

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

FOTOCHEMICKÁ DEGRADACE AZOBARVIV

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

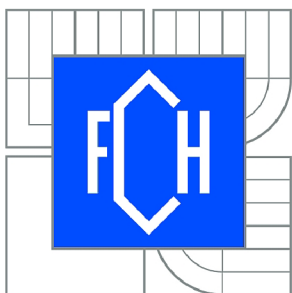
Bc. IVANA UHROVÁ

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

## FOTOCHEMICKÁ DEGRADACE AZOBARVIV

PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF AZO-DYES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. IVANA UHROVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MICHAL VESELÝ, CSc.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0861/2014</b>	Akademický rok: <b>2014/2015</b>
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	<b>Bc. Ivana Uhrová</b>	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	<b>doc. Ing. Michal Veselý, CSc.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Fotochemická degradace azobarviv

### Zadání diplomové práce:

1. Prostudujete relevantní literární zdroje a sestavte rešerši na téma hodnocení fotokatalytické aktivity tenkých vrstev oxidu titaničitého.
2. Prostudujete relevantní literární zdroje a sestavte rešerši na téma fotolýza a fotokatalytická degradace azobarviv.
3. Prostudujte kinetiku blednutí vybraných azobarviv v polymerní vrstvě i v přítomnosti fotokatalyzátoru.

### Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Ivana Uhrová  
Student(ka)

-----  
doc. Ing. Michal Veselý, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce popisuje monitoring fotokatalytické aktivity tenkých vrstev oxidu titaničitého a fotokatalytickou degradaci azobarviv, která byla následně i experimentálně prozkoumána v tenké vrstvě polymerní matrice. Z rychlosti blednutí azobarviv působením UV a VIS záření bylo vybráno vhodné barvivo pro konstrukci barevného optického senzoru pro UV záření. Rychlost blednutí senzoru byla ovlivněna přidavkem dalšího barviva do kompozice a také koncentrací fotokatalyzátoru, polymeru a kalibračních činidel. V závěru práce byl proveden test reciprocity připravených kompozic.

Klíčová slova: fotokatalýza, oxid titaničitý, degradace azobarviv, UV senzor

## **ABSTRACT**

The diploma thesis describes monitoring of photocatalytic activity of titanium dioxide thin films and photocatalytic degradation of azo dyes, the degradation was also experimentally researched in thin film with polymer matrix. Suitable dye for construction of optical sensor for UV light was chosen from the rate of the azo dyes fading by UV and VIS light. The bleaching rate of the sensors was influenced by addition of another dye into the composition and also by concentration of photocatalyst, polymer and calibration agents. At the end of this thesis, the reciprocity test of prepared compositions was made.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, degradation of azo dyes, UV sensor

UHROVÁ, I. *Fotochemická degradace azobarviv*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 78 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis diplomanta

### *Poděkování:*

*Tímto děkuji doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. za jeho trpělivost, čas, vstřícnost, připomínky a cenné rady při vedení mé diplomové práce. Také děkuji Andree Třešňákové za výbornou spolupráci a celému kolektivu fotochemické laboratoře za jejich ochotu a pomoc v případě potřeby.*

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY.....</b>	<b>8</b>
2.1	Heterogenní fotokatalýza.....	8
2.1.1	Princip fotokatalýzy.....	8
2.1.2	Vliv přítomnosti vody.....	9
2.1.3	Fyzikální parametry ovlivňující fotoaktivitu.....	9
2.1.4	Langmuir–Hinshelwoodův mechanismus.....	10
2.2	Oxid titaničitý.....	11
2.3	Hodnocení fotokatalytické aktivity TiO <sub>2</sub> .....	12
2.3.1	Standardní metody hodnocení fotokatalytické účinnosti.....	12
2.3.2	Metody rychlého posouzení fotokatalytické aktivity TiO <sub>2</sub> .....	18
2.4	Dozimetr záření.....	21
2.5	Fotolýza a fotokatalytická degradace azobarviv.....	22
2.5.1	Fotokatalytická degradace.....	24
2.5.2	Faktory ovlivňující fotokatalytickou degradaci.....	25
2.5.3	Vyhodnocení meziproductů degradace.....	26
2.5.4	Analýza produktů degradace.....	28
2.5.5	Mechanismus degradace azobarviv.....	28
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>37</b>
3.1	Chemikálie, zařízení a software.....	37
3.1.1	Chemikálie.....	37
3.1.2	Zařízení.....	37
3.1.3	Software.....	38
3.2	Příprava kompozic.....	38
3.3	Ozařování UV-A zářením.....	39
3.4	Ozařování VIS zářením.....	39
3.5	Ozařování v komoře pro sluneční simulace.....	40
3.6	Měření spekter.....	43
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>44</b>
4.1	Zpracování naměřených dat.....	44
4.2	Výběr vhodného barviva.....	44

4.3	Výběr vhodného poměru složek v kompozici.....	51
4.4	Změna barevného tónu kompozice s Acid Red 1.....	54
4.4.1	Přidání dalšího barviva.....	54
4.4.2	Snížení obsahu TiO <sub>2</sub> .....	60
4.5	Reciproční testy.....	63
4.5.1	Ozařování pod lampou se zářivkami Sylvania.....	64
4.5.2	Ozařování v Q-SUN.....	68
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>72</b>
<b>6</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....</b>	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....</b>	<b>77</b>

# 1 ÚVOD

Polovodičová fotokatalýza, která jako fotokatalyzátor využívá oxid titaničitý, je schopna za pomoci atmosférického kyslíku mineralizovat široké spektrum organických látek včetně pesticidů či karcinogenních látek. Mnoho komerčních produktů proto využívá této reakce k čištění vody i vzduchu tak, že na svém povrchu obsahují tenkou transparentní vrstvu  $\text{TiO}_2$ , která je aktivována pouze UV zářením obsaženém ve slunečním spektru. Protože takovýchto materiálů na trhu velmi rychle přibývá, je nutné zabývat se i rozvojem metod, které produkty s vrstvou fotokatalyzátoru standardizují, aby bylo možné porovnávat je navzájem mezi sebou. Pro běžné spotřebitele ale mají význam spíše testy, které rychle a jasně prokazují fotokatalytický účinek materiálu i nezaškolené osobě.

Zmíněným mechanismus je schopen také degradovat barviva, čehož se využívá při konstrukci optických senzorů neboli dozimetřů. Tyto výrobky se působením daného typu záření odbarví a z míry vyblednutí dozimetru lze určit, jaká dávka záření byla na toto vyblednutí potřeba. Hlavní cíl využití takovýchto optických senzorů je pro ochranu zdraví při opalování, aby uživatel věděl, kdy dostal dostatečnou dávku UV záření, a dál se již nevystavoval slunečním paprskům, nebo při fototerapii, kdy by se dala stanovovat dávka záření přijatá pacientem jednoduchým odbarvením dozimetru. Pomocí UV optických senzorů je možné také zabránit předčasnému stárnutí stavebnických a konstrukčních materiálů, které jsou skladovány ve venkovním prostředí a jsou vystaveny slunečnímu záření, které je dlouhodobým působením může zničit. Tento systém lze dále také využít v muzeích a archiváliích pro ochranu exponátů, které by mohly být nenávratně poškozeny dopadajícím VIS zářením.



## 2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

### 2.1 Heterogenní fotokatalýza

Heterogenní fotokatalýza zahrnuje mnoho reakcí. Je možné do toho odvětví zařadit třeba celkovou nebo selektivní oxidaci, dehydrogenaci nebo reakce spojené s přenosem vodíku. Tyto rozdílné reakce mají společný směr uplatnění, a to buď v čištění vody, vzduchu, nebo degradaci chemických a biologických polutantů.<sup>1</sup>

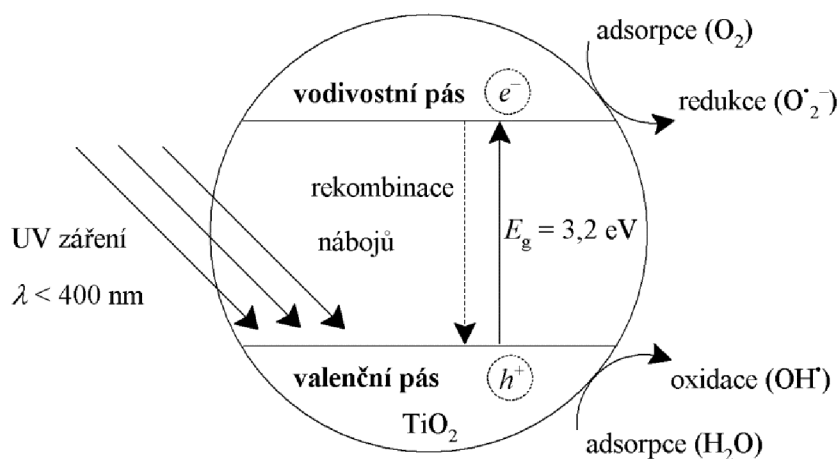
Heterogenní fotokatalýza sestává z pěti základních kroků:

- transport reaktantů v tekuté fázi k povrchu katalyzátoru,
- adsorpce reaktantů k tomuto povrchu,
- reakce v adsorbované části,
- desorpce konečného produktu,
- transport produktů do tekuté fáze.

Jediný rozdíl mezi heterogenní katalýzou a heterogenní fotokatalýzou spočívá ve druhém až čtvrtém kroku. Zde dochází u fotokatalýzy ještě k absorpci fotonů katalyzátorem, poté k vytvoření páru elektron-díra, který disocijuje na elektrony a pozitivně nabitě díry, a nakonec dochází k reakcím spojeným s přenosem elektronů, např. ionosorpce, vznik radikálů nebo povrchové reakce. Fotokatalyzátor je tedy aktivován absorpcí fotonů, zatímco katalyzátor bývá ve většině případů aktivován tepelně. Absorbované fotony musí mít energii rovnou nebo větší, než je energie zakázaného pásu ( $E_g$ ) použitého fotokatalyzátoru. Jako fotokatalyzátory se používají práškové polovodičové materiály, např. ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnS nebo CdS, dominantní postavení ale mají fotoaktivní polovodiče na bázi TiO<sub>2</sub>.<sup>2,3</sup>

#### 2.1.1 Princip fotokatalýzy

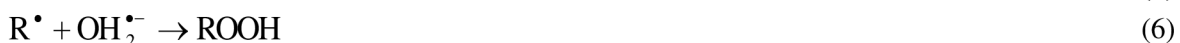
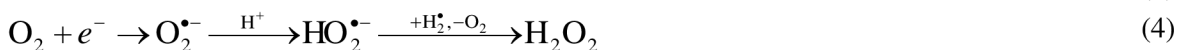
Jak již bylo zmíněno dříve, reakce tohoto typu je aktivována absorpcí fotonu, jehož energie musí být rovna nebo větší než  $E_g$  polovodiče, v případě oxidu titaničitého nabyvá tato veličina



Obr. 1 Schéma fotokatalýzy<sup>4</sup>

hodnoty 3,2 eV. Absorpce fotonu vede k oddělení náboje díky excitování elektronu  $e^-$  z valenčního pásu  $\text{TiO}_2$  do vodivostního pásu a ke vzniku kladně nabitě díry  $h^+$  ve valenčním pásu, viz Obr. 1.

Při reakci je ale nutné zabránit rekombinaci elektronu a díry v co největší míře, protože základní podstatou fotokatalýzy je redukce látky vybuzeným elektronem a oxidace jiné látky fotogenerovanou dírou. Elektrony ve vodivostním pásu mohou redukovat různé organické látky nebo mohou reagovat s elektronovými akceptory, např.  $\text{O}_2$ , které jsou adsorbovány na povrchu fotokatalyzátoru, za vzniku radikálu, např. superoxidového radikálu  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Fotogenerovaná díra může oxidovat organické molekuly na  $\text{R}^+$  nebo reagovat s  $\text{OH}^-$  či  $\text{H}_2\text{O}$  na  $\text{OH}^\bullet$ , které jsou spolu se superoxidovými radikály velmi reaktivní oxidační činidla. Tyto radikály jsou odpovědné za fotodegradaci organických substrátů jako jsou třeba barviva. Reakce, které se odehrávají na povrchu fotokatalyzátoru, jsou následující,  $h\nu$  je energie dopadajícího záření.<sup>3,7</sup>



### 2.1.2 Vliv přítomnosti vody

Aktivita oxidu titaničitého v oxidačních reakcích je podmíněna přítomností vody, resp. vzdušné vlhkosti. Bez přítomnosti vody, resp. vzdušné vlhkosti dojde k selektivní oxidaci látky, celková oxidace nastane ale jen v přítomnosti vody, resp. vzdušné vlhkosti.

Selektivní oxidace organických látek, jako jsou například alkoholy, alkany nebo substituované aromatické uhlovodíky, probíhá pomocí aktivovaného atomárního kyslíku  $\text{O}^*$ , produktem této reakce jsou obecně karbonylové sloučeniny. Zatímco celková oxidace je umožněna hydroxylovým radikálem  $\text{OH}^\bullet$ , což je druhé nejlepší oxidační činidlo po fluoru vznikající oxidací vody fotogenerovanými dírami. Organická látka je zde mineralizována a degradována na oxid uhličitý a vodu.

Pro životní prostředí je tedy lepší přítomnost vody, resp. vzdušné vlhkosti při oxidačních reakcích s  $\text{TiO}_2$ , aby mohla proběhnout celková oxidace organických látek za vzniku  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>2</sup>

### 2.1.3 Fyzikální parametry ovlivňující fotoaktivitu

Fotokatalytická aktivita  $\text{TiO}_2$ , posuzována vzhledem k rychlosti reakce, je ovlivňována pěti fyzikálními parametry:

1. Prvním z nich je hmotnost katalyzátoru  $m$ . Té je přímo úměrná rychlost reakce, ale pouze do doby než dojde k plné absorpci fotonů povrchem katalyzátoru, poté je rychlost reakce už konstantní. Rychlost reakce je tedy přímo úměrná počtu aktivních míst na povrchu katalyzátoru  $n_T$  podle rovnice (10), kde  $S_{\text{BET}}$  je specifický povrch a  $d_S$  je hustota míst na povrchu, jejíž maximální hodnota je  $5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . Cit.<sup>2,5</sup>

$$n_T = m \cdot S_{\text{BET}} \cdot d_S \quad (10)$$

2. Dalším parametrem je vlnová délka záření. Rychlost reakce je při vhodných vlnových délkách konstantní, ovšem prudce klesne při vlnových délkách záření, ve kterých už nedochází k absorpci fotonů, jelikož nemají dostatečnou energii na překonání zakázaného pásu polovodiče. Lze tak stanovit  $E_g$ .

3. Počáteční koncentrace nebo tlak reaktantů také významně ovlivňují rychlost fotokatalýzy. Tato závislost je charakterizována Langmuir–Hinshelwoodovým mechanismem, který bude dále podrobněji vysvětlen.

4. Čtvrtým kritériem ovlivňující rychlost fotokatalýzy je teplota. Adsorpce je spontánní exotermická reakce, nižší teploty adsorpci podporují, zatímco vyšší teploty zpomalují rychlost reakce.

5. Posledním parametrem, který má vliv na aktivitu  $\text{TiO}_2$ , je zářivý tok světelného zdroje. Rychlost fotokatalýzy lineárně roste s rostoucím zářivým tokem do doby, než dosáhne reakční rychlost svého maxima. Poté se reakční rychlost snižuje, protože dochází k rekombinaci páru elektron–díra. Tato reakce je exotermní, což má za následek pokles reakční rychlosti.<sup>2</sup>

#### 2.1.4 Langmuir–Hinshelwoodův mechanismus

Jak již bylo zmíněno výše, heterogenní katalýza se řídí podle Langmuir–Hinshelwoodova mechanismu. Tento teoretický popis předpokládá homogenní povrch, adsorpci odehrávající se pouze na specifických místech povrchu fotokatalyzátoru, spotřebu jen jedné molekuly adsorbované látky každým aktivním centrem, neinteragování sousední adsorbované molekuly či atomu, předpokládá také vznik pouze monomolekulární vrstvy při adsorpci a srovnatelnost adsorpční a desorpční rovnováhy s odpařováním se kapaliny. Mechanismus heterogenních fotokatalytických reakcí je tedy založen na reakci mezi molekulovými fragmenty a atomy adsorbovanými na povrchu fotokatalyzátoru. Z tohoto teoretického modelu plyne, že rychlost reakce  $r$  je pro bimolekulární reakci dvou látek podle rovnice (11) přímo úměrná součinu rychlostní konstanty  $k$  a stupni pokrytí povrchu katalyzátoru  $\theta_i$  jednotlivými složkami, které se účastní reakce, viz rovnice (12).  $K_i$  je adsorpční konstanta,  $X_i$  charakterizuje buď koncentraci nebo parciální tlak tekuté fáze. Dosazením do rovnice (11) se získá rovnice (13).

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad (11)$$

$$\theta_i = \frac{K_i \cdot X_i}{1 + K_i \cdot X_i} \quad (12)$$

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B = \frac{k \cdot K_A \cdot K_B \cdot X_A \cdot X_B}{(1 + K_A \cdot X_A) \cdot (1 + K_B \cdot X_B)} \quad (13)$$

Je nutné si uvědomit, že skutečná rychlostní konstanta  $k$  u reakcí katalyzovaných teplem je podle Arrheniovy teorie ovlivněna pouze jedním parametrem, kterým je teplota. Tato

závislost je patrná z rovnice (14), kde  $E_a$  je aktivační energie reakce,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je teplota.

$$k = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (14)$$

Podobně jako rychlostní konstanta se i adsorpční konstanta mění pouze s teplotou podle Van't Hoffova zákona, který je vyjádřen rovnicí (15),  $H_i$  je entalpie adsorpce reaktantu  $i$ .

$$K_i = (K_i)_0 \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_i}{R \cdot T}\right)} \quad (15)$$

U fotokatalytických reakcí závisí skutečná rychlostní konstanta na intenzitě dopadajícího světla, resp. zářivém toku. U těchto reakcí ve většině případů bývá jeden z reaktantů buď ve velkém přebytku nebo je jeho koncentrace, resp. tlak konstantní. Např. je konstantní tlak látky B, proto lze tuto hodnotu zahrnout do rychlostní konstanty a je tak získána zdánlivá rychlostní konstanta  $k'$  podle rovnice (16).

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B = k' \cdot \theta_A = \frac{k' \cdot K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A} \quad (16)$$

Existují dva limitní případy reakce. U prvního z nich je koncentrace reaktantu A tak vysoká, že jedničku ve jmenovateli lze zanedbat v porovnání s  $K_A \cdot C_A$ , a reakce se proto bude řídit podle kinetiky nultého řádu. Ve druhém případě je koncentrace reaktantu A tak nízká, že se tentokrát může zanedbat člen  $K_A \cdot C_A$  ve jmenovateli, čímž se dospěje k reakční kinetice prvního řádu.

Ve fotokatalýze je tudíž rychlostní konstanta nezávislá na teplotě, závisí pouze na intenzitě dopadajícího světla, resp. zářivém toku. Ovšem rychlostní konstanta pro reakci prvního řádu je závislá na teplotě, protože zahrnuje adsorpční konstantu  $K$ , která se mění s teplotou. Proto má teplota alespoň malý vliv na světlem aktivované reakce, jejichž aktivační energie se pohybuje okolo  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cit.<sup>4</sup>

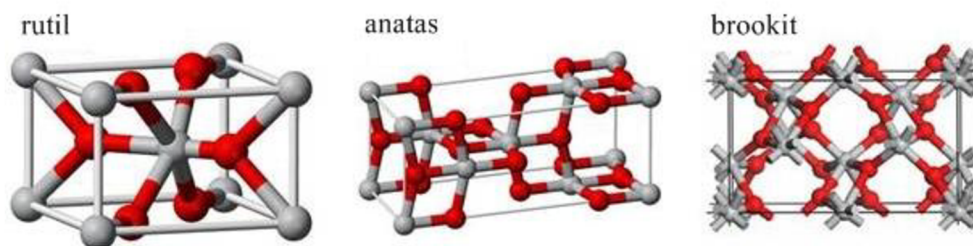
## 2.2 Oxid titaničitý

Z řady různých fotokatalyzátorů je  $\text{TiO}_2$  nejvíce studovaný a používaný díky své vysoké účinnosti katalyzovat reakce a nízké ceně. Je také netoxický, chemicky i biologicky inertní a fotostabilní. Jeho katalytická aktivita je dána především velikostí jeho částic, povrchovou plochou, schopností adsorbovat látky, distribucí pórů a krystalickou formou. Nachází se ve třech minerálních formách, kterými jsou anatas, rutil a brookit. Tyto tři zmíněné modifikace souvisí s fázovými tepelnými přeměnami, jejich krystalická struktura je znázorněna na Obr. 2.

Anatas má krystalickou strukturu a tetragonální systém uspořádání, bipyramidu. Je nejpoužívanější pro fotokatalýzu, protože je nejvíce fotokatalyticky aktivní. Vzhledem k jeho  $E_g = 3,2 \text{ eV}$  je to polovodič absorbující UV-A oblast spektra.<sup>3,7</sup>

Rutil má také tetragonální krystalickou hranolovitou strukturu ale prizmatické uspořádání. Nejvíce se používá v barvách jako bílý pigment, ale je také fotokatalyticky aktivní, hodnota jeho  $E_g$  je  $3,02 \text{ eV}$ . Je to nejstabilnější forma  $\text{TiO}_2$ .<sup>3,6,7</sup>

Brookit má ortorombickou krystalovou strukturu, v přírodě je to nejméně se vyskytující



**Obr. 2** Krystalické struktury oxidu titaničitého<sup>9</sup>

forma  $\text{TiO}_2$ , je také fotokatalycky aktivní, ale kvůli složité laboratorní přípravě nejsou jeho vlastnosti ještě zcela prozkoumány.<sup>10</sup>

Využití  $\text{TiO}_2$  je velmi různorodé, lze ho nalézt v produktech, jako jsou např. barvicí pigmenty, opalovací krémy, elektrochemické elektrody, kapacitátory, solární články nebo i zubní pasty.

Výhody fotokatalýzy za použití  $\text{TiO}_2$  spočívají v tom, že reakce probíhá při pokojové teplotě, nevznikají během ní žádné toxické meziprodukty a organické nečistoty jsou obvykle kompletně degradovány na minerální kyselinu, vodu a oxid uhličitý. Reakce probíhá na jakémkoliv povrchu, např. vlákna, sklo, anorganické materiály.<sup>7</sup>

## 2.3 Hodnocení fotokatalytické aktivity $\text{TiO}_2$

Polovodičová fotokatalýza s  $\text{TiO}_2$  je hojně se rozvíjející obor fotochemie, který má široké spektrum využití jako je například fotomineralizace těkavých a netěkavých organických látek, v menším rozsahu i anorganických, fotoindukovaná hydrofilita a fotosterilizace. Roste počet komerčně vyráběných produktů, které využívají těchto reakcí, řadí se sem samočisticí skla, betony, výrobky čistící vzduch a vodu nebo nemlžící se zrcadla, pro tyto účely se stále hledají a zdokonalují postupy pro monitoring a vyhodnocení fotokatalytické aktivity aktivních vrstev polovodičů.<sup>8</sup>

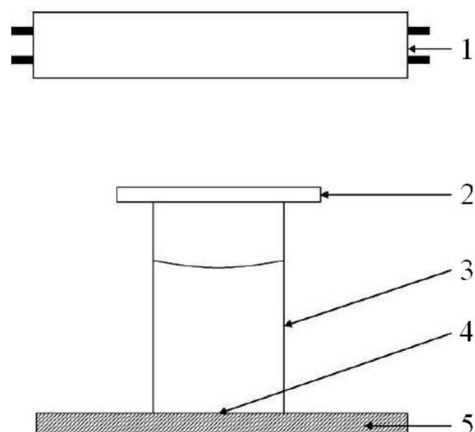
### 2.3.1 Standardní metody hodnocení fotokatalytické účinnosti

ISO normy byly vytvořeny pro standardizaci fotokatalytických materiálů, aby bylo možné porovnávat výrobky mezi sebou i z velmi vzdálených míst výroby či prodeje.<sup>8</sup>

#### 2.3.1.1 ISO 10678: 2010 – Určení fotokatalytické aktivity tuhých povrchů ve vodném roztoku degradací methylenové modři

Methylenová modř (MB) je oblíbeným testovacím barvivem simulujícím organický polutant v polovodičové fotokatalýze díky jednoduchosti vyhodnocování, jelikož je zapotřebí pouze UV/VIS spektrofotometr k měření rychlosti blednutí barviva.

Testování probíhá ve fotoreaktoru, jehož schéma je na Obr. 3. Nejprve je sklíčko s testovanou fotoaktivní vrstvou ozářeno UV-A zářením o intenzitě větší než  $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  po 24–72 hodin, plocha sklíčka je obvykle  $10 \text{ cm}^2$ . Poté je ke vzorku upevněn válec o průměru 3–4 cm, do kterého je nalito 35 ml roztoku methylenové modři o koncentraci



**Obr. 3** Schéma reaktoru pro testování fotokatalytické aktivity degradací methylenové modři: 1 - zdroj UV záření, 2 - skleněný poklop, 3 - skleněný válec, 4 - testovaná plocha, 5 - testovaný vzorek<sup>8</sup>

$2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a celý reaktor je ponechán 12 hodin ve tmě. Pokud poté klesne koncentrace roztoku pod  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , musí se předcházející krok zopakovat s čerstvým roztokem. Pokud koncentrace roztoku neklesne pod již zmíněnou hodnotu, přidá se k tomuto roztoku dalších 35 ml téhož roztoku a válec se přikryje skleněným poklopem propouštějící UV záření. Tento systém je ozařován UV-A zářením o intenzitě  $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  a roztok je každých 20 minut pravidelně míchán. Změna koncentrace roztoku methylenové modři v závislosti na čase ozařování je měřena spektrofotometricky, buď přímo, nebo odebráním části roztoku, která je pak vrácena zpět. Měřena je absorbance roztoku při 665 nm. Ozařování probíhá 3 hodiny, ale může být zastaveno i dříve, pokud se roztok odbarví. Teplota místnosti, ve které reakce probíhá, by měla být  $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Aktivita testované vrstvy se vyjadřuje fotonickou účinností  $\zeta$ , a proto se může také použít k porovnávání aktivit jiných vzorků. Spočte se podle rovnice (17), kde  $r_{\text{MB}^+}$  je rychlost odbarvování methylenové modři v jednotkách molekuly  $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $I_{\text{UV}}$  je intenzita UV-A ozáření v jednotkách fotony  $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

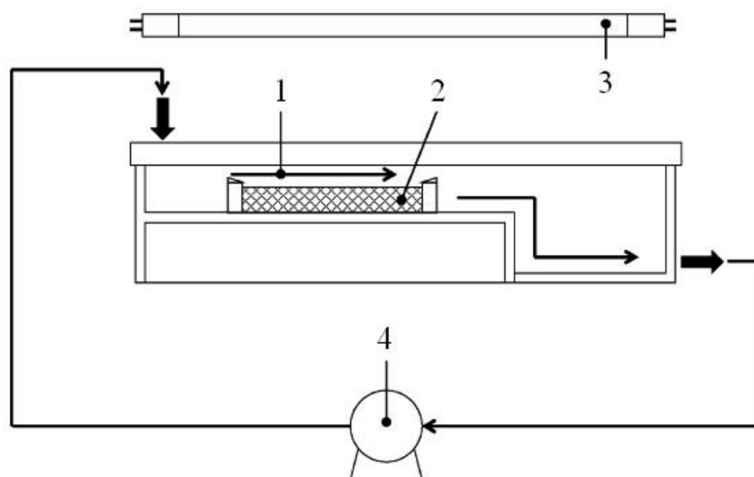
$$\zeta_{\text{MB}} = \frac{100 \cdot r_{\text{MB}^+}}{I_{\text{UV}}} \quad (17)$$

Tato ISO norma předpokládá vysokou čistotu použitého barviva s molárním absorpčním koeficientem  $7,4 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  při 664–665 nm. Tento test je definován fotonickou účinností, pokud je  $\zeta < 0,1 \%$ , tak fotokatalytický film je málo aktivní.<sup>8,11</sup>

### 2.3.1.2 ISO 10676: 2010 – Testovací metoda pro účinnost čištění vody polovodičovými fotokatalytickými materiály měřením schopnosti tvorby aktivního kyslíku

V tomto testu je hodnocena degradace dimethylsulfoxidu (DMSO) ve vodě vlivem UV záření. DMSO byl zvolen proto, že je to bezbarvé, vysoce hygroskopické, tepelně i chemicky stabilní organické rozpouštědlo, které se hojně používá jak v laboratořích tak v průmyslu. Reaguje velmi rychle s hydroxylovými radikály za vzniku sulfonové kyseliny, která je velmi rychle oxidována na methylsulfonovou kyselinu, a ta je nakonec oxidována na kyselinu sírovou.

Než je přistoupeno k samotnému testování, je nutné každý vzorek standardizovat UV-A zářením o intenzitě  $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  po dobu alespoň 5 hodin. Testování probíhá ve fotoreaktoru,



**Obr. 4** Schéma fotoreaktoru pro testování dimethylsulfoxidem: 1 - znečištěná cirkulující voda, 2 - testovaný vzorek, 3 - zdroj UV záření, 4 - peristaltická pumpa<sup>8</sup>

viz Obr. 4, ozařováním vzorku UV zářením o intenzitě  $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , plocha vzorku je opět  $10 \text{ cm}^2$ . Cirkulující voda, jejíž hladina je 5 mm nad vzorkem, obsahuje 0,001 % DMSO a je poháněna peristaltickou pumpou, aby DMSO byl rovnoměrně rozptýlen ve vodě. Koncentrace volného DMSO je monitorována iontovou nebo plynovou chromatografií po dobu 5 hodin, kdy je systém ozařován UV-A zářením. Vyhodnocována je závislost koncentrace neadsorbovaného DMSO na čase ozáření podle kinetiky prvního řádu, ze které lze vypočítat poločas rozpadu DMSO. Hodnota poločasu rozpadu je u této normy srovnávacím kritériem. Teplota místnosti, ve které testování probíhá, by měla být mezi 20–25 °C, pH roztoku by mělo být 5,5.<sup>8</sup>

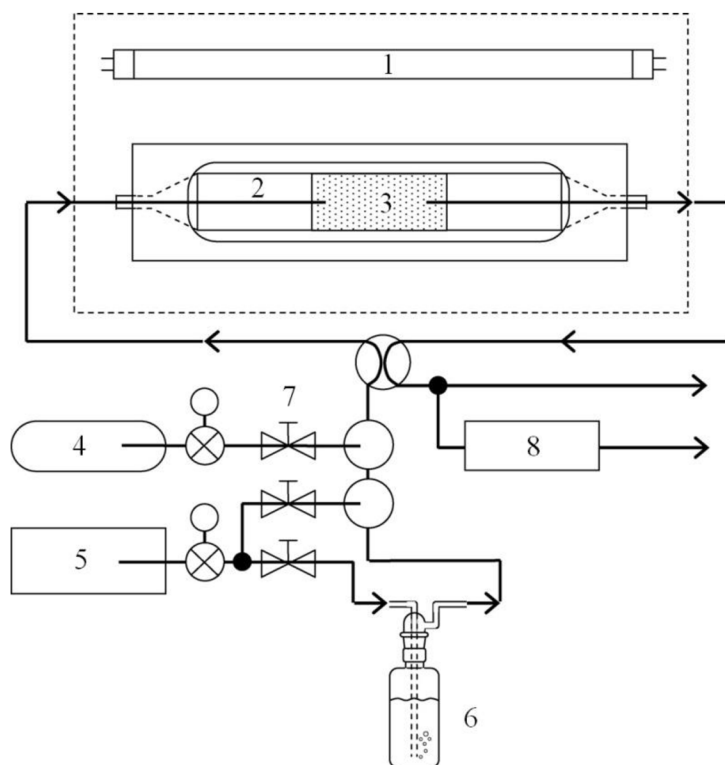
### 2.3.1.3 ISO 22197 – Testovací metody pro určení účinnosti čištění vzduchu polovodičovými fotokatalytickými materiály

V současné době jsou publikovány tři ISO normy pro čištění vzduchu, přičemž se každá věnuje jinému vzdušnému polutantu. Pro oxid dusnatý je to ISO 22197–1: 2007, acetaldehydu se věnuje norma ISO 222197–2: 2011 a pro toluen je to ISO 22197–3: 2011. Pro formaldehyd a methylmerkaptan jsou testy v publikačním stádiu.

Standardizace pro oxid dusnatý, acetaldehyd i pro toluen se provádí ve stejném reaktoru, jehož schéma je na Obr. 5. UV-A záření ozařuje testovaný vzorek obdélníkového tvaru o rozměrech  $5 \times 10 \text{ cm}$ , který bývá obvykle 5 mm tlustý. Záření prochází přes borosilikátové nebo křemenné sklo, které tvoří reaktor, v němž je vzdušný polutant míchán se vzduchem a je zvlhčován pomocí vody z Drechselovy láhve na 50% relativní vlhkost při 25 °C. Průtoková rychlost plynů je řízena ventily a proud plynů, který už prošel přes fotokatalytický aktivní povrch, je analyzován ve vhodném přístroji pro daný typ polutantu. Reaktor musí být sestaven z materiálu, který je inertní vůči jím proudícím vzdušným látkám a na který nemá vliv UV záření, může to být tedy nerezová ocel nebo třeba polytetrafluorethylen.

Před provedením testu musí být vzorek standardizován UV-A zářením, intenzita i čas se liší podle druhu polutantu. Pro oxid dusnatý je intenzita ozáření rovna  $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  a doba ozáření je minimálně 5 hodin, pro acetaldehyd a toluen je intenzita ozáření  $1,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

a vyšší po dobu 16–24 hodin. Po ozáření je vzorek ponořen do vody na 5 hodin a poté usušen při pokojové teplotě. Čistý a suchý vzorek je umístěn do reaktoru tak, aby jej dělilo 5 mm od krycího skla. 30 minut před zapnutím zdroje UV-A záření je reaktor spuštěn, aby se proud plynu ustálil. Koncentrace daného plynu se měří 30 minut při vypnutém zdroji UV záření, poté při zapnutém zdroji záření, jehož intenzita je  $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , poté se měří ještě i 30 minut po vypnutí zdroje záření.



**Obr. 5** Schéma reaktoru pro testování vzdušnými polutanty: 1 - zdroj UV záření, 2 - skleněné víko, 3 - testovaný vzorek, 4 - vybraný vzdušný polutant, 5 - vzduch, 6 - Drechselova láhev, 7 - ventily, 8 - analyzátor<sup>8</sup>

V Tab. 1 jsou uvedeny podmínky, které je nutné dodržet při testování fotokatalytické aktivity daného materiálu vzdušnými polutanty.<sup>8</sup>

**Tab. 1** Standardizační podmínky pro jednotlivé vzdušné polutanty<sup>8</sup>

parametr	oxid dusnatý	acetaldehyd	toluen
koncentrace	$1 \cdot 10^{-4} \text{ \%obj.}$	$5 \cdot 10^{-4} \text{ \%obj.}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ \%obj.}$
rychlost proudění	$3 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	$1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	$0,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
doba testování	5 h	3 h	3 h
celková navážka polutantu	40,2 $\mu\text{mol}$	40,2 $\mu\text{mol}$	4,02 $\mu\text{mol}$
analytická metoda	chemiluminiscence, iontová chromatografie	plynová chromatografie	plynová chromatografie



#### **2.3.1.4 ISO 27448: 2009 – Testovací metoda samočisticí účinnosti polovodičových fotokatalytických materiálů – měření kontaktního úhlu vody**

V tomto testu se posuzuje kontaktní úhel vody, který se mění díky degradaci organických nečistot na polovodičovém fotoaktivním substrátu po ozáření UV zářením. Díky UV ozáření se na polovodičovém povrchu generují reaktivní hydroxylové a superoxidové radikály. Tyto částice mají vysokou oxidační schopnost, atakují molekuly organických nečistot a degradují je až na oxid uhličitý a vodu. V tomto testu jsou organické nečistoty modelovány tenkou vrstvou kyseliny olejové nebo stearové (SA). Proces degradace je sledován pomocí měření úhlu smáčení vody. Na neexponovaném povrchu s modelovou mastnou kyselinou je úhel smáčení vody vysoký a při ozařování se snižuje až k úrovni 5°, pokud tedy klesne kontaktní úhel vody pod 5° je testovaný povrch považován za fotokatalytický aktivní.

Nejdříve se testovaný vzorek, jehož plocha by měla být 10 cm<sup>2</sup>, musí ozářit UV-A zářením o intenzitě 2 mW · cm<sup>-2</sup> po dobu 24 h. Poté je aplikována kyselina olejová, resp. stearová, a to buď manuálně, nebo namáčením. Pokud se kyselina olejová, resp. stearová, nanáší manuálně, musí se nejdříve vzorek zvážit, pak se do středu vzorku nalije 200 µl dané kyseliny a rovnoměrně se rozetře pomocí netkané textilie tak, aby množství kyseliny bylo 20 µg · cm<sup>-2</sup>. Pokud je zvolena namáčecí metoda, tak je vzorek umístěn do 0,5% obj. roztoku kyseliny olejové v n-hexanu a poté je sušen při 70 °C 15 minut. Samotné měření kontaktního úhlu se provádí na kapkách vody, nemají ale specifikovaný přesný objem. Každý vzorek je změřen na pěti různých místech před a při zapnutém UV záření. Pro vzorky, které byly připraveny manuální aplikací kyseliny, je doporučená intenzita ozáření 2 mW · cm<sup>-2</sup>, pro druhý typ přípravy vzorku je doporučená intenzita UV záření 1 mW · cm<sup>-2</sup>. Test by měl být proveden 5× na pěti identických vzorcích.<sup>8,12</sup>

#### **2.3.1.5 ISO 27447: 2009 – Testovací metoda pro určení antibakteriální aktivity polovodičových fotokatalytických materiálů**

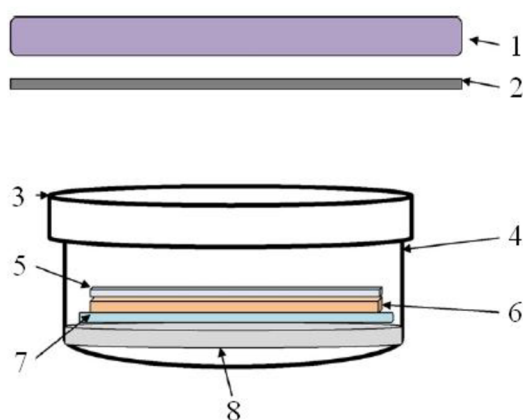
Tato ISO norma se zaměřuje na testování antimikrobiální aktivity fotokatalytických keramických materiálů, které se připravují buď ovrstvováním nebo smícháním s fotokatalyzátorem. Jsou to hlavně konstrukční materiály, jako desky nebo textilie, touto normou se netestují pudry, granule nebo porézní fotokatalytické materiály. Pro aplikace samočisticích a samodesinfekčních povrchů je totiž potřebné znát úroveň jejich antimikrobiální aktivity, a to nejen při vývoji uvedených materiálů, ale také pro porovnání antimikrobiální aktivity nabízených produktů. Princip testování spočívá v reaktivních kyslíkatých radikálech vznikajících na UV ozářených polovodičových vrstvách. Tyto radikály útočí na vnější buněčnou membránu buňky, tím dojde k jejímu porušení a uvolnění cesty radikálům dovnitř buňky. Poškození vnitřních membrán vede ke smrti buňky.

Tento test má dva způsoby standardizace lišící se testovaným materiálem. První způsob je filmová adhezni metoda, která je určena pro rovné, pevné materiály s fotokatalytickým povrchem. Pro toto testování jsou doporučeny dva druhy bakterií, a to *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli*. Druhý způsob testování se nazývá skleněná adhezni metoda a je určena pro látkové či plátňové materiály s fotokatalytickými antibakteriálními vlastnostmi. Dupo-

ručenými druhy bakterií pro toto testování jsou *Staphylococcus aureus* a *Klebsiella pneumoniae*.

Každý způsob má specifickou přípravu bakterií. U filmové adhezni metody je mateřský kmen buněk naočkován na šikmý agar, kde bakterie inkubují při 37 °C po dobu 16–24 hodin. Poté jsou bakterie přeneseny na nový šikmý agar, kde opět inkubují 16–24 hodin. Malé množství bakterií se pak převede platinovým očkem na zředěnou formu, kterou je suspenze. Množství bakterií je určováno pomocí optického mikroskopu nebo absorpční metodou, která se běžně využívá pro určení koncentrace bakterií v disperzi. Bakteriální suspenze je naředěna tak, aby počet buněk v mililitru suspenze byl  $6,7 \cdot 10^5$ – $2,6 \cdot 10^6$ , poté může být bakteriální suspenze nanášena na fotokatalytický povrch. Pro skleněnou adhezni metodu jsou bakterie naočkovány na živnou půdu agaru na 24–48 hodin, poté je 20 ml odebráno do 100ml Erlenmayerovy baňky, kde jsou bakterie promíchávány 110× za minutu, bakterie tady inkubují po dobu 18–24 hodin. Potom 0,4 ml bakteriální suspenze o koncentraci  $1 \cdot 10^8$ – $2 \cdot 10^8$  buněk  $\cdot$  ml<sup>-1</sup> je užito pro naočkování 20 ml roztoku živné půdy ve 100ml Erlenmayerově baňce, kde suspenze inkubuje za současného promíchávání tak, aby bylo dosaženo koncentrace  $1 \cdot 10^7$  buněk  $\cdot$  ml<sup>-1</sup>. Tato suspenze je poté zředěna na koncentraci  $1 \cdot 10^5$  buněk  $\cdot$  ml<sup>-1</sup> a je nanášena na testovaný fotokatalytický povrch.

U této standardizace se testovaný povrch neozařuje před provedením samotného testu, jako tomu bylo u ostatních standardizací, ale testovaný vzorek je ihned po naočkování bakteriální suspenze umístěn do fotoreaktoru, viz Obr. 6. Poklop tohoto fotoreaktoru musí propouštět 85 %



**Obr. 6** Schéma fotoreaktoru pro testování antibakteriální aktivity: 1 - zdroj UV záření, 2 - perforovaná kovová destička, 3 - skleněný poklop, 4 - Petriho miska, 5 - umělý nebo skleněný přilnavý film, 6 - testovaný vzorek s bakteriemi na povrchu, 7 - skleněná tyčinka nebo trubice ve tvaru písmene U, 8 - vlhký filtrační papír<sup>8</sup>

a víc UV-A záření o vlnové délce 340–380 nm, takový vzorek je umístěn na skleněnou tyčinku nebo trubici ve tvaru písmene U, která leží na vlhkém filtračním papíru (k suchému filtračnímu papíru je přikápnuto 4–6 ml destilované vody). Vzorek je přikryt skleněným poklopem pro zajištění vysoké hodnoty relativní vlhkosti v komoře a je ozářen BLB fluorescenční lampou, která má emisní maximum při 351 nm. Toto je jediná ISO norma, u které je stanoven pouze jeden druh zdroje UV záření.

Pro standardizaci je připraveno 9 vzorků bez fotokatalytické vrstvy a 6 vzorků s fotokatalytickou vrstvou. Testovaný vzorek má rozměry  $50 \times 50 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$  a tloušťku do 10 mm. Každý vzorek je umístěn do jedné Petriho misky a 60 minut sušen v čistém laboratorním prostředí.

U filmové adhezni metody je 0,15 ml bakteriální suspenze pipetováno na povrch vzorku, který je poté přikryt přilnavým filmem, aby se suspenze rovnoměrně rozprostřela na povrchu vzorku. Intenzita ozáření se řídí podle okolních podmínek, např. pokud je vzorek u okna, intenzita osvětlení je  $0,25 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , když je vzorek 1,5 metru od okna, tak odpovídající intenzita je  $0,1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Doba ozařování je 8 hodin. Tento pokus musí být proveden ještě jednou, ale vzorky se umísťují do místnosti bez přístupu světla na 8 hodin. Test je vyhodnocován podle hodnoty fotokatalytické antibakteriální aktivity  $\Delta R$ , která se vypočte podle vztahu (18), kde  $B_L$ , resp.  $B_D$ , je počet životoschopných bakterií na neaktivním ozářeném povrchu, resp. bez přístupu světla, a  $C_L$ , resp.  $C_D$ , je počet životoschopných bakterií na ozářeném fotokatalytickém povrchu, resp. bez přístupu světla.

$$\Delta R = \log\left(\frac{B_L}{C_L}\right) - \log\left(\frac{B_D}{C_D}\right) \quad (18)$$

U skleněné adhezni metody je standardizace i vyhodnocování stejné jako u filmové adhezni metody, ale je zde použito 0,2 ml bakteriální suspenze.<sup>8,13</sup>

### 2.3.2 Metody rychlého posouzení fotokatalytické aktivity $\text{TiO}_2$

Nutné je ovšem rozvíjet i metody, které slouží k rychlému posouzení fotokatalytické aktivity. Komerčně vyráběné fotokatalytické materiály obsahují jen tenkou vrstvu fotokatalyzátoru (obvykle kolem 15 nm), a proto je testování podle ISO norem časově velmi náročné a vyžaduje jak zaškolený personál tak i drahé laboratorní vybavení. Nejvíce se pro rychlé testování fotoaktivity využívají barevné indikátorové inkousty nanesené na fotokatalytický film. UV záření aktivuje fotokatalyzátor a dochází tak k rychlé a výrazné změně barvy použitého barviva a k jeho degradaci.<sup>14</sup>

#### 2.3.2.1 Testování resazurinovým inkoustem

Pro rychlé posouzení fotokatalytické aktivity tenkých filmů  $\text{TiO}_2$  se velmi často používá indikátorový inkoust s modrým redoxním barvivem resazurin (Rz). U tohoto testování je velkou výhodou, že degradace barviva probíhá redukčním mechanismem a tento proces je ireversibilní na rozdíl od testování pomocí kyseliny stearové nebo methylenovou modří, u kterých dochází k oxidaci, a proces je pomalý a vratný. Fotogenerované díry totiž reagují nevratně s donorem elektronů (např. glycerolem) a fotogenerované elektrony redukují molekulu barviva Rz difundující k povrchu fotokatalyzátoru na jeho formu růžové barvy resorufin (Rf). Rf je nakonec ještě redukován na jeho bezbarvou formu dihydroresorufin (HRf), který ale vlivem přítomnosti vzdušného kyslíku oxiduje zpátky na Rf v nepřítomnosti UV záření. Redukovat barvivo může také  $\alpha$ -hydroxyl radikál glycerolu, který vzniká oxidací molekuly glycerolu fotogenerovanými dírami, nebo hydroxy radikál, tyto radikály musí ale difundovat do vrstvy indikátorového inkoustu, aby k dané reakci došlo. Další výhodou tohoto

testování je to, že inkoust se dá lehce nanést na testovaný materiál, např. natisknutím, ovrstvením, sprejováním nebo pomocí pera naplněného indikátorovým inkoustem.

Při testování je nejdříve připraven indikátorový inkoust, který se skládá z vodného roztoku hydroxyethylcelulosity, glycerolu a resazurinu. Obvykle je nanesen na testovaný substrát rotačním litím a usušen v sušárně nebo na vzduchu. Vzorek je ozářen UV-A zářením a UV-VIS spektrometrem je zaznamenávána klesající absorbance v závislosti na čase ozáření. Nutné je provádět i testování inkoustu na substrátu bez fotokatalyticky aktivní vrstvy, aby byla vyloučena fotolýza barviva. U Rz bylo potvrzeno, že je stabilní pod UV-A zářením i při dlouhotrvajícím ozáření. Zatímco barva inkoustu se u vzorku s fotoaktivní vrstvou změní během pár minut ozařování z modré na růžovou a během několika hodin vzorek dokonce úplně vybledne. Barevná změna je také viditelně patrná. Tloušťka vrstvy nosného media glycerolu s hydroxyethylcelulosou je během experimentu konstantní, ale po ozařování trvajícím několik dní, je tato vrstva zničena, zatímco film  $\text{TiO}_2$  zůstává neporušen.

Rychlost redukce Rz roste s rostoucí koncentrací glycerolu v inkoustu, ale klesá se zvyšující se navázkou barviva. Je také ovlivněna množstvím vzdušné vlhkosti a kyslíku, čím je koncentrace těchto látek vyšší, tím je rychlost redukce Rz nižší. Rychlost blednutí indikátorového inkoustu koreluje s rychlostí degradace kyseliny stearové. Nejdříve se daný vzorek testuje pomocí kyseliny stearové, poté je vyčištěn a testován indikátorovým inkoustem. Spousta fotokatalytických povrchů je totiž testována degradací kyseliny stearové a díky korelaci těchto rychlostí lze aktivitu různých materiálů mezi sebou snadno porovnávat.<sup>14,15</sup>

Tuto reakci lze také vyhodnocovat pomocí plochého skeneru. Vhodný rozměr testovaného materiálu (asi  $10 \times 10$  cm) s vrstvou indikátorového inkoustu je rozdělen na síť menších políček. Po určitém intervalu ozáření vzorku UV-A zářením je umístěn do skeneru a jsou snímány RGB hodnoty, které jsou extrahovány pomocí RGB extraktoru. Množství RGB hodnot závisí na rozlišovací schopnosti skeneru, tyto hodnoty jsou pak průměrovány pro jednotlivá políčka. Změny RGB hodnot po daných časových intervalech jsou nepřímo úměrné změnám vlnových délek pozorovaných UV-VIS absorpční spektroskopii.<sup>16</sup>

### 2.3.2.2 Testování 2,6-dichlorindofenolovým inkoustem

Testování fotokatalytické aktivity  $\text{TiO}_2$  filmů se provádí také pomocí inkoustu obsahující modré redoxní barvivo 2,6-dichlorindofenol (DCIP) s absorpčním maximem při 600 nm. Tento inkoust obsahuje stejně jako Rz inkoust ještě glycerol a vodný roztok hydroxyethylcelulosity. DCIP inkoust se také aplikuje rotačním litím na testovaný film  $\text{TiO}_2$  a suší se buď na vzduchu nebo v sušárně. Poté je vzorek ozářen UV-A zářením a fotogenerované elektrony redukují DCIP na jeho bezbarvou formu leuco-DCIP. Zpětná oxidace v nepřítomnosti UV záření nastává jen v malé míře, a proto lze považovat tento proces za ireversibilní. Redukce DCIP je velmi rychlá a není ovlivněna stupněm přítomnosti vzdušné vlhkosti, kyslíku ani počáteční navázkou barviva na rozdíl od Rz inkoustu. Rychlost blednutí se nemění ani s množstvím glycerolu v inkoustu, ale pokud inkoust neobsahuje žádný glycerol, redukce DCIP neprobíhá, protože glycerol působí v inkoustu jako donor elektronů a zabraňuje rekombinaci fotogenerovaného páru elektron-díra. Rychlost redukce se podle očekávání zvyšuje se zvyšující se intenzitou UV záření.

Testovat se musí i inkoust nanesený na substrát bez fotokatalyticky aktivní vrstvy, bylo ale dokázáno, že tento inkoust je pod UV-A zářením stabilní.<sup>17</sup>

### 2.3.2.3 Testování vodným roztokem barviv

Toto testování probíhá tak, že se do skleněné kyvety umístí vzorek s testovanou vrstvou TiO<sub>2</sub> a přilije se k němu vodný roztok barviva o nízké koncentraci (asi 10<sup>-5</sup> mol · dm<sup>-3</sup>). Takto se roztok ponechá ještě tři čtvrtě hodiny ve tmě, aby byla zajištěna úplná adsorpce barviva na povrch fotokatalyzátoru, a poté se systém začne ozařovat UV-A zářením. Roztok je provzdušňován a míchán. Klesající absorpce barviva je vyhodnocována spektroskopickou analýzou.

Velmi často používaným barvivem u této metody je thiazinové barvivo methylenová modř, protože není drahá, absorbuje silně ve viditelné oblasti ( $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ ) a slabě v UV-A oblasti, což činí barvivo fotochemicky stabilní pod UV-A zářením. Díky zmíněným výhodám je na tomto vyhodnocování založena i ISO norma popsána dříve, viz strana 12. Blednutí MB je do jisté míry komplikováno, protože k němu může docházet oxidačním i redukčním mechanismem. K oxidaci dochází za přístupu vzduchu při pH roztoku pohybujícím se v neutrální až zásadité oblasti, barvivo je tak úplně mineralizováno. Tato reakce je doprovázena vznikem CO<sub>2</sub>, dusičnanových a amonných iontů, které signalizují degradaci barviva. Při redukci vzniká bezbarvá leuco forma barviva, která je při pH větším jak 7 reoxidována zpět na původní molekulu MB kyslíkem rozpuštěným v roztoku, redukce probíhá při kyselém pH a za anaerobních podmínek.

Jako alternativní metoda k testování MB se začíná využívat barvivo Acid Orange 7 (AO7). Je to anionické azobarvivo, které se vyskytuje hlavně v textilním průmyslu, je velmi špatně biologicky odbouratelné a představuje častý polutant v odpadních vodách. Podobně jako MB má i AO7 absorpční maximum ve viditelné oblasti ( $\lambda_{\max} = 485 \text{ nm}$ ) a je stabilní pod UV-A zářením.<sup>18</sup>

### 2.3.2.4 Testování kyselinou stearovou

Při této metodě je deponována tenká vrstva kyseliny stearové na substrát s filmem TiO<sub>2</sub>, který je poté ozařován UV zářením. Mineralizaci SA v závislosti na čase ozáření je možné sledovat mnoha analytickými metodami, např. plynovou chromatografií se monitoruje vznikající CO<sub>2</sub> nebo elipsometrií či infračervenou spektrometrií se zaznamenává měnící se tloušťka filmu SA.

Toto testování je velmi používané a oblíbené, protože kyselina stearová je modelová sloučenina pro tvorbu tenkých filmů, které lze snadno smýt roztokem methanolu či chloroformu, je také velmi stabilní pod UV zářením. Další výhodou je, že kinetika degradace probíhá podle nultého řádu, což umožňuje snadné vyhodnocení experimentu. Proto je toto testování i standardizováno ISO normou, viz strana 16.<sup>15</sup>

### 2.3.2.5 Testování luminiscenčním barvivem

V nedávné době byla objevena nová kvalifikační metoda pro posouzení aktivity tenkých vrstev fotokatalytických materiálů, která je založena na poklesu luminiscence luminis-

cenčního barviva deponovaného v pevné fázi na testovaný substrát. Aby bylo barvivo vhodné pro toto testování, musí mít vysoký kvantový výtěžek a být vysoce luminiscenční v pevné fázi, mělo by se co nejméně fotolyticky rozkládat, netvořit žádné luminiscující meziproducty a mělo by mít vysokou hodnotu Stokesova posunu, aby se v co největší míře zabránilo autokatalýze.

Jako nejvhodnější byly vybrány metal-organické komplexy europia(III), protože jsou to neutrální organická barviva, která jsou snadno dostupná a splňují předešlé požadavky. Díky elektronové struktuře se takováto barviva vyznačují konkrétní emisní vlnovou délkou bez jakýchkoliv posunů, ve většině těchto komplexů byla pozorována největší intenzita emise při 615 nm. Luminiscence je způsobena tím, že organické ligandy se absorpcí světla o nižších vlnových délkách ( $\lambda \leq 400$  nm) excitují do singletového stavu, poté nezářivě přejdou na energeticky nižší tripletový stav mezisystémovým přechodem, což je provázeno přenosem energie, na to dojde k přenesení energie na centrální kation europia(III) a následné emisi při přechodu ze zaujatého elektronové stavu na základní<sup>19</sup>. Nejlepší z komplexů europia(III) je (terpy)Eu(hfac)<sub>3</sub>, protože vykazuje mimo jiné i vysokou teplotní stabilitu.

Při testování se nejdříve připraví uvedené barvivo poměrně složitým procesem. Nejprve se smíchá vodný roztok EuCl<sub>3</sub> s acetonitrilem a terpyridinem. Poté se připraví další roztok z terc-butanolu draselného rozpuštěného v acetonitrilu s vodou a k tomuto roztoku se následně přisype 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylaceton. Oba roztoky se smíchají a vzniklé barvivo ve formě bílé sraženiny se odfiltruje, vysuší, přečistí se krystalizací a nakonec je získáno bezbarvé analyticky čisté barvivo, které je vysokoučinnou vakuovou sublimací deponováno na testovaný materiál. Vzorek je ozařován LED diodou s emisním maximem při 365 nm a klesající luminiscence barviva je monitorována fluorospektrometrem. Při testování se prověřuje i fotolýza samotného barviva na substrátu bez vrstvy TiO<sub>2</sub>, při které bylo zjištěno, že má zanedbatelný vliv na průběh reakce.

Tato technika má několik výhod, jako je například jednoduché deponování barviva na testovaný povrch, čímž se vytvoří tenký film barviva a následně se se substrátem snadněji manipuluje, protože reakce tak probíhají na rozhraní pevných látek a pevné látky a vzduchu, nikoliv v kapalně fázi jako u některých výše zmíněných testů. Nevýhodou ale je, že není přesně známý mechanismus způsobující pokles luminiscence použitého barviva, zatím se pouze předpokládá, že barvivo je oxidováno OH<sup>•</sup>, které jsou generovány na fotokatalyticky aktivním povrchu UV zářením.<sup>20</sup>

## 2.4 Dozimetr záření

Z uvedeného přehledu v kapitole 2.3 je zřejmé, že pro hodnocení fotokatalytické aktivity polovodičových povrchů se s výhodou používají různé typy barviv. Některá z nich degradují na ozářeném povrchu podle kinetiky prvního řádu, nebo dokonce nultého řádu. Myšlenka k obrácenému postupu, tedy použití fotokatalytického systému se známou fotokatalytickou aktivitou pro degradaci vybraných barviv vede ke konstrukci světelných dozimetrů, resp. UV dozimetrů. Absorbované záření vede k excitaci fotokatalyzátoru ve vrstvě a degradaci barviva. Při vhodném nastavení rychlosti odbarvení barvivové vrstvy s fotokatalyzátorem by bylo možné použít takový systém jako varovný UV dozimetr pro mnoho aplikací, jako

jsou fototerapeutické účely, ochrana zdraví při opalování, veterinární účely s UV-C oblasti, aj. Proto v této práci je věnována pozornost fotolýze a fotokatalytickému rozkladu azobarviv.

Dozimetry jsou optické senzory umožňující posoudit dávku dopadajícího UV záření viditelnou a dobře rozpoznatelnou barevnou změnou, která je nevratná. Využívají se hlavně při opalování, aby uživatel věděl, kdy jeho tělo bylo vystaveno přijatelné dávce UV záření, odbarvení dozimetru signalizuje, že by se daná osoba už neměla vystavovat slunečnímu záření v ten den. Tato metoda je bezpečnější než metody *in vivo* pro stanovování SPF (Sun Protection Faktor) opalovacích krémů, kdy jsou dobrovolníci vystaveni slunečnímu záření a posuzuje se dávka ozáření potřebná pro vyvolání erytému na pokožce s a bez opalovacího krému, erytém je rozpoznatelné začervenání pokožky, dávka ozáření pro jeho vyvolání se označuje jako MED (Minimal Erythema Dose). Problémem dozimetrů ale je nakalibrovat je tak, aby jejich odbarvení korespondovalo s *in vivo* metodami, aby už dále nebylo potřeba k testování dobrovolníků.

Je nutné si také ale uvědomit, že MED není standardizovaná dávka, závisí na fototypu dobrovolníků a dalších charakteristikách jejich pokožky, např. na pigmentaci nebo na dřívějším vystavení pokožky slunečnímu záření. Proto byl zaveden pojem Standard Erythema Dose (SED), který standardizuje dávku UV záření a její účinek na pokožku. 1 SED odpovídá efektivní dávce ozáření  $100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , MED se liší dle fototypu I–IV, ale předpokládá se, že se pohybuje v rozmezí  $150\text{--}600 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , tedy že 1 MED odpovídá 1,5–6 SED.

Erytemální efektivní ozáření  $E_{\text{eff}}$  zdroje UV záření je intenzita záření, která způsobí erytém, hodnota  $E_{\text{eff}}$  je získána podle vztahu (19) pro všechny vlnové délky zdroje UV záření, kde  $E(\lambda)$  je intenzita záření při dané vlnové délce v jednotkách  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ ,  $S(\lambda)$  je poměr míry účinnosti záření ku záření způsobující erytému při dané vlnové délce a  $\Delta\lambda$  je rozdíl mezi maximální a minimální vlnovou délkou zdroje záření. Jednotka  $E_{\text{eff}}$  je  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ . Dávka získaná za čas  $t$  v sekundách je dána vztahem (20), kde  $\Phi$  je erytemální veličina v jednotkách  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

$$E_{\text{eff}} = \sum E(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (19)$$

$$\frac{E_{\text{eff}} \cdot t}{\Phi} \quad (20)$$

Akcční spektrum erytému je schopnost UV záření produkovat erytém na lidské kůži, je vysoce závislé na vlnové délce záření a na účincích jednotlivých druhů UV záření na pokožku.<sup>21,22</sup>

## 2.5 Fotolýza a fotokatalytická degradace azobarviv

Barviva neboli koloranty se využívají pro konstrukci barevných dozimetrů, tvoří jejich podstatu. Obecně se skládají ze dvou částí, a to z chromoforu a auxochromu. Chromofor je skupina atomů (např.  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CO}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  nebo  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) s intenzivním elektronovým přechodem, díky kterému absorbuje záření určité vlnové délky, čímž způsobuje barevnost sloučeniny, taková sloučenina se nazývá chromogen. Auxochrom je skupina atomů (např.  $-\text{OH}$  nebo  $-\text{NH}_2$ ) vázaná na chromogen, která způsobuje posun absorpčního maxima sloučeniny a má také vliv na další vlastnosti barviva (rozpuštěnost, reaktivita...).

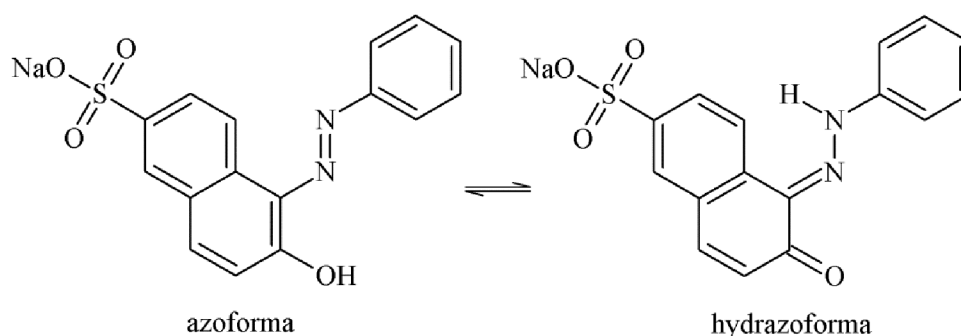
Azobarviva jsou nejpočetnější a nejdůležitější skupinou organických barviv, protože zahrnují všechny odstíny od žluté až po černou, jsou jednoduše aplikovatelná a mají

různorodé vlastnosti. Dělí se podle počtu azovazeb ( $-N=N-$ ) v jejich molekule na monoazobarviva, diazobarviva a polyazobarviva, lze je také rozdělit do různých kategorií, např. kyselá, zásaditá, disperzní nebo pigmenty.

Odstín monoazobarviv závisí na jejich chromoforovém systému, který je určen charakterem aromatických a heteroaromatických cyklů přítomných v jejich molekule (benzenu, naftalenu, pyrazolu...) a také počtem a polohou elektrondonorových (např.  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ) a elektronakceptorových (např.  $-NO_2$ ,  $-NO$ ,  $-CNH$ ) substituentů. Kombinací jednotlivých komponent spojených azoskupinou a jejich substituentů lze připravit barviva různých odstínů. K přípravě žlutého barviva stačí poměrně krátký konjugovaný systém dvojných vazeb, např. systém s pěti články, který mají barviva skládající se z benzenového jádra a zbytku pyrazolu, tato barviva jsou charakteristická čistotou odstínu a vysokou světlostalostí. Poněkud hlubší odstín mají barviva, která mají delší konjugovaný systém dvojných vazeb, např. to jsou deriváty benzenazonaftalenu, které jsou charakteristické pro oranžová barviva. Červené odstíny obsahují na  $\pi$ -elektrony ještě bohatší konjugovaný systém azonaftalenu. Zavedením elektrondonorových i elektronakceptorových substituentů do molekuly barviva se odstín ještě více prohlubuje.

Diazobarviva a polyazobarviva lze rozdělit podle chemické konstituce na dvě velké skupiny, a to barviva s konjugovanými azoskupinami a barviva s izolovanými skupinami. V první zmíněné skupině azobarviv jsou všechna aromatická jádra konjugovaně spojena s azoskupinami, většina takovýchto barviv má jediný chromoforový systém, což způsobuje mnohem hlubší odstín než u monoazobarviv, protože seskupení aromatických jader spojených azoskupinami podstatně prodlužuje řetězec dvojných vazeb. U některých barviv nejsou azoskupiny zapojeny v jeden konjugovaný systém, ale dochází u nich k překrývání chromoforů, což má za následek vznik neostrých a širokých absorpčních pásů, odstíny příslušných barviv proto nejsou příliš čisté. Barviva s izolovanými azoskupinami mají aromatická a heterocyklická jádra vzájemně spojena methylenovou, acylamidovou, karbodiimidovou nebo ethylenovou skupinou, popř. atomy síry a kyslíku. Tato barviva mají více chromoforových systémů, výsledný odstín je tedy dán intramolekulárním míšením barev z dvou chromoforů a přibližně odpovídá výslednému odstínu směsi dvou barviv, která by vznikla v místě rozdělujících se vazeb nebo skupin.<sup>23</sup>

Azobarviva existují ve dvou tautomerních formách, protože dochází k výměně atomu vodíku mezi atomem kyslíku a dusíku, jak je vidět z Obr. 7. Hydrazoforma je mnohem ná-



Obr. 7 Tautomerní formy Acid Orange 12<sup>24</sup>

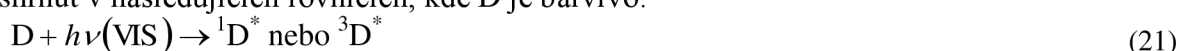


chylnější k ataku hydroxylovým radikálem, protože skupina –NH v molekule barviva je málo stabilní.<sup>24</sup>

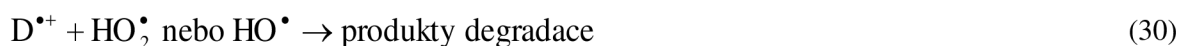
Azobarviva se používají hlavně v textilním a zpracovatelském průmyslu, ty ale vypouští do životního prostředí odpadní vody s velkým množstvím těchto barviv, která jsou pouze z 50 % biodegradabilní. Zbytek mezi sebou může reagovat a tvořit nebezpečné produkty, proto je nutné odstranit tato barviva z odpadních vod. Voda se od těchto polutantů nejčastěji čistí fyzikálními (adsorpce na aktivní uhlí, ultrafiltrace, reversní osmóza...) nebo chemickými metodami (chlorace, ozonizace...). Fyzikálními cestami ale nedojde k destrukci barviva, pouze k jeho zachycení, a následná regenerace použitého materiálu je drahá. Čištění chemickými metodami je pomalé, drahé a málo účinné. Hlavně z těchto důvodů se v poslední době rozvíjí pokročilé oxidační procesy (AOP), jejichž podstatou je vznik velmi reaktivních látek (např. OH<sup>•</sup>), které pak oxidují široké spektrum organických polutantů rychle a neselektivně. Do AOP patří Fentonovy, foto-Fentonovy katalytické reakce, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV procesy a fotokatalýza pomocí TiO<sub>2</sub>. Poslední jmenovaný proces je pro ničení organických polutantů nejvýhodnější, protože probíhá za okolních podmínek (atmosferický kyslík je využit jako oxidační činidlo, jako zdroj záření je využito sluneční světlo) a mineralizuje organické látky na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O.<sup>25</sup>

### 2.5.1 Fotokatalytická degradace

Barviva i jiné organické polutanty mohou být fotodegradovány dvěma způsoby, a to buď fotokatalytickou oxidací, jejíž mechanismus byl zmíněn výše (viz str. 8), nebo fotosenzibilizovanou oxidací, tento proces probíhá za přítomnosti záření s vlnovou délkou větší nebo rovnou 420 nm. U fotosenzibilizované oxidace nejdříve dojde k excitaci barviva adsorbovaného na fotokatalyzátoru viditelným světlem, takto přejde molekula barviva do příslušného singletového nebo tripletového stavu, poté je elektron přenesen z excitované molekuly barviva do vodivostního pásu TiO<sub>2</sub> a z barviva se tak stane kationový radikál, tento proces je shrnut v následujících rovnicích, kde D je barvivo:



Kation radikál barviva ochotně reaguje s hydroxylovými ionty, ale i s O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup> nebo s HO<sup>•</sup> za vzniku několika meziproduktů, které nakonec vedou ke vzniku CO<sub>2</sub>:



Při experimentálním studiu degradace barviv, které využívají buď přirozené nebo simulované sluneční záření a TiO<sub>2</sub>, se předpokládá, že rozklad probíhá oběma zmíněnými mechanismy. Je těžké určit, který proces převažuje, ale fotosenzibilizovaná oxidace zvyšuje celkovou účinnost reakce, protože fotodegradace barviv slunečním zářením je lépe proveditelná.<sup>25</sup>

## 2.5.2 Faktory ovlivňující fotokatalytickou degradaci

### 2.5.2.1 Vliv počáteční koncentrace barviva

Je obecně známo, že degradační rychlost roste s rostoucí navázkou barviva, jakmile je ale dosaženo určité hranice počáteční koncentrace barviva, tak při dalším zvyšování navážky se rychlost degradace začne zpomalovat.

Rychlost degradace souvisí i s pravděpodobností vzniku OH<sup>•</sup> na fotokatalytickém povrchu a s pravděpodobností reakce těchto radikálů s molekulami barviva, takže čím více molekul barviva je k dispozici, tím je větší pravděpodobnost jejich reakce s OH<sup>•</sup> a tím dojde ke zvýšení degradační rychlosti. Při velkém počtu molekul barviva v systému, je ale redukován vznik OH<sup>•</sup>, protože se ionty barviva adsorbují na aktivní místa fotokatalyzátoru. Další možný důvod poklesu rychlosti degradace při vysoké koncentraci barviva je ten, že samo barvivo absorbuje dopadající záření více než částice TiO<sub>2</sub>, a proto je redukováno množství vznikajících HO<sup>•</sup> a O<sub>2</sub><sup>•-</sup> a katalytická reakce je zpomalena.<sup>25</sup>

### 2.5.2.2 Vliv pH

Fotodegradace azobarviv je ovlivněna hodnotou pH v několika směrech. Za prvé, působí na ionizační stav povrchu TiO<sub>2</sub> podle rovnic (31) a (32), reakční složky barviv a produkty reakce, jako jsou kyseliny a aminy, totiž ovlivňují hodnotu pH systému a tím také mohou ovlivnit adsorpci molekul barviva na povrch TiO<sub>2</sub>. Při kyselém pH menším než 6,8 je povrch TiO<sub>2</sub> nabit kladně, nad zmíněnou hodnotu pH je povrch nabit záporně, adsorpce tak může být ztížena zvyšujícím se počtem TiO<sup>-</sup> skupin na povrchu TiO<sub>2</sub> a odpuzováním vlivem Coulombických interakcí, záleží totiž i na povaze barviva, zda je anionické či kationické.



Za druhé, hydroxylové radikály mohou vznikat reakcí mezi OH<sup>-</sup> a h<sup>+</sup>. Pozitivně nabitě díry jsou považovány za hlavní oxidační činidlo při nízkém pH, ale při neutrální či vyšší hodnotě pH přebírají tuto funkci OH<sup>•</sup>. V alkalickém prostředí snadněji vznikají OH<sup>•</sup> oxidací více hydroxylových iontů dostupných na povrchu TiO<sub>2</sub>. Při nízké hodnotě pH může ale docházet i k redukci barviva elektrony z vodivostního pásu TiO<sub>2</sub>, které způsobí rozrušení azovazby barviva.

Za třetí, částice TiO<sub>2</sub> aglomerují při kyselém pH, plocha povrchu fotokatalyzátoru je tak dostupná pro adsorpci barviva a možnost absorpce fotonů se snižuje.

Hodnota pH ovlivňuje tedy i reakční mechanismus, protože degradace barviv může podle hodnoty pH probíhat buď atakem hydroxylového radikálu, přímou oxidací pozitivně nabitou dírou nebo přímou redukcí elektronem.

Bylo zjištěno, že degradace reaktivních anionických azobarviv probíhá lépe v kyselém prostředí, jelikož účinnost elektronového přenosu je zde lepší než při neutrálním či zásaditém pH. Naopak je tomu u jiných azobarviv, kde probíhá degradace nejlépe při neutrální hodnotě pH.<sup>25</sup>

### 2.5.2.3 Vliv intenzity dopadajícího záření a doby ozáření

Při nízké hodnotě intenzity dopadajícího záření, která se pohybuje v rozmezí 0–20 mW · cm<sup>-2</sup>, se rychlost degradace barviva zvyšuje lineárně s rostoucí intenzitou záření, protože rekombinace páru elektron-díra je zde zanedbatelná v porovnání se vznikem tohoto páru. Při střední intenzitě záření, která je průměrně 25 mW · cm<sup>-2</sup>, je rychlost reakce závislá na druhé odmocnině intenzity záření, rekombinace páru elektron-díra má zde větší vliv, a proto dochází ke zpomalení reakce. Vysoká intenzita dopadajícího záření ale nijak neovlivňuje rychlost reakce.

Je jasné, že fotodegradace barviva roste s rostoucím časem ozáření, ale po určité době se rychlost degradace začne snižovat, protože tato reakce probíhá dle kinetiky prvního řádu. Důvodem snížení rychlosti reakce je i to, že je složité převést atomy dusíku do jeho oxidovaných sloučenin, také že alifatický řetězec je pomalu oxidován OH<sup>•</sup> a že polčas rozpadu fotokatalyzátoru je nízký kvůli deaktivaci jeho aktivních míst vedlejšími produkty reakce, např. uhlíkem.<sup>25</sup>

### 2.5.2.4 Vliv volně se vyskytujících iontů

Výskyt rozpuštěných iontů v odpadních průmyslových vodách je běžný, tyto látky ale mohou zpomalovat průběh fotodegradace barviva, protože se mohou přednostně adsorbovat na aktivní místo fotokatalyzátoru nebo bránit průchodu fotonů k povrchu TiO<sub>2</sub>.

Studován byl hlavně vliv aniontů (HCl, NaCl, NaNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a NaHCO<sub>3</sub>) na degradaci azobarviv a bylo zjištěno, že nejvíce tuto reakci zpomaluje HCl následovaná H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Inhibiční efekt spočívá v tom, že ionty reagují buď s h<sup>+</sup> nebo OH<sup>•</sup> za vzniku radikálových aniontů (např. Cl<sup>•</sup> nebo NO<sub>3</sub><sup>•</sup>), a tím snižují množství těchto oxidačních činidel dostupných pro barvivo. Aktivita vzniklých radikálů je ale mnohem nižší než h<sup>+</sup> nebo OH<sup>•</sup>.<sup>25</sup>

## 2.5.3 Vyhodnocení meziproduktů degradace

Meziprodukty fotodegradace azobarviv se rozpoznávají pomocí různých analytických metod, jako je např. vysokoúčinná kapalinová chromatografie, plynová nebo kapalinová chromatografie s hmotnostní spektrometrií, nukleární magnetická rezonance nebo elektronová spinová rezonance.

Azobarviva jsou nejčastěji degradována v místě blízkém azovazbě, kde dochází k destrukci vazby –C=N– a –N–N–, nejčastěji byly jako meziprodukty degradace identifikovány aromatické aminy nebo fenolové sloučeniny. Vznik aminobenzensulfonátu předpokládá spíše

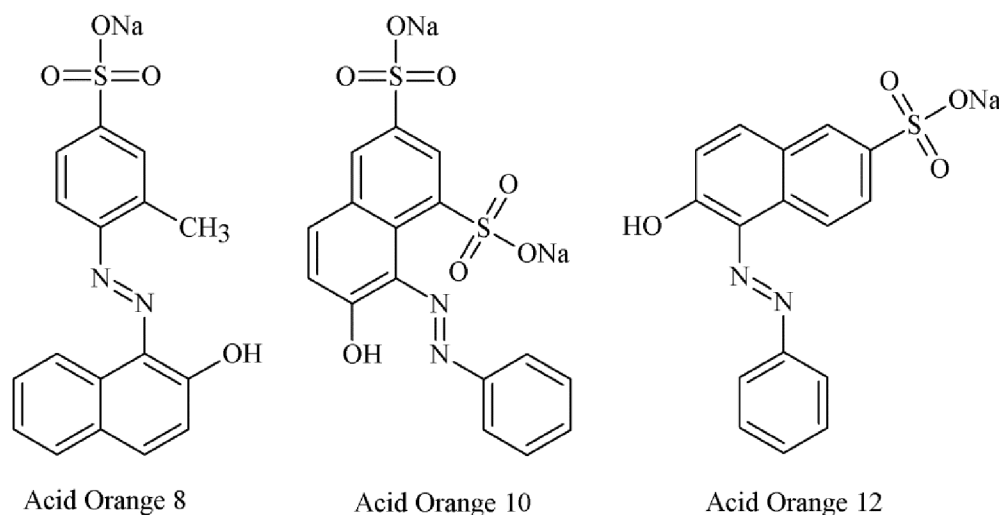
redukční rozložení azoskupiny než otevření aromatického kruhu. Jako alifatické meziprodukty související s oxidačním otevřením aromatických nebo naftalenových kruhů byly identifikovány některé organické kyseliny, hlavně kyselina mravenčí nebo octová, ale také kyselina šťavelová, glykolová nebo malonová. Tyto kyseliny jsou následně dekarboxylovány za vzniku  $\text{CO}_2$  foto-Kolbeho reakcí podle rovnice (33).



Během degradace azobarviv mohou vznikat také toxické meziprodukty, proto je nutné sledovat i toxicitu systému během reakce, a to buď Mikrotoxní metodou nebo metodou inhibice respirace bakterie *Escherichia coli*.<sup>25</sup>

### 2.5.3.1 Vliv chemické struktury

Chemická struktura barviva má také vliv na rychlost degradace, proto byla studována fotodegradace tří strukturálně velmi málo lišící se barviv, aby se tento vliv zřetelně projevil. Vybraná byla barviva Acid Orange 8 (AO8), Acid Orange 10 (AO10) a Acid Orange 12 (AO12), jejichž strukturální vzorce jsou uvedeny na Obr. 8.



Obr. 8 Strukturální vzorce studovaných barviv<sup>24</sup>

Bylo zjištěno, že nejlépe se na povrch  $\text{TiO}_2$  ze srovnávaných barviv adsorbuje AO10, protože má největší molární hmotnost, obsahuje dvě sulfonové skupiny, kterými se velmi dobře váže k centřům  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , a má nejvhodnější prostorovou geometrii. Přítomnost alkylové skupiny v molekule AO8 snižuje schopnost jeho adsorpce oproti AO10, ale nejmáloji se adsorbuje AO12, protože obsahuje hydrofóbní substituenty, které brání adsorpci. Důležitá je i schopnost molekuly barviva absorbovat fotony dopadajícího záření, protože tím se snižuje počet fotonů dostupných fotokatalyzátoru, a tudíž je omezen počet vznikajících  $\text{OH}^\cdot$  a fotogenerovaných děr. Díky těmto faktorům, probíhá nejrychleji degradace AO10, poté AO12 a nakonec AO8.<sup>24</sup>

## 2.5.4 Analýza produktů degradace

Pro monitoring produktů mineralizace azobarviv se nejčastěji používají metody stanovení celkového organického uhlíku (TOC), chemické spotřeby kyslíku (COD) nebo biologické spotřeby kyslíku (BOD) v ozářeném roztoku obsahujícím také  $\text{TiO}_2$ .

Hodnoty TOC a COD obvykle klesají s rostoucím časem ozáření, ale zvyšuje se množství  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$  iontů, koncentrace  $\text{Cl}^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  se zpočátku reakce zvyšuje a dále zůstává neměnná. Tvar křivky TOC a COD je buď sigmoidní nebo exponenciální. Sigmoidní tvar indikuje, že vznikající vedlejší produkt reakce je relativně stálý, protože nejprve dochází k rozpadu molekuly barviva na menší fragmenty, ale roztok je stále zabarven, poté dojde k odbarvení roztoku a COD začne prudce lineárně klesat, dokud meziprodukty nejsou úplně degradovány a křivka se zase neustálí.

Barviva obsahující atomy chloru uvolňují do roztoku velmi snadno  $\text{Cl}^-$  ionty, které jsou jako první rozpoznávány během fotokatalytické degradace. Dusík v barvivě je mineralizován na  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$ .  $\text{NH}_4^+$  se jeví jako primární produkt, v případě aminosloučenin je to ale  $\text{NO}_3^-$ . Celkové množství sloučenin obsahujících dusík je na konci reakce menší než je očekáváno podle stechiometrie, protože vznikající  $\text{N}_2$  a  $\text{NH}_3$  jsou obvykle převedeny do plynné fáze. Pokud je dusík přítomen ve sloučenině s oxidačním číslem  $-3$  jako třeba v aminoskupinách či pyrazolu, přemění se na  $\text{NH}_4^+$  a poté je pomalou oxidací převeden na dusičnan  $\text{NO}_3^-$ . V azovazbě má každý dusík oxidační číslo  $+1$ , tento oxidační stav upřednostňuje přechod na neškodný  $\text{N}_2$ , což je nejlepší možná cesta degradace sloučenin obsahujících dusík.

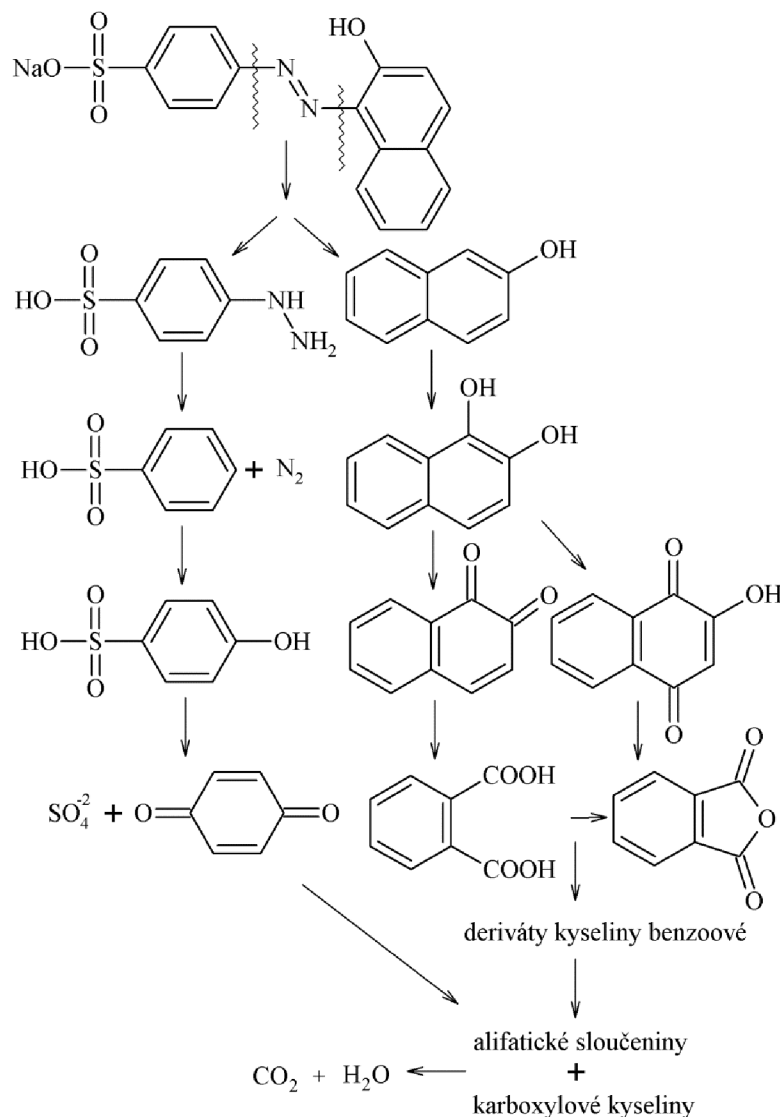
Azobarviva obsahující atomy síry jsou mineralizována na síranové ionty  $\text{SO}_4^{2-}$ , které se ale mohou silně adsorbovat na aktivní místa fotokatalyzátoru, a tím zpomalit rychlost degradace. Dusičnanové ionty nemají velký vliv na kinetiku reakce, zatímco již zmíněné síranové, chloridové a fosforečnanové ionty při koncentraci větší než  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  zpomalují reakci o 20–70 %.<sup>25</sup>

## 2.5.5 Mechanismus degradace azobarviv

### 2.5.5.1 Acid Orange 7

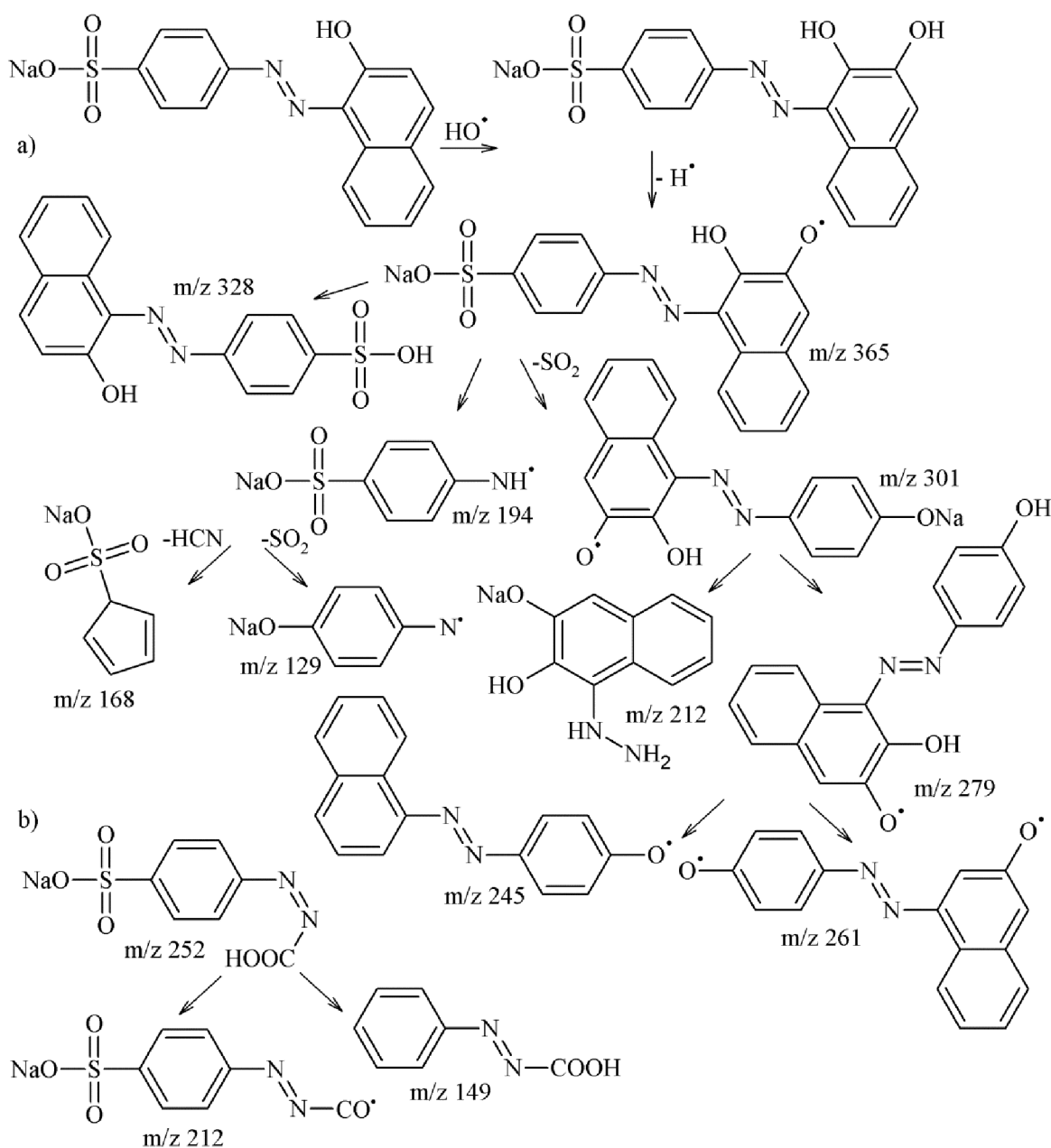
Acid Orange 7 (AO7) patří mezi nejstudovanější azobarviva, řadí se do fenylazonaftolové skupiny anionických sulfonovaných monoazobarviv, jejichž oxidací vzniká benzensulfonát a naftochinon jako hlavní produkty degradace. Mechanismem mineralizace AO7 se zabývá spousta autorů, někteří tvrdí, že jako meziprodukty během fotosenzibilizované oxidace za použití  $\text{TiO}_2$  vznikají kyselina benzensulfonová, kyselina sulfanilová, 1,4-naftochinon, kyselina ftalová, chinon a kyselina 4-hydroxybenzensulfonová. Další autoři studovali kompletní degradaci tohoto barviva za přítomnosti slunečního záření a  $\text{TiO}_2$  a identifikovali 22 meziproductů, mezi které patří 2-naftol, 2-hydroxy-1,4-naftochinon, menší aromatické sloučeniny jako kyselina ftalová a ftalimid, také alifatické kyseliny zahrnující kyseliny fumarovou, sukcinovou, maleinovou a malonovou, s nejmenší molární hmotností byly detekovány

látky jako kyselina šťavelová, octová a mravenčí. Na obrázku Obr. 9 jsou uvedeny hlavní meziprodukty degradace AO7 na základě předešlých studií.<sup>25</sup>



**Obr. 9** Hlavní meziprodukty degradace Acid Orange 7<sup>25</sup>

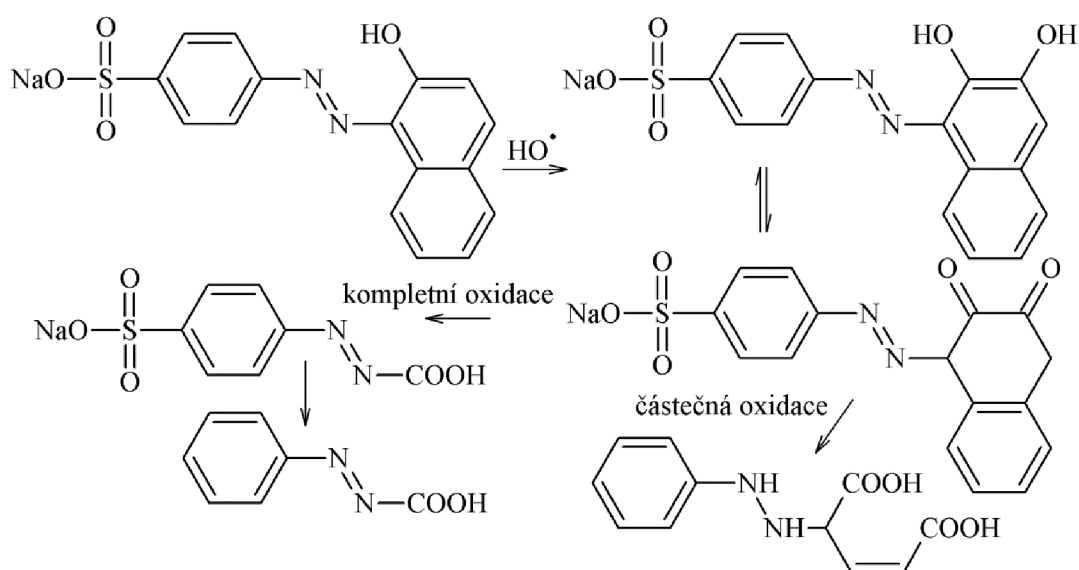
V jiné studii byla uvedena degradace AO7 přímo hydroxylovým radikálem a meziprodukty byly identifikovány pomocí kapalinové chromatografie spojené s hmotnostní spektrometrií, pomocí této metody lze rozeznat více meziproduktů než při obvykle používané plynové chromatografii spojené s hmotnostní spektrometrií. Podrobný mechanismus je znázorněn na Obr. 10. Proces je zahájen atakem  $\text{OH}^\bullet$  na uhlík C2 za vzniku hydroxylované formy AO7, z této molekuly vzniká po odštěpení  $\text{H}^\bullet$  fragment  $m/z$  365, který následně ztrácí  $\text{SO}_2$  za vzniku  $m/z$  301, z fragmentu  $m/z$  365 vzniká také  $m/z$  328 a  $m/z$  194. Tento meziprodukt uvolňuje  $\text{SO}_2$  a  $\text{HCN}$ , což má za následek vznik  $m/z$  168, resp.  $m/z$  129. Fragment  $m/z$  301 se rozpadá na stabilní  $m/z$  212 nebo po odštěpení  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}$  tvoří  $m/z$  279,  $m/z$  261 a  $m/z$  245. Na Obr. 10 b) je znázorněno fragmentační schéma  $m/z$  252, ztráta  $\text{NaOH}$  a  $\text{SO}_3\text{Na}$  má za následek vznik  $m/z$  212, resp.  $m/z$  149.



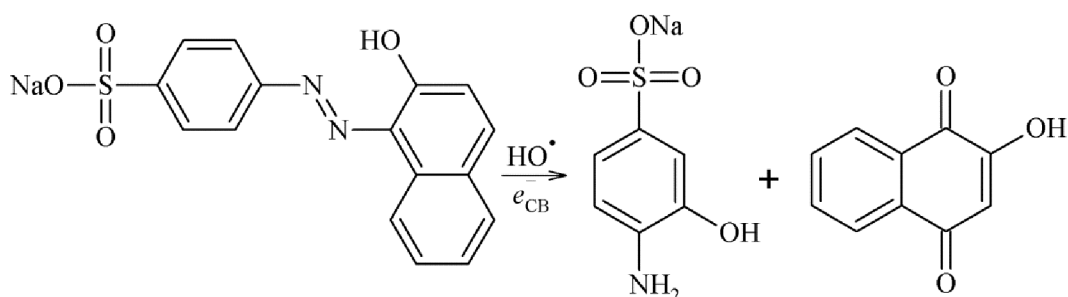
**Obr. 10** Meziprodukty degradace Acid Orange 7 identifikovány pomocí hmotnostní spektrometrie<sup>26</sup>

Na Obr. 11 je uvedena oxidace naftalenového kruhu AO7, tento proces je podpořen faktem, že OH• nejdříve napadnou kruh s aminoskupinou, protože sulfonová skupina přitahuje elektrony, které inhibují její reaktivitu k OH•, a tudíž tento radikál reaguje s uhlíkem nesoucí SO<sub>3</sub> skupinu s velmi malou pravděpodobností. Hydroxylovaná AO7 podstupuje buď částečnou oxidaci za vzniku 4-[(2-(4-sulfofenyl)hydrazino)pent-2-endiové kyseliny, nebo celkovou oxidaci za vzniku 4-(karboxydiazenyl)benzensulfonátu sodného a následně fenyl-diazenkarboxylové kyseliny. Otevření naftalenového kruhu je způsobeno atakem OH• na ortho pozici s ohledem na hydroxylovou skupinu naftalenového kruhu, dojde k vytvoření naftochinonu, poté k rozrušení naftalenového kruhu a vzniku produktů s karboxylovou skupinou. Druhá možná cesta rozrušení azovazby je uvedena na Obr. 12, zde vzniká kyselina

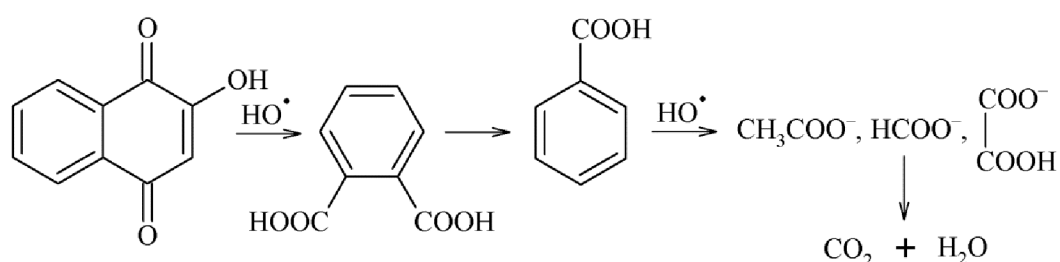
2-hydroxysulfanilová a 2-hydroxy-1,4-naftochinon. Poslední zmíněný meziprodukt ještě degraduje na kyselinu ftalovou, ta dále na menší aromatické a alifatické kyseliny, které jsou nakonec úplně mineralizovány na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ , jak je znázorněno na Obr. 13.<sup>26</sup>



**Obr. 11** Oxidace naftalenového kruhu Acid Orange 7 na karboxylovou kyselinu<sup>26</sup>



**Obr. 12** Symetrické rozrušení azovazby Acid Orange 7<sup>26</sup>

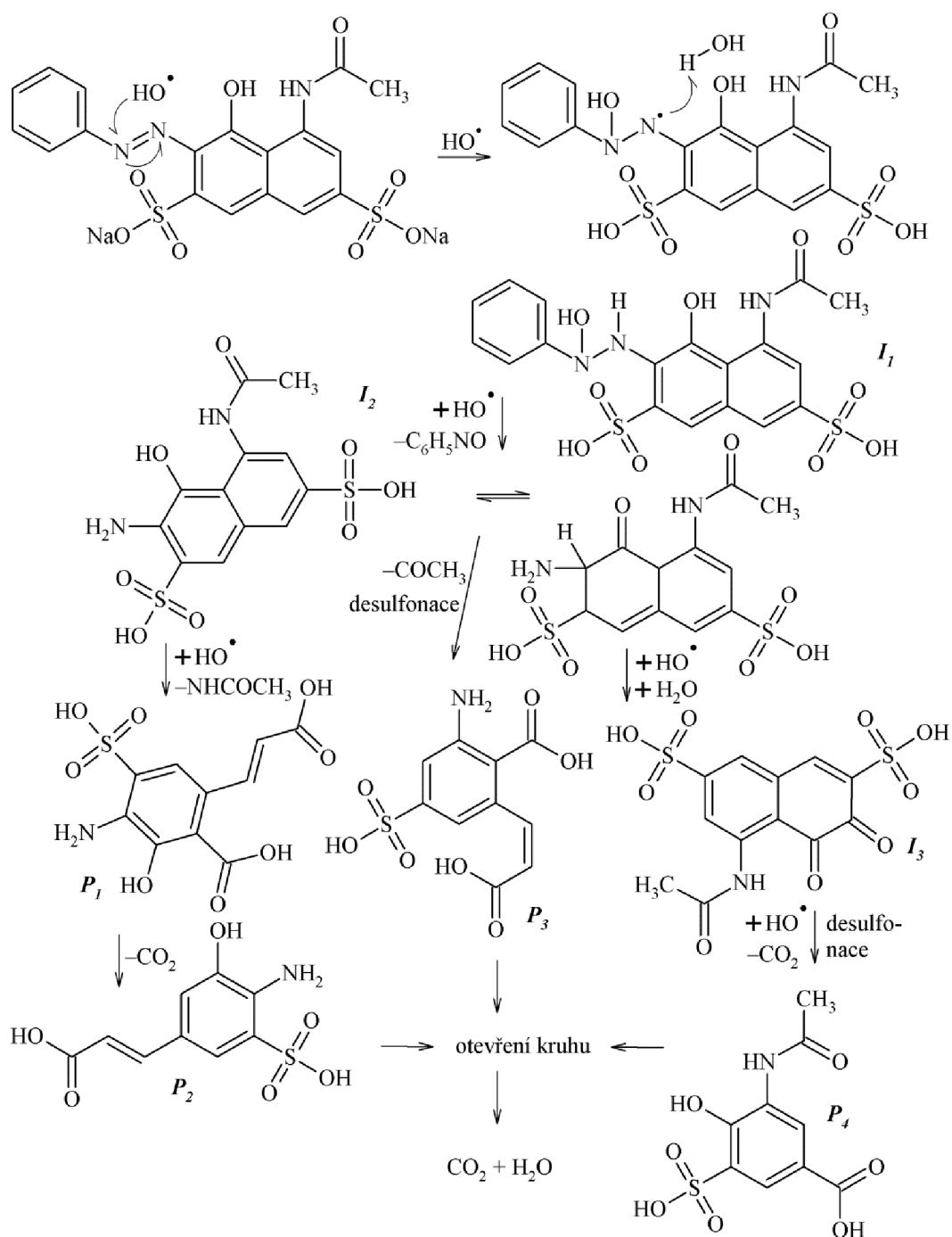


**Obr. 13** Mineralizace fotodegradovaných produktů Acid Orange 7<sup>26</sup>

### 2.5.5.2 Acid Red 1

Acid Red 1 (AR1) je monoazobarvivo, které patří do seznamu 11 nebiodegradabilních azobarviv, který byl sestaven agenturou pro ochranu životního prostředí (EPA), protože barvivo AR1 je odolné vůči biologické degradaci metodou aktivovaného kalu. Jelikož se azobarviva v odpadních vodách mohou štěpit na aromatické aminy, které jsou karcinogenní a mutagenní, byla studována mineralizace barviva AR1 pokročilými oxidačními procesy, aby





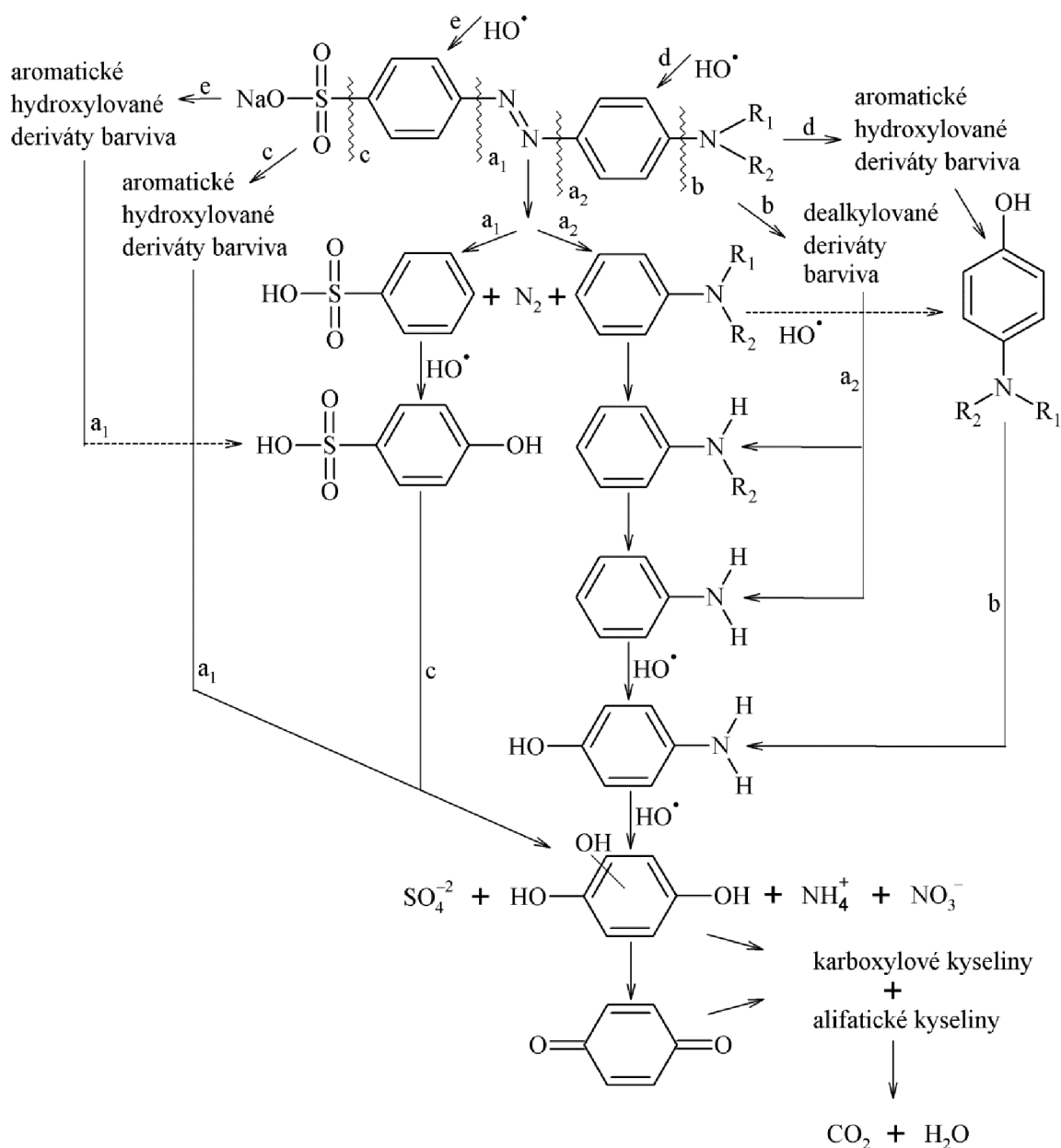
Obr. 14 Mechanismus degradace Acid Red 1<sup>27</sup>

byl zjištěn přesný průběh degradace pro zlepšení bezpečných oxidačních technologií čištění životního prostředí. Meziprodukty reakce byly identifikovány hmotností spektrometrií a podrobný průběh reakce byl možný stanovit pomocí pulzní radiolýzy. Degradace barviva probíhala v dané studii fotolýzou pomocí UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , ale jak je vidět z Obr. 14, reakce opět začíná atakem  $\text{OH}^\bullet$  jako u fotokatalýzy s  $\text{TiO}_2$ , a proto je možné předpokládat, že mechanismus fotokatalytické degradace AR1 probíhá stejně. Podle teoretických předpokladů a dřívějších studií  $\text{OH}^\bullet$  atakuje nejdříve azovazbu ve sloučeninách podobného typu jako AR1, protože dvojná vazba v azoskupině tvoří z této skupiny místo nejpreferovanější hydroxylovým radikálem. Tímto atakem dojde ke vzniku kyseliny 3-(1-

hydroxy-2-fenylhydrazinyl)-5-acetamido-4-hydroxynaftalen-2,7-disulfonové ( $I_1$ ), kyselina 5-acetamido-3-amino-4-hydroxynaftalen-2,7-disulfonová ( $I_2$ ) je tvořena z  $I_1$  rozštěpením azovazby. Eliminací aminoacetylové části molekuly a otevřením části naftalenového kruhu  $I_2$  vzniká kyselina 4-amino-2-(2-karboxyvinyl)-3-hydroxy-5-sulfobenzoová ( $P_1$ ), která podléhá dekarboxylaci na kyselinu 3-(3-amino-2-hydroxy-4-sulfofenyl)akrylovou ( $P_2$ ). Z  $I_2$  se ale také odštěpuje acetylová skupina z aminoacetylové části a sulfonová skupina z  $\alpha$ -aminofenolové části za vzniku kyseliny 2-amino-6-(2-karboxyvinyl)-4-sulfobenzoové ( $P_3$ ).  $I_2$  v ketoformě uvolňuje vodík a dochází tak i k deaminaci a vzniku diketonu  $I_3$ , u kterého dochází následně k otevření kruhu a tvorbě kyseliny 3-acetamido-4-hydroxy-5-sulfobenzoové ( $P_4$ ). Nakonec je kruh otevřen u všech aromatických meziproductů, které jsou poté mineralizovány na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>27</sup>

### 2.5.5.3 Acid Orange 52 a strukturně podobná barviva

Z aminoazobenzenové podkategorie monoazobarviv byla studována fotodegradace methylové oranži (Acid Orange 52, AO52), u které bylo zjištěno 18 meziproductů reakce zahrnujících anilin, N,N-dimethylanilin, hydroxyaniliny, fenoly, chinon, kyselinu benzensulfonovou, demethylovanou AO52 a různé alifatické nebo karboxylové kyseliny. Z těchto identifikovaných meziproductů byl sestaven mechanismus degradace aminobenzenových barviv, viz Obr. 15. Oxidace takovýchto molekul začíná opět atakem  $\text{OH}^\bullet$  tentokrát ale na C1 uhlík, což vede ke vzniku kyseliny benzensulfonové, N,N-dimethylanilinu a 4-hydroxy-N,N-dimethylanilinu. Mezi další důležitá reakční místa patří také substituční skupina  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , u které dochází k odštěpení methylových skupin. Kvůli už dříve zmíněnému odpuzování  $\text{OH}^\bullet$  elektrony sulfonové skupiny, je odštěpení této skupiny poslední možností v prvním kroku reakce. Dále jsou aromatické meziproducty převedeny na chinon po napadení  $\text{OH}^\bullet$ , poté dochází k otevření aromatického kruhu za vzniku menších organických látek, jako karboxylových a alifatických kyselin, a k jejich rozpadu na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Podobný průběh reakce byl pozorován i u Acid Orange 5 a hydroxyazo formy AO7, kde se ale předpokládá, že se nejedná o hlavní oxidační mechanismus. Benzensulfonová kyselina a fenoly byly identifikovány jako meziproducty také u fotooxidace dalších monoazobarviv, jako např. tartazin, Acid Yellow 17, Acid Red 18 (Ponceau 4 R) nebo Acid Orange 10.<sup>25</sup>

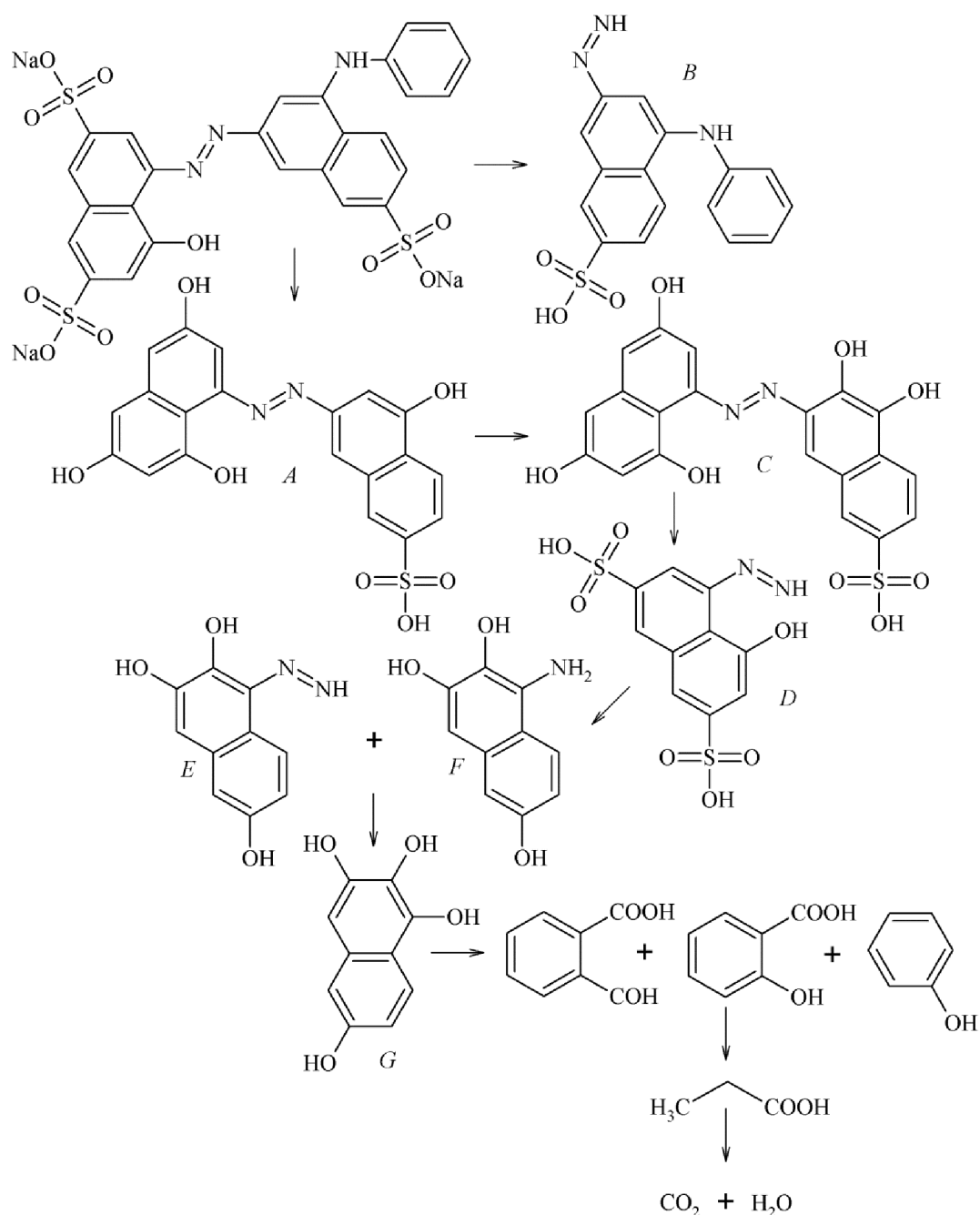


Obr. 15 Hlavní meziprodukty degradace aminoazobenzenových barviv<sup>25</sup>

#### 2.5.5.4 Acid Blue 92

Acid Blue 92 (AB92) je anionické monoazobarvivo, které má ve své molekule dva naftalénové kruhy a jeden benzenový, ve studii zabývající se degradací vodného roztoku tohoto barviva za použití  $\text{TiO}_2$  deponovaném na skle a UV záření byla využita k identifikaci meziproduktů plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií. Při degradaci dochází nejdříve k redukci hydrogenované azostruktury bez otevření aromatických jader a vzniká kyselina 5-anilino-7-diazenyl-naftalen-2-sulfonová (*B*), která je dále fotooxidována, čímž dojde k rozrušení azovazby a aromatických kruhů sloučeniny, produkty této reakce jsou dále oxidovány a nakonec mineralizovány na  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . U degradace AB92 ale také může dojít k odštěpení anilinu,  $\text{SO}_3$  skupin a jejich nahrazení OH skupinami, poté nastane rozrušení vazby mezi C1 uhlíkem a dusíkem azoskupiny za vzniku kyseliny 4-diazenyl-5-

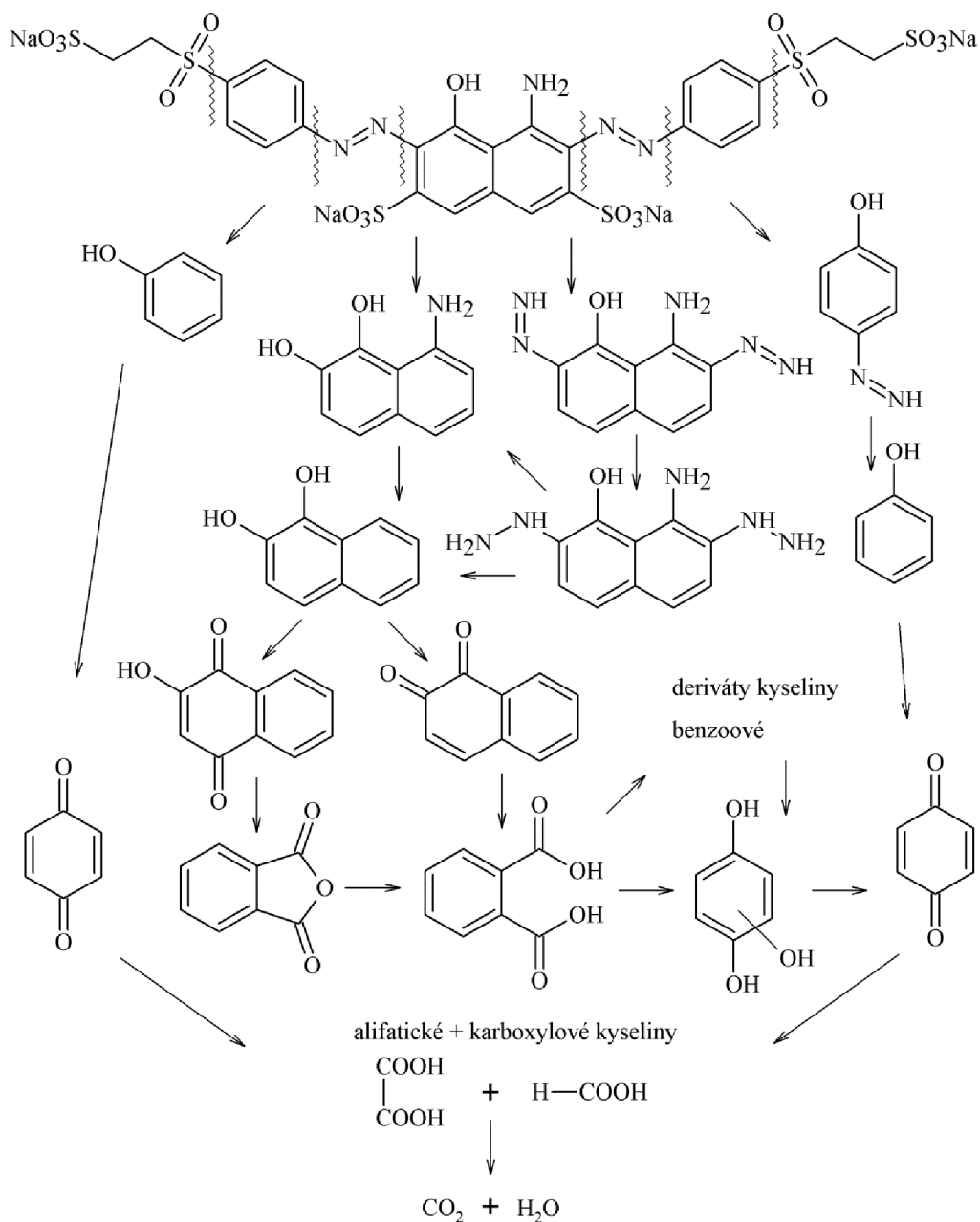
hydroxynaftalen-2,7-disulfonové (*D*). Vznik meziproductů 1-diazenylnaftalen-2,3,6-triolu (*E*) a 1-aminonaftalen-2,3,6-triolu (*F*) značí, že dříve dochází k rozrušení azovazby než k otevření aromatického kruhu. Poté jsou odštěpeny skupiny obsahující dusík, ty jsou nahrazeny OH skupinami, následně jsou tyto meziproducty rozštěpeny působením OH<sup>\*</sup> na menší aromatické sloučeniny, jako např. fenol nebo kyselina salycilová, ze kterých vznikají alifatické karboxylové kyseliny, které jsou v konečné fázi opět mineralizovány na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O.<sup>28</sup>



**Obr. 16** Mechanismus degradace Acid Blue 92<sup>28</sup>

### 2.5.5.5 Reactive Black 5

Reactive Black 5 (RB5) je diazobarvivo, které se nejvíce využívá v textilním průmyslu k barvení bavlny. U fotodegradace RB5 v úplně prvním kroku dochází u azoskupin ke ztrátě jejich nasycenosti a rozštěpení molekuly barviva na menší fragmenty, které jsou hydroxylovány, dále dochází také ke vzniku aminoskupin a mono nebo více substituovaných sloučenin naftalenu či benzenu. Následující oxidace těchto látek způsobí otevření aromatického kruhu, což má za následek tvorbu alkoholů, aldehydů a karboxylových kyselin, které jsou opět mineralizovány  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>29</sup>



Obr. 17 Hlavní meziprodukty degradace Reactive Black 5<sup>29</sup>

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Chemikálie, zařízení a software

#### 3.1.1 Chemikálie

- Ambergum 1221, Aqualon
- arabská guma, Fichema
- hydroxyethylcelulosa Natrosol 250 MR, Aqualon
- Mowiol 26/88, Polychem s.p.
- xantanová guma, Vega Provita s.r.o.
- kalibrační činidlo A
- kalibrační činidlo B
- kalibrační činidlo C
- povrchově aktivní látka A
- roztok polymeru A
- roztok polymeru B
- Tiodispers - 35% suspenze TiO<sub>2</sub>, Centrum Organické Chemie, s.r.o., vzorek č. 1137/153
- Acid Orange 7, Sigma Aldrich
- Acid Red 1, Sigma Aldrich
- Acid Yellow 36 (Metanil Yellow), Sigma Aldrich
- Basic Violet 3 (krystalová violet), Lach-Ner s.r.o.
- Direct Orange 46 (saturnová oranž L7G 180), Sigma Aldrich
- Direct Red 80 (saturnová červen F3B 200), Sdružení pro odbyt dehtových barviv
- Food Yellow 3 (Sunset Yellow FCF), Sigma Aldrich

#### 3.1.2 Zařízení

- analytické váhy SPB 32, Scaltec
- elektrické míchadlo ER10, VEB MLW Prüfgeräte-Werk Medingen/Sitz Freital
- komora pro sluneční simulace Q-SUN Xe-1-B Xenon Test Chamber, Q-Lab
- laboratorní sklo a vybavení
- lampa se 4 zářivkami Sylvania CF-S 11W
- natahovací pravítka dle Bakera Elcometer 3520, Gamin s.r.o.
- odstředivka EBA 30, Hettich
- koronou ošetřená bílá PET fólie Tenolan 50 µm OCN 007, Fatra a.s.
- radiometr X97, Gigahertz-Optic
- skleněné kuličky ( $d = 2$  mm), Merci s.r.o.
- skleněný UV filtr 55 mm
- spektrometr Eye-One Pro, GretagMacbeth

- sušárna Venticell, BMT Medical Technology s.r.o.
- zařízení pro simulaci slunečního světla, Mavin

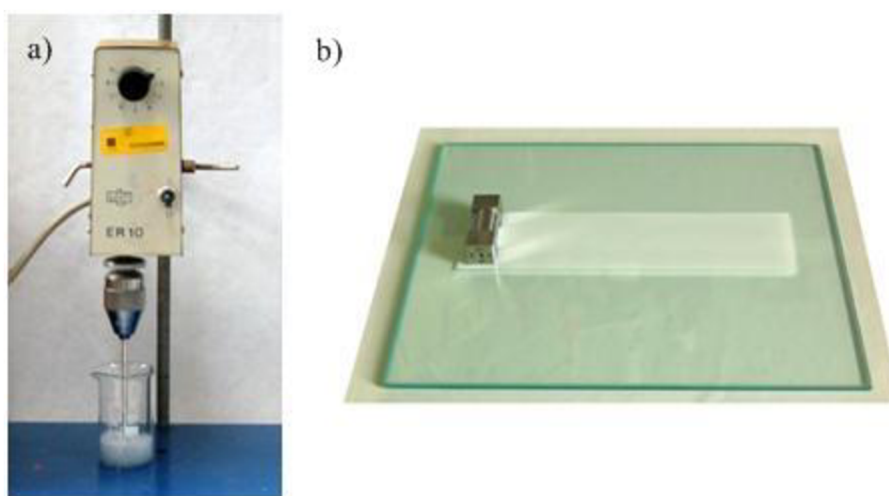
### 3.1.3 Software

- KeyWizard
- Microsoft Excel
- Microsoft Word
- Origin 7.5

## 3.2 Příprava kompozic

Nejprve byl připraven nasycený roztok azobarviva v deionizované vodě. Barvivo bylo přisypáváno do vody a roztok byl promícháván tyčinkou, dokud se barvivo nepřestalo rozpouštět. Nato byl připravený roztok odstředěn při 5 000 otáčkách za minutu po dobu 5 minut a supernatant byl odebrán injekční stříkačkou.

Kompozice s oxidem titaničitým byly připravovány nejprve přidáváním složek v náhodném pořadí, ale následně bylo zjištěno, že složky musí být přidávány v určitém neměnném pořadí, aby došlo k co nejlepšímu promíšení látek. Proto byl poté nejdříve navážen nasycený roztok barviva, potom byl přidán Tiodispers, kalibrační činidlo B (KČ\_B), roztok polymeru A (RP\_A) nebo roztok polymeru B (RP\_B), povrchově aktivní látka (PAL\_A), kalibrační činidlo A (KČ\_A) a kalibrační činidlo C (KČ\_C), po přidání každé látky byl roztok promíchán tyčinkou. Připravená kompozice byla následně homogenizována 10 minut míchadlem se skleněnými kuličkami (Obr. 18 a)) a poté byla nanášena natahovacím pravitkem na fólii ošetřenou korunou v tloušťce mokré vrstvy 60  $\mu\text{m}$  (Obr. 18 b)), fólie byla podložena sklem, aby natažená vrstva byla co nejrovnější. Vrstva byla ponechána několik minut na vzduchu, aby zaschla, a nakonec byla usušena v sušárně při 150 °C po dobu 3 minut.



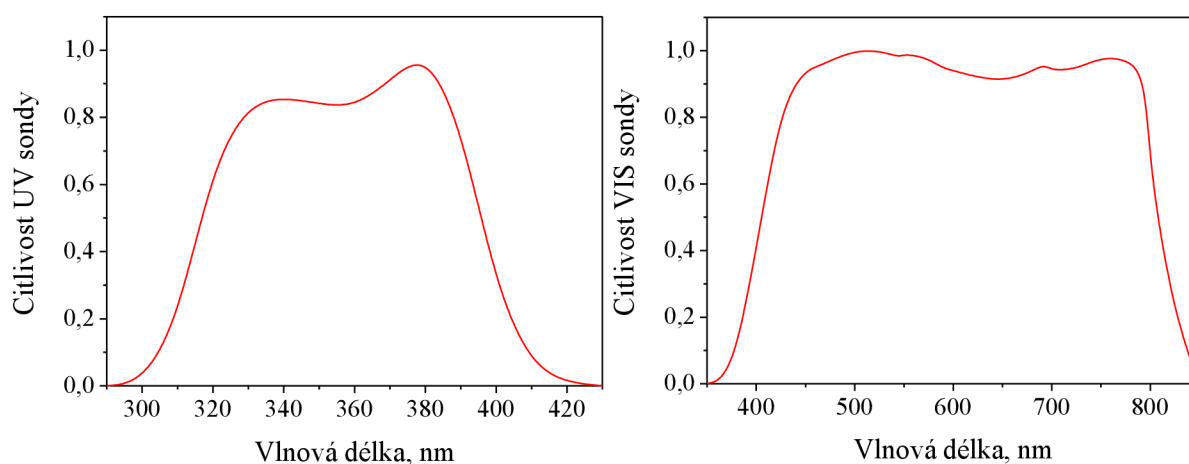
**Obr. 18** Míchání a natahování kompozice

### 3.3 Ozařování UV-A zářením

Připravené vrstvy kompozice byly ozařovány pod lampou se 4 zářivkami Sylvania, které emitují v UV-A oblasti spektra. Ozařování probíhalo při intenzitě 0,5, 2 a 5  $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , aby bylo zjištěno blednutí kompozic působením UV záření. Intenzita záření byla měřena ve stejné výšce jako exponovaný vzorek radiometrem (Obr. 19) se sondou detekující v oblasti 315–400 nm, odezva této sondy je uvedena na Obr. 20 vlevo.



Obr. 19 Radiometr obsahující sondy pro UV a pro VIS oblast spektra

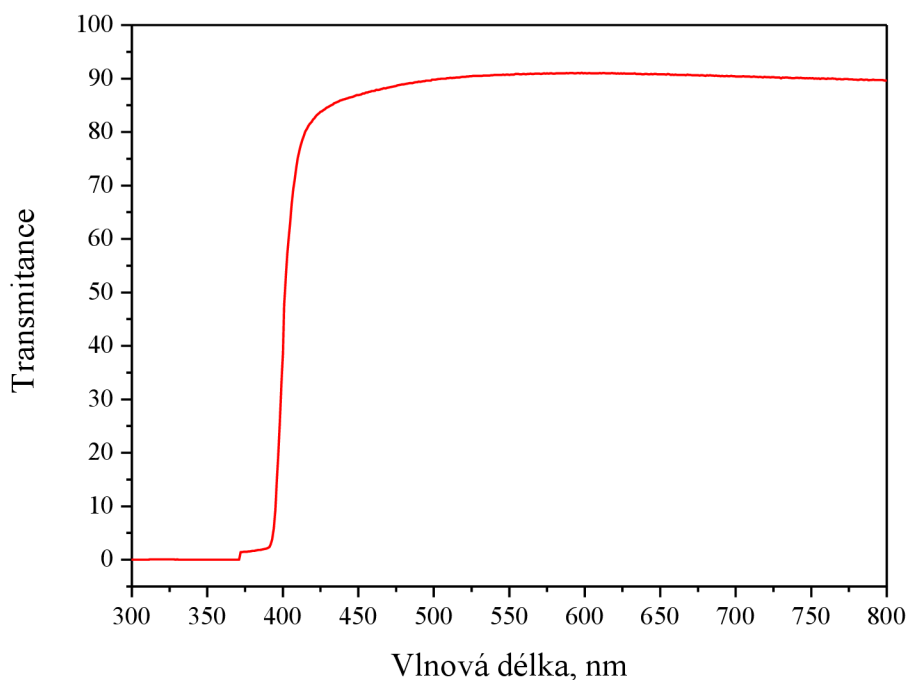


Obr. 20 Odezva sond radiometru

### 3.4 Ozařování VIS zářením

Vrstvy byly také ozařovány v zařízení pro simulaci slunečního světla, ve kterém je jako zdroj ozáření použita xenonová výbojka, jejíž spektrum je nejpodobnější slunečnímu spektru. Pro zjištění odbarvování kompozice pouze viditelným světlem, byl použit skleněný UV filtr, který byl položen na ozařované vzorky tak, aby přes něj procházelo záření z výbojky. Použitý filtr propouští záření s vlnovou délkou rovnou nebo větší než je 400 nm, což je vidět z jeho spektra na Obr. 21. Intenzita dopadajícího záření byla nastavena na 15  $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  pomocí radiometru se sondou měřící v oblasti spektra 400–900 nm, odezva této sondy je uvedena na pravém Obr. 20.





**Obr. 21** Transmittance UV filtru v závislosti na vlnové délce

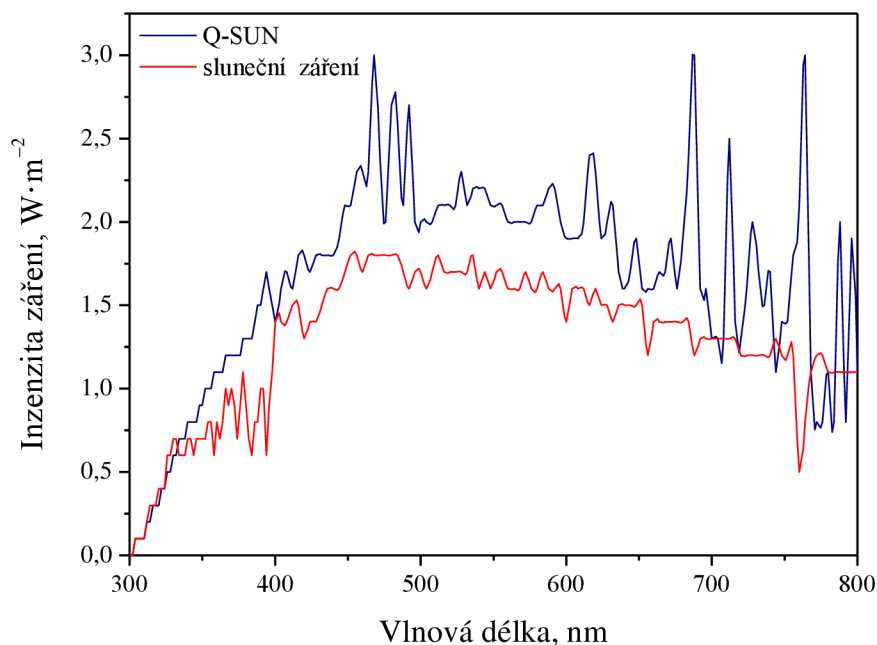
### 3.5 Ozařování v komoře pro sluneční simulace

Q-SUN (viz Obr. 22) je přístroj se vzduchem chlazenou obloukovou xenonovou výbojkou, která je schopna nejlépe napodobit přirozené sluneční záření, které se liší intenzitou při různých vlnových délkách, lze zde použít dva typy optických filtrů. Jeden filtr umožňuje simulovat sluneční záření v pravé poledne, druhý filtr napodobuje sluneční záření procházející do místnosti přes sklo, tzn. odfiltrování UV složky záření. V přístroji je také možné kontrolovat teplotu pomocí černého panelu a nastavit ji v rozmezí 35–103 °C. Lze zde také nastavit požadovanou intenzitu záření při vlnové délce 340 nm, podle které se intenzity u zbývajících vlnových délek proporcionalně přizpůsobí, aby byla podoba se slunečním spektrem zachována. Celková intenzita záření v Q-SUN je rovna integrálu pro všechny použité vlnové délky.<sup>30</sup>



**Obr. 22** Q-SUN<sup>30</sup>

V této práci byl použit filtr pro napodobení poledního slunečního záření, intenzita záření byla nastavena na  $0,47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  při 340 nm, protože tato hodnota je pro naši zeměpisnou šířku typická, a teplota byla nastavena na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vzorby byly ozařovány ve 12minutových intervalech, což je technologicky významná dávka kalibrace. Na Obr. 23 jsou uvedena spektra slunečního záření v pravé poledne a záření v Q-SUN s filtrem simulujícím sluneční záření v poledne, toto spektrum odpovídá nastavení intenzity záření  $0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  při 340 nm.



**Obr. 23** Porovnání spektra slunečního záření a záření v Q-SUN

V Tab. 2 jsou uvedeny hodnoty nutné pro výpočet dávky 1 SED, tedy  $100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , v Q-SUN pro UV oblast spektra. Výpočet vychází ze vztahu pro erytemální efektivní účinnost zdroje, kterou také lze označit i jako spektrální produkt  $SP$ , který byl získán ze vztahu (34), kde  $Q_\lambda$  je intenzita záření pro jednotlivé vlnové délky při nastavení  $0,47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  při 340 nm a  $ES_\lambda$  je erytemální spektrum. Jelikož hodnota celkového  $SP$  byla spočtena na  $1,07 \cdot 10^{-1} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ , tak pro dávku  $100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  je nutné ozařovat v Q-SUN při tomto nastavení 938 sekund, tedy 16 min, tento časový údaj byl zjištěn ze vztahu (35) pro dávku ozáření  $H$ , kde  $E$  je intenzita dopadajícího záření ve  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$  a  $t$  je doba v sekundách, po kterou toto záření působí na vzorek.

$$SP = \int_{250}^{400} Q_\lambda \cdot ES_\lambda d\lambda \quad (34)$$

$$H = E \cdot t \quad (35)$$

**Tab. 2** Hodnoty pro výpočet celkového spektrálního produktu UV oblasti záření v Q-SUN

$\lambda$ (nm)	$E_\lambda$ (W · m <sup>-2</sup> )	$ES_\lambda$	$SP$ (W · m <sup>-2</sup> )	$\lambda$ (nm)	$E_\lambda$ (W · m <sup>-2</sup> )	$ES_\lambda$	$SP$ (W · m <sup>-2</sup> )
250	0	1	0	326	2,67·10 <sup>-1</sup>	2,33·10 <sup>-3</sup>	6,22·10 <sup>-4</sup>
252	0	1	0	328	3,33·10 <sup>-1</sup>	1,46·10 <sup>-3</sup>	4,87·10 <sup>-4</sup>
254	0	1	0	330	3,33·10 <sup>-1</sup>	1,37·10 <sup>-3</sup>	4,55·10 <sup>-4</sup>
256	0	1	0	332	4,00·10 <sup>-1</sup>	1,27·10 <sup>-3</sup>	5,09·10 <sup>-4</sup>
258	0	1	0	334	4,00·10 <sup>-1</sup>	1,19·10 <sup>-3</sup>	4,75·10 <sup>-4</sup>
260	0	1	0	336	4,67·10 <sup>-1</sup>	1,11·10 <sup>-3</sup>	5,18·10 <sup>-4</sup>
262	0	1	0	338	4,67·10 <sup>-1</sup>	1,04·10 <sup>-3</sup>	4,83·10 <sup>-4</sup>
264	0	1	0	340	4,67·10 <sup>-1</sup>	9,61·10 <sup>-4</sup>	4,51·10 <sup>-4</sup>
266	0	1	0	342	5,33·10 <sup>-1</sup>	9,02·10 <sup>-4</sup>	4,81·10 <sup>-4</sup>
268	0	1	0	344	5,33·10 <sup>-1</sup>	8,41·10 <sup>-4</sup>	4,49·10 <sup>-4</sup>
270	0	1	0	346	5,33·10 <sup>-1</sup>	7,85·10 <sup>-4</sup>	4,19·10 <sup>-4</sup>
272	0	1	0	348	6,00·10 <sup>-1</sup>	7,33·10 <sup>-4</sup>	4,40·10 <sup>-4</sup>
274	0	1	0	350	6,00·10 <sup>-1</sup>	6,84·10 <sup>-4</sup>	4,10·10 <sup>-4</sup>
276	0	1	0	352	6,00·10 <sup>-1</sup>	6,33·10 <sup>-4</sup>	3,83·10 <sup>-4</sup>
278	0	1	0	354	6,67·10 <sup>-1</sup>	5,96·10 <sup>-4</sup>	3,97·10 <sup>-4</sup>
280	0	1	0	356	6,67·10 <sup>-1</sup>	5,56·10 <sup>-4</sup>	3,71·10 <sup>-4</sup>
282	0	1	0	358	6,67·10 <sup>-1</sup>	5,19·10 <sup>-4</sup>	3,46·10 <sup>-4</sup>
284	0	1	0	360	7,34·10 <sup>-1</sup>	4,84·10 <sup>-4</sup>	3,55·10 <sup>-4</sup>
286	0	1	0	362	7,34·10 <sup>-1</sup>	4,52·10 <sup>-4</sup>	3,31·10 <sup>-4</sup>
288	0	1	0	364	7,34·10 <sup>-1</sup>	4,22·10 <sup>-4</sup>	3,09·10 <sup>-4</sup>
290	0	1	0	366	7,34·10 <sup>-1</sup>	3,94·10 <sup>-4</sup>	2,89·10 <sup>-4</sup>
292	0	1	0	368	8,00·10 <sup>-1</sup>	3,67·10 <sup>-4</sup>	2,94·10 <sup>-4</sup>
294	0	1	0	370	8,00·10 <sup>-1</sup>	3,43·10 <sup>-4</sup>	2,74·10 <sup>-4</sup>
296	0	1	0	372	8,00·10 <sup>-1</sup>	3,20·10 <sup>-4</sup>	2,56·10 <sup>-4</sup>
298	0	1	0	374	8,00·10 <sup>-1</sup>	2,99·10 <sup>-4</sup>	2,39·10 <sup>-4</sup>
300	0	6,49·10 <sup>-1</sup>	0	376	8,00·10 <sup>-1</sup>	2,79·10 <sup>-4</sup>	2,23·10 <sup>-4</sup>
302	0	4,21·10 <sup>-1</sup>	0	378	8,67·10 <sup>-1</sup>	2,60·10 <sup>-4</sup>	2,25·10 <sup>-4</sup>
304	0	2,73·10 <sup>-1</sup>	0	380	8,67·10 <sup>-1</sup>	2,43·10 <sup>-4</sup>	2,10·10 <sup>-4</sup>
306	6,67·10 <sup>-2</sup>	1,77·10 <sup>-1</sup>	1,18·10 <sup>-2</sup>	382	8,67·10 <sup>-1</sup>	2,27·10 <sup>-4</sup>	1,96·10 <sup>-4</sup>
308	6,67·10 <sup>-2</sup>	1,15·10 <sup>-1</sup>	7,65·10 <sup>-3</sup>	384	8,67·10 <sup>-1</sup>	2,11·10 <sup>-4</sup>	1,83·10 <sup>-4</sup>
310	6,67·10 <sup>-2</sup>	7,45·10 <sup>-2</sup>	4,97·10 <sup>-3</sup>	386	9,35·10 <sup>-1</sup>	1,97·10 <sup>-4</sup>	1,84·10 <sup>-4</sup>
312	6,67·10 <sup>-2</sup>	4,83·10 <sup>-2</sup>	3,22·10 <sup>-3</sup>	388	9,33·10 <sup>-1</sup>	1,84·10 <sup>-4</sup>	1,72·10 <sup>-4</sup>
314	1,33·10 <sup>-1</sup>	3,13·10 <sup>-2</sup>	4,18·10 <sup>-3</sup>	390	1	1,72·10 <sup>-4</sup>	1,72·10 <sup>-4</sup>
316	1,33·10 <sup>-1</sup>	2,03·10 <sup>-2</sup>	2,71·10 <sup>-3</sup>	392	1	1,60·10 <sup>-4</sup>	1,60·10 <sup>-4</sup>
318	2,00·10 <sup>-1</sup>	1,32·10 <sup>-2</sup>	2,64·10 <sup>-3</sup>	394	1	1,50·10 <sup>-4</sup>	1,60·10 <sup>-4</sup>
320	2,00·10 <sup>-1</sup>	8,55·10 <sup>-3</sup>	1,71·10 <sup>-3</sup>	396	1	1,40·10 <sup>-4</sup>	1,68·10 <sup>-4</sup>
322	2,00·10 <sup>-1</sup>	5,55·10 <sup>-3</sup>	1,11·10 <sup>-3</sup>	398	1	1,30·10 <sup>-4</sup>	1,39·10 <sup>-4</sup>
324	2,67·10 <sup>-1</sup>	3,60·10 <sup>-3</sup>	9,59·10 <sup>-4</sup>	400	1	1,22·10 <sup>-4</sup>	1,22·10 <sup>-4</sup>
				<b>Σ</b>			<b>1,07·10<sup>-1</sup></b>

### 3.6 Měření spekter

Pro vyhodnocení vlivu záření na připravené vzorky byla měřena jejich reflektance a barvové souřadnice CIE  $L^*a^*b^*$  spektrometrem, data byla zaznamenávána do programu Excel. Spektrometr byl nastaven na  $2^\circ$  pozorovatele a osvětlení D50 pomocí programu KeyWizard, spektrum bylo měřeno v rozsahu vlnových délek 380–730 nm s krokem 10 nm. Při uvedeném nastavení byla provedena kalibrace přístroje na standardní bílou podložku, následně bylo změřeno reflektanční spektrum bílé kachle, která sloužila jako podložka, a poté byla měřena reflektance vzorků po každém intervalu ozáření na stejném místě vyznačeném kroužkem.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Zpracování naměřených dat

Od naměřených reflektančních spekter bylo odečteno spektrum bílé podložky (kachle) podle vztahu (36). Pro jednoduchost byla v následujících grafech uváděna absorbance místo výrazu  $-\log R$ , přestože zejména díky rozptylu odraženého záření není toto vyjádření přesné.

$$A = -\log R = -\log R_v - \log R_p = -\log \frac{R_v}{R_p} \quad (36)$$

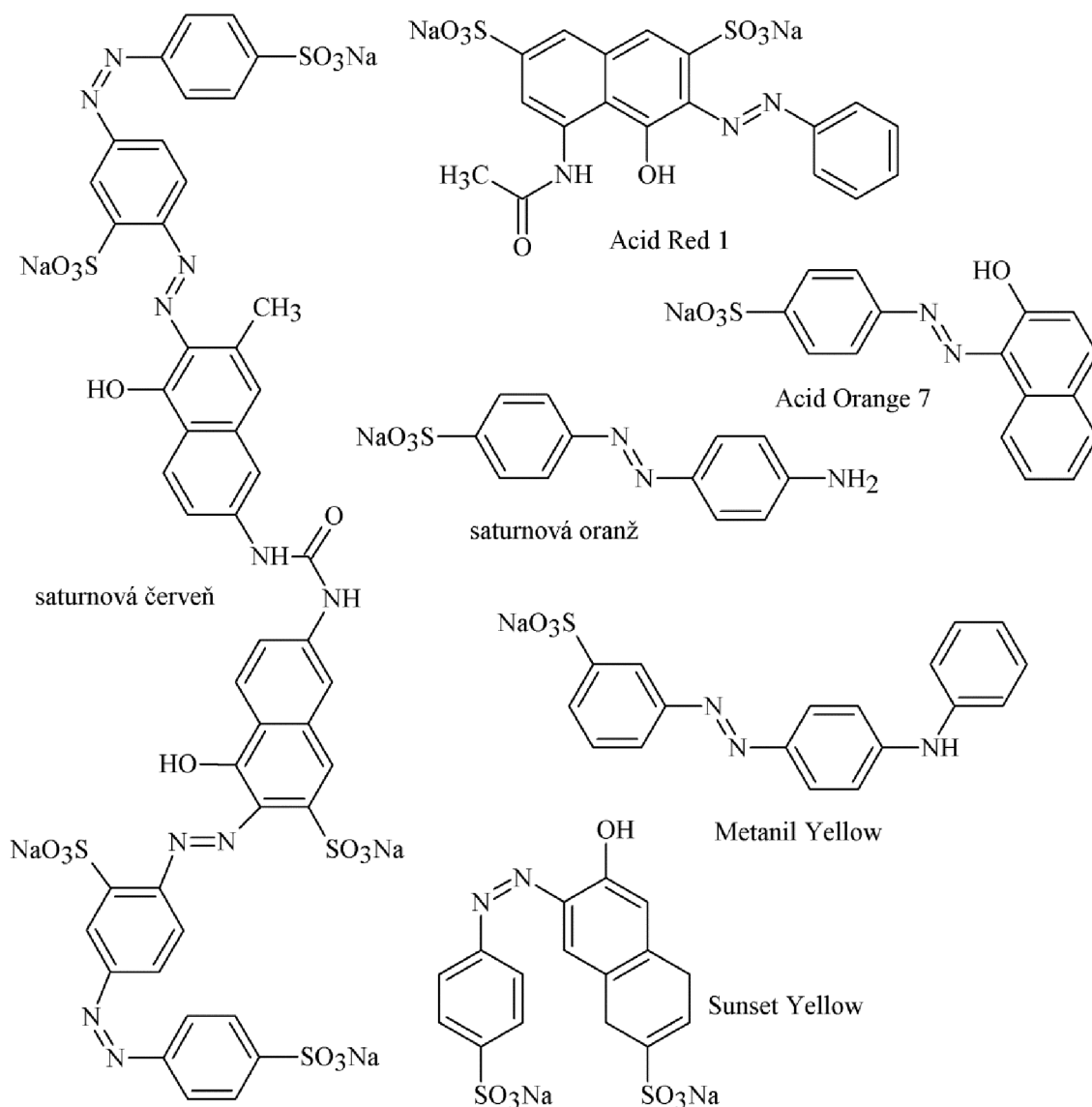
### 4.2 Výběr vhodného barviva

Pro sestavení barevného dozimetru odbarvujícího se působením UV záření bylo vybíráno takové azobarvivo, které se odbarvuje pouze UV zářením, a jeho barevná změna je výrazná a nevratná. Z tohoto důvodu byla zkoumána degradace několika azobarviv v polymerní matrici pod UV zářením a viditelným světlem, složení polymerní matrice je uvedeno v hmotnostním poměru v Tab. 3, kde barvivo znamená hmotnostní díl nasyceného roztoku daného barviva a 100 dílů Tiodispers odpovídá 1 gramu. Barviva pod UV zářením byla testována při třech intenzitách, jak již bylo zmíněno výše, graficky zde ale bude uváděna degradace jen při  $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

**Tab. 3** Hmotnostní poměry složek v kompozici

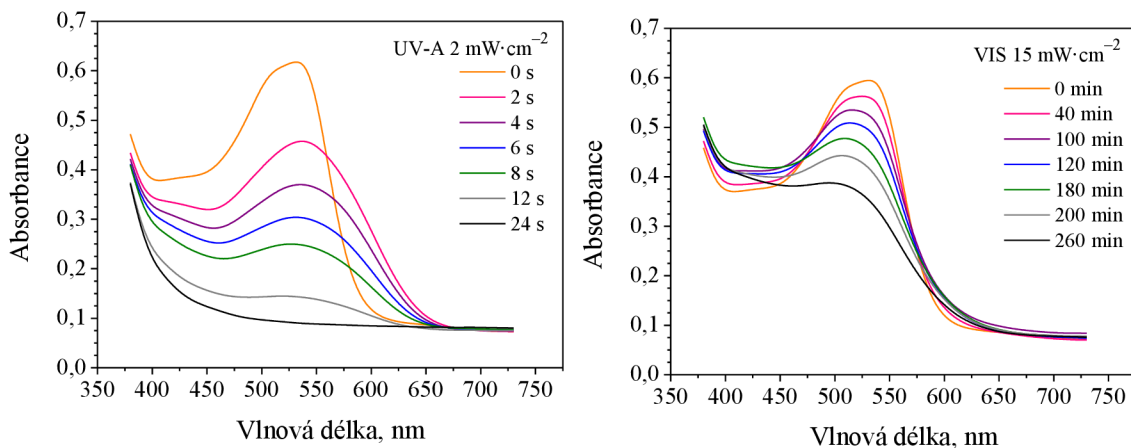
Tiodispers	RP_A	KČ_A	KČ_B	barvivo
100	0,5	20	10	20

Testování probíhalo u mnoha barviv, ale jako nejvhodnější bylo vybráno 6 azobarviv, a to saturnová červen, Acid Red 1, Acid Orange 7, saturnová oranž, Metanil Yellow a Sunset Yellow, protože tato barviva buď byla stálá pod VIS světlem, nebo se rychle odbarvovala UV zářením, kombinace obojího byla ale nejlepší variantou pro sestavení UV dozimetru. Strukturní vzorce těchto barviv jsou uvedeny na Obr. 24.

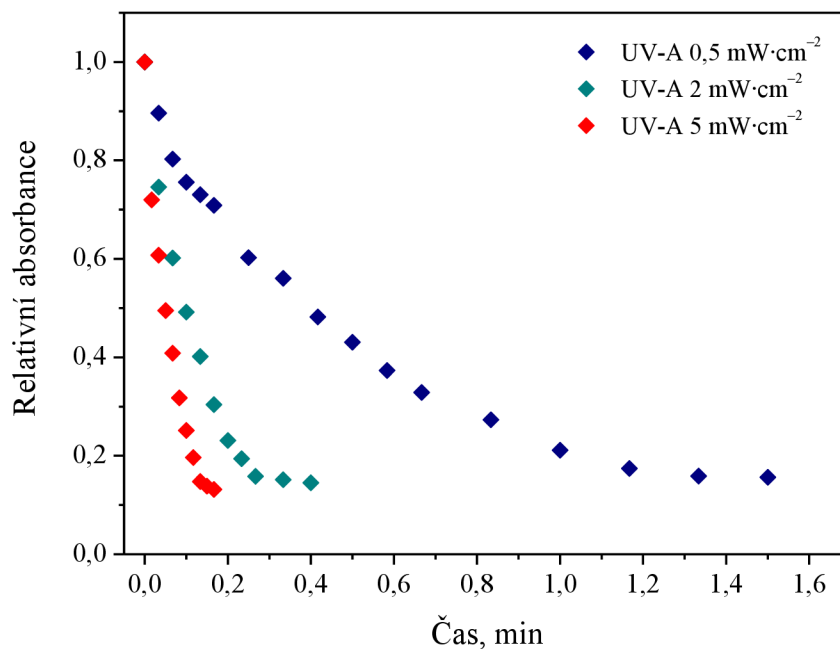


**Obr. 24** Strukturální vzorce testovaných barviv

Jak je vidět z Obr. 25, odbarvování saturnové červeně probíhá pod UV zářením velmi rychle, už během 24 sekund dojde k úplné degradaci barviva, což je doloženo významným poklesem absorbance ve spektru. Působením viditelného světla dochází ovšem také k degradaci barviva, pokles absorbance je ale pomalejší oproti působení UV záření, po více jak čtyřech hodinách ozařování viditelným světlem je dosaženo stejného poklesu absorbance jako při třísekundovém ozařování UV zářením. Je zajímavé, že degradace tohoto barviva probíhá v obou testovaných oblastech spektra na rozdíl od následujících barviv, ale strukturně je toto barvivo nejsložitější, má dlouhý konjugovaný systém dvojných vazeb a jedná se o tetrazobarvivo, viz Obr. 24. Důvodem poměrně snadné degradability může být to, že toto barvivo oproti jiným přechází velmi snadno do jeho hydrazoformy, ve které barviva obecně podléhají snáze fotokatalýze. Z Obr. 26 je podle očekávání jasné, že blednutí barviva probíhá nejrychleji při nejvyšší intenzitě UV záření a s klesající intenzitou záření klesá i rychlost degradace barviva. Z tvaru degrační závislosti je možné usoudit, že reakce probíhá podle kinetiky prvního řádu, stejně jako tomu je u následujících barviv.

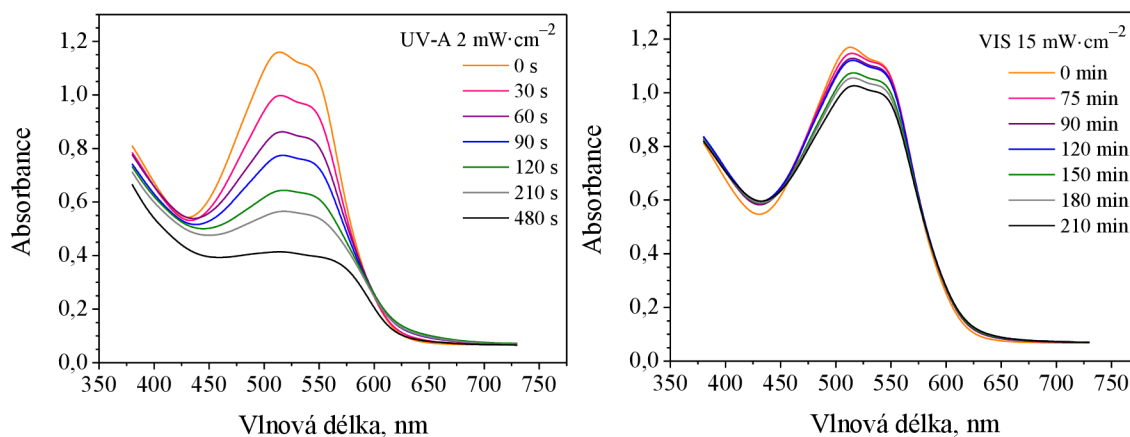


**Obr. 25** Degradace saturnové červeně působením UV a VIS záření

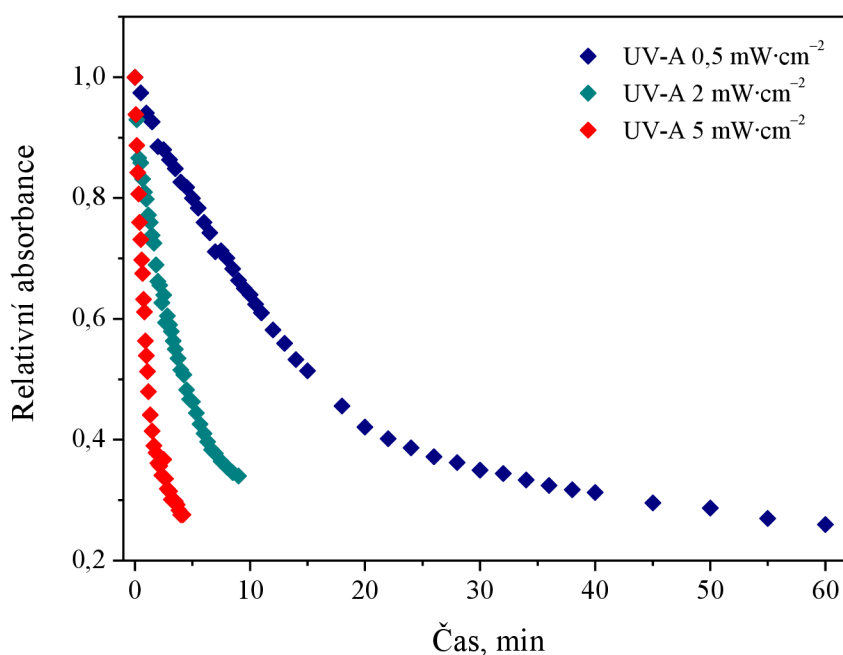


**Obr. 26** Relativní absorbance saturnové červeně při různých intenzitách UV záření

Na Obr. 27 je spektrum degradace barviva Acid Red 1, v UV oblasti je odbarvování velmi rychlé a barevná změna jasně viditelná, protože na začátku reakce absorbuje barvivo nejvíce v zelenomodré oblasti ( $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ ), barva testované vrstvy je proto doplňková červenopurpurová, zatímco po 8 minutách reakce pík v zelenomodré oblasti klesá, ale absorbance se významně nemění v oblasti okolo 400 nm, barva vrstvy je tudíž žlutá po ukončení testování. Působením viditelného záření nedochází k významné změně absorbance, barvivo je proto pod tímto zářením stálé a degraduje jen působením UV záření, což je žádoucí. Spektrum relativní absorbance na Obr. 28 opět ukazuje, že rychlost reakce se snižuje s klesající intenzitou UV záření.



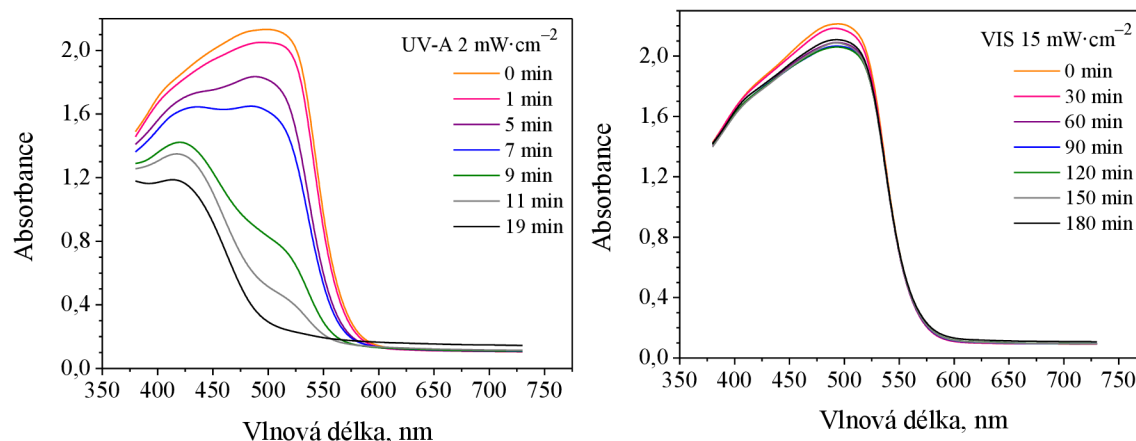
**Obr. 27** Degradace Acid Red 1 působením UV a VIS záření



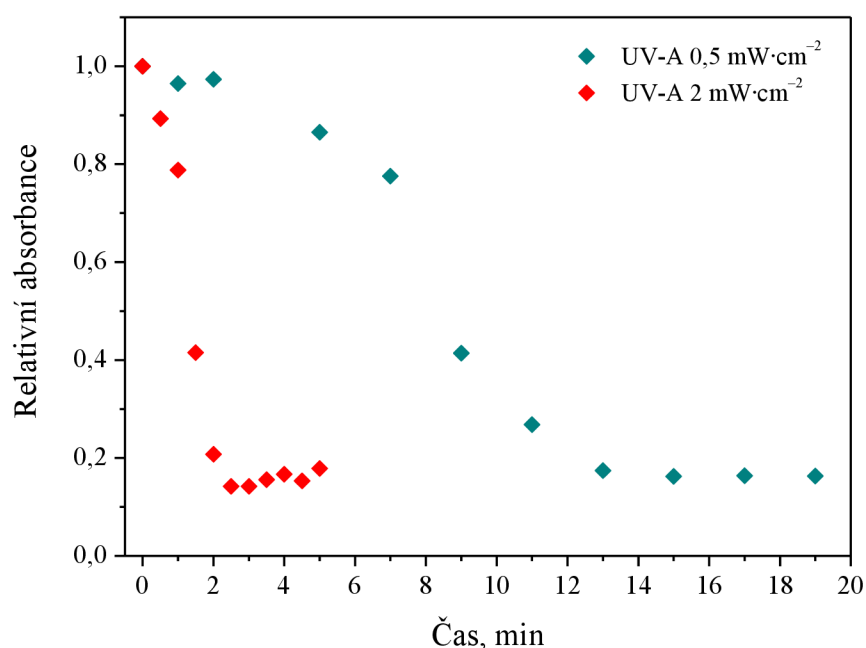
**Obr. 28** Relativní absorbance Acid Red 1 při různých intenzitách UV záření

Odbarvení Acid Orange 7 UV a VIS zářením je uvedeno na Obr. 29, degradace v UV oblasti sice probíhá pomaleji než u předcházejících barviv, ale barevná změna je výrazná, protože rozdíl mezi absorbancí počáteční a po ukončení ozařování v  $\lambda_{\max}$  je největší z testovaných barviv, barvivo se tedy jeví jako vhodné pro barevný dozimetru také proto, že vůči viditelnému světlu je stálé, jak je vidět z vedlejšího grafu, kdy se absorbance barviva nijak znatelně nemění ani po třech hodinách ozařování. Rozdíl v rychlostech degradace je způsoben nejspíše tím, že v prvním případě se při odbarvování uplatňuje fotokatalytický mechanismus degradace, zatímco u VIS záření je možná jen fotosenzibilizovaná oxidace, která je pomalejší, což je možné usoudit při porovnání uvedených spekter. Energie fotonů z UV oblasti je totiž vyšší, než je energie fotonů z viditelné oblasti spektra. Obr. 30 znázorňuje opět zvyšující se rychlost blednutí Acid Orange 7 se zvyšující se intenzitou záření, měření při intenzitě  $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  provedeno nebylo.



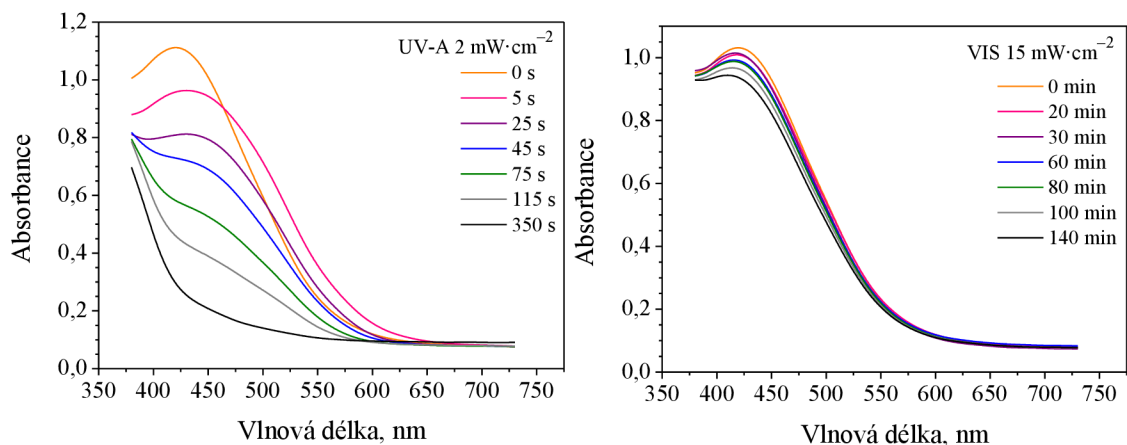


**Obr. 29** Degradace Acid Orange 7 působením UV záření

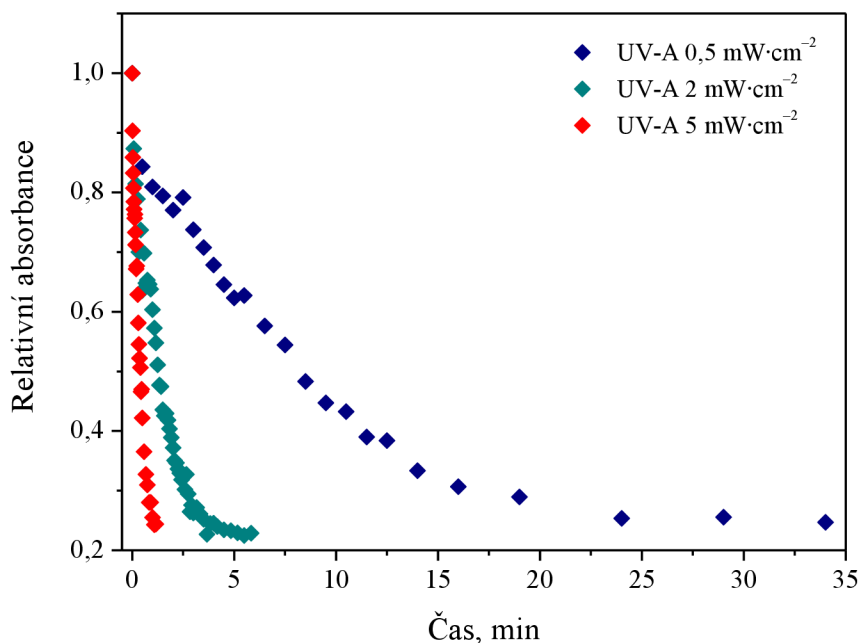


**Obr. 30** Relativní absorbance Acid Orange 7 při různých intenzitách UV záření

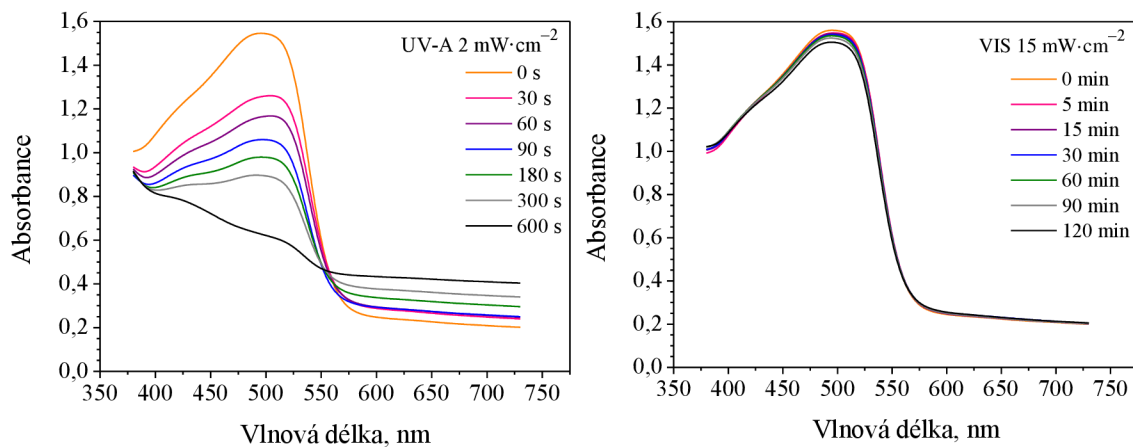
Na Obr. 31 je uvedeno blednutí saturnové oranži, UV záření má za následek, že pokles absorbance v absorpčním maximu je zde také velký, podobně jako u Acid Orange 7. Je nutné se ovšem zaměřit i na to, ve které oblasti se hodnota  $\lambda_{\max}$  nachází. Zde je při 420 nm, kde absorbance výrazně klesá, ale v blízké oblasti nad 400 nm se absorbance příliš nemění, a proto celková barevná změna testované kompozice není výrazná. Výhodou tohoto barviva je ale jeho stálost ve VIS části spektra, ani po více jak dvou hodinách ozařování nedošlo ke ztelné změně absorbance barviva, proto ani při vizuálním porovnávání vzorku před a po ozáření nebyl ztelný barevný rozdíl. Podle Obr. 32 je pokles relativní absorbance barviva opět nejrychlejší při nejvyšší intenzitě UV záření.



**Obr. 31** Degradace saturnové oranži působením UV a VIS záření

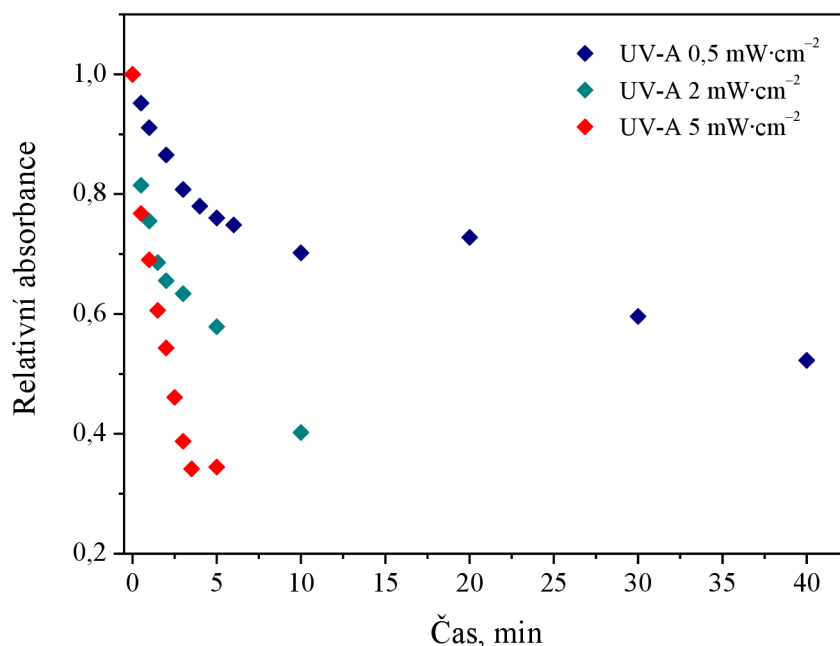


**Obr. 32** Relativní absorbance saturnové oranži při různých intenzitách UV záření



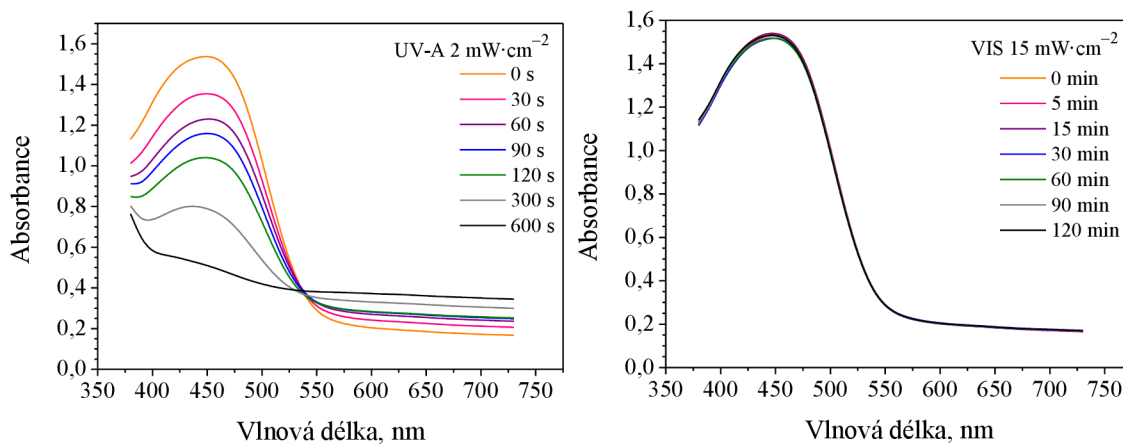
**Obr. 33** Degradace Sunset Yellow působením UV a VIS záření

Na levém Obr. 33 je uvedena degradace Sunset Yellow pod UV zářením, k odbarvení tohoto barviva dochází po 10 minutách ozařování, ale pouze k neúplnému odbarvení, protože absorbance klesá v  $\lambda_{\max}$  jen na necelou čtvrtinu, a dále se už nesnižuje, zatímco pod viditelným světlem je dané barvivo stálé, protože nedochází k výraznému posunu absorbance ani po 120 minutách ozařování. Obr. 34 ukazuje zachování trendu, tedy že se rychlost odbarvení vrstvy snižuje společně s intenzitou záření.

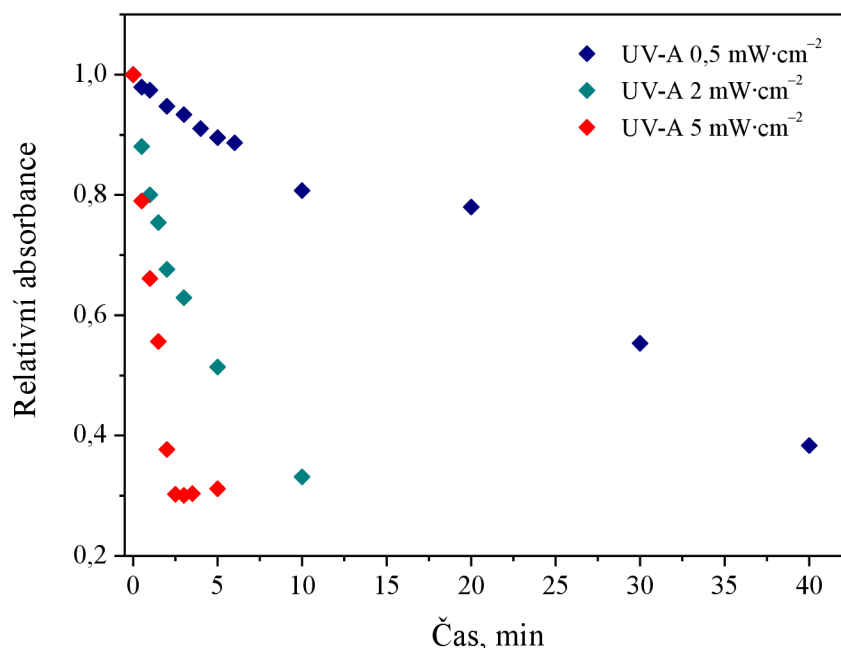


**Obr. 34** Relativní absorbance Sunset Yellow při různých intenzitách UV záření

Degradace Metanil Yellow pod UV zářením je na Obr. 35 vlevo, absorbance postupně klesá s časem ozáření do ustálené hodnoty, která nastala po 10 minutách. Barevná změna zde probíhá z oranžovožluté do žluté. Po dvou hodinách ozařování viditelným světlem ale nedochází k žádné změně barvy kompozice, barvivo je tedy v této oblasti spektra velmi stálé. Relativní absorbance barviva v závislosti na čase na Obr. 36 opět ukazuje nejpomalejší průběh reakce při nejnižší použité intenzitě UV záření jako u předcházejících barviv.



**Obr. 35** Degradace Metanil Yellow působením UV záření



**Obr. 36** Relativní absorbance Metanil Yellow při různých intenzitách UV záření

Závěrem této části experimentů je tedy to, že jako nejvhodnější pro další testování bude použito barvivo Acid Red 1 (AR1), protože degraduje pouze UV zářením, a to velmi rychle, je stabilní pod viditelným světlem a barevná změna při degradaci tohoto barviva je výrazná, z červenopurpurové do světle žluté. Ostatní barviva měnila barvu jen z oranžové do žluté, což není tak zřetelný rozdíl barev jako u Acid Red 1.

### 4.3 Výběr vhodného poměru složek v kompozici

Kompozice připravované v předchozí části testování tvořily po natažení na fólii bublinky, vrstvy tak nebyly homogenní. Předběžné testování barviv takto samozřejmě nebylo ovlivněno, ale v této části práce je třeba nalézt nejlepší poměr složek v kompozici, aby nanosená vrstva byla lesklá, hladká, rovnoměrná a bez bublinek.

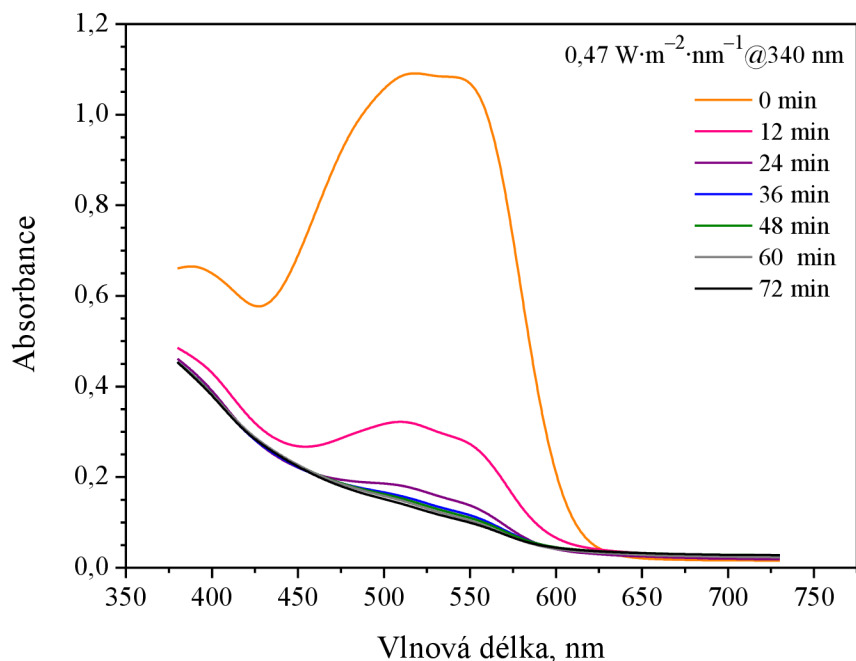
Nejdříve byly přidávány ke směsi se známým hmotnostním poměrem složek (Tab. 3) roztoky polymerů, a to 0,5% roztok xantanové gumy, 4% roztok hydroxyethylcelulosity, 4% roztok Ambergumu, 4% roztok Mowiolu a 8% roztok arabské gumy. Tyto roztoky byly přidávány zvlášť do kompozic v míře 20 hmotnostních dílů, ale po natažení výsledných směsí na fólii, bylo zjištěno, že žádný roztok polymeru výrazně nezlepšil vlastnosti natažené vrstvy, která opět obsahovala bublinky. Proto byla do původní kompozice přidávána PAL\_A v hmotnostním poměru 15–120 hmotnostních dílů. Nejlépe po natažení na fólii vypadala vrstva s nejvyšším obsahem PAL\_A, vrstva byla homogenní a celistvá, ale nedala se usušit, po vytažení ze sušárny byla stále lepivá, tudíž bylo ustanoveno, že dále bude tato látka přidávána do směsi alespoň v míře 10 hm. dílů pro zlepšení vlastností natahované vrstvy. Následně byl prověřován vliv obsahu RP\_A v rozsahu 0,5–60 hm. dílů, bylo ale zjištěno, že ani přídavek této složky nevytvoří vrstvu bez bublinek, tato látka byla proto úplně vyřazena ze složek tvořící kompozici a byla nahrazena novým RP\_B. Tato složka byla testována

v rozmezí 40–800 hm. dílů, zároveň byl měněn i obsah KČ\_A v rozsahu 20–100 hm. dílů a obsah nasyceného roztoku barviva od 10 do 40 hm. dílů, bylo zachováno 100 hm. dílů Tiodispers, 10 hm. dílů KČ\_B a 10 hm. dílů PAL\_A. Po natažení a usušení vrstev jednotlivých kompozic v sušárně bylo zjištěno, že nízký obsah RP\_B má za následek lepkavou, matnou a otíratelnou vrstvu, zatímco při jeho vysokém podílu ve směsi dochází k tomu, že vrstva je sice lesklá a homogenní, ale slupuje se z fólie. Dále bylo proto přidáváno 50 hm. dílů této látky do směsi, která ale neustále tvořila malé bublinky. Z tohoto důvodu byl snížen obsah KČ\_B na 2,5 hm. dílů, PAL\_A byla úplně vyřazena a byl testován různý obsah KČ\_C v rozmezí 0–30 hm. dílů spolu s měněním se obsahem KČ\_A (10–200 hm. dílů) a měněním se obsahem roztoku barviva (10–40 hm. dílů). Bylo zjištěno, že při vysokém obsahu KČ\_C, se tvoří proužky při natahování vrstvy, protože kompozice je příliš hustá, ovšem při nízkém obsahu této látky dochází opět ke vzniku bublin. Byl proto hledán vzájemný optimální poměr těchto látek, aby bylo zajištěno co nejlepší smáčení povrchu fólie. Testování probíhalo tak, že nejdříve byly připraveny roztoky KČ\_A ve vodě s jeho měněním se objemovým procentem, a bylo zjišťováno, při jaké koncentraci dojde k rozprostření kapky nanosené tyčinkou na fólii. Tato hodnota byla stanovena na 30 % obj. KČ\_A. Poté bylo k takovému roztoku přidáváno měnící se množství KČ\_C, při tomto testování bylo zjištěno, že se úplně rozprostírá kapka 30% roztoku KČ\_A s 5 % KČ\_C. Při stanovování ideálního poměru složek v kompozici je ale také nutné počítat s tím, že Tiodispers je 35% vodná suspenze TiO<sub>2</sub>, RP\_B obsahuje 30% sušinu a že nasycený roztok barviva lze považovat za 100% vodný roztok. V Tab. 4 je tedy uveden ten nejlepší poměr složek v kompozici, který je stanoven z předchozích poznatků a který zajišťuje homogenní a lesklou vrstvu natažené a usušené směsi. Hmotnostní díly nasyceného roztoku barviva AR1 lze ale měnit v rozsahu 10–30 hm. dílů bez znatelného vlivu na vzhled natažené vrstvy, lišící se obsah barviva totiž umožňuje měnit odstín vrstvy a zpomalovat blednutí kompozice.

**Tab. 4** Spočtené optimální hmotnostní poměry složek v kompozici

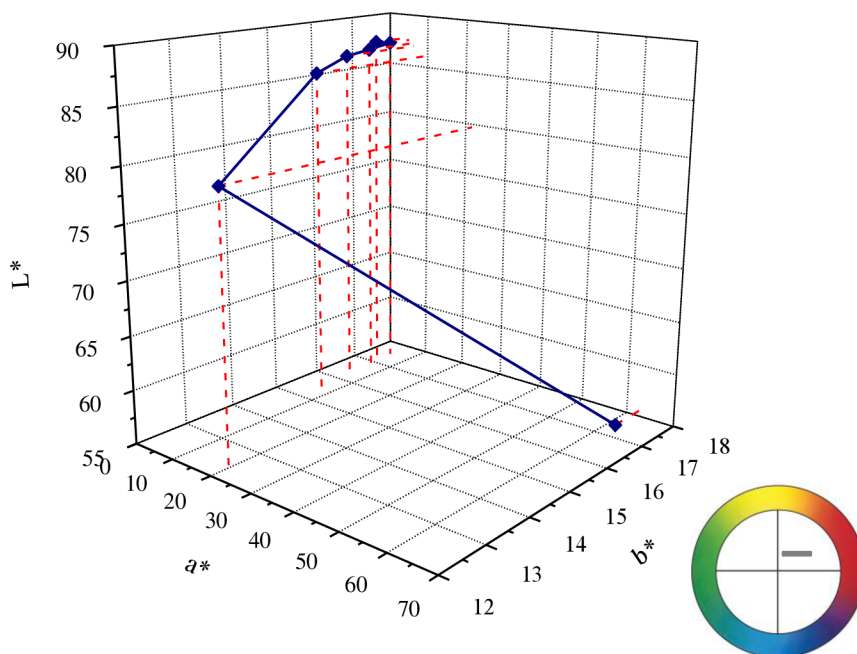
Tiodispers	RP_B	KČ_A	KČ_B	KČ_C	barvivo
200	100	94	5	15,6	15

Podle zjištěného ideálního poměru složek, byla připravena kompozice s nasyceným roztokem barviva Acid Red 1, kdy se vycházelo z toho, že 200 dílů Tiodispers je 10 gramů, vrstva této kompozice byla ozařována v komoře pro sluneční simulace Q-SUN s filtrem simulující sluneční záření v 12minutových intervalech, spektrum blednutí je uvedeno na Obr. 37. V grafu je patrný široký a intenzivní pík před začátkem ozařování s  $\lambda_{\max}$  při 510 nm, pík ve viditelné oblasti značí přítomnost chromoforu ve formě azovazby v molekule barviva, s působením záření ale tento pík velmi rychle klesá, protože působením záření dochází k fotokatalytickému, možná i fotosenzibilizovanému rozkladu barviva. Důsledkem těchto reakcí je postupné rozrušení azovazby barviva, což se projeví odbarvením vrstvy, červenopurpurová barva se vytrácí, ale zůstává žlutá, protože absorbance v oblasti od 350 do 475 nm příliš neklesá. Tento děj tedy značí, že buď nedošlo k úplnému rozkladu barviva, anebo že další komponenty směsi jsou vůči fotokatalýze velmi odolné a zanechávají na fólii



**Obr. 37** Degradace Acid Red 1 v Q-SUN

fotokatalytický špatně odbouratelný film žluté barvy. Pokud by totiž degradovaly všechny složky kompozice, vrstva by měla nulovou absorbanci v celém měřeném rozsahu vlnových délek. Na Obr. 38 je jasně vidět z grafu, jak se měnila barva vrstvy s působícím zářením v barvovém prostoru CIE  $L^*a^*b^*$ , osa  $a^*$  popisuje barevnou změnu od zelené ( $-a^*$ ) po červenou ( $+a^*$ ), osa  $b^*$  od modré ( $-b^*$ ) po žlutou ( $+b^*$ ),  $L^*$  značí měrnou světlost,  $L^*$  rovnající se nule má černá barva a bílá má hodnotu  $L^* = 100$ . Vedle grafu je vložen také obrázek upřesňující polohu barevné změny vyjádřenou jen osami  $a^*$  a  $b^*$ .



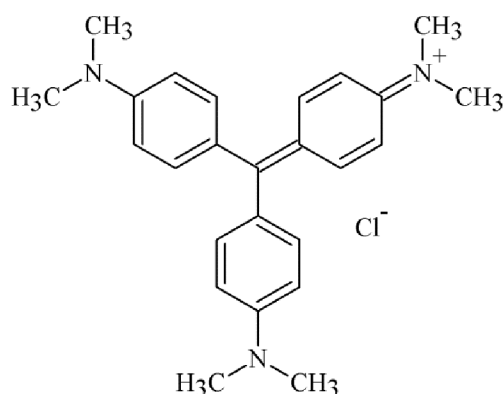
**Obr. 38**  $L^*a^*b^*$  souřadnice charakterizující vyblednutí Acid Red 1

grafu je patrná jasná barevná změna vrstvy, bod ležící nejnižší totiž platí pro barvu vrstvy před ozářením, ostatní body charakterizují rychlé blednutí barviva po ozářením do světle žluté barvy.

#### 4.4 Změna barevného tónu kompozice s Acid Red 1

##### 4.4.1 Přidání dalšího barviva

Barevný tón kompozice s AR1 lze změnit přidáním dalšího barviva, pro červenooranžový odstín bylo přidáno barvivo Sunset Yellow (SY), jehož strukturní vzorec je uveden už výše na Obr. 24. Toto barvivo se odbarvuje podobně jako AR1 pouze v UV oblasti, ale jeho barevný přechod není tak výrazný, protože samo bledne do oranžova, zatímco ve spojení s AR1 bledne směs do světle žluta. Fialový odstín kompozice s AR1 zajistilo barvivo krystalová violeť (KV), toto barvivo se ale neřadí do azobarviv, je to jedno z trifenylmethanových barviv, struktura tohoto barviva je uvedena na Obr. 39. Měnicím se obsahem jednotlivých barviv v kompozici bylo dosaženo různých barevných tónů výsledné směsi, které se proto odbarvovaly různou rychlostí.



Obr. 39 Struktura krystalové violeti

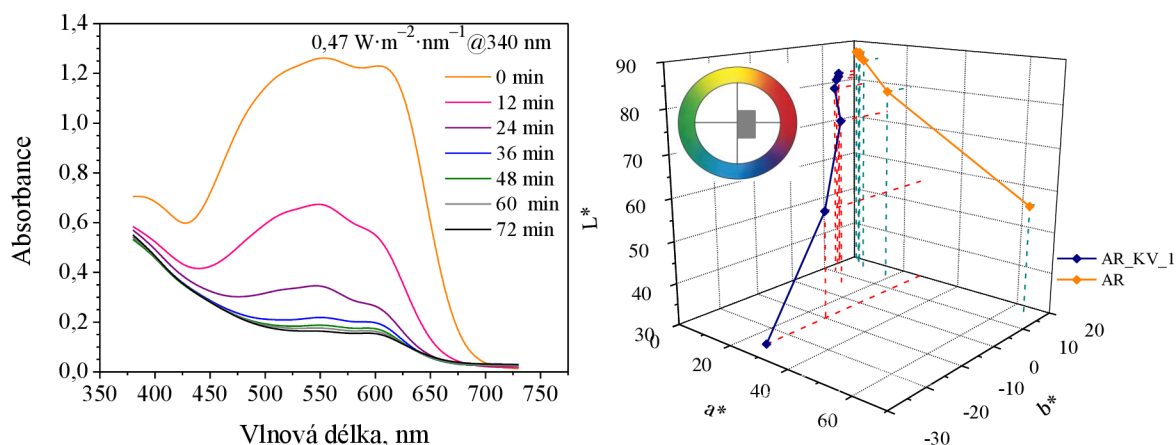
V Tab. 5 je uvedeno hmotností zastoupení jednotlivých složek v kompozici s barvivy AR1 a KV, kromě obsahu barviva a jejich vzájemného poměru jsou všechny hmotnostní díly ostatních složek zachovány tak jako u výchozí kompozice s AR1, směs byla připravována za-

Tab. 5 Hmotnostní poměr složek kompozic s Acid Red 1 a krystalovou violetí

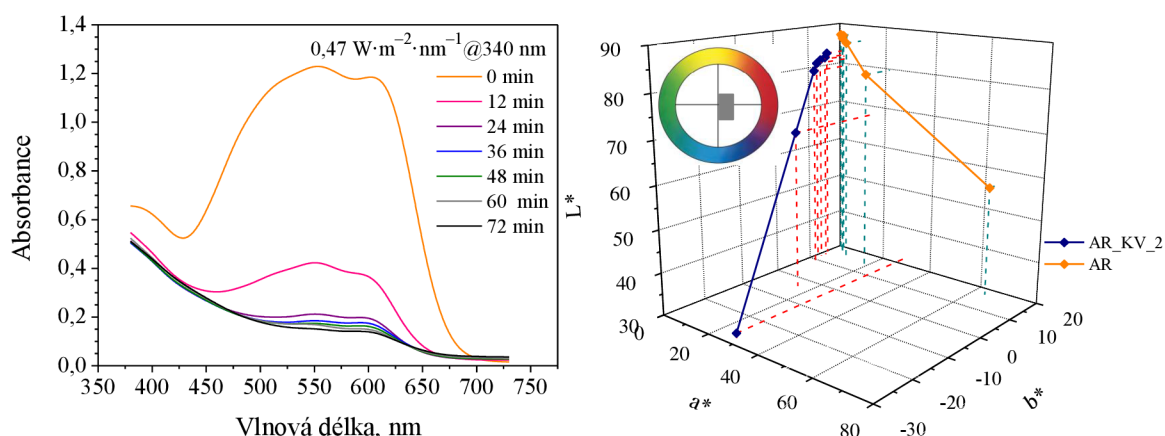
vzorek	Tiodispers	RP_B	KČ_A	KČ_B	KČ_C	barvivo	
						AR1	KV
AR_KV_1	200	100	94	5	15,6	15	15
AR_KV_2	200	100	94	5	15,6	10	10
AR_KV_3	200	100	94	5	15,6	7,5	7,5
AR_KV_4	200	100	94	5	15,6	5	5
AR_KV_5	200	100	94	5	15,6	10	5
AR_KV_6	200	100	94	5	15,6	5	10

se tak, že 200 hm. dílům Tiodispers odpovídá 10 gramů. Natažené a usušené vrstvy byly opět ozařovány v Q-SUN.

Blednutí kompozice AR\_KV\_1 je uvedeno na Obr. 40, ze spektra společné degradace barviv je vidět, že blednutí probíhá poměrně pomalu na rozdíl od následujících kompozic, protože tato směs obsahuje největší hmotnostní poměr barviv. Blednutí je pozvolné a první tři intervaly ozařování jsou od sebe i vizuálně rozpoznatelné. Ze spektra je možné odvodit i barvu vrstvy, jelikož absorbuje v zelené až oranžové oblasti záření, výsledná barva neozářené vrstvy je tedy fialová. Protože vrstva bledne do světle žlutozelené barvy, je možné usoudit, že KV degraduje téměř úplně oproti vybledlé kompozici pouze s AR1, protože rozdíl mezi těmito vybledlými kompozicemi je o něco vyšší absorpance vrstvy u AR\_KV\_1 v okolí 600 nm. Tento barevný rozdíl je znatelný i z  $L^*a^*b^*$  souřadnic barevné změny jednotlivých kompozic. U AR\_KV\_1 jsou její první tři body souřadnic od sebe rozpoznatelné, ostatní splývají se čtvrtým, zatímco u směsi AR lze rozpoznat pouze 2 body a další už splývají, protože tato kompozice bledla mnohem rychleji. Křivka AR charakterizuje kompozici pouze s barvivem Acid Red 1, vychází z Obr. 37 a Obr. 38.



**Obr. 40** Degradace kompozice AR\_KV\_1 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$



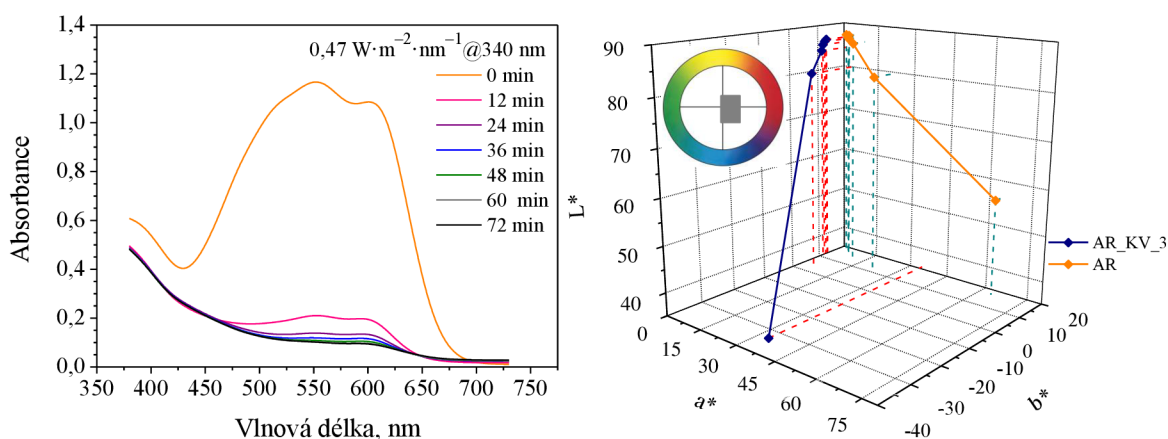
**Obr. 41** Degradace kompozice AR\_KV\_2 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

Obr. 41 znázorňuje blednutí kompozice AR\_KV\_2, která obsahuje celkově o 10 hm. dílů barviva méně než předchozí. Blednutí této směsi je proto rychlejší, jelikož počet aktivních míst na fotokatalyzátoru je zachován, ale počet molekul barviva, které se na tato aktivní místa



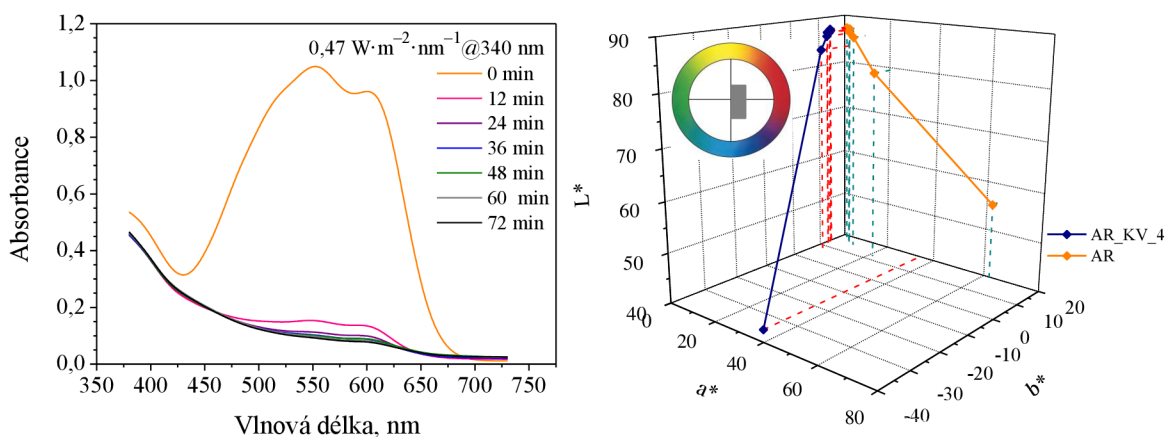
mohou navázat, je méně a barviva tak snáze degradují.  $L^*a^*b^*$  souřadnice vyjadřují barevný rozdíl této kompozice se srovnávací směsí AR, v tomto 3D grafu je opět patrný rozdíl mezi neozářenými kompozicemi, ale působením záření se barvy vrstev přibližují, protože po ozáření nabývají relativně podobných barev, světle žluté a žlutozelené v případě AR\_KV\_2.

Degradace směsi AR\_KV\_3 je na Obr. 42, tato směs obsahuje o 5 hm. dílů barviva méně oproti AR\_KV\_2, což se projevilo na spektru degradace AR\_KV\_3, protože po 12 minutách ozařování je zde znatelně větší pokles absorpance než u AR\_KV\_2. Další průběh reakce je ale stejný u zmíněných kompozic, po 24 minutách ozařování se totiž už absorpance nijak výrazně nemění, což je také vidět z uvedených  $L^*a^*b^*$  souřadnic.



**Obr. 42** Degradace kompozice AR\_KV\_3 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

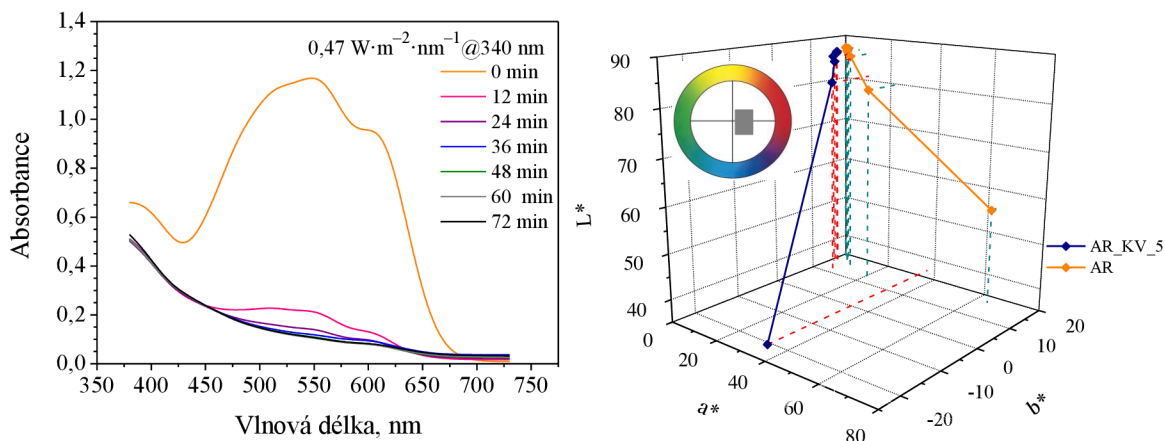
Směs AR\_KV\_4 obsahuje opět o 5 hm. dílů barviva méně než předchozí kompozice, a proto je rozdíl mezi absorpancemi vzorku mezi prvním intervalem ozáření a neozářenou vrstvou ještě znatelnější, jak je vidět z Obr. 43. Po dalším intervalu ozáření absorpance sice ještě klesá, ale dalším ozařováním už nedochází ke změně absorpance vzorku, který vybledl do světle žluté.



**Obr. 43** Degradace kompozice AR\_KV\_4 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

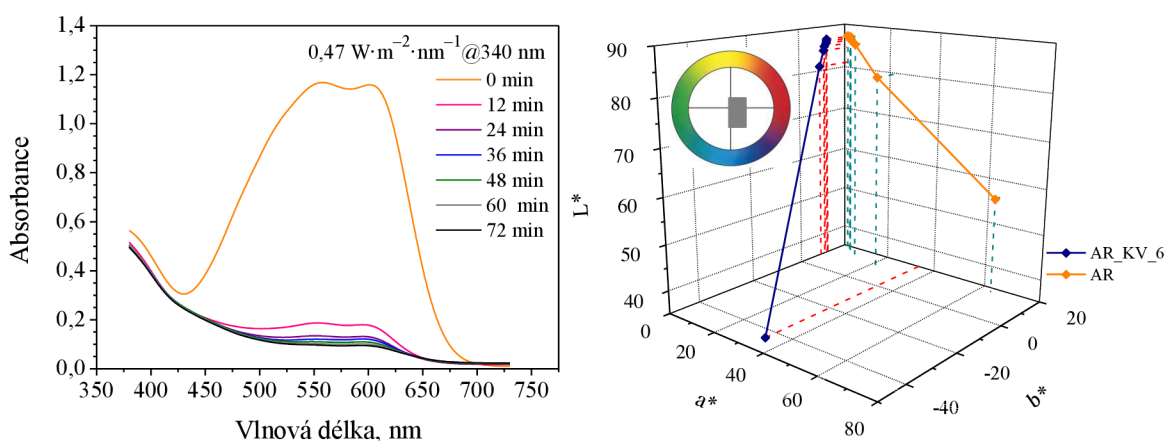
Kompozice AR\_KV\_5 se mimo jiné látky skládá z 15 hm. dílů barviva celkově, ale AR1 tvoří 10 dílů a zbylých 5 dílů doplňuje nasycený roztok KV. Porovnáním spektra této

kompozice na Obr. 44 se spektrem směsi, která obsahuje stejné množství barviva, ale žádné není v přebytku (Obr. 41), lze usoudit, že při vyšším obsahu AR1 dochází k rychlejší degradaci směsi, protože AR\_KV\_5 bledne mnohem rychleji po prvním intervalu ozáření, což potvrzují i  $L^*a^*b^*$  souřadnice.



**Obr. 44** Degradace kompozice AR\_KV\_5 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

Na Obr. 45 je uvedeno spektrum degradace a  $L^*a^*b^*$  souřadnice barevné změny kompozice AR\_KV\_6, jejíž složení je stejné jako u předchozí, ale zde 10 hm. dílů tvoří barvivo KV. Degradace této kompozice je ještě rychlejší než předchozí, což značí, že KV je méně stabilní barvivo pod zářením simulující sluneční spektrum v Q-SUN než AR1. Široký pik neozářené vrstvy AR\_KV\_6 má ve spektru dvě absorpční maxima, zatímco u AR\_KV\_5 převažuje  $\lambda_{\text{max}}$  při 550 nm, což má za následek, že barva neozářené vrstvy je u AR\_KV\_5 fialovopurpurová a u AR\_KV\_6 je fialovomodrá. Kompozice s tímto složením bledne nejrychleji, po prvním intervalu ozáření dochází totiž k velkému poklesu absorbance, která je jen o něco málo vyšší než při dalším ozařování. Vizuelní rozdíl mezi vzorkem ozářeným po 12 a 24 minutách není znatelný.



**Obr. 45** Degradace kompozice AR\_KV\_6 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

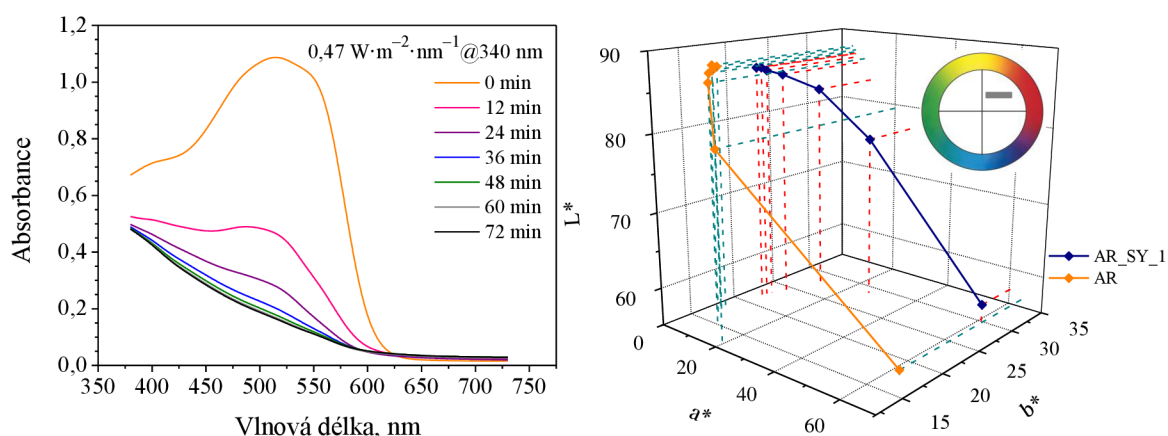
Jak už bylo zmíněno výše, tón kompozice byl také upraven pomocí azobarviva Sunset Yellow, hmotnostní poměry připravených kompozic jsou uvedeny v Tab. 5, při přípravě bylo počítáno s tím, že 10 gramů Tiodispers je 200 hm. dílů, poměry všech složek jsou opět

zachovány jako u kompozice AR, liší pouze obsah barviva a vzájemný poměr jednotlivých barviv.

**Tab. 6** Hmotnostní poměr složek kompozic s Acid Red 1 a Sunset Yellow

vzorek	Tiodispers	RP_B	KČ_A	KČ_B	KČ_C	barvivo	
						AR1	SY
AR_SY_1	200	100	94	5	15,6	10	5
AR_SY_2	200	100	94	5	15,6	5	10
AR_SY_3	200	100	94	5	15,6	10	10
AR_SY_4	200	100	94	5	15,6	7,5	7,5
AR_SY_5	200	100	94	5	15,6	5	5

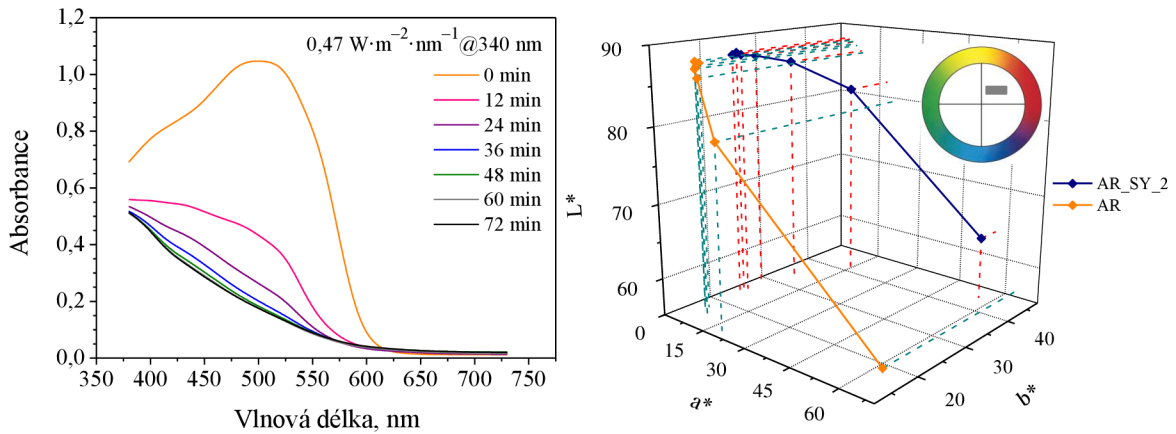
Spektrum degradace kompozice s celkovým obsahem barviva 15 hm. dílů, ze kterých ale 10 dílů tvoří barvivo AR1 a 5 dílů doplňuje SY, je uvedeno na Obr. 46. Blednutí směsi AR\_SY\_1 zde probíhá znatelně pomaleji než u stejné kompozice s KV, lze zde rozpoznat první tři intervaly ozáření, další ozařování už nijak zásadně neovlivňuje blednutí. Z tohoto



**Obr. 46** Degradace kompozice AR\_SY\_1 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

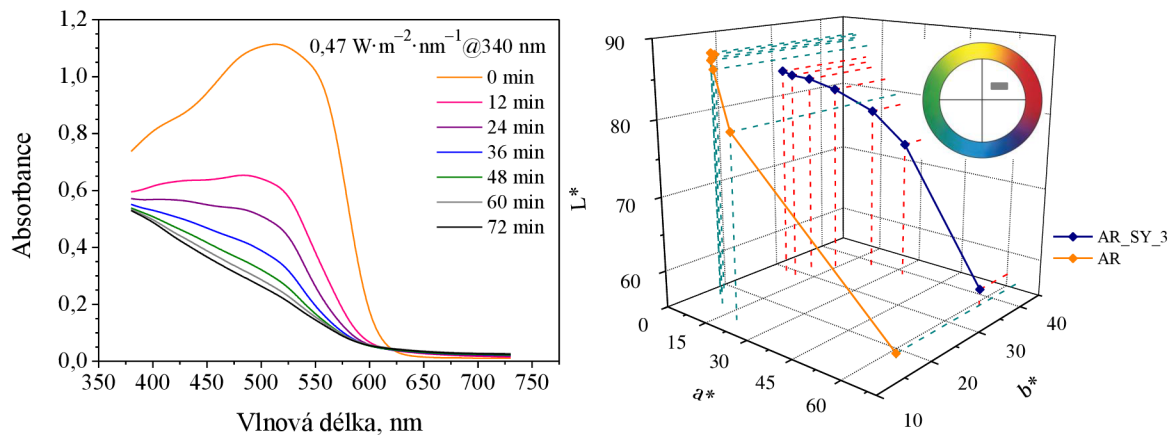
poznatku lze konstatovat, že barvivo SY je stálejší pod zářením simulující sluneční než KV a také než AR1, protože  $L^*a^*b^*$  souřadnice ukazují, že u kompozice AR je rozeznatelných mnohem méně bodů než u AR\_SY\_1, kde je blednutí mnohem pomalejší. U této kompozice také nedochází k výrazné změně odstínu barvy, ale spíše se zvyšuje světlost daného odstínu.

U kompozice s opačným poměrem barviv oproti předchozí je vidět o něco větší rychlost blednutí, ale rozdíl mezi absorbancemi v  $\lambda_{\text{max}}$  po 12 minutách ozáření je téměř stejný, rozhodující je spíše absorbance po 24 minutách působení záření, jak je vidět na Obr. 47.

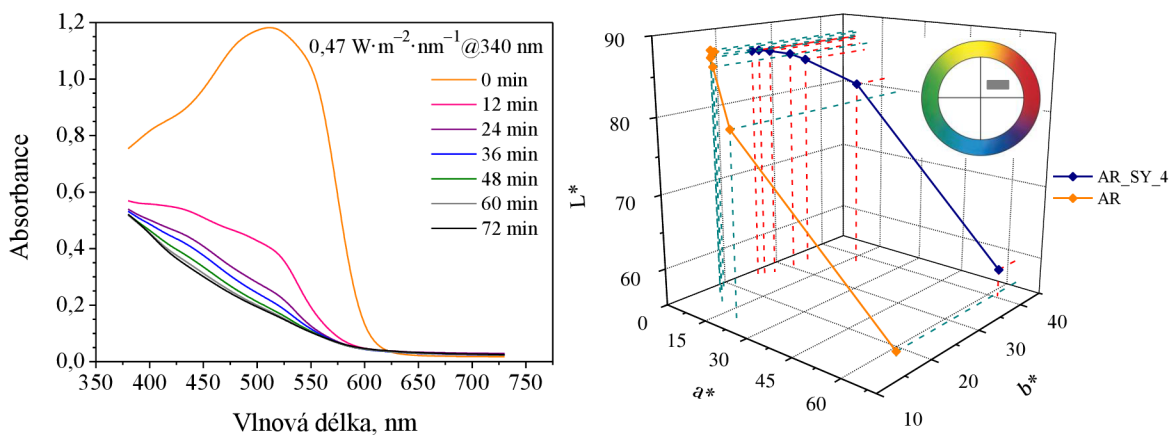


**Obr. 47** Degradace kompozice AR\_SY\_2 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

Obr. 48 znázorňuje degradaci kompozice AR\_SY\_3, která celkově obsahuje 20 hm. dílů barviva, přičemž jejich obsahové zastoupení je stejné. Vzhledem k tomu, že celkový obsah barviva je vyšší na rozdíl od dvou předešlých směsí, blednutí probíhá pomaleji, což dokazují i  $L^*a^*b^*$  souřadnice charakterizující postupnou změnu barvy vrstvy. V obou grafech lze velmi dobře rozeznat, jak absorbanci tak i  $L^*a^*b^*$  souřadnice při všech dávkách ozáření.



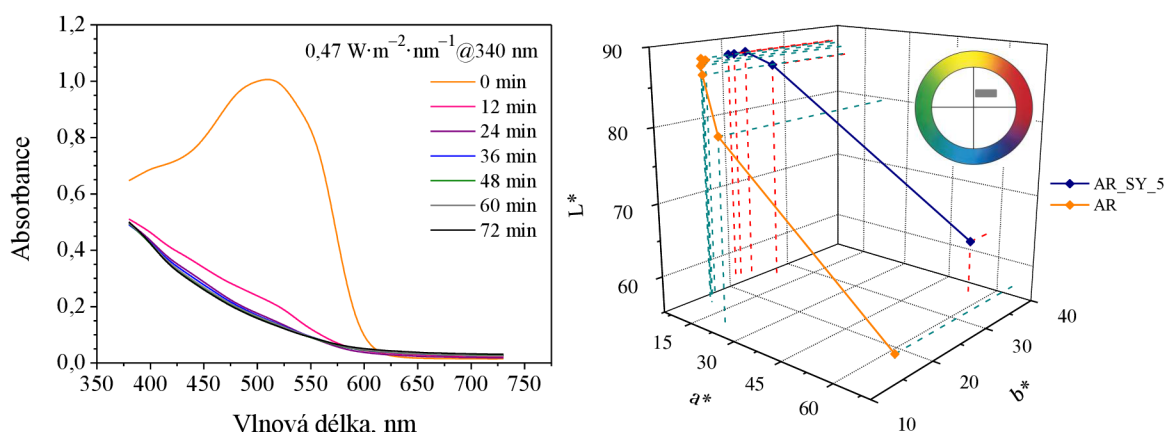
**Obr. 48** Degradace kompozice AR\_SY\_3 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$



**Obr. 49** Degradace kompozice AR\_SY\_4 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

Kompozice AR\_SY\_4 obsahuje o 5 hm. dílů barviva celkově méně oproti AR\_SY\_3, což se projevuje i na jejím spektru na Obr. 49. Degradace barviv je rychlejší, poslední tři intervaly ozařování zde spolu totiž splývají a nejsou od sebe dobře rozpoznatelné, i v 3D grafu je viditelné, že poslední hodnoty  $L^*a^*b^*$  souřadnic jsou velmi blízko u sebe, což značí, že barva vrstvy se mění jen minimálně.

Na Obr. 50 je uvedeno spektrum blednutí kompozice s nejnižším obsahem barviv AR1 a SY, podle očekávání je rychlost degradace barviv ve vrstvě této směsi nejrychlejší, což dokazují i  $L^*a^*b^*$  souřadnice. V tomto grafu totiž lze jasně určit body charakterizující vrstvu před ozářením, poté po 12minutovém intervalu ozařování a další body už splývají s hodnotou náležející 24minutovému intervalu ozářením.



**Obr. 50** Degradace kompozice AR\_SY\_5 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

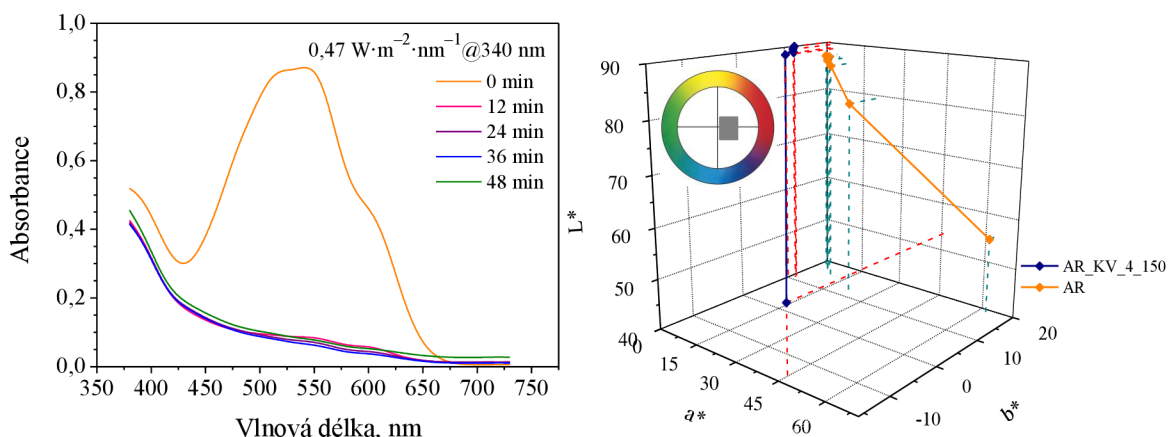
#### 4.4.2 Snížení obsahu $\text{TiO}_2$

Tón kompozic lze také měnit různým obsahem Tiodispers ve směsi, protože tato suspenze má vlivem rozptýlených částic  $\text{TiO}_2$  světle šedou barvu. Hlavním důsledkem snížení obsahu  $\text{TiO}_2$  je ale zpomalení blednutí kompozic, protože při zachování stejného poměru zbylých složek, už není k dispozici tolik aktivních míst na fotokatalyzátoru pro adsorpci molekul barviva, a proto je blednutí pomalejší. Snížení obsahu  $\text{TiO}_2$  v kompozicích bylo zkoumáno u kompozic AR\_KV\_4 a AR\_SY\_5, protože tyto kompozice celkově obsahují 10 hm. dílů barviva, tedy nejméně z výše uvedených, a zpomalení blednutí by mělo být u nich nejlépe rozpoznatelné. Hmotnostní zastoupení jednotlivých složek kompozic a AR1 a KV je uvedeno v Tab. 7, kde 100 hm. dílů RP\_B odpovídá 5 gramům.

**Tab. 7** Hmotnostní poměr složek kompozic se sníženým obsahem  $\text{TiO}_2$  s Acid Red 1 a krystalovou violetí

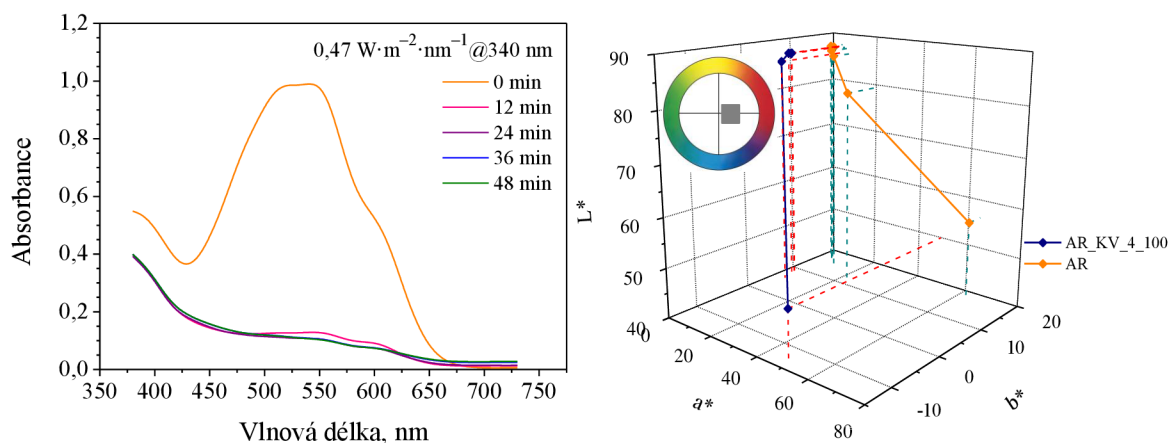
vzorek	Tiodispers	RP_B	KČ_A	KČ_B	KČ_C	barvivo	
						AR1	KV
AR_KV_4_150	150	100	94	5	15,6	5	5
AR_KV_4_100	100	100	94	5	15,6	5	5
AR_KV_4_50	50	100	94	5	15,6	5	5

Na Obr. 50 je uvedeno spektrum blednutí kompozice, která obsahuje o 50 dílů Tiodispers méně oproti dříve zmíněným kompozicím. Porovnáním spektra této kompozice a AR\_KV\_4 (Obr. 43), která obsahuje stejný díl barviva, je vidět, že snížení obsahu  $\text{TiO}_2$  se neprojevilo na snížení rychlosti blednutí, v kompozici je tedy nejspíše dostatek aktivních míst na fotokatalyzátoru pro degradaci obsaženého barviva už během prvního intervalu ozáření.  $L^*a^*b^*$  souřadnice ukazují, že během 12minutového ozáření došlo k výrazné změně barvy vrstvy, z fialovopurpurové do světle žluté. Tyto kompozice byly proto ozařovány pouze 4 časové intervaly.



**Obr. 51** Degradace kompozice AR\_KV\_4\_150 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

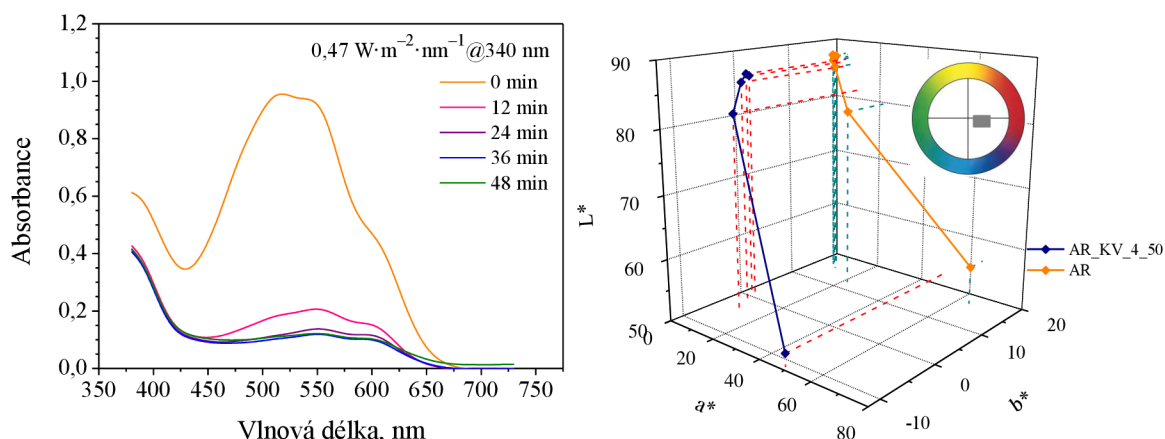
Obr. 52 ukazuje blednutí kompozice s ještě sníženým množstvím  $\text{TiO}_2$  na rozdíl od předešlé směsi. Z porovnání uvedených spekter je jasné, že ani tento úbytek  $\text{TiO}_2$  neovlivnil blednutí kompozice.



**Obr. 52** Degradace kompozice AR\_KV\_4\_100 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

Konečně až v grafu na Obr. 53 je zaznamenáno viditelné zpomalení degradace směsi, která obsahovala celkově pouze 50 hm. dílů  $\text{TiO}_2$ , po 12minutovém ozáření je totiž vidět ještě úbytek absorbance po 24 minutách ozáření. Nízký obsah fotokatalyzátoru měl také za následek, že kompozice nebledla do světle žluta ale spíše do světle fialové barvy, což je znatelné i ze spektra degradace AR\_KV\_4\_50, protože absorbance kompozice po ukončení

experimentu klesá k nule až od 650 nm, zatímco u předchozích směsí je plynulejší přechod k nulovým hodnotám absorbance.



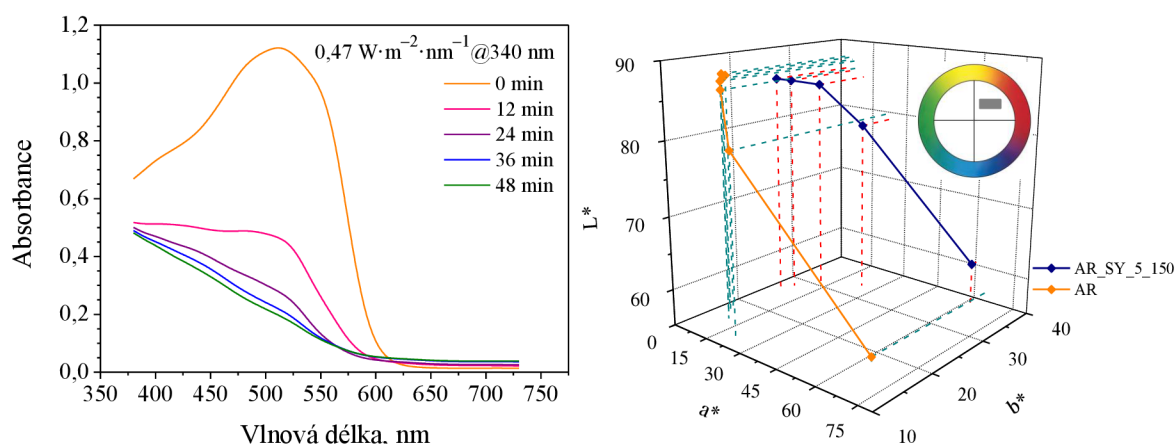
**Obr. 53** Degradace kompozice AR\_KV\_4\_50 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

Snižování obsahu  $\text{TiO}_2$  probíhalo i u kompozice s AR1 a SY, hmotnostní poměry složek jsou uvedeny v Tab. 8, opět platí, že 100 hm. dílů RP\_B znamená 5 gramů tohoto roztoku.

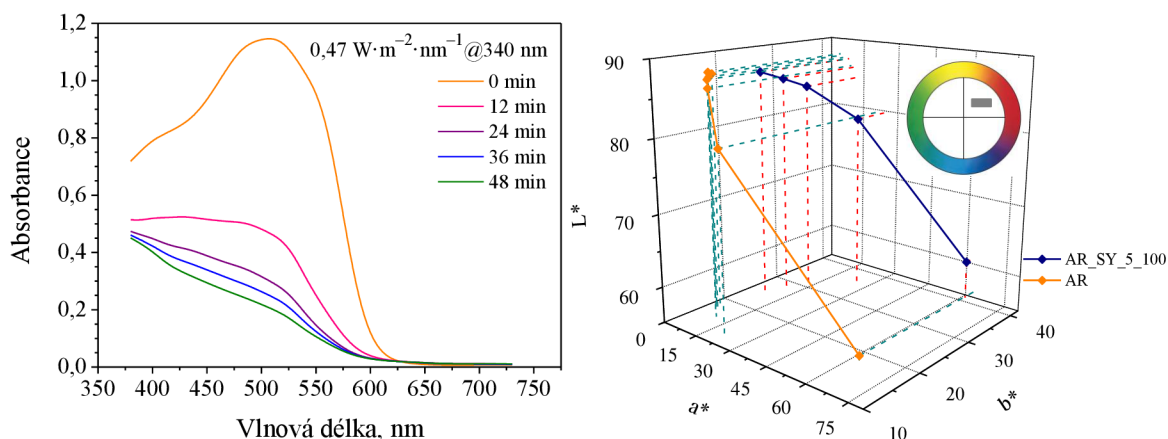
**Tab. 8** Hmotnostní poměr složek kompozic se sníženým obsahem  $\text{TiO}_2$  s Acid Red 1 a Sunset Yellow

vzorek	Tiodispers	RP_B	KČ_A	KČ_B	KČ_C	barvivo	
						AR1	SY
AR_SY_5_150	150	100	94	5	15,6	5	5
AR_SY_5_100	100	100	94	5	15,6	5	5
AR_SY_5_50	50	100	94	5	15,6	5	5

Spektrum degradace barviv v kompozici AR\_SY\_5\_150 je znázorněn na Obr. 54, u této směsi je znatelný rozdíl v blednutí oproti kompozici se stejným obsahem barviva, ale se zvýšeným množstvím  $\text{TiO}_2$  (Obr. 50). První tři intervaly ozáření jsou zde velmi jasně rozpoznatelné, což je vidět i z  $L^*a^*b^*$  souřadnic barevné změny této kompozice. Ozařování



**Obr. 54** Degradace kompozice AR\_SY\_5\_150 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

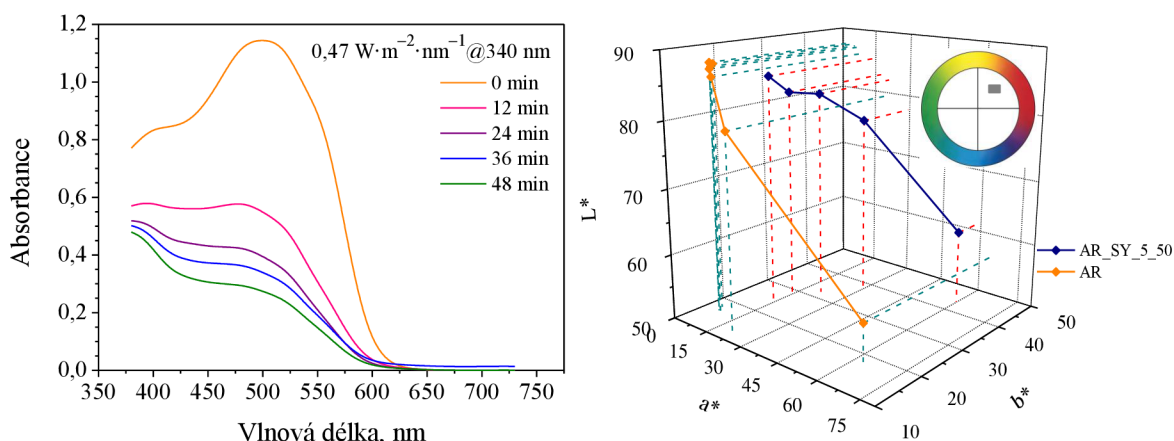


**Obr. 55** Degradace kompozice AR\_SY\_5\_100 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

opět probíhalo jen po 4 časové intervaly.

Další snížení  $\text{TiO}_2$  se také projevilo ve spektru kompozice AR\_SY\_5\_100 na Obr. 55, díky tomuto snížení spolu křivky absorbance pro jednotlivé intervaly ozařování nesplyvají, jsou proto rozpoznatelné i souřadnice blednutí této kompozice v  $L^*a^*b^*$  grafu.

Podle očekávání je ale nejlépe rozeznatelný rozdíl mezi jednotlivými intervaly ozařování při nejnižším obsahu fotokatalyzátoru ve směsi, absorbance zde pozvolna klesá, jak je vidět ze spektra blednutí na Obr. 56. Dochází zde ale k podobnému jevu jako u kompozice AR\_KV\_5\_50, po ukončení ozařování poslední křivka absorbance neklesá plynule k nulové hodnotě, ale v okolí 520 nm je zůstatek absorbance znatelný, což se samozřejmě projevilo i na výsledné barvě kompozice, která byla světle oranžová.



**Obr. 56** Degradace kompozice AR\_SY\_5\_50 a její barevná změna v  $L^*a^*b^*$

#### 4.5 Reciproční testy

U kompozic, které obsahovaly směs barviv AR1 a KV, AR1 a SY, snížený obsah  $\text{TiO}_2$ , a u samotné kompozice AR bylo provedeno testování platnosti zákona reciprocity. Tento zákon říká, že chemický účinek absorbovaného světleného záření je roven součinu intenzity dopadajícího záření  $E$  ve  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$  a době  $t$  v sekundách, po kterou toto záření působí na vzorek. Součin těchto veličin je znázorněn už dříve zmíněným vztahem (35) pro dávku



záření. Podle zákona reciprocity by mělo platit, že pokud je daný vzorek ozařován kratší dobu zářením s vyšší intenzitou a delší dobu zářením s nižší intenzitou a je zachována konstantní hodnota součinu  $E$  a  $t$ , tak barevná změna vzorku by měla být stejná působením stejných dávek ozáření. Tento zákon ale platí pouze v lineární části kinetické křivky, protože primární fotochemické reakce jsou často následovány sekundárními fotochemickými reakcemi.<sup>31</sup>

#### 4.5.1 Ozařování pod lampou se zářivkami Sylvania

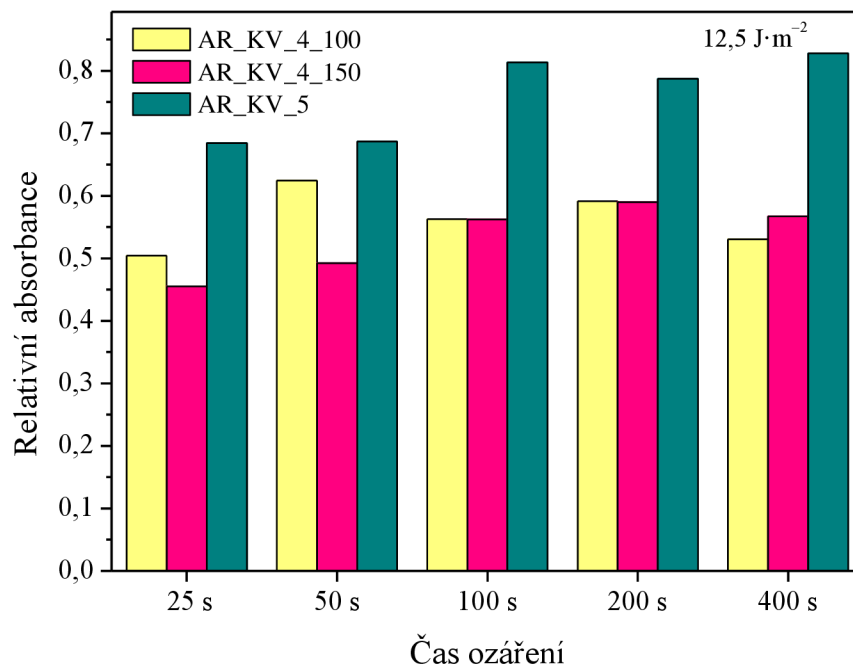
Reciproční test byl nejdříve proveden ozařováním pomocí lampy se zářivkami Sylvania při různých dávkách ozáření, protože v přístroji Q-SUN nelze nastavit hodnoty intenzity na tak nízké hodnoty, jak byly potřebné. Hodnota působící intenzity a čas ozařování je uveden v Tab. 9 pro jednotlivé dávky ozáření.

**Tab. 9** Hodnota intenzit a časů ozáření pro jednotlivé dávky ozáření lampou se zářivkami Sylvania

$H = 12,5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$		$H = 25 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$		$H = 50 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$		$H = 100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$	
$E$	$t$	$E$	$t$	$E$	$t$	$E$	$t$
$(\text{W} \cdot \text{m}^{-2})$	(s)	$(\text{W} \cdot \text{m}^{-2})$	(s)	$(\text{W} \cdot \text{m}^{-2})$	(s)	$(\text{W} \cdot \text{m}^{-2})$	(s)
0,5	25	0,5	50	0,6	83	0,5	200
0,25	50	0,25	100	0,3	166	0,25	400
0,125	100	0,125	200	0,15	332	0,125	800
0,063	200	0,063	400	0,075	664	0,063	1600
0,031	400	0,031	800	0,038	1328	0,031	3200

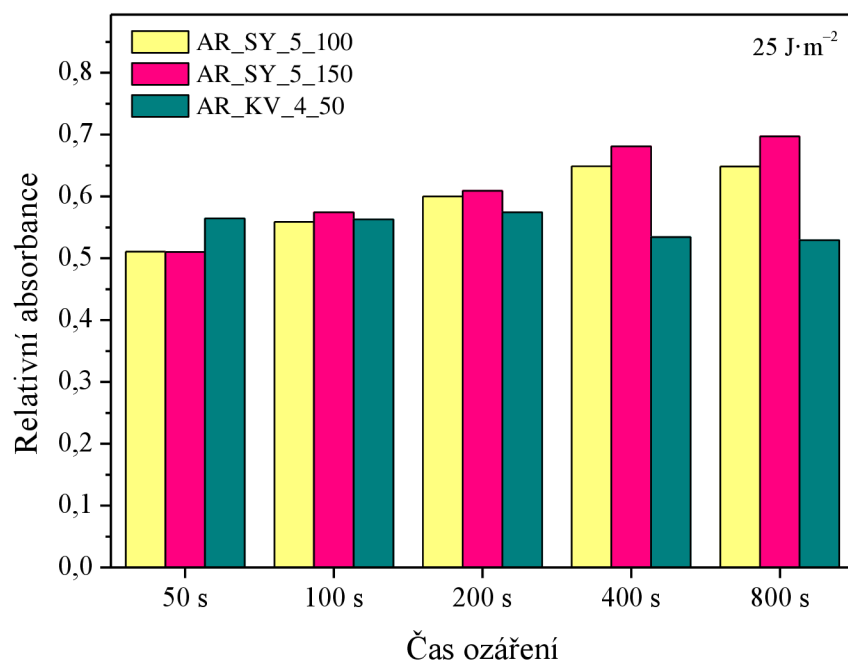
Hodnoty jednotlivých dávek ozáření byly voleny tak, aby absorbance vzorku neklesla na více jak polovinu své původní hodnoty absorbance v  $\lambda_{\text{max}}$ , čímž by měla být zajištěna platnost recipročního zákona v lineární části kinetické křivky.

Na Obr. 57 je uvedena závislost relativní absorbance daného vzorku na čase ozáření pro nejnižší použitou dávku ozáření  $12,5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , tato dávka byla použita na vzorky, které velmi rychle degradovaly při předcházejícím ozařování v Q-SUN. Platnost recipročního zákona je pro tuto sadu testování potvrzena nejvíce u AR\_KV\_4\_150, protože hodnoty relativní absorbance se od sebe liší nejméně, ale s prodlužujícím se časem ozařování je znatelný lehký nárůst absorbance, degradace barviv se tak zpomaluje v malé míře. U kompozice AR\_KV\_4\_100 se hodnoty relativní absorbance také příliš neodlišují, kromě absorbance při 50 sekundovém ozařování, která je výrazně vyšší než ostatní. U směsi AR\_KV\_5 jsou hodnoty relativní absorbance stejné při prvních dvou dávkách, další tři hodnoty jsou si sice navzájem blízké, ale oproti prvním dvěma dávkám jsou poměrně odlišné. Platnost recipročního zákona tedy u této sady vzorků nebyla úplně přesně potvrzena. Vliv nižšího obsahu  $\text{TiO}_2$  v kompozici AR\_KV\_4\_100 oproti AR\_KV\_4\_150 se projevil pomalejší degradací barviva u prvních dvou dávek ozáření, při třetí a čtvrté ale došlo k vyrovnání rychlostí blednutí kompozic a u páté dávky ozáření rychleji degradovalo barvivo u kompozice se sníženým obsahem fotokatalyzátoru. AR\_KV\_5 obsahovala celkově 200 hm. dílů  $\text{TiO}_2$  a o 5 dílů barviva více než předchozí kompozice, což se projevilo významným zpomalením rychlosti blednutí této směsi ve srovnání s AR\_KV\_4\_100 a AR\_KV\_4\_150.



**Obr. 57** Reciproční test kompozic pomocí zářivek Sylvania při dávce ozáření  $12,5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$

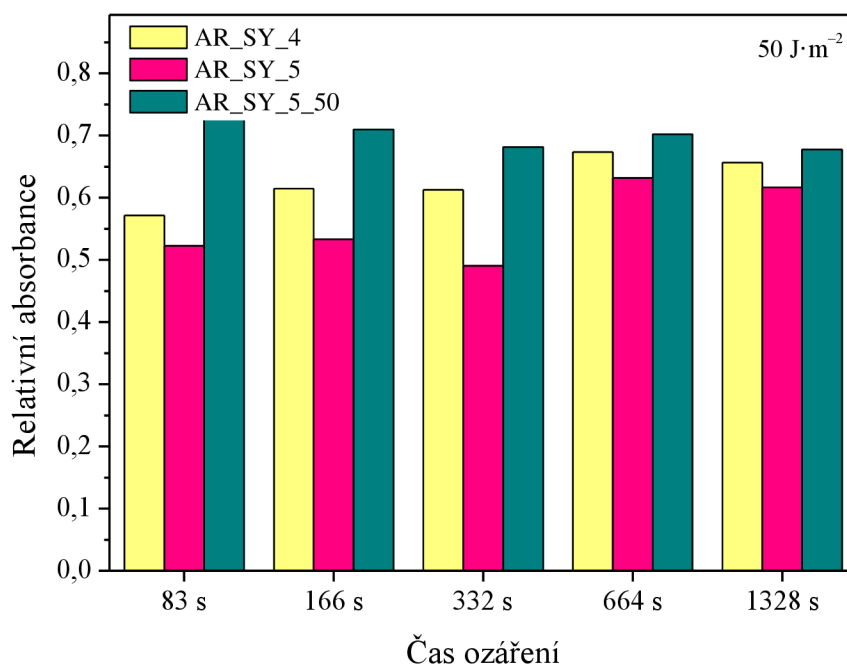
Obr. 58 ukazuje degradaci vzorků působením dávky  $25 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , platnost recipročního zákona je nejlépe potvrzena vzorkem AR\_KV\_4\_50, hodnoty relativní absorbance si jsou zde nejvíce podobné, i když se liší hodnota absorbance pro první tři dávky ozáření od posledních dvou. U dalších dvou testovaných vzorků v této sadě je vidět, že pokud působilo záření nižší intenzitou po delší čas, nedocházelo k tak velké degradaci barviv jako u vyšší intenzity záření působící kratší dobu. U těchto vzorků je zajímavé, že AR\_SY\_150 obsahuje o 50 hmotnostních dílů Tiodispers více než AR\_SY\_100 při stejném obsahu barviva, ale degradace bar-



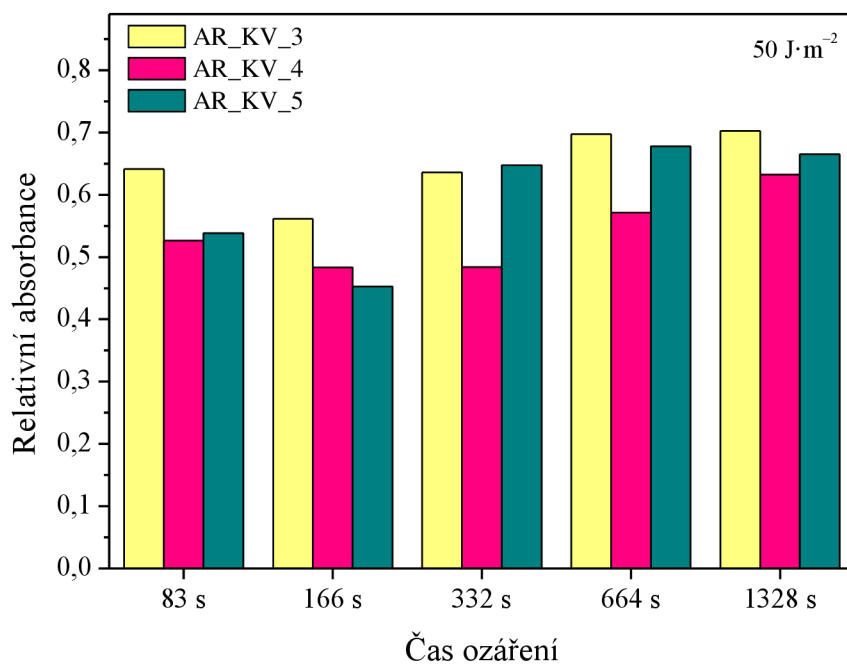
**Obr. 58** Reciproční test kompozic pomocí zářivek Sylvania při dávce ozáření  $25 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$

viva probíhá u AR\_SY\_5\_150 pomaleji při použitých dávkách ozáření kromě první dávky, kdy je tato rychlost vyrovnaná. AR\_KV\_4\_50 obsahuje stejný díl barviva a méně Tiodispers, rychlost blednutí je ale u prvních tří dávek srovnatelná u všech kompozic a u posledních dvou dávek ozáření je dokonce znatelně rychlejší u AR\_KV\_4\_50, tento poznatek potvrdil už dřívější tvrzení, že barvivo KV je mnohem více degradabilní než SY.

Působení dávky ozáření  $50 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  na danou skupinu vzorků je uvedeno na Obr. 59 a také na Obr. 60. U kompozice AR\_SY\_5\_50 je hodnota relativní absorbance nejstálejší pro jedno-

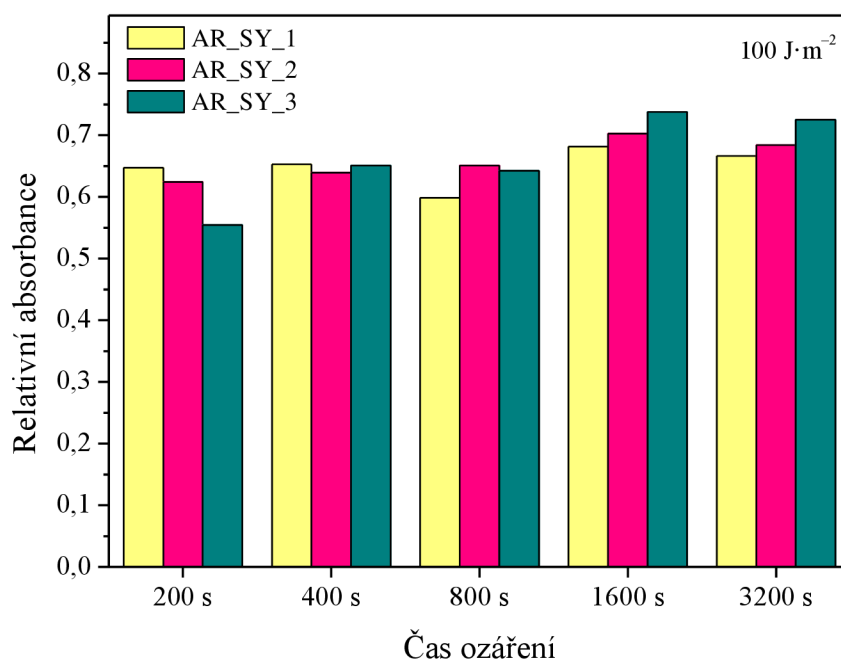


**Obr. 59** Reciproční test kompozic AR\_SY pomocí zářivek Sylvania při dávce ozáření  $50 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$

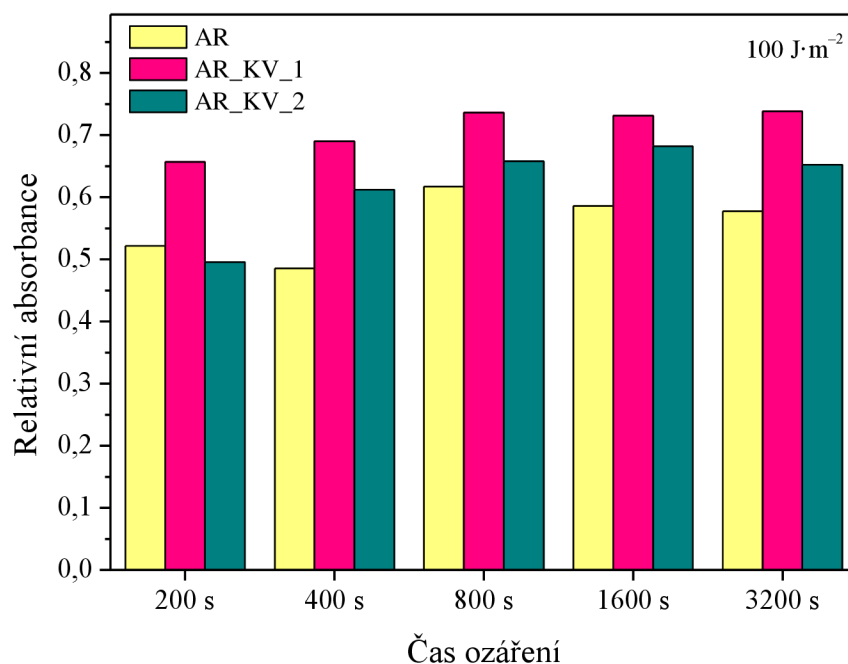


**Obr. 60** Reciproční test kompozic AR\_KV pomocí zářivek Sylvania při dávce ozáření  $50 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$

tlivé dávky, i když v tomto případě je vidět lehký pokles hodnoty relativní absorbance s rostoucím časem ozáření, kdy tedy dochází k rychlejšímu blednutí působením nižší intenzity záření po delší čas. Degradace barviva probíhala u této kompozice nejpomaleji v porovnání s ostatními vzorky v této sadě, protože obsahovala nejméně  $\text{TiO}_2$ , 50 hm. dílů na 10 dílů barviva. Ostatní totiž obsahovaly poměrově více dostupných aktivních míst na katalyzátoru pro množství barviva v dané kompozici. Relativně podobné jsou si hodnoty vzorku AR\_SY\_4, ale u AR\_SY\_5 už lze konstatovat, že reciproční zákon zde neplatí, což je způsobeno nejspíše tím, že vzorek byl testován při vysoké dávce ozáření a tudíž nebylo dodrženo pravidlo lineární oblasti. Relativní absorbance se totiž u tohoto vzorku pohybuje v těsné oblasti okolo a také pod 50 %. Relativní absorbance vzorků AR\_KV\_3, AR\_KV\_4 i AR\_KV\_5 jsou pro jednotlivé dávky ozáření velmi odlišné, téměř stejných hodnot bylo dosaženo pouze při posledních třech dávkách u kompozice AR\_KV\_5. Rychlost degradace barviva byla opět ovlivněna množstvím fotokatalyzátoru a barviva ve směsi, AR\_KV\_3 a AR\_KV\_5 obsahují celkově stejný díl barviva, a proto je rychlost jejich odbarvování srovnatelná při posledních třech dávkách ozáření, AR\_KV\_4 obsahuje o 5 hm. dílů barviva méně, a rychlost degradace je proto nejvyšší u těchto dávek ozáření pro AR\_KV\_4. Na jiné rychlosti odbarvování kompozic u prvních dvou dávek ozáření má nejspíše vliv to, že v AR\_KV\_5 je přebytek barviva AR1, které pravděpodobně při vyšší intenzitě ozáření po kratší čas, degraduje rychleji. Kvůli poměrně odlišným rychlostem degradace kompozic při daných dávkách ozáření platnost recipročního zákona potvrzena nebyla v této sadě testování.



**Obr. 61** Reciproční test kompozic AR\_SY pomocí zářivek Sylvania při dávce ozáření  $100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$



**Obr. 62** Reciproční test kompozic AR\_KV a AR pomocí zářivek Sylvania při dávce ozáření  $100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$

Na Obr. 61 a Obr. 62 je znázorněno působení dávky  $100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  na jednotlivé vrstvy. U kompozic AR\_SY\_1, AR\_SY\_2 a AR\_KV\_1 jsou hodnoty jejich relativní absorbance vcelku neměnné, a reciproční test zde funguje. U zbylých vzorků je ale znatelný rozdíl v jejich hodnotách relativní absorbance pro jednotlivé dávky ozáření, které způsobí pokaždé jiné rychlosti degradace daných vzorků stejnou dávkou ozáření. AR\_SY\_1 a AR\_SY\_2 obsahují stejný díl barviva a také stejný díl  $\text{TiO}_2$ , proto je rychlost jejich blednutí velmi podobná, nepatrné zpomalení rychlosti je pozorováno u AR\_SY\_3, protože obsahuje o 5 hm. dílů barviva více oproti předchozím. Je zde také zachován trend, kdy při vyšší dávce ozáření po kratší čas je rychlost degradace vyšší u kompozic s vyšším obsahem barviva, ale tato rychlost se postupně snižuje a při posledních dvou dávkách ozáření delší dobu s nižší intenzitou je tato rychlost nejnižší u kompozice s nejvyšším obsahem barviva. Z dalšího grafu je patrné, že nejvyšší obsah barviva celkově 30 hm. dílů u AR\_KV\_1 se projevil nejpomalejší rychlostí blednutí této směsi, následované AR\_KV\_2 obsahující 20 dílů barviva, nejrychleji degraduje podle očekávání kompozice jen s 15 hm. díly AR1 mimo první dávku ozáření.

Platnost recipročního testu je vyhodnocením předchozích grafů potvrzena pouze u kompozic AR\_KV\_4\_50, AR\_SY\_5\_50, AR\_SY\_4, AR\_SY\_1, AR\_SY\_2 a AR\_KV\_1. Ostatní kompozice degradovaly nerovnoměrně působením stejné dávky ozáření nejspíše proto, že jejich relativní absorbance se po působení záření pohybovala v okolí 50 % a nejspíše by bylo lepší, pokud by se pohybovala spíše kolem 60 % a výše.

#### 4.5.2 Ozařování v Q-SUN

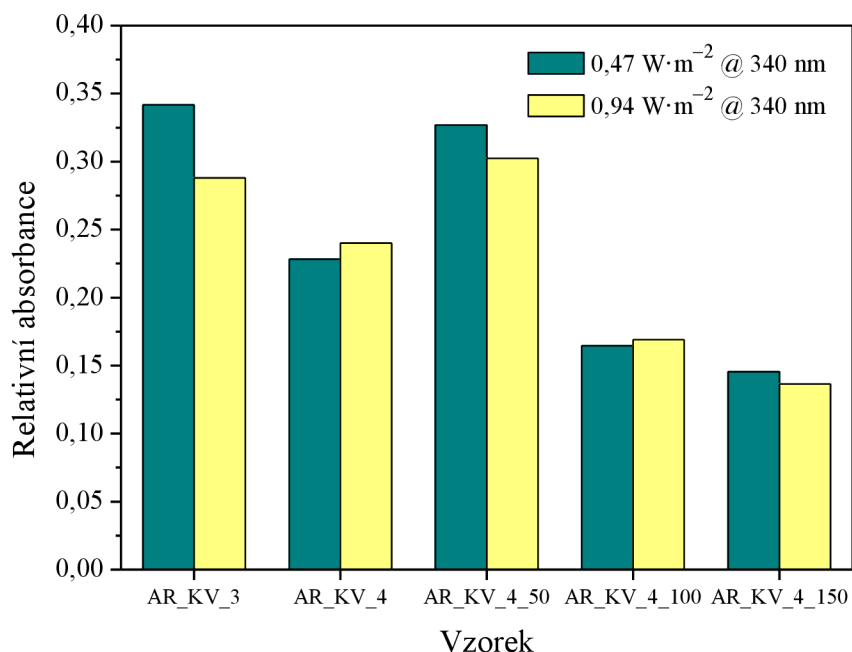
V komoře pro sluneční simulace Q-SUN byl proveden reciproční test při dvou dávkách ozáření, při nižší a vyšší, další zvyšování už nemělo význam, protože by bylo nutné potřebný čas na ozáření nastavit na velmi nízkou hodnotu, což Q-SUN neumožňuje. V Tab. 10 jsou

uvedeny dávky ozáření použité v Q-SUN, celková intenzita záření je spočtena pomocí spektra záření v Q-SUN z integrálu intenzit při jednotlivých vlnových délkách v rozsahu 280–780 nm, na přístroji se totiž nastavuje jen intenzita záření při 340 nm a další jsou proporcionalně dopočítány. Celková intenzita záření při nastavení  $0,47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  při 340 nm byla spočtena na  $57,06 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ , při nastavení  $0,94 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  při 340 nm je celková intenzita dvojnásobná oproti předchozí  $114,12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ .

**Tab. 10** Hodnota intenzit a časů ozáření pro jednotlivé dávky ozáření v Q-SUN

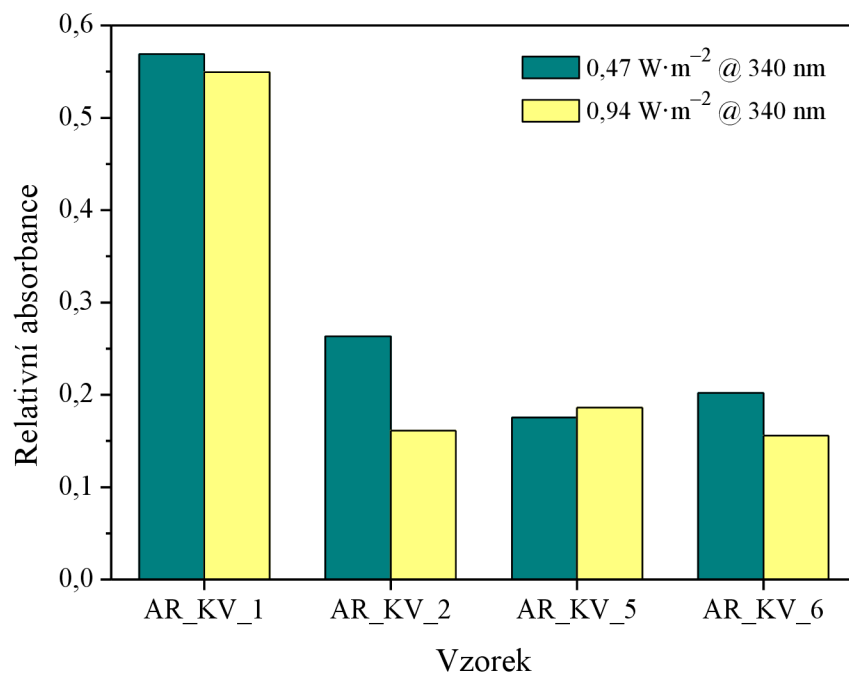
$H_{\text{nižší}} = 20\,541 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$		$H_{\text{vyšší}} = 41\,083 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$	
$E$ při 340 nm ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$t$ (s)	$E$ při 340 nm ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$t$ (s)
0,47	360	0,47	720
0,94	180	0,94	360

Obr. 63 ukazuje chování kompozic AR\_KV při působení nižší dávky ozáření v Q-SUN. Všechny hodnoty relativní absorpance ale leží pod hodnotou 35 %, bohužel testování v Q-SUN nešlo lépe provést kvůli omezené možnosti nastavení časového intervalu v tomto přístroji. Platnost recipročního zákona zde proto není ani možné komentovat, jelikož se tyto hodnoty absorpance nepohybují na lineární části senzimetrické křivky.



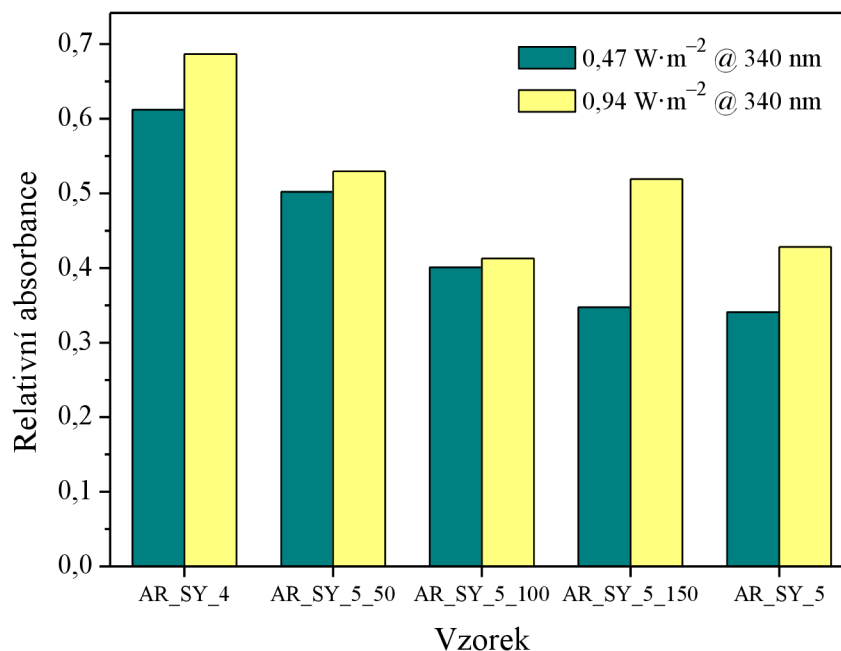
**Obr. 63** Reciproční test kompozic AR\_KV v Q-SUN při nižší dávce ozáření

Obr. 64 ukazuje planost recipročního zákona pouze pro kompozici AR\_KV\_1, hodnoty relativních absorbancí při použitých dávkách ozáření jsou si totiž velmi blízké. Ostatní směsi opět nelze zhodnotit kvůli jejich nízké hodnotě relativní absorpance.



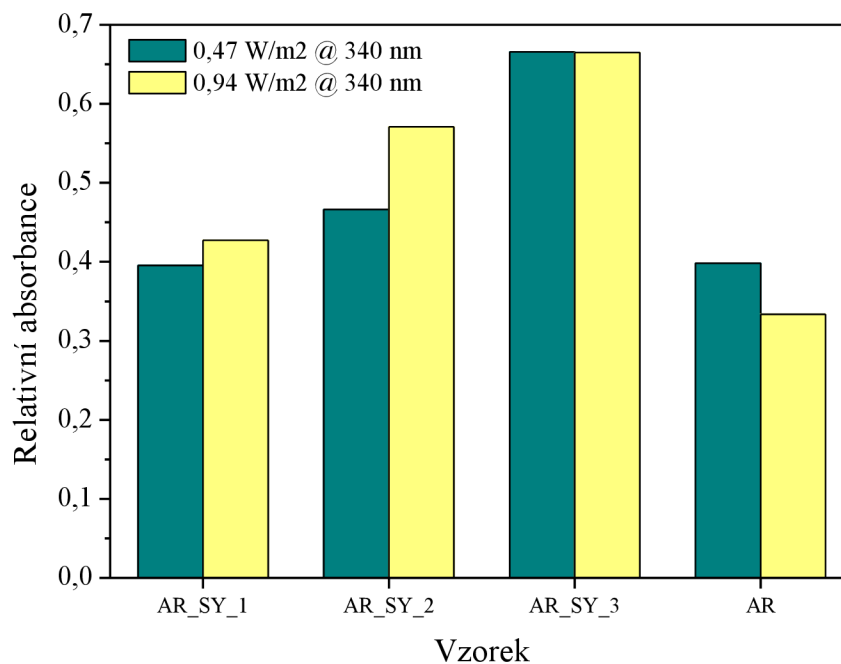
**Obr. 64** Reciproční test kompozic AR\_KV v Q-SUN při vyšší dávce ozáření

Obr. 65 znázorňuje působení nižší dávky ozáření na kompozice AR\_SY, reciproční zákon zde platí pouze pro směsi AR\_SY\_5\_50 a AR\_SY\_5\_100, u zbylých je rozdíl v relativních absorbancích velký a reciproční zákon zde proto neplatí.



**Obr. 65** Reciproční test kompozic AR\_SY v Q-SUN při nižší dávce ozáření

Na Obr. 66 je vidět působení vyšší dávky ozáření na kompozice AR\_SY a AR, reciproční zákon zde platí velmi přesně pro směs AR\_SY\_3, AR\_SY\_1 lze také považovat za odpovídající zmíněnému zákonu, ale u AR\_SY\_2 a AR se už vyskytuje velký rozdíl mezi absorbancemi způsobenými jednotlivými dávkami ozáření.



**Obr. 66** Reciproční test kompozic AR\_SY a AR v Q-SUN při vyšší dávce ozáření

Při ozařování v Q-SUN platí reciproční zákon pouze kompozice AR\_KV\_1, AR\_SY\_5\_50, AR\_SY\_5\_100, AR\_SY\_1 a AR\_SY\_3. U AR, AR\_SY\_2, AR\_SY\_5\_150, AR\_SY\_4 a AR\_SY\_5 platnost testovaného zákona prokázána nebyla. Ostatní kompozice měly velmi nízkou hodnotu relativní absorbance, a proto platnost zákona zde nemohla být diskutována.



## 5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo prostudovat degradaci azobarviv v polymerní matrici a vybrat pro sestavení dozimetru odbarvujícího se působením UV záření takové barvivo, které je stabilní pod viditelným světlem, ale které degraduje pouze působením UV záření. Z několika testovaných barviv bylo jako nejvhodnější vybráno azobarviv Acid Red 1, které splňuje předešlé požadavky a jehož rychlá barevná změna je velmi dobře rozpoznatelná a nevratná. Toto barvivo se působením UV záření odbarvuje z červené na světle žlutou barvu.

Dále byl studován vliv složek polymerní matrice na vzhled vrstvy této kompozice natažené natahovacím pravítkem na fólii ošetřenou korunou. Bylo zjištěno, že homogenní a celistvou vrstvu lze vytvořit ze směsi o složení 200 hm. dílů Tiodispers, 100 hm. dílů RP\_B, 94 hm. dílů KČ\_A, 15, 6 hm. dílů KČ\_B, 5 hm. dílů KČ\_C a 15 hm. dílů nasyceného roztoku barviva.

V další části práce byl ovlivňován barevný tón kompozice s Acid Red 1 jinými barvivy, a to krystalovou violetí a Sunset Yellow, barviva byla přidávána v různém hmotnostním poměru. Výsledky blednutí těchto kompozic potvrdily očekávání, že při největším obsahu barviva ve směsi bylo blednutí nejpomalejší a zrychlovalo se snižujícím se hmotnostním zastoupením barviva v kompozici. Při studiu snižujícího se obsahu Tiodispers bylo zjištěno, že blednutí vrstvy s Acid Red 1 a krystalovou violetí není takto příliš ovlivněno na rozdíl od kompozice s Acid Red 1 a Sunset Yellow, kde se každé snížení obsahu  $\text{TiO}_2$  projevilo pomalejší degradací barviv.

Při testování platnosti recipročního zákona, byla reciprocita prokázána při všech použitých dávkách ozáření jen u kompozic AR\_SY\_1, AR\_SY\_5\_50 a AR\_KV\_1.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- <sup>1</sup> LACOMBE, Sylvie a Nicolas KELLER. Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011. *Environmental Science and Pollution Research*. 2012, vol. 19, issue 9, s. 3651-3654. DOI: 10.1007/s11356-012-1040-8. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-012-1040-8>
- <sup>2</sup> HERRMANN, Jean-Marie. Titania-based true heterogeneous photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research*. 2012, vol. 19, issue 9, s. 3655-3665. DOI: 10.1007/s11356-011-0697-8. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-011-0697-8>
- <sup>3</sup> BEZDĚKOVÁ, Kamila a Michal VESELÝ. Vliv adsorpce polutantů na rychlost jejich fotokatalytické degradace. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2002, s. 792-799. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002\\_10\\_03.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_10_03.pdf)
- <sup>4</sup> HERRMANN, Jean-Marie. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010-09-09, vol. 99, 3-4, s. 461-468. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337310002110>
- <sup>5</sup> HERRMANN, Jean-Marie. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2010, vol. 216, 2-3, s. 85-93. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.05.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603010001796>
- <sup>6</sup> CARP, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004, vol. 32, 1-2, s. 33-177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079678604000123>
- <sup>7</sup> AKPAN, U.G. a B.H. HAMEED. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009-10-30, vol. 170, 2-3, s. 520-529. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409007699>
- <sup>8</sup> MILLS, Andrew, Claire HILL a Peter K.J. ROBERTSON. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012, vol. 237, s. 7-23. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.02.024. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603012001748>
- <sup>9</sup> TiO<sub>2</sub> Photocatalys - Shannon: Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Photocatalysis in Concrete. *Pavemaintenance* [online]. [cit. 2015-02-11]. Dostupné z: <https://pavemaintenance.wikispaces.com/TiO2+Photocatalys+-+Shannon>
- <sup>10</sup> MOHAMAD, Mazmira, Bakhtiar UL HAQ, R. AHMED, A. SHAARI, N. ALI a R. HUSSAIN. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs. *Materials*

*Science in Semiconductor Processing*. 2015, vol. 31, s. 405-414. DOI: 10.1016/j.mssp.2014.12.027. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800114007185>

- <sup>11</sup> Určení fotokatalytické aktivity tuhých povrchů ve vodném roztoku podle ISO 10678; 2010. VESELÁ, Mária. *ChemPoint* [online]. [cit. 2015-02-16]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/urceni-fotokatalyticke-aktivity-tuhych-povrchu-ve-vodnem-roztoku-podle-iso-10678-2010>
- <sup>12</sup> Určení samočisticí aktivity tuhých polovodičových fotokatalytických materiálů podle ISO 27448: 2009. VESELÝ, Michal. *ChemPoint* [online]. [cit. 2015-02-17]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/urceni-samocistici-aktivity-tuhych-polovodicovych-fotokatalytickych-materialu-podle-iso-27448-2009>
- <sup>13</sup> Určení antibakteriální aktivity polovodičových fotokatalytických materiálů podle ISO 27447:2009. VESELÁ, Mária. *ChemPoint* [online]. [cit. 2015-02-17]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/urceni-antibakterialni-aktivity-polovodicovych-fotokatalytickych-materialu-podle-iso-27447-2009-1343388256>
- <sup>14</sup> MILLS, Andrew, Jishun WANG a Mark MCGRADY. Method of Rapid Assessment of Photocatalytic Activities of Self-Cleaning Films. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2006, vol. 110, issue 37, s. 18324-18331. DOI: 10.1021/jp063577x. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp063577x>
- <sup>15</sup> MILLS, Andrew a Michael MCFARLANE. Current and possible future methods of assessing the activities of photocatalyst films. *Catalysis Today*. 2007, vol. 129, 1-2, s. 22-28. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.06.046. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586107004026>
- <sup>16</sup> KAFIZAS, Andreas, Andrew MILLS a Ivan P. PARKIN. A comprehensive aerosol spray method for the rapid photocatalytic grid area analysis of semiconductor photocatalyst thin films. *Analytica Chimica Acta*. 2010, vol. 663, issue 1, s. 69-76. DOI: 10.1016/j.aca.2010.01.022. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267010000541>
- <sup>17</sup> MILLS, Andrew, Mark MCGRADY, Jishun WANG a James HEPBURN. A Rapid Method of Assessing the Photocatalytic Activity of Thin TiO<sub>2</sub> Films Using an Ink Based on the Redox Dye 2,6-Dichloroindophenol. *International Journal of Photoenergy*. 2008, vol. 2008, s. 1-6. DOI: 10.1155/2008/504945. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2008/504945/>
- <sup>18</sup> ZITA, Jiří, Josef KRÝSA a Andrew MILLS. Correlation of oxidative and reductive dye bleaching on TiO<sub>2</sub> photocatalyst films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009, vol. 203, 2-3, s. 119-124. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.12.029. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603009000021>
- <sup>19</sup> PEKÁRKOVÁ, Pavla. *Komplexy europia(III) - luminiscenční vlastnosti a využití v analytické chemii* [online]. Brno, 2007 [cit. 2015-03-11]. Dostupné z:

[http://is.muni.cz/th/78145/prif\\_m/Pekarkova\\_DP.PDF](http://is.muni.cz/th/78145/prif_m/Pekarkova_DP.PDF). Diplomová práce. Masarykova univerzita. Vedoucí práce Mgr. Petr Táborský, Ph.D.

- <sup>20</sup> BÖTTGER, Matthias, Tobias GRAUMANN, Redouan BOUGHALED, Frank NEUMANN, Wolfgang KOWALSKY a Hans-Hermann JOHANNES. Development of a new qualification method for photocatalytically active surfaces based on a solid state luminescent dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2013, vol. 253, s. 7-15. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.12.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603012005709>
- <sup>21</sup> DE PAULA, Leonardo R., André L. A. PARUSSULO, Koiti ARAKI a Henrique E. TOMA. Evaluation of sun protection factor of cosmetic formulations by a simple visual in vitro method mimicking the in vivo method. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2012, vol. 101, issue 2, s. 726-732. DOI: 10.1002/jps.22797. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jps.22797>
- <sup>22</sup> DIFFEY, B.L., C.T. JANSÉN, F. URBACH a H.C. WULF. The standard erythema dose: a new photobiological concept. *Photodermatology, Photoimmunology*. 1997-02-04, vol. 13, 1-2, s. 64-66. DOI: 10.1111/j.1600-0781.1997.tb00110.x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1600-0781.1997.tb00110.x>
- <sup>23</sup> BORODKIN, Vasilij Fedorovič a Vladimír MATOUŠ. *Chemie organických barviv*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987, 366 s
- <sup>24</sup> KHATAEE, A.R., M.N. PONS a O. ZAHRAA. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*. 2009-08-30, vol. 168, issue 1, s. 451-457. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.052. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409002519>
- <sup>25</sup> KONSTANTINOOU, Ioannis K a Triantafyllos A ALBANIS. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, vol. 49, issue 1, s. 1-14. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337303005411>
- <sup>26</sup> BANSAL, Priti, Damanjit SINGH a Dhiraj SUD. Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. *Separation and Purification Technology*. 2010-05-11, vol. 72, issue 3, s. 357-365. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.03.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138358661000105X>
- <sup>27</sup> THOMAS, Shoniya, R. SREEKANTH, V.A. SIJUMON, Usha K. ARAVIND a C.T. ARAVINDAKUMAR. Oxidative degradation of Acid Red 1 in aqueous medium. *Chemical Engineering Journal*. 2014, vol. 244, s. 473-482. DOI: 10.1016/j.cej.2014.01.037. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471400062X>

- <sup>28</sup> FATHINIA, M., A.R. KHATAEE, M. ZAREI a S. ABER. Comparative photocatalytic degradation of two dyes on immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Effect of dye molecular structure and response surface approach. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2010, vol. 333, 1-2, s. 73-84. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.09.018. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116910004085>
- <sup>29</sup> STAMBOLOVA, Irina, Maria SHIPOCHKA, Vladimir BLASKOV, Alexandre LOUKANOV a Sasho VASSILEV. Sprayed nanostructured TiO<sub>2</sub> films for efficient photocatalytic degradation of textile azo dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2012, vol. 117, s. 19-26. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2012.08.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1011134412001698>
- <sup>30</sup> Q-SUN XE-1 XENON TEST KOMPOZICE CHAMBER. *Q-LAB* [online]. 2015 [cit. 2015-04-14]. Dostupné z: <http://www.q-lab.com/products/q-sun-xenon-arc-test-chambers/q-sun-xe-1>
- <sup>31</sup> LAPČÍK, Lubomír, Peter PELIKÁN a Michal ČEPPAN. *Fotochemické procesy*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1989, 418 s. ISBN 80-050-0049-9.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$E_g$	energie zakázaného pásu
$e^-$	elektron
$h^+$	pozitivně nabitá díra
VB	valenční pás
CB	vodivostní pás
$h$	Planckova konstanta
$\nu$	frekvence záření
$m$	hmotnost katalyzátoru
$n_T$	počet aktivních míst na povrchu katalyzátoru
$S_{BET}$	specifický povrch
$d_S$	hustota míst na povrchu
$r$	rychlost reakce
$k$	rychlostní konstanta
$\theta$	stupeň pokrytí povrchu
$K$	adsorpční konstanta
$X$	koncentrace nebo parciální tlak tekuté fáze
$E_a$	aktivační energie
$R$	univerzální plynová konstanta
$T$	teplota
$H$	entalpie adsorpce
$k'$	zdánlivá rychlostní konstanta
$C$	koncentrace
MB	methylenová modř
$\zeta$	fotonická účinnost
$I_{UV}$	intenzita UV-A záření
DMSO	dimethylsulfoxid
SA	kyselina stearová
$\Delta R$	fotokatalytická antibakteriální aktivita
$B_L$	počet životaschopných bakterií na neaktivním ozářeném povrchu
$B_D$	počet životaschopných bakterií na neaktivním neozářeném povrchu
$C_L$	počet životaschopných bakterií na ozářeném fotokatalytickém povrchu
$C_D$	počet životaschopných bakterií na neozářeném fotokatalytickém povrchu
Rz	resazurin
Rf	resorufin
HRf	dihydroxyresorufin
DCIP	2,6-dichlorindofenol
$\lambda_{max}$	absorpční maximum
AO7	Acid Orange 7
LED	light emitting diode
SPF	sun protection factor

MED	minimal erythema dose
SED	standard erythema dose
$E_{\text{eff}}$	erytemální efektivní ozáření
$E(\lambda)$	intenzita záření při dané vlnové délce
$S(\lambda)$	poměr míry účinnosti záření ku záření způsobující erytému při dané vlnové délce
$\Delta\lambda$	rozdíl mezi maximální a minimální vlnovou délkou zdroje záření
$t$	čas
$\Phi$	erytemální veličina
AOP	pokročilé oxidační procesy
D	barvivo
AO8	Acid Orange 8
AO10	Acid Orange 10
AO12	Acid Orange 12
TOC	celkový organický uhlík
COD	chemická spotřeba kyslíku
BOD	biologická spotřeba kyslíku
AR1	Acid Red 1
AO52	Acid Orange 52
AB92	Acid Blue 92
RB5	Reactive Black 5
SP	spektrální produkt
$Q_{\lambda}$	intenzita záření pro jednotlivé vlnové délky
$ES_{\lambda}$	erytemální spektrum.
KČ_A	kalibrační činidlo A
KČ_B	kalibrační činidlo B
KČ_C	kalibrační činidlo C
PAL_A	povrchově aktivní látka A
RP_A	roztok polymeru A
RP_B	roztok polymeru B
KV	krystalová violet
SY	Sunset Yellow