



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií



Vývoj nanovláknenného filtru vhodného pro základní stanovení mikroplastů a opakovanou dead-end filtraci

Diplomová práce

Studijní program:

Studijní obor:

Autor práce:

Vedoucí práce:

N3901 Aplikované vědy v inženýrství

Aplikované vědy v inženýrství

Bc. Vojtěch Hýbl

Ing. Jaromír Marek, Ph.D.

Katedra chemie





Zadání diplomové práce

Vývoj nanovláknenného filtru vhodného pro základní stanovení mikroplastů a opakovanou dead-end filtraci

Jméno a příjmení: **Bc. Vojtěch Hýbl**
Osobní číslo: M19000178
Studijní program: N3901 Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Aplikované vědy v inženýrství
Zadávací katedra: Katedra chemie
Akademický rok: 2020/2021

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s pojmy mikroplasty a nanoplasty.
2. Seznamte se s fyzikálními i chemickými metodami úpravy vod. Seznamte se s membránovými procesy v úpravě vod i s alternativními metodami (od destilace přes elektrochemické metody po kapalinové extrakce a moderní metody zahrnující membránovou destilaci, kapacitní deionizaci, přímou osmózu a další).
3. Vytvořte v laboratoři modelové vzorky mikrovláken, mikroplastů a nanoplastů. Vytvořte modelovou škálu co se týče materiálů (od polyolefinů přes polyamidy, polystyreny, polytereftaláty po dříve využívané plasty jako bakelit). Použijte k tomu i reálné vzorky odpadní textilní stříže, či vzorky odebrané v terénu (bakelit), a vzorky odebrané z odpadní vody z pračky.
4. Využijte k degradaci fyzikální metody (UV záření, atmosferické či nízkotlaké plazma). Využijte chemické metody (silná oxidovadla a rozpouštědla anorganická i organická).
5. Zanalyzujte vzorky vody po chemickém a/nebo fyzikálním procesu v akreditované laboratoři analýzy vod na CxL.
6. Vyhodnoťte nejlepší metody z hlediska nejkratší doby degradace, zbytkového množství kontaminace a odhadnuté ceny reagentie/procesu (včetně případně neutralizace reagentie před vypuštěním do kanalizace dle příslušné vyhlášky – vyhláška 143/2012 Sb., 274/2012 Sb., 401/2015 Sb., 113/2018 Sb.).
7. Vypracujte základní analytickou metodu pro stanovení mikroplastů a jejich odlišení od jiných částic podobné velikosti.
8. Otestujte filtr pro opakovanou filtraci, promytí a degradaci zachycených mikroplastů.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

dle potřeby dokumentace
40 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

1. Jelínek L. a kol.: Desalinační a separační metody v úpravě vody, VŠCHT Praha 2009, ISBN 978-80-7080-705-7.
2. Palatý Z. a kol.: Membránové procesy, CZEMP 2012, ISBN 978-80-7080-808-5.
3. Vyhláška 143/2012 Sb.
4. Vyhláška 274/2012 Sb.
5. Vyhláška 401/2015 Sb.
6. Vyhláška 113/2018 Sb.
7. Bratovic Amra, Degradation of Micro- and Nano- Plastics by Photocatalytic methods, University of Tuzla 2019, DOI 10.18875/2577-7920.3.304
8. Klein S., Dimzon, I.K., Eubeler J., Knepper T.P., Analysis, Occurrence and Degradation of Microplastics in Aqueous environment; Freshwater Microplastics, Hdb Env Chem 58, 2018. DOI 10.1007/978-3-319-61615-5_3

Vedoucí práce:

Ing. Jaromír Marek, Ph.D.
Katedra chemie

Datum zadání práce:

9. října 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

16. května 2022

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

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

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

5. ledna 2022

Bc. Vojtěch Hýbl

Vývoj nanovlákného filtru vhodného pro základní stanovení mikroplastů a opakovanou dead-end filtraci

Abstrakt

Cílem experimentální práce bylo vyrobit nanovláknový filtr vhodný pro zachyt mikroplastů, stanovení jejich množství, složení a morfologie, a jeho opakované použití k filtraci. Vyrobený filtr byl vhodný pro analýzu na FTIR a byl, díky svému pokovení, velmi odolný proti degradaci při jeho opětovném používání

Klíčová slova: nanovlákná, filtrace, mikroplasty

Development of a nanofibrous filter suitable for analytics of microplastics and repeatable dead-end filtration

Abstract

The aim of the experimental work was to produce a nanofiber filter suitable for capturing microplastics, determining their amount, composition and morphology, and its repeatable use for filtration. The produced filter was suitable for analysis on FTIR and was, thanks to its metallization, resistant to degradation in reuse.

Keywords: nanofibers, filtration, microplastics

Poděkování

Chtěl bych poděkovat Ing. Jaromíru Markovi, Ph.D. za cenné rady, motivaci a pomoc s vypracováním této práce. Dále Ing. Jakubovi Kosinovi za pomoc a spolupráci. V neposlední řadě všem svým kolegům, spolužákům a přátelům za jejich podporu.

Obsah

Úvod	9
1 Teoretická část	11
1.1 Mikroplasty v odpadní vodě	11
1.1.1 Zdroje mikroplastů	12
1.1.2 Vliv a dopady mikroplastů v ekosystému	12
1.1.3 Látky sorbované na povrchu mikroplastů	13
1.2 Filtrace vody	14
1.2.1 Výroba nanovláknenného filtru	17
1.2.2 Technologie Nanospider	18
Jehlové a bezjehlové elektrostatické zvlákňování (elektrospinning)	18
Napětí v elektrospinningu	19
Zvlákňovací a kolektorové elektrody	19
Polymery vhodné pro zvlákňování	20
Podkladové materiály	22
1.2.3 Konfokální mikroskop	22
1.2.4 Elektronový mikroskop	23
2 Experimentální část	24
2.1 Cíl práce	24
2.2 Použité materiály a metody	25
2.2.1 Testovaná modelová mikrovláknna a použité nanovláknenné filtry	25
2.2.2 Testovací aparatura	26
2.2.3 Postup měření	26
2.2.4 Naprašovačka	27
2.2.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	28
2.2.6 Technologie CaviPlasma	28
2.3 Metody analýzy mikrovláken obsažených ve vodě	29

2.3.1	Kvalitativní analýza	29
2.3.2	Kvantitativní analýza	29
3	Diskuze a výsledky	30
3.1	Chemická degradace mikrovláken	30
3.1.1	Anorganická oxidovadla	30
3.1.2	Slabé organické kyseliny	32
3.1.3	Organická rozpouštědla	33
3.2	Fyzikální degradace mikrovláken	34
3.3	Pokovený nanovláknový filtr	34
	Testy opotřebení pokoveného filtru	38
	Kvalitativní analýza vláken zachycených na pokoveném filtru .	40
4	Závěr	42

Seznam zkratek

DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
PA6	Polyamid 6
PA6.6	Polyamid 6.6
PEO	Polyethylenoxid
PP	Polypropylen
PPCP	pharmaceuticals and personal care products
PU	Polyurethan
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RS	Ramanova spektroskopie
SEM	Elektronový mikroskop
SB	Spunbond
TBBPA	tetrabromobisfenol A

Úvod

Všudypřítomné mikroplasty dnes představují, především kvůli své pomalé degradaci v organickém prostředí, čím dál větší problém. Množství mikroplastů v životním prostředí se navíc bude, vzhledem k nadprodukci plastových výrobků a vzniklých odpadů, dále zvyšovat.

Tato práce se zabývá problematikou mikroplastů (mikrovláken a mikročástic) suspendovaných v odpadní, užitkové i pitné vodě. Zhodnocuje množství, velikost a původ částic, které se ve vodě vyskytují, dále zhodnocuje nebezpečí a rizika spojená s jejich konzumací, a to jak přímo vypitím, tak i jejich průnikem do potravního řetězce skrze ryby a živočichy, kteří v kontaminované vodě žijí. Dále uvádí problémy spojené s toxicitou mikroplastů, a to jak kvůli jejich rozpadu na nanoplasty, které mohou pronikat do buněk živých organismů, tak i kvůli jejich schopnosti dopravovat do těl živých organismů látky, které jsou v mikroplastech sorbované.

Teoretická část pojednává o problematice filtrace, a to především o jejím rozdělení z pohledu velikostí filtrovaných částic jejich energetické náročnosti. Dále pak o různých typech filtrů a jejich použití pro filtraci v režimu dead-end. Dále teoretická část uvádí způsoby výroby nanovláknenných filtrů pomocí elektrostatického zvlákňování a to především na přístroji Nanospider. Nakonec jsou zde uvedeny materiály a metody vhodné pro výrobu nanovláknenného filtru.

Experimentální část pak pojednává o metodách filtrace mikroplastů z vody pomocí nanovláknenného filtru a to zejména v režimu dead-end, o metodách a postupech degradace, rozkladu a recyklace zachyceného mikrovláknenného odpadu a to jak chemickou tak i fyzikální cestou.

Cílem této práce byla výroba filtru pro opakovanou filtraci a také filtru, který by byl vhodný pro základní stanovení mikroplastů na něm zachycených. Obojího se podařilo dosáhnout pokovením filtru pomocí průmyslové naprašovačky.

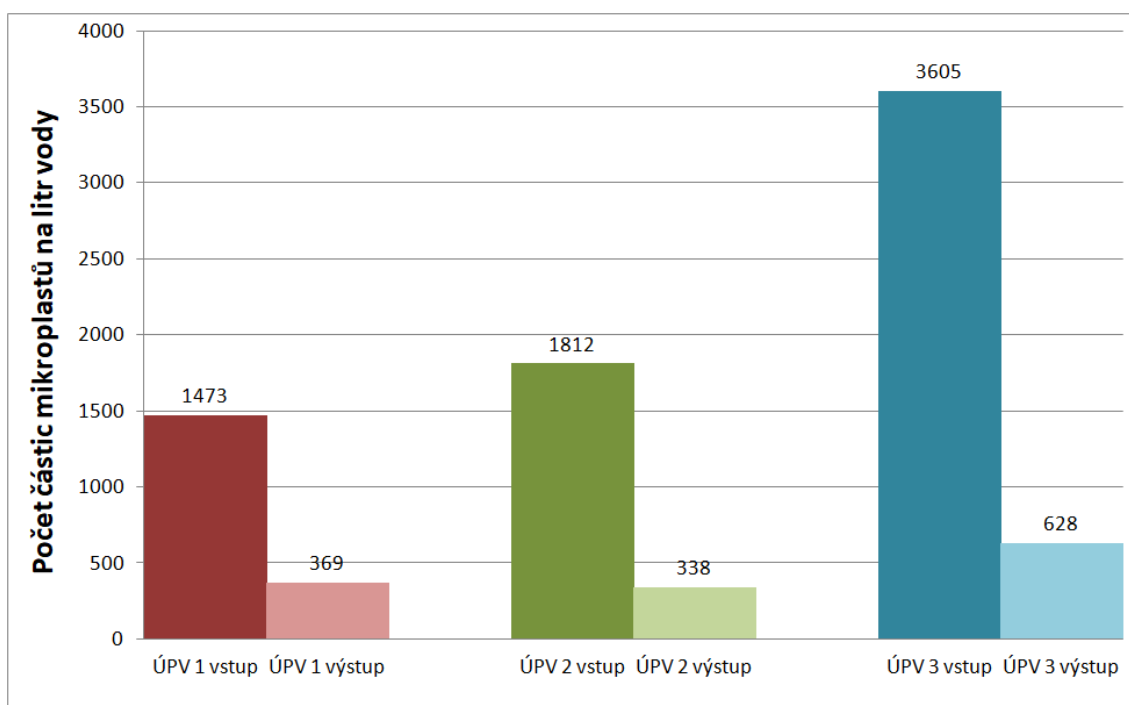
Nanovláknenný filtr naprášený vrstvou mědi o tloušťce 197 nm vykazoval vysokou odolnost vůči degradaci vlivem promytí filtru obrácením směru toku média, kdy se z filtru velmi snadno uvolnila mikrovlákna na něm zachycená jeho dřívějším používáním.

Díky pokovení navíc bylo možné filtr bez dalších úprav použít jako podklad pro kvalitativní analýzu zachycených mikrovláken pomocí FTIR (Fourier transformation Infrared Spectroscopy). Pokovení dokáže odstínit spektrum samotného filtru, které by jinak překrylo spektrum mikroplastů.

1 Teoretická část

1.1 Mikroplasty v odpadní vodě

Ve vodě (a to nejen v odpadní) se v dnešní době vyskytují mikroplasty a nanoplasty. Ostatně, tomuto faktu naznačuje i výzkum prof. Pivokonského, který provedl rozsáhlou studii na třech, na sobě nezávislých, úpravnách pitné vody v ČR. Z jeho studie vyplývá, že mikroplasty a mikrovlákna se v pitné vodě vyskytují a to nezávisle na jejím původu nebo způsobu úpravy.



Graf 1.1: Graf obsahu mikroplastů na vstupech a výstupech tří českých úpraven pitných vod dle výzkumu prof. Pivokonského [1]

1.1.1 Zdroje mikroplastů

Obecně se zdroje mikroplastů dělí na primární a sekundární. Primární mikroplasty jsou v ekosystému poměrně málo zastoupené. Jedná se o mikroplasty, které již jako mikroplasty byly vyrobeny, např. jako součást barev, laků nebo kosmetiky, ze kterých se omývají a tím se dostávají do vody.

Podstatně větší skupinu však tvoří mikroplasty sekundární, které vznikají z větších kusů plastu. [2] Takovýto vznik je většinou způsoben omýváním (deštěm nebo z odpadu v řekách, mořích), společně s působením UV záření ze slunce, abrazí nebo odlamováním kusů vláken, díky kterým se z větších kusů, většinou odpadů, uvolňují mikroplasty. Největší část mikroplastů tvoří úlomky vláken ze syntetických textilií, na druhém místě jsou pak otěry z pneumatik. [3]

1.1.2 Vliv a dopady mikroplastů v ekosystému

Mikroplasty dnes již nekontaminují jen vodu, ale i půdu a vzduch, odkud se, dle článku [4], dostávají i do rostlin a tím i do celého potravního řetězce. Mikroplasty (a plasty obecně) se velmi často vyznačují svou nereaktivností, která může být na jednu stranu dobrá, ale na druhou i velmi špatná vlastnost. Za výhodu se dá považovat to, že svou nízkou reaktivitou nepoškozují organismy chemickými reakcemi s buňkami. Na druhou stranu je pro živé organismy velmi těžké je nějakým způsobem odbourat nebo zdegradovat, takže se často v tělech organismů kumulují. Potravním řetězcem se pak dostávají z rostlin do býložravců a dále do masožravců.

Další články [5] [6] pojednávají o vlivu kontaminace vody mikroplasty na množství mikroplastů v těle ryb. Při experimentu s rybami vloženými do silně kontaminovaného prostředí (částice LDPE o velikostech 50 - 500 μm a o koncentraci 2 g/l vody) bylo zjištěno, že po pouhých 4 dnech se může v trávicím traktu ryb nahromadit až 0,0025 g mikroplastů. V žábkách jich pak bylo nalezeno až 0,05 g. V řekách, protékajících obydlenými oblastmi, do kterých se pak (často v zemích třetího světa) vypouštějí odpadní vody (nejproblémovější je z hlediska koncentrace mikroplastů odpad z pračky) bývá koncentrace mikroplastů mnohem vyšší, než u přírodních řek. Dle výzkumu se u ryb, žijících v takto znečištěných řekách, může množství mikroplastů v trávicím traktu a žábkách vyšplhat na 9 - 51 částic na jednu rybu.

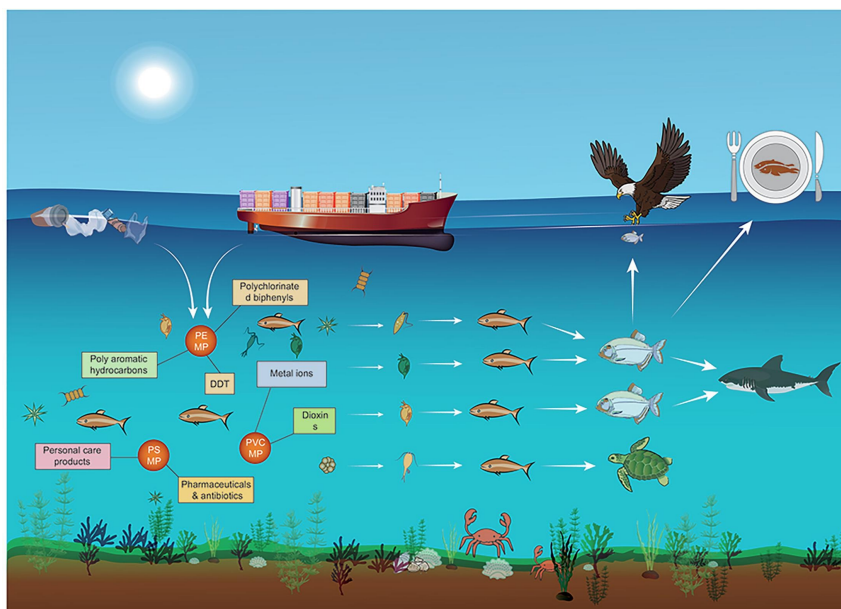
1.1.3 Látky sorbované na povrchu mikroplastů

Kromě toho, že mikroplasty mohou při požití být samy o sobě škodlivé, existují i látky, které jsou zdraví více škodlivé a bývají na mikroplastech často sorbované.

Jedna ze studií [7] se např. zabývá tetrabromobisfenolem A (TBBPA), který bývá často sorbován na i v mikroplastech, protože se používá jako zpomalovač hoření. Na vzorcích PS, PE, PP a PVC byla testována doba, za jakou se TBBPA desorbuje. Bylo zde zjištěno, že TBBPA se z vzorků PS, PP a PE vylučuje velmi pomalu, a ze vzorku PVC se dokonce nevyloučí skoro vůbec, a to ani vlivem iontů a huminových kyselin, které se v přírodě běžně vyskytují.

Jiná studie [8], která se zabývala sorbcí 55 různých kovů na mikročástce PE a PET, nazvala mikroplasty jako "Trojského koně" pro přenos kovů. V této studii byly testovány sorbční vlastnosti vybraných kovů na mikroplasty za neutrálního pH a dále pak jejich desorbce v modelovém roztoku podobném žaludečnímu šťávám člověka a to za teploty 37 °C. Ukázalo se zde, že některé kovy se takto dokáží velmi rychle sorbovat v odpadní vodě a dále pak velmi rychle desorbovat až v lidském těle.

Další, velmi rozsáhlá studie[9] se zabývá sorbcí látek, jako jsou beta-blokátory, antidepresiva, polyaromatické uhlovodíky a jiné látky označované jako PPCP (pharmaceuticals and personal care products), které jsou prokazatelně škodlivé pro lidský organismus.



Obrázek 1.1: Schéma vstupu PPCP (pharmaceuticals and personal care products) do potravního řetězce [9]

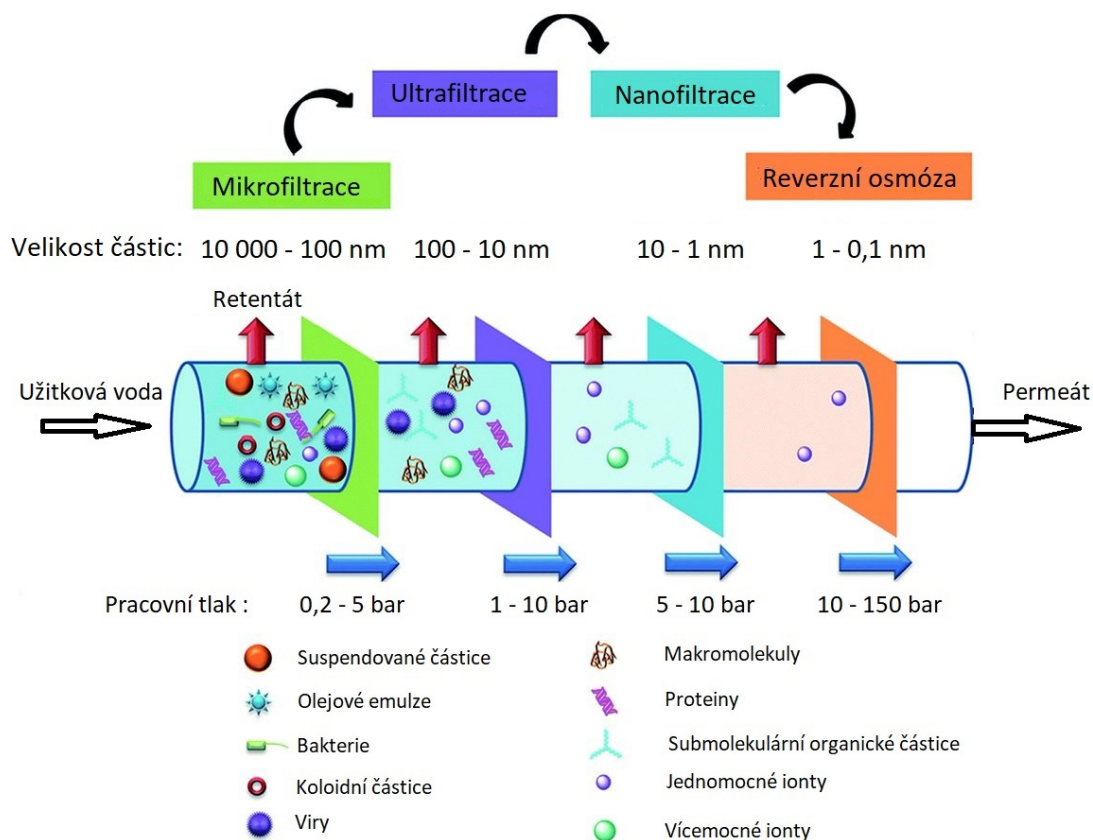
1.2 Filtrace vody

Definicí filtrace je odstranění pevných nebo kapalných látek (zpravidla nečistot) z tekutiny (média). [10]

Existuje mnoho způsobů, jak z vody odfiltrovat nečistoty nebo nechtěné látky. Dá se při tom využít různých vlastností těchto látek. Pokud se jedná např. o kapalně nečistoty, je možné k jejich odfiltrování využít např. odstředění. Předmětem této diplomové práce je však filtrace pevných látek a to zejména polymerů o velikostech 1 mm - 100 nm. Je tedy vhodné využít jejich velikosti, případně tvaru, pro jejich zachycení na filtr. Částice se zde fyzicky zachytí na pórech filtru, protože jsou větší, než je velikost póru. Tento způsob záchytu bývá označován jako "sítový jev" [11]. Principiálně existují dva režimy nátoku na filtr - dead-end filtr a crossflow.

Při dead-end filtraci je filtr umístěn tak, že je proud média kolmo na filtr a tudíž jím veškeré filtrované médium prochází. Všechny odfiltrované částice tedy zůstanou před filtrem, kde se hromadí a vzniká na povrchu filtru tzv. filtrační koláč, čili nános zachycených, nahromaděných částic. Filtrační koláč se s časem zvětšuje a spolu s ním se zvyšuje i tlakový spád a to až do doby, než dojde k protržení filtru vlivem moc vysokého rozdílu tlaků před a za filtrem. Protržení filtru se dá předejít obrácením směru toku. Při něm dojde k odtržení nahromaděných nečistot, které jsou následně odvedené do odpadu. Tímto způsobem se dá prodloužit životnost filtru, nicméně i tak dochází k nevratnému poškození, které sníží jeho životnost i filtrační efektivitu.

U režimu crossflow je filtr zapojen tak, že je proud média rovnoběžně s filtrem. Filtrem tedy prochází jen část média, tzv. permeát, který je z druhé strany filtru odváděn. Zbytek média, který je tedy koncentrovanější (má v sobě větší poměr nečistot ku tekutině, než před filtrem) se nazývá retentát. Velkou výhodou režimu crossflow je, že se filtr příliš nezanáší, protože jsou částice unášeny proudem média. I tak je potřeba někdy filtr pročistit obrácením směru toku, který se zde nazývá "backwash".



Obrázek 1.2: Schéma jednotlivých druhů filtrace [12]

Nejvhodnějším způsobem zachytu mikroplastů je teoreticky membránová filtrace a to zejména mikrofiltrace, ultrafiltrace a nanofiltrace. Filtrace se, podle velikostí částic rozděluje do následujících skupin:

Hrubá filtrace - Pod nástroje pro hrubou filtraci patří např. česle, síta, eventuálně písek nebo aktivní uhlí, které se někdy řadí i pod jemnou filtraci. Také se zde dá využít dekantace, tedy nechat nečistoty klesnout ke dnu a odebírat médium z hladiny, kde je čistší. Dekantace se navíc dá podpořit vložkováním, tedy přidáním činidla, které částice spojí do větší "vločky", která pak rychleji klesne ke dnu. Hrubá filtrace odstraňuje z média (v tomto případě z odpadní nebo užitkové vody) částice větší, než jeden mikrometr. Je důležité ji použít zejména v čističkách odpadních vod, a to jako "předfiltraci", bez které by větší částice ucply a následně zničily jemnější filtry.

Jako **Mikrofiltrace** se označuje filtrace částic o velikostech v rozmezí 10 - 0,1 μm , např. azbest, bakterie, ale hlavně mikrovlákna a větší mikročástice

Ultrafiltrace dokáže z média odfiltrovat i částice o velikostech 1 - 0,01 μm . Je tedy vhodná pro filtraci polymerních nanovláken a větších nanoplastů, mimo jiné dokáže odfiltrovat i viry.

Pomocí **Nanofiltrace** je možné z média odfiltrovat i částice o velikostech 3 - 10 nm. Dokáže tedy odfiltrovat i vícemocné kationty, zatímco jednomocné jí dokáží projít. Je tedy možné ji použít pro změkčování vody a bylo by vhodné ji použít i pro zachyt mikroplastů a nanoplastů z pitné vody, neboť by vodu nedemineralizovala kompletně a zanechala v ní i ionty nutné pro splnění norem pro pitnou vodu. Cílem této práce však není odstraňování nanoplastů, a ani vývoj membránové jednotky, ale vývoj jednoduchého, opakovatelně použitelného filtru pro filtraci pouhým hydrostatickým tlakem. Částečně se tedy podobá **Reverzní osmóze** (RO), která je schopná z vody odstranit dokonce i ionty a je hojně využívána například k odsolování mořské a brakické vody.

Princip RO je trochu jiný, než princip ostatních, výše zmíněných, metod. Při filtracích dochází většinou k zachytu nečistot v pórech filtru (membrány), protože jsou větší, než průměr póru. Je u nich, zpravidla, také zapotřebí tlakového spádu, který zde ovšem nemusí být tak vysoký, jako právě u RO.

	povrchová voda	brakická voda	mořská voda
Nanofiltrace	do 5 bar	4,5 - 7,5 bar	20 bar
Reverzní osmóza	7 bar	16 - 26 bar	55 - 80 bar

Tabulka 1.1: Tabulka přibližných tlaků potřebných pro filtraci různých druhů vod [13] [14]

Tlak potřebný pro nanofiltraci je tedy evidentně menší, než tlak potřebný pro RO, ale nanofiltrace dokáže, na rozdíl od RO zachytit pouze větší částice, které se svou molární hmotností pohybují mezi 2000 - 200 g/mol [15].

Důvodem, proč reverzní osmóza dokáže přefiltrovat i ionty je ten, že koncentrace všech látek před i za membránou se snaží zůstat stejná, aby byla celá soustava v energetické rovnováze (princip osmózy). Pokud tedy není koncentrace stejná, vzniká na jedné straně tzv. osmotický tlak, díky kterému budou částice procházet membránou z místa s vyšší koncentrací do místa s koncentrací nižší. Celý tento proces se však dá obrátit, tedy, pokud bude na jedné straně tlak uměle zvýšen (např. vysokotlakým čerpadlem), bude celý proces probíhat obráceně a ionty solí se tedy zakonzcentrují na straně s vysokým tlakem a na straně s nízkým tlakem zůstane odsolená voda.

Pro účely této diplomové práce je tedy nejvhodnější mikrofiltrace/ultrafiltrace.

Dále by bylo vhodné, aby byl filtr co nejlevnější a ideálně také z polymeru, kvůli recyklaci. Přesně tyto parametry výborně splňuje tzv. nanovláknenný filtr. (Dle dnešní definice se nejedná o nanovláknna v pravém slova smyslu, protože v něm nejsou všechna vlákna o maximálním průměru 100 nm. Průměry vláken se tomu však přibližují a póry bývají často o velikostech v řádech stovek nanometrů, což je, pro filtraci mikrovláken, mikroplastů a nanovláken dostatečné)

1.2.1 Výroba nanovláknenného filtru

Nanovláknenný filtr (nanovláknenná vrstva) je vrstva nanovláken, náhodně orientovaných, nahromaděných na podkladový materiál. Takovéto vrstvy se zpravidla dělí na samonosné (mají dostatečně dobré mechanické vlastnosti na to, aby byly používány bez podkladového materiálu) a na vrstvy, které se od podkladového materiálu neoddělují. Ve druhém případě pak podkladový materiál slouží jako mechanická podpora nanovláknenné vrstvy. Samonosné vrstvy bývají většinou(i v závislosti na mechanických vlastnostech samotného materiálu) tlustší a mívají větší plošnou hmotnost (od cca 4 g), proto je možné je oddělit od podkladového materiálu. Vrstvy s nižší plošnou hmotností se zpravidla nechávají na podkladovém materiálu, který, v případě filtrací, bývá netkaná (případně i tkaná) textilie. Některé nanovláknenné vrstvy mohou být z důvodu pevnosti i laminované mezi dvě vrstvy textilie.



Obrázek 1.3: Fotky nanovláknenných vrstev. Zleva: vrstva na SB, samonosná vrstva, laminovaná vrstva

1.2.2 Technologie Nanospider

Existuje mnoho způsobů výroby nanovláken (např. dloužení nebo odstředivé zvlákňování), pomocí kterých je možné vyrobit nanovláčka z mnoha různých materiálů (např. kovy, které se vyrábějí z taveniny nebo plasty, které se nejčastěji vyrábějí z roztoku polymeru rozpuštěného ve vhodném rozpouštědle). Pro potřeby této práce byla k výrobě nanovláčkové vrstvy použita technologie Nanospider, která byla vyvinuta v roce 2003 týmem prof. Jirsáka na TUL a jejíž exkluzivní licenci vlastní firma Elmarco s.r.o. a která je dnes považována za nejrychlejší a nejjednodušší způsob výroby polymerních nanovláken.

Jehlové a bezjehlové elektrostatické zvlákňování (elektrospinning)

Princip technologie Nanospider je tzv. bezjehlové elektrostatické zvlákňování, resp. zvlákňování z volné hladiny. Polymer je zde přitahován elektrostatickou silou, která je způsobena rozdílným nábojem nabitého polymeru a tzv. kolektorové elektrody, ke které jsou tenká vlákna polymeru přitahována. Na povrchu tenké vrstvy polymeru vzniká tzv. Taylorův kužel, na jehož špičce vzniká tzv. tryska (jet). Při průletu zvlákňovací komorou (prostorem mezi elektrodou a polymerem) se z vytaženého vlákna polymeru odpaří rozpouštědlo, dochází k opakovanému štěpení pramínku rozpuštěného polymeru a na kolektor pak dopadají již hotová nanovláčka.

Princip jehlového elektrostatického zvlákňování je tedy podobný bezjehlovému, jen s tím rozdílem, že polymer je zde vytlačován z jehly. Bezjehlové zvlákňování je technologicky starší a jeho hlavní nevýhody jsou, že je možné v jednu chvíli vyrábět pouze takové množství nanovláken, kolik má stroj jehel a dále pak to, že se trysky problematicky čistí. Jeho výhodou na druhou stranu je, že umožňuje výrobu koaxiálních nanovláken, čili vláken, kde je vnitřek tvořen jiným materiálem, než obal. Toho lze docílit vložením menší jehly do větší. Dále je také dokázáno, že se u bezjehlového zvlákňování dá přesněji korigovat velikost pórů vyrobené vrstvy.

Pro zvlákňování z volné hladiny je však potřeba mnohem vyšší napětí (50 - 150 KV) než na zvlákňování z jehly (5 - 15 KV). Vzdálenosti zvlákňovací a kolektorové elektrody se pak volí v závislosti na požitém napětí. Není vhodné, aby proudová hustota byla větší, než 0,4 KV/cm, protože jinak by mohlo dojít k výboji, který by poškodil vzniklou vrstvu.

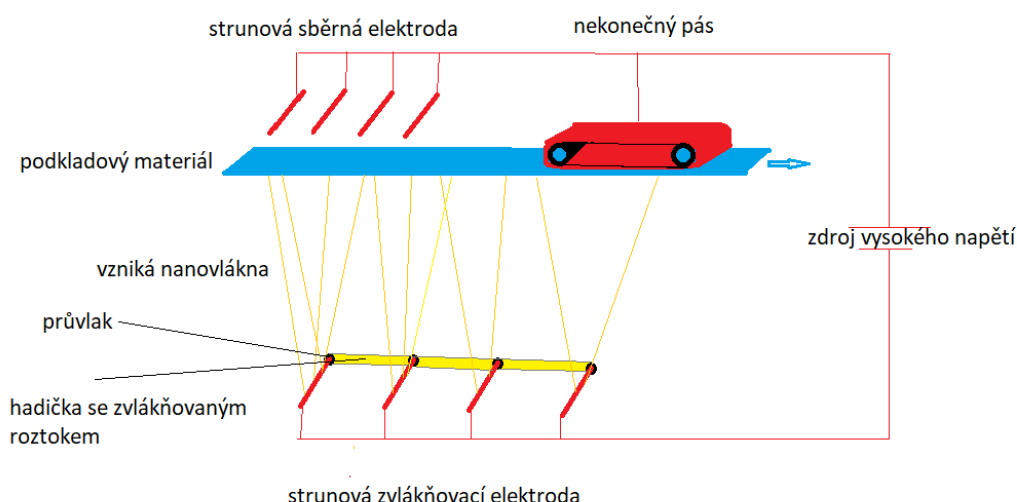
Napětí v elektrospinningu

Napětí je při elektrospinningu jeden z nejdůležitějších nastavitelných parametrů. Nejčastěji se pro zvlákňování používá stejnosměrné napětí s tím, že kladný náboj bývá na zvlákňovací elektrodě a záporný na kolektorové elektrodě, která však může být i uzemněna. Pro speciální využití, např. tkáňové inženýrství se však někdy používá i zvlákňování střídavým napětím.

Zvlákňovací a kolektorové elektrody

Jako kolektorové (sběrné) elektrody se nejčastěji používají strunová elektroda nebo tzv. nekonečný pás. Strunová elektroda je soustava rovnoběžných strun, na které je přivedeno vysoké napětí opačného náboje, než je na elektrodě zvlákňovací. struny jsou umístěny v určité vzdálenosti nad podkladovým materiálem, na který nanovlákná dopadají. Nekonečný pás je elektroda tvořená pásem, který je napnutý mezi dvěma válci. Pás je přímo v kontaktu s podkladovým materiálem, který je na jeho spodní straně. Během zvlákňování podkladový materiál, díky napětí přivedenému na pás, k pásu přilne a otáčí jím.

Navzdory tomu, že zvlákňovacích elektrod bylo vynalezeno a patentováno velké množství se dnes, takřka výhradně, používá elektroda strunová, na kterou je, pomocí průvlaku, nanášen zvlákňovaný polymer. Struna z nerezové oceli je zde napnutá na spodku zvlákňovací komory a je na ni přivedeno vysoké napětí. Po struně přejíždí v pravidelném intervalu hlava s průvlakem, který je jen o trochu větší, než je tloušťka drátu. Polymer, který je v hlavě a uvnitř průvlaku tedy ke struně přilne a vlivem pojezdu hlavy a viskozity roztoku projde průvlakem a na struně tak vznikne pravidelná vrstva polymeru. Tloušťka vrstvy je závislá na velikosti zvoleného průvlaku a také na viskozitě polymeru. Tento způsob nanesení vrstvy polymeru na drát se také využívá v elektrikářském průmyslu pro výrobu kabelů potažených bužírkou.



Obrázek 1.4: Schéma vybraných elektrod pro elektrostatické zvlákňování

Polymery vhodné pro zvlákňování

Existuje mnoho polymerů, viz tab.1.2, které je možné na přístroji Nanospider zvláknit. Liší se od sebe mechanickými vlastnostmi, cenou a hlavně rozpouštědlem, ve kterém se rozpouštějí. Podle rozpouštědla se polymery dělí hlavně do tří základních skupin.

První skupinou jsou polymery rozpustné ve vodě, které se používají především ve zdravotnictví, a to jako nosiče léčiv. Řadí se mezi ně např. Polyvinylalkohol (PVA), Polyethylenoxid (PEO), Polyvinylpyrrolidon (PVP). Vzhledem k nezávadnosti a dostupnosti rozpouštědla jsou sice poměrně levné a ekologické, avšak naprosto nevhodné pro výrobu nanovláknenné vrstvy, určené k filtrování vody.

Druhou skupinu tvoří polymery rozpustné v organických rozpouštědlech, typicky Dimethylformamid (DMF) / DimethylAcetamid (DMAc). Mezi tyto polymery se řadí velké množství polymerů, jako např. polyuretany, v případě této práce hlavně polyuretan komerčně dostupný pod obchodním názvem Larithane, který zde byl vyzkoušen. Nevýhodou těchto rozpouštědel je, že nejsou příliš ekologická a proto vznikají snahy o jejich nahrazení ekologičtějšími variantami, např. Dimethylsulfoxidem (DMSO)

Do třetí skupiny spadají polymery rozpustné ve slabých organických kyselinách, např. kyselině mravenčí a/nebo kyselině octové. Mezi tyto polymery se řadí hlavně Polyamidy (PA), jejichž typickým zástupcem bývá např. PA6, eventuálně PA6.6, který se většinou rozpouští ve směsi výše zmíněných kyselin, a to v poměru kyselina mravenčí:kyselina octová 1:2. PA6, společně s tímto postupem, je považován za nejlépe zmapovaný roztok pro výrobu nanovláken. Nanovlákná vyrobená tímto postupem zpravidla mívají relativně dobré mechanické vlastnosti, poměrně snadno nastavitelnou tloušťku vláken, která se dá měnit nastavitelnými parametry při zvlákňování a dá se s nimi, poměrně snadno, dosáhnout i průměrů vláken menších, než 100 nm. Další výhodou je i jeho velmi nízká cena a to, že se dá považovat za jednu z ekologičtějších variant. Právě nanovlákná vyrobená takovýmto způsobem se osvědčili při filtraci mikroplastů až efektivitou, blížící se 100% [16]. Proto byla nanovláknenná vrstva PA6 zvolena jako hlavní způsob filtrace pro potřeby této práce.

Tabulka 1.2: Tabulka polymerů, které je možné elektrostaticky zvláknit

Polymery vhodné ke zvlákňování
PA6, PA 6.6 (Polyamid 6 a 6.6)
PVDF (Polyvinylidenefluorid)
PVDF-HFP (PVDF-co-hexafluoropropylen)
PES (Polyethersulfon)
PUR (Polyuretany)
PVA (Polyvinylalkohol)
PAN (Polyacrylonitril)
PVP (Polyvinylpyrrolidon)
PS (Polystyren)
PMMA (Polymethylmetacrylát)
PBI (Polybenzimidazol)
ACC (Acetát celulózy)
PLA (Kyselina polymléčná)
PCL (Polycaprolacton)
Chitosan
Želatina

Podkladové materiály

Existuje velké množství podkladových materiálů, přičemž různé podkladové materiály jsou vhodné pro různé aplikace.

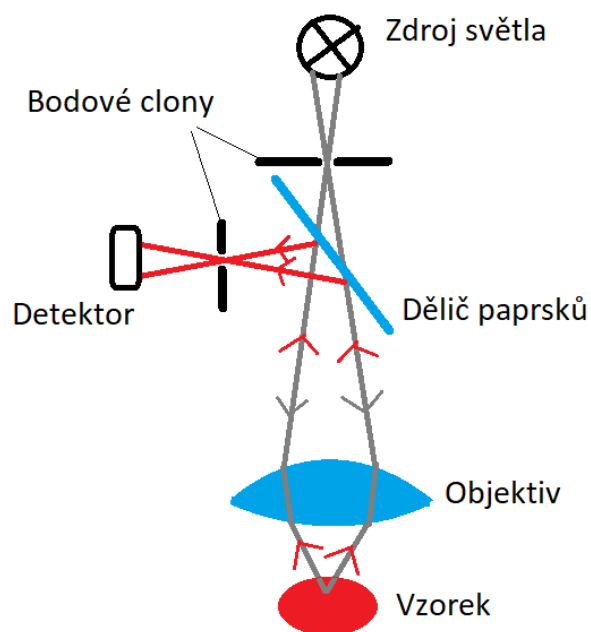
Pro samonosné vrstvy, které se často používají jako membrány, jsou nejvhodnější pečicí papír nebo různé druhy folií. V obou případech se jedná o materiál, který sám o sobě není nijak prodyšný ani porézní, zato je velmi chemicky odolný a hladký, a to kvůli tomu, že je zde cílem nanovláknennou vrstvu z podkladového materiálu sloupnout.

Pro jiné aplikace, u kterých je vrstva mnohem tenčí a není samonosná (typicky vzduchová filtrace), se používají prodyšné materiály. Mezi ně patří netkané textilie, jako je např. spunbond, meltblown a v některých případech i textilie tkané. Tyto materiály pak v kompozitu zajišťují mechanické vlastnosti bez toho, aby nějak významně zvýšily tlakový spád.

1.2.3 Konfokální mikroskop

Jednou z metod hodnocení výsledků této práce bylo pozorování vzorků na konfokálním mikroskopu. Konfokální mikroskop je optický mikroskop, u něž paprsky světla (typicky laseru) procházejí skrz bodovou (konfokální) clonu, dále přes čočku osvětlují vzorek a skrz stejnou čočku se vracejí. Světlo dopadající na vzorek a světlo z něj odražené tedy prochází stejnou trasou. Nakonec se paprsky odrážejí od dichroického zrcadla a skrz další bodovou clonu dopadají na snímač. Díky clonám jsou u něj tedy odfiltrovány paprsky odražené z jiných rovin, než je ta pozorovaná. Výhodou konfokálního mikroskopu je to, že snímá pouze jednu rovinu. Postupným skenováním více rovin je tedy možné vytvořit 3D obraz.

V této práci byl používán rastrovací konfokální mikroskop LEXT OLS 3000 dodávaným firmou Olympus.



Obrázek 1.5: Schéma konfokálního mikroskopu

1.2.4 Elektronový mikroskop

Princip elektronového mikroskopu je velmi podobný principu mikroskopu optického. Na optickém mikroskopu je však velikost minimální zobrazitelné částice zatížena difrakčním limitem. Proto jsou u elektronového mikroskopu fotony nahrazeny elektrony, kvůli čemuž jsou pak také nahrazeny optické čočky čočkami elektromagnetickými. Elektrony jsou těmito čočkami korigovány tak, aby dopadly přesně na povrch vzorku (byli na povrch zaostřeny). Nakonec se elektrony na povrchu absorbují, vyzáří, a vyzářené elektrony jsou snímány detektorem.

2 Experimentální část

2.1 Cíl práce

Experimentální část této práce popisuje různé způsoby eliminace, degradace či ideálně recyklace mikroplastů a nanoplastů obsažených v odpadní vodě, a to zejména mikrovláken vzniklých běžnou lidskou činností v domácnostech.

V první části této práce byl navržen postup kvantitativní i kvalitativní analýzy mikrovláken, a to na základě již běžně využívaných metod. Těmito postupy byla dále analyzována vlákna použitá v dalších částech této DP

V druhé části byly získány dva modelové vzorky mikrovláken. Na těchto vzorcích byl testován jejich zachyt na nanovlákněm filtru, dále byly provedeny pokusy o rozpuštění těchto vláken v anorganických oxidovadlech, slabých organických kyselinách a organických rozpouštědlech.

Třetí část práce pojednává o možnostech využití technologie CaviPlasma, která byla vynalezena na VÚT v Brně pro čištění vody fyzikální cestou. Bylo otestováno použití této technologie pro rozklad modelových polymerních mikrovláken.

Čtvrtá část se pak zabývá pokovením nanovlákněho filtru, který by se dal použít jako filtr s mnohem delší životností oproti běžnému nanovlákněmu filtru, a to i za cenu toho, že se již nedá dále zrecyklovat. Díky jeho vysoké životnosti by bylo možné jej použít např. jako filtr pitné vody do domácností. U takového filtru by navíc nehrozila kontaminace filtrátu vlákny uvolněnými ze samotného filtru.

Nakonec byl filtr použit pro charakteristiku polymerů vláken zachycených na filtru pomocí infračervené spektroskopie. Pokovení totiž odstínilo spektrum ze samotného filtru a proto bylo možné pozorovat pouze spektrum samotných mikrovláken zachycených na filtru.

2.2 Použité materiály a metody

2.2.1 Testovaná modelová mikrovlákná a použité nanovláknenné filtry

Pro většinu testů v této práci byla použita vlákna odebraná z odpadu z pračky o průměru přibližně $25\text{ }\mu\text{m}$ a přibližné délce 0,5 mm. Tato vlákna byla obarvena červenou barvou pro lepší rozlišení. Dle jejich morfologie, viditelné na snímcích z konfokálního mikroskopu, se pravděpodobně jedná o viskózu.

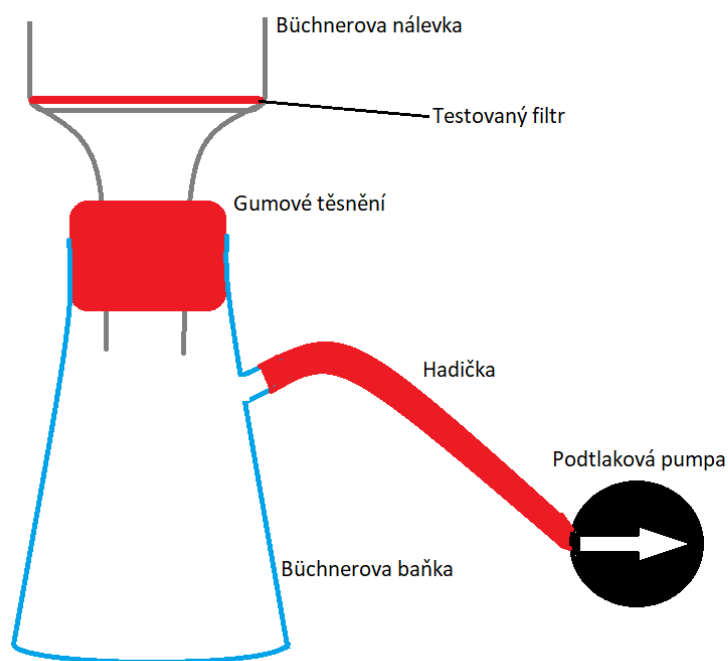
Dále byla, pro některé testy, použita další směs mikrovláken, která byla také odebrána z pračky. Bohužel z jejího testování ukázalo, že se jedná převážně o bavlnu, která v sobě však má patrná další vlákna. Tato vlákna byla elastická a jednalo se o polyuretan (PUR), který zajišťoval elasticitu prané textilie.

Pro první testy byla použita nanovláknenná vrstva PA6 o přibližné plošné hmotnosti $0,5\text{ g/m}^2$. Jako podkladový materiál zde byla použita netkaná textilie - polypropylenový spunbond.

Pro další testy pak byla použita opět nanovláknenná vrstva z PA6, o plošné hmotnosti 5 g/m^2 . Tato vrstva byla vyrobena jako samonosná, tedy oddělená od podkladového materiálu. Poté však byla laminovaná mezi dvě vrstvy textilií. Na spodní straně byla laminována na tkaninu tvořenou vlákny PET, na vrchní straně pak na netkanou PP vrstvu vyrobenou technologií meltblown. Pro větší pevnost laminace bylo, metodou Hotmelt, nanášeno adhezivum v podobě PUR lepidla mezi PET a nanovláknennou vrstvou a následně byl celý laminát kalandrován. Kvůli tomuto postupu jsou na vzorku patrné laminační body, které jsou nepropustné a snižují tedy použitelnou plochu filtru. Před filtrováním však byla krycí vrstva PP meltblownu odloupena, protože cílem bylo pozorovat filtrační vlastnosti nanovláknenné vrstvy.

2.2.2 Testovací aparatura

Pro testování filtrační efektivity nanovlákněných vrstev byla využita aparatura skládající se z Büchnerovy nálevky, Büchnerovi baňky a podtlakové pumpy schopné vytvořit podtlak 1,5 Bar (viz. 2.1)



Obrázek 2.1: Schéma testovací aparatury

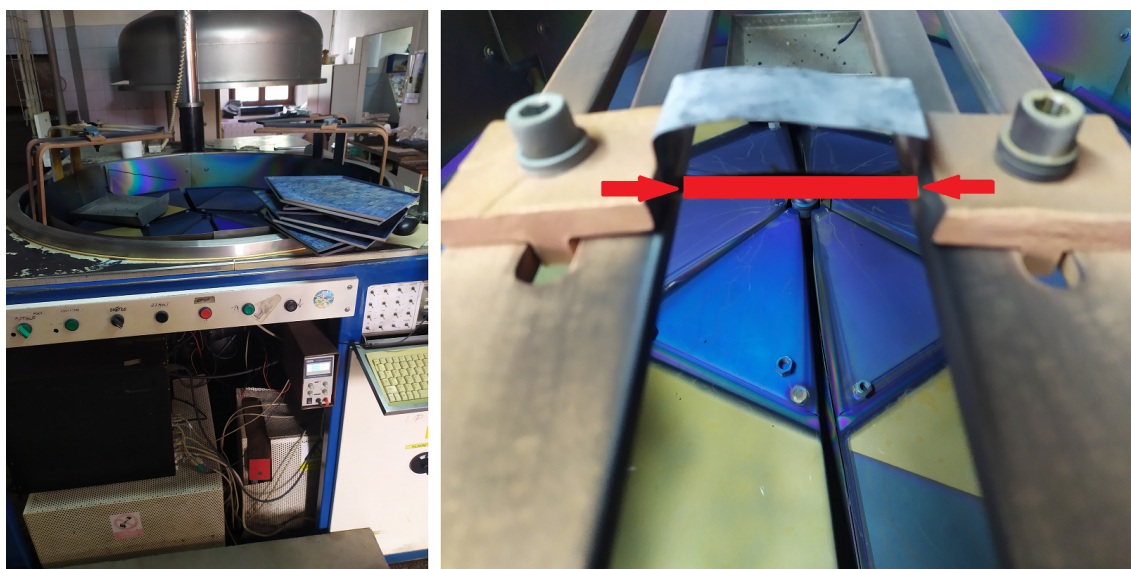
2.2.3 Postup měření

Filtrační efektivita byla stanovena hmotnostně. Filtr byl nejprve vložen do sušárny na 130°C na dobu 1 hodiny, aby bylo zajištěno, že je vážena pouze pevná část, tedy bez vzdušné vlhkosti, která se na filtru mohla zachytit. Dále byl filtr zvážen. Po přefiltrování testovacího roztoku, který obsahoval demineralizovanou vodu a množství mikrovláken o známé hmotnosti, byl filtr i se zachycenými mikrovláknami opět vložen do sušárny. Sušení tentokrát probíhalo 2 hodiny, opět za teploty 130 °C. Následně byl filtr opět zvážen a z rozdílů hmotností byla vypočtena filtrační efektivita.

2.2.4 Naprašovačka

Pro výrobu pokoveného filtru byla využita průmyslová naprašovačka, která je běžně používána pro naprašování kovů na korálky ve šperkařském průmyslu. Naprašování zde probíhá v inertní atmosféře (zpravidla v argonu) a za sníženého tlaku. Naprašovaný materiál (v případě této práce chrom nebo měď) je do naprašovačky vložen coby katoda, tzv. target. Poblíž katody je umístěna i anoda a vlivem vysokého rozdílu potenciálů je inertní atmosféra zionizována. Katoda (naprašovaný kov) přitahuje kladně nabitě ionty, které na ni dopadají vysokou rychlostí a tím z ní "vyráží" atomy. Tyto atomy naprašovaného kovu následně dopadají na substrát a formují naprašovanou vrstvu. [17]

Naprašování v této práci probíhalo na průmyslové naprašovačce vyrobené firmou KWS Opočno (nyní Tesla Opočno). Naprašování zde neprobíhá v inertní atmosféře, jako u většiny běžných naprašovaček, ale ve vakuu. Výhodou průmyslové naprašovačky je, že průměr jejího zvonu je 1100 mm, což umožňuje naprášit i filtr o větší ploše.



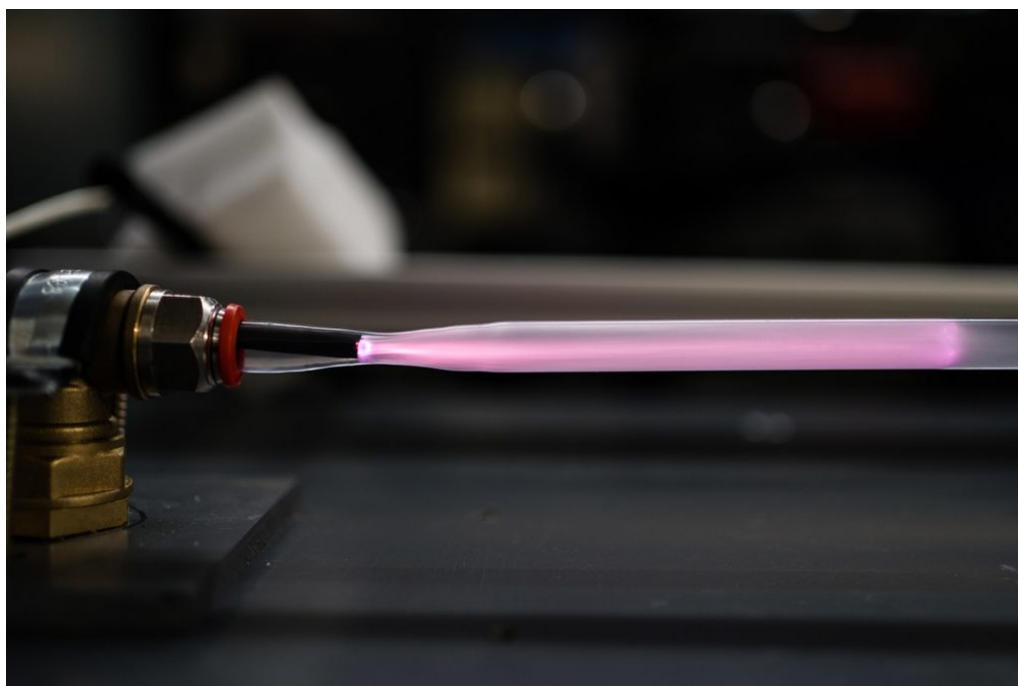
Obrázek 2.2: Vlevo: Fotka naprašovačky. Vpravo: Detail katody. Místo pro uchycení materiálu (targetu) je vyznačeno červeně

2.2.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Pro kvalitativní analýzu zachycených mikroplastů byla využita Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), jejíž výhoda oproti běžným metodám spektroskopie je, že dokáže (právě díky Fourierově transformaci) snímat absorpční spektrum na širokém pásu vlnových délek. V této práci byl použit přístroj Nicolet iZ10 (Thermo Fisher Scientific, USA), který využívá ke snímání metodu ATR na diamantovém krystalu a dále je schopen i FTIR mikroskopie.

2.2.6 Technologie CaviPlasma

Technologie CaviPlasma představuje poměrně nový způsob čištění vody. Jedná se o novou technologii, která byla vynalezena vědci z VÚT Brno a která byla představena v roce 2021 na Mezinárodním strojírenském veletrhu. Tato technologie spojuje dva již známé postupy - kavitaci a plazmový výboj. Kavitace probíhá uprostřed zužující a opět rozšiřující se trubice (v tzv. Venturiho dýze), kde se, díky zvýšení rychlosti a snížení tlaku, vytvoří bublinky. V těchto bublinkách je pak možné vytvořit plazmový výboj, který způsobí vznik oxidů. Oxidy následně způsobí rozpad buněčných stěn mikroorganismů vyskytujících se ve vodě. Výhodou tohoto procesu je, že není nutné vodu zahřívat, což velmi snižuje jeho energetickou náročnost.



Obrázek 2.3: Fotografie procesu CaviPlasma [18]

2.3 Metody analýzy mikrovláken obsažených ve vodě

Jedním z cílů této práce je podrobnější zhodnocení metod, které ve své práci [1] využíval prof. Pivokonský pro kvantitativní a kvalitativní analýzu obsažených mikropplastů ve vodě. Dále pak použití podobných metod pro zhodnocení vzorků modelových mikropplastů, používaných v této práci.

2.3.1 Kvalitativní analýza

Z pohledu kvalitativní analýzy, tzn. tvar částic a jejich velikost, byl ve výzkumu prof. Pivokonského použit Polytetrafluorethylenový (PTFE) filtr, který byl, po jeho použití k přefiltrování vody kontaminované mikropplasty, pozorován na SEM. Tento filtr byl použit proto, že se nejedná o vlákenný filtr, a zachycená vlákna na něm byla výrazná.

V této práci byl, vzhledem k tomu, že zachycená mikrovlákná pocházela z modelového roztoku a měla několikanásobně větší velikost, než vlákna filtru, použit výše zmíněný nanovláknenný filtr, který byl poté taktéž pozorován na SEM.

2.3.2 Kvantitativní analýza

Jako hlavní dvě metody kvalitativní analýzy, tedy pro zjištění množství mikročástic a jejich materiálové složení, použil ve své práci prof. Pivokonský Ramanovu spektroskopii (RS) a Infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR). RS byla použita na částice menší, než $10\ \mu m$, FTIR pak pro částice o velikostech větších, než $10\ \mu m$. Dále byl pro jejich záchyt použit filtr, vyrobený z oxidu hlinitého (Al_2O_3), který, díky svému složení, nebude na spektroskopii překrývat spektra měřených polymerů. Vzorky byly navíc promyty peroxidem vodíku kvůli odstranění organického odpadu, který se na filtru také zachytil.

V této práci byla pro kvantitativní analýzu použita pouze metoda FTIR, a to především proto, že testovaná modelová vlákna měla rozměry, které by tomu odpovídaly. Pro záchyt zde nebylo možné využít běžného nanovláknenného filtru, protože je z polymeru, a ten by se na FTIR zobrazil a překryl by spektrum sledovaných částic. Proto byl využit nanovláknenný filtr, který byl pokovený. Tento filtr byl speciálně pro potřeby této práce vyroben a bude v ní dále popisován.

3 Diskuze a výsledky

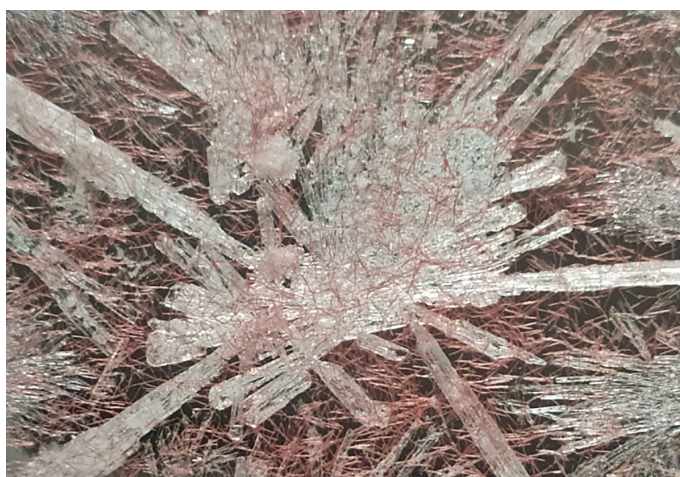
3.1 Chemická degradace mikrovláken

3.1.1 Anorganická oxidovadla

Prvním pokusem o degradaci modelových mikrovláken bylo pozorování jejich rozpustnosti v roztocích anorganických oxidovadel. Bylo použito vždy 100 ml roztoku pro rozpuštění 0,1 g mikrovláken. Použité roztoky byly:

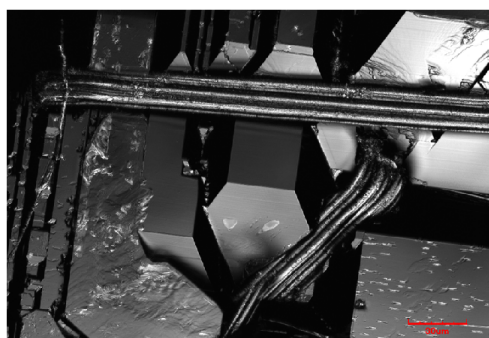
- 1) Roztok manganistanu draselného (KMnO_4) o koncentraci 1 mol/l demineralizované vody
- 2) Roztok dusičnanu sodného (NaNO_3) o koncentraci 1 mol/l demineralizované vody
- 3) Roztok chloristanu draselného (KClO_4) o koncentraci 1 mol/l demineralizované vody
- 4) 20% peroxid vodíku (H_2O_2)

Mikrovláknna byla vložena do roztoku a ponechána v digestoři v nezakryté kádince až do odpaření veškerého rozpouštědla. V případě H_2O_2 došlo k jeho odpaření. V případech zbylých oxidovadel však došlo k jejich vykrystalizování na dně kádinky.

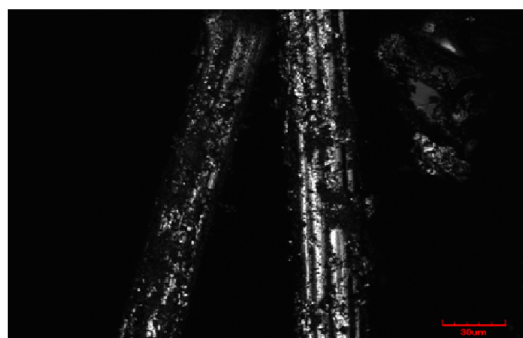


Obrázek 3.1: Fotka krystalů KClO_4 a mikrovláken na dně kádinky

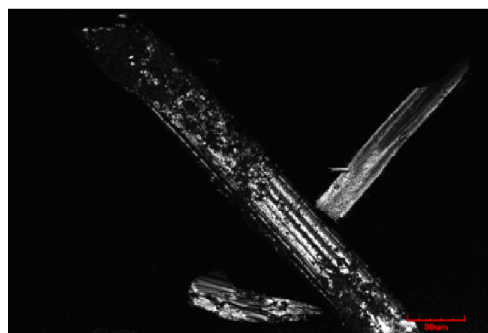
Dále byla zbylá mikrovlákná (případně i s krystaly oxidovadel) odebrána ze dna kádinky a pozorována na konfokálním rastrovacím mikroskopu. Zde byla pozorována jejich morfologie, a to především velikost. K porovnání velikostí byl využit měřicí software, dodávaný jako součást softwaru pro měření konfokálním mikroskopem. Výsledná změna průměru oproti kontrolnímu vzorku nevystavenému žádnému oxidovadlu byla u všech čtyřech vzorků $\pm 4\%$, což zhruba odpovídá i rozdílu mezi jednotlivými mikrovláknami v kontrolním vzorku a dá se tedy považovat spíše za chybu měření. Je ovšem také možné, že se z povrchu rozpustila vrstva zbytků pracích prášků či jiných chemikálií používaných při praní. Na druhou stranu chyba nemohla být způsobena špatným umístěním vzorku, protože díky tomu, že konfokální mikroskop snímá každou rovinu zvlášť, je měřicí software schopný poznat vzdálenost vlákna od objektivu a následně ji kompenzovat. Nebyl tedy potvrzen žádný vliv oxidovadla na úbytek velikosti mikrovláken.



KClO₄



H₂O₂



KMnO₄



NaNO₃

Obrázek 3.2: Snímky mikrovláken z konfokálního mikroskopu

Ze snímků je patrné, že u žádného z roztoků nedošlo k hmotnostnímu úbytku mikrovláken. Vlákná vložená do peroxidu vodíku byla pouze odbarvena.

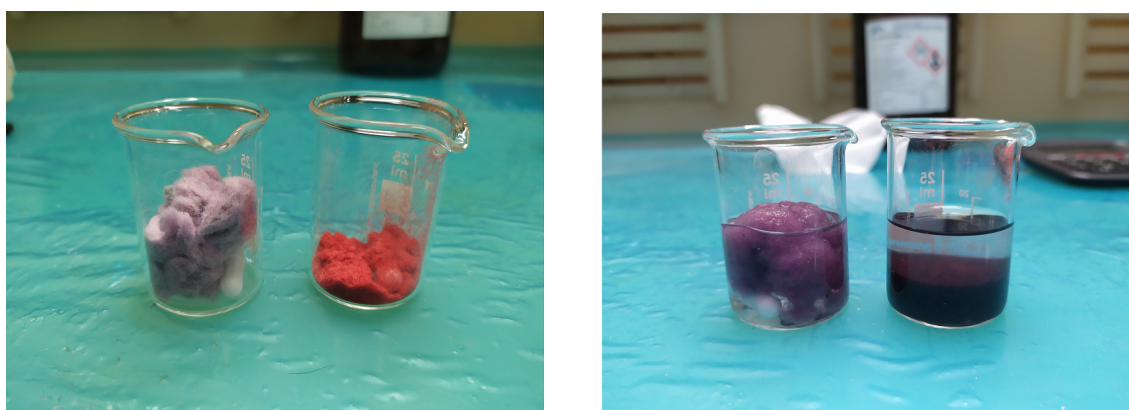
3.1.2 Slabé organické kyseliny

Během dalších pokusů byla mikrovlákná rozpouštěna ve slabých organických kyselinách a jejich směsi. Bylo naváženo vždy 2,5 g vysušených modelových mikrovláken viskózy a 2,5 g vysušených vláken bavlny s polyuretanovými elastickými vlákny. Vzorky byly vloženy do kyseliny mravenčí, kyseliny octové a do jejich směsi v poměru 1:1. Každý ze vzorků byl nechán přes noc na míchačce a nakonec byla vlákna odfiltrována, usušena a opět zvážena. Výsledky jsou shrnuty v tabulce.

Tabulka 3.1: Tabulka úbytků hmotností mikrovláken v organických kyselinách

	Kyselina mravenčí		Kyselina octová		Směs kyselin	
	před	po	před	po	před	po
Vlákná viskózy	2,52 g	2,48 g	2,48 g	2,49 g	2,52 g	2,51 g
Vlákná bavlny	2,57 g	2,47 g	2,5 g	2,44 g	2,53 g	2,47 g

Z tabulky je patrné, že u vláken viskózy k úbytku takřka nedošlo. U směsi bavlny s PUR vlákny byl patrný malý úbytek hmotnosti. Tento úbytek byl, s největší pravděpodobností, způsoben spíše rozkladem zbytků organického materiálu, popř. jiných látek, jako např. pracího prášku, který mohl být na vláknech stále sorbován. Z obrázku je dále patrné, že se polymery nerozpouštěly. U vláken viskózy, která byla dodatečně obarvena kvůli lepšímu kontrastu došlo k reakci barvy s kyselinou, která způsobila její rozklad na černou. U vláken bavlny, která již barevná byla, k žádnému viditelnému rozdílu nedošlo



Obrázek 3.3: Fotky mikrovláken před a po jejich ponechání ve směsi kyselin mravenčí a octové v poměru 1:1. Červená vlákna - viskóza, fialová vlákna - bavlna

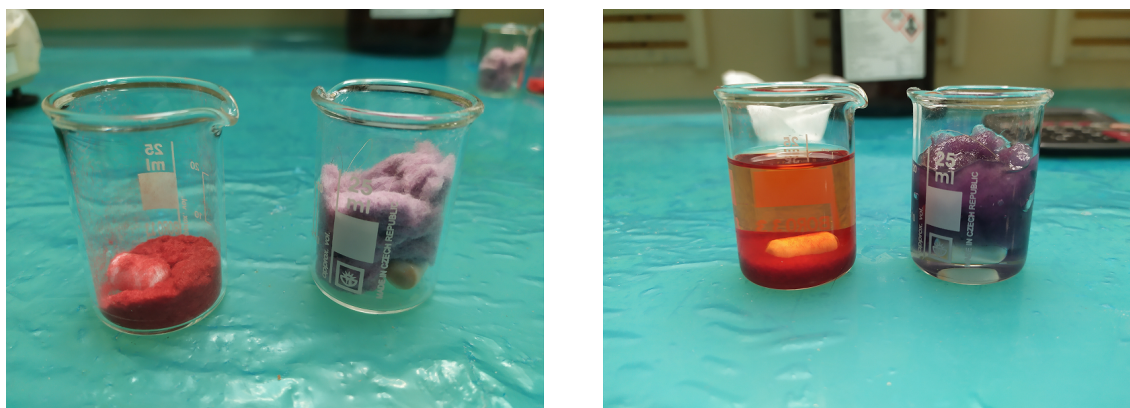
3.1.3 Organická rozpouštědla

Rozpouštění mikrovláken v organických rozpouštědlech probíhalo obdobně, jako v kyselinách. Použitá rozpouštědla zde byla DMF a DMAc. Výsledky jsou opět shrnuty v tabulce.

Tabulka 3.2: Tabulka úbytků hmotností mikrovláken v organických rozpouštědlech

	DMF		DMAc	
	před	po	před	po
Vlákna viskózy	2,5g	2,49g	2,52g	2,49g
Vlákna bavlny	2,6g	2,49g	2,55g	2,44g

U vláken viskózy opět nedošlo ke znatelnému úbytku. U vláken bavlny opět k mírnému úbytku došlo, což může být opět způsobeno rozkladem organického materiálu, rozpuštěním malého množství PUR vláken, která se v tomto vzorku nachází, nebo rozpuštěním zbylých látek sorbovaných na bavlnu.



Obrázek 3.4: Fotky mikrovláken před a po jejich ponechání v DMAc. Červená vlákna - viskóza, fialová vlákna - bavlna

Původním záměrem bylo zkusit polymerní roztok vzniklý rozpuštěním mikrovláken opět elektrostaticky zvláknit, což ovšem, bohužel, nebylo možné vzhledem k jejich nerozpustnosti v těchto rozpouštědlech. Vlákna by se dala rozpustit ve Schweizerově činidlo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, ale to není svými vlastnostmi vhodné ke zvláknování.

3.2 Fyzikální degradace mikrovláken

Pro rozklad mikroplastů fyzikální cestou by bylo možné použít např. karbonizaci nebo metodu recyklace nebo spálení jako metodu energetického zhodnocení. Výhodou těchto postupů by bylo, že by se takto dala zpracovat mikrovlákna i s nanovlákněným filtrem, na kterém jsou zachycena, neboť ten je také polymerní. Tyto metody však nebyly, z časových důvodů, v této práci otestovány.

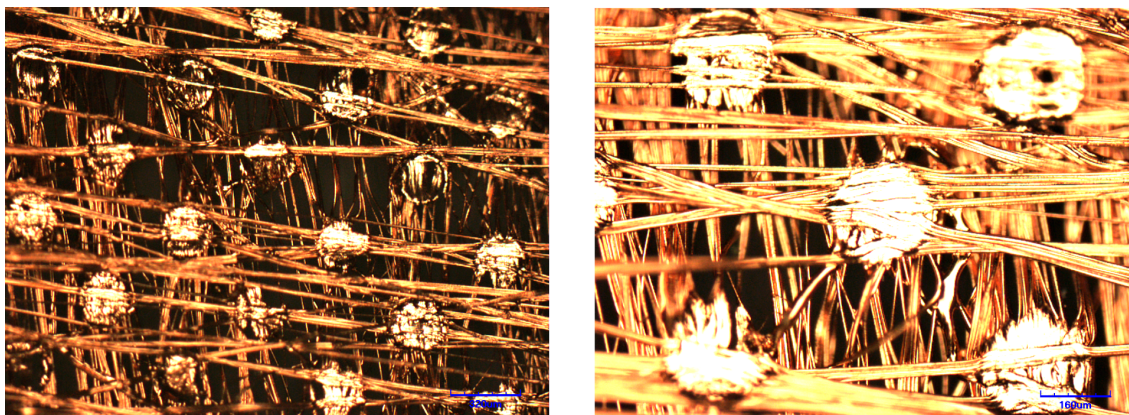
Technologie CaviPlasma dokáže z vody odstranit, kromě mikroorganismů, i např. zbytky hormonů z antikoncepcí. Navíc má tato technologie i tu výhodu, že není nutné, před jejím použitím, mikroplasty zachytávat na filtr nebo je jinak z vody filtrovat. Z těchto důvodů byla technologie CaviPlasma otestována i na degradaci mikroplastů.

Byly otestovány dva vzorky mikročástic polyamidu o velikostech 5 μm a 20 μm . Bohužel výsledky nebyly, dle informací od Doc. Pavla Rudolfa z VÚT Brno, uspokojivé. Ani u jednoho ze vzorků nedošlo k úbytku hmotnosti ani změně velikosti částic a to ani při jejich vícenásobném projití kavitačním procesem. Výsledky byly ověřeny na SEM a chemické složení obou vzorků zůstalo stejné. Je možné, že by se dalo dosáhnout lepších výsledků zvýšením výkonu, o což se již Doc. Rudolf pokoušel, nicméně výsledek není, z časových důvodů, uveden.

3.3 Pokovený nanovlákněný filtr

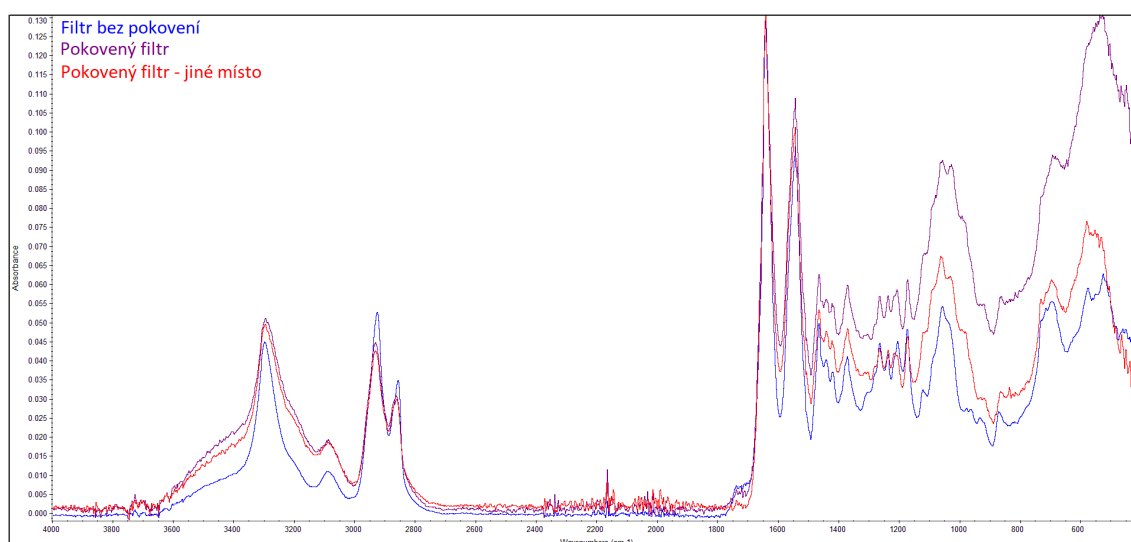
Vzhledem k nízké životnosti nanovlákněného filtru a možnosti kontaminace filtrátu úlomky nanovláken z filtru, byl filtr naprášen vrstvou kovu. Pokovení mělo zvýšit mechanické vlastnosti filtru a také odstínit spektrum samotného filtru, což by umožnilo kvalitativní analýzu mikroplastů zachycených na filtr pomocí FTIR. Byly otestovány dva různé pokovené filtry.

Technologie pokovení filtru naprášením byla nejprve testována na mikrovlákněné netkané kalandrované textilií, tzv. milife. Mikrovlákněná struktura sice neznamená mikrofiltrační medium, stejně jako nanovlákněná neznamená nanofiltrační, a tudíž tento zkušební vzorek nebyl vhodný, pro zachyt mikroplastů, byl to nicméně dobrý vzorek pro otestování technologie naprášením, který byl navíc vhodný pro pozorování na konfokálním mikroskopu.

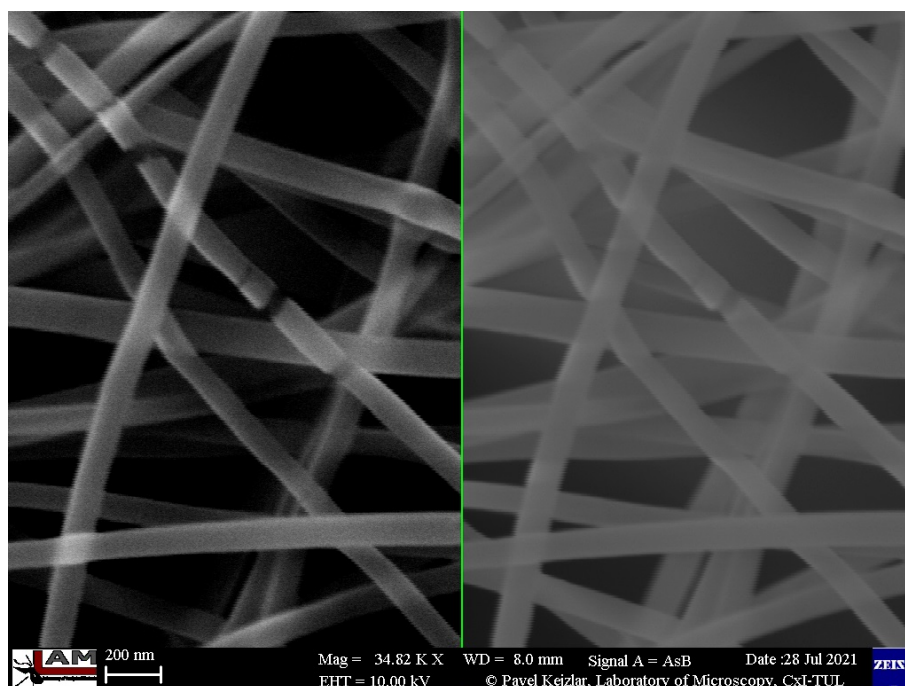


Obrázek 3.5: Snímky poměděné mikrovláknenné struktury z konfokálního mikroskopu

První vzorek byl tvořený již dříve zmíněným nanovláknenným filtrem PA6 o plošné hmotnosti cca 0,5 g, který má jako podkladovou textilií PP spunbond. Tento filtr byl naprašen vrstvou chrom-niklu o tloušťce vrstvy max. 16 nm. Tato vrstva se, po změření pomocí FTIR, ukázala být příliš tenká pro odstínění spektra PA6. viz obr. 3.6. To bylo způsobeno především tím, že vrstva byla tenčí, než je hloubka, do které proniknou paprsky FTIR. Na snímcích z SEM, pořízených na CxI, TUL, při zvětšení 34 820x, při napětí 10 KV, viz obr. 3.7 jsou však patrná zúžená místa, na kterých nejsou některá vlákna pokovená. To je způsobené jejich překrytím jiným vláknem, které při naprašování stínilo atomům naprašovaného kovu. Toto vlákno se následně odlouplo nebo přemístilo, čímž zanechalo na filtru nepokovenou část. Problémem tohoto filtru bylo, kromě tenké vrstvy chrom-niklu i to, že vlákna nedržela příliš dobře pohromadě.

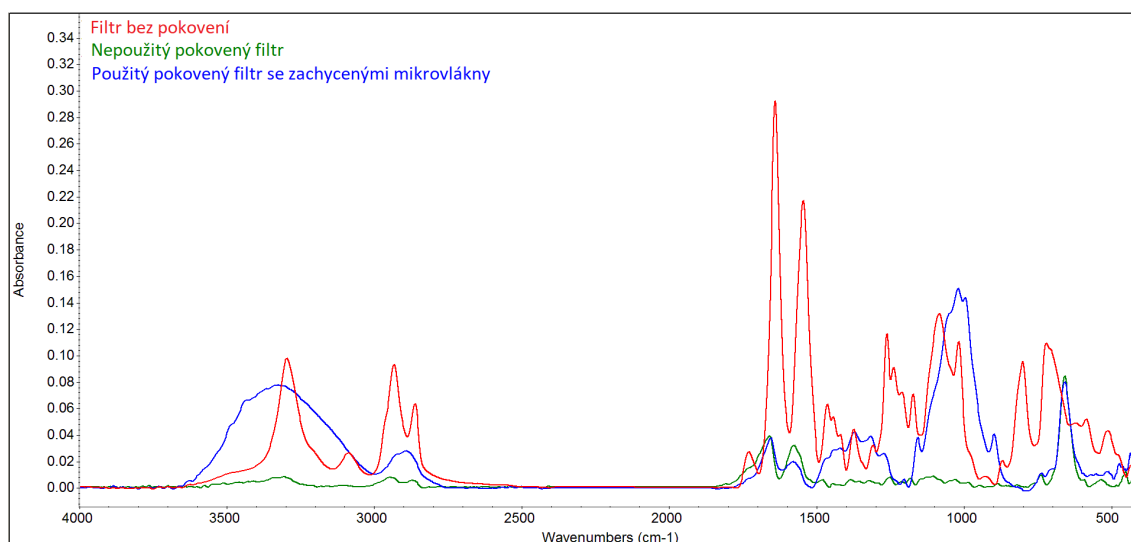


Obrázek 3.6: Spektra nepokovené a dvou pokovených částí prvního filtru



Obrázek 3.7: Snímky z SEM míst, kde vlákna nejsou pochromována vlivem překrytí

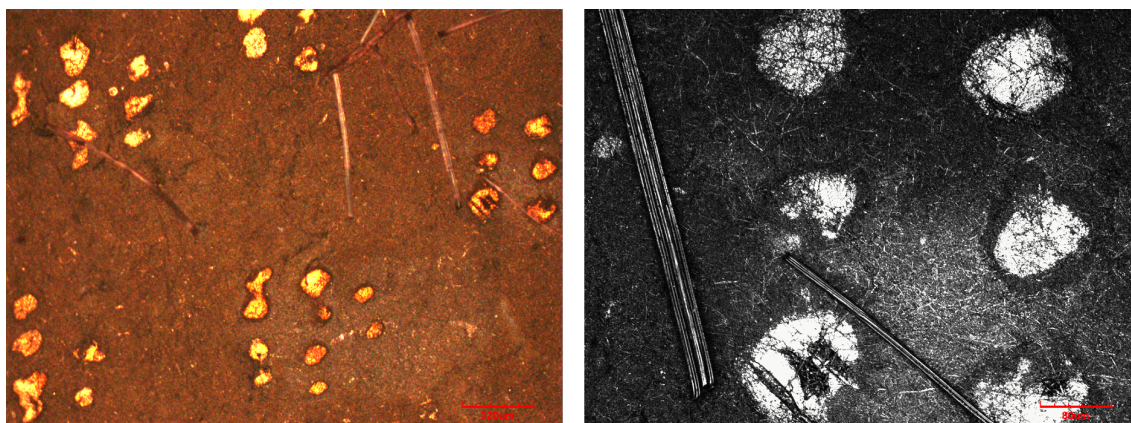
Druhý filtr byl vyroben pokovením výše zmíněného kompozitního filtru. Tento filtr byl zvolen proto, že se, vzhledem k jeho laminaci polyuretanovým lepidlem, dala předpokládat vyšší soudržnost vláken. Druhý filtr byl, na rozdíl od prvního, naprášen 197nm vrstvou mědi.



Obrázek 3.8: Spektra nepokoveného, pokoveného a použitého filtru

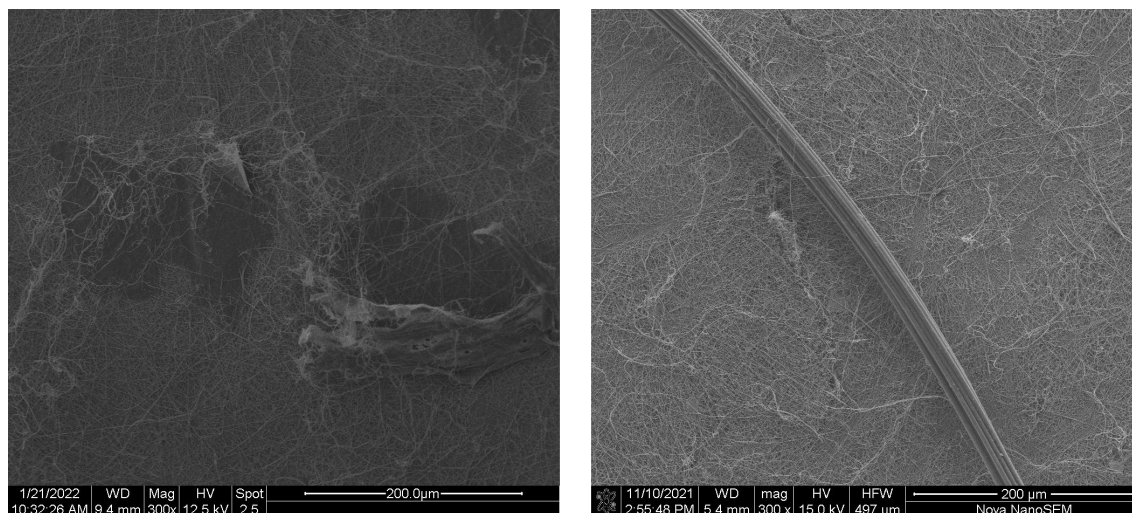
Z výsledků FTIR (viz. obr. 3.8) je evidentní, že odstínění polyamidu bylo úspěšné. Dále je z něj vidět i to, že filtr si i po použití zachovává své vlastnosti a prakticky se na spektru nezobrazuje. Z toho důvodu je velmi dobře patrné spektrum mikrovláken na filtru zachycených.

Pokovení použitého filtru bylo také vizuálně ověřeno na konfokálním mikroskopu. Na obr. 3.9 jsou dobře patrná zachycená mikrovlákna i kalandrovací body, které na filtru vznikly laminací.



Obrázek 3.9: Snímky použitého pokoveného filtru z konfokálního mikroskopu

Dále byly také pořízeny snímky pokoveného filtru na SEM, na přístroji Nova NanoSEM 230, od firmy Thermofisher, využívající shotkyho diodu a detektor sekundárních elektronů. Byly pořízeny snímky jak nepoužitého, tak i filtru se zachycenými vlákny, oba se zvětšením 300x. Pro nepoužitý filtr bylo použito napětí 12,5 KV, pro použitý pak 15 KV



Obrázek 3.10: Snímky poměděného filtru z SEM. Vlevo nepoužitý filtr v místě kalandrovacích bodů, vpravo mikrovláknو zachycené na filtru

Testy opotřebení pokoveného filtru

U poměděného filtru byla následně otestována jeho odolnost proti opotřebení a také možnosti jeho opětovného čištění. Tři vzorky filtrů byly nejprve sušeny v sušárně na 130 °C po dobu 2 hodin, následně zváženy a vloženy do Büchnerovi nálevky, kde jimi bylo přefiltrováno 10 l demineralizované vody. Po promytí a mírném opotřebení filtrů byly opět vloženy do sušárny na 2 hodiny na 130 °C. Nakonec byly opět převáženy. Tento pokus měl otestovat, zda se z filtrů při jejich používání uvolňují nanovlákná.

Následně byla otestována i odolnost filtrů vůči degradaci vlivem zpětného poplachu. Zde bylo pozorováno, zda se z filtru neodlupují pokovená nanovlákná a zároveň i to, zda se zachycená mikrovlákná z filtru uvolní. Pro tento pokus byly použity stejné tři vzorky filtrů, jako pro první pokus.

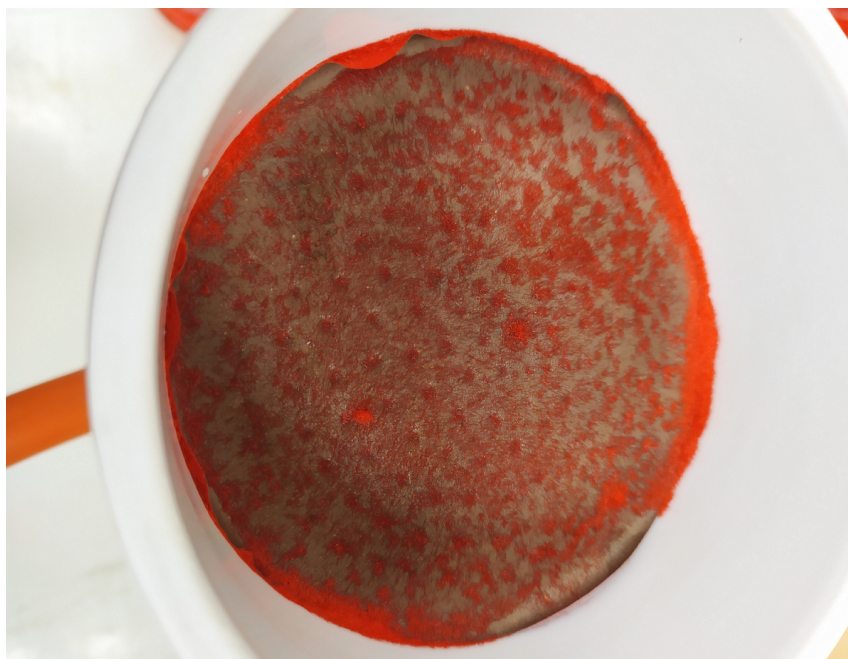
V kádince bylo naváženo 0,1 g modelových mikrovláken a rozmícháno v 100 ml demineralizované vody. Suspenze byla opět přefiltrována pomocí Büchnerovi nálevky. Následně byl filtr v Büchnerově nálevce otočen a promyt 1 l demineralizované vody. Nakonec byl filtr opět vysušen a zvážen. Výsledky jsou shrnuté v tabulce 3.3

Tabulka 3.3: Tabulka hmotností filtrů

	Hmotnost filtru před použitím [g]	Hmotnost filtru po použití [g]	Hmotnost filtru po opětovném promytí [g]
1. vzorek	0,5252	0,5243	0,5246
2. vzorek	0,4985	0,4982	0,4984
3.vzorek	0,5362	0,5355	0,5360

Z tabulky je patrné, že při prvním promytí došlo k úbytku hmotnosti filtru. To bylo bezpochyby způsobené odlomením či vymytím částic z filtru. Pravděpodobně byla část úbytku způsobená smytím prachu, který se na filtr mohl ze vzduchu usadit. Zbytek mohl být z velké části způsoben odlomením nanovláken, která byla blíže k podkladovému materiálu a tudíž nebyla pokovená.

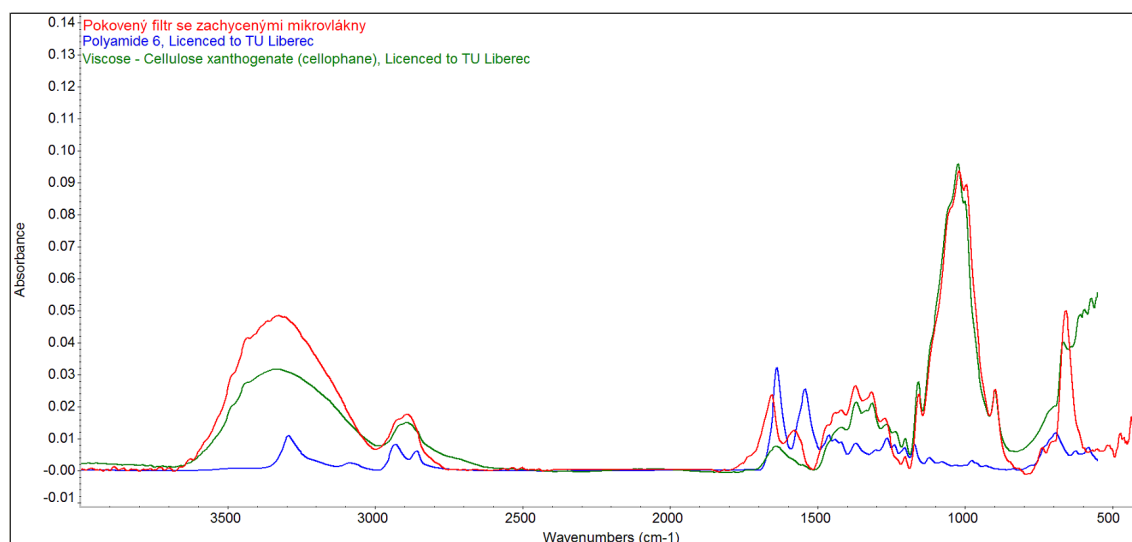
Test zpětného proplachu prokázal, že se na filtru usazují vlákna, která se z něj neuvolní. V porovnání s 0,1 g zachycených mikrovláken je to však jen velmi malá část a hmotnostní úbytek je v rámci chyby měření na 4 desetinném místě, což může být způsobeno i různou vlhkostí resp. její sorbcí na povrchu pokovených vláken.



Obrázek 3.11: Fotka filtru s mikrovlákný v Büchnerově nálevce před testem zpětného proplachu

Kvalitativní analýza vláken zachycených na pokoveném filtru

Pro kvalitativní analýzu vláken byla použita již zmíněná FTIR. Přes poměděný filtr bylo přefiltrováno opět 0,1 g modelových mikrovláken rozmíchaných ve 100 ml demineralizované vody. Následně byl filtr i s mikrovlákny vysušen a analyzován na FTIR.



Obrázek 3.12: Porovnání spektra naměřeného pro použitý pokovený filtr, typického spektra PA6 a typického spektra viskózy

Z porovnání spekter je evidentní, že vlákna zachycená na pokoveném filtru byla skutečně viskóza. Spektrum PA6 bylo velmi dobře odstíněno, kromě oblasti okolo 1600 cm⁻¹, ve které se spektrum PA6 projevilo.

Nakonec byly provedeny ještě pokusy o kvalitativní analýzu mikrovláken pomocí FTIR mikroskopie, kterou také umožňuje přístroj Nicolet iN10, a také Ramanovi spektroskopie na přístroji Raman DXR microscopy (Thermo Fisher Scientific, USA) na vlnové délce 535 nm. Ani jedno z měření však nebylo úspěšné, a to především proto, že mikrovlákna na pokoveném filtru nedrží a tudíž je obtížné je zaměřit.



Obrázek 3.13: Fotky pokovených filtrů: Vlevo chrom-niklový, Vpravo měděný

4 Závěr

Cílem této práce byla výroba odolného nanovláknenného filtru, vhodného pro opakovanou filtraci mikroplastů z vody. Dále pak výroba filtru vhodného pro základní kvalitativní a kvantitativní analýzu mikroplastů na filtru zachycených.

V teoretické části byla shrnuta rizika a dopady mikroplastů v odpadní, užitkové a pitné vodě. Byly zde popsány principy jejich vzniku, jejich vstupu do potravního řetězce a především nebezpečí spojená s látkami, které jsou na mikroplastech sorbovány. Dále je zde popsána problematika filtrace a to především v režimu dead-end, který je pro nanovláknenné filtry v rámci této práce používán. Nakonec je zde popsán způsob výroby nanovláknenného filtru metodou bezjehlového elektrostatického zvlákňování, a to za použití technologie Nanospider.

V experimentální části jsou pak popsány přístroje a postupy vhodné ke zhodnocení morfologie mikroplastů zachycených na nanovláknenném filtru, i pro zhodnocení morfologie filtru samotného. Je zde také navržen a popsán postup stanovení kvalitativní a kvantitativní analýzy zachycených mikroplastů pomocí SEM, FTIR a RS.

V poslední části jsou pak shrnuty výsledky testů degradace mikroplastů. Tyto testy byly provedeny chemickou cestou pomocí anorganických oxidovadel, organických rozpouštědel a slabých organických kyselin, dále pak fyzikální cestou pomocí technologie CaviPlasma.

Hlavní přínos této práce tkví ve vyvinuté metodě výroby a použití pokoveného nanovláknenného filtru a v jeho charakterizaci při praktické aplikaci. Tento vyrobený filtr vykazoval, z pohledu životnosti a odolnosti proti opotřebení lepší vlastnosti než běžný nanovláknenný filtr a to i v režimu zpětného proplachu. Hlavní výhodou takto připraveného filtru je minimalizace kontaminace filtrátu vlastními úlomky filtru. Navíc byl tento filtr, díky svému pokovení, vhodný pro analýzu zachycených mikroplastů na FTIR, protože vrstva kovu odstínila spektrum polymeru, ze kterého byl filtr vyroben. Bez odstínění by se spektra překryla a kvalitativní analýza by nebyla možná.

Literatura

- [1] PIVOKONSKY, M., et al *Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water* Sci Total Environ (2018), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.102>.
- [2] Harmita Golwala, Xueyao Zhang, Syeed Md Iskander, Adam L. Smith *Solid waste: An overlooked source of microplastics to the environment* Science of The Total Environment, Volume 769, 2021, 144581, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144581>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720381122>)
- [3] SZÚ, autor: MUDr. František Kožíšek, CSc., vedoucí NRC pro pitnou vodu dostupné online z: <https://www.nase-voda.cz/stanovisko-szu-vyskytu-mikroplastu-pitne-vode-zdravotnimu-riziku/>
- [4] Zhe-fu Yu, Shuang Song, Xiao-lu Xu, Qing Ma, Yin Lu *Sources, migration, accumulation and influence of microplastics in terrestrial plant communities*. Environmental and Experimental Botany, Volume 192, 2021, 104635, ISSN 0098-8472, <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2021.104635>.
- [5] Jiajun Wu, Zhongguan Jiang, Yunzhao Liu, Xianfu Zhao, Yangyang Liang, Wenxuan Lu, Jin Song, *Microplastic contamination assessment in water and economic fishes in different trophic guilds from an urban water supply reservoir after flooding*, *Journal of Environmental Management*. Volume 299, 2021, 113667, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113667>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479721017291>)
- [6] Isioma Tongo, Nosakhare Osazee Erhunmwunse *Effects of ingestion of polyethylene microplastics on survival rate, opercular respiration rate and swimming performance of African catfish (Clarias gariepinus)*, *Journal of Hazardous Materials*. Volume 423, Part B, 2022, 127237, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127237>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389421022056>)

- [7] Shengsheng Li, Ruixue Ma, Xiaohui Zhu, Chang Liu, Liangzhong Li, Ziling Yu, Xichao Chen, Zongrui Li, Yan Yang, *Sorption of tetrabromobisphenol A onto microplastics: Behavior, mechanisms, and the effects of sorbent and environmental factors* Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 210, 2021, 111842, ISSN 0147-6513, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111842>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014765132031678X>)
- [8] L. Hildebrandt, F.L. Nack, T. Zimmermann, D. Pröfrock, *Microplastics as a Trojan horse for trace metals*, Journal of Hazardous Materials Letters, Volume 2, 2021, 100035, ISSN 2666-9110, <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2021.100035>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S266691102100023X>)
- [9] Thilakshani Atugoda, Meththika Vithanage, Hasintha Wijesekara, Nanthi Bolan, Ajit K. Sarmah, Michael S. Bank, Siming You, Yong Sik Ok *Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: Implications for vector transport* Environment International, Volume 149, 2021, 106367, ISSN 0160-4120, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106367>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412020323217>)
- [10] Water treatment solution: Filtration. *Lenntech.com* [online]. The Netherlands: Lenntech BV, 2009 [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/chemistry/filtration.htm>
- [11] HRŮZA J. *Zlepšování filtračních vlastností vlákných materiálů*. [disertační práce]. Liberec: TUL, 2005
- [12] Warsinger, David Chakraborty, Sudip Tow, Emily Plumlee, Megan Bellona, Christopher Loutatidou, Savvina Karimi, Leila Mikelonis, Anne Achilli, Andrea Ghassemi, Abbas Padhye, Lokesh Snyder, Shane Curcio, Stefano Vecitis, Chad Arafat, Hassan Lienhard, John. (2018). *A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. Progress in Polymer Science. 81.* [10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004). .
- [13] <https://www.cistavoda.cz/blog/co-vsechno-dokaze-revezni-osmoza-odstranit/>
- [14] Reverzní osmóza. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Reverzn%C3%AD_osm%C3%B3za

- [15] Catherine Charcosset *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics* Elsevier, 2012, Pages 253-293, ISBN 9780444563347, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56334-7.00007-1>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444563347000071>)
- [16] MASNÁ, A., *Separace, zakoncentrování a zpracování mikroplastů při úpravě pitných vod: Separation, concentration and disposal of microplastics in drinking water treatment* Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2020. Diplomové práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Jaromír Marek.
- [17] Donald M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2.. vyd. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK: Elsevier Inc., 2010. 746 s. ISBN 978-0-81-552037-5.
- [18] Fotografie procesu CaviPlasma, Dostupné z: <https://eu.fme.vutbr.cz/o-nas-odbory-ofi>
- [19] Jelínek L. a kol.: *Desalinační a separační metody v úpravě vody*, VŠCHT Praha 2009, ISBN 978-80-7080-705-7.
- [20] Palatý Z. a kol.: *Membránové procesy*, CZEMP 2012, ISBN 978-80-7080-808-5.
- [21] Vyhláška 143/2012 Sb.
- [22] Vyhláška 274/2012 Sb.
- [23] Vyhláška 401/2015 Sb.
- [24] Vyhláška 113/2018 Sb.
- [25] Bratovic Amra, *Degradation of Micro- and Nano- Plastics by Photocatalytic methods*, University of Tuzla 2019, DOI 10.18875/2577-7920.3.304
- [26] Klein S., Dimzon, I.K., Eubeler J., Knepper T.P., *Analysis, Occurrence and Degradation of Microplastics in Aqueous environment; Freshwater Microplastics*, Hdb Env Chem 58, 2018. DOI 10.1007/978-3-319-61615-5-3