



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Navýšení antialgálních vlastností geopolymerních materiálů

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály
Autor práce: **Kristýna Zahradníčková**
Vedoucí práce: Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

The enhancement of antialgal properties of geopolymers

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials

Author: **Kristýna Zahradníčková**
Supervisor: Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kristýna Zahradníčková**
Osobní číslo: **M16000120**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Navýšení antialgálních vlastností geopolymerních materiálů**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte rešerši na téma geopolymery, fotokatalýza, antimykotické a antialgální vlastnosti, depozice tenkých vrstev, hodnocení antimikrobiálních a fotokatalytických vlastností.
2. Připravte testovací vzorky pro hodnocení antialgálních vlastností.
3. Realizujte a vyhodnoťte testy antialgální efektivity.
4. Zpracujte zprávu.




Rozsah grafických prací: -
Rozsah pracovní zprávy: 30-50
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

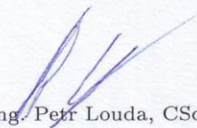
Seznam odborné literatury:

- [1]OHTANI, B. Photocatalysis A to Z?What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2010, 11(4), 157-178
- [2]DAVIDOVITS, J.: Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37, 1991. pp. 1633-1659
- [3]YOUSEFIAN, M., et al.: The efect of nanoparticle ZnO on environment and different organisms. *International Journal of plant, animal and environmental sciences*, vol. 2,issue 3, 2012, pp. 95-102
- [4]PENDASHTTE, H., et al.: Toxicity of zinc oxide nanoparticles to *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus* Algae Species. *World journal ofFish and marine sciences* 5 (5), 2013, pp. 563-570

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.
Konzultant bakalářské práce: Ing. Michaela Jakubičková
Datum zadání bakalářské práce: 13. října 2018
Termín odevzdání bakalářské práce: 30. dubna 2019


prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan




prof. Ing. Petr Louda, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 13. října 2018

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

29. 4. 2019

Kristýna Zahradníčková

Poděkování

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce panu Ing. Pavlu Kejzlarovi, PhD. za jeho pomoc se zpracováním jak teoretické tak experimentální části bakalářské práce. Dále mé velké díky patří mé konzultantce Ing. Michaelae Jakubičkové za pomoc v laboratořích. Děkuji dále panu Ing. Vladimíru Kovačičovi za pomoc při výrobě geopolymerů a za cenné informace o geopolymerech. Stejně tak děkuji i panu Ing. Lukáši Voleskému rovněž za informace o geopolymerech. V neposlední řadě děkuji svému příteli, Michalu Paličovi, za podporu a povzbuzování, které mi při psaní bakalářské práce dodával a mé rodině, která mě při studiích podporovala. Poslední díky patří všem mým přátelům, kteří mě povzbuzují.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá antialgální (proti řasám) aktivitou oxidu titaničitého pomocí fotokatalytického účinku, který se projevoval při vystavení UV záření. Testy byly prováděny také v temnotě, aby se ukázala i samotná antialgální aktivita oxidu titaničitého. Jako testovací vzorky sloužily draselné geopolymery, které byly natřeny nátěrem obsahující nanočástice oxidu titaničitého. Pro testy byla kultivována řasa *Chlorella vulgaris*, na níž byl antialgální efekt testován. Kromě čistého oxidu titaničitého byly testovány i nátěry s příměsí nanočástic oxidu zinečnatého. V prvním případě se jednalo o koncentraci 1 % ZnO a v druhém o 2 % ZnO. Antialgální účinek na UV záření byl při testech prokázán a to s velmi vysokou inhibicí růstu řas. Ve tmě oxid titaničitý ani s příměsemi neprojevoval příliš vysoký antialgální efekt.

Klíčová slova: antialgální aktivita, tenké vrstvy, fotokatalýza, oxid titaničitý, oxid zinečnatý

Abstract

The bachelor thesis deals with the antialgal activity of titanium dioxide with photocatalytic effect, which is manifested when exposed to UV radiation. Tests were also carried out in the dark to show the antialgal activity of titanium dioxide. As the test samples potassium geopolymers were used, which were coated with paint containing nanoparticles of titanium dioxide. For the tests the algae *Chlorella vulgaris* was cultivated, on which antialgal effect was tested. Another series of tests were performed with pure titanium dioxide containing nanoparticles of zinc oxide. In the first case, it was a concentration of 1 % ZnO and in the second 2 % ZnO. Antialgal effect on UV radiation was demonstrated in tests with very high algal growth inhibition. In the dark the titanium dioxide with or without ZnO nanoparticles didn't show high antialgal effect.

Keywords: antialgal activity, thin layers, photocatalysis, titanium dioxide, zinc oxide

OBSAH

1. Úvod	11
2. Teoretická část	12
2.1. Geopolymery	12
2.1.1. Příprava geopolimerů	13
2.1.2. Struktura geopolimerů	14
2.1.3. Vlastnosti geopolimerů	16
2.2. Tenké vrstvy	16
2.2.1. Příprava tenkých vrstev	16
2.3. Mikroorganismy v okolí a jejich hubení	21
2.3.1. Antibakteriální přípravky	21
2.3.2. Antimykotické přípravky	22
2.3.3. Antialgální přípravky	22
2.4. Fotokatalýza	25
2.4.1. Princip fotokatalýzy	25
2.4.2. Mechanismus fotokatalýzy	26
2.4.3. Využití fotokatalýzy	26
2.5. Oxid titaničitý	27
2.5.1. Rutil	27
2.5.2. Anatas	28
2.5.3. Brookit	29
2.7. Další fotokatalyticky aktivní látky	30
3. Experimentální část	31
3.1. Příprava testovacích vzorků	31

3.2.	Nanášení tenkých vrstev	33
3.3.	Kultivace řas.....	33
3.3.1.	Boldovo bazální médium (BBM)	34
3.4.	Přečkování řas	35
4.	Výsledky.....	37
5.	Diskuze	41
6.	Závěr.....	42
7.	Seznam obrázků.....	43
8.	Seznam literatury	45

1. Úvod

Tématem mé bakalářské práce je testování antialgálních vlastností. Budu se zabývat testování fotokatalytické aktivity a jejímu účinku na řasy. Testovacími vzorky pro mě budou geopolymery, což jsou v současné době materiály užitečné zejména v oblastech stavebnictví. Blíže se jim věnuji v teoretické části.

V teoretické části jsou dále popsány depozice neboli nanášení tenkých vrstev, především jaké všechny možnosti můžeme při tvorbě tenkých vrstev využívat. Buď využíváme vakuové metody, nebo kapalně metody a tomu se tedy tato kapitola věnuje podrobněji. Následující podkapitola lehce navazuje na depozice tenkých vrstev, jelikož vrstvy mohou mít různé charaktery a předávat svým podkladům významné vlastnosti. Velkou skupinou těchto vlastností jsou antimikrobiální vlastnosti, kterým se věnuji v další podkapitole teoretické části. Z antimikrobiálních vlastností bakalářská práce seznamuje čtenáře s antibakteriálními, antimykotickými a antialgálními vlastnostmi. Jelikož jsou antialgální vlastnosti významnou částí bakalářské práce je u nich rozepsána také teorie k řasám a to v obecném pojetí až k modelovému organismu, neboli zástupci, využívaného v experimentální části.

Fotokatalýzou, jejíž efekt bude testován, se zabývá další podkapitola, je to z toho důvodu, že fotokatalýza již byla využívána v testování antimikrobiálních vlastností, a proto tématem fotokatalýzy lehce navazují na předchozí podkapitolu. Práce se věnuje mechanismu fotokatalýzy, dále pak efektu a využití v současnosti a ve společnosti. Významnými fotokatalyzátory jsou polovodiče, které mají šířku zakázaného pásu odpovídající energii fotonů viditelného světla případně složky UV záření, které je součástí viditelného světla. Využívanými polovodiči v dnešní době jsou především oxid titaničitý a oxid zinečnatý, ale teoreticky je možné využívat další polovodiče, které uvádím na obrázku 22. Dále se přechází k samotnému experimentu, kdy byly použity geopolymery, na které byl nanášen průmyslově vyráběný BALCLEAN a na modelovém organismu *Chlorella vulgaris* byla testována antialgální aktivita tohoto průmyslově vyráběného nátěru.

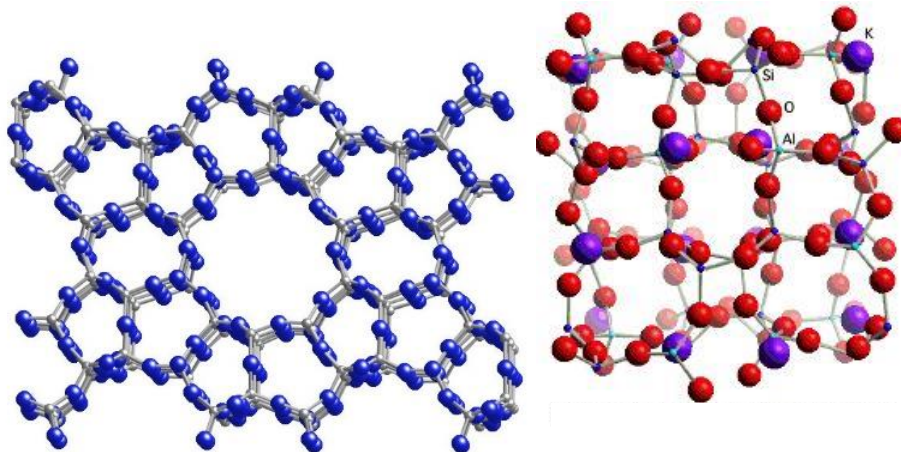
2. Teoretická část

V teoretické části nejprve popisují geopolymery. Jejich obecnou charakteristiku, strukturu a také vlastnosti. Dále je popsáno, jakým způsobem lze připravovat tenké vrstvy. Poté se v bakalářské práci věnují mikroorganismům a prostředkům k jejich hubení a podrobněji se zabývám antialgálními přípravky a popisují blíže řasy, k jejichž hubení jsou tyto přípravky určeny. Dále se zabývám fotokatalýzou, jejím mechanismem a využitím v dnešní společnosti a nakonec látkami, polovodiči, které jsou pro fotokatalýzu vhodné.

2.1. Geopolymery

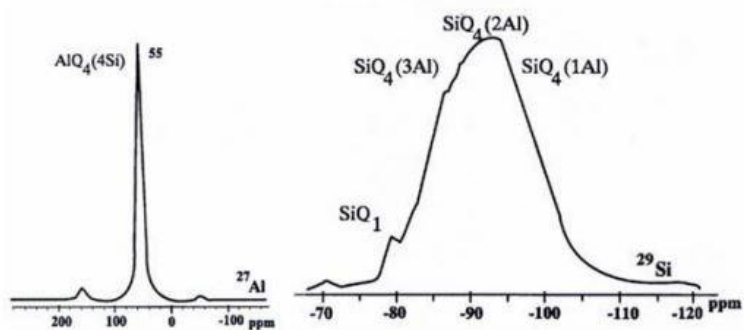
Termín „geopolymer“ zavedl francouzský chemik, profesor Joseph Davidovits a to v roce 1978. Nazval a popsal alkalicky aktivované hlinitokřemičitanové nebo také aluminosilikátové materiály, které mají složení typu polysialát a jeho varianty, které jsou využívány při obecném popisu geopolymerních pojiv. [1]

Geopolymery řadíme do skupiny minerálních neboli anorganických pojiv. Blíže jsou příbuzné zeolitům, což jsou přírodní hlinitokřemičitany. Struktury se skládají ze sítě Si-O-Al, což jsou vazby, jež jsou přítomné též v zeolitech. Geopolymery se však od zeolitů liší tím, že mají amorfní, případně málo krystalický charakter, zatímco zeolity jsou krystalické. Rozdíl ve struktuře popisuje obrázek 1. [1]



Obrázek 1: Porovnání struktury zeolitu a draselného geopolimeru [1]

Geopolymery jsou uměle vyrobené anorganické polymerní materiály. Vyrábějí se uměle reakcí hlinito-křemičitých materiálů v zásaditém prostředí. Reakce probíhá za normální teploty a tlaku a nazývá se geopolymerací. Davidovits také zavedl poměrně striktní definici, co lze označit za geopolymer a co pouze za alkalicky aktivovanou látku. Za geopolymer podle Davidovitse může být označen pouze materiál, jenž obsahuje hliník s koordinačním číslem 4 a na NMR neboli nukleární magnetické rezonanci by měl tento hliník mít ve spektru pík v hodnotě 55 ppm, kdy ppm je jednotka značící jednu miliontinu v celku. Tato definice je lépe zobrazena na obrázku 2. V případě, že tato definice není splněna, měly by se látky nazývat alkalicky aktivované látky, nikoli geopolymery. [1]



Obrázek 2 : Al a Si NMR spektra podle Davidovitse [1]

V případě, že se nedržíme této striktní definice, jsou geopolymery rozsáhlou skupinou anorganických pojiv a mají ekologický a energetický potenciál. [1]

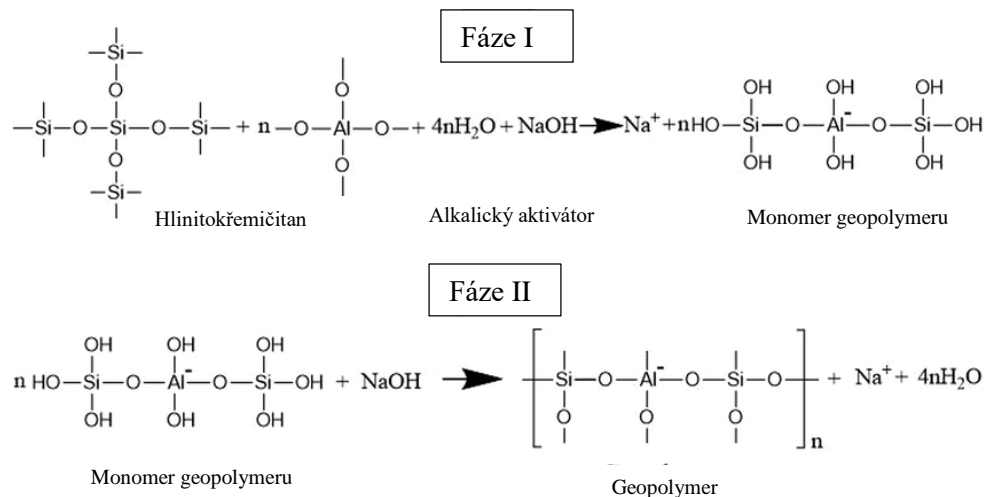
2.1.1. Příprava geopolymerů

Přípravným procesem je tzv. geopolymerace. Jde o reakci hlinitokřemičitanu s alkalickým (zásaditým) roztokem, který musí mít velké množství OH^- iontů. Alkalický roztok má tak zásaditost vyšší než 12, což v konečném produktu zajišťuje silně zásadité prostředí. [2]

Základem procesu je rozpouštění hlinitokřemičitanového materiálu v alkalickém prostředí. Podstatou je hydrolýza sloučenin, které mají kyslíkové můstky mezi jednotlivými složkami SiO_4^{4-} a AlO_4^{4-} . Rozpuštění aluminosilikátů je rychlé a proto dochází k rychlému přesycení roztoku, který obsahuje monomery $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ a $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$. Monomery mezi sebou kondenzují, dojde k polykondenzaci

a ke vzniku aluminosilikátového gelu a tvorbě aluminosilikátových sloučenin, které jsou závislé na poměru Si:Al. [2]

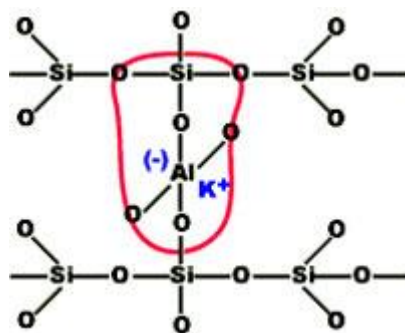
Při geopolymeraci je nutná přítomnost alkalického kovu, který je kladně nabitý a vyrovnává záporný náboj, vytvořený na atomu hliníku. V procesu polykondenzace se vytváří také vedlejší nízkomolekulární produkt. V tomto případě se jedná o vodu. Na obrázku 3 je reakční mechanismus geopolymerace názorněji. [2]



Obrázek 3: Schéma přípravy geopolymeru [3] přeloženo

2.1.2. Struktura geopolymerů

Z hlediska struktury jsou geopolymery látky, které mají 3D strukturu a jsou amorfní až semikrystalické. Tvoří je polymerní řetězec Si-O-Al-O, který je znázorněn na obrázku 4. [2]

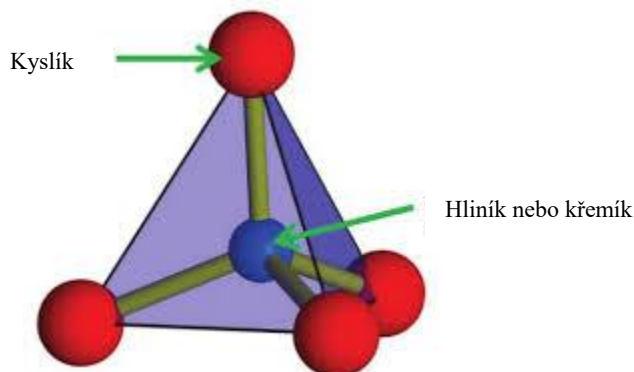


Obrázek 4: Vazba Al-O-Si [4]

Jak bylo zmíněno v předchozí podkapitole, vznikají tyto vazby při kondenzaci v procesu geopolymerace. Tyto polysilikátové řetězce vytvoří 3D strukturu. Struktura

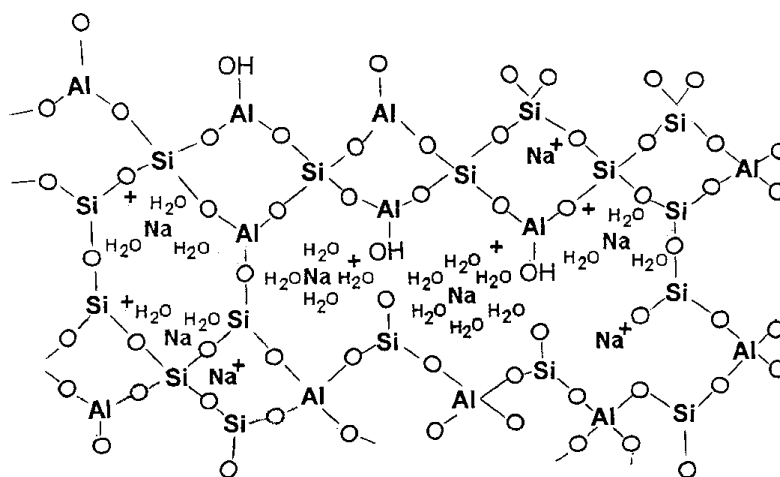
geopolymeru vykazuje tepelnou stabilitu a dobrou mechanickou pevnost a odolnost. Aluminosilikátová síť má empirický vzorec: $(\text{Na}, \text{K})_n\{-\text{SiO}_2-\text{Al-O}\}_n \cdot w \text{H}_2\text{O}$. Ve vzorci n je polymerační stupeň a z počet tetraedrických jednotek a může nabývat hodnot 1, 2 nebo 3. [1]

Trojrozměrná síť je náhodně poskládaná a tetraedry, které se spojují, mají vzorce: SiO_4 a AlO_4 . Schematicky je tetraedr křemíku či hliníku popsán obrázkem 5. [1]



Obrázek 5: Prostorové uspořádání tetraedru SiO_4 nebo AlO_4 [5] přeloženo

Poměr hliníku a křemíku je u geopolymerů v rozsahu 1:1 až 1:4. Kationty, které vyrovnávají záporný náboj tetraedrů AlO_4 , jsou umístěny v mezerách mezi tetraedry spolu s vázanou vodou. Struktura geopolymeru sodného je zobrazena na obrázku 6. [1]



Obrázek 6: Struktura geopolymeru [6]

2.1.3. Vlastnosti geopolymérů

Geopolymery jsou nerozpustné ve vodě. Mají vysokou odolnost proti kyselinám, zásadám, nebo mechanickému poškozování. Jejich vysoká tepelná odolnost se pak může využívat při snaze o zlepšení požárních vlastností. [7]

Vliv na vlastnosti má výběr látky, ze které geopolymery připravujeme. Jako výchozí látky se využívá metakaolin, popílek z černého nebo hnědého uhlí, keramický odpad, nebo cement. [7]

Jejich výhodnými vlastnostmi je již zmíněná odolnost vysokým teplotám. Odolají například i teplotám okolo 1000 °C na rozdíl od betonu, který se rozpadá u teplot okolo 300 °C. Pevnost v tlaku se pak pohybuje okolo 10-60 MPa. Geopolymery mají také vlastnost poměrně nízkou tepelnou vodivost. [7]

Vlastnosti geopolymery lze vylepšovat, ať už se jedná o estetické vylepšení, mechanické, nebo chemické. K vylepšení vlastností lze užít tzv. tenké vrstvy. [7]

2.2. Tenké vrstvy

Slouží k úpravě povrchu vzorku, či plochy. Podklad tenké vrstvy by měl být upravený, tedy vyčištěný od anorganických a organických zbytků. Dále by jeho povrch neměl být příliš členitý. Tenké vrstvy mohou předat povrchu lepší vzhled, mechanickou odolnost, nebo jako v našem případě, pokud nanese fotokatalyticky aktivní látku jako tenkou vrstvu, vykazuje povrch fotokatalytické vlastnosti a tím pádem má samočisticí a antimikrobiální efekt. [8]

2.2.1. Příprava tenkých vrstev

Při přípravě tenkých vrstev lze používat buď vakuové metody, nebo kapalně metody. Do vakuových metod zařazujeme fyzikální metody (physical vapor deposition – PVD), nebo chemické metody (chemical vapor deposition – CVD). Někdy se vedle nich vymezuje také tzv. PECVD, což je chemická vakuová depozice v plazmatu. Z kapalných metod se široce uplatňuje metoda sol-gel, která se může na povrchy nanášet metodami nátěru, spin-coatingu, dip-coatingu případně spray-coatingu. [8]

Vakuové metody

Metody depozice tenkých vrstev, které potřebují mít k dispozici vysoké vakuum. Řadíme sem fyzikální a chemické vakuové metody, zkratkou PVD (fyzikální vakuové depozice) a CVD (chemická vakuové depozice). Vedle nich také plazmaticky aktivované chemické vakuové depozice nebo zkráceně PECVD.

Fyzikální depozice tenkých vrstev (PVD)

Jak už název napovídá, tyto metody přípravy jsou založeny na fyzikálních procesech. Můžeme sem zařadit naprašování, napařování a magnetronové naprašování. Při přípravách se neuvolňují toxiny, a proto jsou fyzikální depozice ekologičtější než chemické. Je nutné mít k dispozici vysoké vakuu, ale při PVD užíváme nižší teploty než u CVD. Celý proces se skládá ze tří kroků. Nejprve dochází k převedení materiálu do plynné fáze. Následně transportujeme páry ke zdroji substrátu a nakonec dochází k vytváření vrstvy na povrchu substrátu. Řadíme sem reaktivní naprašování či napařování. A dále pak magnetronové naprašování, tedy vylepšené reaktivní naprašování. [8]

Reaktivní naprašování

Jde o základní metodu fyzikálních depozic tenkých vrstev. Proces naprašování je uskutečňován v pracovní komoře, ve které je po vyčerpání napuštěný pracovní plyn, nejčastěji jde o argon a zároveň je přivedeno napětí mezi katodu a anodu. Katodu nám představuje terč, který musí být chlazen a ze kterého jsou vyráženy atomy, které poté kondenzují a vytvářejí tenkou vrstvu na anodě, která představuje substrát a ten je celý ponořen v plazmatu. Terč bombardují ionty, jež vznikly v doutnavém výboji plazmatu. Ionty se vytvářejí srážkami mezi elektrony a atomy pracovního plynu a pomocí přivedeného napětí jsou urychleny. Tyto ionty pak vyrážejí atomy z povrchu terče a tyto atomy pak vytvářejí tenkou vrstvu na substrátu. Mimo atomy se z terče emitují, důsledkem iontového bombardování také tzv. sekundární elektrony, které pomáhají udržet výboj. [8]

Reaktivní napařování

Tuto metodu užíváme zpravidla ve vakuu, kde dojde k odpaření materiálu, jenž pak kondenzuje na povrch, který upravujeme, tedy na substrát. Existují různé způsoby, jak

zahájit odpařování materiálu. Můžeme užít elektronový svazek, obloukový výboj, nebo odpařování pomocí laseru. [8]

Magnetronové naprašování

Stejně jako v případě reaktivního naprašování, máme i v tomto případě v pracovní komoře pracovní plyn a přivedené napětí v obvodu mezi katodou a anodou. Důležitým rozdílem je to, že u magnetronového naprašování máme v okolí katody magnetické pole, které bylo vytvořeno buď elektromagnetem, nebo permanentním magnetem. Toto magnetické pole pak má vliv na elektrony, které se drží v blízkosti katody a zvyšuje se tak pravděpodobnost srážek s pracovním plynem a tím dochází i ke zvýšení pravděpodobnosti ionizace. Další průběh je pak stejný jako u reaktivního naprašování. [8, 10]

Chemické depozice tenkých vrstev (CVD)

Na rozdíl od PVD chemická depozice užívá vysoké teploty. Principem je vystavení substrátu těkavých prekurzorů, které spolu reagují, případně se rozkládají a vzniká na substrátu požadovaná tenká vrstva. V těchto procesech se uvolňují těkavé látky, ty jsou odváděny plynem nebo vakuem z reakčního prostoru. [8]

Plazmaticky aktivovaná CVD metoda (PECVD)

Chemická depozice pomocí plazmatu se v některých případech vyděluje jako samostatná metoda a v některých případech se řadí do CVD a neodděluje se tedy od chemických depozic. Principem metody je, že pomocí ionizace plynné atmosféry a aktivace v plazmatu dojde ke zvýšení energie této atmosféry. To umožní, že vytvoření tenké vrstvy probíhá za nižších teplot, než při CVD a proto lze touto metodou připravovat tenké vrstvy na substrátech, které jsou teplotně citlivé. [8]

Kapalné metody

Na rozdíl od vakuových metod se kapalné liší tím, že se nejedná o metody, které pro přípravu vyžadují vysoké vakuum. Dále můžeme tyto vrstvy nanášet a připravovat i při klasických teplotách. Řadíme sem metodu sol-gel, nátěr, spin-coating, dip-coating a spray-coating.

Metoda sol-gel

Jde o chemickou metodu, při které již nemáme plynnou fázi, ale jsme ve fázi tekuté, proto je tato technologie nazvána mokrou chemickou technologií. Jedná se o rozšířenou přípravu tenkých vrstev. Pozitiva metody sol-gel tkví v jednoduchosti přípravy a dále jsme schopni dobře kontrolovat parametry vrstvy. Principem je převod látky, transformace, kovových prekurzorů na gel. Následně gel, který byl takto připravený, vyžeháme za vysokých teplot, čímž jej chemicky vyčistíme. [9]

Nanesení nátěrem

Jde o metodu, jež je ekonomická a nejvíce využívaná pro velké plochy. Principem je namáčení štětce do připraveného roztoku, jež chceme natírat a následné natření na plochu, kde roztok chceme aplikovat. Pro metodu natírání využíváme různé formy štětce nebo případně válečky. Vždy záleží na ploše, kterou natíráme. Technika je popsána na obrázku 7, kde je nátěr prováděn štětcem a na obrázku 8, kde je nátěr prováděn válečkem.

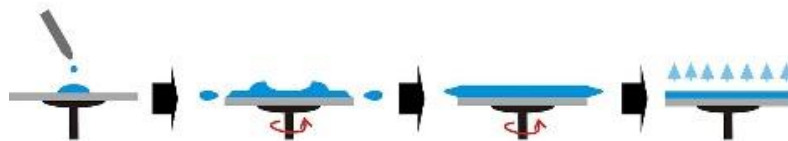


Obrázek 7: Nátěr tenké vrstvy štětcem [11]

Obrázek 8: Nátěr válečkem [11]

Spin-coating

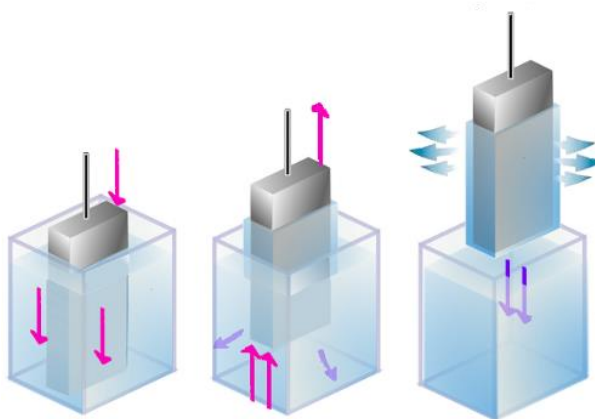
Můžeme jej využívat pro tenké vrstvy, jejichž tloušťka se pohybuje v rozmezí stovek nanometrů až do stovek mikrometrů. Procesem, který tato metoda využívá je rotační lití. Substrát, na který chceme vrstvu nanášet, je umístěn na rotoru. Nanášíme na něj kapalný prekurzor. Zvyšujeme rotační rychlost až na konstantní hodnotu, kdy dojde k rovnoměrnému rozetření prekurzoru po celé ploše substrátu. Principem je využití odstředivé síly. Tloušťku vrstvy ovlivňujeme výběrem rychlosti motoru, viskozity prekurzoru nebo času rotace. Proces je zobrazen schematicky na obrázku 9. [9]



Obrázek 9: Schéma metody spin-coating [9]

Dip-coating

Tuto metodu můžeme využívat při nanášení sol-gel tenkých vrstev. Stejně tak lze touto metodou nanášet fotokatalyticky aktivní látky. Principem této metody je ponoření substrátu do nádoby s kapalinou. Podle rychlosti vytažení se určuje tloušťka vrstvy. Při metodě dip-coatingu také tenká vrstva ulpí na všech stranách substrátu. Kromě rychlosti vytažení, ovlivňuje tloušťku tenké vrstvy také počet vykonaných ponorů. Dip-coating je znázorněný na obrázku 10. [9]



Obrázek 10: Schéma metody dip-coating [9]

Spray-coating

Principem této metody je nástřik požadovaného roztoku na substrát. Při nanášení vzniká aerosol a pokrývá povrch tenkou homogenní vrstvou. Výhodná je tato metoda pro nepravidelné povrchy. Na nepravidelných površích by např. metoda nátěru, či jiná metoda

nemusela být příliš homogenní. Spray-coating lze využít při pokrývání větších ploch. Nanášení pomocí spray-coatingu je zobrazeno na obrázku 11. [9]



Obrázek 11: Nanášení spray-coatingem [12]

2.3. Mikroorganismy v okolí a jejich hubení

V prostředí, ve kterém žijeme, se nacházejí různé druhy tzv. mikroorganismů. Mohou se rychle rozmnožovat a mají schopnost být velmi adaptabilní. Některé se snažíme odstraňovat převážně z estetických důvodů, ale v některých případech se jedná o nebezpečné patogenní organismy, které způsobují nejrůznější onemocnění. Můžeme je hubit fyzikálně nebo chemicky. V případě fyzikálního hubení užíváme výrazné změny teploty, jelikož většina těchto organismů nepřežije extrémně vysoké či extrémně nízké teploty. Další možností je různá vlnová délka světla, na které také mohou reagovat špatně. Hlavními zástupci jsou prokaryoty, bakterie a archae, ale také lze mezi ně zařadit eukaryotní organismy, kam patří kvasinky, plísňe a nižší řasy. Přípravky na hubení jednotlivých druhů mikroorganismů mají podle toho, co hubí, své typické vlastnosti. Souhrnně se jim říká mikrobiální přípravky.

2.3.1. Antibakteriální přípravky

Užíváme je k hubení bakterií. Bakterie přežijí různé podmínky v závislosti na tom, o jakou bakterii se jedná. Větší část je patogenní, a proto jsou nebezpečné lidskému organismu. Chemické přípravky na jejich hubení se souhrnně nazývají antibiotika. Ta mají však i negativní dopady, jelikož mimo bakterií, co u nás způsobí onemocnění,

napadají a zabíjejí i bakterie, které člověku naopak prospívají, např. bakterie střevní mikroflory, a proto je nutné po antibiotikách užívat probiotika na její obnovu.

2.3.2. Antimykotické přípravky

Chemické přípravky, v praxi užívané v domácnostech, nebo jako léčiva na hubení plísní či kvasinek. Plísně se usazují uvnitř domů nejčastěji někde, kde se vytváří určitá vlhkost, např. v koupelně. Uvnitř domácností se nejvíce užívá Savo, či jiný čistič na bázi chloru. V případě postižení člověka lze užít i antimykotika a to hlavně na tzv. mykózy, což jsou kvasinkové až plísněvé infekce postihující kůži, sliznice a v nejhroších případech vnitřní orgány.

2.3.3. Antialgální přípravky

Nazýváme je algicidy a svým charakterem je lze zařadit mezi pesticidy, nebo herbicidy. Stejně jako v případě plísní bychom mohli algicidy charakterizovat z chemického hlediska jako látky převážně na bázi chloru případně se užívají i jeho sloučeniny. Nejeekonomičtějším řešením je v současné době plynný chlor a proto se jím řas a ostatních mikroorganismů zbavují například veřejné bazény. I přesto, že se zkoumají možnosti výroby přípravků, které by chlor neobsahovaly, zůstává chlor a jeho sloučeniny stále nejeekonomičtějším a nejužívanějším algicidem.

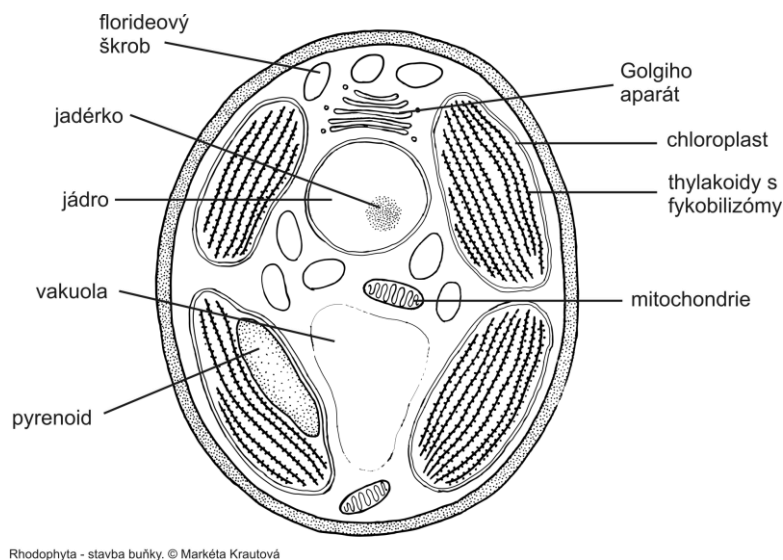
Řasy

Jedná se o jednoduché organismy, které se strukturou své buňky řadí do organismů eukaryotních a jsou schopny fotosyntézy, jelikož obsahují barvivo chlorofyl A. Řasy lze dělit na vodní a půdní. Vodní pak dále na sladkovodní nebo mořské řasy. Sladkovodní lze pak dále rozdělovat. Mohou se dělit také podle charakteristického zbarvení. Můžou být zelené řasy, hnědé nebo červené. [9, 10]

Červené řasy

Jednobuněčné organismy, které žijí v mořích a oceánech. Jejich zbarvení nemusí být pouze červené, ale nabývají také modrozelených odstínů. Obsahují barviva chlorofyl a, d a fykobiliny, díky nimž mohou provádět fotosyntézu i červené řasy, které žijí ve větších hloubkách, a dostane se k nim velmi malá část denního světla. Nazýváme je ruduchy a jedním z jejich významů je vytváření tzv. agaru. Ten je užíván jako živná půda při

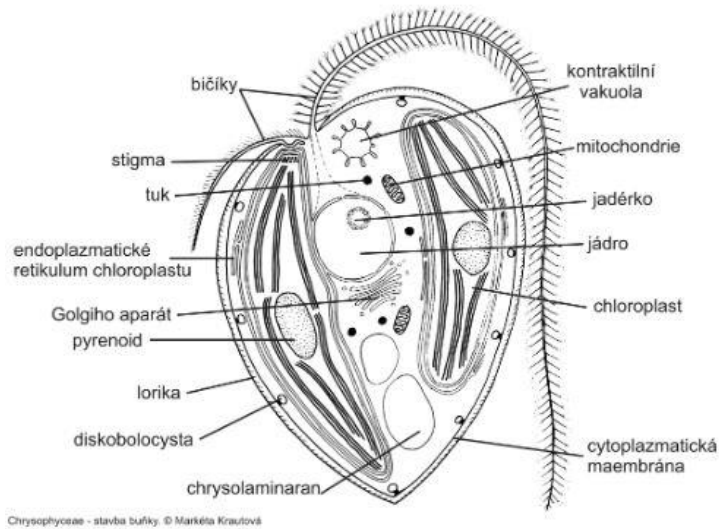
kultivaci mikroorganismů v laboratořích anebo v potravinářství či ve farmacii. Zástupce, z něž se agar získává, se nazývá gelidium neboli rosolenka. Stélka ruduchů vápenatí a proto vytváří součásti korálových útesů. Zástupce tvořící část korálových útesů je například corallina neboli korálovka. Stavba buňky červených řas je na obrázku 12. [13,14]



Obrázek 12: Stavba buňky červených řas [13]

Hnědé řasy

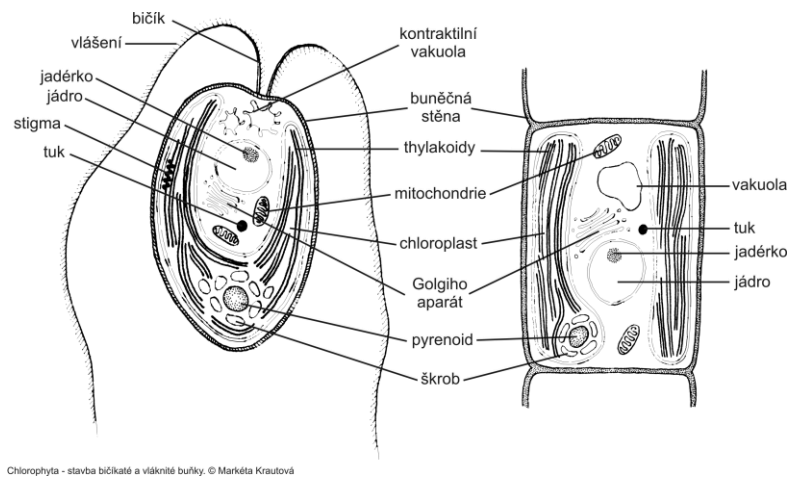
Tato skupina je velmi členitá. Zástupci této skupiny žijí v mořích a oceánech, ale určitá část se vyskytuje také ve sladkovodních vodách. Hnědé řasy na rozdíl od zelených nebo červených řas nemají pouze jednoho bezprostředního předka a na rozdíl od červených řas jsou hnědé řasy taky mnohobuněčnými organismy. Stavbu buňky této skupiny řas znázorňuje obrázek 13. Obsahují barviva chlorofyl a, c a dále betakaroten, fukoxantin a violaxantin. [15]



Obrázek 13: Stavba buňky hnědé řasy [15]

Zelené řasy

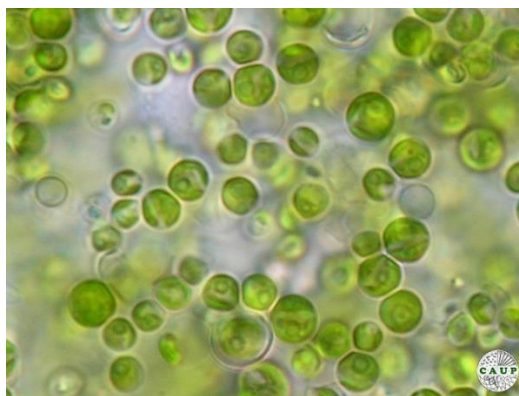
Nemají pouze zelená zbarvení, ale nabývají například i oranžových odstínů. Obsahují barviva chlorofyly a, b a karotenoidy. U zelených řas můžeme pozorovat dvě linie. Vlastní linie zelených řas se označuje, jako Chlorophyta a spadají do ní čtyři třídy zelených řas. Jednou z těchto čtyř tříd je i třída Trebouxiophyceae, do níž patří řád Chlorellas. Z řádu Chlorellas pocházejí zástupci rodu Chlorella, kteří se nacházejí převážně v půdách nebo ve sladkých vodách. Do druhé linie, tedy linie Streptophyta pak patří další dvě třídy řas, jejichž zástupci jsou převážně sladkovodními řasami. Stavba buňky zelených řas, viz obrázek 14. [16]



Obrázek 14: Stavba buňky zelených řas [16]

Chlorella vulgaris

Chlorella vulgaris je jednobuněčná řasa, pocházející z rodu *Chlorella*. Využívá se jako potravinový doplněk, stejně jako ostatní zástupci rodu *Chlorella*. Pro organismus není závadná a naopak mu může prospívat z hlediska imunity a detoxikace organismu. Lze jí využít také jako modelový organismus pro kultivaci řas na různé druhy experimentů. Jejimi vlastnostmi, které jí činí oblíbeným modelovým organismem je především vysoká rychlost růstu, tedy rychlejší nárůst v kultivačním médiu. Jedná se také o odolnou a stabilní řasu. Na obrázku 15 je zobrazena *Chlorella vulgaris* pod mikroskopem. [16]



Obrázek 15: *Chlorella vulgaris* [17]

2.4. Fotokatalýza

V současné době intenzivně zkoumaný proces, který pomocí chemických reakcí vytváří aktivní vrstvu, jež je schopna ničit organické látky a vykazovat samočistící či antimikrobiální efekt.

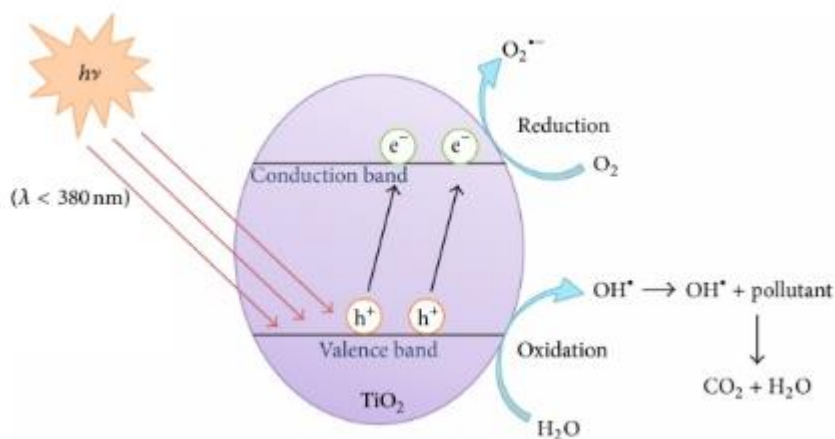
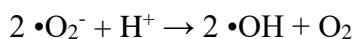
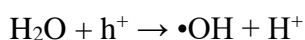
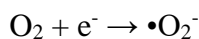
2.4.1. Princip fotokatalýzy

Základním principem fotokatalytické reakce je absorpce fotonu, jehož energie musí být stejná, nebo vyšší než energie tzv. zakázaného pásu (energetický rozdíl mezi vodivostním a valenčním pásem v polovodičích). Elektron (e^-), který tento foton absorbuje, má pak dostatečnou energii na překonání zakázaného pásu a dochází k jeho přesunu z vazebného pásu do pásu vodivostního a vzniku kladně nabitě díry (h^+) v pásu vazebném. Pokud k tomuto jevu dojde u kovů, dochází k okamžité rekombinaci a fotokatalýza tedy nemůže probíhat. V případě polovodičů se však pár elektron-díra udrží

děle, a proto můžou reagovat se vzdušnou vlhkostí a organickými materiály na povrchu fotokatalyticky aktivní látky a v jejím okolí. [9]

2.4.2. Mechanismus fotokatalýzy

Jedná se o oxidačně-redukční reakce, kdy se spojuje vzdušný kyslík s elektrony, které ho redukují a vzdušná vlhkost neboli voda s dírou, kde se voda oxiduje. Při těchto reakcích dochází ke vzniku radikálů, které jsou schopné rozkládat organické materiály přímo na povrchu fotokatalyticky aktivní látky, nebo, v jejím okolí. V případě kyslíku se jedná o vznik superoxidových aniontů a v případě vody se z hydroxidového aniontu oxidací stává hydroxylový radikál. Fotokatalýza a její mechanismus popisuje schematicky obrázek 16. [9]



Obrázek 16: Mechanismus fotokatalýzy [18]

2.4.3. Využití fotokatalýzy

Vytvořené radikály ochotně reagují s různými látkami, se kterými přijdou do styku. Mohou tak být účinným zabijákem mikroorganismů, kdy v jejich buňkách zablokují základní enzymatické přeměny. Tím pádem dochází k tzv. oxidačnímu stresu. Buňka umírá a mikroorganismus postupně také. Zároveň se při radikálových reakcích uvolňuje

větší množství tepla, tedy se mikroorganismy „spálí“. Mimo antimikrobiálních vlastností mají také samočisticí účinky, kdy mohou pomáhat při rozkladu kouře ve vzduchu, nebo toxického amoniaku či jiných škodlivých látek v ovzduší. Produkty těchto reakcí jsou oxid uhličitý a voda, tedy pro životní prostředí a lidský organismus netoxické sloučeniny. Nejvíce využívaným fotokatalyzátorem v dnešní době je především oxid titaničitý, případně i oxid zinečnatý. [9]

2.5. Oxid titaničitý

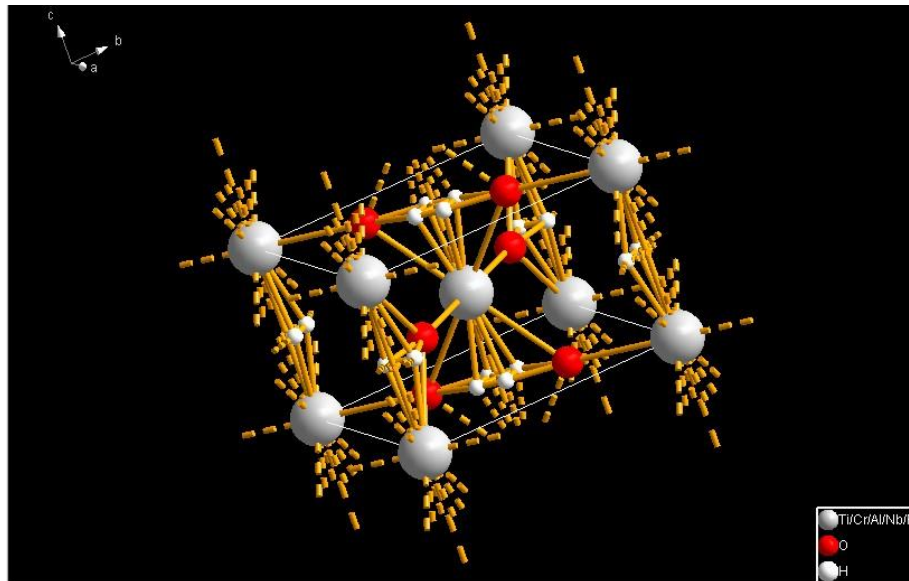
Jedná se o polovodič, jehož chemický vzorec je TiO_2 . Vyskytuje se ve třech modifikacích, ze kterých jsou nejběžnější rutil a anatas, méně běžný pak brookit. Z chemického hlediska mají totožné složení, ale liší se uspořádáním atomů kyslíku a titanu v krystalové mřížci. To jim dodává rozdílné vlastnosti a vzhled.

2.5.1. Rutil

Byl původně považován za turmalín, ale později bylo zjištěno, že obsahuje velké množství titanu. Podle své charakteristické barvy byl později pojmenován rutil, jelikož „rutilus“ znamená v latině „zlatožlutý“. Můžeme ho nalézt také ve formě tzv. Amorových šípů, jehlic, které se vytvářejí v oxidech křemíku, v křišťálech. Jak takové Amorové šípky vypadají, je na obrázku 17. Krystalová struktura tohoto minerálu je čtverečná, což je vidět na obrázku 18, jenž byl vytvořen v programu Diamond 4. Jedná se o hlavní rudu oxidu titaničitého a v současnosti je využíván pro výrobu tzv. titanové běloby. Ta může být užitá jako pigment v potravinářství, nebo v kosmetickém průmyslu. Také lze bělobu najít v lacích aut, nebo jako aditivum do nátěrových hmot. [19, 20]



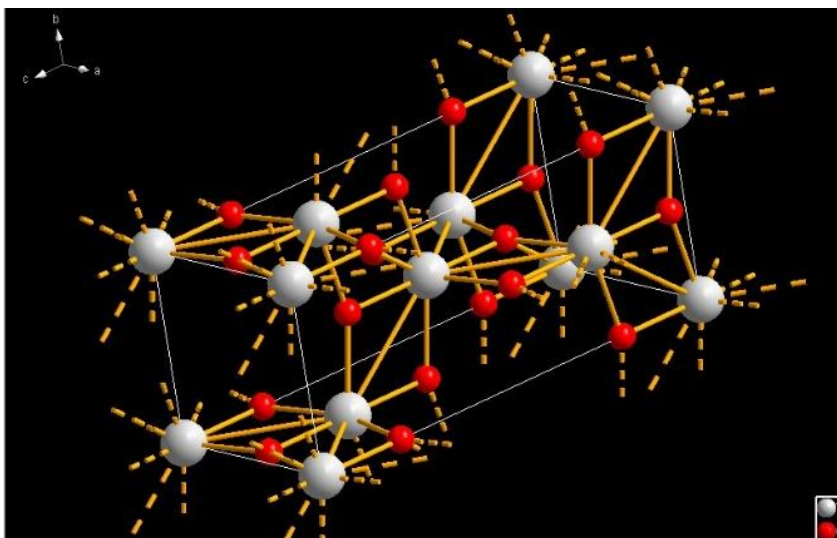
Obrázek 17: Rutil v křemenu v podobě Amorových šípů [21]



Obrázek 18: Krystalová struktura rutilu [Autor BP]

2.5.2. Anatas

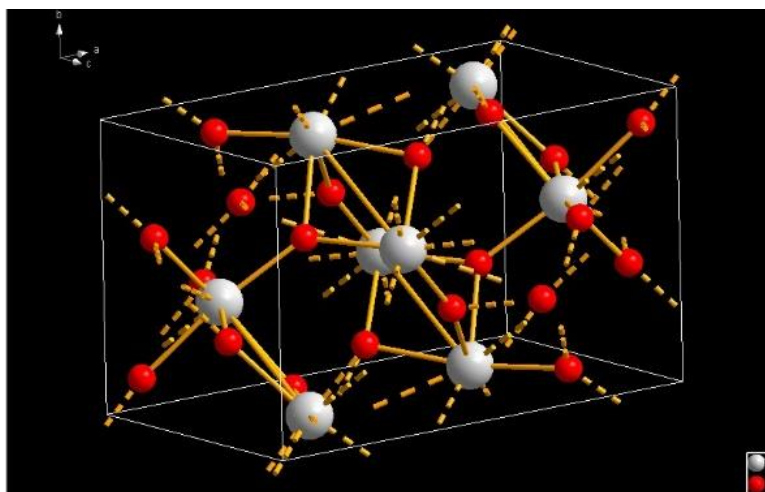
V přírodě nabývá různých zbarvení. Může být hnědý, černý, modrý, žlutý, či výjimečně bezbarvý. V krystalovém stavu jej nalézáme ve formě dipyramidálních krystalů. Stejně jako rutil krystaluje ve čtverečné krystalové soustavě a jeho krystalová struktura vygenerovaná programem Diamond 4 je na obrázku 19. Anatas vykazuje vyšší fotokatalytickou aktivitu než rutil a díky tomu se může užívat jako fotokatalyzátor. Fotokatalytickou aktivitu, využitelnou při denním osvětlení mu dává rozdíl energetických hladin neboli velikost energie zakázaného pásu. Energie zakázaného pásu má hodnotu 3,2 eV, což je energie odpovídající fotonům UV záření. [20]



Obrázek 19: Krystalová struktura anatasu [Autor BP]

2.5.3. Brookit

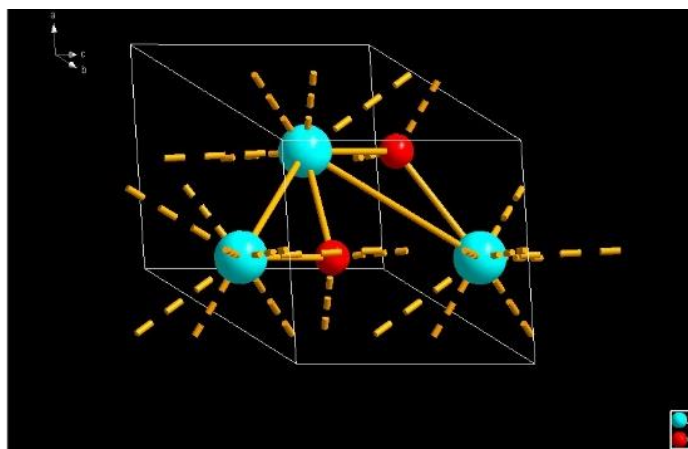
Brookit je nejméně běžnou formou oxidu titaničitého v přírodě. Barvu může mít žlutohnědou, červenohnědou až černou. Vyskytuje se ve formě tabulek. Na rozdíl od předchozích dvou modifikací krystalizuje brookit v kosočtverečné soustavě a jeho krystalová struktura z programu Diamond 4 je na obrázku 20. Podobně jako anatas, brookit vykazuje fotokatalytickou aktivitu. [20]



Obrázek 20: Krystalová struktura brookitu [Autor BP]

2.6. Oxid zinečnatý

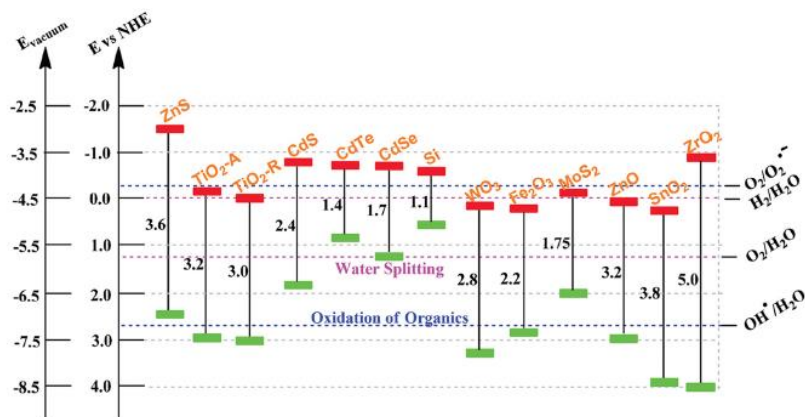
Chemický vzorec oxidu zinečnatého nebo také zinkitu je ZnO. Jde o nejběžnější formu oxidu zinečnatého v přírodě. Má žluté, oranžově žluté až tmavě červené zbarvení. Krystalová soustava oxidu zinečnatého je šesterečná a je zobrazena na obrázku 21. Stejně jako oxid titaničitý je i oxid zinečnatý polovodič, který vykazuje fotokatalytické vlastnosti. Energie zakázaného pásu je u oxidu zinečnatého 3,0 eV, což je opět využitelné při běžném denním světle. [20]



Obrázek 21: Krystalová struktura zinkitu [Autor BP]

2.7. Další fotokatalyticky aktivní látky

Energii zakázaného pásu, která by se hodila pro absorpci fotonů UV nebo viditelné části spektra, má více látek, než dvě výše zmíněné. V příloženém obrázku 22 je schematicky znázorněno, které sloučeniny mají energii zakázaného pásu podobnou.



Obrázek 22: Další látky s vhodnou energií zakázaného pásu pro fotokatalýzu [22]

3. Experimentální část

V experimentální části se nejprve budu věnovat přípravě testovacích vzorků, tedy geopolymérů, na které bude nanášena vrstva čistého Balcleanu a poté vrstva Balcleanu s příměsí oxidu zinečnatého. V další podkapitole se budu věnovat kultivaci řasy, která byla při testech používána.

3.1. Příprava testovacích vzorků

Pro výrobu geopolymérů, na kterých byly prováděny testy fotokatalytické aktivity, mohly být použity dvě metody přípravy. Geopolymery lze připravit buď klasickou metodou, nebo zrychlenou metodou. Byla zvolena metoda klasická, jež vyžaduje časovou přípravu až 7 dní. Nejprve byly připraveny materiály potřebné ke smíchání. Jednalo se o 100 g cementu, 90 g alkalického aktivátoru, v našem případě se jednalo o 10% hydroxid draselný a 100 g křemičitého písku. Všechny tyto složky jsou vyfoceny na obrázku 23. Při přípravě je nutné zachovat poměr, že na 1 díl cementu připadne 0,9 dílů alkalického aktivátoru.



Obrázek 23: Připravené složky ke smíchání [Autor BP]

V první fázi došlo ke smíchání cementu s aktivátorem. Směs se míchala v časovém intervalu 1 minuta. První fáze je zaznamenána na obrázku 24. Teprve poté byl do směsi přisypán křemičitý písek a směs byla promíchávána tak dlouho, dokud se nevytvořil gel. Gel je zachycen při výrobě na obrázku 25. Časový interval druhé fáze se pohyboval okolo patnácti minut.

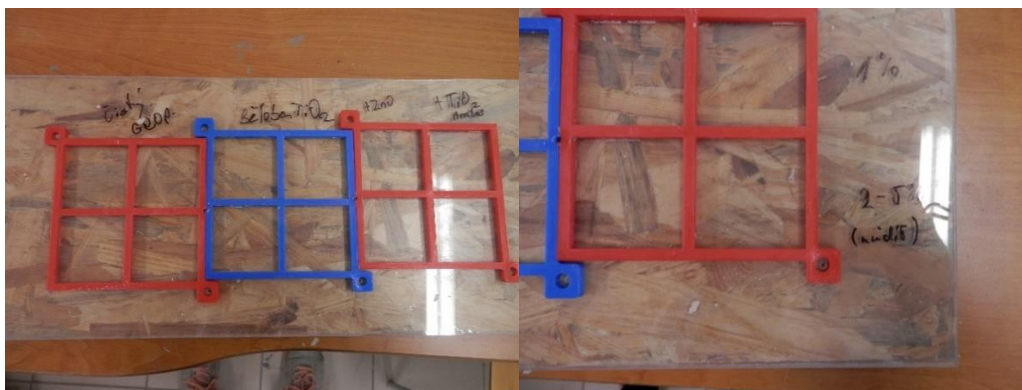


Obrázek 24: První fáze – smíchání cementu s aktivátorem [Autor BP]



Obrázek 25: Druhá fáze – vytvoření gelu [Autor BP]

Gel bylo nutné po vytvoření lehce setřást, aby byl zbaven vzduchových bublin, které by mohly dělat problémy při nalévání do forem, které jsou vyfoceny na obrázku 26. Poté byl gel neboli směs nalitý do připravených forem a formy byly přikryty folií po tři dny. Lití do forem je zaznamenáno na obrázku 27. Po třech dnech byly vzorky vyndány z formy a ponechány další tři dny pod folií. Po týdnu již byly vzorky připraveny k testování.



Obrázek 26: Formy na odlití testovacích vzorků [Autor BP]



Obrázek 27: Odlévání připravené směsi do forem [Autor BP]

3.2. Nanášení tenkých vrstev

Na testovací vzorky, tedy geopolymery, byla nanášena tenká vrstva průmyslově vyráběného Balcleanu. Tato nátěrová substance obsahuje nanočástice oxidu titaničitého a oxidu křemičitého a vykazuje fotokatalytickou aktivitu. Na vzorky byl používán čistý Balclean a dále Balclean s příměsí nanočástic oxidu zinečnatého. Konkrétně se jednalo o koncentrace 1 % a 2 %. Vrstva byla nanášena metodou nátěru a byla snaha o co nejvyšší homogenitu. Důraz je kladen též na to, aby se vrstva případně nesmyla, aby antialgální test dal co nejpřesnější výsledek. Objem nanášené vrstvy se pohyboval okolo 150 μl .

3.3. Kultivace řas

Pro experiment byla vybrána jako modelový organismus řasa *Chlorella vulgaris*. Blíže je tato řasa popsána již v teoretické části bakalářské práce. Tato řasa se kultivovala

v Boldově bazálním médiu, zkráceně BBM, a byl k médiu přidáván roztok vitamínů B podle normy ISO 19635:2015(E), která též popisuje testování antialgální aktivity.

3.3.1. Boldovo bazální médium (BBM)

Boldovo bazální médium bylo definováno Bisschoffem a Boldem v roce 1963. Nejprve si musíme připravit zásobní roztoky hlavních živin. Tvorba zásobních roztoků byla porovnána v několika zdrojích. Koncentrace zásobních roztoků se nelišila, pouze se lišil objem, do kterého byla přivedena hmotnost látky. Všechny zdroje si však při přepočítání hmotnosti skrze trojčlenku odpovídali ve výsledných koncentracích.

Pro přípravu 1 litru média si nejprve do odměrné baňky [1000,0 ± 0,4] ml nalijeme 850 ml destilované vody. Poté si do odměrných baněk připravíme zásobní roztoky, které budeme do média přidávat. Do média se přidávají následující roztoky po 10 ml: NaNO₃ (25 g/l), MgSO₄·7 H₂O (7,5 g/l), NaCl (2,5 g/l), K₂HPO₄ (7,5 g/l), KH₂PO₄ (17,5 g/l) a CaCl₂·2 H₂O (2,5 g/l). Po přidání každé složky médium promícháme, než přidáme další zásobní roztok.

V druhé fázi si připravíme roztok stopových prvků. Připravíme si odměrnou baňku o objemu [1000,0 ± 0,4] ml a naplníme ji 500 ml destilované vody. V ní rozpustíme 8,82 g ZnSO₄·7 H₂O, 1,44 g MnCl₂·4 H₂O, 0,71 g MoO₃, 1,57 g CuSO₄·5 H₂O a 0,49 g Co(NO₃)₂·6 H₂O. Doplníme destilovanou vodou na objem 1000 ml a 1 ml výsledného roztoku přidáme do média. Poté si připravíme v odměrné baňce o objemu [1000,0 ± 0,4] ml roztok kyseliny borité. Naplníme baňku 500 ml destilované vody a přidáme 11,4 g H₃BO₃. Pak doplníme na objem 1000 ml.

Výsledný roztok kyseliny borité přidáváme do média v objemu 1 ml. Dále je potřeba mít zásobní roztok EDTA neboli kyseliny etylendiaminotetraoctové, chelatonu 3. Stejně jako roztok kyseliny borité bude připravován, ale do 500 ml destilované vody přidáváme 50 g EDTA a 31 g KOH. Poté opět doplníme na objem 1000 ml a do média dáváme 1 ml finálního zásobního roztoku. Posledním zásobním roztokem je roztok síranu železnatého okysličený kyselinou sírovou. Stejně jako u předchozích dvou kroků přidáváme do 500 ml destilované vody síran železnatý. Přidáváme 4,98 g FeSO₄·7 H₂O a 1 ml koncentrované H₂SO₄. Pak opět doplníme na objem 1000 ml a do média přidáváme 1 ml výsledného roztoku do média.

Optimální teplota kultivace by měla být mezi 16-27 ° C a fotoperioda neboli poměr den:noc by měla být zajištěna minimálně 16:8 tedy, 16 hodin den a 8 hodin noc. Optimální je též 12:12 a maximum 24:0 a pH by se mělo udržovat na hodnotě 7,5. Dále záleží, jestli se nám jedná o autotrofní nebo heterotrofní kultivaci. Při autotrofní se musí přivádět oxid uhličitý a při heterotrofní kultivaci je nutno přidat do média nějaký zdroj uhlíku.

Při kultivaci v laboratoři se k Boldovu bazálnímu médiu přidával také roztok vitamínů, jako výživa pro řasy. Roztok vitamínu obsahoval roztoky vitamínu B12 v koncentraci 1 mg/l, vitamínu B1 při koncentraci 100 mg/l a roztok vitamínu B7, který byl v koncentraci 1 mg/l.

Při kultivaci byla udržována laboratorní teplota. Pokud by se teplota zvyšovala, docházelo by k rychlejšímu růstu řas. Kultivování řas v boxu při UV osvětlení je na obrázku 28.



Obrázek 28: Kultivace řas při osvětlení 1000-2000 luxů [Autor BP]

3.4. Přeočkování řas

V případě, že se řasa kultivovala na delší časový úsek, bylo po nějaké době provedeno přeočkování řasy do nového média, což se provádělo tak, že se z původního média vzal pipetou objem 5 ml média s řasami a pipeta se vyprázdnila do nového média. Přeočkování se vykonává v digestoři a následně je baňka s řasovým inokulem a médiem protřepávána na třepačce, aby se promíchalo starší médium s čerstvým roztokem. Obrázky 29 a 30 zachycují pomůcky pro přeočkovávání řas a obrázek 31 zachycuje protřepávání staršího a nového média.



Obrázek 29: Přeočkování řas v digestoři [Autor BP]



Obrázek 30: Přeočkování řas v digestoři [Autor BP]



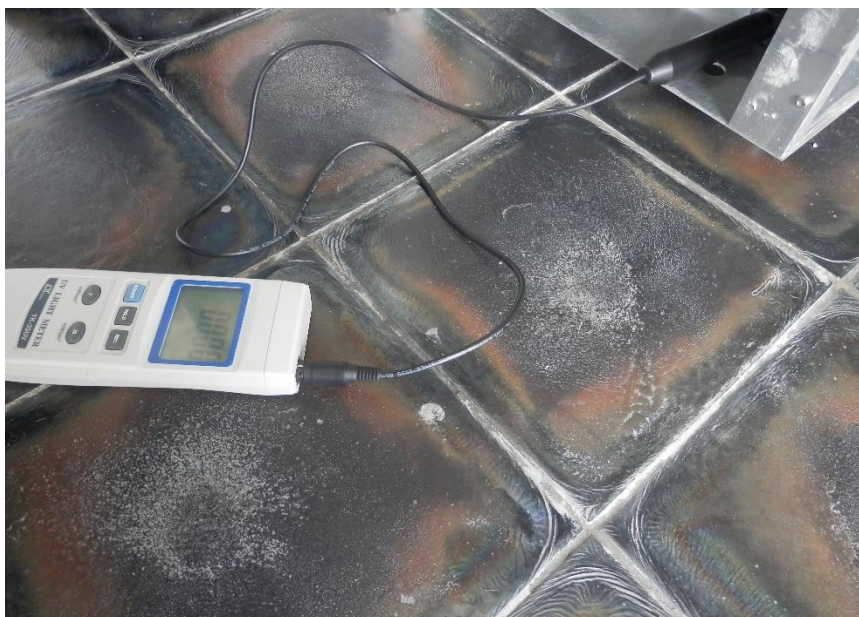
Obrázek 31: Protřepávání kultivovaných řas [Autor BP]

4. Výsledky

Kultivovaná řasa se na geopolymery s nátěrem nanášela pipetou, do které bylo nabráno 100 μl média s řasami. Pro testování fotokatalytického efektu a jeho inhibičního účinku na růst řas byly vždy vytvořeny tři vzorky: 1. kontrola, tedy vzorek bez nátěru s řasami. První vzorek byl důležitý hlavně kvůli samotnému podkladu pro testování, tedy kvůli geopolymery. Ty mají díky alkalické aktivaci silně zásaditý charakter, a proto působí pro řasy jako silné stresory. Kontrolou se tak odliší, zda byla inhibice růstu řas skutečně výsledkem fotokatalytického nebo pouze antialgálního účinku nátěru, nebo zda se jednalo o účinek zásaditého prostředí geopolymery. Druhý vzorek bylo již samotné testování fotokatalytické aktivity nátěru. Tento vzorek byl ponechán v UV boxu, jenž je zobrazen na obrázku 32, na UV světle o intenzitě $0,45 \text{ mW/cm}^2$, tato intenzita byla změřena pomocí UV metru, který je zobrazen na obrázku 33. Vzorek byl na UV světle po dobu 16ti hodin. Třetí vzorek byl stejně jako druhý s nátěrem a s řasami, ale byl ponechán ve tmě. Byla na něm tedy testována samotná antialgální aktivita nátěru.

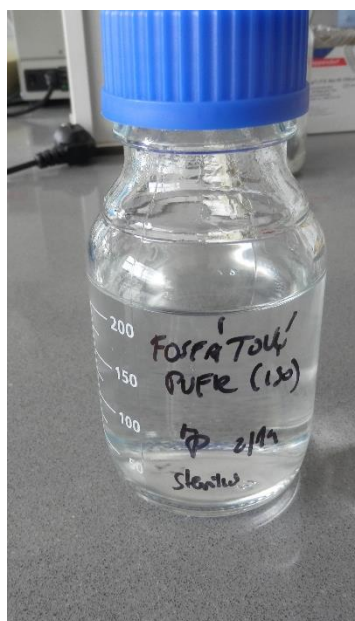


Obrázek 32: UV box, do kterého byly dávány vzorky [Autor BP]



Obrázek 33: UV metr, kterým se měřila intenzita UV záření v boxu [Autor BP]

Po skončení testu, tedy po šestnáctihodinovém osvětlení bylo médium s řasami smyto pomocí fosfátového pufru, který zabraňoval změně pH a zároveň se smývalo opatrně, aby nebyla poškozena vrstva nátěru. Fosfátový pufr je na obrázku 34. Oplachovalo se objemem 5 ml.



Obrázek 34: Fosfátový pufr užitý na oplach testovacích vzorků [Autor BP]

Vyhodnocení experimentu se provádělo na UV-VIS spektrometru, který měřil absorbanci chlorofylu. Spektrometr, jenž byl používán pro testy je na obrázku 35. UV-VIS spektrometr měří pomocí metody tří bodů, což jsou různé vlnové délky, při kterých se absorbance měří. Jedná se o vlnové délky 660 nm, 692 nm a 750 nm. Výsledkem tohoto měření je graf o třech píkách. Výsledná antialgální aktivita se pak vypočítá pomocí rovnic a udává se v %. Ke stanovení výsledné rovnice musíme nejprve znát jednotlivé absorbance při udaných vlnových délkách. Tedy W_{660} , W_{692} a W_{750} . Pro druhou hodnotu absorbance, která vytváří nejvyšší pík je nutná aproximace hodnot okolo W_{692} a vytvoření linie, která se značí $W_{base692}$. Tato hodnota linie se dá vypočítat podle vztahu (1).

$$(1) W_{base692} = W_{660} + \frac{(W_{750} - W_{660})}{(750 - 660)} \times (692 - 660)$$

Pro výpočet je nadále nutno znát hodnotu píku v případě, že máme vzorek bez fotokatalytického nátěru. Tato hodnota se označuje $W_{peak(0h)}$ a lze ji vypočítat ze vztahu (2), kde uplatňujeme předchozí výpočet.

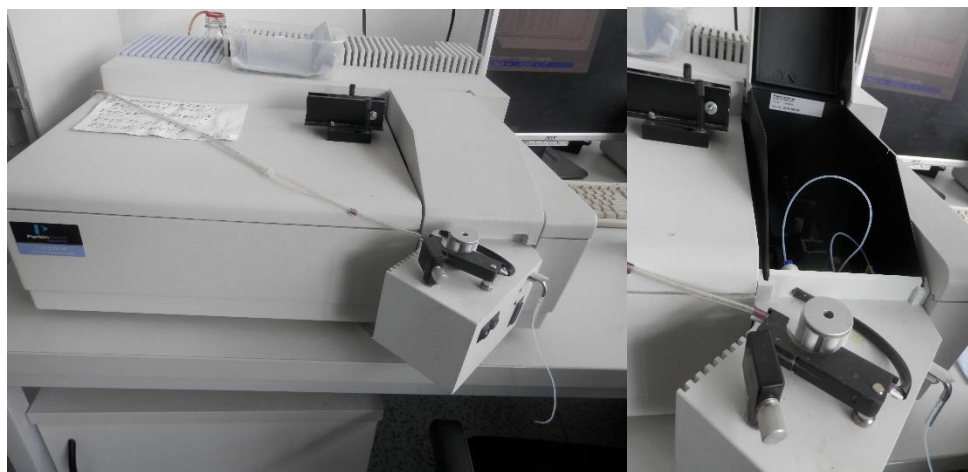
$$(2) W_{peak(0h)} = W_{692} - W_{base692}$$

Dalším výpočtem, který nás přibližuje k výsledné absorbanci, je hodnota absorbance píku, který nám udává aktuální hodnotu absorbance chlorofylu, pokud už máme fotokatalytický a antialgální nátěr, užíváme stejný vztah, jako v případě (2), ale užíváme symbol pro tuto hodnotu jiný a to: W_{peak} . Vztah pro tuto hodnotu je vztah (3).

$$(3) W_{peak} = W_{692} - W_{base692}$$

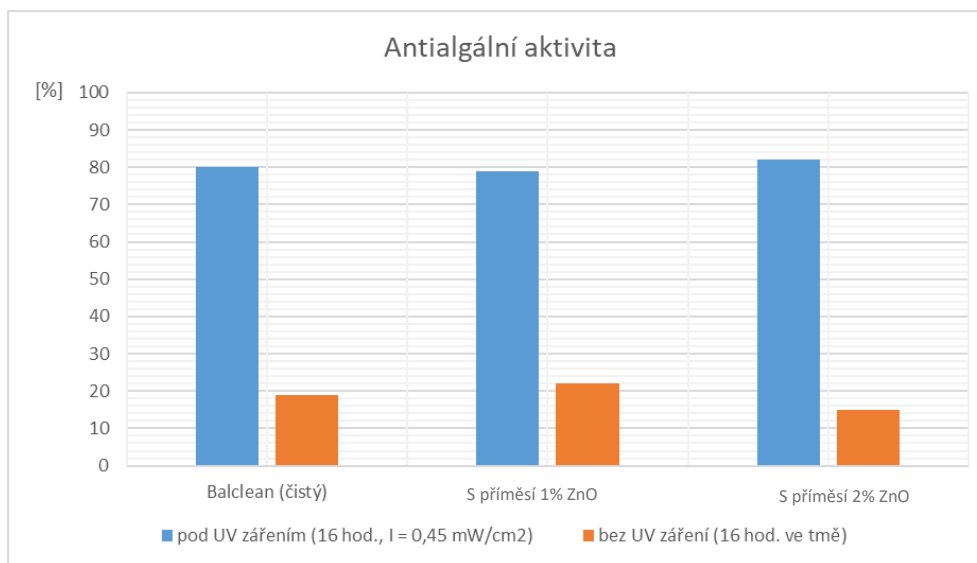
Když již máme hodnoty pro píky vlnové délky 692 jejich podílem získáme hodnotu antialgální aktivity. Rovnici nám pak udává vztah (4) a hodnota s označením R_s .

$$(4) R_s = \left(1 - \frac{W_{peak}}{W_{peak(0h)}}\right) \times 100 \%$$



Obrázek 35: UV-VIS spektrometr Lambda 35 [Autor BP]

Antialgální efekt byl testován nejprve u čistého Balcleanu, kde na světle byla antialgální aktivita okolo 80 % a ve tmě bylo naměřeno okolo 20 %. Dalším experimentem bylo testování antialgální aktivity Balcleanu s příměsí nanočástic oxidu zinečnatého. Koncentrace nanočástic oxidu zinečnatého v Balcleanu byla v prvním případě 1 % a v druhém 2 %. Při 1 % koncentraci ZnO se Balcleanu lehce snížila antialgální aktivita na světle pod 80 % a naopak se zvýšil inhibiční účinek růstu řas ve tmě nad 20 %. V druhém případě, při použití 2 % nanočástic ZnO byl účinek na Balclean opačný. Zvýšil se antialgální efekt na světle nad 80 % a snížil ve tmě na 15 %. Tyto hodnoty byly přehledně zpracovány v grafu a následně převedeny z excel souboru na obrázek 36.



Obrázek 36: Graf vyhodnocení antialgální aktivity [Autor BP]

5. Diskuze

Byl stanovován antialgální účinek fotokatalyticky aktivních nátěrů na geopolymerech. Jako nátěr sloužil průmyslově vyráběný Balclean, jenž obsahuje nanočástice oxidu titaničitého, který způsobuje fotokatalytický účinek. Antialgální účinek, tedy účinek, který způsobuje inhibici růstu řas, byl stanovován na geopolymerech vyrobených z cementu a hydroxidu draselného, který při výrobě způsoboval alkalickou aktivaci cementu. Geopolymery tak vytvářely silně alkalické prostředí, které samo o sobě je schopno inhibovat růst řas. Z těchto důvodů výsledky antialgální aktivity nemusí sledovat pouze antialgální efekt nátěru, ale i samotného testovacího podkladu.

Pro zjištění přesnějšího antialgálního účinku by tak bylo nutno testy několikrát zopakovat, případně zajistit co nejmenší vlivy zásaditého povrchu geopolymery. Zásaditý povrch by bylo možno eliminovat pomocí neutralizace kyselinou. Případně lze užít vyšší množství nátěru a vytvořit tak několik tenkých vrstev na sobě. To by snížilo vliv samotného geopolymery a byla by sledována antialgální aktivita nátěru.

Dalším problémem je také vsakování nátěru do geopolymery, což může způsobovat snižování množství nátěru a tím opět dochází ke zvýšení vlivu geopolymerního materiálu. Tento problém by se dal vyřešit stejně jako v předchozím odstavci větším množstvím vrstev na sobě. Případně lze užít penetraci, nátěr, který se užívá pro ochranu materiálu a tím se fotokatalyticky aktivní nátěr nedostane do přímého kontaktu s geopolymery a tak nedojde k vsakování.

Podnětem pro další testy je také možnost navyšování koncentrace nanočástic oxidu zinečnatého, které mají prokázány antibakteriální/antialgální efekt, ale stejně tak je oxid zinečnatý dobrým fotokatalyzátorem a tak zvyšuje fotokatalytický efekt nátěru.

6. Závěr

Ve své bakalářské práci jsem se věnovala především antialgálním účinkům. Nezabývala jsem se klasickými metodami, jak se likvidují řasy, například na vodních plochách, ale zabývala jsem se takzvaným fotokatalytickým efektem. Tento efekt je pozorován již od minulého století. Jeho aplikace se rozšiřuje, jelikož má poměrně široké spektrum využití v praktickém denním životě.

Bylo zjištěno, že Balclean opravdu vykazuje vysoký fotokatalytický účinek, který je schopný inhibovat růst řas a tím je vhodným nátěrem na fasády případně na historické památky, které jsou mikroorganismy ohrožovány. Ve tmě už je antialgální aktivita horší, avšak s příměsí 1 % oxidu zinečnatého se tato aktivita zvýšila. Geopolymery, na kterých byly testy prováděny, mají díky svému zásaditému charakteru také antialgální účinky, a proto jsou jako omítky a na restaurátorské práce vhodné. Avšak jejich zásaditost není trvalá, postupem času a venkovních podmínek zásaditost klesá.

7. Seznam obrázků

Obrázek 1: Porovnání struktury zeolitu a draselného geopolymery [1].....	12
Obrázek 2 : Al a Si NMR spektra podle Davidovitse [1].....	13
Obrázek 3: Schéma přípravy geopolymery [3] přeloženo	14
Obrázek 4: Vazba Al-O-Si [4].....	14
Obrázek 5: Prostorové uspořádání tetraedru SiO ₄ nebo AlO ₄ [5] přeloženo	15
Obrázek 6: Struktura geopolymery [6].....	15
Obrázek 7: Nátěr tenké vrstvy štětcem [11]	19
Obrázek 8: Nátěr válečkem [11].....	19
Obrázek 9: Schéma metody spin-coating [9]	20
Obrázek 10: Schéma metody dip-coating [9].....	20
Obrázek 11: Nanášení spray-coatingem [12]	21
Obrázek 12: Stavba buňky červených řas [13].....	23
Obrázek 13: Stavba buňky hnědé řasy [15].....	24
Obrázek 14: Stavba buňky zelených řas [16]	24
Obrázek 15: Chlorella vulgaris [17]	25
Obrázek 16: Mechanismus fotokatalýzy [18].....	26
Obrázek 17: Rutil v křemenu v podobě Amorových šípů [21]	27
Obrázek 18: Krystalová struktura rutilu [Autor BP]	28
Obrázek 19: Krystalová struktura anatasu [Autor BP].....	29
Obrázek 20: Krystalová struktura brookitu [Autor BP]	29
Obrázek 21: Krystalová struktura zinkitu [Autor BP].....	30
Obrázek 22: Další látky s vhodnou energií zakázaného pásu pro fotokatalýzu [22]	30
Obrázek 23: Připravené složky ke smíchání [Autor BP].....	31

Obrázek 24: První fáze – smíchání cementu s aktivátorem [Autor BP].....	32
Obrázek 25: Druhá fáze – vytvoření gelu [Autor BP].....	32
Obrázek 26: Formy na odlití testovacích vzorků [Autor BP].....	33
Obrázek 27: Odlévání připravené směsi do forem [Autor BP]	33
Obrázek 28: Kultivace řas při osvětlení 1000-2000 luxů [Autor BP]	35
Obrázek 29: Přeočkování řas v digestoři [Autor BP]	36
Obrázek 30: Přeočkování řas v digestoři [Autor BP]	36
Obrázek 31: Protřepávání kultivovaných řas [Autor BP].....	36
Obrázek 32: UV box, do kterého byly dávány vzorky [Autor BP]	37
Obrázek 33: UV metr, kterým se měřila intenzita UV záření v boxu [Autor BP]	38
Obrázek 34: Fosfátový pufr užitý na oplach testovacích vzorků [Autor BP]	38
Obrázek 35: UV-VIS spektrometr Lambda 35 [Autor BP].....	40
Obrázek 36: Graf vyhodnocení antialgální aktivity [Autor BP].....	40

8. Seznam literatury

- [1] ALBLOVÁ, Bc. Nikol. *VLASTNOSTI MATERIÁLŮ NA BÁZI ALKALICKY AKTIVOVANÉHO CIHELNÉHO PRACHU*[online]. Praha, 2017 [cit. 2019- 04- 30]. Dostupné z: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/68030/F1-DP-2017-Alblova-Nikol-123DPM_final.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. ČVUT.
- [2] ŘEZNÍK, Ing. Bohuslav a prof. RNDr. Pavla ROVNANIKOVÁ, CSC. Alkalická aktivace mletého keramického střeptu. STAVEBNÍ OBZOR [online]. 2014, 2014(9-10), 1-5 [cit. 2019- 04- 30]. Dostupné z:http://www.civilengineeringjournal.cz/archive/issues/2014/so_9-10/so_05_14_reznik.pdf
- [3] CAO, Vinh Duy, Shima PILEHVAR, Carlos SALAS-BRINGAS, et al. Influence of Microcapsule Size and Shell Polarity on the Time-Dependent Viscosity of Geopolymer Paste. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2018, **57**(29), 9457-9464 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b01961. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.8b01961>
- [4] ABDULLAH, Mohd Mustafa Al Bakri, Liew Yun MING, Heah Cheng YONG a Muhammad Faheem Mohd TAHIR. Clay-Based Materials in Geopolymer Technology. SALEH, Hosam El-Din M. a Rehab O. Abdel RAHMAN, ed. *Cement Based Materials* [online]. InTech, 2018, 2018- 10- 10 [cit. 2019- 04- 30]. DOI: 10.5772/intechopen.74438. ISBN 978-1-78984-153-4. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/cement-based-materials/clay-based-materials-in-geopolymer-technology>
- [5] WANG, Li. *Crystal-chemical studies of cation-exchanged zeolite A* [online]. Bremen, 2016 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <https://d-nb.info/111486921X/34>. Disertace. Univerzita v Bremenu.
- [6] JANOSEVIC, Natalija, Snezana DJORIC-VELJKOVIC, Gordana TOPLICIC-CURCIC a Jugoslav KARAMARKOVIC. Properties of geopolymers. *Facta universitatis - series: Architecture and Civil Engineering* [online]. 2018, **16**(1), 45-56 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.2298/FUACE161226004J. ISSN 0354- 4605. Dostupné z: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0354-46051801045J>

- [7] FIALA, Jiří. *VLASTNOSTI CEMENTOVÝCH BETONŮ PŘI PŮSOBENÍ VYSOKÝCH TEPLŮT* [online]. Brno, 2013 [cit. 2019- 04- 30]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=74666. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [8] Tenké vrstvy. *Oddělení povrchového inženýrství* [online]. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2006 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf
- [9] HYNKOVÁ, Bc. Eliška. *Optimalizace parametrů depozice s ohledem na vlastnosti kompozitních fotokatalytických vrstev* [online]. Liberec, 2017 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/151119/Diplomova_prace__Hynkova_Eliška.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [10] VONÁSEK, Bc. Martin. *Reaktivní naprašování vrstev s nízkým Youngovým modulem a charakterizace jejich vlastností* [online]. Plzeň, 2014 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/11025/12670/1/Vonasek_Diplomova_prace.pdf. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [11] ZEMAN, Bc. David. *Vliv stárnutí na strukturu a vlastnosti kompozitních SiO₂/TiO₂ vrstev* [online]. Liberec, 2017 [cit. 2019- 04- 30]. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/22202/diplomova_prace_2017_David_Zeman.pdf?sequence=1. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [12] Abrasion resistant coating India. In: *Coating & Pain information in India - Coatings.co.in* [online]. Indie: coatings.co.in, 2019 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <http://www.coatings.co.in/abrasion-resistant-coating/>
- [13] Oddělení Rhodophyta. [Www.sinicearasy.cz](http://www.sinicearasy.cz) [online]. České Budějovice: Fykologická laboratoř na katedře botaniky Přírodovědecké fakulty JU v Českých Budějovicích, 2019 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <http://www.sinicearasy.cz/134/Rhodophyta>
- [14] Rhodophyta (ruduchy). MOŘE A OCEÁNY [online]. Česká republika: WebSnadno.cz, 2019 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <http://www.moreaoceany.wbs.cz/Rhodophyta-ruduchy.html>

- [15] Třída Chrysophyceae. Www.sinicearasy.cz [online]. České Budějovice: Fykologická laboratoř na katedře botaniky Přírodovědecké fakulty JU v Českých Budějovicích, 2019 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <http://www.sinicearasy.cz/134/Chrysophyceae>
- [16] Oddělení Chlorophyta. Www.sinicearasy.cz [online]. České Budějovice: Fykologická laboratoř na katedře botaniky Přírodovědecké fakulty JU v Českých Budějovicích, 2019 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <http://www.sinicearasy.cz/134/Chlorophyta>
- [17] ANDREEVA. Chlorella vulgaris. In: Katedra botaniky Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze [online]. Praha: Katedra botaniky Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, 1961 [cit. 2019- 04- 30]. Dostupné z: https://botany.natur.cuni.cz/algo/CAUP/H1998_Chlorella_vulgaris.htm
- [18] FENG, Ting, Gen Sheng FENG, Lei YAN a Jia Hong PAN. One-Dimensional Nanostructured TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Wastewater. International Journal of Photoenergy [online]. 2014, 2014, 1-14 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1155/2014/563879. ISSN 1110- 662X. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2014/563879/>
- [19] Rutil - kámen sexuality. Svět minerálů [online]. Ústí nad Labem: Svět minerálů, nevedeno [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <https://www.svetmineralu.cz/magazin/rutil-kamen-sexuality/>
- [20] KADLEC, RNDr. Tomáš. Minerály české republiky. Minerály české republiky [online]. Ledec nad Sázavou: Minerály české republiky, nevedeno [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: <http://www.mineralogist.cz/>
- [21] Záhňeda, sagenit (rutil), hematit. In: Online burza minerálů - E-Minerál Tišnov [online]. Tišnov: E- Minerál Tišnov, nevedeno [cit. 2019- 04- 30]. Dostupné z: <https://emineraltisnov.cz/specimen/zahneda-sagenit-rutil-hematit/>
- [22] WANG, Songcan, Jung-Ho YUN, Bin LUO, Teera BUTBUREE, Piangjai PEERAKIATKHAJOHN, Suphasin THAWEESEK, Mu XIAO a Lianzhou WANG. Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications. Journal of Materials Science & Technology [online]. 2017, 33(1), 1-22

[cit. 2019- 04- 30]. DOI: 10.1016/j.jmst.2016.11.017. ISSN 10050302. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1005030216302274>

[23] OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [online]. 2010, 11(4), 157- 178 [cit. 2019- 04- 30]. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001. ISSN 13895567. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138955671000037>

[24] ARAVANTINOOU, Andriana F., Vasiliki TSARPALI, Stefanos DAILIANIS a Ioannis D. MANARIOTIS. Effect of cultivation media on the toxicity of ZnO nanoparticles to freshwater and marine microalgae. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2015, 114, 109- 116 [cit. 2019- 04- 30]. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.01.016. ISSN 01476513. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651315000263>

[25] KAUFNEROVÁ, Veronika. Metody izolace a kultivace sinic a řas pro potřeby výuky na základních a středních školách. *Arnica: časopis pro rozvoj přírodovědného vzdělávání* [online]. 2014, 2014(1- 2), 7- 12 [cit. 2019- 04- 30]. ISSN 1804- 8366. Dostupné z: <https://www.arnica.zcu.cz/images/casopis/2014/clanky/2clanekARNICA2014.pdf>