

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Tomáš Urválek

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Příprava a použití fotokatalyzátorů
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Tomáš Urválek**
Osobní číslo: **C16149**
Studijní program: **B2807 Chemické a procesní inženýrství**
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**
Téma práce: **Příprava a použití fotokatalyzátorů**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerši zaměřte na složení a přípravu fotokatalyzátorů a jejich aplikace při odbourávání nežádoucích látek z životního prostředí.
2. Získané poznatky vyhodnoťte s ohledem na použití fotokatalyzátorů při zpracování odpadních vod především z hlediska účinnosti odstranění různých typů kontaminantů a provozních podmínek.
3. Bakalářskou 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 pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jaroslava Kořínková, Dr.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Oldřich Machalický, Dr.**
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce: **8. února 2019**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**

LS.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 8. února 2019

Prohlašuji:

Práci s názvem Příprava a použití fotokatalyzátorů 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 4. 5. 2021

Tomáš Urválek v. r.

Poděkování:

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucí této bakalářské práce Ing. Jaroslavě Kořínkové, Dr., za vedení práce, trpělivost, ochotu a za její přátelský přístup. Dále bych chtěl poděkovat i panu Ing. Oldřichu Machalickému, Dr., za poskytnuté materiály pro vytvoření této práce.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a výrobou fotokatalyzátorů na bázi TiO₂. Dále se zabývá přírodními zdroji TiO₂ a následným použitím fotokatalyzátorů pro odstranění barviv, léčiv, mikroorganismů a organických látek z odpadních vod.

Součástí práce bylo provedení experimentu zaměřeného na fotokatalýzu modelového barviva indigokarmínu ve vodném roztoku za použití práškové formy TiO₂

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotokatalýza, fotokatalyzátory, pokročilé oxidační procesy, oxid titaničitý

TITLE

Preparation and use of photocatalysts

ANNOTATION

This bachelor work deals with the preparation and production of a photocatalysts based on TiO₂. Natural sources of TiO₂ and subsequent use of photocatalysts for the removal of organic dyes, drugs, microorganisms, and organic substances from water effluents are also discussed.

KEYWORDS

Photocatalysis, photocatalysts, advanced oxidation processes, titanium dioxide

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	9
SEZNAM ZKRATEK	10
ÚVOD.....	11
1 Fotokatalytické reakce	12
1.1 Princip fotokatalýzy	12
1.2 Využití fotokatalýzy	16
2 Oxid titaničitý	17
2.1 Rutil	17
2.2 Anatas	17
2.3 Brookit	18
2.4 Výroba TiO ₂	18
2.4.1 Sulfátová metoda	19
2.4.2 Chloridový proces.....	21
2.5 Dopování TiO ₂	22
3 Příprava a výroba fotokatalyzátorů.....	23
3.1 Metoda sol-gel	23
3.2 Hydrotermální syntéza.....	23
3.3 Heteroaglomerace	24
3.4 Ultrazvuková metoda.....	25
3.5 Magnetický fotokatalyzátor Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /TiO ₂	25
3.6 Mikrovlnná syntéza.....	26
3.7 Mikrovlnná hydrotermální syntéza	26
3.8 Depozice v plynné fázi metodou CVD a PVD	26
4 Využití fotokatalyzátorů v praxi	27
4.1 Fotokatalytický rozklad barviva Reactive Yellow 84.....	27

4.2 Fotokatalytická degradace fenolů s TiO ₂ při úpravě vody	28
4.3 Fotodegradace rhodaminu 6G a fenolové červeně nanočásticovým TiO ₂	28
4.4 Fotokatalytická degradace methylenové modři Ag–TiO ₂ nanočásticemi.....	29
4.5 Fotokatalytická destrukce mikroorganismů.....	30
4.6 Dekontaminace užitkové vody s obsahem ivermectinu a prazikvantelu	31
4.7 Odbourávání hormonů estronu, 17β-estradiolu a 17α-ethinylestradiolu	32
4.8 Fotokatalytická oxidace paracetamolu.....	33
4.9 Fotokatalytická degradace ibuprofenu a paracetamolu	33
5 Fotokatalýza modelového barviva indigokarmínu	34
ZÁVĚR	38
POUŽITÁ LITERATURA	40

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 – Proces přenosu elektronu v roztoku. [6].....	14
Obrázek 2 – Princip heterogenní katalýzy [14]	15
Obrázek 3 – Rutil [25]	17
Obrázek 4 – Anatas [25]	18
Obrázek 5 – Brookit [25]	18
Obrázek 6 – Schéma sulfátové metody [29]	20
Obrázek 7 – Produkt TiO ₂ (foto Ondřej Mangl).....	21
Obrázek 8 – Rhodamin 6G (PubChem)	29
Obrázek 9 – Fenolová červeň (PubChem)	29
Obrázek 10 – Methylenová modř (PubChem)	30
Obrázek 11 – Ivermectin (PubChem)	31
Obrázek 12 – Prazikvantel (PubChem)	31
Obrázek 13 – Estron (PubChem)	32
Obrázek 14 – Estradiol (PubChem)	32
Obrázek 15 – Ethinylestradiol (PubChem).....	32
Obrázek 16 – Paracetamol (PubChem).....	33
Obrázek 17 – Ibuprofen (PubChem).....	33
Obrázek 18 – Ponorný fotoreaktor.....	34
Obrázek 19 – Absorpční spektra během ozařování indigokarmínu bez katalyzátoru TiO ₂	35
Obrázek 20 – Absorpční spektra během ozařování indigokarmínu s použitím 25 mg TiO ₂	36
Obrázek 21 – Absorpční spektra během ozařování indigokarmínu s použitím 250 mg TiO ₂ ..	36
Obrázek 22 – a) Závislost absorbance při 610 nm na čase v reakční směsi při fotolýze indigokarmínu; b) závislost relativní rychlosti fotolýzy na koncentraci TiO ₂	37

SEZNAM ZKRATEK

AOP	Advanced Oxidation Processes (pokročilé oxidační procesy)
TEOS	tetraorthosilikát
TBOT	tetrabutylorthotitanát
IČ-FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
CVD	Chemical Vapor Deposition (chemická depozice par)
PVD	Physical Vapor Deposition (fyzikální depozice par)

ÚVOD

V současné době žijeme v prostředí, které je pod neustálým negativním vlivem polutantů. Environmentální znečištění (způsobené lidskou činností) v podobě organických molekul, které jsou součástí farmaceutických výrobků, barviv, pesticidů či jiných přípravků na ochranu rostlin se dostávají do vod, kde se velmi pomalu biodegradují.

Zajímavou a účinnou metodou pro odstraňování těchto polutantů z odpadních vod je využití fotokatalyzátorů, které v praxi začínají nabývat na stále větší popularitě. Jedná se o destruktivní čistící proces, který oproti adsorpčním procesům má tu výhodu, že se potenciálně škodlivé látky nepřevádí do tuhé fáze a tím nevzniká tuhý odpad. Fotokatalytické metody jsou také velmi ekonomické a šetrné pro životní prostředí, jelikož můžeme použít energii ze slunečního záření a jako oxidant vzdušný kyslík.

Cílem této bakalářské práce je studium pokročilých oxidačních procesů se zaměřením na problematiku fotokatalytických reakcí a přípravu a využití fotokatalyzátorů při odbourávání organických polutantů.

1 Fotokatalytické reakce

Fotokatalytické reakce patří mezi základní děje na planetě Zemi. Typickým příkladem fotokatalyzované reakce v přírodě je fotosyntéza sacharidů a kyslíku v rostlinách probíhající za katalýzy chlorofylem [1].

1.1 Princip fotokatalýzy

Fotokatalytický děj zahrnuje účast katalyzátoru a substrátu a popřípadě dalších reagujících species. Při tom se substrát chemicky mění, zatímco katalyzátor zůstává v reakční směsi v nezměněné podobě. Z pohledu charakteru chemické reakce se jedná o foto-redox procesy. Jejich mechanismus může probíhat jako přenos energie nebo jako přenos elektronu a tvorba iontového páru. V případě přenosu energie se jedná o tzv. fotosensitizaci.

Ať už se jedná o fotosensitizační nebo čistě fotokatalytický proces, primární reakcí je absorpce záření katalyzátorem (D) a tvorba excitovaného stavu (D*) v rov. 1. Pokud je katalyzátor v homogenní fázi se substrátem, pak spíše dochází k sensitizaci nežli k přenosu elektronu a pokud katalyzátor je tuhá látka a substrát se nachází v roztoku, jedná se spíše o heterogenní katalýzu s přenosem elektronu. Při fotosensitizaci může molekula donoru D v elektronicky excitovaném stavu D* přenést svoji energii na akceptorní molekulu A [2]. V průběhu tohoto procesu je D* deaktivován a vytváří se excitovaný stav A*. Donor pak hraje roli sensitizátoru. Obecně může být takový proces psán dle rov. 1-2.



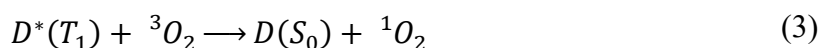
Nezářivý přenos energie v kapalně fázi probíhá podle dvou základních mechanismů: (i) dipol-dipolové interakce (Försterův mechanismus) nebo (ii) substituční interakce (Dexterův mechanismus).

Dipol-dipolový mechanismus [3] je důsledkem coulombických interakcí mezi elektronickými systémy D* a A, jenž jsou uvažovány jako spojené oscilující dipoly: přenos energie resonancí $D^*A \leftrightarrow DA^*$ může být umožněn elektromagnetickým spojením dvou systémů, zajišťujícím překryv emisního spektra D* s absorpčním spektrem A. Účinnost přenosu energie závisí na vzdálenosti mezi D* a A (10 nm maximálně) ale nevyžaduje vzájemnou kolisi těchto dvou species [4].

Substituční mechanismus může být popsán jako dvoj-substituce elektronů za překryvu elektronových oblaků excitovaného stavu donoru a základního stavu akceptoru: kolise mezi D^* a A je v tomto případě nezbytná a zahrnuje difusi těchto species v prostředí [5].

Účinnost přenosu energie závisí na spinové konfiguraci a relativních energiích excitovaných stavů D^* a A^* [5].

Významným případem přenosu energie je fotosenzitizovaná excitace kyslíku v rov. 3.



Tripletová energie sensitizátoru je přenesena na tripletový základní stav kyslíku za vzniku singletového kyslíku (excitovaného stavu kyslíku) v procesu tzv. triplet-tripletové anihilace. Singletový kyslík pak může reagovat se substrátem za vzniku oxidačních produktů.

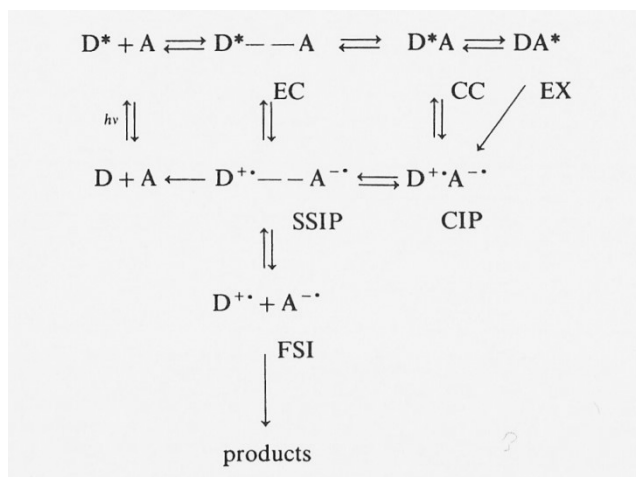
Zhášení elektronicky excitovaného stavu přenosem elektronu je jedno-elektronovou reakcí, v níž je elektron převeden mezi excitovanou molekulou a zhášečem v základním stavu v souladu s redox potenciály obou zúčastněných stavů. Takže přenos elektronu mezi dvěma nenabitými molekulami poskytne pár radikálových iontů. Elektronicky excitovaná molekula může být elektron donorem (rov. 4) nebo elektron akceptorem (rov. 5) [5].



V porovnání s tím přenos energie substitučním mechanismem vyžaduje současnou výměnu dvou elektronů mezi sensitizerem (D) a zhášečem (A) [5].

Stejně jako u přenosu energie výměnou elektronu požaduje obecně přenos elektronu překryv orbitalů a foto-redox reakce tohoto typu potřebují mezimolekulární vzdálenost mezi reaktanty kolem 1 nm. Protože je ve všech mechanismech výměny elektronu pozorováno zachování spinu, odpovídá celkový spin páru radikálových iontů původně vytvořeného procesem přenosu elektronu spinu elektronicky excitované molekuly [5].

Proces přenosu elektronu probíhá přes meziprodukty, jež mohou být charakterizovány vzdáleností mezi dvěma reaktanty a dosaženou mírou separace náboje [6]. Tyto meziprodukty mohou vystupovat v řadě reakcí. Obr. 1 reprezentuje různé kroky procesu přenosu elektronu v roztoku pro případ elektronicky excitovaného stavu působícímu jako elektron-donor [6].



Obrázek 1 – Proces přenosu elektronu v roztoku. (EC) kontaktní komplex; (CC) kolizní komplex; (EX) exciplex; (SSIP) solvent-separovaný iontový pár; (CIP) kontaktní iontový pár; (FSI) volné solvatované ionty (free solvated ions) [6]

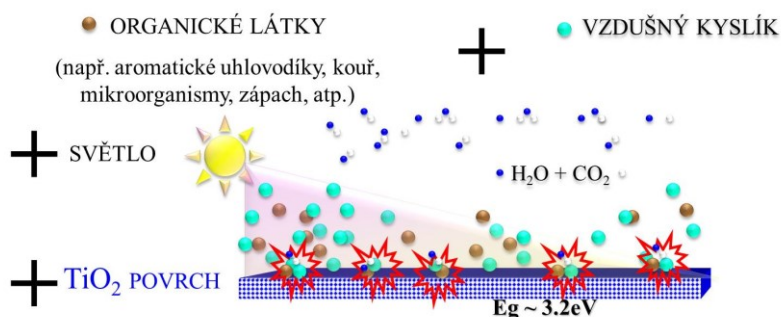
Ve většině případů je rekombinace vedoucí k reaktantům v jejich základních stavech účinnější než separace species produkovaných přenosem elektronu a převážně pozorovaným procesem je fyzikální deaktivace nebo zhášení elektronicky excitované molekuly. Následně pak použití nabitých částic produkovaných reakcemi s přenosem elektronu je pro preparativní účely velmi omezené. Rekombinace náboje může být v některých případech omezena za použití katalyzátorů jako například polovodivých částic v nichž elektronové excitace indukují separaci náboje. Tato separace náboje může být využita pro redukcí či oxidaci molekul substrátu rozpuštěných v reakčním prostředí. Zvláště částice TiO_2 byly úspěšně použity pro fotokatalytickou oxidaci olefinů zahrnující superoxidový aniont [7], pro přípravu dialkylaminů a iminů [8], a rovněž pro oxidativní degradaci organických substrátů (odpadů) rozpuštěných nebo suspendovaných ve vodě [9].

Absorpce záření způsobí, že elektrony na povrchu fotokatalyzátoru se dostanou do excitovaného stavu. Excitovaný elektron se posouvá z valenčního do vodivostního pásu a vytvoří záporně nabitý elektron ve vodivostním pásu a pozitivně nabitou díru ve valenčním pásu [10].

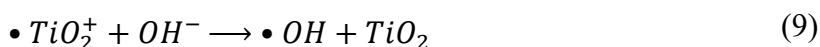
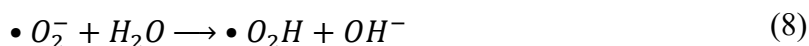
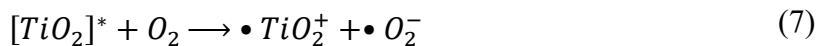
Tento typ fotokatalýzy má 5 fází [11]. V první fázi dochází k transportu látek k povrchu katalyzátoru pomocí difuze. Následně proběhne adsorpce výchozích látek na povrch katalyzátoru, kde posléze proběhne povrchová reakce výchozí látky s katalyzátorem. Po dokončení reakce začíná desorpce produktů a v poslední fázi dochází k transportu produktů od povrchu katalyzátoru znovu pomocí difuze [11]. Princip popsany výše je znázorněn na

Obrázku 2. Na příkladu TiO_2 je ukázána excitace a následné reakce s kyslíkem a oxidovaným substrátem (RH) v rov. 6-10. Kromě nejčastěji používaného oxidu titaničitého se ale také používají například i polovodiče oxidu zinečnatého, sulfidu kademnatého, oxidu wolframového, oxidu cíničitého, sulfidu zinečnatého a dalších [12].

Fotokatalýzou dochází k postupné oxidativní degradaci všech organických látek, nevyjímaje mikroorganismy. Mezi látky, které lze rozložit fotokatalýzou tak například patří oxidy síry, oxidy dusíku, amoniak, různé druhy chlorovaných uhlovodíků, pesticidy (diazion, asulam) a jiné. I ty nejsložitější organické molekuly jsou přeměněny na jednoduché anorganické látky jako vodu, oxid uhličitý a anorganické kyseliny (kyselina sírová, chlorovodíková). Je ovšem nezbytné sledovat meziproducty oxidačně-degradačních procesů. Ty totiž mnohdy mohou být daleko toxičtější než výchozí látky. Proto je důležité zkoumat kinetiku a mechanismus těchto procesů za současného analyzování chemického složení a testování toxicity ozářených reakčních směsí [13].



Obrázek 2 – Princip heterogenní katalýzy [14]



1.2 Využití fotokatalýzy

Vzhledem k tomu, že vzrůstá zatížení životního prostředí emisemi a dalšími polutanty, jsou některá místa silně kontaminována toxickými či velmi odolnými chemickými látkami. Perspektivní využití fotokatalýzy v oblasti ochrany životního prostředí je pro čištění ovzduší, vod a kontaminovaných půd. Dále se může využívat pro urychlení degradace persistentních organických i anorganických látek, nebo v medicíně. Výhodou využití fotokatalýzy je, že nevznikají žádné sekundární toxické látky [15,16].

Fotokatalýza se používá v různých odvětvích, např. průmyslu, stavebnictví nebo potravinářství. Ve stavebnictví se často využívá kvůli své schopnosti dodávat stavebním materiálům tzv. samočisticí efekt, zvyšují také jejich odolnost, životnost a hydrofóbcitu [17,18].

Možnost použití fotokatalýzy byla prokázána i pro desinfekci vody při ničení široké škály mikroorganismů jako jsou bakterie, viry, houby a prvoci [19].

2 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý se řadí mezi heterogenní fotokatalyzátory, které, napomáhají rozkladu škodlivých látek působením UV-záření ze slunce nebo z umělého zdroje. V procesu fotokatalýzy (neselektivní oxidace) se tvoří hydroxylový radikál ($\text{OH}\cdot$) jako oxidační činidlo a dochází tak k degradaci širokého spektra polutantů.

Výhodou použití oxidu titaničitého jako průmyslového fotokatalyzátoru je také to, že se vyskytuje jako nerost v přírodě, a to v podobě rutilu, anatasu a brookitu [20-22].

2.1 Rutil

Rutil (Obrázek 3) je minerál vysoce termostabilní forma TiO_2 , která se vyskytuje ve vyvřelých a metamorfovaných horninách. Do roku 1795 byl považován za turmalín, poté německý chemik Martin Heinrich Klaproth zjistil, že obsahuje velké množství titanu. Pojmenování rutil dostal podle latinského slova „rutilus“ (rusý, zažloutlý). Má typické jehličkovité krystaly, které dostaly pojmenování Amorovy šípy. Jeho tvrdost je 6-6,5 [23, 24].



Obrázek 3 – Rutil [25]

2.2 Anatas

Anatas (Obrázek 4) je šedý až černá silně kovově až diamantově lesklá forma TiO_2 . Od rutilu se liší tím, že má uspořádané atomy titanu a kyslíku v krystalové struktuře s tetragonální symetrií. Tvoří dipyramidální krystalky narostlé na stěnách puklin a trhlin přeměněných hornin s minerály alpské parageneze. V České republice se našly tyto minerály ve výkopech na Pradědu a v okrajové části lomu v údolí Vrchlice [23, 26].



Obrázek 4 – Anatas [25]

2.3 Brookit

Brookit (Obrázek 5) je minerál tvořený ortorombickou mřížkou s příměsí železa, niobu a tantalu. Je typicky žlutohnědý až černý. Má nedokonalou štěpnost a jeho povrch je fotokatalyticky aktivní [23].



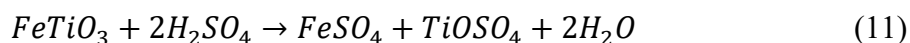
Obrázek 5 – Brookit [25]

2.4 Výroba TiO₂

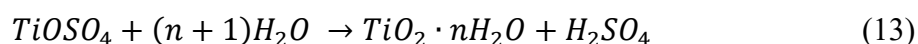
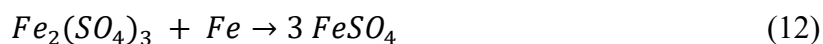
TiO₂ se vyrábí z ilmenitu. Po vytěžení se surová titanová ruda čistí buďto sulfátovou nebo chloridovou metodou. Chloridová metoda se upřednostňuje, protože je ekonomicky příznivější a šetrnější k životnímu prostředí [27, 28].

2.4.1 Sulfátová metoda

Zdrojem titanu je minerál ilmenit nebo struska z výroby železa s vyšším obsahem titanu, které se za horka louhují v koncentrované kyselině sírové. V případě ilmenitu probíhá reakce v rovnici 11 [27, 28]. Jednotlivé kroky metody jsou na obrázku 5

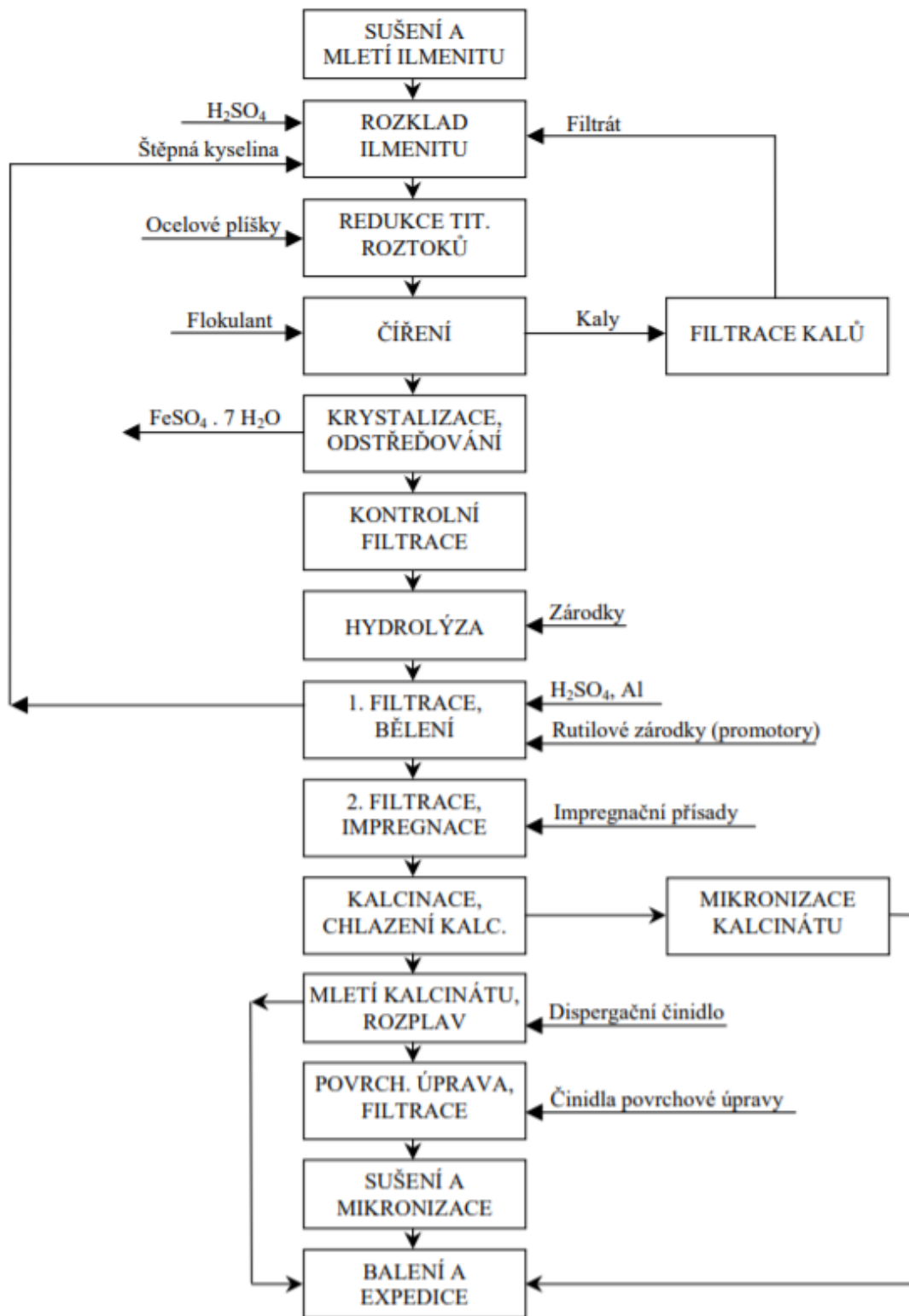


Protože vstupní surovina často obsahuje i oxid železitý, vzniká během reakce také síran železitý, který je redukován pomocí železných hoblin na síran železnatý (rov. 12). Směs je následně zchlazena a veškerý síran železnatý odfiltrován. Vzniklé produkty (voda a titanyl-sulfát) jsou posléze ohřáty a dochází k hydrolyze (rov. 13) [27, 28].



Hydrolyzními produkty jsou zředěná odpadní kyselina sírová a gel hydrátu oxidu titaničitého. Posledním krokem je výpal v kalcinačních pecích, kde dochází k tvorbě krystalů anatasu, nebo rutilu v závislosti na teplotě kalcinace (rov. 14). Získaná pigmentová báze se dále mele a zpracovává [27, 28].

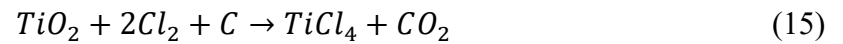




Obrázek 6 – Schéma sulfátové metody [29]

2.4.2 Chloridový proces

Tato metoda vyžaduje práci s čistší výchozí surovinou než v sulfátové metodě. Oxid titaničitý (suchá ruda) se redukuje koksem a za přítomnosti chloru vzniká chlorid titaničitý (rov. 15) [27, 28].



Vzniklý chlorid titaničitý je nutné oddestilovat. Posléze je převeden zpět na TiO_2 (Obrázek 7) v čistém kyslíkovém plamenu nebo v plazmatu (rov. 16), přičemž je většina chloru recyklována [27, 28].



Obrázek 7 – Produkt TiO_2 (foto Ondřej Mangl)

2.5 Dopování TiO₂

Některé výzkumy se zaměřily na vytvoření modifikací stávajících vlastností TiO₂. Jednalo se tak z důvodu jistých omezení, které oxid titaničitý má. Důraz byl kladen na zvýšení životnosti nosičů náboje (elektronů a děr) a na posun absorpční hrany k viditelné oblasti a tím pádem ke snížení energie potřebné k excitaci elektronů fotokatalyzátoru. Využívá se tzv. dopantů, což jsou kovy a nekovy, které se přidávají k čistému polovodiči. Za zmínku stojí například oxid zirkoničitý (ZrO₂), oxid zinečnatý (ZnO), z nekovů dusík, uhlík a síra [30-33].

Díky dopování oxidu titaničitého uhlíkem byla podpořena hydrolýza vody za vzniku kyslíku a vodíku. Získaný vodík by se mohl využít jako palivo. TiO₂ má tedy také významný potenciál v produkci energie [32]. Při dopování ionty dusíku se dosahuje posunu absorpční hrany, což má za následek snížení energie potřebné k excitaci elektronů fotokatalýzou [35]. Aby se dosáhlo zvýšení antibakteriálního účinku oxidu titaničitého, byly využity ionty stříbra, antimonu nebo železa [36-38].

3 Příprava a výroba fotokatalyzátorů

Různými metodami příprav katalyzátorů lze významně ovlivnit jejich požadované vlastnosti [38].

Pro přípravu fotoaktivního TiO_2 existuje řada používaných metod. Je to 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 jsou to také metody hydrotermální nebo solvotermální v závislosti na typu použitého rozpouštědla [38].

3.1 Metoda sol-gel

V této metodě se používají sloučeniny, kde kov je obklopen anorganickým nebo organickým ligandem. Prekurzory pro výrobu TiO_2 jsou například chlorid titaničitý nebo TBOT, tetraisopropyltitanát ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) a tetraethyltitanát ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), jež se řadí do skupiny organických alkoxidů [39]. Dobrou vlastností těchto alkoxidů využívanou v metodě sol-gel, je jejich netoxičita (oproti TiCl_4) a snadná reakce s vodou [39].

Příprava katalyzátoru či nosiče se provádí smícháním jednoho či více alkoxidů titanu s vodou za vzniku koloidní suspenze. Probíhá to tak, že hydroxylový aniont se přichytí na atom titanu v alkoxidu a způsobí tvorbu osmistěnné struktury. Následně po hydrolyze dojde ke kondenzaci za současného uvolnění vody, či alkoholu. Získaný produkt (povlak, či prášek) má amorfní strukturu. Krystalické struktury v produktu se docílí tepelnou úpravou. Například krystalizace anatasu sol-gel metodou vyžaduje tepelnou úpravu při $400\text{ }^\circ\text{C}$, u rutilu je vyžadována vyšší teplota až $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [39].

3.2 Hydrotermální syntéza

Metoda, která se využívá k přípravě ideálních prachů s kontrolovatelnou fyzikální a chemickou charakteristikou. Lze syntetizovat kterékoliv modifikace TiO_2 v závislosti na reakčních podmínkách. Takto se získají tyčinky, trubičky i vlákna. Zdrojem titanu jsou např. TiCl_4 , alkoxidy, TiOSO_4 a další. Touto metodou se dosáhne přípravy částic o požadované velikosti i tvaru s homogenním složením a vysokým stupněm krystalinity [40-42].

V metodě je podstatná chemická reakce ve vodném nasyceném roztoku za zvýšeného tlaku a teploty v autoklávu s teflonovou vložkou. Tlak nesmí přesáhnout hodnotu 20 MPa , a teplota $200\text{ }^\circ\text{C}$. Hodnota pH určuje, zda se tvoří rutilová (pH 1-2) či anatasová forma.

Výsledné minerály následně krystalizují. Tímto způsobem se dá získat čistý TiO_2 po přidání prekursoru TBOT [40-42].

Tento druh syntézy zahrnuje 3 varianty, které se liší teplotním režimem:

1. Metoda rozdílných teplot – Je to nejrozšířenější metoda výroby, kde je ruda umístěna ve spodní části autoklávu naplněném určitým množstvím rozpouštědla. Autokláv je zahříván tak, aby se v něm vytvořily dvě teplotní zóny. V teplejší zóně se rozpouští další potřebné přísady v nasyceném vodném roztoku. V chladnější zóně vzniká samotný minerál [43].
2. Metoda snižování teploty – Touto metodou vzniká minerál postupným snižováním teploty roztoku v autoklávu. Značnou nevýhodou je obtížnost kontroly procesu růstu minerálů, proto se tato technika příliš nevyužívá [43].
3. Metoda stálé teploty – Při použití této metody se smíchají přísady, které se rozpustí při určité teplotě a následně se teplota sníží, aby vznikl minerál. Možností je přesunutí vznikajícího minerálu do chladnější části autoklávu [43].

3.3 Heteroaglomerace

Jedná se o proces tvorby agregátů vlivem přilnavosti mezi částicemi různých materiálů s odlišným nábojem spojených navzájem elektrostatickými silami. Tato nově vzniklá vazba mezi aglomerovanými částicemi je trvalá a nevratná. Isoelektrický bod TiO_2 leží při pH 6,2, kdežto isoelektrický bod $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ leží již při pH 3. V rozmezí pH roztoku 3-6,2 má $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ na povrchu kladný náboj, kdežto TiO_2 má záporný, takže interakce mezi elektrostatickými silami drží tyto dvě částice u sebe [44-48].

V této metodě není podstatná kalcinace, protože dochází ke kombinaci magnetického materiálu s fotoaktivním TiO_2 katalyzátorem. V průběhu tepelné úpravy fotokatalyzátoru dochází k řadě procesů významně ovlivňujících jeho vlastnosti. Například dochází ke zmenšování specifického povrchu, nebo ke ztrátě hydroxylových skupin. Také může při vysokých teplotách dojít k částečné oxidaci magnetického jádra a tím ke zhoršení přilnavosti k TiO_2 [49, 50].

3.4 Ultrazvuková metoda

Vlivem ultrazvukových vln dochází k procesu akustické kavitace. Kavítace je tvorba dutin v kapalině v důsledku prudkých změn tlaku. Také dochází k fyzikálně-chemickým procesům např. k tvorbě, růstu a destrukci bublin v kapalině. Při destrukci bublin vznikají horká místa s teplotou 5000 K a rychlostí ochlazování 10^{10} K/s. Za těchto podmínek se snižuje velikost částic pevných látek, naopak se zvyšuje počet reaktivních míst na jejich povrchu. Částice s TiO_2 ve vodě začnou kondenzovat za tvorby velkého počtu malých gelových částic, které pak podléhají agregaci do velkých shluků [50, 51].

Vlivem ultrazvuku se v tomto gelu vytvoří velký počet horkých míst, kde začnou probíhat polykondenzační reakce $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$ nebo $\equiv\text{Ti}-\text{OR}$, při kterých dochází k eliminaci organických zbytků a vody. Navíc se tvoří velký počet zárodečných jader, a tím vznikají menší krystaly [50, 51].

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

Zakomponování oxidu železnato-železitého do nanočástic oxidu titaničitého pro použití ve fotokatalýze je předmětem výzkumu a vývoje. Nanočástice fotokatalyzátorů s magnetickým nosičem jsou pak vhodnou alternativou při jejich separaci z vyčištěné odpadní vody působením magnetického pole. Velkou výhodou je redundance filtrace či odstředování a jejich znovu využitelnost v dalších cyklech. Při kontaktu dvou polovodičů jako jsou Fe_3O_4 a TiO_2 vzniká heterospoj, díky kterému dochází ke zvýšení rekombinace páru elektron-díra a také k nežádoucí fotodisoluci vedoucí ke snížení fotokatalytické aktivity. Proto je nutné vytvořit bariéru, která bude bránit přímému kontaktu mezi oxidem titaničitým a oxidem železnato-železitým [52, 53].

Ve výzkumu, který prováděl Wang a kolektiv, byl jako zdroj křemíku využit TEOS a jako zdroj titanu TBOT. V experimentu získali částice se strukturou jádro-slupka-slupka s konfigurací: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, jež byly následně kalcinovány při 773 K po dobu 2 hodin [54].

Výzkum prováděný Yaw-Chung Chen a kol. v Chiao Tungu, jako zdroj křemíku využil TEOS a jako zdroj titanu TBOT. Jejich produkt nebyl kalcinován a metodou IČ-FTIR bylo prokázáno, že došlo k úspěšné syntéze katalyzátoru s konfigurací $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [55].

3.6 Mikrovlnná syntéza

Mikrovlnná syntéza je metoda, kdy se používá mikrovlnný ohřev namísto běžně užívaného ohřevu v autoklávu. Mikrovlny dokáží zahřát nanokompozit na velmi vysokou teplotu v krátkém čase. Jedná se o ekonomicky přijatelnou metodu, protože je rychlá a nízkonákladová. Díky této metodě se připraví velmi čistý TiO_2 . Metoda používá ozařování homogenního roztoku jednoho nebo více prekurzorů. Následně je směs přefiltrována, promyta a usušena. Jako prekurzor byl použit isopropyltitanát ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) [56, 57].

3.7 Mikrovlnná hydrotermální syntéza

Tato metoda vznikla spojením sol-gel metody s mikrovlnnou a hydrotermální metodou. Je to velmi rychlá a efektivní metoda syntézy aktivních nanočástic TiO_2 . Metoda zahajuje hydrolyzou isopropyltitanátu a vzniklý „sol“ s dispergačním činidlem je zahříván mikrovlnným ohřevem. Pro získání homogenní velikosti nanočástic následuje sušení vlhkého produktu mrazem (lyofilizace) [58, 59].

3.8 Depozice v plynné fázi metodou CVD a PVD

Tyto dvě metody CVD a PVD jsou založené na vzájemné interakci jednoho či více těkavých prekurzorů na povrchu požadovaného nosiče za vysokých teplot. Metoda je velmi ekonomická a vhodná pro použití v průmyslu. Mezi nevýhody této přípravy patří nutná tepelná stabilita nosiče z důvodu vysoké teploty a použití toxických prekurzorů kovů při depozici [60].

4 Využití fotokatalyzátorů v praxi

Vzhledem k tomu, že organické látky, které jsou součástí znečišťujících látek v odpadních vodách, jsou legislativně i hygienicky nepřípustné, je nutné je z vod odstraňovat. Tyto látky se do odpadních vod dostávají prostřednictvím domácností, nebo chemických a dalších průmyslových továren [55].

K odstraňování znečišťujících látek slouží různé metody a techniky, které je ovšem zcela nerozloží nebo naopak vytváří sekundární produkty mnohdy daleko toxičtější. Fotokatalýza je proces, kdy právě tato negativa odpadají [55].

4.1 Fotokatalytický rozklad barviva Reactive Yellow 84

V práci Barka N. [62] byl popsán fotokatalytický rozklad Reactive Yellow 84 ve vodných roztocích pomocí TiO_2 , jež byl nanesen na netkaných vláknech od společnosti Ahlstrom. Prováděné pokusy měly za cíl zjistit faktory ovlivňující fotokatalytickou degradaci zmíněného barviva. Zkoumala se především adsorpce na katalyzátor, teplota, pH roztoku a počáteční koncentrace barviva. Výsledky výzkumu ukázaly, že adsorpce je důležitým parametrem, jelikož ovládá kinetickou konstantu degradace. Platí, že rychlost odbarvení vzrůstá s rostoucí počáteční koncentrací barviva Reactive Yellow 84 dle Langmuir-Hinshelwoodova mechanismu [61].

Tento mechanismus byl navržen Irvingem Langmuirem roku 1921 a dále vyvinut Cyrylem Hinshelwoodem roku 1926. Funguje tak, že se dvě molekuly adsorbují na sousedních místech a adsorbované molekuly podléhají bimolekulární reakci (rov. 17-19) [62].



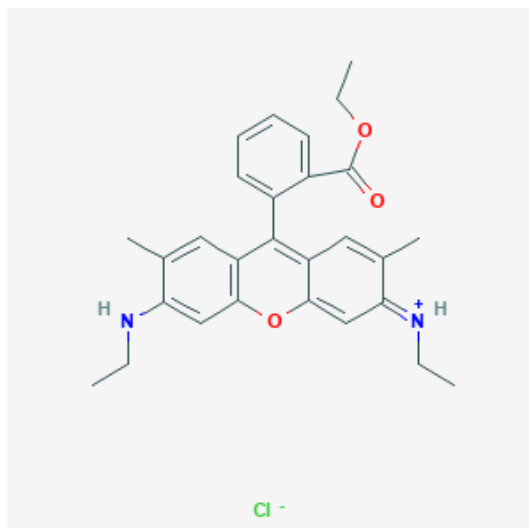
Rozklad barviva byl podpořen zvýšením teploty v oblasti kyselého pH. Ohřátí roztoku ovlivní kvantitu adsorpce a pomáhá efektivněji rekombinovat elektrony a díry. Vyhodnocení probíhalo pomocí spektrofotometru, kdy výsledky jednoznačně ukázaly úspěšnost degradace barviva [61].

4.2 Fotokatalytická degradace fenolů s TiO_2 při úpravě vody

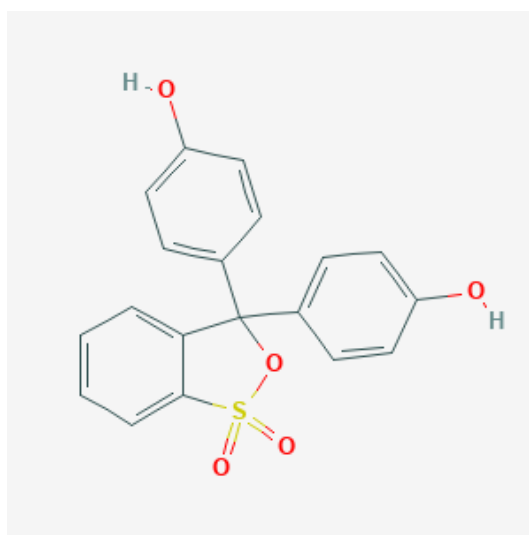
Cílem studie Yunxiao B. [63] bylo zjistit účinek fotokatalytického rozkladu fenolů při úpravě odpadní vody na tenkých vrstvách oxidu titaničitého. Ty byly nanесeny na skleněnou, titanovou a nerezovou desku a následně jejich povrchy byly podrobeny analýze pod elektronovým mikroskopem. Na všech deskách byly patrné shluky TiO_2 vzniklé jako nerovnoměrné usazeniny. Tyto usazeniny vytvořily tenké, rovné a husté vrstvy oxidu titaničitého bez zlomů. Vzorek z úpravny vod byl dávkovačem vpraven do fotokatalytického reaktoru a pomocí pumpy převeden z jedné části reaktoru do druhé. Pro reakci byla použita UV lampa. Výsledky experimentu s použitím titanové desky ukázaly, že fotokatalytická aktivita tenké vrstvy o průměrné tloušťce 60 nm je $3\times$ vyšší než u doposud používaných metod odstraňování fenolu. U skleněné a nerezové desky byly výsledky podobné [63].

4.3 Fotodegradace rhodaminu 6G a fenolové červeně nanočásticovým TiO_2

Studie Asiri A. M. [64] se zaměřila na fotodegradaci rhodaminu 6G (Obrázek 8) a fenolové červeně (Obrázek 9) pomocí heterogenní fotokatalýzy za přítomnosti slunečního záření. Zjišťovaly se různé faktory, které by mohly ovlivnit kinetiku rozkladu (pH, koncentrace barviv, koncentrace katalyzátoru). Rhodamin 6G a fenolová červeně, jež se nacházely ve vodném roztoku společně s 0,6 g TiO_2 s velikostí částic 77 a 5 nm, byly podrobeny přímému slunečnímu svitu. Rychlost degradace byla stanovena ze zbytkové koncentrace pomocí spektrofotometru. Pokles intenzity absorpčního spektra se zvyšujícím se časem byl znatelný. Nulová odezva u rhodaminu 6G byla po 60 minutách a u fenolové červeně dokonce po 40 minutách. Ta tedy vykazovala rychlejší degradaci, což se připisuje jejím funkčním skupinám (OH^- , SO_3^-). Nanočástice oxidu titaničitého s menší velikostí byly účinnější díky větší povrchové ploše, kde mohla reakce probíhat. Rychlost fotodegradace se dá zvýšit probubláváním kyslíkem nebo přidávkem jodidu draselného [64].



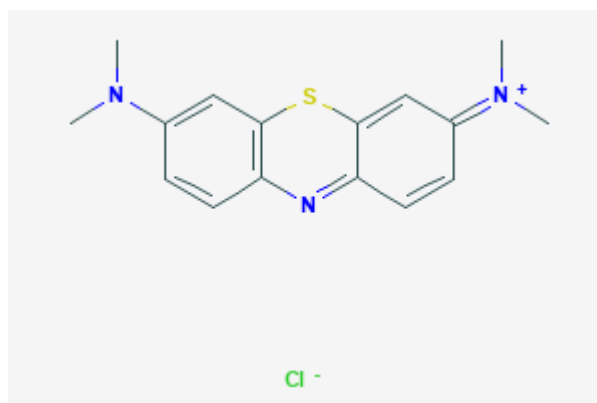
Obrázek 8 – Rhodamin 6G (PubChem)



Obrázek 9 – Fenolová červeň (PubChem)

4.4 Fotokatalytická degradace methylenové modři Ag–TiO₂ nanočásticemi

Výzkumná práce Massachusetts Institute of Technology [65] se zabývala optimalizací vybraných parametrů (pH, množství katalyzátoru, doba ozáření) pro fotokatalytický rozklad methylenové modři (Obrázek 10). K degradaci se využily nanočástice oxidu titaničitého dopované stříbrem (Ag–TiO₂). Výzkum zjistil, že optimální parametry pro maximální fotokatalytickou degradaci jsou 0,4 g/l Ag–TiO₂, hodnota pH 11,0 a doba ozáření 80 minut. Také se zjistilo, že nejvíce ovlivňujícím faktorem byla doba ozáření (72 %), hodnota pH (20 %) a množství katalyzátoru (6,7 %) [65].



Obrázek 10 – Methylenová modř (PubChem)

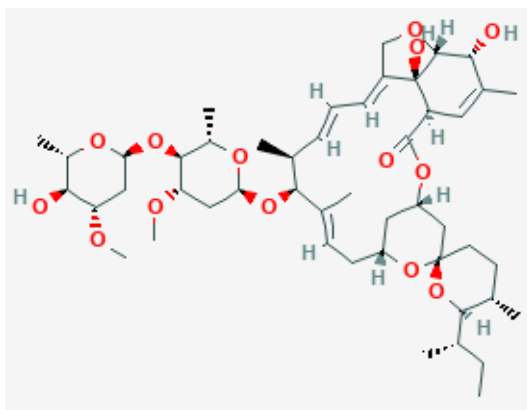
4.5 Fotokatalytická destrukce mikroorganismů

Cílem práce Robertson P. K. a kol. [19] bylo zhodnocení užitečnosti použití fotokatalýzy pro desinfekci vody. Zkoumal se desinfekční účinek na různé druhy mikroorganismů, zejména bakterií, hub, virů a prvoků. Významnou roli experimentálních proměnných v reakci mikroorganismů na fotokatalýzu mají účinky aerace, hodnota pH, typ a koncentrace fotokatalyzátoru, intenzita světla a reakční doba. Bylo zjištěno, že mikroorganismy s komplexnější buněčnou stěnou jsou daleko odolnější. Jednalo se o prvoky, následovaly bakteriální spory, mykobakterie, viry, houby a nejméně odolnými jsou bakterie. Dále se zjistilo, že grampozitivní bakterie (např. enterokoky) vyžadují delší dobu ošetření než bakterie gramnegativní (např. koliformní bakterie). Je to způsobeno velmi silnou buněčnou stěnou grampozitivních bakterií [19].

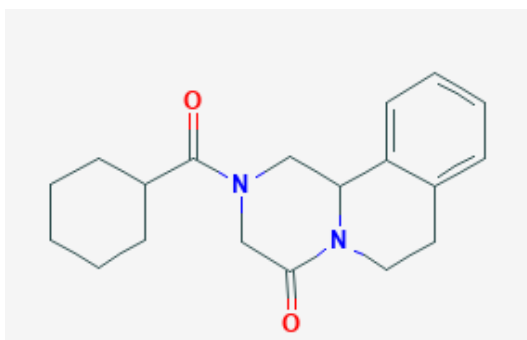
Destrukce mikroorganismů probíhá tak, že TiO_2 atakuje buněčnou stěnu a následně poškodí cytoplazmatickou membránu, což vede k přímému intracelulárnímu útoku. Byly zkoumány bakterie *Escherichia coli* K-12, které byly ozařovány UV-lampou 1,5 hodiny v přítomnosti katalyzátoru TiO_2 . Membránová struktura bakterií byla po 90 minutách narušena. Rovněž bylo pozorováno i uvolňování vedlejších chemických produktů jako kyselina šťavelová, síranové a dusičnanové anionty a amoniové kationty. Po 7 hodinách ozařování zmizely bakteriální DNA a RNA [19].

4.6 Dekontaminace užitkové vody s obsahem ivermectinu a prazikvantelu

Výzkum Havlíková L. [66] se zaměřil na fotokatalytickou dekontaminaci užitkové vody s obsahem anthelmintik – ivermectinu (Obrázek 11) a prazikvantelu (Obrázek 12).



Obrázek 11 – Ivermectin (PubChem)

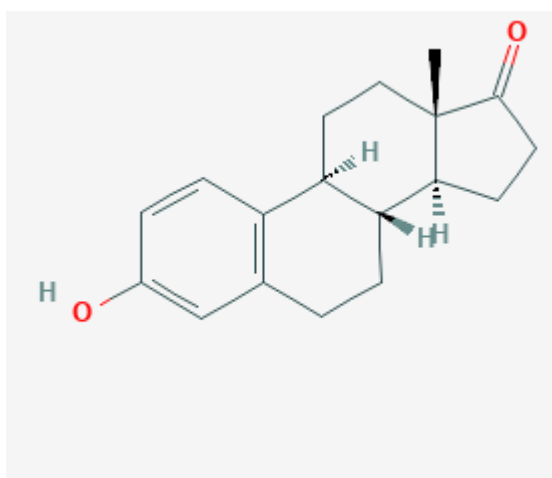


Obrázek 12 – Prazikvantel (PubChem)

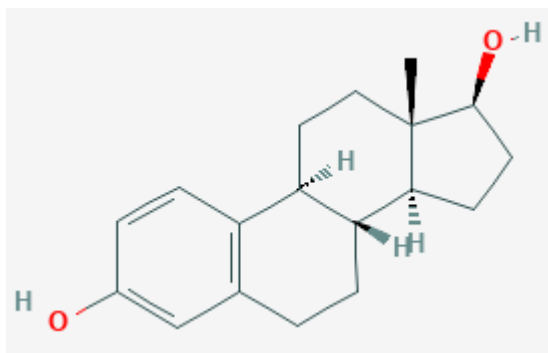
Sledoval se vliv koncentrace TiO_2 a vliv pH roztoku na rychlost degradace. Zjistilo se, že rychlost rozkladu zůstala konstantní u obou zkoumaných anthelmintik. Dále se sledoval degradační mechanismus pomocí přísadků „zhášačů“ volných radikálů jodidu draselného a izopropylalkoholu. Fotokatalytický proces vedl ke vzniku meziproductů, které byly charakterizovány pomocí ultra-vysokotlaké kapalinové chromatografické tandemové hmotnostní spektrometrie (UHLPC-MS/MS). Ivermectin měl 5 rozkladných produktů, prazikvantel dokonce 6 meziproductů. Po 7 hodinách od ozáření byl zjištěn stoprocentní rozklad obou sloučenin [66].

4.7 Odbourávání hormonů estronu, 17 β -estradiolu a 17 α -ethinylestradiolu

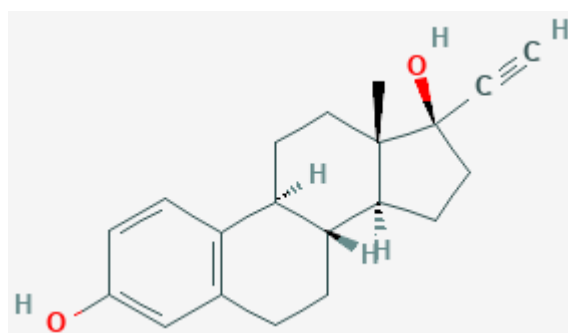
Studie Xioyang CH. a kol. [67] se zabývala fotokatalytickou degradací hormonů. Již dříve bylo zjištěno, že fotokatalýzou lze odstraňovat hormony, ale pouze ve velmi malém množství v řádu $\mu\text{g/l}$ za několik hodin. Výzkumníci zjistili, že zvýšení účinnosti degradace hormonů lze docílit přidáním peroxidu vodíku za současného ozařování UV ($350 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) s počáteční koncentrací hormonů, která činila $50 \mu\text{g/l}$. Výsledky dokládají, že estron (Obrázek 13) byl zcela odbourán za 50 min, zatímco 17 β -estradiol (Obrázek 14) a 17 α -ethinylestradiol (Obrázek 15) byly zcela odbourány až po 120 minutách [67].



Obrázek 13 – Estron (PubChem)



Obrázek 14 – Estradiol (PubChem)



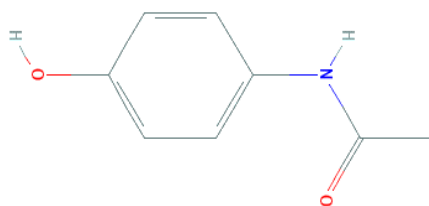
Obrázek 15 – Ethinylestradiol (PubChem)

4.8 Fotokatalytická oxidace paracetamolu

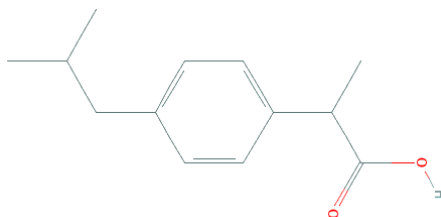
Součástí výzkumu Yanga a kol. [68] bylo studování fotokatalytické oxidace běžných analgetik a antipyretik k určení optimálních podmínek pro jejich odstranění z odpadních vod. Paracetamol (Obrázek 16) je běžně používaný celosvětový lék. Pro jeho odstranění se aplikuje elektrochemie, ozonizace a další oxidační metody, ovšem polovodičové fotokatalyzátory uplatněny nebyly. Pro potřeby tohoto výzkumu byl použit anulární reaktor a UV lampy s vlnovou délkou 254 nm a 365 nm. Přísada fotokatalyzátoru byla ve formě prášku. Degradace paracetamolu byla při aplikaci UV lampy s vlnovou délkou 254 nm daleko vyšší, než při použití UV-lampy s vlnovou délkou 365 nm. To je způsobeno tím, že paracetamol vykazuje minimální absorpci světla o vlnové délce větší než 350 nm. Dále se zkoumala i účinnost odstranění v závislosti na pH a koncentraci použitého fotokatalyzátoru TiO_2 . Ukázalo se, že maximální degradace byla získána při koncentraci TiO_2 0,8 g/l s pH v rozmezí 3,5-9,5 [68].

4.9 Fotokatalytická degradace ibuprofenu a paracetamolu

Ve srovnávací experimentální studii odstraňováním léčiv z vodného roztoku [69] se při heterogenní fotokatalýze v přítomnosti TiO_2 anatasového typu použil jako oxidační činidlo H_2O_2 za současného ozařování UV lampami. Zjistilo se, že při přidání peroxidu vodíku došlo k účinnému rozkladu léčiv. Míra degradace je závislá na typu léku, experimentálním uspořádání a vlastnosti UV lampy. Paracetamol (Obrázek 16) byl rozložen ze 64 %, ibuprofen (Obrázek 17) z 80 %. Tento proces napomohl i k biodegradaci získaných produktů [69].



Obrázek 16 – Paracetamol (PubChem)



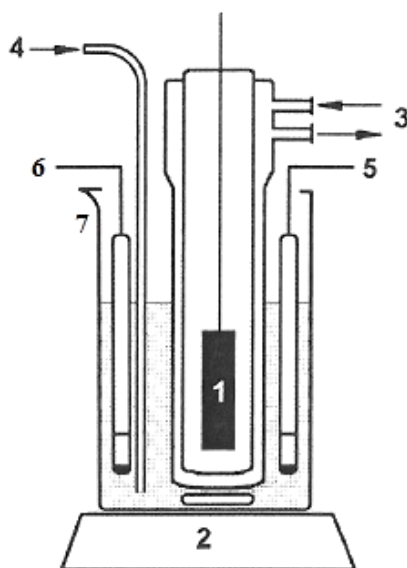
Obrázek 17 – Ibuprofen (PubChem)

5 Fotokatalýza modelového barviva indigokarmínu

Indigokarmín je komerční potravinářské a léčivářské barvivo široce používané například ve Spojených Státech; jeho použití zde bylo regulováno od r. 1907 [70]. Používá se pro barvení sladkostí, nápojů, dezertních prášků, pekařských výrobků, zvířecího krmení a léčiv [71]. Chemické aplikace sulfonovaných indigo barviv zahrnují jejich použití jako analytická činidla pro stanovení dusičnanů [72], dusitanů [73], bismutu [74], zirkonu [75], arsenu [76], kobaltu a mědi [77]. Tato barviva jsou také používána pro stanovení ozonu ve vodě [78] a ve vzduchu [79], a také kyslíku ve vodě [80] a v krvi [81]. Biologické aplikace zahrnují jejich použití v testování funkce ledvin [82, 83] a stanovení pepsinu (jako fibrinová modř) [84] a rovněž se používají k obarvování vzorků tkání [85] a jako diagnostický reagent ve fluorescenční imunologii [86]. Indigokarmín se také používá jako vhodné modelové barvivo ke studiu účinnosti různých fotodegradačních procesů [87].

Pro fotolýzu byl použit vsádkový reaktor (Obrázek 18) o objemu 500 ml vybavený Hg výbojkou PHILLIPS HPL-N 125 W, chlazený za pomoci cirkulace destilované vody a míchání bylo zajištěno magnetickým míchadlem.

Fotolytické reakce byly prováděny v roztoku s pH 10 (upravováno přísadkou Na_2CO_3). Pro každou reakci bylo naváženo 0,1 g indigokarmínu a rozpuštěno v 80 ml destilované vody. Fotokatalyzátor TiO_2 (Degussa P25) byl navážen v potřebném množství (25 mg a 250 mg) a rozmíchán v 80 ml destilované vody.



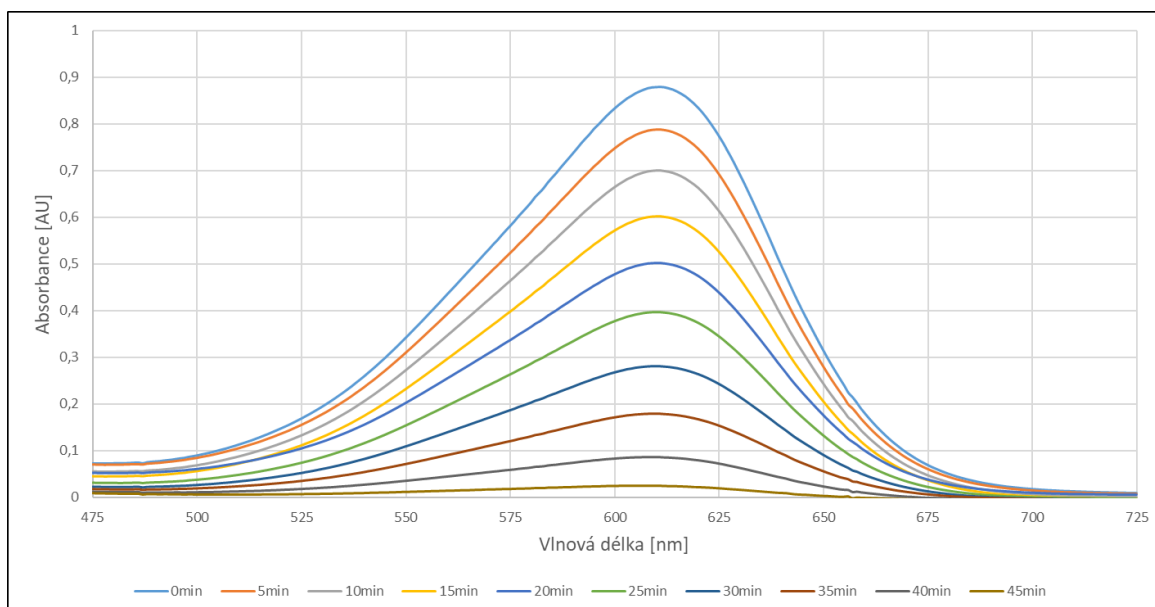
Obrázek 18 – Ponorný fotoreaktor. 1-zdroj záření, 2-magnetické míchadlo, 3-cirkulace chladičí vody, 4-přívod kyslíku, 5-kyslíková elektroda, 6-pH elektroda, 7-nádoba reaktoru

Po zapnutí lampy a chlazení bylo po 30 minutách upraveno pH přidavkem 0,5 ml 1 M Na_2CO_3 na hodnotu 10 a dalšími přísady udržováno na této hodnotě po celou dobu experimentu. Dále byly přidány do reaktoru roztok barviva a suspenze katalyzátoru a ihned odebrán první vzorek v čase $t = 0$. Další vzorky byly odebírány v pětiminutových intervalech po dobu nejvíce 60 minut. Experiment byl prováděn za laboratorní teploty a stálého přísunu kyslíku. Vzorky byly nakonec naředěny 1:10 demineralizovanou vodou. Před spektrofotometrickým stanovením bylo nutné odstředit ze vzorku TiO_2 .

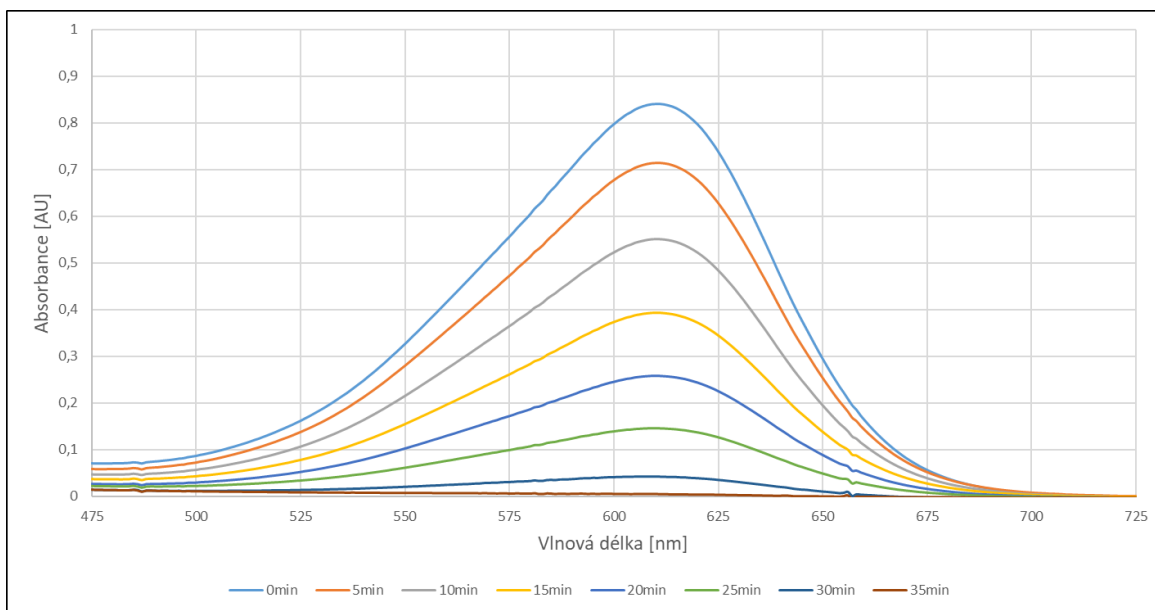
Na Obrázku 19 jsou ukázána absorpční spektra reakční směsi indigokarmínu u jednotlivých dílčích vzorků při ozařování bez přítomnosti katalyzátoru. Indigokarmín před ozářením má absorpční maximum u 610 nm.

Na Obrázcích 20 a 21 vidíme absorpční spektra reakční směsi indigokarmínu během ozařování při použití 25 mg a 250 mg TiO_2 .

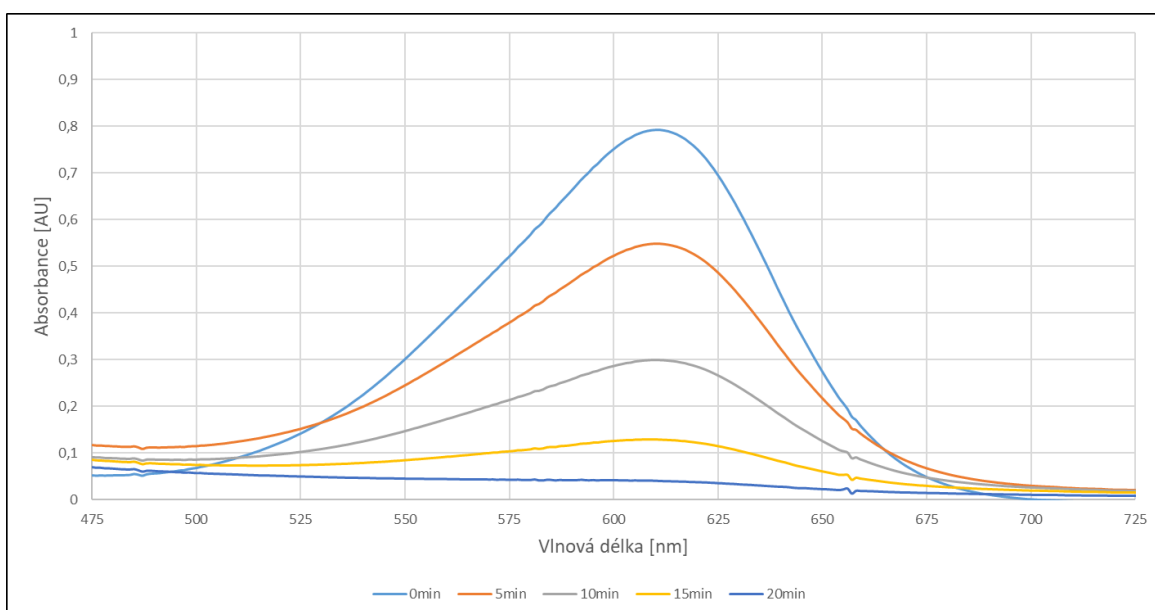
Obrázek 22 ukazuje závislost absorbance u 610 nm na čase během ozařování reakčních směsí indigokarmínu s různým obsahem TiO_2 . Porovnáním počátečních rychlostí fotolýz plyne, že s 25 mg TiO_2 byl rozklad 1,45krát rychlejší a s použitím 250 mg TiO_2 byl rozklad 2,35krát rychlejší než bez katalyzátoru.



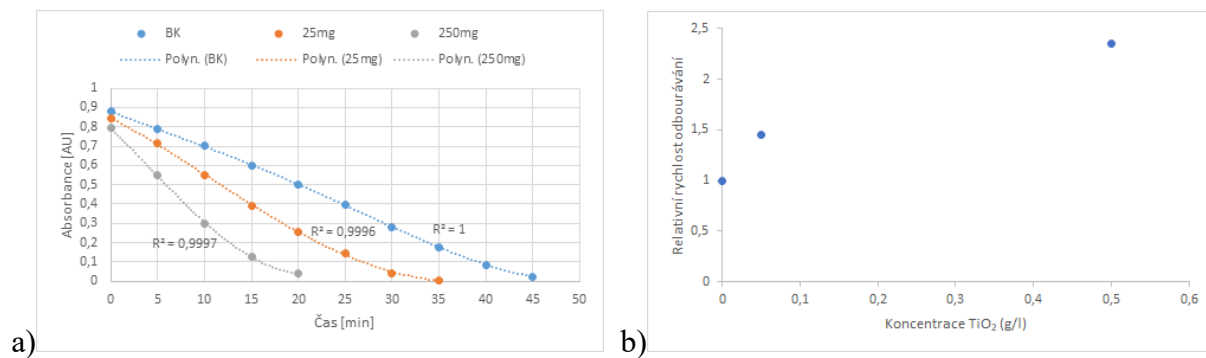
Obrázek 19 – Absorpční spektra během ozařování indigokarmínu bez katalyzátoru TiO_2



Obrázek 20 – Absorpční spektra během ozařování indigokarmínu s použitím 25 mg TiO₂



Obrázek 21 – Absorpční spektra během ozařování indigokarmínu s použitím 250 mg TiO₂



Obrázek 22 – a) Zavislost absorbance při 610 nm na čase v reakční směsi při fotolýze indigokarmínu; **b)** závislost relativní rychlosti fotolýzy na koncentraci TiO₂

ZÁVĚR

Bylo zjištěno, že pro heterogenní katalýzu se využívá celá řada oxidů, ale nejprobádanější je oxid titaničitý. Nejlepší fotokatalytické vlastnosti vykazuje TiO_2 ve formě anatasu. Zdroje TiO_2 jsou minerály rutil, anatas a brookit, které jsou odlišné uspořádáním atomu titanu a kyslíku v krystalové struktuře. Výroba oxidu titaničitého probíhá dvěma metodami – sulfátovou a chloridovou. Sulfátová metoda se upřednostňuje, protože je ekonomicky příznivější a šetrnější k životnímu prostředí. Velký význam nabývá i tzv. dopování TiO_2 , kdy se vytvoří různé modifikace TiO_2 za využití dopantů, což jsou kovy a nekovy zlepšující životnost polovodičů. Často se využívá oxid zirkoničitý, oxid zinečnatý a z nekovů např. uhlík či síra.

Metod, které se využívají k přípravě a výrobě fotokatalyzátorů, je celá řada. Jmenovitě metoda sol-gel, hydrotermální syntéza, nebo různé kombinace jako je například mikrovlnná hydrotermální syntéza. Každá z těchto metod má svá pro a proti. Důraz se klade především na ekonomiku a vysokou čistotu produktu fotokatalyzátorů.

V závěru teoretické části byly popsány některé studie a výzkumy, které se zabývaly využitím fotokatalyzátorů v praxi, a to jak v práškové formě, tak ve formě tenkých vrstev. Nanočástice oxidu titaničitého s menší velikostí byly účinnější díky větší povrchové ploše. Výsledky experimentu s použitím titanové desky pro fotolýzu fenolu ukázaly, že fotokatalytická aktivita tenké vrstvy o průměrné tloušťce 60 nm je 3× vyšší než u doposud používaných metod.

Na základě studia degradace barviv, fenolu, hormonů (estronu) a některých druhů léčiv (paracetamol, ibuprofen) a dále fotokatalytické destrukce mikroorganismů, kde se fotokatalýza využívala pro desinfekci vod znečištěných bakteriemi, viry a prvoky výsledky ukázaly, že adsorpce je důležitým parametrem, jelikož ovládá kinetickou konstantu degradace. U barviv a léčiv bylo zjištěno, že rychlost reakce vzrůstá s jejich rostoucí počáteční koncentrací a koncentrací katalyzátoru. Rozklad některých barviv byl podpořen zvýšením teploty v oblasti kyselého pH a rovněž přítomností funkčních skupin jako OH, SO_3H . Rychlost fotodegradace se dá zvýšit probubláváním kyslíkem.

U fotolýzy estronu, 17β -estradiolu a 17α -ethinylestradiolu bylo zjištěno, že zvýšení účinnosti degradace hormonů lze docílit přidáním peroxidu vodíku za současného ozařování UV.

Významnou roli experimentálních proměnných v reakci mikroorganismů na fotokatalýzu mají účinky aerace, hodnota pH, typ a koncentrace fotokatalyzátoru, intenzita světla a reakční doba. Bylo zjištěno, že mikroorganismy s komplexnější buněčnou stěnou jsou daleko odolnější.

Bakalářská práce byla doplněna o část experimentální, kde se zkoumal vliv přídavku fotokatalyzátoru oxidu titaničitého na rychlost odbourávání indigokarmínu: rychlost odbourávání barviva asymptoticky rostla s koncentrací katalyzátoru.

Vzhledem k tomu, že je kladen důraz především na hygienické limity, které jsou neustále zpřísnovány, je nutné hledat novější a daleko pokročilejší metody odstraňování polutantů z odpadních vod. Výhodou je, že často dochází až k totální degradaci znečišťujících látek, ovšem za předpokladu vhodných podmínek, které se u každého polutantu mohou měnit.

POUŽITÁ LITERATURA

1. PŘIDAL, Jaroslav. *Bezodpadové dekontaminační technologie budoucnosti?* Hradec Králové, [online]. 2003. [cit. 2019-11-08]. Dostupné z: <http://www.csche.cz/data/sites/21/media/images/pages/bezodpadovepridalnew.pdf>
2. BRAUN, A. M., MAURETTE M.T., OLIVEROS E. *Photochemical Technology*, J. Wiley, Chichester, New York. [online]. 1991. [cit. 2019-11-08]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/ange.19921041147>
3. FÖRSTER, Theodor., *Fluorescenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck and Ruprecht. Gottingen. [online]. 1951. [cit. 2019-11-08]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19520560217>
4. KUHN, H., D. MÖBIUS, *Angewandte Chemie* 1971, 83(17-18), 672
5. DEXTER, D. I., *J. CHEM. Phys.*, 1953, 21, 836.
6. KAVARNOS, G.J., N. J. TURRO, *Chem. Rev.*, 1986, 86, 401.
7. FOX, Marye Anne. *Organic Phototransformations in Nonhomogeneous Media*. ACS Symposium Series, Svazek 278. [online]. Washington DC. 1985. [cit. 2019-11-08]. Dostupné z: https://search.library.uq.edu.au/primoexplore/fulldisplay?vid=61UQ&docid=61UQ_ALMA51127291890003131&lang=en_US&context=L
8. TANG F. G., H. COURBON a P. PICHAT, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical*. M. Gusnet et al., eds., Elsevie. 327 stran . New York. 1988.
9. SCHIAVELLO, Mario. *Photocatalysis and Environment, Trends and Applications*. NATO ASI Series C, 237 stran. Kulwer, Dordrecht. 1987.
10. GAYA, U. I. *Heterogeneous Photocatalysis Using Iorganic Semiconductor Solids*. Springer, 2014. ISBN 978-94-007-7774-3.
11. BARTOVSKA, L. *Chemická kinetika*. Praha. VŠCHT Praha, 2008. strana 145-206. ISBN 978-80-7080-670-8.
12. CANLE, L. M., FERNANDEZ, M. I. a SANTABALLA, J. A. *Developments in the mechanism of photodegradation of triazine-based pesticides*. *J. Phys. Org. Chem.* 18. [online]. (2005). Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/poc.874>

13. *Výzkum a praktické využití heterogenní fotokatalýzy*. Časopis Vesmír. [online]. [cit. 2019-12-04]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/ca-sopis/archiv-casopisu/2017/cislo-5/vyzkum-prakticke-vyuziti-heterogennifotokatal-yzy.html>
14. *Fotokatalytické funkční nátěry*. [online]. [cit. 2019-12-04]. Dostupné z: <https://fn-nano.com/wp-content/uploads/2017/01/fotokatschema.jpg>
15. SCHLÖGL, Robert, *Heterogeneous Catalysis*. Angewandte Chemie International Edition 2015, svazek 54, strany 3465-3520. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>
16. PELAEZ, M., a kol. *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*. Applied Catalysis B. Environmental. 2012. svazek 125, strany 331–349. [online]. Dostupné z: <https://dx.doi.org/10.1038%2Fs41598-018-38358-w>
17. JIMENEZ-RELINGUE, E., LLORENTE, I. a CASTELLOTE, M. *TiO₂ cement-based materials: Understanding optical properties and electronic band structure of complex matrices*. Catalysis. Today. 2017. svazek 287. strany 203-209.
18. RAMIREZ, Anibal Maury a DE BELIE, Nele. Editor. 2011. [online]. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-1297-3_3
19. ROBERTSON, Peter K. J., Jeanette M. C ROBERTSON, a spol. *Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis*. Journal of Hazardous Material. Svazek 211-212, strany 161-171. [online]. 2012. [cit. 2019-12-04]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411014385?>
20. BENEŠ, Jiří. *Pokročilé oxidační procesy – AOP*. Sborník konference Pitná voda 2008. Strany 135-140. [online]. 2008. [cit. 2019-12-04]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/565856-Pokrocile-oxidacni-procesy-aop.html>
21. DUŠEK, L. *Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály*. Chemické Listy. Svazek 104. strany 846–854. [online]. 2010. [cit. 2019-12-04]. Dostupné z: http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf
22. KREJČÍKOVÁ, S. *Příprava a vlastnosti tenkých vrstev kovových oxidů*. Praha, 2012. Disertační práce (Ph.D). Ústav chemických procesů AV ČR.

23. VÁVRA, L., LOSOS, A. *Mineralogie pro bakalářské studium: Oxidy s oktaedrickou sktrukturou* [online]. [cit. 2019-12-04]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.mu-ni.cz/kap_7_5_oxidy/kap_7_5_oxidy.htm#7.5.2.
24. *Rutil – kámen sexuality*. Svět minerálů [online]. [cit. 2019-12-04]. Dostupné z: <https://www.svetmineralu.cz/magazin/rutil-kamen-sexuality/>
25. *Sběratel minerálů*. Sběratel minerálů. [online]. Dostupné z: www.sberatelmineralu.cz/
26. *Anatas, TiO₂*. Geologie a mineralogie [online]. [cit. 2019-12-04]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/minerally/anatas>
27. *TiO₂: Manufacture of Titanium Dioxide* [online]. [cit. 2019-12-08]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00001267/tio2-photocatalysis-manufacture-of-titanium-dioxide>
28. KOBER, Tomáš. *Studium fotokatalytické účinnosti heterogenních katalyzátorů na bázi TiO₂*. Pardubice, 2018. Diplomová práce (Ing.) Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
29. KUNDRÁT, Ladislav. *Studium rozkladu ilmenitu při sulfátovém způsobu výroby titanové běloby*. Pardubice, 2003. Diplomová práce (Ing). Univerzita Pardubice. Vedoucí práce: prof. Ing. Miroslav Trojan, DrSc. a Ing. Adolf Goebel, Ph.D.
30. BRUNCÍLKOVÁ, Lucie. *Fotokatalytické procesy pro odstranění nežádoucích látek z kontaminovaných vod*. Praha, 2015. Dizertační práce (Ph.D.) Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Ústav organické technologie.
31. CHENG, X.; YU, X.; XING, Z. *One-step synthesis of visible active C N S-tridoped TiO₂ photocatalyst from biomolecule cystine*. Applied Surface Science. Svazek 258. strana 7644-7650. [online]. 2012. [cit. 2019-12-08]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.111>
32. BANNAT, I., WESSELS, K., OEKERMANN, T.; RATHOUSKY, J. *Improving the photocatalytic performance of mesoporous titania films by modification with gold nanostructures*. Chem. Mater. Svazek 21. Strana 1645–1653. [online]. 2009. [cit. 2019-12-08]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm803455k>

33. REHMAN, S., ULLAH, R., BUTT, A. M., GOHAR, N. D. *Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active*. Journal of Hazardous Material. Svazek 170. strana 560-569. [online]. 2009. [cit. 2019-12-08]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.064>
34. DI VALENTIN, C., PACCHIONI, G., SELLONI, A. *Theory of carbon doping of titanium dioxide*. Chem. Mater. Svazek 17. strana 6656-6665. [online]. 2005. [cit. 2019-12-22]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm051921h>
35. KURTOLOG, M. E., LOGENBACH, T., GOGOTSKI, Y. *Preventing sodium poisoning of photocatalytic TiO₂ films on glass by metal doping*. International Journal of Applied Glass Science. Svazek 2, strana 108-116. [online]. 2011. [cit. 2019-12-22]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2011.00040.x>
36. CHENG, Q., LI, C., PAVLINEK, V., SAHA, P. WANG, H. *Surface-modified antibacterial TiO₂/Ag⁺ nanoparticles: Preparation and properties*. Applied Surface Science. Svazek 252. strana 4154-4160. [online]. 2006. [cit. 2019-12-22]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.06.022>
37. TRAPALIS, C. C., KEIVANIDIS, P., ZAHARESCU, M., CRYSAN, M. *TiO₂(Fe³⁺) nanostructured thin films with antibacterial properties*. Thin Solid Films. Svazek 433. strana 186-190. [online]. 2003. [cit. 2019-12-22]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00331-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00331-6)
38. ZHANG, H. J., WEN, D. Z. *Antibacterial properties of Sb-TiO₂ thin films by RF magnetron co-sputtering*. Surface and Coatings Technology. Svazek 201. Strana 5720-5723. [online]. 2007. [cit. 2019-12-22]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.109>
39. MARTÍNKOVÁ, L. *Pokročilé oxidační procesy – Fotokatalýza*. Hradec Králové, 2017. Bakalářská práce (Bc.) Univerzita Karlova, Farmaceutická fakulta
40. LI, Mou Cheng a Jia Nian SHEN. *Photoelectrochemical oxidation behavior of organic substances on TiO₂ thin-film electrodes*. Journal of Solid State Electrochemistry. Svazek 10. strana 980-986. [online]. 2006. [cit. 2019-12-27]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10008-005-0043-5>

41. LEPIČOVÁ, M. *Fotokatalytická aktivita hydrotermálního oxidu titaničitého*. Fakulta chemická Ústav fyzikální a spotřební chemie, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
42. *Hydrotermální syntéza*. A-diamond.eu jewels – šperky, drahokamy, diamanty [online]. [cit. 2019-12-27]. Dostupné z <https://www.a-diamond.cz/nase-novinky/hydrotermalni-synteza/>
43. WANG, Rijng, Xiaohong WANG, a spol. *Preparation and Photocatalytic Activity of Magnetic Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Composites*. Advances in Materials Science and Engineering. Svazek 2012. [online]. 2011. [cit. 2019-12-27]. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2012/409379/>
44. HUANG, Xiubing, Ge WANG, a spol. *Synthesis of polyaniline-modified Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composite microspheres and their photocatalytic application*. Materials Letters. Svazek 65. strana 2887-2890. [online]. 2011. [cit. 2019-12-27]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.005>
45. ISLAM, A. M., CHOWDHRY, B. Z., SNOWDEN, M. J. *Heteroaggregation in colloidal dispersions*. Advances in Colloid and Interface Science. Svazek 62. strana 109-136. [online]. 1995. [cit. 2019-12-27]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(95\)00276-V](https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00276-V)
46. FISLI, Adel, Ridwan RIDWAN a Jarnuzi GUNLAZUARDI. *Preparation and Characterization of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Composites by Heteroagglomeration*. Advanced Materials Research. Svazek 626. Strana 131-137. [online]. 2013. [cit. 2019-12-27]. Dostupné z: <https://ijtech.eng.ui.ac.id/old/index.php/journal/article/view/2888>
47. SUTTIPONPARNIT, Komkrit, Jingkun JIANG, a spol. *Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties*. Nanoscale Research Letters Svazek 6. Článek 6. [online]. 2011. [cit. 2020-01-13]. Dostupné z: <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1007/s11671-010-9772-1>
48. FISLI, Adel, Saeful YUSUF, Yuni K. KRISNANDI, a spol. *Preparation and Characterization of Magnetite-Silica Nano-Composite as Adsorbents for Removal of Methylene Blue Dyes from Environmental Water Samples*. Advanced Materials

- Research. Svazek 896. Strana 525-531. [online]. 2014. [cit. 2020-01-13].
Dostupné z: <https://www.scientific.net/AMR.896.525>
49. JIANG, Wanquan, Xueping ZHANG, Xinglong GONG, a spol. *Sonochemical synthesis and characterization of magnetic separable Fe_3O_4 - TiO_2 nanocomposites and their catalytic properties*. International Journal of Smart and Nano Materials. Svazek 1. Strana 278-287. [online]. 2010. [cit. 2020-01-13].
Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/19475411.2010.528873>
50. YU, J. C., YU, J., HO, W., ZHANG, L. *Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO_2 particles via ultrasonic irradiation*. Chemical Communications. Svazek 19. Strana 1942-1943. [online]. 2001. [cit. 2020-01-13].
Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/b105471f>
51. HE, Qinghang, Zhenxi ZHANG, Jianwen XIONG, a spol. *A novel biomaterial – Fe_3O_4 : TiO_2 core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity*. Optical Materials. Svazek 31. Strana 380-384. [online]. 2008. [cit. 2020-01-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.05.011>
52. TYRPEKL, V., VEJPRAVOVÁ, J. P., ROCA, A. G., MURAFÁ, N., SZATMARY L., NIŽANSKÝ, D. *Magnetically separable photocatalytic composite γ - Fe_2O_3 @ TiO_2 synthesized by heterogeneous precipitation*. Applied Surface Science. Svazek 257. strana 4844-4848. [online]. 2011. [cit. 2020-01-13].
Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.110>
53. ALVAREZ, M. Pedro, Josefa JARAMILLO, Francisco LÓPEZ-PINERO, a Pawel K. PLUCINSKI. *Preparation and characterization of magnetic TiO_2 nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water*. Applied Catalysis B. Environmental. Svazek 100. Strana 338-345. [online]. 2010. [cit. 2020-01-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.010>
54. CHEN, Cheng Tai, Yu Chie CHEN. *Fe_3O_4 / TiO_2 Core/Shell Nanoparticles as Affinity Probes for the Analysis of Phosphopeptides Using TiO_2 Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry. Svazek 77. Strana 5912-5919. [online]. 2005. [cit. 2020-01-24]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac050831t>

55. KOREJSOVÁ, Kateřina. *Vliv přípravy Fe-TiO₂ fotokatalyzátorů na vlastnosti a aktivitu připravených materiálů*, Pardubice 2018, Diplomová práce (Ing), Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra fyzikální chemie. Vedoucí práce: prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.
56. ATES, Murat, Yuksel BAYRAK, Ozan YORUK a Sinan CALISKAN. *Reduced graphene oxide/Titanium oxide nanocomposite synthesis via microwave-assisted method and supercapacitor behaviors*. Journal of Alloys and Compounds. Svazek 728. Strana 541-551. [online]. 2017. [cit. 2020-01-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092583881733027X>
57. ALOSFUR, Firas. K. Mohamad, a spol. *One-step formation of TiO₂ hollow spheres via a facile microwave-assisted process for photocatalytic activity*. Nanotechnology. Svazek 29. [online]. 2018. [cit. 2020-01-24]. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/aaabee>
58. FAKL, Gilberto Silva, Maria-Jose LÓPEZ-MUÑOZ, a spol. *Microwave-assisted synthesis of TiO₂ nanoparticles: photocatalytic activity of powders and thin films*. Journal of Nanoparticle Research. Svazek 20.[online]. 2018. [cit. 2020-01-24]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-018-4140-7>
59. *Tenké vrstvy* [online]. [cit. 2020-02-10]. Dostupné z http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf
60. STAROSTKA, J. *Analýza vztahu mezi optickými/elektronovými/texturními/strukturními vlastnostmi dopovaných TiO₂ nanomateriálů a jejich aktivitou ve fotokatalýze*. Ostrava 2018, Diplomová práce (Ing.), VŠB-Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrstvím, Katedra fyzikální chemie a teorie technologických pochodů.
61. BARKA, Nouredine, Samir QOURZAL, Ali ASSABBANE, a spol. *Photocatalytic degradation of an azo reactive dye Reactive Yellow 84 in water using an industrial titanium dioxide coated media*. Arabian Journal of Chemistry. Svazek 3. Strana 279-283. [online]. 2010 [cit. 2020-02-10]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210000687?via%3DiHub>

62. KUMAR, K. Vasanth, K. PORKODI a F. ROCHA. *Langmuir – Hinshelwood kinetics – A theoretical study*. Catalysis Communications. Svazek 9. Strana 82-84. [online]. 2008 [cit. 2020-02-10]. Dostupné z <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1566736707002178>
63. YUNXIAO, Ban, Wang XIAOCHANG. *Features and Application of Titanium Dioxide Thin Films in Water Treatment*. Procedia Engineering. Svazek 24. Strana 663-666. [online]. 2011. [cit. 2020-02-18]. Dostupné z <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705811055664>
64. ASIRI, Abdullah M., Muhammed S. AL-AMOUDI, Tariq A. AL-THAI. *Photodegradation of Rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO₂ under solar irradiation*. Journal of Saudi Chemical Society. Svazek 15. Strana 121-128. [online]. 2011 [cit. 2020-02-26]. Dostupné z <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2010.06.005>
65. *Explained: chemical vapor deposition*. MIT News. Massachusetts Institute of Technology [online]. [cit. 2020-02-27]. Dostupné z: <https://news.mit.edu/2015/explained-chemical-vapor-deposition-0619>
66. HAVLÍKOVÁ, Lucie, Dalibor ŠATÍNSKÝ a Petr SOLICH. *Aspects of decontamination of ivermectin and praziquantel from environmental waters using advanced oxidation technology*. Chemosphere. Svazek 144. Strana 21-28. [online]. 2016. [cit. 2020-02-27]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653515300400>
67. XIOYANG, Ma, Chao ZHANG, Jing DENG, a spol. *Simultaneous Degradation of Estrone, 17β-Estradiol and 17α-Ethinyl Estradiol in an Aqueous UV/H₂O₂ System*. International Journal of Environmental Research and Public Health. Svazek 12. Strana 12016-12029. [online]. 2015. [cit. 2020-02-27]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4626952/>
68. YANG, Liming, Liya E. YU a Madhumita B. RAY. *Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis*. Water Research. Svazek 42. Strana 3480-3488. [online]. 2008. [cit. 2020-02-27]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135408001784>

69. TROUSIL, Vojtěch, Jiří PALARČÍK, Zuzana BLAŽKOVÁ, Jaroslava KOŘÍNKOVÁ, Oldřich MACHALICKÝ a Jiří CAKL. *Paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solutions by ozonation and photochemical processes*. Environment Protection Engineering. Svazek 44. Strana 159-175. [online]. 2018. [cit. 2020-02-27]. Dostupné z: http://epe.pwr.wroc.pl/2018/4-2018/Trousil_4-2018.pdf
70. *Committee on Food Protection, Food and Nutrition Board, Division of Biology and Agriculture*. National Research Council, Food Colors, National Academy of Sciences, Washington, DC. 1971.
71. *Guidelines for Good Manufacturing Practice: Use of Certified FD & C Colors in Food*. Food Technology. Svazek 22. 1968
72. UNGAR, J. *Determination of nitrates in aqueous solution*. Journal of Applied Chemistry. Svazek 6. Strana 245-248. [online]. 1956. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jctb.5010060602>
73. MALY J. a H. FADRUS. *The possibility of use of indigocarmine for the determination of nitrates*. Cesk. Hyg. Svazek 9. Strana 367-373. [online]. 1964. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/14178417/>
74. JAIN, B. D. a J.J. SINGH. *Use of diammonium-5,5-indigo-disulphonate for the determination of bismuth*. Fresenius' Zeitschrift für analytische chemie. Svazek 196. Strana 89-92. [online]. 1963. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00483062>
75. JAIN, B. D. a J.J. SINGH. *Diammonium-5, 5'-indigo disulphonate as a reagent for the gravimetric determination of lanthanum, gadolinium and yttrium*. Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Section A, Svazek 56. Strana 269-273. [online]. 1962. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03046303>
76. KRAUSE A. a J. SLAWEK. *Catalytic detection of 10-5 g of arsenic in a dilution of 1:6×10⁶ employing the decolorizing of indigocarmine by H₂O₂*. Fresenius' Zeitschrift für analytische chemie. Svazek 244. Strana 144. [online]. 1969. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-34250487840&origin=inward&txGid=d564c4484194c7218d0fea965eb03824>

77. ACKERMANN, G. *Katalytische Methoden zur quantitativen Auswertung von Tüpfelproben*. Zeitschrift für Chemie. Svazek 7. Strana 316. [online]. 1967. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84981876118&origin=inward&txGid=a185c991bb13e042cba96046a66aade3>
78. BADER. H. a J. HOIGNE. *Determination of ozone in water by the indigo method*. Water research. Svazek 15. Strana 449-456. [online]. 1981. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(81\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(81)90054-3)
79. BAUM, K. , Schweissen Schneiden, 30, 439 (1978).
80. SANTORO P. F., A. S. POWELL, *Dissolved Oxygen – Indigo-Carmine Method*, 1959, Combustion Engineering, Inc. Nuclear Div., Windsor, Conn. Dostupné z: <https://www.osti.gov/biblio/4146428-dissolved-oxygen-indigo-carmine-method>
81. FISHER W., *German Patent 2 742 875*, 1977
82. SOCHA, P. *Classification and observations on the known complications in intolerance to indigo-carmine in the kidney function test*. Zeitschrift für Urologie. Svazek 55. Strana 303-307. [online]. 1981. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-73849182143&origin=inward&txGid=28a97fd2b1c978918b150754b64451c2>
83. DETURE, A. Francis a David M. DRYLIE. *Evaluation of indigo carmine as indicator of renal function*. The Journal of Urology. Svazek 112. Strana 693-696. [online]. 1974. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0022-5347\(17\)59830-4](https://doi.org/10.1016/S0022-5347(17)59830-4)
84. NELSON, L. Walter a Edward I. CIACCIO. *A rapid method for the quantitative assay of proteolytic enzymes*. Analytical Biochemistry. Svazek 2. Strana 39-44. [online]. 1961. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0003269761900379>
85. DAPSON, R. W. a A. T. FELDMAN. *The chemistry of fixation and staining: II. A unified theory of acid/base staining reactions*. Journal of Histotechnology. Svazek 3. Strana 138-142. [online]. 1980. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z: <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-0019171859&origin=inward&txGid=dabd9b8452ed051a06b7b308d9354eee>

86. SHAW R. A., D. W. WYLIE, *British patent 1 180957*, 1967, Sterling Winthrop Group Ltd.
87. SAGGIORO, E. M., A. S. OLIVEIRA, a spol. *Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes*. *Molecules*. Svazek 16. Strana 10370-10386. [online]. 2011. [cit. 2021-07-01]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1420-3049/16/12/10370>