

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Studium fotokatalytické účinnosti heterogenních katalyzátorů na bázi TiO_2

Bc. Tomáš Kober

Diplomová práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Kober**
Osobní číslo: **C16573**
Studijní program: **N2807 Chemické a procesní inženýrství**
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**
Název tématu: **Studium fotokatalytické účinnosti heterogenních katalyzátorů na bázi TiO₂**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši týkající se příprav, způsobů charakterizace a fotokatalytických účinností heterogenních katalyzátorů na bázi TiO₂.
2. Porovnejte účinnost vybraných katalyzátorů na bázi oxidu titaničitého pomocí fotokatalýzy Methyloranže ve fotochemickém reaktoru.
3. Experimentální data vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi a popište získané výsledky.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jaroslava Kořínková, Dr.

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Konzultant diplomové práce:

Ing. Oldřich Machalický, Dr.

Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání diplomové práce:

6. února 2018

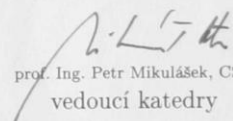
Termín odevzdání diplomové práce:

11. května 2018



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 6. února 2018

Prohlašuji:

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

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne

Tomáš Kober

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval své vedoucí práce Ing. Jaroslavě Kořínkové, Dr., a konzultantu Ing. Oldřichu Machalickému, Dr. za odborné vedení, ochotu, trpělivost a cenné připomínky a rady, kterými přispěli k vypracování této diplomové práce. Také bych rád poděkoval Ing. Olze Šolcové DSc. z Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i. za její analytickou práci a čas.

Zvláštní poděkování patří mým rodičům, kteří mě podporovali po celou dobu studia po všech stránkách i v těch nejtěžších chvílích.

ANOTACE

Práce se zabývá studiem fotokatalytické účinnosti heterogenních katalyzátorů na bázi TiO₂. Na heterofotolýze modelového barviva Methyloranže jsou zde porovnány čtyři typy: (i) komerční TiO₂ (Degussa P25), (ii) krystalický TiO₂ připravený v laboratoři (ÚCHP AVČR Praha), (iii) skleněná balotina potažená TiO₂ (ÚCHP AVČR Praha) a (iv) magnetický katalyzátor Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ (UPCE). Rovněž je zde popsán způsob přípravy použitých fotokatalyzátorů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Heterofotolýza, fotokatalyzátor, oxid titaničitý, azobarviva, Methyloranž

TITLE

The study of photocatalytic efficiency of heterogenous catalyst based on TiO₂

ANNOTATION

The aim of this thesis is to study photocatalytic efficiency of heterogenous catalysts based on TiO₂. Four types of catalysts are compared to each other in terms of their efficiency during heterophotolysis of the model azodye Methylorange: (i) commercial TiO₂ (Degussa P25), (ii) crystalline TiO₂ prepared in a laboratory (ÚCHP AVČR Praha), (iii) glass micro beads coated with TiO₂ (ÚCHP AVČR Praha), (iv) magnetic catalyst Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ (UPCE). There are also described synthesis methods of used photocatalysts.

KEYWORDS

Heterofotolysis, photocatalyst, titanium dioxide, azoydes, Methylorange

OBSAH

Úvod.....	11
1. Teoretická část	12
1.1. Degradální děje.....	12
1.2. Charakteristika azobarviv z hlediska vlivu na životní prostředí	16
1.3. Oxid titaničitý.....	17
1.3.1. Výroba TiO ₂	17
1.3.2. Použití TiO ₂	19
1.4. Příprava fotoaktivních katalyzátorů na bázi TiO ₂	19
1.4.1. Metoda sol-gel	19
1.4.2. Hydrotermální syntéza.....	20
1.4.3. Heteroaglomerace	20
1.4.4. Ultrazvuková metoda.....	21
1.4.5. Magnetický fotokatalyzátor Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂	21
1.5. Methyloranž	22
1.6. Stanovení dopadajícího záření	22
2. Experimentální část.....	24
2.1. Příprava krystalického TiO ₂	24
2.2. Příprava balotiny potažené TiO ₂	24
2.3. Příprava magnetického fotokatalyzátoru Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂	25
2.4. Fotochemický reaktor.....	25
2.5. Aktinometrické měření.....	26
2.6. Fotokatalýza Methyloranže.....	27
3. Výsledky a diskuze	29
3.1. Charakterizace připravených katalyzátorů.....	29
3.2. Fotokatalýza v přítomnosti práškové formy TiO ₂	35
3.3. Fotokatalýza v přítomnosti krystalického TiO ₂	37

3.4.	Fotokatalýza v přítomnosti balotiny potažené TiO_2	38
3.5.	Fotokatalýza v přítomnosti katalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	40
4.	Závěr	43
5.	Použitá literatura	44

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 Schéma excitace TiO_2 ozařováním zakázaného pásu vedoucí k tvorbě elektronů ve vodivostním pásu a děr ve valenčním pásu [13].....	13
Obrázek 2 Strukturní vzorec Methyloranže (C.I 13025, C.I Acid Orange 52) [61].....	22
Obrázek 3 Ponorný fotoreaktor	26
Obrázek 4 Spektrum dopadajícího záření (relativní intenzita, křivka 1) a závislost fotonového toku na vlnové délce (křivka 2)	27
Obrázek 5 XRD difraktogram vzorku magnetického katalyzátoru $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$	29
Obrázek 6 Fyzikální sorpce dusíku ve vzorku $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$	30
Obrázek 7 Distribuce mesopórů - adsorpční a desorpční větev pro vzorek $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$	30
Obrázek 8 XRD difraktogram vzorku práškové formy TiO_2 Degussa P25	31
Obrázek 9 Fyzikální sorpce dusíku ve vzorku TiO_2 Degussa P25	32
Obrázek 10 Distribuce mesopórů adsorpční a desorpční větev ve vzorku TiO_2 Degussa P25	32
Obrázek 11 XRD difraktogram vzorku krystalického TiO_2	33
Obrázek 12 Fyzikální sorpce dusíku ve vzorku krystalického TiO_2	34
Obrázek 13 Distribuce mesopórů adsorpční a desorpční větev ve vzorku krystalického TiO_2	34
Obrázek 14 Závislost absorpčních spekter ozařovaného roztoku Methyloranže na čase v přítomnosti práškové formy TiO_2 P25 při $pH=10$	36
Obrázek 15 Porovnání závislosti absorbance Methyloranže u 465 nm na době ozařování bez katalyzátoru a v přítomnosti práškové formy TiO_2 P25 při $pH=10$	36
Obrázek 16 Závislost absorpčních spekter ozařovaného roztoku Methyloranže na čase v přítomnosti laboratorně připravené krystalické formy TiO_2 při $pH=10$	37
Obrázek 17 Porovnání závislosti absorbance Methyloranže u 465 nm na době ozařování bez katalyzátoru a v přítomnosti laboratorně připravené krystalické formy TiO_2 při $pH=10$	38
Obrázek 18 Závislost absorpčních spekter ozařovaného roztoku Methyloranže na čase v přítomnosti balotiny potažené TiO_2 při $pH=10$	39
Obrázek 19 Porovnání závislosti absorbance Methyloranže u 465 nm na době ozařování bez katalyzátoru a v přítomnosti balotiny potažené TiO_2 při $pH=10$	39
Obrázek 20 Závislost absorpčních spekter ozařovaného roztoku Methyloranže na čase v přítomnosti magnetického fotokatalyzátoru $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ při $pH=10$	40
Obrázek 21 Porovnání závislosti absorbance Methyloranže u 465 nm na době ozařování bez katalyzátoru a v přítomnosti magnetického fotokatalyzátoru $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ při $pH=10$	41

SEZNAM ZKRATEK

AOPs	Advanced Oxidation Processes (pokročilé oxidační procesy)
NDMA	<i>N</i> -nitrosodimethylamin
TOC	Total Organic Carbon (celkový organický uhlík)
TEOS	tetraethylorthosilikát
TBOT	tetra- <i>n</i> -butylorthotitanát
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy (Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací)
TiOP	isopropoxid titaničitý
XRD	X-ray diffraction (rentgenová difrakční analýza)
ASAP	Accelerated Surface Area and Porosimetry System
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (atomová emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem)

ÚVOD

K odstranění rozpuštěných organických polutantů z povrchových vod mohou být použity tradiční fyzikálně-chemické metody (adsorpce na aktivní uhlí, ultrafiltrace, reverzní osmóza, oxidace chemickými činidly apod.), které poskytují dostačující účinnost. Nicméně jsou nedestruktivní, protože jen přesunou organické látky z vodné fáze do jiné, což způsobuje sekundární znečištění [1,2,3]. Navíc díky velkému procentu aromátů přítomných v organických molekulách a jejich stabilitě jsou metody biologického čištění často neefektivní [4]. Z těchto důvodů se vyvíjejí nové technologie čištění odpadních vod vedoucí ke kompletní destrukci kontaminantů, jako jsou například tzv. pokročilé oxidační procesy (Advanced oxidation processes – AOP) [5,6]. Tyto metody jsou založené na účinku velmi reaktivních sloučenin, jako jsou hydroxylové radikály ($\text{OH}\cdot$), jež rychle a neselektivně oxidují velkou škálu polutantů.

Cílem této diplomové práce bylo připravit vlastní katalyzátor na bázi oxidu železatoželezitého pokrytého TiO_2 a otestovat jeho účinnost při fotokatalýze Methyloranže ve srovnání s komerčním TiO_2 , balotinou pokrytou TiO_2 a laboratorně připraveným krystalickým TiO_2 . Jako testovací látka pro porovnání účinnosti byla zvolena Methyloranž, neboť je zástupcem široké škály azobarviv používaných zejména v textilním průmyslu.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Degradční děje

Fotolytický způsob odbourávání je nejčastěji spojován s homogenními AOP za použití světelné energie a reaktivního činidla ($O_3 + UV$ záření, $H_2O_2 + UV$ záření apod.).

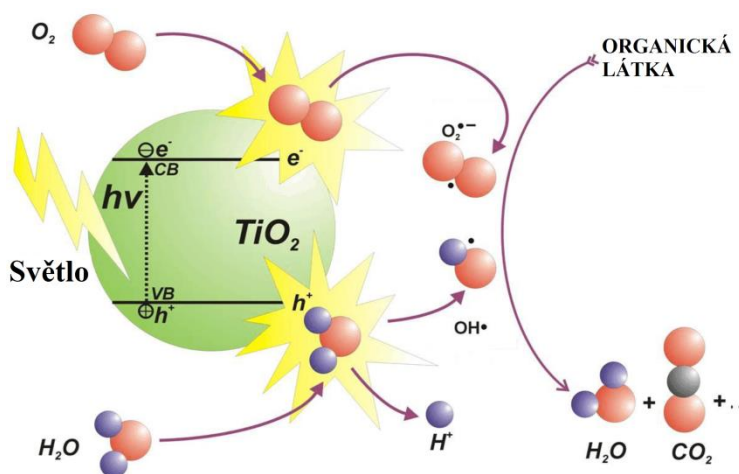
Existují však i případy, které nevyžadují přídavek jakýchkoliv chemických sloučenin. Jedná se o tzv. přímou fotolýzu, kdy vyzařované fotony jsou absorbovány přímo cílovou sloučeninou, jež se tak dostává do excitovaného stavu s následnou změnou vazebných poměrů v molekule.

Typickými případy přímé fotolýzy (fotodisociace) je např. tvorba dimerů thiminových bází v molekulách nukleových kyselin (UV dezinfekce), disociace NDMA (*N*-nitrosodimethylamin) a často diskutovaná konverze dusičnanů na dusitany při použití střednětlakých UV lamp. Nejvíce rozšířena je přímá fotolýza při snižování hodnoty TOC v ultračisté vodě. Jedná se většinou o mikroelektronický průmysl, kde se neustále zpříšňují požadavky na kvalitu procesní vody. K těmto účelům se používají vlnové délky z vakuové oblasti UVC spektra ($\lambda < 190\text{nm}$). Je však otázkou, jak velký příspěvek tvoří přímá fotolýza, poněvadž tyto vlnové délky jsou schopny disociovat molekuly vody a vytvářet tak rovnou $OH\cdot$ radikály [7].

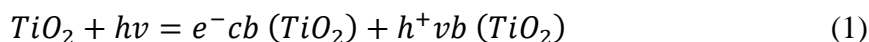
Dekontaminace vod s pomocí fotokatalyzátoru patří do skupiny heterogenních AOP, během kterých probíhá fotokatalytická degradace organických látek. Hydroxylový radikál jakožto hlavní činitel se zde formuje během fotokatalytického děje, ale i v dalších vedlejších reakcích, jako např. reakcí radikálů oxidovaných organických látek. Několik studií však uvádí, že počátečním krokem oxidace je přímá reakce elektronové díry (h^+) s molekulou polutantu adsorbovanou na povrchu fotokatalyzátoru, tzv. děrový mechanismus [8,9,10].

Fotokatalýza může být popsána jako fotoreakce urychlená přítomností katalyzátoru. Zájem o heterogenní fotokatalýzu může být stopován až do roku 1972, kdy Fujishima a Honda [11] objevili fotochemický rozklad vody na vodík a kyslík v přítomnosti TiO_2 . V posledních letech se zájem ve fotokatalýze zaměřil na polovodičové materiály jako fotokatalyzátory pro odstranění organických a anorganických látek ze systémů vodné nebo plynné fáze v čištění životního prostředí, čištění pitné vody, průmyslových a zdravotních aplikacích. Heterogenní fotokatalytické reakce jsou prováděny buď v reaktoru, kde jsou částice katalyzátoru suspendovány v kontaminované vodě, nebo v reaktoru, kde jsou částice katalyzátoru imobilizovány na povrchu různých inertních substrátů různých typů a konfigurací [12].

Pro aktivaci fotokatalytické reakce s čistým TiO_2 je nutné použít pro fotoexcitaci světlo o vlnové délce přesahující zakázaný pás aktivní anatasové fáze, což jsou vlnové délky $< 387 \text{ nm}$. UV záření v přírodním světle však reprezentuje pouze 5-8 % solárního spektra při hladině moře. To je značným omezením a často je nutné použít k dosažení degradace organických látek v praktickém čase umělé ozařování. Polovodič s širokým zakázaným pásem jako TiO_2 je zkoumán hlavně ve formě rutilu (zakázaný pás 3.0 eV) nebo anatasu (zakázaný pás 3.2 eV). Ozařováním zakázaného pásu TiO_2 dojde k rozdělení nábojů a tvorbě elektronů a děr na povrchu, které interagují s naadsorbovanými částicemi. Mechanismus je zobrazen na obrázku 1 a tvorba párů elektron–díra popsána rovnicí (1), kde je cb označení pro vodivostní a vb pro valenční pás.



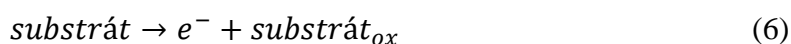
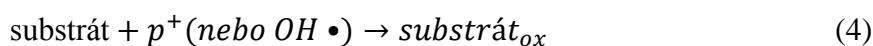
Obrázek 1 Schéma excitace TiO_2 ozařováním zakázaného pásu vedoucí k tvorbě elektronů ve vodivostním pásu a děr ve valenčním pásu [13].



Částice TiO_2 se může tedy chovat buď jako elektronový donor, nebo akceptor pro molekuly, jež jsou s ním v kontaktu. Elektron a díra se mohou rekombinovat za uvolnění energie ve formě tepla. Vytvořený pár elektron–díra se může účastnit redoxních reakcí, vzhledem k silně oxidační povaze díry ve valenčním pásu a silně redukční povaze elektronu vodivostního pásu. Výzkum naznačuje, že náboje mohou reagovat přímo s adsorbovanou organickou látkou (substrátem), ale reakce s vodou je často dominantní, z důvodu převahy molekul v porovnání s molekulami substrátu. Oxidace vody nebo hydroxylového aniontu vytvoří silně oxidační hydroxylový radikál (OH^\bullet). Oxidační potenciál hydroxylového radikálu

je 2,8 V (vztaženo k standardní vodíkové elektrodě). Hydroxylové radikály jsou schopné rychle atakovat substrát na povrchu polovodiče a jsou nejdůležitějšími radikály, které se tvoří při fotokatalýze v přítomnosti TiO₂. Důležitou reakcí elektronu vodivostního pásu je redukce adsorbovaného kyslíku na kyslíkové radikál anionty, čímž se zabrání rekombinaci elektronu s dírou. Vznikající kyslíkové radikál anionty mohou také přispět k rozkladu substrátu (kontaminantů) v roztoku [14,15]. Publikované práce naznačují, že heterogenní fotokatalytický proces obnáší nejméně 5 různých reakčních kroků [16] a zahrnuje 1) difuzi reaktantů na povrch polovodiče, 2) adsorpci reaktantu na povrch polovodiče, 3) reakce na povrchu polovodiče, 4) desorpci produktů z povrchu polovodiče a 5) difuzi produktů z povrchu polovodiče.

Při rozkladu substrátu se odehrávají procesy popsané rovnicemi (2-8). Rovnice (2) a (3) popisují iniciaci fotokatalytické reakce. Rovnice (4) a (5) jsou popisem oxidace kladnou dírou. Rovnice (6) a (7) popisují injekci elektronu z barviva do vodivostního pásu TiO₂ a rovnice (8) popisuje simultánně probíhající redukci. Symbol p⁺ značí kladně nabitou díru ve valenčním pásu, e⁻ značí elektron ve vodivostním pásu, indexy „red“ a „ox“ reprezentují redukovanou a oxidovanou formu substrátu. Při oxidaci a injekci elektronu vzniká superoxidový anion O₂⁻ a následně HO₂ a H₂O₂, čímž dochází k přímé oxidaci substrátu nebo příjmu elektronu a urychlení oxidace. Proces oxidace je běžnou reakční cestou fotokatalytického rozkladu mnoha organických látek [17]. Proces injekce elektronu a redukce byl sledován například v případě kyselého oranže 7, jako substrátu [18].



Výhod této technologie je hned několik: nezahrnuje přestup hmoty, může být prováděna za běžných podmínek a je schopná kompletní mineralizace organického uhlíku na oxid uhličitý [6]. Jako nejdestruktivnější metoda se zdá být heterogenní fotokatalýza s použitím oxidu titaničitýho jako fotokatalyzátoru. Tímto procesem byly úspěšně degradovány např. různé typy organických barviv jak za pomoci umělého ozařování, tak solární energie. Navíc je oxid titaničitý široce dostupný, levný, netoxický a chemicky stabilní [19].

Nevýhodou použití nanočástic TiO_2 je nutnost vodu po fotokatalýze následně dočišťovat. Rozptýlené nanočástice TiO_2 se separují složitě, což vede k jejich úniku do životního prostředí. Jedním z řešení je použití fotokatalyzátoru s nanočásticemi imobilizovanými na pevném magnetickém nosiči, který umožňuje jejich recyklaci pomocí externího magnetu a jejich opětovné použití. Imobilizace fotokatalytických nanočástic může být provedena např. metodou sol-gel [20] nebo plasmovým sprejováním [21]. Nicméně tyto metody zahrnují kalcinační krok při teplotách nad $400\text{ }^\circ\text{C}$ k aktivaci katalyzátoru, což může způsobit aglomeraci fotokatalyzátoru, ztrátu magnetických vlastností a dokonce, nechtěnou vysokoteplotní reakci mezi materiály [22]. Kalcinaci se lze vyhnout heteroaglomerační metodou, která kombinuje magnetické materiály s již aktivním TiO_2 fotokatalyzátorem [23].

Xue a kol. [24] ověřovali účinnost syntetizovaného magnetického fotokatalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ v porovnání s čistým TiO_2 P25. Jako modelové substráty byly vybrány barviva Methylořanž a Methylenová modř. Koncentrace barviv byla 10 mg/l a k tomu bylo naváženo $0,2\text{ g}$ katalyzátoru. Fotokatalýza Methylořanže byla provedena jednou za přítomnosti UV záření a podruhé v přítomnosti slunečního svitu po dobu 180 minut. Fotokatalýza Methylenové modři proběhla pouze za přítomnosti slunečního svitu po dobu 16 hodin. Reakční směs byla před reakcí ponechána 2 dny ve tmě. K ozařování byla použita UV zářivka Philips TLK 40W/05. Roztok Methylořanže byl při ozařování UV zářivkou rozložen čistým TiO_2 ze 71% a směsným katalyzátorem z 90% . Za přítomnosti slunečního svitu byl roztok degradován z 25% pomocí TiO_2 a 93% směsným katalyzátorem. Výsledek této studie naznačuje, že má směsný katalyzátor vysokou fotokatalytickou aktivitu při ozařování delšími vlnovými délkami. Díky magnetickým vlastnostem směsného katalyzátoru bylo recyklováno $0,175\text{ g}$ částic, což je $87,5\%$ původní navážky. Účinnost degradace Methylenové modře byla $5,3\%$ katalyzovaná čistým TiO_2 a $88,1\%$ se suspenzí $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Čistý TiO_2 tedy za běžných podmínek slunečního svitu téměř nerozkládá.

Fisli a kol. [25] ověřovali účinnost syntetizovaného magnetického fotokatalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Navážka 250 mg připraveného fotokatalyzátoru byla dispergována v 250 ml roztoku Methylenové modři o koncentraci 20 mg/l barviva. Suspenze byla míchána a

ozařována dvěma 18 W UV lampami při pokojové teplotě. Do reakce nebyl přímo přiváděn kyslík, protože bylo dosaženo dostatečné koncentrace kyslíku v reakční směsi pro fotodegradaci jen pomocí kontinuálního míchání. Kompozit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (s obsahem 50 % TiO_2) degradoval roztok Methylenové modři o 87,3 % za 5 hodin. Čistý TiO_2 vykázal za stejných podmínek účinnost rozkladu 96 % a syntetizovaný kompozit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pouze 44,2 %. Po reakci byl směsný katalyzátor $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ z vodné fáze recyklován pomocí magnetické tyče. Vzhledem k poměrně vysoké účinnosti a jednoduchému způsobu recyklace má značný potenciál použití ve větším měřítku.

Teixeira a kol. [26] studovali fotokatalytickou účinnost směsného katalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ při rozkladu Methylenové modři v přítomnosti UV záření při pH 5,5. Koncentrace barviva byla 2 mg/l a koncentrace fotokatalyzátoru 1 g/l. Zdrojem UV záření bylo zařízení UMEX GmbH vybaveno 6 UV lampami Philips o výkonu 8 W. Syntetizovaný směsný katalyzátor byl ve finálním kroku přípravy kalcinován při teplotách 500 °C po dobu 30 minut a 600 °C po dobu 60 minut. Po reakci byl fotokatalyzátor $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ recyklován a použit celkem 5krát. Výsledky byly porovnány s komerčně dostupným TiO_2 P25 (Evonik). Čistý TiO_2 P25 kompletně rozložil roztok Methylenové modři za 45 minut. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ kalcinovaný při 500 °C dosáhl účinnosti odstranění při prvních třech použitích kolem 30 % a v dalších dvou použitích 50 %. Směsný katalyzátor kalcinovaný při 600 °C dosáhl účinnosti 95 % při prvním použití a při pátém 81 %.

1.2. Charakteristika azobarviv z hlediska vlivu na životní prostředí

Jako modelové barvivo pro posouzení účinnosti heterofotolýzy testovaných katalyzátorů byla v této práci zvolena Methyloranž, jenž je zástupcem rozsáhlé skupiny azobarviv používaných zejména v textilním průmyslu. Z celkové světové produkce barviv je zhruba 50-70 % azosloučenin [27]. Azobarviva je možné popsat jako sloučeniny, které obsahují ve své struktuře azoskupinu $-\text{N}=\text{N}-$. Tato skupina je připojena k benzenovému či naftalenovému kruhu, případně na nějaký heterocyklus. V přírodě se azobarviva nevyskytují [28]. Dle odhadů je při použití barviv v textilním průmyslu 10-15 % ztraceno a vypouštěno do odpadních vod [4]. Únik těchto zabarvených odpadních vod do životního prostředí je významným zdrojem neestetického znečištění, protože už malé koncentrace barviva (1 ppm) jsou jasně viditelné. Odpadní barviva mohou také podporovat eutrofizaci a tvořit nebezpečné vedlejší produkty skrze oxidaci, hydrolýzu nebo jiné chemické reakce, které probíhají v odpadních vodách [1,29].

Akutní toxicita azosloučenin je podle kritérií Evropské unie pro klasifikaci nebezpečných látek nízká a hodnoty LD₅₀ se pohybují v rozmezí 250-2000 mg/kg tělesné váhy [30]. Některá přímá bazická a kyselá azobarviva jsou však klasifikována jako toxická nebo velmi toxická pro ryby, korýše a bakterie. Reaktivní azobarviva jsou však toxická pouze ve velmi vysokých koncentracích (hodnoty účinné koncentrace > 100 mg/l) a z toho důvodu se nepovažují za toxické pro vodní organismy [31]. Několik studií poukazuje na to, že vypouštění azobarviv do životního prostředí je alarmující kvůli toxickým, mutagenním a karcinogenním vlastnostem těchto látek a jejich biotransformačních produktů, které mohou způsobit různé poškození organismům [32].

Některá azobarviva vykazují mutagenní aktivitu pouze po redukci azovazby. V závislosti na chemické struktuře se mohou vytvořit aromatické aminy, které jsou více či méně karcinogenní nebo mutagenní ve vztahu k původním barvivům [33]. Podle Plumba a kol. [34] a Yooa a kol. [35] jsou tyto aromatické aminy vždy nebezpečnější než originální látky a mohou mít toxické, mutagenní a karcinogenní účinky. Redukce azobarviv může také generovat DNA adukty [36,37], které mohou vést k toxickému efektu dokonce i u mikroorganismů, které se podílejí na odbarvování azobarviv [38,39].

1.3. Oxid titaničitý

Přírodní oxid titanu byl objeven již v roce 1795 a jeho komerční výroba začala ve 20. letech 20. století [40]. Zhruba 95 % titanové rudy je zpracováno na oxid titaničitý, který je nejrozšířenějším titanovým produktem.

TiO₂ je jednoduchá anorganická sloučenina existující ve 3 základních krystalických formách: anatas, rutil a brookit. Za normálního tlaku a teploty je v makroskopických velikostech nejstabilnější fází rutil, zatímco v nanoskopických velikostech je více stabilní anatas [41,42]. Rutil má vyšší index lomu, vyšší specifickou měrnou hmotnost a větší chemickou stabilitu než anatas. Rutil taje při 1855 °C, zatímco nevratná změna anatasu na rutil začíná už okolo 500°C. Brookit je nejvzácnější přírodně se vyskytující forma TiO₂ a je složitá na přípravu v čisté formě.

1.3.1. Výroba TiO₂

Poté co se vytěží surová titanová ruda, následuje proces čištění, který poskytne čistý oxid titaničitý. K tomuto účelu se používá chloridová nebo sulfátová metoda, přičemž se od

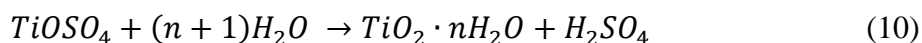
počátku 90. let 20. století upřednostňuje chloridový způsob jak z hlediska životního prostředí, tak finančního.

Sulfátový proces

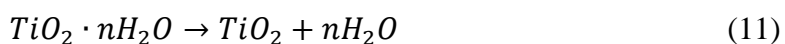
Zdroj titanu je v tomto případě minerál ilmenit; ten je louhován v kyselině sírové dle reakce (9).



Po rozpuštění reakční směsi je síran železitý redukován železnými hoblinami na síran železnatý. Směs je poté ochlazena a síran železnatý odfiltrován. Zbylé produkty rozkladu jsou ohřáty a dochází k hydrolyze titanylsulfátu dle reakce (10).



Produkty této reakce jsou zředěná odpadní kyselina sírová a gel obsahující hydrát oxidu titaničitého. V poslední fázi pak dochází k výpalu v kalcinačních pecích a tvorbě krystalů anatasu nebo rutilu v závislosti na teplotě kalcinace podle reakce (11).



Chloridový proces

Při použití této metody je nutné pracovat s výchozí surovinou, která je čistší než v případě sulfátového procesu. Oxid titaničitý je redukován koksem a poté znovu oxidován chlorem dle reakcí (12) a (13).



Tekutý chlorid titaničitý je oddestilován a převeden zpět na oxid titaničitý v čistém kyslíkovém plamenu nebo v plazmatu dle reakce (14), přičemž je většina chloru recyklována [43].



1.3.2. Použití TiO₂

Nejčastěji se oxid titaničitý používá jako bílý pigment pro laky a plasty, což činí zhruba 80 % celkové spotřeby. Dalších 8 % zahrnuje aplikace do kosmetických produktů, tiskařských barev, potravin, pryží a vláken. Dále je možnost využít oxid titaničitý pro výrobu skla, keramiky, solárních článků, apod. [44]. Navíc byl studován pro aplikace v čištění odpadních vod, fotokatalýze, dobíjecích bateriích, superkondenzátorech a senzorických zařízeních [45,46,47].

1.4. Příprava fotoaktivních katalyzátorů na bázi TiO₂

Metoda přípravy katalyzátorů může významně ovlivnit jejich vlastnosti. Existuje řada metod, které se používají pro přípravu fotoaktivního TiO₂. Například metoda sol-gel, kdy se vytvoří koloidní suspenze (sol), která se za standardních podmínek přemění na viskózní gel a po kalcinaci na pevný materiál. Dále také metody hydrotermální nebo solvotermální v závislosti na typu rozpouštědla.

1.4.1. Metoda sol-gel

Sol-gel metoda je široce využívanou metodou k výrobě anorganických prachů a povlaků. V sol-gel procesu se výchozí suroviny nazývané prekurzory skládají z kovu, který je obklopen anorganickým nebo organickým ligandem. Například běžné prekurzory pro syntézu TiO₂ zahrnují anorganické sloučeniny jako chlorid titaničitý, nebo organické sloučeniny jako tetra-n-butylorthotitanát ((n-BuO)₄Ti). Poslední ze zmiňovaných je příkladem chemických látek nazývaných alkokidy. Alkokidy jsou nejvíce využívány v sol-gel syntéze hlavně proto, že nejsou jedovaté jako TiCl₄ a snadno reagují s vodou. V této reakci se hydroxylový aniont (OH⁻) přichytí na atom kovu, např. centrální atom alkokidu, což způsobí tvorbu osmistěnné struktury. Po hydrolýze dochází ke kondenzaci a uvolnění molekuly vody nebo alkoholu [48]. Získaný prášek nebo povlak po sol-gel syntéze má amorfní strukturu. K dosažení požadované krystalické struktury v produktu je potřeba tepelná úprava. Jak bylo již zmíněno, nejpoužívanější krystalické struktury TiO₂ ve fotokatalytických aplikacích jsou anatas, rutil a jejich kombinace. Krystalizace anatasu sol-gel metodou vyžaduje tepelnou úpravu kalcinací při zhruba 400 °C, zatímco krystalizace rutilu vyžaduje tepelnou úpravu mezi 400-1200 °C [10].

1.4.2. Hydrotermální syntéza

Tato metoda se používá především k přípravě tzv. ideálních prachů s kontrolovatelnou fyzikální a chemickou charakteristikou. Je možné syntetizovat libovolné modifikace oxidu titaničitého v závislosti na reakčních podmínkách (tyčinky, trubičky, vlákna). Jako zdroj titanu se pro syntézu používají např. alkoxidy, TiOCl_2 , TiCl_4 , TiOSO_4 a isopropoxid titaničitý. Hydrotermální syntézou se dosáhne přípravy částic o požadovaném tvaru a velikosti s homogenním složením a vysokým stupněm krystalinity. Jedná se o chemickou reakci ve vodném roztoku při zvýšeném tlaku a teplotě v autoklávu s teflonovou vložkou. Tlak by však neměl přesáhnout 10 MPa a teplota 200 °C. Značný vliv má i pH a doba reakce. Při pH v rozmezí 1-2 se tvoří spíše rutilová fáze a se zvyšujícím se pH převládá tvorba anatasové fáze [49].

1.4.3. Heteroaglomerace

Metoda syntézy heteroaglomerací představuje excelentní metodu, protože je snadno proveditelná a vhodná pro životní prostředí [50,51]. Heteroaglomerace je proces tvorby agregátů pomocí přilnavosti mezi částicemi různých materiálů. Takto spojené částice lišící se nábojem mohou vést díky elektrostatickým silám v permanentní kontakt [52,53]. Částice v kapalné formě se aglomerují skrze elektrostatické interakce mezi opačně povrchově nabitými částicemi. Vytváří se nová vazba aglomerovaných částic, která je trvalá a nezvratná. Isoelektrický bod TiO_2 je zhruba při pH 6.2 [54], zatímco isoelektrický bod $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ je asi při pH 3 [55]. V rozmezí pH roztoku 3-6,2 má $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ na povrchu kladný náboj, zatímco TiO_2 má záporný, takže interakce mezi elektrostatickými silami by měla držet tyto 2 částice dohromady. Při této metodě není podmínkou kalcinační krok, protože se kombinuje magnetický materiál a již fotoaktivní TiO_2 katalyzátor. Během tepelné úpravy fotokatalyzátoru se odehrává několik procesů, které významně ovlivňují fotokatalytické a magnetické vlastnosti výsledného fotokatalyzátoru. Zmenšuje se specifický povrch a dochází ke ztrátě hydroxylových skupin. Při vysokých teplotách také může docházet k interakci magnetického jádra s povlakem TiO_2 nebo částečné oxidaci jádra a tím ke zhoršení magnetických vlastností [56].

1.4.4. Ultrazvuková metoda

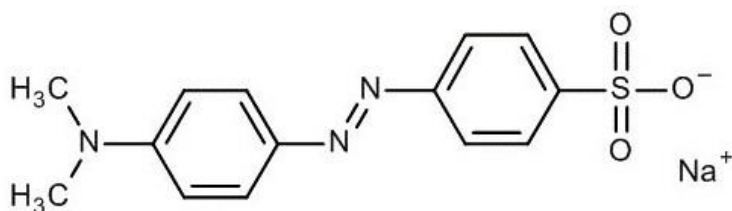
Tato metoda umožňuje připravit fotokatalyzátor na bázi TiO_2 bez nutnosti kalcinace. Vlivem ultrazvuku dochází k procesu akustické kavitace a fyzikálně-chemickým jevům jako tvorba, růst a imploze bublin v kapalině. Kolaps bublin vytváří horká místa s teplotou 5000 K a rychlostí ochlazování 10^{10} K/s. Tyto extrémní podmínky vedou k intenzivnějšímu míchání média, snížení velikosti částic pevných látek a zvýšení počtu reakčních míst na jejich povrchu [57]. Hydrolytické částice obsahující titan ve vodě z kondenzují za tvorby velkého počtu malých gelových částic, které se agregují do velkých shluků. Ultrazvuk v tomto gelu vytvoří velký počet horkých míst, kde začnou probíhat polykondenzační reakce $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$ nebo $\equiv\text{Ti}-\text{OR}$. Horká místa také napomáhají k odloučení organických zbytků a vody. Navíc způsobí tvorbu velkého počtu zárodečných jader, což vede k menší velikosti krystalů. Kontrolní experimenty ukázaly, že byl TiO_2 v nepřítomnosti ultrazvuku amorfni [56].

1.4.5. Magnetický fotokatalyzátor $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Katalyzátory s magnetickým nosičem jsou velmi vhodné pro odstranění nanočástic katalyzátoru z vody za použití magnetického pole bez nutnosti filtrace nebo odstředování v heterogenních systémech a mohou být následně znova použity v dalším cyklu [56]. Zapracování magnetického oxidu železa do nanočástic TiO_2 jako katalyzátoru pro aplikaci v životním prostředí je aktivně vyvíjeno [58,59]. Nicméně, přímým kontaktem dvou polovodičů mezi magnetickým Fe_3O_4 a oxidem titaničitým vzniká tzv. heterospoj, způsobující zvýšení rekombinace párů elektron-díra a fotodisoluci, která vede ke snížení jeho fotokatalytické aktivity [20]. Z toho důvodu je nutná vrstva bariéry k zabránění přímého kontaktu mezi oxidem železa a oxidem titaničitým. Wang a kol. [50] použili tetraethylorthosilikát (TEOS) jako zdroj křemíku a tetrabutylorthotitanát (TBOT) jako zdroj titanu a obdrželi strukturu jádro-slupka-slupka - $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Výsledný katalyzátor byl kalcinován při 500 °C po dobu 2 hodin. Chen a kol. [60] použili jako zdroj křemíku tetraethylorthosilikát (TEOS) a jako zdroj titanu butoxid titaničitý, přičemž výsledný katalyzátor nebyl podroben kalcinaci. Metodou FTIR (Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací) bylo prokázáno, že došlo k úspěšné syntéze katalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

1.5. Methyloranž

Jedná se o kyselinu 4-[4-(dimethylamino)fenylazo]benzensulfonovou nebo její sodnou sůl. Patří do skupiny monoazobarviv, která jsou lépe degradovatelná než disazobarviva [18]. Je využívána běžně v průmyslu jako acidobazický indikátor. Přítomnost sulfonové skupiny (Obr. 2) zajišťuje dobrou rozpustnost ve vodě.



Obrázek 2 Strukturní vzorec Methyloranže (C.I 13025, C.I Acid Orange 52) [61]

1.6. Stanovení dopadajícího záření

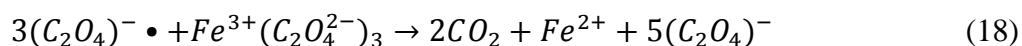
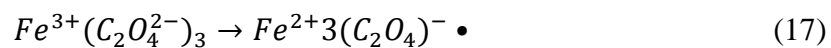
Při fotochemických reakcích je důležité určit intenzitu dopadajícího záření. Metoda, jež se pro tento účel používá, je chemická aktinometrie. Principem je využití fotochemických reakcí, u kterých je znám jednoduchý reakční mechanismus. Další podmínkou je, aby kvantový výtěžek byl reprodukovatelný v rozsáhlé oblasti vlnových délek. Z analyticky změřeného počtu molů zreagovaného fotolytu a známého kvantového výtěžku takové reakce je možné dopočítat množství molů fotonů, které dopadají do stanoveného objemu v měřeném časovém intervalu. Měření je prováděno za identických podmínek jako při vlastní fotochemické reakci [62].

Aktinometry jsou zvoleny tak, aby reakce byla popsána kinetickou rovnicí fotolýzy prvního řádu. Parametr r v rovnici (15) je reakční rychlost aktinometru, P_0 je dopadající záření a F_A je absorpční frakce. Pro polychromatické ozařování je absorpční frakce dána rovnicí (16). Parametr $A_{\lambda r}$ v rovnici (16) značí absorpenci fotoreaktantu, $\sum_i A_{\lambda i}$ je celková absorpce ozařovaného roztoku, který obsahuje fotoreaktanty a jiné absorbující složky v reálném reakčním systému a $S_{\lambda r}$ označuje relativní intenzitu dopadajícího záření.

$$r = \varphi P_0 F_A = \beta F_A \quad (15)$$

$$F_A = \int_0^\infty (1 - 10^{-\sum_i A_i}) \frac{A_{\lambda r}}{\sum_i A_{\lambda i}} \frac{S_{\lambda r}}{S_{\lambda r}} d\lambda \quad (16)$$

Velmi často používaným aktinometrem je šťavelan železito–draselný (ferrioxalát draselný). Během ozařování jeho vodného roztoku dochází k redukci Fe^{3+} podle rovnic (17) a (18).



Koncentrace železnatých iontů se proměří spektrofotometricky jako červený komplex s 1,10-fenanthrolinem s maximem absorbance u 510 nm. Pro různé vlnové délky záření je kvantový výtěžek fotolýzy (Φ) tabelován a jeho hodnoty jsou prakticky konstantní v intervalu 250-500 nm ($\Phi = 1,2$) [62].

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Při fotokatalýze Methyloranže byly použity čtyři typy fotokatalyzátorů – prášková forma TiO_2 (komerční vzorek Degussa P25, Aldrich), krystalický TiO_2 připravený v laboratoři a balotina potažená TiO_2 (Ústav chemických procesů AVČR, Praha) a vlastní experimentální vzorek magnetického směsného katalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Univerzita Pardubice).

2.1. Příprava krystalického TiO_2

Vzorek oxidu titaničitého byl připraven v laboratoři Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i., procesem kalcinace při teplotě $450\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodin.

2.2. Příprava balotiny potažené TiO_2

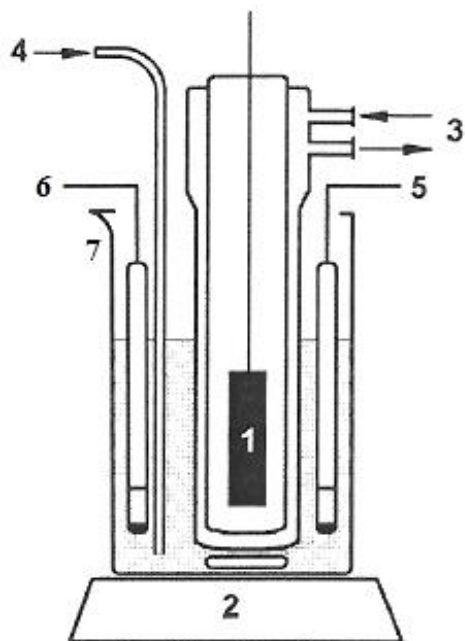
Oxid titaničitý byl připraven pomocí sol-gel metody, kdy inverzně micelární prostředí (sol) bylo vytvořeno přidáním neionogenního detergentu Triton X-114 a vody do nepolárního rozpouštědla cyklohexanu. Molární poměr jednotlivých složek cyklohexan : triton X-114 : H_2O : isopropoxid titaničitý činil 11:1:1:1. Během celé přípravy byl roztok homogenizován na magnetické míchačce (IKA RET basic) rychlostí 750 otáček za minutu při laboratorních podmínkách. Směs 20 ml cyklohexanu, 8,5 ml TX-114 a 0,305 ml demineralizované vody byla promíchávána 15 minut a poté bylo pomalu přidáno 5 ml isopropoxidu titaničitého (TiOP) za vzniku nažloutlého roztoku. Po dalších deseti minutách byla homogenizace ukončena a po dvou hodinách bylo započato potahování nosiče filmem v promíchávané kádince po dobu 6 minut. Balotina byla poté přemístěna na Petriho misku a během čtyř hodin za laboratorních podmínek přešel tenký film na gelovou vrstvu odpařením rozpouštědla a zesíťováním TiO_2 . Následnou kalcinací došlo ke vzniku požadované krystalické struktury. Teplota a doba kalcinace byla optimalizována tak, aby připravené vrstvy měly nejen krystalický charakter anatasu, ale i vysokou čistotu (obsah zbytkového uhlíku pod 0,1 %). Kalcinace probíhala při $400\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu čtyř hodin s teplotním skokem $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ v proudu vzduchu v muflové peci. Celý proces byl opakován 4krát. Obsah TiO_2 byl 25 mg v 5 g balotiny (Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.).

2.3. Příprava magnetického fotokatalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

K navážce 1 g Fe_3O_4 bylo přilito 400 ml ethanolu a suspenze byla umístěna na 1 hodinu v ultrazvukové lázni. Následně bylo postupně přidáno 44,75 ml amoniaku, 37,5 ml demineralizované vody a 0,75 ml tetraethylorthosilikátu (TEOS). Suspenze byla ponořena do vodní lázně a míchána rychlostí 400 otáček za minutu po dobu 2 hodin při 40 °C. Po 2 hodinách byla směs ponořena do ultrazvukové lázně na 1 hodinu. Tímto procesem došlo k potažení magnetických nanočástic Fe_3O_4 tenkou vrstvou SiO_2 . Pomocí magnetu byl katalyzátor přichycen ke stěně reakční nádoby a přebytečný roztok slit. Nanočástice byly promyty 3krát 150 ml ethanolu a resuspendovány v 150 ml ethanolu. Suspenze byla zahřívána pod refluxem po dobu 12 hodin při teplotě 60 °C, aby došlo k posílení vazby Si–O–Fe na povrchu nanočástic. Opět byl použit magnet k odstranění přebytečného roztoku a nanočástice byly resuspendovány v 400 ml ethanolu a ponořeny do ultrazvukové lázně na 1 hodinu. Do suspenze bylo poté přidáno 0,75 ml demineralizované vody a 25 ml ethanolu a směs se nechala míchat po dobu 15 minut při 700 otáčkách za minutu. Následoval přidavek roztoku 3 ml butoxidu titaničitého s 50 ml ethanolu a míchání suspenze ve vodní lázni po dobu 4 hodin při teplotě 45 °C. Po 4 hodinách míchání byla směs ponořena na 1 hodinu do ultrazvukové lázně. Dále bylo provedeno finální promývání připraveného katalyzátoru 3krát 150 ml ethanolu a 2krát 150 ml demineralizované vody. Magnetické nanočástice byly poté resuspendovány v 100 ml demineralizované vody a zahřívány pod refluxem po dobu 12 hodin. Roztok byl následně slit a katalyzátor vysušen a uchován v práškové formě.

2.4. Fotochemický reaktor

Na obrázku 3 je znázorněn fotochemický reaktor použitý při kinetických měřeních rozkladu Methyloranže. Objem míchané reakční směsi byl 500 ml a jako zdroj polychromatického záření byla použita vysokotlaká Hg výbojka PHILLIPS HPL-N 125 chlazená cirkulací destilované vody.

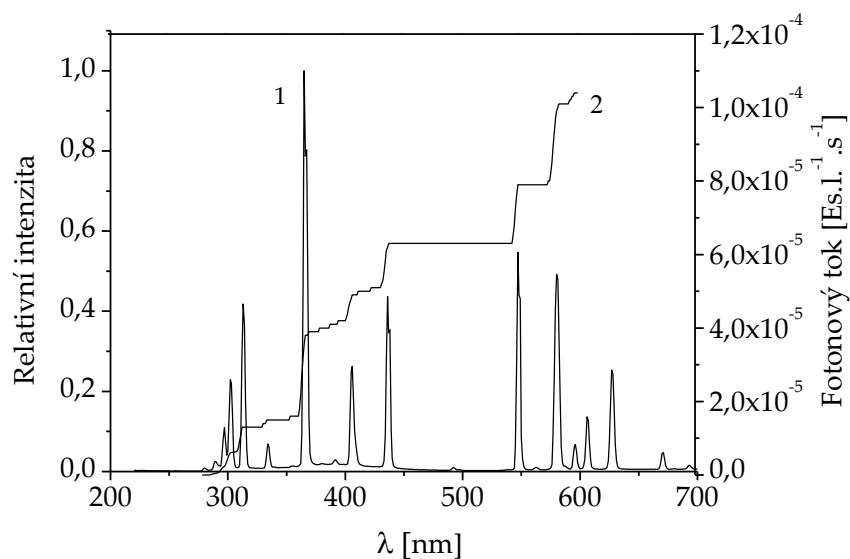


Obrázek 3 Ponorný fotoreaktor. 1-zdroj záření, 2-magnetické míchadlo, 3-cirkulace chladící vody, 4-přívod kyslíku, 5-kyslíková elektroda, 6-pH elektroda, 7-nádoba reaktoru

2.5. Aktinometrické měření

Před začátkem měření byl zapnut zdroj záření a chladící okruh vody. Do reakční nádoby bylo nalito 475 ml destilované vody, ve které bylo rozpuštěno 7 g kyseliny šťavelové a 3,4 g hydroxidu draselného. Po ustálení výkonu lampy bylo zapnuto míchání, přidáno 25 ml destilované vody, v které bylo předem rozpuštěno 6,7 g síranu železitého a odebrán první vzorek. Bylo odebráno 10 vzorků v intervalu 1 minuta a fotolýza byla ukončena. Vzorky byly ředěny v poměru 1:10. Z takto zředěného vzorku byl odebrán 1 ml a přidán k 19 ml destilované vody a 5 ml roztoku fenanthrolinu, který byl připraven rozpuštěním 18,05 g kyseliny octové, 12 g hydroxidu draselného a 0,2 g 1,10-fenanthrolinu s 4,9 ml 98% kyseliny sírové v 900 ml destilované vody. Celkově byl roztok zředěn 1:250. U vzorků byla proměřena absorbance při 510 nm. Experiment byl prováděn za pokojové teploty a 3krát opakován.

Na obrázku 4 je zobrazeno spektrum dopadajícího záření vysokotlaké rtuťové výbojky HPL-N-125 W. Dopadající záření v intervalu 200-600 nm bylo odhadnuto ferrioxalátovou aktinometrií bez přítomnosti TiO_2 jako $P_t = (12,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ Es} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Aktivní záření lampy pro excitaci TiO_2 je pro interval 250-400 nm $P_0 = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ Es} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



Obrázek 4 Spektrum dopadajícího záření (relativní intenzita, křivka 1) a závislost fotonového toku na vlnové délce (křivka 2)

2.6. Fotokatalýza Methylované

Příprava roztoku barviva

Fotolýzy byly prováděny při pH 10 v roztocích Na_2CO_3 s konstantní koncentrací 0,03 g/l TiO_2 . Pro každou reakci bylo naváženo 0,055 g Methylované a rozpuštěno v 80 ml demineralizované vody v ultrazvukové lázni po dobu 30 minut. Dále bylo naváženo potřebné množství katalyzátoru. V případě P25 a krystalického TiO_2 byla navážka 15 mg, balotiny 3 g a směsného katalyzátoru 0,275 g. Prášková forma TiO_2 , hrubá forma TiO_2 a směsný katalyzátor $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ byly rozmíchány v 80 ml demineralizované vody a umístěny do ultrazvukové lázně na 30 minut. Celková koncentrace barviva v reakční směsi byla 0,11 g/l.

Fotokatalýza

Nejprve byla zapnuta lampa (HPL–N–125 W) a chladicí okruh. Po 30 minutách byl do reaktoru přidán roztok barviva a suspenze katalyzátoru nebo nasypána balotina. Hodnota pH na počátku reakce byla upravena přidáním 0,5 ml 1 M Na_2CO_3 a dále na této hodnotě udržována dalšími přidávkami. V případě práškové formy TiO_2 byl přidavek 4,2 ml 1 M Na_2CO_3 , 2 ml v případě hrubé formy TiO_2 a balotiny a 1,2 ml v případě směsného katalyzátoru. Experiment byl prováděn za laboratorní teploty a konstantního přívodu kyslíku. Ihned po smísení roztoku barviva a suspenze katalyzátoru byl odebrán 1 ml vzorku v čase 0. Vzorky byly odebírány po 30 minutách po dobu 5 hodin. Odebraný vzorek byl zředěn

v poměru 1:10 demineralizovanou vodou. Při použití práškové a krystalické formy TiO_2 bylo potřeba odebrané vzorky před spektrofotometrickým stanovením odstředit. Po naředění vzorku z reakce se směsným katalyzátorem bylo nutné použít externí magnet před odebráním vzorku do měrné kyvety. Všechny experimenty byly provedeny 3krát. Jelikož se data shodovala, je uveden vždy jeden výsledek, který představuje jejich aritmetický průměr.

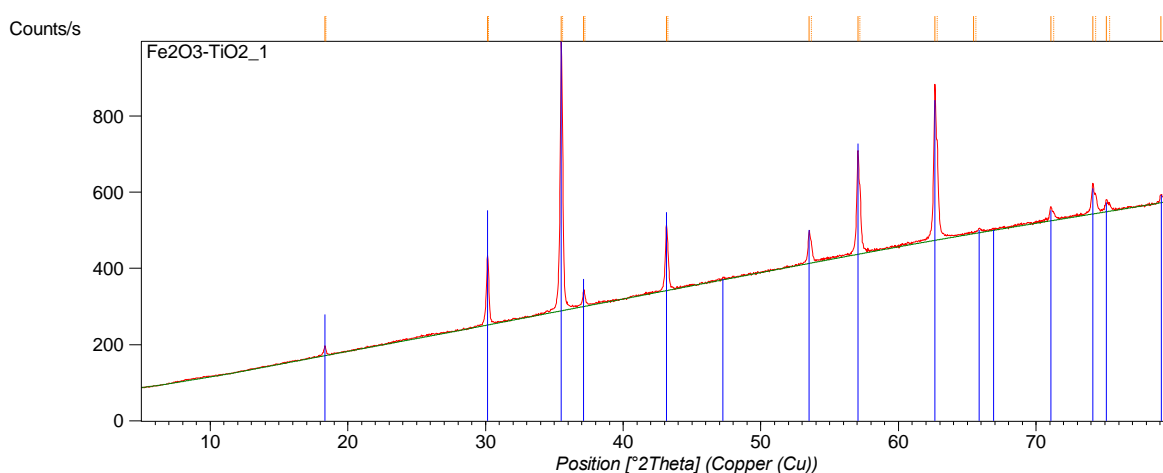
3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1. Charakterizace připravených katalyzátorů

Vzorky katalyzátorů byly zkoumány metodami: X-ray diffraction (XRD), fyzikální sorpcí (ASAP) a atomovou emisní spektroskopií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES). Charakterizace byla provedena v Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i. Charakteristika práškové formy TiO_2 odpovídá i charakteristice TiO_2 na balotině.

Vzorek magnetického katalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Na základě charakteristických difrakcí na obrázku 5 bylo zjištěno, že měřený vzorek obsahuje 100 % Fe_3O_4 (magnetit). Obsah TiO_2 nebyl detekován, což je pravděpodobně způsobeno jeho amorfní strukturou nebo pokrytím silnou vrstvou Fe_3O_4 . Metodou ICP-AES bylo zjištěno, že 1 g vzorku obsahuje přibližně 430,1 mg Fe a 32,5 mg Ti.

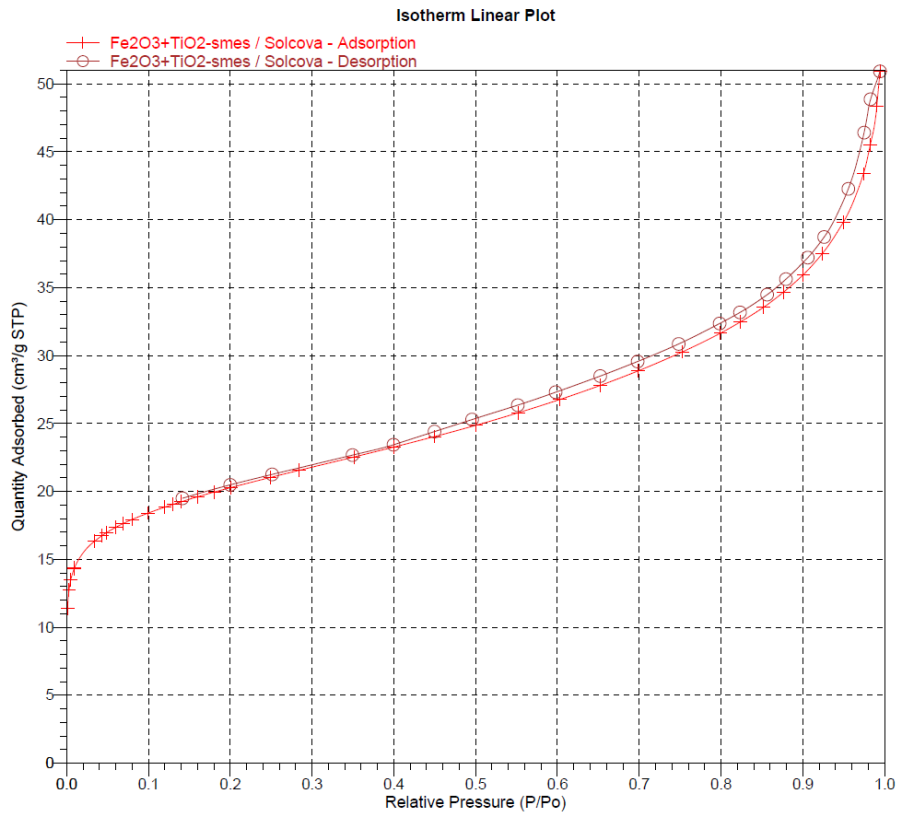


Obrázek 5 XRD difraktogram vzorku magnetického katalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

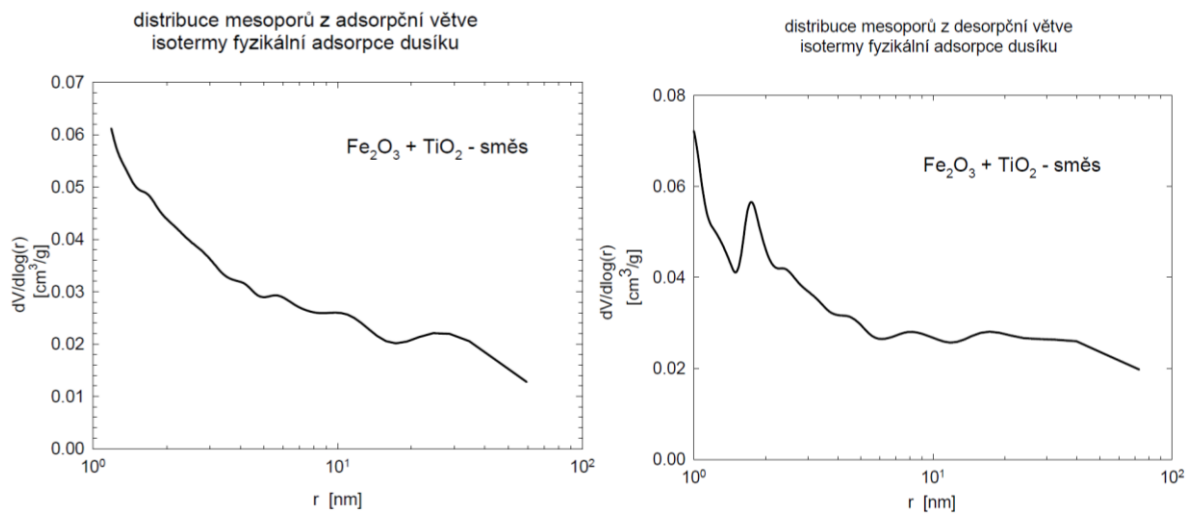
Pomocí metody fyzikální sorpce byly naměřeny hodnoty zobrazené v tabulce 1. Parametr S_{BET} představuje specifický povrch stanovený z adsorpční izotermie N_2 při $T = 77 \text{ K}$, S_{meso} značí specifický povrch mesopórů určený metodou t -plot, V_{tot} je veličina popisující specifický celkový objem pórů určený z adsorpční izotermie N_2 při $P/P_0 = 0,99$ a V_{micro} označuje objem mikropórů určený metodou t -plot. Adsorpční závislost naadsorbovaného dusíku na relativním tlaku je vidět na obrázku 6. Obrázek 7 popisuje distribuci mesopórů z adsorpční a desorpční větve izotermie fyzikální adsorpce dusíku.

Tabulka 1 Naměřené a vypočtené charakteristiky vzorku $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$.

S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	V_{tot} (mm^3_{liq}/g)	V_{micro} (mm^3_{liq}/g)
69	39	78	17



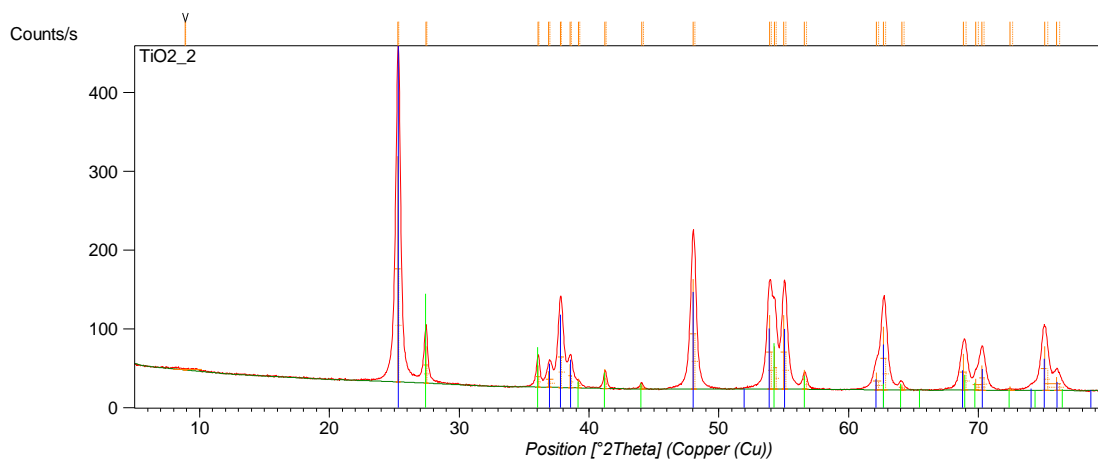
Obrázek 6 Fyzikální sorpce dusíku ve vzorku $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$.



Obrázek 7 Distribuce mesoporů - adsorpční a desorpční větev pro vzorek $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$.

Vzorek práškové formy TiO_2 Degussa P25

Na základě charakteristických difrakcí na obrázku 8 bylo zjištěno, že měřený vzorek obsahuje 75 % anatasu (modrá linie) a 24 % rutilu (zelená linie). Na úhlu 8.9° je velmi slabý náznak reflexe, pravděpodobně v důsledku přítomnosti zbytků z reakce nebo nějaké nečistoty do 1 %.

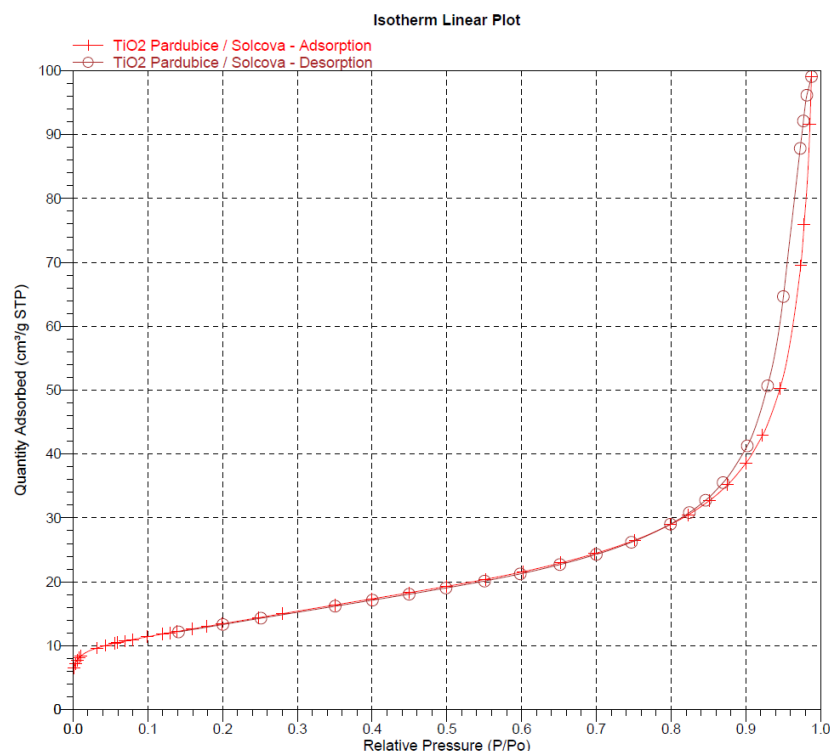


Obrázek 8 XRD difraktogram vzorku práškové formy TiO_2 Degussa P25

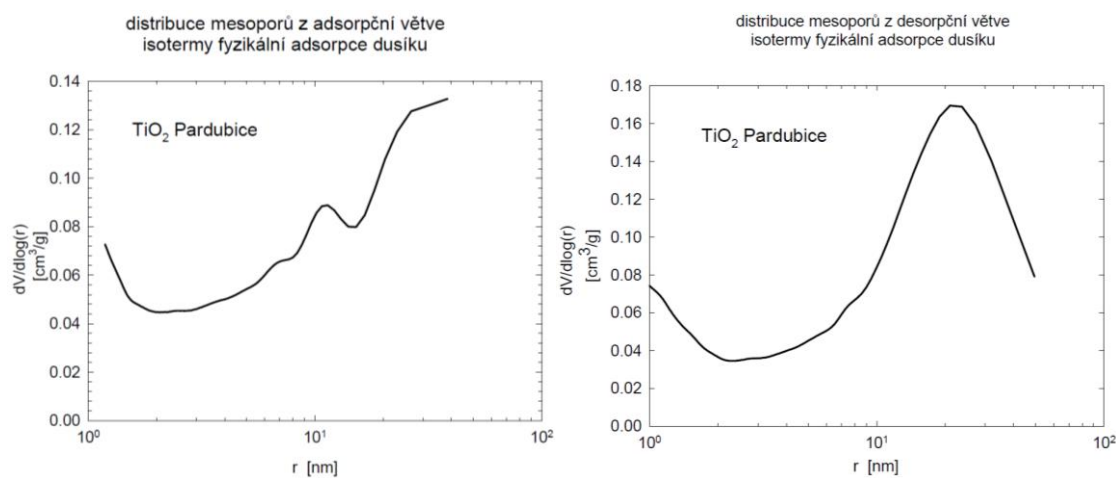
Pomocí metody fyzikální sorpce byly naměřeny hodnoty zobrazené v tabulce 2. Stanovené parametry jsou popsány u charakterizace vzorku $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$. Adsorpční závislost naadsorbovaného dusíku na relativním tlaku je vidět na obrázku 9. Obrázek 10 popisuje distribuci mesopórů z adsorpční a desorpční větve izotermy fyzikální adsorpce dusíku.

Tabulka 2 Naměřené a vypočtené charakteristiky vzorku práškové formy TiO_2 .

S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	V_{tot} (mm^3_{liq}/g)	V_{micro} (mm^3_{liq}/g)
48	30	148	10



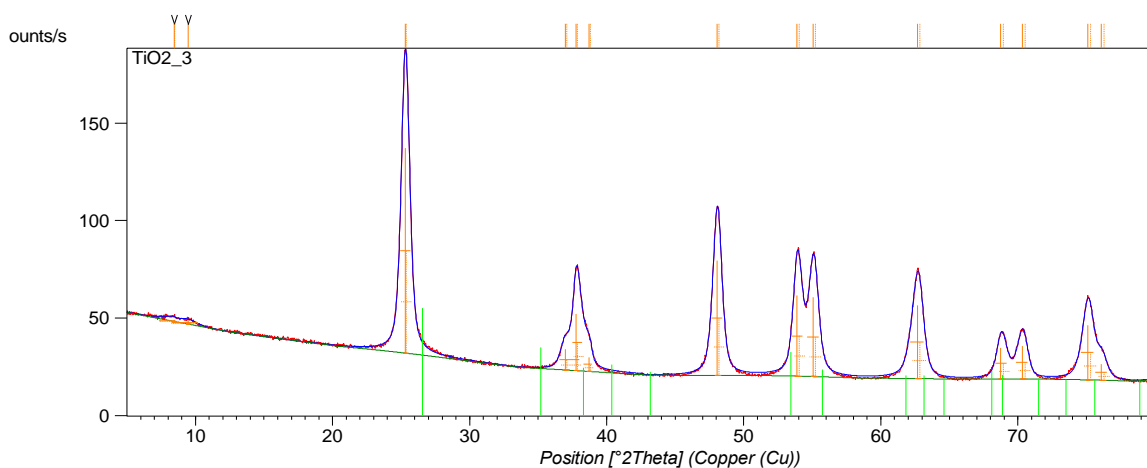
Obrázek 9 Fyzikální sorpce dusíku ve vzorku TiO_2 Degussa P25.



Obrázek 10 Distribuce mesoporů adsorpční a desorpční větve ve vzorku TiO_2 Degussa P25.

Vzorek laboratorně připraveného krystalického TiO_2

Na základě charakteristických difrací na obrázku 11 bylo zjištěno, že měřený vzorek obsahuje 75 % anatasu (modrá linie) a 24 % rutilu (zelená linie). Na úhlu 8.9° je velmi slabý náznak reflexe, pravděpodobně v důsledku přítomnosti zbytků z reakce nebo nějaké nečistoty do 1 %.

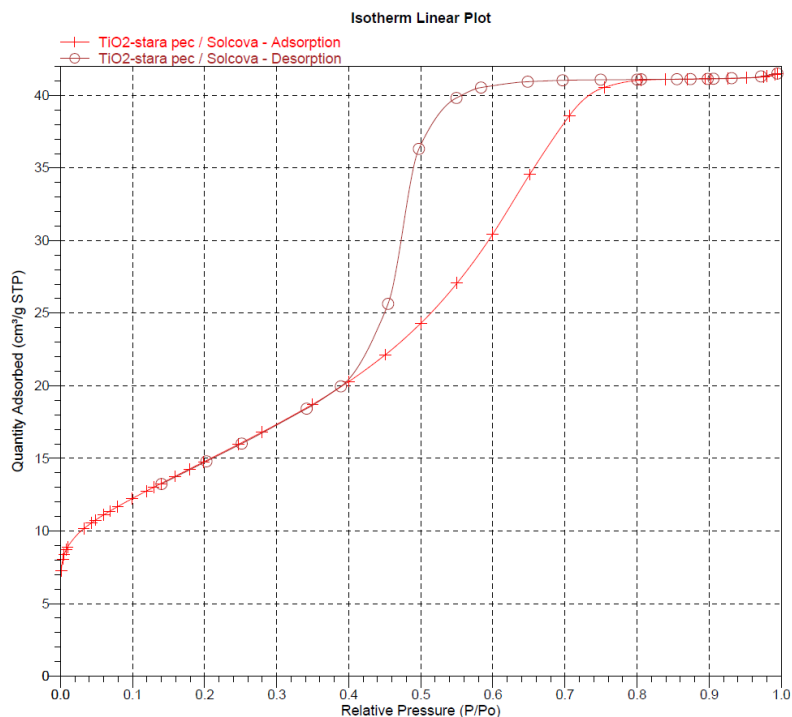


Obrázek 11 XRD difraktogram vzorku krystalického TiO_2 .

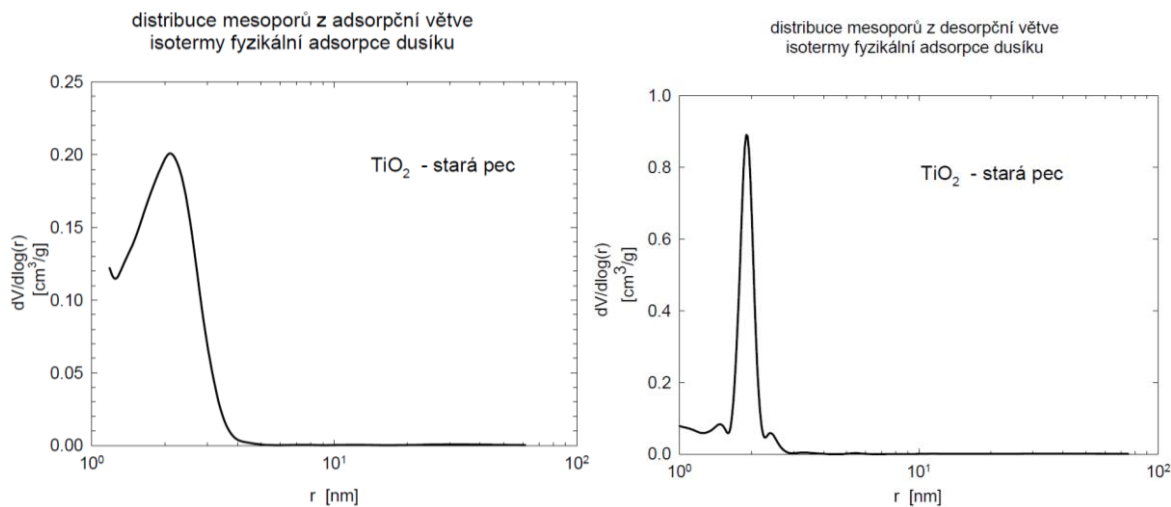
Pomocí metody fyzikální sorpce byly naměřeny hodnoty zobrazeny v tabulce 3. Stanovené parametry jsou popsány u charakterizace vzorku $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Adsorpční závislost naadsorbovaného dusíku na relativním tlaku je vidět na obrázku 10. Obrázek 11 popisuje distribuci mesopórů z adsorpční a desorpční větve izotermy fyzikální adsorpce dusíku.

Tabulka 3 Naměřené a vypočtené charakteristiky vzorku krystalického TiO_2 .

S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	V_{tot} ($\text{mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$)	V_{micro} ($\text{mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$)
54	36	67	11



Obrázek 12 Fyzikální sorpce dusíku ve vzorku krystalického TiO_2 .



Obrázek 13 Distribuce mesoporů adsorpční a desorpční větve ve vzorku krystalického TiO_2 .

Shrnutí charakterizací

Z provedených měření bylo zjištěno, že:

vzorek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ obsahuje Fe_3O_4 s obsahem TiO_2 ($\text{TiO}_2 = 54,2 \text{ mg/g}$). Vzhledem k chybějícím charakteristickým difrakcím v difraktogramu lze usuzovat, že TiO_2 je v amorfnní formě, která vzhledem k vysoké izotropii nedifraktuje ve specifickém směru, další možností je kompletní pokrytí TiO_2 magnetitem, který vzhledem k malé penetrační hloubce rentgenového záření neumožnil difrakci na TiO_2 a ta se tudíž ve výsledném difraktogramu

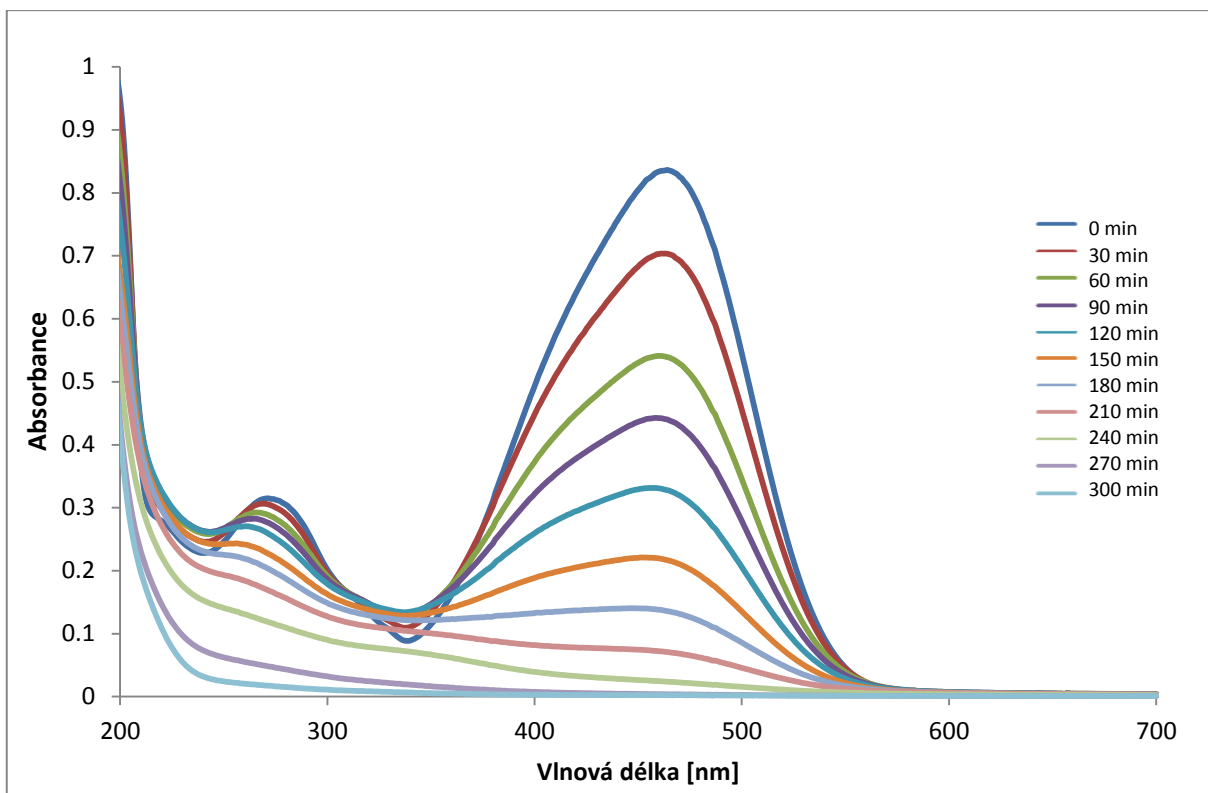
neprojevila. Vzorek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ disponuje specifickým povrchem $69 \text{ m}^2/\text{g}$, specifickým povrchem mesopórů $39 \text{ m}^2/\text{g}$, specifickým celkovým objemem pórů $78 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$ a objemem mikropórů $17 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$.

Vzorek práškové formy TiO_2 s obsahem anatasu 75 % a rutilu 24 % disponuje specifickým povrchem $48 \text{ m}^2/\text{g}$, specifickým povrchem mesopórů $30 \text{ m}^2/\text{g}$, specifickým celkovým objemem pórů $148 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$ a objemem mikropórů $10 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$.

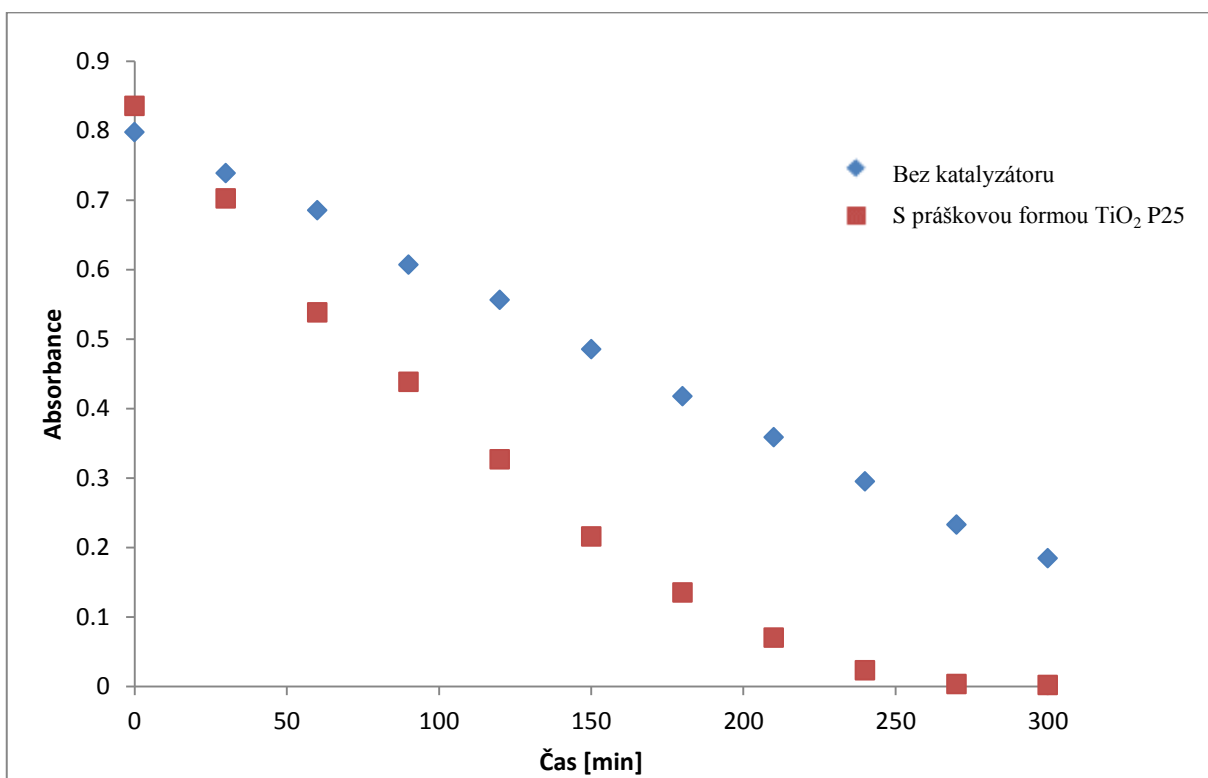
Vzorek krystalické formy TiO_2 s obsahem anatasu 85 % a rutilu 13 % disponuje specifickým povrchem $54 \text{ m}^2/\text{g}$, specifickým povrchem mesopórů $36 \text{ m}^2/\text{g}$, specifickým celkovým objemem pórů $67 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$ a objemem mikropórů $11 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$.

3.2. Fotokatalýza v přítomnosti práškové formy TiO_2

Na obrázku 13 jsou zobrazena absorpční spektra odstředěných vzorků reakční směsi Methyloranže v závislosti na čase fotokatalýzy během ozařování v přítomnosti práškové formy TiO_2 . Absorpční spektrum Methyloranže vykazuje široký dlouhovlnný pás s maximem u 465 nm ($\pi\pi^*$, $\epsilon_{465} = 23\,600 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$). Ozařováním roztoku dochází v důsledku fotokatalýzy barviva k zániku tohoto pásu. Z naměřených dat plyne, že v přítomnosti práškové formy TiO_2 P25 bylo barvivo po 300 minutách prakticky úplně rozloženo. Na obrázku 14 je zobrazeno porovnání účinnosti degradace Methyloranže v přítomnosti fotokatalyzátoru a bez katalyzátoru při vlnové délce 465 nm .



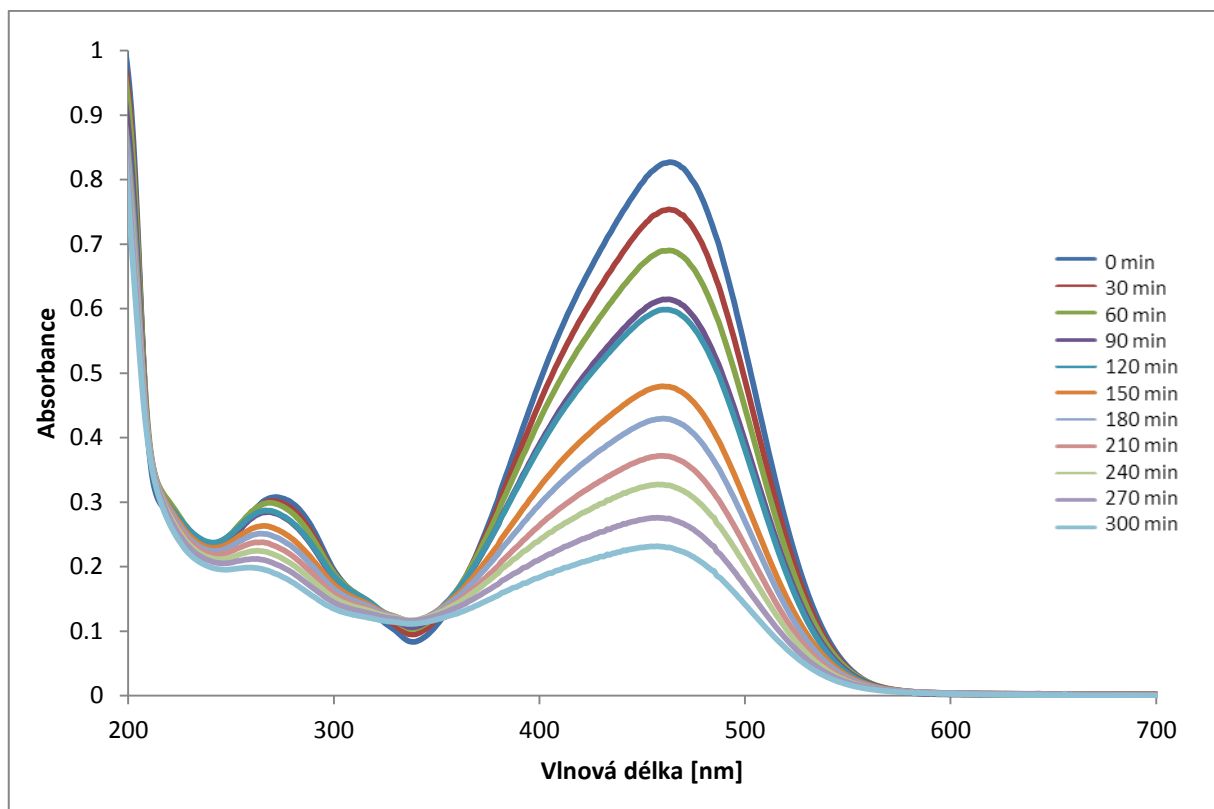
Obrázek 14 Závislost absorpčních spekter ozářovaného roztoku Methyloranže na čase v přítomnosti práškové formy TiO_2 P25 při $\text{pH}=10$



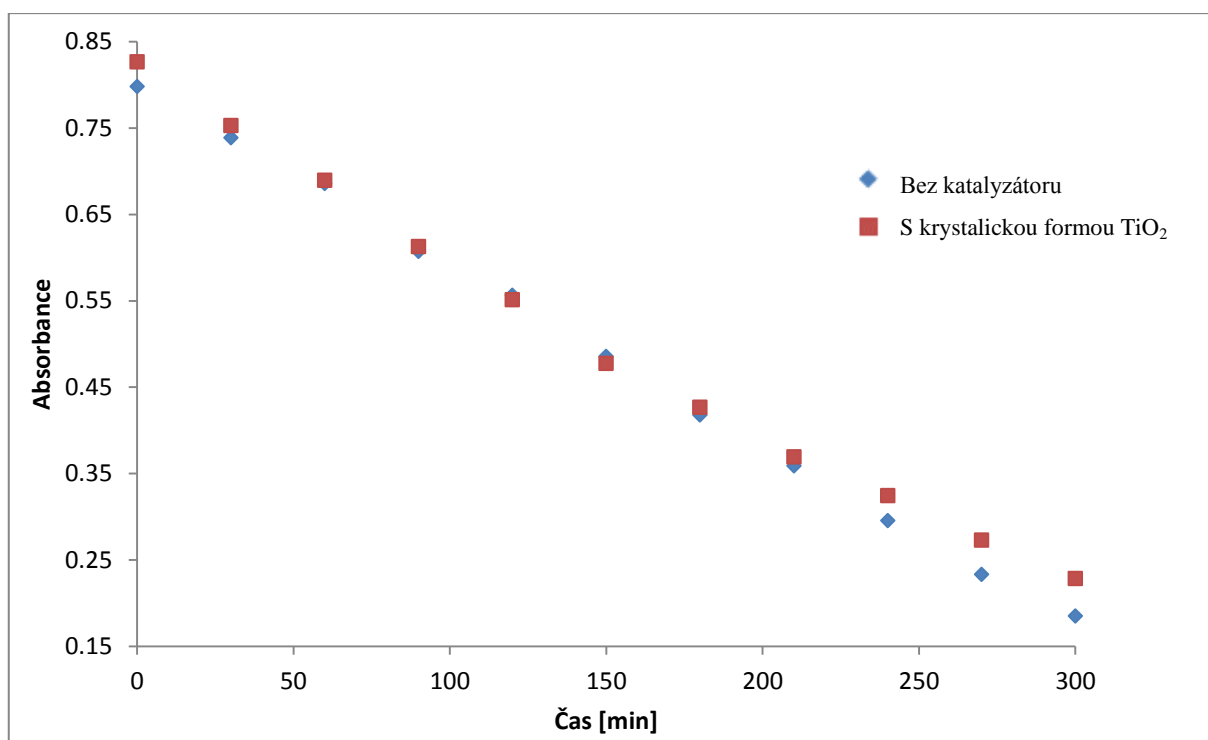
Obrázek 15 Porovnání závislosti absorbance Methyloranže u 465 nm na době ozářování bez katalyzátoru a v přítomnosti práškové formy TiO_2 P25 při $\text{pH}=10$

3.3. Fotokatalýza v přítomnosti krystalického TiO₂

Pokles absorbance ozařované reakční směsi Methyloranže s laboratorně připraveným krystalickým TiO₂ je zaznamenán na obrázku 15. Z naměřených dat plyne, že v přítomnosti krystalické formy TiO₂ je účinnost degradace Methyloranže cca 75 %, přičemž rozklad barviva bez přítomnosti katalyzátoru poskytuje za dobu ozařování 300 minut pomocí UV záření téměř stejnou účinnost, což je vidět v porovnání na obrázku 16.



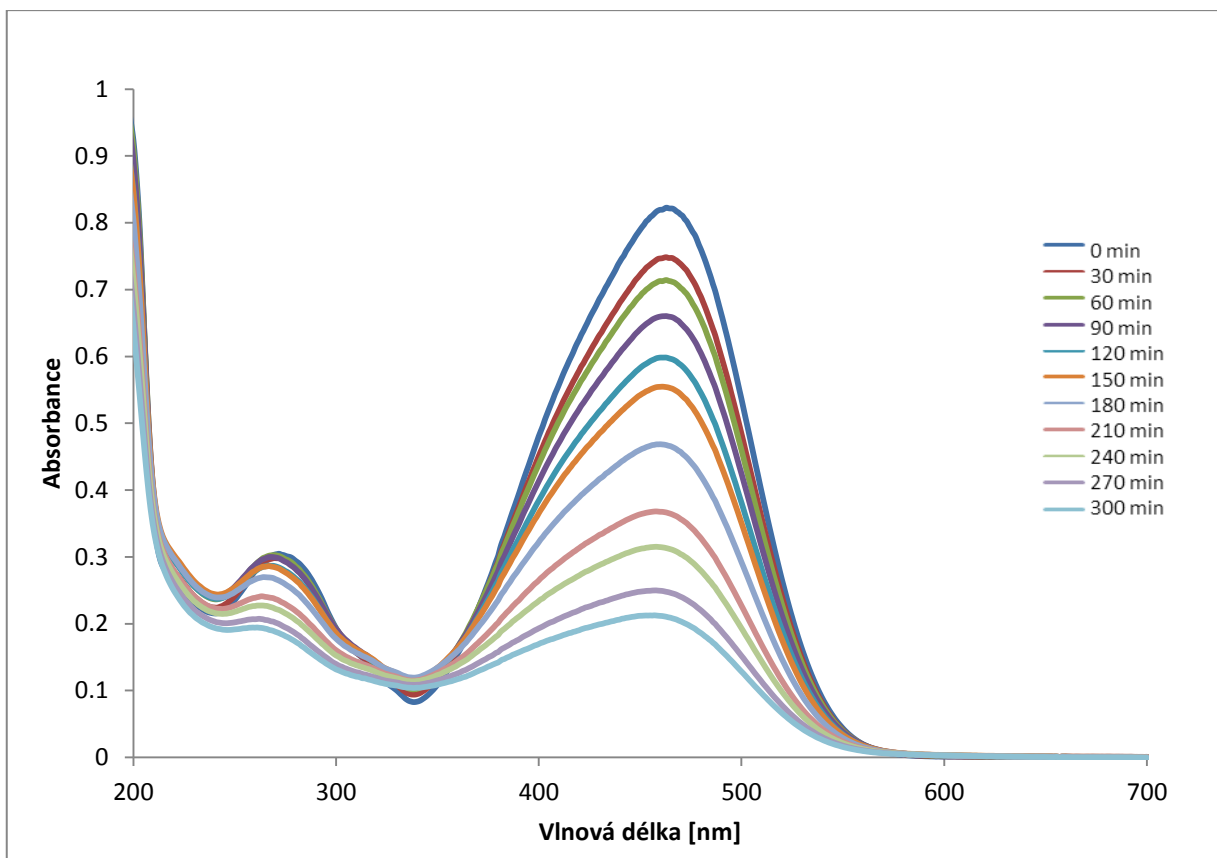
Obrázek 16 Závislost absorpčních spekter ozařovaného roztoku Methyloranže na čase v přítomnosti laboratorně připravené krystalické formy TiO₂ při pH=10



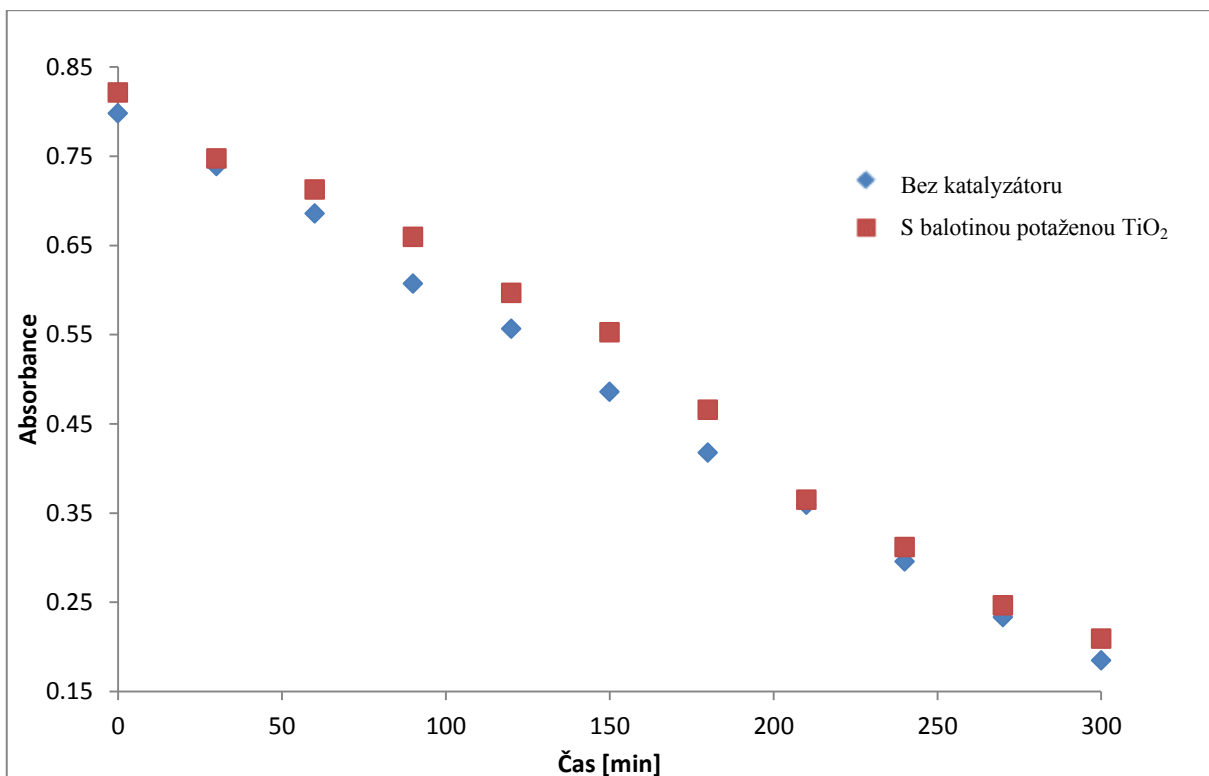
Obrázek 17 Porovnání závislosti absorbance Methyloranže u 465 nm na době ozařování bez katalyzátoru a v přítomnosti laboratorně připravené krystalické formy TiO₂ při pH=10

3.4. Fotokatalýza v přítomnosti balotiny potažené TiO₂

Na obrázku 17 jsou zobrazena absorpční spektra reakční směsi Methyloranže v závislosti na čase fotokatalýzy během ozařování v přítomnosti balotiny potažené vrstvou TiO₂. Z naměřených dat plyne, že v přítomnosti balotiny potažené TiO₂ je konverze cca 75 %, přičemž rozklad barviva bez přítomnosti katalyzátoru poskytuje za dobu ozařování 300 minut pomocí UV záření téměř stejnou účinnost, což je vidět v porovnání na obrázku 18.



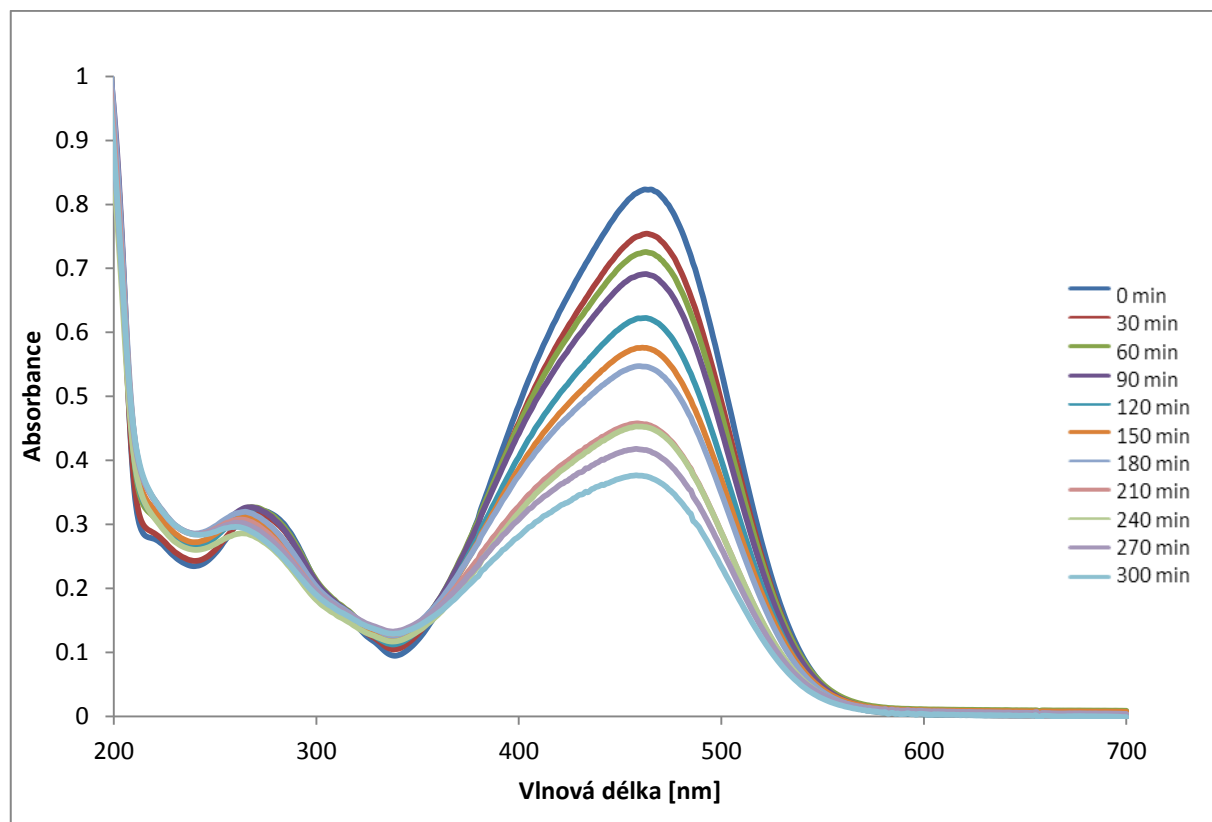
Obrázek 18 Závislost absorpčních spekter ozářovaného roztoku Methyloranže na čase v přítomnosti balotiny potažené TiO_2 při $\text{pH}=10$



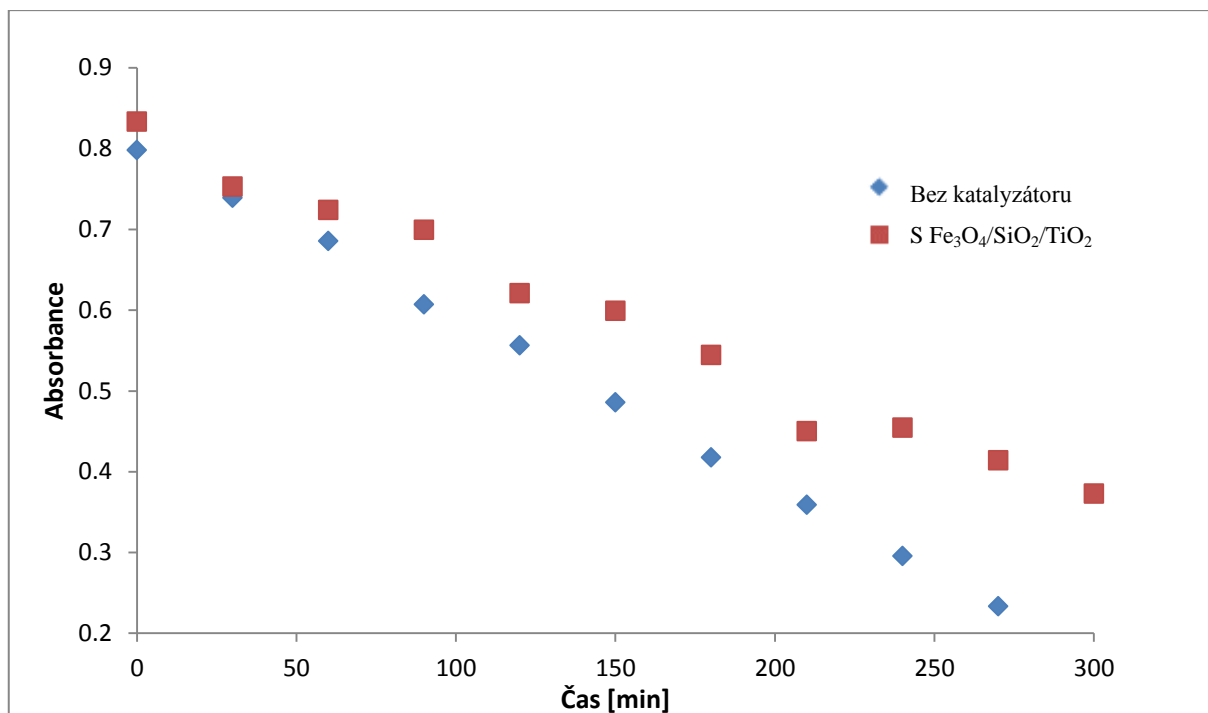
Obrázek 19 Porovnání závislosti absorbance Methyloranže u 465 nm na době ozářování bez katalyzátoru a v přítomnosti balotiny potažené TiO_2 při $\text{pH}=10$

3.5. Fotokatalýza v přítomnosti katalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Pokles absorbance ozařované reakční směsi Methyloranže s laboratorně připraveným magnetickým $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ je zaznamenán na obrázku 19. Z naměřených dat plyne, že v přítomnosti magnetického fotokatalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ je účinnost degradace Methyloranže cca 55 %, což představuje významné zhoršení procesu rozkladu oproti fotolýze pouze v přítomnosti UV záření. Porovnání je vidět na obrázku 20.



Obrázek 20 Závislost absorpčních spekter ozařovaného roztoku Methyloranže na čase v přítomnosti magnetického fotokatalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ při $\text{pH}=10$



Obrázek 21 Porovnání závislosti absorpance Methyloranže u 465 nm na době ozařování bez katalyzátoru a v přítomnosti magnetického fotokatalyzátoru $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ při $pH=10$

Z naměřených hodnot účinnosti fotokatalytické degradace Methyloranže v přítomnosti různých heterogenních fotokatalyzátorů vyplývá, že v navážce 15 mg TiO_2 komerčně dostupný a v průmyslu používaný fotokatalyzátor TiO_2 Degussa P25 jako jediný zlepšil průběh reakce. Ostatní katalyzátory ke zlepšení nepřispěly nebo dokonce výslednou účinnost zhoršily. Z charakteristiky použitých katalyzátorů má komerční TiO_2 Degussa P25 jednoznačně největší specifickým celkovým objemem pórů $148 \text{ mm}^3_{\text{liq/g}}$, což může vést k adsorpci většího počtu molekul barviva a tím k lepší fotokatalytické účinnosti.

Na magnetický fotokatalyzátor $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ se dle specifikace nepodařilo navázat TiO_2 ve fotoaktivní formě. Metoda přípravy směsného katalyzátoru byla provedena tak, aby nebyl nutný kalcinační krok, bohužel ale během sonikace nedošlo k převedení TiO_2 na fotoaktivní formu. Syntetizovaný katalyzátor mohl vykazovat známky fotokatalytické aktivity, ale přídavek katalyzátoru do reakční směsi vytvořil po rozptýlení clonu, která pohltila část UV záření, a tím výsledně působil jako inhibitor reakce. I když byl specifický povrch stanoven $69 \text{ m}^2/\text{g}$ a objem mikropórů $17 \text{ mm}^3_{\text{liq/g}}$, což je nejvíce ze všech zkoumaných fotokatalyzátorů.

V případě balotiny potažené vrstvou TiO_2 a laboratorně připraveného krystalického TiO_2 není zcela zřejmé, proč nepodpořily účinnost rozkladu Methyloranže. Jedním z možných vysvětlení je nedostatečný celkový obsah TiO_2 pro zlepšení účinnosti degradace. Specifikace

krystalického TiO_2 také prokázala, že specifický celkový objem pórů je $67 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$, což je méně než poloviční množství v porovnání s komerčním TiO_2 .

Z finančního hlediska je nejlevnější variantou při samotné fotokatalýze komerčně zakoupený TiO_2 Degussa P25, bohužel je nutné pak přečištěnou vodu dále odstředit a přefiltrovat nebo vypouštět rozptýlené částice TiO_2 do životního prostředí. Z toho důvodu jsou hledány jiné druhy katalyzátorů, které by se blížily účinností práškové formě TiO_2 s možností jednoduché a nenákladné recyklace. V tomto ohledu byly popsány případy použití magnetického fotokatalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, který byl po reakci jednoduše separován pomocí externího magnetu a znovu použit v několika cyklech, což rapidně snížilo náklady na jeho syntézu. Balotina potažená vrstvou TiO_2 a v laboratoři připravený krystalický TiO_2 jsou v tomto případě nejméně výhodnou variantou, nejen kvůli energii a chemikáliím spotřebovaným během přípravy, ale také nejsou snadno separovatelné jako v případě magnetického $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

4. ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo porovnat účinnost vybraných katalyzátorů na bázi oxidu titaničitého pomocí fotokatalýzy Methyloranže ve fotochemickém reaktoru. Byly zkoumány 4 různé fotokatalyzátory na bázi TiO_2 . Prášková forma TiO_2 Degussa P25 byla zakoupena jako komerční produkt. Laboratorně připravený krystalický TiO_2 a balotina potažená vrstvou TiO_2 byly syntetizovány na Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i. Magnetický fotokatalyzátor $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ byl připraven v laboratoři na Ústavu environmentálního a chemického inženýrství Univerzity Pardubice.

Fotochemický rozklad Methyloranže byl prováděn v alkalickém roztoku ($\text{pH} = 10$) v ponorném reaktoru za sycení kyslíkem s pomocí polychromatického záření vysokotlaké rtuťové lampy a přídavku katalyzátorů. Na základě naměřených hodnot bylo zjištěno, že v případě přídavku komerčně dostupného TiO_2 Degussa P25 dojde k rozkladu dané koncentrace Methyloranže za 300 minut prakticky ze 100 %. Krystalický TiO_2 připravený v laboratoři a balotina potažená vrstvou TiO_2 nevykázaly žádné známky zlepšení průběhu reakce, tj. účinnost degradace barviva byla zhruba 75 %, což odpovídá fotolytické reakci bez přítomnosti fotokatalyzátoru. V případě magnetického fotokatalyzátoru $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ došlo k výraznému zhoršení výsledného rozkladu Methyloranže o cca 20 %.

5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] TANG W.Z., Z. Zhang, H. An, M.O. Quintana and D.F. Torres, TiO₂/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions. *Environmental Technology*. 1997, **18**, 1–12. ISSN 1479-487X.
- [2] LACHHEB H., E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, Ch. Guillard, J.M. Herrmann. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B. Environmental*. 2002, **39**(1), 75-90. ISSN 0926-3373.
- [3] SLOKAR, Y. M., A. M. Marechal. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes and Pigments*. 1998, **37**(4), 335-356. ISSN 0143-7208.
- [4] WEBER, E. J., V. C. Stickney. Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone. *Water research*. 1993, **28**(1), 63-67. ISSN 0043-1354.
- [5] ESPLUGAS, S., J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*. 2002, **36**(4), 1034-1042. ISSN 0043-1354.
- [6] GALVEZ, J. B, S. M. Rodriguez. *Solar Detoxification*. Paris, 2003, 168-169. ISSN 978-92-3-103916-4.
- [7] Beneš, J. Pokročilé oxidační procesy – AOP. Sborník konference, Pitná voda, České Budějovice, 2008; W&ET Team: Č. Budějovice, 2008; s. 135 – 140.
- [8] WALDNER, G., R. Gómez, M. Neumann-Spallart. Using photoelectrochemical measurements for distinguishing between direct and indirect hole transfer processes on anatase: Case of oxalic acid. *Electrochimica Acta*. 2007, **52**(7), 2634-2639. ISSN 0013-4686.
- [9] BYRNE, J. A., B. R. Eggins, S. Linquette-Mailley, P. S. M. Dunlop. The effect of hole acceptors on the photocurrent response of particulate TiO₂ anodes. *Analyst*. 1998, **123**, 2007-2012. ISSN 1364-5528.
- [10] LI, M. Ch., J. N. Shen. Photoelectrochemical oxidation behavior of organic substances on TiO₂ thin-film electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2006, 10(12), 980-986. ISSN 1433-0768.
- [11] Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972, **238**, 37 – 38. ISSN 1476-4687.

- [12] CHEN, D, A. K. Ray. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*. 2001, **56**(4), 1561-1570. ISSN 0009-2509
- [13] IBHADON, A. O., P. Fitzpatrick. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*. 2013, **3**(1), 189-218. ISSN 2073-4344.
- [14] BHATKHANDI, D. S., V. G. Pangrarkar, A. Beenackers. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2001, **77**(1), 102-116. ISSN 1097-4660.
- [15] PIRKANNIEMI, K., M. Sillanpää. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*. 2002, **48**(1), 1047-1060. ISSN 0045-6536.
- [16] HUANG, A. L. Cao, J. Chen, F. J. Spiess, S. L. Suib, T. N. Obee, S. O. Hay, J. D. Freihaut. Photocatalytic Degradation of Triethylamine on Titanium Oxide Thin Films. *Journal of Catalysis*. 1999, **188**(1), 40-47. ISSN 0021-9517.
- [17] IZUMI, I., F. F. Fan, A. J. Bard. Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzoic acid and adipic acid on platinized titanium dioxide powder. The photo-Kolbe decarboxylative route to the breakdown of the benzene ring and to the production of butane. *The journal of physical chemistry*. 1981, **85**(3), 218-223. ISSN 1520-5215.
- [18] TANAKA, K. K. Padermpole, T. Hisanaga. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water research*. 2000, **34**(1), 327-333. ISSN 0043-1354.
- [19] FUJISHIMA, A., T. N. Rao, D. A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews I*. 2000, **1**(1), 1-21. ISSN 1389-5567.
- [20] ALVAREZ, P. M., J. Jaramillo, F. López-Pinero, P. K. Plucinski. Preparation and characterization of magnetic TiO₂ nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water. *Applied Catalysis B. Environmental*. 2010, **100**(1-2), 338-345. ISSN 0926-3373.
- [21] YU, Q., Ch. Zhou, X. Wang. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008, **283**(1-2), 23-28. ISSN 1381-1169.
- [22] MAKOVEC, D., M. Sajko, A. Selišnik, M. Drogenik. Magnetically recoverable photocatalytic nanocomposite particles for water treatment. *Materials Chemistry and Physics*. 2011, **129**(1-2), 83-89. ISSN 0254-0584.

- [23] CERBELAUD, M., A. Videcoq, P. Abélard, R. Ferrando. Simulation of the heteroagglomeration between highly size-asymmetric ceramic particles. *Journal of colloid and Interface Science*. 2009 **332**(2), 360-365. ISSN 0021-9797.
- [24] XUE, Ch., Q. Zhang, J. Li, X. Chou, W. Zhang, H. Ye, Z. Cui, P. J. Dobson. High Photocatalytic Activity of Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂ Functional Particles with Core-Shell Structure. *Journal of nanomaterials*. 2013, **2013**, 1-8. ISSN 1687-4129.
- [25] FISLI, A. Y. Krisnandi, J. Gunlazuardi. Preparation and Characterization of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Composite for Methylene Blue Removal in Water. *International Journal of Technology*. 2017, **8**(1), 76-84. ISSN 2086-9614.
- [26] TEIXEIRA, S., H. Mora, L. Blasse, P. M. Martins, S. A. C. Carabiniero, S. Lanceros-Méndez, K. Kühn, G. Cuniberti. Photocatalytic degradation of recalcitrant micropollutants by reusable Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017, **345**(1), 27-35. ISSN 1010-6030.
- [27] NILSSON, R., R. Nordliner, U. Wass, B. Meding, L. Belin. Asthma, rhinitis, and dermatitis in workers exposed to reactive dyes. *British Journal of Industrial Medicine*. 1993, **50**(1), 65-70. ISSN 0007-1072.
- [28] HRDINA, R.: Organická barviva II – elektronická podoba [cit. 2018-02-04]. Dostupné z: <http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum.html>
- [29] CHRISTIE, R. M. Colour chemistry. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015, 72-93. ISBN 978-1-84973-328-1.
- [30] CLARKE, E. and R. Anliker. Organic Dyes and Pigments. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 2013, **3**, 181-215. ISBN 9783662159989.
- [31] NOVOTNÝ, Č., N. Dias, A. Kapanen, K. Malachová, M. Vándrovcová, M. Itävaara, N. Lima. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere*. 2006, **63**(9), 1436-1442. ISSN 0045-6536.
- [32] LIN, Y., J. Leu. Kinetics of reactive azo-dye decolorization by *Pseudomonas luteola* in a biological activated carbon process. *Biochemical Engineering Journal*. 2008, **39**(3), 457-467. ISSN 1369-703X.
- [33] UMBUZEIRO, G. A., H. Freeman, S. H. Warren, F. Kummrow, L. D. Claxton. Mutagenicity evaluation of the commercial product CI Disperse Blue 291 using different protocols of the Salmonella assay. *Food and Chemical Toxicology*. 2005, **43**(1), 49-56. ISSN 0278-6915.

- [34] PLUMB, J. J., J. Bell, D. C. Stuckey. Microbial Populations Associated with Treatment of an Industrial Dye Effluent in an Anaerobic Baffled Reactor. *Applied and Environmental Microbiology*. 2001, **67**(7), 3226-3235. ISSN 1098-5336.
- [35] YOO, E.S., J. Libra, L. Adrian. Mechanism of decolorization of azo dyes in anaerobic mixed culture. *Journal of Environmental Engineering*. 2001, **127**(9), 844-849. ISSN 1943-7870.
- [36] LEVINE, G. Metabolism of Azo Dyes: Implication for Detoxification and Activation. *Drug Metabolism Review*, 1991, **23**(4), 253-309. ISSN 0360-2532.
- [37] STIBROVA, M., E. Frei, H. H. Schmeiser. Comparison of Cytochrome P-450- and Peroxidase-Mediated Activations of Carcinogenic Azo Dyes and N-Nitrosamines. *General Physiology and Biophysics*. 1992, **11**(5), 489-498. ISSN 1338-4325.
- [38] BANAT, I. M., P. Nigam, D. Singh, R. Marchant. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review. *Bioresource Technology*. 1996, **58**(3), 217-227. ISSN 0960-8524.
- [39] AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*. 2005, **40**(3-4), 997-1026. ISSN 1359-5113
- [40] GÁZQUEZ, M. J., J. P. Bolívar, R. G. Tenorie, F. V. Galan. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment, *Materials Sciences and Applications*. 2014, **5**(7), 441-458. ISSN 2153-1188.
- [41] SHANNON, R. D., J. A. Pask. Kinetics of the anatas-rutile transformation. *Journal of the American Ceramic Society*. 1965, **48**(8), 391-398. ISSN 1551-2916.
- [42] LAZZERI, M., A. Vittadini, A. Selloni. Structure and Energetics of Stoichiometric TiO₂ Anatase Surfaces. *Physical Review B - Condensed Matter*. 2001, **63**(15). ISSN 0163-1829.
- [43] TiO₂: Manufacture of Titanium Dioxide. [online]. [cit. 2018-02-05] Dostupné z: <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00001267/tio2-photocatalysis-manufacture-of-titanium-dioxide>
- [44] SINGH, N. Synthesis, sintering and characterization of al₂o₃-13 wt. % tio₂ composite powder prepared by polymer assisted co-precipitation route department of ceramic engineering national institute of technology rourkela, orissa. Diplomová práce. 2013.
- [45] SENNIK, E., Z. Colak, N. Kilinc, Z. Z. Öztrük. Synthesis of highly-ordered TiO₂ nanotubes for a hydrogen sensor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, **35**(9), 4420-4427. ISSN 0360-3199.

- [46] JAROENWORALUCK, A., N. Pijarn, N. Kosachan, R. Stevens. Nanocomposite TiO₂-SiO₂ gel for UV absorption. *Chemical Engineering Journal*. 2012, **181-182**(1), 45-55. ISSN 1385-8947.
- [47] MOR, G. K., O. K. Varghese, M. Paulose, K. G. Ong, C. A Grimes. Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements. *Thin Solid Films*. 2006, **1**(1), 42-48. ISSN 0040-6090.
- [48] NIKKANEN, J. P. Synthesis of TiO₂ by Various Methods. Tampere University of Technology. Publication 1431, 2016. ISSN 1459-2045.
- [49] LEPIČOVÁ, M. Fotokatalytická aktivita hydrotermálního oxidu titaničitého. Fakulta chemická Ústav fyzikální a spotřební chemie, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [50] WANG, R., X. Wang, X. Xi, R. Hu, G. Jiang. Preparation and Photocatalytic Activity of Magnetic Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Composites. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2011, **2012**(1), 1-8. ISSN 1687-8442.
- [51] HUANG, X., G. Wang, M. Yang, W. Guo, H. Gao. Synthesis of polyaniline-modified Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composite microspheres and their photocatalytic application. *Materials Letters*. 2011, **65**(19-20), 2887-2890. ISSN 0167-577X.
- [52] ISLAM, A. M., B.Z. Chowdhry, M. J. Snowden. Heteroaggregation in colloidal dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1995, **62**(2-3), 109-136. ISSN 0001-8686.
- [53] FISLI, A., R. Saridewi, S. H. Dewi, J. Gunlazuardi. Preparation and Characterization of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Composites by Heteroagglomeration. *Advanced Materials Research*. 2013, **626**, 131-137. ISSN 1662-8985.
- [54] SUTTIPONPARNIT, K., J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas. Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Research Letters*. 2011, **6**(27). ISSN 1556-276X.
- [55] FISLI, A., S. Yusuf, R. Syarofi, Y. Krisnandi, J. Gunlazuardi. Preparation and Characterization of Magnetite-Silica Nano-Composite as Adsorbents for Removal of Methylene Blue Dyes from Environmental Water Samples. *Advanced Materials Research*. 2014, **896**, 525-531. ISSN 1662-8985.
- [56] JIANG, W., X. Zhang, X. Gong, F. Yan, Z. Zhang. Sonochemical synthesis and characterization of magnetic separable Fe₃O₄-TiO₂ nanocomposites and their

- catalytic properties. *International Journal of Smart and Nano Materials*. 2010, **1**(4), 278-287. ISSN 1947-542X.
- [57] YU, J. C., J. Yu, W. Ho, L. Zhang. Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation. *Chemical Communications*. 2001, **7**(19), 1942-1943. ISSN 1364-548X.
- [58] HE, Q., Z. Zhang, J. Xiong, Y. Xiong, H. Xiao. A novel biomaterial — Fe₃O₄:TiO₂ core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity. *Optical Materials*. 2008, **31**(2), 380–384. ISSN 0925-3467.
- [59] TYRPEKL, V., J. Poltíerová Vejpravová, A. G. Roca, N. Murafa, L. Szatmary, D. Nižňanský. Magnetically separable photocatalytic composite γ -Fe₂O₃@TiO₂ synthesized by heterogeneous precipitation. *Applied Surface Science*. 2011, **257**(11), 4844-4848. ISSN 0169-4332.
- [60] CHEN, Ch. T., Y. Ch. Chen. Fe₃O₄/TiO₂ Core/Shell Nanoparticles as Affinity Probes for the Analysis of Phosphopeptides Using TiO₂ Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. 2005, **77**(18), 5912-5919. ISSN 1520-6882.
- [61] Schéma Methyloranže. Labobuy [online]. [cit. 2018-03-09]. Dostupné z: http://www.labobuy.com/index.php?route=product/product&product_id=669&search=methyl+orange
- [62] MACHALICKÝ, O. L. Lichý, J. Baďura, R. Hrdina, T. M. Miranda. A kinetic description of monomolecular photochemical reaction with the use of polychromatic irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2006, **180**(1-2), 28-37. ISSN 1010-6030.