

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI**

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**DEGRADACE MIKROPLASTŮ POMOCÍ  
FOTOKATALÝZY**

**Diplomová práce**

Autor:	Bc. Karolína Zrníková
Studijní program:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.

**Olomouc 2024**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Roberta Prucka, Ph.D. s použitím uvedené literatury. Práce byla vypracována na Katedře fyzikální chemie PřF Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

Bc. Karolína Zrníková

## **Poděkování**

Na tomto místě bych ráda poděkovala doc. RNDr. Robertu Pruckovi, Ph.D. za vedení práce, konzultace a rady při její tvorbě, stejně jako Katedře fyzikální chemie za poskytnutí materiálů a přístrojů. Velké díky patří také Mgr. Ing. Radce Pocklanové, která stála u zrodu této práce, po celou dobu se mi věnovala a vedla mě nejen při experimentech s fotokatalýzou, ale i syntézách a vyhodnocení výsledků, Mgr. Adéle Žižlavské za podporu, nápady a uvedení počátečního směru a Katedře geologie, která mi poskytla prostor a optický mikroskop k vyhodnocení vzorků.

V tomto prostoru bych také ráda zmínila a poděkovala svým blízkým, kteří mě po celou dobu studia podporovali.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Bc. Karolína Zrníková

Název práce: Degradace mikroplastů pomocí fotokatalýzy

Typ práce: Diplomová

Pracoviště: Katedra fyzikální chemie

Vedoucí práce: doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2024

Abstrakt: S rozvojem průmyslu a polymerní chemie se rozrostla také produkce plastů a výrobků z nich. Dnes se s plasty setkáváme každý den jako s obalovými materiály, vlákny v oblečení a v prostředcích osobní péče. Skoro polovina všech produkováných plastů je v současnosti polyethylen a polypropylen. Použitý plastový odpad se obvykle shromažďuje na pevnině ve skládkách, v horších případech je nekontrolovatelně odhazován a vyvážen do moří. Podstatné znečištění sladkovodních toků pochází z praní prádla. Skoro 60 % všech nalezených plastových částic jsou vlákna, další kuličky a fragmenty. Každý plastový výrobek vlivem působení světla, srážek, mechanických působení a zahříváním degraduje na menší částice, mikroplasty. Tyto plastové částice vstupují do organismu, nejčastěji skrze trávicí trakt, a způsobují tak zdravotní problémy nejen vodním organismům, ale také lidem, kteří denně požívají stovky částic mikroplastu. Vzhledem ke komplikacím, které z požití mikroplastů plynou, je stále nutné hledat nové způsoby jejich degradace. Oxid titaničitý i oxid zinečnatý jsou již dlouhou dobu známy jako materiály vhodné a účinné v oboru fotokatalýzy. Bohužel samy o sobě jsou k degradaci plastů málo efektivní, proto se tato práce zabývá jejich úpravou, redukcí nanočástic na jejich povrch, a zkoumáním zlepšení jejich efektivity v ohledu degradace polyethylenových mikrokuliček. V praktické části práce je zkoumána efektivita degradace výše zmíněného mikroplastického materiálu čistými oxidy  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$  a jejich kompozity s mědí, kobaltem nebo kobalt ferritem ( $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Co}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{ZnO}/\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}/\text{Co}$ ,  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) při rozdílné koncentraci katalyzátoru

a času reakce. Efektivita byla vyhodnocena ze snímků elektronového mikroskopu v režimu SEM. Ze snímků z optického mikroskopu byla stanovena konečná velikost a velikostní distribuce, která byla porovnána s původním vzorkem mikroplastů.

Klíčová slova: mikroplasty, znečištění, fotokatalýza, kompozit, nanočástice mědi, nanočástice kobaltu, kobalt ferrit, degradace

Počet stran: 96

Jazyk: čeština

Bibliographical identification:

Author: Bc. Karolína Zrníková

Title: Degradation of microplastics using photocatalytic reaction

Type: Master

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.

Published: 2024

**Abstrakt:** With the development of industry and polymer chemistry, the production of plastics and products made from them also grew. Today, we encounter plastics every day as packaging materials, fibers in clothing and personal care products. Almost half of all produced plastics are currently polyethylene and polypropylene. Used plastic waste is usually collected on land in landfills, in worse cases it is uncontrollably discarded and exported to the seas. Substantial pollution of freshwater streams comes from laundry. Almost 60% of all plastic particles found are fibers, other balls and fragments. Every plastic product degrades into smaller particles, microplastics, due to exposure to light, precipitation, mechanical action and heating. These plastic particles enter the body, most often through the digestive tract, and thus cause health problems not only for aquatic organisms, but also for people who ingest hundreds of microplastic particles daily. Considering the complications that result from the ingestion of microplastics, it is still necessary to look for new methods of their degradation. Titanium dioxide and zinc oxide have long been known as suitable and effective materials in the field of photocatalysis. Unfortunately, by themselves, they are not very effective for the degradation of plastics, therefore this work deals with their modification, the reduction of nanoparticles on their surface, and the investigation of improving their effectiveness in terms of the degradation of polyethylene microspheres. In the practical part of the work, the effectiveness of the degradation of the aforementioned microplastic material with pure  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  oxides and their composites with copper, cobalt or cobalt

ferrite ( $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Co}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnO}/\text{Cu}$ ,  $\text{ZnO}/\text{Co}$ ,  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) at different catalyst concentration and reaction time was examined. Efficiency was evaluated from electron microscope images in SEM mode. From the optical microscope images, the final size and size distribution were determined and compared to the original sample of microplastics.

Keywords: microplastics, pollution, photocatalysis, copper nanoparticles, cobalt nanoparticles, cobalt ferrite, degradation

Pages: 96

Language: Czech

# Obsah

Úvod.....	10
Teoretická část .....	11
1. Plasty a mikroplasty .....	11
1.1. Výskyt a zdroje.....	12
1.2. Koloběh mikroplastů a jejich osud v životním prostředí.....	14
1.3. Mechanismus toxicity.....	17
1.4. Mechanismy odbourávání a degrační metody .....	20
2. Fotokatalýza .....	26
2.1. Oxidy železa .....	30
2.2. Uhlíkové materiály .....	30
2.3. Oxid titaničitý.....	32
2.4. Oxid zinečnatý.....	33
2.5. Kompozitní materiály .....	33
3. Experimentální techniky .....	35
3.1. Techniky používané k charakterizaci katalyzátorů .....	35
3.2. Techniky použité k charakterizaci mikroplastů.....	37
Praktická část .....	39
1. Použité přístroje .....	39
2. Použité chemikálie .....	39
3. Experimentální postupy .....	39
3.1. Syntéza $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ a kompozitu s $\text{TiO}_2$ a $\text{ZnO}$ .....	39
3.2. Syntéza kompozitu s kobaltovými nebo měděnými nanočásticemi .....	40
4. Charakterizace materiálů, výsledky a diskuze .....	41



4.1. Charakterizace oxidů TiO <sub>2</sub> a ZnO .....	41
4.1.2. Oxid zinečnatý .....	45
4.2. Charakterizace kompozitních katalyzátorů s nanočásticemi CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , mědi nebo kobaltu .....	49
4.2.1. Kompozitní katalyzátory s TiO <sub>2</sub> .....	50
4.2.2. Kompozitní katalyzátory se ZnO .....	57
4.3. Charakterizace mikroplastického materiálu .....	65
4.4. Degradace polyethylenového mikroplastu .....	68
4.4.1. Efekt rozdílného času reakce .....	74
4.4.2. Efekt rozdílné koncentrace katalyzátoru .....	75
4.4.3. Efekt použití rozdílných světelných režimů .....	76
4.4.4. Průběh reakce .....	78
Závěr .....	84
Summary .....	87
Seznam použité literatury .....	90

## Úvod

Mikroplasty. Toto slovo a to, co představuje je již několik desetiletí velmi diskutovaným téma, které nabylo, a stále nabývá, své důležitosti. Mikroplasty jako lidé sami vyrábíme, nalézají použití v různých odvětvích a výrobcích, ale samy mohou vznikat také díky působení počasí nebo mechanickým namáháním plastového odpadu. Dnes již víme, že mikroplasty se nacházejí i v nejbližších lokacích jakou je třeba Antarktida, na dnech oceánů a na vrcholcích hor, čímž se problém mikroplastů stal i problémem globálním.<sup>1-4</sup> Aktuálně se do moří vypouští až 12 milionů tun plastů ročně, z čehož se do vodního prostředí může uvolnit až 1, 5 milionů tun mikroplastů.<sup>5</sup> Očekává se, že v roce 2050 by množství plastů v mořích mohlo předčít i množství ryb a v roce 2060 by z celkového znečištění prostředí plasty připadlo zhruba 13 % na znečištění mikroplasty.<sup>5,6</sup> Ač je problém mikroplastů záležitostí hlavně posledních desetiletí, za tu dobu již v důsledku pozření nebo interakce s nimi uhynulo již více než milion mořských ptáků a stovky tisíc mořských živočichů zemřelo z důvodu kontaminace mikroplasty.<sup>7</sup> Pro posouzení zamoření moří byl proveden výzkum obsahu žaludků mořských salpů. Jedná se o bezobratlé živočichy, kteří pumpují vodu svým tělem, přičemž potrava projde trávicím systémem za 2 – 7 hodin. Každý odebraný vzorek, napříč stářím, druhem, životní fází nebo výskytem organismu obsahoval plast, což může být pro potravní řetězec, jehož jsou salpi součástí, likvidační. Z výpočtu poté vychází číslo asi 10 úlomků na m<sup>3</sup> vody, pokud by se ovšem započítaly i plasty, jejichž velikost zatím neodpovídá rozměru mikroplastů, ale blíží se jí, zvýší se číslo na 8,3 milionů kusů na m<sup>3</sup>.<sup>8</sup> Ovšem mikroplasty nesou i další riziko než jen sebe samé, a to škodlivé nebo toxické látky, které se adsorbují na jejich povrch. Přírodní rozklad plastového výrobku může trvat, v závislosti na materiálu a podmínkách, až 1000 let<sup>7</sup>. Proto je důležité hledat stále nové a efektivnější techniky k jejich odstranění obzvláště pokud víme, že tyto fragmenty jsou velmi odolné a nacházejí se již i v naší krvi, plicích a potravním řetězci.<sup>1,9</sup>

# Teoretická část

## 1. Plasty a mikroplasty

V dnešním světě plasty jako takové nahradily mnoho dříve používaných přírodních materiálů. Využití nalézají hlavně jako obalové a izolační materiály, ale také výrobky do domácnosti, látky i nátěry.<sup>10,11</sup> Jedná se o organické polymery s dlouhým, větveným nebo jednoduchým řetězcem, které mohou být tvořeny jediným materiálem (např. polyethylen PE, polypropylen PP) nebo vícero materiály (např. polyethylentereftalát PET a ABS). Plasty jsou trvanlivé, flexibilní, všestranné pro použití, snadno se s nimi manipuluje a mají nízké výrobní náklady, malou hmotnost a jsou voděodolné. Nejčastěji vyráběnými jsou polyethylen, polypropylen, polystyren, polyvinylchlorid a polyethylentereftlát.<sup>12</sup> S rostoucím vývojem polymerní chemie a možnostmi kombinací materiálů se výrazně ztěžuje také identifikace plasty a poločas rozpadu, ten může trvat ode dnů až po stovky let v závislosti také na velikosti částice a okolních podmínkách. Až 79 % všech vyhozených plastů se hromadí na suchozemských sběrných místech nebo v oceánech, 12 % se spaluje a jen 9 % se recykluje.<sup>10,12</sup>

Již na přelomu století, resp. tisíciletí začaly být plastové fragmenty, granule nebo vlákna považovány za znečišťující látku. V této době se mezní velikosti lišily v největší velikosti od 10 mm po 2 mm.<sup>11</sup> Dnes se mikroplasty dají považovat za přechodný stav mezi výrobkem a nanoplasty. Označujeme tak plastové částice o velikosti mezi 1 a 5000  $\mu\text{m}$ , přičemž částicemi rozumíme různé formy od kuliček, přes vlákna až po tvarově nedefinovatelné fragmenty.<sup>2,11</sup> Tyto částice poté přirozeně fragmentují až na nanoplasty o velikostech menších než je 1  $\mu\text{m}$ . 48 % mikroplastů, které byly nalezeny, jsou z polypropylenu a polyethylenu, pokud přidáme polystyrenové plasty, výskyt se zvyšuje na 61 % a s PET skoro 75 %. Nejhojněji vyskytovaná jsou vlákna, těch bylo nalezeno skoro 60 %.<sup>13</sup> Lidé dnes záměrně mikroplasty produkují a takové nazýváme primární. Jedná se převážně o částice kulovitěho tvaru, které se dále využívají v produktech osobní péče, jako brusný materiál a dále v barvách, čistících prostředcích nebo jako pelety pro další zpracování.<sup>2,3,9</sup> Druhým typem jsou mikroplasty sekundární, které jsou výskytem hojnější než první typ. Vznikají fragmentací, čili mechanickým

opotřebením, během používání plastových výrobků nebo výrobků přímo obsahujících mikroplasty, nebo přirozenou degradací při likvidaci těchto výrobků.<sup>11</sup>

Ač problém mikroplastů je zde už od přelomu tisíciletí, až v roce 2016 se stal celosvětovým problémem. Denní produkce mikroplastů se odhaduje na 50 000 až 15 000 000 částic. Při tomto tempu výroby a hromadění odpadu je předpovězeno, že v roce 2050 bude v oceánu plastů více než ryb.<sup>5</sup>



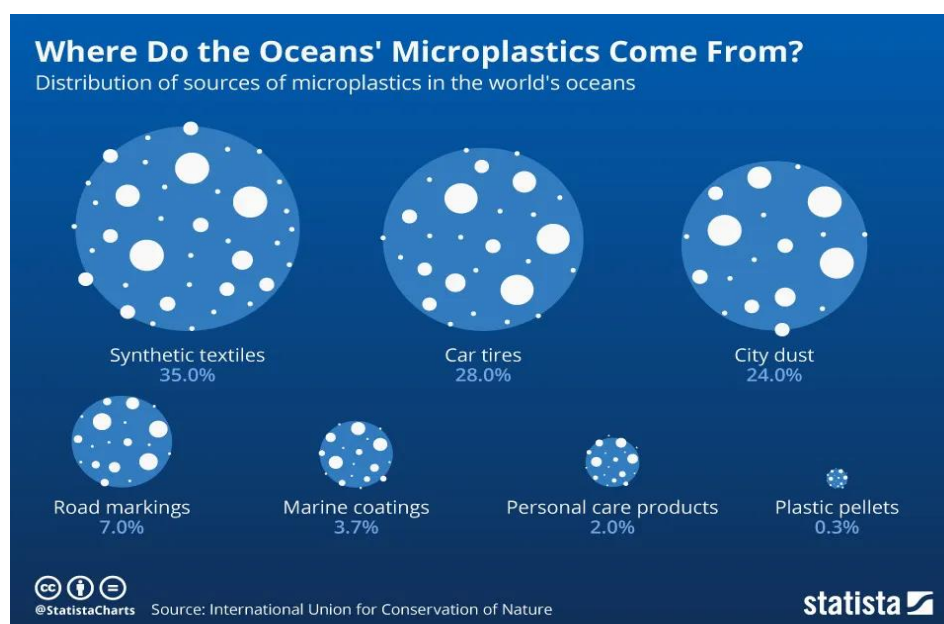
**Obrázek 1** Sekundární mikroplasty. Převzato ze zdroje 9.

## **1.1. Výskyt a zdroje**

Dnes již globální výskyt mikroplastů je důkaz lidské schopnosti měnit životní prostředí v celosvětovém měřítku. Jejich výskyt je dokázán nejen na povrchu oceánů, ale i v hlubších vodách, mořských i říčních sedimentech, u ústí řek, půdách, vzduchu i v živočiších.<sup>2,13</sup> Plasty jsou distribuovány proudy, srážkami, povrchovými toky a unášením nebo vymýváním vodou z půdy. Za přímý zdroj je považována voda vypouštěná z čistíren odpadních vod, zvětrávání a degradace plastového odpadu. Hlavní příspěvek znečištění plasty odpadních vod je praním syntetických tkanin.

Některé výzkumy dokonce udávají rozdíly mezi počtem uvolněných vláken v závislosti, jestli je prádlo prané pouze ve vodě nebo je použito prací přípravků.<sup>13</sup>

**Mořská voda.** Jelikož migrace částic úzce souvisí s jejich velikostí a mikroplasty jsou malé a lehké, mohou být proudem vody nebo větrem přepravovány přes oceány na vzdálenosti až tisíců kilometrů. Je známo, že v mořích vznikají místa, kde se hromadí plasty až do extrémně velkých útvarů. Každý den je do moře vypouštěno množství plastového odpadu z pevniny. Kromě toho také odpad pochází z výletních lodí i dále nepoužitelných věcí a náradí k rybolovu – sítě, šňůr, plováků.<sup>11</sup> Většina plastů nalezena v mořích byla identifikována jako polypropylen nebo polyethylen a v mořském sedimentu byly nalezeny částice i menší než 200  $\mu\text{m}$ , což je důkazem toho, že nesedimentují jen velké částice. Díky tvorbě biofilmu<sup>12</sup> na povrchu, což má za následek usazování i malých částic, mikroplasty jsou hrozbou i pro živočichy žijící u dna.<sup>2</sup> V současnosti je hlášeno, že 890 druhů ryb má v sobě mikroplasty.<sup>14</sup>



**Obrázek 2** Zdroje mikroplastů v mořích. Převzato ze zdroje 8.

**Sladkovodní systémy.** Jako hlavní zdroj mikroplastů pro sladkovodní prostředí je považována odpadní voda, kde se odhaduje uvolnění od 220 000 až 1,5 milionů

mikroplastických částic každý den, ať už jako kosmetické mikrokuličky, tak produkty po praní prádla. Plastový odpad se posouvá v těchto systémech až do řek a ústí moře. V Evropě se výskyt plastových částic v jezerech pohybuje od 0,5 po 4,5 částice na m<sup>3</sup> a podle odhadu se ročně do oceánů z ústí řek uvolní až 2,4 milionů tun plastů. Všeobecné znečištění řek závisí na hustotě populace, jelikož mikroplasty jsou z půdy přenášeny do vodních toků a ploch, výši spotřeby mikroplastů, nakládání s odpady a na podmínkách prostředí.<sup>2</sup> Dle mezinárodní unie pro ochranu přírody praní syntetických tkanin přispívá až 35 % k celkové kontaminaci. 6 kg akrylové tkaniny by mohlo uvolnit až 700 000 vláken, jeden oděv kolem 1900 vláken. V první fázi se mikroplasty mohou zachytávat v čistírnách odpadních vod spolu s pískem v usazovačích, který je následně většinou poslán na skládky. Každopádně záchyt v dobře navržených systémech čištění může být 90 – 99 %, přičemž v první fázi se zachytí v tuku až 78 %<sup>2</sup>. Celkově je většina zachycených mikroplastů zakoncentrována v kalu, který se často využívá jako zemědělské hnojivo.<sup>2,13</sup>

**Suchozemské prostředí.** Ač se výzkumy soustředí primárně na vodné prostředí, největší počet mikroplastického znečištění pochází z půdy.<sup>15</sup> Většina plastového odpadu, co se týče likvidace na souši, se shromažďuje na skládkách, které mohou být kryté, ale také v otevřeném prostředí. Dalším významným zdrojem je zemědělství. Vynecháme-li mechanické opotřebení náradí, strojů a nátěrů, jako hnojivo je často využíván suchý kal z čistíren odpadních vod, který mikroplasty přímo obsahuje. U menších částic se předpokládá, že se budou více pohybovat svisle, čili hlouběji do půdy. Další možností je spalování, mnohdy za nekontrolovaných podmínek. Již ne hlavním, ovšem ne zanedbatelným zdrojem jsou i fragmenty z pneumatik. Z tohoto zdroje vznikne, vypočteno pro USA, až 4,7 kg fragmentů ročně na jednu osobu, a jelikož je povrch cest obtížně propustný, fragmenty se lépe splachují a pronikají do vod.<sup>2</sup>

## **1.2. Koloběh mikroplastů a jejich osud v životním prostředí**

Kde všude lze mikroplasty na naší planetě nalézt je již nastíněno v předešlé podkapitole, ale co se vlastně stane s plastem v životním prostředí? Pro nastínění si

vezměme klasický pytlík, který byl nesprávně vyhozen. Ten je dost objemný ale zároveň dostatečně lehký pro to, aby se vznášel na hladině, čili ač je odhozen do vodního nebo suchozemského prostředí, v obou případech jsou přítomny bakterie, vzduch a pravděpodobně i sluneční záření. To, že se plast rozkládá víme, ale je důležité určit, kolik částic, a jak velkých, při této degradaci vznikne. S teplotou, tlakem, časem a difúzí molekul plynů (nejen vzduchu) nebo kapaliny, se mění pohyblivost molekul materiálu. To má dopad na mechanické vlastnosti polymeru. V důsledku toho je materiál křehčí, náchylnější k lomům a ohýbání. Chemická struktura polymeru se často nemění, spíše jeho molekulová hmotnost. Oxidace a přenos energie během fotolýzy jsou hlavní mechanismy degradace. Volné radikály vznikající v prostředí díky teplotě, vlhkosti, záření a mechanickému namáhání jsou hlavním původcem interakce mezi kyslíkem a makromolekulou, tedy oxidací. Nestabilní oxidované látky vedou ke vzniku stabilních makromolekul s oxidačními skupinami s výraznou změnou ve struktuře.<sup>16</sup> Další možností narušení materiálu je ozáření UV složkou spektra. Poškození materiálu závisí na dávce/energii dopadajícího záření, době expozice a kvantovém výtěžku – kolik vazeb při dané vlnové délce foton poškodí. Například PE, z kterého se vyrábí plastové pytlíky, absorbuje při 216 nm a nečistoty z výroby, které v materiálu zůstávají na 290 nm a více. Depolymerizace přirozeně postupuje od povrchu materiálu ke středu.<sup>17</sup> Je také nutné rozlišit proces fragmentace a chemickou degradaci. Degradací proces vede ke změně struktury, zániku vazeb a rozbití řetězců na kratší struktury, snížené molekulové hmotnosti a uvolňování chemických látek. Tyto změny mohou dále vést k procesu fragmentace, jehož prostřednictvím mikroplast vzniká. Úplná chemická degradace je možná jen biodegradací, fotokatalyticky a termicky.<sup>18</sup> Po této degradaci a fragmentaci můžeme očekávat jednak fragmenty čistého i chemicky pozměněného polymeru a uvolňující se plyny. Tvar mikroplastu závisí na rychlosti degradace. Například u polystyrenu byla po expozici po době 14 dní sledována produkce nanočástic. Vývoj plynů velmi závisí na tom, zda je plast přítomen v půdě v temnu, na povrchu – světle a za aerobních podmínek nebo ve vodě – v hlubině nebo u hladiny za podmínek anaerobních. Produkce plynů pro rozklady nízkohustotního polyethylenu (LDPE) je následující: na vzduchu v temnu vzniká méně než 0,5 nmol na gram plastu za

den (nmol/g/d) methanu, ethylenu a ethanu, na světle jsou tyto hodnoty podstatně nižší, kolem 0,05 – 0,2 ng/g/d, kromě ethylenu, toho vzniká 48 nmol/g/d. Ve vodě u hladiny vzniká kolem 5 nmol/g/d methanu i ethylenu a 1,5 nmol/g/d ethanu a propenu, za temna nevzniká ani jeden z těchto produktů. Čistý PE kromě toho produkoval také 100 ng/g akroleinu, 200 ng/g propanolu a 2500 ng/g methylvinylketonu zatímco v moři byla produkce těchto produktů 20, 50, 2500 ng/g v tomto pořadí. Rozkladem polystyrenu za stejných podmínek byla sledována produkce benzenu, toluenu a benzaldehydu.<sup>17</sup>

Po rozkladu částice buď zůstává v půdě, klesá ke dnu nebo se vznáší ve vodě nebo je přepravována. Na krátkou vzdálenost částice přenáší bioturbace a obdělávání půdy. Na dlouhou vzdálenost to je eroze půdy, spláchnutí do toku, unesení větrem, srážkami a mořskými proudy nebo vypaření spolu s mořskou vodou. Usazení částic do matrice (půdy, písku, sedimentu) můžeme očekávat u těch s vyšší molekulovou hustotou. Mikroplasty integrované do půdy mění její strukturu. Díky nižšímu osvětlení také následně degradují pomaleji. Částice menší než 10 µm je schopna vzlétnout ze země již při nízkém větru. Unesená částice se na zem vrací se srážkami.<sup>16,17,19</sup>

Podle průměrné predikce, při konstantní rychlosti degradace, částice s počátečním průměrem 130 µm zdegraduje za 100 let na průměr 40 µm. Je nutno si ale také uvědomit, že i odtržený materiál degraduje dále.<sup>17</sup> Malé zfragmentované částice se přesunem dostávají do potravního řetězce požitím zvířaty popř. požitím rostliny, které již ve svých buňkách mají mikroplasty přítomné. Pokud je plast recyklován, vzniká z něj nový výrobek, který degraduje/fragmentuje stejnou cestou. Pokud plast sedimentuje a dále se do potravního řetězce nedostává, stále významně ovlivňuje mikrobiální kolonie, strukturu půdy a rostlin.<sup>19</sup>





**Obrázek 3** Koloběh mikroplastů. Převzato ze zdroje 4.

### 1.3. Mechanismus toxicity

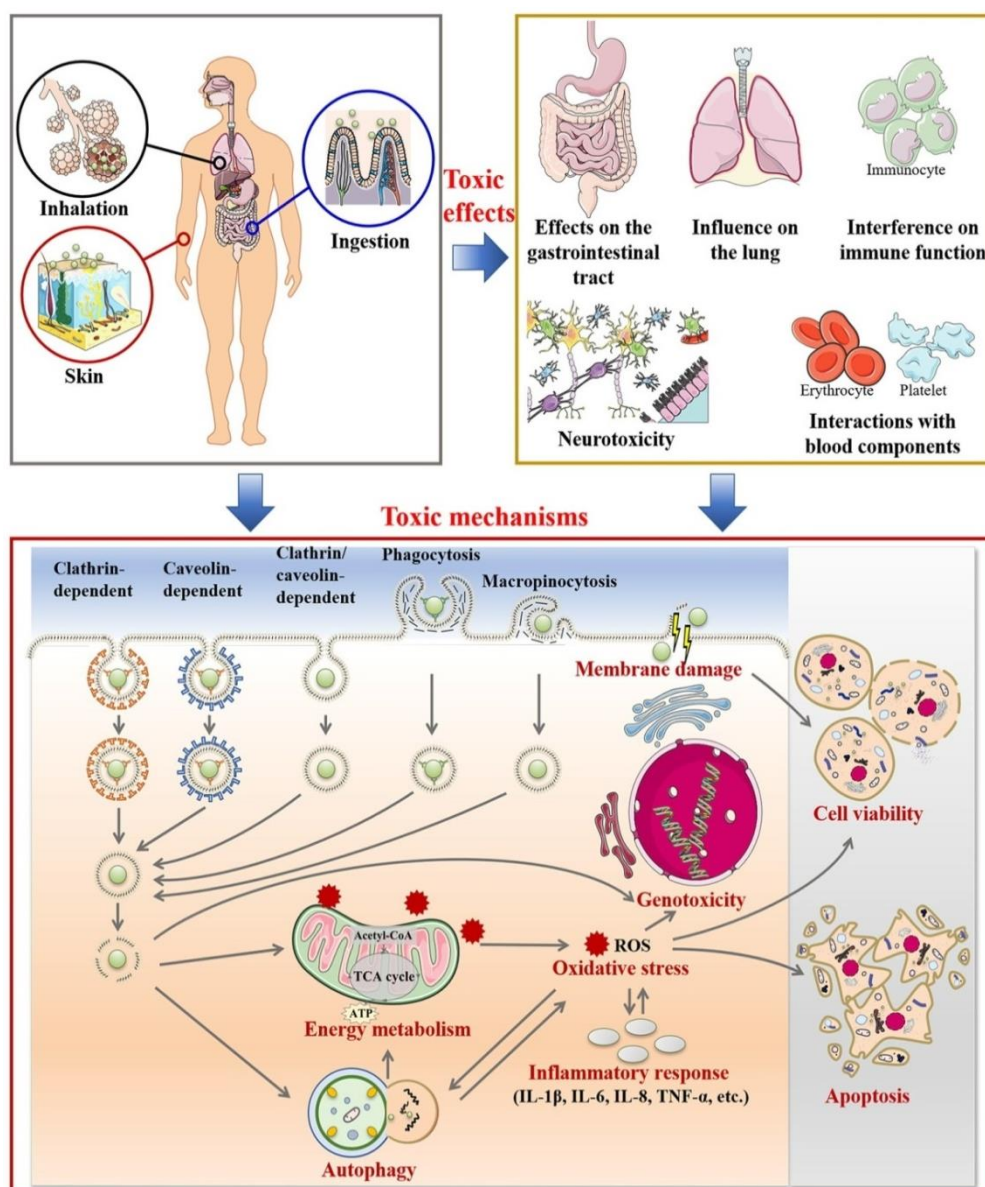
Dle studií je průměrný denní příjem mikroplastů pro Ameriku následující: chlapci přijmou v průměru 223 částic, dívky 203, muži 312 a ženy 258 částic. To ročně dělá zhruba 81 000, 74 000, 121 000 a 98 000 částic v uvedeném pořadí. Příjem ovšem závisí na mnoha faktorech od stylu a prostředí zaměstnání až po stravu a způsob pitného režimu. Počet částic v balené vodě může být více než dvacetinásobný a pokud by byl jediný zdroj pitné vody balená voda, příjem by se zvýšil z hodnot zhruba 3 000 pro chlapce i dívky, 6 000 pro muže a 4 000 pro ženy na 75 000 částic pro chlapce, pro dívky na 64 000, muže 127 000 a ženy 93 000 částic. Každopádně v samotném výzkumu je uvedeno, že čísla jsou pravděpodobně velmi podhodnocena, protože nebyly vzaty v úvahu například mikroplasty přijaté v potravinách s plastovým obalem.<sup>20</sup> V jiném článku se spotřeba mikrokuliček v USA pohybuje v množství 2,5 mg na člověka na jeden den.<sup>3</sup>

Toxicita mikroplastů pochází z mnoha možností. Souvisí s rozmanitostí materiálu, a to je složení, typ, tvar a velikost. Logicky můžeme uvažovat, že malé částice a vlákna jsou toxičtější.<sup>12</sup> **Toxicita** může pocházet **z chemické struktury**

materiálu. Jedná se hlavně o chemikálie z výroby – nezreagované monomery, oligomery a chemická aditiva.<sup>21</sup> Při výrobě je běžné, že se používají anorganické i organické látky k úpravě vlastností plastů. Upravují se především vlastnosti jako je pružnost, hořlavost a odolnost proti ní a stabilita plastu vůči ultrafialovému záření.<sup>2,20</sup> **Toxicita z fyzikálních vlastností** vychází z velkého poměru povrch:objem částice. Díky velkému povrchu jsou velmi dobré adsorbenty, a to hlavně látek, které již jsou v prostředí přítomny a jsou pro živočichy škodlivé nebo toxické. Jedná se o těžké kovy, antibiotika a léčiva a perzistentní organické polutanty (POP), kam se řadí bisfenol A, ftalátová změkčovadla, polychlorované bifenyly, polycyklické aromatické uhlovodíky.<sup>10,20</sup> Ty se poté uvolňují, desorbují, v organismu.<sup>3</sup> Mikroplasty mají také velký potenciál přenášet mikroorganismy díky vhodnému povrchu k tvorbě biofilmu a poškodit organismus patogenními naadsorbovanými bakteriemi. Tato **toxicita** pochází **z mikroorganismů**.<sup>21</sup> Částice menší než 130  $\mu\text{m}$  mají schopnost pronikat do lidské tkáně a menší jak 20  $\mu\text{m}$ <sup>13</sup> již procházejí přes buněčnou membránu prostřednictvím trávicího traktu nebo krve.<sup>3,10,13</sup> Takto malé částice, kromě výše uvedených způsobů, jsou schopny také poškodit buňku díky tvorbě radikálů následovanou **oxidačním stresem**.<sup>22</sup>

Mikroplasty přijímáme převážně inhalačním způsobem a trávicím traktem. Počet částic ve vnitřních prostorech se pohybuje od 1 po 60 vláken na  $\text{m}^3$ , přičemž zhruba třetina je zcela syntetických, a ve venkovním vzduchu od 0,3 po 1,5 vlákna na  $\text{m}^3$ . Také aditiva se vlivem vypařování a degradace mohou dostat do vzduchu a prachu v interiéru.<sup>2</sup> Z důvodu vysokého zaldnění je pro lidi vyšší riziko příjem ze sladkovodních toků, kdežto pro vodní živočichy je vyšší riziko spíše ve slané vodě. Plastové úlomky byly poprvé ve střevech mořských ptáků Fulmarus nalezeny už v 60. letech 20. století a v roce 1982 už 94 % zkoumaných jedinců požilo plasty v počtu zhruba 34 úlomku na ptáka.<sup>11</sup> Mikroplasty v organismu mají různé účinky na geny, buňky a tkáně. Primární poškození přichází z trávicího traktu a pocitu falešného nasycení. Z důvodu pocitu přeplnění se snižuje také růst organismu a rychlost vývoje. Částice se často hromadí v játrech, svalech, u ryb v žábách a mozku. Častý výskyt má také snížená plodnost, oxidační stres, imunitní reakce a s tím spojena odolnost vůči infekcím a změny metabolismu lipidů a omezení tvorby enzymů.<sup>2,10,20,22,23</sup> Při adsorpci

na rostliny a řasy může nastat problém v absorpci s využitím fotonů a CO<sub>2</sub> buňkami, což snižuje rychlost růstu.<sup>13</sup> Změna složení pobřežního sedimentu a písku může vést k problému propustnosti, a také snižuje absorpci tepla, což může představovat problém například pro vejce želv, konkrétně ovlivnit pohlaví, ale také se zvyšuje rychlost vysychání písku.<sup>11</sup>



**Obrázek 4** Vstupy a toxicita mikroplastů. Převzato ze zdroje 22.

## 1.4. Mechanismy odbourávání a degradační metody

Již výše bylo zmíněno, že samotné plasty jsou stabilní materiály. Jejich životnost je odhadována na desítky, stovky nebo i tisíce let v závislosti na vlastnostech plastu a prostředí. Stejně jako u mnoha jiných materiálů i zde existují případy a podmínky, kdy je degradace plastu zpomalená a naopak kdy probíhá poměrně rychle oproti původnímu odhadu.<sup>2</sup> Degradace plastů nastává buď změnou fyzikálně-chemických vlastností, ke kterým dochází vlivem abiotických faktorů – působením světla, vzduchu, teploty a mechanické síly nebo mohou být plasty poškozeny organismy – biotická degradace. Všeobecně je očekáváno, že biotická degradace bude minoritní z důvodu horší biologické dostupnosti plastů.

**Mechanická degradace** je degradace, kdy na materiál působí vnější síly, kterými mohou být srážky a otěry s kameny, písky a dalšími částicemi způsobené unášením větrem nebo proudem vody, zmrazení a rozmrazení (například v arktických a antarktických podmínkách) a interakce mezi vozovkou a pneumatikou při brzdění.<sup>12</sup>

Degradace působením světla nazýváme **photodegradace**. Je to nejdůležitější proces dějící se v životním prostředí, který iniciuje degradaci plastu. Děje se v podstatě kdekoli na naší planetě, kde dosahují sluneční paprsky, nepřetržitě. Nejúčinnější je na plážích a vodních hladinách, naopak zanedbatelná je v sedimentech a půdě. Pomineme-li všechna aditiva, která se do plastů přidávají, aby oddálila přirozené stárnutí, tvorba biofilmu a následná agregace má také nepříznivé účinky, konkrétně může zhoršit fotodegradaci až o 99 %. Na druhou stranu, existují také látky, například bromované přísady do směsi, které fotooxidaci urychlují.<sup>2</sup> Fotodegradační reakce zahrnují děje a reakce s volnými radikály, které byly iniciované složkou slunečního záření, především UV oblastí. Plasty, které mají nedostatek chromoforů, jako například polyethylen, jsou vůči fotodegradaci potenciálně odolné, což ovšem může být kompenzováno přítomností defektů nebo nečistot z výroby.<sup>12,24</sup> Tvorba radikálů a čili i degradace samotná má několik kroků. Stejně jako u procesu polymerace to je iniciace, propagace a ukončení. Platí, že UV světlo narušuje vazbu uhlíku s vodíkem C-H a vytváří volné radikály. Ty reagují s kyslíkem za tvorby peroxyradikálu ROO·

v propagačním kroku, což má za následek štěpení řetězce. Peroxyradikály bývají převedeny na peroxidové, které se následně disociují na hydroxylové radikály katalyzující reakci. Během reakce vznikají produkty, jako jsou aldehydy a ketony, karboxylové kyseliny, alkoholy a estery, dochází také ke štěpení řetězce a jeho zesíťování.<sup>12</sup> Zapojuje se také Norrishova reakce, intermolekulární a intramolekulární transfer.<sup>25</sup> Norrishova reakce je fotochemická reakce z oboru organické chemie, běžící dvěma mechanismy, která probíhá s aldehydy nebo ketony. Typ I – karbonylová skupina přijímá foton a je excitována na singletový stav, který se díky mezisystémovému křížení stává tripletovým. Získávají se 2 radikálové fragmenty. Typ II se odehrává intramolekulárně.<sup>26</sup>

**Fotokatalýza** je urychlení reakce světla s látkou, fotodegradace, díky přítomnosti katalyzátoru, který se reakce účastní, ale není spotřebováván. Rychlost fotokatalýzy závisí na polutantu, jeho chemické struktuře, koncentraci fotokatalyzátoru a prostředí reakce. Když je katalyzátor ozářen světlem s dostatečnou energií, dochází k produkci páru elektron  $e^-$  a díra  $h^+$ , což jsou silná oxidační a redukční činidla. Díry  $h^+$  reagují s cílovými polutanty, to vede k jejich mineralizaci a možné reakci s vodou za vzniku hydroxylového radikálu ( $OH\cdot$ ), a elektrony  $e^-$  s kyslíkem za vzniku superoxidového ( $O_2^{\cdot-}$ ) radikálu, který posléze tvoří také  $OH\cdot$ . K tvorbě hydroxylového radikálu vedou i jiné reakce, například Fentonova reakce ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}/H_2O_2$ , pH 2) a celý soubor oxidačních reakcí nazývaný se **pokročilé oxidační procesy** (AOP). Tyto technologie, při nichž dochází k tvorbě reaktivních forem kyslíku se silným oxidačním potenciálem, závisí na reakci fotokatalyzátoru se světlem a následnou reakcí s oxidující látkou, která poskytuje radikál.<sup>6,24</sup>

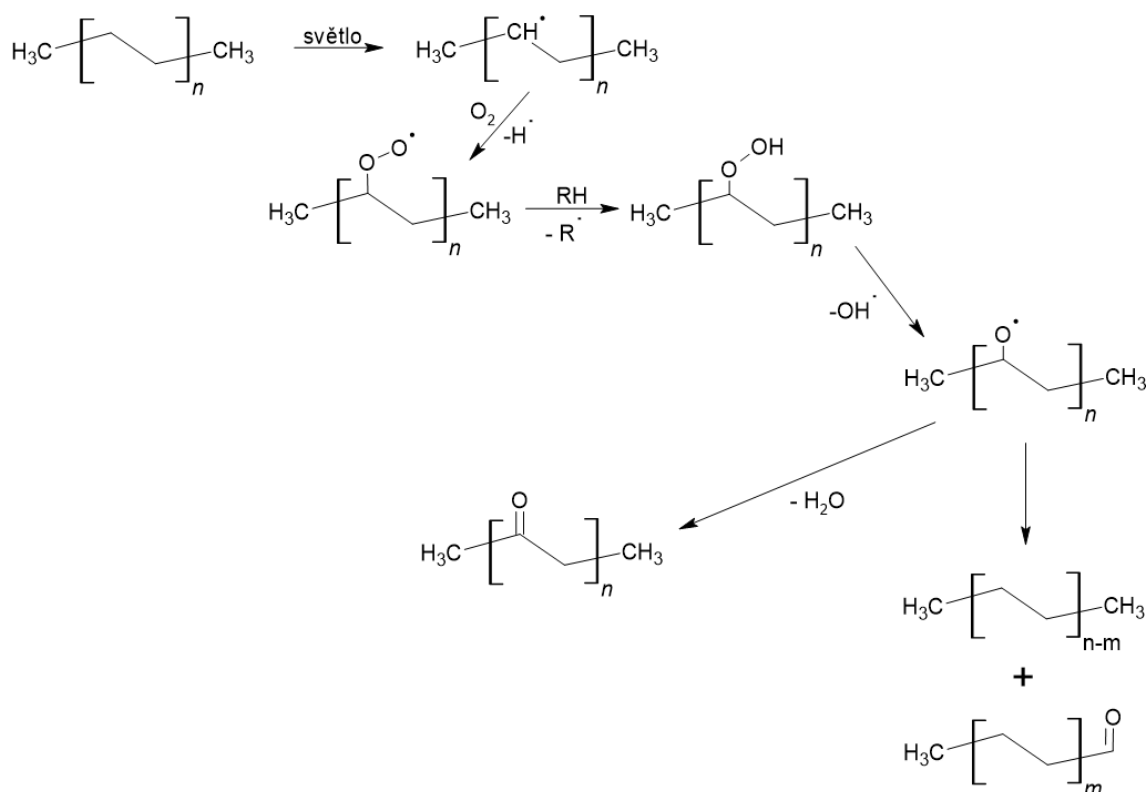
**Tepelnou degradaci** rozumíme rozpad materiálu v důsledku zvýšené teploty. Pokud polymer absorbuje dostatečné množství tepla k překonání energetické bariéry, může se polymerní řetězec rozbít nebo přerušit za tvorby radikálu. Tyto radikály mohou dále reagovat například s kyslíkem, kde je produktem hyperoxidový ( $O_2^{\cdot-}$ ) radikál který se následně štěpí na hydroxylový. Reakce se samovolně šíří do doby, než je zastaven přísun tepelné energie nebo srážka dvou radikálů nevede k inertnímu produktu.

V životním prostředí je velmi nepravděpodobné, že by podobná situace nastala, každopádně se zde často děje pomalá tepelná oxidace v kombinaci s UV zářením, a to zejména v tropických a přímořských oblastech, kde jsou plasty vystaveny přímému slunečnímu záření. Díky přítomnosti znečišťujících látek v ovzduší, například oxid siřičitý SO<sub>2</sub>, dusičitý NO<sub>2</sub> a ozon O<sub>3</sub>, mohou být plasty degradovány fotochemickou cestou díky tvorbě radikálů těmito látkami.<sup>12</sup> Poslední uvedené látky mohou na materiál působit také samostatně jako možnost **chemického zvětrávání**, které způsobuje praskliny na povrchu plastu a otvírá možnost dalším metodám.

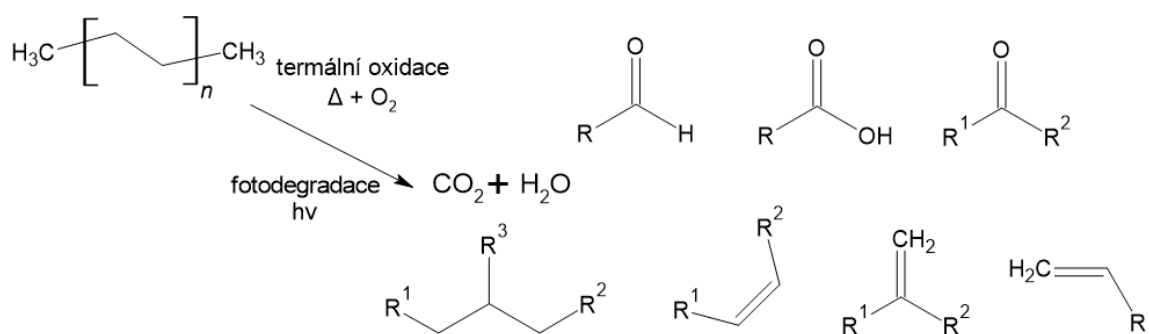
Již výše byla také zmíněna biotická **degradace** pomocí **živých organismů**, které mohou plasty likvidovat buď fyzicky – žvýkání, kousání nebo fragmentací při trávení – nebo biochemickými procesy, které mají na svědomí mikroorganismy, houby – mikromycety a hmyz. Značným omezením je zde to, že plasty mají nízkou biologickou dostupnost a jen malá část je vystavena tomuto působení. Kromě toho je makromolekulový materiál na mikroorganismy často moc velký, byla by tedy třeba už na začátku mít molekulární produkty. Každopádně v kombinaci s abiotickou degradací, která produkuje produkty s nízkou molekulovou hmotností, lomy a póry, je tato technika také možná. V biotické možnosti degradace hraje také roli, zda je plast hydrolyzovatelný (PET, polyamid – PA) nebo nehydrolyzovatelný (PE, PP, polyvinylchlorid – PVC), přičemž degradace tohoto typu může být složitější, jelikož postrádají přítomnost existujících biodegradačních drah a díky svou strukturou připomínají lignin. Produkty hydrolytické a oxidační degradace různými enzymy mají většinou krátký řetězec a mohou být pohlceny mikroorganismy a mineralizovány až na oxid uhličitý CO<sub>2</sub> a vodu H<sub>2</sub>O za podmínek přístupu vzduchu a methan CH<sub>4</sub>, oxid uhličitý CO<sub>2</sub>, amoniak NH<sub>3</sub> a organické kyseliny za nepřístupu vzduchu, čili anaerobních podmínek.<sup>7,12</sup> Střevní bakterie moučných červů jsou schopny, pomalu rozkládat polystyren. Ovšem u polymerů s vyšší krystalinitou mohou být problémy. Biologická degradace vybraných materiálů, po době 243 dní, vypadala následovně: bavlny bylo zdegradováno 76 %, 62 % umělého hedvábí a 4 % polyesteru.<sup>2</sup> V poslední době zažívá rozkvět i oblast biodegradabilních plastů, které by měly být biologicky rozložitelné a neškodné. Ovšem podle průzkumů byly zaznamenány problémy

s rozložitelností, jelikož jejich urychlená degradace je modelována na předepsané podmínky (vyšší teploty, provzdušnění, intenzita UV záření), které často nemusí být, a v přírodě ani nebývají, dodrženy.<sup>11</sup>

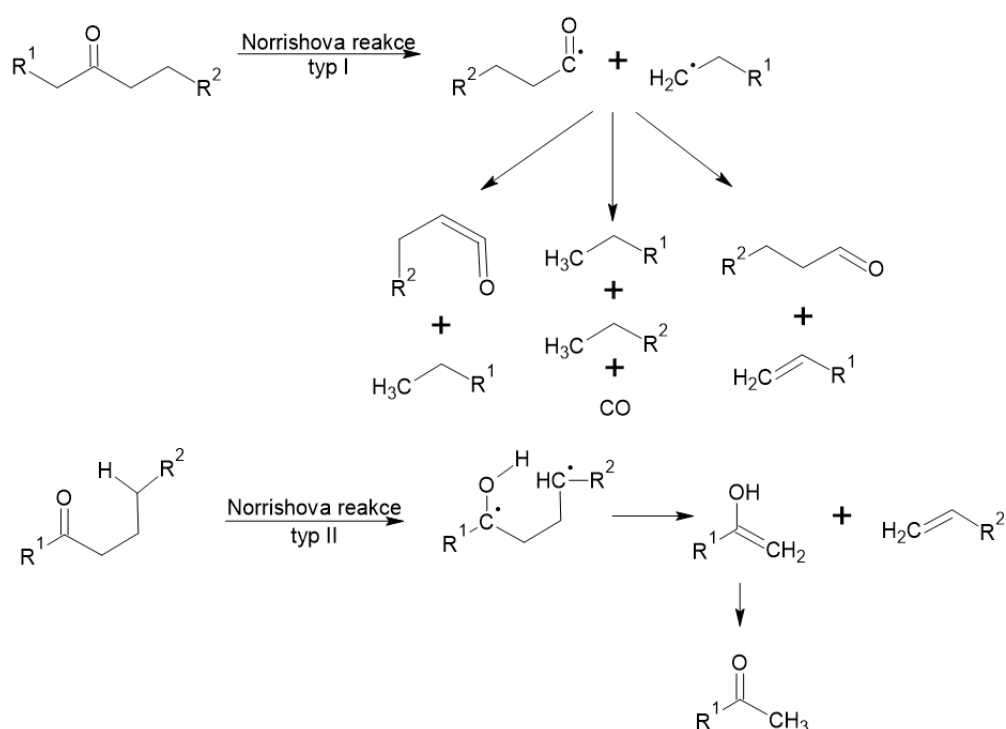
Polyethylen, ale i polypropylen degradují náhodným štěpením řetězců. Produkty těchto reakcí jsou závislé na reaktivitě a různosti vyprodukovaných radikálů. Polyethylen může obsahovat nenasycené vazby jako defekty z výroby, které jsou oxidovány ozonem O<sub>3</sub>, oxidy dusíku NO<sub>x</sub> anebo jinými radikály, což má za následek tvorbu stabilní karbonylové skupiny. Často také dochází k tvorbě koncové vinylové a ketonové skupiny, které způsobují štěpení hlavního řetězce. Řetězová reakce je ukončena tehdy, když se radikály spojí za vzniku inertního produktu. Nejčastější reakcí během fotodegradace je oxidační reakce.<sup>27</sup> Polypropylen je díky přítomnosti terciálního uhlíku, který je lépe napadnutelný kyslíkem, méně stabilnější než polyethylen, stejně jako polyvinylchlorid, který podléhá pod UV zářením rychlé dechloraci a vytváří konjugované systémy vazeb.



**Obrázek 5** Degradací dráha polyethylenu, převzato ze zdroje 12, 27.



**Obrázek 6** Produkty degradace polyethylenu. Vytvořeno v programu ChemSketch, převzato ze zdroje 24



**Obrázek 7** Mechanismus Norrishovy reakce typu I a II. Vytvořeno v programu ChemSketch, převzato ze zdroje 24.

**Separace** je nejčastěji prováděna prostřednictvím membránové filtrace, ovšem membrány jsou často zaneseny a kromě tohoto faktu bylo pozorováno i jejich stárnutí a protržení s následným uvolněním zadržených fragmentů. Každopádně i přes tento fakt zůstává obyčejná i membránová filtrace, popřípadě s využitím aktivního uhlí, primární



metodou oddělování mikroplastů od tekuté matrice a často používanou předúpravou k dalšímu zkoumání. K filtraci lze použít klasické materiály, celulózu a syntetická vlákna, bioreaktory s membránou, polymerní síta i pískové filtry, které klasicky najdeme na čistírnách odpadních vod. Velikost pórů membrány se pohybuje od mikro rozměru, přes nano rozměr až po membrány s reverzní osmózou. Z materiálů, které jsou stále ve fázi výzkumu, jsou to zeolity modifikované povrchově aktivní látkou, membrána z acetátu celulózy a polykarbonátu.<sup>1,28</sup> Dalším konvenčním procesem je koagulace, flokulace a flotace. Tyto procesy jsou založeny na heterogenní separaci pevné látky a kapaliny. Při chemické cestě bylo zkoumáno vícero typů koagulantů, ale jen  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  a několik polymerů bylo popsáno jako přijatelných pro odstranění mikroplastů s vysokou účinností. Do oblasti potenciálního využití se dostaly také koagulanty na rostlinné bázi, gumy a extrakty ze semen, ale dosud neexistují studie, které by tyto látky aplikovaly a vyhodnotily účinnosti. V oblasti elektrokoagulace není zatím dostupný dostatek znalostí k popisu účinnosti metody, každopádně dosud existující studie naznačují vysokou účinnost. Dalšími, již nekonvenčními, přístupy může být například magnetická separace částic po přidání magnetických nanočástic na bázi železa. Stejně jako o předchozích metodách je i o magnetické separaci omezené množství znalostí. Potenciální využití v tomto směru by mohly nalézt nanočástice stříbra, mědi nebo měděné a kobaltové ferity. Ovšem pravděpodobné zlepšení účinnosti by mohlo být vykoupeno vyšší ekotoxicitou a uvolňováním nanočástic. Elektrostatická separace funguje na základě průchodu tekutiny obsahující mikroplasty různými elektrostatickými poli, ty jsou přitahovány k nádobě v závislosti na vlastnosti povrchu nádoby. Tento způsob je možný i v pevném médiu a dokonce je schopen separovat mikroplasty podle jejich typu. Extrakce tlakovou tekutinou při vysoké teplotě a tlaku spolu s elektrostatickou separací dosahovaly v některých případech účinnosti až 100 %. Metoda sorpce byla zkoumána jak u klasických materiálů, tak u zelených řas. Řasa *Fucus vesiculosus* dokázala nasorbovat skoro 95 % polystyrenových mikroplastů, přičemž nejúčinnější byla místa, kde byl proveden řez do řasy. Vyloučením alginátových sloučenin a díky jejich želírujícím vlastnostem byla zlepšena přilnavost mikroplastů na povrch řasy. Dle dalších výzkumů bylo zjištěno, že mikroplasty

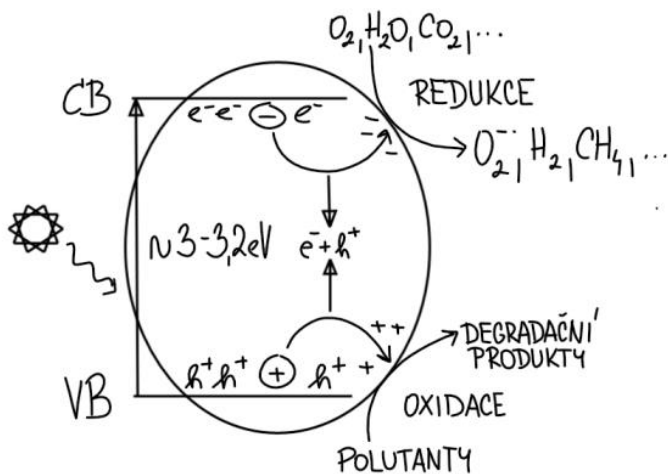
s kladných povrchovým nábojem se na povrch řas adsorbují lépe než ty se záporným nábojem.<sup>21</sup> Dále pro účel sorpce bylo použito také aktivní uhlí, popílek modifikovaný železem a oxidy grafenu jako zástupci materiálů obsahující uhlík a MOFy a vrstvené hydroxidy jako zástupci bezuhlíkatých materiálů.<sup>21,28</sup> Dosud jsme se zabývali separací z kapalně fáze, ovšem separace je stěžejní technikou také pro oddělení mikroplastů z půdy. Pro tyto účely se v první řadě využívá síť s různou velikostí ok v rozměru řádu milimetrů. Nejběžnější technikou pro následnou koncentraci je hustotní separace, kde se využívá vzlaku plastových částic v roztoku s vyšší hustotou, než je hustota separovaného plastu, zatímco minerály z půdy zůstávají na dně. Pro tyto účely se používá roztoků solí (NaCl, NaBr, CaCl<sub>2</sub>,...). Plasty na povrchu se sbírají dekantační, odsáním a přepadem. Konečným krokem je filtrace od přebytku roztoku. Pokud je hustota půdy podobná hustotě polymeru, volí se metoda, kdy jsou ke vzorku přidány chemikálie k odstranění organické hmoty a to hydroxidy, kyseliny, enzymy nebo Fentonovo činidlo. Je možné také použít metody extrakce pomocí Soxhletova extraktoru.<sup>15</sup>

## 2. Fotokatalýza

Každý den, na Zemi i ve vesmíru, spolu interaguje záření a atomy nebo sloučeniny. Interakce dodává atomu/molekule dodatečnou energii, kterou daná látka zpracuje tak, že se excituje ze základního stavu – stav s takovou konfigurací a spiny elektronů, který má nejnižší energii – do stavu vybuzeného, vysokoenergetického. Energetické hladiny v atomu i molekule jsou přesně definované a specifické pro každý materiál, čili každý materiál vyžaduje jinou hodnotu energie k excitaci. Souborně se hladiny nazývají jako pásová struktura materiálu, která popisuje všechny hladiny a příslušné energie. Hladiny často nejsou lineární a jejich tvar závisí od symetrie mřížky. Základní stav se většinou označuje jako S<sub>0</sub> nebo GS, excitovaný S<sub>1, 2, 3,...</sub> nebo ES. Chemie zkoumající příčiny a průběh chemických dezaktivacích jevů excitovaných částic se nazývá fotochemie. K fotochemickému ději se vážou zákony a pravidla, např. fotochemický zákon ekvivalence, podle kterého vždy jeden foton excituje jednu molekulu, nebo Kashovo pravidlo, že luminiscence nastává vždy z energeticky nejnižšího a rotačně-vibračně nízkého excitovaného stavu. Fotochemie jako taková

s sebou nese spoustu pravidel, dějů a postupů, každopádně pro tuto práci jsou již minoritní, jelikož se zabýváme fotokatalýzou, pro jejíž vysvětlení nám postačí výše nastíněný základ energetických hladin.<sup>29</sup>

Jak je již nastíněno výše, fotokatalýza je proces chemického rozkladu látek za přítomnosti fotokatalyzátoru a světelného záření. V základě je velmi podobná fotolýze, která se děje přirozeně, jen s rozdílem, že je urychlena materiálem, který během reakce není spotřebováván a který absorbuje foton o určité vlnové délce a urychluje reakci. Pokud energie fotonu koresponduje nebo převyšuje energii zakázaného pásu materiálu, elektron z valenčního pásu se excituje do pásu vodivostního a vzniká pár elektron-díra (viz obrázek 8). Dále dochází k migraci náboje a jeho agregaci na povrchu materiálu, což má za následek redoxní reakce s prostředím nebo látkami, které jsou v prostředí přítomny.<sup>30</sup> Elektrony mají potenciál 0,5 až -1,5 V oproti NHE a působí jako redukční činidla, reagují s molekulami prostředí, díry 1 až 3,5 V proti NHE a mají silný oxidační potenciál, oxidují přítomné látky. Elektrony a díry se také často rekombinují zpět, energie se rozptýlí ve formě tepla nebo světla.<sup>31</sup>



**Obrázek 8** Princip fotokatalytické reakce. Převzato ze zdroje 24.

Původní očekávání od metody fotokatalýzy je to, že bude ekologická, levná, účinná a dokáže mineralizovat organické polutanty až na vodu a oxid uhličitý jen za použití slunečního záření jako zdroje energie a degradace navíc bude mít vysokou

účinnost i v ohledu tvorby neškodných vedlejších produktů. Jednou z hlavních výhod je, že dokáže degradovat nejen organická barviva a léčiva, ale také širokou škálu mikroplastů včetně polyethylenu a polypropylenu a navíc ji lze aplikovat na všechny typy a tvary mikroplastů. Navíc nespotebovává vysoké množství energie a nepožaduje drsné podmínky jako je vysoká teplota nebo tlak, protože se obvykle děje za okolní teploty a tlaku.<sup>30,32,33</sup> Účinnost fotokatalytické reakce je silně závislá na materiálu fotokatalyzátoru, zdroji světla a jeho vlnová délce a podmínkách prostředí. Dalším bodem ovlivňující fotokatalýzu je povrch materiálu a povrchová chemie, jelikož sorpční vlastnosti a povrchová energie hrají důležitou roli při přenosu elektronů a energie na rozhraní, řízení selektivity a rychlosti redoxních reakcí. Vyšší povrchová energie poskytuje vyšší katalytickou aktivitu.<sup>31</sup> Faktory ovlivňující účinnost fotokatalytické reakce jsou tyto – pH, rychlost terminace a snadnost generování volných radikálů. Hodnota pH ovlivňuje tvorbu hydroxylových a superoxidových radikálů, čili reakčních látek účastnících se procesu, a také zvyšuje adsorpci mikroplastů na povrch katalyzátoru, teplota ovlivňuje rychlost reakce a taktéž tvorbu reaktivních látek. Nejlepších výsledků bylo dosaženo za nízkého pH. Zvýšenou účinnost degradace při nižších pH lze vysvětlit tak, že syntéza reaktivních částic se s množstvím  $H^+$  zrychluje, kromě toho může být ovlivněna také elektrostatická přitažlivost mezi mikroplastem a katalyzátorem. Využití v reálném měřítku tedy zůstává výzvou pro technický pokrok i optimalizaci děje nemluvě o zvážení všech ekologických rizik. Dnes se fotokatalýza využívá pro výrobu vodíkového paliva, detoxikace odpadních vod, dezinfekce, samočištění, syntéza organických paliv a eliminace plynných znečišťujících látek.<sup>31,33</sup>

Fotokatalyzátory, typicky používané pro tento proces jsou polovodiče. Při ranném vývoji fotokatalýzy byly hlavně využívány oxidy –  $WO_3$ ,  $BiOCl$ ,  $Cu_2O$ , oxidy železa a stříbra,  $ZnO$  a nejdůležitější –  $TiO_2$ . Oxid wolframový je schopen absorbovat viditelné světlo až do 480 nm, ale rekombinace elektronů a děr je příliš vysoká. Oxid měďný oproti tomu má rekombinaci párů lepší a díky širší zakázaného pásu (2 – 2,2 eV) je také schopen absorbovat viditelné světlo, ovšem jeho aktivita silně závisí na tvaru krystalů a kolik atomů je přítomných na hranách a rozích, jelikož oktaedry reagují lépe než krychlové částice.<sup>34</sup> Dnes základ fotokatalyzátorů zůstává často stejný, ale čím užší

zakázaný pás materiál má, tím méně energie je třeba k excitaci. Například již zmíněný  $\text{TiO}_2$  má pás v šíři 3,2 eV, což odpovídá UV složce spektra, která je ve slunečním záření zastoupena asi jen 5 %. Oproti tomu pás např.  $\text{C}_3\text{N}_4$  má jen 2,7 eV a uhlíkových trubic jen 2,4 eV, čímž oba náleží do viditelné složky.<sup>30</sup> Je tedy snaha hledat nové materiály nebo upravovat a dopovat ty již známé tak, aby jejich pás byl co možná nejužší a ideálně spadl do rozmezí viditelného záření nebo potlačit rekombinaci elektronů a děr k minimu. Jednou z efektivních možností úpravy je tvorba heterokonjunkčního katalyzátoru – zde jsou tvořeny heteropřechody kombinací dvou odlišných polovodičů o různé fermiho energii. Očekává se, že elektrony z polovodiče o vyšší energii difundují do toho s nižší a náboje se tak lépe oddělí. Jedná se například o tyto materiály:  $\text{Bi}_2\text{O}_3@N\text{-TiO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Fe-MOF}$  a  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ .<sup>33</sup> Pro zúžení zakázaného pásu jsou používány 3 přístupy. Za první modifikace valenčního pásma, za druhé modifikace vodivostního pásma a za třetí kontinuální modulace jednoho, a nebo obou pásem. Modulace valenčního pásu lze provést začleněním 3d prvku, kationtu s konfigurací  $d^{10}$  nebo  $s^2 d^{10}$  a nekovových prvků. Lokalizované 3d hladiny se posouvají k nižší energii s rostoucím atomovým číslem dopantů. Modulace vodivostního pásu lze řídit začleněním alkalických prvků nebo prvků alkalických zemin a p-prvků. Kontinuální ladění lze provést například oxynitridem –  $(\text{ZnO})_x(\text{GaN})_{1-x}$  – nebo  $(\text{AgNbO}_3)_{1-x}(\text{SrTiO}_3)_x$ .<sup>31</sup> Další materiály s fotokatalytickými vlastnostmi lze rozdělit do tří skupin – anorganické, organické a kompozitní materiály. Z anorganických zástupců jsou jedny z nejúspěšnějších materiálů, co se týče fotokatalýzy, všechny soli s kovem v konfiguraci  $d^0$  nebo  $d^{10}$ , ale také zmíněný již  $\text{TiO}_2$  nebo  $\text{ZnO}$ , zeolity, kvantové tečky ( $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}/\text{CdO}_x$ ) a uhlíkové materiály, počínaje sazemí až po uhlíkové nanostruktury jako jsou trubice, vlákna, fullereny a grafen.<sup>31,35</sup> Své využití nalézá i  $\text{MnO}$ , který je katalytický díky sítům s oktaedrickou molekulární strukturou a absorpcí v oblasti 400 nm a  $\text{Ni}_2\text{O}_5$ , který je stabilním polovodičem. Z organických látek je to hlavně fluorenon, kyselina triflová a poté ftalocyanin mědi ( $\text{TiO}_2/\text{CuPc}$ ), polypyrol ( $\text{PPy}/\text{TiO}_2$ ) nebo perchlorovaný ftalocyanin ( $\text{FePcCl}_{16}\text{-TiO}_2$ ) obvykle kombinované s  $\text{TiO}_2$ .<sup>30</sup>

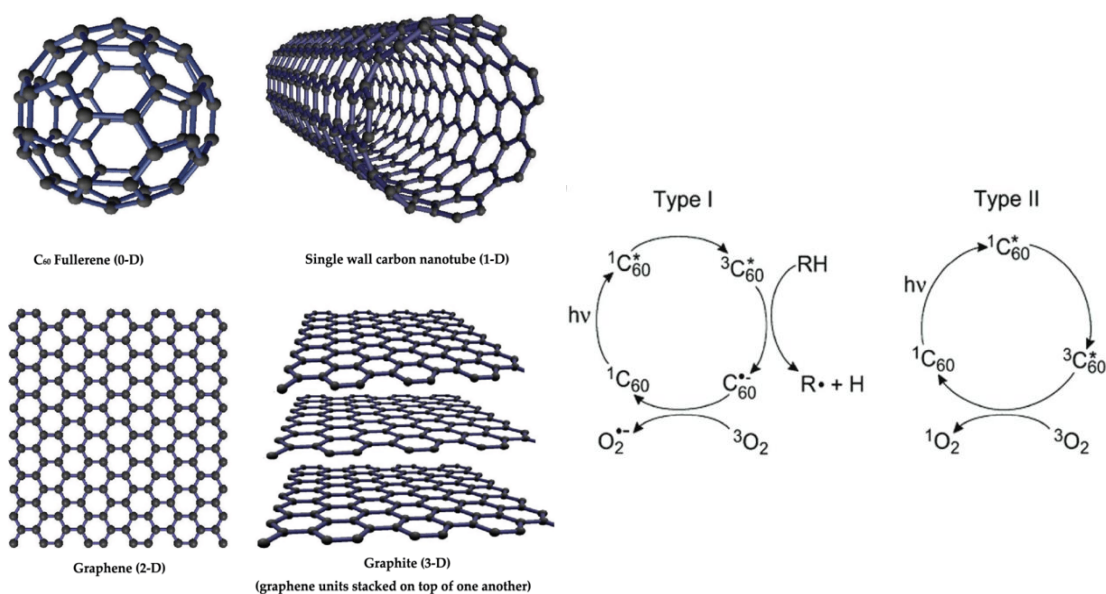
## 2.1. Oxidy železa

Železo je nejrozšířenějším přechodným kovovým prvkem a zároveň i kovem na Zemi. V periodické tabulce obsazuje 26. místo a je světle šedé barvy. Je také zastoupeno v mnoha důležitých at' už anorganických, tak organických sloučeninách. Je zároveň důležitým biogenním prvkem. Samotné železo je ferromagnetické až do teploty 768 °C. Železo se často používá ve stavebnictví a pro výrobu oceli.

Pokud se bavíme o sloučeninách železa v oboru fotokatalýzy, je nutné si připomenout, že se bavíme o sloučeninách v oxidačním stavu +3, čili o oxidu železitém  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , železato-železitém  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a hydroxy-oxidu železitém  $\text{FeOOH}$ . Tyto sloučeniny absorbují viditelné světlo až do 600 nm a potenciálně tak mají možnost využít až 40 % slunečního spektra. Celkově tyto sloučeniny mají úzký zakázaný pás, jsou chemicky stabilní a netoxické. Navíc je možno je syntetizovat jako částice, nanodráty, nanotrubičky, filmy i hvězdičky. Kvůli rychlé rekombinaci párů elektron-díra je možno tyto materiály dopovat platinou, chromem nebo titanem. Oxidy železa jsou známy hlavně pro své využití v oboru čištění odpadních vod a Fentonově ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), popř. Fenton-like ( $\text{Fe}^{3+}$  nebo  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ ) oxidační reakci. Jsou schopny s vysokou účinností degradovat organická barviva, například methylovou oranž, zbytková léčiva i toxické látky, například bisfenol A. Díky svým magnetickým vlastnostem se často používají v kombinaci s jinými fotokatalyzátory, nebo i jinými látkami, pro lepší magnetickou separovatelnost.<sup>34,36,37</sup>

## 2.2. Uhlíkové materiály

Uhlík, C, je prvek s atomovým číslem 6. Je to základní stavební kámen celé organické chemie i všech živých organismů. Je to nekovový prvek a v přírodě se vyskytuje buď jako grafit nebo diamant. Sloučeniny uhlíku jsou stěžejní pro světovou energetiku jako fosilní paliva a zemní plyn. Dále se hojně využívá v tužkách, brusných materiálech a šperkařství.



**Obrázek 9** Vlevo: uhlíkové nanostruktury, zdroj 39. Vpravo: způsob generace reaktivních kyslíkových forem fullerénem C<sub>60</sub> ve dvou typech reakce – typ I přenosem náboje, typ II přenosem energie, převzato ze zdroje 38.

**Grafit** je vrstevnatá struktura v  $sp^2$  hybridizaci spojena Van der Waalsovými vazbami. Je měkká a vodivá. Naproti tomu **diamant** je tvořen krystaly v krychlové soustavě a je nejtvrdějším přírodním materiálem. Uhlíky jsou v  $sp^3$  hybridizaci, je tvrdý a nevodivý. V posledních letech, s rozvojem nanomateriálové vědy, byly objeveny i další struktury uhlíku. **Grafen** je v podstatě jedna vrstva grafitu. Má velký povrch a je polovodič s nulovým zakázaným pásem, čili je vodivý. Další – **fullerény** – jsou již sférické struktury, kde uhlíky tvoří pěti- nebo šestiúhelníky poskládané uzavřené do kruhu nebo válce. **Uhlíkové nanotrubičky** jsou tvořeny vrstvou srolovaného grafenu a uzavřené z každé strany polovinou fullerenu. Trubičky může být vodič i polovodič a může být vícestěnná.<sup>38</sup> Tyto materiály obvykle využíváme v odvětvích elektroniky, ukládání energie, optiky a adsorpce a s tím spojené katalýzy. Celkově také vykazují vysokou antimikrobiální aktivitu, čili jejich využití nalézáme i ve zdravotnictví, fullerény jsou navíc zkoumány jako potenciální nosiče léčiv, a v environmentálním odvětví jako ničitelé biologického znečištění a znečištění těžkými kovy a dezinfekci vody.<sup>39</sup> Uhlíkové tečky mají vysokou fotokatalytickou aktivitu, ale velmi často můžeme najít uhlíkové materiály jako fotokatalyzátory spíše v kombinaci s jinými materiály,

například s  $\text{TiO}_2$  nebo dopované dusíkem, popřípadě jinými prvky, typicky kovy, například mědi.<sup>35,40</sup>

### 2.3. Oxid titaničitý

Oxid titaničitý,  $\text{TiO}_2$ , nebo také titanové běloba, je bílá, pevná látka vyskytující se ve 3 formách, rutil, anatas a brookit. V přírodě se nevyskytuje čistý, je často doprovázen ionty dalších kovů, vyrábí se chloridovou nebo sulfátovou metodou. Díky vysokému indexu lomu se používá jako pigment v barvách, lacích, povlacích, plastech, kosmetice, pro fotovoltaickou výrobu energie i v léčivech. Má schopnost pohltit UV záření, vysokou odrazivost a je barevně stálý. Díky vlastnostem jako je právě stabilita, cena a efektivita transportu páru elektron-díra k povrchu je velmi významný i v oblasti fotokatalýzy.  $\text{TiO}_2$  pohlcuje záření UV oblasti, které má dostatečnou energii k přeskoku elektronu z valenčního do vodivostního pásu a vytvoření páru elektron-díra. Hojnost UV složky v přirozeném, slunečním světle, je problémem každého katalyzátoru s vyšším zakázaným pásem. Jelikož je výskyt složky zhruba jen 4 – 5 %, je třeba upravit materiál tak, aby byl buď schopen absorbovat také viditelné záření, čili snížit hodnotu jeho zakázaného pásu, zlepšit vodivost materiálu a mobilitu nosičů náboje nebo změnit polohu vodivostního pásu.<sup>41</sup>

Pro zlepšení fotokatalytických vlastností oxidu titaničitého existuje celá řada materiálů. Začneme-li uhlíkovými materiály, je možno  $\text{TiO}_2$  kombinovat s nanotubicemi jednostěnnými i víceštěnnými, ale také s klasickým uhlíkem, sazemí nebo aktivním uhlím. Velmi časté je i dopování prvky – bórem, sírou, fosforem, halogeny nebo velmi často používaným dusíkem. Následně se dopace podporuje i přidáním dalších prvků, třeba platiny nebo železa. Velmi častá je i dopace přechodnými prvky, hlavně vzácnými kovy – mědí a stříbrem. Ze sloučenin, které lze s  $\text{TiO}_2$  kombinovat pro zlepšení fotokatalytických vlastností je to  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CdS/CdO}_x$  a ftalocyanin mědi.<sup>30–33</sup>



## 2.4. Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý, ZnO, nebo také zinková běloba, je bílá, pevná látka vyskytující se ve 2 formách, jako hexagonální (wurzit) nebo kubický. Šíře zakázeného pásu je podobná jako u oxidu titaničitého a činí 3,3 – 3,4 eV, čili hodnota energie potřebné k absorpci fotonu je také z UV složky spektra. Wurzit je stabilní chemicky, fotostabilní a netoxický. V přírodě se vyskytuje jako zinkit nebo-li kalamín. Jeho potenciální aplikace jsou supravodiče, fotokatalýza, diody, protirakovinová a antibakteriální léčiva a látky. Aktuálně se využívá jako pigment, v gumárenském a sklářském průmyslu a díky schopnosti dobře absorbovat UV záření také v opalovacích krémech. Stejně jako TiO<sub>2</sub> vykazuje vysokou mobilitu elektronů a fotostabilitu potřebnou k účinné fotokatalýze. Navíc se snadno vyrábí a částice lze přizpůsobit jak tvarem, tak povrchem.<sup>42,43</sup>

Oxid zinečnatý je možno, stejně jako oxid titaničitý, upravit přidáním mnoha komponentů. Například začleněním plazmonového kovu stoupá fotokatalytická účinnost, často je se ZnO používaná platina. Byly zkoumány i jiné morfologie, například nanotyčinky potažené skelnými vlákny, které měly účinnost 65 % zdegradovaného množství plastu po 2 týdnech ozařování.<sup>44</sup> Oxid zinečnatý lze kombinovat i se sloučeninami, které jsou již samy o sobě fotokatalytické a jsou schopny degradovat plasty – jednou z nich může být například oxychlorid bismutitý bohatý na hydroxyskupiny (BiOCl-X), u kterého byl po 5 hodinách pozorován úbytek 5,38 % plastu, což bylo 24krát účinnější než u samotného BiOCl.<sup>24</sup>

## 2.5. Kompozitní materiály

Kompozitní materiál je materiál skládající se ze dvou různých složek, které mají rozdílné fyzikálně-chemické vlastnosti. Při jejich kombinaci vzniká materiál nový, s novými vlastnostmi, specializujícími se na danou oblast, ve které má být využit. Je všeobecně známo, že také dopování materiálu přispívá kladně k jeho vlastnostem, kterých chceme dosáhnout.

Velké množství kompozitních materiálů je již uvedeno v předchozích podkapitolách. Z nichž by měly být znovu vyzdvihnuty nanouhlíkaté materiály v kombinaci ať už s oxidy, tak se samotnými prvky. Další fotokatalytické kompozitní katalyzátory je například soustava bór – goethit, kde díky bóru narůstá absorpce viditelného světla o 3 %. Kompozity, kde je využito kvantových teček jsou ku příkladu tyto – CdS/CdO<sub>x</sub> a CN<sub>x</sub>/Ni<sub>2</sub>P. Obecně jsou velmi často používány kompozity bóru, dusíku a uhlíku jelikož zúžují zakázaný pás, zinek a železo pro zlepšení vodivosti a mangan, chrom nebo měď vytvářejí lokalizované i delokalizované stavy podél štěpení krystalového pole.<sup>35,45</sup>

**Kompozit TiO<sub>2</sub> a ZnO s nanočásticemi mědi a kobaltu.** V této práci je dále zkoumána dopace výše zmíněných oxidů kobaltem a mědí. Dopace kobaltem v kombinaci s oxidem titaničitým mění šíři zakázaného pásu<sup>46</sup> a dopace mědí rozšiřuje oblast absorpce světla a zlepšuje fotokatalytické vlastnosti<sup>47</sup>. V kombinaci oxidu zinečnatého a kobaltu se zvyšuje hodnota zakázaného pásu, ale také se zvyšuje antibakteriální aktivita a fotoaktivita materiálu<sup>48</sup>, v kombinaci s mědí se zvyšuje elektrokatalytická aktivita<sup>49</sup>.

**Kompozit TiO<sub>2</sub> a ZnO s kobalt feritem.** Již výše je uvedeno několik vlastností, které činí TiO<sub>2</sub> téměř ideálním polovodičem pro fotokatalýzu. Každopádně bychom našli další vlastnosti, které oxid titaničitý postrádá, například dobrá separovatelnost po proběhnutí reakce. Navíc, pokud bychom byli schopni efektivně odseparovat katalyzátor, například magneticky, zvýšila by se i jeho recyklovatelnost, čili bychom byli schopni katalyzátor používat opakovaně. TiO<sub>2</sub>, a ostatně ani ZnO, nejsou magnetické, čili dalším krokem k jejich úpravě by měla být lepší separovatelnost, které lze dosáhnout přidáním magnetického materiálu, například kobalt feritu Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>. Jelikož jsou oba oxidy fotokatalytickými vlastnostmi velmi podobné, u obou se, v kombinaci s Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, snižuje také šířka zakázaného pásu a zvyšuje se kvantový výtěžek a fotokatalytická aktivita díky nižší rekombinaci elektronů a děr.<sup>50-52</sup>

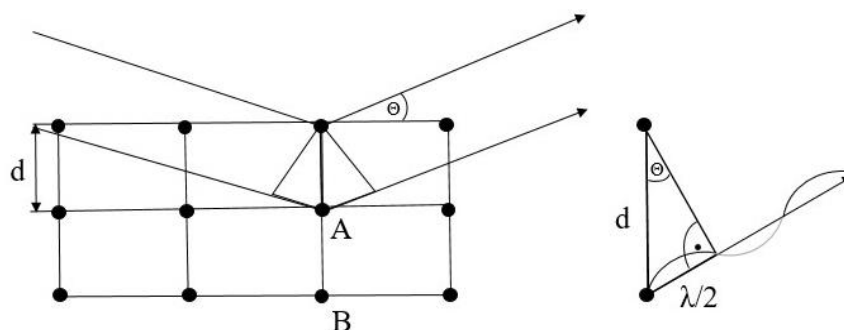
### 3. Experimentální techniky

#### 3.1. Techniky používané k charakterizaci katalyzátorů

**Atomová absorpční spektroskopie** – Atomy mají schopnost absorpce elektromagnetického záření a určité záření také emitovat. Pokud atom absorbuje foton, dojde k přenosu energie a excitaci elektronů do vyšších energetických hladin. Energetické hladiny se svými hodnotami liší a při přechodu mezi nimi je emitován foton o vlnové délce a energii závislé na tomto přechodu. Atomová absorpční spektroskopie měří absorpci záření volnými atomy, které jsou v plynném stavu. Záření je stabilní, intenzivní a monochromatické. Vzorek je nutno předměřením atomizovat v atomizátoru elektrotermicky nebo pomocí plamenu. V jeden čas lze měřit jen jeden prvek a jelikož nastavení měření požaduje zadání parametrů, je nutno vědět z čeho se vzorek skládá. Základní vztah pro měření je Lambert-Beerův zákon.<sup>53</sup>

**Rentgenová prášková difrakce** – Pokud rentgenové záření dopadá na krystalickou látku, dochází, mimo jiné, k rozptylu světla. Při dopadu se mění dráha dopadajících fotonů a nedochází ke ztrátě energie – děje se tzv. Thompsonův rozptyl. Jedná se o pružný rozptyl, odražené fotony odpovídají těm dopadajícím. Dopadající fotony rozkmitávají elektrony ve vnějších slupkách atomů, které jsou zdrojem rozptýlených fotonů. Intenzita a směr odražených fotonů je závislá na struktuře látky a je pro každou látku specifická. Amorfní, nepravidelná fáze, je neměřitelná. Difrakce je popsána Braggovou rovnicí (rovnice 1)

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$



Obrázek 10 Grafický popis Braggova zákona.

Krystal má periodickou strukturu a pro záření působí jako difrakční mříž, která je schopna konstruktivně interferovat paprsky. Dráhový rozdíl paprsků musí být celočíselným násobkem vlnové délky. Lze měřit práškový vzorek i monokrystal. Nejčastěji se měří v Bragg-Bretanově uspořádání, kdy úhel dopadu je stejný jako úhel dopadu. Zaznamenává se difrakce splňující difrakční podmínku pro daný úhel. Metoda se využívá hlavně pro identifikaci mřížkových parametrů, fází, materiálu a jeho kvantifikaci.<sup>54</sup>

**Ramanova spektroskopie** – Je nedestruktivní metoda analytické chemie patřící, spolu s infračervenou spektroskopií, do metod vibrační molekulové spektroskopie. Jak již název metod napovídá, zaměřujeme se zde na měření rozdílu energií vibračních hladin. Každá molekula může vibrovat, to znamená že se v čase mění délka a úhel chemické vazby mezi atomy v molekule a jelikož jsou vibrace kvantovány, mají specifickou hodnotu energie. Ramanova spektroskopie je založena na Ramanově jevu neelastického rozptylu, ke kterému dojde při interakci látky s fotonem, kdy jeho zdrojem je nejčastěji laser. Dopadající foton předává molekule svoji energii, ta se excituje na vyšší vibrační hladinu a při deexcitaci se vyzáří foton o jiné energii, než měl foton původní. Molekula se velmi často nachází v základním vibračním stavu, ovšem může se také stát, že excitace fotonem probíhá již ze stavu excitovaného. Fotony se detekují a na základě jejich energie se provede kvalitativní analýza. Jelikož každá molekula má jinak uspořádané vibrační hladiny, tak také rozptýlené fotony budou mít jiné energie. Ramanova spektroskopie a infračervená spektroskopie jsou navzájem doplňkovými technikami. Molekula aktivní v Ramanově spektroskopii musí splňovat podmínku polarizovatelnosti.<sup>55</sup>

**Infračervená spektroskopie** – Je nedestruktivní metoda analytické chemie patřící, spolu s infračervenou spektroskopií, do metod vibrační molekulové spektroskopie. Jak již název metod napovídá, zaměřujeme se zde na měření rozdílu energií vibračních hladin. Každá molekula může vibrovat, to znamená, že se v čase mění délka a úhel chemické vazby mezi atomy v molekule a jelikož jsou vibrace kvantovány, mají specifickou hodnotu energie. Tato metoda je založena na principu

absorpce infračerveného záření vzorkem. Při absorpci tohoto záření se opět může u látky měnit rotačně-vibrační stav v závislosti na změně dipólového momentu molekuly. Jelikož každá molekula má jinak uspořádané vibrační hladiny, tak také rozptýlené fotony budou mít jiné energie. Podmínkou pro měření je existence dipólového momentu.<sup>55</sup>

**Transmisní elektronová mikroskopie** – Elektronový mikroskop využívá, místo fotonů, elektrony pro zobrazování objektů. Oproti klasickému optickému mikroskopu je svazek elektronů modulován pomocí elektromagnetických čoček. Transmisní elektronová mikroskopie je metoda, ze které lze určit tvar částic, ale jen ve 2D rozměru, a jejich velikost a pracuje na tom principu, že pokud elektron urychlíme napětím, snížíme jeho vlnovou délku, protože elektron se chová také jako vlna, a tím se zvýší i jeho rozlišovací schopnost, a to až na desetiny nanometrů. Vzorek se nanáší na měděnou síťku s uhlíkovým filmem a elektrony buď přes tuto síťku projdou až na fluorescenční stínítko nebo nějaký jiné detekční zařízení nebo je pohltí vzorek, což se projeví tmavým místem.<sup>56</sup>

**UV-VIS spektroskopie** – Metoda je založena na absorpci UV-VIS záření vzorkem. Při absorpci dochází k excitaci elektronů do vyšších elektronových hladin a jelikož má každá molekula jinak hladiny rozvrstveny, absorbuje jiné energie, tudíž má i své charakteristické spektrum. Absorbance vzorku závisí na látce, její koncentraci a tloušťce procházející vrstvy. V této metodě lze měřit jak kapaliny, tak pevné prášky za použití integrační sféry. Záření ze spektrometru vstupuje do sféry, kde se odráží od vzorku. Vnitřní povrch sféry je vyroben z vysoce odrazivého materiálu, který zajišťuje odraz do celé hemisféry a její výhodou je sběr záření odraženého do všech směrů.<sup>57</sup>

### **3.2. Techniky použité k charakterizaci mikroplastů**

**Skenovací elektronová mikroskopie** – Tak jako jsou si Ramanova spektroskopie a infračervená spektroskopie komplementárními technikami, tak i transmisní a skenovací elektronová mikroskopie jsou do jisté míry dopňujícími se.<sup>58</sup> Obě techniky pro zobrazování vzorku využívají nikoli svazek světla, ale elektronů. U transmisního módu elektrony prochází přes vzorek, popř. jsou pohlceny, kdežto u

skenovacího módu je svazkem skenován povrch vzorku, přičemž se detekují zpětně odražené a sekundární elektrony. Sekundární elektrony jsou vyražené elektrony z vnější slupky atomů. Oproti transmisnímu módu se zde vzorek nemusí složitě nanášet, stačí jej přichytit na speciální izolepu. Podmínkou je, že se vzorek nesmí nabíjet, protože by došlo ke zkreslení obrazu. Z tohoto důvodu jsou nevodivé vzorky často pokovovány. Tento mód má velkou hloubku ostrosti, objekty na snímcích vypadají trojrozměrně.<sup>59</sup>

**Optická mikroskopie** – Je nejstarší technikou mikroskopických metod. K pozorování objektů je využito viditelného záření a skleněných čoček. Spodní hranicí, která lze optickým mikroskopem pozorovat je 200 nm, ovšem za předpokladu špičkového přístroje. Vzorky jsou obvykle naneseny na průhledné sklíčko, které je buď prosvětleno světlem zezdola, nebo osvětleno shora – čili metoda světelného a temného pole – což ovlivňuje to, jestli vnímáme vzorek jako objekt s tmavými rysy ve světlém poli nebo jestli je předmět světlý v tmavém poli. Pro lepší zobrazování je možné preparáty dopovat fluorescenčním značením.<sup>60</sup>

# Praktická část

## 1. Použité přístroje

Varná deska SI Analytics GmbH SLR s tepelným senzorem W 5791 HT, Magnetická míchačka Heidolph MR Hei-Mix S, Analytické váhy KERN 770, pH metr Eutech instruments pH700, Atomová absorpční spektroskopie Analytik Jena ContrAA 300, Muflová pec LAC Ht40 P, Transmisní a skenovací elektronový mikroskop Delong Instruments LVEM5, Infračervená spektroskopie Nicolet iS50 FT-IR, Termická analýza TA SDT650, Rentgenová prášková difrakce Bruker D8 ADVANCE, s detektorem LYNXEYE a zdrojem Co X-ray trubice, Fotoreaktor ThalesNano PhotoCube, UV-VIS spektrometr Specord 250 Plus s integrační sférou, Optický mikroskop OLYMPUS BX 50

## 2. Použité chemikálie

- Pokud není uvedeno jinak, chemikálie byly zakoupeny u německé firmy Merck KGaA – Sigma Aldrich s.r.o.
- Prekurzory pro syntézu kompozitů:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  97%,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  97%,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  97%
- Oxidy:  $\text{TiO}_2$ , anatas <25 nm,  $\text{ZnO}$ , nanoprášek <100 nm
- Redukční činidla:  $\text{NaOH} \leq 98\%$ ,  $\text{NaBH}_4 \geq 98\%$
- Materiál pro degradaci: PE mikrokuličky, 212-250  $\mu\text{m}$ , od firmy Cosperic

## 3. Experimentální postupy

### 3.1. Syntéza $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ a kompozitu s $\text{TiO}_2$ a $\text{ZnO}$

Pro syntézu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  byly využity poznatky z mé bakalářské práce. Syntéza probíhala takto: byly připraveny vodné roztoky solí  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 0,592 g) a  $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 1,3515 g), celkový objem byl 10 ml. Takto byly zahřáty k  $80^\circ\text{C}$ . Po dosažení této teploty byl přidáván  $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  dokud pH nedosáhlo hodnoty 11, spotřeba tohoto roztoku se pohybovala kolem 12 ml.

Teplota byla udržována, za stálého míchání, následující hodinu. Výsledný objem byl udržován na 40 ml. Z takto připraveného roztoku bylo odpipetováno potřebné množství.

0,5 g každého oxidu ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) bylo naváženo a dispergováno ve 20 ml 20% roztoku  $\text{NaOH}$ . Následně bylo přidáno množství připraveného kobalt feritu ( $V = 2$  ml) tak, aby hmotnostní poměr byl 6 % ku vstupnímu oxidu. Roztok byl hodinu a půl míchán za  $90^\circ\text{C}$ . Po této době byl připravený kompozit promyt na fritě a usušen, následně byl 3h kalcinován na teplotu  $400^\circ\text{C}$ .<sup>52,61</sup>

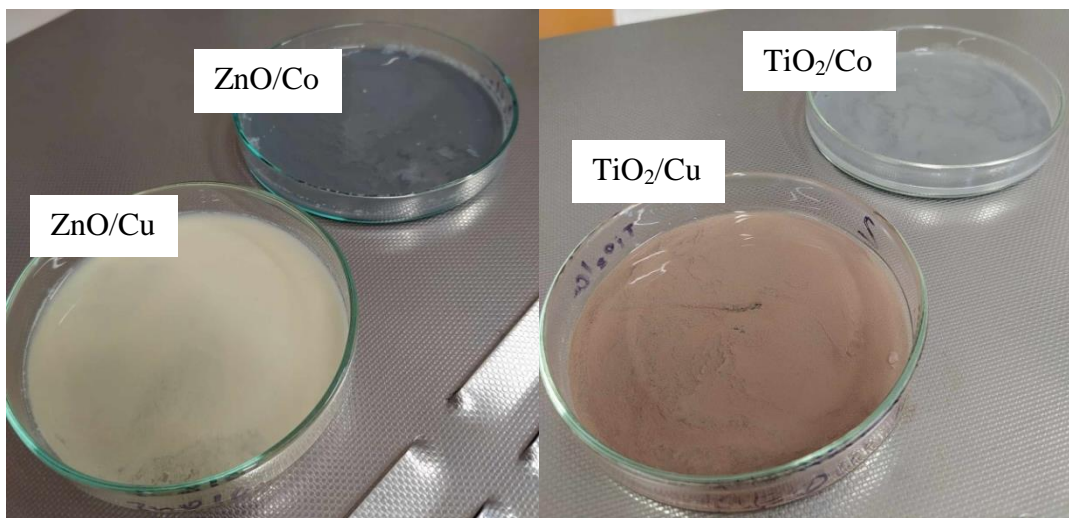


**Obrázek 11** Připravené katalyzátory. Vlevo  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , vpravo  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

### **3.2. Syntéza kompozitu s kobaltovými nebo měděnými nanočásticemi**

Kompozity s nanočásticemi mědi nebo kobaltu byly připraveny následujícím postupem: bylo naváženo 100 mg  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nebo 70 mg  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ty byly rozpuštěny v 10 ml destilované vody. K takto připravenému roztoku bylo přidáno 0,5 g  $\text{TiO}_2$  nebo  $\text{ZnO}$ . Za stálého míchání bylo přidáno takové množství  $\text{NaBH}_4$ , aby koncentrace kovu a  $\text{NaBH}_4$  byla v konečném objemu vyrovnána (0,0148 g pro měď, 0,0158 g pro kobalt). Následně byly kompozity promyty vodou a vysušeny.





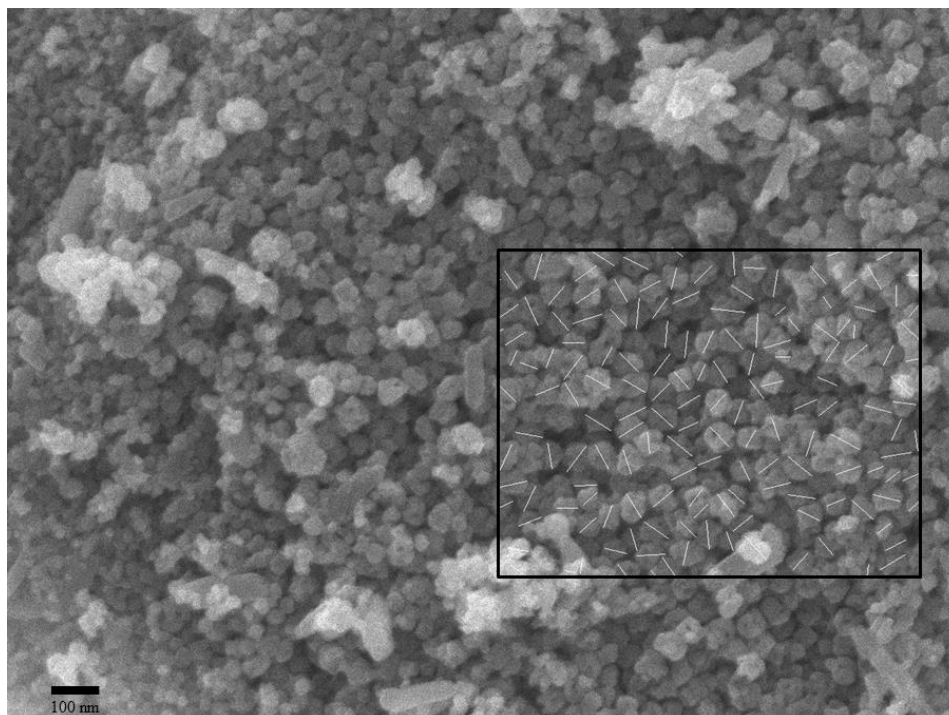
Obrázek 12 Připravené katalyzátory s nanočásticemi mědi a kobaltu.

## 4. Charakterizace materiálů, výsledky a diskuze

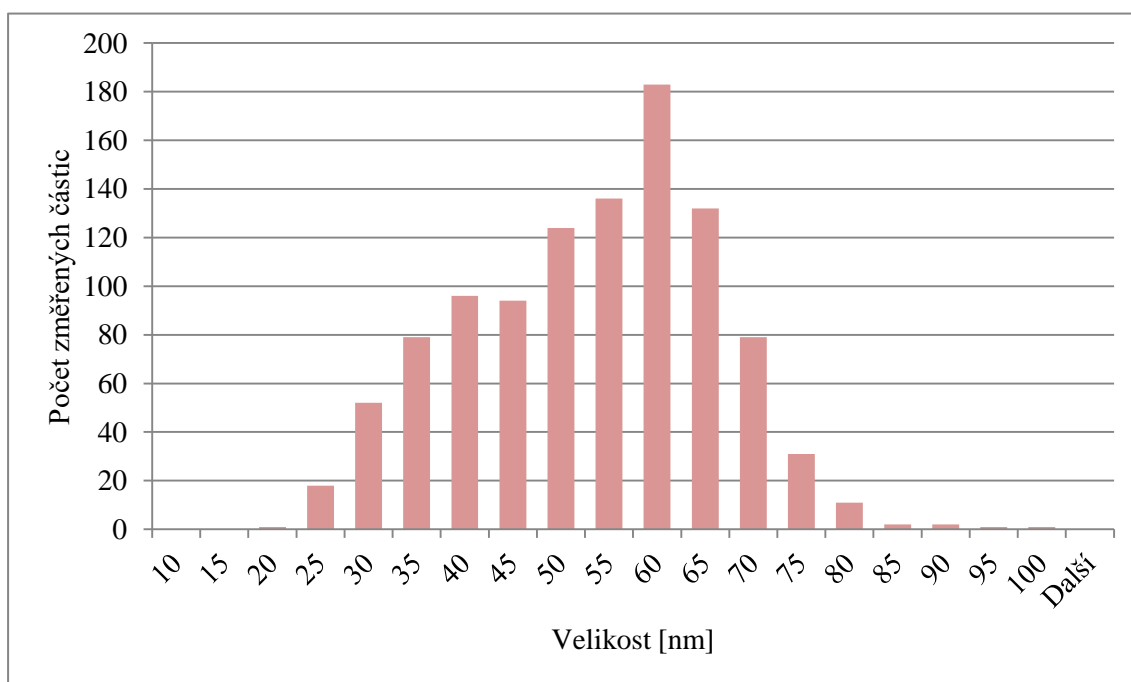
### 4.1. Charakterizace oxidů $\text{TiO}_2$ a $\text{ZnO}$

Pro popis tvaru a velikosti jednotlivých částic byla zvolena metoda skenovací elektronové mikroskopie, ze které byl následně vyhodnocen distribuční diagram velikostí. Pro další zkoumání obsahu nečistot byla změřena rentgenová prášková difrakce, termická analýza, infračervená spektroskopie, EDS analýza a absorpční atomová spektroskopie.

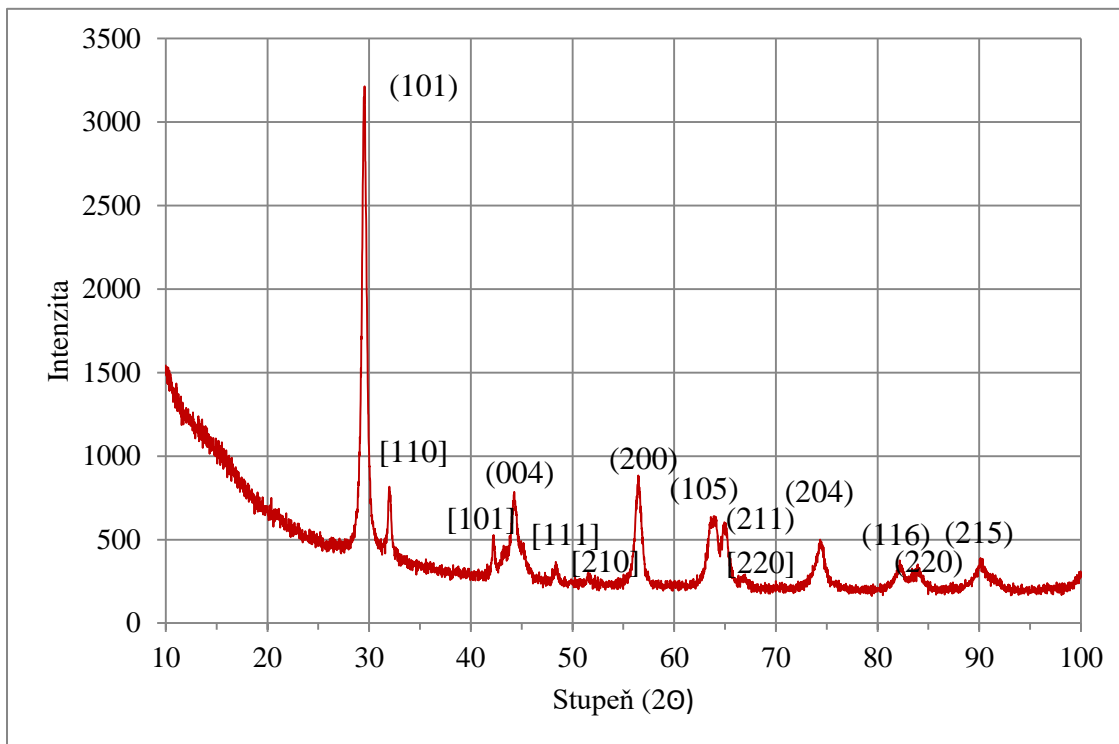
### 4.1.1. Oxid titaničitý



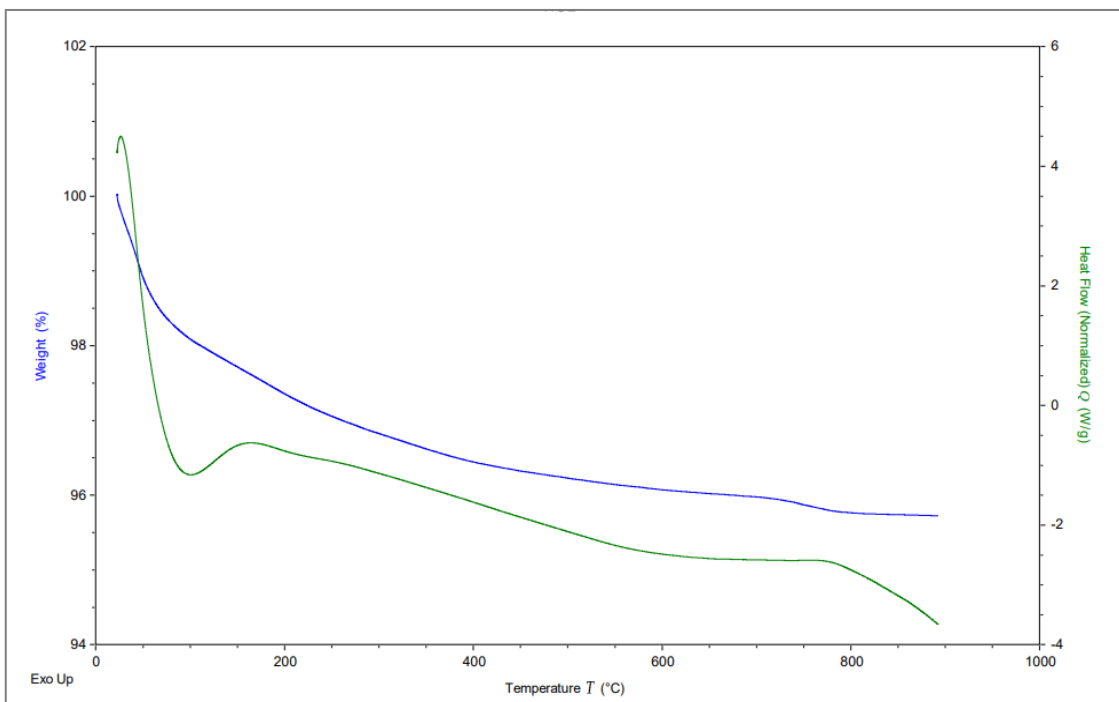
**Obrázek 13** SEM snímek TiO<sub>2</sub> s názorným zobrazením metody určení velikosti částic.



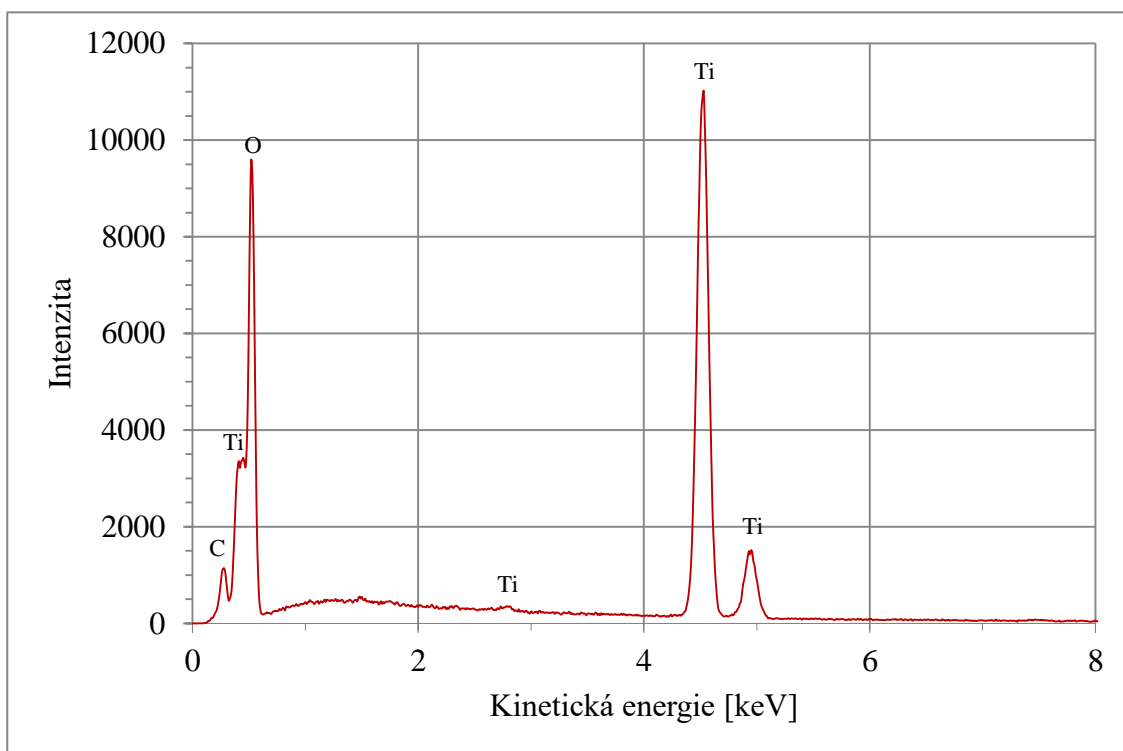
**Graf 1** Histogram zastoupení velikosti částic TiO<sub>2</sub> určené ze SEM snímků. Z histogramu je patrné, že nejvyšší četnost má rozměr od 55 do 60 nm. Menší velikosti částic, tj. velikost 20-55 nm je zastoupena početněji než 60-85 nm.



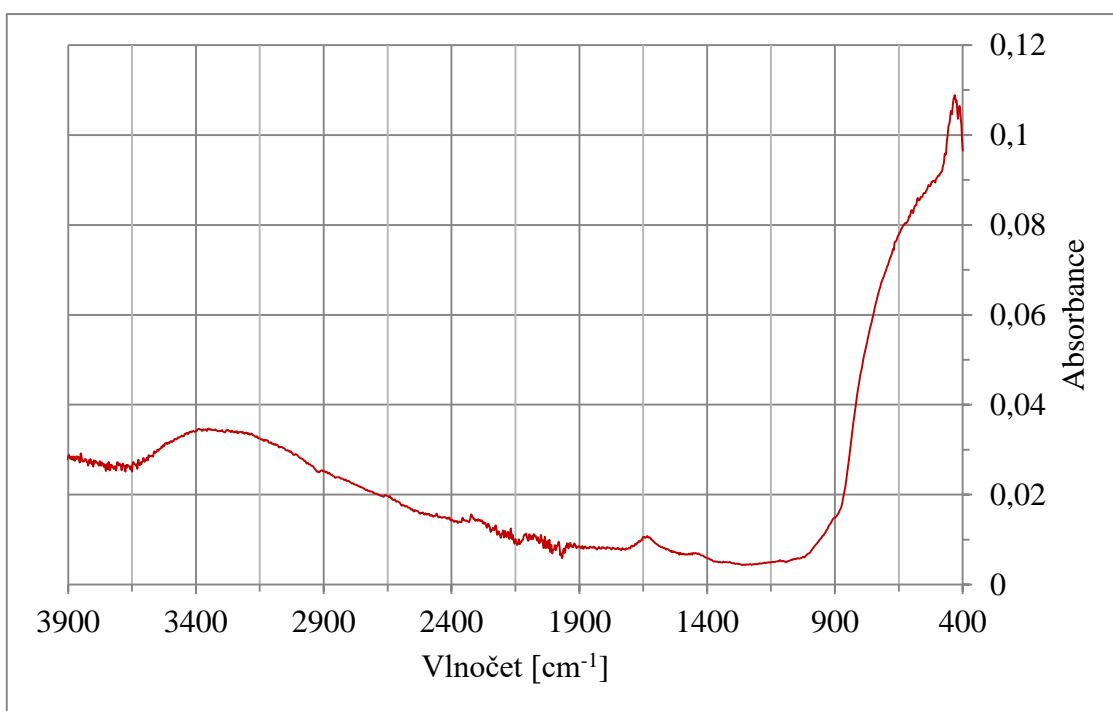
**Obrázek 14** XRD záznam  $\text{TiO}_2$  s vyznačenými rovinami pro anatas (kulatá závorka) a rutil [hranatá závorka]. Z intenzit píků lze usuzovat, že anatasová fáze je zastoupena ve vzorku více než rutilová.



**Obrázek 15** Termická analýza  $\text{TiO}_2$ . Do  $100\text{ }^\circ\text{C}$  je patrnější strmější pokles hmotnosti, který má za následek vlhkost vzorku.



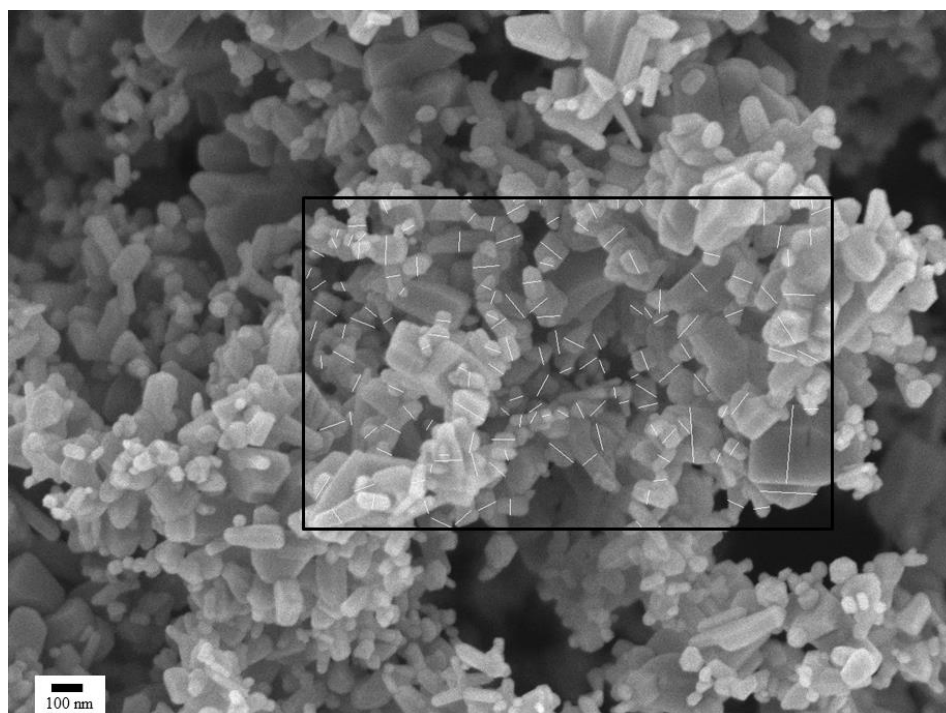
**Obrázek 16** EDS spektrum  $\text{TiO}_2$  s označením linií. Kromě uhlíkového píku nebyly detekovány další znečišťující prvky.



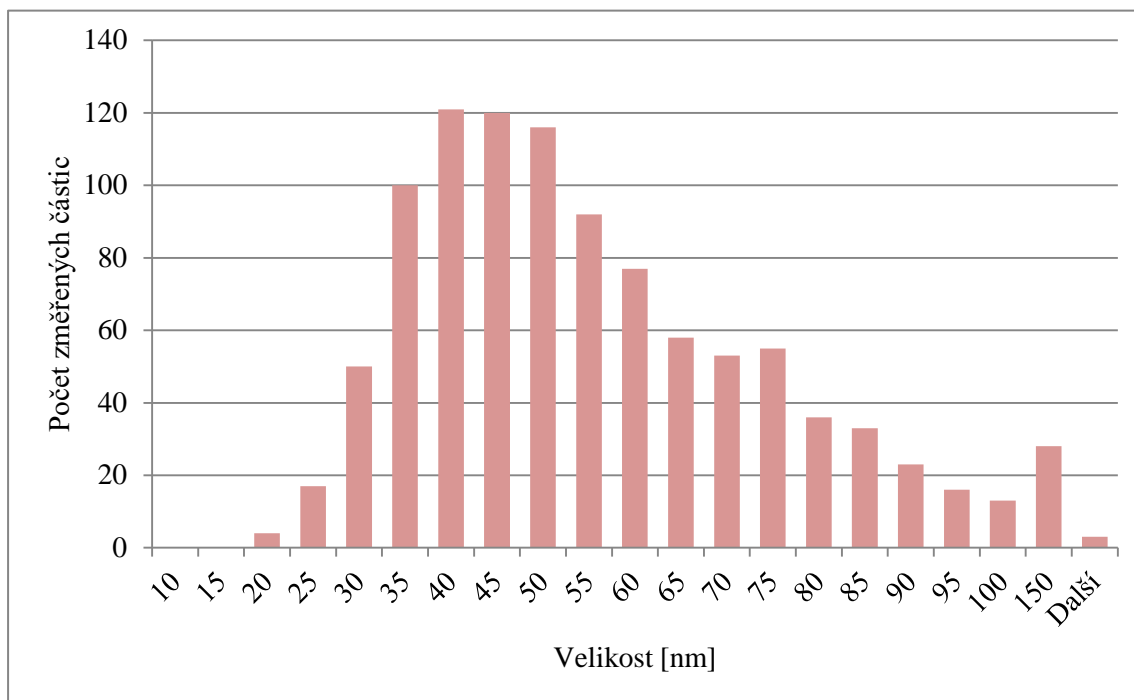
**Obrázek 17** Infračervené spektrum oxidu titaničitého.  $\text{TiO}_2$  vykazuje silný absorpční pás  $469\text{--}840\text{ cm}^{-1}$  (Ti-O-Ti) a kolem  $3400\text{ cm}^{-1}$  pás pro OH vibraci.

Snímek ze skenovacího elektronového mikroskopu a z něj zjištěná velikost částic dokazuje, že částice jsou spíše kulovitěho tvaru o velikosti od 20 nm do 100 nm, přičemž je nejvíce zastoupena velikost od 55 do 60 nm. Ve vzorku se vyskytují, ovšem již v menším počtu, také podlouhlé, válcovité částice. Záznam rentgenové práškové difrakce odpovídá referenčním vzorkům a dokazuje spíše výskyt anatasové fáze s menším zastoupením rutilové fáze.<sup>62,63</sup> Při termogravimetrické analýze byl zaznamenán pokles hmotnosti u teploty kolem 100 °C, lze předpokládat, že se jednalo o vzdušnou vlhkost. Důvod následujícího pozvolného poklesu se nepodařilo v literatuře dohledat. Výsledky z EDS analýzy dokazují, že se v materiálu nenachází významné množství znečišťujících látek. Typický průběh pro TiO<sub>2</sub> má také spektrum z IR spektroskopie.<sup>64</sup>

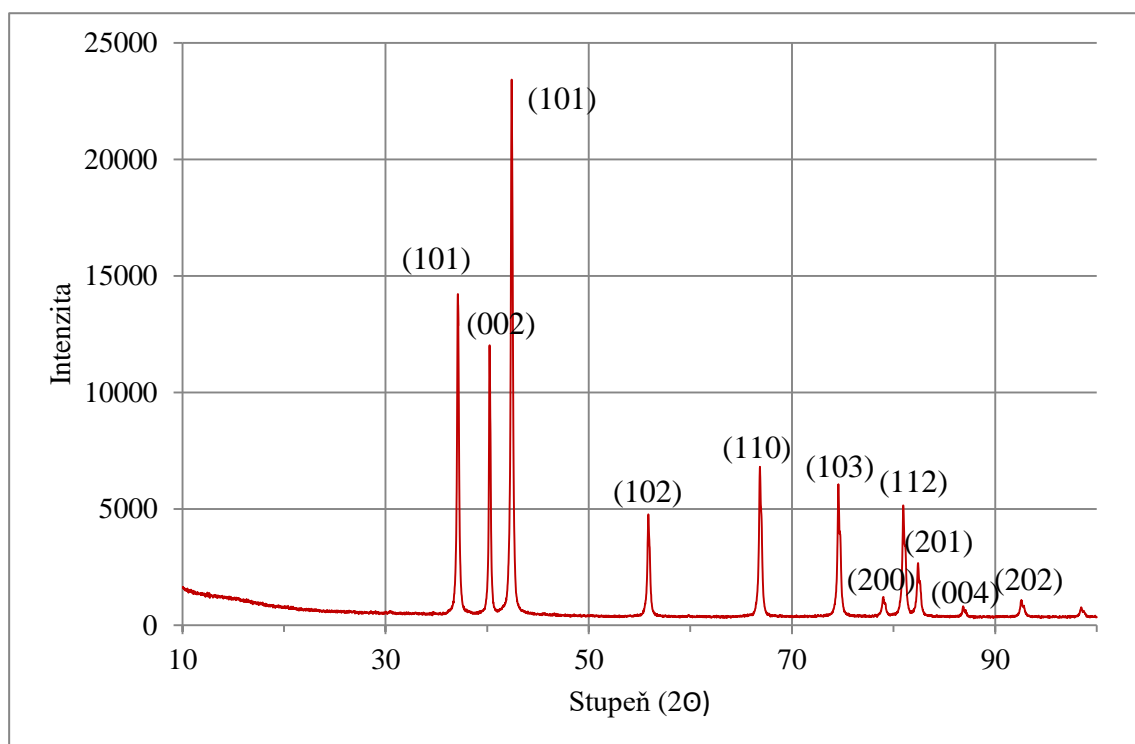
#### 4.1.2. Oxid zinečnatý



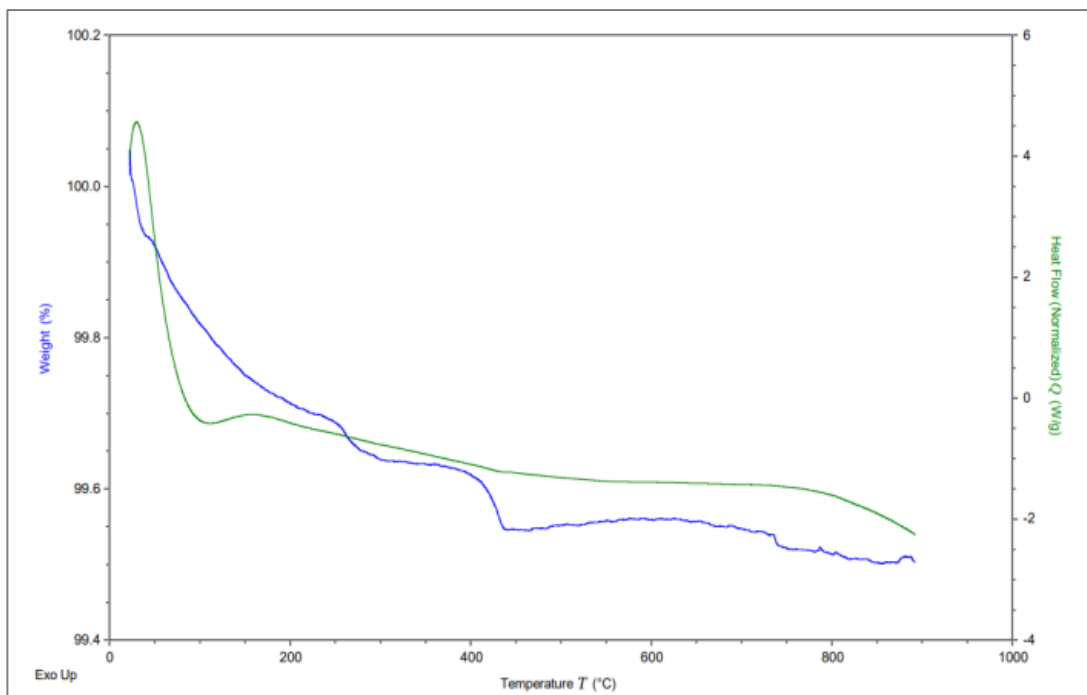
**Obrázek 18** SEM snímek ZnO s názorným zobrazením určení velikosti částic.



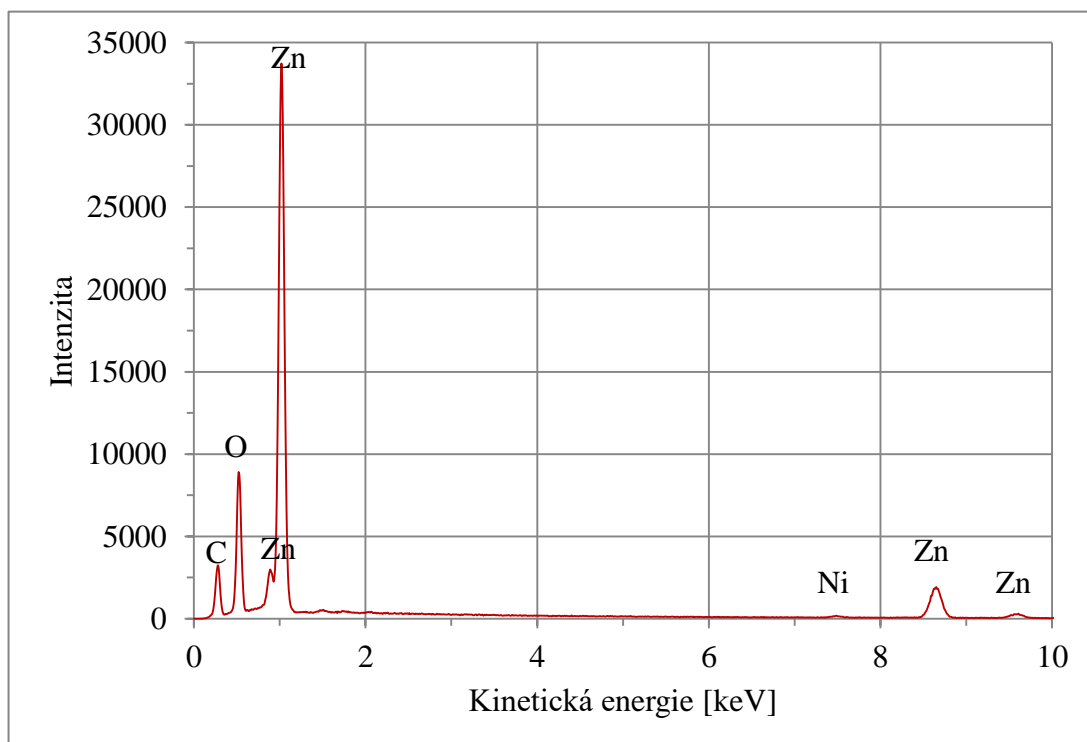
**Graf 2** Histogram zastoupení velikosti částic ZnO určené ze SEM snímků. Z histogramu je patrné, že nejvyšší zastoupení má rozměr 35-40 nm. Větší částice, 40-100 nm, jsou zastoupeny více než částice menších rozměrů.



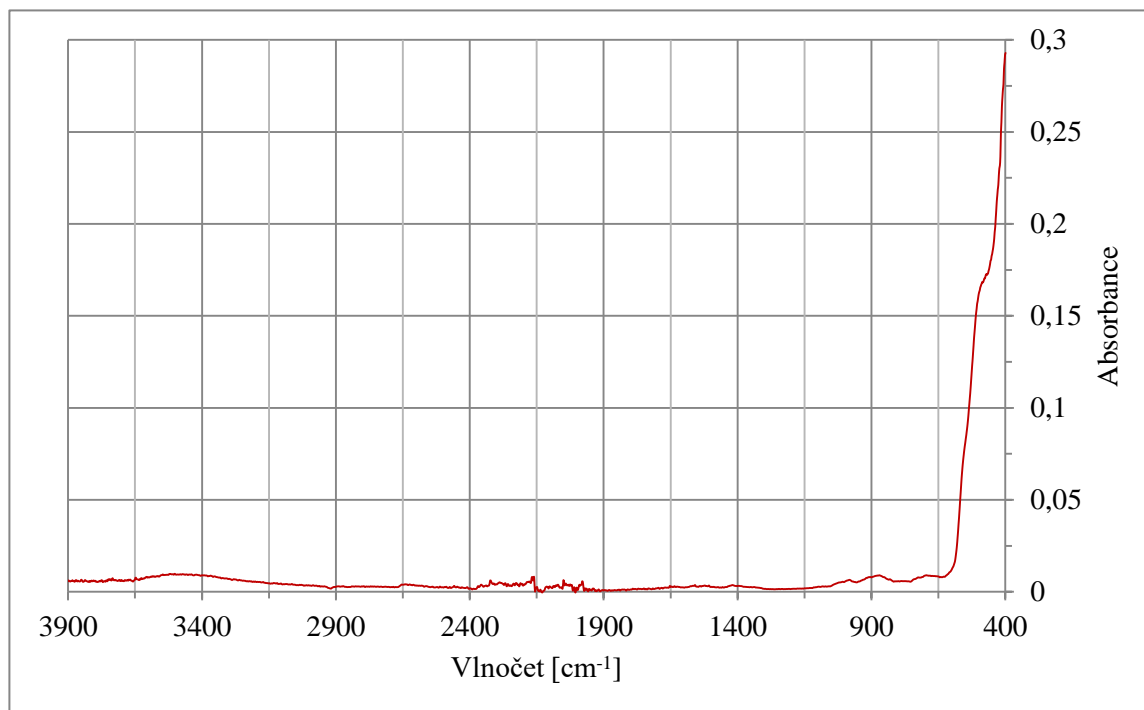
**Obrázek 19** XRD záznam ZnO s vyznačením rovin. XRD analýza ve vzorku neobjevila další krystalickou sloučeninu, která by oxid znečišťovala.



**Obrázek 20** Termická analýza ZnO. Křivka klesá v celém měřeném rozsahu. Do 100 °C lze usuzovat vypařování vody, poté zde vidíme ještě jeden významný pokles před 450 °C.



**Obrázek 21** EDS analýza ZnO s označením linií. Mimo uhlík a nepatrné množství niklu nebyly detekovány další znečišťující prvky.



**Obrázek 22** Infračervené spektrum oxidu zinečnatého. Zn-O vykazuje absorpci v oblasti kolem 400-500  $\text{cm}^{-1}$ .

Na snímku ze skenovacího elektronového mikroskopu jde vidět, že je oxid tvořen převážně válcovitými částicemi nebo hranoly, často šestistěnnými. Kulovité částice se zde vyskytují spíše v menším množství. Velikost částic je od 15 nm, přičemž konečný rozměr přesahuje hranici 150 nm, avšak nejvyšší zastoupení mají částice o velikosti mezi 35 a 50 nm. Záznam z práškové difrakce odpovídá referenčním záznamům<sup>65</sup> a není v něm patrný výskyt znečišťující látky. Křivka termogravimetrické analýzy klesá v celém měřeném rozsahu, do 100 °C lze usuzovat desorpci vody, další úbytky se nepodařilo charakterizovat, každopádně celkový hmotnostní úbytek činil necelých 0,5 %. EDS analýza ve vzorku zaznamenala nízké hodnoty uhlíku a niklu. IR spektrum detekovalo v rozmezí kolem 400-600  $\text{cm}^{-1}$  absorpci pro Zn-O vibraci.



## 4.2. Charakterizace kompozitních katalyzátorů s nanočásticemi

### CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mědi nebo kobaltu

Pro charakterizaci připravených katalyzátorů bylo využito transmisní elektronové mikroskopie, UV-VIS práškové spektroskopie a EDS analýzy. Přítomnost kobalt feritu byla dokázána pomocí rentgenové práškové difrakce a infračervené spektroskopie. Množství nanočástic mědi nebo kobaltu bylo zjištěno pomocí metody atomové absorpční spektroskopie.

1. příprava			
Název vzorku	Navážka [mg]	Koncentrace [mg/l]	Detekované množství kovu [%]
TiO <sub>2</sub> /Cu	200	0,5788	2,89
TiO <sub>2</sub> /Co	214	1,8695	2,91
ZnO/Cu	208	1,101	5,37
ZnO/Co	198	1,328	2,23
2. příprava			
TiO <sub>2</sub> /Cu	212	0,7835	3,69
TiO <sub>2</sub> /Co	201	0,9593	5,11
ZnO/Cu	204	1,109	4,70
ZnO/Co	202	1,019	5,04

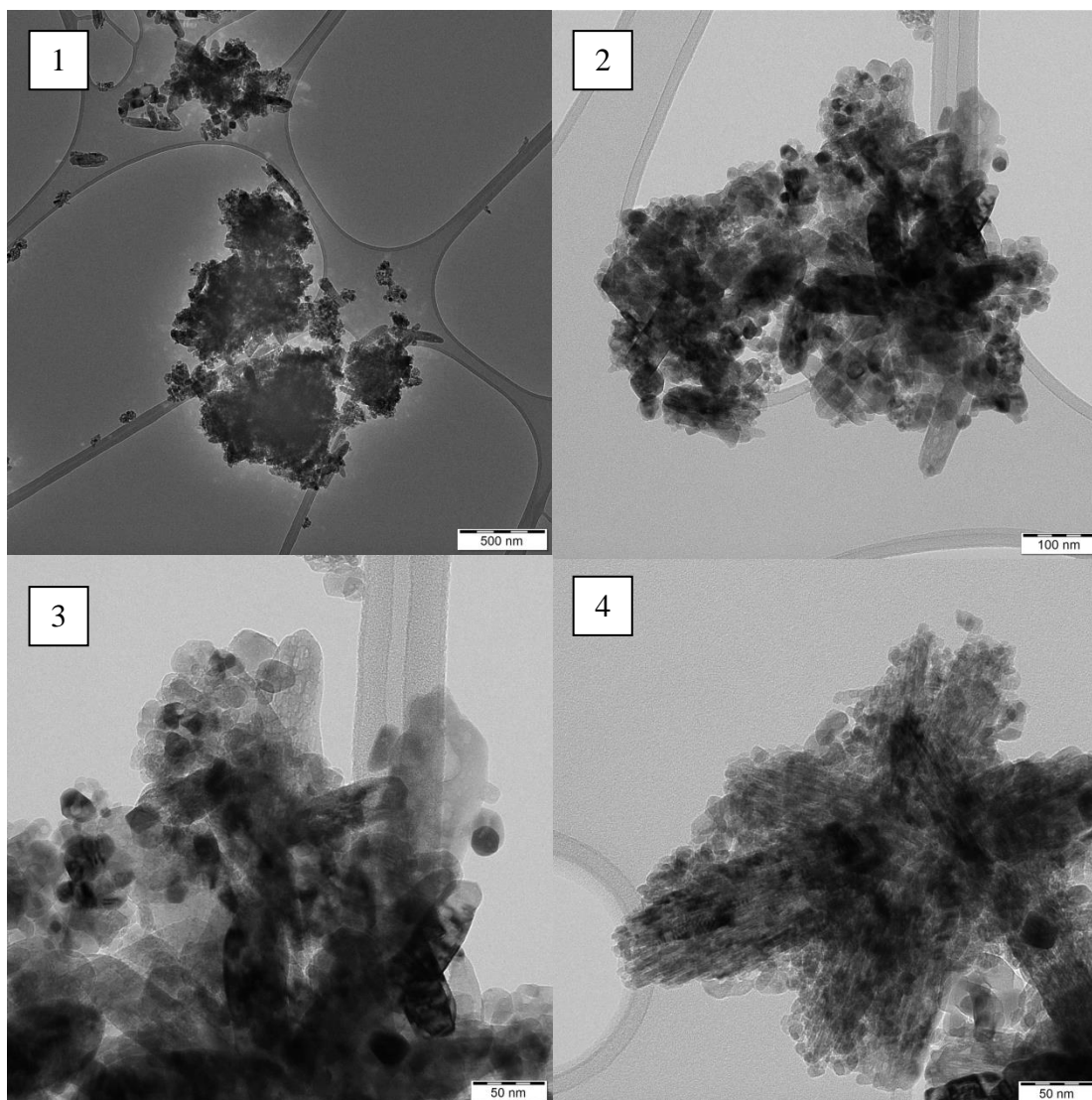
**Tabulka 1** Výsledky atomové absorpční spektroskopie pro kompozitní katalyzátory s nanočásticemi mědi a kobaltu.

Materiál	Navážka [mg]	Množství kovu Zn nebo Ti [mg]	Vztaženo na váhu [%]
ZnO	20,8	17,486	84,06
ZnO/Cu	20,6	16,282	79,03
ZnO/Co	20,7	17,240	83,29
ZnO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	21,3	15,478	72,67
TiO <sub>2</sub>	20,9	3,840	18,37
TiO <sub>2</sub> /Cu	20,2	1,595	7,89
TiO <sub>2</sub> /Co	20,8	1,042	5,01
TiO <sub>2</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	21,2	2,162	10,19

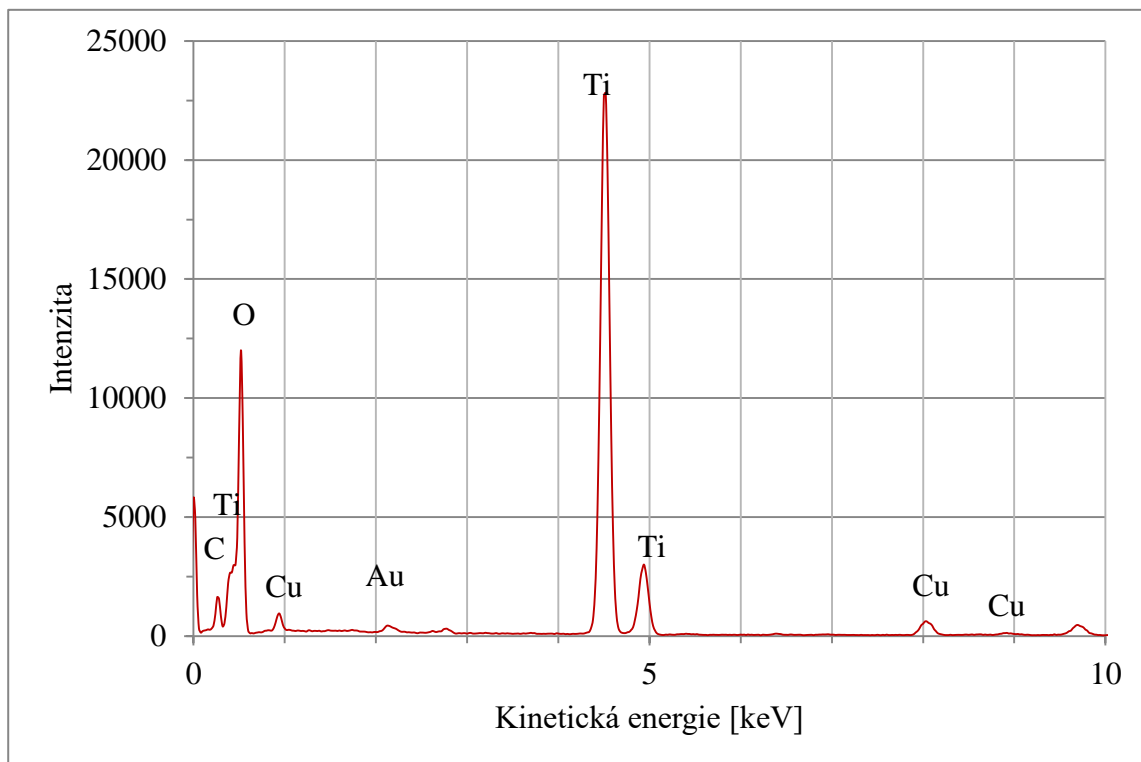
**Tabulka 2** Výsledky atomové absorpční spektroskopie pro čisté i připravené materiály. Byla sledována celková váha katalyzátoru oproti váze zinku nebo titanu.

### 4.2.1. Kompozitní katalyzátory s $\text{TiO}_2$

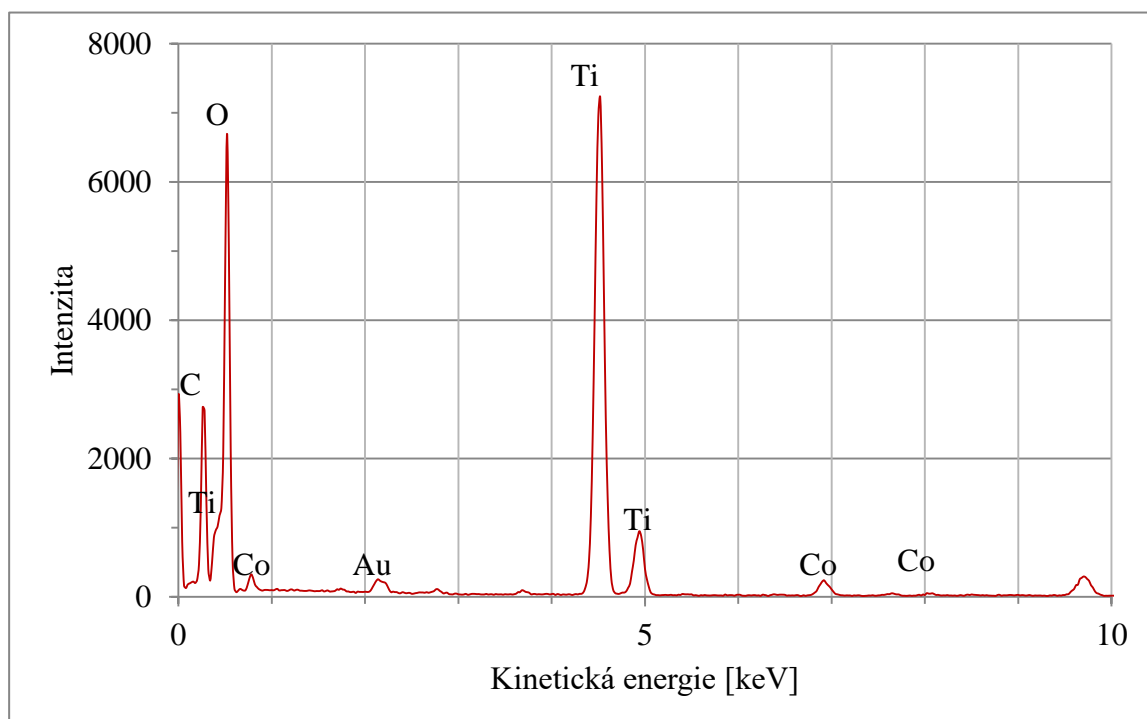
$\text{TiO}_2/\text{Cu}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Co}$



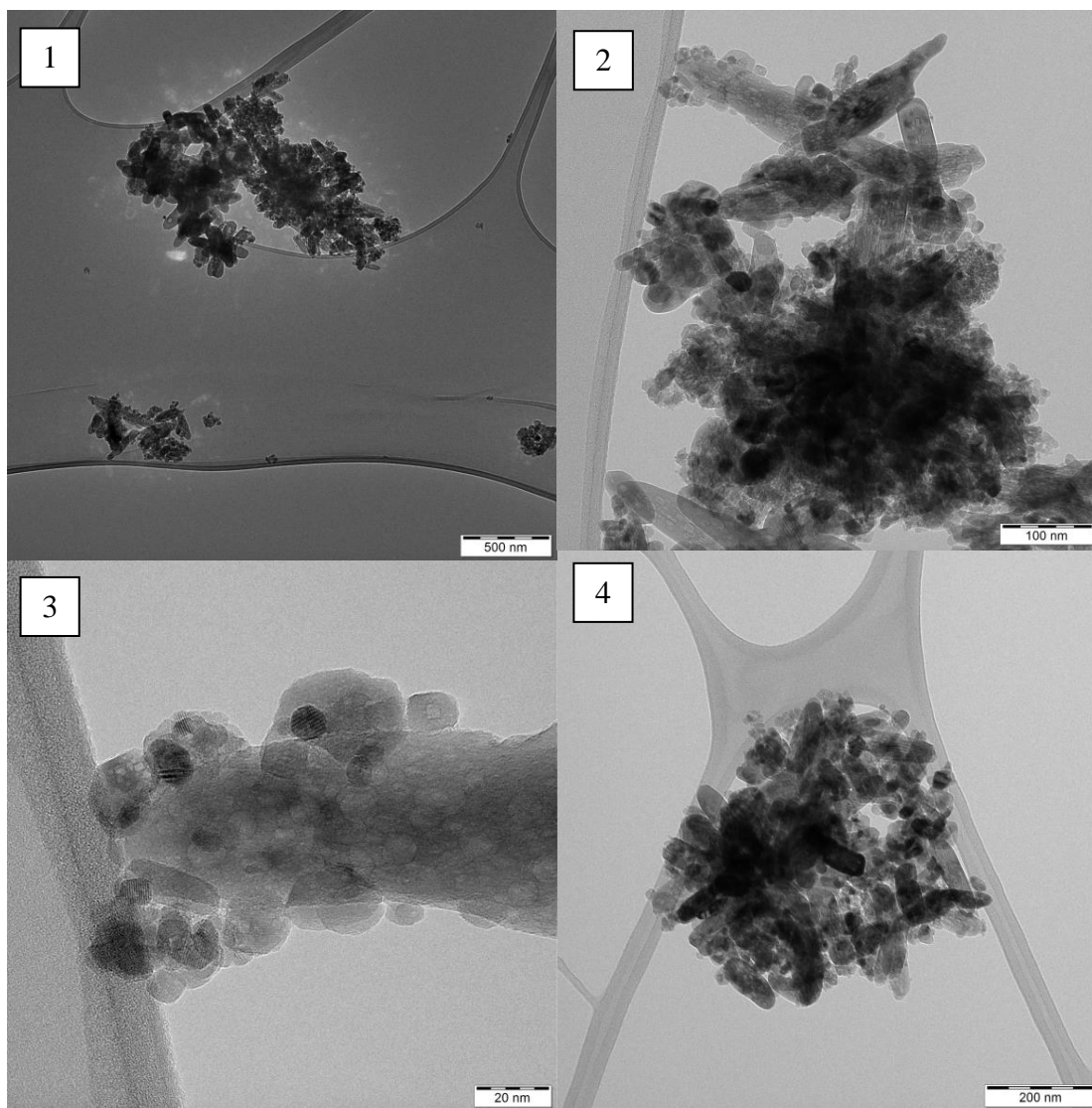
**Obrázek 23** Snímky z transmisního elektronového mikroskopu katalyzátoru  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  z různých vzdáleností (1-3) ve srovnání s čistým  $\text{TiO}_2$  (4). Oproti čistému  $\text{TiO}_2$  je vidět více menších částic, které jsou tmavší, což odkazuje na vyšší hustotu elektronů v materiálu.



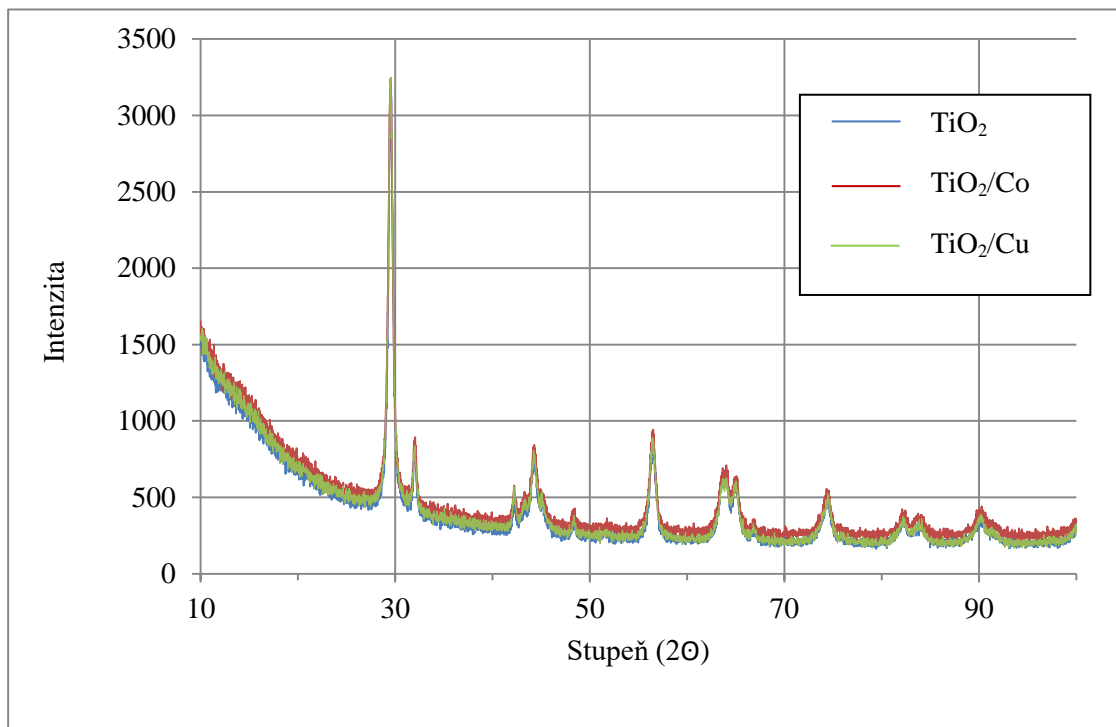
**Obrázek 24** EDS záznam  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ . Záznam potvrzuje přítomnost mědi ve vzorku. Kromě té je přítomno i lehké znečištění.



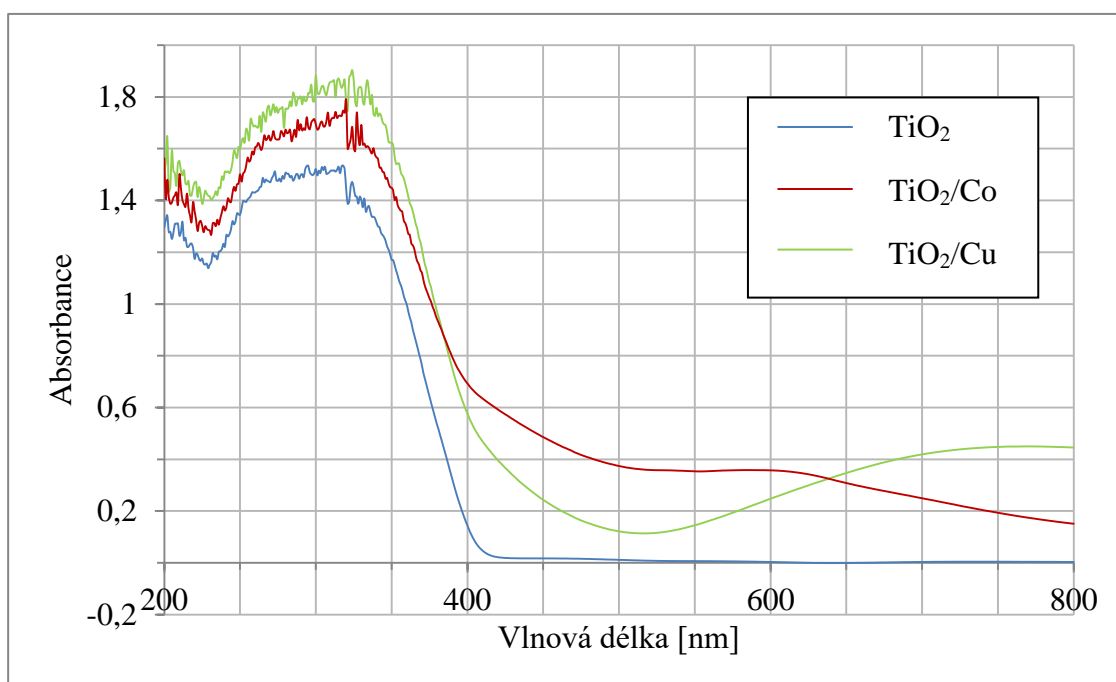
**Obrázek 25** EDS záznam  $\text{TiO}_2/\text{Co}$ . Záznam potvrzuje přítomnost kobaltu ve vzorku.



**Obrázek 26** Snímky z transmisního elektronového mikroskopu katalyzátoru  $\text{TiO}_2/\text{Co}$  z různých vzdáleností (1-3) ve srovnání s čistým  $\text{TiO}_2$  (4). Na snímcích katalyzátoru jde vidět více menších částic, na snímku 3 lze vidět přímo nanočástice kobaltu o velikosti kolem 10 nm.

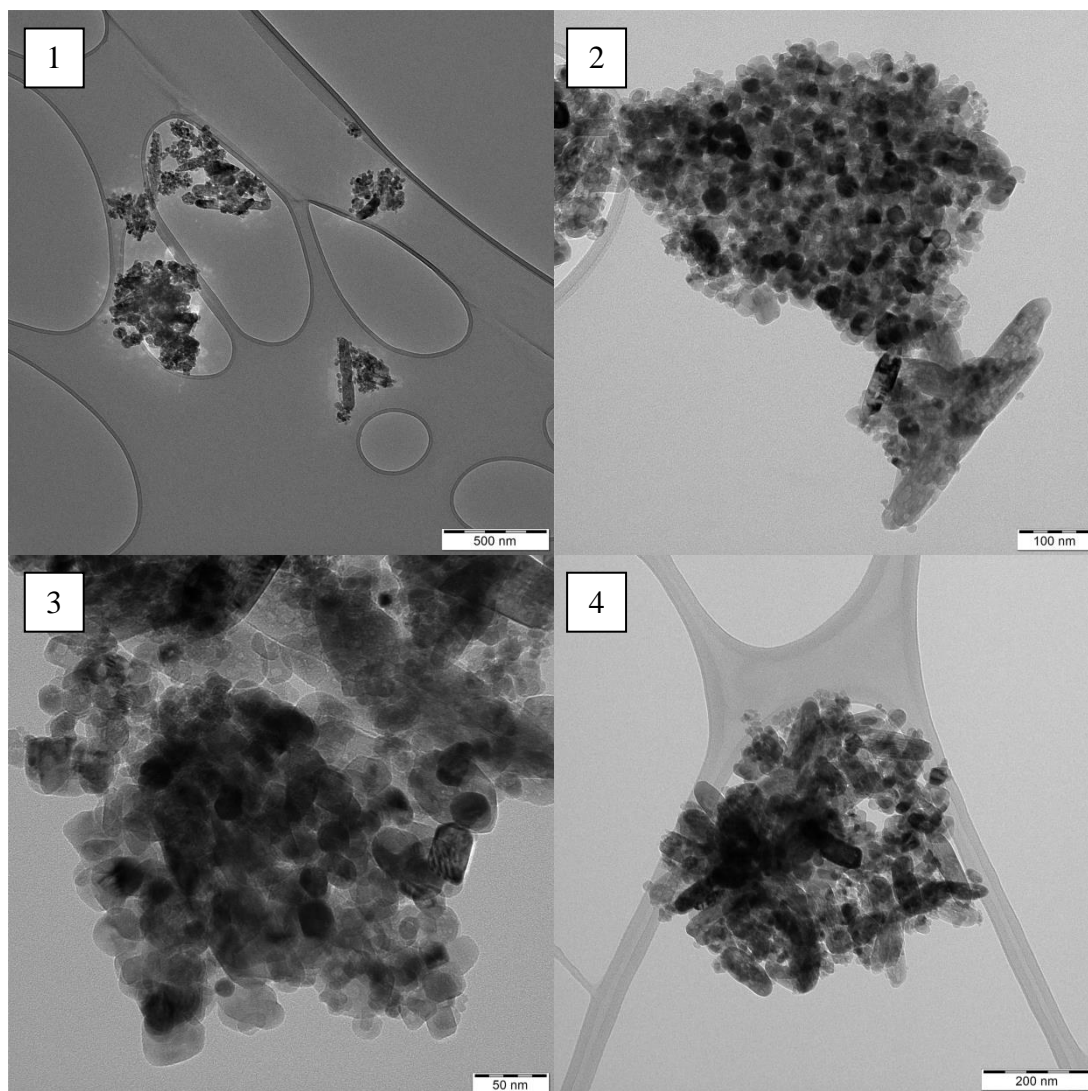


**Obrázek 27** Záznam XRD pro čistý  $\text{TiO}_2$  (modře),  $\text{TiO}_2/\text{Co}$  (červeně) a  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  (zeleně). Záznamy nevykazují žádné změny oproti výchozímu materiálu z důvodu malé velikosti nanočástic a nízkému zastoupení v materiálu.

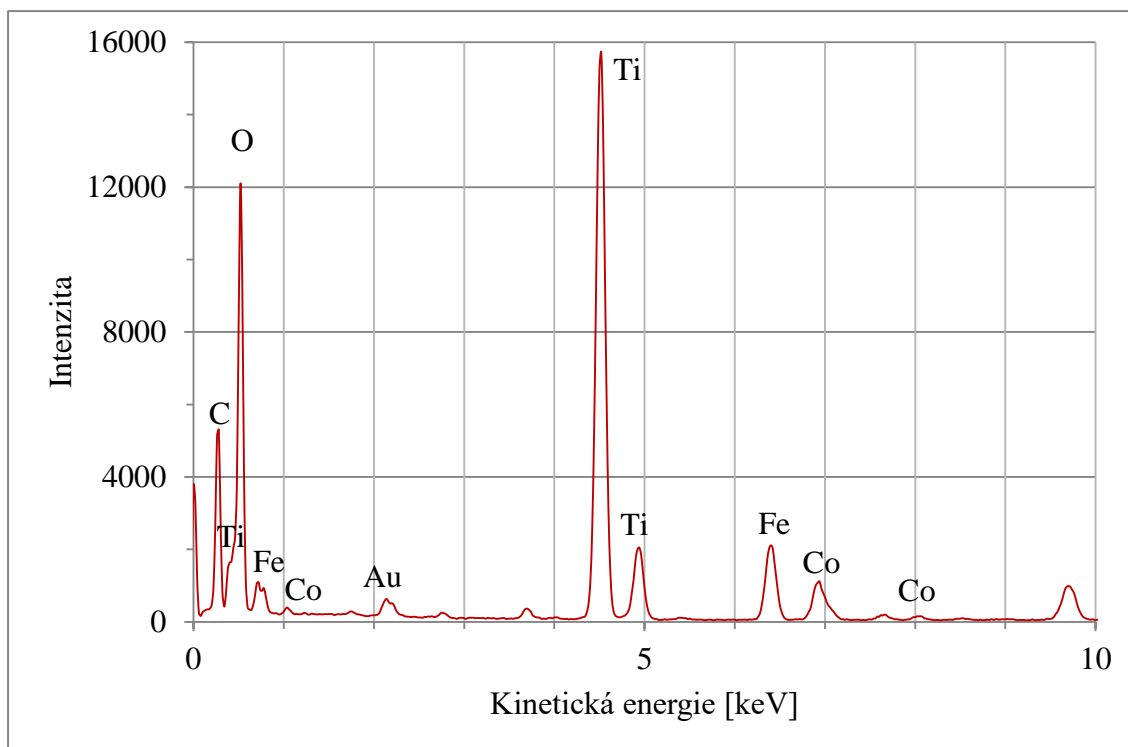


**Obrázek 28** Záznam z UV-VIS spektrometrie. Ve spektru jsou srovnány 3 materiály -  $\text{TiO}_2$  (modře),  $\text{TiO}_2/\text{Co}$  (červeně) a  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  (zeleně). Ze spektra je patrné, že přidání nanočástic zvýšilo absorpční schopnosti čistého materiálu, a to jak v UV i VIS oblasti.

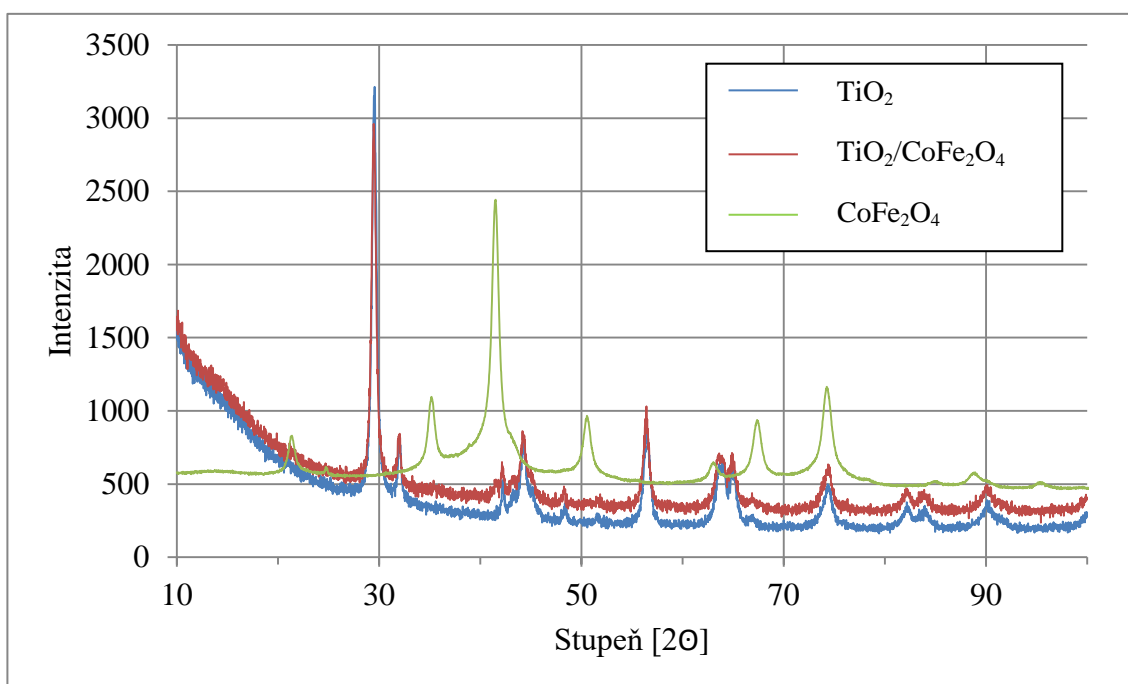
## TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



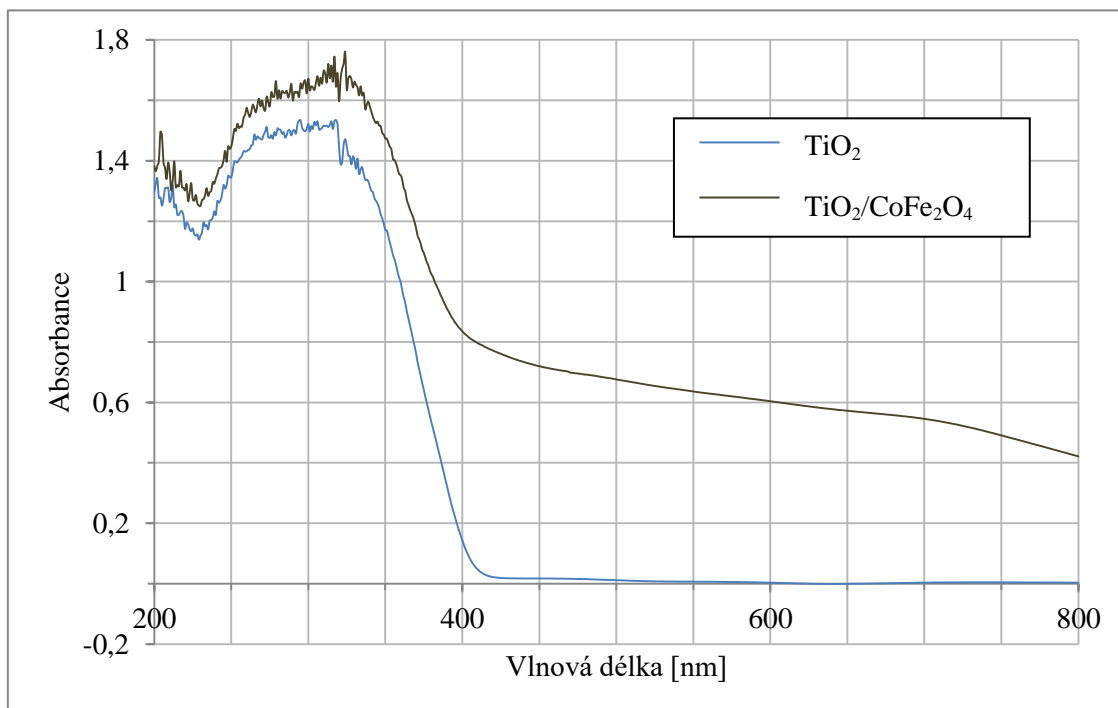
**Obrázek 29** Snímky z transmisního elektronového mikroskopu katalyzátoru TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> z různých vzdáleností (1-3) ve srovnání s čistým TiO<sub>2</sub> (4). Oproti čistému TiO<sub>2</sub> lze již na 2 snímku vidět vyšší počet menších, tmavých částic o velikosti kolem 50 nm.



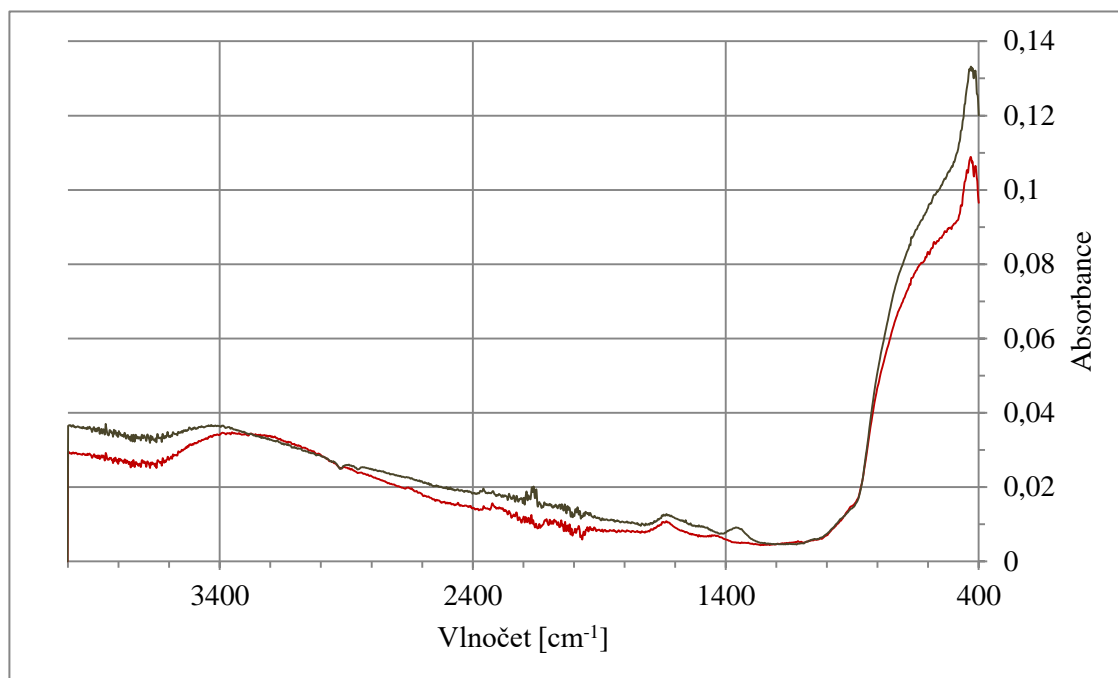
**Obrázek 30** EDS záznam  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Záznam potvrzuje přítomnost jak kobaltu, tak železa.



**Obrázek 31** XRD záznam  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (červeně) v porovnání s čistým  $\text{TiO}_2$  (modře) a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (zeleně). Červená křivka skoro úplně odpovídá křivce modré, jelikož difrakce pro kobalt ferit jsou překonány pozadím a difrakcemi čistého  $\text{TiO}_2$ .



**Obrázek 32** Spektrum z UV-VIS spektroskopie  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (hnědě) a čistého  $\text{TiO}_2$  (modře). Přidání nanočástic kobalt feritu zvyšuje absorbanci materiálu v celém měřeném spektru.

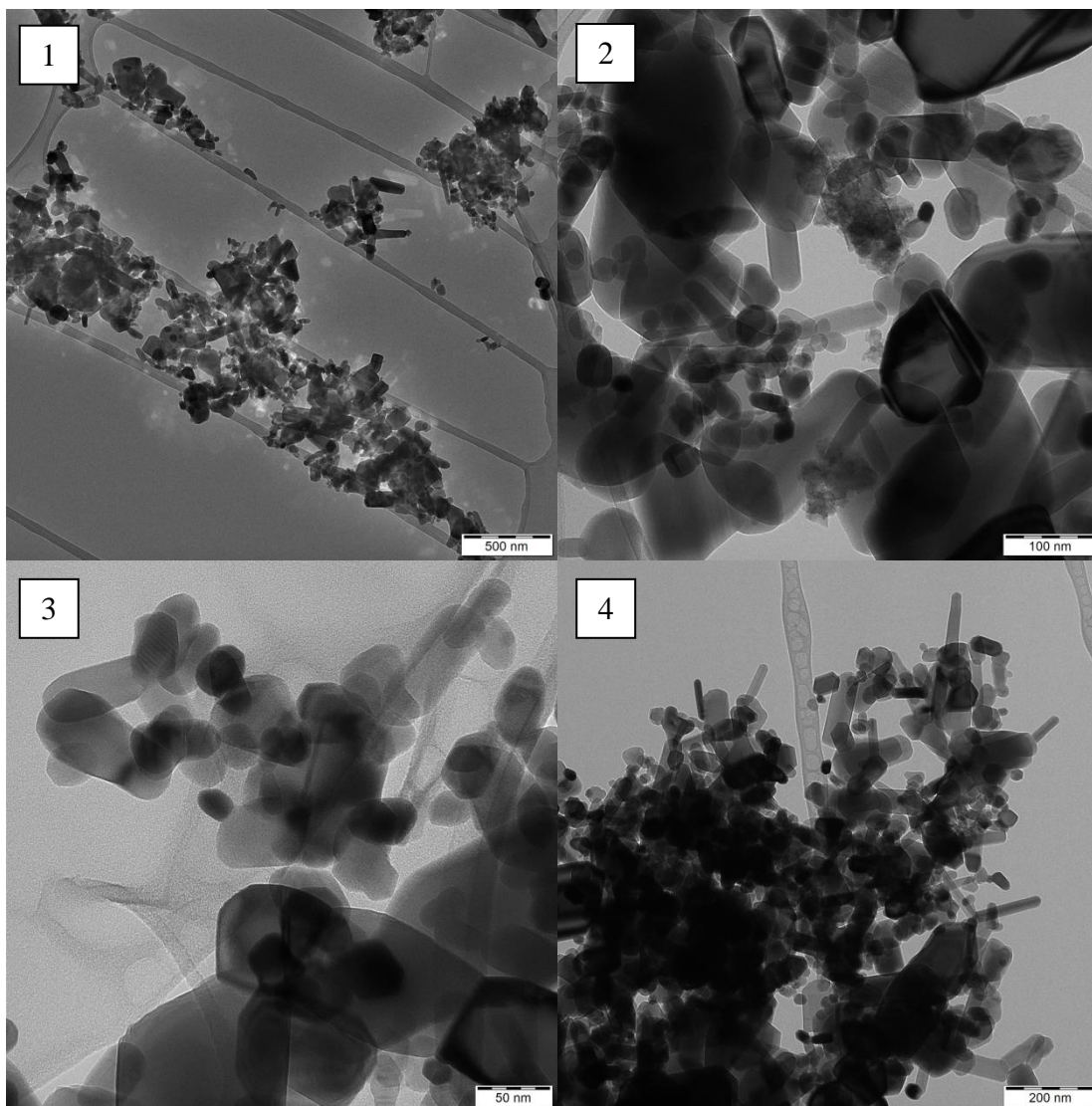


**Obrázek 33** Infračervené spektrum čistého  $\text{TiO}_2$  (červeně) a  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (hnědě).  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  vykazuje pík při  $471\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Fe(III)-O}^{2-}$ ),  $586\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Co(II)-O}^{2-}$ ) a  $535\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Fe-O}$ ). Očekává se tedy široká absorpce v oblasti  $450\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ . Vzhledem k tomu, že v těchto hodnotách absorbuje i  $\text{TiO}_2$ , jeho intenzita by se měla zvýšit, což se také děje.

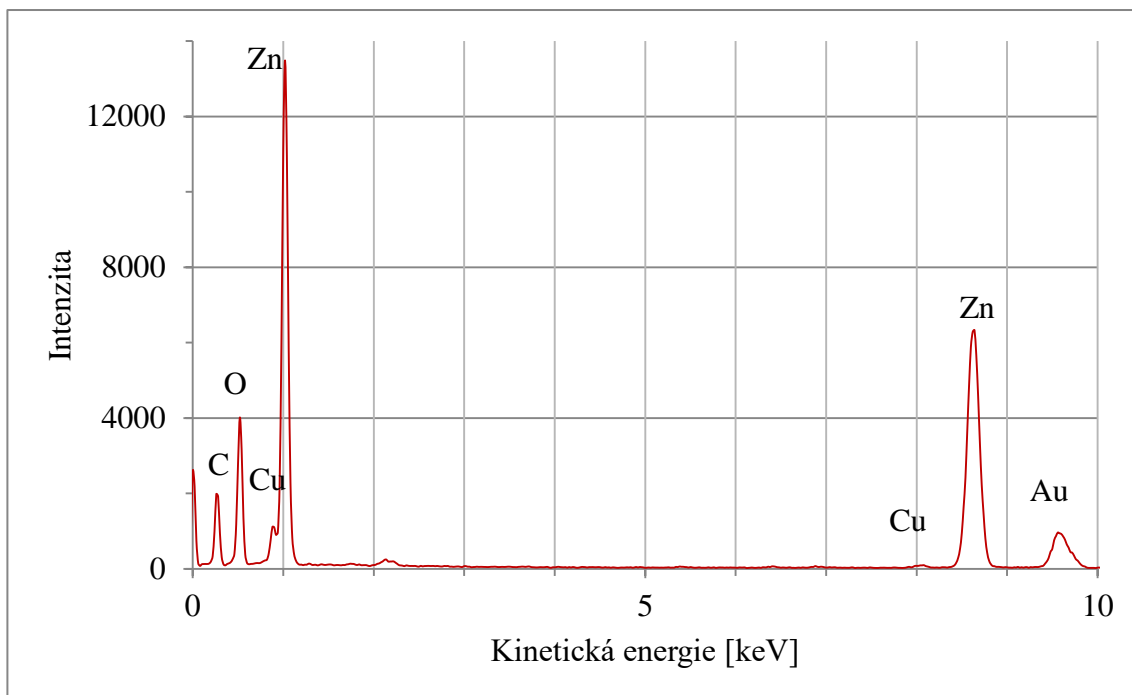


## 4.2.2. Kompozitní katalyzátory se ZnO

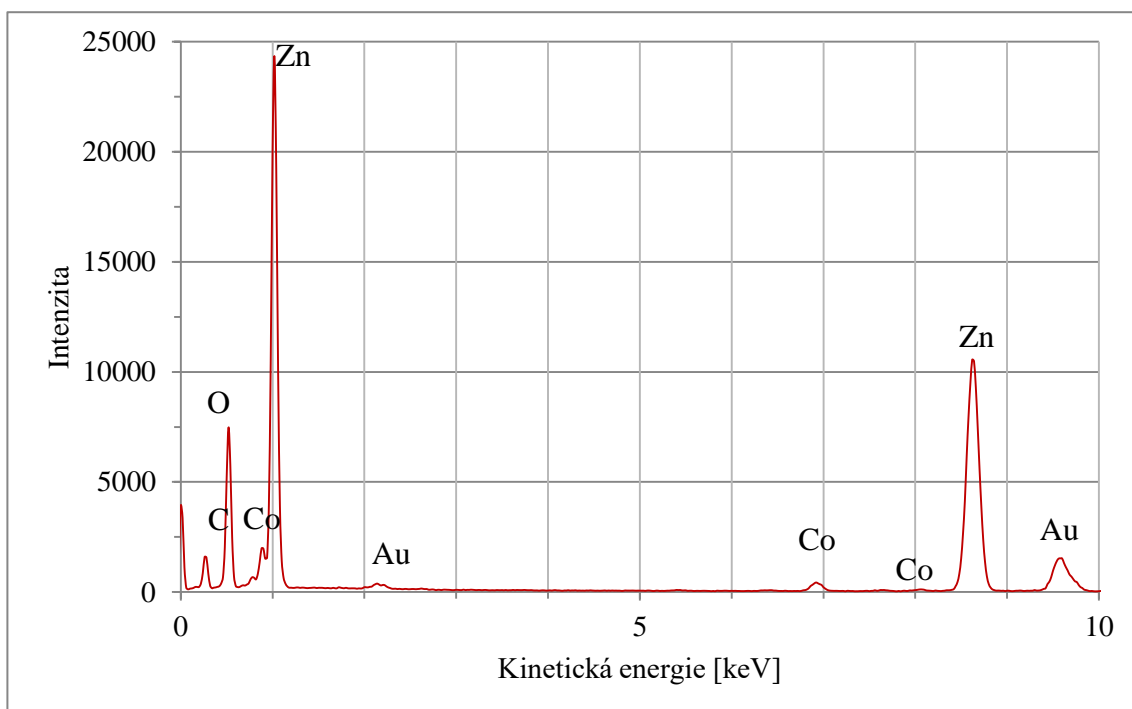
ZnO/Cu, ZnO/Co



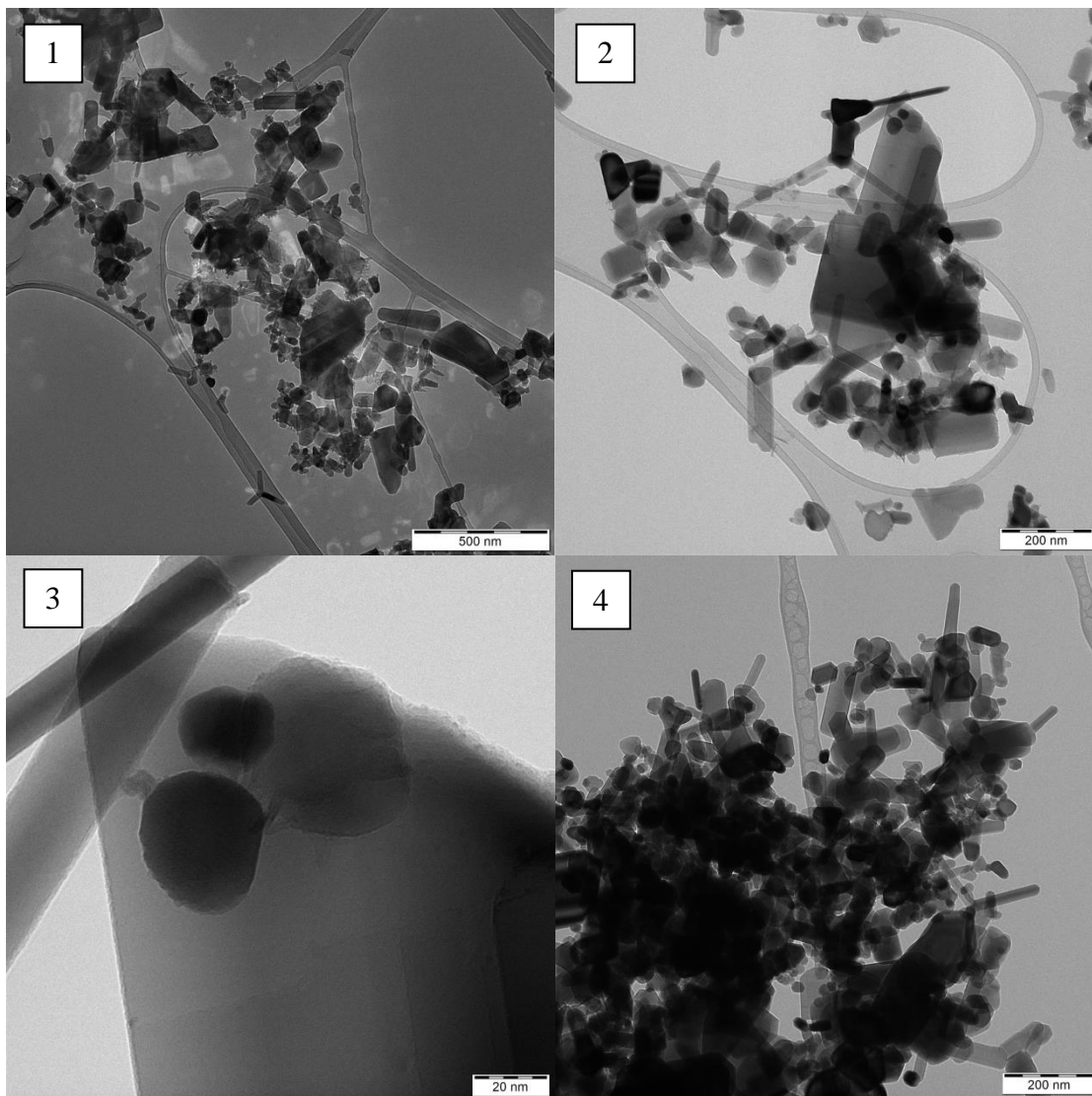
**Obrázek 34** TEM snímky ZnO/Cu (1-3) a čistého ZnO (4). Oproti čistému oxidu vidíme více menších, kulatých částic nakupených na sebe.



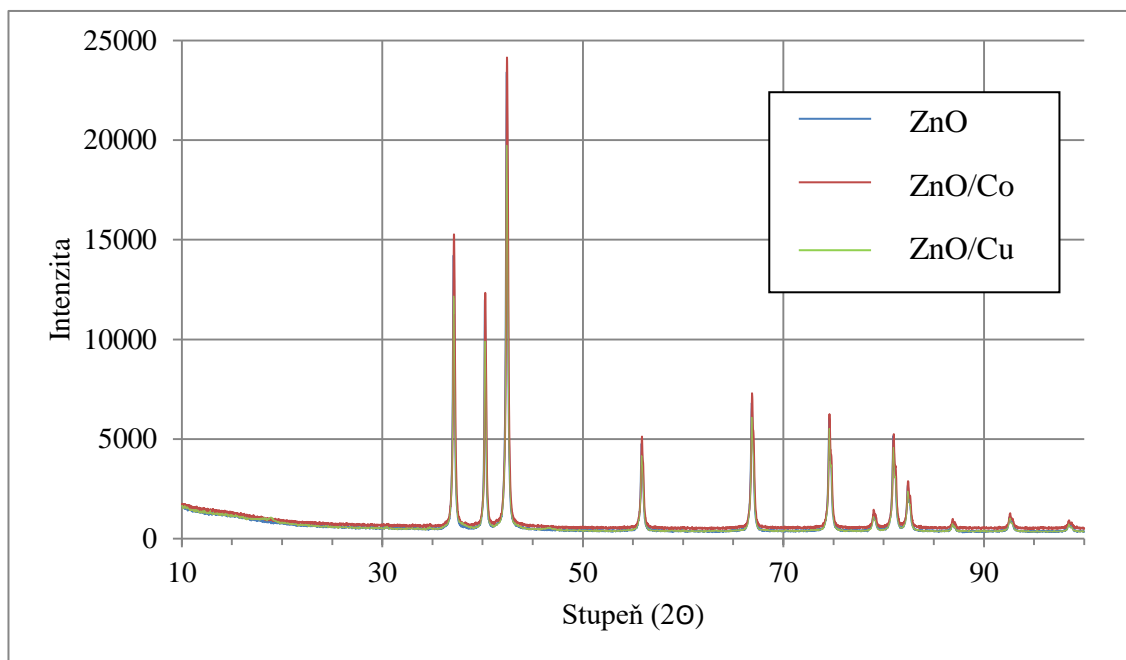
**Obrázek 35** EDS záznam vzorku ZnO/Cu. Výskyt mědi pokrývají 2 označené píky.



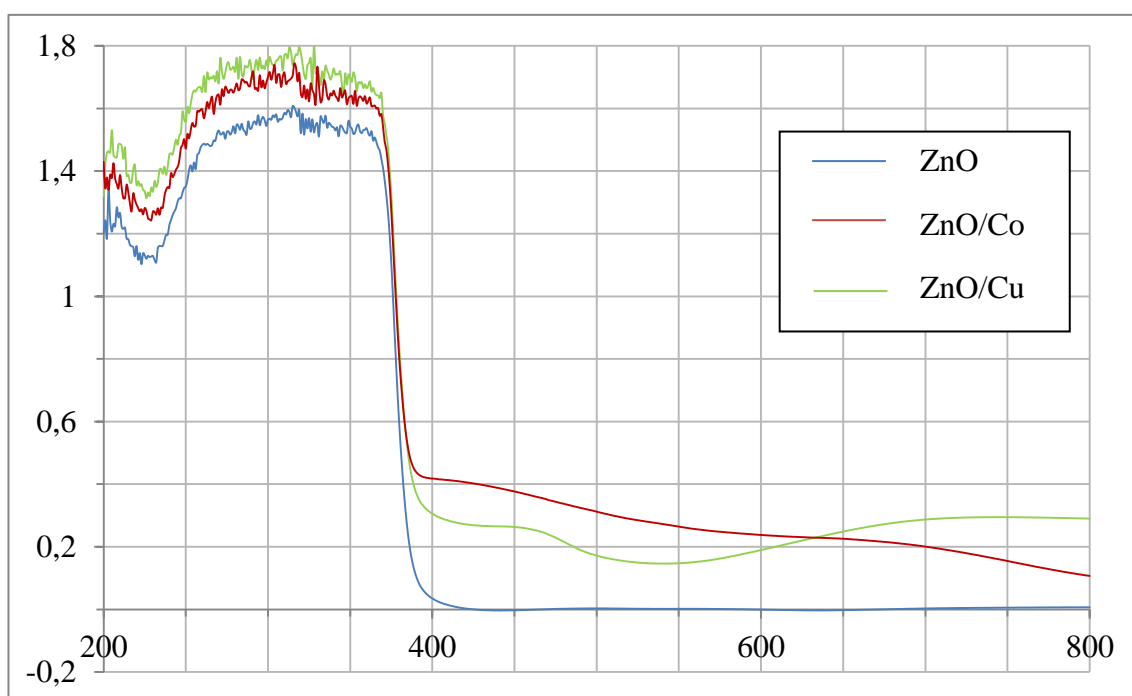
**Obrázek 36** EDS záznam vzorku ZnO/Co. V záznamu jsou zřetelné píky pro kobalt.



**Obrázek 37** TEM snímky ZnO/Co (1-3) a čistého ZnO (4). Ve snímcích katalyzátoru jde vidět více menších a tmavších částic, které mají velikost do 50 nm.

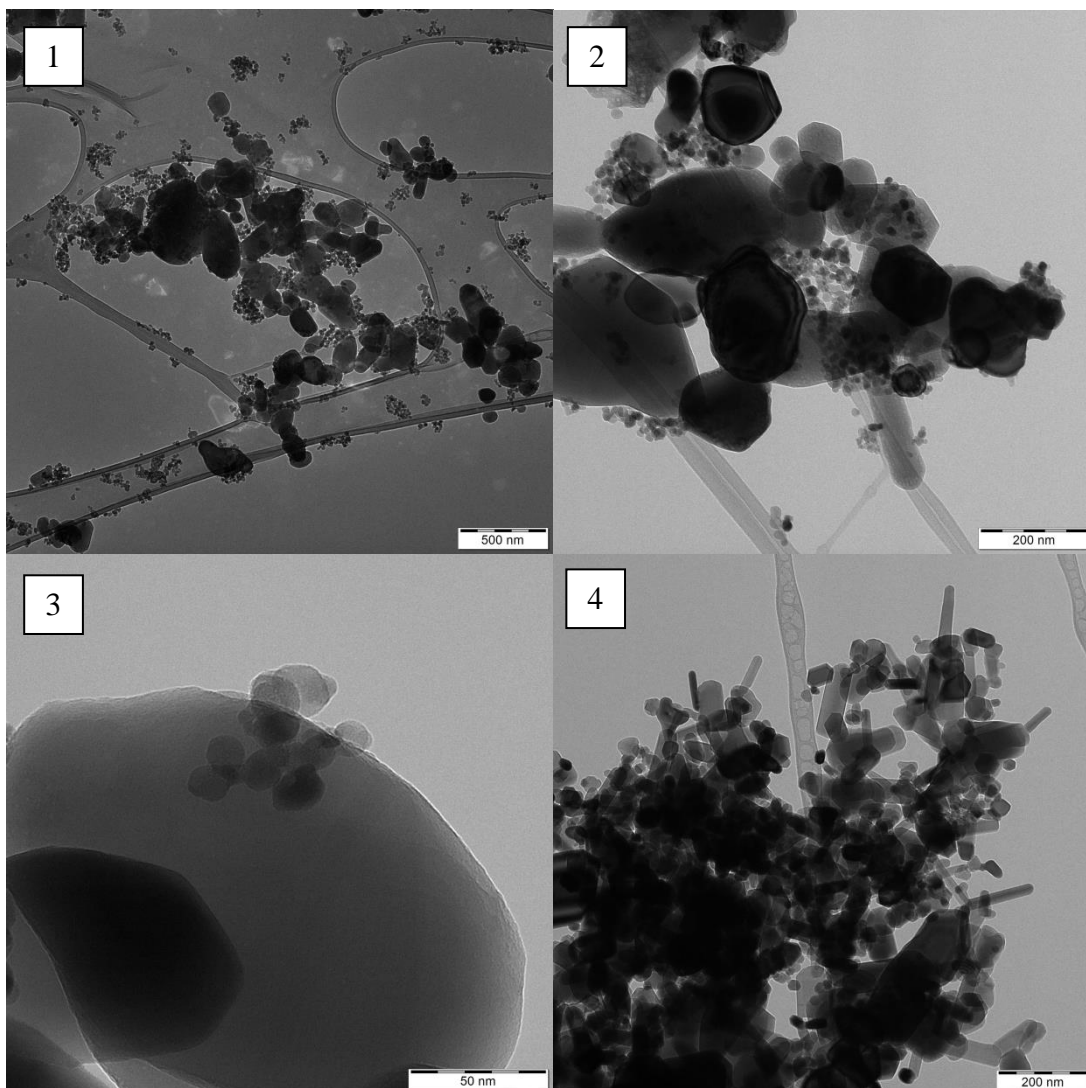


**Obrázek 38** XRD záznam pro čistý ZnO (modře), ZnO/Co (červeně a ZnO/Cu (zeleně). Linie ZnO/Cu a ZnO/Co kopírují čistý oxid a v záznamu není znát žádná změna z důvodu, že velikost nanočástic je oproti oxidu malá a jejich četnost výrazně nižší.

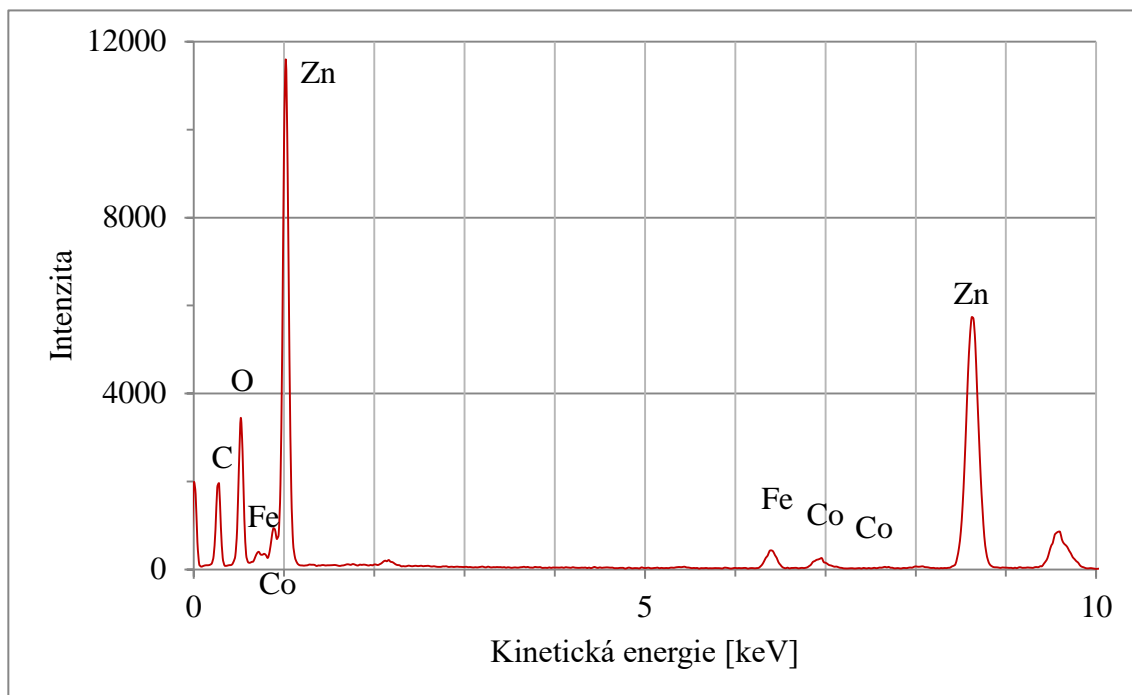


**Obrázek 39** UV-VIS spektroskopie čistého ZnO (modře), ZnO/Co (červeně) a ZnO/Cu (zeleně). Ke zvýšení absorpance dochází v celém rozsahu měřeného spektra.

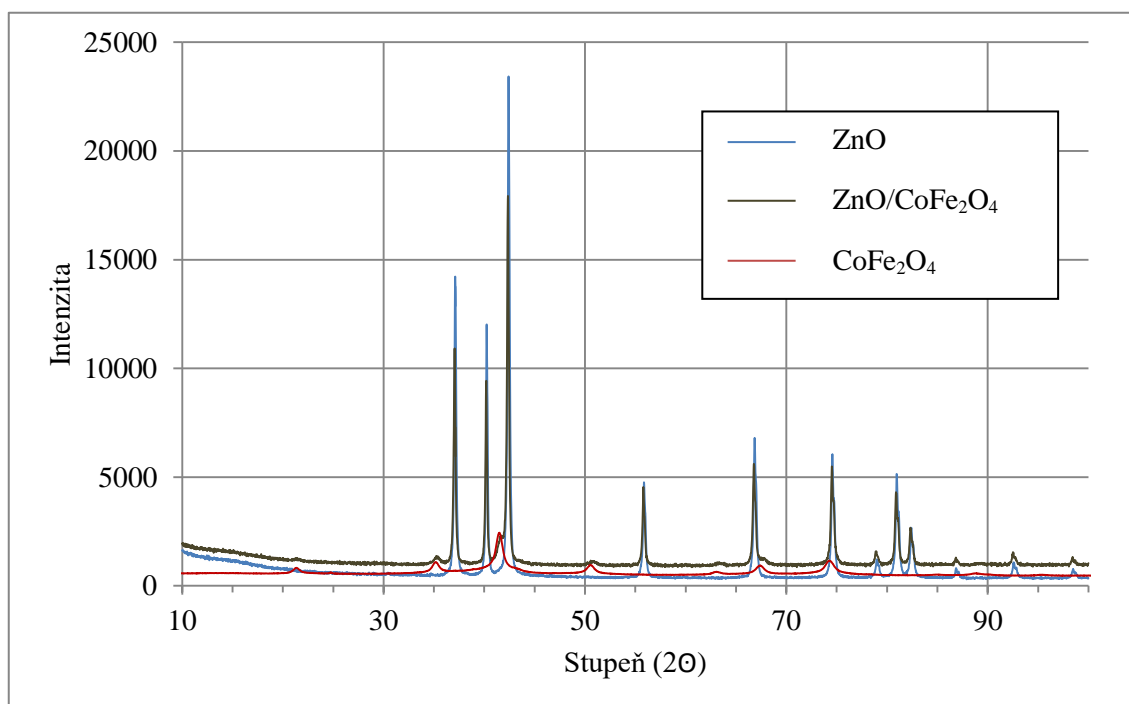
## ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



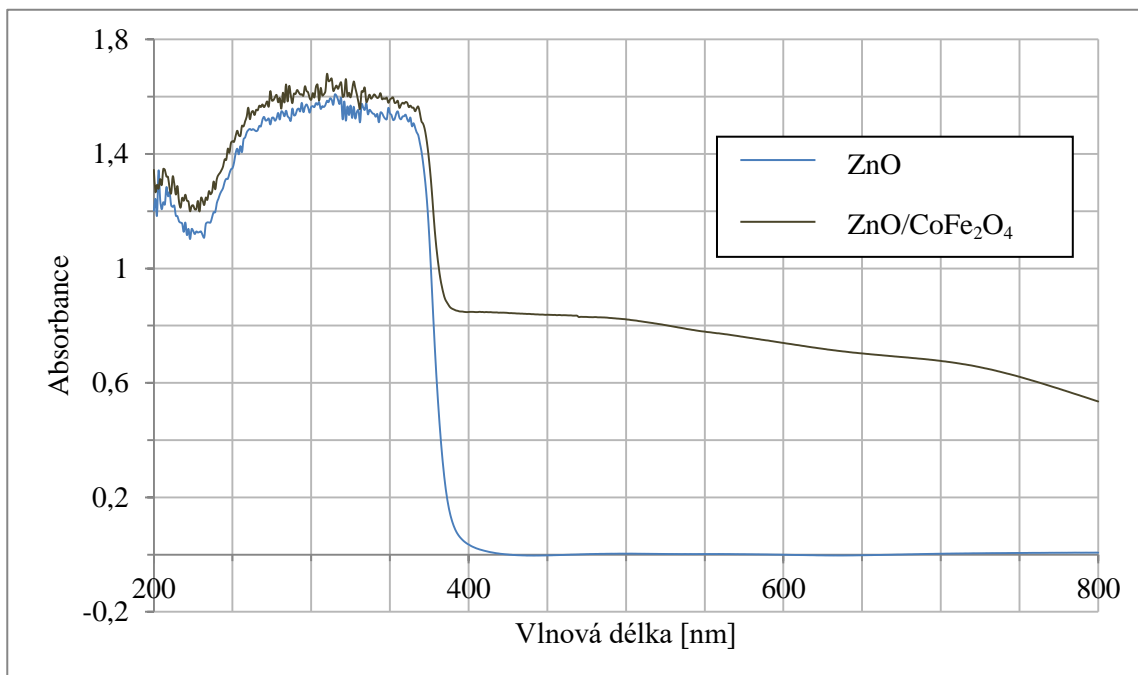
**Obrázek 40** TEM snímky ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1-3) a čistého ZnO (4). Oproti čistému oxidu je na snímcích vidět přítomnost více menších částic tvořících spíše shluky, což má za následek magnetická vlastnost kobalt feritu. Tyto malé částice mají velikost kolem 25 nm.



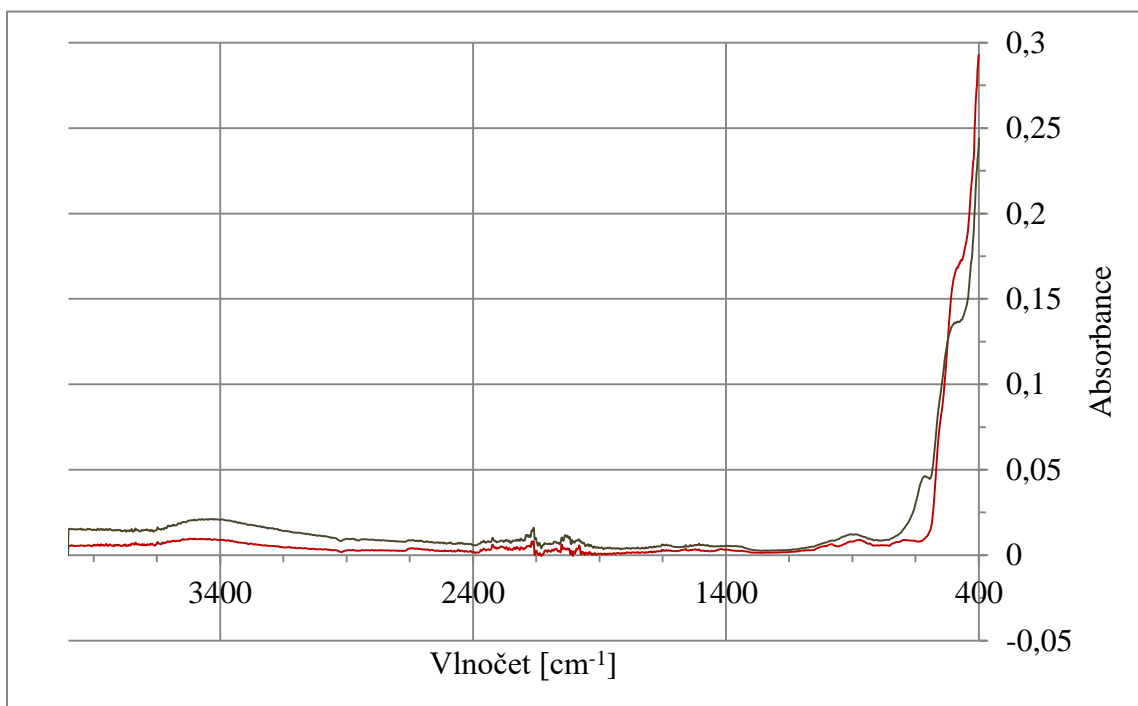
**Obrázek 41** EDS záznam ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Na záznamu vidíme píky jak pro kobalt, tak pro železo.



**Obrázek 42** XRD záznam čistého ZnO (modře), ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (hnědě) a čistého CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (červeně). Materiál ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vykazuje oproti čistému ZnO na difrakčních maximech malé píky, které se v původním záznamu nenacházejí. Jejich nízká intenzita je způsobena množstvím kobalt feritu oproti ZnO a nižší velikostí částic.



**Obrázek 43** UV-VIS spektroskopie ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (hnědě) a ZnO (modře). Nanočástice přidané do materiálu mírně zvýšily absorbanci v UV oblasti, v oblasti viditelného světla se absorpance zvýšila z 0 na hodnotu asi 0,8.



**Obrázek 44** IR spektroskopie ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (hnědě) a čistého ZnO (červeně). Jak je již zmíněno výše (viz obr. 33), kobalt ferit má charakteristické vibrace při 586 a 471 cm<sup>-1</sup> (vibrace kovu v oktaedrické a tetraedrické skupině) a 535 a 430 cm<sup>-1</sup> (Fe-O). V místě kolem 600 cm<sup>-1</sup> vidíme pás, který pravděpodobně odpovídá vibraci Fe(III)-O<sup>2-</sup>.

V této podkapitole jsou uvedeny charakterizace jednotlivých katalyzátorů použitých v této práci. V grafu č. 4 je ukázán poměr, jaký má zinek nebo titan ku objemu celého materiálu a to v případě výchozího oxidu i následných kompozitů. V čistém ZnO je zinek zastoupen z 84 % v případě titanu se jedná jen o necelých 18,5 %. Kompozitní materiály mají zastoupení nižší. Při analýze množství kovu bylo zjištěno takovéto zastoupení mědi nebo kobaltu – ZnO/Cu 4,7 %, ZnO/Co 5,04 %, TiO<sub>2</sub>/Cu 3,69 % a TiO<sub>2</sub>/Co 5,11 %. Vzhledem k tomu, že zastoupení kovu bylo v první přípravě nižší, dále se s ní nepracovalo. Přítomnosti kovů v katalyzátoru jsou dokázány jak snímky z transmisního elektronového mikroskopu, tak dalšími technikami. Na snímcích lze usuzovat nanočástice kovu, jelikož ve všech se snímcích se zvýšil výskyt malých částic, které jsou navíc tmavší než okolí – což je způsobeno vyšší elektronovou hustotou kovu, tím pádem i vyšším zastíněním. Výskyt poté potvrdila i EDS analýza, kde jsou známy píky pro hledaný prvek. XRD analýza v tomto případě, kromě vzorku ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, na první pohled nepotvrdila přítomnost kovu či jiné látky, každopádně záznam je přestíněn vyšší intenzitou výchozího materiálu, jelikož má jak větší velikost částic, tak převažuje i poměrově. U jediného ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> jsou v materiálu vidět slabé difrakce v bodech, kdy difraktuje i čistý CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a jako jediný na první pohled potvrzuje přítomnost katalyzátoru. Vzorky obsahující kobalt ferit jsou také doplněny výsledky z IR spektroskopie, kde vidíme změny oproti výchozímu materiálu. V případě TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> jsou charakteristické absorpční pásy překryty pásem typickým pro vibraci Ti-O-Ti, která se pohybuje od 469 do 840 cm<sup>-1</sup>. Charakteristické vibrace pro kobalt ferit na 471 cm<sup>-1</sup> (Fe(III)-O<sup>2-</sup>), 586 cm<sup>-1</sup> (Co(II)-O<sup>2-</sup>) a 535 cm<sup>-1</sup> (Fe-O) tedy nejsou tak zřetelné, každopádně dochází ke zvýšení intenzity absorpce.<sup>64</sup> V případě ZnO, který má pás od 400 do 600 cm<sup>-1</sup>, vidíme absorpci i kolem 600 cm<sup>-1</sup>, což lze usuzovat za absorpci tetraedrické skupiny Co(II)-O<sup>2-</sup>.<sup>66</sup>

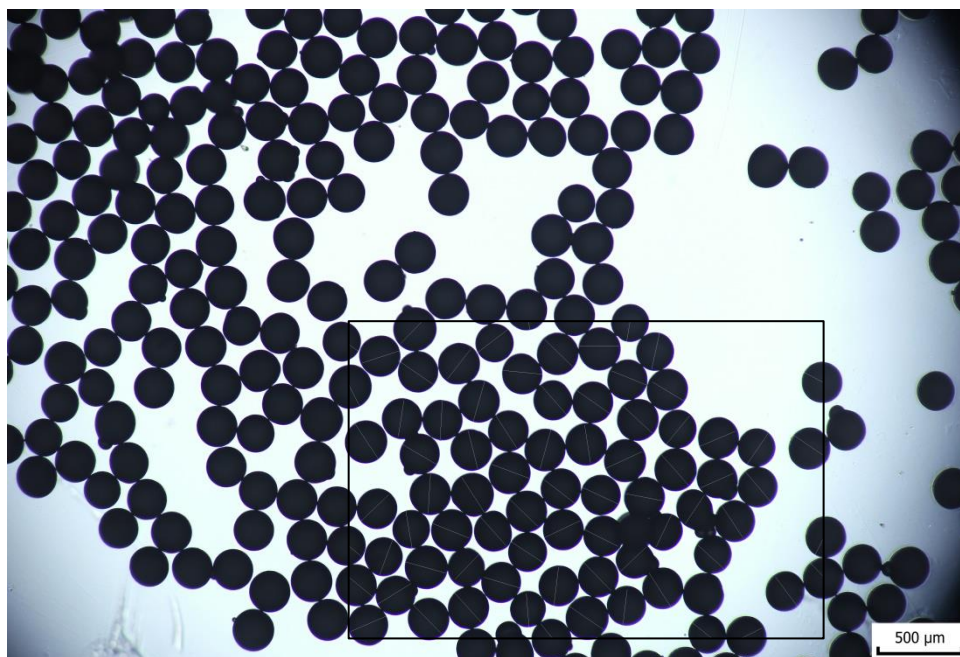
Výsledky z UV-VIS spektroskopie ukázaly schopnost materiálů absorbovat záření o určité vlnové délce. Čistý ZnO a TiO<sub>2</sub> podle očekávání absorbovaly jen v UV části spektra a absorbance klesla na minimum ještě před začátkem VIS oblasti. V případě TiO<sub>2</sub>/Co a TiO<sub>2</sub>/Cu se absorbance zvýšila v UV části 0,2 - 0,3, posunula se hrana, kdy absorpce prudce klesá z asi o 20 nm a stoupá absorbance i ve viditelné



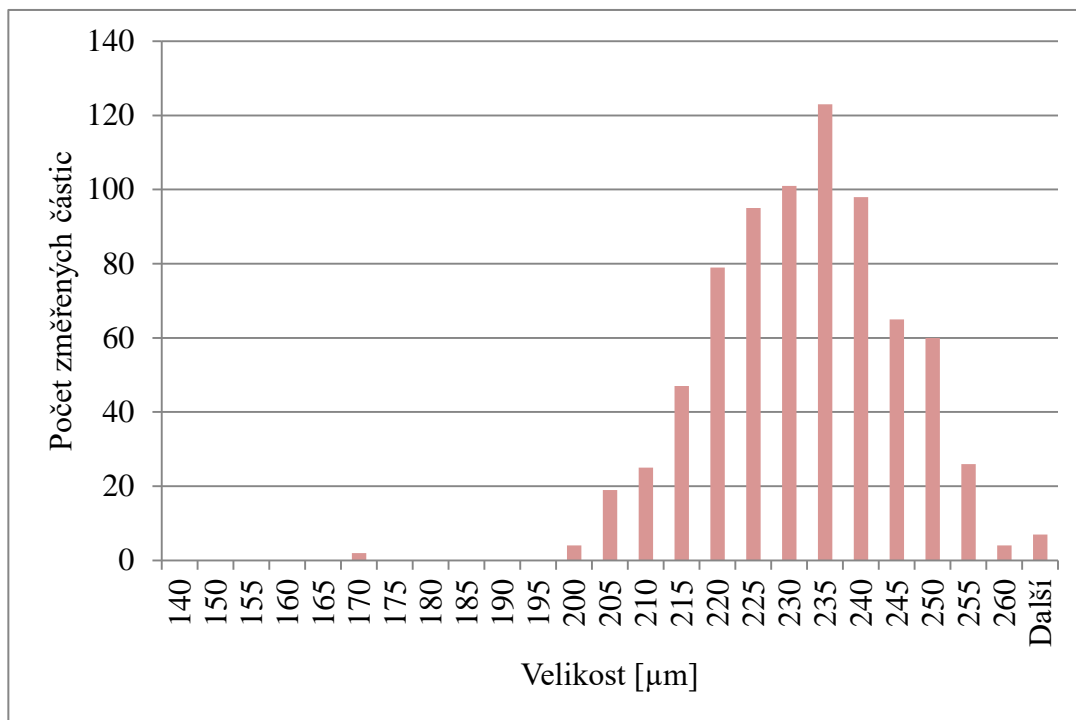
oblasti z 0 na zhruba 0,5 v obou případech s tím rozdílem, že  $\text{TiO}_2/\text{Co}$  lépe absorbuje v nižších vlnových délkách a  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  ve vyšších, kdy ke změně dochází kolem 630 nm.  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  také zvyšuje absorpční vlnovou délku o 0,3 a také výrazně zvyšuje schopnost absorpce viditelného záření a to v rozmezí absorpční vlnové délky 0,8 - 0,4 po měřeném rozsahu vlnových délek.  $\text{ZnO}/\text{Cu}$  a  $\text{ZnO}/\text{Co}$  se absorpční vlnová délka v UV oblasti zvyšuje o 0,1 - 0,2. Vlnová délka, kdy materiál skokově přestává absorbovat světlo se výrazně nezměnila, ale absorpční vlnová délka ve VIS oblasti roste z 0 na 0,3 - 0,4 s tím, že za 630 nm se opět pro případ  $\text{ZnO}/\text{Co}$  snižuje a pro  $\text{ZnO}/\text{Cu}$  stoupá. V případě  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se absorpční vlnová délka v UV oblasti významně nemění, což neplatí o přechodu do viditelné části spektra, kde se absorpční vlnová délka z 0 zvedá na 0,82 a s vlnovou délkou klesá na hodnotu 0,55.

### 4.3. Charakterizace mikroplastického materiálu

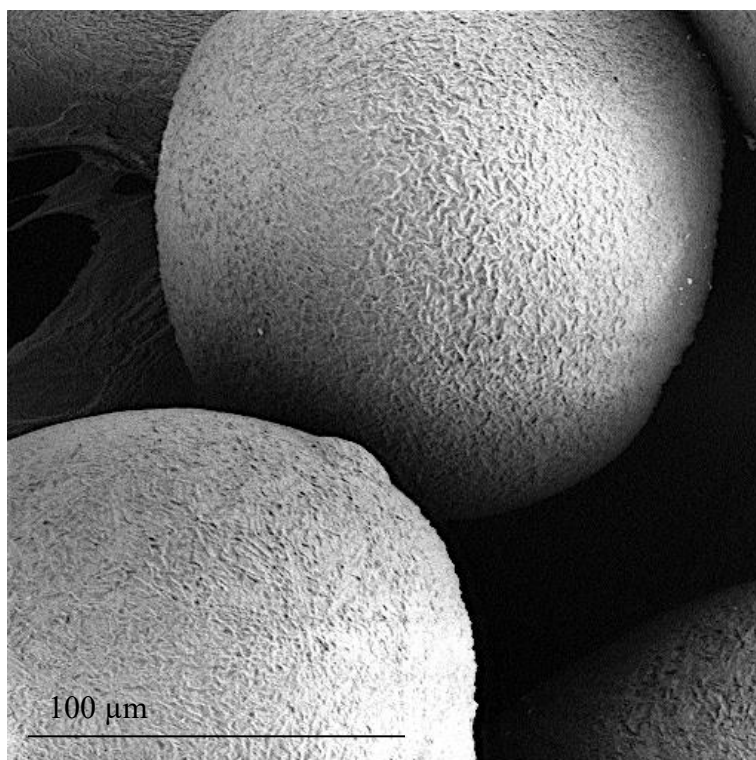
Jednoznačné potvrzení polyethylenového složení mikroplastického materiálu bylo provedeno pomocí infračervené spektroskopie. Velikost, tvar a povrch byl zkoumán optickým i skenovacím elektronovým mikroskopem.



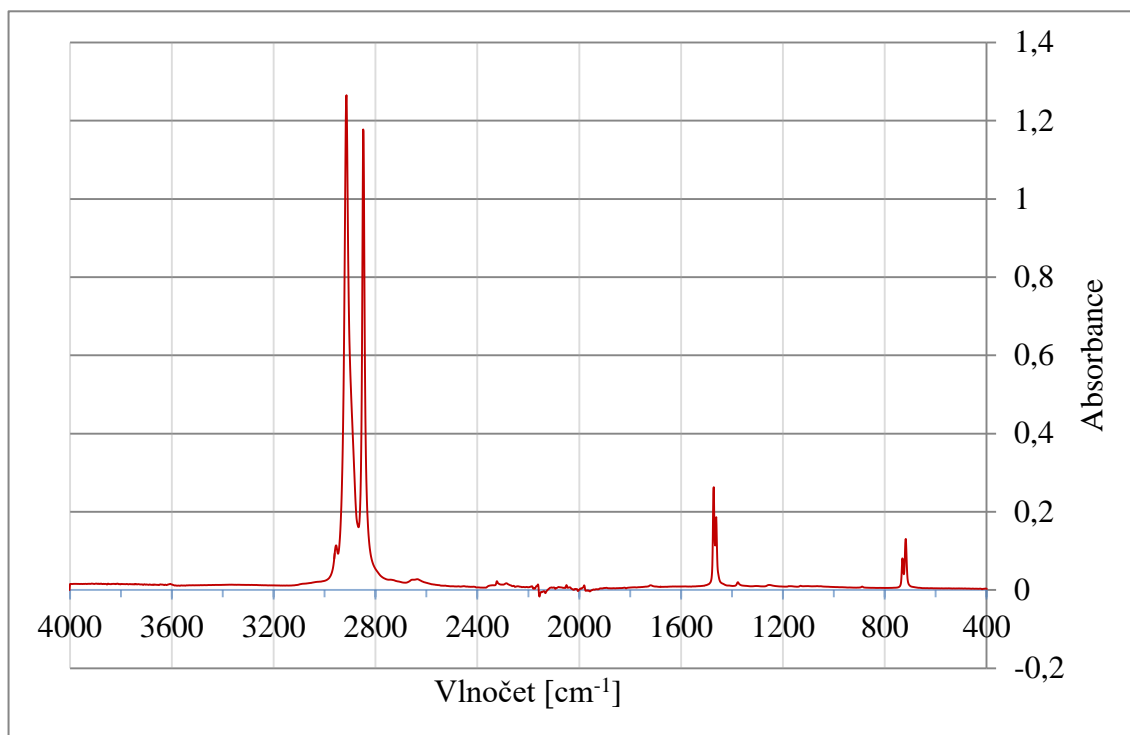
**Obrázek 45** SEM snímek mikroplastických kuliček s názorným zobrazením metody určení velikosti částic.



**Graf 3** Distribuce změřených velikostí mikroplastických kuliček.



**Obrázek 46** SEM snímek povrchu polyethylenových mikrokuliček.



**Obrázek 47** IR spektrum mikroplastického materiálu. Ve spektru jsou zřejmé píky na hodnotách  $720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $2820$  a  $2900\text{ cm}^{-1}$ .

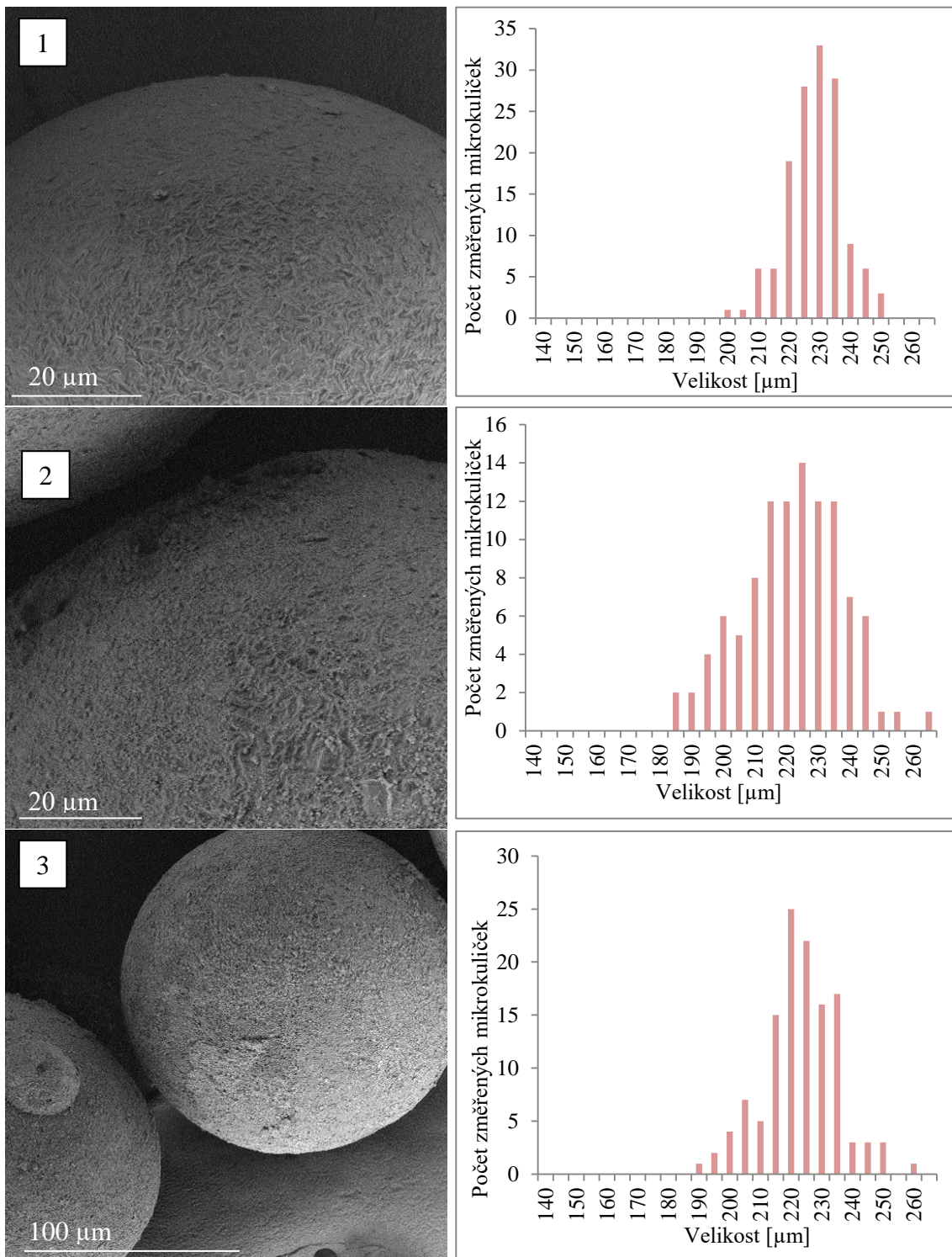
Záběry z optického mikroskopu ukazují, že většina částic jsou pravidelné koule. Jejich velikost se pohybuje průměrně kolem  $229\text{ }\mu\text{m}$  s nejčtenějším zastoupením od  $230$  do  $235\text{ }\mu\text{m}$ , přičemž distribuce je silnější spíše do nižších velikostí. Rozmezí, ve kterém leží většina změřených částic je  $210 - 250\text{ }\mu\text{m}$ , čemuž odpovídá popis materiálu i od výrobce. SEM snímek ukazuje povrch materiálu, který je mírně zvrásněný. Ve spektru IR spektroskopie se nachází několik píků. Skupině  $\text{CH}_2$  odpovídá vibrace na  $720\text{ cm}^{-1}$  a  $1460\text{ cm}^{-1}$  (kývavá a nůžková vibrace). Dále je zde zřejmá vibrace C-H skupiny na  $2820\text{ cm}^{-1}$  (symetrická) a  $2900\text{ cm}^{-1}$  (asymetrická). Společně tyto vibrace jednoznačně charakterizují polyethylen.<sup>67</sup>

#### **4.4.Degradace polyethylenového mikroplastu**

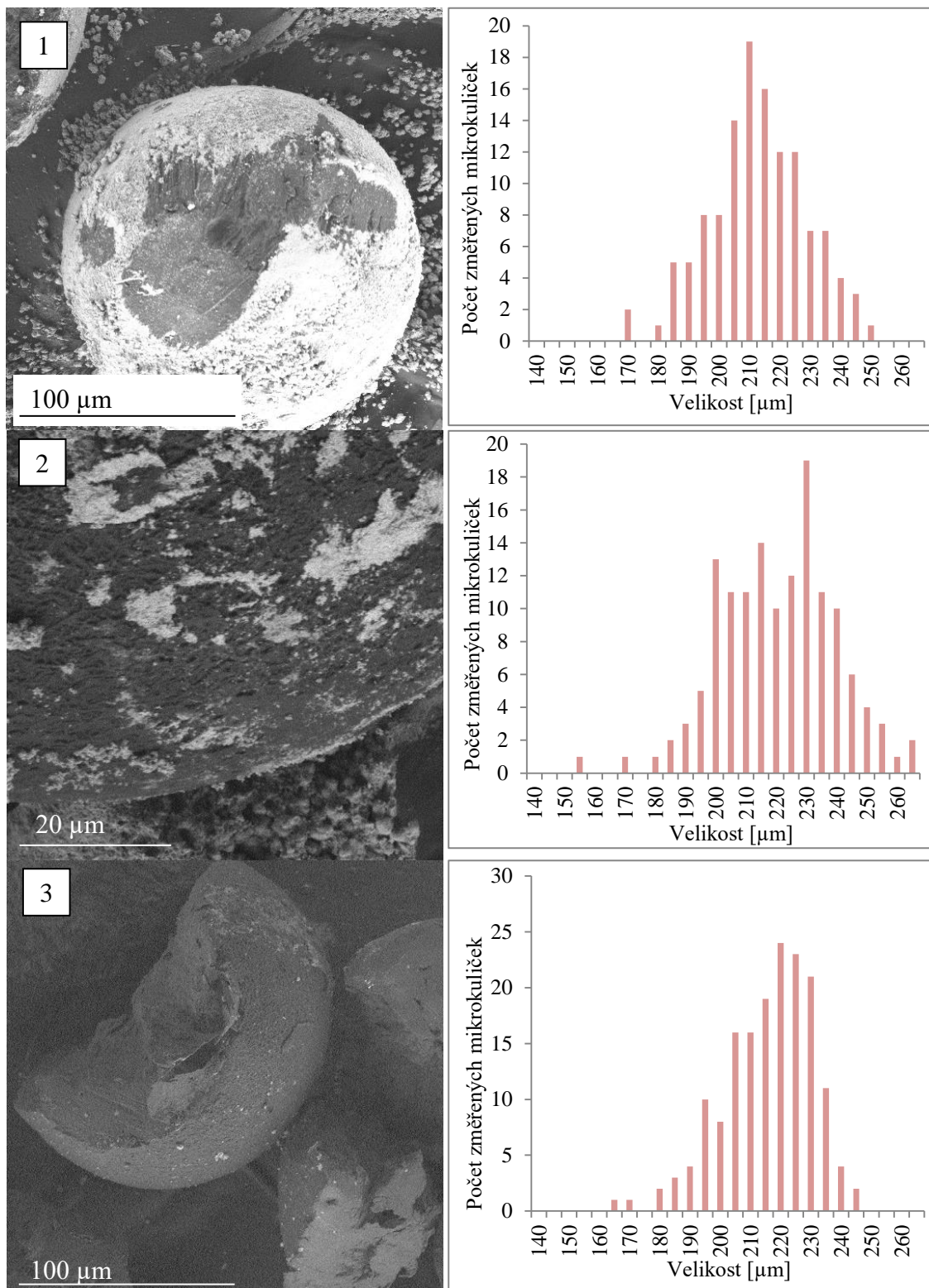
Degradace výše specifikovaných mikrokuliček probíhala ve vodném prostředí, ve fotoreaktoru ThalesNano PhotoCube, přičemž byly nastaveny různé parametry reakce. Byly zvoleny 3 světelné režimy – UV (365 nm se zářivým tokem 44,8 W), amber (595 nm, světelný tok 1440 lm) a bílé světlo (korelovaná barevná teplota 6500 K, světelný tok 5920 lm). Dále byla volena koncentrace katalyzátoru nacházejícího se v systému buď na 1 nebo 2 g/l, přičemž koncentrace kuliček 1 g/l byla držena jako konstantní. Posledním parametrem byl čas reakce, kdy katalyzátor a kuličky byly ozařovány 24 nebo 48 hodin. Rychlost míchání byla u všech reakcí konstantní (480 rpm), taktéž teplota se pohybovala kolem 40 °C u všech reakcí kromě reakcí, kdy byla měřena kinetika, zde dosahovala konstantně 50 °C. Kuličky byly po reakci zfiltrovány (v případě měření kinetiky byl jen odebrán vzorek, který se nechal vyschnout) a jejich velikost a povrch byla charakterizována pomocí optického a skenovacího elektronového mikroskopu.

Podmínky měření					Průměrná velikost částic po reakci
Světlo	Čas reakce	Katalyzátor	Koncentrace mikroplastu [g/l]	Koncentrace katalyzátoru [g/l]	
-	-	-	-	-	229,54
Bílé světlo	24	TiO <sub>2</sub>	1	1	223,91
		ZnO		-	219,14
		-		-	228,65
UV	24	TiO <sub>2</sub>		1	227,03
		ZnO		-	226,94
		-		-	228,60
		TiO <sub>2</sub>		1	220,14
		ZnO		-	221,59
		-		-	226,08
	48	TiO <sub>2</sub>		2	219,54
		ZnO		-	220,98
		TiO <sub>2</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		1	216,10
		TiO <sub>2</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		2	213,37
		ZnO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		1	213,26
		ZnO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		2	213,46
		TiO <sub>2</sub> /Cu		1	216,39
		TiO <sub>2</sub> /Co			217,80
		ZnO/Cu			215,98
ZnO/Co	2	216,20			
TiO <sub>2</sub> /Cu		215,95			
TiO <sub>2</sub> /Co		217,97			
ZnO/Cu		215,11			
ZnO/Co		215,81			
TiO <sub>2</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		217,02			
Bílé světlo		ZnO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		215,19	
		TiO <sub>2</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		222,27	
Amber		ZnO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		221,26	
		-	-	228,56	

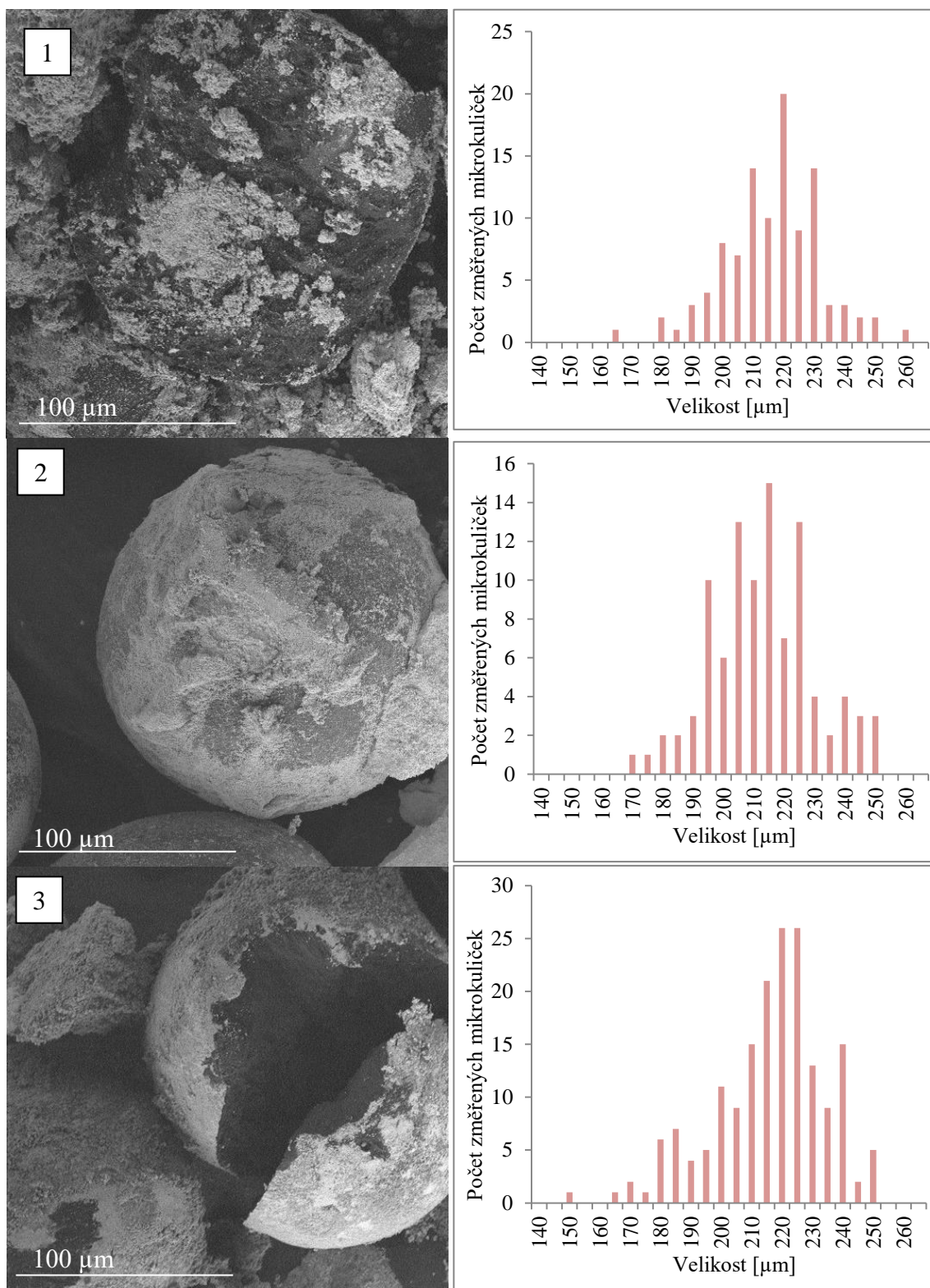
**Tabulka 3** Přehled degradačních reakcí s uvedením použitého záření, času reakce, poměru koncentrací a výslednou průměrnou velikostí kuliček pro reakci. Pole bez uvedeného katalyzátoru vyjadřuje slepý vzorek.



**Obrázek 48** SEM snímky a distribuční grafy reakce bez katalyzátoru (1), s  $\text{TiO}_2$  (2) a  $\text{ZnO}$  (3) za použití UV záření po dobu 48 h s koncentrací katalyzátoru 2 g/l.



**Obrázek 49** SEM snímky a distribuční grafy reakce s  $\text{TiO}_2$  v kompozitu s nanočásticemi mědi (1), kobaltu (2) a kobalt feritu (3) za použití UV záření po dobu 48 h s koncentrací katalyzátoru 2 g/l.

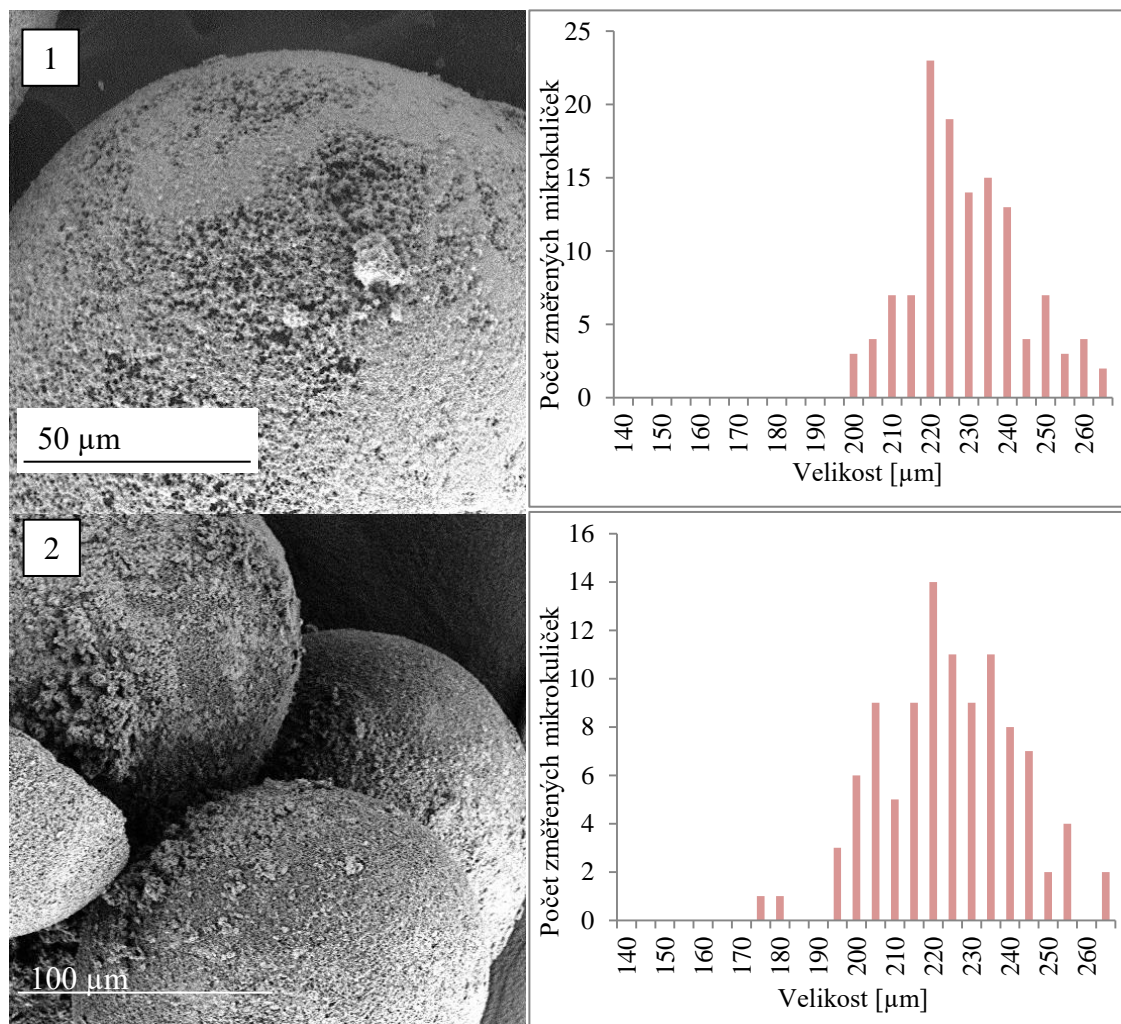


**Obrázek 50** SEM snímky a distribuční grafy reakce se ZnO v kompozitu s nanočásticemi mědi (1), kobaltu (2) a kobalt feritu (3) za použití UV záření po dobu 48 h s koncentrací katalyzátoru 2 g/l.



Z uvedené tabulky, snímků a jejich distribucí je zřejmé, že připravené katalyzátory jsou pro degradaci účinnější než čisté oxidy. Na SEM snímcích lze pro  $\text{TiO}_2$  vidět stále v určitých místech kuličky charakteristickou strukturu původního povrchu. Maximum distribučních diagramů se pohybuje kolem 215 – 230  $\mu\text{m}$  s posunem spíše k větším velikostem. K pochopení distribučních diagramů je nutno poznamenat, že každý pík v sobě zahrnuje velikosti v rozsahu 5  $\mu\text{m}$ , přičemž je jako hranice uveden vyšší rozměr. Změna nastává se změnou modifikace katalyzátoru. Na dalších snímcích již jde vidět povrch bez původního zvrásnění (případ  $\text{TiO}_2/\text{Co}$ ), u katalyzátoru  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  a  $\text{ZnO}/\text{Co}$  je jasné narušení povrchu kuličky, v ostatních případech již vidíme kuličku tak degradovanou, že se již rozpadá na poloviny. Distribuční diagramy poté kopírují vizuální zhodnocení. Maxima diagramů se pohybují mezi 205 – 230  $\mu\text{m}$ . Tato nejnižší hodnota připadá katalyzátoru  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ , ovšem distribuce je silnější spíše k vyšším velikostem, opakem je materiál  $\text{TiO}_2/\text{Co}$ , který v tomto rozpětí zastupuje nejvyšší hodnotu, ale následná distribuce se posouvá k velikostem menším. Ve srovnání průměrné velikosti jsou mezi těmato dvěma materiály asi 2  $\mu\text{m}$  (viz. tabulka 3). Pokud bychom měli k tomuto výsledku také adekvátně srovnat případ, kdy jsou nanočástice mědi nebo kobaltu navázány na  $\text{ZnO}$ , výsledek by byl následující – v průměrné velikosti konečných částic si  $\text{ZnO}/\text{Co}$  i  $\text{ZnO}/\text{Cu}$  vedly lépe než v případě s  $\text{TiO}_2$ . Maxima distribucí leží mezi 210 – 215 a 215 – 220  $\mu\text{m}$  s tím, že opět převažuje distribuce do menších rozměrů. V průměrné konečné velikosti se tyto materiály neliší ani o celý 1  $\mu\text{m}$ . V případě přidaných nanočástic kobalt feritu je maximum distribuce v obou případech mezi 215 – 220  $\mu\text{m}$  s následným posunem k nižším velikostem, kde je vidět i významnější zastoupení menších částic do 190  $\mu\text{m}$ . Rozdíl v průměru částice je asi 0,13  $\mu\text{m}$ . V závěru tohoto shrnutí je patrné, že nejúspěšnějším připraveným materiálem je  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  jelikož tato reakce v obou případech produkovala nejúspěšnější výsledky, jak vizuální, tak i z pohledu velikosti konečného souboru.

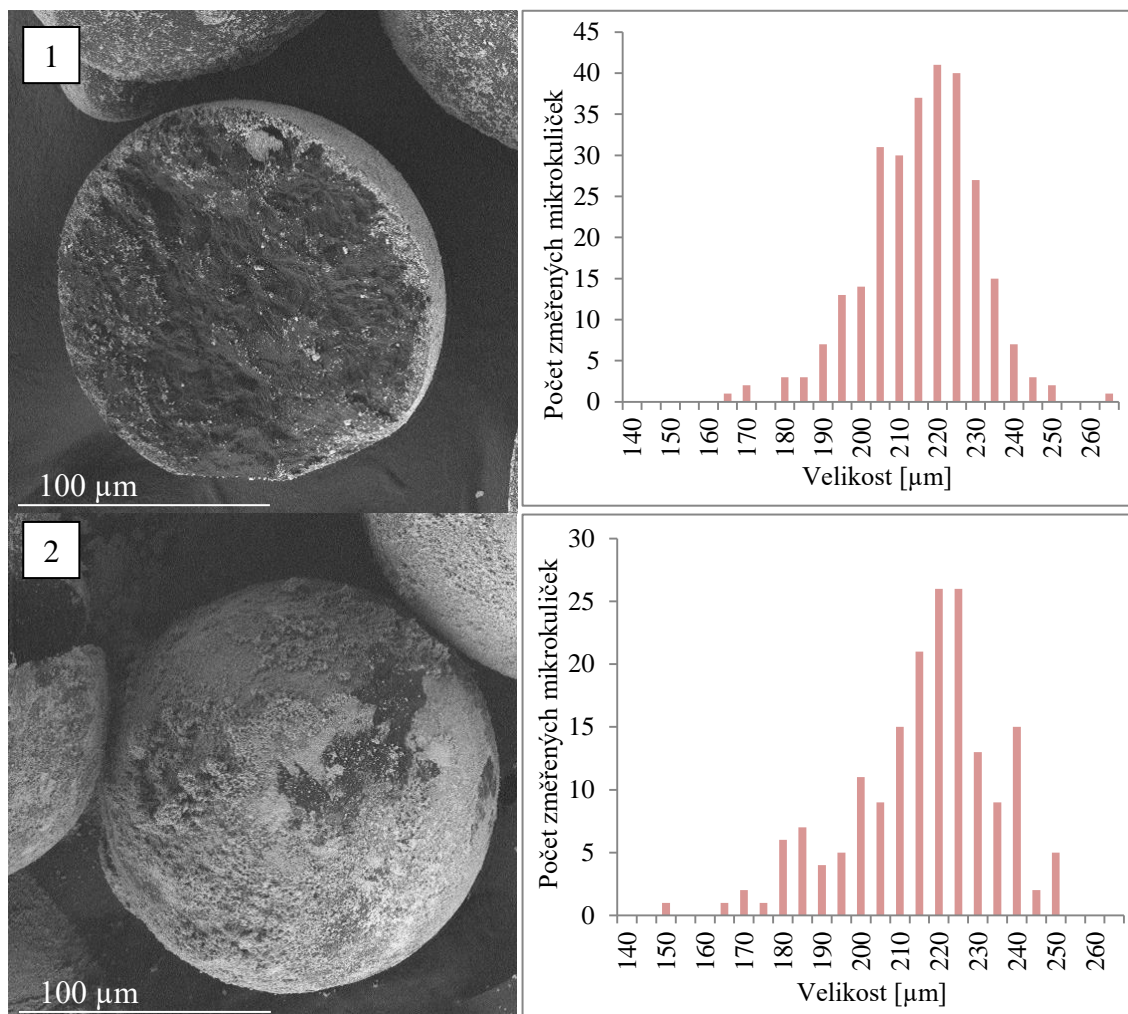
#### 4.4.1. Efekt rozdílného času reakce



**Obrázek 51** SEM snímky a distribuční diagramy reakce ZnO s polyethylenovými mikrokuličkami. Parametry reakce jsou následující: UV záření, koncentrace katalyzátoru byla 1 g/l, doba reakce 24 h (1) a 48 h (2).

Volba času reakce je velmi důležitý parametr, což potvrzuje jak toto srovnání, i tabulka č. 3, ve které jsou zaznamenány průměrné velikosti několika provedených reakcí, na kterých lze na první pohled vidět, že čím déle reakce probíhá, tím je výsledná průměrná velikost kuličky menší, a to o několik  $\mu\text{m}$ . Ve srovnání distribučních diagramů jde na první pohled vidět posun k nižším velikostem v případě delšího ozařování.

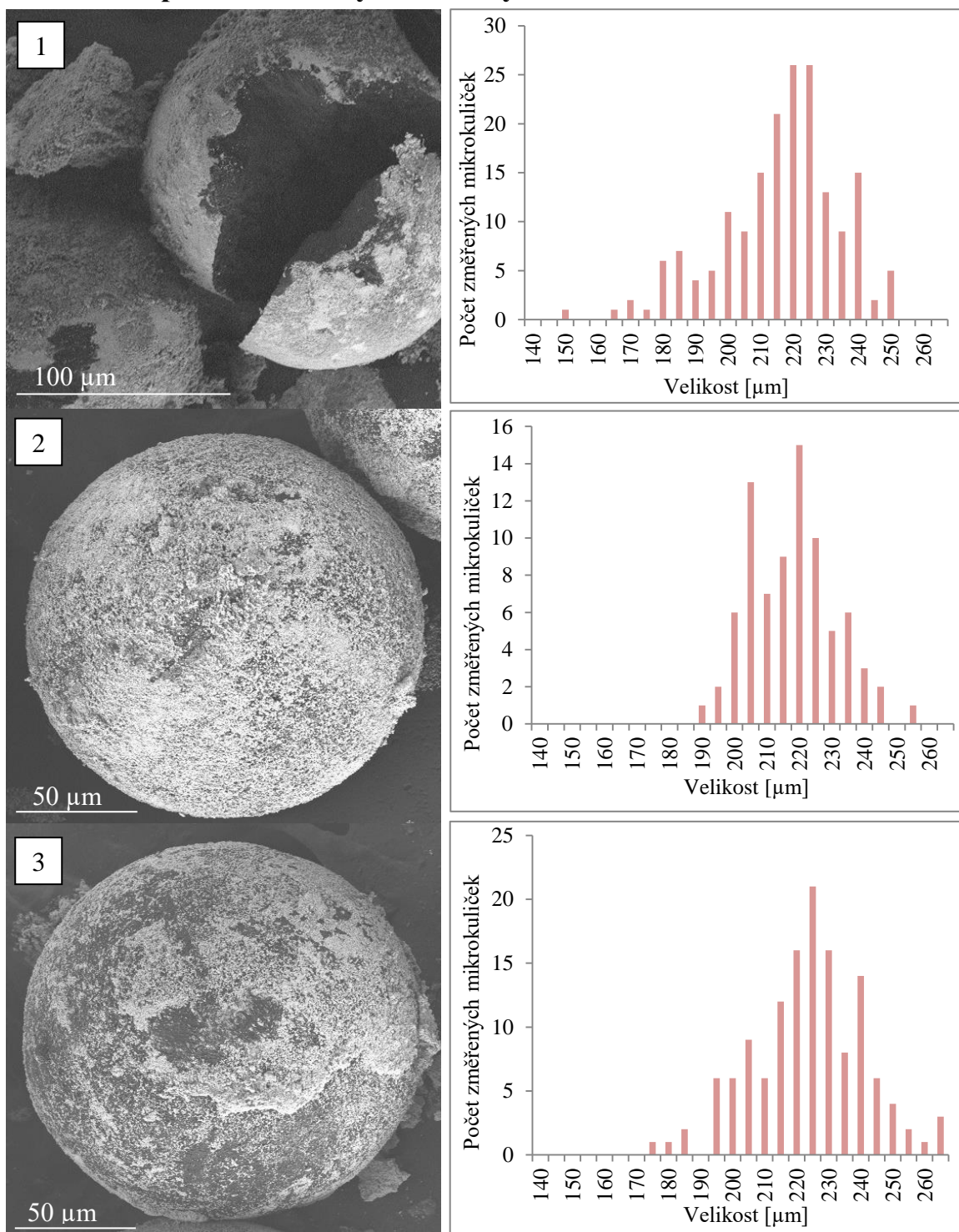
#### 4.4.2. Efekt rozdílné koncentrace katalyzátoru



**Obrázek 52** SEM snímky a distribuční diagramy reakce  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  s polyethylenovými mikrokuličkami. Parametry reakce jsou následující: UV záření, koncentrace katalyzátoru byla 1 g/l (1) nebo 2 g/l (2), doba reakce 48 h.

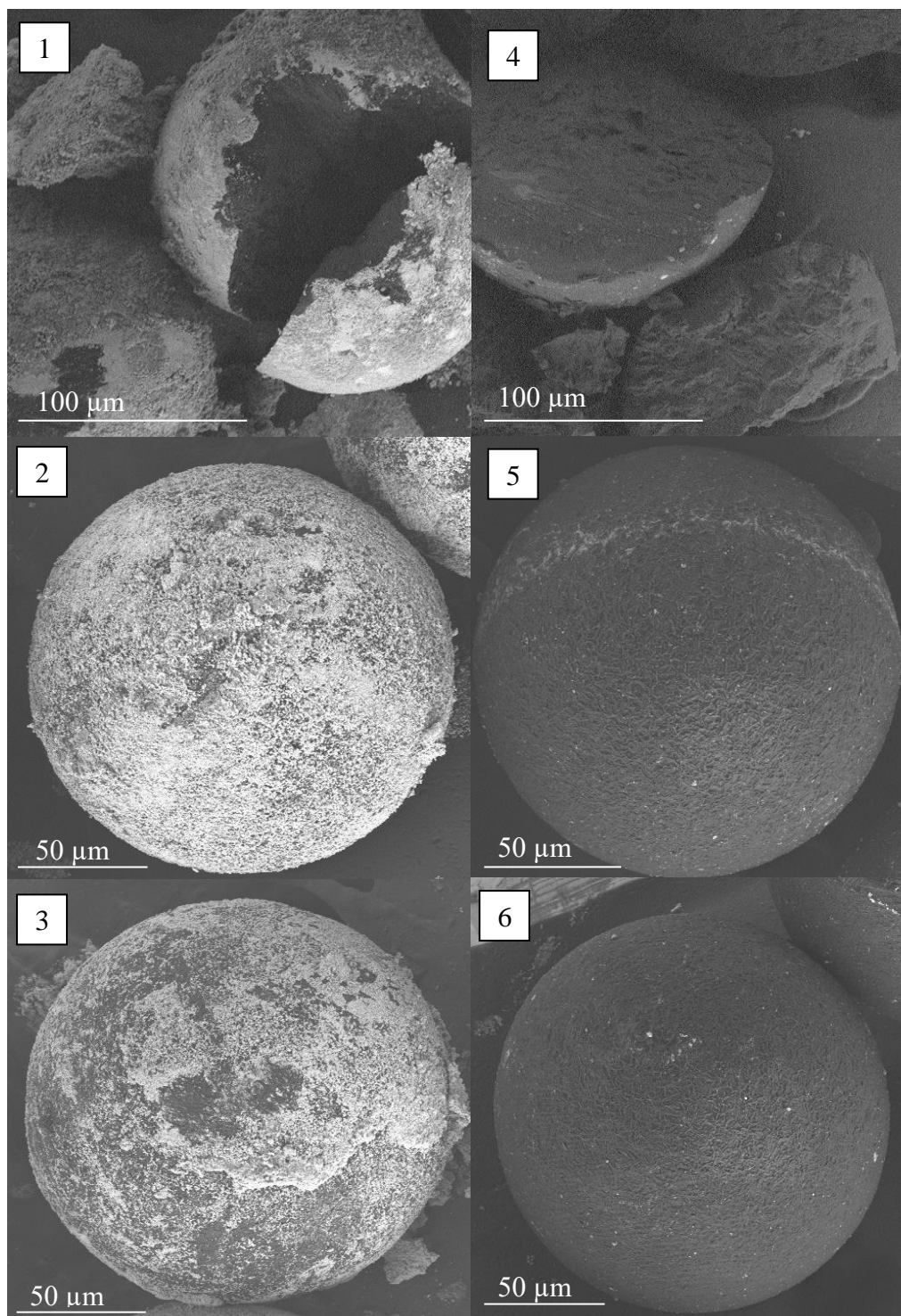
Bylo zjištěno, že rozdílná koncentrace katalyzátoru (1 nebo 2 g/l) s sebou nenese žádné výrazné změny v průběhu, ani ve výsledku reakce. V uvedeném příkladu jsou maxima distribucí stejná. Další průběh se již lehce liší – případě koncentrace 2 g/l je distribuce širší, ale výskyt menších velikostí je kompenzován vyšším počtem částic s velikostí nad 220 μm. Vizuálně se od sebe snímky příliš neliší, což nakonec potvrzuje i konečný průměrný rozměr souboru, který je v tomto případě asi 0,2 μm. Pokud bychom porovnávali i ostatní reakce, výsledný rozdíl nepřesahuje hranici 3 μm.

#### 4.4.3. Efekt použití rozdílných světelných režimů



**Obrázek 53** SEM snímky a distribuční diagramy reakce  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  s polyethylenovými mikrokuličkami. Parametry reakce jsou následující: UV záření – 365 nm (1), bílé světlo (2), amber – 595 nm (3), koncentrace katalyzátoru byla 2 g/l, doba reakce 48 h.

### Srovnání $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ a $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ v různých světelných režimech



**Obrázek 54** SEM snímky reakce  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (1-3) a  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (4-6) s polyethylenovými mikrokuličkami v různých světelných režimech – UV (1, 4), bílé světlo (2, 5) a amber (3, 6). Reakce probíhala 48 h, koncentrace katalyzátorů 2 g/l.

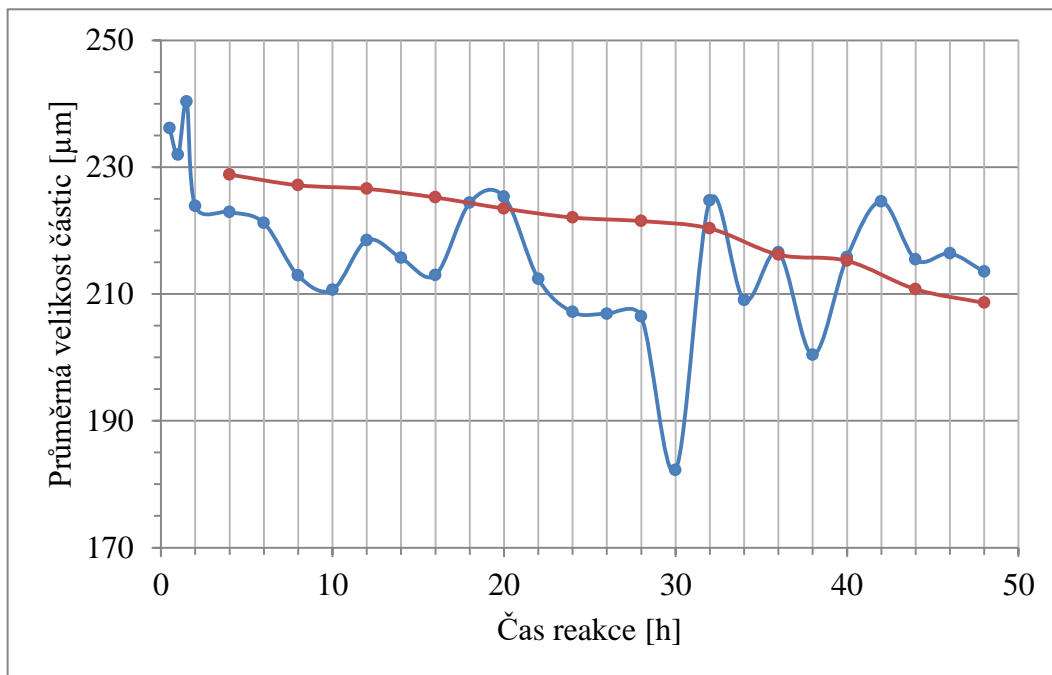
Nejen čas reakce, ale také použité záření je velmi důležité pro celý průběh reakce, v případě fotokatalytických reakcí je nejdůležitějším parametrem. Vzhledem k faktu, že ZnO i TiO<sub>2</sub> absorbují jen v UV oblasti, bylo také UV záření nejpoužívanějším typem v této práci. V tabulce 3 je dokázáno, že připravené katalyzátory zvyšují schopnost původních oxidů absorbovat UV záření. Co se týče úspěšnosti degradace mikroplastu, v tomto ohledu si lépe vedla skupina katalyzátorů s výchozím materiálem ZnO, jelikož průměrné velikosti po reakci byly nižší a snímky ze SEM ukazují více defektů. V porovnání kompozitů si jednoznačně lépe vedly ty, jenž obsahují nanočástice kobalt feritu. I v dalším porovnání s jinými světelnými režimy si ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vedl oproti TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> značně lépe. Zatímco struktura povrchu mikrokuličky je znatelně narušená, ať už za použití bílého nebo viditelného (amber) světla, povrch kuličky si po reakci s TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zachovává typicky zvrásněnou strukturu původního mikroplastu.

#### **4.4.4. Průběh reakce**

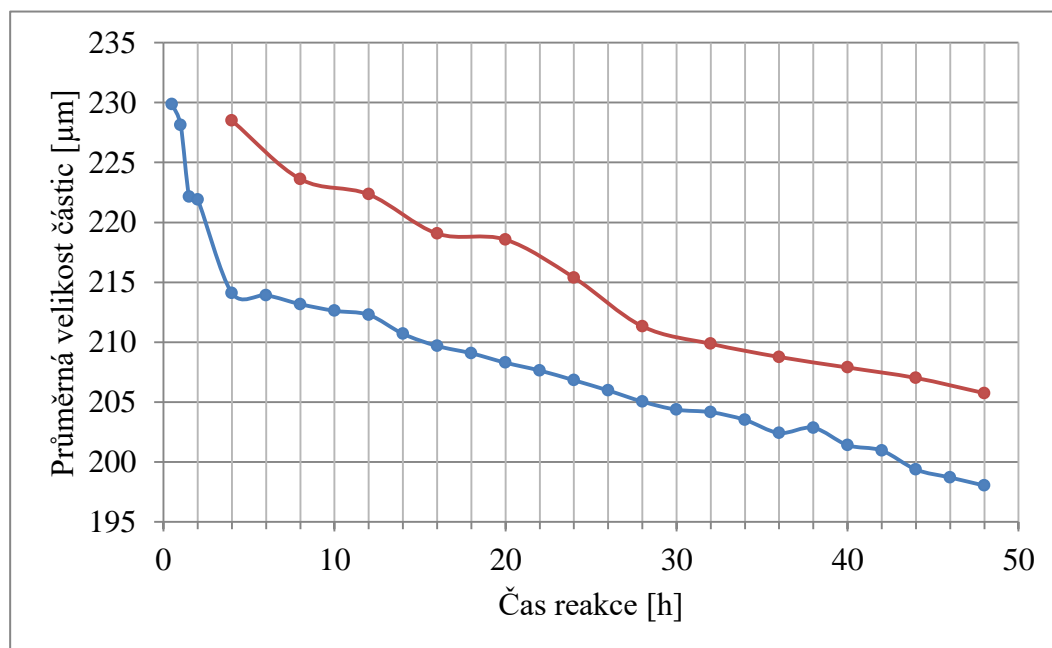
Sledování průběhu reakce po 2, resp. 4 hodinách až do celkového času 48 h bylo provedeno s katalyzátory obsahující nanočástice kobalt feritu. Reakce probíhala za použití UV záření s koncentrací katalyzátoru 2 g/l. V čase odběru byl pipetou odebrán 1 ml z reagující směsi, voda, tvořící prostředí, se nechala volně, v temnu, odpařit. Teplota reakce byla zvýšena o 10 °C, stejně jako předchozí reakce byla rychlost míchání konstantní (480 rpm), v čase odběru byla směs protřepána.

ZnO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				TiO <sub>2</sub> /CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
Čas odběru	Průměrná velikost částic [μm]	Čas odběru	Průměrná velikost částic [μm]	Čas odběru	Průměrná velikost částic [μm]	Čas odběru	Průměrná velikost částic [μm]
0,5	229,86	4	228,49	0,5	236,14	4	228,83
1	228,13	8	223,61	1	231,95	8	227,16
1,5	222,13	12	222,34	1,5	240,35	12	226,60
2	221,89	16	219,07	2	223,87	16	225,23
4	214,10	20	218,56	4	222,93	20	223,48
6	213,92	24	215,39	6	221,21	24	222,06
8	213,17	28	211,33	8	212,90	28	221,51
10	212,62	32	209,87	10	210,66	32	220,34
12	212,28	36	208,77	12	218,47	36	216,21
14	210,70	40	207,89	14	215,68	40	215,24
16	209,69	44	207,02	16	212,98	44	210,76
18	209,08	48	205,75	18	224,37	48	208,60
20	208,29			20	225,34		
22	207,64			22	212,38		
24	206,83			24	207,14		
26	205,97			26	206,87		
28	205,05			28	206,47		
30	204,37			30	182,22		
32	204,16			32	224,75		
34	203,52			34	209,04		
36	202,43			36	216,58		
38	202,86			38	200,40		
40	201,42			40	215,81		
42	200,96			42	224,58		
44	199,37			44	215,42		
46	198,71			46	216,40		
48	198,04			48	213,52		

**Tabulka 4** Tabulka znázorňující čas odběru a příslušnou průměrnou velikost mikrokuliček v tomto čase reakce.

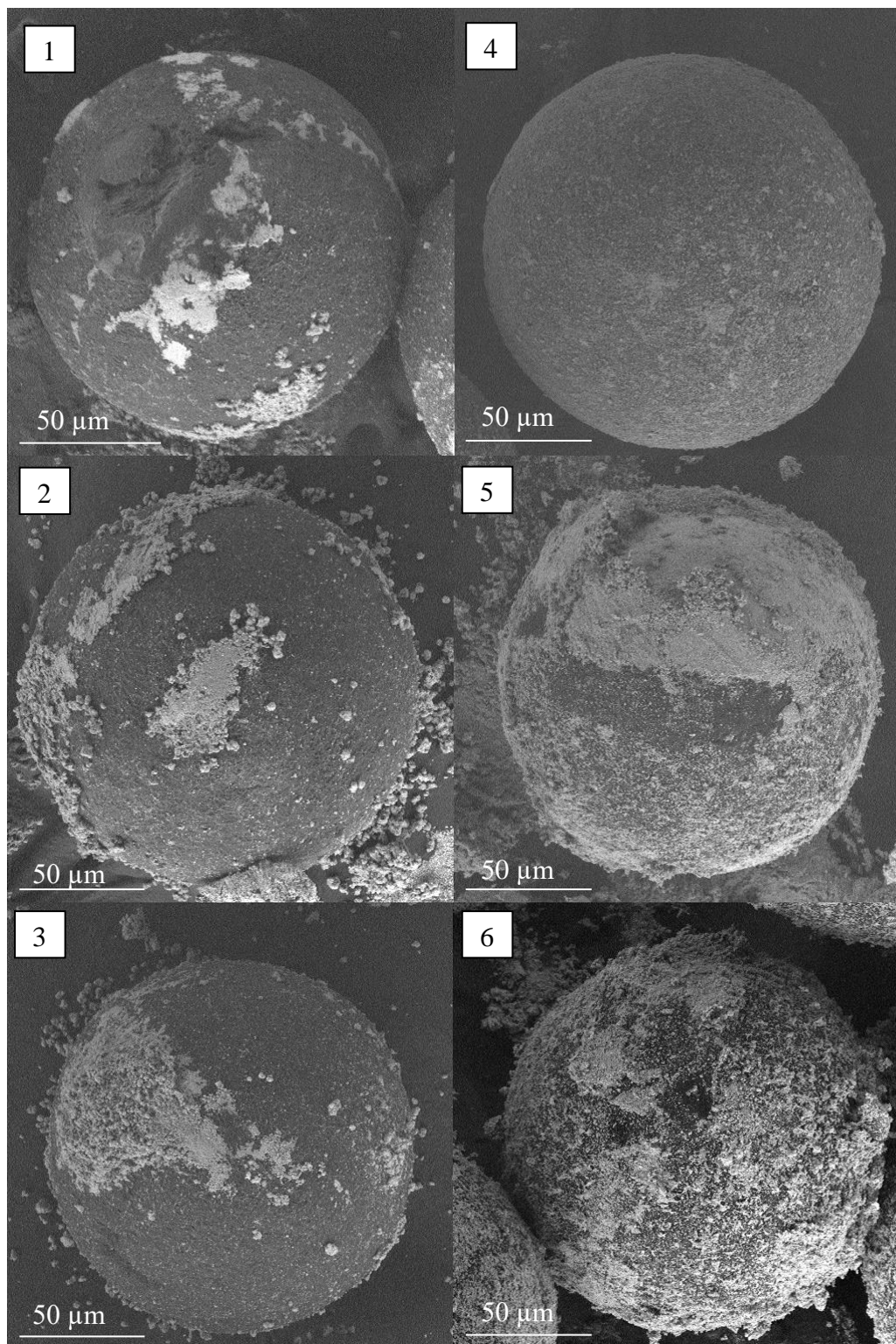


**Obrázek 55** Závislost průměrné velikosti mikrokuliček na času reakce pro systém s katalyzátorem  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Odběry realizovány po 2 hodinách (modře) a po 4 hodinách (červeně).

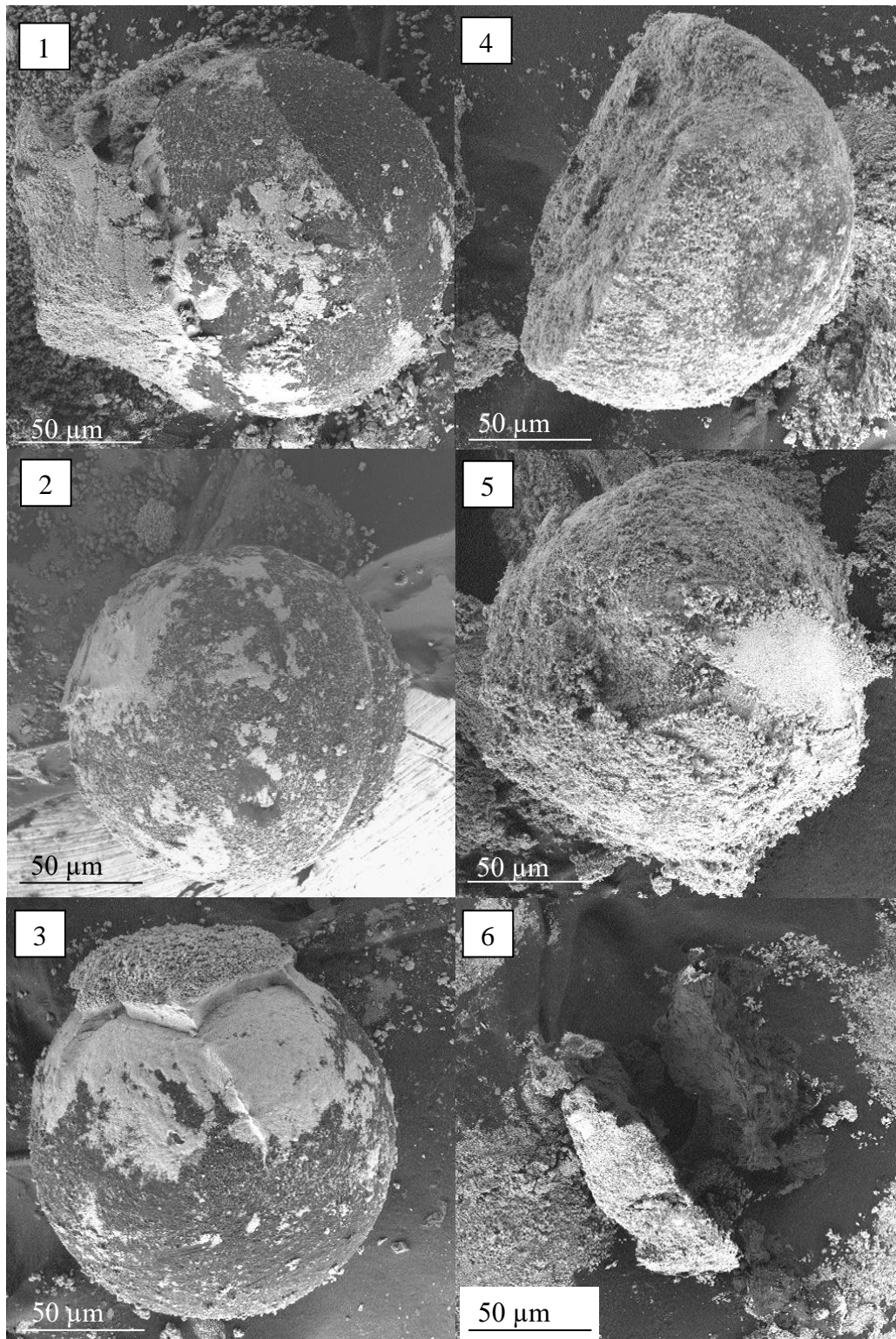


**Obrázek 56** Závislost průměrné velikosti mikrokuliček na času reakce pro systém s katalyzátorem  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Odběry realizovány po 2 hodinách (modře) a po 4 hodinách (červeně).





**Obrázek 57** SEM snímky degradační reakce za použití katalyzátorů  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (levý sloupec) a  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (pravý sloupec) po 5 minutách reakce (1, 4), 30 minutách (2, 5) a 1,5 hodině (3, 6).



**Obrázek 58** SEM snímky degradační reakce za použití katalyzátorů  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (levý sloupec) a  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (pravý sloupec) po 8 hodinách reakce (1, 4), 24 hodinách (2, 5) a 36 hodinách (3, 6).

Studium průběhu reakce ukazuje, že dochází ke zmenšování částic po celou dobu reakce, avšak snižování velikosti neprobíhá konstantní rychlostí. V tabulce č. 4 jsou uvedeny průměrné velikosti v daném čase. Konečné velikosti se značně od sebe liší, jak mezi katalyzátory, tak v porovnání s reakcí (tabulka č. 3) která probíhala, až na teplotu a odběr vzorku, za identických podmínek. Mezi katalyzátory ( $\text{ZnO/CoFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) jsou na první pohled vidět rozdíly i v SEM snímcích. Po 5 minutách reakce je již původní povrch kuličky v případě  $\text{ZnO/CoFe}_2\text{O}_4$  zdegradován, kdežto v případě  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  jej můžeme ojediněle vidět i po 8 hodinách reakce.  $\text{ZnO/CoFe}_2\text{O}_4$  také vykazoval vyšší počet fragmentovaných, rozpadlých a rozpůlených kuliček než druhý případ. Pokud tuto reakci porovnáme s původní reakcí, kdy kuličky takřka netknutě, v klidu, reagovaly 48 hodin, je rozdíl v konečné velikosti i 15  $\mu\text{m}$ . Tato skutečnost byla pravděpodobně způsobena neúmyslně vyšší teplotou reakce a dodatečným promícháváním během odběru vzorku. Tuto teorii také podporuje fakt, že kuličky při nižší frekvenci odběrů vykazují vyšší průměrnou velikost. Předpoklad konstantního zmenšování částic není splněn v případě  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  s odběry po 2 hodinách, kde velikost fluktuuje napříč celým měřením. Důvod tohoto výsledku se nepodařilo objasnit, avšak bylo provedeno přeměření v podobě odběru po 4 hodinách. Z časových důvodů nebylo možné přeměřit reakci s odběrem po 2 hodinách.

## Závěr

Cílem této diplomové práce bylo srovnání účinnosti degradace vybraného mikroplastu pomocí fotokatalytické reakce. V teoretické části je nastíněn problém znečištění životního prostředí plasty a mikroplasty, jejich vznik, distribuce a následná degradace v přírodě. Dále jsou zmíněny všeobecné degradační a fragmentační metody se zaměřením na popis fotokatalytické reakce. V rámci experimentální části byly připraveny fotoaktivní materiály, jejichž základem byl oxid titaničitý nebo oxid zinečnatý. Na povrch zmíněných oxidů byly pomocí  $\text{NaBH}_4$  vyredukovány nanočástice mědi nebo kobaltu. Čisté oxidy byly také smíchány s nanočásticemi kobalt feritu jako další možnost katalyzátoru. Pro přípravu kobalt feritu bylo využito reakce, která byla zkoumána a její výsledky uvedeny v mé předešlé práci. Následně tyto připravené kompozitní materiály byly charakterizovány vhodnými metodami a byla zhodnocena úspěšnost jejich přípravy. Katalyzátory byly úspěšně připraveny s obsahem nanočástic  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  – 3,69 %,  $\text{TiO}_2/\text{Co}$  – 5,11 %,  $\text{ZnO}/\text{Cu}$  – 4,7 % a  $\text{ZnO}/\text{Co}$  – 5,04 %. Přítomnost nanočástic je viditelná na TEM snímcích a potvrzena EDS analýzou, v případě  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  i XRD analýzou a IR spektroskopii. Efektivita modifikace původních oxidů byla měřena pomocí UV-VIS práškové spektroskopie. Bylo zjištěno, že ve všech případech se zvýšila schopnost absorpce jak UV, tak viditelného světla. V UV oblasti byla absorbance zvýšena v průměru o 0,2 pro všechny případy. V rozsahu viditelné oblasti se taktéž absorbance zvyšuje, pro případy s výchozím materiálem  $\text{TiO}_2$  asi o 0,4 pro oba případy vyredukováných nanočástic, a to s postupným poklesem pro  $\text{TiO}_2/\text{Co}$  a nárůstem pro  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ . Pro  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se absorbance zvýšila v průměru o 0,6 taktéž s postupným poklesem. Případ, kdy hlavním materiálem bylo  $\text{ZnO}$ , kopíruje předchozí zhodnocení s rozdílem, že absorbance byla nižší o 0,1 oproti srovnání.  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  vykazoval průměrný nárůst absorpce 0,7 oproti čistému  $\text{ZnO}$ . Tyto materiály byly následně využity jako fotokatalyzátory pro degradaci polyethylenového mikroplastu. Pro degradaci byly zvoleny různé podmínky – byla zvolena koncentrace katalyzátoru (1 g/l a 2 g/l), čas reakce (24 h, 48 h) a světelný režim za kterého reakce probíhala (UV, bílé světlo a viditelné záření s vlnovou délkou

595 nm). Bylo vyhodnoceno, že neúspěšněji reakce probíhala v delším čase reakce (48 h) za použití UV záření. Viditelné záření bylo nejméně efektivní, avšak i tak byl zaznamenán úbytek na průměru kuličky asi 6  $\mu\text{m}$  pro neúspěšnější katalyzátor. Navýšení koncentrace katalyzátoru konečný průměr velikostí značně neovlivnil. Teoretické zhodnocení fotokatalyzátorů potom také potvrdilo praktické měření. Pro  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Co}$ ,  $\text{ZnO}/\text{Cu}$  a  $\text{ZnO}/\text{Co}$  byl zaznamenán, za neúspěšnějších podmínek (48 h, UV, 2 g/l katalyzátoru), úbytek o zhruba 14  $\mu\text{m}$ . Pro katalyzátory s nanočásticemi kobalt feritu to bylo asi 16  $\mu\text{m}$ . Za použití bílého světla byl tento úbytek 12 – 14  $\mu\text{m}$ . Vizuální vyhodnocení reakce SEM snímky ukázalo, že po 48 hodinách reakce za UV záření byl ve všech zkoumaných případech (kromě  $\text{TiO}_2/\text{Co}$ ) zdegradován původní zvrásněný povrch kuličky. Ve 2 případech je na snímcích znatelné narušení povrchu – díry, prohlubně, výstupky – v dalších 3 případech je dokonce kulička degradována natolik, že se rozpůlila, praskla. Studium průběhu reakce ukázalo, že původní povrch může být zdegradován už v prvních minutách reakce, stejně jako může být kulička již viditelně narušena v místech nějakého typu defektu. Důležitým zjištěním je také to, že efektivnost degradace roste s častějším promícháváním směsi.

Problémem odstranění mikroplastů ze životního prostředí je ten, že většina metod částice pouze zachycuje a shromažďuje – např. extrakce tekutinou, adsorpce na řasy, filtrace a koagulace. Nejúčinnějšími metodami degradace jako takové je spalování a fotodegradace. Pokud se na srovnání degradací díváme z hlediska účinnosti odstranění mikroplastů ze životního prostředí, tak je fotokatalýza daleko za separačními metodami, kdy extrakce tlakovou tekutinou může mít až 100% účinnost a adsorpce na řasy až 95%. Z pohledu degradace samotného plastu existují materiály, které jsou účinnější jak v UV, tak ve viditelné oblasti – například  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , C,N- $\text{TiO}_2$ , kdy po 50 h ozařováním viditelným světlem vzorek ztratil 70 % své váhy nebo BiOCl-X, kde byl úbytek po 5 h na viditelném světle 5,4 %. Srovnatelně si s  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  resp.  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , které za 2 dny zmenšily kuličky asi o 7 %, vede  $\text{TiO}_2$  v úpravě nanotrubic, kdy degradace po 15 dnech dosahovala 48 %. Naopak N- $\text{TiO}_2$  a v podstatě veškerá biologická degradace je méně účinnější než katalyzátor připraven v této práci.<sup>68</sup>

Předmětem budoucího výzkumu by mohl být katalyzátor na bázi  $\text{ZnO/CoFe}_2\text{O}_4$  se snahou ještě zvýšit fotokatalytickou účinnost ve viditelné části spektra a stanovit nejnižší hranici potřebného množství pro uspokojivý výsledek reakce. Následováno aplikací na reálný vzorek mikroplastů.

## Summary

The aim of this thesis was to compare the efficiency of the degradation of selected microplastics using a photocatalytic reaction. In the theoretical part, the problem of environmental pollution by plastics and microplastics, their formation, distribution and subsequent degradation in nature is outlined. Furthermore, general degradation and fragmentation methods are mentioned, focusing on the description of the photocatalytic reaction. In the experimental part, photoactive materials based on titanium dioxide or zinc oxide were prepared. Nanoparticles of copper or cobalt were reduced to the surface of the mentioned oxides with the  $\text{NaBH}_4$ . Pure oxides have also been mixed with cobalt ferrite nanoparticles as another catalyst option. For the preparation of cobalt ferrite, a reaction was used, which was investigated and its results presented in my previous work. Subsequently, these prepared composite materials were characterized by appropriate methods and the success of their preparation was evaluated. Catalysts were successfully prepared with a nanoparticle content of  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  – 3.69%,  $\text{TiO}_2/\text{Co}$  – 5.51%,  $\text{ZnO}/\text{Cu}$  – 4.7% and  $\text{ZnO}/\text{Co}$  – 5.04%. The presence of nanoparticles is visible on TEM images and confirmed by EDS analysis, in the case of  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  also by XRD analysis and IR spectroscopy. The effectiveness of the modification of the original oxides was measured using UV-VIS powder spectroscopy. It was found that in all cases the ability to absorb both UV and visible light increased. In the UV region, the absorbance was increased by an average of 0.2 for all cases. In the range of the visible region, the absorbance also increases, for the cases with the starting material  $\text{TiO}_2$  by about 0.4 for both cases of reduced nanoparticles, with a gradual decrease for  $\text{TiO}_2/\text{Co}$  and an increase for  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ . For  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , the absorbance increased by an average of 0.6, also with a gradual decrease. The case where the main material was ZnO copies the previous evaluation with the difference that the absorbance was lower by 0.1 compared to the comparison.  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  showed an average absorbance increase of 0.7 over pure ZnO. These materials were subsequently used as photocatalysts for the degradation of polyethylene microplastic. Different conditions were chosen for the degradation - the concentration of the catalyst (1 g/l and 2 g/l), the reaction time (24 h, 48 h) and the light

regime under which the reaction took place (UV, white light and visible radiation with a wavelength of 595 nm). It was evaluated that the most successful reaction took place in a longer reaction time (48 h) using UV radiation. Visible radiation was the least effective, but even so a decrease in bead diameter of about 6  $\mu\text{m}$  was noted for the most successful catalyst. Increasing the catalyst concentration did not significantly affect the final size average. The theoretical evaluation of photocatalysts was then also confirmed by practical measurements. For  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Co}$ ,  $\text{ZnO}/\text{Cu}$  and  $\text{ZnO}/\text{Co}$ , under the most successful conditions (48 h, UV, 2 g/l catalyst), a decrease of about 14  $\mu\text{m}$  was recorded. For catalysts with cobalt ferrite nanoparticles, it was about 16  $\mu\text{m}$ . Using white light, this loss was 12-14  $\mu\text{m}$ . Visual evaluation of the reaction of the SEM image showed that after 48 hours of reaction under UV radiation, the original wrinkled surface of the ball was degraded in all investigated cases (except  $\text{TiO}_2/\text{Co}$ ). In 2 cases, the images show a noticeable disturbance of the surface - holes, depressions, protrusions - in the other 3 cases, the ball is even degraded to the point that it split in half. The study of the course of the reaction showed that the original surface can be degraded already in the first minutes of the reaction, just as the ball can already be visibly disturbed in places of some type of defect. An important finding is also that the degradation efficiency increases with more frequent mixing of the mixture.

The problem with removing microplastics from the environment is that most methods only capture and collect the particles – eg liquid extraction, adsorption onto algae, filtration and coagulation. As such, the most effective methods of degradation are combustion and photodegradation. If we look at the comparison of degradations in terms of the efficiency of removing microplastics from the environment, photocatalysis is far behind separation methods, where extraction with a pressurized fluid can be up to 100% efficient and adsorption on algae up to 95%. From the point of view of the degradation of the plastic itself, there are materials that are more effective both in the UV and in the visible region - for example,  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , C,N- $\text{TiO}_2$ , where after 50 h of visible light irradiation the sample lost 70% of its weight, or BiOCl-X, where the decrease after 5 h in visible light was 5.4%. Comparably with  $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  or  $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , which reduced the spheres by about 7% in 2 days, leads  $\text{TiO}_2$  in the



treatment of nanotubes, when the degradation reached 48% after 15 days. On the contrary, N-TiO<sub>2</sub> and basically all biological degradation is less effective than the catalyst prepared in this work.

The subject of future research should be a catalyst based on ZnO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with an effort to further increase the photocatalytic efficiency in the visible part of the spectrum and establish the lowest limit of the required amount for a satisfactory reaction result. Followed by application to a real sample of microplastics.

## Seznam použité literatury

1. Oscar M. Rodríguez-Narvaez *et al.* Engineered technologies for the separation and degradation of microplastics in water: A review. *Chem. Eng. J.* **414**, (2021).
2. Hale, R. C., Seeley, M. E., *et al.* A Global Perspective on Microplastics. *J. Geophys. Res. Oceans* **125**, (2020).
3. Andrady, A. L. The plastic in microplastics: A review. *Mar. Pollut. Bull.* **119**, 12–22 (2017).
4. Outreach. Omnipresent microplastic [online]. *Research Outreach*, [cit. 2024-18-02]. Dostupné z: <https://researchoutreach.org/blog/omnipresent-microplastic/> (2022).
5. Pico, Y., Alfarhan, A. & Barcelo, D. Nano- and microplastic analysis: Focus on their occurrence in freshwater ecosystems and remediation technologies. *TrAC Trends Anal. Chem.* **113**, 409–425 (2019).
6. Liu, L., Xu, M., Ye, Y. & Zhang, B. On the degradation of (micro)plastics: Degradation methods, influencing factors, environmental impacts. *Sci. Total Environ.* **806**, (2022).
7. Othman, A. R., *et al.* Microbial degradation of microplastics by enzymatic processes: a review. *Environ. Chem. Lett.* **19**, 3057–3073 (2021).
8. Barret. Microplastics is Bigger Problem than Expected. *Bioplastics News*, [cit. 2023-20-08]. Dostupné z: <https://bioplasticsnews.com/2019/12/16/microplastics-sources/> (2019).
9. NBC News. Researchers found microplastics in human lungs and bloodstreams. Should we be concerned? [cit. 2023-20-08] Dostupné z: <https://www.nbcnews.com/science/science-news/microplastics-human-body-know-dont-know-rcna23331> (2022).

10. Petersen, F. & Hubbart, J. A. The occurrence and transport of microplastics: The state of the science. *Sci. Total Environ.* **758**, (2021).
11. Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C. & Galloway, T. S. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 2588–2597 (2011).
12. Zhang, K. *et al.* Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review. *Environ. Pollut.* **274**, (2021).
13. Li, C., Busquets, R. & Campos, L. C. Assessment of microplastics in freshwater systems: A review. *Sci. Total Environ.* **707**, (2020).
14. Li, B. *et al.* Fish Ingest Microplastics Unintentionally. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 10471–10479 (2021).
15. Thomas, D., Schütze, B., Heinze, W. M. & Steinmetz, Z. Sample Preparation Techniques for the Analysis of Microplastics in Soil—A Review. *Sustainability* **12**, (2020).
16. Wang, Y. *et al.* A Review of Degradation and Life Prediction of Polyethylene. *Appl. Sci.* **13**, (2023).
17. Croxatto Vega, G., Gross, A. & Birkved, M. The impacts of plastic products on air pollution - A simulation study for advanced life cycle inventories of plastics covering secondary microplastic production. *Sustain. Prod. Consum.* **28**, 848–865 (2021).
18. Saling, P., Gyuzeleva, L., Wittstock, K., Wessolowski, V. & Griesshammer, R. Life cycle impact assessment of microplastics as one component of marine plastic debris. *Int. J. Life Cycle Assess.* **25**, 2008–2026 (2020).
19. Xiang, Y. *et al.* Microplastics and environmental pollutants: Key interaction and toxicology in aquatic and soil environments. *J. Hazard. Mater.* **422**, (2022).

20. Cox, K. D. *et al.* Human Consumption of Microplastics. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 7068–7074 (2019).
21. Padervand, M., Lichtfouse, E., Robert, D. & Wang, C. Removal of microplastics from the environment. A review. *Environ. Chem. Lett.* **18**, 807–828 (2020).
22. Shi, Q., Tang, J., Liu, R. & Wang, L. Toxicity in vitro reveals potential impacts of microplastics and nanoplastics on human health: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **52**, 3863–3895 (2022).
23. Eerkes-Medrano, D., Leslie, H. A. & Quinn, B. Microplastics in drinking water: A review and assessment. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health* **7**, 69–75 (2019).
24. Bacha, A.-U.-R., Nabi, I. & Zhang, L. Mechanisms and the Engineering Approaches for the Degradation of Microplastics. *ACS EST Eng.* **1**, 1481–1501 (2021).
25. Geoffrey Allen, John C. Bevington. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*. (Pergamon, 1996).
26. Albini, A. Norrish' type I and II reactions and their role in the building of photochemical science. *Photochem. Photobiol. Sci.* **20**, 161–181 (2021).
27. Krehula, L., Katančić, Z., Ptiček Siročić, A. & Hrnjak-Murgić, Z. Weathering of High Density Polyethylene-Wood Plastic Composites. *J. Wood Chem. Technol.* **34**, 39–54 (2014).
28. Chen, Z., *et al.* Removal of microplastics and nanoplastics from urban waters: Separation and degradation. *Water Res.* **221**, (2022).
29. Viera Jančovičová *et al.* *Fotochémia, Princípy a Aplikácie*. (Spektrum, Slovenská technická univerzita v Bratislave, 2023).
30. Li, W., *et al.* State of the art in the photochemical degradation of (micro)plastics: from fundamental principles to catalysts and applications. *J. Mater. Chem. A* **11**, 2503–2527 (2023).

31. Tong, H. *et al.* Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Adv. Mater.* **24**, 229–251 (2012).
32. Uheida, A., *et al.* Visible light photocatalytic degradation of polypropylene microplastics in a continuous water flow system. *J. Hazard. Mater.* **406**, (2021).
33. Xie, A. *et al.* Photocatalytic Technologies for Transformation and Degradation of Microplastics in the Environment: Current Achievements and Future Prospects. *Catalysts* **13**, (2023).
34. Di Paola, A., García-López, E., Marci, G. & Palmisano, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* **211–212**, 3–29 (2012).
35. Fresno, F., Portela, R., Suárez, S. & Coronado, J. M. Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends. *J. Mater. Chem. A* **2**, 2863–2884 (2014).
36. Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C. & Chong, W. T. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications. *Ceram. Int.* **42**, 9–34 (2016).
37. Singh, P. *et al.* Systematic review on applicability of magnetic iron oxides–integrated photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. *Mater. Today Chem.* **14**, (2019).
38. Wang, L. *et al.* Nanocarbon materials in water disinfection: state-of-the-art and future directions. *Nanoscale* **11**, 9819–9839 (2019).
39. Rabia, B., Bullo, S. & Hussein, M. Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation. *Nanoscale Res. Lett.* **14**, (2019).
40. F. Machado, B. & Serp, P. Graphene -based materials for catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **2**, 54–75 (2012).

41. Nabi, I., *et al.* Application of titanium dioxide for the photocatalytic degradation of macro- and micro-plastics: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, (2021).
42. Kumar, D., *et al.* Exploration of grown cobalt-doped zinc oxide nanoparticles and photodegradation of industrial dye. *Mater. Res. Bull.* **150**, (2022).
43. Fagier, M. A. Plant-Mediated Biosynthesis and Photocatalysis Activities of Zinc Oxide Nanoparticles: A Prospect towards Dyes Mineralization. *J. Nanotechnol.* **2021**, (2021).
44. Xu, Q. *et al.* Coagulation removal and photocatalytic degradation of microplastics in urban waters. *Chem. Eng. J.* **416**, (2021).
45. Kang, X. *et al.* Titanium Dioxide: From Engineering to Applications. *Catalysts* **9**, (2019).
46. Lee, H., Park, Y.-K., Kim, S.-J., Kim, B.-H. & Jung, S.-C. Titanium dioxide modification with cobalt oxide nanoparticles for photocatalysis. *J. Ind. Eng. Chem.* **32**, 259–263 (2015).
47. Dong, J. *et al.* Enhancing photocatalytic activities of titanium dioxide via well-dispersed copper nanoparticles. *Chemosphere* **204**, 193–201 (2018).
48. Oves, M. *et al.* Anti-microbial activity of cobalt doped zinc oxide nanoparticles: Targeting water borne bacteria. *J. Saudi Chem. Soc.* **19**, 581–588 (2015).
49. Zhang, J. *et al.* A Nonenzymatic Glucose Sensor Based on a Copper Nanoparticle–Zinc Oxide Nanorod Array. *Anal. Lett.* **47**, 1147–1161 (2014).
50. Hameed, T. A., Azab, A. A., Ibrahim, R. S. & Rady, K. E. Optimization, structural, optical and magnetic properties of TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites. *Ceram. Int.* **48**, 20418–20425 (2022).

51. Borgohain, C., *et al.* A facile synthesis of nanocrystalline CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> embedded one-dimensional ZnO hetero-structure and its use in photocatalysis. *J. Mol. Catal. Chem.* **363–364**, 495–500 (2012).
52. Sathishkumar, P., *et al.* ZnO supported CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanophotocatalysts for the mineralization of Direct Blue 71 in aqueous environments. *J. Hazard. Mater.* **252–253**, 171–179 (2013).
53. Josef Komárek. *Atomová Absorpční Spektroskopie*. vol. 2000 (Masarykova univerzita v Brně, 2000).
54. Čapková Pavla. *RTG Difrakce v Materiálovém Výzkumu*. (Univerzita J.E. Purkyně, 2011).
55. Larkin Peter. *Infrared and Raman Spectroscopy*. (Elsevier, Amsterdam, 2011).
56. Karlík Miroslav. *Úvod Do Transmisní Elektronové Mikroskopie*. (České vysoké učení technické, 2011).
57. SNHRRT – Infračervené technologie. [cit. 2024-15-01]. Dostupné z: <https://irt.zcu.cz/cs/vyzkum/opticke-vlastnosti-materialu/snhrrt/>.
58. JEOL USA blog. Scanning Electron Microscopes Vs Transmission Electron Microscopes. [cit. 2024-15-01]. Dostupné z. <https://www.jeolusa.com/NEWS-EVENTS/Blog/scanning-electron-microscopes-vs-transmission-electron-microscopes>.
59. Vůjtek Milan, Kubínek Roman, & Mašláň Miroslav. *Nanoskopie*. (Univerzita Palackého, Olomouc, 2012).
60. Mertz Jerome. *Introduction to Optical Microscopy*. (Roberts and Company Publishers, Greenwood Village, Colorado, 2010).
61. Gupta, V. K. *et al.* CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> decorated reduced graphene oxide nanocomposite for photocatalytic degradation of chlorpyrifos. *J. Mol. Liq.* **208**, 122–129 (2015).

62. Chu, L., Qin, Z., Yang, J. & Li, X. Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Exposed {001} Facets for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Sci. Rep.* **5**, (2015).
63. ACS material. Oxid titaničitý. [cit. 2024-15-01]. Dostupné z: <https://www.acsmaterial.com/blog-detail/titanium-dioxide.html>.
64. Ibrahim, I. *et al.* Magnetically separable TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag nanocomposites for the photocatalytic reduction of hexavalent chromium pollutant under UV and artificial solar light. *Chem. Eng. J.* **381**, (2020).
65. Jayswal, S. & Moirangthem, R. S. *Thermal Decomposition Route to Synthesize ZnO Nanoparticles for Photocatalytic Application. AIP Conference Proceedings.* **2009** (2018).
66. El-Masry, M. M. & Ramadan, R. The effect of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Cu/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on the optical properties and piezoelectric response of the PVDF polymer. *Appl. Phys. A* **128**, (2022).
67. Zieba-Palus, J. The usefulness of infrared spectroscopy in examinations of adhesive tapes for forensic purposes. *Forensic Sci. Criminol.* **2**, (2017).
68. Du, H., Xie, Y. & Wang, J. Microplastic degradation methods and corresponding degradation mechanism: Research status and future perspectives. *J. Hazard. Mater.* **418**, (2021).