba J., Koníček Z. *Základní procesy a výpočty v technologii vody*, Praha, 1988, s. 633
102. Kinugasa T., Ohta A., Nishii Y.: Removal and recovery of acid azo dyes by solvent extraction using cetyltrimethylammonium chloride, *Separation Science and Technology*, *50*, 2015, s.1369-1376
103. Jing F., Yun-Chang F., Jian-Ji W., Feng-Ling C.: Extraction of aminobenzene sulfonic acids with room-temperature ionic liquids, *Acta Chimica Sinica*, *64*, 2006, s. 1495-1499
104. Ambrožová J. a kol., *Příručka provozovatele úpravny pitné vody*, Líbeznice, 1995, s. 202
105. Marhol M.: Měníče iontů v chemii a radiochemii, *Academia*, Praha, 1976, s.433
106. Yildiz, Gulcernal, Senkal, Bahire, Filiz, Conference: 3rd International Conference on Methods and Materials for Separation Processes Location Karpacz, Poland, [date 2015-10-06]. Formation of Composites Between Polyvinylimidazole and Bentonites and their Use for Removal of Remazol Black B from Water. *Separation Science and Technology*, 2016, s. 2596-2603
107. Dakiky M., Nemcova I.:Aggregation of Dihydroxy Azodyes III. Effect of cationic, anionic and non-ionic surfactants on the electronic spektra of 2-hydroxy-5-nitrophenylazo-4-[3-methyl-1-(4-sulfophenyl).5-pyrezolone]. *Dyes and Pigments* *44*, 2000, s. 181-193
108. Muthuraman G., Palanivelu K.: Selective extraction and separation of textile anionic dyes from aqueous solution by tetrabutyl ammonium bromide. *Dyes and Pigments* *64*, 2005, s. 251-257
109. Fulinová T: Příprava iontových kapalin aplikovatelných v technologických procesech, Diplomová práce, Pardubice, 2013
110. Kamenická B.: Využití kationaktivních tenzidů pro separaci chlorovaných biocidních kyselin a jejich solí z odpadních vod, Diplomová práce, Pardubice, 2018
111. Wei Y., Li T., Gao H.: Synthetic Dye - Inorganic Salt Hybrid Colorants for Application in Thermoplastics. *Molecules*, 2011, *16*, s. 5035-5053; doi:10.3390/molecules16065035.



112. Stavimbydlim.cz [online] 2018 [cit. 2018-06-23]. Calofrig. Dostupný z: <https://stavimbydlim.cz/co-je-to-calofrig-a-kde-se-vyrabel/>
113. Weidlich T., Martinková J.: Application of Tetraphenyl- and Ethyltriphenylphosphonium Salts for Separation of Reactive Dyes from Aqueous Solution, *Separation Science and Technology*, 47, 2012, s. 1-6
114. Malik P. K.: Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. *Dyes and Pigments* 56, 2003, s. 239-249
115. Václavíková J., Bandžuchová L., Mikulášek P.: COD, BOD, and AOX measurements of filtrates obtained from the precipitation of reactive dyes by ionic liquids, *Scientific Papers of the University of Pardubice*, 19, 2013, s. 173-184
116. Weidlich T., Martinková J.: Removal of acid dyes from aqueous effluents using ionic liquids, *Vlákna a textil*, 23, 2016, s. 219-223
117. Weidlich T., Fulínová T., Kovářová D., Václavíková J.: Treatment of model wastewater contaminated with reactive acid dyes using ionic liquids, *Waste forum*, 2, 2018, s. 108-116

## 6. Přílohy

Kopie publikovaných prací včetně patentu jsou uvedeny na CD, které je součástí tištěné verze.

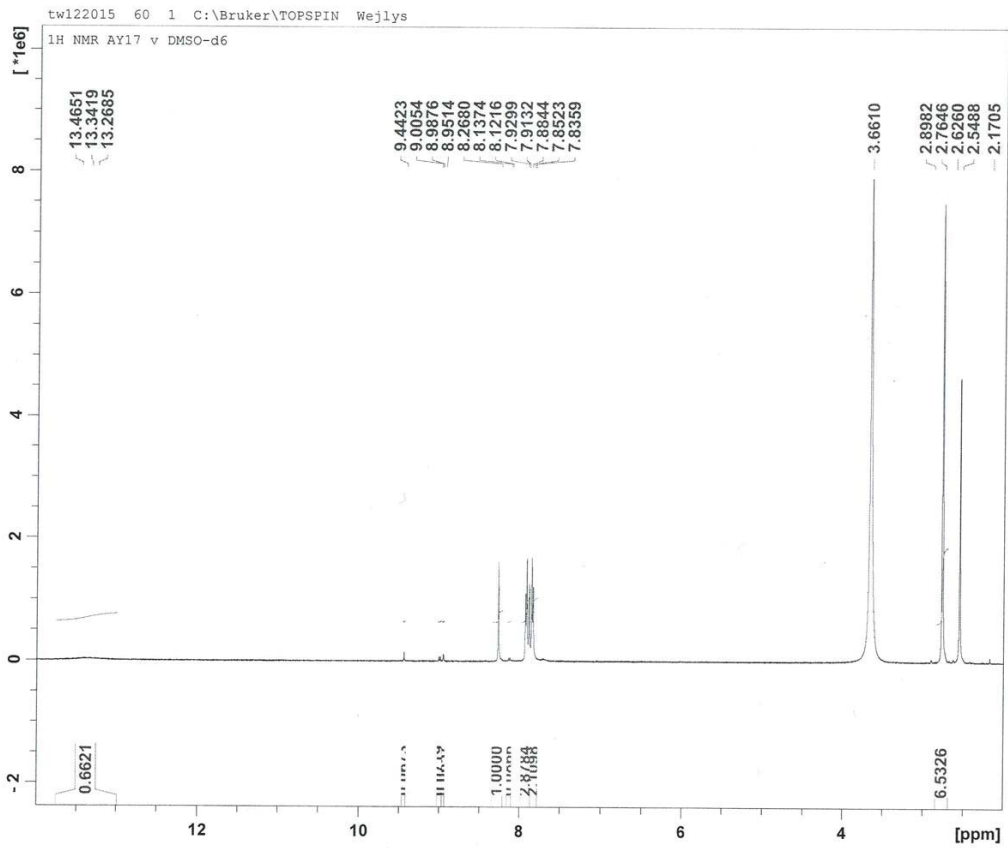
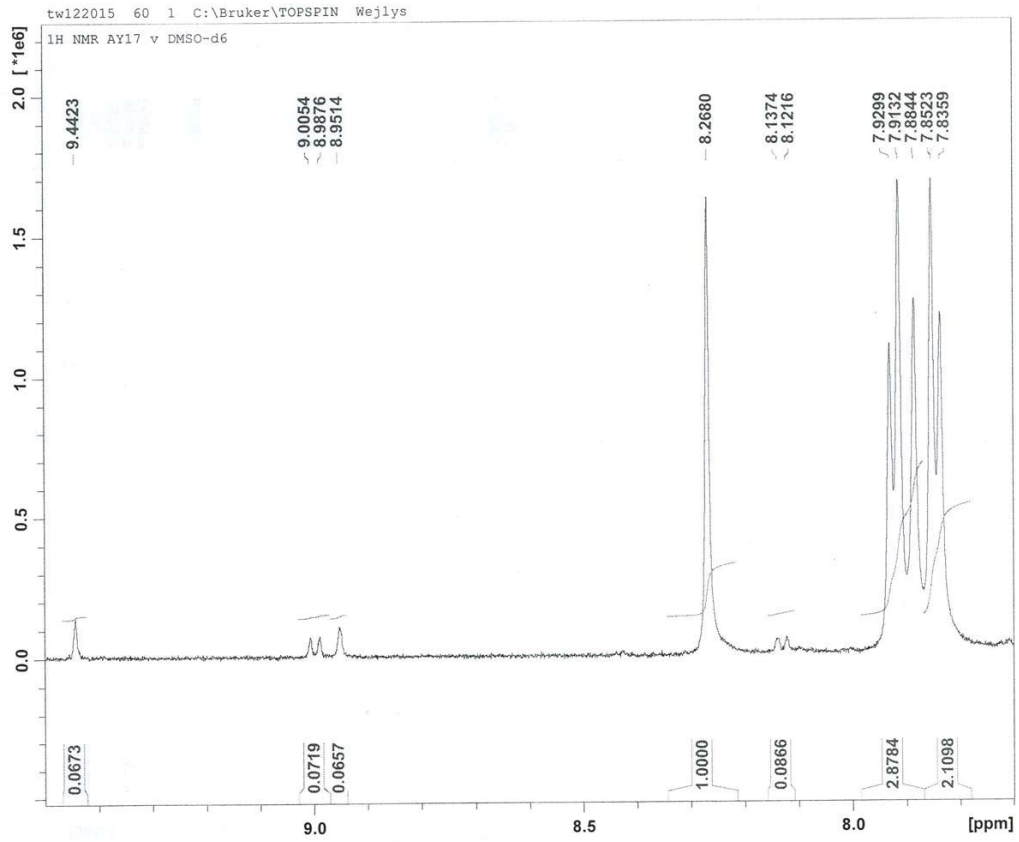
### Příloha A - Seznam publikovaných prací

1. Weidlich T., Martinková J.: Application of Tetraphenyl- and Ethyltriphenylphosphonium Salts for Separation of Reactive Dyes from Aqueous Solution, *Separation Science and Technology*, 47, 2012, s. 1-6
2. Václavíková J., Bandžuchová L., Mikulášek P.: COD, BOD, and AOX measurements of filtrates obtained from the precipitation of reactive dyes by ionic liquids, *Scientific Papers of the University of Pardubice*, 19, 2013, s. 173-184
3. Weidlich T., Martinková J.: Removal of acid dyes from aqueous effluents using ionic liquids, *Vlákna a textil*, 23, 2016, s. 219-223
4. Weidlich T., Fulínová T., Kovářová D., Václavíková J.: Treatment of model wastewater contaminated with reactive acid dyes using ionic liquids, *Waste forum*, 2, 2018, s. 108-116
5. Patent: Weidlich T., Martinková J.: Způsob srážení barviv z vodných roztoků, CZ303942 (B6), 3.7.2013 (PV2012-359)

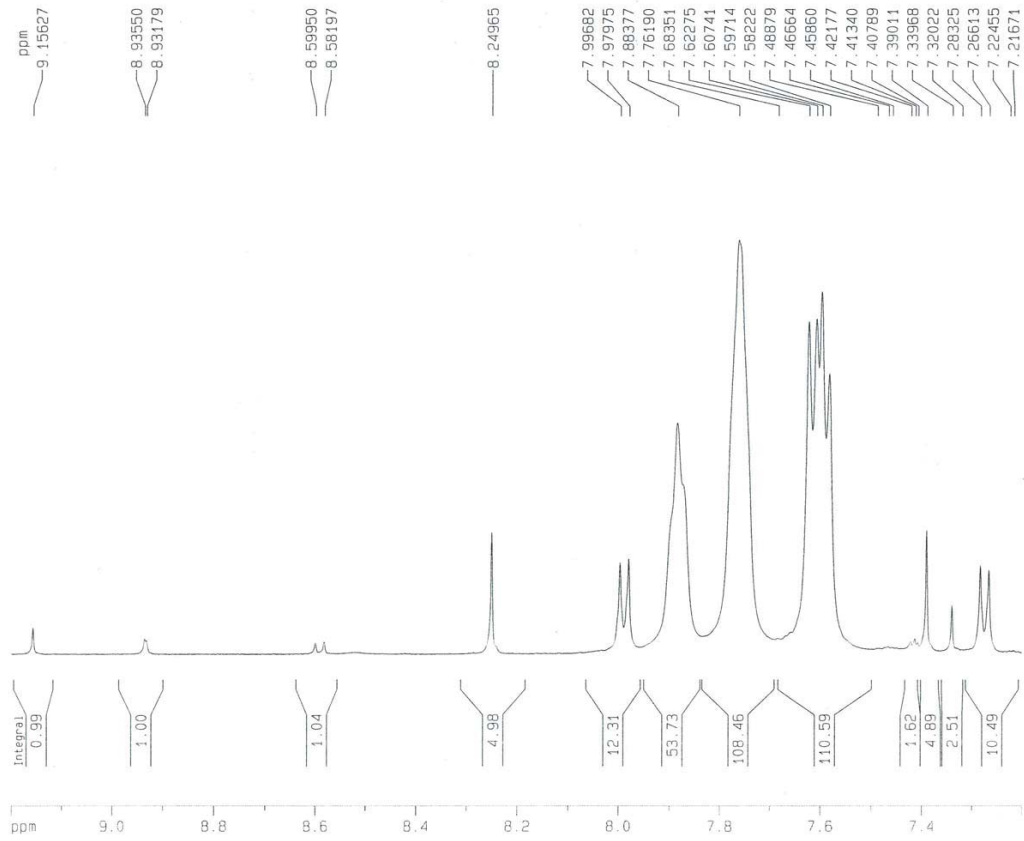
## **Příloha B - Seznam přednášek a posterů na prezentovaných na vědeckých konferencích**

1. Martinková J., Weidlich T., Mikulášek P.: Application of tetraphenyl and ethyltriphenylphosphonium salts for removal of anionic dyes Procion Red MX-5B and Reactive Black 5 from aqueous solutions, 1<sup>st</sup> International conference on methods and materials for separation processes, Kudowa Zdrój, Polsko, 5.-9.6.2011, sborník str. 173, ISBN 978-83-7493-583-8
2. Martinková J., Weidlich T., Mikulášek P.: Srovnání aplikace huminových kyselin a aktivního uhlí pro odstraňování kyselých barviv z vod, Odpadové fórum 2011, Kouty nad Desnou, 13.-15.4.2011, ISBN 978-80-85990-18-8
3. Martinková J., Weidlich T., Mikulášek P.: Účinnost odstraňování Mordant Blue 9 z modelových odpadních vod, Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi IV, Třeboň, 17.-19.10.2011, sborník str. 49, ISBN 978-80-86832-61-6
4. Martinková J., Weidlich T., Mikulášek P.: odstraňování kyselých barviv z modelových odpadních vod, APROCHEM 2012, Kouty nad Desnou, 23.-25.4. 2012, ISBN 978-80-02-02376-0
5. Martinková J., Weidlich T., Mikulášek P.: Aplikace tetrafenyl- a ethyltrifenylfosfoniových solí na odstranění aniontových barviv Procion Red MX-5B a Reactive Black 5 z modelových odpadních vod, 2012, Odpadové fórum 2012, Kouty nad Desnou, 25.-27.4.2012, ISBN 978-80-85990-20-1
6. Martinková J., Weidlich T., Mikulášek P.: Porovnání účinnosti odstranění azobarviva Sumifix Supra Blue BRF 150 % tetrasubstituovanými fosfoniovými a amoniovými iontovými kapalinami, Sanační technologie XV, Pardubice, 22.-24.5.2012, sborník str. 99, ISBN 978-80-86832-66-1
7. Václavíková J., Weidlich T., Musilová I., Mikulášek P.: Stanovení BSK<sub>5</sub> u modelové odpadní vody, Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VI., Praha, 16. - 17. 10. 2013, sborník str. 22, ISBN 978-80-86832-73-9

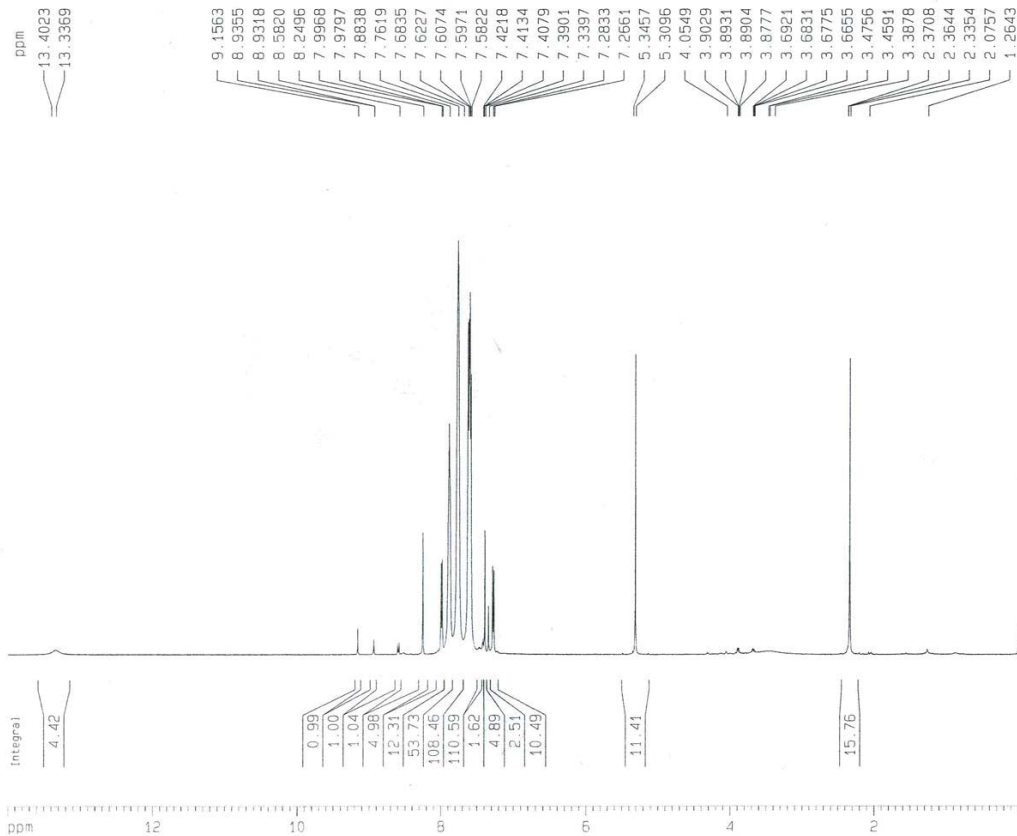
# Příloha C: NMR spektra



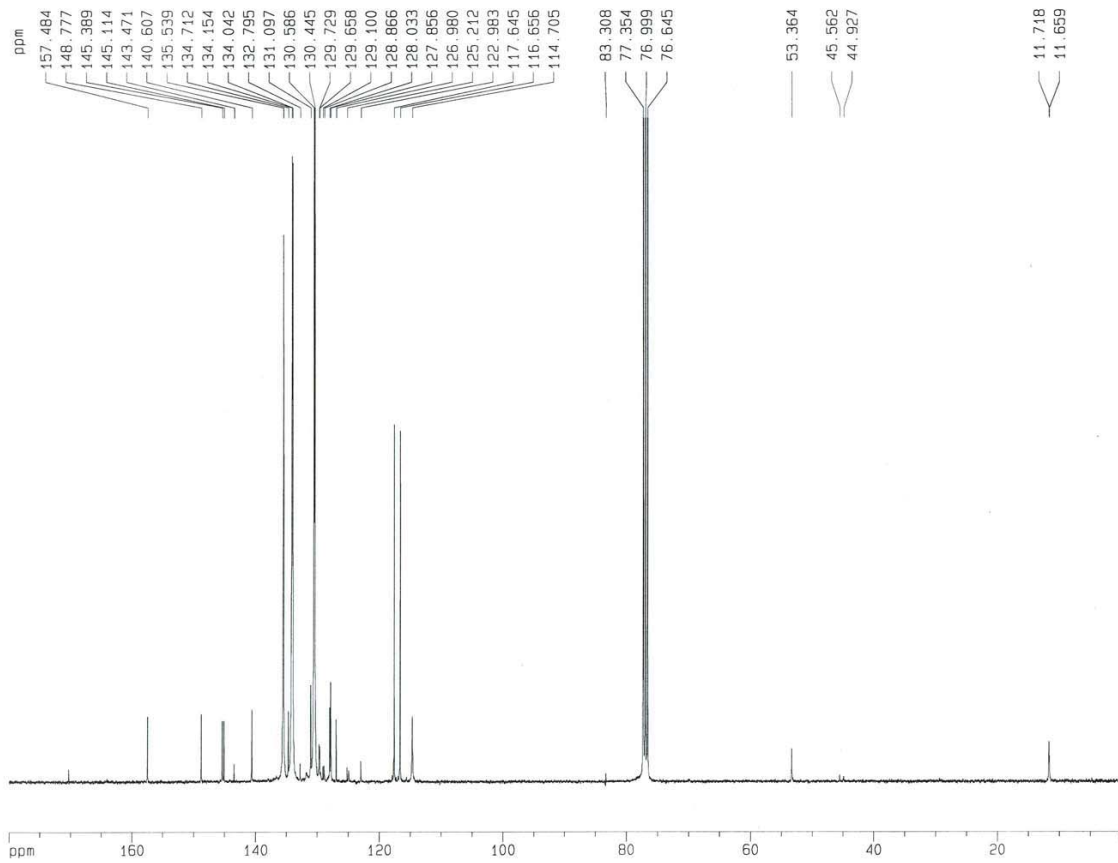
AY17 + Ph4PBr v CDC13



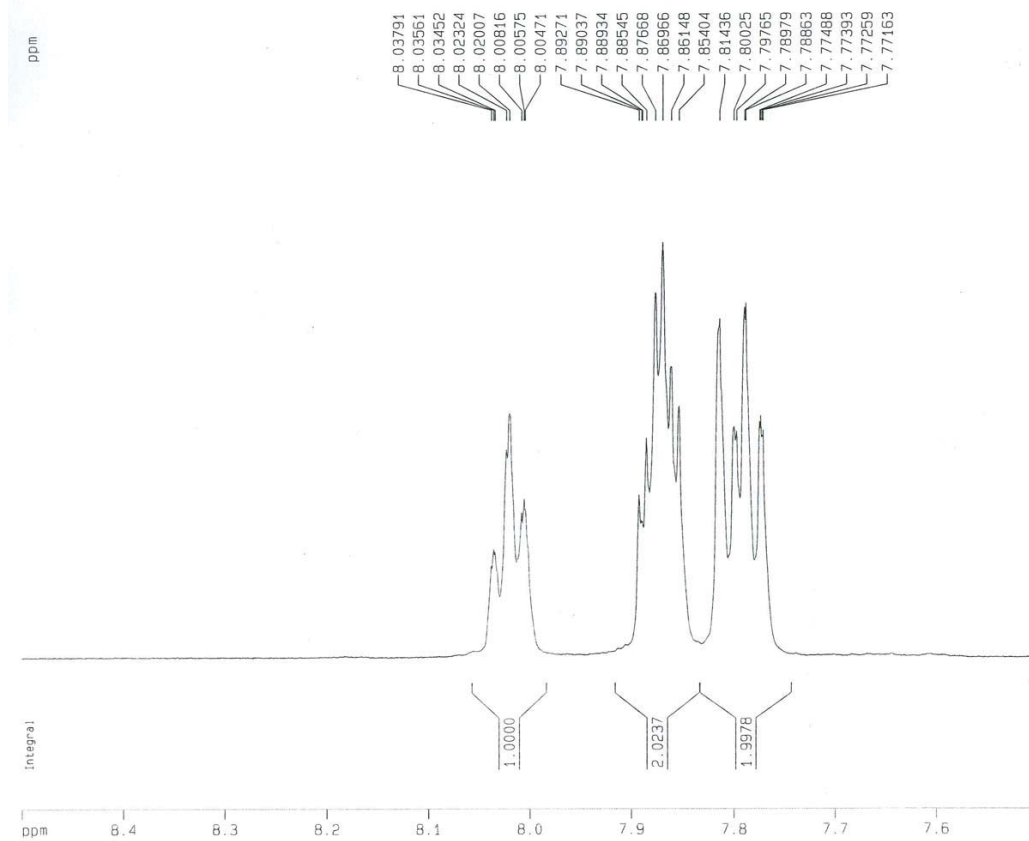
AY17 + Ph4PBr v CDC13



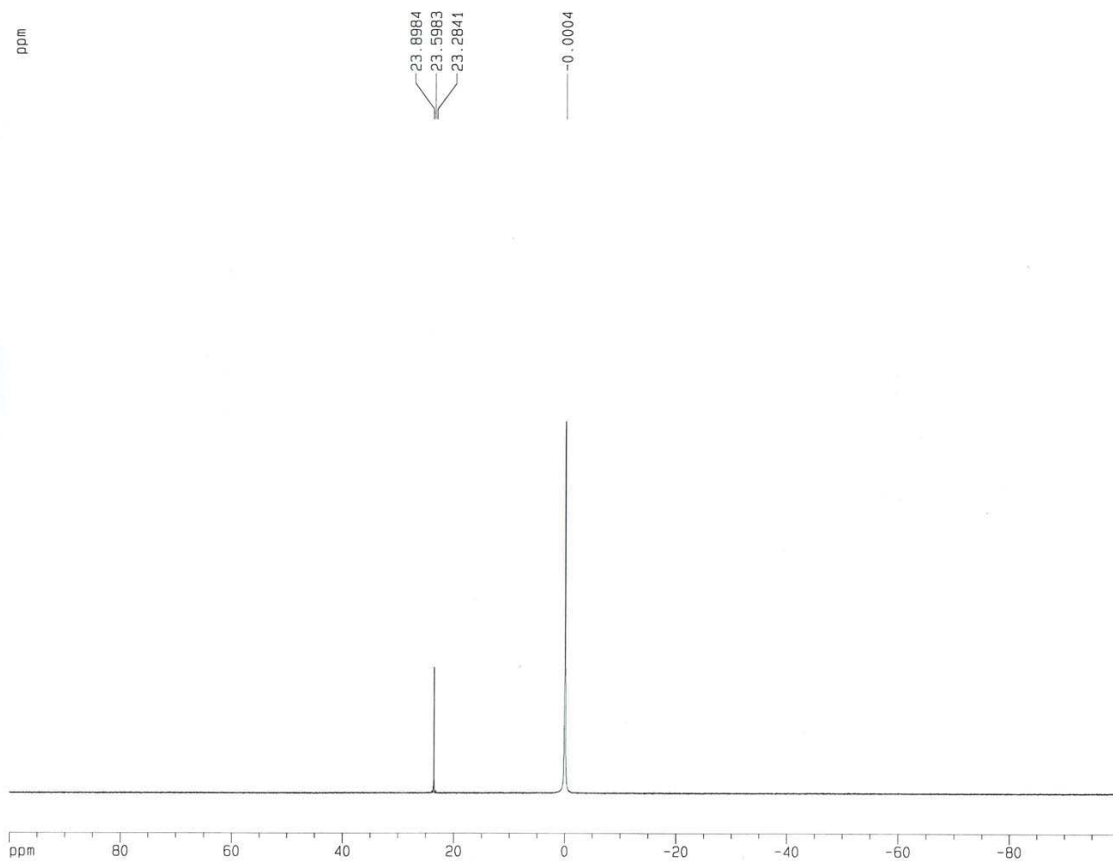
<sup>13</sup>C NMR AY17+Ph4PBr v CDC13



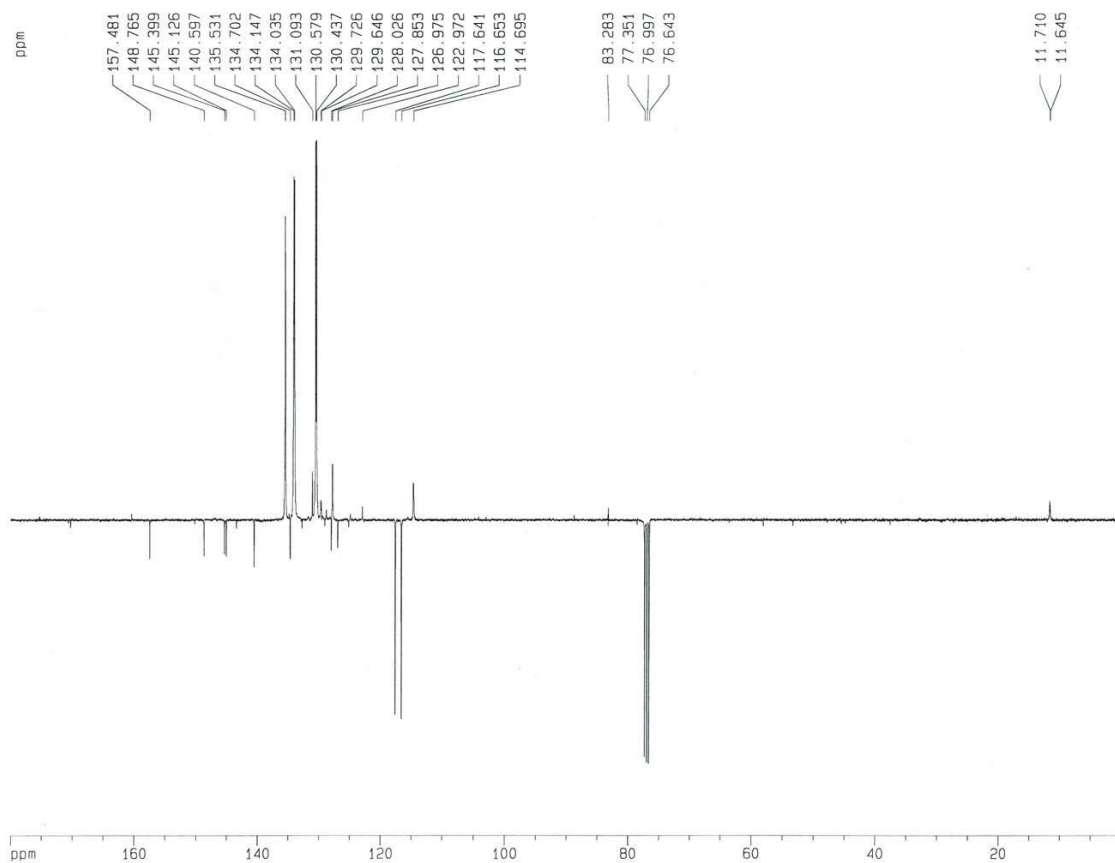
<sup>1</sup>H NMR 42 mg Ph4PBr v DMSO-d6



31P soli AY17 + Ph4PBr v CDC13



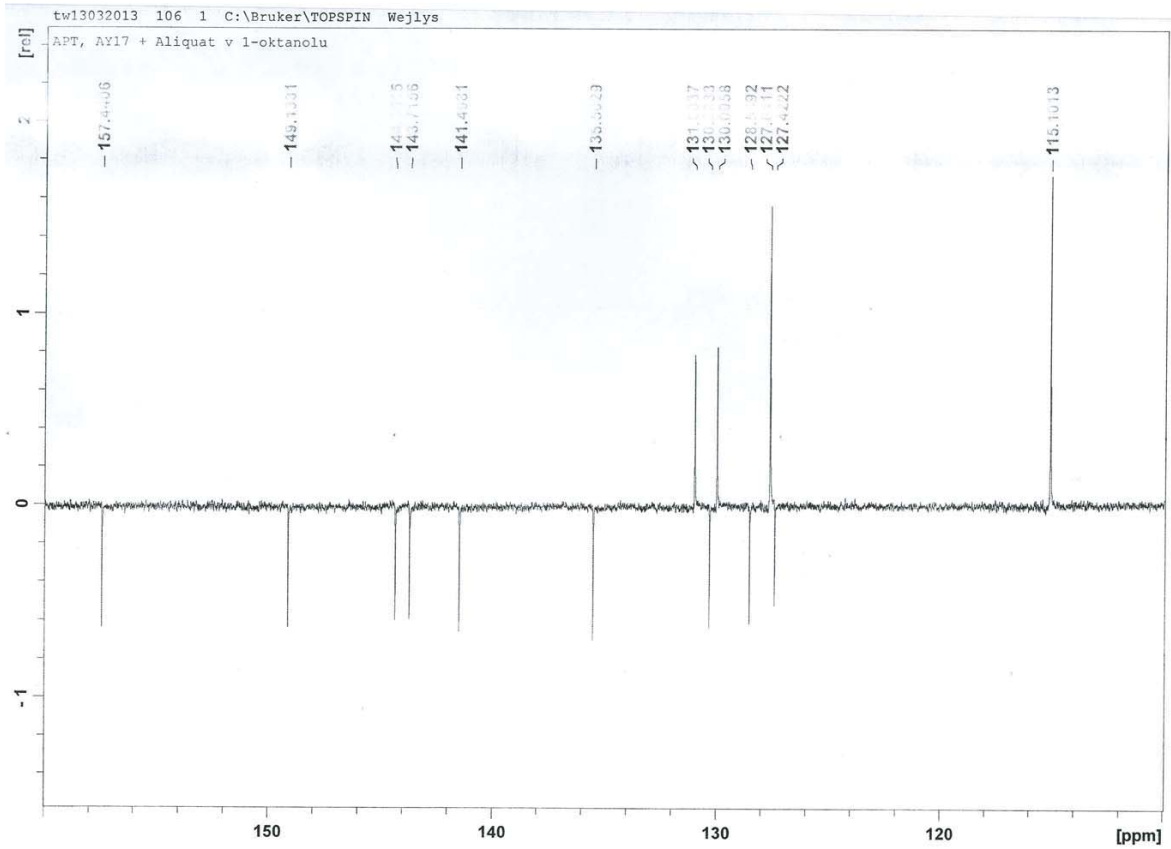
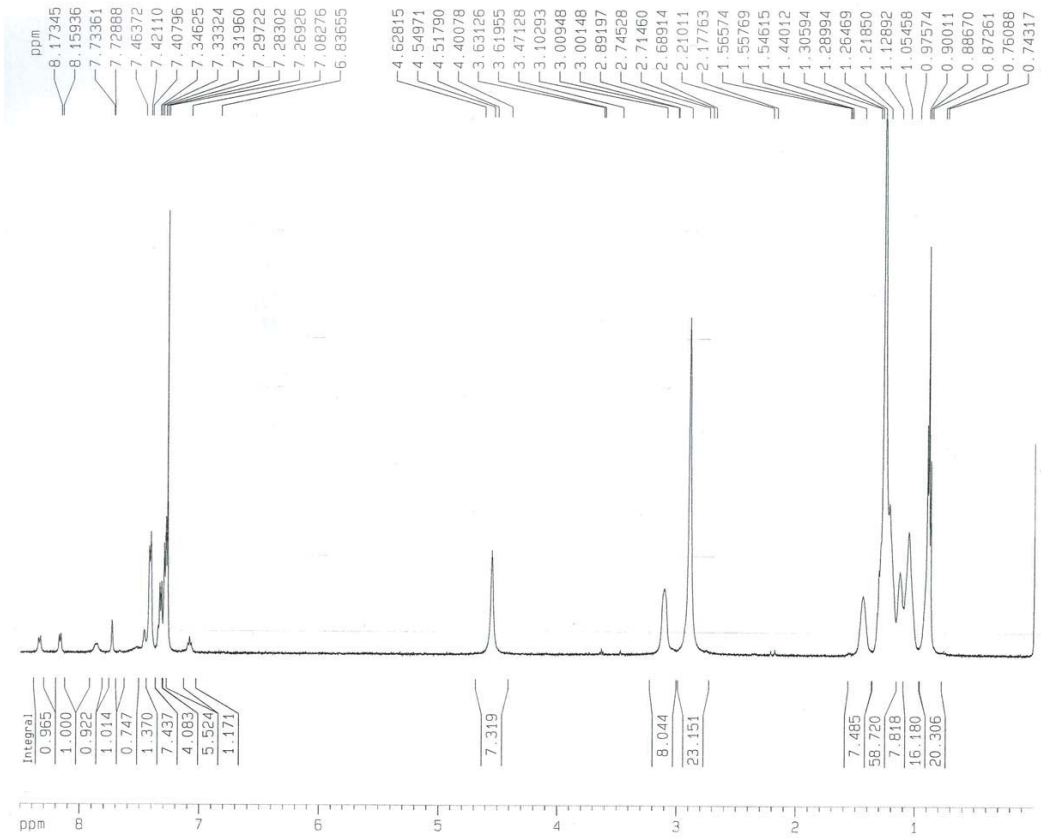
APT AY17 + Ph4PBr v CDC13



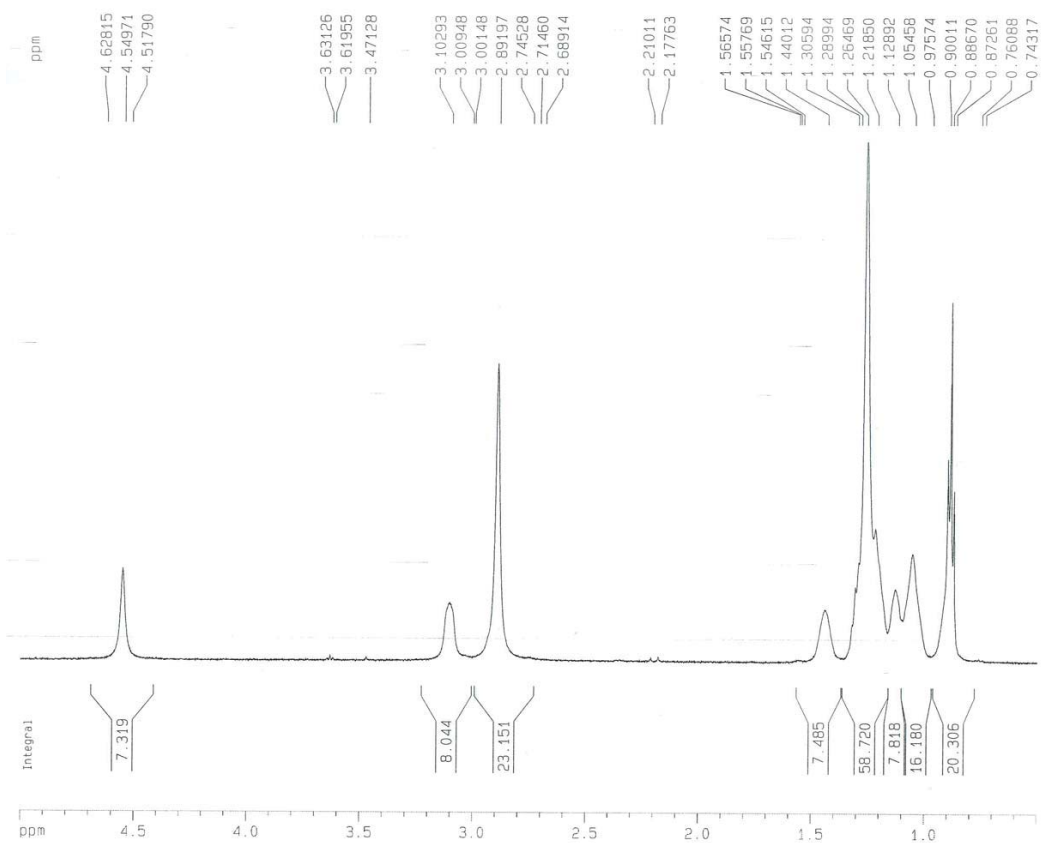




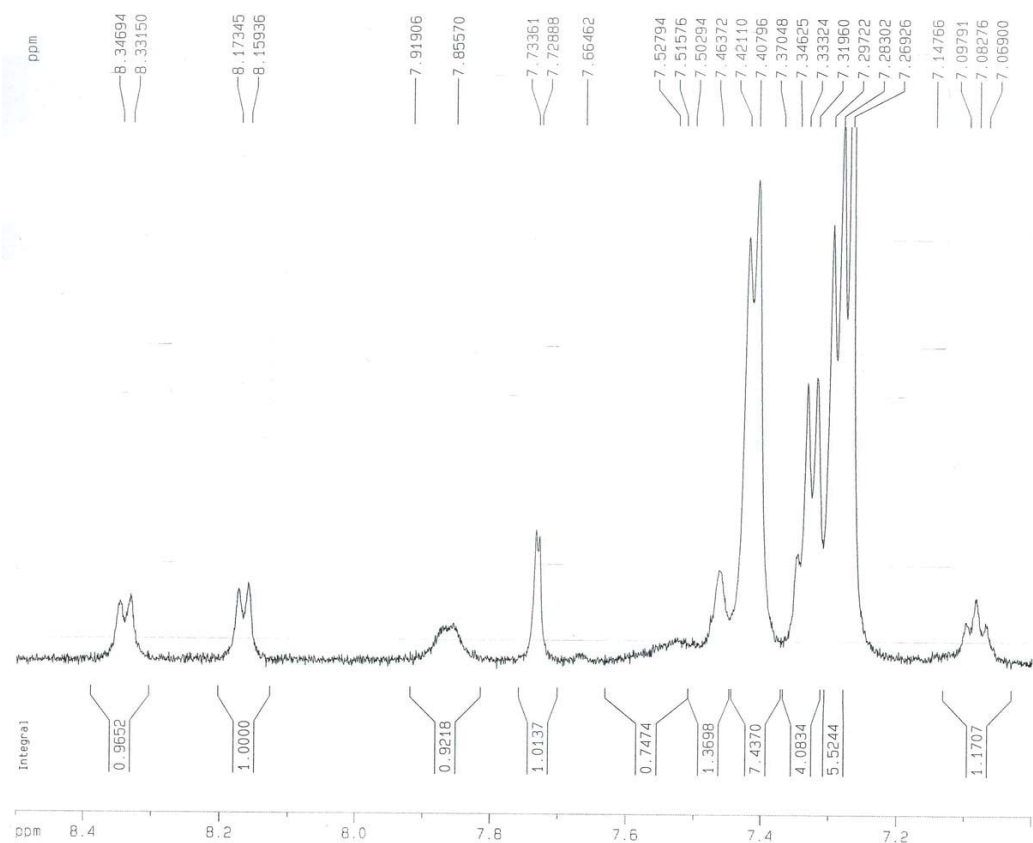
Mordant Blue 9 + N-alkyl-N,N-dimethyl-N-benzylammonium chlorid



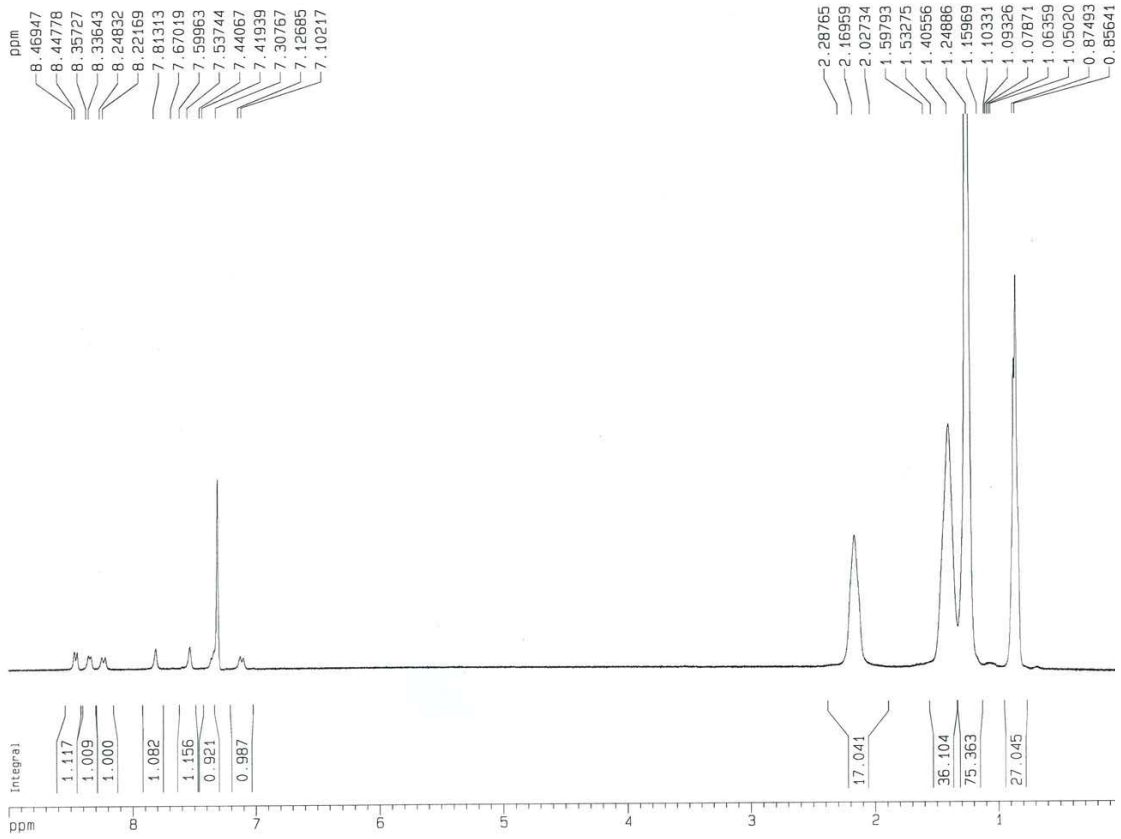
Mordant Blue 9 + N-alkyl-N,N-dimethyl-N-benzylammonium chlorid



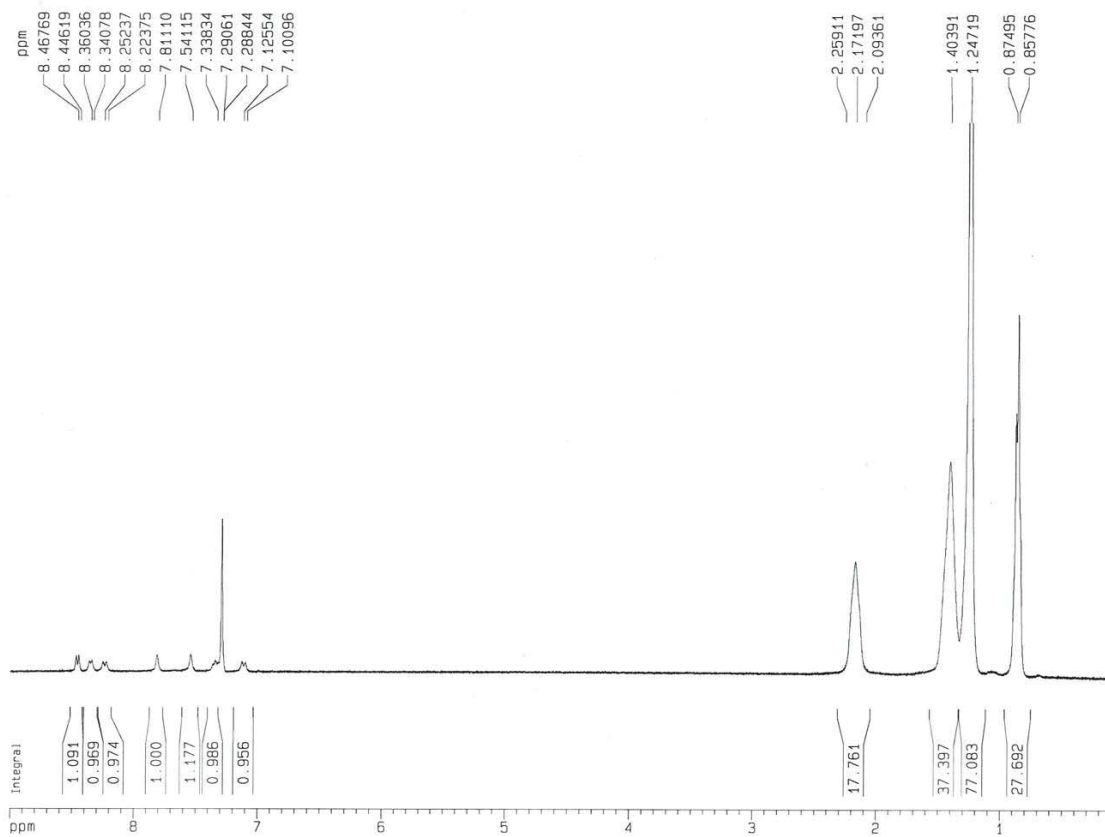
Mordant Blue 9 + N-alkyl-N,N-dimethyl-N-benzylammonium chlorid



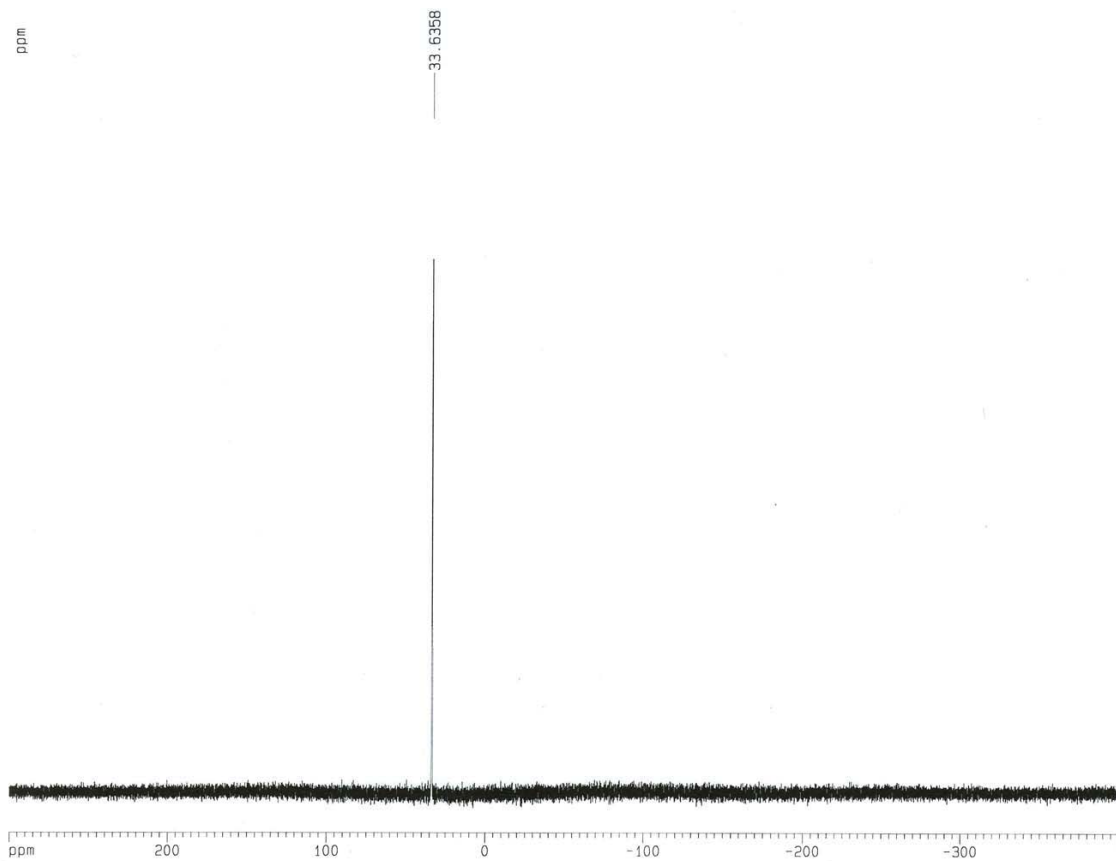
nasyc. roztok Mordant Blue s (C6H13) 3PC14H29



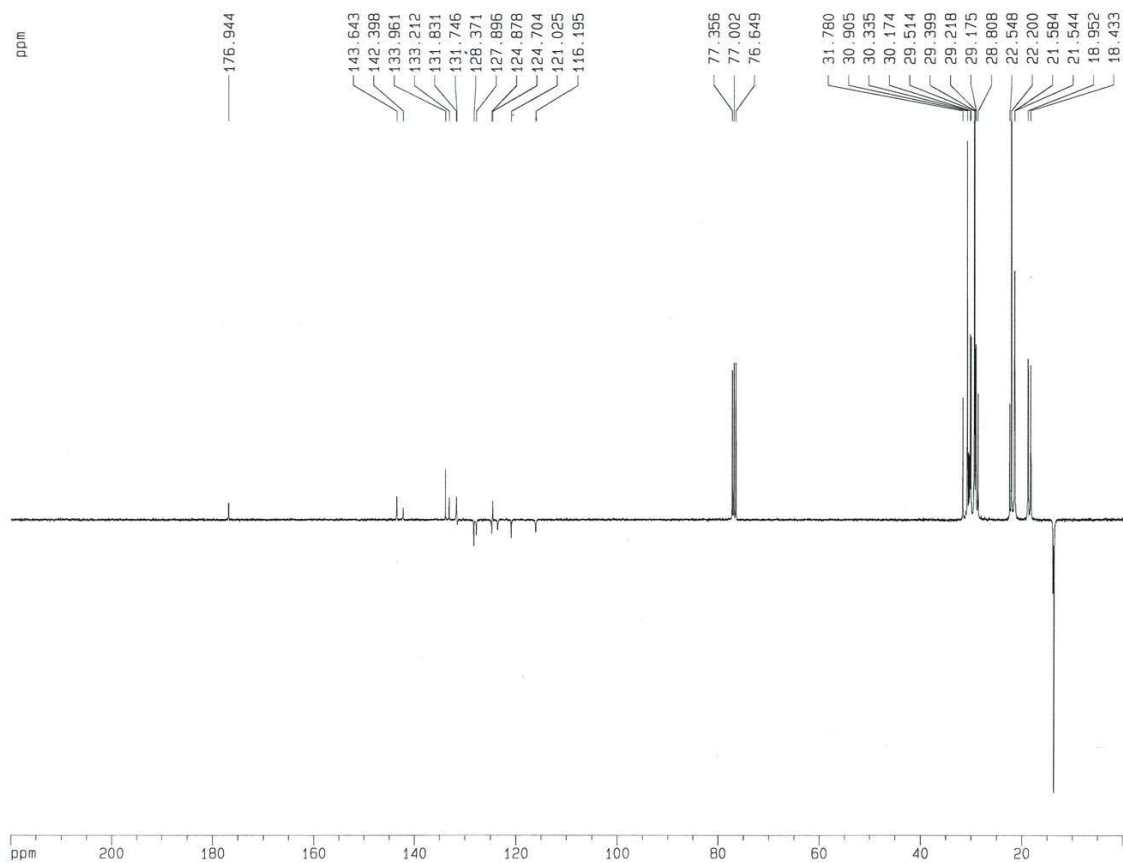
Mordant Blue 9 + (C6H13) 3PC14H19

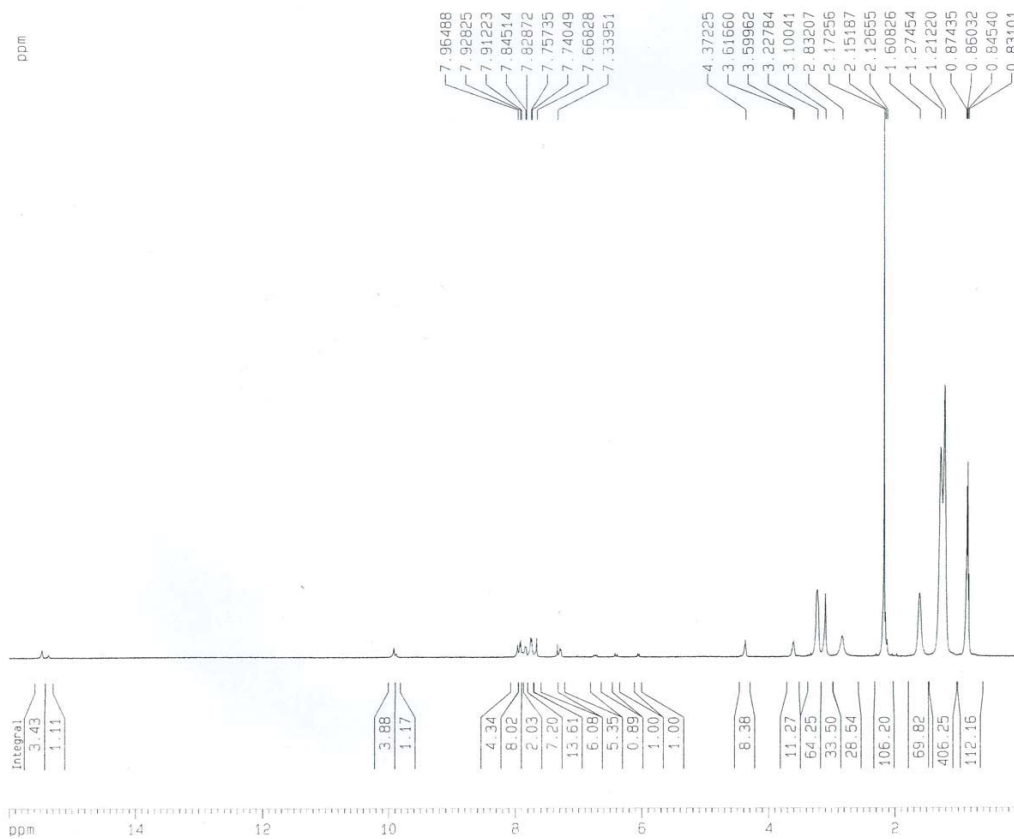


31P nasyc. roztoku Mordant Blue 9 + (C6H13)3PC14H29, nakalibrovano na H3PO4

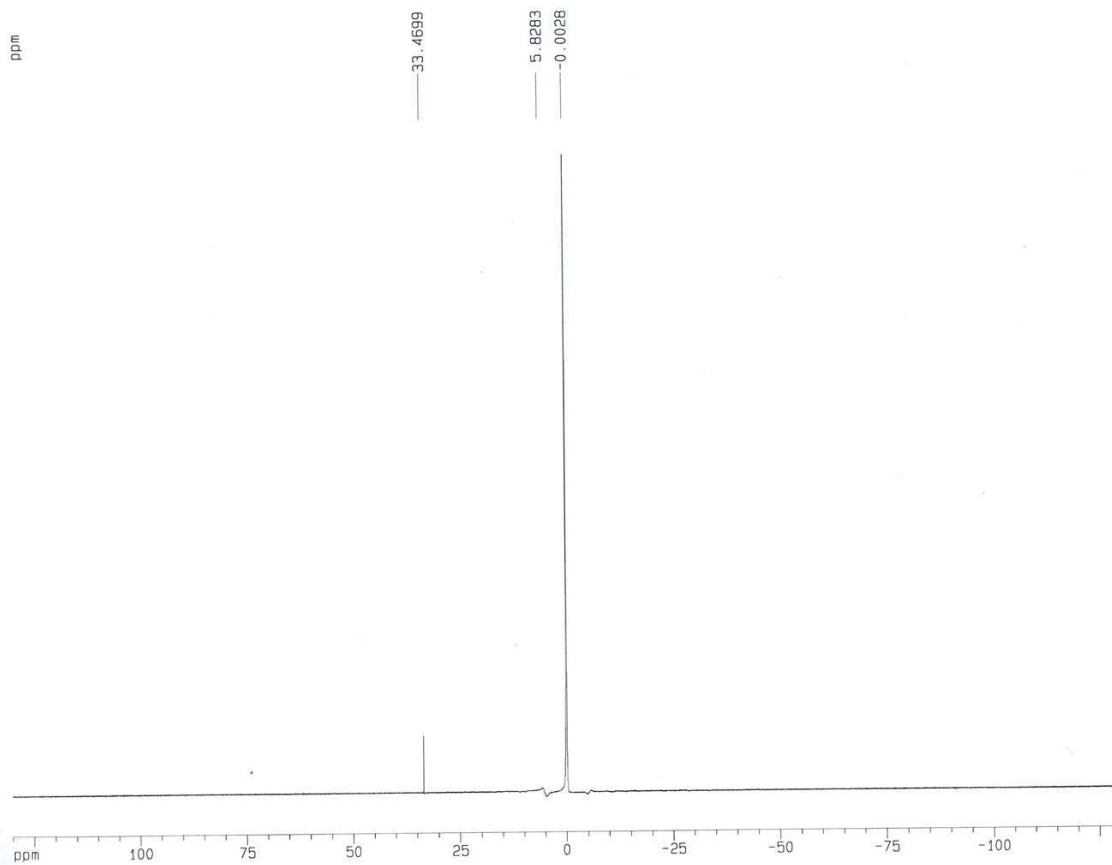


13C NMR of Mordant Blue + 2 (C6H13)3PC14H29

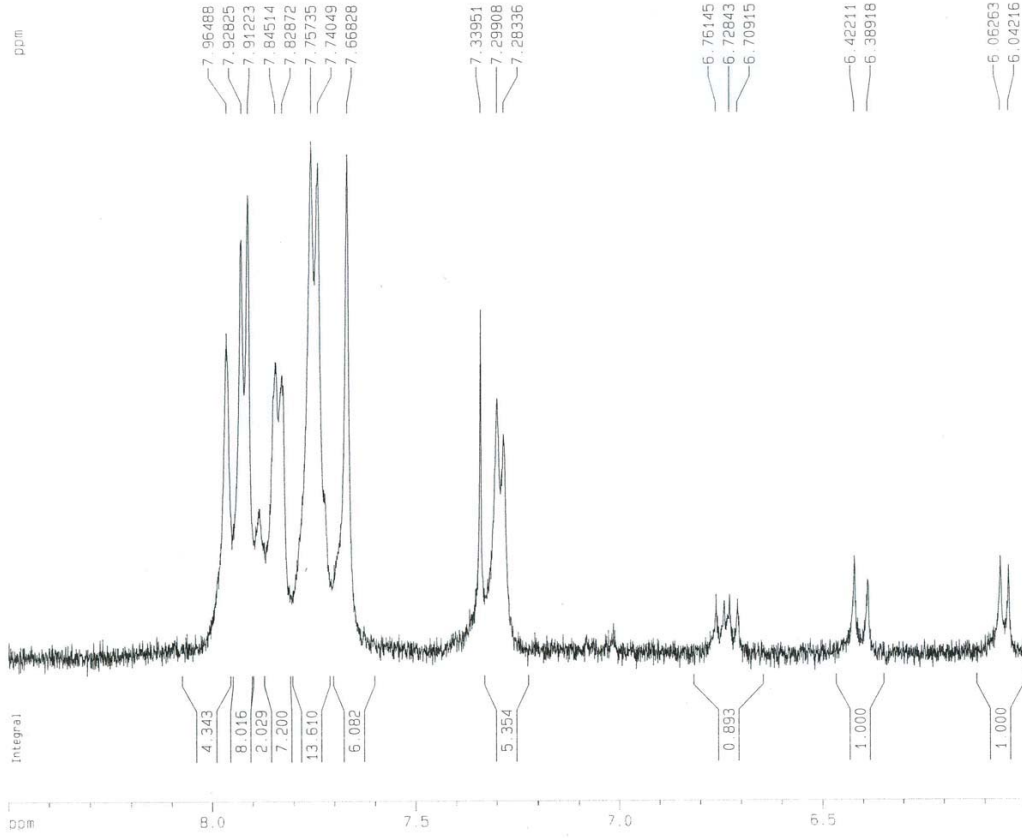




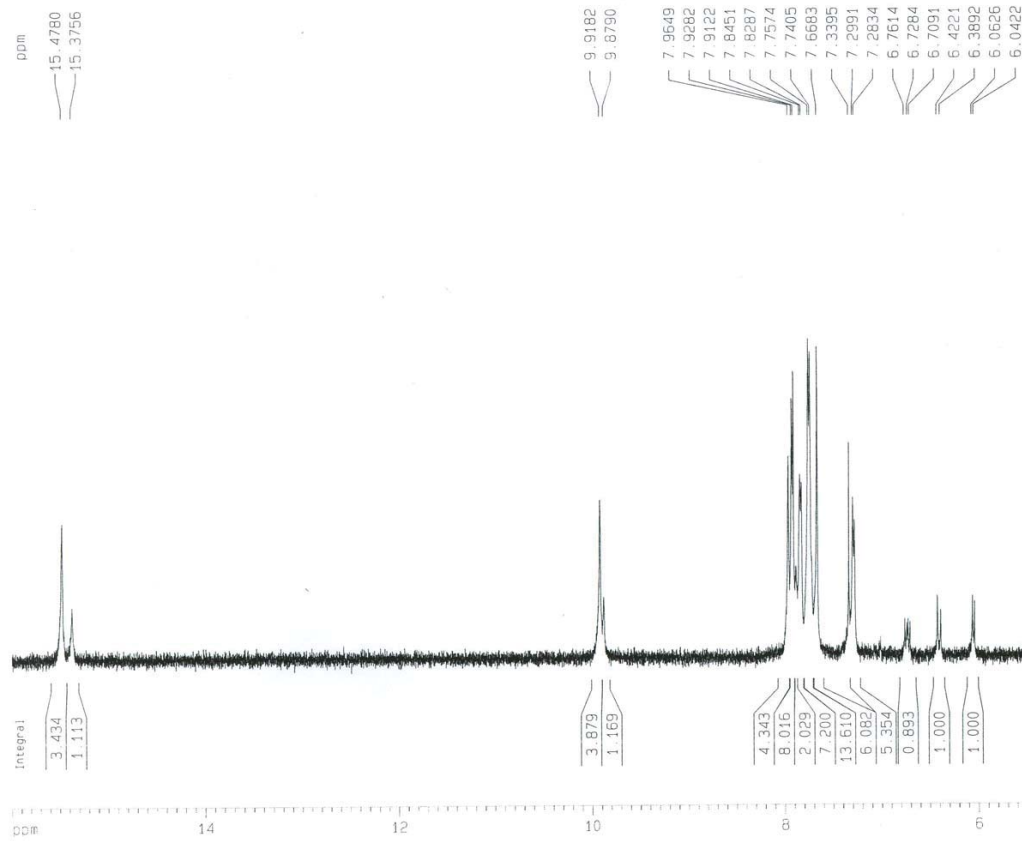
31P 1mM THTDPC1 v CDC13 s H3PO4 jako externim standartem



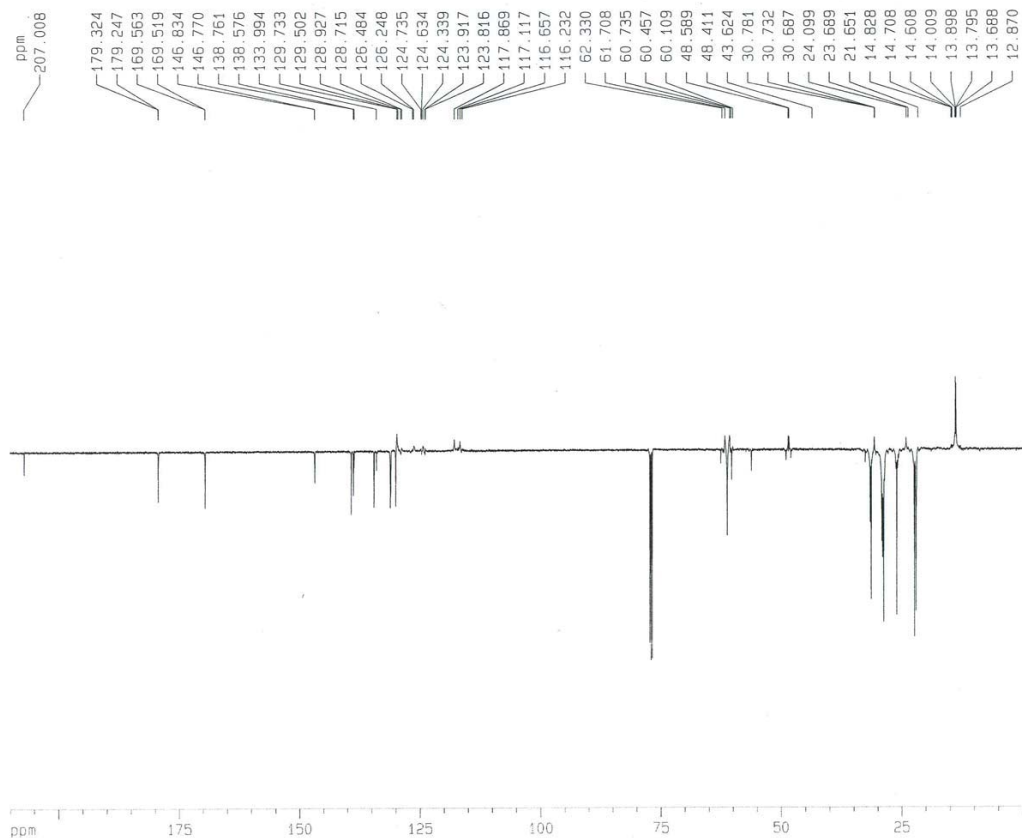
1009 srazeni Reactive Orange s Aliquatem



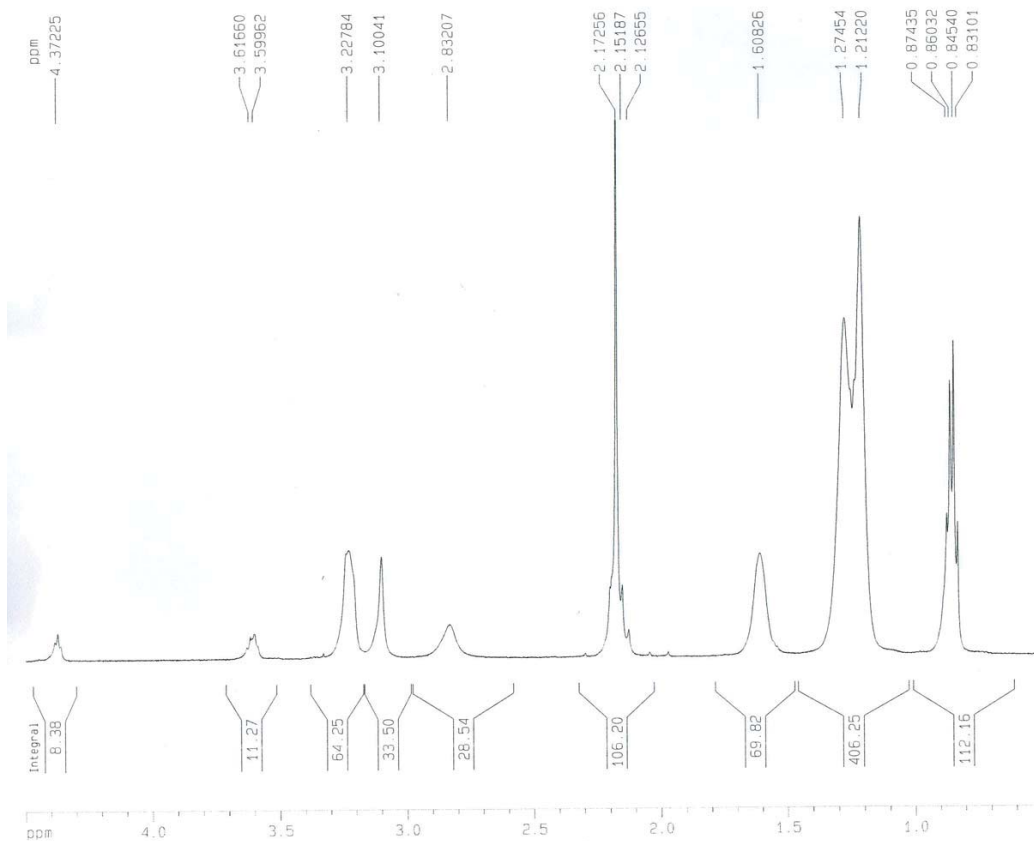
1009 srazeni Reactive Orange s Aliquatem



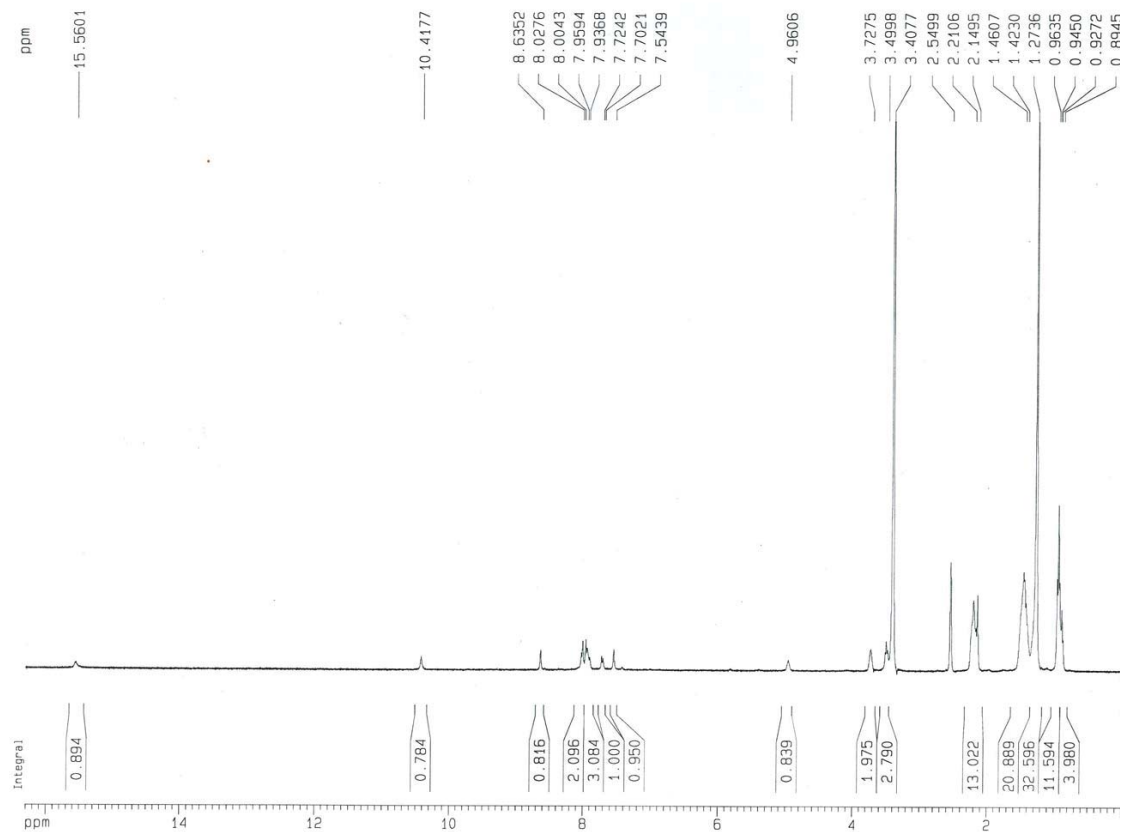
1009 13C NMR spektrum, sul Aliquatu 336 + Reactive Orange 16



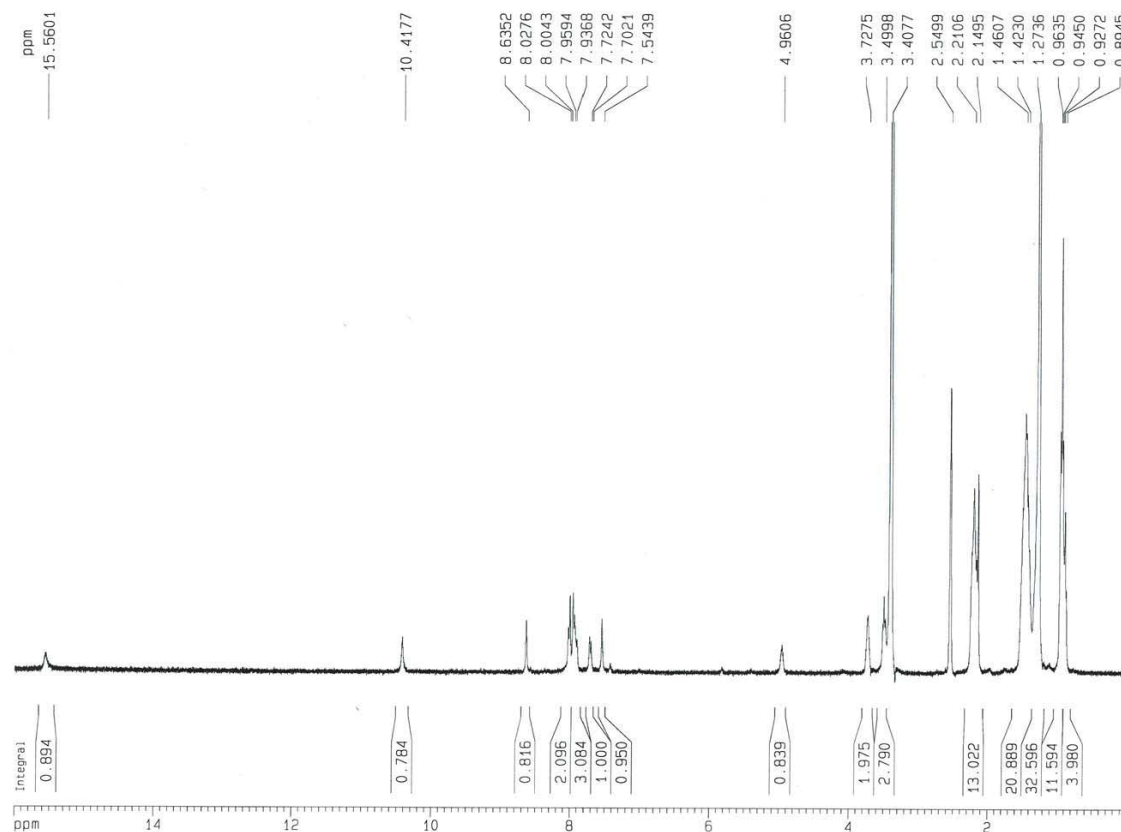
1009 srazeni Reactive Orange s Aliquatem



React.Orange 16 po hydrolyze + Bu3C16H33PBr v DMSO-d6

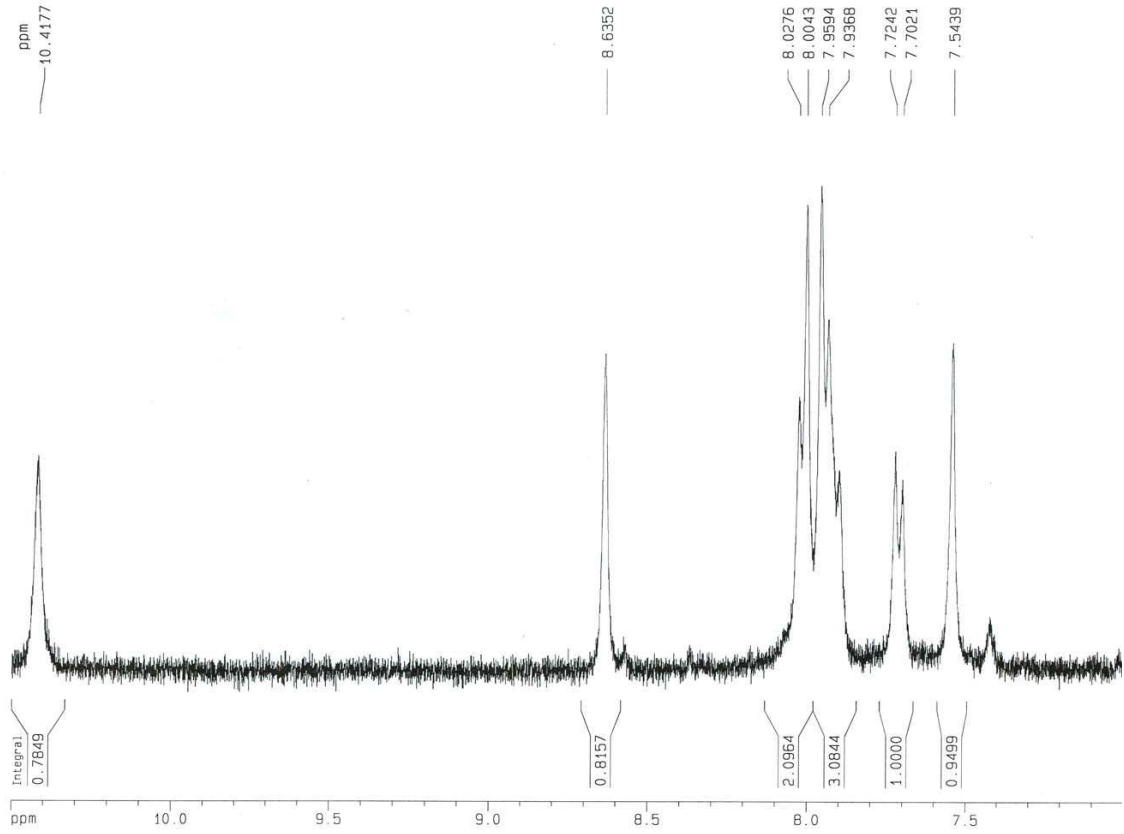


React.Orange 16 po hydrolyze + Bu3C16H33PBr v DMSO-d6

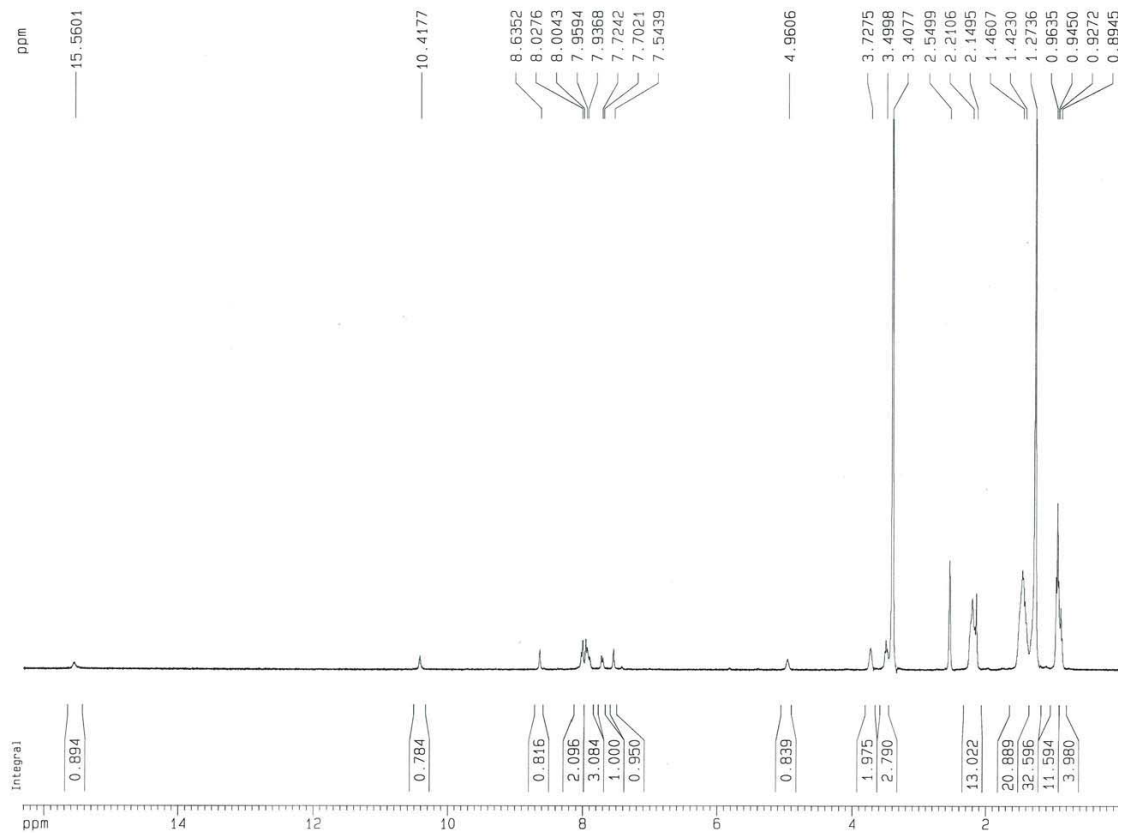




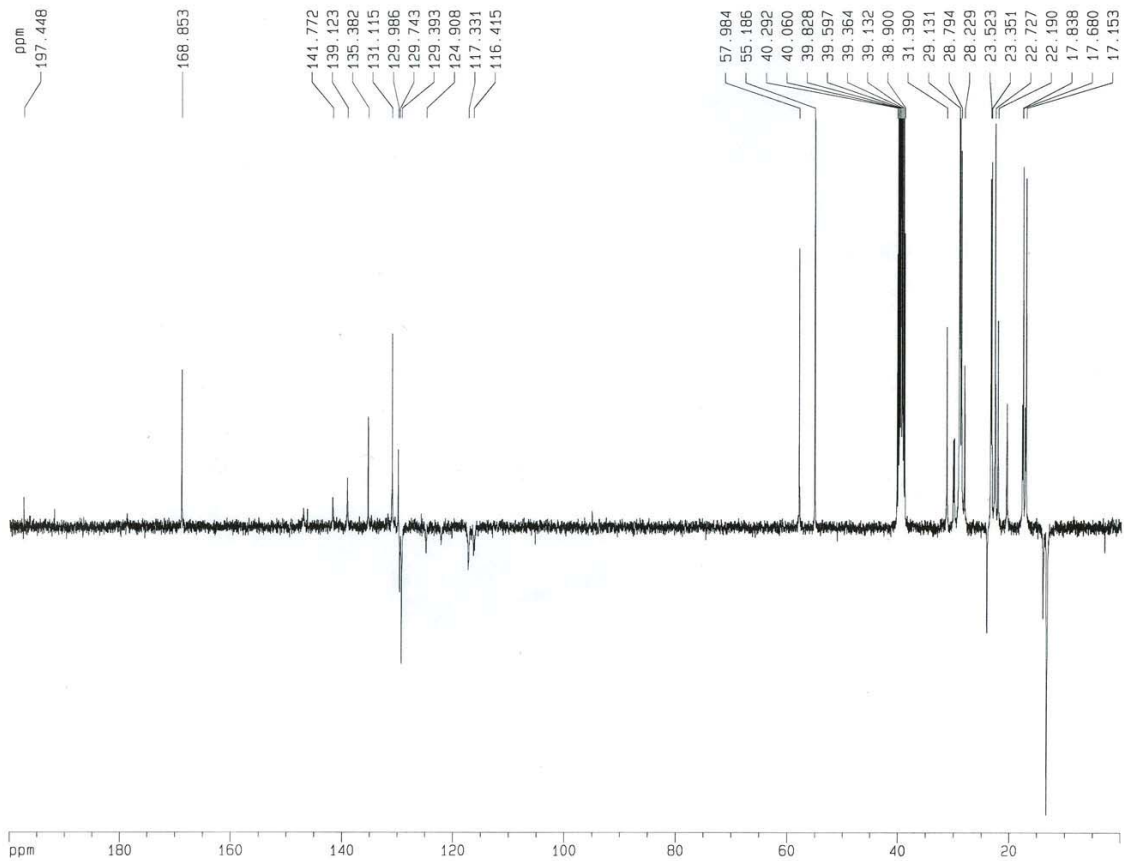
React.Orange 16 po hydrolyze + Bu3C16H33PBr v DMSO-d6



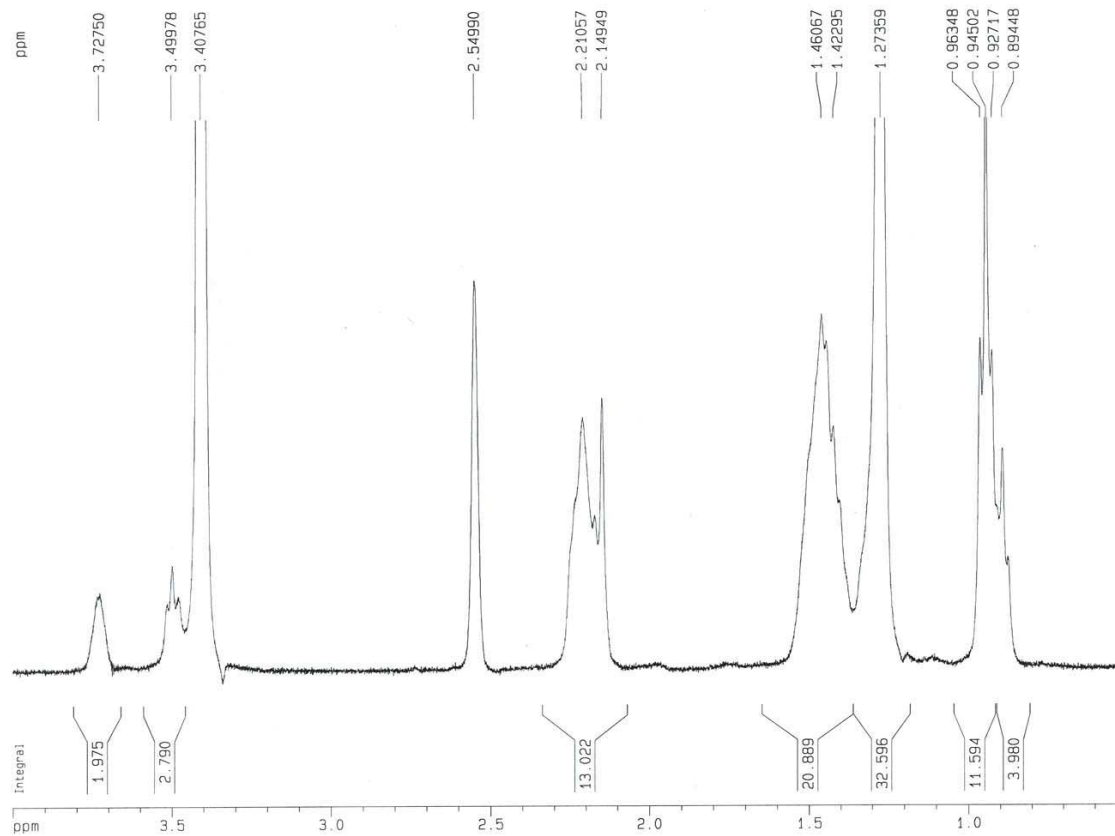
React.Orange 16 po hydrolyze + Bu3C16H33PBr v DMSO-d6



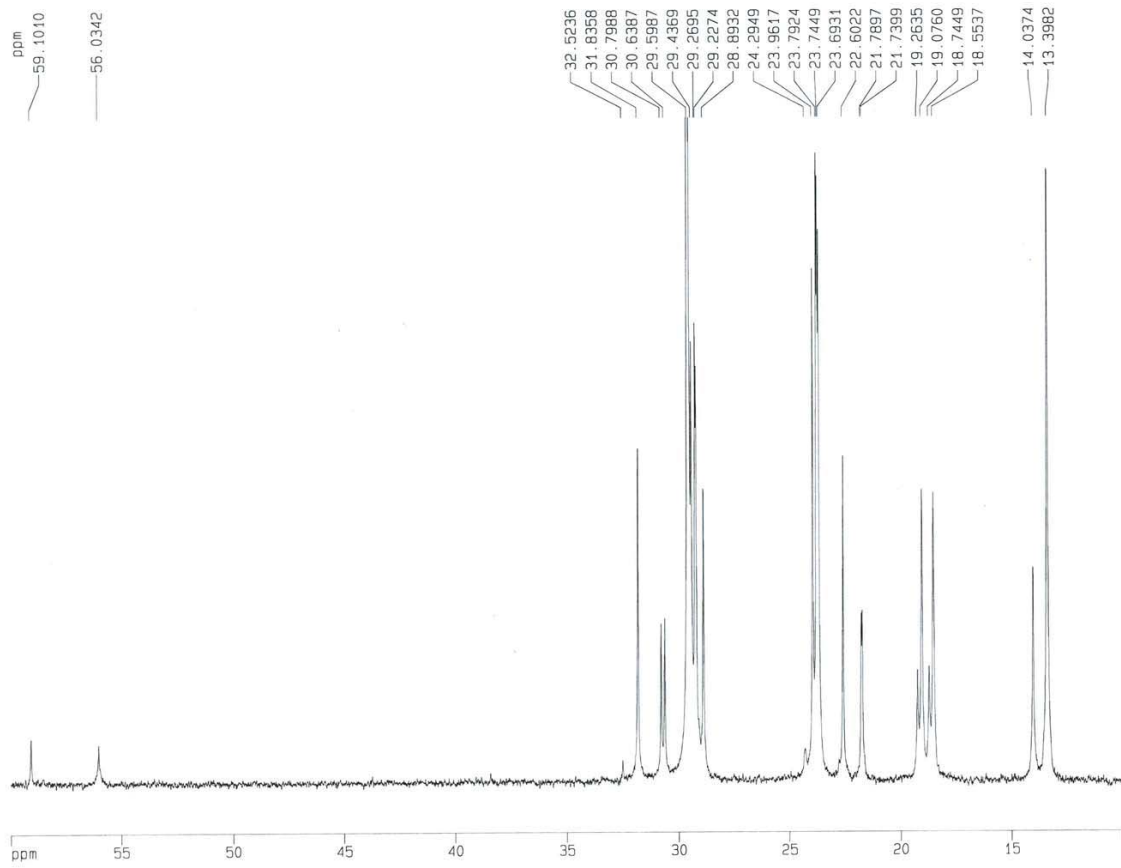
React.Orange po hydrolyze, +Bu3C16H33PBr, v DMSO-d6



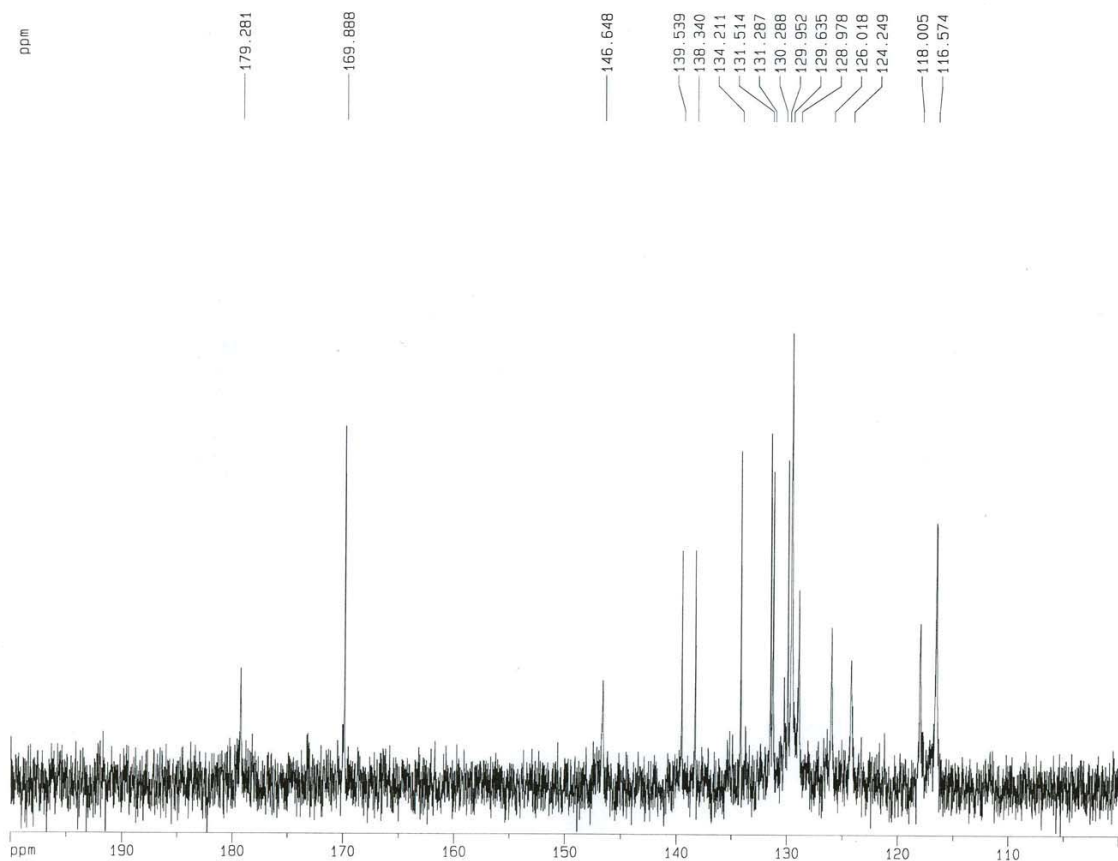
React.Orange 16 po hydrolyze + Bu3C16H33PBr v DMSO-d6



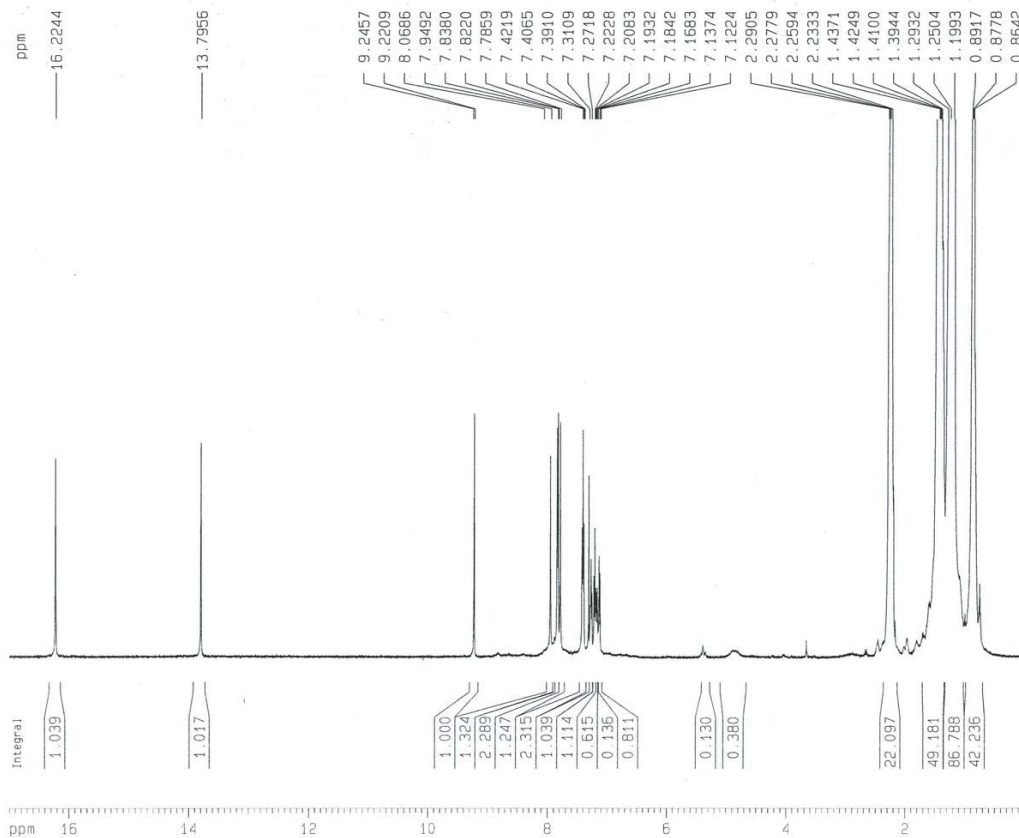
RO 16 po hydrolyze + Bu3C16H33PBr, CDC13



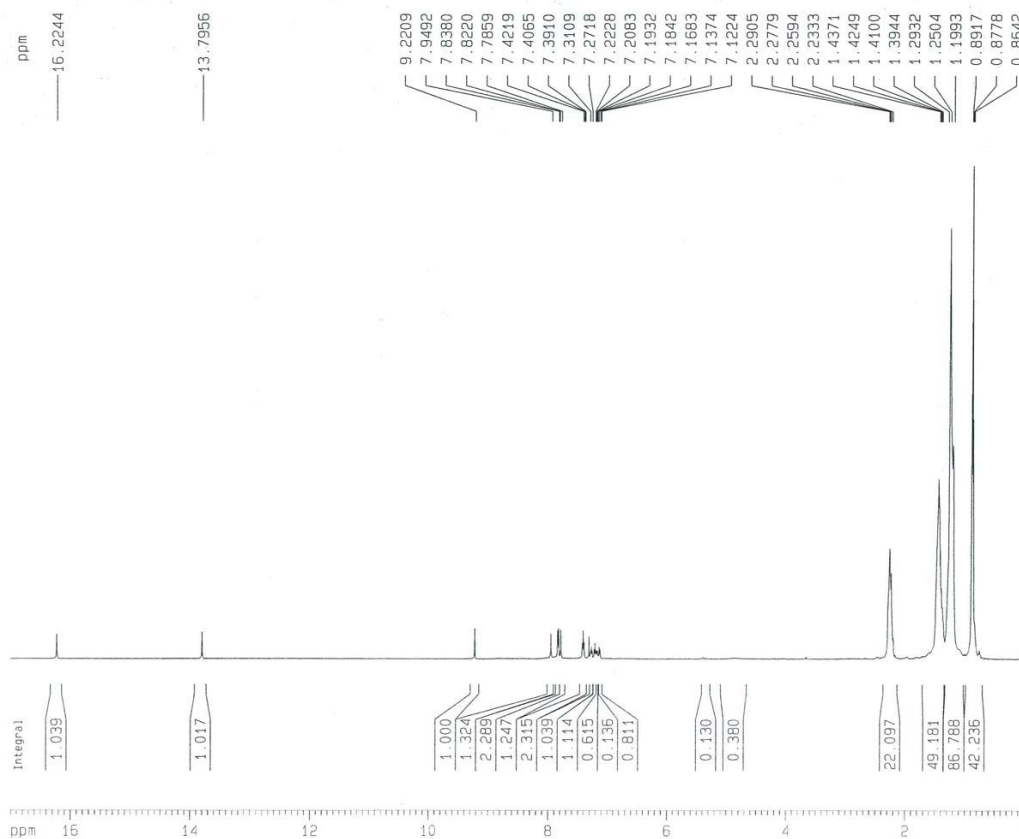
RO 16 po hydrolyze + Bu3C16H33PBr, CDC13



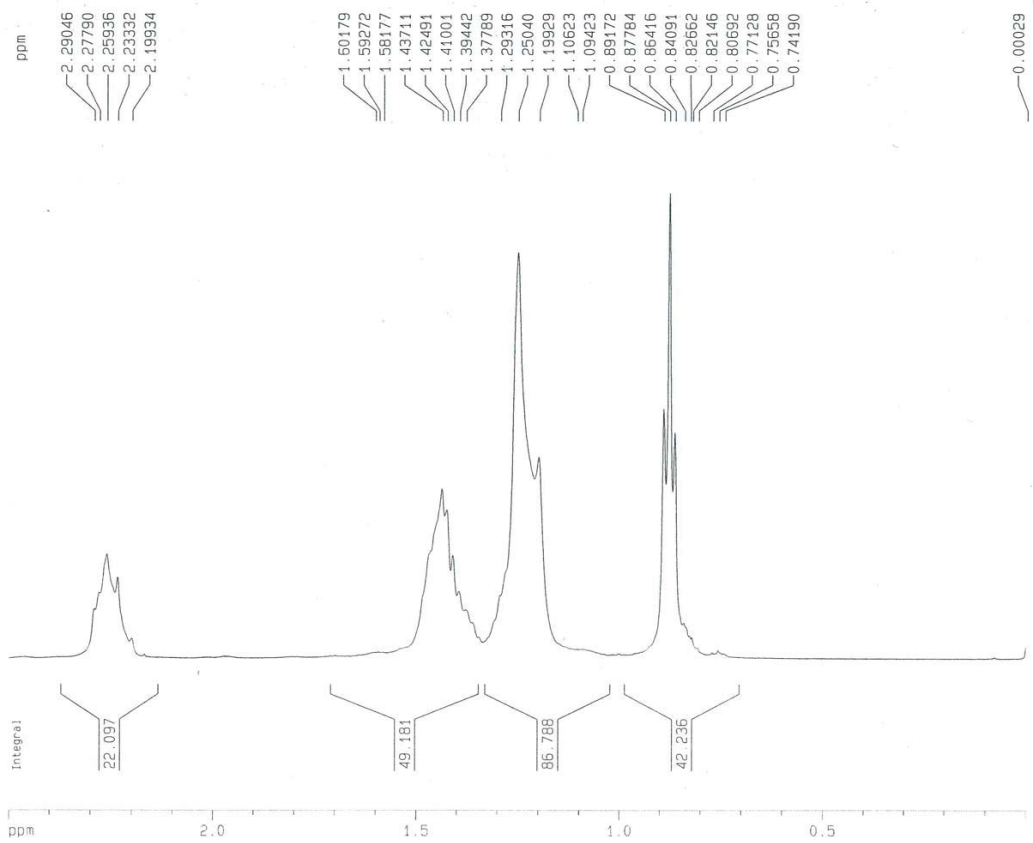
Procion Red + Bu3C16H33PBr nasyc. roztok v CDCl3



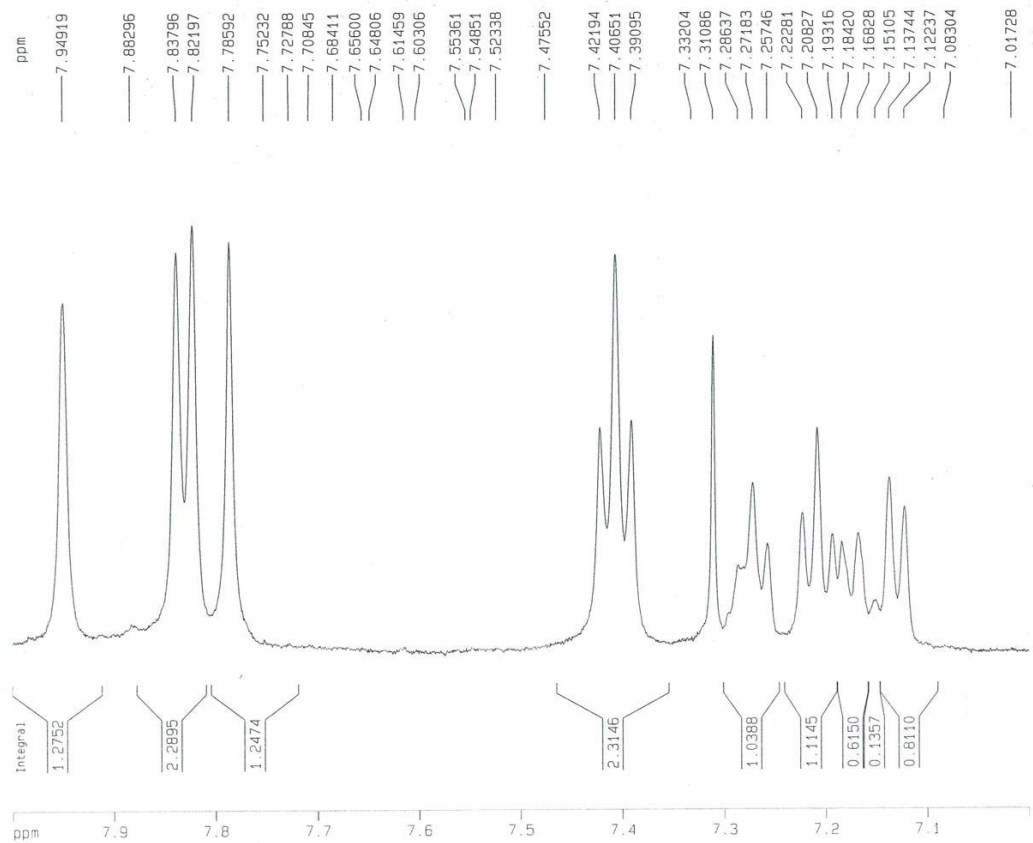
Procion Red + Bu3C16H33PBr nasyc. roztok v CDCl3



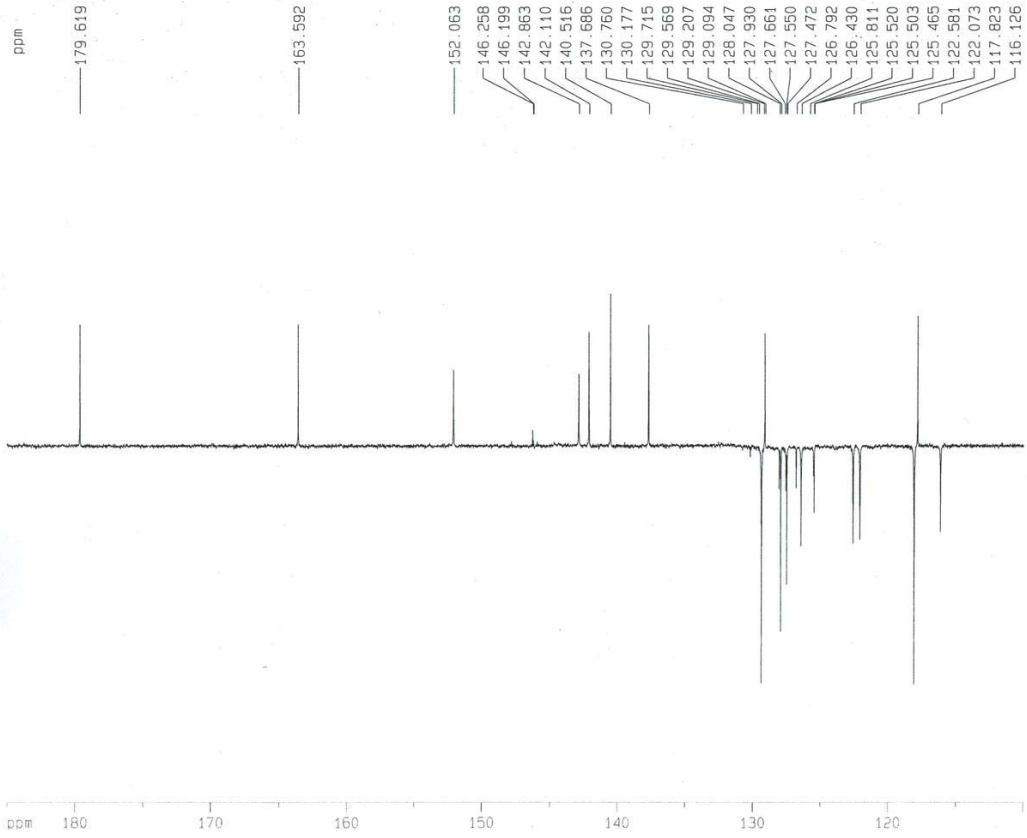
Procion Red + Bu3C16H33PBr nasyc. roztok v CDC13



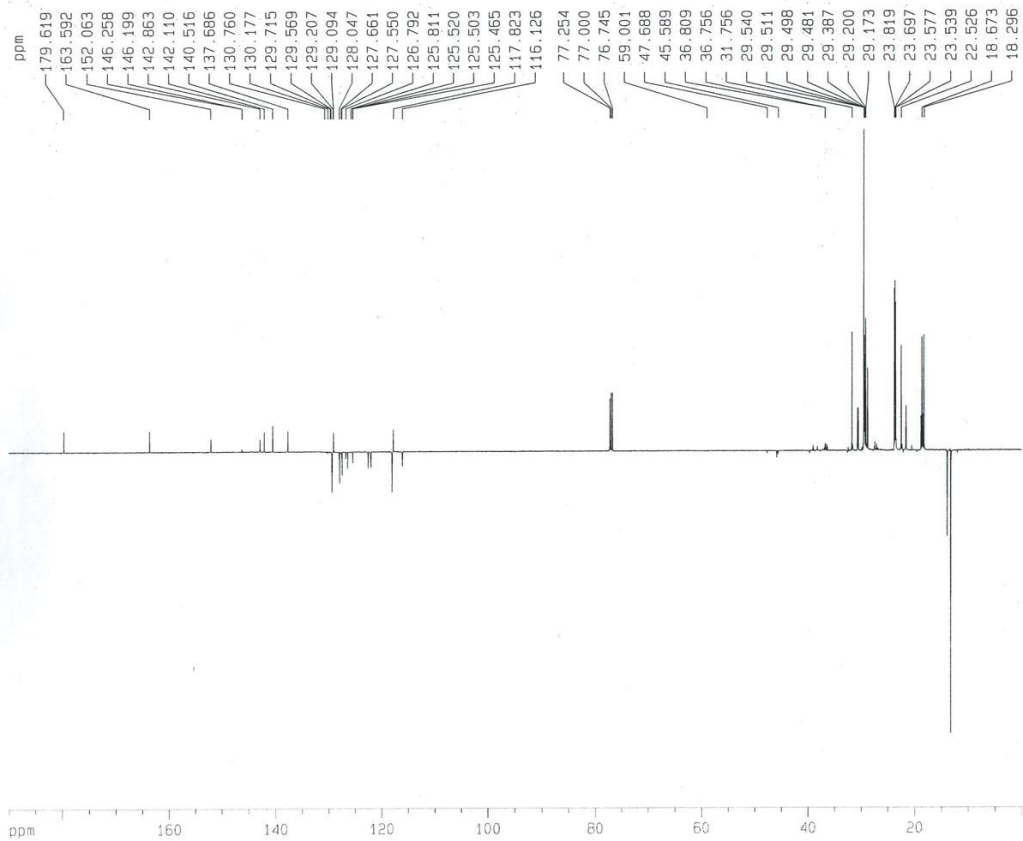
Procion Red + Bu3C16H33PBr nasyc. roztok v CDC13



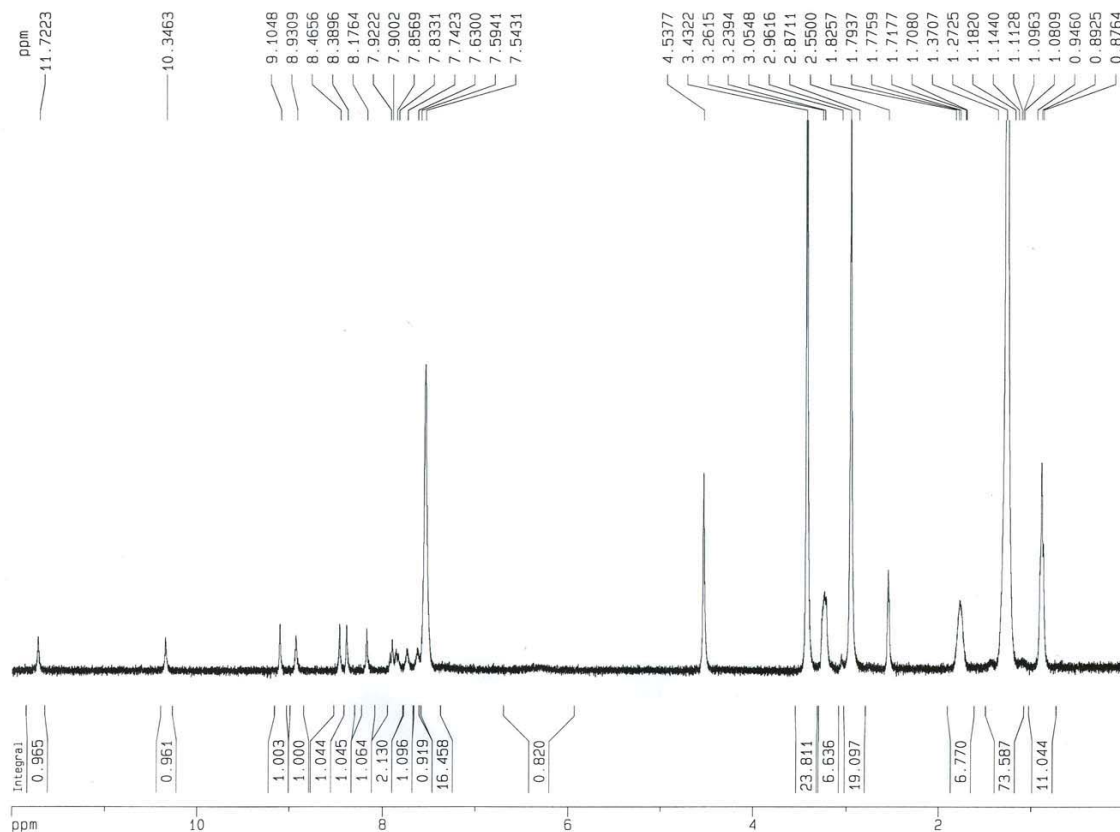
Procion Red + Bu3C16H33PBr nasyc.roztok v CDC13, APT



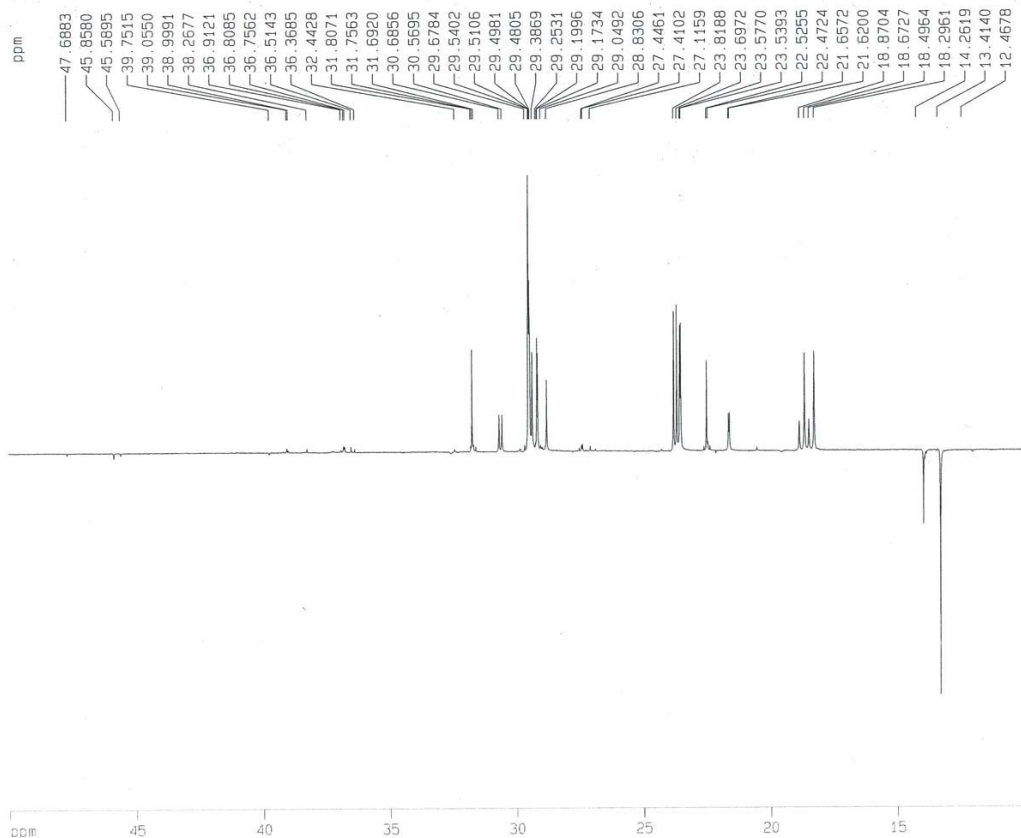
Procion Red + Bu3C16H33PBr nasyc.roztok v CDC13, APT



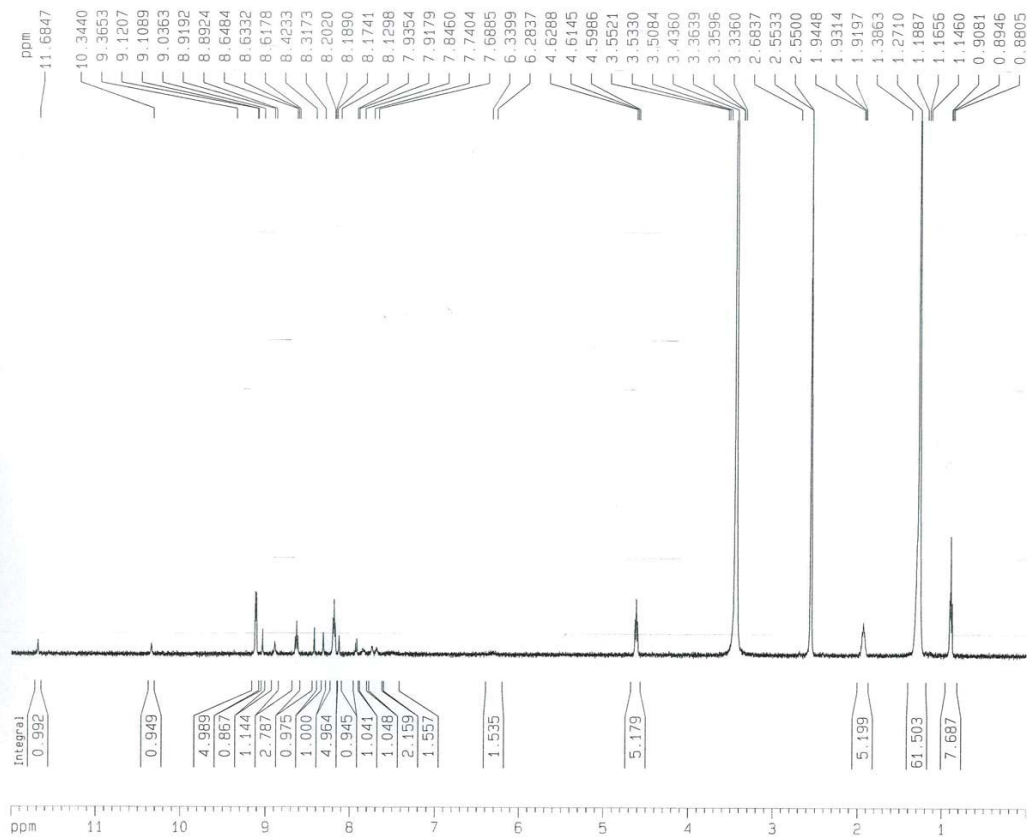
1H NMR, sul-Ostazin. zlutí s N-alkyl-N,N-dimethyl-N-benzylamonium chloridem, nasyc. roztok v DMSO-d6



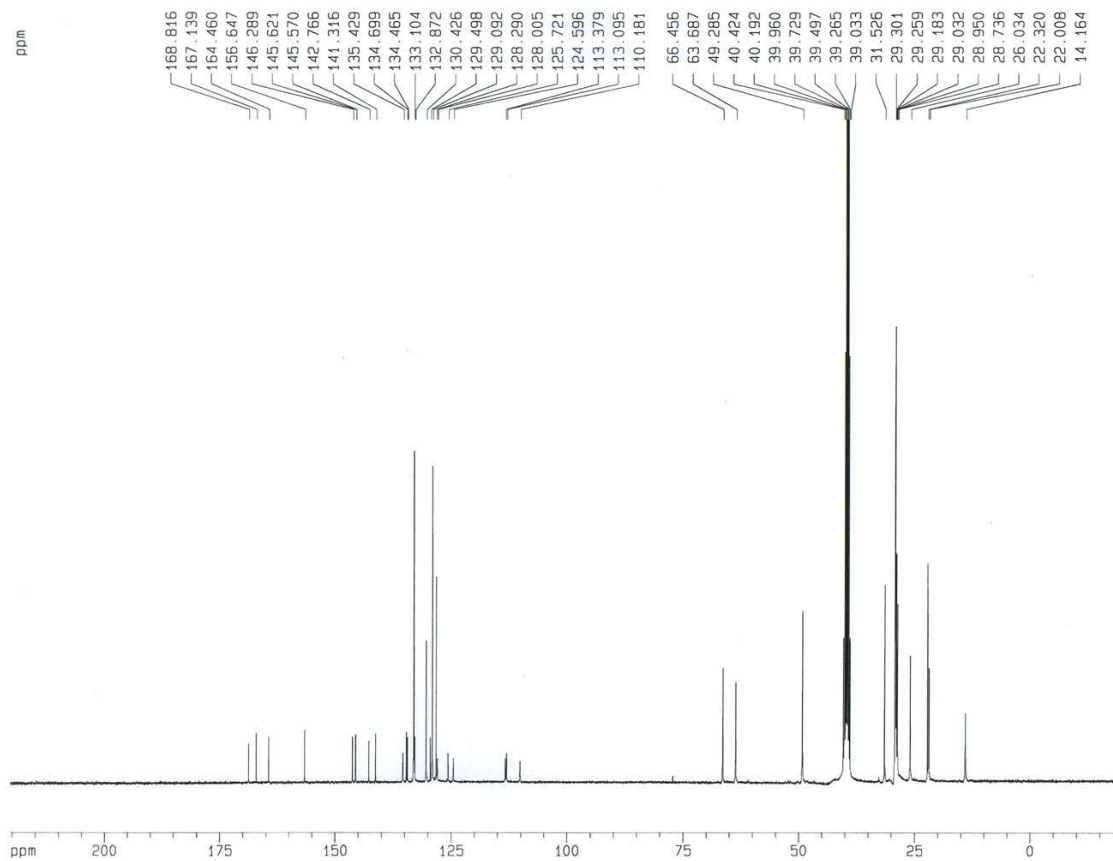
Procion Red + Bu3C16H33PBr nasyc. roztok v CDC13, APT



Ostazin. zlut + 1-cetylpyridinium chlorid v DMSO-d6

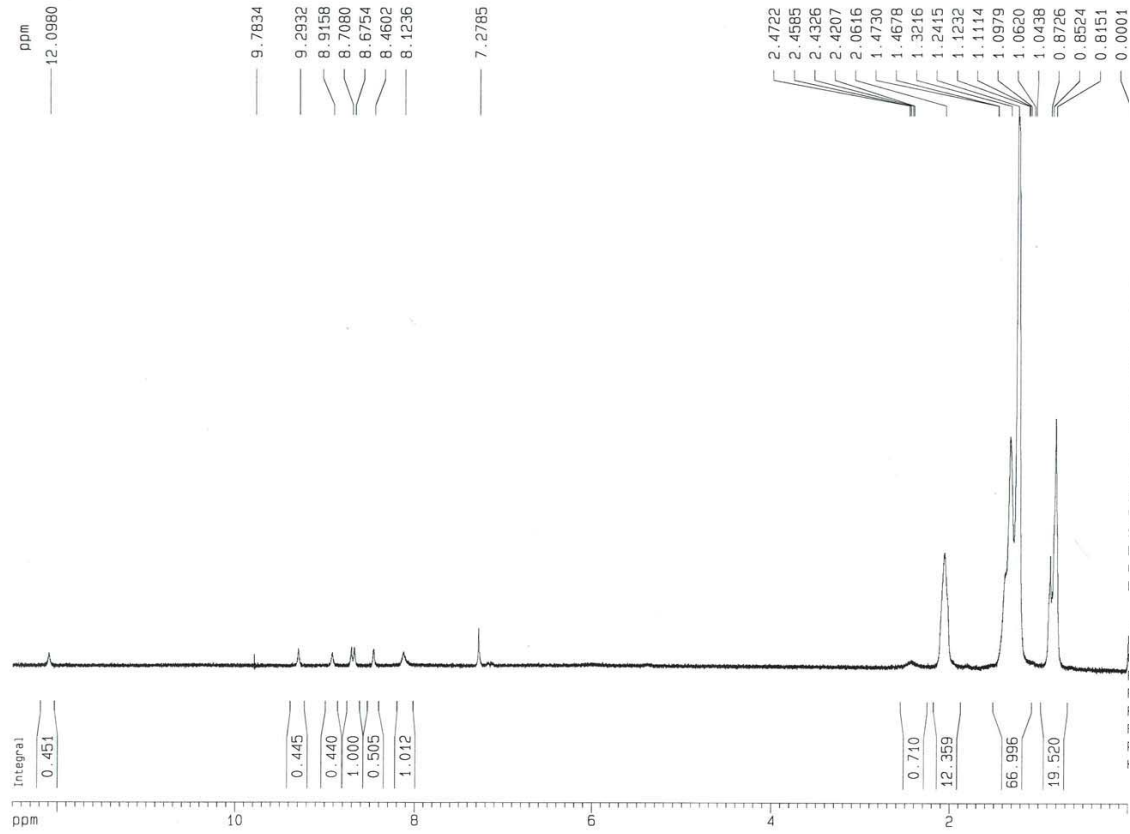


13C NMR, sul Ostazin. zlut i s  
N-alkyl-N,N-dimethyl-N-benzylamonium chloridem, nasyc. roztok v DMSO-D6

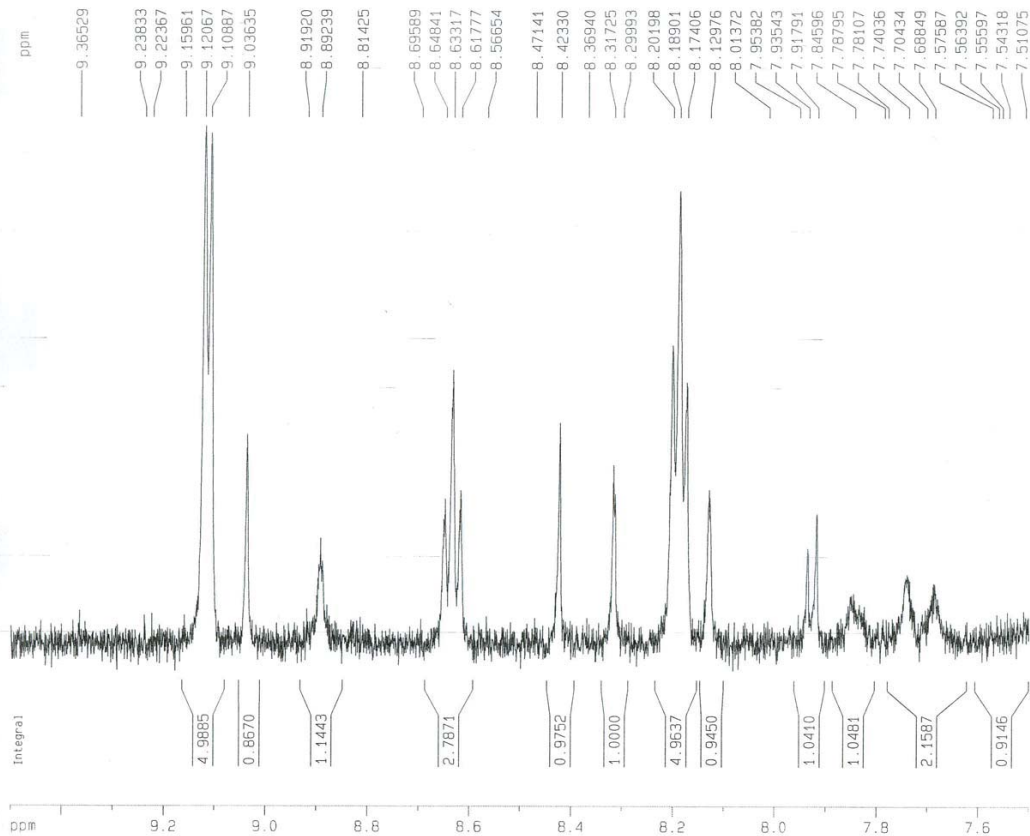




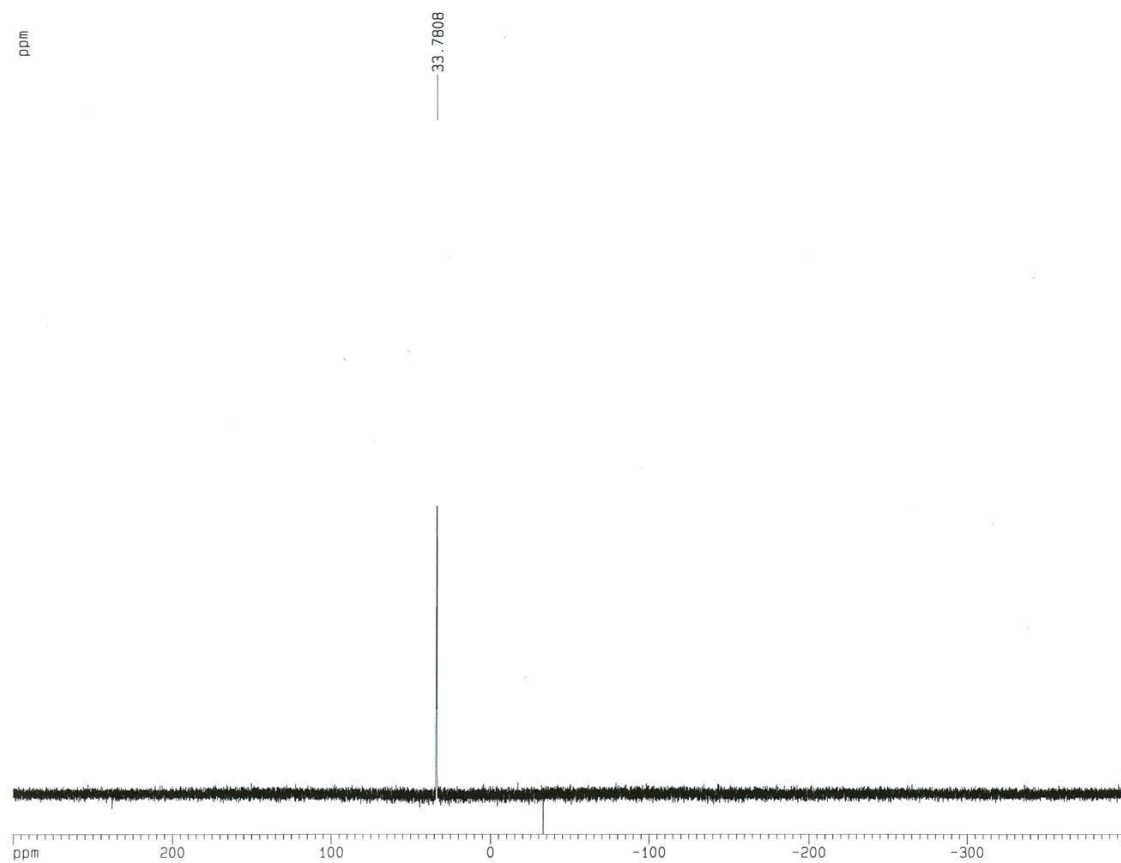
Ostazin. zlut + Bu3PC16H33



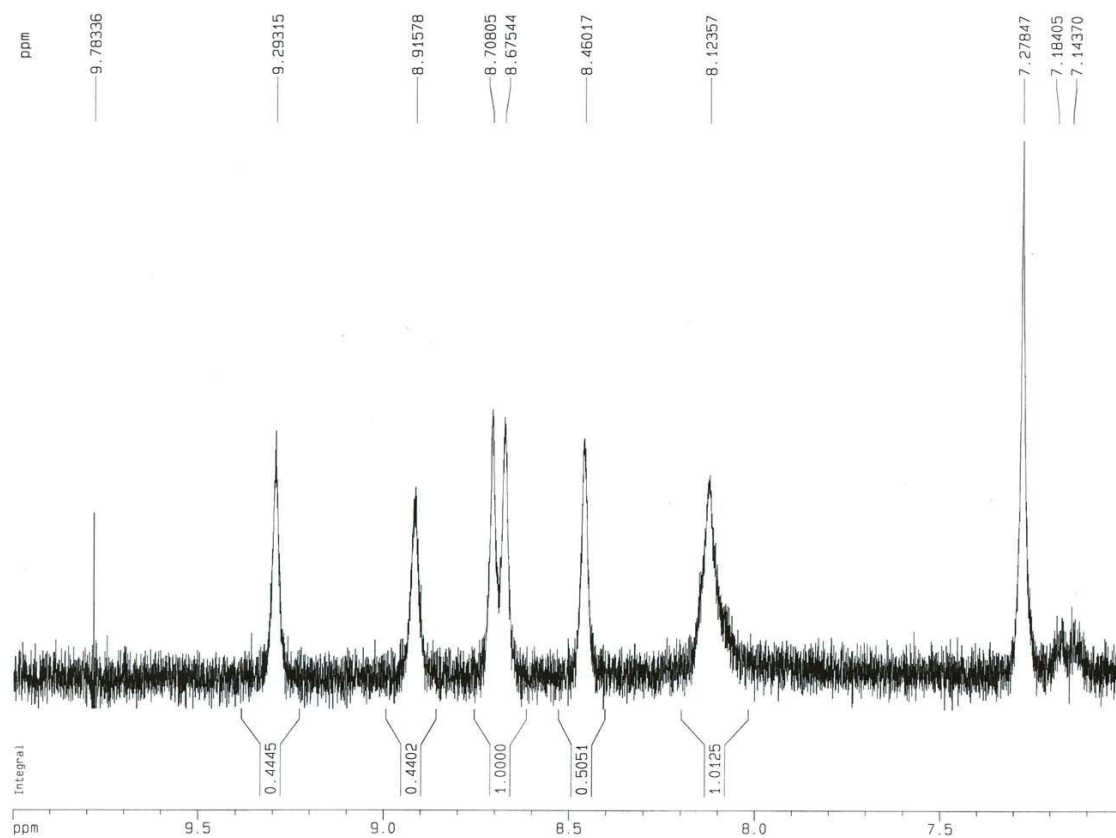
Ostazin.zlut + 1-cetylpyridinium chlorid v DMSO-d6

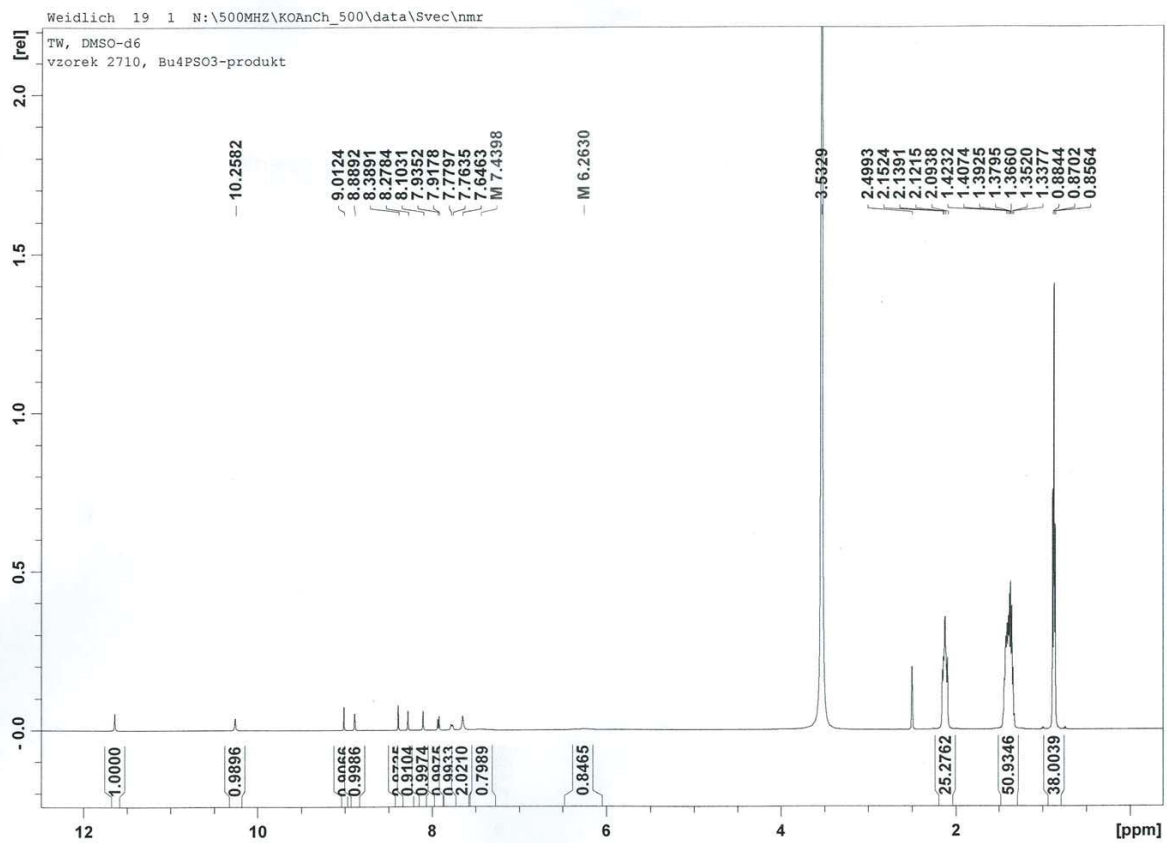


31P Ostazin. zlut + Bu3PC16H33, nakalibrovano na H3PO4

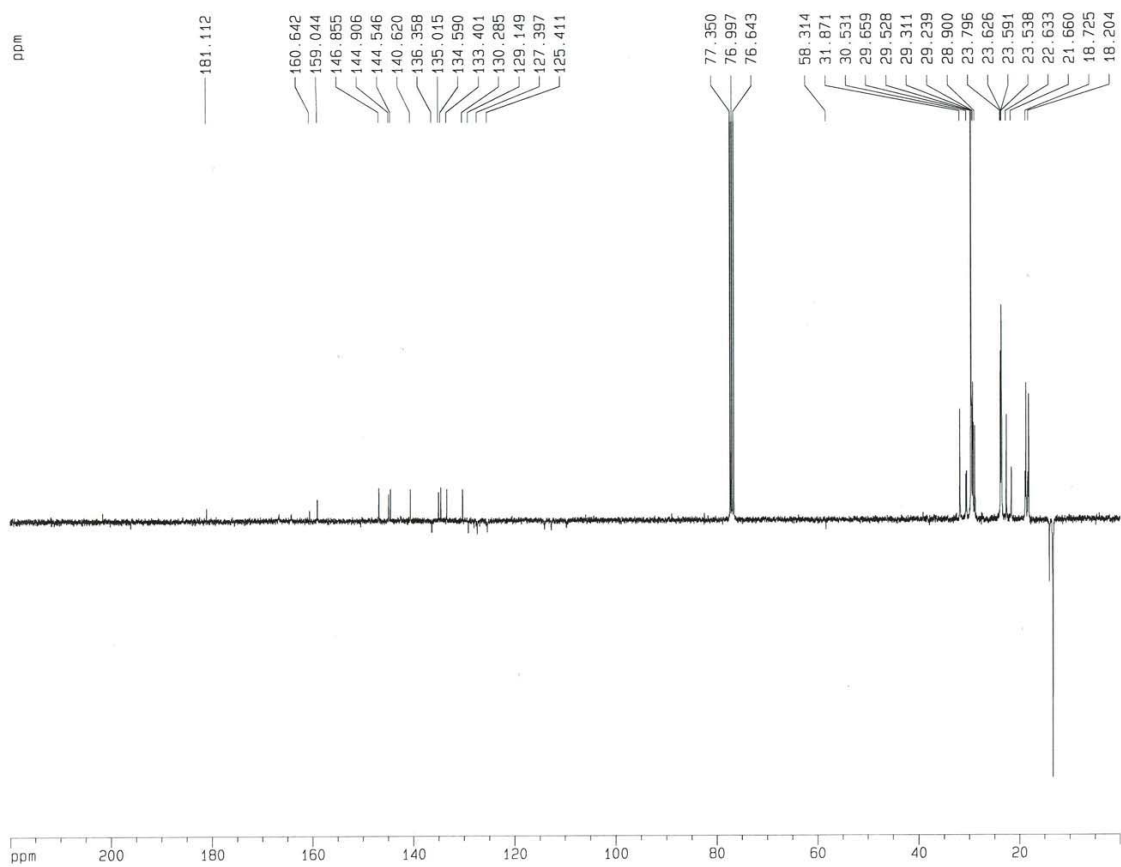


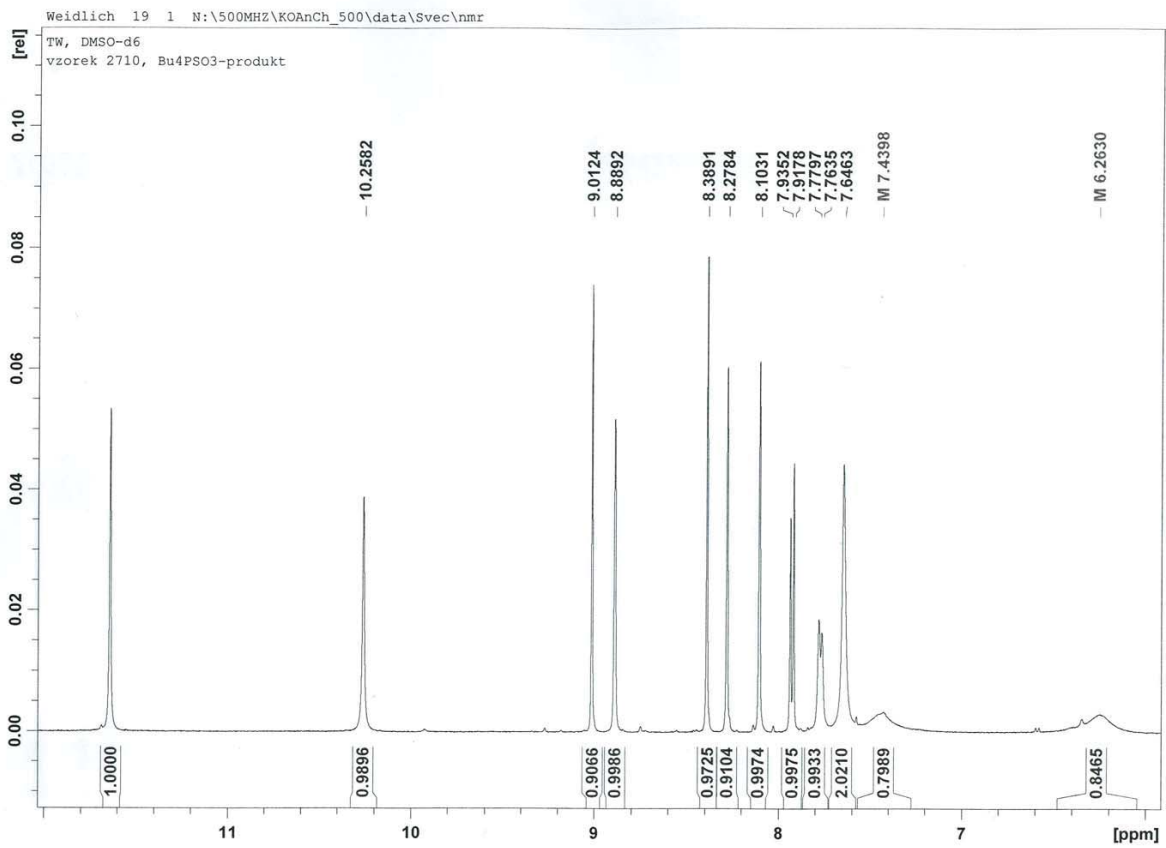
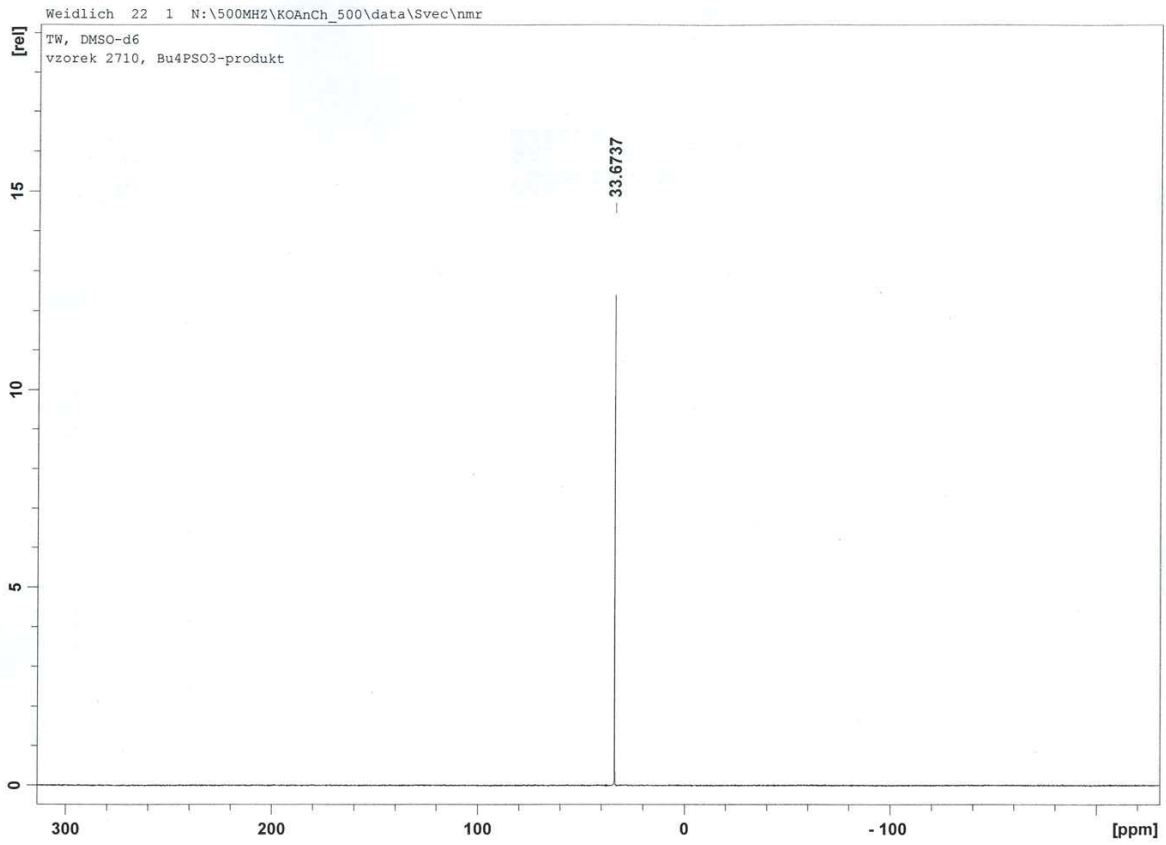
Ostazin. zlut + Bu3PC16H33

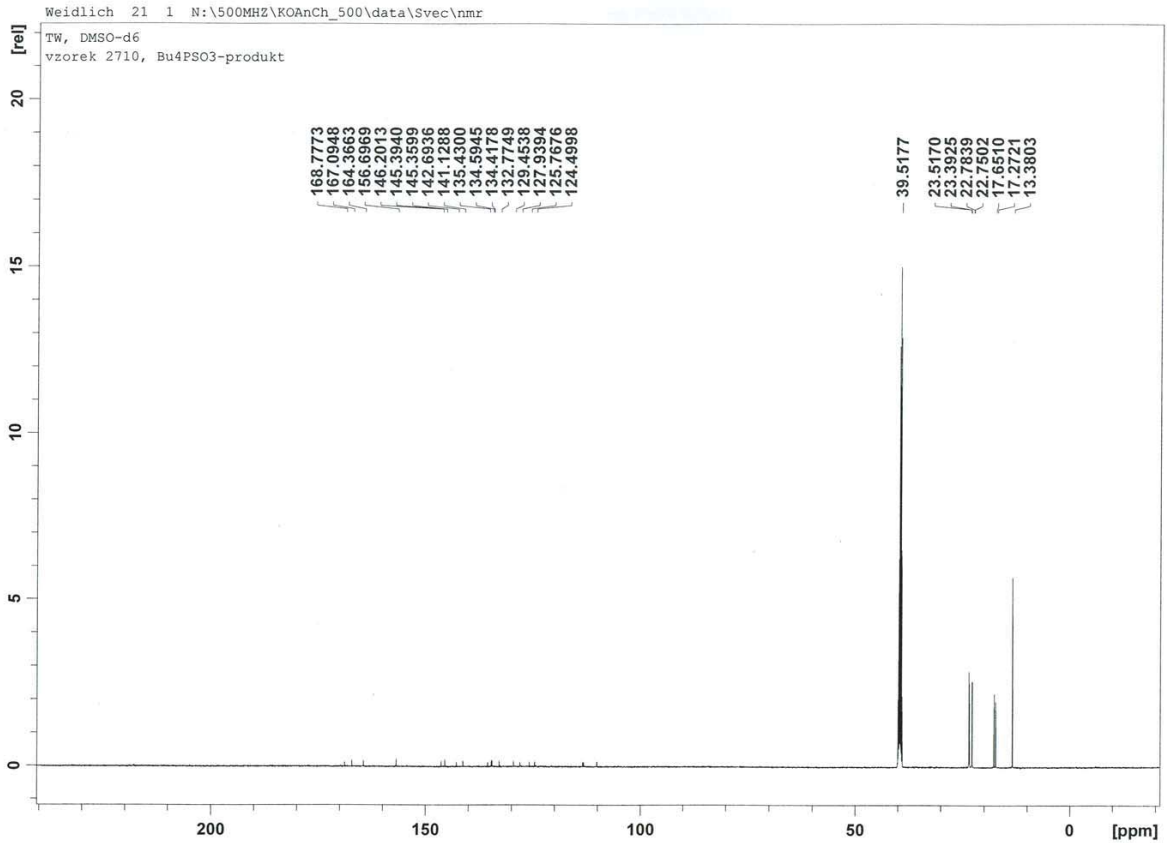
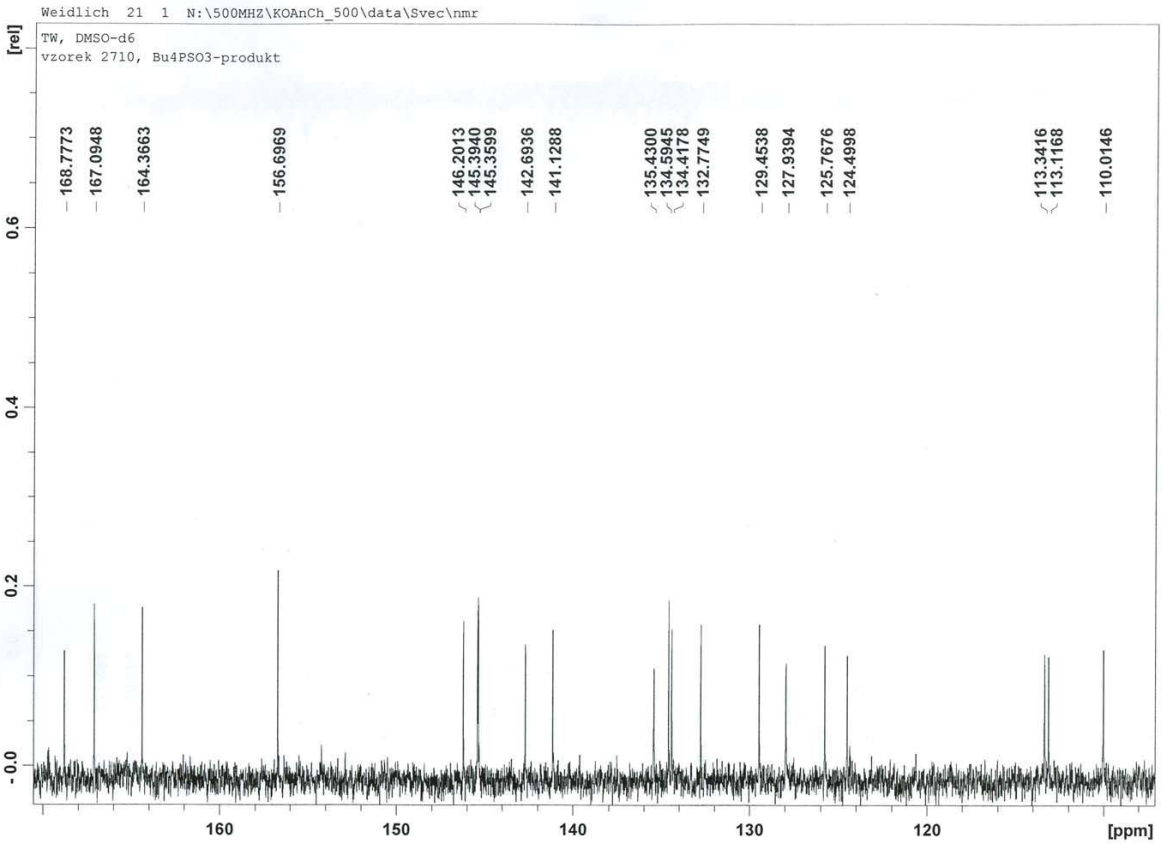




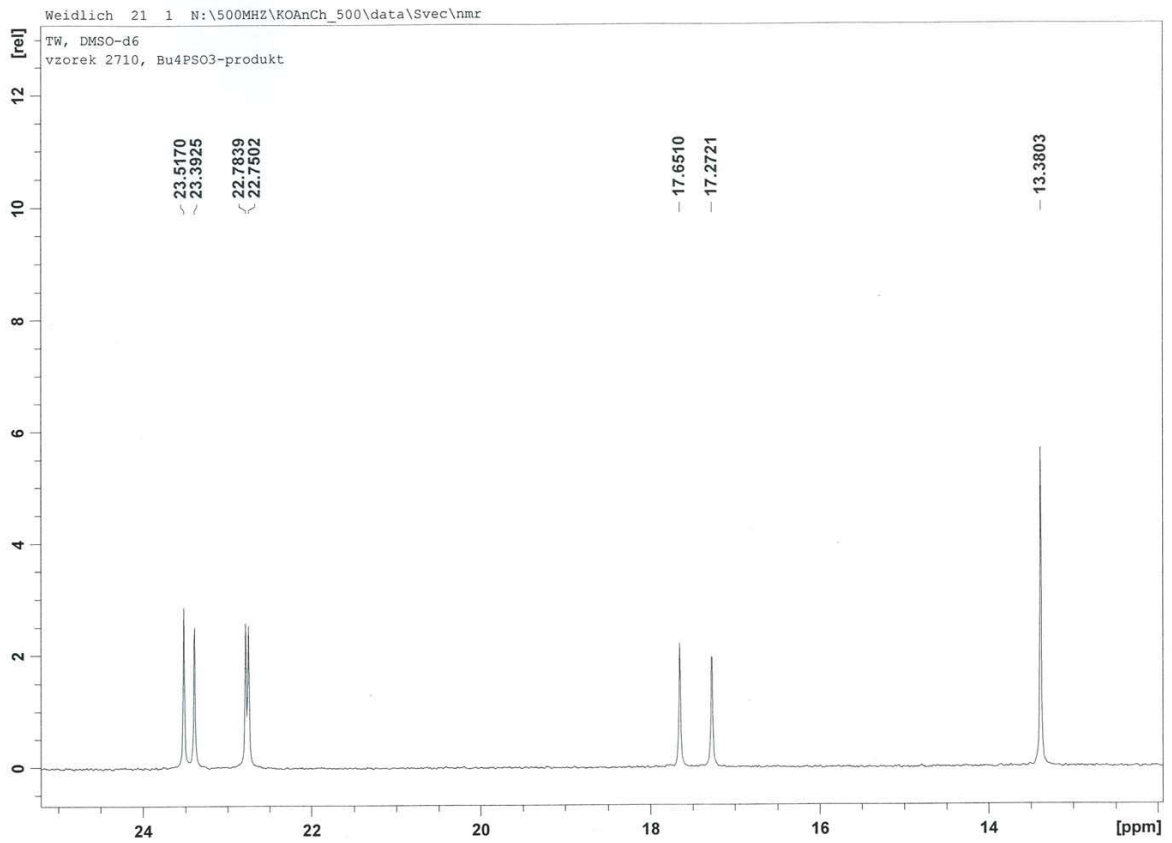
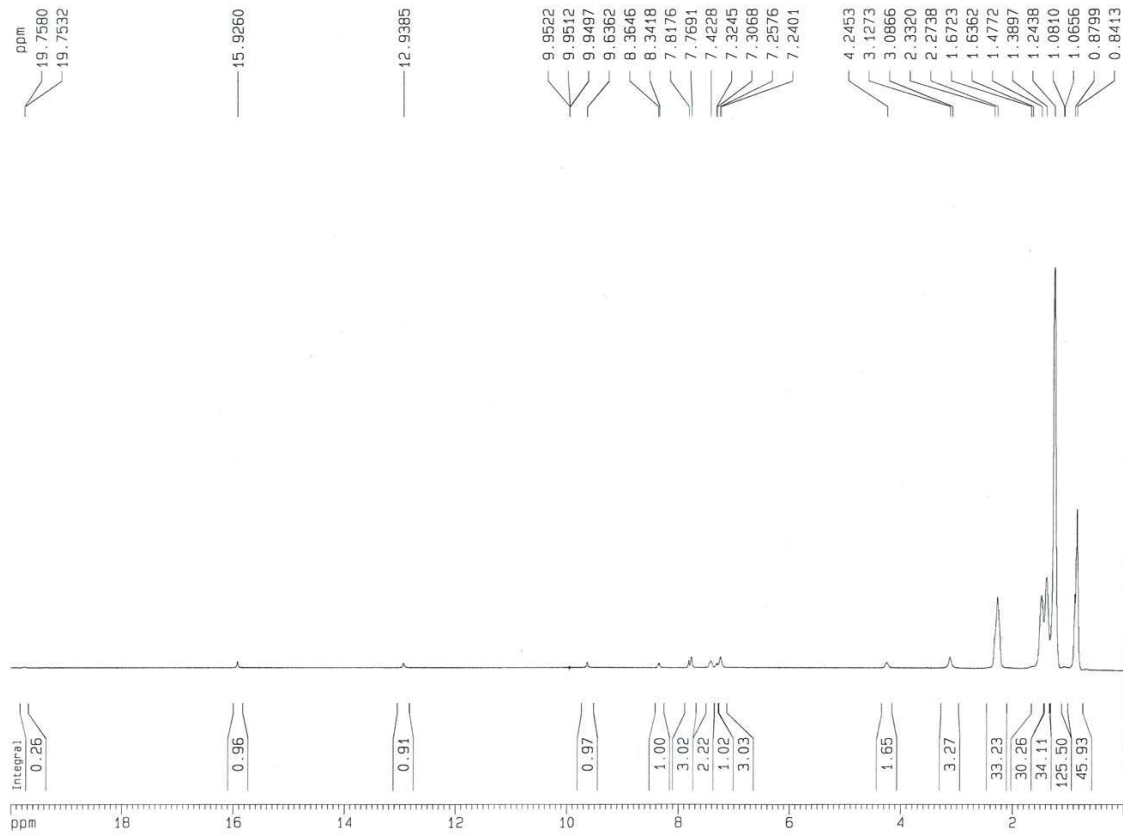
<sup>13</sup>C NMR Ostazin.zluti + Bu3PC16H33



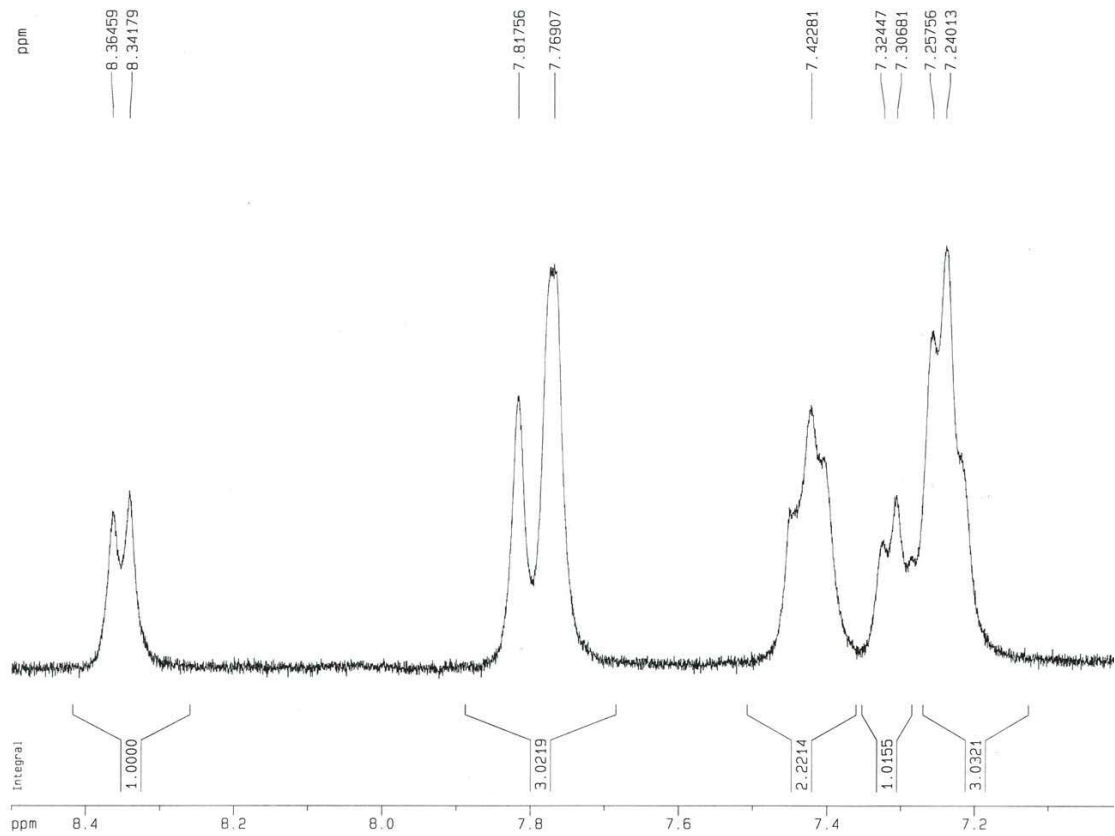




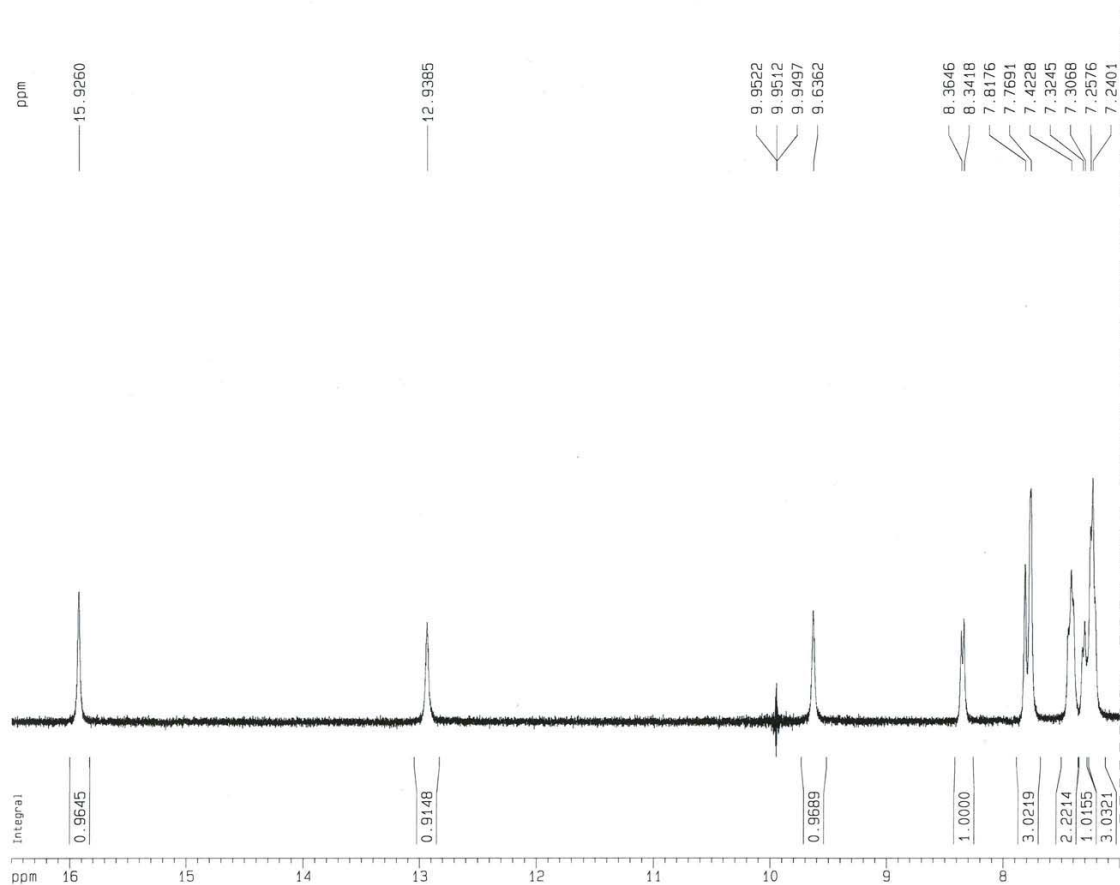
nasyc. roztok Ostazin, cervene H3B s trihexyltetradecylphosphonium bromidem v CDCl3



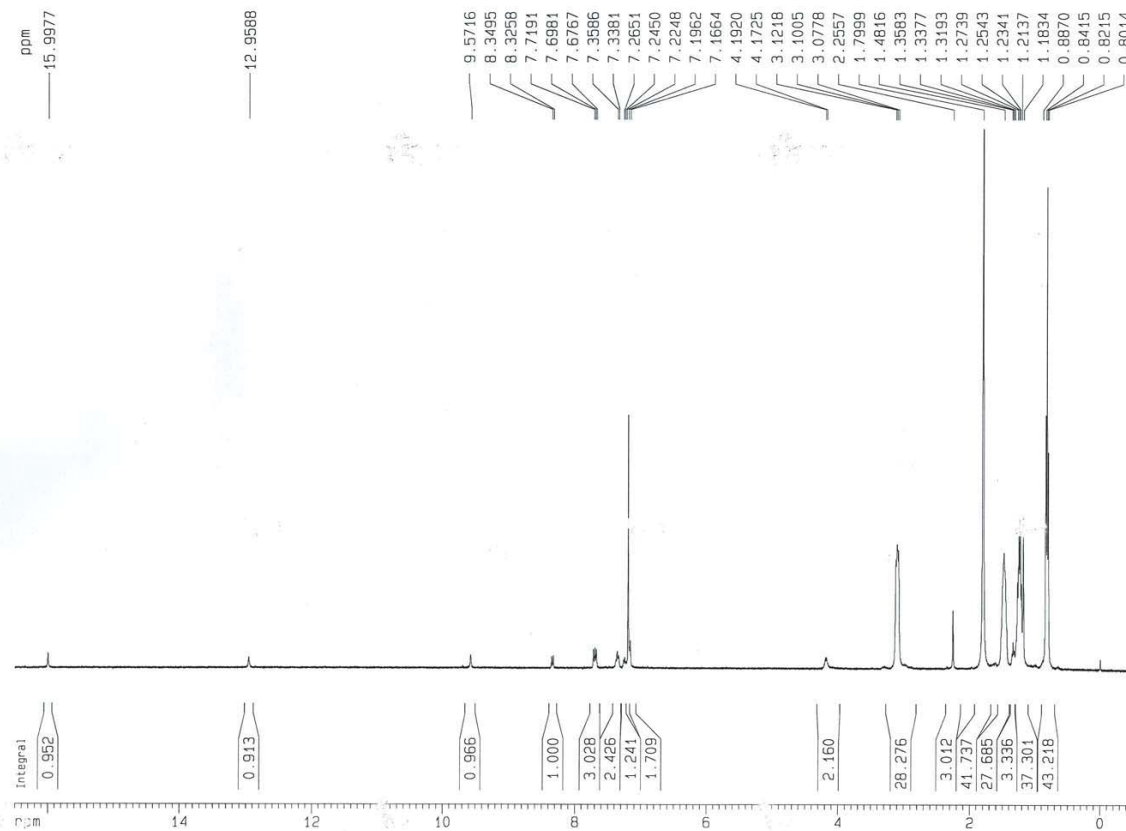
nasyc. roztok Ostazin. cervene H3B s trihexyltetradecylphosphonium  
bromidem v CDC13



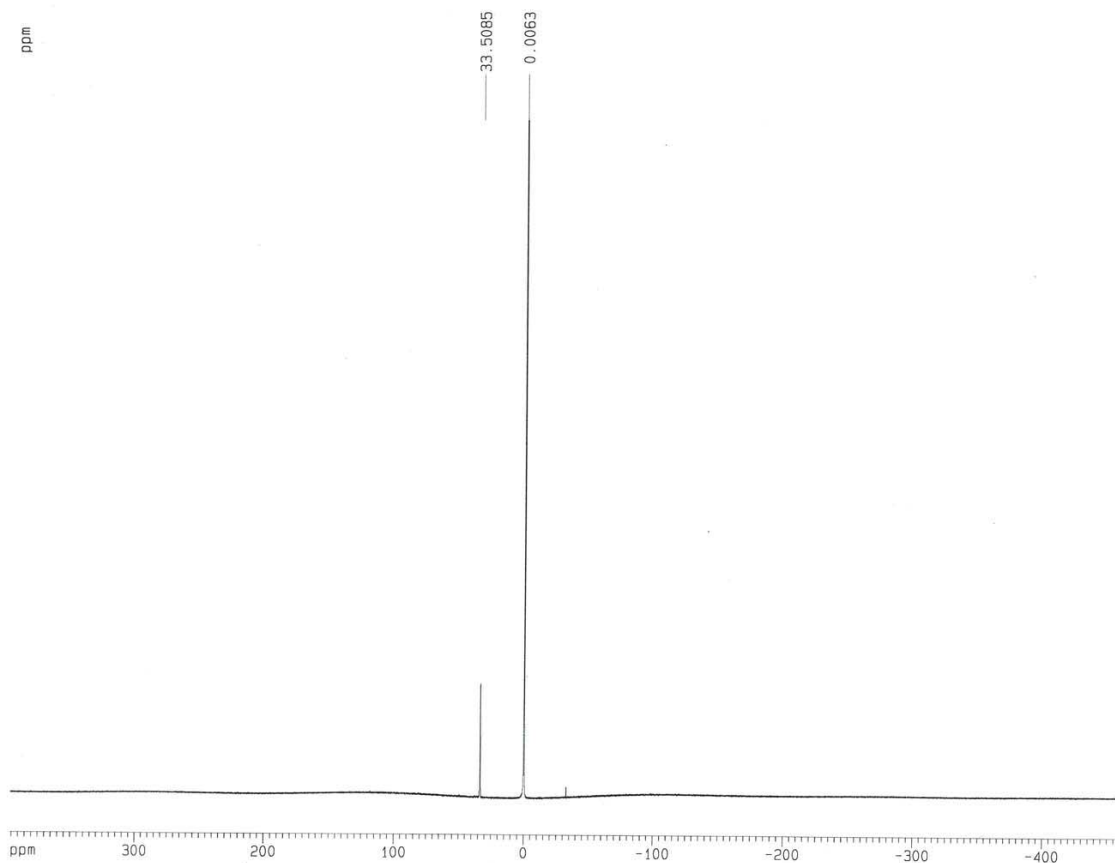
nasyc. roztok Ostazin. cervene H3B s trihexyltetradecylphosphonium  
bromidem v CDC13



1408083 Bu4N-sul Ostaz. cervene H3B extrahovane z vod.roztoku do CDC13

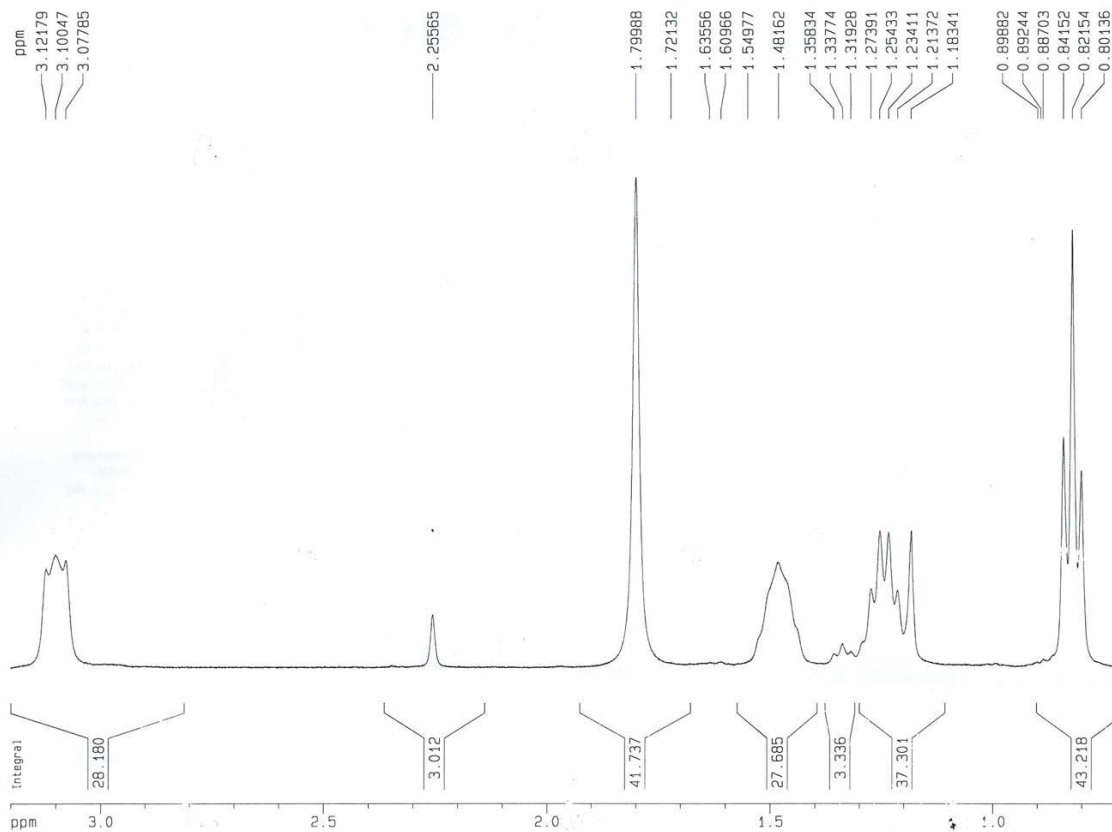


31P, Ostazin. cerven + trihexyltetradecylfosfonium bromid, nasyc.  
roztok v CDC13 + H3PO4 jako ext. standard

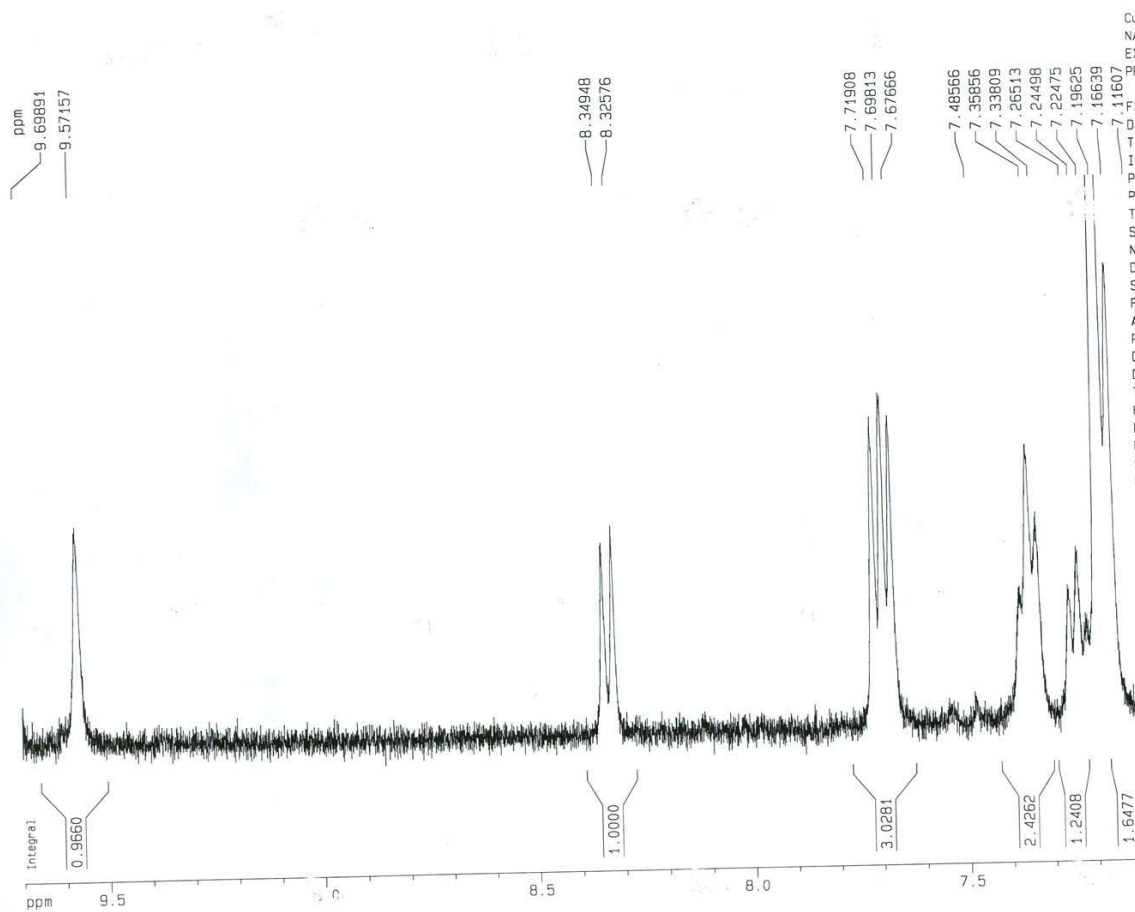




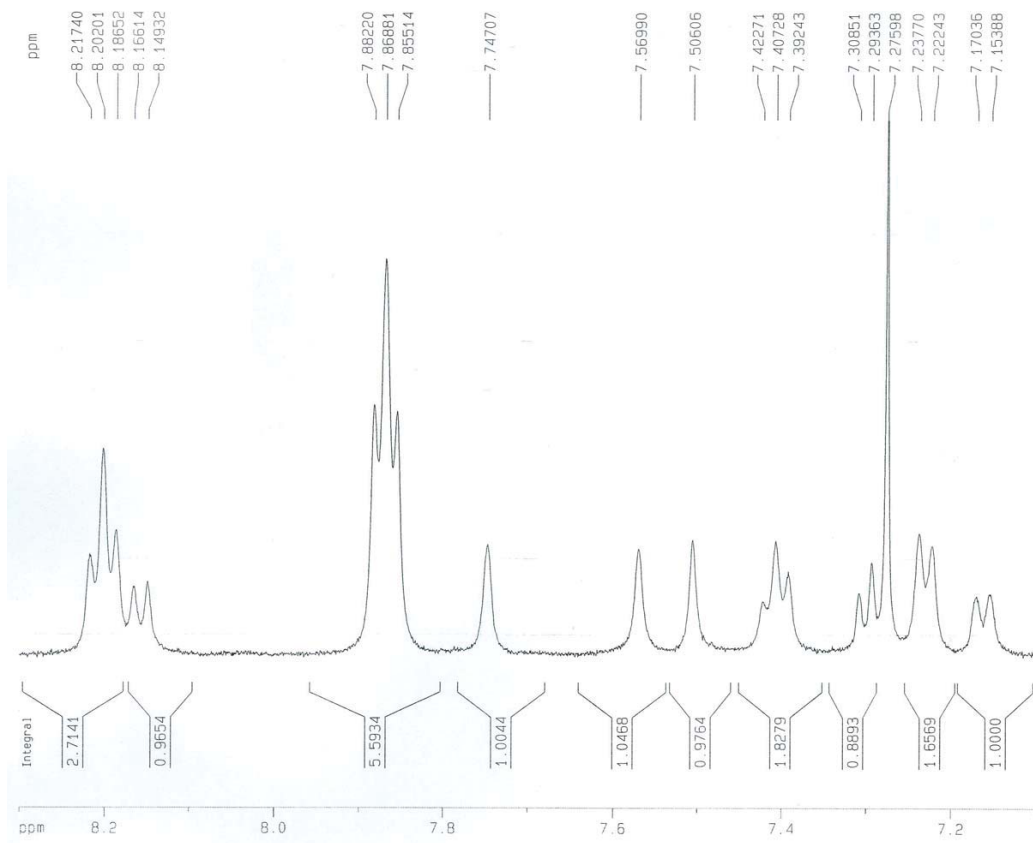
1408083 Bu4N-sul Ostaz. cervene H3B extrahovane z vod.roztoku do CDC13



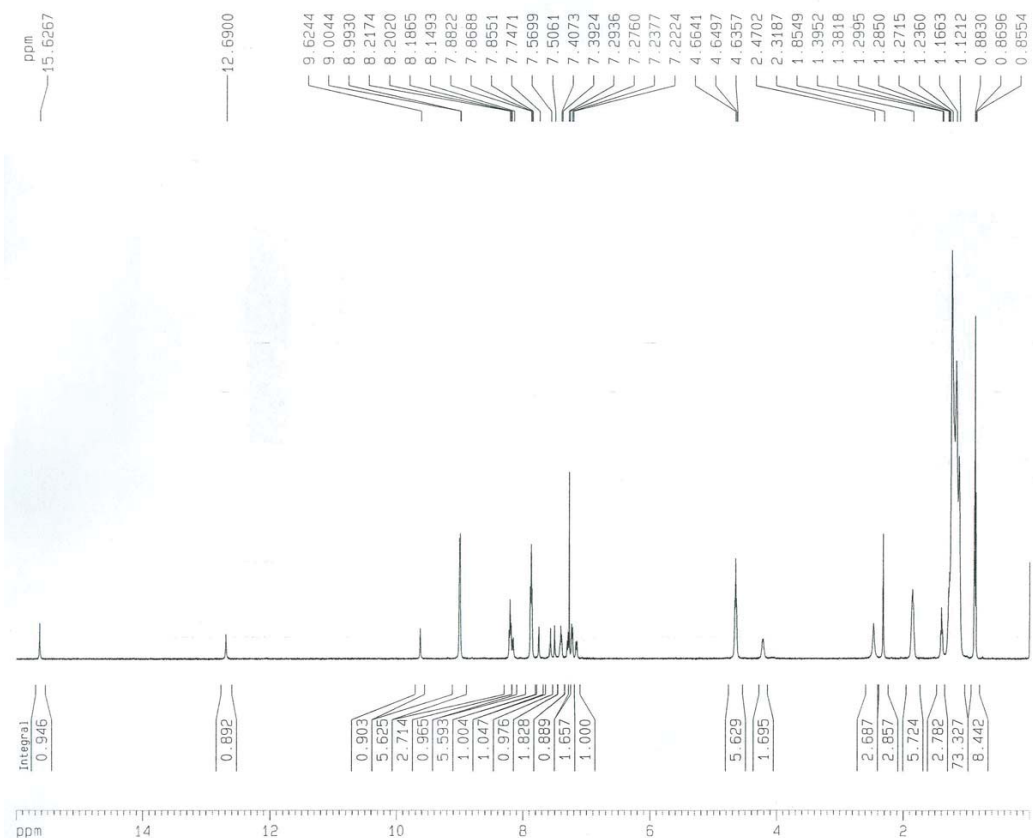
1408083 Bu4N-sul Ostaz. cervene H3B extrahovane z vod.roztoku do CDC13



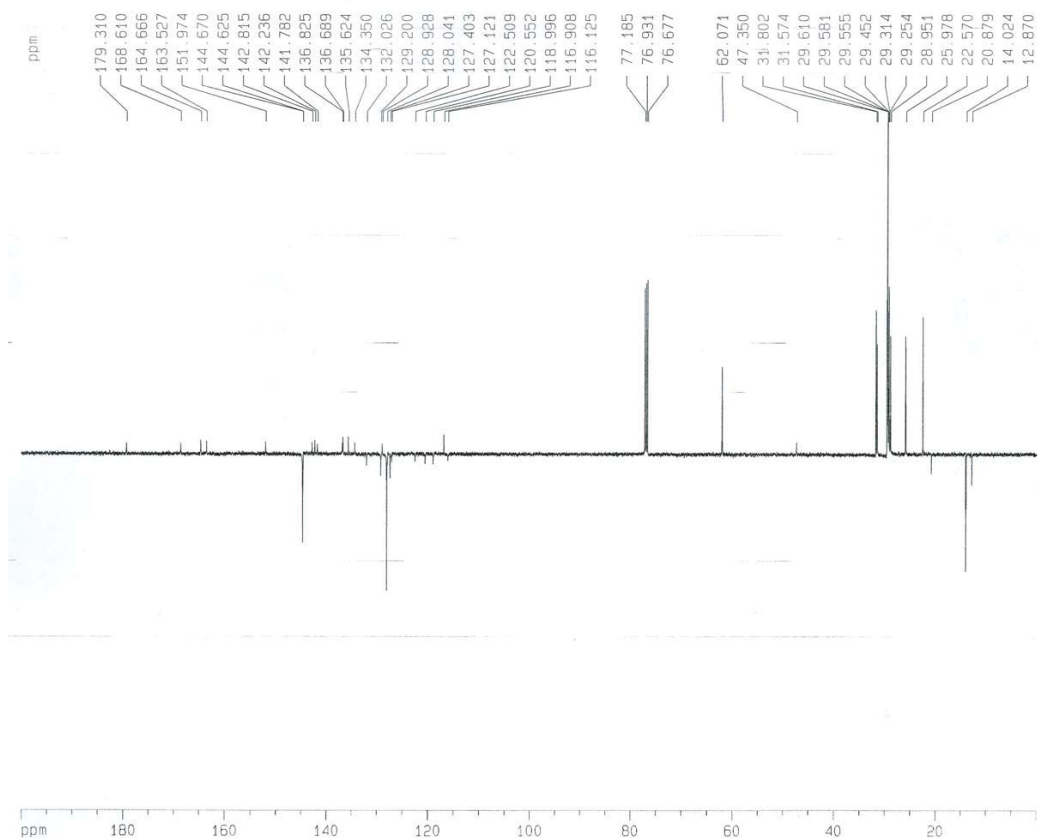
Ostazinov erve H3B + 1-cetylpyridinium chlorid, nasyc. roztok v CDC13



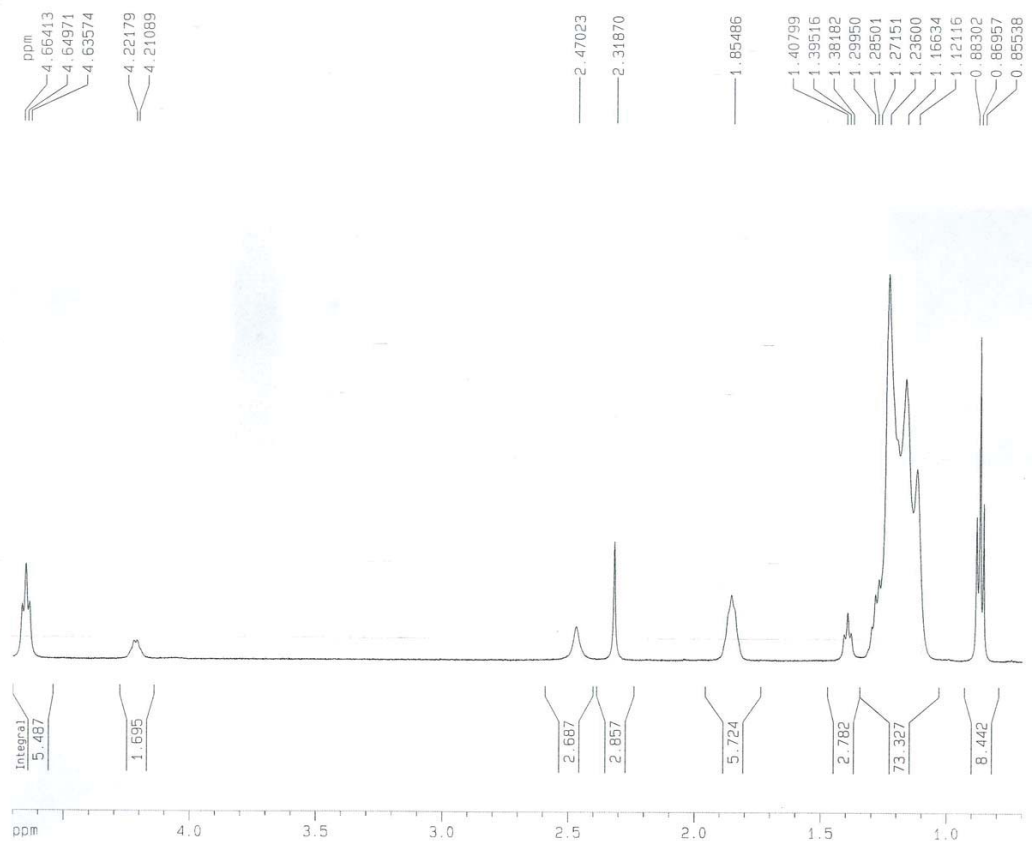
Ostazinov erve H3B + 1-cetylpyridinium chlorid, nasyc. roztok v CDC13



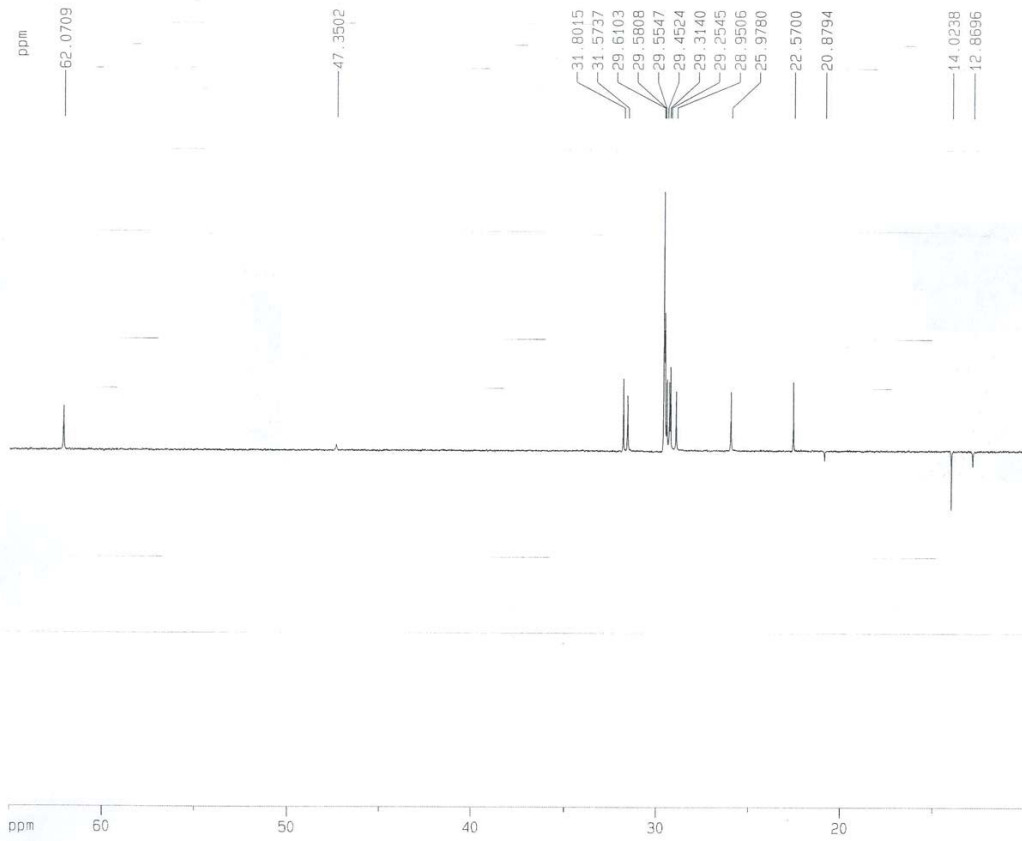
APT Ostaz.cervene s 1-cetylpyridinium chloridem



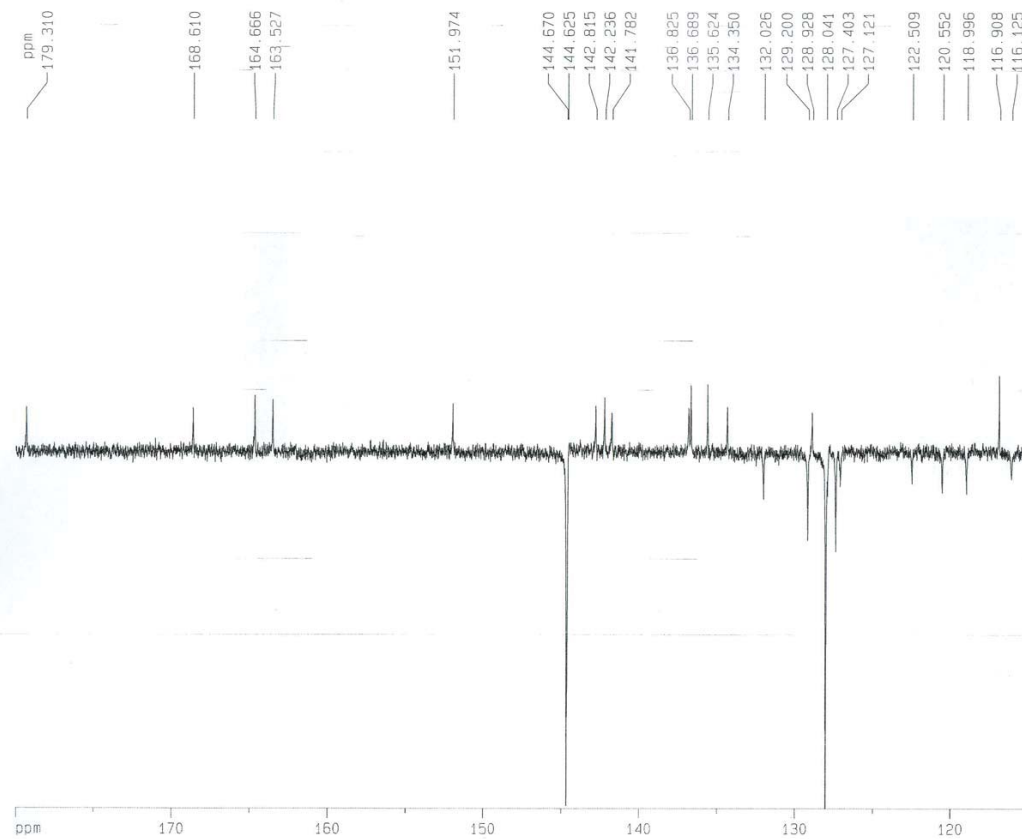
Ostazinov erve H3B + 1-cetylpyridinium chlorid, nasyc. roztok v CDCl3



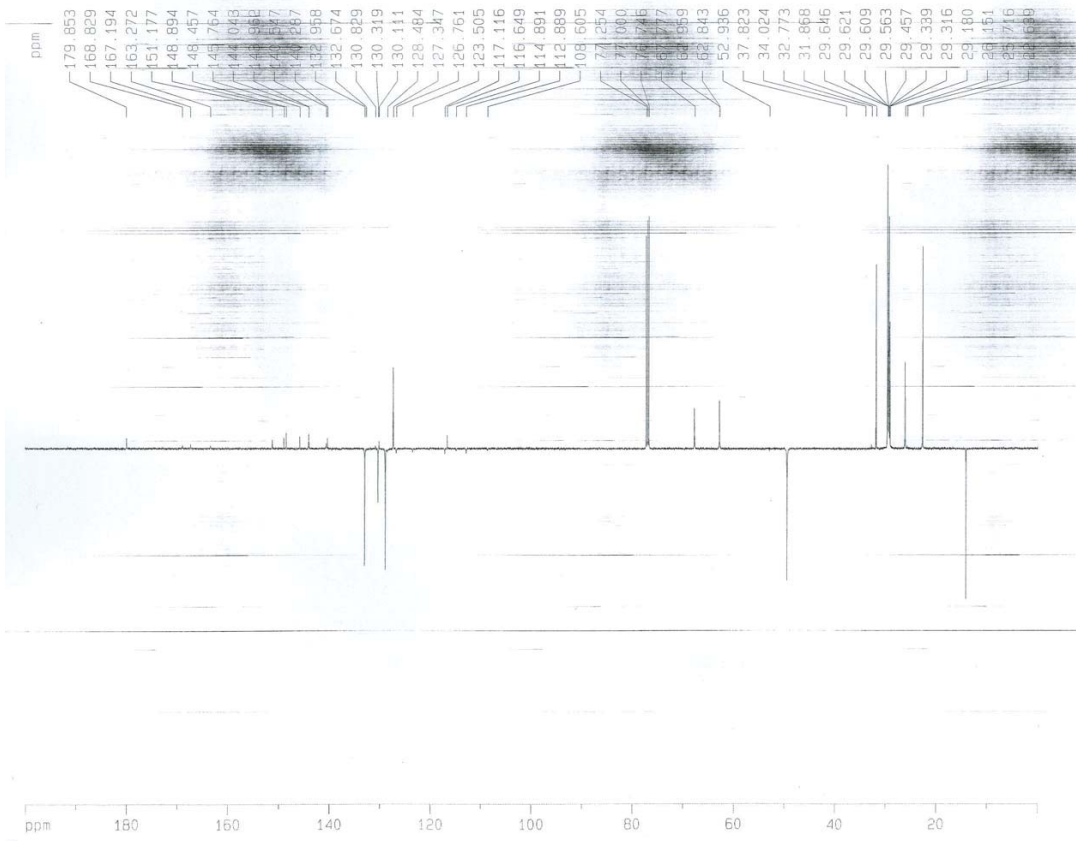
APT Ostaz.cervene s 1-cetylpyridinium chloridem



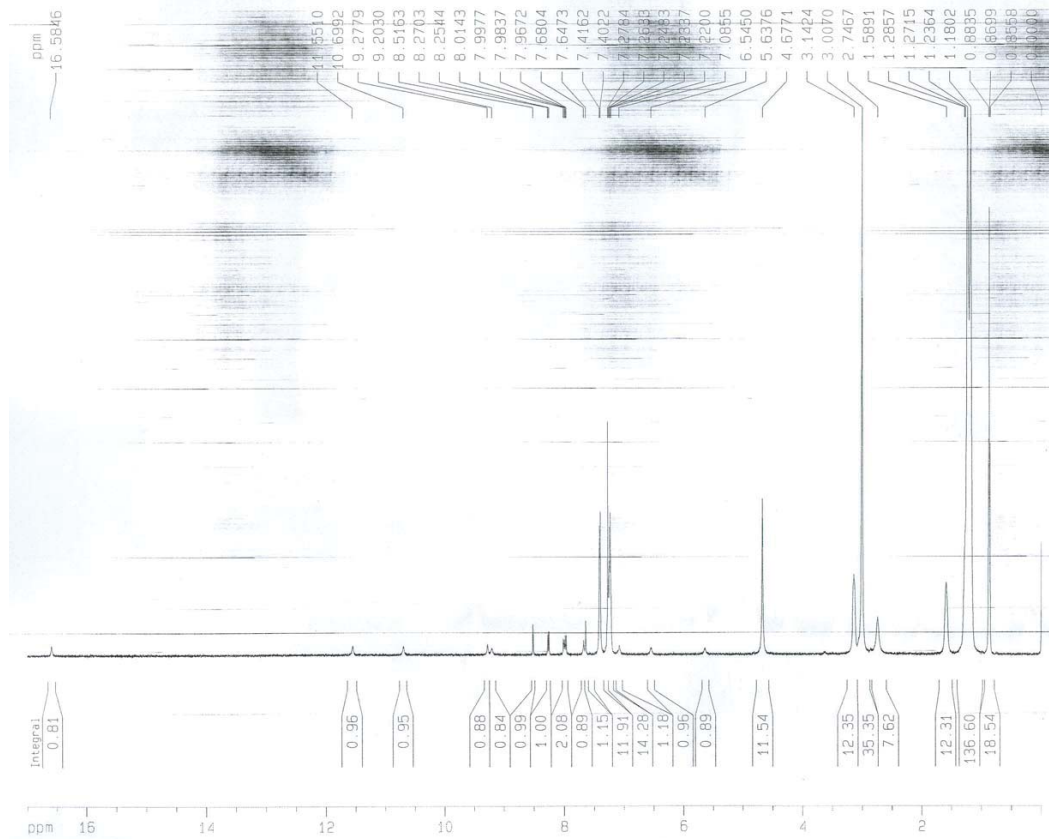
APT Ostaz.cervene s 1-cetylpyridinium chloridem



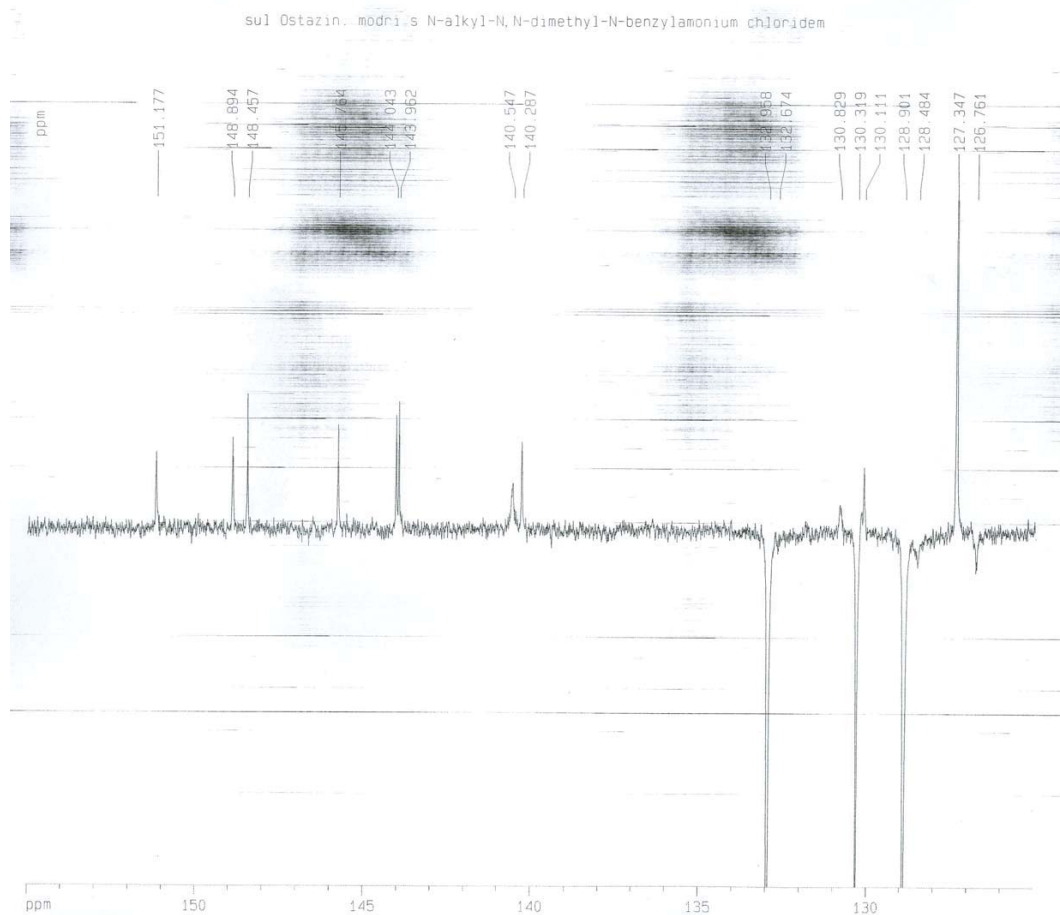
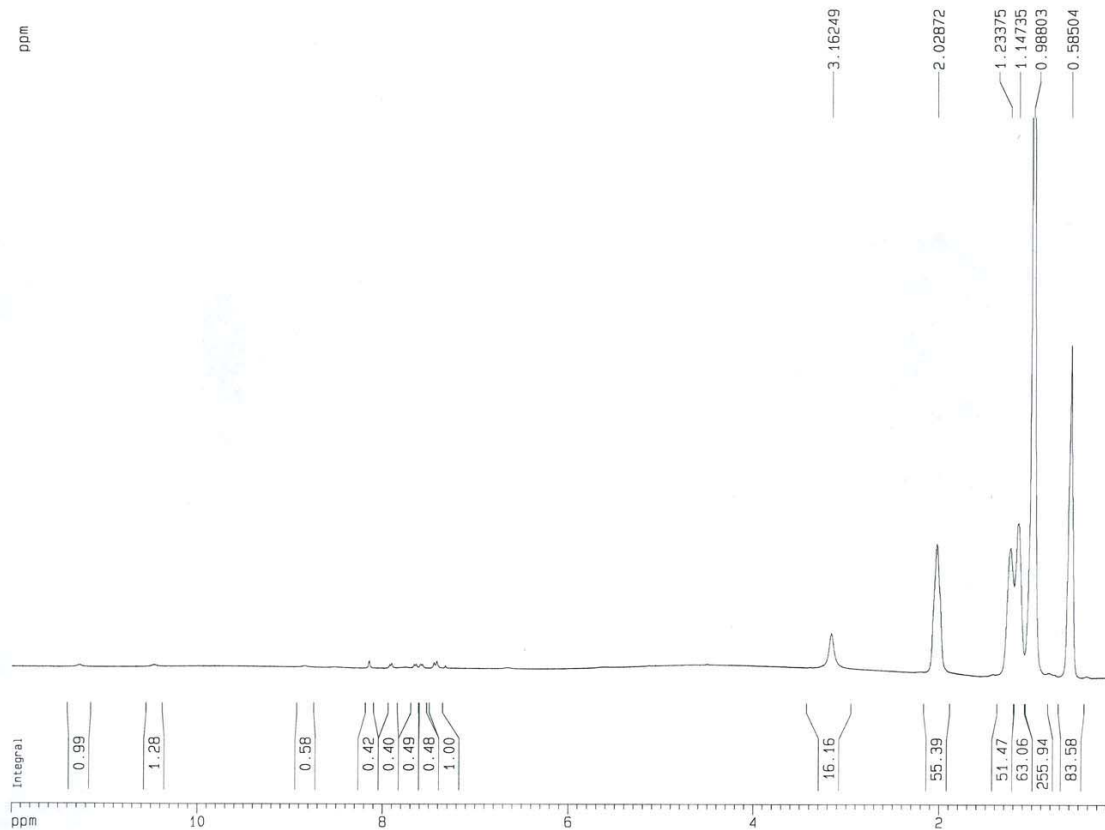
sul Ostazin, modri s N-alkyl-N,N-dimethyl-N-benzylamonium chloridem



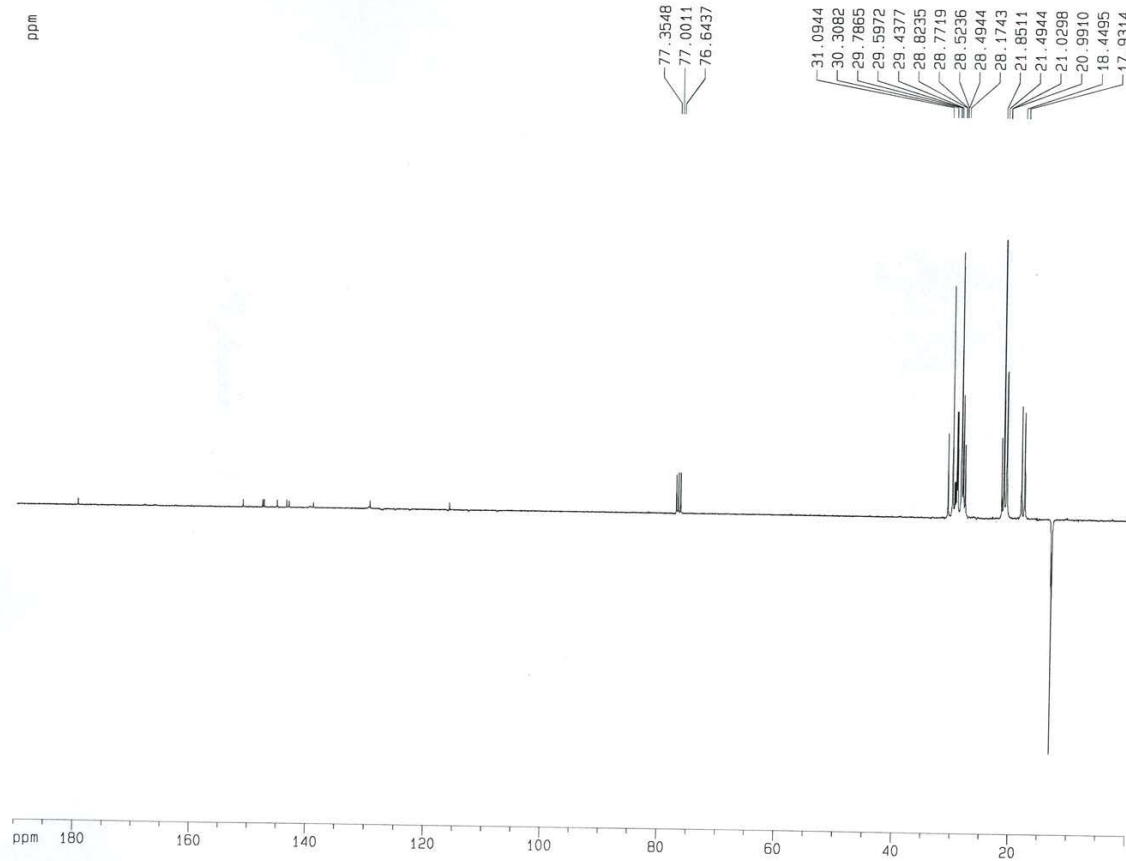
Ost. modr + N-alkyl-N,N-dimethyl-N-benzylamoniova sul



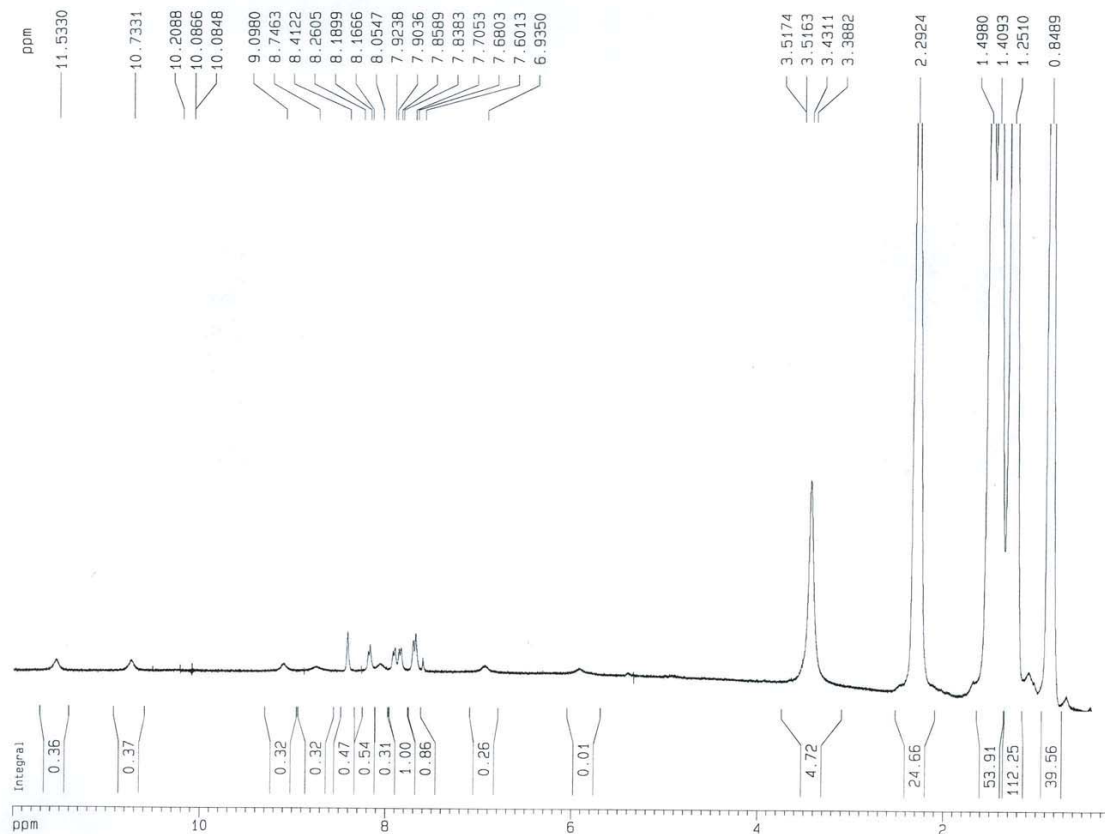
Ostazin. modr H2G + trihexylhexadecylphosphonium bromid



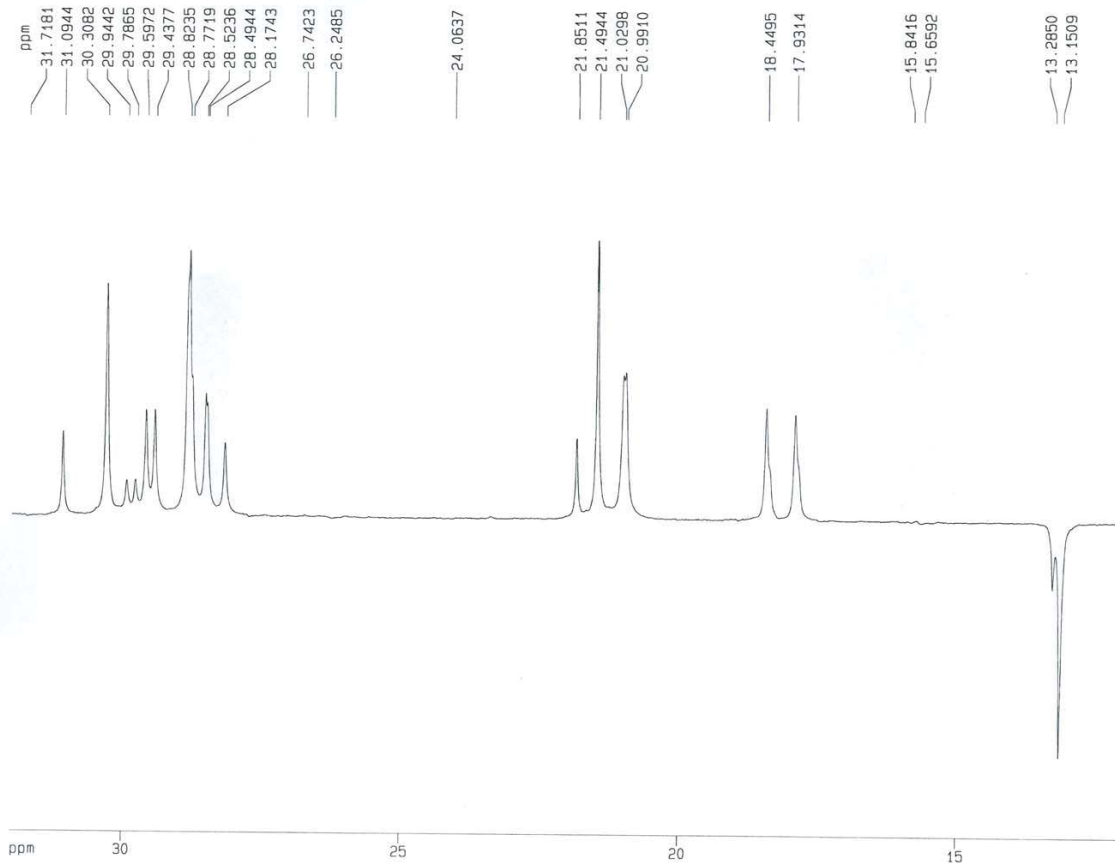
Ostazin. modr H2G + trihexyltetradecylfosfonium bromid, nerozp. podil,  
APT v CDC13



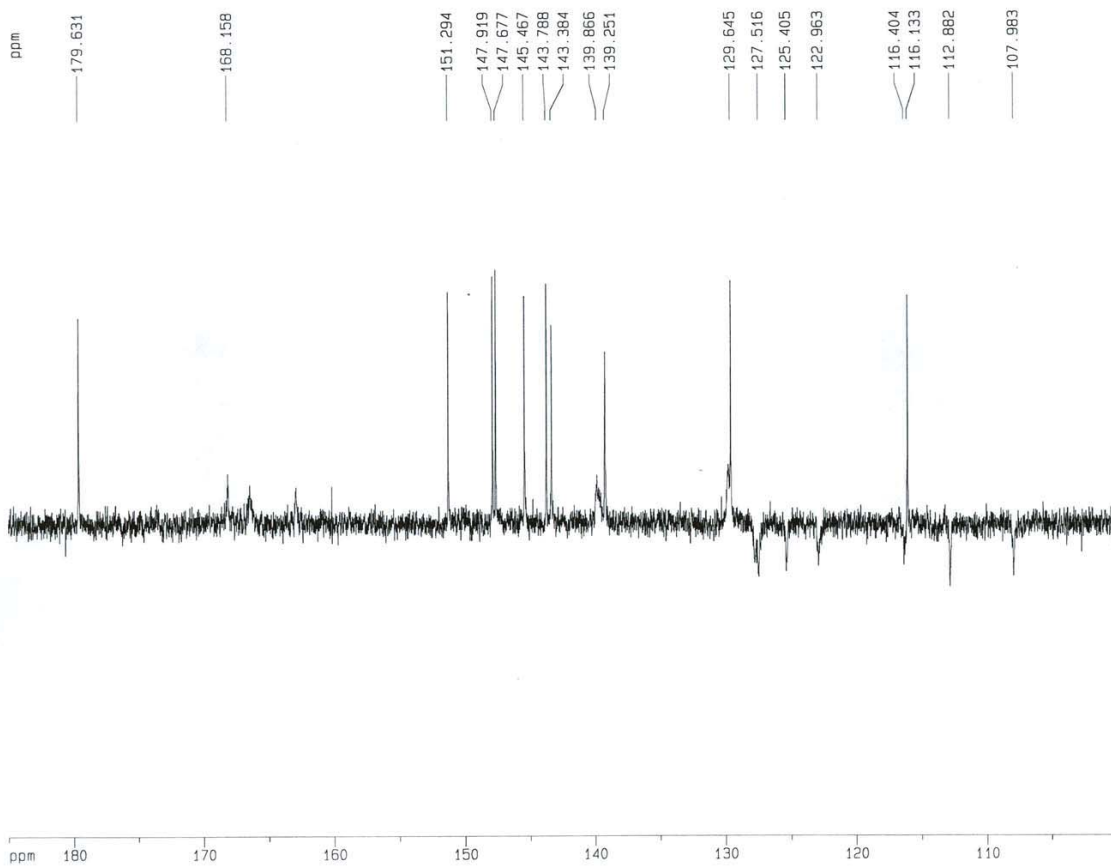
Ostazin. modr H2G + trihexyltetradecylfosfonium bromid, nerozp. podil



Ostazin, modr H2G + trihexyltetradecylfosfonium bromid, nerozp. podil,  
APT v CDC13



Ostazin, modr H2G + trihexyltetradecylfosfonium bromid, nerozp. podil,  
APT v CDC13





31P, Ostazin. modr + trihexyltetradecylfosfonium bromid, nasyc. roztok  
v CDCl3 + H3PO4 jako ext. standard

