

***terc*-BUTYLMETHYLETHER A JEHO DEGRADACE OXIDAČNÍMI PROCESY**

**JIRÍ HETFLEJŠ, STANISLAV ŠABATA
a GABRIELA KUNCOVÁ**

*Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 165 00
Praha 6-Suchbát
hetflejs@icpf.cas.cz*

Došlo 1.8.07, přijato 27.9.07.

Klíčová slova: *terc*-butylmethylether, MTBE, oxidace MTBE, sonolýza, fotokatalýza TiO₂, oxidační procesy

Obsah

1. Úvod
2. Chemické oxidace MTBE
 - 2.1. O₃ a O₃/H₂O₂
 - 2.2. Fentonovo činidlo
 - 2.3. H₂O₂/aktivní uhlí
 - 2.4. Peroxodisíran draselný
 - 2.5. Manganistan draselný
3. Fotochemické procesy
 - 3.1. Fotolýza H₂O₂
 - 3.2. Fotolýza O₃
 - 3.3. Fotokatalýza TiO₂
 - 3.4. Foto-Fentonova reakce
 - 3.5. Sonolýza
4. Závěr

1. Úvod

Díky rozsáhlému použití *terc*-butylmethyletheru (dále běžně označovaného MTBE) jako náhrady olovnatých aditiv zvyšující oktanové číslo automobilových benzinů, prohoření paliva a tím snižující hladinu nebezpečných zplodin (CO a O₃), se tato látka stala i významným polutantem zejména v důsledku úniků paliv z podzemních zásobníků či při jejich přečerpávání.

MTBE je v některých státech řazen mezi nebezpečné látky, vyvolávající zdravotní potíže vdechováním či kontaktem s pokožkou. Současné poznatky o toxicitě MTBE a vlivu na lidské zdraví byly nedávno přehledně shrnuty¹. Jeho odstranění z kontaminovaných vod konvenčními technologiemi používanými pro čištění odpadních vod od organických polutantů jako chlorovaných uhlovodíků a aromátů je komplikováno vysokou rozpustností MTBE (50 g l⁻¹, cit.²), nízkou Henryho konstantou (H/RT=0,0216 při 25 °C, cit.³) i obvykle nízkými hladinami kon-

taminace prostředí MTBE.

V již citovaném článku¹ byly dosud aplikované remediční technologie shrnuty s odkazem na monografii Jakobse a spol.⁴ a s důrazem na biodegradaci remediace. Jen rámcově byly popsány použité chemické metody, které se i v letech po zveřejnění uvedené monografie staly předmětem soustavného studia v řadě laboratoří.

Vedle procesů využívajících k odstranění polutantů adsorpcí na vhodném sorbentu či stripování vzduchem byla pozornost zaměřena na degradaci MTBE tzv. pokročilými oxidačními procesy (Advanced oxidation processes, AOP). Dominantní reaktivní částicemi v těchto procesech jsou hydroxylové radikály ([•]OH), generované řadou chemických a fotochemických procesů. Nedávné studie zabývající se aplikací a účinností AOP pro remediaci vod kontaminovaných MTBE jsou předmětem tohoto článku.

2. Chemické oxidace MTBE**2.1. O₃ a O₃/H₂O₂**

Detailní analýza oxidace MTBE ozonem prokázala⁵, že poskytuje řadu meziproductů: *terc*-butylformiát (TBF), *terc*-butanol (TBA), 2-methoxy-2-methylpropionaldehyd (MMP), aceton (AC), methylacetát (MA), 2-hydroxy-2-methylpropanal (hydroxyisobutyraldehyd, HiBa) a formaldehyd, které dále reagují s přítomnými hydroxylovými radikály. Jejich reaktivitu vystihují rychlostní konstanty⁵ uvedené v tabulce I.

Skutečnost, že MA a AC jsou rezistentní vůči degradaci byla potvrzena⁶ i z časového průběhu vzniku a úbytku jednotlivých meziproductů. V tomto případě byly v reakční směsi navíc nalezeny jako vedlejší produkty dále nereagující acetaldehyd a buten (pravděpodobně 2-buten) ve srovnatelných množstvích s MA a AC a řádově nižších ve srovnání s převažujícím meziproductem

Tabulka I
Rychlostní konstanty reakce MTBE a oxidačních meziproductů s O₃ a [•]OH

Sloučenina ^a	$k(\text{O}_3)$ [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	$k(^{\bullet}\text{OH})$ [10 ⁹ l mol ⁻¹ s ⁻¹]
MTBE	0,14	1,9
TBF	0,78	0,7
MMP	5	3
MA	0,09	–
HiBa	5	3

^a k pro AC nezjištěny

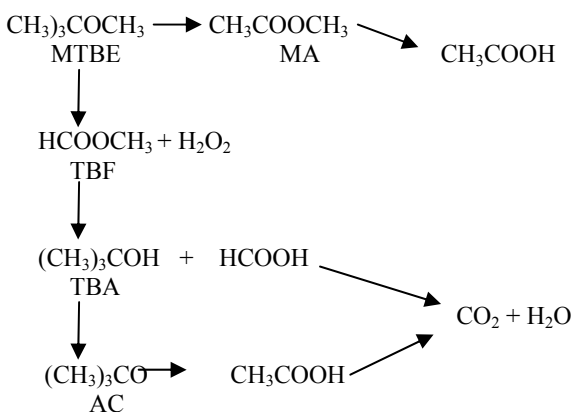


Schéma 1

oxidace, TBA.

Na základě kinetického studia, produktové analýzy a literárních dat bylo pro ozonizaci MTBE navrženo⁷ následující reakční schéma (Schéma 1).

Podobně jako při oxidaci řady dalších organických látek se na degradaci MTBE ozonem mohou podílet dvě cesty: a) přímý atak ozonu na molekulu MTBE a b) reakce MTBE s radikály $\cdot\text{OH}$ tvořenými reakcí ozonu s OH^- ($\text{O}_3 + \text{OH}^- = \text{O}_3^{\cdot-} + \text{HO}\cdot$). Relativní význam těchto cest závisí na pH prostředí. Při nízkém pH (5 až 6) ozonizace MTBE neprobíhala ani při vysokých dávkách ozonu⁸ vzhledem k nízké rychlosti reakce molekulárního ozonu s MTBE (srovnej i hodnoty k v tabulce I). V bazickém prostředí (pH 9) došlo k úbytku MTBE díky jeho reakci s radikály $\cdot\text{OH}$. Následkem rychlých rekombinačních reakcí však jen část z nich atakovala MTBE což zvyšovalo potřebné dávky ozonu k zajištění jeho účinné degradace. (Podrobnou diskusi mechanismu rozkladu O_3 a vzniklých reaktivních částic lze nalézt v přehledném referátu Prouška publikovaném v tomto časopise⁹).

V této souvislosti je nutné poznamenat, že užití ozonu jako oxidačního činidla ve vodných prostředích má omezení v jeho poměrně nízké rozpustnosti (20 mg l^{-1} při 25 °C). Proto byly učiněny pokusy o jeho stabilizaci. Jako vhodné se ukázaly dvě cesty: a) ozonizace v systému, v němž je oxidovaná organická látka extrahována do fluorované organické fáze nasycené ozonem (vhodným výběrem rozpouštědla lze dosáhnout až desetinásobného zvýšení koncentrace ozonu ve srovnání s vodou¹⁰), b) ozonizace v přítomnosti nepolárních heterogenních katalyzátorů, na nichž dochází k adsorpci ozonu na mezifázi pevná látka-kapalina (např. perfluorovaných alumin). Účinnost ozonizace v přítomnosti perfluoroktylaluminy a fluoroooktadecylaluminy byla testována i k odstranění MTBE a dalších potenciálních kyslíkatých aditiv (*tert*-butylethyletheru (ETBE), diisopropyletheru a *tert*-amylmethyletheru) z vodných roztoků. Ozonizace byla provedena¹¹ při pokojové teplotě se vzorky modelové a přírodní vody o pH 7,1 až 7,9 obsahující 5–8 mg l^{-1} organického uhlíku, 90–140

mg l^{-1} Ca^{2+} a 9–17 mg l^{-1} Mg^{2+} iontů. Autoři dospěli k následujícím závěrům:

- samotná ozonizace probíhá lépe v kontinuálním než vsádkovém uspořádání,
- perfluorované katalyzátory podstatně zvyšují degradaci všech výše uvedených etherů, přičemž jejich katalytická aktivita závisí na jejich hydrofobitě,
- přírodní složky přírodní vody zvyšovaly účinnost ozonizace zřejmě jako důsledek zvýšení hydrofobity katalyzátoru adsorpcí huminových látek na jejich povrchu,
- perfluorované katalyzátory adsorbují jak ozon, tak i všechny studované ethery a tak usnadňují jejich vzájemnou interakci,
- ozonizace etherů probíhá jako přímá reakce těchto látek s ozonem a fluorované katalyzátory tento mechanismus nijak nepozměňují. To potvrzují i množství vedlejších produktů (formaldehydu, acetaldehydu a acetonu), totožné v obou případech a necitlivost reakce vůči inhibitorům radikálových reakcí.

Podle autorů by tento způsob mohl být vhodnou cestou degradace vyšších etherů (především diisopropyletheru), stěží však MTBE, který je k ozonizaci velmi rezistentní.

Podstatně účinnějším oxidačním činidlem než samotný ozon je jeho kombinace s H_2O_2 (Peroxon). Peroxid vodíku slouží v tomto systému nejen jako oxidant (má oxidační potenciál 1,77 V a ozon 2,07 V vztaženo na standardní vodíkovou elektrodu), ale i jako iniciátor rozkladu¹² ozonu na radikály $\cdot\text{OH}$. Tak bylo např. zjištěno⁷, že ve srovnání s ozonem přídavek peroxidu vodíku ve stechiometrickém množství (mol. poměr $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5$) zvyšuje za daných podmínek (pH 7,2, 30 °C) pětinašobně celkovou rychlost degradace MTBE. Teplota má na degradaci MTBE malý vliv, snižuje však podíl vedlejších produktů a zvyšuje tak stupeň mineralizace MTBE (tvorba $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Podobné výsledky byly získány i dalšími autory¹³. Zvýšenou reaktivitu vykazuje¹⁴ při oxidaci oběma systémy *tert*-butylethylether ($k_{\text{rel}} = 1,7$).

Ve srovnání s oxidací např. aromatických uhlovodíků, fenolů či chlorovaných uhlovodíků je však rychlost oxidace obou etherů nízká, což způsobuje komplikace při remediaci vod obsahujících tyto polutanty. Při studiu vlivu organických látek, alkality vody a koncentrace peroxidu vodíku a MTBE na účinnost procesu a spotřebu ozonu při dekontaminaci podzemní vody ($[\text{MTBE}] = 20\text{--}350 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{COD}] = 80\text{--}160 \text{ mg l}^{-1}$, alkalita 150–740 mg l^{-1}) a modelového vzorku ($[\text{MTBE}] = 2\text{--}350 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-] = 150 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 15 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mg l}^{-1}$ jako síran, AC, propanol a 2-butanon v koncentracích 2,5 mg l^{-1}) bylo zjištěno¹⁵, že v obou typech vzorků množství ozonu potřebné na snížení koncentrace MTBE o řád vzrůstá s rostoucí počáteční koncentrací MTBE a množstvím organických látek. Alkalita vody a koncentrace H_2O_2 měly menší vliv na účinnost procesu. Ten byl významný jen při jejich vyšších hodnotách (pro H_2O_2 např. nad 300 mg l^{-1}). Vliv uhličitanu, který je známým lapačem radikálů $\cdot\text{OH}$,

byl ve srovnání s vlivem organických látek téměř zanedbatelný (méně než 5 % vytvořených radikálů $\cdot\text{OH}$ reagovalo s těmito ionty). K podobným závěrům vedla¹⁶ i remediace podzemní vody obsahující relativně vysoké koncentrace MTBE (100–300 mg l⁻¹) a kontaminované benzinem (COD = 350–600 mg l⁻¹). Autoři zjistili, že ve srovnání se vzorkem užitkové vody (COD = 7 mg l⁻¹) organické kontaminanty výrazně zpomalují degradaci MTBE (za daných podmínek cca trojnásobně) a výrazně zvyšují spotřebu Peroxonu.

Jen neúplného odstranění MTBE (průměrně ze 78 %) bylo dosaženo⁸ při použití ozonu a Peroxonu v provozním zpracování vzorků odebraných ze dvou zdrojů pitné vody (z Colorado River a California State Water Project). Navíc oxidací v nich rozpuštěných bromidů (0,1 mg l⁻¹) docházelo ke tvorbě bromičnanů v koncentracích, které převyšovaly přípustnou hodnotu pro pitnou vodu (10 µg l⁻¹) (na možné komplikace spojené v tomto ohledu s výskytem bromičnanů upozornili i další autoři¹³).

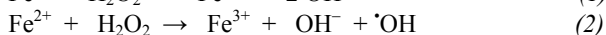
2.2. Fentonovo činidlo

Využití Fentonova činidla (směs H₂O₂ a Fe²⁺ iontů) v environmentální chemii bylo přehledně shrnuto Prouskem¹⁷ v článku věnovaném stému výročí objevu tohoto činidla. Poznatky o chemismu jeho působení byly přehledně shrnuty v již dříve citovaném referátu⁹ (kap. 2.1.). Přes široké studium jeho aplikace v organické chemii, snahy o využití tohoto systému pro oxidativní degradaci MTBE jsou nedávného data¹⁸: při nízkých koncentracích MTBE (1–2 mg l⁻¹) a přebytku oxidačního činidla (mol. poměr 10:1) bylo dosaženo 99,99% degradace MTBE, avšak s jeho neúplnou mineralizací. Vzhledem k tomu, že Fentonovo činidlo je zdrojem radikálů $\cdot\text{OH}$ (Fe²⁺ + H₂O₂ = Fe³⁺ + OH⁻ + OH \cdot), jsou i hlavní meziproducty shodné s producty ozonizace (kap. 2.1.): TBF, TBA, MA a AC. Z kinetiky degradace MTBE a jeho oxidačních productů vyplynulo, že TBA vzniká následnými reakcemi z TBF, AC je productem několika nezávislých cest zahrnujících atak $\cdot\text{OH}$ na MTBE, TBF a TBA, přičemž MA se tvoří výlučně z MTBE. Detailní studium kinetiky a vlivu reakčních podmínek (pH, [H₂O₂] a [Fe²⁺]) na degradaci nízkých koncentrací MTBE (1 mg l⁻¹) s cílem optimalizovat průběh reakce přineslo některé nové poznatky^{19,20} o průběhu a mechanismu degradace: za optimálních podmínek (pH 2,8, laboratorní teplota, mol. poměr H₂O₂ : MTBE = 15:1 a Fe²⁺ : MTBE = 2,1) je degradace MTBE dvoustupňovým procesem zahrnujícím rychlou degradaci iniciovanou Fe²⁺ ionty následovanou pomalejší oxidací vzniklými ionty Fe³⁺. V souladu s výše uvedenou prací i přes optimální podmínky, za nichž bylo dosaženo 99% degradace MTBE (120 min), však i po čtyřnásobné době jen zhruba 20 % MTBE bylo zmineralizováno. Na bázi experimentálních dat byl navržen²¹ kinetický model pro degradaci MTBE ve vsádkovém reaktoru. Na jeho základě lze předpovědět vznik a přeměnu některých reakčních meziproductů (zvláště MA a TBA) a stanovit vliv jednotlivých reakcí na přeměnu MTBE.

vých reakcí na přeměnu MTBE.

Zřejmé výhody Fentonova činidla (jeho rozklad na nezávadné producty, vysoká účinnost pro řadu organických polutantů umožňující jeho použití v nízkých koncentracích) byly podnětem k jeho aplikaci při degradaci MTBE a ETBE v půdních systémech obsahujících konsorcium půdních bakterií²². Bylo zjištěno, že průběh degradace se nijak neliší od homogenní reakce, a to jak z hlediska typu productů, tak i vlivu reakčních podmínek. V případě MTBE byla chemická oxidace jedinou cestou k odstranění tohoto polutantu (aerobní půdní bakterie nedegradovaly tento ether), na rozdíl od ETBE, jehož rozklad byl autory popsán jako chemická oxidace spojená s aerobně-anaerobním biologickým cyklem.

V této souvislosti je nutné zmínit zajímavý pokus²³ využít jako prekurzoru Fe²⁺ iontů nulvalentní železo (Fe⁰). To by mohlo mít výhodu v tom, že by ho bylo možné zakotvit na stacionární fázi, např. pískový filtr, nebo v půdních vrstvách. Tvorba Fentonova činidla a vznik $\cdot\text{OH}$ probíhá takto:

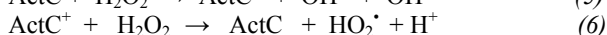
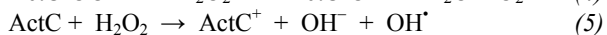
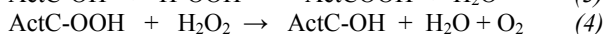


Při použití MTBE v reálných koncentracích (1 mg l⁻¹) bylo k jeho 99% (při pH 7) resp. 96% degradaci (při pH 4) ve vodných roztocích při 20 °C a vsádkovém uspořádání zapotřebí [Fe⁰] = 250 mg l⁻¹ a mol. poměr = 220 : 1. (Při pH 3 byla konverze MTBE jen 72 %). Za těchto podmínek bylo vysokých konverzí dosaženo za překvapivě krátkou reakční dobu (ca 10 min) při současně vysokém stupni mineralizace (TOC přes 86 %). Rychlost degradace závisela na pH a byla cca 2,5× vyšší při pH 4 ($k = 4,4 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ proti $1,9 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), přestože koncentrace Fe²⁺ byla vyšší při vyšším pH. Vzhledem k nevhodné analytické metodě byl jako jediný meziproduct sledován aceton. K jeho uspokojivé mineralizaci bylo nutné zvýšit mol. poměr H₂O₂ : MTBE až na 440:1.

Stojí za zmínku, že Fentonovo činidlo bylo využito i k chemické regeneraci granulovaného aktivního uhlí použitého k odstranění MTBE jeho adsorpcí na tomto sorbentu²⁴. Oxidace byla provedena recirkulací roztoku H₂O₂ (1,7–2,0 %) a FeSO₄ · 7 H₂O (3 g l⁻¹) kolonou s využitým sorbentem za stálého udržování koncentrace peroxidu jeho doplňováním v zásobníku roztoku. Readsorpcí MTBE po 2 cyklech bylo zjištěno, že aktivní uhlí téměř neztrácí svou adsorpční schopnost (účinnost regenerace byla 91 %) a obsahuje jen nevýznamná množství adsorbovaných meziproductů oxidace – *terc*-butanolu a acetonu, což svědčí o účinné mineralizaci MTBE. K zachování vysoké adsorpční kapacity sorbentu vůči MTBE bylo nutné zabránit akumulaci Fe na jeho povrchu kontrolou jeho obsahu v oxidačním roztoku. O výhodnosti metody podle autorů svědčí jak nízké náklady na regeneraci, tak i krátká doba regeneračního cyklu (2–3 h). Její případná aplikace je však závislá na řadě dalších faktorů, jako např. ceně sorbentu či vhodnosti daného odpadu pro adsorpční zpracování.

2.3. H₂O₂/aktivní uhlí

Peroxid vodíku v přítomnosti aktivního uhlí (ActC) podléhá rozkladu zřejmě dvěma způsoby: a) výměnou²⁵ povrchových hydroxyskupin sorbentu s peroxidem (rovnice (3)) a následnou regenerací povrchu ActC rozkladem další molekuly peroxidu (rovnice (4)), resp. b) působením ActC jako katalyzátoru přenosu elektronu²⁶ níže uvedenými procesy (rovnice (5) a (6)).



Je známo, že v suspenzích ActC ve vodných roztocích kontaminovaných např. chlorovanými uhlovodíky dochází k jejich degradaci. Tato skutečnost, spolu s adsorpčními vlastnostmi ActC, vedla ke studiu otázky²⁷, do jaké míry sorpce (tj. zvýšení koncentrace reaktantů, zvláště peroxidu vodíku v blízkosti povrchových center ActC), usnadňuje oxidaci MTBE ve srovnání s homogenním procesem (Fentonovou reakcí). Bylo zjištěno, že degradace MTBE je inhibována typickými zhášeči radikálů jako methanolem či N₃⁻, což svědčí o radikálovém mechanismu oxidace s [•]OH jako hlavními reaktivními částicemi. Porovnání s homogenním procesem však vedlo k závěru, že adsorpce kontaminantů na tomto sorbentu není výhodnou alternativou, neboť dominantní degradační cestou je atak radikálů [•]OH na frakci MTBE volně rozpuštěnou v pórech aktivního uhlí zaplněných vodou, zatímco sorbovaná frakce je téměř nereaktivní.

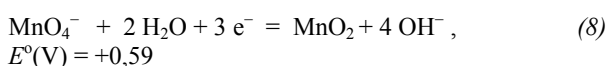
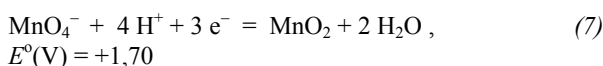
2.4. Peroxodisíran sodný

Reakce peroxodisíranových iontů s rozmanitými organickými i anorganickými látkami byla popsána v řadě prací a jejich oxidační účinnost vedla i k návrhu využití tuto oxidaci jako standardní metodu stanovení celkového organického uhlíku (TOC) ve vodě a odpadních vodách²⁸. Reakci lze výrazně urychlit fotokatalyticky, některými kovy i tepelně. Účinnost posléze uvedeného způsobu byla studována i v případě MTBE, s cílem ověřit jeho aplikovatelnost zejména pro remediaci podzemních vod znečištěných MTBE a ostatními toxickými organickými sloučeninami (výhoda by mohla spočívat v delší životnosti peroxodisíranu ve srovnání s relativně krátkou dobou života peroxidu a ozonu v podpovrchových vrstvách²⁹). Ve shodě s výše diskutovanými oxidačními procesy poskytuje reakce peroxodisíranu s MTBE jako intermediáty TBF, TBA, MA a AC. Ty jsou dále degradovány rychlostí srovnatelnou s rychlostí rozkladu MTBE, s výjimkou acetonu, jehož degradace byla přibližně osmkrát pomalejší. Zvýšení teploty na 50 °C vedlo při pH 7 k téměř sedmdesátinásobnému zkrácení poločasu degradace. Koncentrace peroxodisíranu měla méně výrazný vliv (její zvýšení sedminásobně vedlo k přibližně desetinásobnému zvýšení reakční rychlosti), zatímco vyšší pH (podobně jako u oxidací Fentonovým činidlem nebo ozonem) a iontová síla měly opačný

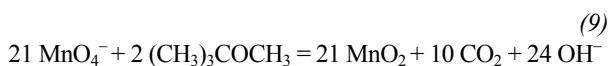
vliv. Radikálový průběh této oxidace byl navržen na základě inhibičního účinku uhličitanových iontů. Při remediaci vzorku podzemní vody obsahující 0,06 mmol l⁻¹ MTBE a koncentraci peroxodisíranu 31,5 mmol l⁻¹ bylo při 40 °C úplné degradace MTBE dosaženo za cca 2,5 h. Přes zřejmě nižší reaktivitu ve srovnání s Fentonovým činidlem (kap. 2.2.) i při vysokých molárních přebytečných reaktantu výhoda použití peroxodisíranu pro dekontaminaci podzemních vod tkví v jeho již zmíněné stabilitě za podpovrchových podmínek a vysoké rozpustnosti, která umožňuje jeho efektivní průnik do kontaminovaných zón. Tato metoda by se tak mohla uplatnit při remediaci podzemních vod a kontaminovaných půd. Informace o ověření tohoto postupu v provozním měřítku však nebyly zveřejněny.

2.5. Manganistan draselný

Mechanismu oxidace organických látek KMnO₄ ve vodném prostředí byla věnována řada prací. Bylo zjištěno, že rychlost oxidace závisí na pH, teplotě, rozpustnosti oxidované látky a koncentraci reaktantů, přičemž pH určuje oxidační cestu³⁰: mezi pH 3,5 a 12 jde o tříelektronovou výměnu, v níž je MnO₂ konečným produktem (vztah (7) pro kyselou oblast a rovnice (8) pro alkalickou):



Přestože oxidační potenciál je vyšší v kyselé oblasti, oblast pH 7–10 byla častěji zvolena pro odstranění organických látek z kontaminovaných vod. Úplná mineralizace MTBE je popsána následující rovnicí:



Kineticky je uvedená oxidace³¹ prvního řádu ke každému z reaktantů (viz také cit.³²) a její rychlost je nevýznamně ovlivněna v rozmezí pH 5,3 až 9,9. Podobně jako při oxidacích ozonem či Fentonovým činidlem je reaktivita MTBE nižší než ostatních potenciálních organických kontaminantů (chlorovaných alifatických uhlovodíků, aromátů či fenolů), obecně o dva až tři řády pomalejší (s poločasy 55 až 495 h proti několika hodinám u výše uvedených oxidačních procesů). Tato skutečnost spolu s neúplnou degradací MTBE (přítomnost TBF a TBA v reakční směsi po oxidaci) i při řádových přebytečných oxidačního činidla potřebných k optimálnímu průběhu reakce jsou zřejmou nevýhodou tohoto postupu a vylučují jeho použití jako rychlé remediační metody. Delší poločas rozpadu KMnO₄ v půdě (až několik týdnů), jeho vysoká rozpustnost a snadná manipulace by mohly být výhodné v případě dekontaminace podzemní vody. Potenciální účinnost pro tuto dekontaminaci je doložena následujícím příkladem³¹: při rychlosti postupu vody v pískové vodonosné vrstvě (aquifer) cca 200 m rok⁻¹ a koncentraci MTBE a KMnO₄ 72 mg l⁻¹ resp. 5 g l⁻¹ by snížení koncentrace MTBE

o 2 řády (na 0,7 mg l⁻¹) bylo dosaženo za méně než 7 poločasů rozkladu, tj. v méně než 40 m od zóny injektáže manganistanu. Je zřejmé, že aplikovatelnost tohoto remediačního postupu závisí na řadě faktorů spojených s vlastnostmi kontaminované půdy – jejího složení, hydraulické vodivosti i jejího ovlivnění MnO₂ jako pevným produktem oxidace.

3. Fotochemické procesy

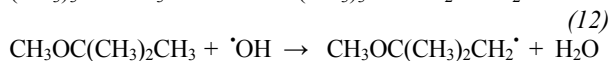
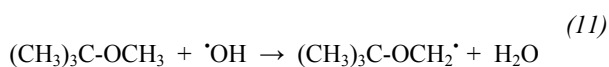
Fotochemické oxidační procesy navržené pro čištění odpadních vod od organických toxických látek byly shrnuty Prouskem³³. Vzhledem k tomu, že se autor podrobně věnoval i chemismu tvorby reaktivních částic, jejich transformacím a deaktivacím procesům, bude těmto otázkám v dalších kapitolách věnována menší pozornost. Obecně lze říci, že pro remediaci vod kontaminovaných MTBE byly použity postupy osvědčené pro oxidativní degradaci rozšířených polutantů jako jsou chlorované uhlovodíky, aromáty a fenoly.

3.1. Fotolýza H₂O₂

Rozklad peroxidu vodíku vyvolaný UV zářením vede ke vzniku radikálů [•]OH. Jejich reakce s organickými substráty je hlavní cestou přeměny těchto látek (přebytek peroxidu vede ke vzniku hydroperoxyradikálů, HOO[•], ty však jsou podstatně méně reaktivní³³):

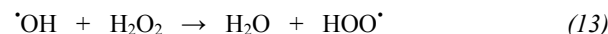


V případě MTBE vedla jeho degradace ve zředěných vodných roztocích ([MTBE] = 0,92 mmol l⁻¹ a [H₂O₂] = 18,26 mmol l⁻¹) k řadě meziproductů³⁴: vedle již dříve zmíněných TBF, MMA, TBA, MAC a AC jako primárních produktů šlo o hydroxyaceton, 2-oxopropionylaldehyd, či kyselinu hydroxyisomáselnou, mravenčí, octovou a šťaveľovou. Většina z nich však byla v průběhu reakce mineralizována. Na základě studia degradace jednotlivých meziproductů byl navržen reakční model vycházející z tvorby C-radikálů abstrakcí vodíku methylskupin MTBE:



Téměř úplné oxidace MTBE (99,9 %) bylo dosaženo i při řádově nižších poměrech MTBE : H₂O₂ (1:7–1:15, cit.³⁵; 1:14, cit.³⁶). Hlavním meziproductem byl TBF, jehož téměř třikrát nižší reaktivita ve srovnání s MTBE vedla k jeho nahromadění v reakční směsi a tak prodloužení reakční doby potřebné k úplné mineralizaci MTBE. Z kinetického hlediska je reakce vzhledem k MTBE pseudoprvního řádu^{37,38}. Hodnota rychlostní konstanty *k* byla úměrná [H₂O₂]^{0,2} (řád 0,6 byl však nalezen jinými autory³⁵). Zatímco při nižších koncentracích peroxidu vedl jeho přídavek ke zvýšení rychlosti reakce, vyšší přebytek

měl retardační účinek³⁷ jako důsledek tvorby podstatně méně reaktivních hydroperoxyradikálů,



Ty navíc mohou rekombinovat za tvorby peroxidu vodíku a molekulárního kyslíku:



Při studiu vlivu intenzity UV záření na průběh degradace bylo zjištěno, že peroxid vodíku vykazuje vysokou fotoreaktivitu při vlnových délkách 250–300 nm. Prahem jsou vlnočty pod 240 nm (UV záření je absorbováno vodou a pod 200 nm je silným absorbérem i vzduch). Rychlostní konstanta degradace MTBE lineárně vzrůstala s rostoucí průměrnou intenzitou UV záření v roztoku. Protože ta obecně závisí na intenzitě světelného zdroje, geometrii reaktoru, UV absorpci roztokem a intenzitě míchání v reaktoru, je nutné vzít vliv těchto faktorů v úvahu při interpretaci kinetických dat.

Z aplikačního hlediska je významné, že rychlost degradace MTBE ve vodných roztocích kontaminovaných aromatickými uhlovodíky (benzenem, toluenem či xylenem) je silně závislá na koncentraci těchto látek. Tak např.³⁷ zatímco účinnost fotooxidace MTBE (8–10 mg l⁻¹) v užitkové vodě (COD cca 5 mg l⁻¹ a alkalita 80 mg OH⁻ l⁻¹) nebyla ovlivněna těmito kontaminanty do jejich koncentrací 2 mg l⁻¹, při překročení těchto hodnot výrazně klesala v důsledku vyšší reaktivity³⁹ a silné absorpce UV těmito látkami i jejich produkty – fenoly, které navíc působily jako zhášeče radikálů. To zvyšuje spotřebu peroxidu vodíku a tím náklady procesu.

Ve srovnání s oxidací MTBE směsí O₃ a H₂O₂ se H₂O₂/UV proces ukázal jako méně výhodný: probíhal řádově nižší rychlostí a vyžadoval trojnásobně vyšší finanční náklady⁴⁰. Navíc při degradaci docházelo ke tvorbě produktů, které nepodléhaly biodegradaci aerobními smíšenými kulturami³⁶, takže tento postup se ukázal nevhodným jako předúprava pro biologické čištění.

3.2. Fotolýza ozonu

Degradaci MTBE fotodisociací ozonu bylo ve srovnání s H₂O₂/UV procesem věnováno méně pozornosti.

Porovnání ozonizace roztoků MTBE ve vzorčích kalné povrchové vody bez a za UV záření (254 nm) ukázalo⁶, že z hlediska struktury meziproductů mají oba procesy shodný průběh (TBF, MAC, AC, buten a acetaldehyd), přičemž TBF a buten jsou účinněji degradovány UV procesem. MAC, AC a acetaldehyd byly za daných podmínek stabilní a nepodléhaly degradaci. Z hlediska mechanismu působení tak UV záření jen zvyšuje fotodisociaci ozonu na radikály [•]OH, jejichž reakce s MTBE a ostatními přítomnými organickými látkami je považována za hlavní cestu jejich transformace. Turbidita vzorku měla za následek výrazné snížení využitelnosti UV záření (průměrná intenzita UV záření v roztoku byla jen 48 %).

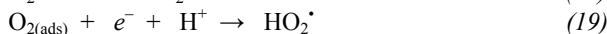
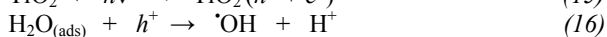
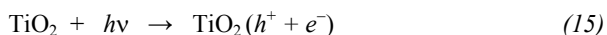
Detailnější studium vlivu reakčních podmínek na průběh fotolytické oxidace MTBE ozonem vedlo

k závěru⁴¹, že její rychlost vzrůstá s intenzitou UV záření a koncentrací dávkovaného ozonu. Při mol. poměrech $\text{HCO}_3^- : \text{MTBE} = 2-8 : 1$ není těmito ionty jako radikálovými zhášeči ovlivněna. Na rozdíl od výše uvedené studie⁶ podléhaly všechny meziprodukty dalším degradacím, což vedlo k úplné mineralizaci MTBE.

Informace, které by umožnily posoudit výhodnost tohoto procesu ve srovnání s ostatními metodami, dosud v literatuře chybí.

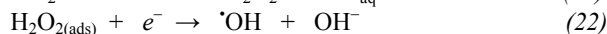
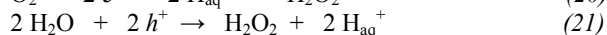
3.3. Fotokatalýza TiO_2

Fotokatalytický rozklad organických kontaminantů ve vodných suspenzích TiO_2 byl předmětem intenzivního výzkumu díky stabilitě, zdravotní nezávadnosti, nízké ceně a v neposledním řadě i nerozpustnosti tohoto katalyzátoru ve vodném prostředí. Katalytická aktivita systému je spojena s tvorbou párů : elektrony ve vysokém energetickém stavu/díra (e^-/h^+) vznikajících při ozařování TiO_2 UV zářením s energií fotonu vyšší než je energie zakázaného pásu tohoto katalyzátoru ($\lambda < 380$ nm, např. cit.⁴²).



Produkované reaktivní částice, především radikály $\cdot\text{OH}$ pak oxidují organické kontaminanty na povrchu TiO_2 nebo v jeho blízkosti (fotokatalýzou organických polutantů polovodiči se zaměřením na procesy pro čištění vody se obecněji zabýval Prousek³³).

Podobně jako v ostatních případech, kdy jsou radikály $\cdot\text{OH}$ dominantními částicemi, i v přítomnosti TiO_2 vede fotokatalytická degradace MTBE standardně prováděná za normální teploty k TBF, TBA a AC jako primárním meziproduktům⁴³⁻⁴⁷. Ve vodných roztocích neobsahujících další polutanty lze počáteční fázi degradace MTBE popsat rovnicí pseudoprvního řádu^{43,44}. Primární produkty jsou degradovány nižší rychlostí, což vede k jejich akumulaci v reakční směsi a několikanásobnému prodloužení doby potřebné k úplné mineralizaci⁴³. Rychlost degradace vzrůstá s koncentrací katalyzátoru nelineárně a dosahuje maxima⁴³⁻⁴⁵ při $[\text{TiO}_2] = 0,15 \text{ g l}^{-1}$. Její pokles při vyšších hodnotách byl přičten vyšší turbiditě roztoku, která snižovala šíření UV světla roztokem⁴³. Účinnost ozařování závisela na vlnové délce světla: tak např. s monochromatickým zdrojem s $\lambda = 254$ nm (UV_{254}) bylo > 90% konverze MTBE dosaženo za 5 h, zatímco se světlem o vlnové délce 365 nm (UV_{365}) proběhla reakce jen³⁶ ze 70 %. Vzhledem k tomu, že dalším zdrojem $\cdot\text{OH}$ může být peroxid vodíku⁴³ vznikající v reakční směsi dvouelektronovým přenosem (rovnice (20)) nebo oxidací vody (rovnice (21)) (jeho tvorba byla prokázána např. v práci Baretta a spol.⁴³), byl jeho vliv na průběh degradace podroben detailnějšímu studiu.



Bylo zjištěno⁴⁴, že přidavek H_2O_2 v nižších množstvích významně snižuje rychlost degradace MTBE ve srovnání s TiO_2/UV procesem následkem reakcí peroxidu adsorbovaného na povrchu katalyzátoru s radikály $\cdot\text{OH}$ a h^+ . Při vyšších hodnotách ($> 0,15 \text{ g l}^{-1}$ při $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g l}^{-1}$) peroxid vodíku produkuje $\cdot\text{OH}$ (rovnice (22)) a zvyšuje degradaci MTBE. Toto zvýšení se však stává nevýznamným při koncentracích TiO_2 blízcích se optimálním hodnotám⁴⁴. Porovnání průběhu degradací MTBE za podmínek $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254}$ a $\text{TiO}_2/\text{UV}_{254}$ vedlo k závěru⁴⁷, že $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254}$ degradace nedosahuje účinnosti obou výše uvedených procesů, což se projevuje i v neúplné mineralizaci produktů.

Fotokatalyzovaná degradace MTBE probíhá snadněji v neutrálním než kyselém prostředí. To dokládá téměř dvojnásobně vyšší rychlostní konstanta získaná pro $\text{TiO}_2/\text{UV}_{350}$ (30 W m^{-2}) při pH 7 proti pH 3 v práci zaměřené na současnou dekontaminaci MTBE a Cr(VI) v odpadních vodách⁴⁶.

Zajímavou alternativou k UV zdrojům je sluneční záření. Jeho intenzita za slunečných dnů dosahuje⁴⁵ $2,9 \text{ mW cm}^{-2}$, za oblačných $1,6 \text{ mW cm}^{-2}$. V modelových vodných roztocích obsahujících MTBE ($100-925 \mu\text{g l}^{-1}$) a suspenzi TiO_2 ($0,05 \text{ g l}^{-1}$) dochází za vystavení slunečnímu světlu k rozkladu MTBE, jehož rozsah při $100 \mu\text{g l}^{-1}$ byl po 5 h 99,8 %, při $925 \mu\text{g l}^{-1}$ jen 59,2 %. Přidavek malého množství H_2O_2 ($0,032-0,064 \text{ mmol l}^{-1}$) zvyšoval degradaci jen při vyšších koncentracích MTBE.

Při aplikaci této metody na remediaci reálných vzorků podzemní vody byly přítomné aromatické uhlovodíky (benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny) degradovány řádově rychleji než MTBE. Navíc, rozpustné kovy (např. Fe^{2+} , Cl^- a O_2 snižovaly fotoaktivitu TiO_2 .

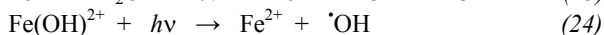
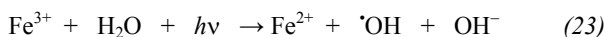
Přestože ve srovnání s TiO_2/UV procesem byla rychlost degradace MTBE o tři řády nižší⁴⁵, mohlo by sluneční záření být efektivní pro odstranění nízkých koncentrací MTBE. Pro remediaci přírodních vod by však bylo nutné⁴⁵ provést jejich úpravu filtrací a nastavením pH, případně přidavkem malého množství peroxidu vodíku.

Snaha využít TiO_2/UV k částečnému snížení obsahu polutantů a tak usnadnit biologické čištění nevedla³⁶ k cíli, neboť podobně jako při použití $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ procesu (kap. 3.1.) došlo ke snížení biodegradability ve srovnání s původním vzorkem odpadní vody.

3.4. Foto-Fentonova reakce

Ozařování vodných roztoků organických látek UV světlem za přítomnosti Fentonova činidla ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$, kap. 2.2.) zvyšuje účinnost jejich degradace. Důvodem je zvýšená tvorba radikálů $\cdot\text{OH}$ fotolýzou H_2O_2 (rovnice (10)) i fotoredukce Fe^{3+} iontů (rovnice (23)) vznikajících při tvorbě radikálů $\cdot\text{OH}$ z Fentonova činidla (rovnice (2)) a obnově Fe^{2+} iontů (další zdrojem hydroxylradikálů je

fotolýza⁴⁸ $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, rovnice (24)).



Příznivý vliv fotoasistované Fentonovy reakce byl prokázán např. při studiu dekontaminace vzorku průmyslové odpadní vody obsahující řadu polutantů (chlorované uhlovodíky, aromáty a MTBE), charakterizované celkovým obsahem organického uhlíku (TOC) = 450 mg l⁻¹, za použití UV zdroje o vlnové délce 254 nm a výkonu 75 W umístěného koncentricky ve válcovém reaktoru⁴⁸. S homogenním Fentonovým činidlem ($[\text{Fe}^{2+}] = 30 \text{ mg l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ g l}^{-1}$) bylo za 2 h bez ozařování dosaženo cca 10% úbytku TOC, zatímco při ozařování byl úbytek třikrát vyšší. Nízký rozsah degradace dosažený s homogenním systémem byl podnětem k jeho heterogenizaci zakotvením Fe^{3+} iontů na tkaninách z křemíkatých⁴⁸ a uhlíkatých vláken⁴⁹. Průběh dekontaminace se v obou případech lišil od homogenního provedení tím, že degradace probíhala i při pH 7 (i když vyšších rychlostí bylo dosaženo snížením pH roztoku na hodnotu 3 nalezenou jako optimální pro homogenní systém, viz kap. 2.2.). Nespornou výhodou byla vysoká stabilita obou imobilizovaných katalyzátorů. Ty bylo možné používat bez ztráty aktivity po dobu několika měsíců. Rychlost degradace polutantů byla závislá na teplotě a pro počáteční fázi a oblast teplot 40–70 °C ji bylo možné popsat⁴⁹ Arrheniovým vztahem a aktivační energií $E_a = 17,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Stojí za zmínku, že přes nízký obsah MTBE (1,2 µg l⁻¹) ve srovnání s ostatními polutanty (celkem více než 1200 mg l⁻¹) docházelo k jeho degradaci. Malé změny v TOC i při dlouhodobější recirkulaci polutantů reaktorem však zřejmě vylučují tuto metodu jako konečnou pro zpracování odpadních vod. Na druhé straně úbytek TOC je doprovázen zvýšenou biologickou odbouratelností produktů degradace^{48,49}, což by mohlo být příznivé v případě použití této cesty pro úpravu odpadních vod před jejich biologickým čištěním.

3.5. Sonolýza

Příznivé výsledky získané při použití ultrazvuku pro dekontaminaci vod znečištěných řadou organických polutantů vedly k ověření^{47,50–55} jeho účinnosti i pro odstranění MTBE. Bylo zjištěno, že sonolýza MTBE ve vodných roztocích nasycených kyslíkem je kineticky reakcí pseudoprvního řádu. Její rychlost klesá^{50,51,55} s rostoucí koncentrací MTBE a vzrůstá s rostoucí teplotou a výkonem generátoru ultrazvuku^{50,55} (do 250 W l⁻¹). Závislost na frekvenci závisí podle některých autorů na typu generátoru ultrazvuku⁵²: při stejném výkonu a za použití multifrekvenčního generátoru téměř nezávisela na frekvenci v rozmezí 200 až 620 kHz, zatímco s monofrekvenčním zdrojem byla degradace příliš pomalá při frekvencích nižších než 400 kHz.

Nasycení roztoku ozonem urychluje^{51,54} degradaci, výrazněji při vyšších počátečních koncentracích MTBE (0,01–1 mmol l⁻¹). Podstatného zkrácení reakční doby

a úplné degradace MTBE bylo dosaženo⁵⁴ při sonolýze v přítomnosti směsi O₃/H₂O₂. Podobný efekt má i přidavek peroxidisíranových iontů⁵⁵.

Primárními produkty sonolýzy jsou TBF, TBA, MAC a AC. V dosud jediném případě však byly jako hlavní produkty nalezeny methan, ethan, ethen a propen⁵², což svědčí o tom, že za daných podmínek (300–800 kHz, < 5 W cm⁻², 25 °C) je hlavním procesem pyrolýza MTBE v kavitačních bublinách, na rozdíl od výše uvedených degradací vyvolaných $\cdot\text{OH}$ (viz např. cit.⁵⁵).

Ultrazvuk byl využit místo UV záření při degradacích Fentonovým činidlem⁵⁵ a fotokatalýze⁴⁷ TiO₂. V prvním případě bylo dosaženo úplné degradace MTBE s více než 98% odstraněním TBF a AC za příznivých reakčních podmínek ($[\text{MTBE}] = 0,2 \text{ mmol l}^{-1}$, pH 3, $[\text{Fe}^{2+}] = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mmol l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$, 25 °C, 3 h).

V druhém případě byl ultrazvuk aplikován při fotolýze H₂O₂ katalyzované TiO₂. Bylo zjištěno, že dochází k synergickému efektu mezi sonolýzou a fotolýzou, což vede k urychlení degradace⁴⁷. Ta je z hlediska reakční doby a energetické náročnosti neúčinnější při fotolýze UV světlem o vlnové délce 245 nm. I za těchto optimálních podmínek však nebylo dosaženo úplné mineralizace MTBE.

4. Závěr

Účinnost většiny oxidačních metod popsaných v předchozích kapitolách byla posuzována na modelových vodných roztocích MTBE a v laboratorním měřítku. Toto studium přineslo cenné poznatky o vlivu reakčních parametrů na průběh jednotlivých procesů (kinetiku reakce, mechanismus vzniku produktů a jejich degradace, stupeň mineralizace) a omezujících faktorech spojených se zánikem reaktivních radikálových intermediátů (především $\cdot\text{OH}$) interakcí se zhášeči radikálů (např. HCO₃²⁻, CO₃²⁻, Br⁻ a dalších) či rekombinačními procesy. Degradace MTBE v reálných vzorcích vod navíc prokázaly závislost jejího průběhu na kvalitě vody (množství a druhu organických polutantů jako jsou aromatické a chlorované uhlovodíky, huminové kyseliny a další organický materiál, alkalitě vody, přítomnosti iontů některých kovů, zvláště Fe a Mn), s významnějším vlivem těchto faktorů u fotochemických procesů.

Dosud jen oxidace systémem O₃/H₂O₂ (kap. 2.1.) a fotolýza H₂O₂ (kap. 3.1.) byly posouzeny i z ekonomického hlediska a porovnány s konvenčními remediačními postupy – adsorpcí MTBE na aktivním uhlí, stripováním vzduchem (aerací) a obvyklou ozonizací^{39,56,57}. Výsledky získané s řadou reálných vod lišících se svým složením (říční, podpovrchová a podzemní voda, voda ze zdroje pitné vody) na mobilních³⁹ i stacionárních průtokových čistírenských reaktorech⁵⁷ prokázaly, že obě metody účinně odstraňují MTBE a jsou ekonomicky příznivé zejména při nízkém COD (< 61 mg l⁻¹) a alkalitě čištěné vody (< 430 mg l⁻¹ vyjádřeno jako koncentrace CaCO₃).

Závěrem lze poznamenat, že přes v předchozích kapitolách uvedené omezující faktory, zůstávají oxidační procesy technicky i ekonomicky zajímavou cestou remediací roztoků kontaminovaných MTBE a podle autorů článku si zaslouží další pozornosti.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za finanční podporu této práce (projekt 104/05/2637).

Seznam použitých zkratk

AC	aceton
ETBE	<i>tert</i> -butylethylether
HiBA	2-hydroxy-2-methylpropanal
MA	methylacetát
MMP	2-methoxy-2-methylpropanal
MTBE	<i>tert</i> -butylmethylether
TBA	<i>tert</i> -butanol
TBF	<i>tert</i> -butylformiát
COD	chemická spotřeba kyslíku [mg l^{-1}]
TOC	celkový organický uhlík [mg l^{-1}]

LITERATURA

- Vošahlíková M., Pazlarová J., Demnerová K.: Chem. Listy 98, 903 (2004).
- Levitz P., VanDamme H., Kerovis D.: J. Phys. Chem. 88, 2228 (1984).
- Robbins G. A., Wang S., Stuart J. D.: Anal. Chem. 65, 3113 (1993).
- Jacobs J., Guertin J., Herron C.: *MTBE: Effect on Soil and Groundwater Resources*. Lewis Publishers, London 2001.
- Acero J. L., Haderlein S. B., Schmidt T. C., Suter M. J. F., Von Guten U.: Environ. Sci. Technol. 35, 4252 (2001).
- Graham J. L., Striebich R., Patterson C. L., Krisnman E. R., Haught R. C.: Chemosphere 54, 1011 (2004).
- Mitani M. M., Keller A. A., Bunton C. A., Rinker R. G., Sammolindall O. C.: J. Hazard. Mat. B89, 197 (2002).
- Liang S., Palencia L. S., Yates R. S., Davis M. K., Bruno J. M., Wolfe R. L.: J. Am. Water Works Assoc. 91, 104 (1999).
- Prousek J.: Chem. Listy 90, 229 (1996).
- Freshour A. R., Mawhinney S., Bhattacharyya D.: Water Res. 30, 1949 (1996).
- Kasprzyk-Hordern B., Andrzejewski P., Dabrowska A., Czazczyk K., Nawrocki J.: Appl. Catal. B: Environ. 51, 51 (2004).
- Glaze W. H., Kang J. W.: Ing. Eng. Chem. Res. 28, 1580 (1989).
- Baus C., Sacher F., Brauch H.-J.: Ozone Sci. Eng. 1, 27 (2005).
- Vel Leitner N. K., Papalhou A.-L., Croue J.-P., Peyrot J., Doré M.: Ozone Sci. Eng. 16, 41 (1994).
- Safarzadeh-Amiri A.: Ozone Sci. Eng. 24, 55 (2002).
- Safarzadeh-Amiri A.: Wat. Res. 35, 3706 (2001).
- Prousek J.: Chem. Listy 89, 11 (1995).
- Burbano A. A., Dionysiou D. D., Richardson T. L., Suidan M. T.: J. Environ. Eng. –ASCE 128, 799 (2002).
- Xu X. R., Zhao Z. Y., Li X. Y., Gu J. D.: Chemosphere 55, 73 (2004).
- Xu X. R., Gu J. D.: Microchem. J. 77, 71 (2004).
- Al Ananzeh N., Bergendahl J. A., Thompson R. W.: Environ. Chem. 3, 40 (2006).
- Yeh C. K., Novak J. T.: Water Environ. Res. 67, 828 (1995).
- Bergendahl J. A., Thies T. P.: Wat. Res. 38, 327 (2004).
- Huling S. G., Jones P. K., Ela W. P., Arnold R. G.: Wat. Res. 39, 2145 (2005).
- Khalil L. B., Borgis B. S., Tawfik T. A. M.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 76, 1132 (2001).
- Kimura M., Miyamoto I.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 67, 2357 (1994).
- Georgi A., Kopinke F. D.: Appl. Catal., B 58, 9 (2005).
- Clesceri L. S., Greenberg A. E., Eaton A. D.: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20 vyd.) APHA, New York 1998.
- Huang K. C., Couttenye R. A., Hoag G. E.: Chemosphere 49, 413 (2002).
- Walton J., Labine P., Reuides A., v knize: *The Chemistry of Permanganate in Degradative Oxidations* (Eckenfelder W. W., Bowers A. R., Roth J. A., ed.), str. 205. Technomic Publishing Co., Basel 1991.
- Damm J. H., Hardacre C., Kalin R. M., Walsh K. P.: Wat. Res. 36, 3638 (2002).
- Waldemer R., Tratnyek P. G.: Environ. Sci. Technol. 40, 1055 (2006).
- Prousek J.: Chem. Listy 90, 307 (1996).
- Stefan M. I., Mack J., Bolton J. R.: Environ. Sci. Technol. 34, 650 (2000).
- Chang P. B. L., Young T. M.: Wat. Res. 34, 2233 (2000).
- Asadi A., Mehrvar M.: Int. J. Photoenergy 2006, 1.
- Cater S. R., Stefan M. I., Bolton J. R., Safarzadeh-Amiri A.: Environ. Sci. Technol. 34, 659 (2000).
- Zang Y., Farnood R.: Chem. Eng. Sci. 60, 1641 (2005).
- Sutherland J., Adams C., Kekobad J.: Wat. Res. 38, 193 (2004).
- Safarzadeh-Amiri A.: Wat. Res. 35, 3706 (2001).
- Garoma T., Tyrol M. D.: J. Environ. Eng. Div. (Am. Soc. Civ. Eng.) 132, 1404 (2006).
- Daneshvar D. D., Salari D., Khataee A. R.: J. Photochem. Photobiol., A 157, 111 (2003).
- Barreto R. D., Gray K. A., Anders K.: Wat. Res. 29, 1243 (1995).
- Zang Y., Farnood R.: Top. Catal. 37, 91 (2006).
- Sahle-Demessie E., Enriquez J., Gusta G.: Wat. Environ. Res. 74, 122 (2002).
- Xu X. R., Li H. B., Gu J. D.: Chemosphere 63, 254

- (2006).
47. Bertelli M., Selli E.: Appl. Catal., B 52, 205 (2004).
 48. Bozzi A., Yuranova T., Mielczarski E., Mielczarski J., Buffat P. A., Lais P., Kiwi J.: Appl. Catal., B 42, 289 (2002).
 49. Bozzi A., Yuranova T., Lais P., Kiwi J.: Wat. Res. 39, 1441 (2005).
 50. Kang J. W., Hung H. M., Lin A., Hoffmann M. R.: Environ. Sci. Technol. 33, 3199 (1999).
 51. Kang J. W., Hoffmann M. R.: Environ. Sci. Technol. 32, 3194 (1998).
 52. Ondruschka B., Lifka J., Hoffmann J.: Chem. Eng. Technol. 23, 588 (2000).
 53. Kim D. K., O'Shea K. E., Cooper W. J.: J. Environ. Eng. Div. (Am. Soc. Civ. Eng.) 128, 806 (2002).
 54. Lifka J., Ondruschka B.: Chem. Ing. Tech. 74, 290 (2002).
 55. Neppolian B., Jung H., Choi H., Lee J. H., Kang J.-W.: Wat. Res. 36, 4699 (2002).
 56. Keller A. A., Sandall O. C., Rinker R. G., Mitani M. M.: Ground Water Monit. Rem. 20, 114 (2000).
 57. Baus C., Sacher F., Fleky M., Brauch H. J.: Acta Hydrochim. Hydrobiol. 33, 118 (2005).

J. Heftlejš, S. Šabata, and G. Kuncová (*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Degradation of *tert*-Butyl Methyl Ether (MTBE) by Oxidation Processes**

Degradation of aqueous MTBE solutions by advanced oxidation processes are reviewed. The processes are based on the formation of reactive intermediates, in particular $\cdot\text{OH}$ radicals, which readily react with organic compounds. The processes discussed are the oxidation of MTBE with O_3 or $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, the Fenton reagent, potassium permanganate and potassium peroxodisulfate. Photochemical processes include UV photolysis with H_2O_2 and O_3 , photocatalytic $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidation, photo-Fenton reaction, and sonolysis. Recent studies provide additional information on the course of the above processes and factors determining their efficiency (process parameters, effects of contaminants such as aromatic and chlorinated compounds and radical scavengers). A technological and economical comparison of the $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ oxidations with conventional methods (air stripping and carbon adsorption) groundwater decontamination is presented and discussed.

Ústav imunologie Lékařská fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci

přijme chemika na **optimalizaci podmínek purifikace rekombinantních proteinů** pomocí afinitní a iontové výměnné chromatografie a **optimalizaci podmínek jejich dlouhodobého uchování**.

Požadujeme **vysoké pracovní nasazení, schopnost samostatné a kreativní práce**.

Vzdělání: **VŠ odpovídající specializace**

Jazykové znalosti: **AJ**

Nabízíme finanční ohodnocení odpovídající dosaženým výsledkům, pružnou pracovní dobu a možnost prezentace dosažených výsledků na mezinárodní úrovni.

Kontakt: Milan Raška, Ph.D., Ústav Imunologie, Lékařská fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, e-mail: raskamil@uab.edu; tel: 774 907 891, 585 632 752
