

UNIVERZITA KARLOVA
FARMACEUTICKÁ FAKULTA V HRADCI KRÁLOVÉ
KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY

-

FOTOKATALÝZA
(rešeršní práce)

Lenka Martínková

Vedoucí diplomové práce: PharmDr. Lucie Chocholoušová Havlíková,
Ph.D.

HRADEC KRÁLOVÉ, 2017

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucí této bakalářské práce PharmDr. Lucii Chocholoušové Havlíkové, Ph.D. za vedení práce, trpělivost, ochotu a za její přátelský přístup. Poděkování také patří mé rodině, která mě podporovala při celém studiu.

„Prohlašuji, že tato práce je mým původním autorským dílem. Veškerá literatura a další zdroje, z nichž jsem při zpracování čerpala, jsou uvedeny v seznamu použité literatury a v práci jsou řádně citovány. Práce nebyla použita k získání jiného nebo stejného titulu.“

V Hradci Králové

Lenka Martínková

OBSAH

| | |
|---|----|
| Seznam obrázků | 6 |
| SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK | 7 |
| 1. Úvod | 8 |
| 2. Cíl a popis zadání práce | 9 |
| 3. Pokročilé oxidační procesy | 10 |
| 3.1 Fentonova reakce | 10 |
| 3.2 Procesy využívající ozon | 10 |
| 3.3 Fotolýza za přítomnosti H ₂ O ₂ a UV záření | 12 |
| 3.4 Fotokatalýza | 13 |
| 3.4.1 Katalýza | 13 |
| 3.4.2 Fotolýza | 14 |
| 3.4.3 Vývoj fotokatalýzy | 14 |
| 3.4.4 Homogenní fotokatalýza | 15 |
| 3.4.5 Heterogenní fotokatalýza | 15 |
| 3.4.6 Princip fotokatalýzy | 16 |
| 3.4.7 Kinetika reakce | 18 |
| 4. Oxid titaničitý | 19 |
| 4.1 Rutil | 19 |
| 4.2 Anatas | 20 |
| 4.3 Brookit | 21 |
| 4.4 Vlastnosti | 21 |
| 5. Oxid zinečnatý | 22 |
| 6. Využití v praxi | 23 |
| 6.1 Fotokatalytická degradace barviva Reactive Yellow 84 | 23 |
| 6.2 TiO ₂ a fotokatalytická degradace fenolu při úpravě vody | 23 |
| 6.3 Fotodegradace Rhodaminu 6G a fenolové červeně nanočásticovým TiO ₂ | 24 |
| 6.4 Fotokatalytická degradace pesticidů v jílu oxidem titaničitým | 24 |

| | | |
|------|--|----|
| 6.5 | Optimalizace podmínek pro fotokatalytickou degradaci methylenové modři Ag-TiO ₂ nanočásticemi..... | 25 |
| 6.6 | Dekontaminace ivermektinu a prazikvantelu z užitkové vody použitím pokročilé oxidační technologie | 25 |
| 6.7 | Degradace plynného formaldehydu pomocí fotokatalýzy s využitím vícesložkových nanočástic titanu a viditelného světla | 26 |
| 6.8 | Fotokatalytická degradace tetracyklinu za použití nanočástic oxidu titaničitého ve vodném roztoku..... | 26 |
| 6.9 | Fotokatalýza vybraných pesticidů oxidem titaničitým..... | 27 |
| 6.10 | Fotokatalytická úprava odpadních vod s obsahem RDX pomocí oxidu titaničitého... | 27 |
| 6.11 | Fotokatalytická degradace 17 α -ethinylestradiolu za použití pěnového betonu s obsahem oxidu titaničitého | 28 |
| 7. | Závěr..... | 29 |
| | Zdroje | 30 |

Seznam obrázků

| | |
|---|----|
| Obrázek 1 Schéma nekatalyzované a katalyzované reakce [5]..... | 13 |
| Obrázek 2 Energetický diagram zakázaných pásů u polovodičů [12] | 16 |
| Obrázek 3 Schéma přechodu náboje po excitaci [11] | 17 |
| Obrázek 4 Rutil [16]..... | 19 |
| Obrázek 5 Krystalická struktura forem oxidu titanu [12]..... | 20 |
| Obrázek 6 Anatas [16]..... | 20 |
| Obrázek 7 Brookit [16] | 21 |

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

| | |
|--------|--|
| AOP | Pokročilé oxidační procesy (Advanced oxidation processes) |
| BET | Izoterma dle Brunauer-Emmett-Tellera |
| CTMABr | Etytrimethylamoniumbromid |
| EE2 | 17 α -ethinylestradiol |
| HMX | Oktogen; 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazoktan |
| HPLC | Vysokoučinná kapalinová chromatografie (High performance liquid chromatography) |
| MB | Methylenová modř (Methylen blue) |
| MS | Hmotnostní spektrometrie (Mass spectrometry) |
| RDX | Hexogen; 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexan |
| RY84 | barvivo Reactive Yellow 84 |
| SEM | Rastrovací elektronový mikroskop (Scanning electron microscope) |
| UHPLC | Ultravysokoučinná kapalinová chromatografie (Ultra High Performance Liquid Chromatography) |
| XPS | Rentgenová fotoelektronová spektroskopie |
| XRD | Rentgenová krystalografie |

1. Úvod

V dnešní době se do životního prostředí dostává stále více chemických polutantů, které se usazují do půdy nebo vody. Některá léčiva, pesticidy nebo barviva se tak mohou dostat i do pitné vody, přetrvávat v životním prostředí a pak se obtížně odstraňují. S rostoucí spotřebou těchto látek, roste i jejich koncentrace v přírodě a je nutné se snažit je důkladně odstraňovat, například v čističkách odpadních vod.

Tématem této bakalářské práce jsou pokročilé oxidační procesy se zaměřením na jeden z nich, kterým je fotokatalytická reakce. Tyto procesy jsou výhodné pro jejich široké využití v rozkládání organických nečistot. Při těchto reakcích vznikají velmi reaktivní hydroxylové radikály, které dokážou zajistit úplný rozklad cílových látek. V této bakalářské práci je shrnut jejich princip a některá využití.

Za jeden z nejvhodnějších materiálů používaných pro fotokatalytické procesy je oxid titaničitý, který má díky svým vlastnostem široké uplatnění. Je levný, zdravotně nezávadný a chemicky stabilní. Stále jsou však syntetizovány nové fotokatalyzátory nebo jejich modifikace pro efektivnější využití.

2. CÍL A POPIS ZADÁNÍ PRÁCE

Smyslem této práce je seznámit se s principem a využitím fotokatalýzy, tedy s jedním z pokročilých oxidačních procesů. Tato práce je zaměřena na fotokatalýzu oxidem titaničitým.

Bakalářská práce je rozdělena do tří hlavních částí. V první části jsou popsány některé pokročilé oxidační procesy a podrobně rozebrána fotokatalýza včetně druhů a principu. Ve druhé části je popsán oxid titaničitý, jeho vlastnosti a formy. V poslední části jsou uvedeny vybrané experimenty, při kterých byla použita fotokatalýza oxidem titaničitým.

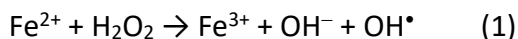
3. POKROČILÉ OXIDAČNÍ PROCESY

Pokročilé oxidační procesy (AOP, Advanced oxidation processes) jsou procesy, při kterých vznikají vysoce reaktivní hydroxylové radikály $\text{OH}\cdot$, které mají za následek oxidaci různých chemických látek. Hydroxylový radikál se vyznačuje nízkou selektivitou, proto má široké uplatnění při rozkladu různých organických a anorganických polutantů schopných oxidace. Na druhou stranu nelze stoprocentně určit účinnost, protože každá voda je různě znečištěna. AOP neprobíhají za speciálních podmínek, jsou proto ekologicky a energeticky výhodné. Nejčastěji se v dnešní době využívají při procesech čištění vod, na které jsou kladené stále větší nároky. Příkladem využití AOP je odstranění pesticidů a léčivých látek z pitné vody anebo odpadních vod [1]. Náklady na provedení jsou však poměrně vysoké [2].

Mezi pokročilé oxidační procesy patří především Fentonova reakce ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$), ozonizace (O_3) a její modifikace, například Peroxonová reakce ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$). Dále fotokatalýza ($\text{TiO}_2 + \text{UV}$ záření), fotolýza za přítomnosti H_2O_2 a UV záření, které si později probereme [2].

3.1 Fentonova reakce

Nejstarším pokročilým oxidačním procesem je Fentonova reakce. Jde o reakci, při které v přítomnosti kovů (Cu^{2+} , ale především Fe^{2+}) a peroxidu vodíku vznikají hydroxylové radikály jako chtěný produkt a vedlejší produkty hydroxylový anion a železitý iont [1].



V praxi se vyvinulo mnoho modifikací této reakce pro snadnější a účinnější aplikaci. Dochází ke změně katalyzátoru nebo zdroje radikálů.

3.2 Procesy využívající ozon

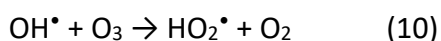
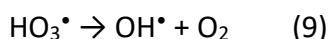
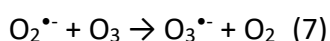
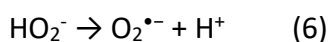
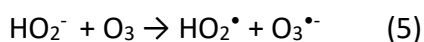
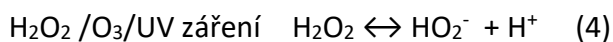
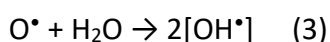
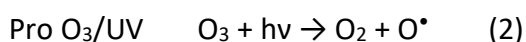
Jedna z nejstarších metod na dezinfekci vody je ozonizace. Používala se nejvíce před chlоровáním vody ve 20. století. Ozon, chemickou značkou O_3 , je silné oxidační činidlo, které se používá pro oxidaci organických a anorganických sloučenin a jako dezinfekční

činnidlo. Ozon se spolu s UV zářením a peroxidem vodíku považuje za AOP, kdy je oxidace účinnější a vzniká vysoce reaktivní OH[•] radikál [2].

Ozon je vyráběn z pracovních plynů obsahujících kyslík v generátorech ozonu pracujících na bázi tichého elektrického výboje. Pracovním plynem může být vzduch, kyslík dodávaný ze zásobníku kyslíku, nebo kyslík vyráběný namísto pomocí generátorů kyslíku. Z důvodu své chemické nestability nemůže být ozon skladován, a proto je nutno jej vyrábět přímo na místě potřeby [3].

Ozon ve vodě absorbuje UV záření ze rtuťové výbojky (typicky při 254 nm), vznikne kyslíkový radikál, který vytvoří s vodou hydroxylové radikály. Tato reakce je využívána například ve farmaceutických chodech pro odstranění ozonu ve vodě. Oproti systému s peroxidem vodíku má i širší absorpční pás, je tedy účinnější při oxidaci aromatických sloučenin [1][2].

Princip ozonizace je uveden následujícím schématem:

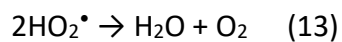
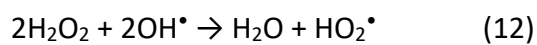
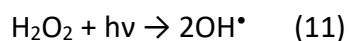


V kombinaci s peroxidem vodíku a UV zářením nebo jen s peroxidem vodíku se odstraňují dusitany, kyanidy, sirovodík a v alkalickém prostředí i amoniak. Aby byly tyto reakce účinné, je potřeba, aby probíhaly v alkalickém prostředí [1].

3.3 Fotolýza za přítomnosti H₂O₂ a UV záření

Tento proces je velice účinný, když jsou splněny určité podmínky. Koncentrace H₂O₂ musí být vyšší než 0,1 %, nečistoty musí být rozpustné ve vodě a zdroj UV záření musí být nižší než 280 nm. Peroxid vodíku se po ozáření rozštěpí na dva peroxidové radikály. Ty napadnou další dvě molekuly peroxidu vodíku, přičemž vznikne superoxidový radikál, který se následně rozloží na vodu a kyslík [1].

Reakce probíhá podle tohoto schématu:



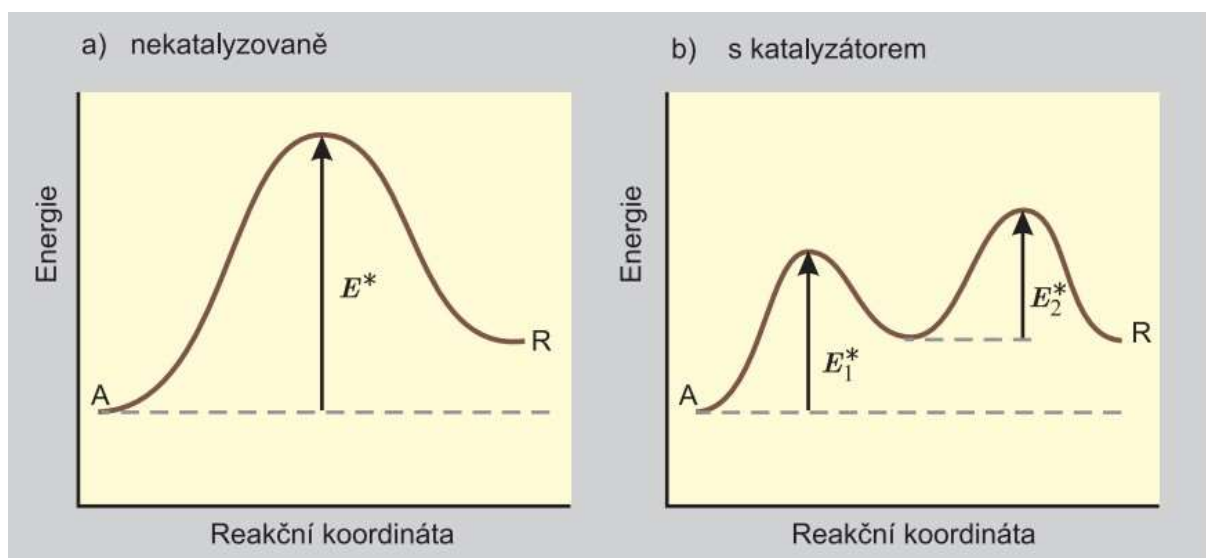
3.4 Fotokatalýza

Fotokatalýza je chemický proces, při kterém za určitých podmínek probíhá rozklad organických látek za vzniku radikálů. Dvě nejdůležitější podmínky jsou správný katalyzátor (nejúčinnější je oxid titaničitý ve formě anatasu) a světlo, tedy správná vlnová délka dopadajícího záření. Fotokatalýza probíhá nejefektivněji při UV světle o vlnové délce 388 nm. Nejznámější příklad fotokatalytického účinku je rozklad barvy na světle, kdy se její organické složky rozloží a barva zkřídovatí [4]. Pro pochopení tohoto procesu je nutné vysvětlit, jak funguje fotolýza a katalýza.

3.4.1 Katalýza

Katalýza je proces, při kterém dochází k pozměnění rychlosti chemické reakce. Jedná se buď o pozitivní typ, jednoduše řečeno katalyzátor nebo opačně, negativní látku, kterou označujeme jako inhibitor. Z reakce vystupuje katalyzátor jako nezměněný a nespotřebovává se při reakci.

Je definován jako látka, která mění rychlost reakce, aniž by se sama objevovala v jejím sumárním zápisu. Katalyzátor mění rychlost reakce, ale nemění polohu chemické rovnováhy. Lze tedy konstatovat, že urychluje stejně přímou i zpětnou reakci [5].



Obrázek 1 Schéma nekatalyzované a katalyzované reakce [5]

Hlavním principem je, že změní aktivační energii reakce. Některé reakce mají vysokou aktivační energii a jen malá část molekul má dostatek energie na chemickou přeměnu.

Díky katalyzátoru reakce proběhne jiným, méně náročným způsobem. Většinou ji rozloží na menší, méně náročné kroky oproti původní reakci bez katalyzátoru, které proběhnou snadněji. Dělíme jí na tři typy a to homogenní, heterogenní a enzymovou [6].

3.4.2 Fotolýza

Při fotolýze dochází k rozkladu molekul chemické sloučeniny za přítomnosti světla. Nejznámějším procesem probíhajícím v přírodě je fotosyntéza, ve které také probíhá fotolýza – fotolýza vody. Při fotosyntéze se uvolní elektron po ozáření rostliny z chlorofylu v reakčním centru fotosystému. Jeho místo zaujme elektron z rozkladu molekuly vody a jako odpadní produkt se uvolní kyslík. Zbýlý proton vody se následně využije při tvorbě energie ve fotosyntéze [7].

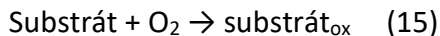
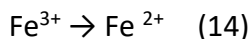
3.4.3 Vývoj fotokatalýzy

Oxid titaničitý byl dříve používán jako bílé barvivo. Díky tomu, že velmi málo absorbuje světlo, je levný a chemicky stabilní, se používal jako bílé barvivo i do omítek. To byl první objev fotokatalýzy. Omítky dlouhodobě vystavené slunečnímu svitu začaly opadávat z důvodu foto-oxidační reakce TiO_2 jako bílého pigmentu se světlem. V roce 1921 bylo objeveno, že na ozářeném oxidu titaničitém a některých dalších oxidech probíhá redukce produktu v přítomnosti vhodného organického akceptoru. V roce 1938 vychází článek o fotobělení barviv, které je způsobeno produkcí kyslíku po absorbování UV záření povrchem oxidu titanu. V padesátých letech dvacátého století studovali Kato a Mashio fotokatalytickou oxidaci kyseliny ve vodné fázi v přítomnosti polovodiče ZnO jako katalyzátoru, kdy vznikaly CO_2 a H_2O_2 . Největší objev byl však v roce 1972, kdy Fujishima a Honda zveřejnili výzkum o štěpení vody použitím anody s rutilem a platinovou katodou. Když byla anoda ozářena, elektrolyt začal vést proud a rozkládat se na kyslík a vodík zachycený na elektrodě (kyslík na titanoxidové a vodík na platinové). Oxid titaničitý se nedegradoval oproti oxidu zinečnatému, který použil v roce 1956 Kato. V České republice se fotokatalýza začala sledovat v roce 1995 a díky spolupráci českých vědců s profesorem Fujishimou se zde začala zkoumat intenzivněji a její využití se rozvíjí dodnes [4].

3.4.4 Homogenní fotokatalýza

Základní princip homogenní fotokatalytické degradace je, že katalyzátor spolu s ostatními látkami, které se účastní reakce jsou ve stejné fázi, obvykle kapalně nebo plynně. Světlem se aktivuje katalyzátor, obvykle redukována forma daného kovu. Používají se například Fe^{3+} , Mn^{2+} nebo Cu^{2+} ionty. Manganaté a měďnaté vykazují menší fotokatalytickou aktivitu i přes dodržení všech reakčních podmínek. Ty jsou například dostatečné množství katalyzátoru a správná část pásma vlnového záření [8][6].

Homogenní fotokatalytická degradace se skládá ze dvou reakcí. V první reakci se fotochemicky redukuje katalyzátor v přítomnosti donoru elektronu (zpravidla organická látka se kterou je kov v komplexu). V druhé reakci probíhá vlastní katalyzovaná reakce substrátu, obvykle oxidace kyslíkem. Ta probíhá i po skončení ozařování světlem, proto se nazývá temná reakce [9].



3.4.5 Heterogenní fotokatalýza

U heterogenní fotokatalýzy nejsou všechny složky reakce v téže fázi. Katalyzátor tedy vstupuje jako oddělená fáze, většinou nanosený na plochu v tenké vrstvě v pevném stavu. Heterogenní fotokatalýza jde popsat těmito pěti kroky.

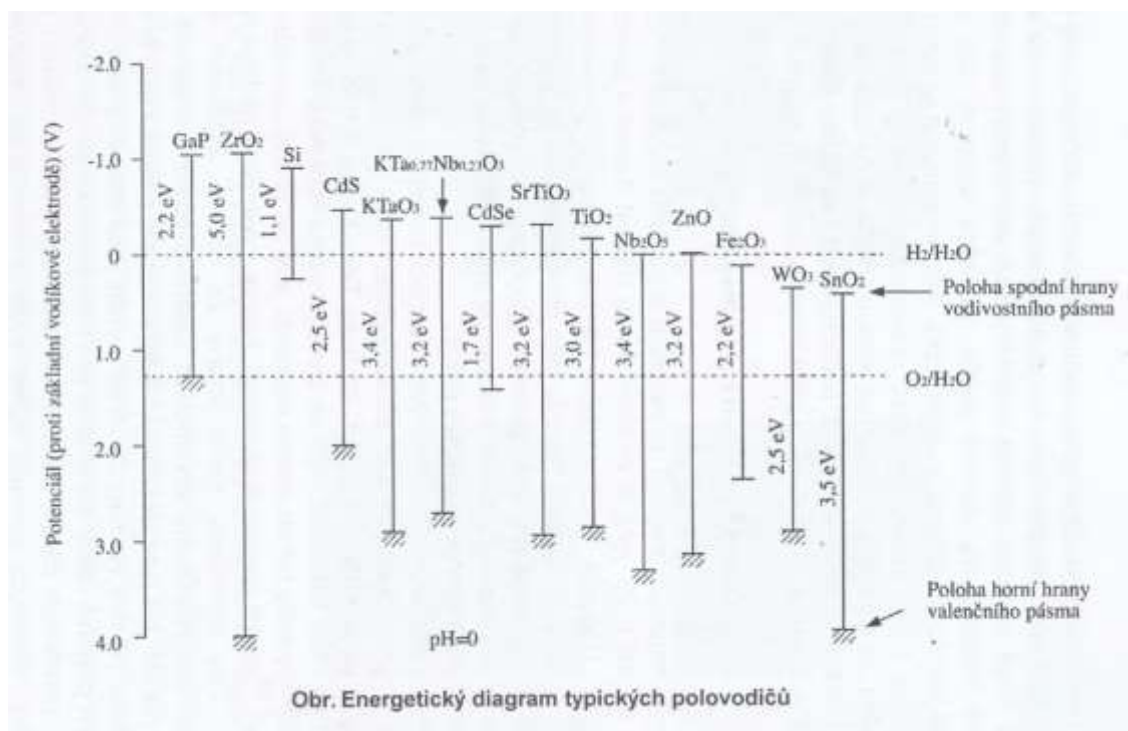
1. Transport látek difúzí k povrchu katalyzátoru
2. Adsorpce výchozích látek na povrch katalyzátoru
3. Vlastní povrchová reakce
4. Desorpce produktů
5. Transport produktů od povrchu katalyzátoru difúzí ven

Spolu s těmito kroky může dojít k uvolnění nebo absorpci tepla. Rychlost reakce závisí na rychlostech jednotlivých kroků [6].

Při heterogenní fotokatalýze se používá především oxid titaničitý, ale používají se i další polovodiče jako například ZnO, CdS, WO₃, SnO₂, ZnS, CdTe, Fe₂O₃, AgNbO₃ nebo SrTiO₃. Tyto sloučeniny vykazují vysoké fotochemické využití. Konkrétně CdS umí absorbovat velkou část viditelného světla patřícího do zakázaného pásu (2,5 eV), který má potenciál ve fotokatalytickém využití, ale není stabilní při požadovaných podmínkách [10].

3.4.6 Princip fotokatalýzy

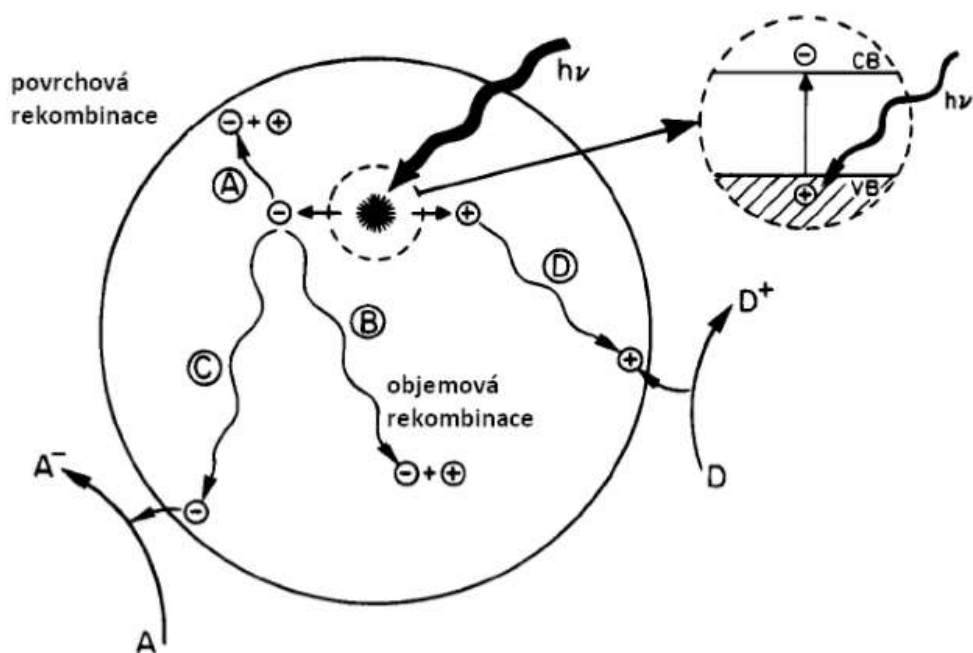
Aby polovodič vedl elektrický proud, musí mít elektrony dostatečně excitované. Oblast od nejvyššího zaplněného valenčního pásu k nejnižšímu prázdnému označujeme zakázaný pás. Po absorpci polovodiče světlem, jejíž energie musí být větší nebo rovna energii zakázaného pásu, vznikne pár elektron – díra excitací elektronu. Ta je pro každý polovodič jiná, viz obr. číslo 2 [11].



Obrázek 2 Energetický diagram zakázaných pásů u polovodičů [12]

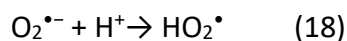
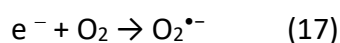
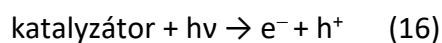
Podle polohy spodní hrany vodivostního pásu se určuje redukční potenciál fotoelektronů a poloha horní hrany valenčního pásu zase oxidační kapacitu fotogenerovaných děr. Znat tyto polohy zakázaných pásu je nesmírně důležité pro její praktické použití [13].

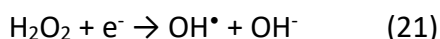
Excitované elektrony po přeskočení do vodivostního pásu rozdělí energii do díry nesoucí kladný náboj a elektronu nesoucí záporný náboj. Náboje se ihned rekombinují (trvá pouze desítky nanosekund) buďto v objemu (B) nebo na povrchu materiálu (A). Energie je uvolněna ve formě tepla. Když se vytvoří pár elektron-díra, prostoupí k povrchu polovodiče. Tam může docházet buď k redukci elektronových akceptorů (C) nebo se díra opět spojí s elektronem a zoxiduje ho (D) [11].



Obrázek 3 Schéma přechodu náboje po excitaci [11]

Elektrony redukují substrát nebo kyslík z reakce na superoxidový anionradikál ($O_2^{\bullet-}$). Díry oxidují organický substrát buď přímo nebo nepřímo přes oxidaci vody, hydroxylových skupin na hydroxylový radikál (OH^{\bullet}). Radikály s organickými sloučeninami tvoří jednoduché anorganické látky (voda, oxid uhličitý). Celý proces je na obr. č. 3 a rovnicích č.16-23.





Stupeň úspěšnosti přemístění náboje, i přes jeho úsilí rekombinovat, určuje kvantový výtěžek ϕ , jeho velikost podléhá množství přestupů k povrchu, kde se elektron podílí na povrchových reakcích k_{CT} a na k_R a na míře rekombinací elektron – díra, a to u objemových i povrchových. Velikost ϕ je pak dána vztahem (24):

$$\phi \approx \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad (24)$$

U dokonalého fotokatalyzátoru by hodnota byla rovna jedné, náboje by zůstaly nerekombinované na povrchu materiálu čekající na substrát [5].

3.4.7 Kinetika reakce

Kinetiku reakce může ovlivnit koncentrace substrátu, vlnová délka dopadajícího záření, vhodný fotokatalyzátor a jeho koncentrace.

Rychlost fotokatalytické reakce se popisuje Langmuir – Hinshelwoodovým mechanismem u kterého se očekává, že adsorbovaná látka se bude odbourávat.

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{kKc}{1+Kc} \quad (25)$$

C je molární koncentrace degradované organické látky, K odpovídá adsorpčnímu koeficientu organické látky na povrchu např. TiO_2 a k představuje rychlostní konstantu degradace. Při platnosti rovnice je obvykle předpokládáno, že při vysokých koncentracích organické látky ($Kc > 1$) je reakční rychlost konstantní ($r \approx k$) a kinetika je 0. řádu. Na druhé straně při nízkých koncentracích ($k < 1$), reakční rychlost ($r \approx kKc$) je úměrná c a kinetika je 1. řádu se zdánlivou rychlostní konstantou kK [15].

4. OXID TITANIČITÝ

Oxid titaničitý (chemický vzorec TiO_2) nebo také titanová běloba je polymorfní látka, která je chemicky stálá, ve vodě nerozpustná a netoxická sloučenina kyslíku a titanu. Běžně se vyskytuje v přírodě ve formě rutilu, anatasu a brookitu. Podle složení jsou jednotlivé formy stejné (59,94 % titanu a 40,06 % kyslíku), ale jsou různě uspořádané, a proto se liší i svými vlastnostmi jak chemickými, tak i fyzikálními, a nakonec i vzhledem [16]. Existují i další formy TiO_2 , ale pouze uměle syntetizované za vysokého tlaku. Nejznámější z nich je například kotunit, který je jeden z nejtvrdějších polykrystalických materiálů [17]. Pro fotokatalytické použití se však uplatňuje pouze rutilová a anatasová forma. Při použití některých oxidů kovů (WO_3 , ZrO_2 , MoO_2) nebo dopování dusíkem může příznivě ovlivnit průběh fotokatalýzy [18].

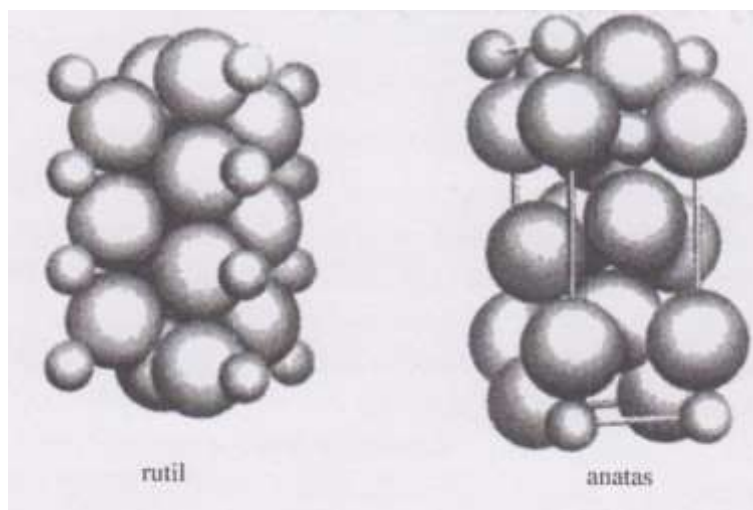
Získává se přímo z rutilu nebo ilmenitu.

4.1 Rutil

Rutilová forma je stabilní i při vysokých teplotách, a proto je v některých vyvřelých horninách (granulit, rula). Má tetragonální symetrii a jeho struktura je založena na těsném uspořádání atomů kyslíku a titanu. Vyskytuje se v červenohnědé nebo černé barvě s diamantovým nebo kovovým leskem. Je dobře štěpný a křehký. Průmyslově je z něj získáván TiO_2 [16].



Obrázek 4 Rutil [16]



Obrázek 5 Krystalická struktura forem oxidu titanu [12]

4.2 Anatas

Anatsová forma je stejně jako rutilová tetragonální, ale díky méně pravidelnému uspořádání je stabilní při nižších teplotách a při vyšších přechází na rutil. Jeho barva je červenohnědá až tmavě modrá a lesk diamantový. Je stejně jako rutil dobře štěpný a křehký [16]. Nejúčinnější anatas je ve formě Degussy P25, protože produkuje nejvíce hydroxylových radikálů. Ve vodárenském průmyslu je používán jako vědecký standard [19].



Obrázek 6 Anatas [16]

4.3 Brookit

Brookit je tvořen ortorombickou mřížkou, která není fotokatalyticky aktivní a obsahuje příměsi Fe, Nb nebo Ta. Jeho barva je nejčastěji žlutohnědá nebo černá. Je neštěpný a vždy se diamantově leskne.



Obrázek 7 Brookit [16]

Tabulka 1 Porovnání vybraných vlastností forem oxidu titanu [16]

| | Rutil | Anatas | Brookit |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Krystalická struktura | Tetragonální | Tetragonální | Ortorombická |
| Hustota (g.m ³) | 4,25 | 3,9 | 4,14 |
| Tvrдость | 6-6,5 | 5,5-6 | 5,5-6 |
| Index lomu | 2,616 | 2,561 | 2,583 |
| Štěpnost | Dokonalá | Dokonalá | Nedokonalá |

4.4 Vlastnosti

Oxid titaničitý není finančně nákladný, ve viditelné oblasti je chemicky stabilní a neabsorbuje světlo (je bílý), je zdravotně nezávadný, proto se používá jako bílý pigment v kosmetice, barvách nebo potravinových doplňcích, tudíž jeho spotřeba každoročně vzrůstá. Po absorpci ultrafialového světla začne být fotokatalyticky aktivní, tedy rozkládá

organické látky a mikroorganismy. Využívá se i v medicíně jako povrch kloubních náhrad nebo zubních implantátů díky své biologické kompatibilitě [20].

Anatasová forma je účinnější oproti rutilové díky rozdílu jejich struktur energetických pásů. Energie zakázaného pásu pro polovodič určuje minimální energii světla požadovanou k tomu, aby učinila materiál elektricky vodivým nebo vybudila elektrony natolik, aby se daly do pohybu. Pro oxid titaničitý ve formě anatasu je tato energie 3,2 eV, což odpovídá UV světlu o vlnové délce 388 nm, zatímco energie zakázaného pásu pro rutilovou formu je 3,0 eV, což odpovídá fialovému světlu o vlnové délce 413 nm [12].

5. OXID ZINEČNATÝ

Oxid zinečnatý je fotoaktivní polovodič, svými účinky podobný oxidu titanu. Pohlcuje UV záření o vlnové délce kratší než 368 nm. Stejně jako u TiO_2 vznikají povrchově vázané hydroxylové radikály. Používají se částice ve formě prášku o vysoké čistotě s povrchovou úpravou nebo jako suspenze ve vodě nebo v organickém rozpouštědle. Jeho účinnost je ovlivněna velikostí nanočástic (nejčastěji v rozmezí 10-90 nm), jejich tvarem a měrným povrchem. Kombinují se s ionty stříbra a deriváty chitosanu pro lepší účinek [18].

6. VYUŽITÍ V PRAXI

Organické sloučeniny jsou přítomny jako znečišťující látky v odpadních vodách, které jsou vypouštěny z průmyslových továren nebo domácností. Tyto znečišťující látky lze nalézt i v podzemních a v povrchových vodách.

Je mnoho způsobů, jak tyto polutanty odstranit, ale většina je úplně nerozloží nebo se vytvářejí sekundární znečišťující látky. Jedním ze způsobů, jak účinně odstranit znečišťující látky bez vytváření sekundárních toxických materiálů, je fotokatalýza.

V následující části práce je představeno několik vybraných prací, ve kterých byla použita fotokatalýza TiO_2 k rozkladu organických látek.

6.1 Fotokatalytická degradace barviva Reactive Yellow 84

Byla studována fotokatalytická degradace barviva Reactive Yellow 84 (RY84) ve vodných roztocích. Pokusy byly prováděny za účelem zkoumání faktorů, které ovlivňují fotokatalytickou degradaci barviva, jako je adsorpce na katalyzátor, počáteční koncentrace barviva, teplota a pH roztoku. Experimentální výsledky ukazují, že adsorpce je důležitým parametrem, který ovládá zdánlivou kinetickou konstantu degradace. Rychlost odbarvení se zvyšuje s rostoucí počáteční koncentrací RY84 podle Langmuir-Hinshelwoodova mechanismu. Degradace byla zvýšena teplotou a byla urychlena v oblasti kyselého pH. Zvýšení teploty může ovlivnit množství adsorpce a pomáhá efektivněji rekombinovat elektrony a díry.

Výsledky spektrofotometrického měření ukázaly, že degradace Reactive Yellow 84 byla úspěšná. Použití TiO_2 potaženého na netkaných vláknech společnosti Ahlstrom se ukázalo jako účinné [21].

6.2 TiO_2 a fotokatalytická degradace fenolu při úpravě vody

Účelem této studie bylo zjistit účinek fotokatalytické degradace fenolu při úpravě vody na tenkých vrstvách TiO_2 . Tenké vrstvy oxidu titaničitého byly naneseny na skleněnou, titanovou a nerezovou desku a jejich povrchy byly zkoumány pod elektronovým mikroskopem. Skleněná deska je plochá, hladká a rovnoměrná. Na titanové a nerezové jsou vypouklé nepravidelnosti. Na všech deskách jsou vidět shluky oxidu titaničitého,

které vznikly jako nerovnoměrné usazeniny. Celkově tenké vrstvy oxidu titaničitého jsou rovné, husté, bez zlomů na všech třech nosných plochách. Kapalný vzorek byl do fotokatalytického reaktoru vpraven dávkovačem a z jedné části reaktoru přenesen pumpou do druhé. Obě části byly ozářeny UV lampou, aby reakce probíhala po celou dobu. Experimentální výsledky ukázaly, že fotokatalytická aktivita tenkého filmu (při průměrné tloušťce 60 nm) je asi třikrát účinnější než doposud používané odstraňování fenolu. Výsledky experimentu byly obdobné u nerezové i skleněné desky [22].

6.3 Fotodegradace Rhodaminu 6G a fenolové červeně nanočásticovým TiO₂

V této studii se prováděla fotodegradace Rhodaminu 6G a fenolové červeně pomocí heterogenní fotokatalýzy za přítomnosti slunečního záření. Pokusy byly provedeny za účelem studia různých faktorů, které mohou ovlivnit kinetiku rozkladu (pH, koncentrace barviv, koncentrace použitého TiO₂). Rhodamin 6G a fenolová červeně byly ozářeny na přímém slunečním světle ve vodném roztoku, který obsahoval 0,6 g TiO₂ velikostí 77 a 5 nm. Rychlost odbourávání byla stanovena ze zbytkové koncentrace spektrofotometricky.

Pokles intenzity absorpčního spektra se zvyšujícím se časem byl zřejmý, přičemž po 60 minutách byla nulová odezva Rhodaminu 6G a po 40 minutách fenolové červeně. Fenolová červeně vykazovala rychlejší rozklad než Rhodamin 6G, což lze připsat jejím sulfonylovým a hydroxylovým skupinám. Nanočástice TiO₂ s menší velikostí byly účinnější při fotodegradaci kvůli větší povrchové ploše. Kinetické studie ukázaly, že reakce je pseudo-prvního řádu a že rychlost degradace může být zvýšena probubláváním kyslíkem, anebo přidavkem KI [23].

6.4 Fotokatalytická degradace pesticidů v jílu oxidem titaničitým

Cílem této práce bylo odstranit pesticidy z kontaminované zeminy. K čištěnému jílu byly přidány dvě různé koncentrace oxidu titaničitého (1,15 a 10,5 mmol TiO₂ na gram jílu). Kompozity byly připraveny imobilizací TiO₂ na iontovou vrstvu s povrchovou aktivní látkou prostřednictvím iontové výměnné reakce mezi jílem a kationtovým povrchově

aktivním činidlem cetytrimethylamoniumbromidem (CTMABr). Účinnost adsorpce a fotokatalytické aktivity připravených vzorků byly zkoumány za použití dvou modelových organických polutantů 2,4- dichlorfenoxyoctové kyseliny (2,4-D) a kyseliny 2,4- dichlorfenoxypropionové (2,4-DP). Bylo zjištěno, že použité formy fotokatalyzátorů mohou účinně degradovat vybrané pesticidy. Efektivita odstraňování se zvyšuje s obsahem titanu ve vzorcích [24].

6.5 Optimalizace podmínek pro fotokatalytickou degradaci methylenové modři Ag-TiO₂ nanočásticemi

Cílem výzkumné práce bylo optimalizovat vybrané parametry (množství katalyzátoru, pH a dobu osvětlení) pro rozklad methylenové modři (MB) nanočásticemi oxidu titaničitého se stříbrem (Ag-TiO₂) fotokatalýzou. Výsledky ukazují, že optimální parametry pro maximální katalytickou degradaci jsou: 0,3947 g/l Ag-TiO₂ katalyzátoru, pH hodnota vzorku 11,0 a doba ozáření 80 minut. Z výsledků testování bylo zjištěno, že nejvíce ovlivňujícím faktorem byla doba ozáření (72,12 %), dále hodnota pH (19,73 %) a množství katalyzátoru (6,65%) [25].

6.6 Dekontaminace ivermektinu a prazikvantelu z užitkové vody použitím pokročilé oxidační technologie

Byl zkoumán fotokatalytický rozklad dvou anthelmintik, a to ivermektinu a prazikvantelu. V průběhu této studie byl sledován vliv koncentrace TiO₂ a vliv pH roztoku vzorku na rychlost rozkladu. Rychlost degradace zůstala konstantní u obou sloučenin bez ohledu na změny pH. V další části práce byl sledován rozkladný mechanismus pomocí přísadků vychytávačů volných radikálů, a to jodidu draselného a isopropylalkoholu. Fotokatalytický proces ivermektinu vedl ke vzniku pěti rozkladných meziproduktů. Prazikvantel byl při fotodegradaci rozložen na šest rozkladných meziproduktů. Meziprodukty byly charakterizovány pomocí UHPLC-MS/MS. Po 7 hodinách ozáření byl rozklad u obou sloučenin stoprocentní. Pro kompletní dekontaminaci anthelmintik z vody je tedy fotokatalýza účinná [26].

6.7 Degradace plynného formaldehydu pomocí fotokatalýzy s využitím vícesložkových nanočástic titanu a viditelného světla

Studie zahrnuje rozklad plynného formaldehydu za viditelného světla pomocí nově syntetizovaného fotokatalyzátoru, kterým byl obohacený oxid titaničitý ve formě nanočástic. Fotodegradace plynného formaldehydu byla zkoumána na skleněných trubkových reaktorech osvětlených modrým světlem emitující diodou (LED) za použití imobilizovaného fotokatalyzátoru. Fotokatalytický výtěžek byl analyzován na základě chemických vlastností povrchu fotokatalyzátoru pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS), izotermou dle Brunauera-Emmett-Tellera (BET) nebo rentgenovou krystalografií (XRD). Nanesené modifikace zvyšují schopnost katalyzátoru při viditelném světle ve srovnání s katalyzátorem neupraveným a komerčně dostupným (Degussa P-25). Za 120 minut došlo k rozkladu formaldehydu z 88,1 % [27].

6.8 Fotokatalytická degradace tetracyklinu za použití nanočástic oxidu titaničitého ve vodném roztoku

Cílem této studie bylo zjistit kinetiku rozkladu tetracyklinového antibiotika pomocí nanočástic oxidu titaničitého při UV záření. Hodnotilo se také přidání peroxidu vodíku jako katalyzátoru. Byly zkoumány různé experimentální parametry, jako jsou počáteční koncentrace tetracyklinů, počáteční koncentrace oxidu titaničitého, počáteční pH, reakční doba, počáteční koncentrace peroxidu vodíku a vliv vodní matrice za použití ultračisté vody, pitné vody a sekundárních odpadních vod. Počáteční rychlost fotokatalytického rozkladu tetracyklinu odpovídá kinetickému modelu Langmuir-Hinshelwood s rychlostní konstantou reakce 1,4 mg/l min. Rychlost odbourávání závisí na počáteční koncentraci tetracyklinů a počátečním pH vzorku. Také vzrostla s vyšší hustotou oxidu titaničitého a dosáhla vrcholu při koncentraci oxidu titaničitého 1,0 g/l. Nejúspěšněji proběhl rozklad tetracyklinu v pitné vodě. Přidání peroxidu vodíku k suspenzi oxidu titaničitého významně zvyšuje rychlost rozkladu tetracyklinů a podstatně zkracuje čas potřebný k jejich úplnému rozkladu [28].

6.9 Fotokatalýza vybraných pesticidů oxidem titaničitým

Cílem studie bylo sledovat průběh fotokatalytického rozkladu tří vybraných pesticidů – jmenovitě methoxychloru, chlorothalonilu a disulfotonu. Rozklad byl zkoumán ve směsi acetonitrilu a vody v přítomnosti oxidu titaničitého a kyslíku. Časový průběh rozkladu byl sledován metodou UV spektroskopie. Identifikace produktu vzniklého během fotooxidačního procesu byla pomocí techniky analýzy GC/MS. Fotelýza methoxychloru vedla k tvorbě methoxychlor olefinu a 4,4-dimethoxybenzofenonu, zatímco chlorthalonil se přeměnil pouze na 2,3,4,5-tetrachlorfenol. Na druhé straně fotolýza disulfotonu za analogických podmínek poskytla disulfoton sulfoxid a kyselinu fosforodithiovou [29].

6.10 Fotokatalytická úprava odpadních vod s obsahem RDX pomocí oxidu titaničitého

Polynitraminy, hexogen (RDX) a oktogen (HMX) jsou významné vojenské výbušniny a nebezpečné toxické sloučeniny. Výroba, testování a použití těchto sloučenin vedlo ke kontaminaci mnoha akrů půd a podzemních vod. Je zapotřebí ekonomických, šetrných a účinných metod pro čištění odpadních vod, čištění půdy nebo podzemních vod obsahujících RDX a HMX. Tato studie se zaměřuje na fotokatalytickou úpravu odpadních vod obsahujících RDX pomocí nanočásticového oxidu titaničitého (nano-TiO₂) za simulovaného slunečního záření, jehož intenzita a vlnová délka jsou podobné jako skutečné sluneční světlo v Si-an v poledne. Cílem bylo určit potenciál rozkladu RDX pomocí nano-TiO₂ ve vodném roztoku v tomto místě. Koncentrace degradovaného RDX byla hodnocena pomocí HPLC-UV v pravidelných časových intervalech. Po 120 minutách byl RDX rozložen z více než 95 %. Bylo prokázáno, že dekontaminace odpadních vod s obsahem RDX je velmi účinná při použití fotokatalyzátoru nano-TiO₂ za simulovaného slunečního záření. Tato metoda vykazuje velký potenciál pro praktické aplikace vzhledem k její snadnosti, účinnosti a nízké ceně [30].

6.11 Fotokatalytická degradace 17 α -ethinylestradiolu za použití pěnového betonu s obsahem oxidu titaničitého

Poprvé byl zkoumán fotokatalytický rozklad 17 α -ethinylestradiolu (EE2) za použití fotokatalyzátoru TiO₂ zabudovaného do pěnového betonu (TiO₂/FC). Průběh rozkladu byl zaznamenán rastrovací elektronovou mikroskopií (SEM). Více než 50 % EE2 bylo odstraněno TiO₂/FC do 3,5 hodin, ve srovnání s prázdným pěnovým betonem, kde bylo odstraněno pouze 5 % látky. Integrovaný model, včetně modelu adsorpce rozptylu destiček a modelu modifikované difúze průtoku, byl vytvořen pro simulaci procesu fotokatalytické degradace s různými polohami záření, zatížením kontaminantu a rychlostí proudění. Byla zjištěna uspokojivá shoda mezi modelovými simulacemi a experimentálními výsledky, které ukazují potenciál pro návrh a zvětšení modifikovaného fotokatalytického reaktoru pro toto použití [31].

7. Závěr

Cílem mé bakalářské práce bylo vytvořit rešeršní práci o fotokatalytickém účinku oxidem titaničitým jako jednom z pokročilých oxidačních procesů. Pokročilé oxidační procesy jsou účinné metody při rozkladu požadovaných látek ve vzorku. Používají se při odstranění nežádoucích látek převážně ve vodárenském průmyslu.

Fotokatalýza je účinná za správně zvolených podmínek provedení. Dvě nejdůležitější podmínky jsou účinný fotokatalyzátor a vhodná část použitého vlnového záření. Nejlepší výsledky jsou prokázány u anatasové formy oxidu titaničitého, který díky výhodné poloze energetických pásů vykazuje největší efektivitu.

U každé reakce se ale podmínky mohou lišit. Je nutné experimentálně určit správnou aplikaci fotokatalyzátoru pro každé použití reakce. Někdy to může být tenká vrstva, jindy zase jako příměs v materiálu.

Fotokatalýza oxidem titaničitým se dá například využít k dekontaminaci vod znečištěných pesticidy, steroidy nebo antibiotiky.

Tato metoda je velmi účinná. Její použití se bude jistě dále rozšiřovat v různých aplikacích, nejen při čištění vod, ale i dalším zlepšování životního prostředí.

Zdroje

- [1] DUŠEK, Libor. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. Chemické listy [online]. Přijato 18. 2. 2010. [cit. 2017-07-10]. Dostupné z: <www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf>
- [2] BENEŠ J.: Pokročilé oxidační procesy - AOP. Sborník konference Pitná voda 2008, s. 135-140. W&ET Team, Č. Budějovice 2008. ISBN 978-80-254-2034-8
- [3] HOŘAVA, Petr a Jiří BENEŠ. Ozonizace vody – výhody současných technických řešení. [online] [cit. 2017-07-16]. Dostupné z: <www.smv.cz/index.php?cmd=document&id=909>
- [4] GAYA, U. I. Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids. Springer, 2014. ISBN 978-94-007-7774-3.
- [5] NOVÁK, Josef. Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [6] BARTOVSKÁ, Lidmila: Chemická kinetika. Ver. 1.0. Praha: VŠCHT Praha, 2008. P. 145-206. ISBN 978-80-7080-670-8.
- [7] Fotolýza vody: Hillova reakce. Leporelo.info [online]. [cit. 2017-08-22]. Dostupné z: <https://leporelo.info/fotolyza-vody>
- [8] A Critical View of the Photoinitiated Degradation of Herbicides. Herbicides - properties, synthesis and control of weeds. Rijeka: Intech, 2011, s. 297-311. ISBN 9789533078038.[online]. [cit. 2017-06-25]. Dostupné z: <<https://www.intechopen.com/books/herbicides-properties-synthesis-and-control-of-weeds/a-critical-view-of-the-photoinitiated-degradation-of-herbicides>>
- [9] KLEMENTOVÁ Š, WAGNEROVÁ D. M., Photocatalytic Effect of Fe(III) on Oxidation of Two Carbon Organic Substances Related to Natural Waters, Collection of Czech, Chem. Commun., 1994, 59, (6), str. 1066 – 1076.
- [10] CANLE, L. M., FERNANDEZ, M. I., SANTABALLA, J. A. (2005), Developments in the mechanism of photodegradation of triazine-based pesticides. J. Phys. Org. Chem., 18: 148–155. doi:10.1002/poc.874

- [11] LINSEBIGLER, A.L., Lu, G., Yates, J.T. Jr.: Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chemical Reviews.*, 1995, vol. 95, pp. 735-758
- [12] FUJISHIMA, Akira, Kazuhito HASHIMOTO a Toshiya WATANABE. TiO₂Fotokatalýza: základy a aplikace. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
- [13] LAPČÍK, L., PEKAŘ, M.: Fyzikální chemie II. praktikum. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2000. 88 s. ISBN 80-214-1550-9.
- [14] KONSTANTINOOU, I. K. a T. A. ALBANIS. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways.* 2002, , 7-8. Accepted 10. 10. 2002 [cit. 2017-08-10]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/profile/loannis_Konstantinou/publication/263338398_Photocatalytic_Transformation_of_Pesticides_in_Aqueous_Titanium_Dioxide_Suspensions_Using_Artificial_and_Solar_Light_Intermediates_and_Degradation_Pathways/links/5516e9410cf2d70ee2770c8c/Photocatalytic-Transformation-of-Pesticides-in-Aqueous-Titanium-Dioxide-Suspensions-Using-Artificial-and-Solar-Light-Intermediates-and-Degradation-Pathways.pdf>
- [15] KRÝSA, J., JIRKOVSKÝ, J.: Aplikace TiO₂ fotokatalýzy při čištění životního prostředí. In: Krýsa, J. Nanomateriály a fotokatalýza: Sborník příspěvků [online]. Třešť u Jihlavy, 2007 [cit. 2017-08-07]. ISBN 978-80-7080-005-8. Dostupné z: <<http://www.nanopin.eu/pdf/sbornik07.pdf>>.
- [16] VÁVRA, LOSOS,: Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium: Oxidy s oktaedrickou sktrukturou. *Mineralogie* [online]. [cit. 2017-07-25]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_5_oxidy/kap_7_5_oxidy.htm#7.5.2.
- [17] DIEBOLD U., *Surface Science Reports* 48 (2003) 53-229.
- [18] HOCHMANNOVÁ, L. – VYTRÁSOVÁ, J. Vliv nanočástic TiO₂ a ZnO na fotokatalytické a antimikrobiální účinky silikátových nátěrů. *Chemické listy* [online]. Přijato 4. 2. 2010.

[cit. 2017-07-10]. Dostupné z: <http://www.chemicko-listy.cz/docs/full/2010_10_940-944.pdf>

[19] MCMURRAY, T. A. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2006, , 43-44. Accepted 14. 1. 2016 [cit. 2017-08-11]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/c000/33134c278a6431d2dcf2432c83c6a802cfba.pdf>

[20] LUCKEY, H. A. TITANIUM ALLOYS IN SURGICAL IMPLANTS. Phoenix, Philadelphia, 1981. 04-796000-54

[21] BARKA, N. Photocatalytic degradation of an azo reactive dye, Reactive Yellow 84, in water using an industrial titanium dioxide coated media. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2010, (4) [cit. 2017-08-23]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210000687>

[22] YUNXIAO, B. Features and Application of Titanium Dioxide Thin Films in Water Treatment. *Procedia Engineering* [online]. 2011, (24), 663-666 [cit. 2017-08-25]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705811055664>

[23] ASIRI, A. M. Photodegradation of Rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO₂ under solar irradiation. *Journal of Saudi Chemical Society* [online]. 2011 [cit. 2017-08-24]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610310000815>

[24] ABDENNOURI, M. Photocatalytic degradation of pesticides by titanium dioxide and titanium pillared purified clays. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2016 [cit. 2017-08-24]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535211001109>

[25] DEVADI, M. A. H. Statistical Optimization for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Ag-TiO₂ Nanoparticles. *Procedia Materials Science* [online]. 2014 [cit. 2017-08-24]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812814006725>

- [26] HAVLIKOVA, L. Aspects of decontamination of ivermectin and praziquantel from environmental waters using advanced oxidation technology. *Chemosphere*. 2016, (144), 21-28.
- [27] LACISTE, M. T. Degradation of gaseous formaldehyde via visible light photocatalysis using multi-element doped titania nanoparticles. *Chemosphere* [online]. 2017, (182), 174-182 [cit. 2017-08-25]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517307178>
- [28] SAFARI, G. H. Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology* [online]. 2015, (12), 603-616 [cit. 2017-08-25]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-014-0706-9>
- [29] MUNEEER, M. Titanium-dioxide-mediated photocatalysis reaction of three selected pesticide derivatives. *Research on Chemical Intermediates* [online]. 2004, (30), 663-672 [cit. 2017-08-25]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1163/1568567041570320>
- [30] ZONGKUAN LIU. Photocatalytic Treatment of RDX Wastewater with Nano-Sized Titanium Dioxide (5 pp). *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2006, (13), 328-332 [cit. 2017-08-25]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1065/espr2006.08.328>
- [31] YUMING WANG, Y. L. Photocatalytic degradation and reactor modeling of 17 α -ethynylestradiol employing titanium dioxide-incorporated foam concrete. *Environmental Science and Pollution Research*[online]. 2015, (22), 3508–3517 [cit. 2017-08-25]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-3573-5>