

## Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

**APVV-16-0124****Výskum bórom dopovaných diamantových vrstiev pre vysokoúčinné odstraňovanie liečiv, drog a rezistentných typov mikroorganizmov z vôd**Zodpovedný riešiteľ **Ing. Marian Vojs, PhD.**

Príjemca

**Slovenská technická univerzita v Bratislave - Fakulta elektrotechniky a informatiky**

### Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

1. Fakulta elektrotechniky a informatiky STU v Bratislave, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava 1
2. Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4
3. Ústav molekulárnej biológie SAV, Dúbravská cesta 21, 845 51 Bratislava

### Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

1. Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Cukrovarnická 10/112, 162 53 Praha 6, Česká Republika
2. TU Ilmenau, Ehrenbergstraße 29, 98693 Ilmenau, Nemecko
3. Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká Republika
4. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, Zátíší 728/II, 389 25 Vodňany

### Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

1. Híveš Ján, Kerekeš Kamil, Mackuľák Tomáš, Czölderová Marianna, Behúl Miroslav, Vojs Marian; SK Úžitkový vzor č. 8419, Inkapsulácia železanov určených na odstraňovanie, mikropolutantov z odpadových vôd, Dátum nadobudnutia účinkov úžitkového vzoru: 02.04.2019, dostupné <https://wbr.indprop.gov.sk/WebRegistre/UzitkovyVzor/Detail/50128-2017>.
2. ILIŤ, Tomáš - VALKO, Pavol - VOJS, Marian - MARTON, Marián - BEHÚL, Miroslav - TOMÁŠKA, Martin - DRŽÍK, Milan - LORENC, Dušan - SKURATOV, Vladimír Alexeevich. Spôsob rýchlej širokopásmovej detekcie žiarenia z impulzných zdrojov a rýchly širokopásmový detektor žiarenia : Úžitkový vzor č. 8549, Dátum o zápise ÚV : 19.7.2019, Vestník ÚPV SR č. 9/2019. Banská Bystrica : Úrad priemyselného vlastníctva SR, 2019. 10 s. Dostupné na internete: <https://wbr.indprop.gov.sk/WebRegistre/UzitkovyVzor/Detail/105-2018>.

### Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. CZÖLDEROVÁ, Marianna - BEHÚL, Miroslav - FILIP, Jan - ZAJÍČEK, Petr - GRABIC, Roman - VOJS STAŇOVÁ, Andrea - GÁL, Miroslav - KEREKEŠ, Kamil - HÍVEŠ, Ján - RYBA, Jozef - RYBANSKÁ, Mária - BRANDEBUROVÁ, Paula - MACKUĽÁK, Tomáš. 3D printed polyvinyl alcohol ferrate(VI) capsules: Effective means for the removal of pharmaceuticals and illicit drugs from wastewater. In Chemical Engineering Journal. Vol.

- 349, (2018), s. 269-275. ISSN 1385-8947 (2018: 8.355 - IF, Q1 - JCR Best Q, 2.066 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: CC: 000437090400028 ; DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.089.
2. BRANDEBUROVÁ, Paula - BODÍK, Igor - HORÁKOVÁ, Ivana - ŽABKA, Dušan - CASTIGLIONI, Sara - SALGUEIRO-GONZALEZ, Noelia - ZUCCATO, Ettore - ŠPALKOVÁ, Viera - MACKULÁK, Tomáš. Wastewater-based epidemiology to assess the occurrence of new psychoactive substances and alcohol consumption in Slovakia. In *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 200, (2020), s. [1-8], art. no. 110762. ISSN 0147-6513 (2019: 4.872 - IF, Q1 - JCR Best Q, 1.178 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.110762 ; SCOPUS: 2-s2.0-85085025137 ; CC: 000539092800044.
3. MACKULÁK, Tomáš - BRANDEBUROVÁ, Paula - GREŇČÍKOVÁ, Anna - BODÍK, Igor - VOJS STAŇOVÁ, Andrea - GOLOVKO, Oksana - KOBÁ, Olga - MACKULÁKOVÁ, Markéta - ŠPALKOVÁ, Viera - GÁL, Miroslav - GRABIC, Roman. Music festivals and drugs: Wastewater analysis. In *Science of the Total Environment*. Vol. 659, (2019), s. 326-334. ISSN 0048-9697 (2019: 6.551 - IF, Q1 - JCR Best Q, 1.661 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85059142645 ; CC: 000457293700033 ; DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.275.
4. MACKULÁK, Tomáš - MEDVEČKÁ, Erika - VOJS STAŇOVÁ, Andrea - BRANDEBUROVÁ, Paula - GRABIC, Roman - GOLOVKO, Oksana - MARTON, Marián - BODÍK, Igor - MEDVEĎOVÁ, Alžbeta - GÁL, Miroslav - PLANÝ, Matej - KROMKA, Alexander - ŠPALKOVÁ, Viera - ŠKULCOVÁ, Andrea - HORÁKOVÁ, Ivana - VOJS, Marian. Boron doped diamond electrode - The elimination of psychoactive drugs and resistant bacteria from wastewater. In *Vacuum*. Vol. 171, (2020), s. [1-6], Art. No. 108957. ISSN 0042-207X (2019: 2.906 - IF, Q2 - JCR Best Q, 0.673 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.108957 ; SCOPUS: 2-s2.0-85073376169 ; WOS: 000502894000003 ; CC: 000502894000003.
5. MARTON, Marián - MICHNIAK, Pavol - BEHÚL, Miroslav - ŘEHÁČEK, Vlastimil - VOJS STAŇOVÁ, Andrea - REDHAMMER, Robert - VOJS, Marian. Bismuth modified boron doped diamond electrode for simultaneous determination of Zn, Cd and Pb ions by square wave anodic stripping voltammetry: Influence of boron concentration and surface morphology. In *Vacuum*. Vol. 167, (2019), s. 182-188. ISSN 0042-207X (2019: 2.906 - IF, Q2 - JCR Best Q, 0.673 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: CC: 000482245800027.
6. MARTON, Marián - RITOMSKÝ, Mário - MICHNIAK, Pavol - BEHÚL, Miroslav - ŘEHÁČEK, Vlastimil - REDHAMMER, Robert - VINCZE, Andrej - PAPULA, Martin - VOJS, Marian. Study of self-masking nanostructuring of boron doped diamond films by RF plasma etching. In *Vacuum*. Vol. 170, (2019), Art. no. 108954 [6] s. ISSN 0042-207X (2019: 2.906 - IF, Q2 - JCR Best Q, 0.673 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85072529136 ; CC: 000498325300002 ; DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.108954.
7. MORDAČÍKOVÁ, Erika - VOJS, Marian - GRABICOVÁ, K. - MARTON, Marián - MICHNIAK, Pavol - ŘEHÁČEK, Vlastimil - BOŘÍK, Adam - GRABIC, Roman - BRUNCKO, Jaroslav - MACKULÁK, Tomáš - VOJS STAŇOVÁ, Andrea. Influence of boron doped diamond electrodes properties on the elimination of selected pharmaceuticals from wastewater. In *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 862, (2020), s. [1-8], art. no. 114007. ISSN 1572-6657 (2019: 3.807 - IF, Q1 - JCR Best Q, 0.758 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114007 ; SCOPUS: 2-s2.0-85081006379 ; CC: 000525903900024.
8. ŘEHÁČEK, Vlastimil - HOTOVÝ, Ivan - MARTON, Marián - MIKOLÁŠEK, Miroslav - MICHNIAK, Pavol - VINCZE, Andrej - KROMKA, Alexander - VOJS, Marian. Voltammetric characterization of boron-doped diamond electrodes for electroanalytical applications. In *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 862, (2020), Art. no. 114020 [9] s. ISSN 1572-6657 (2019: 3.807 - IF, Q1 - JCR Best Q, 0.758 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85080956059 ; CC: 000525903900035 ; DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114020.
9. ŠELEŠOVSKÁ, Renáta - KRÁŇKOVÁ, Barbora - ŠTĚPÁŇKOVÁ, Michaela - MARTINKOVÁ, Pavlína - JANÍKOVÁ, Lenka - CHÝLKOVÁ, Jaromíra - VOJS, Marian. Influence of boron content on electrochemical properties of boron-doped diamond electrodes and their utilization for leucovorin determination. In *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 821, (2018), s. 2-9. ISSN 1572-6657 (2018: 3.218 - IF, Q1 - JCR Best Q, 0.727 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: CC: 000437818600002.
10. Behúl, M., Vojs, M., Marton, M., Michniak, P., Mikolášek, M., Kurniawan, M., Honig, H.L.,

Zyabkin, D.V., Ramirez, M.O., Spieß, L., Flock, D., Bund, A., Papula, M., Redhammer, R. Nanostructured boron doped diamond enhancing the photoelectrochemical performance of TiO<sub>2</sub>/BDD heterojunction anodes, (2020) Vacuum, 171, art. no. 109006, (2019: 3.807 - IF, Q1 - JCR Best Q, 0.758 - SJR, Q1 - SJR Best Q)

### **Uplatnenie výsledkov projektu**

Získané výsledky a vyvinuté postupy nájdu uplatnenie v širokom spektre environmentálnych aplikácií. Jednou z nich je kontrola kvality životného prostredia v oblasti detekcie environmentálnych záťaží napr. ťažkých kovov, pesticídov, mikropolutantov a rezistentných baktérií v odpadových alebo povrchových vodách. V medicíne môžu byť využité bórom dopované diamantové elektródové systémy na detekciu a/alebo degradáciu liečiv, legálnych resp. ilegálnych drog a biologických molekúl v kvapalných vzorkách. Výsledky tohto projektu prispeli k zásadnému posunu výroby nanomateriálov ako sú železany, diamantové vrstvy pre oblasť čistenia odpadových vôd. Navrhnuté metodiky detekcie mikropolutantov (hmotnostne-spektrometrickými technikami v spojení s kvapalinovou chromatografiou), baktérií (koliformných (ne)rezistentných a pod.) a metódy molekulárnej biológie na hodnotenie účinnosti dezinfekcie odpadových vôd sa môžu priamo aplikovať v praxi. V súčasnosti dochádza k predaju a distribúcii modulov na čistenie vôd vyvinutých a testovaných v rámci projektu pre výskumné pracoviská a firmy v SR ale aj zahraničí. Samostatnú oblasť využitia majú sú vyvinuté veľkoplošné diamantové elektródy (10 - 20 cm<sup>2</sup>) a z nich poskladané moduly s kompletným autonómnym systémom na degradáciu mikropolutantov a rezistentných baktérií v odpadových a priemyselných vodách. Na základe dosiahnutých výsledkov poloprevádzkových testov bola nadviazaná intenzívna spolupráca s firmou AQUATEC VFL s.r.o., ktorá vyrába domové čistiare odpadových vôd. V tejto spolupráci budú výsledky projektu využité v meraní kvality vody ale hlavne pri dezinfekcii vôd od rezistentných mikro-organizmov na antibiotiká a budú tak priamo zlepšovať kvalitu život obyvateľstva.

### **Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)**

V rámci projektu sme skúmali a optimalizovali metódu rastu bórom dopovaných diamantových vrstiev rôznymi CVD technikami. Vyvinuli sme technologický postup pre veľkoplošnú depozíciu bórom dopovaných NCD a UNCD vrstiev pomocou LA-MWCVD z kvapalnej fázy prekursorov v dvoch teplotných režimoch (350 a 700 °C). Syntetizované diamantové vrstvy sme analyzovali pomocou SEM, Ramanovej spektroskopie, elektrochemickými meraniami, XRD, SIMS, NDP, meraním elektrických vlastností. Navrhli sme optimalizovaný technologický postup prípravy substrátov. Vyvinuli sme optimalizované postupy pre syntézu grafenických 2D materiálov veľkoplošnou depozíciou LA-MWCVD na rôznych substrátoch (Si, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Modifikovali sme povrch pripravených materiálov nanášaním kovových katalytických nanočastíc a plazmatickým nanoštruktúrovaním s a bez použitia masky. Navrhli a zrealizovali sme laboratórne prototypy modulov (ponorný a prietokový) na degradáciu mikropolutantov (liečivá, drogy, pesticídy, baktérie rezistentné na antibiotiká a pod.) v modelových ale aj v reálnych roztokoch zo životného prostredia (čistiare odpadových vôd a pod.). Vyvinuli sme pokročilé metódy integrujúce vysokorozlišovacu hmotnostnú spektroskopiu a kvalitívnu chromatografiu na detekciu mikropolutantov a pomocou molekulárnej biológie extrakciou celkovej DNA a RNA prítomnosť mikrobiálnej komunity. Navrhli a zrealizovali sme autonómny systém pre degradáciu mikropolutantov a rezistentných baktérií v odpadových vodách s automatizovaným odberom vzoriek s prepojením na informačný systém na zobrazovanie nameraných údajov. Navrhli sme aj autonómne zariadenie na riadenie domovej čistiare odpadovej vody v spolupráci s firmou AQUATEC VFL s.r.o.

### **Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)**

As part of the project, we investigated and optimized the method of growth of boron-doped diamond layers by various CVD techniques. We have developed a technological procedure for large-scale deposition of boron-doped NCD and UNCD layers using LA-MWCVD from the liquid phase of precursors in two temperature regimes (350 and 700 °C). We analyzed the synthesized diamond layers using SEM, Raman spectroscopy, electrochemical

measurements, XRD, SIMS, NDP, measuring electrical properties. We have designed an optimized technological process for the preparation of substrates. We have developed optimized procedures for the synthesis of graphenic 2D materials by large-scale deposition of LA-MWCVD on various substrates (Si, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). We modified the surface of the prepared materials by depositing metal catalytic nanoparticles and plasma nanostructuring with and without the use of a mask. We designed and implemented laboratory prototypes of modules (immersion and flow) for the degradation of micropollutants (drugs, illicit drugs, pesticides, antibiotic-resistant bacteria, etc.) in model but also in real solutions from the environment (wastewater treatment plants, etc.). We have developed advanced methods integrating high-resolution mass spectroscopy and quality chromatography to detect micropollutants and the presence of a microbial community by molecular biology extraction of total DNA and RNA. We designed and implemented an autonomous system for the degradation of micropollutants and resistant bacteria in wastewater with automated sampling with connection to an information system for displaying measured data. We also designed an autonomous device for the control of a domestic wastewater treatment plant in cooperation with the company AQUATEC VFL s.r.o.