



INSTITUTE OF CHEMICAL  
PROCESS FUNDAMENTALS  
OF THE ASCR

# BAŽANTOVA KONFERENCE DOKTORANDŮ

# 2013

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha

Editor © Magdalena Bendová a Zdeněk Wagner, 2013

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.  
Praha 2013

ISBN 978-80-86186-46-7

## OBSAH

Modelování růstu nanočástic v laminární průtočné komoře <i>Mgr. Lenka Škrabalová</i> . . . . .	5
Matematické modelování chování aerosolů v reálném čase <i>Mgr. Jan Pušman</i> . . . . .	7
Charakterizace organického aerosolu pomocí ME-2 faktorové analýzy <i>Ing. Otakar Makeš</i> . . . . .	9
Fyzikálně-chemický popis chirálních iontových kapalin, jejich využití a dopad na životní prostředí <i>Ing. Adéla Andresová</i> . . . . .	11
Continuous hydrogenation of 2-methylpropene on Pt catalyst in the high-temperature microreactor for kinetic studies <i>Ing. Zuzana Vajglová</i> . . . . .	13
Fotodegradace 4-chlorofenolu v kontinuálním mikro fotoreaktoru <i>Ing. Magdalena Drhová</i> . . . . .	15
Microreactors for studying enantioselective reactions <i>Ing. Jana Pavlorková</i> . . . . .	17
Preparation of thin layers of ferromagnetic semiconductors <i>Ing. Martin Kostejn</i> . . . . .	18
CVD assisted preparation of nanonstructured materials <i>Ing. Lubomír Krabáč</i> . . . . .	19
Fluidní spalování uhlí a alternativních paliv <i>Ing. Tomáš Durda</i> . . . . .	20
Kombinované foto- a elektrochemické zpracování odpadních vod <i>Ing. Pavel Krystýník</i> . . . . .	24
Degradace 17 $\alpha$ -ethynylestradiolu ve dvou typech fotokatalytických reaktorů <i>Ing. Lucie Spáčilová</i> . . . . .	26
Synthesis of carbo- and heterohelicenes by photocyclisation for exploitation in chiral separation techniques <i>Martin Bernard MSc.</i> . . . . .	28
Optické senzory pro biotechnologie a potravinářský průmysl <i>Mgr. Lucie Maixnerová</i> . . . . .	30
Vysokotlaká extrakce biologicky aktivních přírodních látek <i>Ing. Zdeňka Machalová</i> . . . . .	32

Superkritická extrakce a frakcionace těkavých látek z listů eukalyptu ( <i>Eucalyptus grandis</i> L.)	
<i>Ing. Martin Tópiar</i> . . . . .	34
Modelování detekce Hg <sup>2+</sup> v mořské vodě pomocí biosenzoru <i>E.coli</i> ARL1	
<i>Mgr. Solovyev Andrey</i> . . . . .	36

# Modelování růstu nanočástic v laminární průtočné komoře

*Doktorand: Mgr. Lenka Škrabalová*  
*Školitel: Ing. Vladimír Ždímal, Dr.*

Měření rychlosti homogenní nukleace kyseliny sírové a vody a růstu vzniklých částic bylo provedeno v laminární průtočné komoře. Experimenty se zaměřily především na zkoumání vlivu experimentálních podmínek (nukleační teplota, relativní vlhkost, doba zdržení reaguující směsi v komoře, koncentrace kyseliny sírové) na zjištěné rychlosti růstu nanočástic vzniklých v komoře. Růst těchto částic byl následně modelován pomocí bezrozměrného modelu. Vzhledem k přítomnosti stopového množství různých nečistot v reaguující směsi byla v modelu předpokládána ternární nukleace kyseliny sírové, vody a amoniaku. Protože během experimentu nebylo možné přímo měřit koncentraci amoniaku v průtočné komoře, nebylo ani možné určit přibližné chemické složení částic a proto model uvažoval růst částic se třemi rozdílnými poměry  $H_2SO_4/NH_3$ : 1) částice složené pouze z kyseliny sírové a vody; 2) částice částečně zneutralizované –  $(NH_4)HSO_4$ ; 3) částice zcela zneutralizované –  $(NH_4)_2SO_4$ . Kvantitativní popis růstu částic byl určen z bilance látkového toku na částici a z částice za použití Fuchs-Sutuginových rovnic [1]

$$I_{SA} = 2\pi d_p D_{SA} FS(\alpha, Kn)(C_{SA} - C_{SA,sat})$$

$$FS(\alpha, Kn) = \frac{1 + Kn}{1 + 0,337Kn + \left(\frac{1,33}{\alpha}\right)(1 + Kn)Kn}$$

$$Kn = \frac{6D_{SA}}{c_{SA}d_p}$$

kde  $I_{SA}$  je molekulární tok kyseliny sírové na částici (počet molekul/s),  $d_p$  je průměr částice (m),  $D_{SA}$  je difúzní koeficient kyseliny sírové ( $m^2/s$ ),  $FS$  je Fuchs-Sutuginův korekční faktor,  $\alpha$  je koeficient přizpůsobení hmoty (mass accommodation coefficient) kyseliny sírové,  $Kn$  je Knudsenovo číslo (poměr střední volné dráhy molekul páry a průměru částice),  $C_{SA}$  je molekulární koncentrace kyseliny sírové ( $m^{-3}$ ),

$C_{SA,sat}$  je molekulární koncentrace kyseliny sírové při tlaku nasycených par ( $\text{m}^{-3}$ ) a  $c_{SA}$  střední molekulární rychlost molekul kyseliny sírové ( $\text{m/s}$ ). Následně byla vypočítána rychlost růstu částic během experimentu za použití rovnice

$$GR = \frac{d_p - d_{init}}{t_{exp}}$$

kde  $d_p$  je průměr částice,  $d_{init}$  je počáteční průměr částice a  $t_{exp}$  je doba zdržení reagující směsi v průtočné komoře. Nejlepší shoda modelovaných dat s experimentálními rychlostmi růstu byla nalezena pro růst částic obsahujících  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Toto zjištění potvrzuje domněnku, že  $\text{NH}_3$  přispívá k vyšším rychlostem růstu aerosolových částic vzniklých během atmosferických nukleací.

#### *Literatura*

1. Fuchs, N. A. and Sutugin, A. G.: Highly Dispersed Aerosols, Butterworth-Heinemann, Newton Mass., 1970.

# Matematické modelování chování aerosolů v reálném čase

*Doktorand: Mgr. Jan Pušman  
Školitel: Ing. Vladimír Ždímal, Dr.*

Matematické a počítačové modelování aerosolů nachází uplatnění v širokém spektru aplikací od atmosférické fyziky a chemie, ochranu životního prostředí přes jadernou bezpečnost po průmyslové aplikace jako je např. produkce nanomateriálů. Následující příspěvek sleduje dva cíle. Prezentovat bližší aspekty matematického modelování aerosolů jako subdisciplíny mechaniky kontinua. Dlouhodobějším cílem autorů je vytvoření nového řešiče dynamiky aerosolu na platformě OpenFOAM. OpenFOAM je volně šiřitelný (ve smyslu všeobecné veřejné licence GNU) soubor CFD knihoven napsaných v jazyce C++. Toto řešení plně implementuje myšlenky objektově orientovaného programování a umožňuje pracovat s vysokoúrovňovou syntaxí kódu, která je velmi blízko konvenční notaci parciálních diferenciálních [1]. Výchozím bodem našeho popisu jsou bilance hmoty, energie a hybnosti. Ústřední roli v matematickém popisu chování dispergované fáze hraje obecná dynamická rovnice (General Dynamic Equation, GDE) [2]. Matematická formulace kompletní úlohy uvažuje nestlačitelný Navierův-Stokesův-Fourierův systém svázaný s evoluční rovnicí (1) řídící vývoj velikostního rozdělení aerosolů a zahrnuje popis fyzikálně chemických procesů koagulace, kondenzace, vypařování a nukleace.

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\mathbf{x}, t, v)}{\partial t} + \operatorname{div}[n(\mathbf{x}, t, v) \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)] - \operatorname{div}[D \nabla n(\mathbf{x}, t, v)] &= \\ &= \operatorname{div}[n(\mathbf{x}, t, v) \mathbf{c}(\mathbf{x}, t)] - \frac{\partial}{\partial v}[G(v) n(\mathbf{x}, t, v)] + \\ &+ \frac{1}{2} \int_0^v K(v-v', v') n(v-v', t) n(v', t) dv' - \\ &- n \int_0^\infty K(v', v) n(v', t) dv' + s(\mathbf{x}, t, v) - r(\mathbf{x}, t, v). \quad (1) \end{aligned}$$

Význam použitých symbolů:  $n$  – funkce popisující rozdělení velikosti částic,  $\mathbf{x}$  – kartézské souřadnice,  $t$  – čas,  $v$  – parametr odpovídající

velikosti částice,  $u$  – rychlost disperzní fáze,  $c$  – externí silové pole,  $D$  – difuzní koeficient,  $G$  – koeficient růstu částic,  $K$  – koagulační kernel,  $s$  – zdroje,  $r$  – ztráty.

Obecná dynamická rovnice byla pro potřeby numerického řešení přeformulována na úlohu obsahující pouze transportní rovnice pro váhy a uzly kvadraturní formule. V současnosti je naprogramován řešič pro případ, kdy se v Obecné dynamické rovnici (a tedy i v transportních rovnicích pro váhy a uzly kvadraturní formule) omezíme jen na některé členy. Vyvíjený řešič je využit k realizaci numerického řešení pro konkrétní úlohu na omezené oblasti – 2D kanál.

#### *Literatura*

1. S. K. Friedlander. *Smoke, dust and haze: Fundamentals of aerosol behavior*. 1977.
2. H. G. Weller, G. Tabor, H. Jasak, and C. Fureby. A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques. *Computers in physics*, 12:620, 1998.



# Charakterizace organického aerosolu pomocí ME-2 faktorové analýzy

*Doktorand: Ing. Otakar Makeš  
Školitel: Ing. Jaroslav Schwarz, CSc.*

V průběhu šesti týdnů června a července 2012 proběhla v Praze v Suchdole měřící kampaň zaměřená na charakterizaci atmosférického aerosolu v reálném čase. Pomocí aerosolového hmotnostního spektrometru (C-ToF AMS, Aerodyne) byla získána data s vysokým časovým rozlišením (1 min) obsahující informace o velikostním i chemickém složení aerosolových částic menších než 1  $\mu\text{m}$ . Získaná data popisující organickou složku aerosolu byla zpracována pomocí Multilinear Engine (ME-2) algoritmu (Paatero, 1999) a analyzována nově vyvinutým rozhraním poskytovaným Paul Scherrer Institutem (PSI) (Canonaco et al., In prep.). V tomto abstraktu jsou prezentovány předběžné výsledky analýzy.

Prvním krokem bylo provedení faktorové analýzy metodou PMF (positive matrix factorization) na datech organického aerosolu (OA). Z výsledků této analýzy vyplynulo, že mezi pravděpodobné hlavní zdroje OA patří neoxidované organické aerosoly (HOA), oxidované organické aerosoly (OOA) a aerosoly vznikající při pálení biomasy (BBOA). Identifikované PMF faktory (faktorové profily) byly porovnávány s aerosolovými i plynnými tracersy (např: NO, O<sub>3</sub>, CO) z ostatních přístrojů zapojených do měřící kampaně.

Ve druhém kroku byly PMF faktory porovnány s referenčními hmotovými spektry typickými pro jednotlivé typy aerosolu a analyzovány pomocí Chemical Mass Balance (CMB) metody. Z analýz bylo zjištěno, že čtyřfaktorové řešení získané z PMF vysvětluje více než 95% rozptylu analyzovaných dat.

V dalším kroku mohou být na řešení získané pomocí PMF a CMB přístupů použity techniky omezující rotaci řešení. V tomto případě byla na čtyřfaktorové řešení použita metoda  $a$ -value (Lanz *et al.* 2007), která může být považována za kombinaci přístupů PMF a CMB. Každému ze čtyř faktorů byla přiřazena  $a$ -value a externí faktorový profil (referenční spektrum typické pro určitý způsob vzniku aerosolu). Hodnota  $a$ -value určuje rozsah, ve kterém se smí výstupní faktorový profil lišit od vstupního faktorového profilu. ME-2 modelem byly identifikovány tyto čtyři faktory: HOA faktor ( $a$ -val = 0,3) související

převážně s emisemi z automobilové dopravy, BBOA faktor ( $a$ -val = 0,5) a dva typy oxidovaných organických aerosolů (OOA I a OOA II). OOA I ( $a$ -val = 0,9) bývá nejčastěji interpretován jako aerosol se stářím minimálně v řádu hodin s nízkou těkavostí. Naproti tomu denní trendy OOA II ( $a$ -val = 0,9) vykazují maxima v nočních hodinách a vysokou zápornou korelaci s teplotou. Proto můžeme předpokládat, že OOA II faktor reprezentuje těkavou složku OOA.

#### *Literatura*

Canonaco F, et al. A newly developed interface for analyzing generalized Multilinear engine (ME-2) results: An example on aerosol mass spectrometer data over several months, in prep.

Lanz VA, et al. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modeling of aerosol mass spectra. Atmos Chem Phys. 2007; 7:1503–1522.

Paatero, P. The multilinear engine – a table-driven least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model. J Comput Graph Stat. 1999;8:854–888.

# Fyzikálně-chemický popis chirálních iontových kapalin, jejich využití a dopad na životní prostředí

*Doktorand: Ing. Adéla Andresová  
Školitel: Ing. Magdalena Bendová, Ph.D.*

Iontové kapaliny (ILs) mají v současné době využití v mnoha odvětvích chemie, ale také ve strojírenství, elektrotechnice a dalších oborech [1]. V oblasti chemie v poslední době roste zájem o povrchově aktivní iontové kapaliny (SAILs) s dlouhými řetězci, které vykazují lepší povrchovou aktivitu [2]. Tyto organické soli našly také uplatnění jako náhrada za klasická rozpouštědla nebo jako přímý katalyzátor v oblasti organické chemie [3], jako reakční systémy při enantioselektivních reakcích [4], anebo jako součást biokatalytických transformací a enzymatických reakcí [5]. Využívají se v celé řadě organických syntéz a rovněž se prosazují v různých analytických technikách, jako jsou např. extrakce, chromatografie a hmotnostní spektrometrie [6].

V poslední době se značně rozvíjí syntéza chirálních iontových kapalin (CILs) a jejich výsadní uplatnění v oblasti heterogenní katalýzy, Diels-Alderových reakcí, Michaelových adicí a Baylis-Hillmanovy syntézy [7]. CILs nabízí zásadní alternativu pro heterogenní katalýzu, především pro stereoselektivní hydrogenace. Jsou součástí moderních systémů, jež mají variabilní fázové chování, odhalují možnosti syntézy opticky čistých aktivních látek a podporují vývoj syntetických postupů šetrnějších k životnímu prostředí. Vlivem drobných změn v jejich struktuře je lze účinněji optimalizovat pro dané reakční systémy. Tyto látky jsou rovněž důležité pro vývoj, ověřování a predikci termodynamických modelů. Pro návrh účinné aplikace CILs je nezbytná znalost celé řady vlastností těchto čistých látek, ale i jejich směsí.

Studie je zaměřena na charakterizaci termodynamických vlastností čistých CILs s menthoxymethyl substituentem a jejich směsí, které by mohly být použity jako reakční média a zdroj chiralilty ve stereoselektivních hydrogenacích, které jsou důležité pro farmaceutický průmysl. Jedna z předních vlastností chirálních iontových kapalin s menthoxymethyl substituentem jsou jejich antimikrobiální a antielektrostatické vlastnosti. Budou zkoumány termodynamické vlastnosti homologické řady 1-[(1*R*, 2*S*, 5*R*)-(–)-menthoxymethyl]-3-alkylimidazoliových solí

s bis(trifluoromethanesulfonyl)imidovým aniontem, kde u kationtu bude navázaným alkylem methyl-, butyl-, nonyl-, decyl- a dodecyl-. Zejména se bude zjišťovat hydrofobní či hydrofilní charakter látek a vliv struktury a délky alkylového řetězce na jejich vlastnosti. Z termodynamických vlastností čistých CILs budou stanoveny tepelné kapacity a index lomu. U směsí budou popsány fázové rovnováhy CIL + voda a CIL + 1-oktanol, rovnováha kapalina-kapalina ve vícesložkových systémech má podstatný význam pro průmyslové aplikace. Fázová rovnováha ve vícesložkových systémech s CIL má také značný význam pro posouzení toxicity, biologické rozložitelnosti a tendence k bioakumulaci. Z tohoto hlediska je klíčová vlastnost rozpustnost CIL a rozdělovací koeficient 1-oktanol/voda KOW užívaný k odhadu lipofility látky. Současné studie ukazují, že některé dnes běžně používané IIs jsou toxické a jejich toxicita se značně liší napříč trofickou úrovní ekosystému. Soudobý výzkum toxicity těchto látek je nedostatečný a nepostačující k odhadu potencionálního vlivu na životní prostředí.

K popisu čistých CILs, měření izobarické tepelné kapacity, bylo použito diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Rovnováha kapalina-kapalina v systému CIL + voda a CIL + 1-oktanol byla stanovena objemovou, zákalovou a přímou analytickou metodou s UV/VIS spektrofotometrickou detekcí.

První výsledky ukazují, že CIL1- s methylovou funkční skupinou je hydrofobní a lipofilní. Rozpustnost ve vodě při teplotě 293,15 K je  $2,1 \cdot 10^{-6}$  molárního zlomku, s rostoucí teplotou nepatrně stoupá a je přibližně pětkrát nižší, než rozpustnost v 1-oktanolu.

#### Literatura

1. Koddermann T., Wertz C., Heintz A., Ludwig R.: *Angewandte Chemie – International Edition*. 2006, 45 (22), 3697–3702.
2. Mahajan S., Sharma R., Mahajan R. K.: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013, 424, 96–104.
3. Wong W.-L., Wong K.-Y.: *Canadian Journal of Chemistry*. 2012, 90 (1), 1–16.
4. Shariati A., Sheldon R. A., Witkamp G. J., Peters C. J.: *Green Chemistry*. 2008, 10 (3), 342–346.
5. Illanes A., Cauerrhff A., Wilson L., Guillermo R. C.: *Bioresource Technology*. 2012, 115, 48–57.
6. Joshi M. D., Anderson J. L.: *RSC Advances*. 2012, 2 (13), 5470–5484.
7. Schulz, P. S.; Schneiders, K.; Wasserscheid, P.: *Tetrahedron Asymmetry*. 2009, 20 (21), 2479–2481.

# Continuous hydrogenation of 2-methylpropene on Pt catalyst in the high-temperature microreactor for kinetic studies

*Student: Ing. Zuzana Vajglová*

*Supervisor: Ing. Vladimír Jiříčný, CSc.*

*Supervisor–specialist: Ing. Petr Stavárek, Ph.D.*

In recent years, research and development of microreactor technology has expanded into many different fields of chemical processes. The reason of this expansion is the possibility of process intensification together with safe operation even for production of hazardous chemicals. Microreactors have a potential for process design with reduction in investment and energy costs and substantial reduction in size of the chemical unit. In the development phase, the heterogeneous catalytic processes which can require high pressures and temperatures places high demands also on the laboratory equipment. The reactor suitable to withstand such conditions has to provide also a precise control of the operating conditions, safe handling and good flexibility.

The study aims to investigate the intrinsic kinetics of hydrogenation of C<sub>4</sub> aliphatic alkenes from Light Pyrolysis Gas (LPG). As a model reaction the hydrogenation of gaseous 2-methylpropene (2-MP) was selected in order to develop the methodology for kinetic data collection and evaluation. As a suitable tool the packed bed reactor (up to 600 °C and 100 bars) newly developed by Ehrfeld (BTS, Germany) which fits the micro modular system (MMRS) has been successfully employed.

The reaction hydrogenation experiments are performed in temperature range from 100 to 120 °C and pressure range from 10 to 20 bar over pressure. The 2-methylpropene flow rates were 1.5–247.7 Nml/min; the hydrogen is fed in various molar excess with respect to double bonds. Weight hourly space velocity (WHSV) expressed in terms of gram of 2-methylpropene introduced into the reactor per hour and gram of catalyst ranges from 0.5 to 744 [g(2-MP)/g(cat)/h]. The composition of the product stream at the reactor outlet is analyzed on-line by a gas chromatograph.

The microreactor showed stable, reliable and robust operation during the catalyst reduction in-situ (up to 350 °C, 20 bar H<sub>2</sub>) and also during the 2-methylpropene hydrogenation tests which consisted of

several hours of continuous operation each. 2- methylpropene conversion reached usually very high values ( $> 95\%$ ) even at high space velocities (WHSV = 38). A decrease of the conversion (to 70 %) was observed at extremely high space velocities (WHSV = 744). Development of the methodology for kinetic data collection as well as an assessment of possible mass transfer limitations will be presented.

#### *Acknowledgement*

The publication was supported by the UniCRE project, funded by the EU Structural Funds and the state budget of the Czech Republic.

# Fotodegradace 4-chlorofenolu v kontinuálním mikro fotoreaktoru

*Doktorand: Ing. Magdalena Drbová*  
*Školitel: Prof. Ing. Jiří Hanika, DrSc.*  
*Školitel specialista: Ing. Jiří Křížšál, PhD.*

Kontinuální mikroreaktory patří v posledních letech k rychle se rozvíjejícím oborům chemie. V porovnání hlavně s konvenčními vsádkovými reaktory mají mikroreaktory mnohem větší specifický povrch, který umožňuje velmi rychlou výměnu tepla a přenos hmoty, a také nastavení přesně definovaných podmínek reakce. Tato skutečnost je způsobena tím, že jeden z jejich vnitřních rozměrů je obvykle menší než 1 mm a umožňuje tak dosažení produktu s vysokou kvalitou [1].

Fotochemické reakce jsou reakce indukované molekulou v excitovaném stavu po absorpci světla vhodné vlnové délky. Spojení fotochemie a kontinuálních mikroreaktorů úspěšně kombinuje výhody obou zmíněných oborů. Tenká vrstva proudící reakční směsi mikro fotoreaktorem dovoluje efektivní a homogenní osvit celého reakčního objemu (podle Lambert-Beerova zákona) [2].

Jako modelová reakce pro experimenty byla zvolena fotodegradace 4-chlorofenolu (4-CP). Chlorfenoly jsou vodními polutanty, které se dostávají do životního prostředí například z pesticidů nebo při výrobě papíru. Jelikož chlorfenoly mohou být i prekurzory polychlorovaných dibenzodioxinů, je jejich odbourávání ve středu zájmu.

Experimenty probíhaly v optické lavici se zabudovaným mikro fotoreaktorem. Jako zdroj světelného záření byla použita vysokotlaká rtuťová výbojka. Za ní byl umístěn chladicí vodní filtr, který zachycoval nežádoucí infračervené záření. Pak následoval optický filtr a mikro fotoreaktor s variabilně nastavitelnou tloušťkou štěrbin, která vymezovala reakční prostor. Reakce byla katalyzovaná sulfonovaným ftalocyaninem zinku, fotosenzitizátorem, který po ozáření generuje singletní kyslík. Tento kyslík je vysoce reaktivní a oxiduje nežádoucí 4-CP.

Degradace 4-CP byla zkoumána při různých podmínkách. Během práce byl použit monochromatický (670 nm) i polychromatický filtr (> 400 nm). Degradace byla zjišťována při různých dobách zdržení ovlivnitelných rychlostí průtoku reakční směsi a zvolenou tloušťkou štěrbin. Rozpouštědly byla deionizovaná a deuterovaná voda. Ukázalo se, že největšího úbytku 4-CP bylo dosaženo při použití polychro-

matického filtru a deuterované vody. Zároveň byly výsledky porovnány s referenční křemennou kyvetou reprezentující vsádkové uspořádání.

#### *Literatura*

1. Ehrfeld, W., V. Hessel, and V. Haverkamp, *Microreactors*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
2. Oelgemoller, M., *Highlights of Photochemical Reactions in Microflow Reactors*. *Chemical Engineering & Technology*, 2012. **35**(7): p. 1144–1152.



# Microreactors for studying enantioselective reactions

*Student: Ing. Jana Pavlorková*  
*Supervisor: doc. Dr. Ing. Petr Klusůň*  
*Supervisor–specialist: Ing. Jiří Kříšťál, Ph. D.*

Today, microreactors are widely used to permit maintaining isothermal conditions which are strongly essential for exothermic reactions, such as hydrogenations. Microreactors are characterized by their long microchannels with one characteristic dimension below 1 mm which provides high surface to volume ratio. Microreactors enable efficient heat transfer and consequently working in stable and easily controlled conditions. The small volume of microreactors enables safe operation even when working with extremely dangerous chemicals.

In case of my thesis, applicability of microreactor system for asymmetric enantioselective hydrogenations will be tested. Enantioselective reactions are based on a molecular chirality. This means that some molecules can exist in two forms, called optical isomers which have the same physical-chemical properties, except the ability to rotate plane of polarized light, but their biological activity can be completely different. Chemical synthesis of such molecules requires an involvement of enantioselective reaction catalysis which offers getting optically pure compounds required mainly in pharmaceutical industry.

Various catalysts were tried for, but so far superior catalysts are based on organometallic complexes. The most discussed catalyst of this type is Ru-BINAP (*Chloro[(S)-(-)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl](p-cymene)ruthenium(II)chloride*) immobilized in ionic liquid. A combination of Ru-BINAP with ionic liquid provides working in a reversibly diphase system which offers an intensive mixing of all reaction compounds and a subsequent separation and recirculation of catalyst. The whole reaction will be realized in a microreactor system called Labtrix which works with a borosilicate glass microchip reactor allowing operating under easily controlled conditions.

The aim of this thesis is optimization of given microreactor system Labtrix and reaction conditions for chosen enantioselective reactions. Our future vision is to set up and offer this system to pharmaceutical industry for purpose of synthesizing optically pure products and other chemicals for life and material sciences.

# Preparation of thin layers of ferromagnetic semiconductors

*Student: Ing. Martin Kostejn*

*Supervisor: RNDr. Radek Fajgar, CSc.*

*Supervisor–specialist: Prof. Ing. Pavel Fiala, CSc.*

Current electronic devices are based on charge of the electrons and holes. Widespread silicon based electronics is still developing to the higher performance but it is near its limit. One possible way for another improvement of electronics devices lies in using of a spin of electrons or holes.

For using of the spin polarized current it is necessary to add ferromagnetic properties into semiconductor materials. One proposed way is diluting metal atoms (manganese) in a semiconductor from group IV A (silicon or germanium). Diluted metal should have half-filled outermost electron shell, which brings the best magnetic moment of an atom.

Highly non-equilibrium conditions are applied for preparation of Si/Mn or Ge/Mn amorphous materials by a reactive excimer laser ablation. A manganese target is ablated under low pressure of silane ( $\text{SiH}_4$ ) or germane ( $\text{GeH}_4$ ) by a focused ArF laser beam. The ablated manganese atoms interact with  $\text{SiH}_4$  or  $\text{GeH}_4$  molecules in the gas phase. As a result, thin amorphous silicon or germanium layers with incorporated manganese atoms (with concentrations up to 50%) are deposited. The deposited layers are analysed by electron microscopy (both scanning and transmission), X-ray photoelectron spectroscopy and SQUID (superconducting quantum interference device) techniques. Electron diffraction is used for identification of nano-crystallites formed by annealing of the deposit at temperatures up to 1100 °C.

## *References*

1. E. S. Demidov, et al., High-temperature ferromagnetism in laser-deposited layers of silicon and germanium doped with manganese or iron impurities. *J. Magn. Magn. Mat.* 321 (2009) 690 – 694
2. L. Ottaviano, et al., Room-temperature ferromagnetism in Mn-implanted amorphous Ge. *Phys. Rev. B* 83, (2011) 134426

# CVD assisted preparation of nanostructured materials

*Student: Ing. Lubomír Krabáč*  
*Supervisor: RNDr. Vladislav Dřínek, CSc.*

Chemical vapor deposition (CVD) is a widely used method for synthesis of inorganic thin films with systematically tunable properties. In a typical CVD process, one or more volatile precursors are decomposed in reaction chamber and react with substrate surface. Subsequently a thin film is deposited on the substrate.

Thin films containing GeC nanowires and nanodroplets were prepared by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) of hexamethyl digermane ( $\text{Ge}_2\text{Me}_6$ ) on stainless steel substrate. Deposition of digermane precursor proceeded in furnace for 90 mins in throughflow mode at 650 °C and pressure 60–80 Pa.

The influence of the substrate surface roughness on GeC nanoparticles growth was investigated using scanning electron microscopy (SEM) and confocal microscopy. Physical and chemical properties of prepared deposits were studied by SEM/FIB/EDX and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

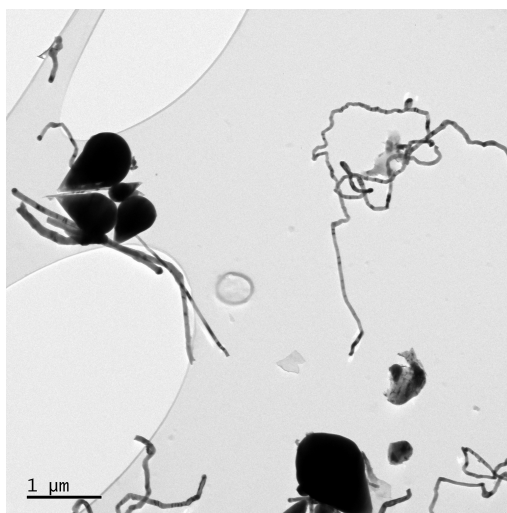


Fig. 1: HRTEM image of GeC nanowires and nanodroplets

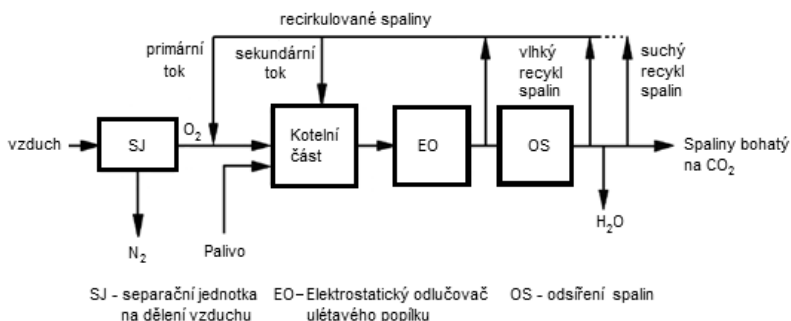
# Fluidní spalování uhlí a alternativních paliv

*Doktorand: Ing. Tomáš Durda  
Školitel: Ing. Michael Pobořelý, Ph. D.*

Při stavbě moderních technologických celků na pevná paliva se u elektráren klade důraz na vysokou účinnost přeměny energie vázané v palivu na elektrickou energii, a u tepláren k vysokému teplotnímu modulu a vysoké celkové účinnosti při současné minimalizaci emisí jednotlivých polutantů [1, 2].

Jedním z alternativních způsobů energetického využití uhlí je jeho spalování kyslíkem o minimální 95% čistotě (čistým kyslíkem) s recirkulací surových (vlhkých) spalin, či suchých spalin, tj. procesem „oxy-fuel“ [1].

Hlavní toky procesu oxy-fuel jsou znázorněny na Obr. 1. Jak bylo uvedeno výše, pro spalování se využívá čistý kyslík. Moderátorem jsou recirkulované spaliny. Recyklované spaliny se používají jako nutná náhrada  $N_2$  k moderování teploty plamene, zajištění fluidace v případě fluidních ohnišť a jejich dostatek zajišťuje odvod tepla z kotelní části parogenerátoru. V závislosti na typu technologického celku, respektive na jeho čistící trati a výkonu, mohou být spaliny recyklovány jako suché nebo vlhké. Dle použité technologie (např. Obr. 1) je palivo přiváděno spolu s recyklovanými spalinami a  $O_2$  do kotelní části



Obr. 1: Schematické znázornění hlavních toků při práškovém spalování tuhého paliva kyslíkem s recirkulací spalin (proces oxy-fuel).

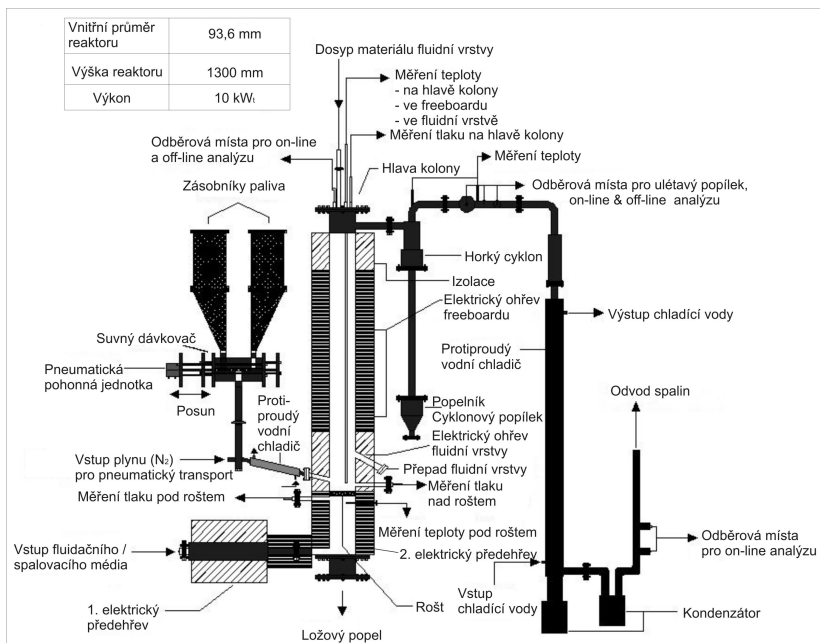
technologického celku, kde dochází k zapálení a vyhoření uhelné částice. Proud spalin je následně vždy zbaven tuhých znečišťujících látek na velmi nízké hodnoty a částečně recirkulován a případně zbaven většiny kyselých plynů a většiny vodní páry, a následně částečně recirkulován [1, 2, 3].

Z porovnání spalování uhlí kyslíkem s recirkulací spalin s konvenčním spalováním vzduchem vyplývá, že technologie oxy-fuel vlivem vyššího parciálního tlaku kyslíku a nižší lineární rychlosti plynu v reaktoru při stejném tepelném zatížení kotelní části technologického celku dosahuje vyšší míry využití pevného paliva (tj. vyšší účinnosti vyhoření pevného paliva). Následovně může být dosaženo vyšší energetické účinnosti technologického celku. Ještě vyšší energetické účinnosti lze dosáhnout tlakovým spalováním. Oxy-fuel proces je využíván jako jedna z možností zachycování a uskladňování  $\text{CO}_2$ , což vede ke snižování emisí  $\text{CO}_2$ . Další výhodou zmiňovaného procesu jsou značně nižší emise  $\text{NO}_x$  při spalování paliva kyslíkem s recirkulací spalin než při spalování paliva vzduchem. Pro zajištění nízkých emisí  $\text{NO}_x$  je primárně nutné snížení emisí  $\text{NO}$  v recyklovaných spalinách přiváděných do kotelní části. Nevýhodou technologie oxy-fuel je zvyšování koncentrace kyselých složek ve spalinách ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$  apod.), a tím i zvyšování možnosti koroze exponovaných částí technologického celku [1, 2, 4].

Technologie oxy-fuel je převážně využívána u hořákových technologií spalujících práškové uhlí, výrazně méně v technologiích fluidních. Při použití fluidních technologií odpadá nutnost návrhu vhodných hořáků pro oxy-fuel proces [2]. Dalšími přednostmi fluidních technologií oproti hořákovým jsou např. lepší distribuce tepla, přímé odsíření spalin při dávkování sorbentů na bázi vápenato-hořečnatých materiálů do spalovací komory, větší tolerance k variabilitě paliva, možnost částečné náhrady primárního fosilního vyčerpatelného paliva (uhlí) sekundárním palivem (alternativním palivem) na bázi odpadů, či biomasy. Poslední zmíněná výhoda je předmětem mé doktorské disertační práce.

Pro plánované experimenty bylo upraveno stávající experimentarium – fluidní reaktor se stacionární fluidní vrstvou za účelem studia oxy-fuel procesu (Obr. 2).

V první etapě budou provedeny experimenty, kde materiálem fluidní vrstvy bude keramzit a palivem hnědé sub-bituminózní uhlí z Rýnské uhelné pánve. Cílem první části je porovnat vliv typu oxidovadla (vzduch vs kyslík) na účinnost procesu a na emise jednotlivých



Obr. 2: Fluidní reaktor se stacionární fluidní vrstvou se suvným dávkovačem.

význačných polutantů CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O, TZL apod. V druhé části měřicí kampaně bude proměřen vliv parciálního tlaku O<sub>2</sub> na vstupu do kotelní části fluidního reaktoru na účinnost procesu a výše uvedené emise. Předpokládaný měřený interval bude 21–35 obj. % O<sub>2</sub>. Zbytkový podíl spalovacího média bude CO<sub>2</sub>, který modeluje recykl suchých spalin.

V druhé, hlavní, etapě bude proměřen vliv částečné náhrady uhlí alternativním palivem a parciální tlak kyslíku ve fluidační/spalovací směsi a ostatních relevantních operačních podmínek na kvalitu procesu, tj. na účinnost procesu spalování a na emise nežádoucích polutantů.

Výsledkem práce bude sada originálních relevantních dat a optimálních podmínek spalování reaktivních hnědých uhlí a vybraných modelových alternativních paliv (ligno-celulósová biomasa, polyethylen apod.).

### *Literatura*

1. Toftegaard M. B., Brix J., Jensen P. A., Glarborg P., Jensen A. D.: Oxy-fuel combustion of solid fuels, *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (5), 581–625 (2010).
2. Chen L., Yong S. Z., Ghoniem A. F.: Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling, *Progress in Energy and Combustion Science* 38, 156–214, (2012).
3. Burhe B. J. P., Elliott L. K., Sheng C. D., Gupta R. P., Wall T. F.: Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation, *Progress in Energy and Combustion Science* 31 (3), 283–307, (2005).
4. Duan L., Zhao Ch., Zhou W., Qu Ch., Chen X.: O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> coal combustion characteristics in a 50 kWth circulating fluidized bed, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5(4), 770–776, (2011).

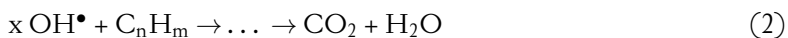
# Kombinované foto- a elektrochemické zpracování odpadních vod

*Doktorand: Ing. Pavel Krystyník*

*Školitel: doc. Dr. Ing. Petr Kluson*

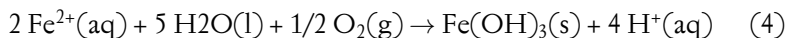
Rozpustné organické sloučeniny obsažené v podzemních a odpadních vodách představují velký problém pro životní prostředí, neboť mohou mít bezprostřední dopad na kontaminaci půdy a mohou tvořit ohrožení zdrojů pitné vody. Využití fotochemických oxidací je velmi účinnou technikou, jak znečištění organickými látkami eliminovat. Takové vody nicméně přirozeně obsahují mj. i anorganické kontaminanty, které jsou tvořeny především různými kovovými ionty, zejména pak ionty železa  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Ty mohou být problematické pro fotoreaktorový uzel, proto je třeba jejich odstranění ještě před oxidačním zpracováním. Velice účinnou metodou pro tyto účely je proces elektrokoagulace. Tato práce představuje kombinaci elektrochemického zpracování odpadních vod pro odstranění kovových iontů a následně fotochemického zpracování pro likvidaci obsažených organických látek.

Fotochemické oxidace se provádějí v reaktoru obsahujícím křemennou trubici, která je obklopena po celém obvodu nízkotlakými germicidními výbojkami emitujícími při 254 nm. Jejím principem je rozklad peroxidu vodíku na hydroxylové radikály, které řetězovými reakcemi napadají organické látky a oxidují je postupně až na neškodné produkty, oxid uhličitý a vodu. Jejich zjednodušený princip znázorňují rovnice:



Elektrokoagulace je metoda, která využívá elektrochemického rozpouštění elektrod, při kterém se do zpracovávané vody uvolňují částice (flokuláty), jež jsou hydroxidového charakteru [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ], mají vysoký specifický povrch a jsou schopny na sebe navázat rozpuštěné anorganické ionty. Princip elektrokoagulace zjednodušeně popisují následující rovnice:





Vlastní elektrokoagulační cela je uzavřená, průtočná a obsahuje celkem 5 elektrodových párů anoda-katoda, které jsou zhotoveny z měkké oceli. Obě metody lze testovat separátně nebo v sérii, přičemž elektrochemické zpracování předchází fotochemickému.

Elektrokoagulace je velice účinná metoda pro odstranění anorganických kontaminantů z vod. V závislosti na pH a proudové hustotě lze dosáhnout více než 95 % účinnosti v odstranění kovových iontů. Fotochemické zpracování pak dosahuje až úplného odstranění organických kontaminantů v závislosti na množství přidaného peroxidu vodíku. Kombinace obou procesů má obrovskou výhodu v tom, že při elektrokoagulaci kromě vlastního odstranění anorganických kontaminantů dochází také k zachytávání organických látek a snižuje se tak jejich obsah před fotochemickým zpracováním. Tím postup přispívá k celkové úspoře peroxidu vodíku jako oxidačního činidla a dekontaminační proces tak činí ekonomicky výhodnějším.

# Degradace $17\alpha$ -ethynylestradiolu ve dvou typech fotokatalytických reaktorů

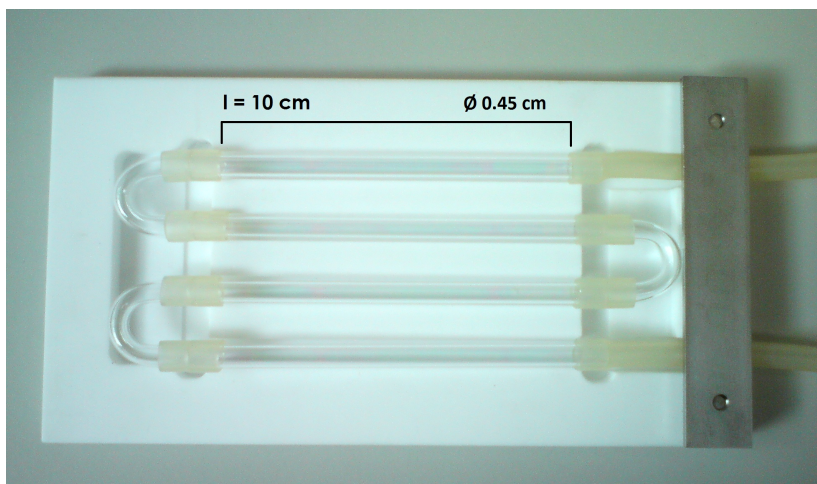
*Doktorand: Ing. Lucie Spáčilová*

*Školitel: Ing. Olga Šolcová, DSc.*

$17\alpha$ -ethynylestradiol patří do skupiny environmentálních estrogenů, které působí na hormonální systém člověka. Působení  $17\alpha$ -ethynylestradiolu je považováno za žádoucí v hormonální antikoncepci. Nežádoucí je však to, že je obsažen i v přírodních vodách.  $17\alpha$ -ethynylestradiol se dostává do odpadních vod vylučováním z těla. Jelikož se v čistíčkách odpadních vod nezachytí, dostává se nakonec i do vod přírodních.

Degradace ethynylestradiolu byla měřena ve vsádkovém a průtočném reaktoru s pístovým tokem (Obr. 1). Počáteční koncentrace ethynylestradiolu se pohybovala v mezích od 20 do 25 ppm ve vsádkovém reaktoru a od 11 do 14 ppm v průtočném reaktoru. Pro degradaci ethynylestradiolu byly v průtočném uspořádání dále použity čtyři různé průtoky (2 ml/min; 1 ml/min; 0,4 ml/min a 0,2 ml/min). Jako katalyzátor byl použit oxid titaničitý nanesený ve čtyřech tenkých vrstvách metodou dip-coating na skleněné kuličky o průměru 1,5 mm, respektive na vnitřní stranu trubek o vnitřním průměru 4,5 mm a délce 10 cm. Oxid titaničitý byl připravován sol-gel metodou a po nanesení byl kalcinován při  $400^{\circ}\text{C}$  po dobu čtyř hodin. Za těchto podmínek vzniká krystalická forma anatas, která se vyznačuje svou fotokatalytickou aktivitou. Pro aktivaci byla použita střednětlaká rtuťová výbojka o výkonu 400 W.

Oba reaktory byly porovnávány, jak z hlediska degradační aktivity, tak efektivity, s ohledem na možnou aplikaci. Během fotokatalýzy docházelo k 97% úbytku ethynylestradiolu ve vsádkovém reaktoru po osmi hodinách a při vzdálenosti lampy 20 cm. V případě průtočného reaktoru bylo dosaženo více jak 99% úbytku za 32 min a při vzdálenosti lampy 10 cm. Pro úplnost výsledků byla také měřena estrogenita a toxicita meziproductů, z jejichž hodnot bylo zjištěno, že během experimentu nevznikají žádné toxické látky ani látky s estrogenní aktivitou.



Obrázek 1. Průtočný reaktor s pístovým tokem, potažený oxidem titaničitým uvnitř trubek

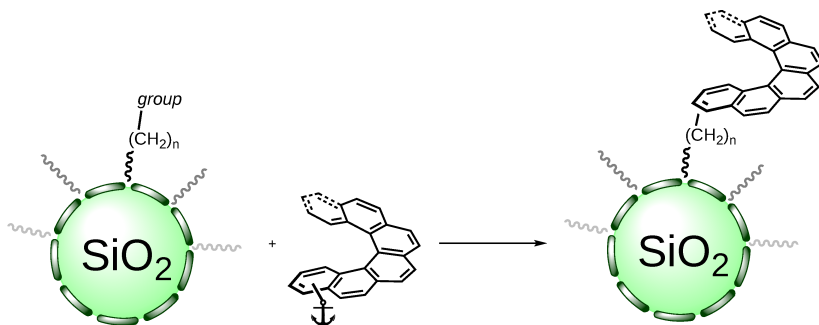
# Synthesis of carbo- and heterohelicenes by photocyclisation for exploitation in chiral separation techniques

*Student: Martin Bernard MSc.*

*Supervisor: Jan Sýkora Ph. D.*

*Supervisor–specialist: Jan Storch Ph. D.*

Helicenes are inherently chiral *o*-condensed polyaromatic compounds with various potential applications such as chiral selectors in separatory techniques. Recently, we have developed multigram-scale synthesis of various helicenes<sup>1</sup> based on photocyclisation, some of them purposely derivatized<sup>2</sup> for *anchoring* on proper materials via covalent bond. There are commercially available spherical stationary phases of defined mesh, possibly surface and pores are modified by appropriate reactive *alkyl-group* chains that commonly undergo further *group* modifications. In the first phase we are running trials potentially leading to stationary phases modified with racemic helicenes. After optimization of proper techniques and processes, the following step will be production of stationary phases modified with enantiometrically pure helicenes and their testing for utilization in chiral HPLC.



### *References*

1. Storch J., Círka V., Bernard M., Vokál J.: Method for Production of [6]Helicenes. Pat. No. PV **2012** – 245. Applied: 12.04.11.
2. Žádný J., Velíšek P., Jakubec M., Sýkora J., Círka V. and Storch J.: Exploration of 9-bromo[7]helicene reactivity. *Tetrahedron* **2013**, in press

# Optické senzory pro biotechnologie a potravinářský průmysl

*Doktorand: Mgr. Lucie Maixnerová*  
*Školitel: Ing. Gabriela Kuncová, CSc.*

V současném biotechnologickém a potravinářském průmyslu stále více roste poptávka po on-line monitorovacích technikách pro stanovení biologicky aktivních látek, např. glukózy, fruktózy, glycerolu aj. Jednu z možností jak tento zájem uspokojit představuje využití tzv. biosenzorů.

Biosenzor představuje specifický typ chemického senzoru zahrnující biologický, nebo biologicky modifikovaný rozpoznávající element, který je součástí, nebo je těsně spojený s fyzikálně-chemickým převodníkem (1).

Práce se zabývá vývojem, optimalizací a dlouhodobým sledováním stability opticky citlivých vrstev enzymatických biosenzorů pro stanovení biogenních aminů, resp. glukózy.

Opticky citlivá vrstva biosenzorů pro stanovení biogenních aminů obsahuje jako zapouzdřovací matici anorganicko-organický polymer Ormocer<sup>®</sup>, jako kyslík-detekující složku komplex ruthenium tris-(1,10-phenantrolin) dichlorid (Ru(phen)) a jako biologický rozpoznávající element enzym diaminoxidázu (DAOX) imobilizovanou na magneticky modifikovaných částicích Sepabeads<sup>®</sup> (MFS), resp. magnetických mikročásticích chitosanu (MCH). Bylo vytvořeno několik typů optických biosenzorů lišících se v procentickém zastoupení reakčních komponent, resp. v typu nosiče DAOX.

Navržené opticky citlivé vrstvy biosenzorů byly testovány pro stanovení biogenních aminů putrescinu, cadaverinu, spermidinu, histaminu, tyraminu a tryptaminu. Nejlépe hodnocené optické biosenzory obsahující DAOX imobilizovanou na MFS vykazovaly odezvu v rozmezí 0–750  $\mu\text{mol/l}$  pro putrescin, 0–1000  $\mu\text{mol/l}$  pro cadaverin, 0–1250  $\mu\text{mol/l}$  pro spermidin a histamin a nulovou odezvu pro tyramin a tryptamin. Nejlépe hodnocené optické biosenzory obsahující DAOX imobilizovanou na MCH vykazovaly odezvu v rozmezí 0–1000  $\mu\text{mol/l}$  pro putrescin a cadaverin, 0–2200  $\mu\text{mol/l}$  pro spermidin a histamin a nulovou odezvu pro tyramin a tryptamin (2).

V rámci testování dlouhodobé stability navržených opticky citlivých vrstev byly vybrány biosenzory s MFS, resp. MCH jako nosiči

DAOX opakovaně využívány jako součást detekčního systému pro stanovení putrescinu v časovém rozmezí dvou let. Během této doby jsem ve spolupráci se studenty Českého vysokého učení technického v Praze (ČVUT Praha) sledovala a vyhodnocovala jejich lineární dynamický rozsah (LDR), citlivost (S), mez detekce (LD) a mez stanovitelnosti (LQ) pro putrescin. Všechny sledované opticky citlivé vrstvy biosenzorů vykazovaly po celou dobu testování stabilní senzoričnou odezvu, relativní směrodatná odchylka pro všechny sledované veličiny se pohybovala v rozmezí 5–23 %.

#### *Literatura*

1. Choi M. M. F.: Progress in enzyme-based biosensors using optical transducers, *Microchimica Acta*. 148, 107–132, (2004).
2. Pospiskova K., Safarik I., Sebel M., Kuncova G.: Magnetic particles-based biosensor for biogenic amines using an optical oxygen sensor as a transducer, *Microchimica Acta* 180, 311–318, (2013).

# Vysokotlaká extrakce biologicky aktivních přírodních látek

Doktorand: Ing. Zdeňka Machalová

Školitel: Ing. Helena Sovová, CSc.

Školitel konzultant: Ing. Marie Sajftová, Ph. D.

Rostlinný materiál je zdrojem mnoha biologicky aktivních látek. Pro jejich izolaci se vedle tradičních postupů začínají uplatňovat i novější extrakční metody, jež eliminují, nebo minimalizují spotřebu toxických rozpouštědel: superkritická extrakce oxidem uhličitým (SFE) – izolace nepolárních látek, extrakce vysokotlakými organickými rozpouštědly (PSE) a stlačenou horkou vodou (PHWE) – vhodné především pro izolaci polárních sloučenin, a jejich kombinacemi. Tato práce je zaměřena na PSE (pressurized solvent extraction), která využívá kapalných organických rozpouštědel za vyššího tlaku a teplot nad bodem varu. Při vyšší teplotě se zvyšuje difúzní rychlost a prostupnost hmoty, klesá viskozita a povrchové napětí rozpouštědla, čímž se urychluje přenos hmoty, takže extrakce může být v porovnání s klasickými extrakčními metodami ukončena dříve a s použitím menšího množství rozpouštědla. Vyšší tlak především udržuje rozpouštědlo v kapalném stavu při dané teplotě.

Cílem práce byla izolace účinných látek metodou PSE z rostlin parchy saflorové a *Lippia javanica*. Parcha saflorová (*Leuzea carthamoides* DC) je víceletá rostlina z čeledi hvězdčovitých. Řadí se mezi tzv. adaptogeny [1]. Obsahuje významnou skupinu látek tzv. ekdysteroidy, mezi které patří 20-hydroxyekdyson (20-HE). Kromě různých farmakologických účinků na savce je 20-HE předmětem studie pro své insekticidní vlastnosti, kdy ovlivňuje reprodukci a vývoj hmyzu, což může sloužit ke kontrole jeho populace [2]. *Lippia javanica* (čeleď *Verbanaceae*) je aromatická rostlina vyskytující se v jižní Africe. Tradičně se používá ve formě čajů jako antipyretikum, analgetikum, antiflogistikum a při léčbě respiračních onemocnění [3]. Její nadzemní část obsahuje vysoké procento silice, která působí jako repelent proti krev sajícímu hmyzu na dobytku. Díky těmto vlastnostem je dále testována na insekticidní účinky [4]. *L. javanica* dále obsahuje polární látku verbaskosid, který je důležitým antioxidantem [5].

V této práci byl studován vliv podmínek PSE na výtěžek extraktu a na koncentraci biologicky aktivních látek v extraktu z daného ma-



teriálu. Byl vyhodnocen soubor dat extrakce polární látky 20-HE ze semen parchy saflorové vysokotlakými rozpouštědly v závislosti na změně extrakčních podmínek: tlak (7–20 MPa), teplota (40–150 °C), rozpouštědlo (etanol, metanol, aceton), extrakční doba (5–15 min). Dále byla provedena extrakce silice z nadzemní části *Lippia javanica* nepolárním rozpouštědlem (hexanem) při podmínkách: tlak (3–9 MPa), teplota (65–115 °C), metoda (statická, dynamická), extrakční doba (5–15 min).

Koncentrace 20-HE v extraktu a výtěžek extraktu byly výrazně ovlivněny dobou extrakce a typem použitého rozpouštědla, zatímco vliv teploty a tlaku byl zanedbatelný. Nejvyšší koncentrace 20-HE (2,68 hm. %) v extraktu bylo dosaženo extrakcí metanolem při podmínkách 80 °C, 7 MPa a době extrakce 5 min. U Lippie bylo dosaženo největšího výtěžku extraktu statickou metodou (3×10 min.) při teplotě 95 °C a tlaku 6 MPa.

Další výzkum bude zaměřen na extrakci polárních látek z těchto rostlin metodou PSE a následně její kombinací s metodou SFE.

#### *Literatura*

1. Kokoska L., Janovska D.: *Phytochemistry*, 70(7), 842–855 (2009).
2. Baltaev U. A., *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 26, 799–831 (2000)
3. Viljoen A. M., et al., *J Ethnopharmacol*, 96, 271–277 (2005)
4. Katsvanga S. C., et al., *Tropical and Subtropical Agroecosystem*, 4, 101–106 (2004)
5. Shikanga A., et al., *South African Journal of Botany* 76, 567–571 (2010)

# Superkritická extrakce a frakcionace těkavých látek z listů eukalyptu (*Eucalyptus grandis* L.)

Doktorand: Ing. Martin Topiař

Školitel: Ing. Helena Sovová, CSc.

Školitel konzultant: Ing. Marie Sajfřtová, Ph.D.

Superkritická extrakce (SFE) oxidem uhličitým je vhodnou metodou pro získání chemicky nepozměněných biologicky aktivních sekundárních metabolitů z rostlin. Mezi látky snadno extrahovatelné pomocí SFE patří například silice, oleje nebo steroly. Jelikož výtažek po extrakci obsahuje složitou směs chemických sloučenin, je vhodné již během pokusu použít některou z frakcionačních metod, které mohou být aplikovány během extrakce (frakcionace v čase, postupné zvyšování rozpouštěcí síly nebo složení rozpouštědla), separace (kaskáda separátorů v řadě, použití sorbentu) anebo mohou být také společně kombinovány. Maximalizaci výtěžků pak lze dosáhnout volbou vhodné metody záchytu (vymražováním, záchytem do rozpouštědla nebo do sorbentu). Doposud se práce zabývala superkritickou extrakcí z listů eukalyptu (*Eucalyptus grandis* L.), jež nacházejí uplatnění jak v medicíně, tak i v oblasti botanických pesticidů. Hlavní složkou je silice, která je složená převážně z terpenů a terpenoidů [1].

Extrakce probíhala za konstantní teploty (40 °C), přičemž byl sledován vliv tlaku (9–30 MPa) a použitých frakcionačních metod na množství a zastoupení těkavých látek ve výtažcích. Aby bylo možno sledovat změnu ve složení extraktu, bylo během každého experimentu odebráno několik vzorků. Nejjednodušší použitou separační metodou byla frakcionace v čase, kdy počáteční frakce obsahovaly převážně monoterpeny a seskviterpeny, zatímco kyslíkaté monoterpeny a triterpeny byly vyextrahovány až při vyšších extrakčních časech. U druhé metody byl postupně zvyšován extrakční tlak za účelem zvýšení hustoty superkritického CO<sub>2</sub> (sc-CO<sub>2</sub>), čímž zároveň došlo i k nárůstu jeho rozpouštěcí síly. Účinnou separační metodou je také postupná separace složek extraktu od rozpouštědla za použití přídatného separátoru, který v této práci sloužil k oddělení kutikulárních vosků od ostatních složek výtažku. Poslední metodou byla extrakce spojená s adsorpcí složek extraktu pomocí přídatné kolony se silikagelem následovaná desorpcí, při níž byla měněna rozpouštěcí síla CO<sub>2</sub> postupnou změnou tlaku a složením rozpouštědla. Složení výtažků ze

SFE bylo porovnáno se složením silice získané hydrodestilací. Obsah a složení těkavých látek ve výtažcích byly analyzovány pomocí GC-MS, GC-FID.

Nejvyšší koncentrace těkavých látek byla získána SFE při adsorpci na silikagelu: 22,48 hm. % 1,8-cineolu, 13,09 hm. % aromadendrenu a 2,75 hm. %  $\alpha$ -pinenu. Při desorpci sc-CO<sub>2</sub> došlo k výraznému zakoncentrování globulolu (20,53 hm. %), které u ostatních metod nebylo pozorováno. Nejvyšší koncentrace těkavých látek byla zjištěna v produktu hydrodestilace (38,54 hm. % 1,8-cineolu, 5,22 hm. % aromadendrene a 8,23 hm. %  $\alpha$ -pinenu). Může to být dáno tím, že při separaci u SFE nedošlo k dokonalému oddělení extrahovaných látek od rozpouštědla, přičemž část z nich vytékala s jeho parami mimo prostor separátoru.

Následující práce bude zaměřena na SFE těkavých i netěkavých látek z několika druhů rostlin. Cílem bude zvýšení účinnosti superkritické extrakce pomocí použití výše uvedených metod záchytu extraktu společně s optimalizací vybraných frakcionačních metod za účelem rozdělení výtažku podle zastoupení chemicky odlišných biologicky aktivních sloučenin v něm obsažených.

#### *Literatura*

E. A. Klein Gebbinck et al. (2002) Phytochem. 61: 737–770.

# Modelování detekce $\text{Hg}^{2+}$ v mořské vodě pomocí biosenzoru *E.coli* ARL1

Doktorand: Mgr. Solovyev Andrey

Školitel: prof. Ing. Kateřina Demnerová, CSc.

Školitel specialista: Ing. Gabriela Kuncová, CSc.

Včasná detekce biologicky dostupné rtuti, která je jedním z nejnebezpečnějších polutantů v mořské vodě umožňuje předcházet incidentům podobným rybí otravě v Japonsku v roce 1956 [3].

Detekce škodlivých látek v prostředí pomocí biosenzorů zlevňuje a urychluje běžné monitorování stavu životního prostředí a doplňuje klasické analytické metody. Pomocí genového inženýrství byly zkonstruovány celobuněčné biosenzory iontů těžkých kovů [4] Mikroorganismus *Escherichia coli* ARL1 je bioluminiscenční bioreportér, který produkuje bioluminiscenci selektivně v přítomnosti iontů rtuti [7].

Cílem práce bylo určit zda je možná detekce iontů rtuti v mořské vodě pomocí *E. coli* ARL1. Pro tento účel byla připravena umělá mořská voda (ASW) [5] s chloridem rtuťnatým jako kontaminantem (0–10  $\mu\text{g/l}$ ).

Sledování vlivu mořské vody na růst *Escherichia coli* ARL1 prokázalo schopnost buněk přežít a dokonce se i rozmnožovat, při přidání zdrojů uhlíku, v podmínkách až 100 % mořské vody. Nejlépe se *Escherichia coli* ARL1 rozmnožovala v čistém LB mediu za přítomnosti glukózy. Rychlost nárůstu klesla úměrně se zvyšující se koncentrací ASW.

Přídavek mořské vody do media při indukci bioluminiscence zvyšuje indukovanou bioluminiscenci až do koncentrace 50 % ASW. 100 % ASW bioluminiscenci inhibuje. Positivní vliv solí draslíku a dvojmocných kovů na indukci bioluminiscence byl pozorován Deryabinem [2], který tento jev přičítá modifikaci buněčné stěny a stimulace transkripce *merO/P* v důsledku osmotického stressu [1].

V podmínkách zředěné mořské vody (50 % ASW) se podařilo detekovat pomocí volných buněk *E. coli* ARL1 chlorid rtuťnatý v koncentraci nejméně 1,25  $\mu\text{g/L}$ , což je nižší hodnota, než byla naměřena v pobřežních vodách u Tunisu, 0,99–27  $\mu\text{g/L}$  [6].

### *Literatura*

1. Barkay T, Gillman M, and Turner R R. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. *Appl Environ Microbiol.* 1997 November; 63(11): 4267–4271.
2. Deryabin D. G., Aleshina E. S.. Effect of salts on luminescence of natural and recombinant luminescent bacterial biosensors. *Applied Biochemistry and Microbiology* April 2008; 44(3), 292–296.
3. Imura H., “Japan’s Environmental Policy: Past and Future”, H. Imura and M. A. Schreurs (eds) *Environmental Policy in Japan* (World Bank and Edward Elgar, 2005).
4. Ivask A. et. al. A suite of recombinant luminescent bacterial strains for the quantification of bioavailable heavy metals and toxicity testing. *BMC Biotechnology* 2009, 9:41
5. Nasfi F.H. Total mercury content of sea water on the Tunisian Shore. *Fresenius Environ. Bull.* 4, 161, 1995.
6. Kester D. R., Duedall I. W., Connors D. N. and Pytkowicz R. M. Preparation of Artificial Seawater. *Limnology & Oceanography* 1967 12, 176–179.
7. Ripp S.A, Sanseverino J., Saylor G. S. (The University Of Tennessee Research Corporation) Bioluminescent methods for direct visual detection of environmental compounds. US patent WO 2002014551, A2, 21. 2. 2012, 25p.

# Bažantova konference doktorandů 2013

Sborník abstraktů

Magdalena Bendová a Zdeněk Wagner (editors)

Grafická úprava: Magdalena Bendová a Zdeněk Wagner

Sazba: Zdeněk Wagner

V roce 2013 vydal

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.

Rozvojová 1/135

165 02 Praha 6

[www.icpf.cas.cz](http://www.icpf.cas.cz)

Tisk WOW, Washingtonova 25, 110 00 Praha 1, [www.wow.cz](http://www.wow.cz)

ISBN 978-80-86186-46-7