

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**FAKULTA TEXTILNÍ**



**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**LIBEREC 2009**

**RADKA KUNCOVÁ**

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**FAKULTA TEXTILNÍ**

**VÝVOJ ROBUSTNÍCH TESTŮ NA MĚŘENÍ**  
**FOTOKATALÝZY**

**DEVELOPMENT OF ROBUST PHOTOCATALYTIC**  
**TESTS**

**LIBEREC 2009**

**RADKA KUNCOVÁ**

ORIGINÁL ZADÁNÍ

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracoval/a jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušil/a autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byl/a jsem seznámen/a s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že s o u h l a s í m s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci, dne 27.5.2009

.....  
Radka Kuncová

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych poděkovala panu Doc. Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce a také celé své rodině za psychickou a finanční podporu během studií.

## **ANOTACE**

Tato diplomová práce je zaměřena na hledání vhodné metodiky pro testování fotokatalytického účinku částic oxidu titaničitého.

Je rozdělena na teoretickou, experimentální a výsledkovou část.

V teoretické části je popsána obecně fotokatalýza, využití fotokatalýzy, vlastnosti a použití oxidu titaničitého.

V experimentální části jsou popsány použité chemikálie, přístroje a testovací metody. Na základě předchozích pokusů bylo nejprve pro testování fotokatalytického účinku použito kyselé barvivo, Egacidová oranž. Další část experimentu je zaměřena na vývoj nové metody testování fotokatalytického účinku. Pro tento účel byl použit roztok D-glukosy.

Výsledková část diskutuje dosažené výsledky a vhodnost využití dané metody.

## **ANOTATION**

This graduation theses is concentrate for looking of suitable methodics for testing of photo-catalysis effect of element of titanium dioxide.

It is hand out theoretic part, experimental and result part.

In theoretic part is describe photo-catalysis generally, usage of photo-catalysis, qualities and application of titanium dioxide.

In experimental part are describing applicable chemicals, apparatus and testing methods. On the basic of the previous experiments was firstly used acid dyestuff, egacid orange for testing of photo-catalysis effect. Next part of this experiment is target on development of new methods of testing photo-catalysis effect. For this purpose was used solution of D-glucose.

A result part is discussing about achieved results and about propriety of usage of assigned method.

## KLÍČOVÁ SLOVA

**Fotokatalýza, Oxid titaničitý, UV záření, Egacidová oranž, D-glukóza, Chemická spotřeba kyslíku**

## KEY WORDS

**Photo-catalysis, Titanium dioxide, UV radiation, Egacid orange, D-glucose, Chemical oxygen demand**

## SEZNAM ZKRATEK

např.	například
tj.	to je
atd	a tak dále
obr	obrázek
tab.	tabulka
TiO <sub>2</sub>	oxid titaničitý
UV	Ultrafialové záření
nm	nanometrů
min	minut
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
PDB	Procento degradace barviva
MOL	Množství organických látek
A	Absorbance
c	koncentrace

## OBSAH:

<b>1 ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
2.1 FOTOKATALÝZA .....	11
2.1.1 Význam světla .....	12
2.2 VYUŽITÍ FOTOKATALÝZY.....	13
2.2.1 Fotokatalytický antibakteriální efekt.....	13
2.3 Samočisticí, samosterilizující materiály .....	15
2.3.1 Protizamlžující, samočisticí účinek .....	17
2.3.2 Fotokatalytické čištění vzduchu-dezodorace .....	18
2.3.3 Fotokatalytické čištění vody .....	20
2.3.4 Fotokatalytické léčení rakoviny .....	22
2.4 FOTOKATALYTICKÉ APLIKACE V TEXTILNÍM PRŮMYSLU .....	24
2.5 OXID TITANIČITÝ.....	27
2.5.1 Přírodní výskyt .....	27
2.5.2 Výroba TiO <sub>2</sub> .....	29
2.5.3 Komerční dostupnost TiO <sub>2</sub> .....	30
2.5.4 Použití TiO <sub>2</sub> .....	30
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>33</b>
3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE .....	33
3.1.1 Degussa P25 .....	33
3.1.2 Egacidová oranž .....	34
3.1.3 Sacharóza .....	36
3.1.4 D-glukóza.....	36
3.1.5 Uhličitan sodný.....	37
3.1.6 Manganistan draselný .....	37
3.1.7 Kyselina sírová .....	38
3.1.8 Kyselina šťavelová .....	39
3.1.9 Pentahydrát síranu měďnatého .....	39
3.1.10 Hydroxid sodný .....	40
3.1.11 Jodid draselný.....	40
3.1.12 Thiosíran sodný .....	40
3.1.13 Škrob.....	41
3.2 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ.....	41
3.2.1 UV lampa .....	41
3.2.2 Magnetické míchadlo.....	41
3.2.3 Ultrazvuková lázeň .....	42
3.2.4 Ultrazvukový homogenizátor .....	42
3.2.5 Spektrofotometr.....	42



3.2.6	Analytické váhy.....	43
3.2.7	Odstřed'ovací zařízení.....	43
3.3	USPOŘADÁNÍ EXPERIMENTŮ .....	44
3.4	POPIS EXPERIMENTŮ.....	45
3.4.1	Testování fotokatalytické aktivity pomocí Egacidové oranže II.....	45
3.4.2	Testování koncentrace D-glukózy metodou CHSK .....	45
3.4.3	Testování koncentrace D-glukózy jodometricky .....	47
3.4.4	Aplikace metody CHSK na textilní materiál .....	47
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ .....</b>	<b>48</b>
4.1	TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY POMOCÍ EGACIDOVÉ ORANŽE II.....	48
4.1.1	Orientační pokus.....	48
4.1.2	Separace částic TiO <sub>2</sub> pomocí odstředivé síly .....	49
4.1.3	Separace částic TiO <sub>2</sub> pomocí filtru ze skleněných vláken.....	49
4.1.4	Separace částic TiO <sub>2</sub> pomocí kombinace odstředivé síly a filtru ze skleněných vláken.....	50
4.1.5	Vliv přídavku alkálie a kyseliny.....	51
4.2	TESTOVÁNÍ KONCENTRACE D-GLUKÓZY METODOU CHSK.....	52
4.2.1	Testování CHSK pomocí roztoku sacharózy .....	52
4.2.2	Testování CHSK pomocí roztoku D-glukózy .....	53
4.3	TESTOVÁNÍ KONCENTRACE D-GLUKÓZY JODOMETRICKY .....	56
4.4	APLIKACE METODY CHSK NA TEXTILNÍ MATERIÁL.....	58
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>60</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURA: .....</b>	<b>62</b>

# 1 ÚVOD

Fotokatalýza je důležitý proces, který je pro dnešní průmysl stále atraktivnější. Do popředí se dostal zejména proto, že se aktivně podílí na zlepšení úrovně životního prostředí. Světové znečištění životního prostředí dospělo tak daleko, že je uznáváno jako vážný problém, na nějž je zapotřebí se bezprostředně zaměřit. Celý svět si již uvědomil, že maximální zisk, tj. postavení ekonomie na první místo, přináší globální destrukci životního prostředí. Stále více lidí ale věří, že průmysl by v budoucnosti mohl nabídnout výrobky a služby, které jsou v harmonii s životním prostředím.

V souladu s tímto novým přístupem se začínají v průmyslu vyvíjet výrobky, které mají fotokatalytické vlastnosti. V některých oblastech již našly komerční výrobky svoji cestu na trh, jiné výrobky teprve na svou cestu čekají.

Nejpoužívanějším fotokatalyzátorem průmyslového užití je bezesporu oxid titaničitý, který kromě své vysoké účinnosti vyniká i nízkou cenou a snadnou dostupností. Tento fenomén byl objeven před více než 10 lety v Japonsku, během let bylo dokázáno, že není škodlivý lidem ani životnímu prostředí. Japonská společnost Toto Frontier Research je vlastníkem více než 800 patentů po celém světě, založeném na využití fotokatalytického jevu.

Fotokatalytický jev si buduje důležité postavení i v textilním průmyslu. Doposud je známo ekologické čištění odpadní vody od toxických látek a organických barviv, dezodorační a samočisticí textilie.

Přestože jsou v textilním průmyslu již známy některé výrobky, které využívají fotokatalytického účinku, nejsou známy metody na analýzu fotoaktivity těchto textilií.

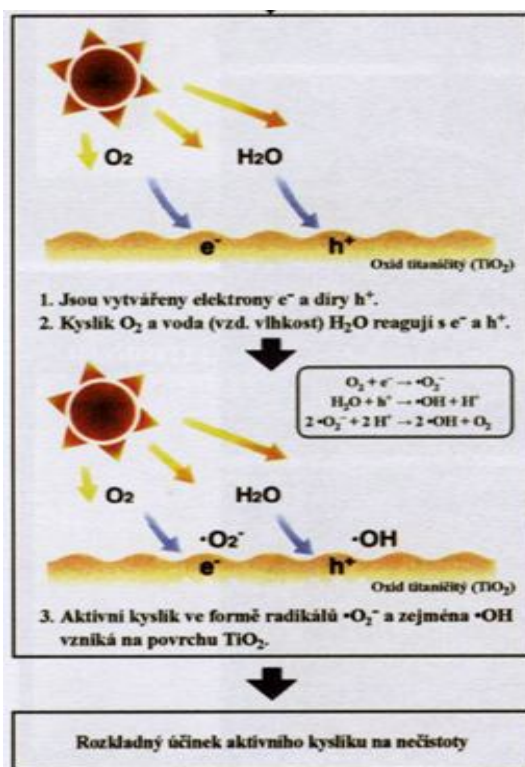
Tato práce je zaměřena na hledání těchto metod.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 FOTOKATALÝZA

Fotokatalýza je fotochemická reakce, kdy energie ve formě světla je absorbovaná katalyzátorem a přeměněna na energii chemickou, která způsobuje změny na molekulách v blízkosti fotokatalyzátoru.

Katalyzátor je taková látka, která urychluje chemickou reakci, její aktivační energii a vznik produktů, ale sama se nespotebovává. Nejpoužívanějším katalyzátorem současnosti je oxid titaničitý, který je používán pro své vynikající vlastnosti a také pro svou nízkou cenu.



Obrázek 1 Průběh fotokatalýzy

Vědecké zkoumání fotokatalýzy započalo asi před 30 lety. Od té doby se směr vývoje několikrát změnil.

Fotokatalýzu  $\text{TiO}_2$  jsme začali u nás, v České republice, sledovat od roku 1995, a to jak ve vědecko technické, tak i v patentové literatuře. Obor titanové fotokatalýzy je perspektivní zejména pro to, že přispívá ke zlepšení životního prostředí. Doposud provedené studie prokázaly, že efektivní využití této technologie využívající sluneční

energie může udržet naše prostředí čisté. Tato technologie může například zabránit zašpinění a zčernání skleněných krytů lamp v dálničním tunelu vlivem emisí z motorových vozidel. Nečistota a špína na umělohmotné fólii, která pokrývá například střechu tokijského dómu nebo se tvoří na plachtách budovy opery v Sydney, by mohly být umyty deštěm, kdyby bylo použito této technologie. Použití této technologie zabraňuje zamlžení čelních skel, zrcadel a brýlí vodní parou.

Fotokatalyzátory také vykazují úžasné baktericidní a dezodorizační efekty. Tyto příklady ukazují, jak rozdílné mohou být funkce fotokatalyzátorů. Pokroky ve vývoji fotokatalytické technologie by mohly dokonce pozměnit lidské vnímání čistoty.

Je nutné si však uvědomit, že pozitivní efekty fotokatalýzy mohou v některých aplikacích působit negativně a že oxid titaničitý není, i přes svoji úžasnou rozkladnou schopnost, všelékem.

### **2.1.1 Význam světla**

Světlo je potřebné k životu stejně jako vzduch a voda. Jsme schopni vidět, protože naše oči mají mechanismus citlivý na světlo. Beze světla by nemohl existovat svět, jaký známe.

Světlo, jako forma energie, je popisováno jako vlnění. Je charakterizováno vlnovou délkou. Viditelné světlo se skládá ze sedmi barev: červené, oranžové, žluté, zelené, modré, indigové a fialové. Viditelnému spektru odpovídá vlnová délka v rozmezí přibližně od 400 do 700 nanometrů. Viditelné světlo je pouze malou částí celého světelného spektra. [1]

Při dopadu světla na povrch látky je část energie pohlcena atomy povrchu a dojde k jeho zahřátí. Při fotokatalýze je právě tato energie využita

Při fotokatalyckých procesech se používá namísto viditelného záření ultrafialové (UV), jehož energie je vyšší a vlnová délka je kratší než 400 nm. UV záření je součástí slunečního spektra, ale je obsaženo jen ve velmi malém množství.

Účinně lze UV záření využít za pomoci látek s fotokatalyckými vlastnostmi např. částice oxidu titaničitého.

## 2.2 VYUŽITÍ FOTOKATALÝZY

### 2.2.1 Fotokatalytický antibakteriální efekt

Vystavíme-li oxid titaničitý světlu, tak na povrchu oxidu titaničitého začne probíhat intenzivní proces, který může vést k rozkladu a destrukci cizích látek. Seznam látek, které mohou být rozloženy, zahrnuje např. tabákový dehet a ropné produkty. Seznam organismů, které mohou být zničeny, zahrnuje bakterie, viry a plísňe.

Aby k rozkladu látek mohlo dojít, musí být rozkládaná látka v přímém styku s oxidem titaničitým, světlo musí být využito katalytickým působením oxidu titaničitého a povrch musí být osvětlen.

Operační sály v nemocnicích, koupelny, kuchyně to vše jsou místa, kde jsou nároky na sterilitu prostředí nejvyšší. Tyto místa však nejsou přímým původcem bakterií. Bakterie přicházejí z venku, hledají prostředí vhodné pro rozmnožování, kde se následně usídlí a jejich počet pak roste exponenciálně.

Přítomnost bakterií je nežádoucí, například na operačním sále mohou bakterie infikovat pacienta, který podstupuje operaci. Je všeobecná praxe, že po každém chirurgickém úkonu je celý operační sál dezinfikován postříkem dezinfekčních prostředků. Přes tuto praxi se však nikdy nesníží počet bakterií na nulu, protože bakterie vnikají dovnitř i po dezinfekčním postříku.

Po instalaci fotokatalytických dlaždic v testovaném operačním sále bylo s potěšením zjištěno, že počet bakterií na povrchu stěn klesl na nulu. Navíc bylo zjištěno, že počet bakterií ve vzduchu rovněž výrazně klesl.

Pro testování byly použity glazované dlaždice. Na každou dlaždici byla nastříkána suspenze obsahující jemný oxid titaničitý. Poté byla dlaždice zahřátá na 800°C a více, čímž došlo k vytvoření vrstvy oxidu titaničitého o tloušťce řádu mikrometrů. Vrstva je natavena na povrch dlaždice a spojena s ním tak pevně, že nemůže být seškrábnuta, což zaručuje, že si odolná vrstva uchová své původní vlastnosti po dobu cca 10 let.

Fotokatalytická reakce probíhá pouze za přítomnosti světla. Dlaždice na podlaze, umístěné pod stolem, kam světlo nedopadá, nebudou plnit svou funkci. Tento

problém byl řešen přidavkem pozitivně nabitých iontů stříbra nebo mědi. Tyto kovy jsou dlouho používány jako antimikrobiální činidla. Roztok soli jednoho z těchto kovů se nastříká na povrch dlaždice potažené oxidem titaničitým. Poté, co je povrch ozářen UV světlem, jsou kationy kovu fotokatalyticky přeměněny na ultrajemné částice kovu, které jsou pevně uchyceny na povrchu.

Tato metoda má mnoho výhod oproti tradiční metodě, při které se smísí práškové kovové stříbro nebo měď s glazurou a vypálí se na dlaždici nebo porcelánu. Většina částic kovu je pak obsažena v objemu glazury. Pouze jejich malá část je obsažena na povrchu. Částice přítomné v objemu glazury nevykazují antibakteriální účinek.

Při použití fotokatalytické metody vykazují dlaždice silnou antibakteriální aktivitu, neboť antimikrobiální částice kovu vytvářejí povrchovou vrstvu o vysoké hustotě. A navíc tyto dlaždice jsou extrémně trvanlivé a udržují si svoji efektivnost trvale.

Ve veřejných sprchových koutech často zůstává špína a mýdlová pěna, které jsou tvořeny organickými sloučeninami, zahrnujícími kyseliny a bílkoviny. Obvykle se na nich začnou rozmnožovat bakterie a plísně. Po testování bylo zjištěno, že fotokatalytické dlaždice rovněž účinně brání růstu plísní a navíc tyto dlaždice vykázaly dezodorační efekty.

Při jiném pokusu byly fotokatalytické dlaždice instalovány v místnosti pro rozmnožování pokusných krys. To bylo učiněno původně s úmyslem snižovat množství virů, vyvolávajících nemoc krys. Bylo zjištěno, že dlaždice jsou účinné nejen na zabíjení virů, ale že také snižují krysí zápach, což přináší velkou úlevu zde pracujícím lidem.

Výše uvedené výsledky ukazují, že fotokatalytické dlaždice mají nejen antibakteriální vlastnosti, ale mají také schopnost likvidovat viry, plísně a řasy. Krátce řečeno, jsou multifunkční.

## 2.3 Samočisticí, samosterilizující materiály

Během testování fotokatalytických dlaždic byla také sledována míra zašpinění. Po instalaci těchto dlaždic na stěny a podlahy předčily výsledky očekávání. Dlaždice vykazovaly nejen antimikrobiální efekty, ale byly dokonce odolné proti zašpinění.

Tyto a běžné dlaždice byly instalovány na podlaze veřejné umývárny v šachovnicovém uspořádání. Během doby používání byla podlaha jednoduše stírána vodou. Po sedmi měsících používání byl vidět zřejmý rozdíl mezi oběma typy dlaždic. K povrchu běžných dlaždic přilnuly mýdlo a špína. Mastné kyseliny z mýdla reagovaly s vápníkem a hořčíkem přirozeně přítomným v tvrdé vodě a tím se špína stala chemicky vázanou na dlaždice. Fotokatalytické antimikrobiální dlaždice rozložily rozličné mikroby a během doby používání nedovolily, aby mýdelný film nebo špína přilnuly k povrchu dlaždic. Film na těchto dlaždicích byl průběžně odstraňován mytím.[1, 2]

Vlastní objev byl patentován v Japonsku v roce 1996. V roce 2001 na mezinárodním stavebním veletrhu IBF 2001 v Brně oficiálně představila společnost Rako keramické obkladové a dlažební prvky RAKO HYDROTECT s antibakteriálním a samočisticím účinkem. Tyto výrobky se úspěšně řadí mezi moderní výrobky s mimořádnými vlastnostmi a uplatněním zejména tam, kde jsou kladeny maximální požadavky na hygienu a snadnou údržbu stěn, podlah nebo fasád. Aktivní povrch je schopen likvidovat i mikroorganismy, brání růstu řas, plísní a choroboplodných zárodků. Vrstva HYDROTECT je velmi tenká (cca 1 mm), průhledná, a proto nemění vzhled výrobku. Proces jejího nanášení je patentován.



Obrázek 2 Keramické a dlažební prvky RAKO HYDROTECT [11]

Na doposud uvedených příkladech nebyla požadována průhlednost povrchové vrstvy oxidu titaničitého. Problém ale nastává v okamžiku, kdy chceme čistit sklo. Využití fotokatalytického čištění skla se ukázala mnohem obtížnější z důvodu

zachování průhlednosti skla a současně fotokatalytické aktivity.

Po vytvoření tenkého filmu oxidu titaničitého na podložce z křemenného skla bylo získáno průhledné sklo vykazující vysokou fotokatalytickou aktivitu, způsobenou vysokou čistotou křemenného nosiče.

V případě tenkého filmu oxidu titaničitého vytvořeného na běžném sodnovápenatém skle byl fotokatalytický účinek minimální.

V obou případech byl tenký film získán tepelným rozkladem organických sloučenin obsahujících titan, kdy teplota tepelného zpracování přesahuje 400°C. V případě sodnovápenatého skla dochází při této teplotě k jeho měknutí atd. Tento problém je řešen nanesením tenké vrstvy oxidu křemičitého. Tato průhledná skleněná deska je označována „samočisticím sklem“, protože špína an nečistota je z jeho povrchu snadno odstranitelná.

Získání fotokatalytické vrstvy na obyčejném skle značně rozšířila možný počet aplikací fotokatalytické technologie. Jedna z nejvýznamnějších aplikací spadá do oblasti osvětlování. Kryty osvětlení jsou ideální pro použití fotokatalyzátorů, protože je tu k dispozici silný zdroj světla.

Vedle skla a keramiky probíhá rovněž výzkum a vývoj možného využití fotokatalytických vlastností u dalších typů stavebních materiálů. Jedním z nich je plastová fólie (tarpaulin). Nově se staví stále více budov dómového typu s plastovými střechami. Například v tokijském Dómu je zapotřebí, aby materiál byl průsvitný tak, aby vnitřek budovy mohl být osvětlován slunečním světlem. Navíc musí být materiál pevný a trvanlivý. Konvenční tarpaulinová látka má však sklon snadno se zašpinit sazemí, prachem, jemným pískem a jinými částicemi poletujícími v atmosféře. Je téměř nemožné omýt takový dóm, protože je podpírán přetlakem vzduchu.

Na povrch tarpaulinu byla nanášena pryskyřice, do níž byl přemístěn oxid titaničitý. Takto připravený materiál byl ponechán spolu s běžnými plastovými foliemi venku v místě u hlavního dálničního tahu. Po třech měsících byly materiály srovnány. Rozdíl byl zřejmý.

Dalším významnou oblastí využití je automobilový průmysl, využití tohoto efektu u karoserií automobilů. Průmyslovými pracovníky byly téměř vyřešeny problémy spojené s vývojem fotokatalytických barev. Po zvládnutí vývoje fotokatalytických barev bude možné dodat samočisticí vlastnost téměř všem materiálům.



### 2.3.1 Protizamlžující, samočistící účinek

Pokud na povrch materiálu nanese tenký film oxidu titaničitého, který ještě zesílíme přidavkem vhodného aditiva, pak povrch takto získaného filmu může vykazovat až nulovou hodnotu odpudivosti k vodě, tzv. superhydrofilnost.

Zamlžení povrchů zrcadel a skel je důsledkem kondenzace malých vodních kapek na jejich povrchu. Na superhydrofilním povlaku se žádné kapky netvoří. Místo toho se na povrchu vytvoří jednolitý film, který zabraňuje zamlžení.

Až do současnosti byl vždy využíván opačný přístup. Aby se daly vodní kapičky snadno odstranit, tak např. skla automobilů odpuzovala vodu. Aby tato metoda fungovala, je zapotřebí, aby vodní kapky byly odfouknuty ze skla větrem nebo setřeseny vibrací. Jinak kapičky zůstávají a povrch se stává neprůhledným. Aplikací přístupu založeného na superhydrofilnosti není k odstranění zamlžení zapotřebí přispění ani větru ani vibrace.

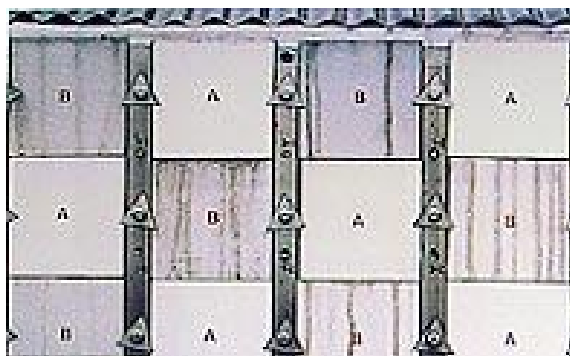
Superhydrofilní a normální zrcadlo bylo vystaveno parám a výsledky byly srovnány. Normální zrcadlo se rychle zamlžilo, zrcadlo potažené superhydrofilním fotokatalyzátorem si udrželo svoji průhlednost.



Obrázek 3 Superhydrofilní povlak  $\text{TiO}_2$  na zrcadle

Sklo, odolné proti zamlžení. Přijde-li vlhký vzduch do styku s chladným sklem, vytvářejí se malé kapičky vody a sklo se zamlží. Avšak na skle potaženém oxidem titaničitým vytváří voda souvislou tenkou vrstvou, takže nevznikne žádné zamlžení.

Test venkovních betonových dlaždic, odolných proti zašpinění ve znečištěném městském vzduchu.



Obrázek 4 A superhydrofilně upravený betonový panel  
B normální betonový panel



Obrázek 5 Zpětné zrcátko se superhydrofilní úpravou TiO<sub>2</sub>, které zůstává stále jasné i za deště

Fotokatalytická technologie a superhydrofilnost nutně vyžaduje jisté množství dopadajícího světla. Je třeba brát ohled na tuto skutečnost, zejména v případě využití fotokatalytického účinku v interiéru, kde nemusí být dostupné dostatečné množství světla.

### 2.3.2 Fotokatalytické čištění vzduchu-dezodorace

Jednou z nejvýraznějších vlastností fotokatalyzátoru TiO<sub>2</sub> je jeho silný destruktivní účinek. Destruktivní účinek oxidu titaničitého je silnější než účinek chlóru, peroxidu vodíku nebo ozonu, tedy silných oxidantů, obvykle používaných při čištění

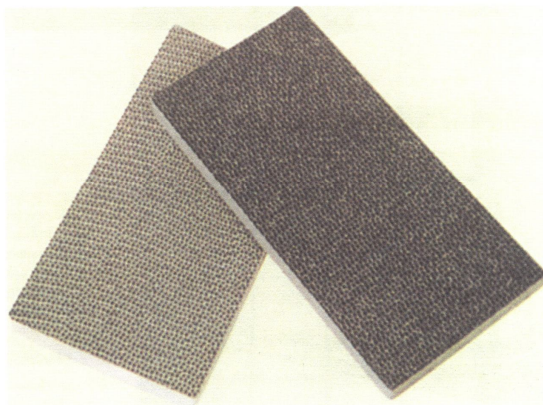
vody. Oxid titaničitý je navíc schopný při ozařování UV světlem rozložit téměř všechny organické sloučeniny. Této skutečnosti se využívá při odstraňování zápachů z ovzduší.

Během výzkumu byl testován fotokatalytický účinek papíru obsahující oxid titaničitý. Papír byl speciálně upraven, částice oxidu titaničitého byly nejprve agregovány a po agregaci byly přidány do papírové kaše. Díky tomuto zpracování nedochází k porušení vodíkových vazeb a nedojde tak ke snížení pevnosti papíru.

Při zkouškách s cigaretovým dehtem tento papír nejprve zežloutl více než běžný papír, následně získal svou původní bělost. Papír nejdříve cigaretový dehet pohltil, a pak jej rozložil.

Filtrační papír obsahující oxid titaničitý se již používá v některých čističkách vzduchu. Bylo zjištěno, že čističky vzduchu tohoto typu jsou schopny odstraňovat oxidy dusíku. Při husté dopravě, kde je koncentrace oxidů dusíků vysoká, mohou řidiči trpět bolestmi hlavy nebo mohou onemocnět, protože výfukové plyny se dostávají dovnitř jejich vozů. Tento problém by mohl být vyřešen fotokatalytickými  $\text{TiO}_2$  filtry, instalovanými ve voze.

Fotokatalytické filtrační elementy pro čističky vzduchu. Obsahují  $\text{TiO}_2$  plus aktivní uhlí.  
To zachycuje znečištěniny pro jejich následnou likvidaci ozářeným  $\text{TiO}_2$ .  
Voštinová konstrukce zajišťuje minimální pokles tlaku.



Obrázek 6 Filtrační elementy pro čističky vzduchu obsahující  $\text{TiO}_2$

V současné době je na trhu k dostání několik typů čističek vzduchu. Ty pracují na různých principech, např. na principu vodních filtrů, atd.

Jednou z nich jsou čističky vzduchu využívající fotokatalytického principu ve spojení se speciální ultrafialovou lampou. Tento typ čističek efektivně ničí toxické látky, viry i bakterie obsažené ve vzduchu. Proces čištění probíhá v přítomnosti katalyzátoru, např. oxidu titanu ( $\text{TiO}_2$ ) pod vlivem ultrafialového záření vyzařovaného

ultrafialovou lampou.

Během výzkumu vědci dospěli k závěru, že nejvhodnější aplikace pro využití fotokatalytického účinku jsou ty, jež zahrnují odstraňování látek přítomných v nízkých koncentracích. Rozsah koncentrací znečišťujících látek ve vzduchu, které mohou být účinně odstraněny, je od 0,01 ppm do 10 ppm. Nejnížší koncentrace odpovídají normální životní atmosféře, nejvyšší se dosahuje v dálničních tunelech. Na konci automobilového výfuku je koncentrace znečišťujících látek vyšší než 100 ppm.

### 2.3.3 Fotokatalytické čištění vody

První mezinárodní konference o čištění vody a vzduchu s využitím fotokatalyzátorů  $\text{TiO}_2$  se konala v roce 1992 v Kanadě.

Úprava vody je rozdělena do rozličných skupin, jako úprava pitné vody, splaškové vody, průmyslové odpadní vody, zemědělské odpadní vody, vody v plaveckých bazénech a ve skladovacích nádržích. Široká rozmanitost způsobů, kterými užíváme vodu, ukazuje, jak jsme na ní v denním životě silně závislí.

Na základě požadavků jedné elektrárenské společnosti byla zkoumána možnost odstranění zelených řas z přehradních nádrží hydroelektráren. Chtěli v nich udržovat čistou a čistou vodu. Bylo provedeno několik zkoušek, při nichž se nechaly řasy pohybovat volně ve vodě, v níž byl umístěn nosič s fotokatalyzátorem  $\text{TiO}_2$ . Když byl film vystaven světlu, byl pozorován smrtící efekt bakterií. Řasy, které se aktivně pohybují, byly při dotyku s filmem  $\text{TiO}_2$  náhle znehybněny. Účinek byl okamžitě zřejmý.

Zásadním zjištěním bylo, že úprava vody ve velkých rybnících je nad schopnosti oxidu titaničitého a dostupného světla. Hlavním důvodem je to, že voda má snahu absorbovat UV světlo v hloubce větší než několik málo centimetrů pod hladinou. Čištění v praxi lze tedy využívat například u malých jezírek na golfových hřištích.

Výsledky byly shrnuty a došlo se k závěru, že oxid titaničitý bude pravděpodobně nejvhodnější pro úplné vyčištění slabého znečištění, než ke zpracování velkého množství silně znečištění odpadní vody.

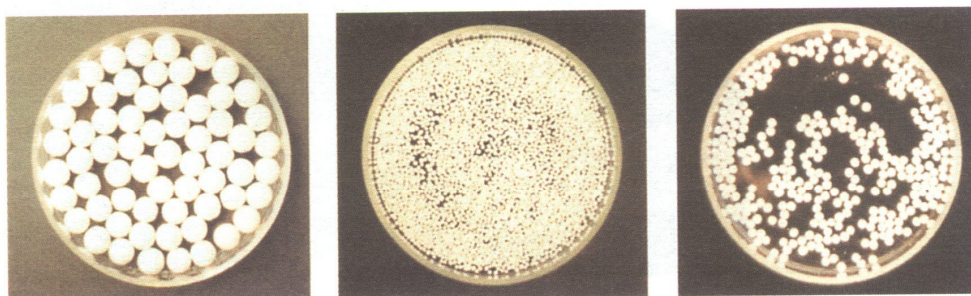
V dalším studiích byl jemný prášek fotokatalyzátoru přítomen ve vodě ve formě suspenze. Poté, co se oxid titaničitý přidá k upravované vodě, může být tato voda čištěna ozařováním světlem. Prášek oxidu titaničitého však zůstává ve vodě i tehdy,

když svoji práci vykonal. Potom se musí použít filtrace nebo nějaká jiná operace, která oxid titaničitý odstraní, což je nejen obtížné, ale i drahé.

K vyřešení tohoto problému bylo vyzkoušeno několik nápadů na uchycení prášku fotokatalyzátoru na jiných materiálech. Na Texaské univerzitě byl vyvinut fotokatalyzátor, který plave na vodě díky nanesení oxidu titaničitého na duté skleněné kuličky (o průměru přibližně 0,1 mm). Za použití plovoucích fotokatalyzátorových kuliček bylo provedeno několik pokusů. Do hodinových sklíček, kde bylo kápnuto stejné množství ropy a vody, byly umístěny skleněné kuličky s uchyceným práškem fotokatalyzátoru. Následně byl sledován rozklad ropy. Byly srovnávány hodinová skla, která byla a nebyla vystavena UV světlu a následně různá doba ozařování.

Tento experiment byl proveden za účelem zlikvidovat ropu, která vytekla do oceánu po nehodě tankeru. Očekává se, že za slunečního světla probíhá rozklad vrstvy ropy rozlité na hladině oceánu za použití skleněných kuliček potažených  $\text{TiO}_2$  rychlostí 0,02-0,03 cm za měsíc. Tato metoda není sama o sobě schopná zlikvidovat velký objem ropy během krátké doby.

Naopak může tato metoda být vhodná jako čistící postup, který následuje poté, co ostatními metodami se odstraní větší část rozlité ropy. Tenký film ropy, který stále ještě zůstává na hladině, by mohl být rozložen a tím by se moře vrátilo do původního stavu. Fotokatalyzátorem potažené kuličky se pak operou na břehu a smísí se s pískem. Tato metoda byly testována v rybníku s garnáty, kteří jsou velmi citliví na své životní prostředí, a bylo dokázáno, že fotokatalytická reakce neovlivňuje nepříznivě ekosystém vody.



Fotokatalytické čištění vody. Tyto keramické kuličky pokryté oxidem titaničitým se používají pro fotokatalytické čištění vody. Po skončení čištění jsou z vody snadno odstranitelné.

#### Obrázek 7 Kuličky potažené $\text{TiO}_2$ k čištění vody

S vývojem fotokatalytických kuliček následoval vývoj různých strojů a zařízení pro čištění vody. Doposud ale nebyla nastudována dlouhodobá stabilita navrhovaných

systemů.

Např. na mezinárodní konferenci vystavovala jedna společnost prototyp malého systému na fotokatalytickou úpravu vody. Toto zařízení obsahovalo UV lampu ve středu a katalyzátor s uchyceným  $\text{TiO}_2$  byl umístěn okolo lampy, takže cirkulující voda by mohla být upravována. Tento typ zařízení byl určen pro průmyslových závodů, jež potřebovaly čistit odpadní vodu vypouštěnou z jednotlivých provozů.

### **2.3.4 Fotokatalytické léčení rakoviny**

Rakovina zůstává jednou z nejnáléhavější oblastí lékařského výzkumu a léčení na konci dvacátého století. Ačkoliv byly vyvinuty různé chirurgické, imunologické, termoterapeutické i chemoterapeutické postupy, které přispívají k lékařské péči o pacienta, zůstává rakovina od roku 1980 hlavní příčinou úmrtí Japonců.

Obecně může být rakovina charakterizována neuspořádaným, neomezeným rozrůstáním buněk v živých tkáních. V naší kůži a ostatních orgánech probíhá dělení buněk a jejich rozmnožování během tělesného růstu nebo uzdravování po úrazu. Dělení buněk je řízeno složitým mechanismem, takže nadměrné rozrůstání se neobjeví, když tělo funguje normálně. Rakovinové buňky však ztratily tento kontrolní mechanismus a pokračují neustále v rozrůstání, čímž zničí řádné funkce živého těla a tím často způsobí jeho smrt.

V souvislosti s antibakteriálním účinkem fotokatalyzátoru, který způsobuje rozklad bakterií a virů, byl diskutován rozklad rakovinových buněk.

Výzkum byl prováděn ve spolupráci s urology na lékařské fakultě v Jokohamě. Během testování bylo použito barvivo citlivé na světlo-derivát hematoporfyrinu, který vykazuje afinitu pro rakovinové buňky, a laserový paprsek. Nejprve došlo k nanesení tenkého filmu oxidu titaničitého na skleněnou desku. Na tuto skleněnou desku byly umístěny rakovinové buňky a poté byl vzorek ozářen. Bezprostředně po jeho vystavení světlu byl vzorek obarven, aby bylo možné vidět rakovinové buňky, které přežily. Výsledek byl potěšující, ozářené buňky byly usmrceny. Účinek světla je pro buňky nenahraditelný. Tato terapie s laserovými paprsky obvykle vyžaduje, aby se pacient zdržoval po lékařském zákroku několik dní ve tmě.

Následovalo vyzkoušení pokusů na zvířatech. Výzkum byl prováděn na myších.

Pod kůží myši byly implantovány rakovinové buňky, aby se vytvořily rakovinové nádory. Když nádor dorostl do velikosti asi 0,5 centimetru, byl vstříknut roztok obsahující jemné částice oxidu titaničitého. Po dvou nebo třech dnech byla naříznuta kůže, aby byl nádor obnažen a byl ozářen. Toto jasně zabránilo růstu nádoru. Po dalších třinácti dnech bylo ošetření opakováno a následně byl sledován pokles růstu velikosti nádoru. Tato technika však nebyla účinná pro zastavení rakoviny, jež překročila určitou mez.

Aby se tato metoda mohla snadno využívat, bylo vyvinuto nové zařízení, které umožní přístup do různých částí lidského těla. Zařízení, sestavené modifikací endoskopu, umožňuje, aby byla rakovina vystavena světlu poté, co byl do nádoru přidán prášek  $\text{TiO}_2$ . Protože se fotokatalytická reakce objeví na místech, která jsou osvětlena, je možné zaútočit na samotné rakovinové buňky, když máme techniku na osvětlování. Jsou barviva, jež se seskupují v rakovinových buňkách, a proto bylo navrženo, abychom uchytli barvivo na povrch oxidu titaničitého tak, aby se oxid titaničitý dostal především do rakovinových buněk. Následně může být použit nový endoskop k dodávání světla potřebného k usmrcování buněk.

Ačkoliv tento nástroj vyžaduje mnoho dalších zdokonalení, zdá se pravděpodobné, že by mohl být použit na mnoho typů rakovin. Obecně platí, že rakoviny orgánů, které mohou být ozářeny za použití endoskopu, mohou být také subjektem léčení rakoviny. Jsou to zažívací orgány jako žaludek a tlusté střevo, respirační orgány jako močový měchýř a močová trubice, reprodukční orgány jako děloha a její hrdlo a samozřejmě kůže.

Oxid titaničitý, jenž byl používán mnoho let v potravinářství a kosmetice jako bílý pigment, se ukázal jako velmi bezpečná látka. Věří se, že oxid titaničitý, jenž vstoupil do normálních tkání, je zachycen a odstraněn obklopujícími buňkami-makrofágy, jež pohltnou vše, co není potřebné.

Použité osvětlení musí být takové, aby nezpůsobovalo žádnou mutaci nebo porušení genů normálních buněk. Výsledky pokusů se zvířaty ukázaly, že paprsky blízké ultrafialovým o vlnové délce 300-400 nm, jichž se používá při fotokatalytických reakcích, jsou pro tento účel vhodné.

[1]

## 2.4 FOTOKATALYTICKÉ APLIKACE V TEXTILNÍM PRŮMYSLU

Fotokatalytický jev oxidu titaničitého se v textilním průmyslu v současné době využívá pro průmyslové čištění odpadních vod, pro dezodorační a samočisticí účinek textilií.

### Čištění odpadních vod

Během textilních procesů, zejména barvení, potiskování textilií, se do odpadních vod dostávají mnohé látky. S nedostatečně využitým barvivem se do odpadů dostávají i veškeré přísady barvicí lázně. Likvidace a odstraňování těchto látek z odpadních vod je zdlouhavý a drahý proces zahrnující mechanické, chemické i biologické metody.

Fotokatalytické procesy nabízejí úplně novou a mnohem jednodušší cestu k odstraňování těchto látek. Jediné co je k tomu potřeba je UV záření a přítomnost fotokatalyzátoru. Dnes se již pracuje na přípravě takového fotokatalyzátoru, jehož funkce by fungovaly i při viditelném světle. Stačí oxid titaničitý nadopovat atomy dusíku a denní světlo by stačilo k účinné fotokatalýze. Zatím velkým problémem zůstává separace částic oxidu titaničitého, ale i to již je součástí vědeckého zkoumání.

### Textilie s dezodoračním účinkem

Jedná se o speciální textilií, kompozitní tkanina s dezodoračním účinkem, obsahující polyester smíchaný s nylonem, do nějž bylo vmíšeno dezodorační činidlo vyrobené z oxidu titaničitého a dalších produktů.

Ve srovnání s konvenčními dezodoračními tkaninami, jež se připravují mísením deodorantů s vlákny, jsou nově vyvinuté tkaniny připraveny přidáním dezodoračního činidla k pryskyřici jako výchozímu materiálu. Takto připravené tkaniny neztratí svoji dezodorační schopnost ani po opakovaném praní a je možno je i barvit. Tyto tkaniny jsou již vyžadovány pro nemocniční záchlony a prostěradla.

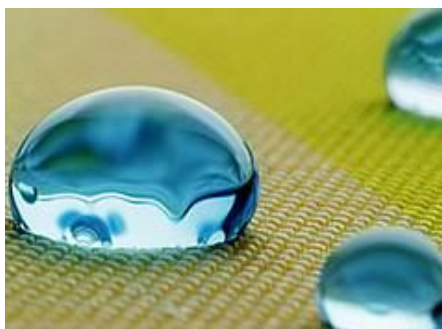
Mnoho funkčních výrobků je nyní komerčně dostupných, mezi nimi i antibakteriální spodní prádlo. V tomto výrobku jsou na spodním prádle ze 100% bavlny natištěny oxid titaničitý a antibakteriální kovy za použití sítotiskové techniky.



## Textilie se samočisticím účinkem

Samočisticí efekt textilie je způsoben speciální rozmanitostí povrchu textilie nebo je dán přítomností tenoučké vrstvy oxidu titaničitého, která je vpravena do textilie, a vlivem ozáření textilie je aktivován.

V roce 2006 uvedla na trh společnost BASF samočisticí textilii Mincor TX TT. Tato textilie tak otevřela zcela novou kapitolu. Tento inovativní materiál pro povrchové úpravy propůjčuje technickým textiliím používaným k výrobě rolet, slunečníků, plachet a stanů samočisticí efekt. Vědcům se tak podařilo dosáhnout stejného účinku jako v přírodě: totiž odpuzovat jak vodu, tak i špínu. Neobyčejnou schopnost udržovat si čistotu prostřednictvím velmi jemných struktur na listech má například lotos, řeřicha, kontryhel žlutozelený nebo třeba rákos.



**Obrázek 8 Samočisticí textilie Mincor TX TT společnosti Basf**

U všech těchto rostlin dochází k tomu, že se drobné kapky vody kutálejí po listech dolů a berou s sebou malé částičky nečistot. Vědci se z tohoto příkladu poučili a uvědomili si, že nejefektivněji odpuzují vodu nikoliv ty nejhladší, nýbrž ty povrchy, které se vyznačují komplikovanou texturou několika desítek nanometrů. Stejnou funkci, kterou na povrchu zmiňovaných rostlin zajišťují malinkaté papily, plní na takto ošetřených textiliích nesčetný počet částic oxidu titaničitého o průměru méně než 100 nm, které jsou zapuštěny do nosné textilie.

Tento typ apretace se ukazuje jako ideální řešení pro ty druhy textilií, které jsou trvale vystaveny přírodním živlům a nelze je prát v pračce. Při příštím sprchnutí se nečistoty jednoduše smyjí a pokud by náhodou bylo dlouhodobé období sucha, stačí je ostříkat hadicí.

Po technických textiliích se výzkumní pracovníci zaměřili na další uplatnění samočisticích textilií. Zde výzkumníci stanuli před jednou z nejtěžších překážek, museli vyřešit problémy s praním v automatické pračce. Při praní jsou textilie vystaveny extrémní vysoké zátěži, při které povrchová vrstva textilie velmi trpí.

Optimalizací pojiva se vývojovým expertům společnosti BASF podařilo dodat Mincoru podstatně vyšší stabilitu, aniž by bylo nutné činit kompromisy v oblasti samočisticích účinků. Výzkumníci se primárně zaměřili na bavlnu. Samočisticí bavlněný materiál je určen pro vysoce kvalitní textilie a pracovní oděvy, které jsou vystavovány značné námaze a které se obtížně čistí.

Nicméně účinky Mincoru – díky němuž z látky beze stopy zmizí vinný ocet, červené víno, kečup a dokonce i med – ušetří též pračku, neboť se oděvy budou muset prát méně často.

A zatímco bavlněné textilie s Mincorem se na trhu objeví každou chvíli, společnost BASF již pracuje na dalších aplikacích, jako je například podobný potah na tapety, závěsy nebo kuchyňské materiály.

Samočisticí textilie jistě naleznou široké uplatnění. Již dnes jsou používány například ve zdravotnictví.

Je třeba uvědomit si, že účinek oxidu titaničitého po ozáření není zázračný a na velmi odolné nečistoty oxid titaničitý nestačí. [1,7]

## 2.5 OXID TITANIČITÝ

Oxid titaničitý je to sloučenina kyslíku a titanu, která má chemický vzorec  $\text{TiO}_2$ . Je známa také pod názvem titan dioxide nebo kysličník titanu. Tato látka je často označována jako látka budoucnosti, protože má velmi zajímavé fyzikální vlastnosti a navíc je to látka snadno dostupná a levná.

### Základní vlastnosti $\text{TiO}_2$ :

- bílá, pevná látka
- chemicky stálá, netoxická
- nehořlavá
- nerozpustná ve vodě
- elektricky vodivý
- bod tání  $1870^\circ\text{C}$
- bod varu  $2972^\circ\text{C}$
- molární hmotnost  $79,87 \text{ g/mol}$
- hustota  $4,23 \text{ g/cm}^3$

Oxid titaničitý je polovodič a je chemicky aktivován světelnou energií. Používá jako fotokatalyzátor. Rozkládá materiály podle naší volby, např. nečistotu, špínu, páchnoucí chemikálie, dráždivé látky, toxické chemikálie, kouřové zbytky, bakterie aj. K získání vysoké reaktivity by částice  $\text{TiO}_2$  měly být co nejmenší a povrch co největší.

[3,4]

### 2.5.1 Přírodní výskyt

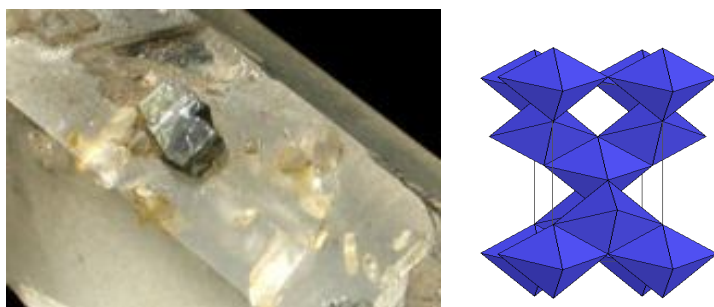
V přírodě se oxid titaničitý vyskytuje ve třech krystalických formách- rutil, ananas, brookit.

**Rutil** - čtverečný materiál



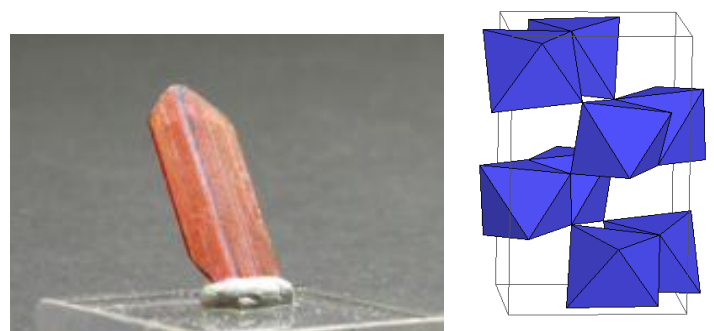
Obrázek 9 rutil

**Anatas** – čtverečný minerál



Obrázek 10 anatas

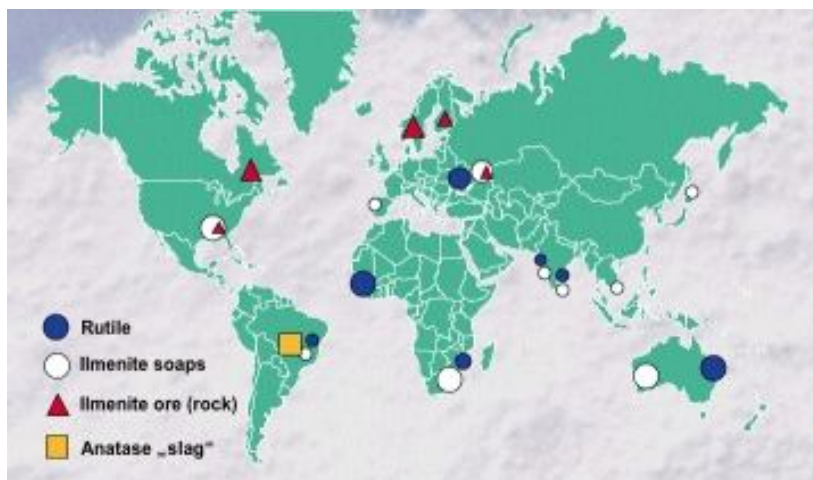
**Brookit** – kosočtverečný minerál



Obrázek 11 brookit

Přírodní oxid titaničitý se nevyskytuje jako čistý. Většinou bývá kontaminován ionty jiných kovů, například železa. Přírodní minerály oxidu titaničitého jsou

průmyslově těženy jako zdroj titanu. K dalším zdrojům titanu patří rudy obsahující ilmenit nebo leukoxen. [3,12]



Obrázek 12 Nejdůležitější místa těžby surovin pro výrobu  $\text{TiO}_2$ [6]

### 2.5.2 Výroba $\text{TiO}_2$

Současné době se oxid titaničitý připravuje pomocí dvou metod.

Surový oxid titaničitý je přeměněn na chlorid titaničitý pomocí chloridové metody. Při použití této metody je surová ruda obsahující alespoň 90%  $\text{TiO}_2$  redukována uhlíkem při  $950^\circ\text{C}$  a následně oxidovaná chlorem na kapalný chlorid titaničitý  $\text{TiCl}_4$ . Ten je následně přečištěn destilací a při  $1000\text{-}1400^\circ\text{C}$  je pomocí kyslíku přeměněn zpět na oxid titaničitý.

Další často používaná metoda výroby je síranová metoda. Je vhodná pro rudy s nižším obsahem titanu a rudy znečištěné železem. Používá jako zdroj titanu minerál ilmenit. Ten je vyluhován v koncentrované kyselině sírové za vzniku síranu železitého  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a oxidu –síranu titaničitého  $\text{TiOSO}_4$ . Síran železitý je zredukován železnými hoblinami na síran železnatý  $\text{FeSO}_4$ , který je po zahuštění a ochlazení odfiltrován.

$\text{TiOSO}_4$  je následně hydrolyzován varem a přeměněn na rutil, či ananas. Jemné vyloučené krystalky jsou promyty a poté kalcinovány při  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ .

### 2.5.3 Komerční dostupnost TiO<sub>2</sub>

Jedním z nejpoužívanějších komerčních typů fotokatalytického oxidu titaničitého se stal P-25, jenž je vyráběn firmou Nippon Aerosil v licenci německé společnosti Degussa. P-25, vyráběný tak zvaným aerosil procesem, je směsí 70% ananasu a 30% rutilu.

Podle současných dostupných informací komerční výroby práškového TiO<sub>2</sub>, vyvinutého k použití jako fotokatalyzátor, mají tyto názvy: ST od firmy Ishihara Sangyo Kaisho, Ltd., PC od firmy Titan Kogyo a SSP série od firmy Sakai Chemical Industries.

Některé výrobky oxidu titaničitého jsou prodávány ve formě solu (hydrosolu). To je koloidní vodní suspenze oxidu titaničitého, což je velmi výhodné, např. pro výrobu tenkých povlaků nebo filmů oxidu titaničitého. Sol oxidu titaničitého je prodávána pod názvem STS série firmou Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., pod názvem „Tinoc“ firmou Taki Chemical.

### 2.5.4 Použití TiO<sub>2</sub>

Ročně je celosvětově vyrobeno přibližně 4 000 000 tun TiO<sub>2</sub>.

Pro praktické použití byl dosud nejvíce používán v podobě amorfního prášku, nazývaného jako titanová běloba. Tento bílý pigment je mimořádně stálý, zdravotně zcela nezávadný s vysokou krycí schopností a patří proto mezi nejvyšší dostupné pigmenty.

Praktické použití nachází jak při výrobě barev, tak ve sklářském a keramickém průmyslu. Např. bílá barva karosérie automobilů má oxid titaničitý jako jednu ze svých hlavních složek. Tento typ oxidu titaničitého se liší od oxidu titaničitého používaného jako fotokatalyzátor, neboť jeho částice jsou deaktivovány inertními povlaky.

Díky svému vysokému indexu lomu, opacitě, UV rezistenci a stálosti je často používanou přísadou opalovacích krémů. Oproti opalovacím krémům založených na

chemických absorbátech, vyvolávají opalovací krémy s obsahem fyzikálních absorbátů (oxid titaničitý a oxid zinečnatý), méně často podráždění a alergické reakce kůže. Jako pigment je též používán při tetování.



Obrázek 13 Využití  $\text{TiO}_2$  v kosmetice

Používá se i při výrobě vysoce kvalitního papíru, jako plnivo při výrobě plastických hmot a někteří výrobci jej přidávají do zubních past. Účinně odstraňuje plak ze zubní skloviny. Díky tomu, že prochází trávicím traktem nepozměněn, je používán i v potravinářském průmyslu k bělení mléka, nebo je velmi výhodný jako povrch nádobí a jiné kuchyňské předměty a doplňky. Již dnes se s nimi můžeme také u sanitárních předmětů jako jsou luxusnější vany a sprchové kouty a pod.



Obrázek 14  $\text{TiO}_2$  ve formě pigmentu na sanitární technice

Jejich výhodou je, že se na nich nevytvářejí plísně, organické nánosy, které jsou dnes běžně hlavním reklamním tahákem výrobců čistících prostředků. Samočisticí schopnost je také ideální pro různé filtry.

Mimo tato všechna praktická použití si pak i díky svým zajímavým optickým vlastnostem začíná nacházet své uplatnění ve šperkařství a zdobné keramice. Například v bižuterii se zkouší napařování tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$  pro získání perleťového efektu.

Jeho vysoká odrazivost, jas a barevná stálost ho předurčují také jako vhodný materiál pro použití ve formě tenkých povlaků na speciální optice jakou jsou například dielektrická zrcadla.



Obrázek 15 tenká vrstva TiO<sub>2</sub> na slunečních brýlích

TiO<sub>2</sub> v práškové formě výrazně rozptyluje světlo a má vysokou schopnost pohlcovat záření-opacitu. Je proto používán jako pigment zajišťující bělost a neprůhlednost barev, povlaků, plastů, papíru, inkoustů, kosmetiky a léčiv.

Oxid titaničitý je používán také jako polovodič. Je používán v lambda sondách v motorech automobilů. Nanokrystalický oxid titaničitý je označován jako nadějný materiál pro výrobu elektrické energie.

Vhodně upravený oxid titaničitý působí v přítomnosti UV záření jako fotokatalyzátor. Jeho fotokatalycké vlastnosti ho předurčují jako materiál schopný čistit vzduch od zápachu a škodlivin, jako jsou těkavé organické látky a oxidy dusíku.

TiO<sub>2</sub> je přidáván do nátěrů, cementů, okenních skel, glazur dlaždiček a jiných materiálů. Tyto materiály pak mají dezinfekční a samočisticí schopnosti.

V medicíně umožňuje srůst kostí s implantáty, jako jsou umělé klouby a zuby.  
[7 - 12]



## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

#### 3.1.1 Degussa P25

Degussa P25 je prášek  $\text{TiO}_2$ , který obsahuje anatas a rutil v přibližném poměru 3:1. Částice anatasu i rutilu tvoří samostatné aglomeráty. Velikost částic se pohybuje okolo hodnot 85 nm (anatas) a 25 nm (rutil). Soudí se, že částice anatasu s velkým aktivním povrchem jsou účinné při rozkladu nečistot ve vzduchu a vodě. Právě velký aktivní povrch je důležitý, protože koncentrace nečistot bývá obvykle nízká. Na druhou stranu, pro štěpení vody, což je důležitý proces pro přeměnu světelné energie na chemickou, je účinný malý aktivní povrch částic rutilu. P25 má poměrně velký aktivní povrch, přibližně  $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Vyrábí se ze surové rudy obsahující nejméně 90 %  $\text{TiO}_2$ , která je redukována uhlíkem při  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  a následně oxidována chlorem na kapalný chlorid titaničitý  $\text{TiCl}_4$ . Ten je přečištěn destilací a při teplotě vyšší jak  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  za přídavku kyslíku a vodíku je zpět přeměněn na  $\text{TiO}_2$ . Pro odstranění  $\text{HCl}$ , která vzniká při reakci jako vedlejší produkt, se používá přečištění parou. Výsledný produkt obsahuje 99,5 %  $\text{TiO}_2$ . Je složen ze směsi anatasu a rutilu, a malého množství amorfního  $\text{TiO}_2$ . [12]



Obrázek 16 Degussa P25 [13]

### 3.1.2 Egacidová oranž

Egacidová oranž patří do skupiny kyselých barviv do chemické třídy azobarviv. Azobarviva vynikají nad ostatními typy barviv jednoduchostí aplikace a různorodostí vlastností a odstínů. Azobarvivy lze barvit téměř všechny druhy přírodních, chemických a syntetických vláken, plastů, usní, papíru, výrobků z pryže a dalších.

Molekula azobarviva obsahuje jednu nebo několik azoskupin  $-N=N-$ , poutajících další skupiny.

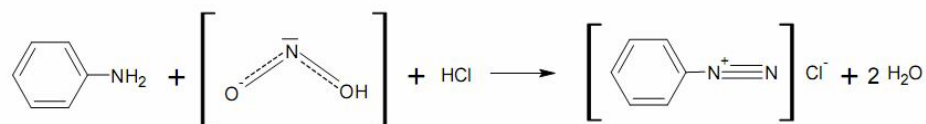
Pro přípravu většiny azobarviv se používají dvě následné reakce. Diazotace primárních aromatických aminů (aktivních komponent) a kopulace získané diazoniové soli s aromatickými nebo heteroaromatickými sloučeninami, které obsahují elektrondonorové substituenty nebo i jiné reakce schopné komponenty. [15,16]

#### DIAZOTACE

Jedná se o reakci primárního aminu s kyselinou dusitou v prostředí minerální kyseliny, která vede k tvorbě diazoniových solí. V praxi se místo kyseliny dusité, která je nestálá, používá její sodná sůl.



Obrázek 17 Vznik kyseliny dusité [22]



Obrázek 18 Diazotace primárního aromatického amin [22]

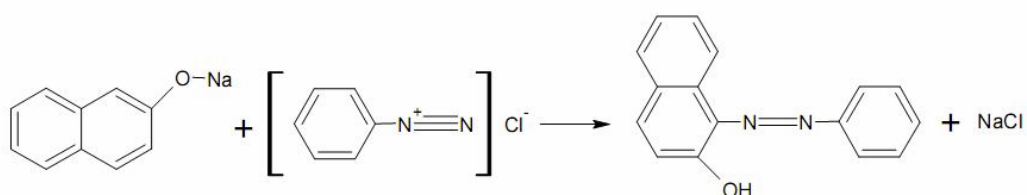
## KOPULACE

Jedná se o reakci diazokationtu se sloučeninami, v nichž je substituován atom vodíku nebo jiný substituent na atomu uhlíku, která vede ke tvorbě azosloučeniny.

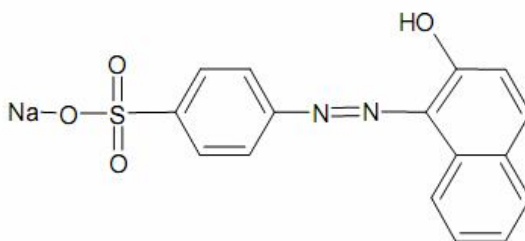
Sloučenina, s níž diazokationt reaguje, je tzv. pasivní komponenta. Nejčastěji se jako kopulační složky používají naftoly, naftylaminy, fenoly a jejich deriváty, které obsahují methylové, methoxylové, hydroxylové, karboxylové a sulfonové skupiny, popř. další sloučeniny. [17]



Obrázek 19: Rozpouštění β naftolu pomocí hydroxidu sodného [22]



Obrázek 20: Kopulace za vzniku nerozpustného azového barviva [22]

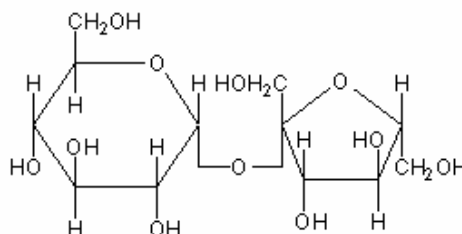


Obrázek 21: Egacidová oranž II [22]

[14-19]

### 3.1.3 Sacharóza

Sacharóza  $C_{12}H_{22}O_{11}$  je v běžné řeči označována jako řepný cukr, třtinový cukr, stolní cukr. Je to nejběžnější disacharid.



Obrázek 22 Sacharóza [13]

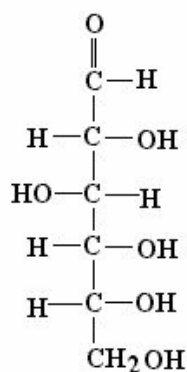
Sacharóza je bílá krystalická látka sladké chuti, dobře rozpustná ve vodě, je v přírodě velmi rozšířená, vyskytuje se ve stoncích, listech, plodech.

V ČR je hlavním průmyslovým zdrojem sacharózy cukrová řepa, ve světě je to cukrová třtina. Nejčastěji se používá jako sladidlo, v těle se enzymaticky štěpí na glukózu a fruktosu, které se dále metabolizují. Sacharóza neobsahuje pro organismus žádné užitečné látky, je pouze vydatným zdrojem energie.

Kromě potravinářství se sacharóza používá také ve farmacii, kde slouží jako regulátor nepříjemné chuti některých léků. Má také pomocný význam jako plnivo či pojivo při výrobě některých lékových forem (granulované prášky, sirupy, tablety,...)

### 3.1.4 D-glukóza

D-glukóza  $C_6H_{12}O_6$  je známá pod názvem hroznový cukr nebo krevní cukr.



Obrázek 23 D-glukóza[13]

D-glukóza se může připravit krystalizací z rostlinných šťáv, zejména z hroznů

vinné révy, ale hlavní metodou její výroby je kyselá nebo enzymatická hydrolyza rostlinného škrobu, v Česku zejména bramborového.

Čistá D-glukóza se nachází v rostlinách jako jeden z produktů fotosyntézy a představuje pro rostliny zásobu energie. Hromadí se především v plodech. Kromě toho je podskupinou řady přírodních sacharidů, např. sacharosy, škrobu, ... Vyskytuje se také v krvi a v tkáni živočichů, vyskytuje se např. i v medu.

D-glukóza, kterou lidský organismus získává při rozkladu mastných kyselin, je pro člověka nezbytná. Je to nejrychlejší a nejzákladnější zdroj energie pro lidské tělo. Pro některé lidské orgány, zejména pro mozek je glukóza zcela nezbytná. Je to jejich jediný zdroj energie, bez kterého se neobejdou. Tyto tkáně spotřebují za 24hodin přibližně 150 g glukózy. [17,13]

### 3.1.5 Uhličitan sodný

Uhličitan sodný  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neboli soda je v bezvodém stavu bílý prášek tající při  $851^\circ\text{C}$ . Ve vodě se snadno rozpouští za uvolnění hydratačního tepla.

Soda se používá při výrobě skla, papíru a detergentů. V domácnosti je soda používána jako změkčovač vody. Váže ionty hořčíku a vápníku za vzniku patřičných nerozpustných uhličitanů. Bez jejího použití by bylo nutné použít nadbytečné množství pracího prostředku. [13,17]



Obrázek 24 Uhličitan sodný[13]

### 3.1.6 Manganistan draselný

Manganistan draselný,  $\text{KMnO}_4$ , s triviálním názvem hypermangan, je sloučenina manganu s šedofialovými krystaly, která se velmi dobře rozpouští ve vodě za vzniku fialového roztoku.



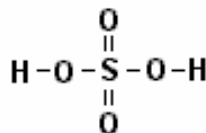
Obrázek 25 Manganistan draselný[13]

V lékařství se využívá jako dezinfekce. V textilním průmyslu si našel své místo díky svým oxidačním účinkům. Využívá se pro stanovení chemické spotřeby kyslíku. CHSK je mírou obsahu organických látek schopných oxidace za definovaných reakčních podmínek

### 3.1.7 Kyselina sírová

Kyselina sírová  $H_2SO_4$  je silná dvojsytná kyselina. Je jednou z nejdůležitějších průmyslově ve velkém množství vyráběných chemikálií. V koncentrovaném stavu je to hustá olejnatá kapalina neomezeně mísitelná s vodou. Ředění této kyseliny je silně exotermní proces. Je velmi nebezpečnou žíravinou, způsobuje zuhelnatění organických látek. Je hygroskopická, tj. pohlcuje vodní páry. Kyselina sírová je velmi reaktivní, reaguje téměř se všemi kovy kromě olova, zlata, platiny a železa.

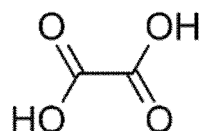
Použití kyseliny sírové je velmi široké. Používá se zejména při výrobě průmyslových hnojiv, chemikálií, plastů, léčiv, barviv, výbušnin, v papírenském průmyslu, v textilním průmyslu, při výrobě syntetických vláken, při úpravě rud, při zpracování ropy, jako náplň do olověných akumulátorů, při sušení a odvodňování látek. [17, 18]



Obrázek 26 Kyselina sírová[13]

### 3.1.8 Kyselina šťavelová

Kyselina šťavelová  $C_2H_2O_4$  je karboxylová organická kyselina. Systematický název kyseliny je kyselina ethandiová. Je obsažena prakticky ve veškerém ovoci a zelenině a způsobuje jejich kyselost. Najdeme ji například v jahodách, ve větším množství je obsažena ve šťovíku.



Obrázek 27 Kyselina šťavelová[13]

Kyselina šťavelová je pevná, ve vodě rozpustná krystalická látka. Je jedovatá a má leptavé účinky. Je to chemicky stálá látka, nereaktivní, neabsorbuje vzdušnou vlhkost, nerozkládá se účinkem světla.

Kyselina šťavelová se používá v analytické chemii při titracích jako primární standart-látka podle níž se určuje přesná koncentrace titračních činidel.[17]

### 3.1.9 Pentahydrát síranu měďnatého

Síran měďnatý  $CuSO_4$  je znám pod triviálním názvem modrá skalice. Je to nejběžnější sloučenina mědi. Vzniká reakcí kyseliny sírové s oxidem měďnatým.

V bezvodném stavu tvoří bílý prášek, který přijmáním vody modrá. Z vodného roztoku krystalizuje jako pentahydrát- **skalici modrou  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$** .



Obrázek 28  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Skalice modrá je trojklonný minerál. Tento minerál vzniká v suchých oblastech nebo při rychlé oxidaci měďnatých rud.

Používá se pro výrobu minerálních barev, impregnace dřeva proti hnilobě, barvení kůží, konzervování vycpanin, ...atd

### 3.1.10 Hydroxid sodný

Hydroxid sodný NaOH je silně zásaditá anorganická sloučenina. V čistém stavu je to pevná bílá látka ve formě peciček, lístečků nebo granulí, silně hygroskopická a pohlcující oxid uhličitý ze vzduchu; proto musí být uchovávána v hermeticky uzavřených obalech. Při rozpouštění se uvolňuje značné množství tepla.

Hydroxid sodný má velice široké použití v chemickém průmyslu (výroba mýdel a dalších povrchově aktivních látek), v textilním průmyslu pro zpracování celulózy a výroby papíru, v hutnictví, ve vodárenství při úpravách pitné vody. V potravinářském průmyslu se užívá při zpracování tuků a olejů, ale také jako desinfekční činidlo pro vymývání strojů. V domácnostech se dá užít při čištění odpadních potrubí.

Hydroxid sodný není sice hořlavý ani výbušný, ale je to velmi silná žravina a zdraví škodlivá látka.

### 3.1.11 Jodid draselný

Jodid draselný KI je vyráběn ve formě granulí nebo prášku. Sloučenina má čirou až bílou barvu a je bez zápachu. Jodid draselný se používá k výrobě Lugolova činidla, jenž se využívá pro desinfekci.

### 3.1.12 Thiosíran sodný

Thiosíran sodný  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  je bílá krystalická látka. Lze ji připravit zahříváním vodného roztoku siřičitanu sodného se sírou.



Obrázek 29 Thiosíran sodný [13]

Hlavní praktické využití nachází v klasické fotografii jako základní složka ustalovače. [13, 19]



### 3.1.13 Škrob

Škrob ( $C_6H_5O_{10}$ )<sub>n</sub> je zásobní rostlinná látka, která vzniká v listech rostlin biologickou přeměnou látek a ukládá se v semenech obilí, v hlízách brambor, ... Patří do skupiny polysacharidů. N představuje celkový počet glukózových jednotek.

Je to bílý prášek, bez vůně a chuti, nerozpustný ve studené vodě, bobtnající v horké vodě, při čemž vytváří tzv. škrobový maz. Důkaz škrobu v neznámé látce se provádí pomocí jódu, jehož přítomnost prozrazuje modrofialové zbarvení.

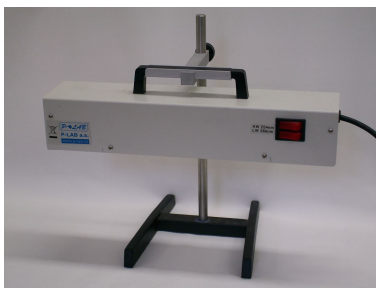
Používá se k výrobě lepidel, nátěrů a apretur.

[13, 19]

## 3.2 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ

### 3.2.1 UV lampa

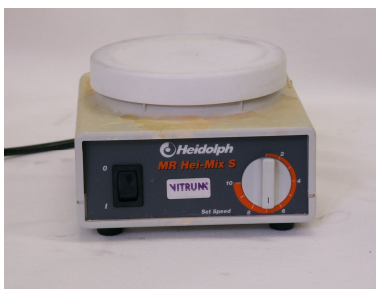
Jako zdroj UV záření byla použita UV lampa, P-LAB.



Obrázek 30 UV lampa

### 3.2.2 Magnetické míchadlo

Během ozařování bylo nutné zabránit sedimentaci částic  $TiO_2$  na dno zkoušeného roztoku. Toho bylo docíleno za použití magnetického míchadla firmy Heidolph, MR Hei-Mix S.



Obrázek 31 Magnetické míchadlo

### 3.2.3 Ultrazvuková lázeň

Ultrazvuková lázeň byla použita k rozdispergování částic  $\text{TiO}_2$ . Jedná se o přístroj Kraintek, který je tvořen vanou, ultrazvukovým generátorem a měničem.



Obrázek 32 Ultrazvuková lázeň

### 3.2.4 Ultrazvukový homogénizátor

Alternativou k ultrazvukové lázni byl ultrazvukový homogénizátor firmy Bandelin, Sonopuls HD 3200, jehož účelem byla také dispergace částic  $\text{TiO}_2$ .



Obrázek 33 Ultrazvukový homogénizátor

### 3.2.5 Spektrofotometr

Pro měření absorpance výsledných roztoků byl použit spektrofotometr SPEKOL 11 firmy Carl Zeiss Jena.



Obrázek 34 Spektrofotometr

### 3.2.6 Analytické váhy

Pro přesné zvážení látek byly použity analytické váhy značky Sartorius research.



Obrázek 35 Analytické váhy

### 3.2.7 Odstřed'ovací zařízení

Separace částic byla prováděna na laboratorním odstřed'ovacím zařízení EBA 20, Hettich zentrifugen, Vitrum



Obrázek 36 Odstřed'ovací zařízení

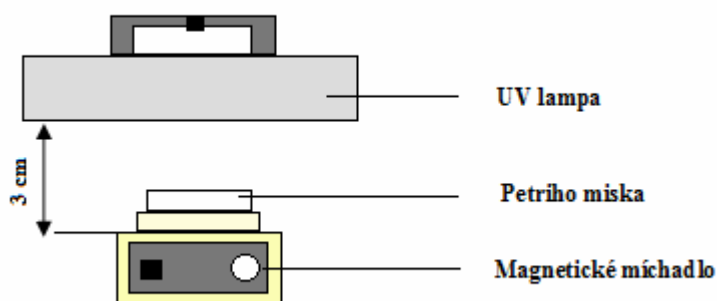
### 3.3 USPOŘÁDÁNÍ EXPERIMENTŮ

Fotokatalytický účinek byl testován různými metodami. V první sérii pokusů byla fotokatalytická účinnost oxidu titaničitého prokázána na roztoku kyselého barviva. Na základě proměřených absorbancí před a po skončení pokusu byl stanoven úbytek množství barviva a tím prokázán účinek fotokatalyzátoru.

Následně byla zkoumána metoda Chemické spotřeby kyslíku. Při stanovení Chemické spotřeby kyslíku je určováno množství kyslíku, které se spotřebuje na oxidaci organických látek ve vodě. CHSK je tedy mírou celkového obsahu organických látek ve vodě. Fotoaktivita oxidu titaničitého směřuje k tomu, že rozkládá organické materiály, jež s ním přicházejí do styku..

Výchozím kritériem této metody bylo sledování úbytku množství organických látek vlivem fotokatalýzy  $\text{TiO}_2$

Všechny pokusy probíhaly na Petriho misce o průměru 8cm, která byla umístěna na magnetickém míchadle 3cm pod UV lampou. Petriho miska byla vždy umístěna tak, aby byla ve středu UV zářiče.



Obrázek 37 Uspořádání pokusů

Závěrečná část pokusů byla soustředěna na zpětné stanovení organických látek ve vzorku. Jeho účelem bylo dokázání funkčnosti metody Chemické spotřeby kyslíku. Množství organických látek zde bylo stanoveno pomocí jodometrické metody.

## 3.4 POPIS EXPERIMENTŮ

### 3.4.1 Testování fotokatalytické aktivity pomocí Egacidové oranže II.

Pro testování bylo použito kyselé barvivo Egacidová oranž II (azobarvivo) o koncentraci 0,01g/l. Byl připraven zásobní roztok o koncentraci 1g/l navážením 0,1g barviva do odměrné baňky a doplněn na 100ml. Ze zásobního roztoku pak byl připraven požadovaný roztok o koncentraci 0,01 g/l.

Připravený roztok byl nejprve použit k slepému stanovení a následně byl dokazován fotokatalytický účinek  $\text{TiO}_2$ .

K testování bylo použito 20 ml roztoku barviva a přidáno 0,01g oxidu titaničitého, následovala působení UV. Po působení UV následovala filtrace částic  $\text{TiO}_2$  pomocí metody odstředování částic v různých časových intervalech a kvůli nedokonalému oddělení částic  $\text{TiO}_2$  byla tato metoda nahrazena filtrací částic přes filtr ze skleněných vláken.

Výslednou hodnotou bylo proměření absorbance roztoku.



Obrázek 38 Průběh filtrace na fritě pomocí vývěvy

### 3.4.2 Testování koncentrace D-glukózy metodou CHSK

Pro testování fotokatalytické aktivity byl použit roztok sacharosy a následně roztok D-glukosy o koncentraci 0,01g/l. Pro přesnost odměřování byl připraven pomocný zásobní roztok o koncentraci 1g/l a z tohoto roztoku bylo odebráno nedělenou

pipetou 5 ml roztoku a doplněno destilovanou vodou do odměrné baňky na objem 500 ml.

K 50 ml zkoumanému roztoku bylo přidáno 0,01g oxidu titaničitého, částice  $\text{TiO}_2$  byly dispergovány v UV homogenizátoru po dobu 30 s, UV homogenizátor byl nastaven na 10% výkon.

Směs byla převedena do Petriho misky a byla vystavena působení UV lampy v různých časových intervalech.

Po expozici UV záření bylo k roztoku přidáno 5 ml roztoku 96% ní kyseliny sírové zředěné v objemovém poměru 1:2 a 20 ml odměrného roztoku manganistanu draselného o koncentraci 0,002 mol/l.

Metoda je založená na oxidaci organických látek manganistanem draselným v prostředí kyseliny sírové při desetiminutovém varu.

Při oxidaci organických látek probíhá reakce:



Směs byla zahřívána ve varné baňce za přidáním varných kuliček tak, aby se do pěti minut uvedla k varu a var se udržoval po dobu 10 minut.

Úbytek manganistanu, tj. množství spotřebované na oxidaci organických látek, se zjistí odměrným manganometrickým stanovením tak, že po ukončení oxidace se do reakčního roztoku přidá známé množství odměrného roztoku šťavelové kyseliny, která se manganistanem draselným zpětně titruje.

Při zpětné titraci šťavelové kyseliny manganistanem probíhá reakce:



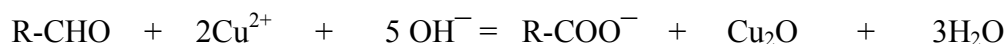
K horkému roztoku se ihned přidalo 20 ml roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci 0,005 mol/l. Odbarvený roztok byl ihned titrován odměrným roztokem manganistanu draselného o koncentraci 0,002 mol/l do slabě růžového zabarvení.

Na základě různé spotřeby manganistanu draselného byly určeny různé obsahy organických látek. [20]

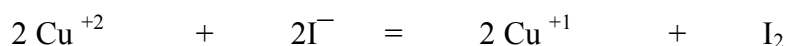
### 3.4.3 Testování koncentrace D-glukózy jodometricky

Pro stanovení obsahu glukózy ve vzorku byl použit jodometrický postup.

Glukóza obsahuje aldehydovou skupinu R-CHO, která za varu z Fehlingova roztoku vyredukuje ekvivalentní množství  $\text{Cu}_2\text{O}$ :



Zbývající nezreagované kationy měďnaté při silném okyselení zoxidují jodidové aniony (z přidaného KI) na jód  $\text{I}_2$  (tato reakce proběhne i za studena velmi rychle) :



Jod se stanoví titrací odměrným roztokem thiosíranu disodného.



Samotný pokus probíhal tak, že 10 ml roztoku D-glukosy bylo přidáno 10 ml Fehlingova roztoku I a 10ml Fehlingova roztoku II, směs byla doplněna vodou na objem 50 ml.

Roztok byl uveden do varu a ponechán při této teplotě 2 min. Ihned po skončení varu bylo přidáno 3 g práškového jodidu draselného a po jeho rozpuštění 10 ml kyseliny sírové (20%).

Uvolněný jód byl titrován odměrným roztokem thiosíranu sodného. Před koncem titrace, kdy hnědá barva začne přecházet do žlutohnědé byl přidán škrobový maz a roztok byl dotitrován až do vymizení modrého zbarvení do krémově žluté barvy.

Byly provedeny 2 zkoušky, zkoumaný vzorek vody s D-glukózou a slepý vzorek, a na základě stanovení bylo ověřeno množství glukózy s celkovým množstvím organických látek ve vzorku. [21]

### 3.4.4 Aplikace metody CHSK na textilní materiál

Metoda CHSK byla zkoumána na vzorku textilního materiálu. Na vzorek PAN byl impregnován roztok sol-gel  $\text{TiO}_2$ . Tento vzorek byl spolu s roztokem D- glukosy vystaven UV záření po dobu 30 min, následně bylo zjišťováno MOL ve zkoumaném roztoku.

## 4 VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ

### 4.1 TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY POMOCÍ EGACIDOVÉ ORANŽE II

#### 4.1.1 Orientační pokus

Před následujícím zpracováním kyselého barviva byly nejprve testovány účinky UV záření na samotné barvivo. Bylo použito 20 ml zásobního roztoku Egacidové oranže II., čistý roztok bez oxidu titaničitého byl vystaven působení UV lampy a časových intervalech 5, 10, 20 min bylo proměřeno absorpční maximum při vlnové délce 481 nm.

Výsledky:

Tabulka 1 Absorbance Egacidové oranže II

ČAS OZAŘOVÁNÍ [min]	ABSORBANCE
0	0,647
5	0,649
10	0,648
20	0,654

Vyhodnocení:

Z naměřených dat lze vidět nepatrnou odchylkou od původní naměřené hodnoty neozařovaného vzorku. To je způsobeno nepatrným odpařováním vody během ozařování. Za těchto předpokladů byla absorbance sledovaného roztoku stabilní. Lze tedy konstatovat, že se barvivo Egacidová oranž za podmínek pokusu samovolně nerozkládá.



### 4.1.2 Separace částic TiO<sub>2</sub> pomocí odstředivé síly

Pro důkaz fotokatalytického účinku oxidu titaničitého bylo použito 20 ml Egacidové oranže II., k roztoku bylo přidáno 0,01 g oxidu titaničitého. Vzniklá směs byla vystavena působení UV lázně po dobu 2 min. Jednotlivé částice oxidu titaničitého byly separovány pomocí laboratorní odstředivky 2000 ot/min. Absorbance byla měřena při vlnové délce 481 nm

Výsledky:

Tabulka 2 Absorbance roztoku barviva s odstředěných částic TiO<sub>2</sub>

Čas odstředování [min]	Absorbance
0	2,98
1	2,98
2	2,98
3	2,98
4	2,98
5	2,98
6	2,98
7	2,64
8	2,62
9	1,435
10	1,433

Vyhodnocení:

Na základě naměřených hodnot došlo k většímu poklesu absorbance až po deváté minutě působení UV záření. Způsob separace částic oxidu titaničitého nebyl vhodný, jelikož nedošlo k dokonalému oddělení jednotlivých vrstev, což mělo vliv na výsledky naměřených absorbancí roztoku. Tento způsob separace byl nahrazen jiným vhodnějším způsobem.

### 4.1.3 Separace částic TiO<sub>2</sub> pomocí filtru ze skleněných vláken

20 ml Egacidové oranže II., 0,01g TiO<sub>2</sub> a 1 ml Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> byly vystaveny působení UV homogenizátoru po dobu 20 s při 10% výkonu. Filtrace roztoku byla provedena

přes fritu s vývěvou pomocí filtru ze skleněných vláken. Následovalo proměření absorpčního maxima při dvou vlnových délkách 482 nm a 570 nm.

Výsledky :

Tabulka 3 Absorbance roztoku barviva přefiltrovaných částic TiO<sub>2</sub>

	Vlnová délka [nm]	
	481	570
A EGACIDOVÉ ORANŽE II	0,647	0,024
A NEODSTŘEDĚNÉHO ROZTOKU	0,558	0,020
A Odstředěného barviva	0,547	0,019

PDB = 15%

Vyhodnocení:

Tento způsob testování fotokatalytického účinku oxidu titaničitého je vhodnou metodou. Díky separaci roztoku přes filtr ze skleněných vláken došlo k oddělení částic oxidu titaničitého od roztoku barviva a následně tak lze snadno dokázat úbytek množství barviva v roztoku.

#### 4.1.4 Separace částic TiO<sub>2</sub> pomocí kombinace odstředivé síly a filtru ze skleněných vláken

Na základě předchozích pokusů byly skombinovány oba postupy separace částic TiO<sub>2</sub>.

K pokusu bylo použito 20 ml Egacidové oranže II., 0,01g TiO<sub>2</sub> a 1 ml Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> byly vystaveny působení UV homogenizátoru po dobu 20 s při 10% výkonu.

Následně došlo k odstředění roztoku po dobu 2 min na laboratorní odstředivce. Konečná filtrace roztoku byla provedena přes fritu s vývěvou pomocí filtru ze skleněných vláken.

Následovalo proměření absorpčního maxima při dvou vlnových délkách 482 nm a 570 nm.

Výsledky:

Tabulka 4 Absorbance roztoku barviva kombinací odstředění a filtrování

	Vlnová délka [nm]	
	481	570
A <sub>EGACIDOVÉ ORANŽE II</sub>	0,647	0,024
A <sub>NEODSTŘEDĚNÉHO ROZTOKU</sub>	0,558	0,020
A <sub>ODSTŘEDĚNÉHO BARVIVA</sub>	0,526	0,018

PDB=18,7%

Závěr:

Kombinaci odstředování částic pomocí odstředivé síly a filtru ze skleněných vláken označíme za metodu nejvíce vhodnou.

#### 4.1.5 Vliv přidavku alkálie a kyseliny

Zkoumaná směs 20 ml Egacidové oranže II., 0,01g TiO<sub>2</sub>, působení UV homogenizátoru po dobu 20 s při jeho 10% výkonu a 2 min odstředování na pomocí laboratorní odstředivky MLW T23 a filtrace roztoku přes filtr ze skleněných vláken.

Ke zkoumané směsi byla přidána alkálie a kyselina a byl testován vliv činidel na průběh procesu. Výchozí i konečnou hodnotou byla naměřená absorbance

Výsledky:

Tabulka 5 Vliv alkálie a kyselin na absorbanci roztoku barviva

	Vlnová délka [nm]	
	481	570
A <sub>ORANŽE II</sub>	0,632	0,023
A <sub>ORANŽ+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub></sub>	0,526	0,018
A <sub>ORANŽ II+ CH<sub>3</sub>COOH+TiO<sub>2</sub></sub>	1,319	0,456

Vyhodnocení:

Přídavek uhličitanu sodného a kyseliny octové měl vliv na snížení absorbance, ale pouze u čistého barviva. U roztoku s fotokatalyzátorem nedošlo k prokázání fotokatalytického účinku, konečná absorbance byla vyšší než absorbance původního barviva.

Zvýšená hodnota absorbance byla pravděpodobně ovlivněna nedokonalým odstředěním částic oxidu titaničitého. Došlo k potvrzení prvních výsledků, tato metoda není vhodná jako důkaz fotokatalytického účinku, nedochází k dokonalé separaci jednotlivých vrstev

## 4.2 TESTOVÁNÍ KONCENTRACE D-GLUKÓZY METODOU CHSK

### 4.2.1 Testování CHSK pomocí roztoku sacharózy

Ke zkoumanému roztoku sacharózy o definované koncentraci a objemu bylo přidáno definované množství  $\text{TiO}_2$ , částice  $\text{TiO}_2$  byly rozptýleny do roztoku v UV homogenizátoru a výsledný roztok byl vystaven ozařování UV lampy po dobu 20 min. Následně dle stanoveného postupu byl zjištěno množství manganistanu draselného potřebného k titraci – k oxidaci organických látek.

Výsledky:

Tabulka 6 Spotřeba  $\text{KMnO}_4$  při titraci roztoku sacharózy

Spotřeba $\text{KMnO}_4$			
	$C_{\text{sacharózy}} [\text{g/l}]$		
	0,01	0,02	0,04
sacharosa	5,33	9,5	15,7
sacharosa+ $\text{TiO}_2$	5,15	9,4	16
sach.+ $\text{TiO}_2$ +UV 20 min	3,2	7,7	14,5

Vyhodnocení:

Výsledky spotřeby manganistanu draselného u roztoku sacharosu nebyly ideální, proto byla sacharoza v dalším testování nahrazena D-glukosou, která je reaktivnější.

#### 4.2.2 Testování CHSK pomocí roztoku D-glukózy

Ke zkoumanému roztoku o objemu 50 ml byl přidán oxid titaničitý o definovaném množství. Dispergace částic  $\text{TiO}_2$  byla prováděna v ultrazvukovém homogenizátoru po dobu 30 s při 10% výkonu.

Po expozici UV záření, působení UV lampou v různých časových intervalech, bylo k roztoku přidáno 5 ml 96 %ní kyseliny sírové,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zředěné v poměru 1:2, a 20ml manganistanu draselného o koncentraci  $c(\text{KMnO}_4) = 0,002 \text{ mol/l}$ . Směs byla promíchána a následně zahřívána k varu a var byl udržován po dobu 10 min.

K horkému roztoku se okamžitě přidalo 20 ml kyseliny šťavelové o koncentraci  $c(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2)=0,005 \text{ mol/l}$  a odbarvený roztok byl ihned titrován odměrným roztokem manganistanu draselného definované koncentrace. teplota roztoku během titrace nesměla klesnout pod  $80^\circ\text{C}$ .

Výsledky:

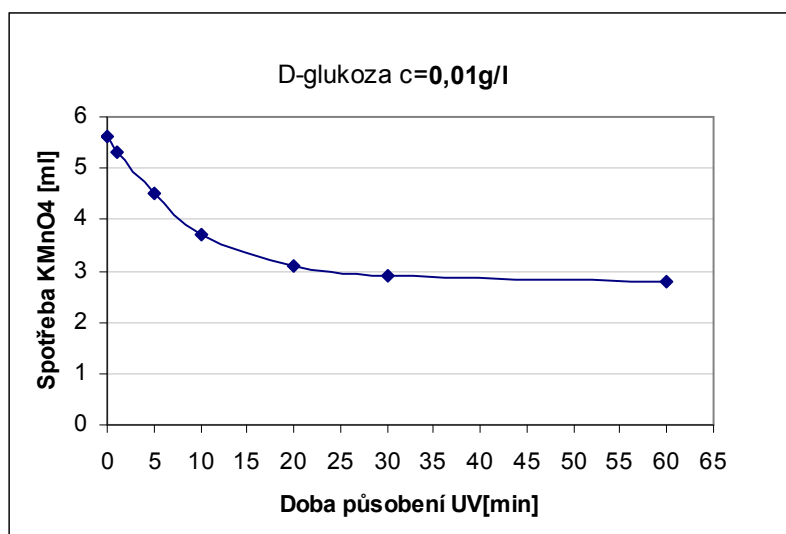
D-glukoza byla připravena v různých koncentracích a v různých časových intervalech působení UV lampy.

Tabulka 7 Spotřeba  $\text{KMnO}_4$  při titraci v závislosti na času ozařování:

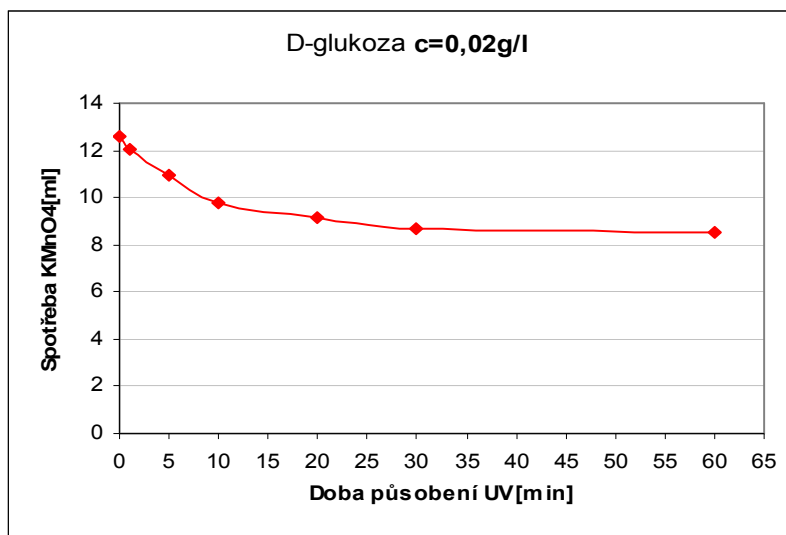
<b>Spotřeba <math>\text{KMnO}_4</math> [ml]</b>			
<b>Doba ozařování [min]</b>	<b>koncentrace D-glukózy [g/l]</b>		
	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,031</b>
0	5,6	12,6	16,9
1	5,3	12,0	16,6
5	4,5	10,9	14,9
10	3,7	9,7	14,2
20	3,1	9,1	13,3
30	2,9	8,6	13,1
60	2,8	8,5	12,7

Spotřeba slepého vzorku  $V_S=1,45 \text{ ml}$

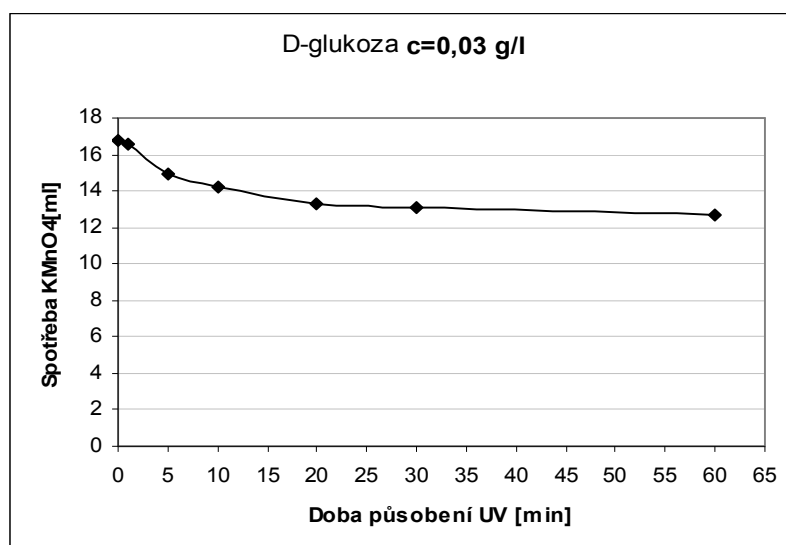
Graf 1 Závislost spotřeby  $\text{KMnO}_4$  na době ozáření:



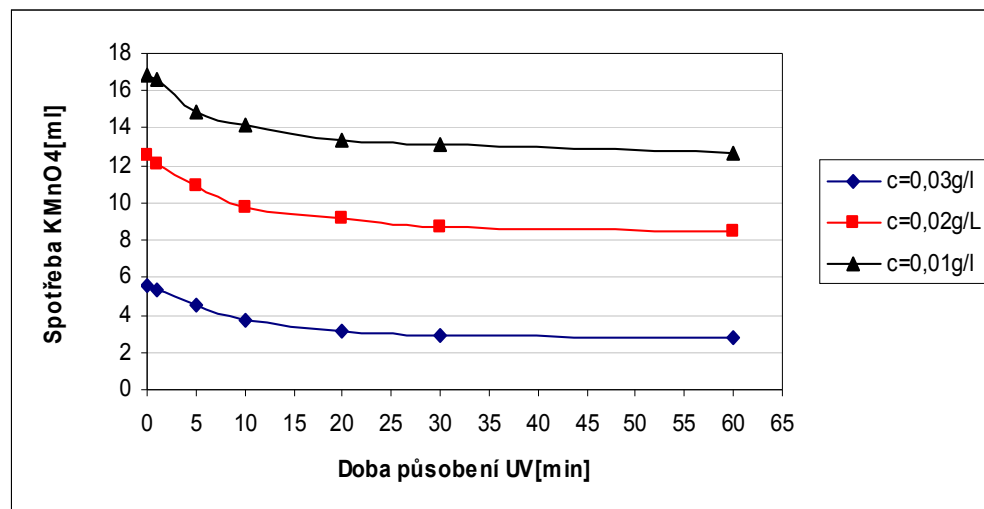
Graf 2 Závislost spotřeby  $\text{KMnO}_4$  při dvojnásobné koncentraci D-glukózy



Graf 3 Závislost spotřeby  $\text{KMnO}_4$  při trojnásobné koncentraci D-glukózy



Graf 4 Spotřeby  $\text{KMnO}_4$  v závislosti na době působení UV



Na základě vztahu (1) bylo vypočítáno množství organických látek na před a po ozařování UV lampou.

$$\text{CHSK}_{\text{Mn}} = \frac{(V_c - V_s) \cdot f \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot A_0 \cdot 10^3}{V_0} \quad (1)$$

kde CHSK je chemická spotřeba kyslíku vzorku vody [mg/l]

$V_c$  je objem odměrného roztoku manganistanu draselného, spotřebovaný při titraci pro stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  vzorku [ml],

$V_s$  je objem odměrného roztoku manganistanu draselného, spotřebovaný při titraci pro slepé stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  [ml],

$V_0$  objem vzorku, použitý pro stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ,

$f$  je titrační přepočítávací faktor,  $f=5/2$ ;

$c(\text{KMnO}_4)$  je látková koncentrace odměrného roztoku manganistanu draselného [mol/l],  $c(\text{KMnO}_4)=0,002$  mol/l;

$A_0$  je atomární hmotnost kyslíku [g/mol],  $A_0=16$  g/mol.

K nejvýraznějšímu poklesu spotřeby manganistanu draselného došlo po 20 minutách. V následujících časech ozařování nedošlo k výraznějším spotřebám.

Tabulka 8 Množství organických látek před a po 20 min působení UV lampy

Množství organických látek [mg/l]			
c [g/l]	0 min UV	20 min UV	% úbytek MOL
0,01	6,64	2,64	60,24
0,02	17,84	12,24	31,39
0,03	24,56	12,24	50,16

MOL=množství organických látek

Vyhodnocení:

Tato metoda je vhodná jako důkaz fotokatalýzy. Je však velmi citlivá na dodržení podmínek zpracování. Stačí jen malá nepřesnost a výsledky neodpovídají teoretickému předpokladu. Podmínky, při kterých se pracuje s touto metodou musí odpovídat podmínkám laboratoří analytické chemie

### 4.3 TESTOVÁNÍ KONCENTRACE D-GLUKÓZY JODOMETRICKY

Pro zpětné stanovení obsahu cukru ve vzorku byla uplatněná jodometrická metoda.

Pro samotné testování bylo použito 10 ml roztoku D-glukosy o  $c=0,01\text{g/l}$ , k roztoku bylo přidáno 10 ml Fehlingova roztoku I a 10 ml Fehlingova roztoku II, směs doplněná vodou na objem 50 ml.

Roztok byl uveden k varu a povařen za teploty varu 2 min. Ihned po skončení varu bylo přidáno 3g práškového jodidu draselného a po jeho rozpuštění 10 ml roztoku kyseliny sírové ( 20%).

Uvolněný jód byl titrován odměrným roztokem 0,1 M thiosíranu sodného. Před koncem titrace , kdy hnědá barva začala přecházet do žlutohnědé , byl přidán škrobový maz a roztok byl dotitrován až do vymizení modrého zabarvení do krémově žluté barvy.

Příprava *Fehling I*:

69,28 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + pár kapek  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do 1000 ml vody



*Fehling II :*

140 g NaOH + 350g vinanu sodnodraselného do 1000 ml vody

Výsledky:

Stanovení bylo provedeno i pro slepý vzorek. Na základě rozdílů spotřeb thiosíranu sodného byla výsledku přiřazena tabulková hodnota

$V_0$  .....objem spotřeby  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  slepého vzorku = 19,7 ml

$V_1$ ..... objem spotřeby  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zkoumaného vzorku = 21,1 ml

$V = V_1 - V_0 = 1,4$  ml

Rozdílu objemů byla přiřazena tabulková hodnota, hodnotě 1,4 odpovídá 6,3 mg/l organických látek

Tabulka 9 Množství cukru v roztoku

Objem roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ( $c=0,1$ mol/dm <sup>3</sup> ) v ml	Glukóza
1	3,2
2	6,3
3	9,4
4	12,6
5	15,9
6	19,2
7	22,4
8	25,6
9	28,9
10	32,3
11	35,7
12	39
13	42,4
14	45,8
15	49,3
16	52,8
17	56,3
18	59,8
19	63,3
20	66,9
21	70,7
22	74,5
23	78,5
24	82,6
25	86,6

[19, 20, 23]

Vyhodnocení:

Množství organických látek zjištěné jodometrickou metodou téměř odpovídá množství organických látek ve vzorku stanovené metodou CHSK. Malá odchylka může být způsobena přítomností dalších organických látek ve vodě, které nelze stanovit těmito metodami, nebo může být způsobena nepřesností měření.

#### 4.4 APLIKACE METODY CHSK NA TEXTILNÍ MATERIÁL

Metoda CHSK byla testována na vzorku textilního materiálu. Vzorek polyakrylonitrilu vážil 0,3 g, byl na něj aplikován  $\text{TiO}_2$  ve formě sol-gelu – Precheza. Velikost nanočástic  $\text{TiO}_2$  byla 10 nm.

Aplikace  $\text{TiO}_2$  – vzorek byl ponechán v lázni obsahující 1ml sol-gelu a 29 ml vody po dobu 10 min. Následoval trojnásobný oplach ve 150 ml vody. Vzorek se nechal odležet.

K CHSK bylo použito 50 ml D-glukózy, do roztoku byl vložen vzorek PAN s částicemi  $\text{TiO}_2$ . Následovalo 30 min působení UV lampou. Množství organických látek bylo zjištěno na základě uvedeného postupu. [20,21]

Výsledky:

Tabulka 10 Spotřeba  $\text{KMnO}_4$  při titraci u vzorku PAN

	Spotřeba $\text{KMnO}_4$ [ml]
Slepý vzorek	5 , 1,5, 0,2
PAN	6,9
PAN+ $\text{TiO}_2$	5,5

Vyhodnocení:

Při testování CHSK na vzorku textilního materiálu se nepodařilo stabilizovat spotřebu manganistanu draselného u slepého vzorku. S tímto výsledkem souvisí reprodukovatelnost všech výsledků. Nejpravděpodobnější příčinou tohoto problému může být kontaminace destilované vody vlivem laboratorní techniky nebo podmínek testování.

## 5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce byl vývoj metodiky pro testování fotokatalytického účinku. Testování započalo na roztoku kyselého barviva, následoval vývoj nové metody Chemické spotřeby kyslíku.

Metodika testování roztoku kyselého barviva byla soustředěna na dostatečnou separaci částic oxidu titaničitého. Nedostatečné oddělení vrstvy fotokatalyzátoru způsobovalo chyby a nepřesnosti měření. Sledovaným kritériem u všech testů bylo procento degradace, které se počítalo ze změny absorbance. Byla sledována rychlost degradace, vliv doby působení UV záření a koncentrace zkoumaných roztoků.

Na základě dosažených výsledků je za nejlepší separaci částic označena metoda, kdy dochází k separaci na základě kombinace dvou metod, nejprve dochází k oddělení částic vlivem UV homogenizátoru, následuje filtrace přes fritu s vývěvou, kde je použit filtr ze skleněných vláken. Nezbytnou součástí testovaných roztoků je přídavek sody, který výrazně ovlivňuje separaci částic.

Bylo prokázáno, že metoda je vhodná pro testování fotokatalytického jevu.

V dalším testování byla testována metoda Chemické spotřeby kyslíku, která je založena na stanovení množství organických látek ve zkoušeném vzorku.

Testování bylo prováděno na roztoku D-glukózy. Všechny testy probíhaly na Petriho misce, kde vlivem magnetického míchadla nedocházelo k sedimentaci částic oxidu titaničitého. Dostatečné rozptýlení částic fotokatalyzátoru v roztoku D-glukózy zajistil UV homogenizátor.

Sledovacím kritériem bylo stanovení množství organických látek před a po působení UV záření, které se vypočítalo ze spotřeb titrace manganistanem draselným, koncentrace roztoků a různá doba působení UV záření.

Na základě dosažených výsledků byla označena doba působení UV záření dvaceti minut za dostačující, jelikož po překročení tohoto času už nedocházelo k výraznějšímu poklesu organických látek.

Při aplikaci této metody na textilní materiál nebylo bohužel dosaženo příznivých výsledků. Výsledky byly pravděpodobně ovlivněny kontaminací destilované vody.

Nevýhoda této metody spočívá v nedodržení stanovených podmínek, i malá nepřesnost má vliv na konečný výsledek. Podmínky testování musí odpovídat podmínkám laboratoře analytické chemie.

Naopak výhoda této metody spočívá v tom, že zkoumaný roztok nemusíme filtrovat. Přítomnost částic oxidu titaničitého při titraci nevadí.

Při naprostém dodržení testovacích podmínek je metoda vhodná pro testování fotokatalytického jevu.

Fotokatalytické reakce mají velkou budoucnost díky jejich vysoké účinnosti a snadné dostupnosti potřebné energie. Jejich největší přínos by mohl být v ekologii, při čištění vod či vzduchu, ale i ve všech oblastech lidského života. Výzkum již pokročil a díky nadopování oxidu titaničitého atomy dusíku lze k fotokatalytickým reakcím využít i viditelnou oblast světelného záření jako zdroje energie. Široké využití fotokatalytických reakcí by mohlo lidem přinést kvalitnější život na Zemi.

## 6 LITERATURA:

- [1] Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T.: *TiO<sub>2</sub> fotokatalýza základy a aplikace*. Silikátový svaz, 2002.
- [2] Cao, G.: *Nanostructures and Nanomaterials*. Imperial College Press, 2004.
- [3] Dostupné z <http://titan-dioxide.navajo.cz/>
- [4] Dostupné z <http://www.titaniumart.com/photocatalysis-ti02.html>
- [5] Dostupné z <http://automatizace.hw.cz/zajimavost-material-temer-na-ysechno-tio2> [cit. 2009-21-04]
- [6] Dostupné z <http://www.nl-ind.com/khome.nsf/383AD6EE9A554523852569070068954C/166081EB14EAF428525690E004E6662?OpenDocument>
- [7] Dostupné z [http://www.marketingovenoviny.cz/index.php3?Action=View&ARTICLE\\_ID=5167](http://www.marketingovenoviny.cz/index.php3?Action=View&ARTICLE_ID=5167) [cit. 2007-10-05]
- [8] Dostupné z <http://scienceworld.cz/ekonomika/nanopovrchove-inzenyrstvi-s-oxidem-titanicitym-2053> [cit. 2004-03-12]
- [9] Dostupné z <http://www.tio2conference.com/>
- [10] Dostupné z <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1179>
- [11] Dostupné z <http://www.stavebnictvi3000.cz/clanky/rako-as-predstavila-novou-technologie-hydrotect/> [cit. 2001-24-08]
- [12] Dostupné z <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>
- [13] Obrázky dostupné z <http://cs.wikipedia.org/>
- [14] Bezpečnostní list Egacidová oranž II. [cit. 2008-02-10], dostupné z [www.synthesia.cz](http://www.synthesia.cz)
- [15] Borodkin, V. F.: *Chemie organických barviv*. Praha : SNTL, 1987.
- [16] Kryštůfek, J., Wiener, J.: *Barvení textilií I*. Skriptum TU Liberec, 2008.

- [17] Klikorka, J., Hájek, B., Votinský, J.: *Obecná a anorganická chemie*. Praha : ALFA, 1989.
- [18] Machaňová, D., Prášil, M.: *Ekologické aspekty textilních procesů*. Skriptum TU Liberec, 2005.
- [19] Vohlídal, J., Štulík, K., Julák, A.: *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha : Grada, 1999.
- [20] Machaňová, D., Prášil, M., Kryštůfek, J.: *Textilní chemie : Návod na cvičení*. Skriptum TU Liberec, 2008.
- [21] Wiener, J., Průšová, M., Kryštůfek, J.: *Chemicko-textilní rozbor*. TU Skriptum TU Liberec, 2008.
- [22] Chemické vzorce a rovnice kresleny v programu ACD/ChemSketch 10.0, který je ve formě demo verze volně a zdarma stažitelný na <http://www.slunecnice.cz/sw/acd-chemsketch/>
- [23] Felix, V. : *Chemicko-technické textilní rozbor*. 1. svazek, Praha : Průmyslové nakladatelství, 1951.

## Seznam obrázků:

- Obrázek 39 Průběh fotokatalýzy
- Obrázek 40 Keramické a dlažební prvky RAKO HYDROTECT
- Obrázek 41 Superhydrofilní povlak  $\text{TiO}_2$  na zrcadle
- Obrázek 42 A superhydrofilně upravený betonový panel, B normální betonový panel
- Obrázek 43 Zpětné zrcátko se superhydrofilní úpravou  $\text{TiO}_2$ , které zůstává stále jasné i za deště
- Obrázek 44 Filtrační elementy pro čističky vzduchu obsahující  $\text{TiO}_2$
- Obrázek 45 Kuličky potažené  $\text{TiO}_2$  k čištění vody
- Obrázek 46 Samočistící textilie Mincor TX TT společnosti Basf
- Obrázek 47 rutil
- Obrázek 48 anatas
- Obrázek 49 brookit
- Obrázek 50 Nejdůležitější místa těžby surovin pro výrobu  $\text{TiO}_2$
- Obrázek 51 Využití  $\text{TiO}_2$  v kosmetice
- Obrázek 52  $\text{TiO}_2$  ve formě pigmentu na sanitární technice
- Obrázek 53 tenká vrstva  $\text{TiO}_2$  na slunečních brýlích
- Obrázek 54 Degussa P25
- Obrázek 55 Vznik kyseliny dusité
- Obrázek 56 Diazotace primárního aromatického amin
- Obrázek 57: Rozpouštění  $\beta$  naftolu pomocí hydroxidu sodného
- Obrázek 58: Kopulace za vzniku nerozpustného azového barviva
- Obrázek 59: Egacidová oranž II
- Obrázek 60 Sacharóza
- Obrázek 61 D-glukóza
- Obrázek 62 Uhličitan sodný
- Obrázek 63 Manganistan draselný
- Obrázek 64 Kyselina sírová
- Obrázek 65 Kyselina šťavelová
- Obrázek 66  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Obrázek 67 Thiosíran sodný
- Obrázek 68 UV lampa
- Obrázek 69 Magnetické míchadlo
- Obrázek 70 Ultrazvuková lázeň
- Obrázek 71 Ultrazvukový homogenizátor
- Obrázek 72 Spektrofotometr
- Obrázek 73 Analytické váhy
- Obrázek 74 Odstředivací zařízení
- Obrázek 75 Uspořádání pokusů
- Obrázek 76 Průběh filtrace na fritě pomocí vývěvy



## **Seznam tabulek:**

Tabulka 11 Absorbance Egacidové oranže II

Tabulka 12 Absorbance roztoku barviva s odstředěných částic  $\text{TiO}_2$

Tabulka 13 Absorbance roztoku barviva přefiltrovaných částic  $\text{TiO}_2$

Tabulka 14 Absorbance roztoku barviva kombinací odstředění a filtrování

Tabulka 15 Vliv alkálie a kyselin na absorbanci roztoku barviva

Tabulka 16 Spotřeba  $\text{KMnO}_4$  roztoku sacharózy

Tabulka 17 Spotřeba  $\text{KMnO}_4$  při titraci v závislosti na času ozařování

Tabulka 18 Množství organických látek před a po 20 min působení UV lampy

Tabulka 19 Množství cukru v roztoku

Tabulka 20 Spotřeba  $\text{KMnO}_4$  při titraci u vzorku PAN

## **Seznam grafů:**

Graf 5 Závislost spotřeby  $\text{KMnO}_4$  na době ozařování:

Graf 6 Závislost spotřeby  $\text{KMnO}_4$  při dvojnásobné koncentraci D-glukózy

Graf 7 Závislost spotřeby  $\text{KMnO}_4$  při trojnásobné koncentraci D-glukózy

Graf 8 Spotřeby  $\text{KMnO}_4$  v závislosti na době působení UV