

Degradace polyvinylalkoholu v odpadní vodě pomocí pokročilých oxidačních metod

Martin Jurášek

Bakalářská práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Martin Jurášek**
Osobní číslo: **T17052**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Degradace polyvinylalkoholu v odpadní vodě pomocí pokročilých oxidačních metod**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární studii zaměřenou na degradaci polyvinylalkoholu (PVA) pomocí pokročilých oxidačních metod.
2. Proveďte testy rozkladu PVA v reálné odpadní vodě obsahující těžké kovy s využitím některé z těchto metod.
2. Pokuste se navrhnout nejúčinnější způsob pro odstranění PVA z odpadní vody.
3. Veškerá naměřená data vyhodnoďte a přehledně zpracujte v diplomové práci.

Forma zpracování bakalářské práce: **Tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. Janota, M. Dvořáčková, I. Kuřitka Metoda pro testování fotokatalytické aktivity materiálů. Chemické listy 108, Special Issue, s.10-15 (2014), ISSN 1803-2389.
2. Sun, WH ; Chen, LJ ; Wang, JL: *Degradation of PVA (polyvinyl alcohol) in wastewater by advanced oxidation processes*, JOURNAL OF ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGIES, vol. 20 , 2, 2017, DOI: 10.1515/jaots-2017-0018.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce: **3. února 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlině dne 3. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užit své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....

podpis studenta

ABSTRAKT

Cílem této práce byla literární studie pokročilých oxidačních procesů pro degradaci PVA v odpadních vodách a vybranou metodu aplikovat na vodu s obsahem PVA. Pro degradaci PVA byla využita fotokatalytická reakce s oxidem titaničitým, který byl imobilizován na substrátu. Degradace byla provedena na vzorku reálné odpadní vody obsahující PVA společně s těžkými kovy. Tato odpadní voda byla získána z průmyslové výroby NiCd baterií, kde PVA slouží jako zaslepovací roztok pro niklové pásky. Účinnost fotokatalytické reakce byla sledována úbytkem celkového organického uhlíku.

Klíčová slova: pokročilé oxidační metody, fotokatalýza, polyvinylalkohol, oxid titaničitý

ABSTRACT

Purpose of this work was literary overview of advanced oxidation process for degradation of PVA in wastewater and apply selected method to water containing PVA. For degradation of PVA was used photocatalytic reaction with titanium dioxide immobilized on substrate. This degradation was performed on a sample of real wastewater containing PVA together with heavy metals. This wastewater was obtained from industrial production of NiCd batteries where PVA serves as a coating solution for nickel strips. The efficiency of reaction was monitored by the loss of total organic carbon.

Keywords: advanced oxidation processes, photocatalysis, poly vinylalkohol, titanium dioxide

Rád bych poděkoval paní Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za pomoc a připomínky při tvorbě této práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Milanu Masařovi, Ph.D. za pomoc při organizaci praktické části. V poslední řadě bych rád poděkoval své rodině za podporu při celé délce studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST.....	10
1 POLYVINYLALKOHOL (PVA)	11
1.1 VLASTNOSTI.....	11
1.2 VÝROBA.....	11
1.3 VYUŽITÍ	12
1.4 DEGRADACE PVA	13
2 POKROČILÉ OXIDAČNÍ METODY	14
2.1 KATALYTICKÉ OXIDAČNÍ PROCESY	15
2.1.1 Fentonova reakce	15
2.1.2 Modifikace Fentonovy reakce.....	15
2.1.3 Foto-Fentonova reakce.....	16
2.1.3.1 Experimentální použití foto-Fentonovy reakce při degradaci PVA	16
2.1.4 Fotokatalytické procesy	19
2.1.4.1 Experimentální použití fotokatalytické reakce při degradaci PVA	19
2.2 PROCESY VYUŽÍVAJÍCÍ OZON.....	22
2.2.1 Ozonizace	22
2.2.2 Peroxonový proces (+ UV)	23
2.3 FOTOLYTICKÉ OXIDAČNÍ PROCESY	23
2.3.1 Fotolýza ozonu	23
2.3.2 Fotolýza peroxidu vodíku (H ₂ O ₂)	24
2.3.2.1 Experimentální použití fotolýzy H ₂ O ₂ při degradaci PVA	24
3 FOTOKATALÝZA	28
3.1 PRINCIP PŮSOBENÍ FOTOKATALYZÁTORU	28
3.2 FOTOKATALÝZA NA POVRCHU OXIDU TITANIČITÉHO.....	29
4 FOTOKATALYTICKÉ SLOUČENINY	30
4.1 OXID TITANIČITÝ.....	30
4.1.1 Výroba oxidu titaničitého.....	30
4.1.2 Modifikace oxidu titaničitého	31
4.1.2.1 Anatas	31
4.1.2.2 Rutil	32
4.1.2.3 Brookit	32
4.1.3 Použití oxidu titaničitého	33
4.1.4 Imobilizace oxidu titaničitého.....	33
4.1.4.1 Sol-gel metoda	34
4.1.4.2 Fyzikální depozice z plynné fáze (PVD)	34
4.1.4.3 Chemická depozice z plynné fáze (CVD).....	35
4.1.5 Nanášení vrstev oxidu titaničitého	36
4.1.5.1 Dip-coating	36
4.1.5.2 Spin-coating.....	36
4.1.5.3 Materiálový tisk	37

5	CHARAKTERIZACE VRSTEV	38
5.1	RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	38
5.2	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD).....	39
6	CÍL PRÁCE	41
II	PRAKTICKÁ ČÁST	42
7	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	43
7.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ROZTOKY	43
7.2	PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	43
7.3	LABORATORNÍ POMŮCKY	43
8	PRACOVNÍ POSTUPY	44
8.1	CHARAKTERIZACE VRSTVY OXIDU TITANIČITÉHO	44
8.1.1	Příprava substrátu	44
8.1.2	Příprava suspenze TiO ₂	44
8.1.3	Nános suspenze na substrát	44
8.1.4	Fixace vrstvy	44
8.1.5	Charakterizace vrstvy TiO ₂	45
8.2	DEGRADACE PVA POMOCÍ UV ZÁŘENÍ.....	46
8.2.1	Příprava vzorku PVA	46
8.2.2	Průběh experimentu	46
8.2.3	Vyhodnocení experimentu pomocí stanovení TOC	47
8.3	DEGRADACE PVA FOTOKATALYTICKOU REAKCÍ	48
9	VÝSLEDKY A DISKUZE	50
	ZÁVĚR	52
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	53
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	60
	SEZNAM OBRÁZKŮ	61
	SEZNAM TABULEK.....	64
	SEZNAM PŘÍLOH.....	65

ÚVOD

V současnosti dochází ke znečišťování odpadních vod řadou všudypřítomných polymerních látek z průmyslových odvětví lidské činnosti jako například polyvinylalkohol (PVA). Polyvinylalkohol se běžně používá v papírenském a textilním průmyslu. Obvykle se využívá jako součást adhesiv, přísada do detergentů nebo nejrůznějších zaslepovacích roztoků. Kvůli špatné biologické rozložitelnosti běžnými biologickými postupy dochází ke znečišťování vodního prostředí. Zde zvyšuje polyvinylalkohol viskozitu vody a snižuje množství dostupného kyslíku a brání aktivitě aerobních mikroorganismů. Navíc může zvýšit mobilitu těžkých kovů sedimentech.

Z důvodu nízké biologické rozložitelnosti, byl vyvinut soubor metod ve snaze snižovat znečištění životního prostředí. Pokročilé oxidační procesy, jak se tento soubor metod odstranění polutantů nazývá, obsahuje řadu procesů. Společným znakem je tvorba hydroxylového radikálu, který vykazuje vysokou reaktivitu s organickými látkami. Nejstarší průmyslově používanou pokročilou metodou je Fentonova reakce. Dnes se lze již setkat s metodami využívající UV záření spolu s peroxidem vodíku nebo oxidem titaničitým. V současnosti je oxid titaničitý v popředí zájmu řady vědeckých výzkumů pro své fotokatalytické vlastnosti. Ozáření povrchu oxidu titaničitého UV zářením dochází k tvorbě excitovaného elektronu se silnými redukčními vlastnostmi. Na místě po elektronu vzniká kladně nabitá díra, která má silné oxidační vlastnosti.

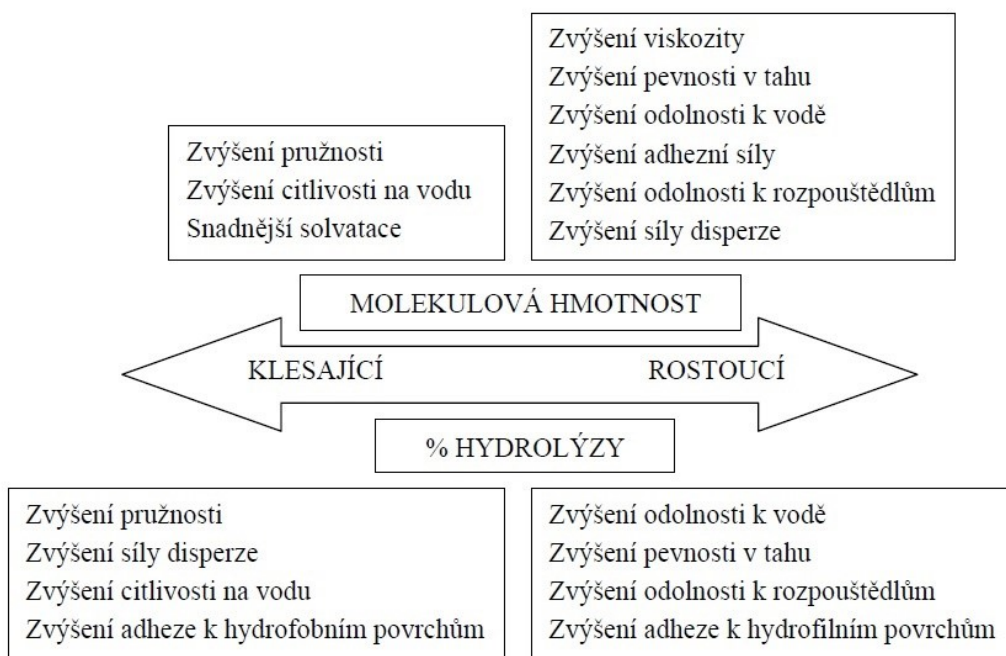
Cílem práce je vypracovat literární studii o současném využití pokročilých oxidačních procesů pro degradaci polyvinylalkoholu. S pomocí fotokatalytické reakce, s přítomným oxidem titaničitým imobilizovaným na substrátu, degradovat polyvinylalkohol v průmyslové odpadní vody vzniklé při zaslepování niklových pásků při výrobě NiCd baterií.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYVINYLALKOHOL (PVA)

1.1 Vlastnosti

Jedná se o bílý krystalický prášek, který je z velké většiny tvořen 1,3 – diolovými jednotkami spojenými ve formaci hlava-pata. Nicméně je prokázáno, že polyvinylalkohol obsahuje i malé množství 1,2 – diolových jednotek, které jsou spojeny hlava-hlava [1]. Fyzikální vlastnosti polyvinylalkoholu jsou z velké míry ovlivněny jeho polymeračním stupněm a stupněm hydrolyzy. Zvyšující se polymerační stupeň snižuje rozpustnost polyvinylalkoholu. Detailněji jsou měnící se vlastnosti popsány na obrázku 1.



Obrázek 1 Přehled vlastností polyvinylalkoholu [2]

Teplotní rozsah použití polyvinylalkoholu je od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ a rozkládá se při teplotě nad $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Je odolný vůči organickým kyselinám, ale vodným roztokům alkalických hydroxidů a anorganických kyselin neodolává [3].

1.2 Výroba

Vinylalkohol, jako monomer pro přípravu polyvinylalkoholu, je značně nestálý. Díky přítomnosti hydroxylové skupiny spolu s dvojnou vazbou na stejném uhlíku dochází k pře-

1.4 Degradace PVA

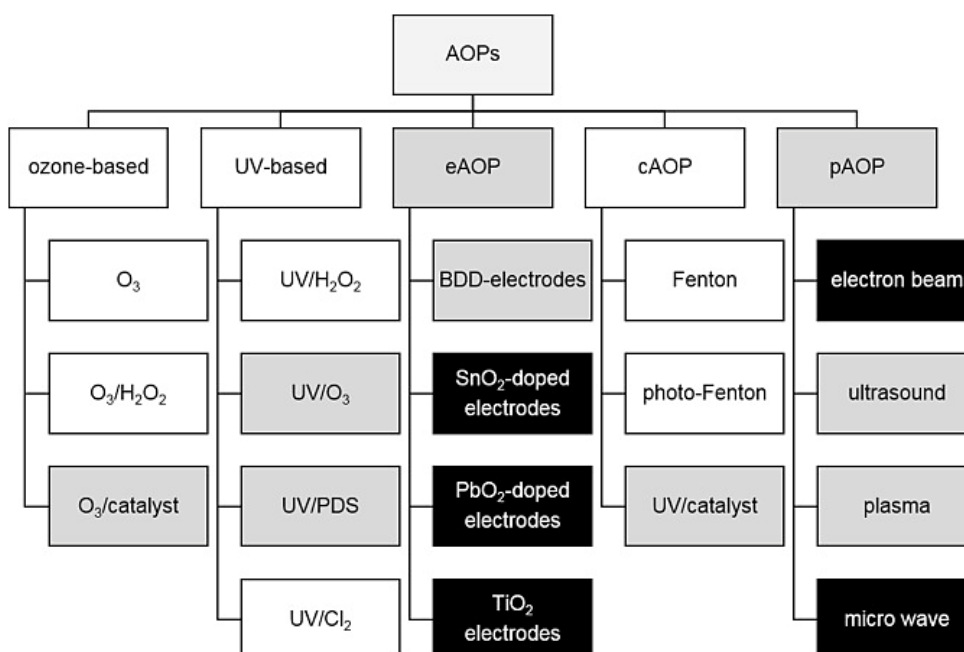
Stále se zvyšující objem průmyslově využívaného PVA způsobuje vyšší míru znečištění odpadních vod, především z papírenského a textilního průmyslu. I když převládá názor, že je PVA netoxický, v odpadních vodách způsobuje výrazně menší regeneraci kyslíku díky velké povrchové aktivitě a tvorbě pěny. To může ohrožovat vodní organismy a potažmo i člověka [1]. Také může docházet k transportu těžkých kovů ze sedimentů, což způsobuje hromadění nebezpečných látek [7]. Přestože je PVA jako jeden z mála syntetických polymerů biodegradabilní, jedná se o zdlouhavý proces. Například Solaro a spol. dle svého výzkumu zjistili, že mineralizace PVA pomocí biodegradace je pouhých 40 % po dobu 48denní inkubace [8]. V další práci byly porovnány možnosti degradace pomocí Fentonovy a foto-Fentonovy reakce. V prvním případě činil úbytek rozpuštěného organického uhlíku (DOC) 40 % za časový úsek 2 hodiny. Za stejný časový úsek pomocí foto-Fentonovy reakce došlo k úbytku 90 % DOC [9].

Nejslibněji se rozvíjejícím a nejčastěji zkoumaným procesem pro odstranění polutantů v současné době je fotokatalytická oxidace. Nejen principem fotokatalytické oxidace PVA, ale i ostatních pokročilých oxidačních metod se zabýval ve své práci Sun a spol., který ve svých závěrech shrnul nejvhodnější postup pro degradaci PVA v odpadních vodách [7].

2 POKROČILÉ OXIDAČNÍ METODY

Jedná se o soubor reakcí, jejichž typickým znakem je vznik hydroxylového radikálu. Tyto pokročilé oxidační metody (AOP) vznikly jako alternativa pro čištění kontaminovaných podzemních vod a díky zpřísňujícímu se pohledu na stav odpadních vody, která je v poslední době znečišťována perzistentními organickými polutanty v podobě pesticidů, herbicidů, zbytků léčiv apod., došlo k rychlému rozvoji těchto procesů právě oblasti tzv. „mikročištění“ odpadních vod. Z obrázku 4 je patrné, že v současné době je známa velká řada pokročilých oxidačních procesů. Spousta z nich již našla uplatnění v praxi (bíle označené) nebo je zkoumána v laboratorních podmínkách či menších zkušebních provozech (šedě označené). Černě označené procesy jsou ve stádiu zkoumání v laboratorních podmínkách [10].

Hlavním problémem perzistentních organických polutantů je jejich nemožnost oxidace běžnými oxidačními činidly (např. KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) a narušení účinku biologického stupně na čističce odpadních vod (ČOV). Mezi hlavní výhody AOP můžeme zařadit nízkou selektivitu hydroxylového radikálu, a tím pádem širší uplatnění pro rozklad organických i anorganických polutantů, nebo práci při normálním tlaku a teplotě. Na druhou stranu je příprava některých činidel pro tvorbu hydroxylového radikálu z ekonomického hlediska stále drahá a účinnost při vysokých koncentracích znečištění nízká [11].

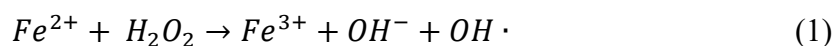


Obrázek 4 Přehled pokročilých oxidačních procesů a jejich klasifikace [10].

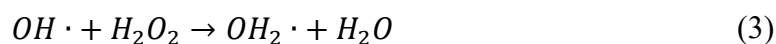
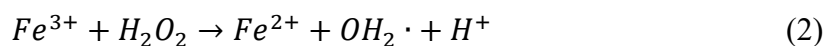
2.1 Katalytické oxidační procesy

2.1.1 Fentonova reakce

Je nejstarší AOP proces objevený roku 1890 H. J. H. Fentonem [12], při kterém dochází k oxidaci činidla obsahující Fe^{2+} a peroxid vodíku dle rovnice (1). Potenciál Fentonovy reakce je v jednoduchosti provedení a tvorbě hydroxylových radikálů. Důležitými parametry pro účinnost reakce je optimální pH v kyselé oblasti ($pH = 3$) a koncentrace Fe^{3+} iontů ($Fe^{3+} = 1000 \text{ mg/l}$), kdy dochází k tvorbě hydroxylových radikálů k dosažení maximální oxidace organických sloučenin. Se vzrůstající hodnotou pH dochází k poklesu účinnosti reakce [13].



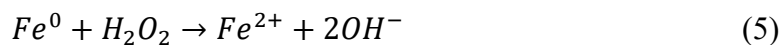
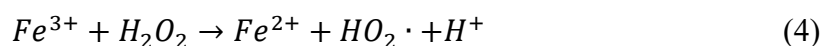
Nevýhodou Fentonovy reakce je reakce mezi počátečními reaktanty dle reakcí (2) a (3). Proto je vhodné upravovat poměr iontů železa k peroxidu vodíku. Dále v důsledku pomalejší reakce (2) než (3) dochází k tvorbě kalu, který je nutný separovat, což je z ekonomického hlediska nevýhodné [14].



Významnou roli hraje Fentonova reakce v oxidaci chlorovaných organických látek (PCB, alifatická chlorovaná rozpouštědla, chlorfenoly). V neposlední řadě také slouží při čištění a odbarvování odpadních vod textilního průmyslu, kde oxiduje přítomná barviva společně s polyvinylalkoholem [7]. Výhodou této reakce je nízká zátěž životního prostředí a relativně finančně dostupné chemikálie.

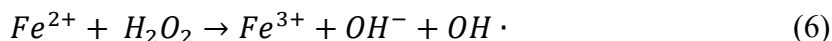
2.1.2 Modifikace Fentonovy reakce

V důsledku vývoje došlo k řadě modifikací základní Fentonovy reakce, kdy se opět využívá železa, ale v jiném oxidačním stupni (Fe^0 , Fe^{3+}), přechodných kovů jako např. Cu, Ti, Cr, Co nebo se využívá elektrická energie [12].



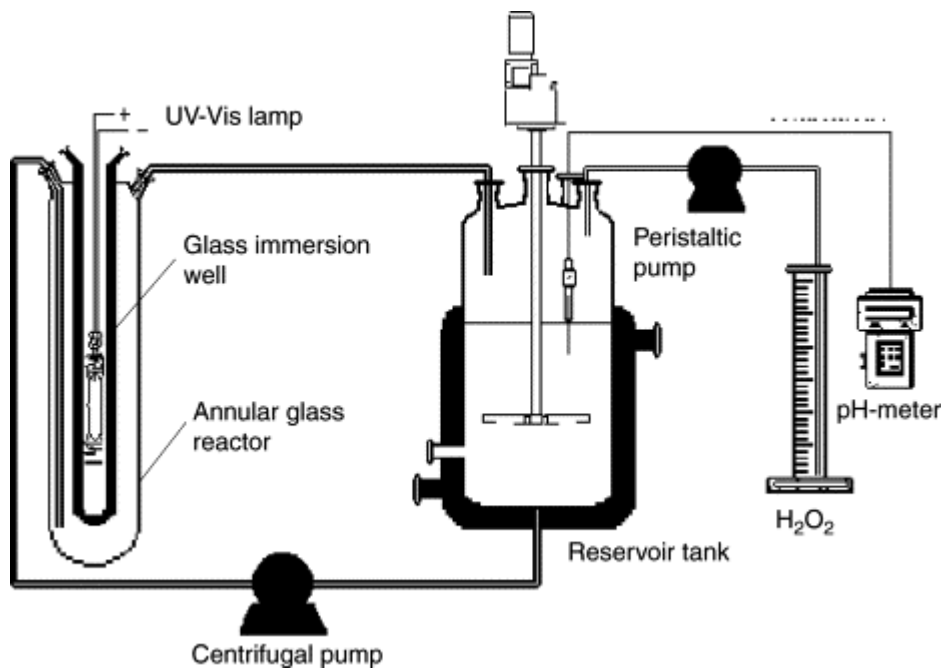
2.1.3 Foto-Fentonova reakce

Další z modifikací Fentonovy reakce, která je stejná jako základní Fentonova reakce, ale navíc využívá UV záření. Dle rovnic (6) a (7) je patrné, že výhodou dodaného UV záření je redukce Fe^{3+} zpět na Fe^{2+} , což ovlivňuje množství odpadního kalu [13].



2.1.3.1 Experimentální použití foto-Fentonovy reakce při degradaci PVA

Giroto a spol. ve své práci zkoumali vliv jednotlivých reakčních komponent foto-Fentonovy reakce na degradaci PVA. Pro zkoumání využili aparaturu, která je znázorněna na obrázku 5. Experiment probíhal pro čtyři různé koncentrace PVA (90 mgC/l, 450 mgC/l, 900 mgC/l a 1400 mgC/l) [15].



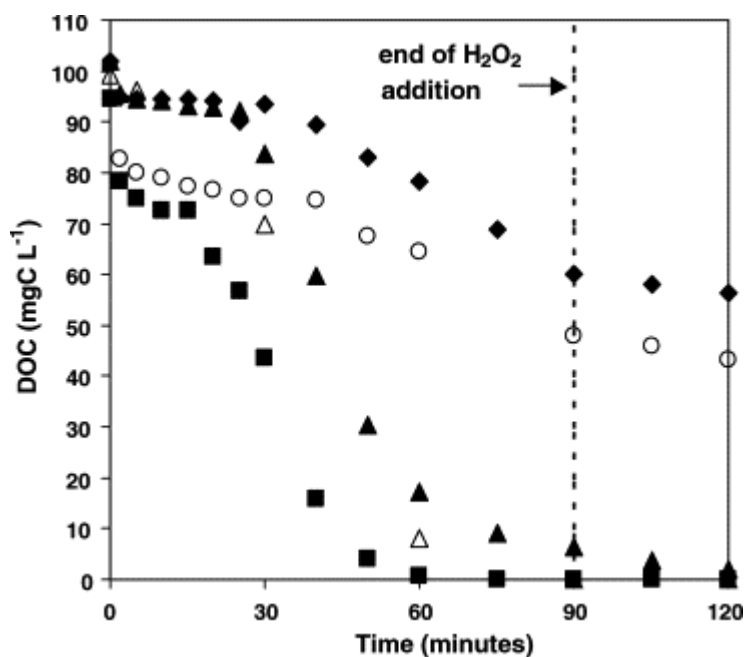
Obrázek 5 Reakční aparatura pro degradaci PVA pomocí foto-Fentonovy reakce [15]

Jednotlivé reakční komponenty, které byly použity v experimentu, jsou přehledně zobrazeny v tabulce 1. Množství komponent reakce byla volena s ohledem na koncentraci PVA a z toho vyplývajícího množství vynilalkoholových jednotek, které byly rozděleny do třech úrovní (+1, 0, -1) [15].

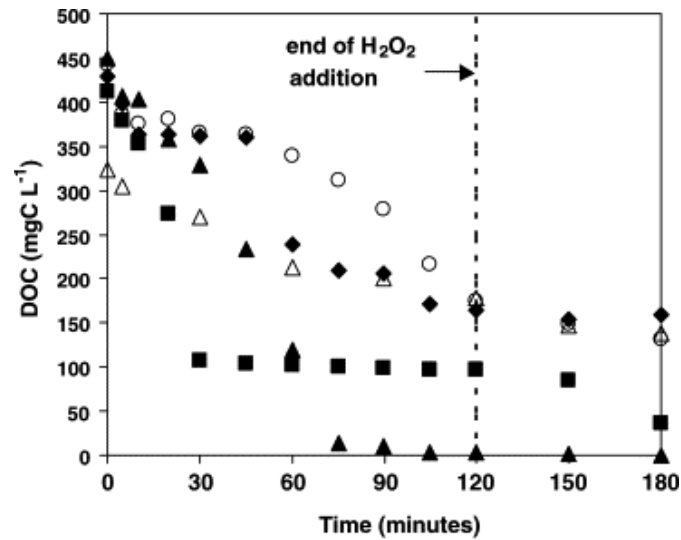
Tabulka 1 Přehled proměnných faktorů použitých v experimentu [15]

Reakční komponenta (proměnná)	Úroveň		
	+1	0	-1
Fe^{2+}/VA	0,2	0,1125	0,025
$F_{H_2O_2}$	1	0,625	0,25

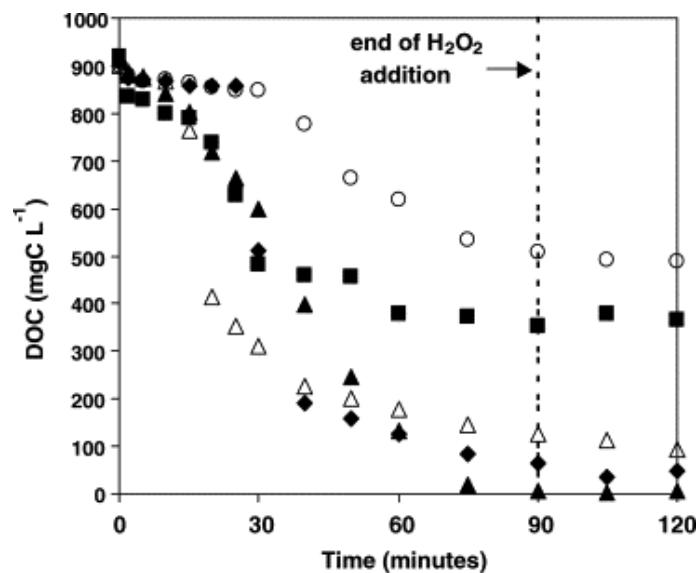
Ve svých závěrech poté shrnuli poznatky získané během experimentu. Při nižších koncentracích PVA je vliv železnatých kationtů menší, než vliv peroxidu vodíku. Výsledky jsou v grafické podobě shrnuty na obrázku 6 až 8. Další aspektem, který byl pozorován, je vznik sraženiny, která je odstranitelná pomocí filtrace. Na druhou stranu tvořící se sraženina může obsahovat toxické látky [15].



Obrázek 6 Časová závislost koncentrace DOC na čase pro počáteční koncentraci PVA: (A) 450 mgC/l; (B) 900mgC/l; (C) 1400 mgC/l. (◆) Fe^{2+}/VA : (-1), $F_{H_2O_2}$ (-1); (■) Fe^{2+}/VA : (+1), $F_{H_2O_2}$ (+1); (▲) Fe^{2+}/VA : (-1), $F_{H_2O_2}$ (+1); (○) Fe^{2+}/VA : (+1), $F_{H_2O_2}$ (-1); (△) střední hodnota Fe^{2+}/VA : (0,1125), $F_{H_2O_2}$ (0,625) [15]



Obrázek 7 Časová závislost koncentrace DOC na čase pro počáteční koncentraci PVA: (A) 900 mgC/l; (B) 900mgC/l; (C) 1400 mgC/l. (◆) Fe^{2+}/VA : (-1), $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (-1); (■) Fe^{2+}/VA : (+1), $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (+1); (▲) Fe^{2+}/VA : (-1), $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (+1); (○) Fe^{2+}/VA : (+1), $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (-1); (△) střední hodnota Fe^{2+}/VA : (0,1125), $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (0,625) [15]



Obrázek 8 Časová závislost koncentrace DOC na čase pro počáteční koncentraci PVA: (A) 450 mgC/l; (B) 900mgC/l; (C) 1400 mgC/l. (◆) Fe^{2+}/VA : (-1), $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (-1); (■) Fe^{2+}/VA : (+1), $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (+1); (▲) Fe^{2+}/VA : (-1), $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (+1); (○) Fe^{2+}/VA : (+1), $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (-1); (△) střední hodnota Fe^{2+}/VA : (0,1125), $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (0,625) [15]

2.1.4 Fotokatalytické procesy

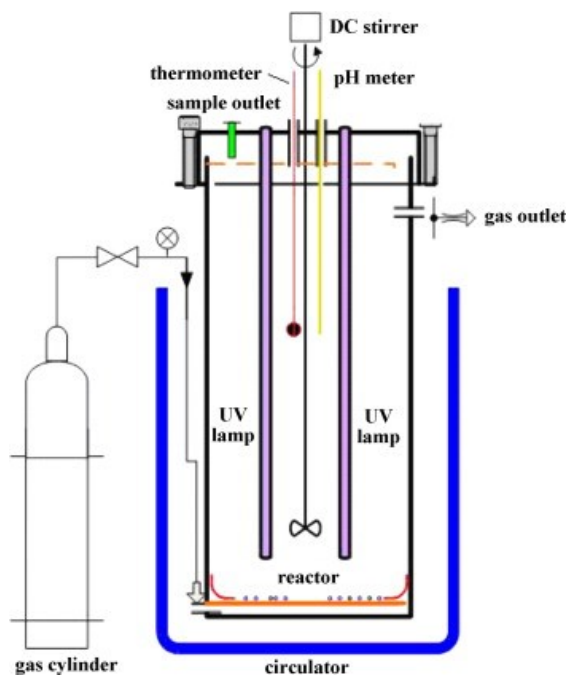
V posledních několika letech se jedná o nejčastěji studované procesy. Využívá schopnosti polovodičů po dopadu UV záření na jejich povrch emitovat elektron (e^-) z valenčního pásu (vb) do pásu vodivostního (cb), přičemž dojde v místě výskytu elektronu ke vzniku kladně nabitě díry (h^+), jak je znázorněno rovnicí (8) [10].



Tyto částice pomocí radikálových reakcí přeměňují organické polutanty na jednodušší látky. V současné době je známo několik polovodičů vhodných pro fotokatalytické reakce, ale nejznámější a nejčastěji používaný je oxid titaničitý (TiO_2), který není toxický, snadno komerčně dostupný i v různých velikostech částic a je fotochemicky stálý [10]. Podrobněji se procesy na povrchu TiO_2 zabývá kapitola 3 – Fotokatalýza.

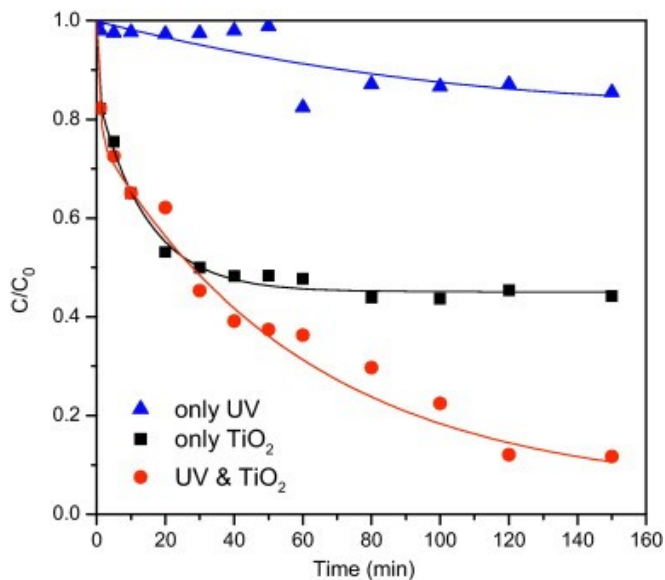
2.1.4.1 Experimentální použití fotokatalytické reakce při degradaci PVA

Fotokatalytickým rozkladem PVA pomocí TiO_2 se zabývali Hsu a spol., kteří se ve svém experimentu zabývali faktory ovlivňujícími degradaci PVA. Pro svůj experiment použili TiO_2 ve formě prášku, který byl umístěn ve fotokatalytickém reaktoru znázorněném na obrázku 9 [16].



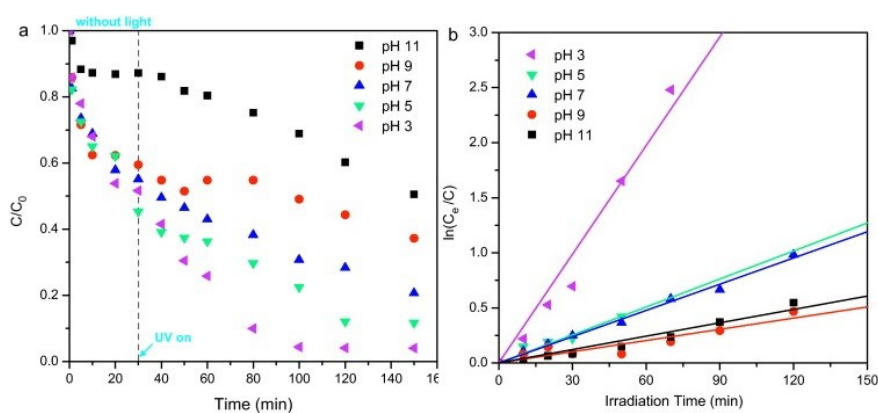
Obrázek 9 Fotokatalytický reaktor pro degradaci PVA [16]

V prvním kroku experimentu byl srovnán vliv samotného UV záření a samotného TiO_2 . Z výsledků, které jsou patrné z obrázku 10, vyplývá, že samotné UV záření nemá skoro žádný vliv a nejlepší vliv na degradaci PVA má použití fotokatalyzátoru při UV záření [16].



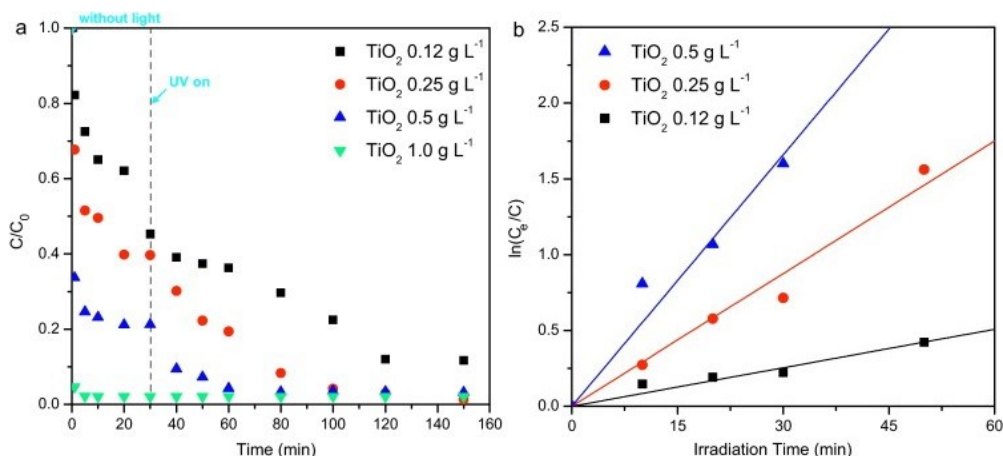
Obrázek 10 Porovnání míry degradace při použití: pouze UV záření, pouze TiO_2 bez přítomnosti UV záření, UV záření a TiO_2 [16]

Z výsledků je patrné, že fotokatalytickou degradaci PVA lze ovlivnit mnoha faktory. Prvním faktorem ovlivňujícím rozklad PVA je hodnota pH. Fotokatalytická rychlost reakce probíhala v širokém rozmezí hodnot pH, ale nejvyšší rychlost degradace byla při silně kyselém pH ($\text{pH} = 3$), jak je možné vidět na obrázku 11 [16].



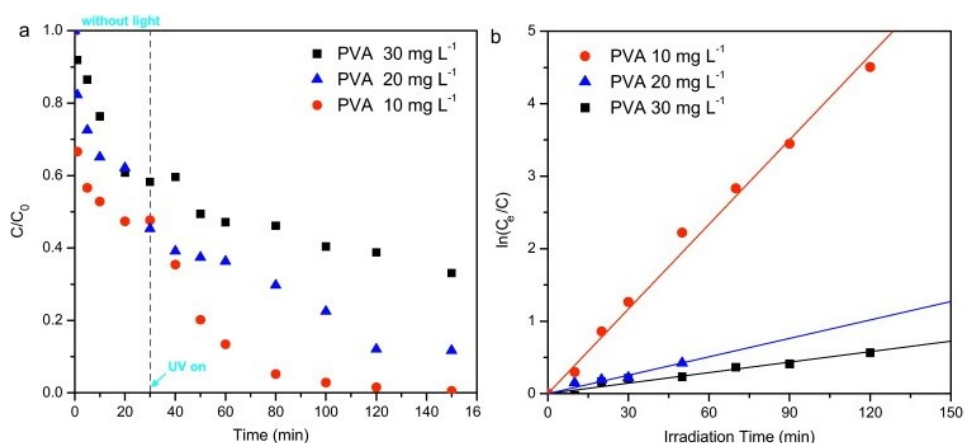
Obrázek 11 Vliv pH na: (vlevo) účinnost degradace PVA, (vpravo) kinetika fotokatalytické degradace PVA [16]

Díky použitému práškovému fotokatalyzátoru v experimentu je dalším faktorem, kterým lze ovlivnit fotokatalytickou reakci, koncentrace TiO_2 . Z naměřených hodnot, které lze vidět na obrázku 12, je patrné, že zvyšující se koncentrace fotokatalyzátoru kladně ovlivňuje fotokatalytickou reakci. Je to důsledek většího povrchu, na kterém může proběhnout reakce [16].



Obrázek 12 Vliv koncentrace TiO_2 na: (vlevo) účinnost degradace PVA, (vpravo) kinetika fotokatalytické degradace PVA [16].

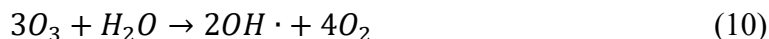
Koncentrace PVA negativně ovlivňuje degradaci z důvodu adsorpce na povrch TiO_2 a snížení možnosti reakce mezi hydroxylovými radikály a PVA. Druhou skutečností je pohlcení UV záření adsorbovaným PVA a znemožnění aktivace fotokatalyzátoru. Dostupné výsledky jsou přehledně znázorněny na obrázku 13 [16].



Obrázek 13 Vliv koncentrace PVA na: (vlevo) účinnost degradace PVA, (vpravo) kinetika fotokatalytické degradace PVA [16]

Dalším faktorem, kterým lze ovlivnit degradaci PVA, je přítomnost kyslíku, který významně zvyšuje degradaci PVA. Toto zjištění je potvrzením principu fotokatalytické reakce

Naopak v alkalickém prostředí ($\text{pH} > 9$) dochází k reakci ozonu s hydroxidovým aniontem za vzniku hydroxylového radikálu schopného oxidovat anorganické i organické sloučeniny. Průběh reakce v alkalickém prostředí je vyjádřen rovnicí (10).

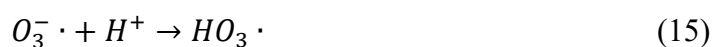


Více efektivní je rozklad PVA pomocí ozonu v alkalickém prostředí, což značí větší význam hydroxylového radikálu než ozonu při rozkladu PVA [7].

2.2.2 Peroxonový proces (+ UV)

Jedná se o modifikovaný proces ozonizace s přidavkem peroxidu vodíku, který slouží k podpoře tvorby hydroxylových radikálů. Při optimálním poměru připadá na jeden mol ozonu 0,5 mol peroxidu vodíku. Typická dávka ozonu do reakční směsi při tomto procesu se pohybuje od 1 mg/l do 20 mg/l.

Často se využívá k čištění pitné vody, kde je tento proces zavedený. Nicméně nevýhodou je odstranění zbytkového peroxidu vodíku v posledním kroku před vypuštěním čištěné vody do prostředí. Další nevýhodou dle Miklose a spol. je vysoká míra kompetičních reakcí při čištění odpadních vod v porovnání s ostatními procesy, které využívají ozon [10].



2.3 Fotolytické oxidační procesy

2.3.1 Fotolýza ozonu

Při fotolýze ozonu dochází k ozařování vodného roztoku odpadní vody nasycené ozonem, UV světlem o vlnové délce 254 nm. Vlivem ozáření dochází k rozpadu ozonu dle rov-

nice (18) na molekulu kyslíku a atomární kyslík, který následně reaguje s vodou dle rovnice (19) za vzniku termálně aktivovaného peroxidu vodíku. Nicméně díky rekombinaci jen malé množství peroxidu je transformováno do podoby hydroxylových radikálů dle rovnice 20 [10]. Tato metoda je použitelná v případě odstraňování látek, které jsou odolné vůči samotnému ozonu [13].



2.3.2 Fotolýza peroxidu vodíku (H₂O₂)

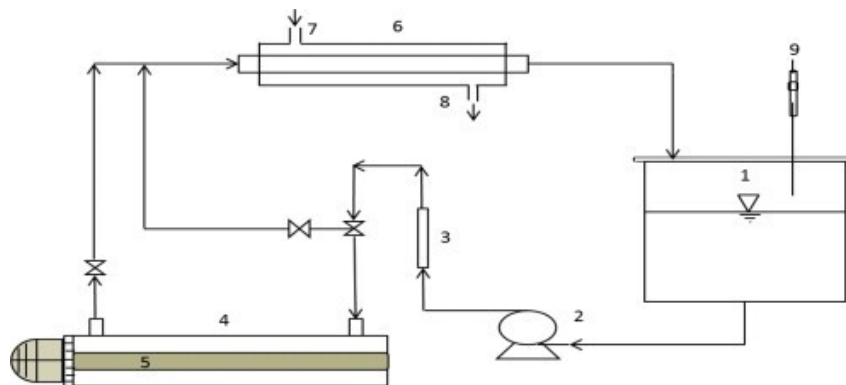
Fotolýza peroxidu vodíku je proces využívající UV záření k ozařování vodného roztoku polutantů obsahující peroxid vodíku. Tímto způsobem dochází podle rovnice (21) k homolytickému štěpení peroxidu vodíku.



Významným nedostatkem tohoto procesu je malý molární absorpční koeficient peroxidu vodíku, který je při vlnové délce 254 nm pouze 18,6 M⁻¹·cm⁻¹. Úpravou pH do alkalické oblasti lze tento molární absorpční koeficient zvýšit. Výhodou je, že nedochází ke vzniku bromičnanů, jako tomu u fotolýze ozonu [17].

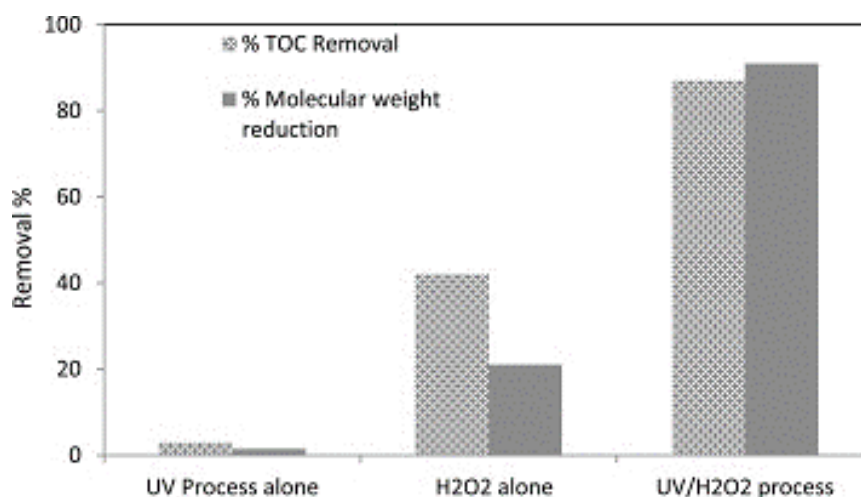
2.3.2.1 Experimentální použití fotolýzy H₂O₂ při degradaci PVA

Hamad et al. ve své práci zkoumali vliv způsobu přidávání H₂O₂ do vodného roztoku PVA ozářeného UV zářením. Aparatura se skládala z kolektoru vodného roztoku PVA, do kterého se provádělo dávkování peroxidu vodíku. Oběh roztoku zajišťovalo odstředivé čerpadlo, které vhánělo roztok do trubkového fotoreaktoru s nízkotlakovou rtuťovou výbojkou s vlnovou délkou záření 254 nm s výkonem 14 W. Z důvodu ohřátí roztoku vlivem působení tepla z výbojky byl do systému zařazen výměník tepla (chladič). Celé schéma aparatury je zobrazeno na obrázku 15 [18].



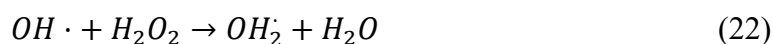
Obrázek 15 Schéma aparatury: 1. zásobník vodného roztoku PVA, 2. odstředivé čerpadlo, 3. průtokoměr, 4. kovový trubkový fotoreaktor, 5. UV-C lampa, 6. výměník tepla (chladič), 7. vstup chladicí kapaliny, 8. výstup chladicí kapaliny, 9. dávkování peroxidu vodíku [18]

V prvním kroku experimentu byl zkoumán vliv UV záření a peroxidu vodíku na degradaci PVA. Jednotlivé vlivy byly prováděny samostatně s reakčním časem $t = 120$ min s počáteční koncentrací PVA 500 mg/l. Výsledky této části experimentu jsou patrné z obrázku 7, kdy působením UV záření nedocházelo k téměř žádné degradaci. Při použití samotného peroxidu vodíku bylo odstraněno pouze 43 % celkového organického uhlíku (TOC) a při fotolýze peroxidu bylo dosaženo odstranění TOC z 87 % [18].

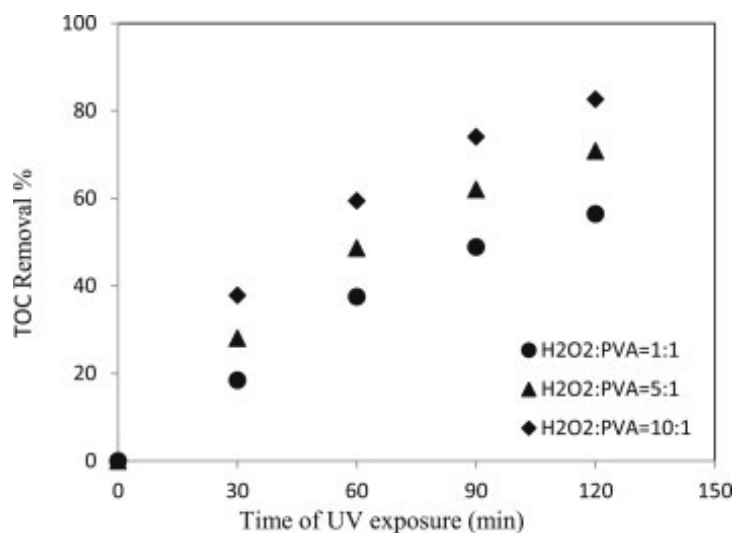


Obrázek 16 Porovnání degradace PVA za využití: pouze UV záření, pouze peroxidu vodíku, použitím UV společně s peroxidem vodíku [18]

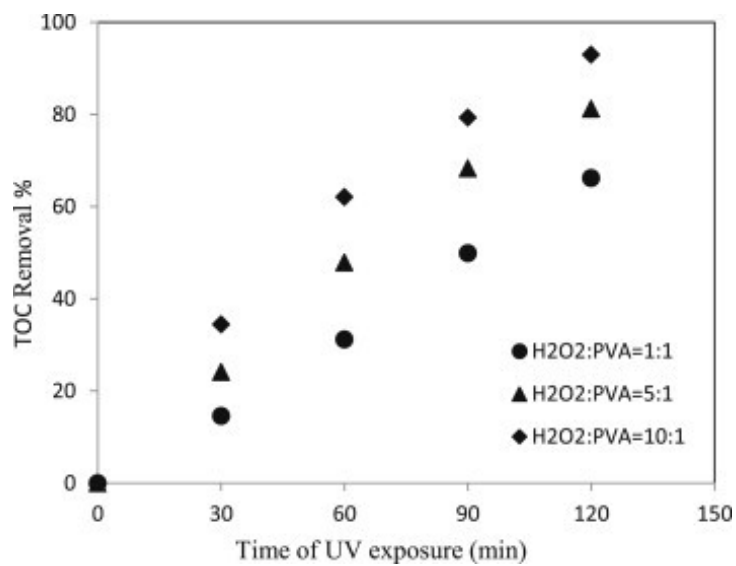
V druhé části byl porovnáván vliv způsobu přidavku peroxidu vodíku (jednorázového přidavku a přikapávání) do systému na degradaci PVA. Pro obě měření byla zvolena počáteční koncentrace 50 mg/l PVA a reakční doba $t = 120$ min. Z výsledků, které jsou zobrazeny na obrázku 8 (jednorázový přidavek) a obrázku 9 (přikapávání) je patrné, že efektivnějším způsobem je přikapávání peroxidu vodíku. Je to způsobeno lokálním koncentračním gradientem, který způsobuje nasycení fotoreaktoru peroxidem vodíku, který zpomaluje rychlost degradace PVA tvorbou hydroperoxidového radikálu dle rovnice (22).



Dalším důležitým poznatkem z experimentu je zjištění vhodného hmotnostního poměru H_2O_2 :PVA. Vyšší hmotnostní poměr může vést opět k tvorbě hydroperoxidového radikálu, dle rovnice (21), který snižuje účinnost degradace PVA [18].



Obrázek 17 Procentuální míra odstranění TOC při jednorázovém přidavku peroxidu vodíku [18]



Obrázek 18 Procentuální míra odstranění TOC při postupném přidavku peroxidu vodíku [18]

3 FOTOKATALÝZA

Jedná se o fotochemické procesy, které probíhají na povrchu polovodičů. Na rozdíl od konvenční katalýzy, kde aktivace proběhne formou tepelné energie, fotokatalytické reakce jsou aktivovány světlem, respektive UV zářením. Pojem fotokatalýza je odvozen od:

- Fotochemie – reakce, při nichž dochází k využití světelné energie
- Katalýza – reakce, při nichž se využívá katalyzátoru jako prostředku pro snížení aktivací energie

Nejčastěji se fotokatalyzátor nachází v pevné fázi a reaktanty v plynné nebo kapalné fázi, proto se jedná o heterogenní katalýzu. Dodaná světelná energie ve formě UV záření způsobuje reakci mezi katalyzátorem a substrátem, molekulami v excitovaném stavu nebo s primárním fotoproduktem [19]. Celá katalytická reakce probíhá v několika krocích [20]:

1. Transport látek k povrchu katalyzátoru
2. Adsorpce na povrchu katalyzátoru
3. Samotná reakce na povrchu katalyzátoru (začátek fotokatalytické reakce)
4. Desorpce produktů
5. Transport produktů z povrchu katalyzátoru

3.1 Princip působení fotokatalyzátoru

Všechny sloučeniny obsahují energetické hladiny. Tyto hladiny jsou seskupeny do energetických pásů. Valenčním pásem (vb) nazýváme energetický pás, který je nejvýše zaplněný. Pás, který je nejnižší, neobsazený, se nazývá vodivostní pás (cb). Rozdíl těchto dvou hladin se nazývá šířka zakázaného pásu (E_{bg}). Tento parametr, který je měřen v elektronvoltech (eV), je velice důležitý pro určování charakteristiky dané látky. Z tohoto pohledu jsou zajímavé polovodiče, které mají šířku zakázaného pásu menší než 3 eV. Pokud je tato šířka naopak větší než 3 eV, hovoříme o izolantech [19]. Excitací elektronu do vodivostního pásu vzniká ve valenčním pásu kladně nabitá díra, která vystupuje jako oxidační činidlo (+1,0 až 3 V v porovnání s SVE), jako redukční činidlo vystupují excitované elektrony (+0,5 až -1,5 V v porovnání s SVE) [19].

3.2 Fotokatalýza na povrchu oxidu titaničitého

Aby mohly proběhnout oxidačně-redukční reakce na povrchu fotokatalyzátoru, je nutné dodání energie ve formě fotonu UV záření. Dle rovnice (23) [21] interakcí fotonu, který má energii větší, než je šířka zakázaného pásu fotokatalyzátoru dojde k excitaci elektronu do vodivostního pásu a na jeho místě ve valenčním pásu se vytvoří kladně nabitá díra [22].



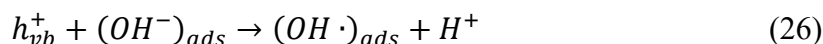
Excitovaný elektron ve vodivostním pásu vykazuje silné oxidační vlastnosti a reaguje s adsorbovaným kyslíkem na povrchu fotokatalyzátoru nebo s kyslíkem rozpuštěným ve vodě za vzniku superoxidového radikálu (rov.24).



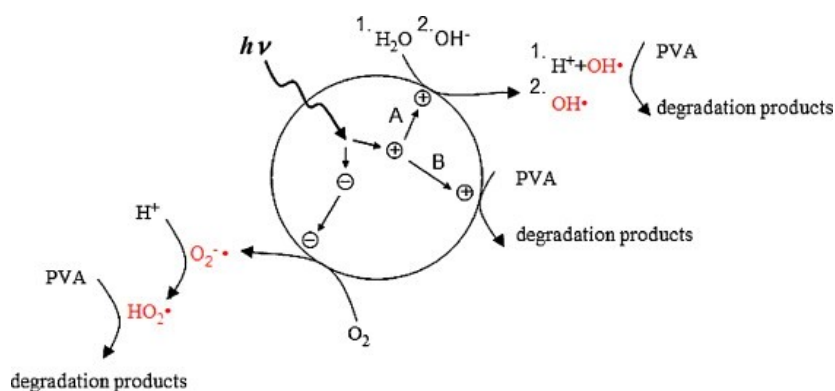
Protonací superoxidového radikálu dle rovnice (25) dochází ke vzniku hydroperoxidového radikálu, který může degradovat znečišťující látku [23].



Silné oxidační vlastnosti vykazuje i kladně nabitá díra (h^+) ve valenčním pásu, která reaguje dle rovnice (26) s adsorbovanou vodou na povrchu fotokatalyzátoru za vzniku hydroxylového radikálu [24].



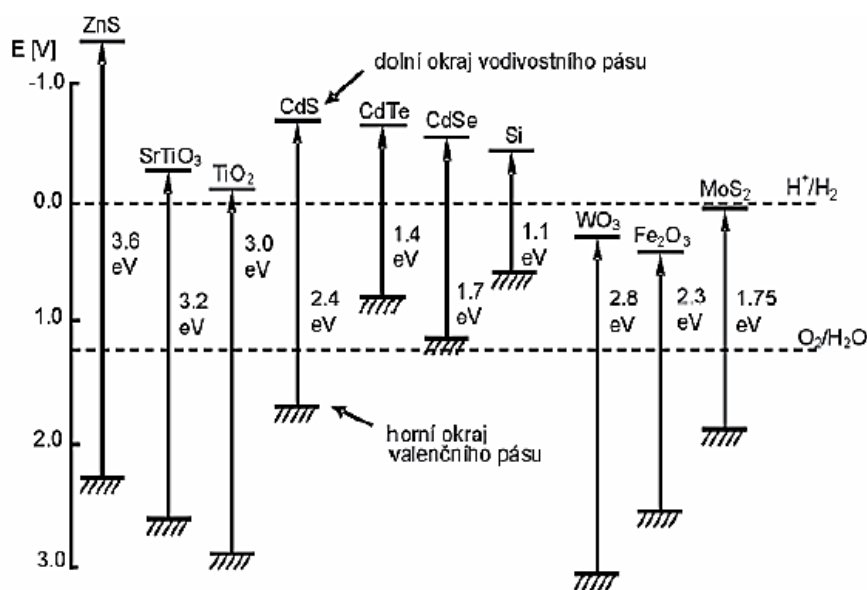
Pokud není přítomný vodný akceptor, dochází k rekombinaci páru elektron-díra za uvolnění tepelné energie. Tato rekombinace je proces trvající v řádu nanosekund [21]. Vhodná je i přítomnost složky akceptující elektrony, která se bude redukovat. Celý proces fotokatalytické degradace je schematicky uveden na obrázku 19.



Obrázek 19 Schematické zobrazení degradace PVA pomocí TiO₂ [16]

4 FOTOKATALYTICKÉ SLOUČENINY

Pro správný průběh fotokatalytické degradace je nutná přítomnost vhodného fotokatalyzátoru, jehož energie zakázaného pásu odpovídá vlnové délce viditelného a UV záření. Tuto podmínku splňuje řada sloučenin např. ZnO, Fe₃O₄, WO₃, Cu₂O, Ta₂O₅ a jiné. Nejpoužívanějším je pro svou komerční dostupnost a účinnost TiO₂ [25].



Obrázek 20 Energetický diagram vybraných polovodičů [26]

4.1 Oxid titaničitý

4.1.1 Výroba oxidu titaničitého

V přírodě se vyskytuje minoritně ve třech modifikacích, které jsou znázorněny na obrázku 7. Celosvětově je množství nalezišť velice malé. Nejčastěji se těží ve formě ilmenitu (FeTiO₃). Z této rudy je získáván dvěma způsoby.

Při sulfátovém procesu je ilmenit drcen a louhován koncentrovanou kyselinou sírovou za vzniku TiO₂·H₂O. Výslednou krystalovou strukturu lze ovlivnit v rotační peci žíháním při teplotě 800 – 1000 °C. Nevýhodou je odpadní kyselina sírová, která může obsahovat těžké kovy přítomné v rudě. S příchodem nového procesu recyklace odpadní kyseliny sírové v roce 1989 se stal tento proces environmentálně přijatelnější. Do této doby se odpadní kyselina sírová ze sulfátového procesu vypouštěla do Severního moře.

Druhým, modernějším způsobem je chloridová metoda, která je v současnosti majoritně zastoupena. Titanová ruda je za vysoké teploty přeměněna použitím chloru a koksu na chlorid titaničitý. Následným čištěním a destilací získáváme TiO_2 ve formě rutilu. Výhodou je recyklace použitého chlórů. Chloridový proces je v současné době upřednostňován z důvodu nižších provozních nákladů a nízké ekologické zátěže [27].

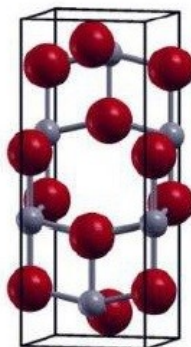


Obrázek 21 Modifikace oxidu titaničitého [27]

4.1.2 Modifikace oxidu titaničitého

4.1.2.1 Anatas

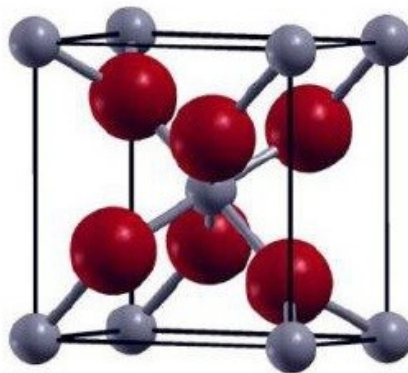
Tato forma má tetragonální strukturu a pro přípravu se využívá isopropoxid titaničitý v prostředí kyseliny octové, kdy částice dosahují rozměrů 6-30 nm. Větší částice anatasu lze připravit jen těžce díky transformaci do rutilové struktury. Nicméně je popsána celá řada způsobů přípravy čistého anatasu [28]. Šířka zakázaného pásu je největší ze všech forem (3,23 eV), což odpovídá vlnové délce UV světla 388 nm. A také je fotokatalyticky nejvíce aktivní [29].



Obrázek 22 Krystalická struktura primitivní buňky anatasu [30]

4.1.2.2 Rutil

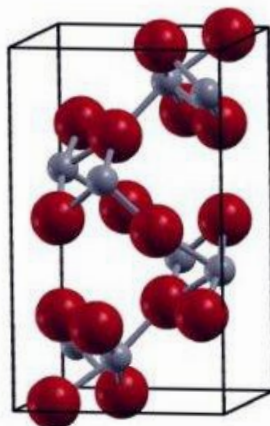
Rutil je stabilnější forma než anatas se šířkou zakázaného pásu 3,02 eV. Tato hodnota odpovídá UV světlu o vlnové délce 413 nm [29]. Stejně jako anatasová forma má tetragonální strukturu nanočástic, ale příprava této fáze probíhá z chloridu titaničitého nebo titaničitého v prostředí kyseliny chlorovodíkové nebo z isoproxidu titaničitého v prostředí kyseliny dusičné při pH = 0,5 [28].



Obrázek 23 Krystalická struktura primitivní buňky rutilu [30]

4.1.2.3 Brookit

Jako jediný ze všech modifikací oxidu titaničitého má brookit orthorombickou krystalickou strukturu. Zajímavostí je rozdílná délka vazby mezi jednotlivými atomy titanu a kyslíku. Šířka zakázaného pásu má hodnotu 3,3 eV [31]. Brookit lze připravit několika způsoby. Jedním ze způsobů přípravy je použití amorfního titanu jako výchozího materiálu a společně s hydrotermální úpravou pomocí NaOH tvoří titaničitan sodný, který je následně transformován do čisté struktury brookitu s velikostí částic v rozmezí 0,3 – 1 μm . Druhým způsobem je příprava částic brookitu o velikosti 5 – 10 nm. Výchozí látkou je TiCl_4 , který termicky rozkládá ve vodném prostředí HCl. Výsledný produkt je silně závislý na poměru koncentrací Ti:Cl. Při koncentračním poměru Ti:Cl = 17–35 bylo dosaženo brookitu o 80% čistotě [28].



Obrázek 24 Krystalografická struktura brookitu [30]

4.1.3 Použití oxidu titaničitého

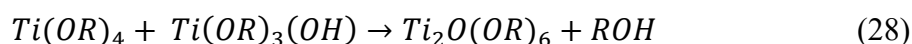
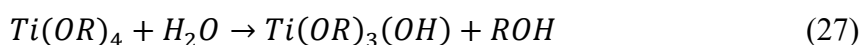
Oxid titaničitý neboli titanová běloba, jak zní jeho obecný název, našel velice široké průmyslové uplatnění. Díky své vysoké opacitě a UV absorpci je přidáván jako pigment do barev, plastových dílů, papíru nebo inkoustů, ale najít ho můžeme i v potravinách pod označením E171 nebo například zubní pastě. V kosmetickém průmyslu se používá jako zahušťovač krémů a často ho najdeme jako složku v opalovacích krémech [32]. Vzhledem ke své schopnosti zmenšovat úhel smáčení vlivem ozáření povrchu pomocí UV světla je takto možné získat nemlžící se a samočisticí se skla a zrcadla. Tento jev je způsoben kyslíkovými defekty na povrchu oxidu titaničitého, kde dochází k vytěsnění atomů kyslíku. Tyto defekty na sebe váží molekuly vody. Oproti konvenčním látkám snižujícím úhel smáčení je možné znovu obnovit superhydrofilní povrch pouhým ozářením UV světlem [33]. V neposlední řadě je vlivem rostoucího zájmu o ochranu životního prostředí hojně studovaný polovodič pro fotokatalytické čištění.

4.1.4 Imobilizace oxidu titaničitého

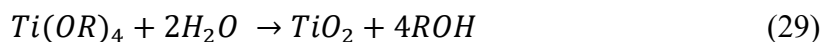
Z praktického hlediska je použití oxidu titaničitého rozptýleného ve vodě nevhodné z nutnosti zařazení filtrace na konec procesu k zamezení ztrát oxidu titaničitého. Z toho důvodu se vyvinulo několik možných způsobů imobilizace oxidu titaničitého na substrát. Výhodou je možnost kontinuálního fotokatalytického čištění bez nutnosti filtrace, která je zvyšuje provozní náklady.

4.1.4.1 Sol-gel metoda

Sol-gel metoda je velmi oblíbenou metodou pro přípravu imobilizovaného oxidu titaničitého z důvodu jednoduchosti provedení. Proces vykazuje dobrou homogenitu a možnost kontroly koncentrace a složení roztoku. Nejčastějším prekurzorem sol-gel metody je alkoksid titaničitý. Smícháním prekurzoru s vodou započne hydrolyza (rov.27) a polykondenzace (rov.28) za vzniku trojrozměrné sítě [34]. Vysoká reaktivita alkoksidu s vodou vede k nekontrolovatelnému srážení. Tento nedostatek se odstraňuje přidáním chelačního činidla (acetylaceton nebo kyselina octová). Tato činidla reakcí s alkoksidem modifikují ligandovou strukturu, což umožňuje lepší kontrolu hydrolyzy a polykondenzace [35].

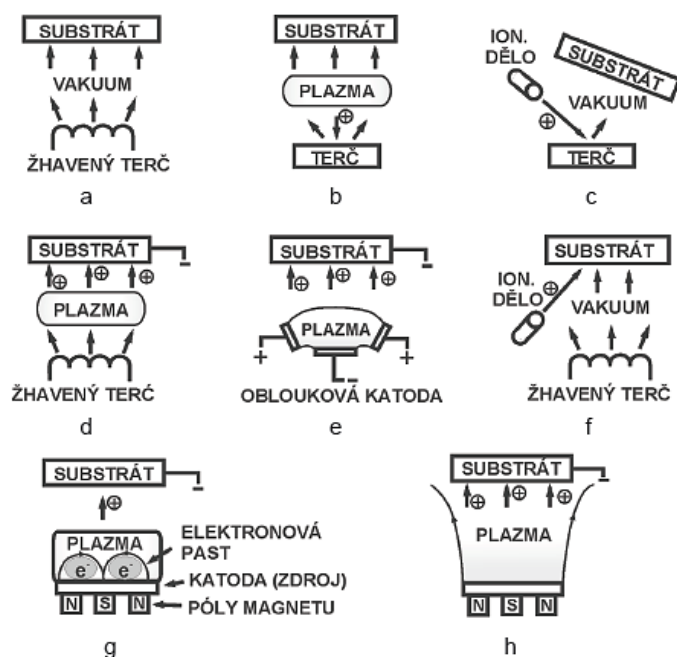


Reakce je ukončena zařazením dvou molekul vody, jak ukazuje rovnice 29. Celý proces polykondenzace je charakterizován velkým nárůstem viskozity (tvorba gelu). Z takto připraveného gelu se sušením odstraní přebytečná voda a kalcinací přebytečné organické látky [34].



4.1.4.2 Fyzikální depozice z plynné fáze (PVD)

Při této metodě dochází k uvolnění povlakované látky z kapalného nebo tuhého zdroje (terče) formou atomů nebo molekul, které jsou transportovány k substrátu pomocí páry v prostředí o nízkém tlaku nebo plazmatem. Na povrchu substrátu pak dochází ke kondenzaci a tvorbě povlaku. Na obrázku 25 jsou schematicky znázorněny vybrané možnosti PVD. V porovnání s metodou CVD se používají nižší pracovní tlaky a obvykle se připravují vrstvy tloušťky 10^{-3} až $10 \mu\text{m}$, ale maximálně lze dosáhnout vrstev silných až několik mm. Možností je i využití k tvorbě vrstev o proměnlivém složení [36].



Obrázek 25 (a) vakuové napařování; (b) plazmové napařování; (c) vakuové napařování; (d) iontové plátování s termálním zdrojem; (e) iontové plátování s obloukovým zdrojem; (f) depozice podporovaná iontovým svazkem; (g) napařování s rovnovážným magnetronem; (h) napařování s nerovnovážným magnetronem [36]

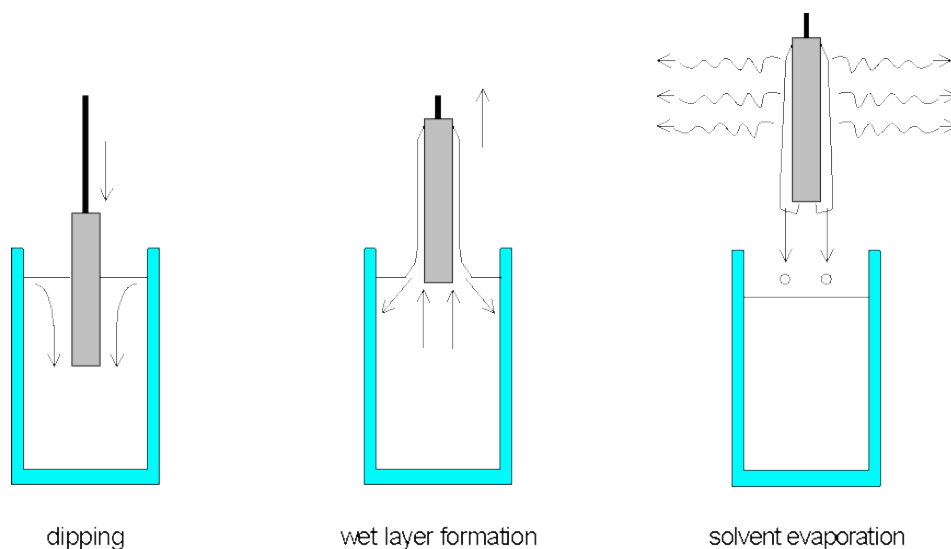
4.1.4.3 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

K tvorbě tenkých vrstev dochází chemickou reakcí na povrchu substrátu. Dosahované tloušťky vrstev se pohybují 0,1 – 10 μm . Jako výchozí látku je možné použít anorganické (halogenidy, hydridy) nebo organické látky (alkyloxy, organokovové sloučeniny). Samotná tvorba povlaku je výsledkem několika procesů, protože tyto procesy neprobíhají samovolně, je nutné provést aktivaci. Nejčastějším způsobem je termická aktivace, při které dochází k ohřevu reaktoru nebo vzorků. Nevýhodou je použitá vysoká teplota, která není vhodná pro všechny typy substrátů. Proto tyto typy substrátů je možné použít plazmově aktivované povlakování. Další z možností je použití k aktivaci laserem, kdy je možné nanášet vrstvy lokálně v řádech mikrometrů. Největší nevýhodou chemické depozice je menší množství prvků, které mají sloučeniny v plynném skupenství [36].

4.1.5 Nanášení vrstev oxidu titaničitého

4.1.5.1 Dip-coating

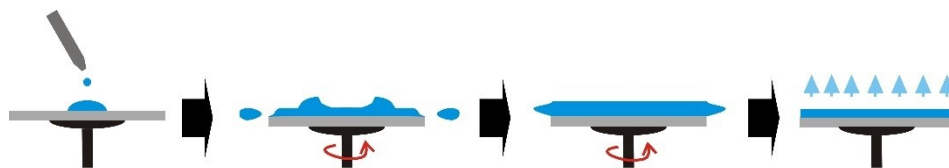
Z obrázku 26 je patrné, že při této metodě dochází k ponoření substrátu do roztoku prekurzoru a následně dochází k jeho vytažení. Rychlost vytažení spolu s viskozitou kapaliny definuje tloušťku vrstvy. Jedním z nedostatků této metody je nanášení prekurzoru z obou stran substrátu, což u některých aplikací může být nežádoucí. Dalším negativem použití této metody je omezená plocha nanesení, která není větší než několik centimetrů. Jako poslední negativum je množství odpadu ve formě nezachyceného prekurzoru na povrchu substrátu [37].



Obrázek 26 Schéma znázorňující přípravu vrstvy oxidu titaničitého pomocí metody dip coating [38].

4.1.5.2 Spin-coating

Metoda využívá odstředivé síly k dosažení rovnoměrného nanesení vrstvy prekurzoru s TiO_2 . Jedná se o levnou a používanou metodu primárně určenou pro rotačně symetrické substráty (např. optické čočky apod.). Limitujícím faktorem je množství odpadu, který vlivem odstředivé síly vzniká, a menší velikost nanášené plochy. Parametry určující výslednou tloušťku vrstvy závisí na povaze suspenze (viskozita, rychlost odpařování rozpouštědla) a rotačním pohybu (rychlost otáčení, zrychlení). Grafické schéma provedení této metody je znázorněno na obrázku 27 [38].



Obrázek 27 Schématické provedení spin coating metody [38].

4.1.5.3 Materiálový tisk

Srovnáním výše uvedených metod lze vyzorovat omezení, která tyto metody mají a která jsou uvedeny v tabulce 1. Například při použití dip-coating metody dochází k nánosu solu na substrát z obou stran s velkým procentem odpadu prekursoru a podobně je tomu také u spin-coating metody. Proto byla pozornost směřována k hledání nové metody nanášení tekutého prekursoru. Jako vhodná alternativa se jeví materiálový tisk. Tato metoda vychází z klasického inkoustového tisku pomocí termální nebo piezoelektrické tiskové hlavy, kde je inkoust nahrazen solem TiO_2 a papír substrátem. Oproti předchozím depozičním technikám lze materiálovým tiskem připravit lépe kontrolovatelné a stabilnější vrstvy [39].

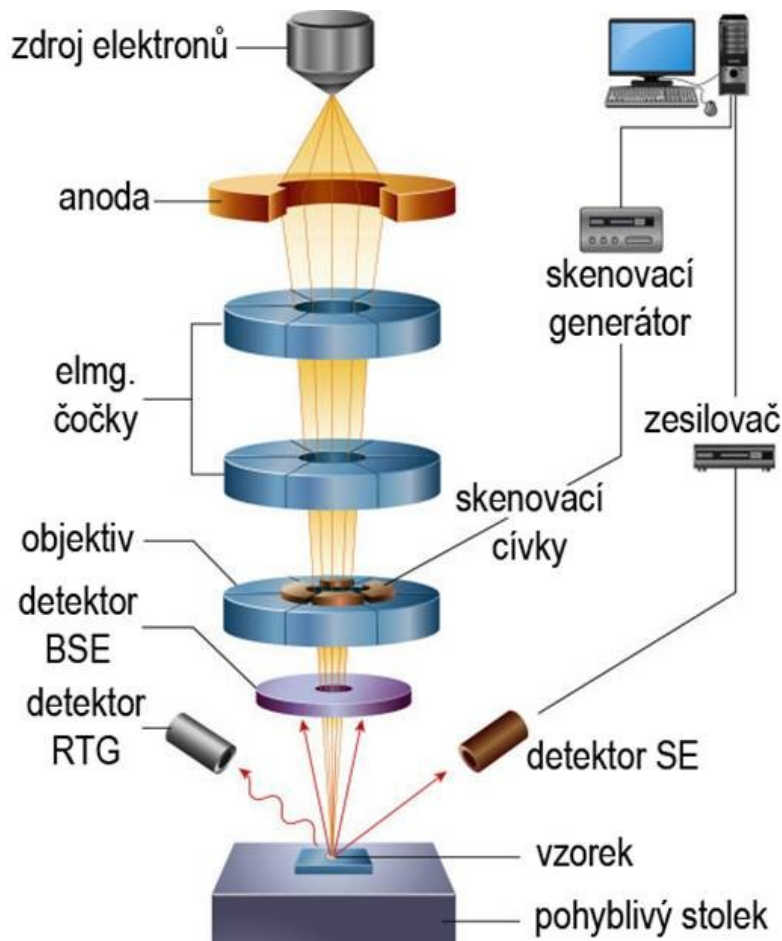
Tabulka 2 Srovnání depozičních technik [40]

	Spin-coating	Dip-coating	Inkoustový tisk
Efektivnost využití prekursoru	~ 95 % odpad	~ 95 % odpad	~ 5 % odpad (čištění)
Plocha vrstvy	~ cm	~ dm	~ m
Citlivost na povrchové defekty	vysoká	vysoká	nízká (defekty jsou přetištěny)
Možnost vzorkování	není	není	vynikající

5 CHARAKTERIZACE VRSTEV

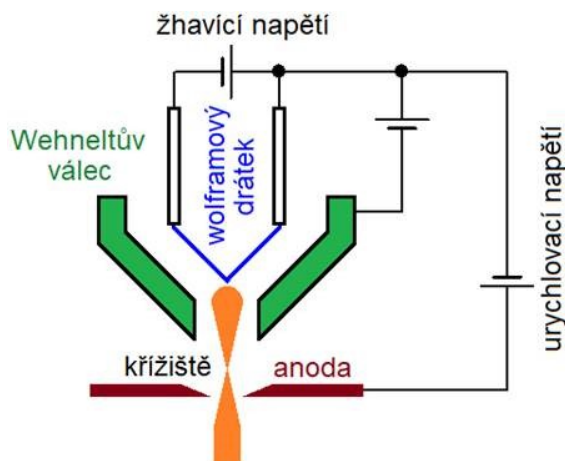
5.1 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Jedná se o metodu, která slouží k ověření vytvořené struktury. Na obrázku 28 je vidět složení jednotlivých částí elektronového mikroskopu.



Obrázek 28 Přehled částí a princip funkce elektronového mikroskopu [41]

Princip je obdobný jako u klasického optického mikroskopu, ale místo fokusace svazku fotonů dochází k fokusaci svazku elektronů, které jsou emitovány z katody. Nejčastějším zdrojem elektronů je wolframové vlákno, které je žhaveno na 2800 K [41]. Schéma wolframové katody je uvedeno na obrázku 29.



Obrázek 29 Schéma wolframového vlákna [42]

Při této teplotě dochází k termoemisi elektronů, které jsou urychlovány rozdílem potenciálů mezi elektrodami a jsou usměrňovány do tubusu mikroskopu. Po dopadu svazku elektronů na zkoumaný materiál dochází vlivem pružných a nepružných srážek ke generaci širokého spektra signálů, ze kterých se nejčastěji detekují sekundární elektrony (SE) a zpětně odražené elektrony (BSE) [43].

5.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Tato metoda slouží k charakterizaci krystalové struktury materiálů. Rychle letící elektrony z katody jsou prudce zabrzděny anodou a přitom předají svou kinetickou energii elektronů ve vnitřním orbitalu atomů anody. Při předání energie dojde k excitaci elektronů ve vnitřních orbitalech a návratem zpět na základní hladinu dojde k emisi fotonu s charakteristickou délkou rentgenového záření. Interferencí tohoto záření s krystalovou mřížkou dochází k difrakci záření, které je rozptýleno do všech směrů. Proto, aby mohlo být rozptýlené záření detekováno, musí dráhový rozdíl na sousedních rovinách splňovat Braggův zákon, který je popsán rovnicí 30. Dosažení maxima je splněno jenom tehdy, když se dráhový rozdíl rovná délce celé vlny nebo jejímu celému násobku [44].

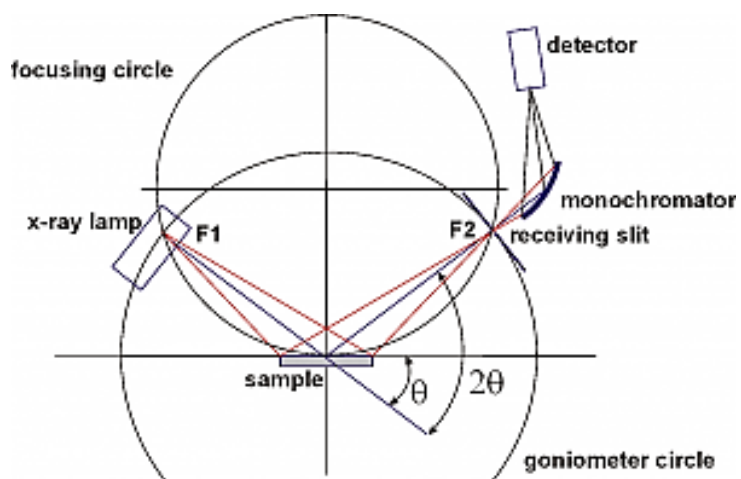
$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (30)$$

Kde: d je dráhový rozdíl

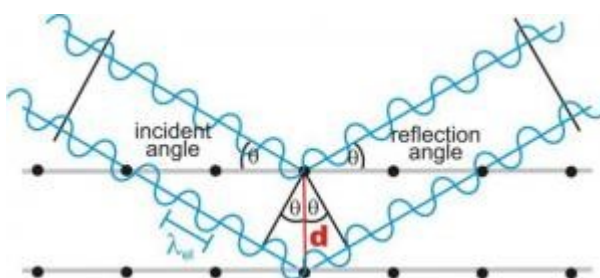
θ je difrakční úhel

n je difrakce x -tého řádu

λ je vlnová délka



Obrázek 30 Princip XRD difraktometru v uspořádání Bragg-Brentano [45]



Obrázek 31 Grafické znázornění Braggova zákona [45]

6 CÍL PRÁCE

Cílem práce je provést testování rozkladu odpadní vody obsahující PVA s využitím některé z pokročilých oxidačních metod. Reálná odpadní voda s PVA byla získána ze společnosti vyrábějící NiCd baterie. PVA zde slouží jako zaslepovací roztok niklový pásků. Tímto způsobem je zabráněno kontaminaci pracovního prostředí těžkými kovy. Cílem práce bylo nalézt nejúčinnější způsob odstranění PVA.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7.1 Použité chemikálie a roztoky

- Oxid titaničitý (anatas, 99,8% čistoty)
- 11% roztok PVA (Poval 3-85, stupeň hydrolyzy 84,2 – 86,2 mol%) s obsahem KNO₃ o koncentraci 2 g/l – Využívá se jako zaslepovací roztok při výrobě NiCd akumulátorů nánosem na niklové pásy kvůli znemožnění úniku Ni do ovzduší
- Destilovaná voda
- Ethanol

7.2 Přístrojové vybavení

Analyzátor celkového organického uhlíku TOC – L Shimadzu (Japonsko)

Ruční fokusovaná UV lampa C 10 A-HE

Průtočná cela – zhotovená dle normy ISO 10676 (Advanced ceramics, advanced technical ceramics – Test method for water purification performance of semiconducting photocatalytic materials by measurement of forming ability of active oxygen) o objemu 1,2 l.

Ossila UV Ozone cleaner

Rastrovací elektronový mikroskop s autoemisní katodou Nova NanoSEM 450

Stolní rentgenový difraktometr Rigaku MiniFlex 600

7.3 Laboratorní pomůcky

Analytická váha KERN ABJ 220 – 4NM/ABS – N (Německo)

Vakuová sušárna Memmer UFP 800 (Německo)

Elektromagnetické míchadlo

Mikropipeta

Petriho misky

8 PRACOVNÍ POSTUPY

8.1 Charakterizace vrstvy oxidu titaničitého

8.1.1 Příprava substrátu

Jako substrát pro charakterizaci vrstvy oxidu titaničitého bylo použito sodnovápenaté sklo o rozměrech 50 x 50 x 3 mm, které bylo nejprve umyto pomocí etanolu, vysušeno a jeho povrch byl upraven v ozonizátoru po dobu 20 min z důvodu odstranění nečistot, které by mohly bránit adhezi mezi suspenzí TiO_2 a substrátem.

8.1.2 Příprava suspenze TiO_2

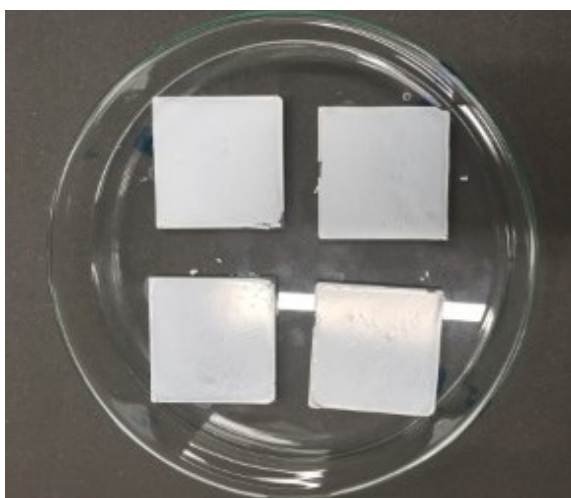
Na analytických vahách bylo odváženo 0,5089 g TiO_2 ve formě anatasu. Toto množství bylo následně přidáno do 20 ml destilované vody a pomocí elektromagnetické míchačky bylo 15 min při 350 ot./min. intenzivně mícháno.

8.1.3 Nános suspenze na substrát

Připravená suspenze byla aplikována na substrát pomocí mikropipety. Celkem byly na substrát nanесeny 4 ml suspenze TiO_2 .

8.1.4 Fixace vrstvy

Přebytečná voda ze suspenze byla odpařena v sušárně po dobu 2 h a teplotě 100 °C. Poté byl vzorek sintrován v peci při teplotě 500 °C a čase 30 min.

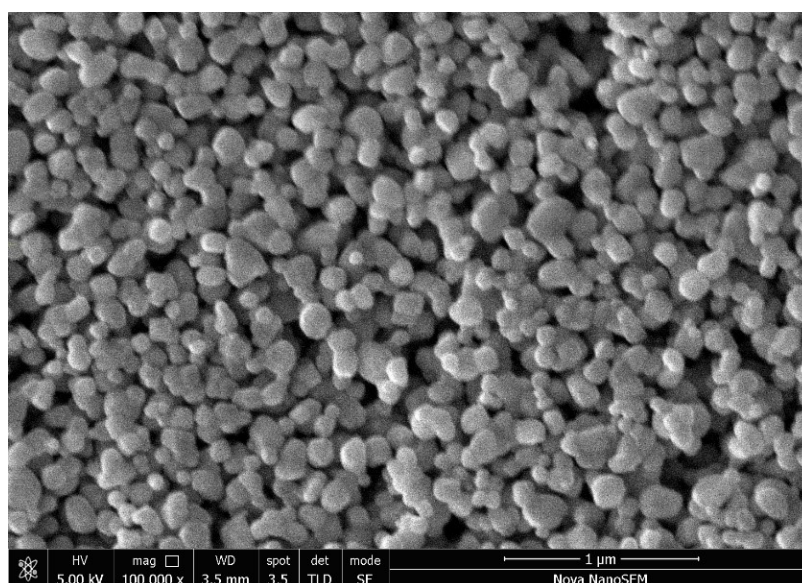


Obrázek 32 Vzorky po dokončení sintrování.

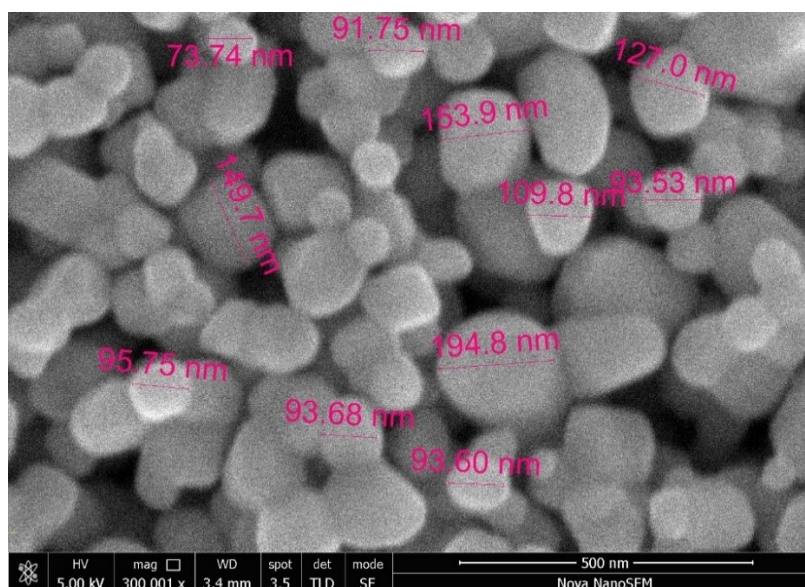
8.1.5 Charakterizace vrstvy TiO₂

Pro charakterizaci byla nejdříve zvolna metoda rentgenové difrakční analýza pomocí rentgenové difraktometru Rigaku Miniflex 600. Touto analýzou byla prokázána přítomnost anatasové modifikace. Záznam z analýzy je přiložen v příloze P I této práce.

Po ověření přítomnosti anatasové modifikace byla provedena rastrovací elektronová mikroskopie, ze které je patrná struktura připravené vrstvy. Z pořízených snímků je (obr. 33 a 34) patrná homogenní struktura, která je použitelná pro fotokatalytickou reakci. Velikost takto připravených částic, se pohybovala zhruba od 90 do 200 nm.



Obrázek 33 Struktura TiO₂ při 100 000x zvětšení v módu SE.



Obrázek 34 Struktura TiO₂ při 300 001x zvětšení v módu SE.

8.2 Degradace PVA pomocí UV záření

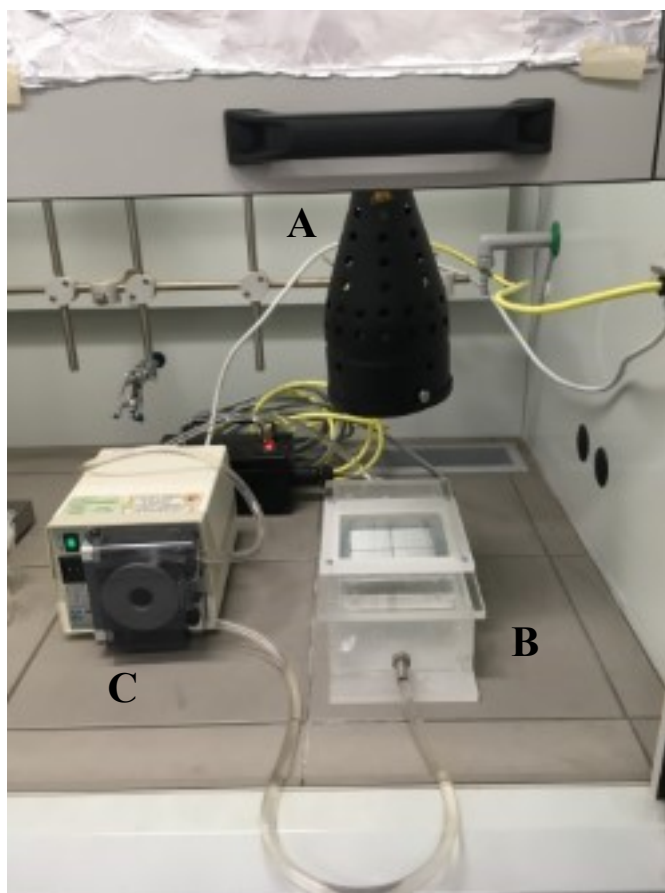
Experiment byl proveden s ohledem na zjištění možnosti rozkladu PVA pomocí UV záření bez použití TiO_2 jako fotokatalyzátoru.

8.2.1 Příprava vzorku PVA

Pro degradaci PVA pomocí UV záření byl připraven vzorek PVA o objemu 1,2 l a koncentraci 500 mg/l, vzniklý rozpuštěním příslušného množství 11% zaslepovacího roztoku PVA v teplé vodě. Rozpuštění probíhalo za intenzivního míchání, které napomáhalo rychlejšímu rozpouštění a zabraňovalo pění PVA.

8.2.2 Průběh experimentu

Před začátkem experimentu byla sestavena aparatura, která je popsána na obrázku 35, sloužící k degradaci PVA. Tato aparatura se skládá z fokusované UV lampy C 10 A-HE (A) ve vzdálenosti 15 cm od průtočné cely (B), která byla napojena na čerpadlo (C).



Obrázek 35 Aparatura pro degradaci PVA.

Před začátkem experimentu bylo nutné provést zahřátí UV lampy po dobu 15 min. Toto je nutné pro dosažení rovnoměrného výkonu lampy. Po uplynutí doby nutné k zahřátí byl připravený vodný roztok PVA nalit do průtočné cely. Tímto krokem byl spuštěn experiment. Jednotlivé vzorky byly ve stanovených časových intervalech (0, 60, 120, 300 a 480 min) odebírány z průtočné cely, do připravených uzavíratelných lahvíček, pro následující stanovení celkového organicky vázaného uhlíku.

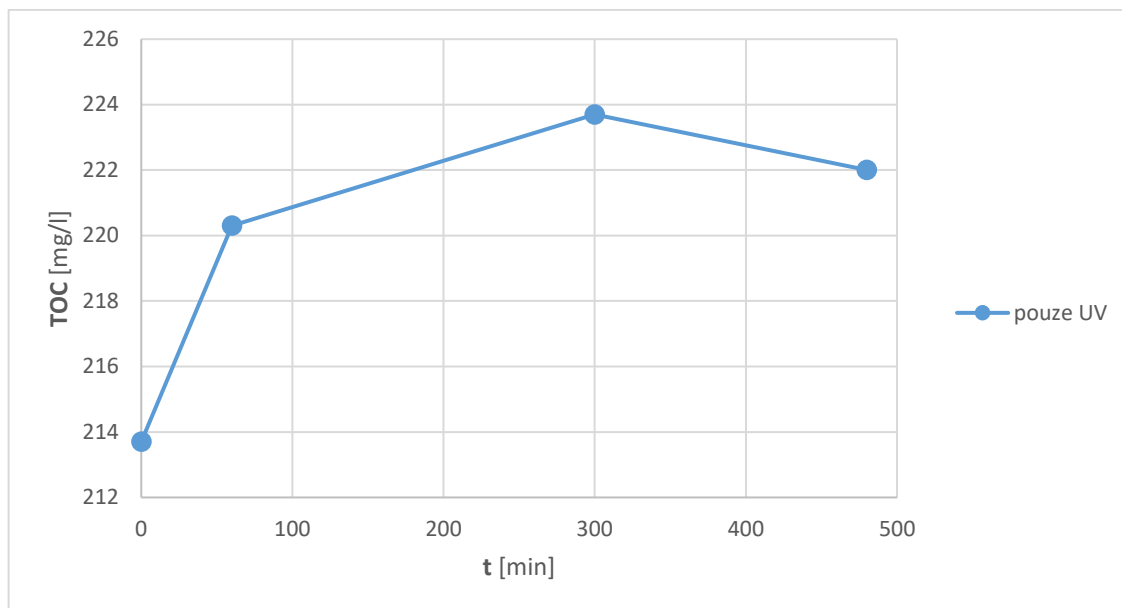
8.2.3 Vyhodnocení experimentu pomocí stanovení TOC

Stupeň degradace PVA během fotokatalytické reakce byl monitorován jako úbytek odstranění organického uhlíku z roztoku. Stanovení bylo prováděno na analyzátoru celkového organického uhlíku TOC – L Shimadzu (Japonsko).

Celkový organicky vázaný uhlík (TOC) se stanovuje jako rozdíl celkového uhlíku (TC) a celkového anorganického uhlíku (TIC). Stanovení je založeno na oxidaci veškerého uhlíku přítomného ve vzorku při teplotě 680 °C ve spalovací komoře s platinovým katalyzátorem proudu kyslíku. Vzniklý oxid uhličitý je veden do detektoru v infračervené oblasti. Adsorpcí vznikající signál příslušné vlnové délky je zapsán ve formě píku. Jeho výšky je přímo úměrná koncentraci TC ve vzorku. Při stanovení TIC je vzorek nastříknut v proudu kyslíku do nádoby s kyselinou fosforečnou, kde dochází vytěsnění oxidu uhličitého [48]. Byla sestavena tabulka, ve které jsou dle jednotlivých odběrových časů seřazeny naměřené hodnoty. Do grafické interpretace naměřených dat nebyla zahrnuta hodnota TOC pro $t = 120$ min. Příčina je špatná manipulace při odběru vzorku.

Tabulka 3 Naměřené hodnoty TOC bez použití TiO_2

t [min]	0	60	120	300	480
TOC [mg/l]	213,7	220,3	1690,0	223,7	222,0



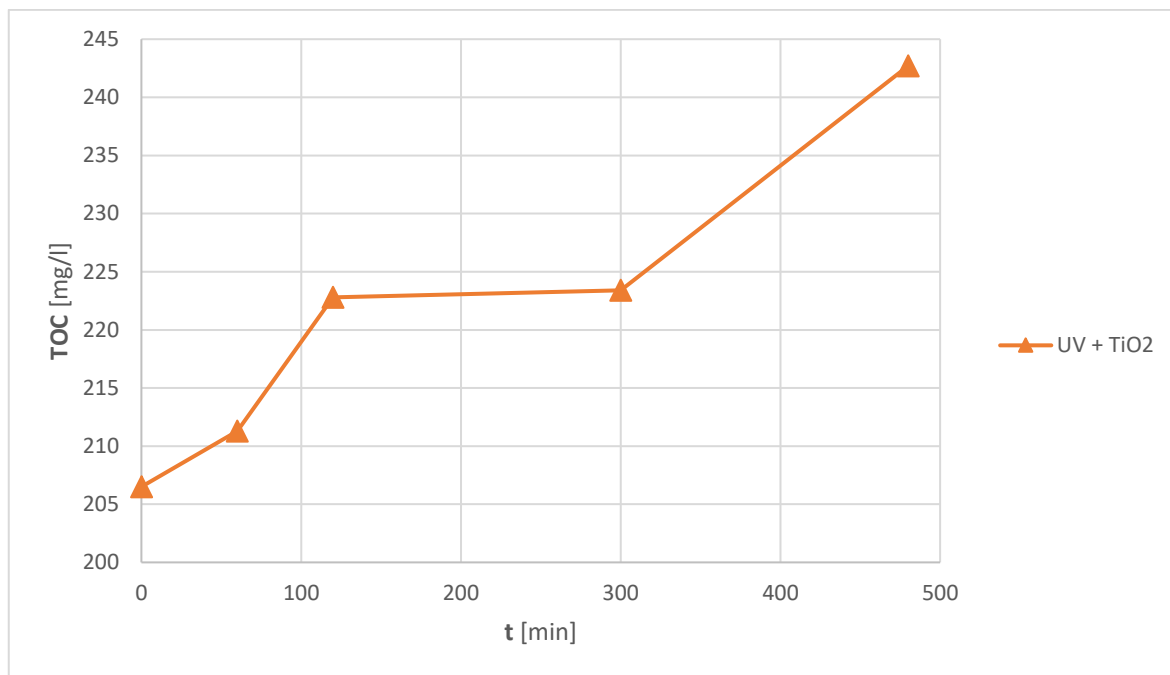
Obrázek 36 Závislost koncentrace TOC v čase pro experiment bez použití TiO_2

8.3 Degradace PVA fotokatalytickou reakcí

Pro experiment byl připraven roztok PVA o stejné koncentraci (500 mg/l) a objemu jako při degradaci PVA bez použití fotokatalyzátoru. Provedení experimentu splňovalo stejné parametry jako při degradaci bez fotokatalyzátoru. Naměřené hodnoty jsou seřazeny v tabulce 4 a graficky interpretovány na obrázku 37.

Tabulka 4 Naměřené hodnoty TOC pro degradaci PVA s použitím TiO_2

t [min]	0	60	120	300	480
TOC [mg/l]	206,5	211,3	222,8	223,4	242,7



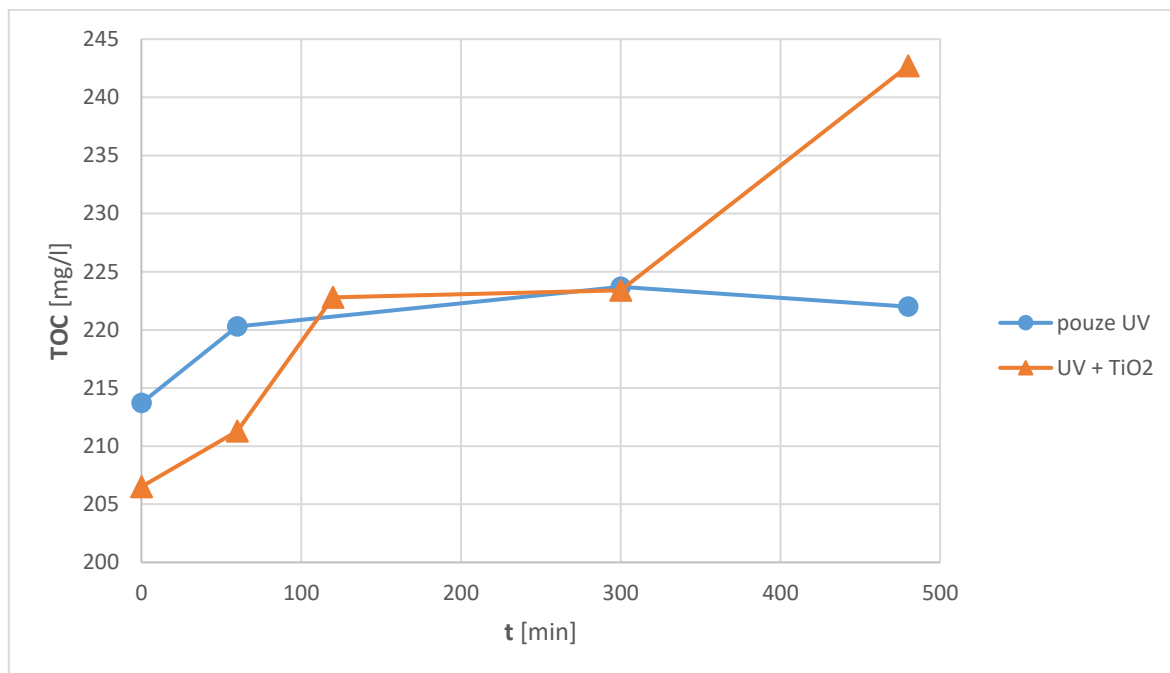
Obrázek 37 Závislost koncentrace TOC v čase s využitím fotokatalytické reakce

9 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem experimentu bylo provést degradaci reálného vzorku PVA pomocí některé metody z pokročilých oxidačních procesů. Pro tento účel byla zvolena fotokatalytická reakce s TiO_2 , jako v současné době nejstudovanější AOP. Protože použití prášku TiO_2 je, v průmyslovém měřítku, nevýhodné z důvodu nutnosti odstranit použitý fotokatalyzátor z reakční směsi, byl TiO_2 imobilizován na substrát. Pro zjištění vlivu samotného UV záření na degradaci PVA, byl jeden z experimentů proveden bez přítomnosti TiO_2 . Samotné UV záření má téměř zanedbatelný vliv na degradaci PVA, ale zajímavým zjištěním byl fakt, že při použití fotokatalytické reakce hodnoty TOC vykazovaly vzestupný trend místo očekávaného klesajícího trendu hodnot. Srovnání obou experimentů je na obrázku 38. Tento jev je pravděpodobně způsoben kontaminací z předchozího experimentu, kdy byl proveden experiment s roztokem o koncentraci 5 g/l. Nedostatečným oplachem aparatury a dalších součástí mohlo dojít k zakoncentrování vodného roztoku PVA. Polyvinylalkohol se často používá jako zaslepovací roztok, proto snadno ulpí na stěnách nádob. Další možností je zvolená příliš vysoká koncentrace roztoku PVA, kdy se mohl naadsorbovat na kompletní povrch fotokatalyzátoru a tím znemožnit UV záření proniknout k povrchu a aktivovat jej. Tento fakt potvrzuje experiment provedený Hsu a spol., kteří ve své práci popsali jednotlivé faktory, kterými lze fotokatalytickou reakci ovlivnit. Jedním z faktorů je i koncentrace PVA. Z výsledků vyplývá, že při koncentraci PVA 10 mg/l, bylo odstraněno 99 % PVA. Zvýšením koncentrace na 30 mg/l bylo odstraněno pouze 56 % PVA a došlo ke snížení reakční rychlosti [16]. S ohledem na výše zmíněné okolnosti, není fotokatalytická reakce příliš vhodná pro odstranění vysokých koncentrací PVA z odpadních vod.

Pro lepší pochopení by bylo nutné provést další výzkum s nižší koncentrační řadou, která by prokázala koncentrační hranici účinnosti fotokatalytické reakce.

Další pokusy nemohly být provedeny z důvodu uzavření fakulty, jako následek vládního nařízení v době pandemie COVID-19.



Obrázek 38 Závislost koncentrace TOC na čase degradace PVA bez TiO₂ a fotokatalytické degradace PVA

ZÁVĚR

Z dostupných informací, které byly shromážděny během vypracování literární studie zabývající se pokročilými oxidačními procesy použitelnými pro degradaci polyvinylalkoholu v odpadních vodách, lze vyvodit následující závěry. Nelze vybrat jednu konkrétní metodu, která by byla nejučinnější nebo nejvhodnější, ale je nutné brát v potaz širší pohled na situaci při degradaci polyvinylalkoholu v průmyslových odpadních vodách. Koncentrace a možná přítomnost těžkých kovů hrají důležitou roli. Čím větší je koncentrace, tím je hůře odbouratelný. Například při využití fotokatalytické reakce za pomoci TiO_2 dochází k adsorpci na povrchu fotokatalyzátoru, kde adsorbované molekuly PVA pohlcují dopadající UV záření, a tím snižují účinnost reakce. I tento aspekt mohl hrát roli při vlastním experimentu. Přítomnost těžkých kovů snižuje použití Fentonovy nebo foto-Fentonovy reakce, protože mohou vznikat sraženiny s obsahem těžkých kovů. Dalším faktorem při výběru vhodné metody pro degradaci je ekonomické hledisko. Použití pokročilých oxidačních procesů využívajících UV záření ovlivňuje spotřebu elektrické energie. Tato práce se tímto problémem nezabývala, ale je důležité tuto tematiku zmínit. S ekonomickým hlediskem je úzce spjat nákup vstupních chemikálií například při použití ozonu, jako způsobu degradace PVA v odpadních vodách celý proces značně prodražuje z důvodu nutnosti výroby ozonu *in situ*.

Závěrem lze konstatovat, že pokročilé oxidační procesy pro degradaci jsou prozatím použitelné v laboratorním měřítku, ale v průmyslovém měřítku je nutno překonat problémy s efektivností. Nicméně vzhledem ke vzrůstajícímu znečištění průmyslových i městských odpadních vod a vzrůstajícímu počtu vědeckých prací zabývajících se touto tematikou, je pravděpodobné, že již v brzké době budou i výše zmíněné nedostatky odstraněny a některý z moderních oxidačních procesů se stane standardní součástí průmyslových výroben.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KAWAI, Fusako a Xiaoping HU, 2009. Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. **84**(2), 227-237 [cit. 2020-04-23]. DOI: 10.1007/s00253-009-2113-6. ISSN 0175-7598. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00253-009-2113-6>
- [2] *Stabilita kompozitních filmů polyvinylalkoholu s oxidem titaničitým* [online], 2009. Brno [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/12992/final-thesis.pdf?sequence=6&isAllowed=y>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.
- [3] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK, 2000. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles. ISBN 80-859-2072-7.
- [4] *Biodegradace syntetických polymerů bakteriemi rodu Sphingomonas* [online], 2014. Zlín [cit. 2020-01-23]. Dostupné z: <http://digilib.k.utb.cz/handle/10563/29092>. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
- [5] DUCHÁČEK, Vratislav, 2006. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 80-708-0617-6.
- [6] DEMERLIS, C.C a D.R SCHONEKER, 2003. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology* [online]. **41**(3), 319-326 [cit. 2020-04-23]. DOI: 10.1016/S0278-6915(02)00258-2. ISSN 02786915. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278691502002582>
- [7] SUN, Weihua, Lujun CHEN a Jianlong WANG, 2017. Degradation of PVA (polyvinyl alcohol) in wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* [online]. **20**(2) [cit. 2020-01-25]. DOI: 10.1515/jaots-2017-0018. ISSN 1203-8407. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/jaots.2017.20.issue-2/jaots-2017-0018/jaots-2017-0018.xml>
- [8] HSU, Ling-Jung, Li-Ting LEE a Chia-Chang LIN, 2011. Adsorption and photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using P-25 TiO₂. *Chemical Engineering Journal* [online]. **173**(3), 698-705 [cit. 2020-01-25]. DOI:

- 10.1016/j.cej.2011.07.068. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711009120>
- [9] LEI, Lecheng et al., 1998. Oxidative degradation of poly vinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. **116**(2), 159-166 [cit. 2020-04-23]. DOI: 10.1016/S1010-6030(98)00293-7. ISSN 10106030. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603098002937>
- [10] MIKLOS, David B. et al., 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research* [online]. **139**, 118-131 [cit. 2020-04-24]. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.042. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135418302380>
- [11] BENEŠ, Jiří, 2008. Pokročilé oxidační procesy – AOP. In: *Pitná voda 2008*. Č. Budějovice: W&ET Team, s. 135-140. ISBN 978-80-254-2034-8.
- [12] DUŠEK, Libor, 2010. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické Listy* [online]. **104**(9), 846-854 [cit. 2020-04-24]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf
- [13] GAUTAM, Pratibha, Sunil KUMAR a Snehal LOKHANDWALA, 2019. Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. *Journal of Cleaner Production* [online]. **237** [cit. 2019-10-12]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.117639. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652619324898>
- [14] DENG, Yang a Renzun ZHAO, 2015. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports* [online]. **1**(3), 167-176 [cit. 2020-04-24]. DOI: 10.1007/s40726-015-0015-z. ISSN 2198-6592. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40726-015-0015-z>
- [15] GIROTO, J.A. et al., 2006. Study on the photo-Fenton degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [online]. **45**(7), 523-532 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.cep.2005.12.001. ISSN 02552701. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270105002357>

- [16] HSU, Ling-Jung, Li-Ting LEE a Chia-Chang LIN, 2011. Adsorption and photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using P-25 TiO₂. *Chemical Engineering Journal* [online]. **173**(3), 698-705 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.cej.2011.07.068. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711009120>
- [17] ANDREOZZI, Roberto et al., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* [online]. **53**(1), 51-59 [cit. 2019-10-24]. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00102-9. ISSN 09205861. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001029>
- [18] HAMAD, Dina, Mehrab MEHRVAR a Ramdhane DHIB, 2014. Experimental study of polyvinyl alcohol degradation in aqueous solution by UV/H₂O₂ process. *Polymer Degradation and Stability* [online]. **103**, 75-82 [cit. 2020-05-15]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.018. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391014000792>
- [19] PEKAŘ, Miloslav, 2003. *Fyzikální chemie a fotochemie: [praktikum]*. Vyd.1. Brno: Vysoké učení technické. ISBN 80-214-2470-2.
- [20] Breviář fyzikální chemie, *Ústav fyzikální chemie* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko technologická [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf>
- [21] RAUF, M.A., M.A. MEETANI a S. HISAINDEE, 2011. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination* [online]. **276**(1-3), 13-27 [cit. 2020-05-18]. DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.071. ISSN 00119164. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001191641100289X>
- [22] JANOTA, Pavel, Marie DVOŘÁČKOVÁ a Ivo KUŘITKA, 2014. Metoda pro testování fotokatalytické aktivity materiálů. *Chemické Listy* [online]. **108**(S1), s10-s15 [cit. 2020-05-18]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/3274/3238>
- [23] TSANG, Chi Him A. et al., 2019. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast. *Environment International* [online]. **125**, 200-228 [cit. 2020-05-18]. DOI:

- 10.1016/j.envint.2019.01.015. ISSN 01604120. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412018329878>
- [24] DONG, Haoran et al., 2015. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research* [online]. **79**, 128-146 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.watres.2015.04.038. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135415002754>
- [25] BAJOROWICZ, Beata et al., 2018. Application of metal oxide-based photocatalysis. *Metal Oxide-Based Photocatalysis* [online]. Elsevier, 211-340 [cit. 2020-05-18]. DOI: 10.1016/B978-0-12-811634-0.00004-4. ISBN 9780128116340. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128116340000044>
- [26] FUJISHIMA, Akira, Kazuhito HASHIMOTO a Toshiya WATANABE, 2002. *TiO₂ Fotokatalýza: základy a aplikace*. Praha: Silikátový svaz. ISBN 80-903-1133-4.
- [27] *Nano trust dossiers* [online], 2012. (no.33en) [cit. 2020-04-30]. ISSN 1998-7293. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/283574357_Nano-Titanium_dioxide_Part_I_Basics_Production_Applications
- [28] REYES-CORONADO, D et al., 2008. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology* [online]. **19**(14) [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1088/0957-4484/19/14/145605. ISSN 0957-4484. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/230980416_Phase-Pure_TiO2_Nanoparticles_Anatase_Brookite_and_Rutile
- [29] HOLM, Annika et al., 2019. Impact of rutile and anatase phase on the photocatalytic decomposition of lactic acid. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. **253**, 96-104 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.04.042. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337319303649>
- [30] JANOTA, Pavel, 2014. *Studium fotokatalytické aktivity kompozitních materiálů na bázi oxidu titaničitého a oxidu zinečnatého* [online]. Zlín [cit. 2020-04-30]. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/29051/janota_2014_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová

práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Marie Dvoráčková.

- [31] DI PAOLA, Agatino, Marianna BELLARDITA a Leonardo PALMISANO, 2013. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts* [online]. **3**(1), 36-73 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.3390/catal3010036. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4344/3/1/36>
- [32] LI, Xin et al., 2020. Material flow analysis of titanium dioxide and sustainable policy suggestion in China. *Resources Policy* [online]. **67** [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.resourpol.2020.101685. ISSN 03014207. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301420719309626>
- [33] HAIDER, Adawiyah J., Zainab N. JAMEEL a Imad H.M. AL-HUSSAINI, 2019. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia* [online]. **157**, 17-29 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.egypro.2018.11.159. ISSN 18766102. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610218311287>
- [34] MESSEMECHE, Radhia et al., 2020. Elaboration and characterization of nanocrystalline layers of transparent titanium dioxide (Anatase-TiO₂) deposited by a sol-gel (spin coating) process. *Surfaces and Interfaces* [online]. **19** [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100482. ISSN 24680230. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468023019306340>
- [35] YOON, Ki Hyun et al., 2006. Photocatalytic behavior of TiO₂ thin films prepared by sol-gel process. *Materials Chemistry and Physics* [online]. **95**(1), 79-83 [cit. 2020-04-30]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.06.001. ISSN 02540584. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058405003573>
- [36] MACÁK, Jan et al., 2007. Korozní vlastnosti fyzikálně nanášených tenkých vrstev. *Chemické Listy* [online]. **101**(9), 713-721 [cit. 2020-05-01]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/1745/1745>
- [37] SCHMIDT, H. a M. MENNIG, ©2000-2020. Wet Coating Technologies for Glass. *The Sol-Gel Gateway* [online]. [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <http://sol-gel.com/articles/Nov00/coating.htm>

- [38] *Fotokatalytická aktivita vícevrstevných tištěných struktur TiO₂* [online], 2011. Brno [cit. 2020-05-03]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/2491/final-thesis.pdf?sequence=6&isAllowed=y>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Petr Dzik
- [39] Solution processed titania coatings fabricated by inkjet material deposition, 2011. *Chemické Listy*. Praha: Česká společnost chemická, **105**(10), s891. ISSN 0009-2770.
- [40] DZIK, Petr, Michal VESELÝ a Jana CHOMOUCÁ, 2010. Thin Layers of Photocatalytic TiO₂ Prepared by Inkjet Printing of a Sol-gel Precursor. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* [online]. **13**(2), 1-12 [cit. 2020-05-18]. DOI: 10.1515/jaots-2010-0205. ISSN 2371-1175. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/233611326>
- [41] REICHL, Jaroslav a Martin Všeticka, ©2006-2020. Skenovací elektronový mikroskop. *Encyklopedie fyziky* [online]. Praha [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>
- [42] REICHL, Jaroslav a Martin Všeticka, ©2006-2020. Zdroj elektronů. *Encyklopedie fyziky* [online]. Praha [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1676-zdroj-elektronu>
- [43] MASAŘ, Milan, 2013. *Příprava ZnO sub-mikro a nanostruktur* [online]. Zlín [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/25211/masa%c5%99_2013_bp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí práce Michal Machovský.
- [44] MASAŘ, Milan, 2015. *Příprava a studium fotokatalytické aktivity vybraných materiálů na bázi polovodičů* [online]. Zlín [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/31078/masa%c5%99_2015_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí práce Michal Machovský.
- [45] XRD Principle, c2020. *West Campus Materials Characterization Core* [online]. West Haven (CT): Yale University [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <https://ywcmat-sci.yale.edu/principle-0>

- [46] Rastrovací elektronový mikroskop s autoemisní katodou, ©2017. *Tomas Bata University in Zlín: Centre of polymer systems* [online]. Zlín: Centre of polymer systems [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <http://cps.utb.cz/cs/veda-a-vyzkum/pristrojove-vybaveni/zobrazovaci-techniky/145-rastrovaci-elektronovy-mikroskop-s-auto-emisni-katodou>
- [47] Stolní rentgenový difraktometr mini Flex 600, ©2017. *Tomas Bata University in Zlín: Centre of polymer systems* [online]. Zlín: Centre of polymer systems [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <http://cps.utb.cz/cs/veda-a-vyzkum/pristrojove-vybaveni/spektroskopie/160-stolni-rentgenovy-difraktometr-mini-flex-600>
- [48] Celkový organický uhlík a chemická spotřeba kyslíku. *Integrovaný registr znečištění* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí České republiky [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/node/125>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVA	Polyvinylalkohol
DOC	Disolved organic carbon (rozpuštěný organický uhlík)
AOP	Advanced oxidation processes (pokročilé oxidační metody)
eAOP	Electrochemical advanced oxidation processes (elektrochemické pokročilé oxidační procesy)
cAOP	Catalytic advanced oxidation processes (katalytické pokročilé oxidační procesy)
pAOP	Physical advanced oxidation processes (fyzikální pokročilé oxidační procesy)
BDD	Boron doped diamond (Bórem dopovaný diamant)
PDS	Peroxydisulfate (peroxydisulfát)
UV	Ultraviolet
ČOV	Čistička odpadních vod
TOC	Total organic carbon (celková koncentrace organicky vázaného uhlíku)
TC	Total carbon (celková koncentrace organicky a anorganicky vázaného uhlíku)
TIC	Total inorganic carbon (celková koncentrace anorganicky vázaného uhlíku)
VA	Vynilalkoholová jednotka
vb	Valence band (valenční pás)
cb	Conductive band (vodivostní pás)
E_{bg}	Band gap energy (šířka zakázaného pásu)
eV	Elektronvolt (jednotka energie, nepatří do soustavy SI)
SVE	Standartní vodíková elektroda
SEM	Scanning electron microscope (skenovací elektronová mikroskopie)
SE	Secondary electrons (sekundární elektrony)
BSE	Back scattered electrons (zpětně odražené elektrony)
NiCd	Niklo-kadmiové (baterie)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Přehled vlastností polyvinylalkoholu [2].....	11
Obrázek 2 Příprava polyvinylalkohoholu z polyvinylacetátu [4].....	12
Obrázek 3 Strukturní vzorec PVA: částečně hydrolyzovaný (A), plně hydrolyzovaný (B) [6].....	12
Obrázek 4 Přehled pokročilých oxidačních procesů a jejich klasifikace [10].....	14
Obrázek 5 Reakční aparatura pro degradaci PVA pomocí foto-Fentonovy reakce [15].....	16
Obrázek 6 Časová závislost koncentrace DOC na čase pro počáteční koncentraci PVA: (A) 450 mgC/l; (B) 900mgC/l; (C) 1400 mgC/l. (◆) Fe ²⁺ /VA: (-1), F _{H2O2} (-1); (■) Fe ²⁺ /VA: (+1), F _{H2O2} (+1); (▲)Fe ²⁺ /VA: (-1), F _{H2O2} (+1); (○) Fe ²⁺ /VA: (+1), F _{H2O2} (-1); (△) střední hodnota Fe ²⁺ /VA: (0,1125), F _{H2O2} (0,625) [15]....	17
Obrázek 7 Časová závislost koncentrace DOC na čase pro počáteční koncentraci PVA: (A) 900 mgC/l; (B) 900mgC/l; (C) 1400 mgC/l. (◆) Fe ²⁺ /VA: (-1), F _{H2O2} (-1); (■) Fe ²⁺ /VA: (+1), F _{H2O2} (+1); (▲)Fe ²⁺ /VA: (-1), F _{H2O2} (+1); (○) Fe ²⁺ /VA: (+1), F _{H2O2} (-1); (△) střední hodnota Fe ²⁺ /VA: (0,1125), F _{H2O2} (0,625) [15]....	18
Obrázek 8 Časová závislost koncentrace DOC na čase pro počáteční koncentraci PVA: (A) 450 mgC/l; (B) 900mgC/l; (C) 1400 mgC/l. (◆) Fe ²⁺ /VA: (-1), F _{H2O2} (-1); (■) Fe ²⁺ /VA: (+1), F _{H2O2} (+1); (▲)Fe ²⁺ /VA: (-1), F _{H2O2} (+1); (○) Fe ²⁺ /VA: (+1), F _{H2O2} (-1); (△) střední hodnota Fe ²⁺ /VA: (0,1125), F _{H2O2} (0,625) [15]....	18
Obrázek 9 Fotokatalytický reaktor pro degradaci PVA [16].....	19
Obrázek 10 Porovnání míry degradace při použití: pouze UV záření, pouze TiO ₂ bez přítomnosti UV záření, UV záření a TiO ₂ [16]	20
Obrázek 11 Vliv pH na: (vlevo) účinnost degradace PVA, (vpravo) kinetika fotokatalytické degradace PVA [16]	20
Obrázek 12 Vliv koncentrace TiO ₂ na: (vlevo) účinnost degradace PVA, (vpravo) kinetika fotokatalytické degradace PVA [16].	21
Obrázek 13 Vliv koncentrace PVA na: (vlevo) účinnost degradace PVA, (vpravo) kinetika fotokatalytické degradace PVA [16]	21
Obrázek 14 Vliv přítomnosti anorganických solí na: (vlevo) účinnost degradace PVA, (vpravo) kinetika fotokatalytické degradace PVA [16]	22
Obrázek 15 Schéma aparatury: 1. zásobník vodného roztoku PVA, 2. odstředivé čerpadlo, 3. průtokoměr, 4. kovový trubkový fotoreaktor, 5. UV-C lampa, 6.	

výměník tepla (chladič), 7. vstup chladicí kapaliny, 8. výstup chladicí kapaliny, 9. dávkování peroxidu vodíku [18]	25
Obrázek 16 Porovnání degradace PVA za využití: pouze UV záření, pouze peroxidu vodíku, použitím UV společně s peroxidem vodíku [18]	25
Obrázek 17 Procentuální míra odstranění TOC při jednorázovém přidavku peroxidu vodíku [18]	26
Obrázek 18 Procentuální míra odstranění TOC při postupném přidavku peroxidu vodíku [18]	27
Obrázek 19 Schematické zobrazení degradace PVA pomocí TiO_2 [16].....	29
Obrázek 20 Energetický diagram vybraných polovodičů [26].....	30
Obrázek 21 Modifikace oxidu titaničitého [27]	31
Obrázek 22 Krystalická struktura primitivní buňky anatasu [30]	31
Obrázek 23 Krystalická struktura primitivní buňky rutilu [30].....	32
Obrázek 24 Krystalografická struktura brookitu [30]	33
Obrázek 25 (a) vakuové napařování; (b) plazmové napařování; (c) vakuové napařování; (d) iontové plátování s termálním zdrojem; (e) iontové plátování s obloukovým zdrojem; (f) depozice podporovaná iontovým svazkem; (g) napařování s rovnovážným magnetronem; (h) napařování s nerovnovážným magnetronem [36]	35
Obrázek 26 Schéma znázorňující přípravu vrstvy oxidu titaničitého pomocí metody dip coating [38].	36
Obrázek 27 Schématické provedení spin coating metody [38].	37
Obrázek 28 Přehled částí a princip funkce elektronového mikroskopu [41]	38
Obrázek 29 Schéma wolframového vlákna [42]	39
Obrázek 30 Princip XRD difraktometru v uspořádání Bragg-Brentano [45].....	40
Obrázek 31 Grafické znázornění Braggova zákona [45]	40
Obrázek 32 Vzorky po dokončení sintrování.	44
Obrázek 33 Struktura TiO_2 při 100 000x zvětšení v módu SE.....	45
Obrázek 34 Struktura TiO_2 při 300 001x zvětšení v módu SE.....	45
Obrázek 35 Aparatura pro degradaci PVA.....	46
Obrázek 36 Závislost koncentrace TOC v čase pro experiment bez použití TiO_2	48
Obrázek 37 Závislost koncentrace TOC v čase s využitím fotokatalytické reakce ..	49

Obrázek 38 Závislost koncentrace TOC na čase degradace PVA bez TiO₂ a fotokatalytické degradace PVA.....51

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Přehled proměnných faktorů použitých v experimentu [15].....	17
Tabulka 2 Srovnání depozičních technik [40].....	37
Tabulka 3 Naměřené hodnoty TOC bez použití TiO ₂	47
Tabulka 4 Naměřené hodnoty TOC pro degradaci PVA s použitím TiO ₂	48

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Záznam difrakčního spektra připravené vrstvy TiO₂

PŘÍLOHA P I: ZÁZNAM DIFRAKČNÍHO SPEKTRA PŘIPRAVENÉ VRSTVY TiO₂

