

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátory: fotokatalytická aktivita  
a degradace modelového azobarviva**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:

Studijní program:

Studijní obor:

Forma studia:

Vedoucí práce:

Bc. Barbora Chládková

N1407 – Chemie

Materiálová chemie

Prezenční

doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2016

*Prohlášení*

Čestně prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně a veškeré použité literární prameny jsem uvedla v seznamu použité literatury uvedeném na konci této diplomové práce.

V Olomouci dne.....

.....

Bc. Barbora Chládková

### *Poděkování*

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu této diplomové práce panu doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za vedení, cenné rady, připomínky a hlavně za kontinuální podporu během studia a práce v laboratoři. Chci také vyjádřit velké díky Dr. Dimitře Lambropoulou za odborné vedení při pobytu na vědecko-výzkumných stážích na Univerzitě v Soluni. Bez její pomoci a podpory by nevznikla ani tato práce ani společně publikovaný článek v odborném periodiku. Za pořízení TEM snímků děkuji doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. a za RTG analýzu katalyzátorů děkuji Mgr. Josefu Kašíkovi. Také bych ráda poděkovala všem zaměstnancům Katedry fyzikální chemie za vytvoření příjemného studijního prostředí a podporu v průběhu navazujícího studia.

Za finanční podporu vědecko-výzkumných stáží a svého studia chci poděkovat projektům ChemPharmNet CZ.1.07/2.4.00/31.0130 a LO1305 při MŠMT ČR, Nadaci „Nadání Josefa, Marie a Zdeňky Hlávkových“ se sídlem na Vodičkově ulici č.p. 17 v Praze 1 a Olomouckému kraji za poskytnutí studijního stipendia.

V neposlední řadě chci z celého srdce poděkovat za psychickou podporu všem svým blízkým. Nejvíce pak své sestře Kateřině, která mi svým pracovním nasazením je vzorem a bez jejíž podpory by tato práce vznikala o poznání hůře.

## Bibliografická identifikace

Autor	Bc. Barbora Chládková
Název práce	TiO <sub>2</sub> fotokatalyzátory: fotokatalytická aktivita a degradace modelového azobarviva
Typ práce	Diplomová
Vedoucí práce	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc
Rok obhajoby práce	2016
Abstrakt	<p>Předkládaná diplomová práce je zaměřena na studium fotokatalytické aktivity TiO<sub>2</sub> ve vodném prostředí. Byly studovány dva procesy dvou typů komerčních TiO<sub>2</sub> katalyzátorů - adsorpční kapacita a fotokatalytická účinnost. Modelovou látkou použitou pro popis těchto procesů bylo azobarvivo „Reactive Red 195“. Oba fotokatalyzátory, typy PK-10 a PK-180 (fy Precheza a.s.), vykazují rozdílnou adsorpční kapacitu i fotokatalytickou účinnost. Katalyzátor PK-10 má více jak dvacetkrát větší měrnou plochu povrchu ve srovnání s katalyzátorem PK-180. Typ PK-10 tak disponuje téměř sedminásobnou adsorpční kapacitou oproti typu PK-180, který naopak adsorbuje barvivo RR195 velmi málo. V rámci provedené studie byl vyhodnocen i vliv pH prostředí, koncentrace katalyzátorů a počáteční koncentrace barviva na účinnost fotokatalytické degradace RR195. Pro simulaci reálných podmínek byl také sledován vliv huminových kyselin a anorganických iontů na studované procesy. K přesnějšímu popisu způsobu degradace RR195 na povrchu vybraných TiO<sub>2</sub> byly použity scavengery reaktivních částic. Míra mineralizace RR195 byla stanovena pomocí TOC měření. Oba studované typy TiO<sub>2</sub> katalyzátorů efektivně oxidují barvivo ve vodném prostředí až na jednoduché oxidační produkty (CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O), což prokazují výsledky měření TOC.</p>
Klíčová slova	fotokatalýza; TiO <sub>2</sub> ; nanočástice; katalyzátor; azobarvivo; RR195; scavenger; mineralizace
Počet stran	62
Jazyk	Český



## Bibliographic identification

Author	Bc. Barbora Chládková
Title	TiO <sub>2</sub> photocatalysts: photocatalytic activity and degradation of a model azo dye
Type of thesis	Master
Supervisor	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Department	Department of physical chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc
Year of defence	2016
Abstract	<p>The aim of this work is to investigate and compare the coupling of adsorption capacity and photocatalytic efficiency of two different industrially produced titania catalysts. The processes were described using an azo dye as a model compound. The model azo dye Reactive Red 195 was selected. The tested catalysts, PK-10 and PK-180, both have proven to be effective photocatalysts for photodegradation of the studied dye although they exhibited different adsorption capacity due to their significant difference in their specific surface. PK-10, exhibited strong adsorption of the studied dye due to its high specific surface area while the second studied catalyst, PK-180, demonstrated negligible adsorption of Reactive Red 195. The effect of the pH, the concentration of the catalyst and the initial concentration of the dye appear to affect the photocatalytic rate. The effect of the presence of humic acids and inorganic ions was also examined, while the contribution of various reactive species was indirectly evaluated through the addition of various scavengers. To evaluate the extend of mineralisation of the studied dye, TOC measurements during the experiment were also conducted. Besides total colour removal, evident reduction of TOC was also achieved using both catalysts.</p>
Keywords	photocatalysis; TiO <sub>2</sub> nanoparticles; catalyst; azo dyes; RR195; scavengers; mineralization
Number of pages	62
Language	Czech

## OBSAH

<b>ÚVOD .....</b>	<b>8</b>
<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>9</b>
<b>1 Fotokatalýza .....</b>	<b>9</b>
1.1 Obecný princip fotokatalýzy .....	9
1.2 Kinetika fotokatalytických reakcí.....	10
1.2.1 Kinetika 0. řádu .....	10
1.2.2 Kinetika 1. řádu .....	11
1.2.3 Langmuir-Hinshelwoodův kinetický model.....	11
<b>2 Barviva.....</b>	<b>13</b>
2.1 Obecná charakteristika .....	13
2.2 Azobarviva .....	13
2.2.1 Negativní působení azobarviv na přírodu.....	13
2.2.2 Degradace azobarviv .....	14
<b>3 Oxid titaničitý .....</b>	<b>15</b>
3.1 Historie využití TiO <sub>2</sub> jako fotokatalyzátoru .....	15
3.2 Heterogenní fotokatalytická degradace azobarviv na povrchu TiO <sub>2</sub> .....	16
3.2.1 Princip procesu .....	16
3.2.2 Kinetika heterogenní fotokatalýzy.....	17
3.2.3 Faktory ovlivňující fotokatalytickou degradaci.....	17
3.2.3.1 Počáteční koncentrace degradované látky.....	18
3.2.3.2 Vliv množství katalyzátoru.....	18
3.2.3.3 Vliv pH .....	18
3.2.3.4 Vliv anorganických iontů a huminových kyselin.....	19
3.2.4 Využití heterogenní fotokatalýzy na TiO <sub>2</sub> .....	20
3.2.4.1 Superhydrofilita - indukovaná .....	21
3.2.4.2 Samočisticí materiály .....	21
3.2.4.3 Dezinfekční účinky.....	22
3.2.4.4 Fotokatalytické čištění vzduchu .....	22
3.2.4.5 Fotokatalytické čištění vody.....	22
<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>24</b>
<b>4 Materiál a metody.....</b>	<b>24</b>
4.1 Chemikálie a materiál.....	24
4.2 Experimentální vybavení.....	24

4.3	Pracovní postupy .....	25
4.3.1	Analýza TiO <sub>2</sub> katalyzátorů .....	25
4.3.2	Fotokatalytický experiment .....	25
4.3.3	Analýza fotodegradace .....	26
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuse.....</b>	<b>27</b>
5.1	Charakterizace TiO <sub>2</sub> částic .....	27
5.2	Úvodní experimenty .....	28
5.3	Adsorpce.....	29
5.3.1	Vliv pH .....	29
5.3.2	Vliv anorganických iontů .....	30
5.4	Heterogenní fotokatalýza.....	31
5.4.1	Vliv pH .....	33
5.4.2	Vliv koncentrace katalyzátoru .....	34
5.4.3	Vliv počáteční koncentrace degradovaného azobarviva .....	35
5.4.4	Vliv přítomnosti huminových kyselin na účinnost fotokatalytické degradace.....	36
5.4.5	Vliv přítomnosti anorganických iontů na účinnost fotokatalytické degradace ....	37
5.4.6	Vliv přítomnosti „scavengerů“ na účinnost fotokatalytické degradace.....	39
5.5	Mineralizace azobarviva (Stanovení TOC) .....	41
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>43</b>
	<b>SUMMARY .....</b>	<b>44</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>45</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>50</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>51</b>
	<b>PŘÍLOHA .....</b>	<b>52</b>

# Úvod

Studiu fotokatalyticky aktivních materiálů je věnována pozornost již dlouhou řadu let. Nejintenzivněji je mezi těmito materiály studován  $\text{TiO}_2$ . Důvodem je to, že se jedná o účinný, levný a dostupný materiál. Na povrchu  $\text{TiO}_2$  probíhá adsorpce degradované látky a její následná degradace účinkem generovaných reaktivních částic. Práce publikované na toto a podobná témata se snaží co nejpodrobněji popsat fotokatalytické procesy odehrávající se na povrchu katalyzátoru s cílem zvýšit jejich účinnost a modifikovat povrch  $\text{TiO}_2$  pro rozšíření aplikačních možností (Chan et al. 2011; Chong et al. 2010).

Bylo prokázáno, že oxid titaničitý je efektivním katalyzátorem řady fotodegradačních reakcí, např. degradace pesticidů, léčiv a barviv ve vodách. Azobarviva představují téměř polovinu světové produkce průmyslově používaných barviv. Jedná se o synteticky vyráběná barviva používaná v mnoha průmyslových odvětvích. Jedním z kroků ve výrobním procesu textilií, který je zřídka vynechán, je právě barvení materiálů. I z tohoto důvodu jsou barviva jedním z významných polutantů životního prostředí. Asi jedna pětina celkové produkce barviv se kontinuálně ztrácí v odpadních vodách právě během barvicího procesu (Weir A., 2012; Herrmann, 1999).

V předložené práci je studována adsorpční kapacita a fotokatalytická aktivita vybraných komerčně dostupných typů fotokatalytického  $\text{TiO}_2$  ve vodném prostředí. Byly vybrány dva typy  $\text{TiO}_2$  katalyzátorů (PK-10 a PK-180, Precheza a.s.), jejichž výsledky jsou porovnávány za využití modelové fotokatalytické reakce. Oba typy jsou krystalickou modifikací anatasu lišící se svou měrnou plochou povrchu. Modelovou látkou použitou pro popis těchto procesů je v této práci azobarvivo „Reactive Red 195“ (RR195). Práce je zaměřena na studium vlivu pH prostředí, koncentrace obou katalyzátorů i počáteční koncentrace barviva na účinnost fotokatalytické degradace RR195. Blíže je nahlédnuto i na vliv huminových kyselin a anorganických iontů na účinnost studovaných procesů. Pro pochopení způsobu a míry degradace RR195 na povrchu vybraných  $\text{TiO}_2$  jsou použity scavengery reaktivních částic a je stanovena míra mineralizace modelového azobarviva.

# Teoretická část

## 1 Fotokatalýza

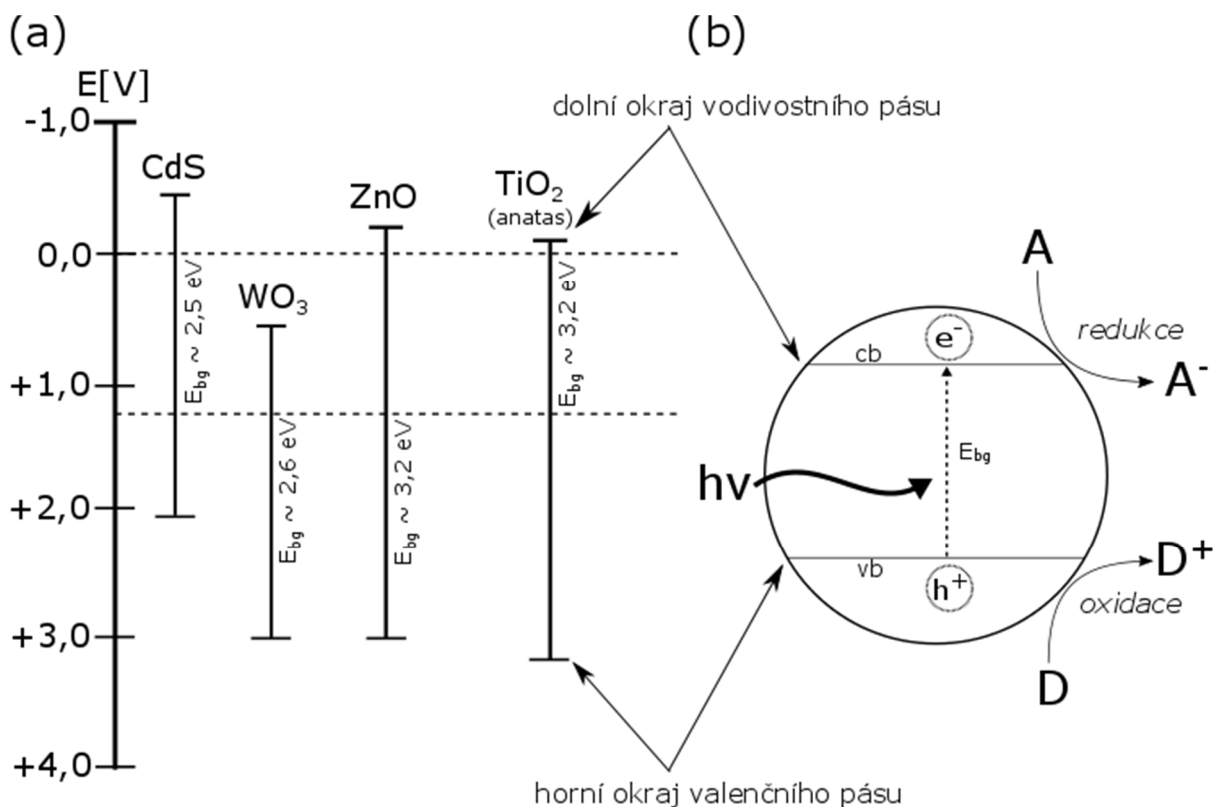
Fotokatalytické procesy jsou fotochemické reakce probíhající na pevných površích, obvykle na povrchu polovodičů. Při fotokatalytických reakcích je využíváno světelného záření o vhodné vlnové délce k aktivaci fotokatalyzátoru. Fotokatalyzátor následně urychluje probíhající chemické reakce vlastní interakcí se substrátem v základním či excitovaném stavu nebo s primárním fotoproduktem. Protože v rámci fotokatalytické reakce dochází k přenosu elektronů mezi reagujícími částicemi, musí na povrchu fotokatalyzátoru současně probíhat dvě reakce - oxidační a redukční (Fujishima A., 2008).

### 1.1 Obecný princip fotokatalýzy

Energetické hladiny elektronů v polovodičích jsou uspořádány do energetických pásů. Nejvyšší zaplněný energetický pás je pás valenční (vb) a nejnižší neobsazený energetický pás je vodivostní pás (cb). Energetický rozdíl mezi těmito pásy je jedním z nejdůležitějších parametrů polovodiče – šířka zakázaného pásu ( $E_{bg}$ ). K fotokatalytickému procesu může dojít, pokud je energie excitačního fotonu ( $E_f$ ) větší než je energie zakázaného pásu polovodiče ( $E_{bg}$ ) (Chong M. N., 2010).

Jestliže je energie čerpacího fotonu ( $E_f$ ) větší než energie zakázaného pásu polovodiče ( $E_f > E_{bg}$ ), polovodič tento foton absorbuje a dochází k excitaci elektronu ( $e^-$ ) z valenčního do vodivostního pásu. Současně je generována díra ( $h^+$ ) ve valenčním pásu, čímž dochází ke generaci páru elektron-díra. Za přítomnosti vhodného donoru (D) nebo akceptoru (A), který by zachytil elektron nebo díru, probíhá redoxní reakce (Herrmann, 1999). Pro popis těchto reakcí je důležité znát velikosti a pozice zakázaných pásů aplikovaných polovodičů. Redukce probíhá, když potenciál spodního okraje vodivostního pásu je větší než redukční potenciál redukovaných částic. Oxidace probíhá v případě, kdy potenciál horního okraje valenčního pásu je nižší než velikost oxidačního potenciálu oxidovaných částic (Obrázek 1).

Nežádoucím procesem při fotokatalýze na polovodiči je rekombinace elektron-děrových párů. Tento proces konkuruje přenosu náboje k adsorbovaným částicím. Dochází k ní jak na povrchu, tak i v objemu polovodiče. Rekombinace elektron-díra tak snižuje účinnost fotokatalytické degradace.



Obrázek 1: (a) Diagram poloh, šířek a hodnot energií zakázaných pásů některých polovodičů a (b) průběhu heterogenní katalýzy na ozářeném povrchu polovodiče TiO<sub>2</sub> (Daghrir R., 2013; Hashimoto K., 2005).

## 1.2 Kinetika fotokatalytických reakcí

Heterogenní fotokatalytická reakce probíhá na rozhraní dvou fází (povrch katalyzátoru a reakční prostředí – kapalné, plynné). Heterogenní fotokatalýza probíhá sledem několika dílčích kroků: transport reaktantů kapalné (plynné) fáze k povrchu katalyzátoru, jejich adsorpce na povrch katalyzátoru, následná redoxní reakce a konečná desorpce produktů fotokatalytické reakce do kapalné (plynné) fáze. Celková rychlost procesu je závislá na rychlostech dílčích kroků (Bartovská, 2008).

### 1.2.1 Kinetika 0. řádu

Zvláštním případem kinetických dějů jsou reakce nultého řádu. V rovnicích popisujících tento děj se nevyskytují koncentrace reagujících složek. Tyto koncentrace jsou tedy umocněny na nultou mocninu a kinetickou rovnicí lze zapsat ve tvaru

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^0 = k, \quad (1.1)$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta,  $c_A$  je koncentrace uvažované látky. Rychlost reakcí popsatelných rovnicí (1.1) je konstantní.

### 1.2.2 Kinetika 1. řádu

Jako reakce prvního řádu chápeme chemické reakce s jednou výchozí látkou. Jako příklad těchto reakcí lze uvést např. izomeraci butanu na isobutan nebo radioaktivní rozpady. Kinetická rovnice pro reakce prvního řádu má tvar

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (1.2)$$

a říká, že rychlost reakce je přímo úměrná koncentraci výchozí látky (Novák, 2008). Řešení rovnice (1.2) lze zapsat ve tvaru

$$c_A(\tau) = c_{A0} \exp(-k\tau), \quad (1.3)$$

kde  $\tau$  udává dobu od počátku reakce. Více než okamžitá rychlost reakce (1.2) nás ovšem zajímá doba, za kterou je dosaženo požadované přeměny. Pokud do rovnice (1.3) dosadíme  $c_A = c_{A0}/2$ , dojdeme k rovnici pro poločas reakce

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad (1.4)$$

kteřý udává dobu, za kterou koncentrace degradované látky klesne na polovinu počáteční hodnoty. V tomto případě závisí poločas pouze na hodnotě rychlostní konstanty a ne na počáteční koncentraci výchozí látky.

### 1.2.3 Langmuir-Hinshelwoodův kinetický model

Výše uvedené jednoduché kinetické modely jsou použitelné pouze pro reakce v homogenním systému. Pro heterogenní reakce jsou obecné kinetické rovnice složitější, přičemž nejčastěji je fotokatalytická degradace látek ve vodě popisována Langmuir – Hinshelwoodovým modelem

$$-\frac{dc_A}{dt} = r = \frac{kKc_A}{1 + Kc_A}, \quad (1.5)$$

kde  $c_A$  je molární koncentrace degradované látky,  $K$  je adsorpční koeficient této látky na povrchu  $\text{TiO}_2$  a  $k$  je rychlostní konstanta degradace. Řešení rovnice (1.5) lze zapsat ve tvaru

$$\ln \frac{c_A(\tau)}{c_{A0}} + K[c_A(\tau) - c_{A0}] = -kK\tau. \quad (1.6)$$

Tento model předpokládá odbourávání látky adsorbované na povrchu katalyzátoru (Konstantinou I. K., 2004). Ovšem v mezních případech lze tuto rovnici zjednodušit na výše zmíněné jednoduché kinetické rovnice. Z rovnice (1.5) vyplývá, že pokud je koncentrace degradované látky vysoká ( $Kc_A \gg 1$ ), tak reakční rychlost je konstantní ( $r \approx k$ ) a reakce se řídí kinetikou nultého řádu. Naopak pokud koncentrace degradované látky je nízká ( $Kc_A \ll 1$ ),

tak reakční rychlost je úměrná  $c_A$  ( $r \approx kKc_A$ ) a reakce se řídí kinetikou prvního řádu s formální rychlostní konstantou  $kK$  (Atkins P., 2006).



## 2 Barviva

### 2.1 Obecná charakteristika

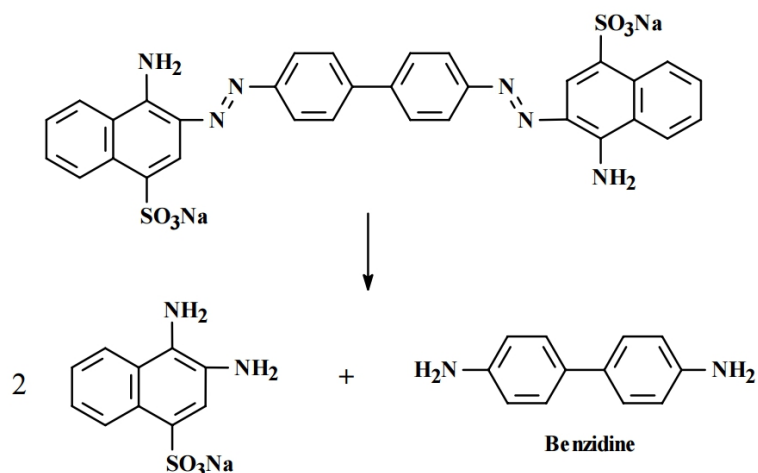
Na rozdíl od většiny ostatních organických sloučenin jsou barviva látky pro lidské oko opticky (barevně) odlišitelné. Fakt, že jsou tyto látky barevné, je způsoben několika faktory. Molekula barviva absorbuje záření ve viditelné oblasti spektra (400-700 nm) pokud obsahuje ve své struktuře nejméně jeden chromofor - u organických sloučenin obvykle konjugované dvojně vazby. Většina organických barviv obsahuje také tzv. auxochromy (*auxochrom* - podmiňuje odstín organického barviva i jeho rozpustnost): např. sulfo-, amino-, hydroxy- a karboxy- skupiny. Dle rozpustnosti lze organická barviva rozdělit do dvou skupin – ve vodě nebo v organických rozpouštědlech rozpustná a nerozpustná (pigmenty) (WHO, 2010).

### 2.2 Azobarviva

Barviva obsahující jednu nebo více azo-skupin (tzv. azo-barviva) představují největší skupinu organických barviv. Tato syntetická barviva rozšiřují škálu barevnosti různých výrobků a produktů ve všech možných průmyslových odvětvích - od barevného oblečení přes potravinové doplňky až po samotné potraviny. Často se vyskytují v podobě sodných solí sulfonových kyselin. Azobarviva zastupují téměř 50 % všech barviv používaných v této praxi. Téměř jedna pětina celkové produkce barviv je během barvicího procesu nevyužita a ztracena v odpadních vodách textilního průmyslu (Houas A., 2001).

#### 2.2.1 Negativní působení azobarviv na přírodu

Uvolňování azobarviv a produktů jejich rozpadu má negativní dopad na celý ekosystém, především však na povrchové vody. Příkladem těchto ekologických problémů azobarviv je mimo zabarvení také jejich toxicita, mutagenita a karcinogenita vůči živé přírodě (Zaharia C., 2012). Větším rizikem pro ekosystém jsou ale meziprodukty degradace azobarviv, kdy mohou vznikat ještě nebezpečnější látky. Příkladem budiž štěpení azobarviva Direct Red 28 za vzniku karcinogenního aromatického aminu, benzidinu (Obrázek 2). Benzidin se hojně používá k průmyslové syntéze azobarviv. Je karcinogenní (způsobuje rakovinu močového měchýře). Proto je degračním procesům ve výzkumu nových metod odstraňování polutantů z přírodního prostředí věnována zvýšená pozornost.



Obrázek 2: Příklad štěpení azobarviva Direct Red 28 (WHO, 2010).

### 2.2.2 Degradace azobarviv

Ke studiu degradace a odstranění azobarviv z vodného prostředí je využíváno chemických, fyzikálních a také biologických procesů. Mezi ně patří oxidativní procesy, koagulace, flokulace, adsorpce, membránové procesy a anaerobní úprava. K odstranění barviv z vodního prostředí se nejvíce používají právě oxidativní procesy (AOPs – z *angl. Advanced Oxidation Processes*) (Konstantinou I. K., 2004; Sandhya, 2010; Zaharia C., 2012).

Mezi tzv. AOPs, při kterých vznikají hydroxylové radikály, patří například ozonizace, sonolýza ozonu, UV ozařování za přítomnosti  $\text{H}_2\text{O}_2$ , rentgenové ozáření, Fentonova reakce, heterogenní katalýza na povrchu  $\text{TiO}_2$  (nebo  $\text{ZnO}$ ) a jejich kombinace. Účinnost AOPs je závislá na schopnosti procesu generovat (kontinuálně) hydroxylové radikály. Vznikající hydroxylové radikály jsou velmi reaktivní silná oxidační činidla degradující polutant (azobarvivo). Procesy AOPs lze dělit na homogenní a heterogenní. Při homogenním procesu probíhá celá reakce v jedné fázi. Heterogenní procesy probíhají na rozhraní dvou fází – pevné a kapalně/plynné. U heterogenních procesů je důležitým krokem kontinuální adsorpce polutantů na aktivní místa pevné fáze (např. katalyzátoru  $\text{TiO}_2$ ) a desorpce produktů degradace z povrchu pevné fáze (Mahamuni N. N., 2010; Ribeiro A. R., 2015). Předkládaná práce řeší heterogenní proces degradace azobarviva na povrchu  $\text{TiO}_2$  a proto je detailněji popsán v následující kapitole.

### 3 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je významným komerčním materiálem se širokým technologickým využitím. Je to polovodič vyznačující se mnoha výjimečnými vlastnostmi. Mezi tyto patří ideální optické vlastnosti (vysoký index lomu, vysoká transparentnost), foto-stabilita ve viditelné a infračervené oblasti, chemická a biologická stabilita a dobré elektrické vlastnosti. Je netoxický. Oxid titaničitý se v přírodě vyskytuje ve třech krystalových modifikacích: anatas, rutil a brookit. Krystalové modifikace  $\text{TiO}_2$  jsou stechiometricky totožné, avšak liší se vlastnostmi (Tabulka 1), strukturou a uspořádáním titanu a kyslíku ve struktuře (Di Paola A., 2013; Reyes-Coronado D., 2008).

V potravinářském průmyslu se pod zkratkou E171 používá  $\text{TiO}_2$  (anatas nebo rutil) jako bílý nerozpustný a neprůhledný pigment do žvýkaček, cukrovinek, mléčných výrobků, papíru, keramiky, kosmetiky, krmiv pro zvířata. V potravinových obalech má funkci ochrany proti UV záření (Peters R. J. B., 2014; Weir A., 2012).

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti krystalových modifikací  $\text{TiO}_2$ .

	Anatas	Rutil	Brookit
$E_{bg}$ [eV]	3,2	3,0	3,1
teplotní stabilita	dobrá (nad 915°C se mění na strukturu rutilu)	velmi dobrá	horší (nad 750°C se mění na strukturu rutilu)
krystalová struktura	tetragonální	tetragonální	orthorombická

V obsáhlém review Di Paola a kol. (2013) shrnujícím využití brookitu ve fotokatalytických procesech lze zjistit, že právě obtížná příprava brookitu s velkým povrchem je pravděpodobně důvodem jeho málo častého využití. Nejvyužívanějšími modifikacemi pro fotokatalýzu stále zůstávají anatas a rutil. Jsou ale studovány i směsi anatas/rutil vykazující poměrně dobré fotokatalytické účinnosti. V porovnání účinnosti degradace je anatas publikován jako účinnější z těchto dvou (Banerjee S., 2014; Foster H. A., 2011).

#### 3.1 Historie využití $\text{TiO}_2$ jako fotokatalyzátoru

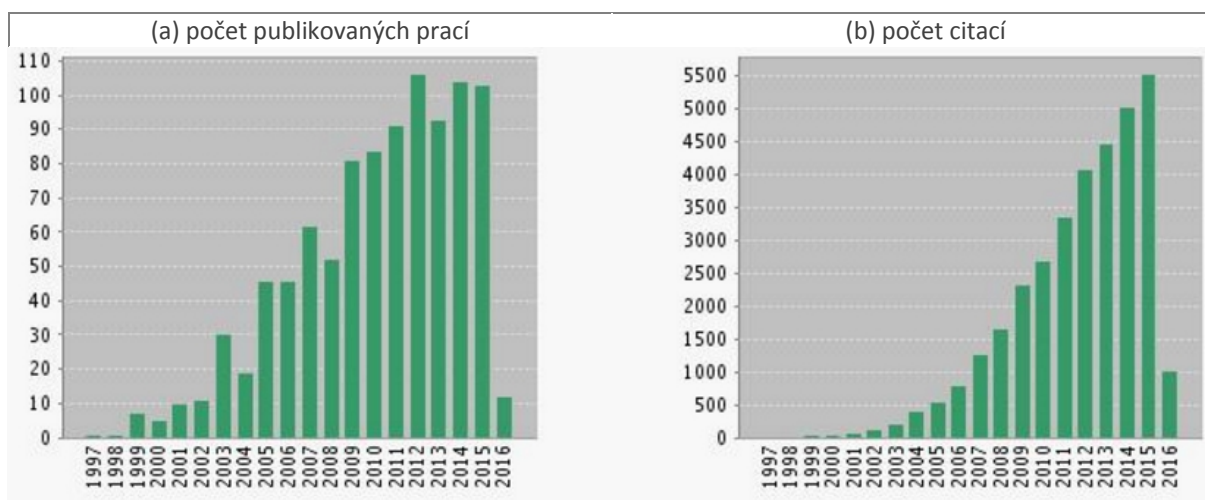
Již v 1. polovině 20. století popsali Goodeve a Kitchener (1938) fotokatalytickou degradaci azo-barviva adsorbovaného na práškovém  $\text{TiO}_2$  na rozhraní plynné a pevné fáze (vzduch-povrch  $\text{TiO}_2$ ) při působení UV ozáření ( $\lambda = 365$  nm). Ve své publikaci autoři kvantifikují kvantový výtěžek reakce a diskutují mechanismus experimentu.

Ovšem největší rozvoj  $\text{TiO}_2$  fotokatalýzy je spojován až s objevem Fujishimy a Hondy (1972), kteří jako první popsali fotokatalytický rozklad vody na  $\text{TiO}_2$  elektrodě. Publikace má jen jednu stranu a pojednává pouze o fotolýze vody

na TiO<sub>2</sub> elektrodě. I přes to se stala základním dílem oboru fotokatalytické degradace látek. Ve svém experimentu autoři vystavili TiO<sub>2</sub> elektrodu (propojenou v obvodu s měrnou Pt elektrodou) UV záření ( $\lambda < 415$  nm). Při tomto ozařování vznikal fotoelektrický proud. Směr proudu ukázal, že na TiO<sub>2</sub> elektrodě probíhala oxidační reakce (uvolňování O<sub>2</sub>) a na měrné Pt elektrodě probíhala reakce redukční (uvolňování H<sub>2</sub>). Tento jev byl později pojmenován jako „Honda-Fujishimův jev“ (H-F jev).

### 3.2 Heterogenní fotokatalytická degradace azobarviv na povrchu TiO<sub>2</sub>

Heterogenní TiO<sub>2</sub> fotokatalytická degradace azobarviv je hojně studovanou AOPs metodou odstranění těchto látek z vodního prostředí (Obrázek 3). Jedná se o levný a efektivní způsob odstranění polutantů z tohoto prostředí. Příčinou výskytu azobarviv ve vodě je především jejich průmyslové využití (viz kapitola 2.2). Důsledky četného využití azobarviv jsou mnohé - od prostého zabarvení těchto vod, přes jejich nadměrnou eutrofizaci, až po toxicitu produktů rozkladu těchto azobarviv (viz kapitola 2.2.1).

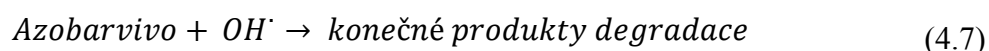


Obrázek 3: Počet (a) publikovaných prací a (b) početcitací na téma TiO<sub>2</sub> fotokatalytické degradace azobarviv ke dni 5. 3. 2016 za posledních 20 let (Web of Science, klíčová slova: tio2 photocatalysis, azo dye) (2016).

#### 3.2.1 Princip procesu

K tomu, aby na povrchu katalyzátoru proběhla oxidačně-redukční reakce, je zapotřebí působení ultrafialového záření. Pokud částice absorbuje foton o energii stejné nebo vyšší než je šířka zakázaného pásu TiO<sub>2</sub>, dochází k vytvoření páru elektron-díra (4.1). Molekulární kyslík je pro fotokatalýzu druhým (po UV záření) nezbytným prvkem. Když se fotoindukované elektrony a díry přiblíží k povrchu částice TiO<sub>2</sub>, reakcí s kyslíkem vznikají reaktivní formy kyslíku (dále jen ROS – z angl. *Reactive Oxygen Species*), jež jsou zodpovědné za fotodegradaci organických polutantů – azobarviv, pesticidů a léčiv. Protože se prezentovaná práce zabývá

fotodegradací modelového azobarviva, jako polutant bude dále uvažováno právě azobarvivo (Konstantinou I. K., 2004).



Fotoindukované elektrony reagují s elektronovými akceptory ( $O_2$ ) na povrchu částice nebo v roztoku a vzniká *superoxidový radikál anion*  $O_2^{\cdot -}$  (4.2). Fotoindukované díry reagují s hydroxidovými anionty nebo molekulami vody za vzniku *hydroxylového radikálu*  $OH^\cdot$  ((4.3), (4.4)). Spolu s dalšími reaktivními formami kyslíku (*peroxid vodíku*  $H_2O_2$  (4.5), *hydroperoxylový radikál*  $HO_2^\cdot$  (4.6)) jsou tyto ROS zodpovědné za mineralizaci organických polutantů. Reakce radikálů, silných oxidačních činidel, s azobarvivy zapříčiňují jejich totální mineralizaci (4.7). Tyto reakce se odehrávají převážně u povrchu fotokatalyzátoru  $TiO_2$  (Konstantinou I. K., 2004; Foster H. A., 2011).

### 3.2.2 Kinetika heterogenní fotokatalýzy

Kinetiku fotokatalytické degradace azobarviv lze popsat Langmuir – Hinshelwoodovým modelem (1.5). Tento model předpokládá odbourávání látky adsorbované na povrchu katalyzátoru. Pokud je koncentrace degradované látky  $c_A$  malá ( $Kc_A \ll 1$ ), lze řešení rovnice (1.5) zjednodušit na zdánlivou rovnici kinetiky prvního řádu

$$\ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right) = kK\tau = k_{app}\tau \Rightarrow c_A(\tau) = c_{A0}e^{-k_{app}\tau}. \quad (4.8)$$

### 3.2.3 Faktory ovlivňující fotokatalytickou degradaci

L-H model popisuje kinetiku fotokatalytické degradace nepřesně, neboť v něm není uvažována přítomnost meziproductů s odlišnými adsorpčními vlastnostmi a reaktivitou, dále přítomnost dalších adsorbátů, kterým je například rozpuštěný kyslík. Kinetiku fotokatalytické oxidace řídí další fyzikální a chemické parametry, jakými jsou vlnová délka záření, teplota, množství degradované látky a katalyzátoru, pH prostředí a přítomnost iontů (Herrmann, 1999; Konstantinou I. K., 2004).

### 3.2.3.1 Počáteční koncentrace degradované látky

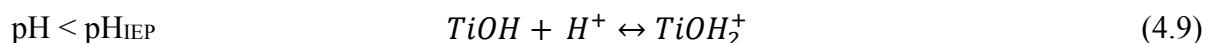
Rychlost fotodegradace závisí rovněž na koncentraci azobarviva. Ta se zvyšuje s rostoucí koncentrací látky až do bodu, kdy další zvyšování koncentrace vede ke snižování rychlosti degradace. Rychlost degradace souvisí s pravděpodobností tvorby  $\text{OH}^\bullet$  a jejich následné reakce s molekulami azobarviva. Se vzrůstající koncentrací látky roste pravděpodobnost reakce mezi molekulami azobarviva a ROS, což zvyšuje rychlost degradace. Následný opačný efekt snižování rychlosti degradace (v důsledku rostoucí koncentrace látky) je přisuzován dvěma faktorům. Molekuly polutantu obsazují aktivní místa na povrchu katalyzátoru, a je tak generován menší počet  $\text{OH}^\bullet$  radikálů. Navíc dochází k absorpci záření molekulami polutantu, a proto se na povrchu  $\text{TiO}_2$  snižuje účinnost tvorby  $\text{OH}^\bullet$  a  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (Konstantinou I. K., 2004).

### 3.2.3.2 Vliv množství katalyzátoru

Z ekonomického hlediska je vždy nejžádanější najít nejnižší a zároveň nejúčinnější množství katalyzátoru. Účinnost katalyzátoru roste se zvyšující se koncentrací do jisté meze. Nad touto maximální mezí koncentrace může docházet ke snížení účinnosti  $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátoru. Při koncentracích katalyzátoru větších než  $2000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  katalyzátor aglomeruje a sedimentuje. Tyto negativní jevy způsobují zmenšení aktivního povrchu. Při nadměrné koncentraci katalyzátoru navíc dochází ke stínění a rozptylu světla. Maximální účinná koncentrace  $\text{TiO}_2$  není jednotná pro všechny degradované látky. Jedná se o faktor jedinečný pro specifickou degradovanou látku, je tedy nutné nalézt optimální množství katalyzátoru experimentálně. Účinnost katalyzátoru také závisí na pracovních podmínkách a typu záření. Optimální množství katalyzátoru je nezanedbatelným faktorem účinné fotodegradace (Konstantinou I. K., 2004).

### 3.2.3.3 Vliv pH

Důležitým parametrem ovlivňujícím jak fotokatalýzu tak adsorpci degradované látky je pH prostředí, které ovlivňuje povrchový náboj katalyzátoru (4.9). - (4.10) (Akpan U. G., 2009; Garcia-Segura S., 2013). Obecně má  $\text{TiO}_2$  amfoterní charakter a pH ovlivňuje jeho adsorpční kapacitu. Se změnou pH dochází ke změně  $\zeta$ -potenciálu povrchu (Wang W. Y., 2007). Jestliže je  $\zeta$ -potenciál roven nule, je příslušné pH ( $\zeta$ -potenciál = 0) nazýváno *isoelektrickým bodem* (IEP). V kyselém prostředí je povrch  $\text{TiO}_2$  nabitý (převážně) kladně. V prostředí zásaditém je povrch nabitý záporně (Suttiponparnit K., 2011; Belessi V., 2009; Konstantinou I. K., 2004).



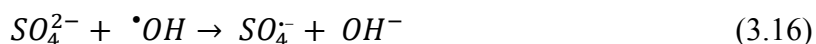
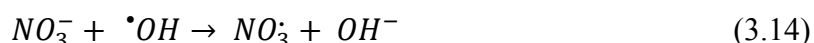
pH prostředí ovlivňuje také reakci děr ( $h^+$ ) a hydroxidových aniontů, které tvoří hydroxylové radikály. Při nízkých pH degradují (oxidují) polutant nejvíce generované díry ( $h^+$ ) a generované elektrony ( $e^-$ ) štěpí N=N vazbu. Při neutrálním až vyšším pH jsou to naopak hydroxylové radikály, které z větší míry polutant degradují. V zásaditém prostředí se oxidací hydroxidových aniontů na povrchu  $\text{TiO}_2$  snadněji generují  $\text{OH}^\bullet$  radikály, a proto jsou dominantním prvkem degradace. Vliv má pH i na degradovanou látku a její produkty degradace (Konstantinou I. K., 2004). Stručné shrnutí vlivu pH prostředí na účinnost degradace azobarviva pomocí  $\text{TiO}_2$  popisuje Tabulka 2.

Tabulka 2: Přehled vybraných studií na téma degradace azobarviva pomocí heterogenní fotokatalýzy na  $\text{TiO}_2$  pomocí UV záření a vlivu pH prostředí na tento proces.

Azobarvivo	Typ $\text{TiO}_2$	Testované pH rozmezí	Optimální pH	Reference
Acid Orange 7	$\text{TiO}_2$	3.0 – 11.0	3	(Yuan R., 2012)
Acid Orange 7	TNT	3.0 – 7.0	3	(Xu S., 2011)
Methyl Red	$\text{TiO}_2/\text{P-25}$	2.0 – 11.0	2	(Galenda A., 2014)
Reactive Black 5	$\text{TiO}_2$	3.0 – 12.0	< 4	(Aguedach A., 2005)
Reactive Yellow 145	$\text{TiO}_2$	3.0 – 12.0	< 4	(Aguedach A., 2005)
Metanil Yellow	$\text{TiO}_2$	4.0 – 8.0	4	(Sleiman M., 2007)
Basic Red 2	Nf/ $\text{TiO}_2$	2.0 – 12.0	12	(Wang W. Y., 2007)
Quinoline Yellow	$\text{TiO}_2$	3.8 – 11.5	11,5	(Gupta V. K., 2012)
Reactive Yellow 84	$\text{SrF}_2\text{-TiO}_2$	3.0 – 9.0	5	(Subash B., 2012)

### 3.2.3.4 Vliv anorganických iontů a huminových kyselin

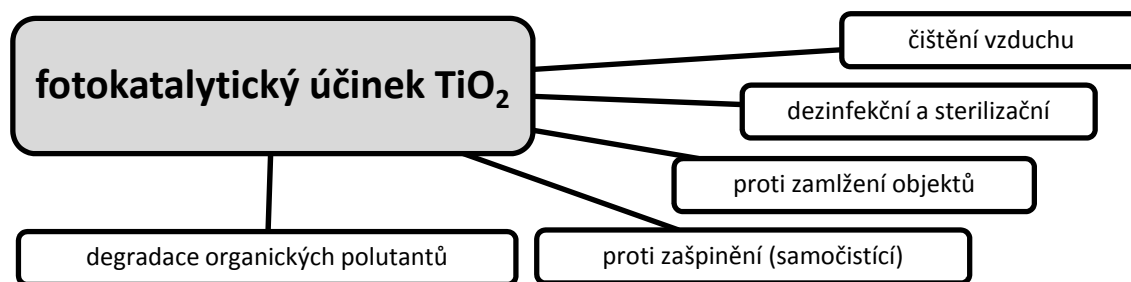
Výskyt anorganických iontů v průmyslových odpadních vodách má vliv na fotokatalytickou degradaci (Guillard C., 2005; Galenda A., 2014). Vliv anorganických iontů byl zmíněn již v mnoha publikacích. Závěry většiny se shodují na inhibičním vlivu  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ . Nejvíce studovanými ionty jsou chloridové (Krivec M., 2014; Galenda A., 2014). Přítomnost chloridových iontů snižuje účinnost fotokatalytické degradace, protože chloridové ionty reagují s  $\text{OH}^\bullet$  radikály a s generovanými děrami ( $h^+$ ). Mechanismus reakcí popisují rovnice (3.11) a (3.12) (Stapleton D. R., 2010). Navíc dochází k soutěžení  $\text{Cl}^-$  iontů a molekul azobarviva o aktivní místa na povrchu  $\text{TiO}_2$ . Vliv  $\text{Cl}^-$  iontů závisí na pH. V kyselém prostředí je vliv větší. U polutantů jejichž meziproducty degradace jsou  $\text{Cl}^-$  ionty dochází ke zvyšování koncentrace těchto iontů v průběhu fotodegradačního procesu, což může mít za následek zpomalení procesu. Podobný vliv mají i ionty  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a další. Mechanismus reakcí  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  na povrchu  $\text{TiO}_2$  popisují rovnice (3.13)-(3.16) (Guillard C., 2005; Konstantinou I. K., 2004; Houas A., 2001; Wang K., 2004).



V přírodních vodách se také vyskytuje rozpuštěný organický materiál, vzniklý převážně rozkladem rostlinných zbytků (humínové látky). Předchozí studie potvrdily vliv humínových kyselin (HA) na fotodegradaci (Adams W. A., 2009). Tyto a další zástupce (aminokyseliny a proteiny) lze jednoslovně označit jako „scavengery“ ROS. Jelikož se scavengery přirozeně ve vodách vyskytují, je třeba jejich vliv na tyto procesy studovat (Ribeiro A. R., 2015). Humínové látky obsažené ve vodě jsou špatně rozložitelné a lze je dále dělit dle rozpustnosti (na huminy, humínové kyseliny a fulvínové kyseliny). Humínové kyseliny jsou ve vodě při  $pH < 2$  nerozpustné, naopak při  $pH > 2$  jsou rozpustné (Corrado G., 2008; Zhu M., 2014) a rozpuštěný organický materiál má pak vliv na fotodegradaci polutantů. Prvním faktorem vlivu na účinnost procesu fotokatalytické degradace je soutěžení molekul HA a azobarviva o aktivní místa na povrchu  $TiO_2$ . Druhým faktorem snížení účinnosti je absorpce UV záření molekulami HA. Maximum absorpce pro HA je při vlnové délce  $\lambda = 350$  nm. Tato hodnota je blízká vlnové délce zdroje UV záření ( $\lambda_c = 366$  nm), čímž je snížen počet generovaných párů elektron-díra na povrchu  $TiO_2$ . Přítomnost HA tak snižuje účinnost fotodegradace (Adams W. A., 2009; Antonopoulou M., 2015).

### 3.2.4 Využití heterogenní fotokatalýzy na $TiO_2$

Oxid titaničitý generuje při ozáření UV reaktivní formy kyslíku (ROS), jejichž pomocí lze degradovat téměř všechny organické materiály, ničit mikroby a v konečném důsledku kontinuálně udržovat povrch  $TiO_2$  čistý (Obrázek 4).



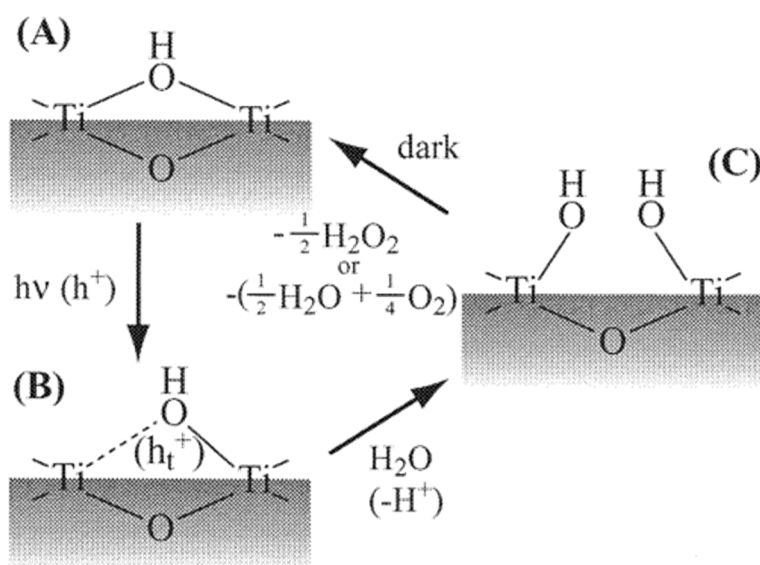
Obrázek 4: Možnosti využití fotokatalýzy  $TiO_2$  v praxi (Hashimoto K., 2005).



### 3.2.4.1 Superhydrofilita - indukovaná

Fotoindukovaná superhydrofilita mimořádně zvětšila aplikační možnosti TiO<sub>2</sub> pro povrchové úpravy. Jedná se o fotoindukovanou vlastnost – smáčivost TiO<sub>2</sub> povrchu je různá před a po UV ozáření. Na neozářeném povrchu TiO<sub>2</sub> má voda velký kontaktní úhel (CA) – špatně smáčí povrch. Po UV ozáření roste smáčivost materiálu. S délkou ozáření se smáčivost zvyšuje a kontaktní úhel je téměř nulový. Za těchto podmínek (CA → 0°) je materiál superhydrofilní. Materiál je schopen udržet superhydrofilní vlastnosti až 48 hodin. Poté se hydrofilní vlastnosti ztrácí a opět se nastavuje původní hydrofobní stav (stejný jako před ozářením). Stabilitu superhydrofilního povrchu narušuje ultrazvukové čištění, při němž se kontaktní úhel zvětší na 10°, ale lze jej opět snížit UV ozářením až k 0° (Hashimoto K., 2005).

Mechanismus fotoindukované superhydrofilní konverze popisuje Sakai et al. (2003) jako vliv fotoindukovaných děr (h<sup>+</sup>) na rekombinaci hydroxylových skupin na povrchu fotokatalyzátoru (Obrázek 5). Díry jsou zachyceny kyslíkem na povrchu, kde oslabují vazbu Ti-O (Obrázek 5(A)). Molekula vody následně rozrušuje tuto vazbu a vzniká tak další hydroxylová skupina (Obrázek 5(B)). Při absenci záření poté hydroxylové skupiny desorbují z povrchu TiO<sub>2</sub> ve formě H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nebo H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> (Obrázek 5(C)).



Obrázek 5: Mechanismus fotoindukované superhydrofility (Sakai N., 2003).

Pro zabránění zamlžení objektů (např. zpětná zrcátka a čelní skla automobilů) a k výrobě samočisticích ploch se využívá právě tohoto jevu (Hashimoto K., 2005).

### 3.2.4.2 Samočisticí materiály

Vnitřní a vnější stěny budov časem ztrácejí lesk a jsou nákladně čištěny. Na stěnách a dalších površích (např. sklo) se usazují především organické nečistoty, které jsou díky

fotokatalytickému účinku TiO<sub>2</sub> kontinuálně degradovány. Nutnost čištění těchto povrchů je menší.

Dalším příspěvkem samočisticích schopností TiO<sub>2</sub> je již zmíněná fotoindukovaná superhydrofilita. Díky této vlastnosti je povrch lépe vodou omyvatelný. Povrch zůstává čistý, pokud je omýván vodou. Venkovní materiály (dlaždice, sklo, hliník, PVC tkaniny) pokryté TiO<sub>2</sub> mají velmi dobrou samočisticí schopnost. Nečistoty jsou částečně degradovány fotokatalyticky a také smývány vodou (děšť) (Hashimoto K., 2005).

#### **3.2.4.3 Dezinfekční účinky**

Fotokatalytická aktivita TiO<sub>2</sub> může působit i na živé organismy. Může tak docházet k rozkladu živých organických látek – bakterie, viry a plísně. Dochází ke změně buněčné struktury organismu, která vede k jeho zničení. Pro tyto vlastnosti byly TiO<sub>2</sub> filmy a jejich povlaky aplikovány na zubní implantáty, bioaktivní povrchy, katetry, operační roušky apod. Typy škodlivých mikroorganismů a mechanismus jejich zničení popisuje ve svém review Foster H. A. (2011).

#### **3.2.4.4 Fotokatalytické čištění vzduchu**

Ovzduší v zalidněných oblastech je často zatíženo množstvím škodlivých a nežádoucích plynů (např. SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, atd.) a těkavých organických látek (VOC – z *angl. volatile organic compound*) produkovaných zejména teplárnami, elektrárnami, automobily a průmyslovou výrobou. Tyto plynné látky mohou být rozloženy za pomoci TiO<sub>2</sub> aplikovaného na stěnách budov. Organické látky v plynné fázi jsou na povrchu TiO<sub>2</sub> rozkládány na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O (Nakata K., 2012).

Pro zachování aktivity fotokatalytické degradace je nutná přítomnost vody na povrchu katalyzátoru. Vhodná vlhkost ovzduší je zajištěna uvnitř budov nebo továren (popř. ve vlhkém ovzduší). Vysoká koncentrace vody (několik %) má inhibiční efekt na reakční rychlost procesu. V koncentracích nižších než několik procent voda naopak zvyšuje reakční rychlost procesu. Na povrchu se adsorbovaná voda vyskytuje ve formě povrchových hydroxylů a je zodpovědná za vznik OH<sup>•</sup> radikálů. Z technologického hlediska je fotokatalytické čištění vhodné v prostředí s nízkými koncentracemi zápachajících plynných látek (acetaldehyd, merkaptan, apod.) a běžných kontaminantů. (Fujishima A., 2006; Peral J., 1997).

#### **3.2.4.5 Fotokatalytické čištění vody**

Většina ve vodě přítomných pesticidů, léčiv, barviv a dalších organických polutantů může být pomocí fotokatalýzy na povrchu TiO<sub>2</sub> úplně rozložena a mineralizována. Výzkumu těchto procesů je věnována obrovská pozornost. Nezbytnými podmínkami pro reakci

jsou UV záření a kyslík. Reakce je ovšem velmi ovlivňována dalšími faktory. Těmi jsou intenzita světla, pH prostředí, druh a množství polutantu i katalyzátoru a přítomnost iontů (Daghrir R., 2013; Fujishima A., 2008).

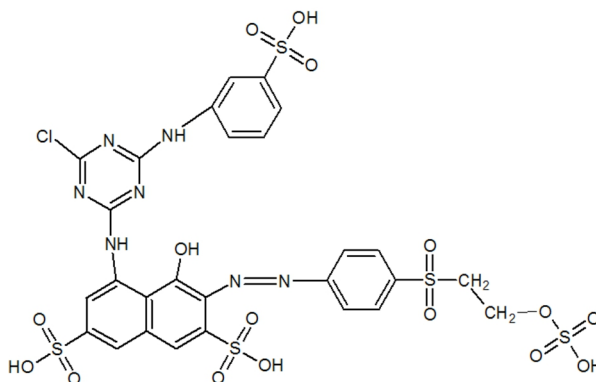
Degradaci polutantů ve vodném prostředí lze provést dvěma základními metodami aplikace  $\text{TiO}_2$  - suspenze  $\text{TiO}_2$ , nebo tenké vrstvy  $\text{TiO}_2$ . Obě metody mají výhody i nevýhody. Volné částice ve formě suspenze poskytují větší reakční povrch. Nevýhodou je nutnost provedení závěrečné separace. Naopak u použití tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  odpadá nutnost provedení závěrečné separace, ale zmenšuje se reakční povrch a míra adsorpce polutantu na katalyzátor (Banerjee S., 2014; Daghrir R., 2013).

# Experimentální část

## 4 Materiál a metody

### 4.1 Chemikálie a materiál

Jako modelový polutant bylo v této práci použito azobarvivo Reactive Red 195 – dále jen RR195 (Chromatourgia Tripoli s.r.o., Řecko). Azobarvivo bylo používáno bez dalšího přečištění (molekulová struktura azobarviva RR195 viz Obrázek 6) a jeho roztoky byly připravovány čerstvě před provedení experimentu a uchovávány ve tmě.



Obrázek 6: Struktura azobarviva RR195 (Belessi V., 2009).

Úprava pH byla prováděna za použití  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny sírové a  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  hydroxidu sodného (Panreac Química s.r.o., Barcelona, Španělsko). Rozpustné soli NaCl,  $\text{NaNO}_3$  a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, Česká republika) byly použity ke studiu účinku chloridových, dusičnanových a sulfátových iontů na fotokatalýzu. Huminové kyseliny (Fluka Chemie, Švýcarsko) byly použity ke studiu vlivu rozpuštěné a/nebo suspendované organické hmoty na fotokatalytický proces. Všechny ostatní chemikálie použité v této práci byly zakoupeny od firmy Merck (Darmstadt, Německo). Katalyzátory oxidu titaničitého byly získány darem od firmy Precheza a.s. (Česká republika) a použity bez dalšího čištění. Jako referenční fotokatalyzátor byl použit P-25 ( $\text{TiO}_2$ ) získaný darem od firmy Degussa-Evonik Corporation (Essen, Německo). K ředění a doplňování objemů všech roztoků byla vždy používána deionizovaná voda ( $\text{pH} = 6,5$ ).

### 4.2 Experimentální vybavení

Snímky připravených koloidních částic stříbra byly pořízeny transmisním elektronovým mikroskopem JEM 2010 (Jeol, Japan) při urychlovacím napětí 160 kV. Na RTG práškovém difraktometru X'PertPro MPD (PANalytical, Holandsko) byly zjištěny krystalové struktury práškových  $\text{TiO}_2$  fotokatalyzátorů.

Měření hodnoty pH bylo prováděno pH metrem HI 98103 (Hanna Instruments, USA). Při fotokatalytické degradaci bylo použito UVA záření lampy Radium Ralutec 9W/78 s pracovní šířkou spektra 340 – 400 nm a centrální vlnovou délkou  $\lambda_c = 366$  nm. K odstranění částic katalyzátoru z disperze byly použity membránové filtry MF-Millipore™ o průměru 13 mm s celulóзовou membránou s velikostí pórů 0,45  $\mu\text{m}$  (Bedford, USA).

K analýze absorpčních spekter degradovaného azobarviva byla využita UV-Vis spektroskopie za využití spektrofotometru UV-Vis Hitachi U-5100 (Hitachi Ltd., Japan). Pro analýzu celkového organického uhlíku (TOC - z angl. *Total Organic Carbon*) byl použit přístroj Shimadzu TOC-VCSH (Shimadzu, Japan).

### **4.3 Pracovní postupy**

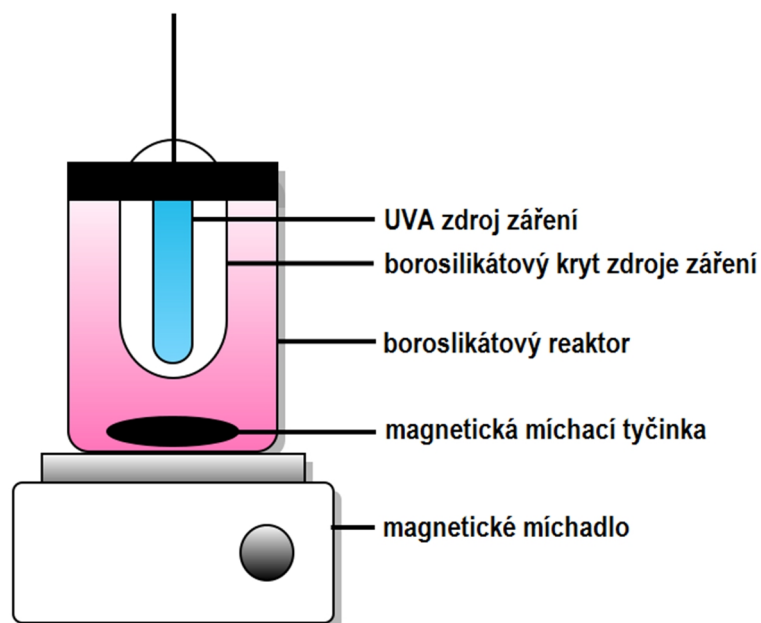
#### **4.3.1 Analýza TiO<sub>2</sub> katalyzátorů**

Vzorky pro TEM analýzu byly připraveny nanesením kapky koloidní disperze katalyzátoru na měděnou mřížku potaženou uhlíkovou vrstvou. Zdrojem elektronů byla LaB<sub>6</sub> katoda. Urychlovací napětí bylo 160 kV.

Měření XRD bylo prováděno při Bragg-Brentanově uspořádání se zdrojem CoK $\alpha$  záření ( $\lambda=0,179$  nm, napětí 40 kV, proud 30 mA) za použití X'Celerator detektoru. Práškové TiO<sub>2</sub> vzorky byly skenovány v kontinuálním módu (rozlišení 0,017° 2 $\theta$ , skenovací rychlost 0,008° 2 $\theta$ /s, rozsah 2 $\theta$  od 20° do 105°). Získaná data byla zpracována v programu X'Pert HighScore Plus (PANalytical, Holandsko) a porovnána s databázemi PDF-4 a ICSD.

#### **4.3.2 Fotokatalytický experiment**

Všechny experimenty byly prováděny v borosilikátovém reaktoru (Obrázek 7) za použití 9W UVA lampy. Byl připraven roztok barviva RR195 o koncentraci 0,05 g.dm<sup>-3</sup> (pokud není uvedeno jinak) a k fotokatalýze bylo využito katalyzátoru o koncentraci 0,4 g.dm<sup>-3</sup> (pokud není uvedeno jinak). Před provedením experimentu byl katalyzátor 30 minut míchán na magnetické míchačce v temné komoře v roztoku RR195 pro dosažení rovnovážné absorpce barviva na povrch TiO<sub>2</sub>. Kontinuální termoregulaci reaktoru bylo dosaženo konstantní teploty prostředí 25  $\pm$  1 °C. Vzorky reakční suspenze byly z reaktoru odebírány ve stanovených časových intervalech (jednotlivé intervaly uvedeny níže), byl odfiltrován katalyzátor a následně byly vzorky analyzovány.



Obrázek 7: Schéma experimentální sestavy.

### 4.3.3 Analýza fotodegradace

Absorbance roztoků RR195 byla měřena pomocí UV-Vis spektroskopie při vlnové délce  $\lambda = 542 \text{ nm}$ . Jako první byl spektrofotometricky změřen průběh kalibrační křivky pro RR195 (koncentrace  $0,005 - 0,2 \text{ g.dm}^{-3}$ ). Za pomoci této křivky byly následně stanovovány koncentrace odebíraných vzorků roztoku RR195 (maximum absorbance RR195 při vlnové délce  $\lambda = 542 \text{ nm}$ ).

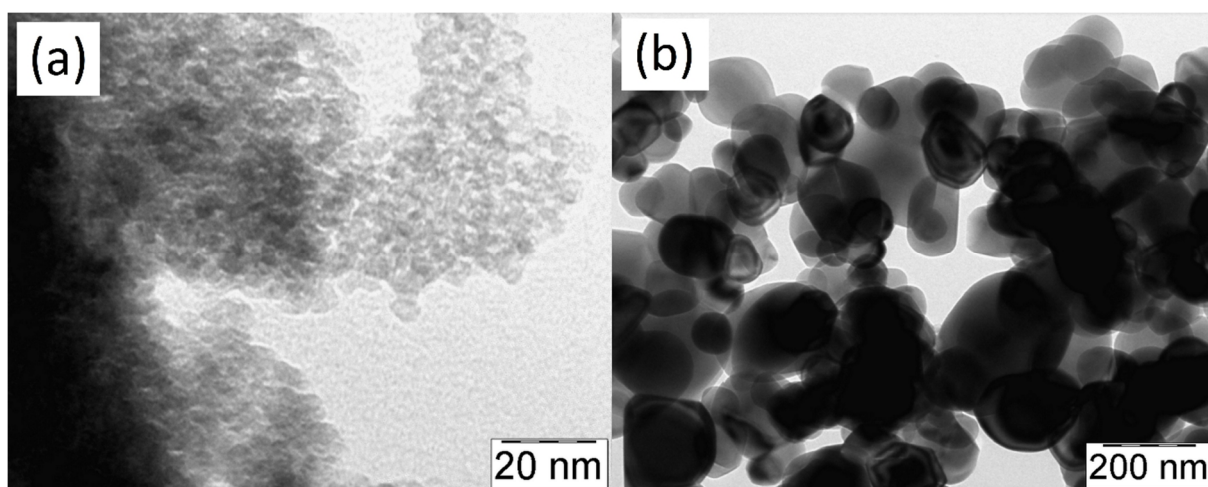
Pro určení míry mineralizace azobarviva bylo stanoveno celkové množství organického uhlíku (TOC) v průběhu fotokatalytické degradace RR195. TOC je základním obecným testem určení kvality odpadních vod. Dokáže velmi rychle odhalit nebezpečně zvýšené množství organického uhlíku ve vodách.

## 5 Výsledky a diskuse

Před sepsáním předkládané práce byly zde uvedené výsledky již úspěšně publikovány v recenzovaném periodiku. Prezentovaná data jsou převzata z této publikace (Chládková B., 2015).

### 5.1 Charakterizace TiO<sub>2</sub> částic

V této práci byly použity tři typy TiO<sub>2</sub> katalyzátorů níže nazývané P-25 (Degussa-Evonik), PK-10 a PK-180 (Precheza). Katalyzátor P-25 je komerčně dostupný typ, který byl v této práci využit jako referenční katalyzátor. Experimentálně získané účinnosti katalyzátorů PK-10 a PK-180 byly porovnávány s účinnostmi katalyzátoru P-25.



Obrázek 8: TEM snímky dvou studovaných typů TiO<sub>2</sub> katalyzátorů (a) PK-10, (b) PK-180 (Chládková B., 2015).

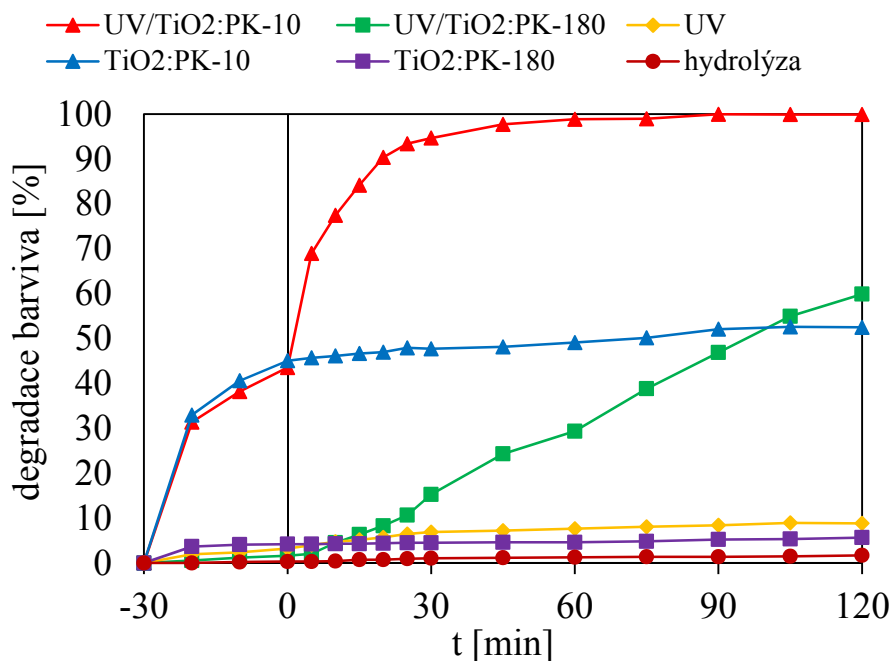
Katalyzátor PK-10 je směsí krystalického a amorfního hydratovaného TiO<sub>2</sub>. XRD měření potvrdila složení katalyzátorů PK-10 i PK-180. Dle výsledků měření je složení PK-10 směs 60% anatasu a 40% amorfního hydratovaného TiO<sub>2</sub> a krystalová struktura katalyzátoru PK-180 je anatas. Vlastnosti těchto katalyzátorů shrnuje Tabulka 3. Morfologie katalyzátorů PK-10 a PK-180 byla sledována pomocí TEM (Obrázek 8). Částice obou katalyzátorů PK typů jsou kulovitěho tvaru. Hodnoty velikostí částic i složení katalyzátorů jsou ve shodě s daty dodanými od firmy Precheza a.s..

Tabulka 3: Vlastnosti katalyzátorů PK-10, PK-180 a P-25, použitých v této práci.

	PK-10	PK-180	P-25
plocha povrchu (BET) [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	250 - 350	10 - 13	50 ± 15
krystalová struktura	anatas i amorfní hydratovaný TiO <sub>2</sub>	anatas	80 % anatas / 20 % rutil
průměrná velikost částic [nm]	10	180	21

## 5.2 Úvodní experimenty

Před samotným studiem heterogenní fotokatalytické degradace na  $\text{TiO}_2$  bylo potřeba určit vliv hydrolyzy, fotolýzy a adsorpce na degradaci RR195. Vliv hydrolyzy byl měřen bez přítomnosti katalyzátoru v temné komoře po dobu 2 hodin. Vliv fotolýzy byl zkoumán bez přítomnosti fotokatalyzátoru při 2hodinovém UVA ozařování. Z výsledků měření je zřejmé, že vliv hydrolyzy i fotolýzy je při uvažovaných experimentálních podmínkách zanedbatelný (Obrázek 9).



Obrázek 9: Srovnání vlivu hydrolyzy, fotolýzy a základního UV fotokatalytického experimentu degradace RR195.  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $[\text{RR195}] = 0,05 \text{ g.dm}^{-3}$ , pH = neutrální (Chládková B., 2015).

Značný vliv lze sledovat při studiu adsorpce RR195 na povrchu fotokatalyzátorů. Katalyzátor PK-10 vykazuje silnější adsorpční kapacitu oproti katalyzátoru PK-180. Povrch PK-10 vykazuje téměř sedmi násobnou adsorpční kapacitu v porovnání s PK-180. V prvních 30 minutách je naadsorbováno 40 % RR195. Tato hodnota zůstává prakticky nezměněna po dobu dalších 120 minut. Tento jev značí, že adsorpční rovnováha nastává okolo 30. minuty. Oproti PK-10 vykazuje PK-180 velmi nízkou adsorpční kapacitu (do 10 %), mimo jiné díky nižší hodnotě měrného povrchu PK-180.

Obrázek 9 udává srovnání zkoumaných jevů s fotokatalytickým procesem při neutrálním pH. V porovnání s hydrolyzou, fotolýzou i adsorpcí RR195 je fotokatalytická degradace azobarviva účinnějším procesem. Při použití katalyzátoru PK-10 proběhne téměř celý fotokatalytický proces během 60 minut. V případě PK-180 proběhne za stejnou časovou jednotku (60 minut) pouze 60 % procesu. Výše uvedené úvodní experimenty dokazují, že



fotokatalytická degradace je významným činitelem odstranění azobarviva RR195 z vodného prostředí.

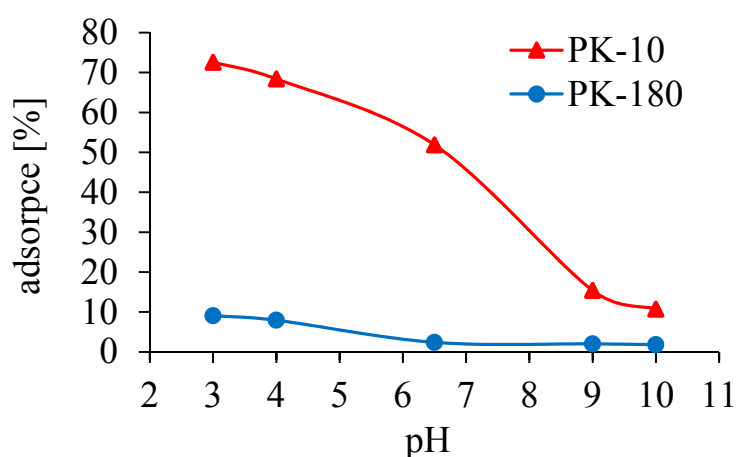
## 5.3 Adsorpce

### 5.3.1 Vliv pH

Vliv pH na adsorpci RR195 byl studován v temné komoře při konstantní rychlosti míchání suspenze v reaktoru po dobu 4 hodin. Koncentrace PK-10 (popř. PK-180) byla  $0,4 \text{ g.dm}^{-3}$  a koncentrace RR195 byla  $0,05 \text{ g.dm}^{-3}$  při pěti různých hodnotách pH v rozmezí 3 – 10 (a to: 3; 4; 6,5; 9 a 10). Pro úpravu pH byla použita  $1 \text{ mol.dm}^{-3}$  kyselina sírová nebo  $1 \text{ mol.dm}^{-3}$  hydroxid sodný. Nejprve bylo upraveno pH roztoku RR195, poté byl přidán katalyzátor a započata adsorpce.

Délka prvotních experimentů byla minimálně 4 hodiny. Nicméně u většiny adsorpčních experimentů docházelo k ustálení adsorpce po 20. minutě. Již po 30. minutě byl adsorpční výtěžek téměř maximální (Obrázek 9). Pro většinu dalších adsorpčních experimentů byla nastavena délka experimentu 30 minut, pokud není uvedeno jinak.

Adsorpční výtěžky v kyselém, neutrálním a zásaditém prostředí ukazuje graf na Obrázek 10. V kyselém prostředí je adsorpce RR195 mnohonásobně vyšší než v prostředí zásaditém. Azobarvivo RR195 je aniontové barvivo se sulfo- skupinami mající záporný náboj. Elektrostatickými silami se tak váže na kladné částice v suspenzi, tedy v kyselém prostředí vznikající  $\text{TiOH}_2^+$ . Elektrostatické síly mezi těmito částicemi jsou tím silnější, čím kyselější je prostředí.



Obrázek 10: Vliv pH suspenze na adsorpci RR195 na povrch katalyzátoru PK-10 (PK-180).  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $[\text{RR195}] = 0,05 \text{ g.dm}^{-3}$ , délka adsorpce = 30 minut,  $T = 25^\circ\text{C}$  (Chládková B., 2015).

Adsorbované množství RR195 na katalyzátor PK-10 se zvyšuje z 10 % na 70 % se snižujícím se pH z hodnoty 10 na hodnotu 3 (Obrázek 10). Podobný, avšak méně viditelný, trend

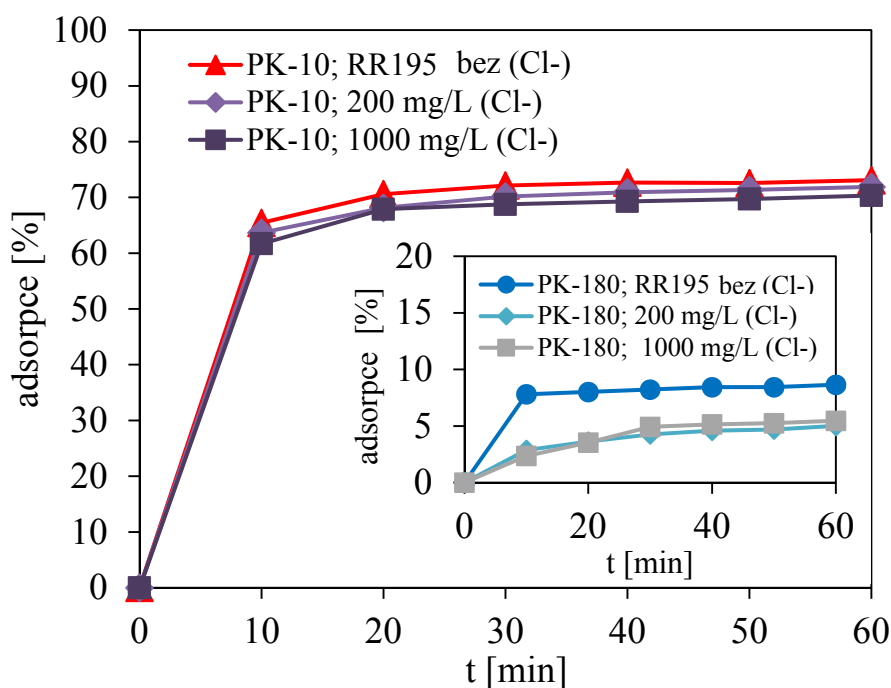
lze sledovat u adsorpce RR195 na katalyzátor PK-180. Adsorpce RR195 se v tomto případě zvyšuje z <1 % na 10 % se snižujícím se pH z hodnoty 10 na hodnotu 3. Deseti násobně větší plocha povrchu PK-10 poskytuje jeho vyšší adsorpční kapacitu, což potvrzují výsledky v grafu na Obrázek 10.

Pro další sady adsorpčních a fotokatalytických experimentů byla zvolena hodnota pH prostředí, ve které bylo dosaženo nejvyšší adsorpce, tedy 3 (pokud není uvedeno jinak).

### 5.3.2 Vliv anorganických iontů

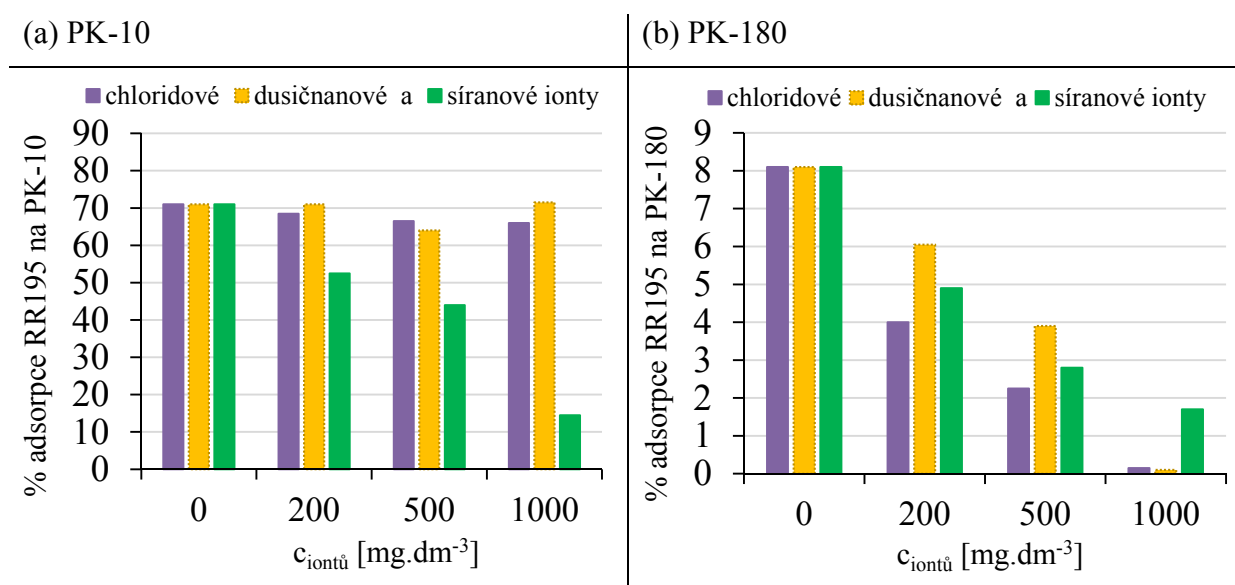
Vliv vybraných anorganických iontů na adsorpci barviva RR195 byl studován procesem simultánního přidavku RR195 a vybraného aniontu k suspenzi  $\text{TiO}_2$ . Testované koncentrace iontů se pohybovaly v rozmezí od 200 do 1000  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  a ostatní koncentrace testovaných látek byly konstantní ( $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{RR195}] = 0,05 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 3$ ).

Obrázek 11 zobrazuje graf závislosti vlivu vybraných aniontů a jejich koncentrací na adsorpci RR195 na povrchu zkoumaných katalyzátorů během prvních 60 minut adsorpce. Výsledky znovu potvrzují dosažení maximální adsorpce RR195 během prvních 30 minut. V případě PK-10 nemá přídavek  $\text{Cl}^-$  iontů vliv na míru adsorpce barviva. Koncentrace  $\text{Cl}^-$  aniontů pravděpodobně není tak vysoká, aby docházelo k soutěžení molekul RR195 a  $\text{Cl}^-$  iontů o aktivní místa adsorbentu PK-10. Plocha povrchu PK-180 je menší s méně aktivními místy, proto je vliv  $\text{Cl}^-$  iontů významný. Díky přítomnosti  $\text{Cl}^-$  iontů dochází k 50% snížení adsorpce RR195 na povrchu PK-180.



Obrázek 11: Vliv  $\text{Cl}^-$  aniontů na adsorpci RR195 na povrch katalyzátorů: vnější graf - PK-10, vnitřní graf - PK-180.  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{RR195}] = 0,05 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 3$  (Chládková B., 2015).

Vliv chloridových, dusičnanových a síranových iontů na adsorpci RR195 na povrch studovaných katalyzátorů shrnují grafy na Obrázek 12. Zobrazeno je množství adsorbovaného barviva při 30. minutě. Vliv  $\text{Cl}^-$  a  $\text{NO}_3^-$  aniontů na adsorbent PK-10 není významný. Inhibiční vliv na adsorbent PK-10 lze pozorovat u  $\text{SO}_4^{2-}$  aniontů. Dochází k soutěžení  $\text{SO}_4^{2-}$  aniontů a molekul RR195 o aktivní místa PK-10 a adsorbované množství RR195 klesá ze 71 % (při  $0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$ ) až na 16 % (při  $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$ ). Větší vliv studovaných aniontů na adsorpci RR195 lze pozorovat u katalyzátoru PK-180. Vliv  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  aniontů je stejný - se zvyšující se koncentrací všech aniontů klesá množství adsorbovaného barviva o více jak 75 % z původního naadsorbovaného množství.



Obrázek 12: Vliv anorganických aniontů na adsorpci RR195 na povrch katalyzátorů (a) PK-10 a (b) PK-180.  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{RR195}] = 0,05 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 3$  (Chládková B., 2015).

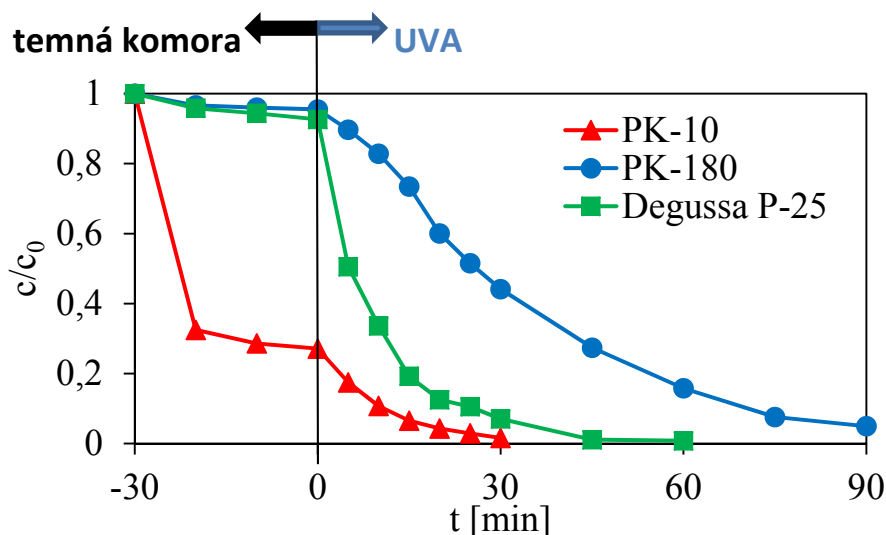
Tento výrazný inhibiční efekt je zapříčiněn charakterem prostředí. Vliv aniontů byl studován při  $\text{pH} = 3$ , kdy je povrch katalyzátoru nabit kladně ( $\text{TiOH}_2^+$ ). Dochází tak velmi snadno k interakci aniontů s povrchem katalyzátoru. V porovnání s velkými molekulami RR195 obsazují malé anionty snáze aktivní místa katalyzátoru.

#### 5.4 Heterogenní fotokatalýza

Při studiu heterogenní fotokatalýzy byly dodrženy stejné experimentální podmínky jako při studiu adsorpce (pokud není uvedeno jinak). Koncentrace PK-10 (popř. PK-180) byla  $0,4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  a koncentrace RR195 byla  $0,05 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Na základě získaných výsledků studia adsorpce RR195 na povrch  $\text{TiO}_2$  (viz kapitola 5.3.1) byly všechny fotokatalytické experimenty prováděny při  $\text{pH} 3$  (pokud není uvedeno jinak).

Fotokatalytickou aktivitu jednotlivých fotokatalyzátorů ukazuje graf na Obrázek 13. Pro porovnání aktivity PK-10 a PK-180 byl proveden totožný experiment s fotokatalyzátorem

Degussa P-25. Výsledky ukazují, že adsorpce RR195 na katalyzátor PK-180 je podobně nízká jako adsorpce na P-25. Ovšem fotodegradace RR195 pomocí PK-180 v tomto případě probíhá pomaleji. V případě PK-10 lze soudit, že jeho fotodegradační schopnost je vyšší než fotodegradační schopnost P-25. Zároveň je i adsorpce RR195 na povrch katalyzátoru PK-10 mnohonásobně vyšší než na povrch P-25.



Obrázek 13: Fotokatalytická degradace RR195 na povrchu PK-10 (a PK-180). Porovnání efektivity s komerčně dostupným katalyzátorem Degussa PK-25.  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{RR195}] = 0,05 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 3$  (Chládková B., 2015).

Míra rozpadu chromoforu byla zjišťována spektrofotometricky. Pokles absorpčního maxima RR195 ( $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}$ ) značil rozpad chromoforu RR195. Za výše zmíněných experimentálních podmínek (Obrázek 13) dochází nejrychleji (30 min) k rozpadu chromoforu RR195 při použití fotokatalyzátoru PK-10. Doba potřebná k rozpadu chromoforu RR195 při použití fotokatalyzátoru PK-180 je trojnásobná (90 min). Rychlost heterogenní fotokatalýzy je charakterizována rychlostní konstantou  $k$ . Dle předpokládaného modelu (kapitola 3.2.2) byla data proložena funkcí zdánlivé kinetiky 1. řádu (viz rovnice (4.8)). Správnost použitého modelu je ověřena určením regresního koeficientu  $R^2$ . Tyto vypočtené hodnoty pro úvodní experimenty kapitoly 5.4 shrnuje Tabulka 4. Rychlostní konstanty fotokatalytických experimentů upřesňují výsledky zobrazené v grafu na Obrázek 13. Dle hodnot koeficientů lineární regrese  $R^2$  lze soudit, že uvažovaný model věrohodně popisuje naměřená data.

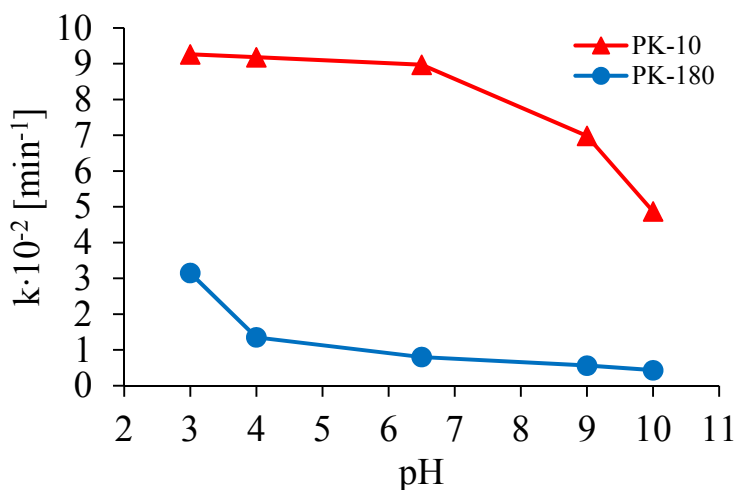
Tabulka 4: Vypočtené rychlostní konstanty  $k$ , koeficienty lineární regrese  $R^2$  a poločasy reakcí  $t_{1/2}$  experimentů z grafu na Obrázku 13 (Chládková B., 2015).

	$k \cdot 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$	$R^2$	$t_{1/2} [\text{min}]$
<b>PK-10</b>	9,5	0,99	7,5
<b>PK-180</b>	3,5	0,98	22,0
<b>Degussa P-25</b>	11,1	0,99	6,3

Lze konstatovat, že nejúčinnějším fotokatalyzátorem je referenční Degussa P-25. Velice podobnou fotokatalytickou aktivitou disponuje studovaný PK-10. Naopak katalyzátor PK-180 vykazuje nižší rychlost degradace. Ta je mimo jiné zapříčiněna jeho nízkou adsorpční kapacitou.

#### 5.4.1 Vliv pH

Určení míry vlivu pH prostředí na heterogenní fotokatalýzu probíhalo v rozmezí hodnot pH od 3 do 10. Graf závislosti velikosti rychlostní konstanty reakce na pH prostředí (Obrázek 14) potvrzuje, že rychlost reakce závisí na pH prostředí. Bylo zjištěno, že rychlost reakce je vyšší v kyselém prostředí pro oba studované fotokatalyzátory. Nejvyšší je rychlost reakce při pH 3. Dle teorie jsou v kyselém prostředí hlavním oxidačním činidlem generované díry ( $h^+$ ), viz kapitola 3.2.3.3. Tento efekt je dále studován níže.



Obrázek 14: Závislost velikosti rychlostní konstanty reakce na pH prostředí.  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{RR195}] = 0,05 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  (Chládková B., 2015).

Při studiu vlivu pH na adsorpci RR195 na povrchu těchto fotokatalyzátorů již bylo zjištěno, že míra adsorpce je nejvyšší při pH 3 (kapitola 5.3.1). Elektrostatické síly mezi molekulami RR195 a povrchem fotokatalyzátoru ( $\text{TiOH}_2^+$ ) jsou velmi silné. Tím se molekuly RR195 snáze dostávají k aktivním místům na povrchu PK-10 (či PK-180), je tak podpořena fotokatalytická degradace a reakce probíhá rychleji.

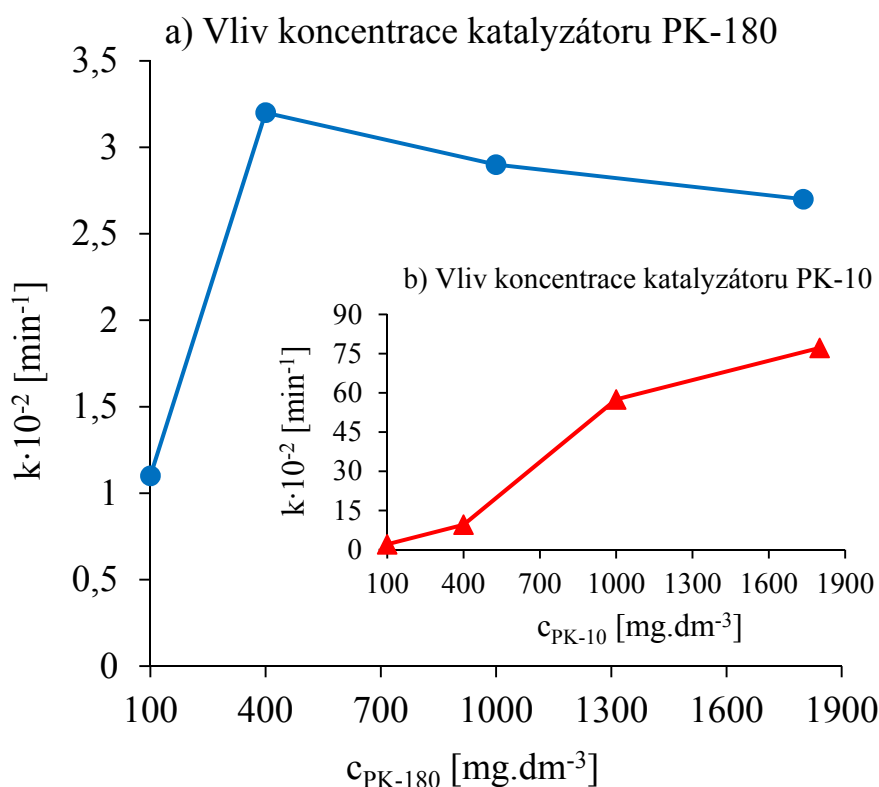
Tabulka 5: Vypočtené hodnoty rychlostních konstant  $k$  a koeficienty lineární regrese  $R^2$  studia vlivu pH prostředí na fotodegradaci RR195 pomocí katalyzátoru (a) PK-10 a (b) PK-180 (Chládková B., 2015).

(a) PK-10			(b) PK-180		
pH	$k \cdot 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$	$R^2$	pH	$k \cdot 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$	$R^2$
3	9,26	0,99	3	3,15	0,98
4	9,18	0,97	4	1,35	0,99
6,5	8,97	0,98	6,5	0,80	0,99
9	6,98	0,94	9	0,56	0,98
10	4,87	0,99	10	0,43	0,99

Rychlost heterogenní fotokatalýzy RR195 v prostředí s různým pH číselně shrnuje Tabulka 5. Hodnoty rychlostních konstant fotokatalytických experimentů se zmenšují se vzrůstající hodnotou pH. Ve velmi zásaditém prostředí klesá rychlost fotokatalytické degradace až o 50 % na povrchu PK-10 a o více než 80 % na povrchu PK-180.

#### 5.4.2 Vliv koncentrace katalyzátoru

Vliv množství katalyzátoru na heterogenní fotokatalýzu ve studované suspenzi byl studován v rozmezí koncentrací 0,1 – 1,8 g.dm<sup>-3</sup>. Během těchto experimentů byla udržována konstantní koncentrace RR195 a to 0,05 g.dm<sup>-3</sup> a konstantní pH prostředí (pH = 3). Graf na Obrázek 15 ukazuje závislost rychlostní konstanty degradace  $k$  na rostoucí koncentraci katalyzátoru (PK-10 a PK-180).



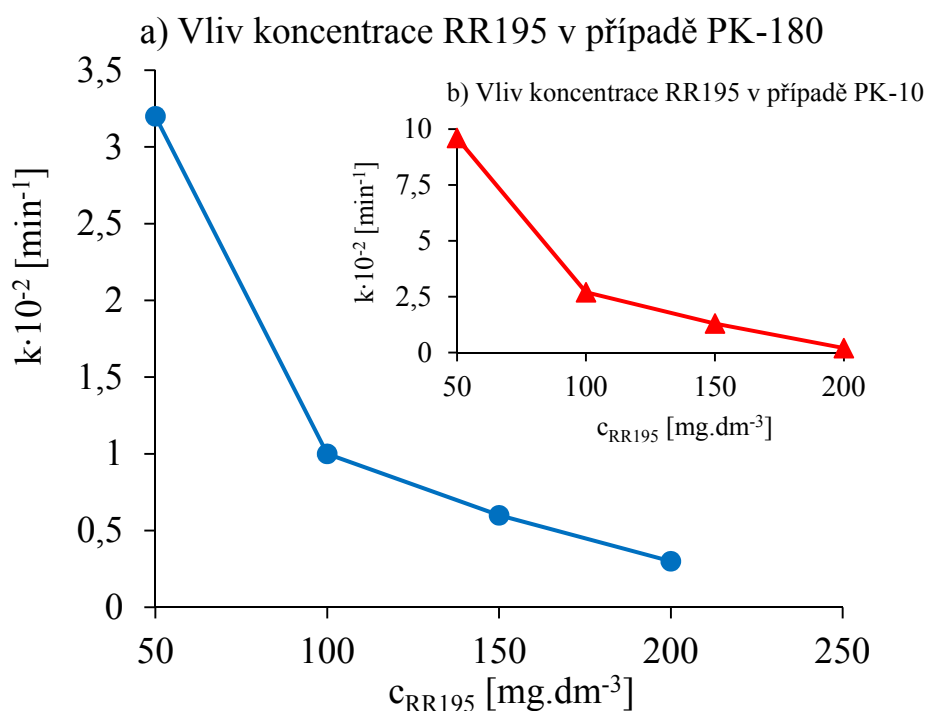
Obrázek 15: Vliv koncentrace katalyzátoru na rychlostní konstantu heterogenní fotokatalytické degradace RR195 pomocí (a) PK-180, (b) PK-10.  $[\text{TiO}_2] = 0,1 - 1,8 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{RR195}] = 0,05 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH = 3 (Chládková B., 2015).

V případě PK-180 velikost rychlostní konstanty  $k$  roste se vzrůstající koncentrací PK-180 do  $0,4 \text{ g.dm}^{-3}$ . S dále rostoucí koncentrací PK-180 velikost rychlostní konstanty mírně klesá (Obrázek 15(a)). Optimální koncentrace katalyzátoru PK-180 je při použitých experimentálních podmínkách blízká hodnotě  $0,4 \text{ g.dm}^{-3}$ . Při koncentracích vyšších je míra suspendovaných částic tak velká, že tyto částice blokují průchod UV záření díky zvyšujícímu se rozptylu. S nadměrně se zvyšující koncentrací může dále docházet k aglomeraci částic PK-180, jež v tomto případě snižuje měrnou plochu povrchu. I přes vyšší koncentraci PK-180 je tak snížena aktivní plocha povrchu PK-180 a dochází ke zpomalení degradace RR195.

Průběh vlivu koncentrace katalyzátoru PK-10 je odlišný. S rostoucí koncentrací katalyzátoru PK-10 kontinuálně roste velikost rychlostní konstanty  $k$  (Obrázek 15(b)). S rostoucí koncentrací PK-10 dochází k menšímu rozptylu UV záření než v případě PK-180, díky menší průměrné velikosti částic. PK-10 má větší měrnou plochu povrchu s více aktivními místy, takže dochází k vyšší adsorpci RR195 na povrch PK-10. S vyšší adsorpcí je také fotokatalytický proces efektivnější. Rychlost sledované degradace je ale tak velká, že pro realizaci experimentu byla v tomto případě jako optimální zvolena relativně nízká koncentrace  $0,4 \text{ g.dm}^{-3}$ .

#### **5.4.3 Vliv počáteční koncentrace degradovaného azobarviva**

Vliv koncentrace RR195 na heterogenní fotokatalýzu ve studovaných suspenzích PK-10 a PK-180 byl studován v rozmezí koncentrací  $0,05 - 0,2 \text{ g.dm}^{-3}$  při konstantní koncentraci katalyzátorů  $0,4 \text{ g.dm}^{-3}$  v prostředí s konstantním pH ( $\text{pH} = 3$ ). Graf na Obrázek 16 popisuje závislost rychlostní konstanty degradace  $k$  na počáteční koncentraci RR195.



Obrázek 16: Vliv koncentrace barviva RR195 na velikost rychlostní konstanty degradace RR195 na povrchu (a) PK-180, (b) PK-10.  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{RR195}] = 0,05 - 0,2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 3$  (Chládková B., 2015).

V případě PK-180 velikost rychlostní konstanty  $k$  kontinuálně klesá se vzrůstající koncentrací modelového barviva RR195 od  $0,05$  do  $0,2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Obrázek 16(a)) a obdobný průběh vykazuje i závislost u PK-10 (Obrázek 16(b)). Nejrychleji probíhá degradace RR195 při koncentraci  $0,05 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Se zvyšující se koncentrací barviva ( $0,1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) rychlost klesá o více jak 60 %. Maximální rozdíl rychlostí degradace RR195 je větší než 90 % pro oba katalyzátory.

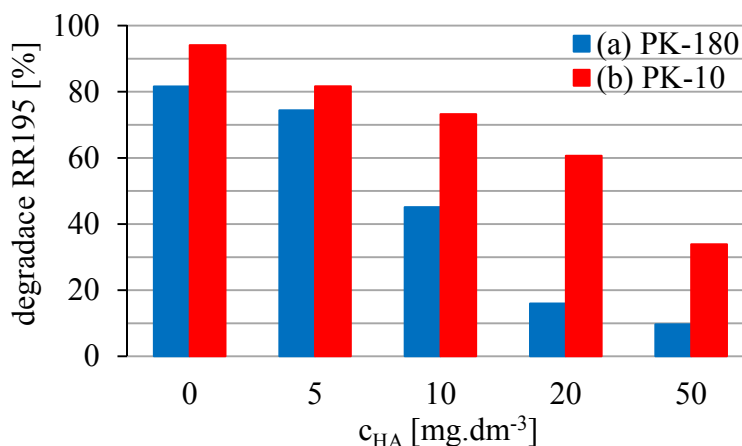
Účinnost fotodegradace je tím vyšší, čím více reaktivních částic je dostupných na povrchu  $\text{TiO}_2$ . Tyto částice jsou na povrchu generovány pouze v případě, že fotony UV záření interagují s povrchem. Tomu je zabráněno, pokud jsou na povrchu katalyzátoru adsorbovány molekuly RR195 jako je tomu v případě vysokých koncentrací RR195. Při vyšších koncentracích RR195 je míra rozpuštěných molekul RR195 tak velká, že tyto molekuly absorbují UV záření. Následkem tohoto jevu dochází k redukcí produkovaných reaktivních částic na povrchu  $\text{TiO}_2$ , které dále degradují polutant.

#### 5.4.4 Vliv přítomnosti huminových kyselin na účinnost fotokatalytické degradace

Z publikovaných zdrojů (kapitola 3.2.3.4) je známo, že rozpuštěný organický materiál má vliv na fotodegradaci polutantů. Testované huminové kyseliny (HA) jsou ve vodě při  $\text{pH} < 2$  nerozpustné a při  $\text{pH} > 2$  rozpustné. V této práci byl dále studován vliv HA v rozmezí koncentrací  $5 - 50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  při konstantní koncentraci katalyzátorů  $0,4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  a koncentraci



RR195  $0,05 \text{ g.dm}^{-3}$  v prostředí se stálým pH ( $\text{pH} = 3$ ). V grafu na Obrázek 17 je vynesena závislost míry degradace RR195 na koncentraci HA. Je zřejmé, že s rostoucí koncentrací HA v suspenzi klesá účinnost degradace RR195.



Obrázek 17: Vliv přítomnosti huminových kyselin na míru fotodegradace RR195 na povrchu (a) PK-180 po 60 minutách heterogenní fotokatalýzy a (b) PK-10 po 30 minutách heterogenní fotokatalýzy.  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $[\text{RR195}] = 0,05 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 3$  (Chládková B., 2015).

Vliv různých koncentrací HA na heterogenní fotokatalýzu na povrchu PK-180 byl sledován po dobu 60 minut a poté byla odečtena míra degradace RR195 (Obrázek 17(a)). Na povrchu PK-180 klesá účinnost degradace RR195 o více než 70 % s rostoucí koncentrací HA. Stejný trend v menší míře lze pozorovat na povrchu PK-10, kde klesá účinnost degradace RR195 o 60 % s rostoucí koncentrací HA (Obrázek 17(b)). Vliv HA na heterogenní fotokatalýzu na povrchu PK-10 byl sledován po dobu 30 minut a poté byla odečtena míra degradace RR195.

Protože koncentrace HA ve studované suspenzi není zanedbatelná, dochází v obou případech (PK-10 i PK-180) k soutěžení molekul HA s molekulami RR195 o aktivní místa na povrchu  $\text{TiO}_2$ . Po interakci HA molekul s povrchem  $\text{TiO}_2$ , interagují HA s reaktivními částicemi a jsou fotokatalyticky degradovány. Je tak snížena účinnost degradace RR195, neboť je degradována jiná látka. Ke snížení účinnosti degradace RR195 dochází také proto, že molekuly HA absorbují UV záření s maximem absorpce při hodnotě vlnové délky blízké vlnové délce zdroje UV záření ( $\lambda_c = 366 \text{ nm}$ ).

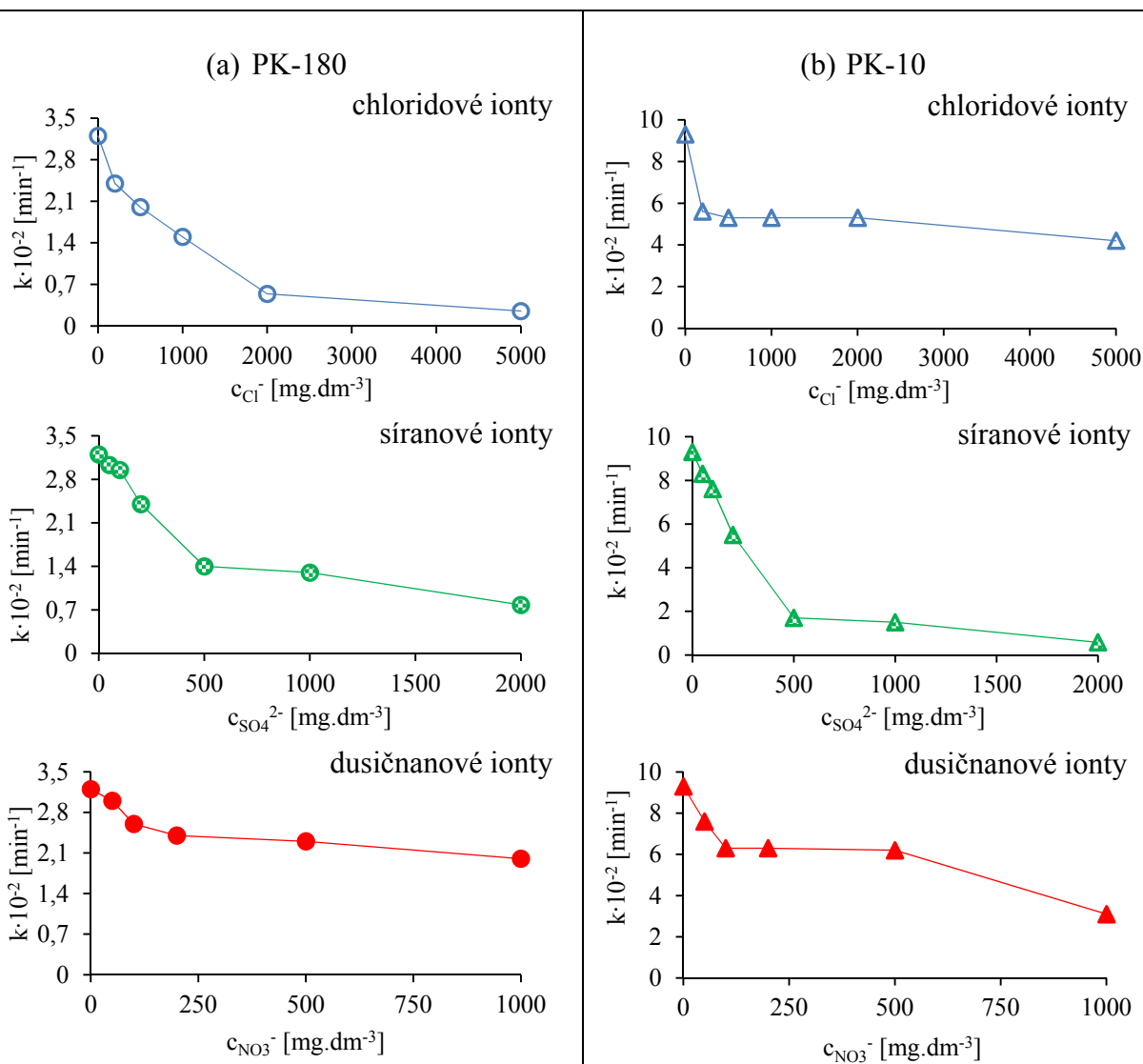
#### 5.4.5 Vliv přítomnosti anorganických iontů na účinnost fotokatalytické degradace

Vliv přítomnosti různých anorganických iontů na heterogenní fotokatalýzu ve studovaných suspenzích PK-10 a PK-180 byl studován v různých rozmezích koncentrací těchto iontů ( $\text{Cl}^-$ :  $0,2 - 5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $0,1 - 2 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $\text{NO}_3^-$ :  $0,05 - 1 \text{ g.dm}^{-3}$ ) při

konstantní koncentraci PK-180 (či PK-10)  $0,4 \text{ g.dm}^{-3}$  a RR195  $0,05 \text{ g.dm}^{-3}$  v prostředí se stálým pH (pH = 3).

Graf na Obrázek 18 zobrazuje závislost rychlostní konstanty degradace RR195 na koncentraci přítomných anorganických iontů. Z grafu je zřejmé, že s rostoucí koncentrací studovaných iontů v suspenzi klesá účinnost degradace RR195. Jednotlivé typy iontů mají na jednotlivé katalyzátory různý vliv. V případě PK-180 míra vlivu iontů ( $c_{\text{iontů}} = 1 \text{ g.dm}^{-3}$ ) na snížení degradace klesá v pořadí  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  (Obrázek 18(a)). Síranové a chloridové ionty snižují účinnost degradace o více než 50 %. Dusičnanové ionty snižují účinnost degradace o 35 %. V případě PK-10 klesá míra vlivu vybraných iontů následovně  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- \gg \text{Cl}^-$  (Obrázek 18(b)). Síranové ionty snižují účinnost degradace o více než 80 %, dusičnanové o 65 % a chloridové o 40 %.

Na základě snížení účinnosti degradace RR195 lze soudit, že všechny ionty inhibují studovaný proces. Studované ionty pravděpodobně pohlcují reaktivní částice, generované  $\text{h}^+$  a  $\text{OH}^-$ , zodpovědné za degradaci RR195 (kapitola 3.2.3.4). Dalším možným vysvětlením inhibice degradace RR195 je soutěžení iontů s molekulami RR195 o aktivní místa na povrchu  $\text{TiO}_2$ . Na povrchu adsorbované ionty (kapitola 5.3.2) snižují míru adsorpce RR195. Následně je pro molekuly RR195 složitější interagovat s reaktivními částicemi na aktivním povrchu  $\text{TiO}_2$ .



Obrázek 18: Závislost rychlostní konstanty na koncentraci tří různých typů anorganických iontů na povrchu (a) PK-180, (b) PK-10 (Chládková B., 2015).

Ze získaných výsledků vyplývá, že studované ionty interagují z různými reaktivními částicemi v různé míře. S jakými reaktivními částicemi a do jaké míry tyto ionty a degradované molekuly interagují, lze alespoň částečně osvětlit použitím scavengerů (viz kapitola 5.4.6).

#### 5.4.6 Vliv přítomnosti „scavengerů“ na účinnost fotokatalytické degradace

Pro bližší popis procesů odehrávajících se na povrchu TiO<sub>2</sub> byl zkoumán vliv „scavengerů“ na tvorbu reaktivních částic během fotokatalytického procesu. Jako scavengery reaktivních částic byly vybrány: isopropanol pro pohlcení hydroxylových radikálů; *p*-benzochinon pro pohlcení superoxidových radikál aniontů; jodidové ionty pro pohlcení generovaných děr; azidové anionty pro pohlcení singletového kyslíku.

Tabulka 6 shrnuje vliv studovaných scavengerů na degradaci RR195. Míra inhibice rychlosti degradace je vyjádřena jako procentuální snížení oproti původní hodnotě rychlostní konstanty reakce. Je zřejmé, že vliv scavengerů na jednotlivé typy katalyzátorů se liší.

Tato skutečnost značí, že degradace RR195 na povrchu PK-10 probíhá jiným mechanismem než na povrchu PK-180.

Isopropanol, který se používá k pohlcování hydroxylových radikálů, inhibuje proces degradace RR195 na povrchu PK-180 o více než 81 % (Tabulka 6(a)). Velmi silná inhibice procesu degradace na povrchu PK-180 značí, že důležitou roli při degradaci RR195 hrají právě hydroxylové radikály. Naopak je tomu na povrchu PK-10, kde je inhibice nižší a degradace je snížena o 31 % (Tabulka 6(b)). Tato nižší hodnota inhibice napovídá, že hydroxylové radikály nejsou primárním oxidačním činidlem degradace RR195.

Tabulka 6: Vypočtené hodnoty (rychlostních konstant  $k$ , poločasů reakce  $t_{1/2}$ , koeficientů lineární regrese  $R^2$  a míry inhibice reakce  $\Delta k$ ) vlivu isopropanolu ( $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), azidových iontů ( $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), jodidových iontů ( $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a *p*-benzochinonu ( $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) na fotodegradaci RR195 pomocí katalyzátoru (a) PK-10, (b) PK-180.  $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{RR195}] = 0,05 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 3$  (Chládková B., 2015).

	a) PK-180				b) PK-10			
	$k\cdot 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$	$t_{1/2} [\text{min}]$	$R^2$	$\Delta k [\%]$	$k\cdot 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$	$t_{1/2} [\text{min}]$	$R^2$	$\Delta k [\%]$
bez scavengeru	3,2	21,7	0,98	-	9,5	7,3	0,99	-
isopropanol	0,6	115,5	0,99	81,3	6,5	10,7	0,99	31,6
<i>p</i> -benzochinon	2,1	33,0	0,96	34,4	5,3	13,1	0,99	44,2
$\text{NaN}_3$	2,7	25,7	0,99	15,6	7,6	9,1	0,98	20,0
KI	0,8	86,6	0,96	75,0	1,4	49,5	0,97	85,3

Přidaný *p*-benzochinon, který se používá k pohlcování superoxidových radikál aniontů, inhibuje proces degradace RR195 méně než isopropanol, ale míra inhibice není zanedbatelná ani u jednoho materiálu. V případě degradace RR195 na povrchu PK-180 je proces inhibován o 34 % (Tabulka 6(a)) a na povrchu PK-10 je proces inhibován o 44 % (Tabulka 6(b)). Lze konstatovat, že oxidace superoxidovými radikál anionty přispívá k degradaci RR195, ale není její hlavní složkou.

K posouzení příspěvku singletového kyslíku k degradaci RR195 je využito přídavku azidových iontů do degradované suspenze. Při degradaci RR195 na povrchu PK-180 je proces inhibován o 16 % (Tabulka 6(a)) a na povrchu PK-10 je proces inhibován o 20 % (Tabulka 6(b)). Nízké hodnoty inhibice rychlostní konstanty u obou studovaných materiálů znamenají, že singletový kyslík téměř nepřispívá k degradaci RR195.

Jodidové ionty byly použity jako scavengery generovaných děr, které zastávají na povrchu katalyzátoru dvojí roli. Generované díry buď přímo oxidují RR195 nebo reakcí s vhodnými částicemi na povrchu tvoří hydroxylové radikály, jež následně modelovou látku degradují. Na povrchu PK-180 je fotodegradace jodidovými ionty inhibována o 75 %, což je méně než při přídavku isopropanolu (Tabulka 6(a)). Tento fakt značí, že generované díry na povrchu PK-180 nejprve tvoří hydroxylové

radikály, které následně oxidují RR195 a hydroxylové radikály jsou tak hlavním přispěvatelem fotokatalytické degradace azobarviva na povrchu PK-180. V případě PK-10 dochází k 85% inhibici rychlosti degradace RR195 v přítomnosti jodidových iontů, což je téměř třikrát více než při přidavku isopropanolu (Tabulka 6(b)). Jelikož je příspěvek hydroxylových radikálů na degradaci RR195 malý, lze ze získaných výsledků usoudit, že generované díry přímo oxidují RR195 a jsou tak hlavním přispěvatelem fotokatalytické degradace azobarviva na povrchu PK-10.

Získané výsledky studia velikosti příspěvků jednotlivých reaktivních částic degradujících RR195 blíže popisují proces probíhající na povrchu katalyzátoru. Předchozí experimenty ukázaly nízkou adsorpci azobarviva na povrch PK-180, kde generované díry nejprve reagují za tvorby hydroxylových radikálů. Tudíž degradace RR195 probíhá oxidací hydroxylovými radikály. Naopak je tomu na povrchu PK-10, kde byla zjištěna vysoká adsorpce azobarviva na povrch PK-10. Generované díry, jež se dostávají na povrch tohoto katalyzátoru, tak přímo reagují s adsorbovanými molekulami RR195 a jejich degradace probíhá primárně pomocí generovaných děr.

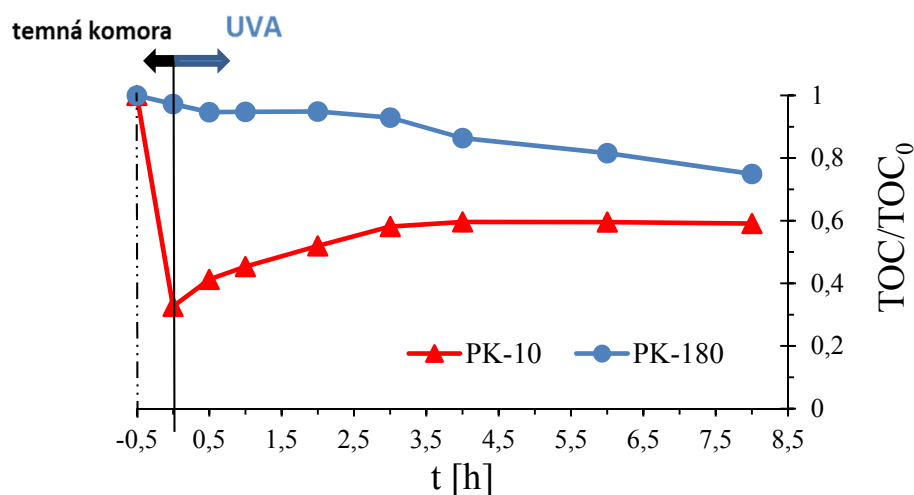
## 5.5 Mineralizace azobarviva (Stanovení TOC)

Míra totální mineralizace degradovaného azobarviva RR195 byla určena stanovením parametru TOC ukazujícího celkové množství organických látek stále přítomných ve vodném prostředí po ukončení degradace. Měření TOC bylo prováděno po dobu 8,5 hodin při konstantní teplotě prostředí  $25 \pm 1$  °C, kde experimentální nastavení bylo ve stejné konfiguraci jako experimenty studia fotokatalytické degradace RR195. Prvních 30 minut probíhala adsorpce azobarviva na povrch katalyzátoru v temné komoře a poté byla zahájena UV fotokatalýza, která byla sledována po dobu 8 hodin.

Graf na Obrázek 19 zobrazuje závislost celkového obsahu organických látek na čase degradace RR195. V případě PK-180 je mineralizace RR195 postupná a pomalá. Po ukončení 8 hodinového TOC měření je mineralizováno celkem 25 % azobarviva. Vzhledem ke klesajícímu trendu závislosti je pravděpodobné, že mineralizace bude probíhat i po 8 hodině trvání fotokatalytického experimentu podobnou rychlostí degradace.

Průběh TOC v případě PK-10 je zcela odlišný. Po prvních 30 minutách (v čase 0 h) dochází k enormnímu poklesu obsahu TOC v roztoku (Obrázek 19). Tento pokles až 70 % je zapříčiněn masivní adsorpcí RR195 na povrchu PK-10. V čase 0 – 3 hodiny následuje zvýšení obsahu TOC v roztoku o 30 %, které je zapříčiněno zpětnou desorpcí RR195 do roztoku. Obsah TOC v čase 3 hodiny je 58 %. Fakt, že se TOC zpětně zvyšuje, značí rychlejší

zpětnou desorpci RR195 oproti celkové mineralizaci azobarviva. V čase 3 – 8 hodin se obsah TOC téměř nemění – vznikající meziprodukty jsou špatně rozložitelné. Konstantní obsah TOC může znamenat, že rychlost desorpce RR195 odpovídá rychlosti mineralizace.



Obrázek 19: Záznam TOC měření s vynesou závislostí obsahu celkového množství organických látek na čase fotokatalytické degradace RR195 (Chládková B., 2015).

Měření TOC ukazuje, že mineralizace RR195 probíhá pomaleji v porovnání s téměř okamžitým rozpadem chromoforu sledovaném pomocí UV-Vis spektroskopie. Čím déle mineralizace trvá, tím pomalejší je její průběh. Tato skutečnost je zapříčiněna vznikem meziproduktů degradace, které jsou následně degradovány pomaleji.

## Závěr

Tato diplomová práce se zabývala popisem procesů odehrávajících se na povrchu vybraných TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátorů. Byly vybrány dva průmyslově vyráběné katalyzátory, které k bližší charakterizaci poskytla firma Precheza a.s.. Oba katalyzátory byly použity bez jakékoliv další úpravy. Byla prozkoumána adsorpční kapacita a fotokatalytická účinnost těchto katalyzátorů (PK-10 a PK-180). Oba fotokatalyzátory účinně adsorbovaly a následně degradovaly modelovou látku, kterou bylo azobarvivo Reactive Red 195. Získaná data degradace proložená funkcí zdánlivé kinetiky 1. řádu potvrdila, že rychlost studované degradace lze obecně popsat Langmuir-Hinshelwoodovým modelem.

V první části je popsána adsorpce RR195 na povrch PK-10 a PK-180. Typ PK-10 disponuje mnohem větší adsorpční kapacitou ve srovnání s PK-180. To je zapříčiněno větší měrnou plochou povrchu PK-10. Typ PK-180 vykázal velmi nízkou adsorpční kapacitu (do 10 %). Zkoumaný vliv pH prostředí na adsorpci ukázal, že se vzrůstajícím pH adsorpční kapacita obou typů katalyzátorů klesá. Nejpriznivějším pro adsorpci se zdá kyselé prostředí, pH = 3. Přítomnost vybraných aniontů (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) v suspenzi inhibuje adsorpční kapacitu. Čím vyšší je přídavek aniontů, tím nižší je adsorpční kapacita katalyzátorů.

V části druhé je podrobněji studována účinnost fotokatalytické degradace obou typů katalyzátorů. Účinnost degradace je dostatečně významná u obou typů katalyzátorů, ale viditelně vyšší je u typu PK-10. Přítomnost vybraných aniontů inhibovala účinnost fotokatalytické degradace. Dále docházelo k soutěžení aniontů s molekulami azobarviva o aktivní místa na povrchu fotokatalyzátorů. S rostoucí koncentrací aniontů v suspenzi se snižovala účinnost fotokatalytické degradace azobarviva RR195. Účinnost degradace byla ověřena pomocí TOC měření, které prokázalo, že azobarvivo bylo částečně mineralizováno, více typem PK-10.

Pro objasnění mechanismu degradace barviva RR195 na povrchu obou typů fotokatalyzátorů byly použity tzv. scavengery. Jejich přítomnost odhalila podíl jednotlivých reaktivních částic vznikajících na povrchu TiO<sub>2</sub> na fotodegradaci modelové látky. U typu PK-10 byly stěžejními částicemi degradace RR195 při nastavených experimentálních podmínkách díry generované na povrchu fotokatalyzátoru, zatímco u typu PK-180 těmito částicemi byly hydroxylové radikály.

## Summary

The present study dealt with the investigation of adsorption capacity and photocatalytic efficiency of two different industrially produced titania catalysts (PK-10 and PK-180) using a model pollutant – azo dye Reactive Red 195 (RR195) to describe the processes. These two surface processes were being compared throughout the study and described in order to understand the behavior of the catalysts' surfaces. The tested catalysts, PK-10 and PK-180 used as provided by the manufacturer (Precheza a.s., Czech Republic), both proved to be effective in the adsorption and the follow-up photocatalytic removal of the RR195. The photocatalytic reaction rate followed the apparent first order kinetics according to the simplified Langmuir–Hinshelwood model.

Due to the differences in the catalysts' physical properties the obtained results varied. PK-10 exhibited superior adsorption of the studied dye due to its high specific surface area while the second catalyst, PK-180, demonstrated negligible dye adsorption (up to 10 %). The adsorption was further controlled by solution pH and co-existing ions. The more alkaline solution pH was applied the stronger inhibition of the adsorption capacity was observed. Solution pH of 3 was found to be the most convenient for the dye adsorption for both catalysts. The presence of co-existing anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ ) was also found to be inhibitory. Further the photocatalytic efficiency of both catalysts was proven to be satisfactory.

The studied photocatalytic efficiency was greater in case of PK-10. Various parameters including the addition of natural occurring substances had an impact on the studied photocatalytic kinetic rates (for both PK-10 and PK-180). Overall the addition of natural occurring substances like humic acids and inorganic anions inhibited the photodegradation of the selected compound. The higher the concentration of these substances the greater the inhibition. We conclude there is a competitive nature between the natural occurring substances and RR195 molecules for the active sites on the catalysts' surfaces. The photocatalytic efficiency was also described using TOC measurements indicating partial mineralisation of the model azo dye. The then studied mineralization of the dye was partially achieved although complete mineralization was not achieved for both catalysts even after 8 hours of irradiation.

Moreover, the involvement of reactive species was studied using various types of scavengers and indicated different forms of the dye degradation for the two catalysts. In case of PK-10 the oxidation of the dye RR195 proceeded mainly via direct oxidation by the holes, while for PK-180 hydroxyl radicals played the major role in the observed degradation.



## Seznam použité literatury

**Adams W. A., Impellitteri C. A. 2009.** The photocatalysis of N,N-diethyl-m-toluamide (DEET) using dispersions of Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009, 202, 28–32.

**Aguedach A., Brosillon S., Morvan J., Lhadi E. K. 2005.** Photocatalytic degradation of azo dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005, 55-62.

**Akpan U. G., Hameed B. H. 2009.** Parametres affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 170, 520-529.

**Antonopoulou M., Skoutelis C.G., Daikopoulos C., Deligiannakis Y., Konstantinou I.K. 2015.** Probing the photolytic–photocatalytic degradation mechanism of DEET in the presence of natural or synthetic humic macromolecules using molecular-scavenging techniques and EPR spectroscopy. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3, 2015, 4B, 3005–3014.

**Atkins P., de Paula J. 2006.** *Physical Chemistry*. Oxford : OUP, 2006. 9780198700722.

**Banerjee S., Pillai S. C., Falaras P., O’Shea K. E., Byrne J. A., Dionysiou D. D. 2014.** New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014, 5, 2543-2554.

**Bartovská, L. 2008.** VŠCHT Praha. *Vydavatelství VŠCHT*. [Online] 2008. [Citace: 16. 2 2016.] [http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid\\_isbn-978-80-7080-670-8](http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-670-8). ISBN:978-80-7080-670-8.

**Belessi V., Romanos G., Boukos N., Lambropoulou D., Trapalis C. 2009.** Removal of Reactive Red 195 from aqueous solution by adsorption on the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, 170, 836-844.

**Corrado G., Sanchez-Cortes S., Francioso O., Garcia-Ramos J.V. 2008.** Surface-enhanced Raman and fluorescence joint analysis of soil humic acids. *Analytica Chimica Acta*. 2008, 616, 69–77.

**Daghrir R., Drogui P., Robert D. 2013.** Modified TiO<sub>2</sub> for Environmental Photocatalytic Applications: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, 52, 3581-3599.

**Di Paola A., Bellardita M., Palmisano L. 2013.** Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *Catalysts*. 2013, 3, 36-73.

**Foster H. A., Ditta I. B., Varghese S., Steele A. 2011.** Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2011, 90, 1847-1868.

**Fujishima A., Honda K. 1972.** Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 238, 1972, 5358, 37-38.

**Fujishima A., Zhang X. 2006.** Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*. 9, 2006, 5-6, 750–760.

**Fujishima A., Zhang X., Tryk D. A. 2008.** TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008, 63, 515-582.

**Galenda A, Crociani L, El Habra N, Favaro M, Natile MM, Rossetto G. 2014.** Effect of reaction conditions on methyl red degradation mediated by boron and nitrogen doped TiO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*. 2014, 314, 919-930.

**Garcia-Segura S., Dosta S., Guilemany J. M., Brillas E. 2013.** Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO<sub>2</sub> photoanode synthesized by atmospheric plasma spray. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, 132– 133, 142– 150.

**Goodeve C. F., Kitchener J. A. 1938.** Photosensitisation by titanium dioxide. *Transactions of the Faraday Society*. 1938, 34, 570-579.

**Guillard C., Puzenat E., Lachheb H., Houas A., Herrmann J. M. 2005.** Why inorganic salts decrease the TiO<sub>2</sub> photocatalytic efficiency. *International Journal Of Photoenergy*. 2005, 7, 1-9.

**Gupta V. K., Jain R., Agarwal S., Nayak A., Shrivastava M. 2012.** Photodegradation of hazardous dye quinoline yellow catalyzed by TiO<sub>2</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012, 135-140.

**Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. 2005.** TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*. 44, 2005, 12, 8269-8285.

**Herrmann, J.-M. 1999.** Heterogenous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 1999, 53, 115-129.

**Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Hermann J. M. 2001.** Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B Environmental*. 2001, 31, 145-157.

**Chládková B., Evgenidou E., Kvítek L., Panáček A., Zbořil R., Kovář P., Lambropoulou D. 2015.** Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> particles for Reactive Red 195 removal: effect of humic acids, anions and scavengers. *Environmental Science Pollution Research*. 22, 2015, 21, 16514-16524.

**Chong M. N., Jin B., Chow C. W., Saint C. 2010.** Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*. 2010, 44, 2997-3027.

**Konstantinou I. K., Albanis T. A. 2004.** TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B Environmental*. 2004, 49, 1-14.

**Krivec M., Dillert R., Bahnemann D.W., Mehle A., Štrancar J., Dražić G. 2014.** The nature of chlorine-inhibition of photocatalytic degradation of dichloroacetic acid in a TiO<sub>2</sub>-based microreactor. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 16, 2014, 28, 14867-14873.

**Mahamuni N. N., Adewuyi Y. G. 2010.** Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2010, 17, 990–1003.

**Nakata K., Fujishima A. 2012.** TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, 13, 169-189.

**Novák, J. 2008.** *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz*. Praha : VŠCHT Praha, 2008. ISBN:978-80-7080-675-3.

**Peral J., Domènech X., Ollis D. F. 1997.** Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 70, 1997, 2, 117-140.

**Peters R. J. B., van Bommel G., Herrera-Rivera Z., Helsper H. P. F. G. , Marvin H. J. P., Weigel S., Tromp P. C. , Oomen A. G., Rietveld A. G., Bouwmeester H. 2014.** Characterization of Titanium Dioxide Nanoparticles in Food Products: Analytical Methods To Define Nanoparticles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 62, 2014, 27, 6285-6293.

**Reyes-Coronado D., Rodríguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M. E., Cab C., de Coss R., Oskam G. 2008.** Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite, rutile. *Nanotechnology*. 2008, 19, 145605.

**Ribeiro A. R., Nunes O. C., Pereira M. F. R., Silva A. M. T. 2015.** An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*. 2015, 75, 33–51.

**Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. 2003.** Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle. *Journal of Physical Chemistry B*. 107, 2003, 1028-1035.

**Sandhya, S. 2010.** Biodegradation of azo dyes. [autor knihy] Erkurt H. A. *The handbook of environmental chemistry*. Berlin : Springer, 2010, 9, stránky 39-57.

**Sleiman M., Vildoza D., Ferronato C., Chovelon J.-M. 2007.** Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007, 1-11.

**Stapleton D. R., Konstantinou I. K., Mantzavinos D., Hela D., Papadaki M. 2010.** On the kinetics and mechanism of photolytic/TiO<sub>2</sub>-photocatalytic degradation of substituted pyridines in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010, 95, 100-109.

**Subash B., Krishakumar B., Velmurugan R., Swaminathan M. 2012.** Photodegradation of an azo dye with reusable SrF<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> under UV light and influence of operational parameters. *Separation and Purification Technology*. 2012, 98-106.

**Suttiponparnit K., Jiang J., Sahu M., Suvachittanont S., Charinpanitkul T., Biswas P. 2011.** Role of surface area, primary particle size and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties. *Nanoscale Research Letters*. 2011, 6:27.

**Wang K., Zhang J., Lou L., Yang S., Chen Y. 2004.** UV or Visible Light Induced Photodegradation of AO7 on TiO<sub>2</sub> Particles: The Influence of Inorganic Anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*. 165, 2004, 1, 201-207.

**Wang W. Y., Ku Y. 2007.** Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO<sub>2</sub> and nafion-coated TiO<sub>2</sub>. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007, 302, 261-268.

**2016.** Web of Science. *Web of Science*. [Online] THOMSON REUTERS, 2016. [Citace: 5. 3 2016.] [http://apps.webofknowledge.com/UA\\_GeneralSearch\\_input.do?product=UA&search\\_mode=GeneralSearch&SID=V132AOYslnCT72AWXn5&preferencesSaved=.](http://apps.webofknowledge.com/UA_GeneralSearch_input.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&SID=V132AOYslnCT72AWXn5&preferencesSaved=)

**Weir A., Westerhoff P., Fabricius L., Hristovski K., von Goetz N. 2012.** Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products. *Environmental Science & Technology*. 46, 2012, 4, 2242-2250.

**WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2010.** IARC Monographs. *INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER*. [Online] 2010. [Citace: 2. 3 2016.] <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol99/>.

**Xu S., Ng J., Zhang X., Bai H., Sun D. D. 2011.** Adsorption and photocatalytic degradation of Acid Orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO<sub>2</sub> nanotube. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011, 169-175.

**Yuan R., Ramjaun S. N., Wang Z., Liu J. 2012.** Photocatalytic degradation and chlorination of azo dye in saline wastewater: Kinetics and AOX formation. *Chemical Engineering Journal*. 2012, 171-178.

**Zaharia C., Suteu D. 2012.** *Textile organic dyes - characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents - a critical overview*. Rijeka : InTech, 2012.

**Zhu M., Wang H., Keller A. A., Wang T., Li F. 2014.** The effect of humic acid on the aggregation of titanium dioxide nanoparticles under different pH and ionic strengths. *Science of the Total Environment*. 2014, 487, 375-380.

## Seznam použitých zkratek a symbolů

<i>A</i>	akceptor
<i>AOPs</i>	oxidativní procesy (z angl. – Advanced Oxidation Processes)
<i>bg</i>	zakázaný pás (z angl. – Band Gap)
<i>c<sub>A</sub>, c<sub>HA</sub>, ...</i>	koncentrace látky A, koncentrace kyseliny huminové, ...
<i>CA</i>	kontaktní úhel (z angl. – Contact Angle)
<i>cb</i>	vodivostní pás (z angl. – Conduction Band)
<i>Cl</i>	chloridový aniont
<i>D</i>	donor
<i>e<sup>-</sup></i>	elektron
<i>E171</i>	označení pro oxid titaničitý v potravinářském průmyslu
<i>E<sub>bg</sub></i>	energie zakázaného pásu polovodiče
<i>E<sub>f</sub></i>	energie excitačního fotonu
<i>h<sup>+</sup></i>	generovaná díra
<i>HA</i>	kyselina huminová
<i>H<sub>2</sub></i>	vodík – dvouatomová plynná molekula vodíku
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	peroxid vodíku
<i>HO<sub>2</sub><sup>·</sup></i>	hydroperoxylový radikál
<i>H<sub>2</sub>O</i>	voda
<i>IEP</i>	isoelektrický bod
<i>k</i>	rychlostní konstanta
<i>K</i>	adsorpční koeficient látky
<i>NaCl</i>	chlorid sodný
<i>NaNO<sub>3</sub></i>	dusičnan sodný
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	síran sodný
<i>NO</i>	oxid dusnatý
<i>NO<sub>2</sub></i>	oxid dusičitý
<i>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	dusičnanový aniont
<i>O<sub>2</sub></i>	kyslík – dvouatomový molekulární kyslík
<i>O<sub>2</sub><sup>-·</sup></i>	superoxidový radikál anion
<i>OH<sup>·</sup></i>	hydroxylový radikál
<i>Pt</i>	platina – chemická značka prvku
<i>PVC</i>	polyvinylchlorid
<i>R<sup>2</sup></i>	regresní koeficient
<i>ROS</i>	reaktivní formy kyslíku (z angl. – Reactive Oxygen Species)
<i>RR195</i>	Reactive Red 195
<i>RTG</i>	rentgenové záření
<i>SO<sub>2</sub></i>	oxid siřičitý
<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	síranový aniont
<i>TEM</i>	transmisní elektronová mikroskopie
<i>TiO<sub>2</sub></i>	oxid titaničitý
<i>TOC</i>	celkový organický uhlík (z angl. – Total Organic Carbon)
<i>UV, UVA, UVB, UVC</i>	ultrafialové záření
<i>vb</i>	valenční pás (z angl. – Valence Band)
<i>VOC</i>	těkavé organické látky (z angl. – Volatile Organic Compound)
<i>WHO</i>	Světová zdravotnická organizace (z angl. – World Health Organization)
<i>XRD</i>	rentgenová difrakce
<i>ZnO</i>	oxid zinečnatý
<i>λ<sub>c</sub></i>	centrální vlnová délka
<i>τ</i>	doba od počátku reakce
<i>τ<sub>1/2</sub></i>	poločas reakce
<i>ζ</i>	zeta – písmeno řecké abecedy

## Seznam příloh

Příloha – autorský článek v odborném impaktovaném periodiku.....	52
--	----

## Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> particles for Reactive Red 195 removal: effect of humic acids, anions and scavengers

B. Chládková<sup>1</sup> · E. Evgenidou<sup>2</sup> · L. Kvítek<sup>1,3</sup> · A. Panáček<sup>1,3</sup> · R. Zbořil<sup>1,3</sup> · P. Kovář<sup>4</sup> · D. Lambropoulou<sup>2</sup>

Received: 15 February 2015 / Accepted: 27 May 2015  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

**Abstract** In the present study, the coupling of adsorption capacity and photocatalytic efficiency of two different industrially produced titania catalysts was investigated and compared. The azo dye Reactive Red 195 was selected as a model compound. The tested catalysts, PK-10 and PK-180, exhibited different adsorption capacities due to their significant difference in their specific surface, but both have proven to be effective photocatalysts for photodegradation of the studied dye. PK-10 exhibited strong adsorption of the studied dye due to its high specific surface area, while the second studied catalyst, PK-180, demonstrated negligible adsorption of Reactive Red 195. The effect of the pH, the concentration of the catalyst and the initial concentration of the dye appear to affect the photocatalytic rate. The effect of the presence of humic acids and inorganic ions was also examined, while the contribution of various reactive species was indirectly evaluated through the addition of various scavengers. To evaluate the extent of mineralisation of the studied dye, total organic carbon (TOC) measurements during the experiment were also conducted. Besides total colour removal, evident reduction of TOC was also achieved using both catalysts.

**Keywords** Photocatalysis · TiO<sub>2</sub> nanoparticles · Azo dyes · RR195 · Scavengers · Mineralisation

### Introduction

Synthetic dyes and other industrial dyestuffs make our world more splendid through coloured products. Almost one fifth of the total dye production is lost in the textile effluents during the dyeing process (Houas et al. 2001). Azo dyes represent about one half of all the dyes in common use. These dyes are employed in the textile, food and pharmaceutical industry as colouring agents. The release of the dyes and their breakdown products has a negative impact on the water environment. Besides the colour itself, the severe problem is that they are toxic, mutagenic and carcinogenic to the life forms in the aqueous environment (Zaharia and Suteu 2012). Decolourisation and removal procedures of dyes have been therefore receiving an extensive attention.

Various chemical, physical as well as biological treatment methods have been applied for the removal of dyes from aqueous solutions. Those include oxidative processes, coagulation–flocculation, adsorption, membrane processes and anaerobic treatment (Zaharia and Suteu 2012; Sandhya 2010; Konstantinou and Albanis 2004). Reactive dyes are, in general, the most problematic among other dyes, as they tend to pass through conventional treatment systems unaffected (Pearce et al. 2003). Advanced oxidation processes (AOPs) have been demonstrated to be efficient techniques for the decolourisation and degradation of dye wastewaters. Among various AOPs, heterogeneous photocatalysis using titanium dioxide as a photocatalyst seems to be the most emerging destructive technology due to its efficiency in mineralisation and the mild temperature and pressure conditions required (Guillard et al. 2003; Houas et al. 2001; Konstantinou and

Responsible editor: Philippe Garrigues

✉ D. Lambropoulou  
dlambro@chem.auth.gr

<sup>1</sup> Department of Physical Chemistry, Palacký University, Olomouc, Czech Republic

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

<sup>3</sup> Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University, Olomouc, Czech Republic

<sup>4</sup> Precheza a.s., Dr. Edvarda Beneše, Přerov, Czech Republic



Albanis 2004). TiO<sub>2</sub> is one of the most widely used semiconductors for photocatalytic degradation, due to its availability, low cost, high chemical stability and low toxicity (Herrmann 1999). Many studies published in recent years have aimed to establish the catalyst photocatalytic efficiency. A great endeavour has been done to improve the photo-catalyst's efficiency by enhancement of its surface area, modification with various dopants and generation of defect structures to induce space charge separation (Chan et al. 2011; Chong et al. 2010; Garcia-Segura et al. 2013; Subash et al. 2012).

In this study, the coupling of adsorption capacity and photocatalytic efficiency of two industrially produced titanium oxide catalysts (PK-10 and PK-180) has been investigated and compared for the removal of Reactive Red 195 (RR 195). The studied catalysts varied in their specific surface area and crystallised size. Degradation kinetics and various parameters that affect the decolourisation process such as the concentration of the catalyst, the concentration of the dye and pH were investigated. The effect of the addition of humic acid and inorganic ions was also examined, while the contribution of various reactive species was indirectly evaluated through the addition of various scavengers. Mineralisation studies of the selected compound were also conducted.

## Materials and methods

### Materials

Reactive Red 195 was chosen as a model compound, due to its extensive use in the textile, paper and ink industries. It was supplied by Chromatourgia Tripoleos S.A., a dye manufacturer of Greece and used without further purification. Deionised water was used throughout the study. All dye solutions were daily prepared by dissolving a predefined quantity of the dye in deionised water and protected from light. Adjustment of pH was performed using 1 M sulfuric acid and 1 M sodium hydroxide supplied by Panreac Química S.A. (Barcelona, Spain). Soluble salts (NaCl, NaNO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supplied by Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, Czech Republic) were used to study the effect of the chloride, nitrate and sulphate ions on the photocatalysis. Humic acid supplied by Fluka Chemie was used to study the effect of dissolved and/or suspended organic matter. All other chemicals used for the experiments were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Titanium dioxide catalysts were obtained from a company Precheza a.s. in the Czech Republic and used without further purification. Catalyst PK-10 is a mixture of crystalline titanium dioxide and amorphous hydrated titanium dioxide with Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area of 250–300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The other catalyst PK-180 is a pure anatase crystal structure of crystalline titanium dioxide with BET specific surface area of 10–13 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The AEROXIDE TiO<sub>2</sub>-P25

(BET specific surface area=50±15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 80 % anatase, 20 % rutile and average primary particle size=21 nm) used as a reference photocatalyst was a gift from the Degussa-Evonik Corporation.

### Characterisation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles

X-ray powder diffraction (XRD) patterns of TiO<sub>2</sub> nanoparticles (NPs) were measured on PANalytical X'Pert PRO diffractometer in Bragg–Brentano geometry, equipped with a Co K<sub>α</sub> radiation source (λ=0.179 nm) at 40 kV/30 mA, X'Celerator detector, programmable divergent and anti-scatter slits. The powder samples of TiO<sub>2</sub> were scanned in a continuous mode (resolution of 0.017° 2θ, scan speed of 0.008° 2θ/s and 2θ range from 20 to 105°) under ambient conditions. The commercially available standards SRM640 (Si) and SRM66 (LaB<sub>6</sub>) from NIST were used for the evaluation of line positions and instrumental line broadening, respectively. The acquired patterns were processed using X'Pert HighScore Plus software (PANalytical, The Netherlands), in a combination with PDF-4 and ICSD databases. Transmission electron microscopy (TEM) was applied to observe the morphology of the catalysts using a JEM 2010 (JEOL Ltd., Japan) microscope operated at 160 kV (LaB<sub>6</sub> cathode). For the TEM measurements, a drop of the colloidal dispersion of TiO<sub>2</sub> NPs was deposited on copper grids coated with a carbon layer and dried in vacuum.

The XRD patterns of used TiO<sub>2</sub> catalysts (PK-10 and PK-180) are shown in Fig. 1. Calculated mean X-ray coherence lengths for PK-10 and PK-180 catalysts are 7 and 114 nm, respectively. Furthermore, the XRD measurements confirmed the crystallinity information obtained from the company. Based on the XRD data, the composition of PK-10 catalyst is a 60 % mixture of crystalline TiO<sub>2</sub> and 40 % amorphous hydrated titanium dioxide. The morphology of the catalysts PK-10 and PK-180 can be seen in TEM pictures (Fig. 2). Both catalysts are of a spherical shape with a particle size in agreement with the XRD and company data. The PZC of the PK-10 catalyst is 4.8.

### Photocatalytic treatment

All experiments were performed in a borosilicate reaction vessel equipped with a 9W UV-A lamp. The spectral response of the source lamp (Radium Ralutec 9W/78) ranged between 340 and 400 nm, according to the manufacturer, with a maximum at 366 nm. RR195 powder was dissolved in deionised water prior to every experiment. The concentrations of the dye and catalyst were set to 0.05 and 0.4 g L<sup>-1</sup>, respectively, for every experiment unless otherwise stated. Prior to the photocatalytic experiments, the catalysts were magnetically stirred in the dark for 30 min in RR195 solution to attain the equilibrium absorption on the catalyst's surface. The reaction vessel

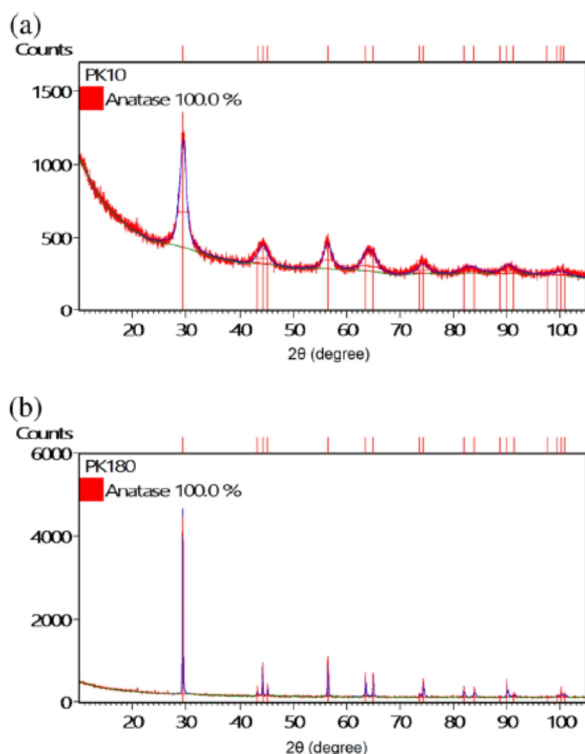


Fig. 1 X-ray diffractograms of the industrially produced TiO<sub>2</sub> catalysts: a PK-10 and b PK-180

was maintained at constant temperature at 25±1 °C using water circuit. The suspension samples were withdrawn from the reactor, at specific time intervals, and the catalysts were separated from the suspensions by centrifugation and filtration through 0.45-µm cellulose membranes (MF-Millipore™ membrane Filters, 13 mm, Bedford, USA).

**Analysis and mineralisation**

The RR195 concentrations were determined by measuring the absorbance of the solution at 542 nm using a UV–Vis spectrophotometer Hitachi U-2000. In order to detect the extent of mineralisation, a Shimadzu VCSH total organic carbon (TOC) analyser was used to measure the loss of total organic carbon.

**Results and discussion**

**Preliminary experiments**

Preliminary experiments were performed in order to evaluate the extent of hydrolysis, photolysis and adsorption on the transformation of RR195 (Fig. 3). Without the catalysts, no degradation took place in the dark after 2 h, suggesting that hydrolysis does not take place in this time period. Likewise,

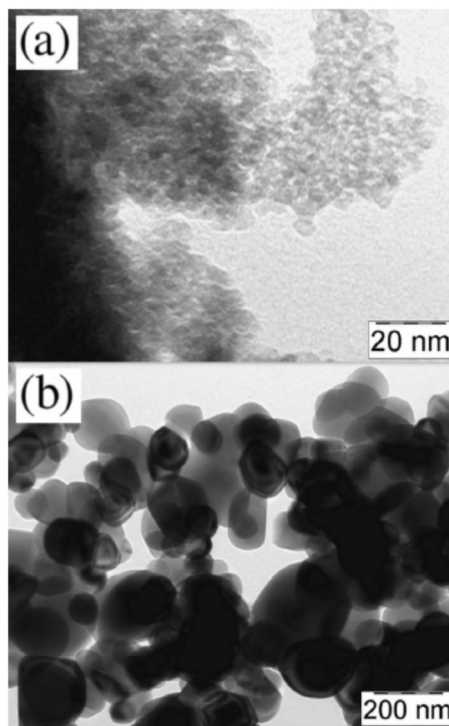


Fig. 2 Transmission electron microscopy (TEM) images of the TiO<sub>2</sub> catalysts: a PK-10 and b PK-180

no significant change in the dye concentration was observed by irradiating the solution without the catalyst present. On the contrary, a rapid decrease in the dye concentration was spotted in the presence of the catalyst PK-10 in the dark, suggesting a strong adsorption on the catalyst’s surface. Forty per cent of dye loss was observed within the first 30 min of contact. The blank experiment was continued until 120 min, but no significant further increase in the dye loss was observed, suggesting that equilibrium is established in 30 min. Very low adsorption

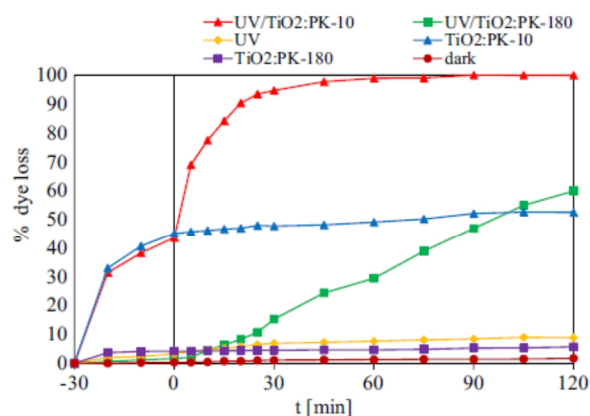


Fig. 3 Comparison of hydrolysis, photolysis and basic photocatalysis of Reactive Red 195 under UV irradiation. [TiO<sub>2</sub>]=0.4 g L<sup>-1</sup>, [RR195]=0.05 g L<sup>-1</sup> at natural pH



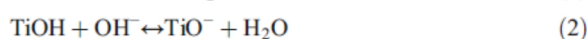
was spotted in the case of PK-180, primarily due to its inherent small surface area. Furthermore, a very fast removal of the dye was spotted during the photocatalytic process compared to the hydrolytic and photolytic processes. Photocatalytic degradation using catalyst PK-10 takes place in 60 min of irradiation, while in the presence of catalyst PK-180, almost 60 % of the dye is lost in the same time period. These preliminary experiments indicate that the photocatalytic process plays an important role in the removal of RR195.

## Adsorption

### *Effect of pH on adsorption process*

Due to the extensive adsorption that was observed on the catalyst's surface (especially on PK-10), a more thorough study on the adsorption of RR195 on both catalysts was conducted. At first, the effect of solution pH on the adsorption process was investigated.

It is already known that pH affects the adsorption of organic molecules on the catalyst's surface since the catalyst's surface ionisation state is related to the pH according to the following reactions:



In general,  $\text{TiO}_2$  is of an amphoteric nature. The pH is thus influencing the adsorption capacity. With the change of pH, there is a change of zeta potential, too (Wang and Ku 2007). When zeta potential equals zero, the pH of this state is called the isoelectric point (IEP) (Suttiponpamit et al. 2011). It is possible to use the isoelectric point as a standard for surface charge assessment. In an acidic environment,  $\text{TiO}_2$  is positively charged, and in an alkaline environment, it is charged negatively (Belessi et al. 2009). Other roles of pH solution affect mostly the photodegradation process itself and are discussed further below. Moreover, not only is the pH affecting the catalyst but also the degraded dye and some degradation products too, thus influencing the dye adsorption on the catalyst (Konstantinou and Albanis 2004).

The adsorption of RR195 was studied in a suspension of  $0.4 \text{ g L}^{-1}$  for PK-10 and PK-180 and  $0.05 \text{ g L}^{-1}$  of RR195 at five different pH values ranging from 3 to 10 (3, 4, 6.5, 9 and 10). The adsorption yields were calculated at specific intervals throughout a 4-h experiment. The pH of an aqueous solution of RR195 was adjusted using either 1 M sulfuric acid or 1 M sodium hydroxide in order to reach the desired pH value. After the pH adjustment, the catalyst was added. However, most of the adsorption on the studied catalysts PK-10 and PK-180 underwent in the first 10–20 min. After 30 min, a negligible change of the dye concentration is observed, so the adsorption equilibrium for RR195 was set at 30 min (see Fig. 3). Figure 4

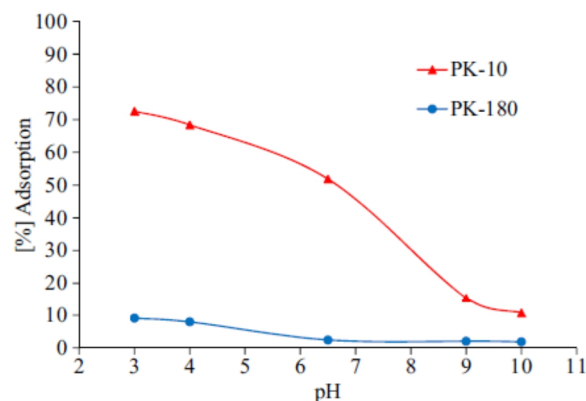


Fig. 4 Effect of initial pH on the adsorption yield of RR195.  $[\text{TiO}_2]=0.4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{RR195}]=0.05 \text{ g L}^{-1}$ , contact time=30 min

shows the effect of initial pH on the adsorption yield of the dye RR195 (%) on the catalysts PK-10 and PK-180 at  $25^\circ\text{C}$  after 30 min contact time. The adsorption is favoured rather at low pH since Reactive Red 195 is an anionic reactive dye and has a sulphonate group (Sleiman et al. 2007). Consequently, the adsorption capacity at low pH values increases since the interaction between the  $\text{TiO}_2$  positively charged surface and the anionic dye is favoured. The electrostatic interaction between the catalysts surface and the dye molecules gets stronger as lower pH values are used and maximum adsorption capacity is observed at  $\text{pH}=3$ . Clearly visible in the results, the adsorbed amount of RR195 increases (from 10 to 70 % adsorption) as the pH decreases (from 10 to 3) for catalyst PK-10. Although less evident, the same tendency can be observed for catalyst PK-180 (from no adsorption to almost 10 %).

The adsorption yields for pH values 3, 4, 6.5, 9 and 10 are 73, 68, 52, 15 and 11 %, respectively, for the catalyst PK-10. For the catalyst PK-180, the adsorption yields for pH values 3, 4, 6.5, 9, and 10 are 9, 8, 2, 2 and 2 %, respectively. Compared to PK-180 catalyst, the PK-10 catalyst has much larger specific surface area and hence higher capacity for adsorption to take place. Furthermore, the results obtained do not differ from what Belessi et al. (2009) and Aguedach et al. (2005) reported studying the adsorption of RR195 and other reactive dyes on different  $\text{TiO}_2$  catalysts. From the theoretical point of view, the pH influence of the catalyst's surface ionisation state and the ionised molecule of the dye explains the heavy adsorption of RR195 on the  $\text{TiO}_2$  surface at pH 3 (Konstantinou and Albanis 2004).

### *Effect of ions on adsorption process*

The effect of the presence of several ions on the adsorption of RR195 has been examined following a procedure of simultaneous additions (RR195 and the appropriate salt) at time zero of the adsorption (Guillard et al. 2005) onto the  $\text{TiO}_2$  surface. The concentration of the tested ions varied (200, 500 and

1000 mg L<sup>-1</sup>), while the remaining variables (pH=3; C<sub>dye</sub>=0.05 g L<sup>-1</sup>; C<sub>catalyst</sub>=0.4 g L<sup>-1</sup>) were kept constant.

Figure 5 shows the effect of chloride ions on the dye adsorption. The quantity of RR195 adsorbed (%) has been plotted as a function of time. Obviously, for both catalysts, the equilibrium was reached in 30 min. Consequently, in Fig. 6, the effect of the addition of chloride, nitrate and sulphate ions on the adsorption of RR195 on the catalysts' surface after 30 min of contact time is depicted. For PK-10, it is obvious that the effect of chloride and nitrate ions is negligible or very small, while on the contrary, increase in the concentration of sulphate ions causes a 77 % reduction on the adsorption of the dye (from 71 to 16 %, at 1000 ppm of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). For PK-180, all ions cause a decrease in the adsorption of the selected dye, though small percentages of adsorption were observed in the first place. This observed inhibition by the anions can be interpreted by the competitive adsorption of anions with RR195 on the surface of TiO<sub>2</sub>, since at pH=3, adsorption is dominated by electrostatic attraction, and consequently, the binding of multivalent anions with the photocatalyst is strong (Aguedach et al. 2008; Xu et al. 2011). The observed inhibition is more obvious for PK-10 since this catalyst has a larger surface area and adsorption of the selected compound is stronger due to more available sites.

**Heterogenous photocatalysis**

*Photocatalytic degradation of RR195 in water*

In consistency with the adsorption, the photocatalytic degradation of RR195 was studied in a suspension of 0.4 g L<sup>-1</sup> for PK-10 and PK-180 and 0.05 g L<sup>-1</sup> of RR195 with pH adjusted to 3 (based on the results obtained from the adsorption study). The photocatalytic degradation of RR195 by TiO<sub>2</sub> (PK-10 or PK-180)/UV is shown in Fig. 7. The photocatalytic

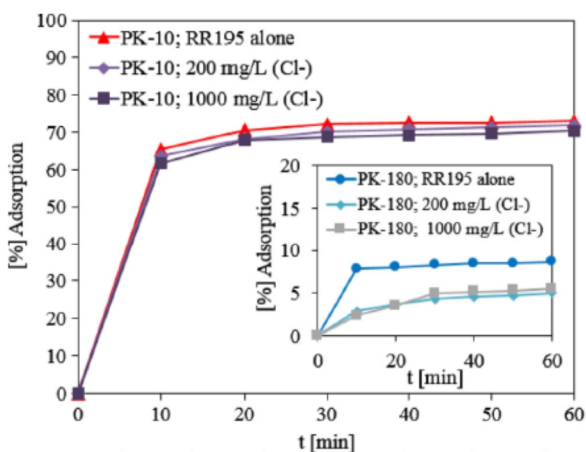


Fig. 5 Effect of chloride ions on the adsorption of RR195 on PK-10 and (inner graph) PK-180. [TiO<sub>2</sub>]=0.4 g L<sup>-1</sup>, [RR195]=0.05 g L<sup>-1</sup>

degradation of RR195 in the presence of TiO<sub>2</sub> P-25 was also conducted for comparison (Fig. 7). The effectiveness of the studied catalysts PK-10 and PK-180 was compared to the effectiveness of TiO<sub>2</sub> P-25. The decrease in λ<sub>max</sub> absorption band of the dye RR195 indicates chromophore breakdown in 30 and 90 min in the presence of catalyst PK-10 and PK-180, respectively. In the presence of the reference catalyst P-25, the chromophore breakdown takes place in 60 min for the same experimental conditions.

The TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of many organic substances follows first-order kinetics (Konstantinou and Albanis 2004; El Saliby et al. 2013). The simplified kinetic model for low concentrations of the dye can be described by Eq. (3),

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \tag{3}$$

where *k* is the apparent rate constant. The half-lives can be calculated by the equation:

$$t_{1/2} = \ln(2)/k \tag{4}$$

In order to evaluate the kinetics of the dye discoloration in the presence of the two catalysts, the logarithm of the ratio of the initial concentration of the dye to a concentration at a given time vs time was plotted. The linear regression appears to fit well (Table 1), and consequently, RR195 oxidation follows first-order kinetic law. The rate constants were calculated by the slope of the line obtained.

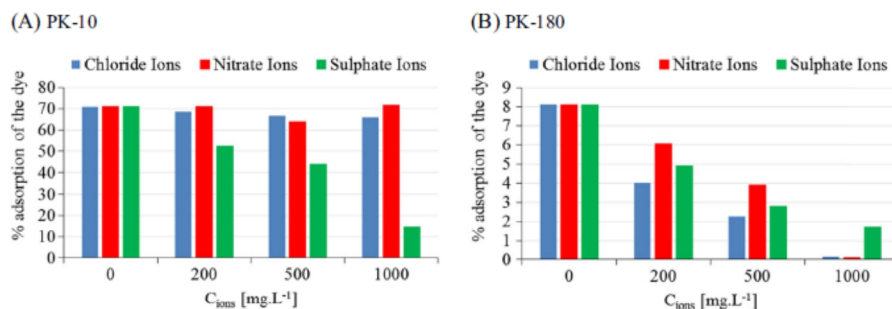
*Effect of pH*

The influence of pH solution affects the dye adsorption as well as the photocatalytic dye degradation (Akpan and Hameed 2009; Garcia-Segura et al. 2013). Beside the pH affecting the catalyst's surface ionisation state, another pH effect on the dye photodegradation is the formation of hydroxyl radicals by the reaction between positive holes and hydroxide ions. The idea is that, at low pH, positive holes are the major oxidation species; on the other hand, at pH higher than neutral, hydroxyl radicals are the dominant species (Konstantinou and Albanis 2004; Sleiman et al. 2007). In order to study the effect of pH on the photocatalytic degradation of RR195 in the presence of each titania catalyst, experiments were conducted at different initial pH values. In Fig. 8, the dependence of the photocatalytic rate constant on the initial pH value of the irradiated solution is depicted. Table 2 also summarises the kinetic parameters at different pH values.

The influence of pH on the degradation rate is significant. The degradation rates for both catalysts increase as pH is decreased with optimum value at pH=3. Obviously, since adsorption is also favoured at acidic pH, the dye molecules



**Fig. 6** Effect of the concentration of ions on the adsorption of the dye on the a PK-10 and b PK-180 surface.  $[\text{TiO}_2]=0.4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{RR195}]=0.05 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=3$



are allowed to reach the active sites on the surface of the catalyst more easily, thus enhancing the photocatalytic degradation.

*Effect of catalyst's loading*

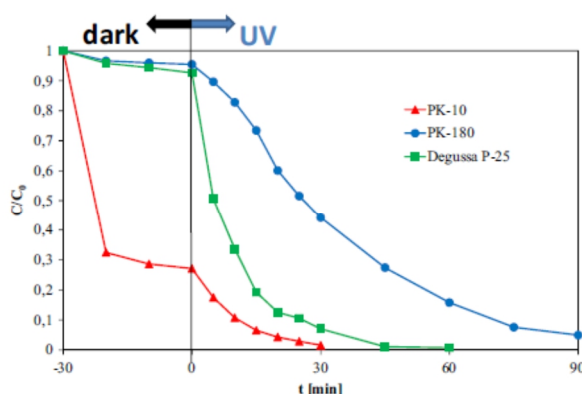
In order to study the effect of the catalyst's loading on the photodegradation of RR195, experiments were conducted employing different concentrations of  $\text{TiO}_2$  (PK-10 and PK-180) varying from 0.1 to 1.8  $\text{g L}^{-1}$  (Fig. 9). Initial concentration of the dye was set at 0.05  $\text{g L}^{-1}$ . Obviously, for PK-180, above a certain value, the reaction rate levels off and becomes independent of the concentration the catalyst. This limit corresponds to the optimum of light absorption and depends on many factors like the geometry and the working conditions of the reactor. Above this concentration, the reaction rate cannot increase further since the suspended particles of the catalysts block the UV light passage and increase the light scattering. Moreover, at high concentrations, agglomeration may take place leading to a loss of surface area available (Daneshvar et al. 2003; Percherancier et al. 1995). It can be concluded from Fig. 9 that the optimum value for PK-180 is 0.4  $\text{g L}^{-1}$ . On the other hand, for PK-10, increase in the catalyst's loading leads to a continuous increase of the reaction rate. The observed enhancement of the photocatalytic activity at high

catalyst loading may be attributed to the high number of accessible active sites and the excessive production of  $\text{OH}^\cdot$ . The large accessible specific surface area provides more available active sites for the adsorption of dye molecule, making the photocatalytic process more efficient (Tzikalos et al. 2013).

*Effect of the initial concentration of the dye*

The dependence of the dye degradation efficiency on RR195 concentration was evaluated by varying the dye concentration from 0.05 to 0.2  $\text{g L}^{-1}$ . Other parameters were kept constant with catalysts' concentration at 0.4  $\text{g L}^{-1}$  and pH at 3. In Fig. 10, the dependence of the photocatalytic rate constant on the initial concentration of the dye in the presence of PK-10 and PK-180 is depicted.

Obviously, an increase in the concentration of RR195 leads to a decrease in the photocatalytic rate constant. According to previous studies, the rate of the photocatalytic degradation relates to the amount of hydroxyl radicals formed on the catalyst surface and to the probability of these radicals to react with the dye molecules. Therefore, at high dye concentrations, the generation of  $\cdot\text{OH}$  radicals on the surface of catalyst is reduced since the active sites are occupied by the molecules of the dye. Moreover, a UV screening effect may take place by the dye itself since, at high concentrations, a significant amount of UV may be absorbed by the dye molecules rather than the  $\text{TiO}_2$  particles and that provokes an additional reduction to the formation of the hydroxyl radicals (Konstantinou and Albanis 2004).



**Fig. 7** Photocatalytic degradation of RR195 by studied catalysts compared to Degussa P25.  $[\text{TiO}_2]=0.4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{RR195}]=0.05 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=3$

**Table 1** Calculated rate constants ( $k$ ), linear regression coefficients ( $R^2$ ) and half-life times ( $t_{1/2}$ ) of RR195 photodegradation in the presence of PK-10, PK-180 and Degussa P25

Catalysts	$k$ ( $\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)
PK-10	9.5	0.99	7.5
PK-180	3.5	0.98	22.0
Degussa P25	11.1	0.99	6.3

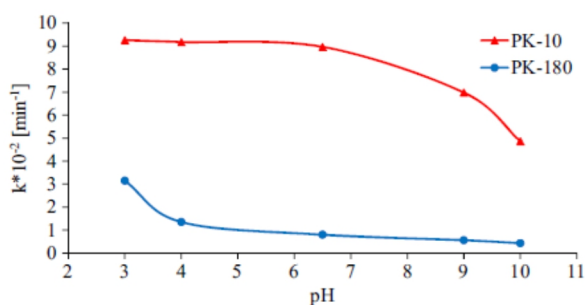


Fig. 8 Effect of initial pH on the apparent rate constants of RR195. [TiO<sub>2</sub>]=0.4 g L<sup>-1</sup>, [RR195]=0.05 g L<sup>-1</sup>

Effect of humic acids on the photocatalytic treatment

In order to study the effect of dissolved and/or suspended organic matter on the photocatalytic degradation of RR195, experiments were also conducted with different concentrations of humic acids (HAs) ranging from 5 to 50 mg L<sup>-1</sup>. In Fig. 11, the dependence of the percentage of the dye loss after 30 and 60 min irradiation time for PK-10 and PK-180, respectively, on the concentration of humic acids is presented. Generally, the percentage of the photocatalytic degradation decreases with the increase in the concentration of humic acids. This reduction is attributed to the occupation of the active sites of the catalyst by humic acids, thus leaving fewer sites available for the target compound. Moreover, humic acids absorb light at 350 nm, which is near the maximum of the irradiation emitted by the lamp that was used, thus preventing photons to reach the surface of the catalysts (Adams and Impellitteri 2009). Finally, humic acids contain many reactive functional groups that could effectively scavenge the holes and the produced hydroxyl radicals by the photo-activated TiO<sub>2</sub> as mentioned previously in the literature (Antonopoulou et al. 2015).

Effect of anions on the photocatalytic treatment

In order to study the effect of common inorganic anions frequently present in industrial waste waters, experiments were

Table 2 Rate constants (k) and linear regression coefficients (R<sup>2</sup>) of RR195 photodegradation in the presence of PK-10 and PK-180 catalysts at different initial pH values

Catalyst PK-10			Catalyst PK-180		
pH value	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	pH value	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
3	0.0926	0.9983	3	0.0315	0.9806
4	0.0918	0.9730	4	0.0135	0.9921
6.5	0.0897	0.9827	6.5	0.0080	0.9902
9	0.0698	0.9386	9	0.0056	0.9812
10	0.0487	0.9851	10	0.0043	0.9924

conducted at different concentrations of Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> for both catalysts. In Fig. 12, the dependence of the photocatalytic rate constant on the concentration of different anions is presented.

Obviously, all anions cause a decrease in the photodegradation rate. For PK-10, the bigger inhibition is observed with sulphate ions, while for PK-180, with chloride ions. In most cases, an increase in the concentration of the anions causes a larger decrease in the reaction rate. These species are likely to retard the oxidation rate either by blocking the active sites of the catalyst or by a simple competition for the photo-oxidising species (Abdullah et al. 1990).

Consequently, inhibition effects of anions can be explained as reaction of positive holes and hydroxyl radical with anions, which behave as h<sup>+</sup> and <sup>•</sup>OH scavengers (Eqs. (5), (6), (7), (8), (9), and (10)) resulting in a prolonged colour removal (Konstantinou and Albanis 2004). This inhibitive effect has proved to be favoured in acidic pH especially for Cl<sup>-</sup> (Guillard et al. 2005; Galenda et al. 2014).



Although new formed radicals are also reactive, they are not considered so reactive as the produced h<sup>+</sup> and OH<sup>•</sup> (Kuo and Ho 2001).

Consequently, the effect of the anions to the photocatalytic process is dual, and they will provoke inhibition of the reaction rate depending on the photocatalytic process that takes place. Many previous studies have proved that chloride ions cause stronger inhibition effect on the reaction rate since they act as competent scavengers of the holes and hydroxyl radicals, which is in agreement with the results obtained for PK-180. On the contrary, for PK-10, the photocatalytic process proceeds under strong adsorption, and stronger inhibition is provoked by sulphate ions, which retard the reaction rate by occupying the active sites of the catalyst and thus blocking the molecule of the dye to reach the surface of the catalyst. This is in agreement with the aforementioned in “The effect of pH on adsorption process” section, in which the strong inhibition of the adsorption of the dye by the sulphate ions is demonstrated.

Effect of scavengers

In order to elucidate the role of various reactive species that are generated in the UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic process, different scavengers were employed: in the present study, isopropanol,



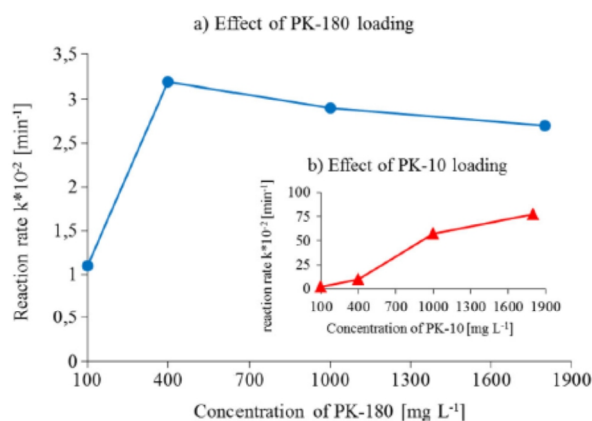


Fig. 9 Effect of catalyst concentration on the apparent rate constants of RR195. [TiO<sub>2</sub>]=0.1–1.8 g L<sup>-1</sup>, [RR195]=0.05 g L<sup>-1</sup>, pH=3

*p*-benzoquinone, iodide and azide ions and were used as hydroxyl radical, superoxide, holes and singlet oxygen inhibitors, respectively. In Table 3, photocatalytic rate constants along with the correlation coefficients and the inhibitory effect of each scavenger are presented. The inhibitory effect ( $\Delta k$ ) was evaluated by the per cent of reduction of the kinetic constants.

Obviously, scavengers do not have the same effect on both catalysts indicating that different mechanisms are involved. Firstly, it is obvious that isopropanol, which is a very strong hydroxyl radical scavenger, causes an 81.3 % reduction of the rate constant in the presence of PK-180 but only a 31.6 % reduction for PK-10. Isopropanol is a well-known hydroxyl radical quencher and has been widely used to discriminate the direct oxidation of substrates by hydroxyl radicals. The strong inhibition for PK-180 proves the significant role of hydroxyl radicals to the photocatalytic oxidation of RR195, but not for PK-10, indicating that these radicals are not the basic reactive species involved in the specific reaction mechanism.

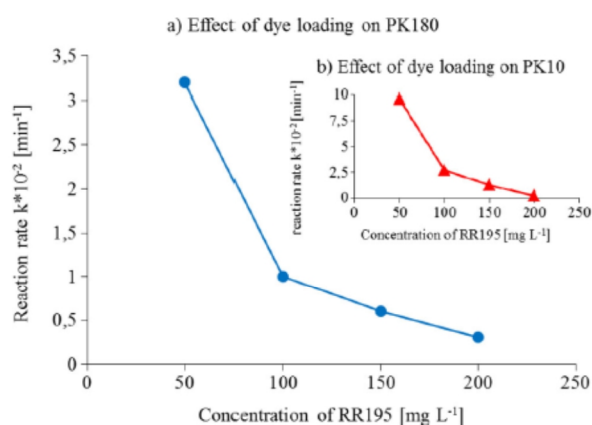


Fig. 10 Dependence of the photocatalytic rate constant on the initial concentration of the dye in the presence of PK-10 and PK-180. [TiO<sub>2</sub>]=0.4 g L<sup>-1</sup>, [RR195]=0.05–0.2 g L<sup>-1</sup>, pH=3. Irradiation time for PK-10: 30, 60, 90 and 120 min and for PK-180: 60, 90, 120 and 180 min depending on the increasing dye concentration

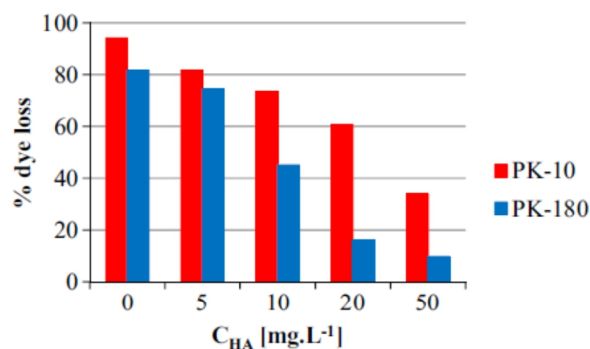


Fig. 11 Dependence of the percent of dye loss on the concentration of HA after 30 and 60 min for PK-10 and PK-180, respectively. [TiO<sub>2</sub>]=0.4 g L<sup>-1</sup>, [RR195]=0.05 g L<sup>-1</sup>, pH=3

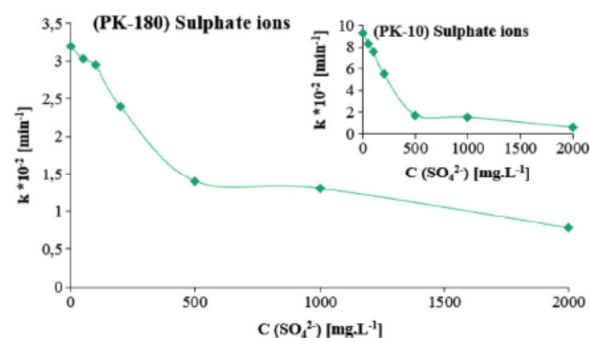
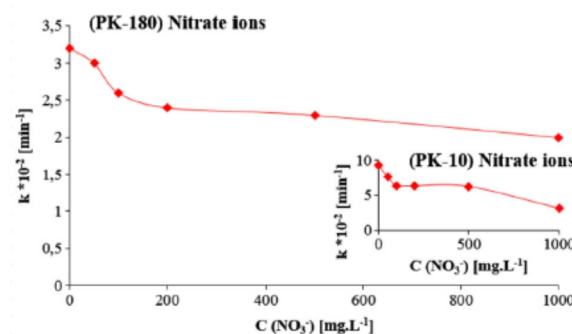
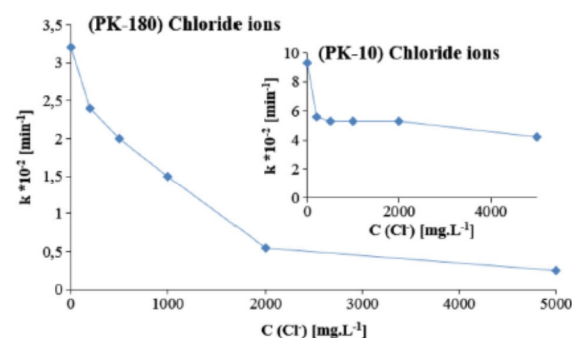


Fig. 12 Dependence of the photocatalytic rate constant on the concentration of different anions in the presence of a PK-10 and b PK-180. [TiO<sub>2</sub>]=0.4 g L<sup>-1</sup>, [RR195]=0.05 g L<sup>-1</sup>, pH=3, irradiation time of 90 min

**Table 3** Kinetic parameters [rate constants, half-lives ( $t_{1/2}$ ), correlation coefficients ( $R^2$ ) and percent inhibition of rate constant ( $\% \Delta k$ ) of RR195 in the presence of isopropanol (1000 mg L<sup>-1</sup>), azide ions (10 mg L<sup>-1</sup>),

iodine ions (100 mg L<sup>-1</sup>) and *p*-benzoquinone (20 mg L<sup>-1</sup>), in TiO<sub>2</sub> suspensions (400 mg L<sup>-1</sup>) in the presence of PK-10 and PK180 ([TiO<sub>2</sub>]=0.4 g L<sup>-1</sup>, [RR195]=0.05 g L<sup>-1</sup>, pH=3)

	PK-10				PK-180			
	$k$ ( $\times 10^{-2}$ min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	$\% \Delta k$	$k$ ( $\times 10^{-2}$ min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	$\% \Delta k$
No scavenger	9.3	7.3	0.99	–	3.2	21.7	0.98	–
Isopropanol	6.5	10.7	0.99	31.6	0.6	115.5	0.99	81.3
<i>p</i> -Benzoquinone	5.3	13.1	0.99	44.2	2.1	33.0	0.96	34.4
NaN <sub>3</sub>	7.6	9.1	0.98	20.0	2.7	25.7	0.99	15.6
KI	1.4	49.5	0.97	85.3	0.8	86.6	0.96	75.0

*p*-Benzoquinone is used as superoxide anion scavenger, and it provokes a moderate inhibition in both cases. The observed inhibition indicates the participation of this reactive anion, which is able to directly oxidise the dye molecule. Low contribution of singlet oxygen is observed for both catalysts since the addition of azide ions caused only a small reduction of the rate constant.

Finally, iodide ions were used as hole scavengers. Holes that are produced through the adsorption of energy by the semiconductor can migrate to the surface of the catalyst and react with surface bound H<sub>2</sub>O or OH<sup>-</sup> to produce hydroxyl radicals (adsorbed or free). However, holes have a dual role and can either act indirectly as oxidants by producing OH radicals, or by the direct oxidation of the organic molecule. In our study, a slightly lower inhibition was observed by the addition of iodide ions for PK-180 compared to the inhibition observed in the presence of isopropanol, indicating that holes contribute mainly to the formation of hydroxyl radicals. On the other hand, for PK-10, a very strong inhibition is observed after the addition of the hole-scavenger, leading to a 85.3 % reduction of the rate constant. Consequently, since isopropanol did not affect much the photocatalytic degradation of RR195, we can assume that degradation of the selected dye in the presence of PK-10 proceeds mainly via direct oxidation by the generated holes.

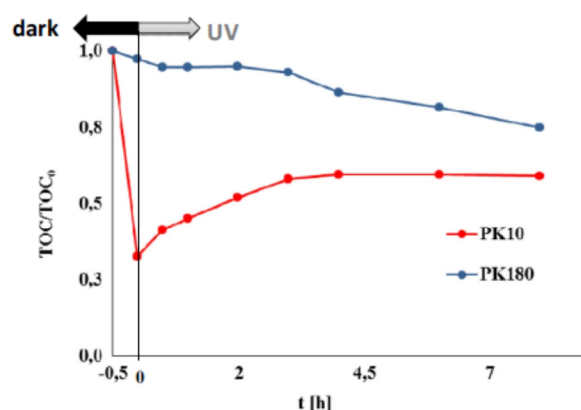
This is in agreement with the abovementioned since RR195 exhibit strong adsorption on the catalyst's surface, and consequently, the generated holes that migrate to the catalyst's surface can directly oxidise the dye molecules. On the contrary, RR195 exhibit negligible adsorbance on PK-180 and the holes on the catalyst's surface oxidise only the adsorbed water molecules or the hydroxyl anions, thus generating hydroxyl radicals that subsequently oxidise the dye molecule.

**TOC removal of the dye RR195**

In order to evaluate the photocatalytic efficiency of the tested catalysts on the mineralisation of RR195, TOC measurements were conducted. In Fig. 13, variation of TOC as a function of irradiation time is presented.

Obviously, for PK-10, a significant decrease in TOC is observed within the first 30 min, in the absence of light, thus confirming the high adsorption of the dye on the catalyst's surface. When irradiation starts, the TOC values seem to increase until 3 h and remain stable for the next 8 h. This increase in the early stage of the photocatalytic process is probably caused by desorption of the initial transformation products of the dye from the surface of the catalyst, which is probably faster than the dye mineralisation process itself. After 3 h of irradiation, TOC reaches a plateau due the formation of refractory transformation products in the solution (e.g. species that contains triazine as a reactive group).

In case of PK-180, adsorption is negligible, and a slow decrease in TOC throughout the irradiation time is observed, reaching a final of 25 % removal after 8 h of reaction time. Based on the declining tendency, the mineralisation of organic carbon would continue if the irradiation time had been prolonged. The above findings are in agreement with previous studies (Tzikalos et al. 2013) in which it was demonstrated that the photocatalytic treatment of RR195 in the presence of Degussa or other titania catalysts did not achieve higher reduction of TOC than 30 % in 7 h of irradiation. Obviously,



**Fig. 13** Variation of TOC measurement as a function of irradiation time in the presence of the two studied catalysts (PK-10 and PK-180). [TiO<sub>2</sub>]=0.4 g L<sup>-1</sup>, [RR195]=0.05 g L<sup>-1</sup>, pH=3



although decolourisation proceeds rapidly, TOC is not reduced proportionally, as the large dye molecule is decomposed to lower molecular weight compounds that still contribute to the TOC of the solution. Consequently, these photocatalysts are not able to oxidise further the formed by-products. The recalcitrant intermediates are probably the triazine intermediates since the specific dye molecule contains a triazine ring. According to previous studies (Konstantinou and Albanis 2004), dyes that contain triazine as a reactive group had a slow rate of decolourisation as compared to other reactive dyes and cannot be mineralised completely due to the high stability of the triazine nucleus.

## Conclusions

The photocatalytic degradation of the anionic dye Reactive Red 195 has been studied in the presence of the industrially produced TiO<sub>2</sub> catalysts. Both catalysts appeared to be effective in the removal of the studied compound, and the reaction rate followed first-order kinetics. As compared to PK-180, PK-10 exhibited superior adsorption ability and photocatalytic activity. It was found that the amount of adsorbed dye over PK-10 surface was critical to the photodegradation efficiency of RR195, and adsorption was further controlled by solution pH and co-existing ions. Most of the results obtained are in agreement with the catalysts' properties. The adsorption capacity of RR195 on PK-10 reaches 70 % in the acidic environment; for PK-180, the adsorption capacity is below 10 %; PK-10 has smaller particle size than PK-180, thus bigger specific surface area. For both catalysts, acidic pH proved to be beneficial.

Various parameters like pH, catalyst loading, and the initial concentration of the dye influence the photocatalytic removal rate. The presence of natural occurring substances like humic acids and anions like Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> inhibit the photodegradation of the selected compound. Consequently, inhibition by sulphate ions is stronger for PK-10 since the anions block the active sites on the catalyst's surface and inhibit the adsorption of the dye molecules. Moreover, the involvement of reactive species is different between the two catalysts indicating that oxidation of the organic compound proceeds via direct oxidation by the holes for PK-10, while for PK-180, hydroxyl radicals are mainly responsible for the observed degradation. Complete mineralisation was not achieved for both catalysts even after of 8 h of irradiation.

**Acknowledgements** The authors gratefully acknowledge the support by the project ChemPharmNet CZ.1.07/2.4.00/31.0130 coming from European Social Fund and project LO1305 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic. The authors thank Josef Kašlík from the Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc for XRD measurements.

## References

- Abdullah M, Low GKC, Matthews RW (1990) Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *J Phys Chem* 94:6820–6825
- Adams WA, Impellitteri CA (2009) The photocatalysis of N, N-diethyl-m-toluamide (DEET) using dispersions of Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> particles. *J Photochem Photobiol A Chem* 202:28–32
- Aguedach A, Brosillon S, Morvan J, Lhadi EK (2005) Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Appl Catal B Environ* 57:55–62
- Aguedach A, Brosillon S, Morvan J, Lhadi EK (2008) Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO<sub>2</sub> coated on non woven paper with SiO<sub>2</sub> as a binder. *J Hazard Mater* 150:250–256
- Akpan UG, Hameed BH (2009) Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: a review. *J Hazard Mater* 170:520–529
- Antonopoulou M, Skoutelis CG, Daikopoulos C, Deligiannakis Y, Konstantinou IK (2015) Probing the photolytic–photocatalytic degradation mechanism of DEET in the presence of natural or synthetic humic macromolecules using molecular-scavenging techniques and EPR spectroscopy. *J Environ Chem Eng*. doi:10.1016/j.jece.2015.02.020
- Belessi V, Romanos G, Boukos N, Lambropoulou D, Trapalis C (2009) Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J Hazard Mater* 170:836–844
- Chan SHS, Yeong Wu T, Juan JC, The CY (2011) Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *J Chem Technol Biotechnol* 86:1130–1158
- Chong MN, Jin B, Chow CW, Saint C (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res* 44:2997–3027
- Daneshvar N, Salari D, Khataee AR (2003) Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water—investigation of the effect of operational parameters. *J Photochem Photobiol A Chem* 157:111–116
- El Saliby I, Erdei L, Kim JH, Shon HK (2013) Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue over hydrogen-titanate nanofibres produced by a peroxide method. *Water Res* 47:4115–4125
- Galenda A, Crociani L, El Habra N, Favaro M, Natile MM, Rossetto G (2014) Effect of reaction conditions on methyl red degradation mediated by boron and nitrogen doped TiO<sub>2</sub>. *Appl Surf Sci* 314:919–930
- García-Segura S, Dosta S, Guilemany JM, Brillas E (2013) Solar photoelectrocatalytic degradation of acid orange 7 azo dye using a highly stable TiO<sub>2</sub> photoanode synthesized by atmospheric plasma spray. *Appl Catal B Environ* 132–133:142–150
- Guillard C, Lachheb H, Houas A, Ksibi M, Elaloui E, Herrmann JM (2003) Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>. *J Photochem Photobiol A* 158:27–36
- Guillard C, Puzenat E, Lachheb H, Houas A, Herrmann JM (2005) Why inorganic salts decrease the TiO<sub>2</sub> photocatalytic efficiency. *Int J Photoenergy* 7:1–9
- Herrmann J (1999) Heterogenous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today* 53:115–129
- Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann JM (2001) Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl Catal B Environ* 31:145–157

- Konstantinou IK, Albanis TA (2004) TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Appl Catal B Environ* 49:1–14
- Kuo WS, Ho PH (2001) Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. *Chemosphere* 45:77–83
- Pearce CI, Lloyd JR, Guthrie JT (2003) The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments* 58:179–196
- Percherancier JP, Chapelon R, Pouyet B (1995) Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide. *J Photochem Photobiol A Chem* 87:261–266
- Sandhya S (2010) Biodegradation of azo dyes. In: Erkurt HA (ed) *The handbook of environmental chemistry*, volume 9. Springer, Berlin, pp 39–57
- Sleiman M, Vidozo D, Ferronato C, Chovelon JM (2007) Photocatalytic degradation of azo dye metanil yellow: optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Appl Catal B Environ* 77:1–11
- Subash B, Krishnakumar B, Velmurugan R, Swaminathan M (2012) Photodegradation of an azo dye with reusable SrF<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> under UV light and influence of operational parameters. *Sep Purif Technol* 101:98–106
- Suttioponparnit K, Jiang J, Sahu M, Suvachittanont S, Charinpanitkul T, Biswas P (2011) Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties. *Nanoscale Res Lett* 6:27
- Tzikalos T, Belessi V, Lambropoulou D (2013) Photocatalytic degradation of Reactive Red 195 using anatase/brookite TiO<sub>2</sub> mesoporous nanoparticles: optimization using response surface methodology (RSM) and kinetics studies. *Environ Sci Pollut Res* 20:2305–2320
- Wang WY, Ku Y (2007) Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO<sub>2</sub> and Nafion-coated TiO<sub>2</sub>. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 302:261–268
- Xu S, Ng J, Zhang X, Bai H, Sun D (2011) Adsorption and photocatalytic degradation of acid orange 7 over hydrothermally synthesized mesoporous TiO<sub>2</sub> nanotube. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 379:169–175
- Zaharia C, Suteu D (2012) Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents—a critical overview. In: Puzyn T, Mostrag-Szlichtyng A (eds) *Organic pollutants ten years after the stockholm convention—environmental and analytical update*. InTech, Rijeka, pp 55–86