

UNIVERZITA Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

**Odbourávání šestimocného chromu pomocí nanočástic
železa**

Bakalářská práce

Autor práce:

Petra Bančíková

Studijní obor:

Aplikovaná chemie

Vedoucí práce:

RNDr. Eva Otyepková, Ph. D.

Olomouc 2017

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením RNDr. Evy Otyepkové, Ph.D. Všechny literární prameny, které byly za účelem sepsání práce využity, jsou uvedeny v seznamu literatury. Dále souhlasím se zpřístupněním této práce v knihovně Katedry fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci

dne.....

.....

Petra Bančíková

Ráda bych poděkovala především mé vedoucí bakalářské práce RNDr. Evě Otyepkové, Ph.D. za její čas, toleranci, připomínky a cenné rady. Děkuji také paní Karle Slavičkové za ochotu a vstřícnost. V neposlední řadě mé díky patří Regionálnímu centru pokročilých technologií a materiálů v Olomouci i Janu Bachoříkovi za poskytnuté vzorky a dále Katedře fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty UP za umožnění vykonání experimentů pro tuto bakalářskou práci. Poděkování patří také mé rodině za možnost studování na vysoké škole a podporu během studia.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Petra Bančíková
Název práce:	Odbourávání šestimocného chromu pomocí nanočástic železa
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2017
Abstrakt:	<p>Cílem této práce je testování redukčních vlastností dvou typů kovových nanočástic železa při interakci s roztokem Cr(VI). Tato bakalářská práce se dále zabývá porovnáním schopnosti použitých nanočástic odstraňující šestimocný chrom. Dalším cílem je testování dvou různých koncentrací Cr(VI). Ke stanovení šestimocného chromu byla použita spektrofotometrická metoda založená na interakci Cr(VI) s 1,5-difenyلكarbazidem za tvorby intenzivně zbarveného komplexu.</p>
Klíčová slova:	Cr(VI), nZVI, 1,5-difenyلكarbazid, redukce
Počet stran:	45
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographic identification:

Author's first name and surname: Petra Bančíková

Title: Degradation of hexavalent chromium using iron nanoparticles

Type of thesis: Bakalářská práce

Department: Katedra fyzikální chemie

Supervision: RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.

Year of presentation: 2017

Abstract: The aim of this thesis is to test reduction properties of two types of nano zerovalent iron particles during their interaction with Cr(VI) solution. This bachelor thesis further deals with comparing the ability of used nanoparticles to remove the hexavalent chromium from the solution. Further goal is to test two different concentrations of Cr(VI). To determine the hexavalent chromium a spectrophotometric method based on interaction of Cr(VI) with 1,5-diphenylcarbazide which makes an intensively colored complex is used.

Key words: Cr(VI), nZVI, 1,5-diphenylcarbazide, reduction

Number of pages: 45

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

1. Úvod	7
2.1. Chrom.....	9
2.1.1. Vlastnosti.....	9
2.1.2. Výskyt.....	9
2.1.2.1. Půda	10
2.1.2.2. Vodstvo	11
2.1.2.3. Vzduch	11
2.1.2.4. Tělo člověka	12
2.1.3. Toxicita	12
2.1.3.1. Mobilita chromu	13
2.1.4. Použití	13
2.2. Nanomateriály	13
2.2.1. Nanočástice nulamocného železa	14
2.2.1.1. Typy nZVI	14
2.2.1.2. Vlastnosti nZVI	15
2.2.1.3. Příprava nZVI	18
2.2.1.4. Ekotoxicita nZVI.....	19
2.2.1.5. Využití nZVI	20
3.1. Materiály	22
3.1.1. Chemikálie.....	22
3.1.2. Pomůcky a přístroje.....	22
3.2. Experiment	22
3.2.1. Roztoky	22
3.2.2. nZVI.....	23
3.2.3. Stanovení šestimocného chromu pomocí.....	24
spektrofotometrické metody	24
3.2.4. Postup experimentu.....	25
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	26
4.1. Redukce šestimocného chromu pomocí nZVI	26
4.2. Měření koncentrace	26
4.3. Reaktivita měřených typů nZVI.....	30
5. ZÁVĚR.....	39
6. SUMMARY	40

1. Úvod

Dnešní doba navrhuje množství řešení globálních problémů. Středem pozornosti vědců jsou problémy spojené zejména s ekologií. Celý svět se zabývá tím, jak vyřešit tyto problémy a vylepšit stav životního prostředí.

Nanotechnologie jako obor jsou zatím v začátcích a jsou velkým příslibem pro lidstvo. Tento obor má do budoucna opravdu velký potenciál a proniká do mnoha oborů. S pomocí nanotechnologie lze vytvořit materiály, které mají unikátní vlastnosti uplatňující se například v technologiích životního prostředí. Spousta studií se v dnešní době zabývá problematikou ekologických zátěží.

Hlavním problémem životního prostředí jsou důsledky lidské a průmyslové činnosti, jimiž je naše planeta zahlcována. Kontaminanty z těchto činností se vyskytují zejména v půdě, vodách a ovzduší. V dnešní době se většina vědců snaží najít metody odstraňující tyto kontaminanty. V životním prostředí se nečistoty jakožto těžké kovy pohybují v cyklech, které umožňují přestup do organismů. Jako možnost omezení vstupu těchto kovů do životního prostředí se nabízí jejich náhrada, tedy formy látek, které jsou mnohem šetrnější.

Vlivem zpracování kůží, textilní výroby, výroby barev a pigmentů se uvolňuje nejen do vodních toků Cr(III) a Cr(VI). Chromem se znečišťují také říční vody především z průmyslu. Vzhledem k toxickým účinkům, které vykazují tyto formy je tento problém v dnešní době středem zájmu.

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium redukčních vlastností několika typů nanočástic nulamocného železa při interakci s šestimocným chromem a porovnání jejich účinnosti v závislosti na čase.

2. Teoretická část

2.1. Chrom

Chrom je chemický prvek, který patří mezi přechodné prvky a nachází se v šesté podskupině periodické tabulky. Jeho relativní atomová hmotnost je $51,9961 \text{ g.mol}^{-1}$, hustota $7,140 \text{ g.cm}^{-3}$. Nejvyšší možný oxidační stav chromu je VI, jelikož má šest valenčních elektronů.

Nízké oxidační stavy má chrom v komplexních sloučeninách, kde vystupuje jako ligand. Nejstabilnější jsou sloučeniny s oxidačními stavy III a VI, ve kterých se vyskytuje chrom přirozeně v přírodě. Sloučeniny dvojmocného chromu jsou silná redukční činidla, při kontaktu s kyslíkem samovolně vzniká trojmocný chrom.(1,2)

2.1.1. Vlastnosti

Chrom se nachází v periodické soustavě prvků mezi vanadem a manganem a je 24. prvkem. Jedná se o nejtvrďší elementární stříbrolesklý kov, který je na vzduchu velmi stálý, jelikož se na jeho povrchu vytváří ochranná vrstva oxidu chromitého. Trojmocný chrom patří mezi esenciální stopový prvek důležitý pro metabolismus savců.(1,3)

Šestimocný chrom je toxický, těžký kov, který představuje riziko pro životní prostředí a lidské zdraví v důsledku přímého kontaktu s půdou, požití a inhalaci v exponované oblasti. Má vysokou toxicitu, rozpustnost a mobilitu. Je považován za karcinogenní, teratogenní a mutagenní kov.(4)

Vystavení člověka vysokým úrovním šestimocného chromu může vyvolat účinky na játra, ledviny, gastrointestinální a imunitní systém. Při dermální expozici může způsobit dermatitidu, citlivost a ulceraci kůže.(5)

2.1.2. Výskyt

Chrom se vyskytuje v různých chemických formách, ale dostatečně stabilní jsou pouze dvě a to v oxidačním stavu +III a +VI.(2) Nejběžnější přirozeně se vyskytující forma chromu je oxid chromitý, další formy mají tendenci se převádět na oxid chromitý za přístupu vzdušného kyslíku. (6) Chrom se nachází v zemské kůře vzácně, nejvýznamnější rudou je chromit FeCr_2O_4 , krokoit PbCrO_4 nebo chromový okr Cr_2O_3 .(1)



Obrázek 1: Krokoit PbCrO_4 ^[7]

2.1.2.1. Půda

Do půdy se chrom může dostat několika způsoby, například přes průmyslové imise nebo také aplikací minerálních hnojiv. Jako hnojivo se do půd aplikují ocelářské strusky obsahující vápník, chrom a fosfor.(8) Limitní obsah pro nekontaminované půdy v České republice u chromu činí 85 mg.kg^{-1} .(9) Chrom v nízké koncentraci se nachází ve všech typech půd.(8)

Šestimocný chrom je toxin pocházející z antropogenní činnosti. Koncentrace Cr(VI) v půdách a sedimentech odvozených od ultrabazických skal jsou závislé na přímé nebo nepřímé redukci Cr(VI) a Cr(III) .(10) V polních půdách Cr(III) se oxiduje rychle do formy šestimocného chromu za obvyklých podmínek, a proto vážně poškozuje rostliny.(11)

Trojmocný chrom se vyskytuje přirozeně, zatímco šestimocný chrom je většinou průmyslového původu. Většina sloučenin chromu jsou obvykle halogenidy, oxidy nebo také sulfidy.(12)

Region	Obsah chromu (mg/kg půdy)
Střední Čechy	6,20
Jižní Čechy	7,50
Západní Čechy	7,43
Severní Čechy	4,16
Východní Čechy	4,90
Jižní Morava	5,96
Severní Morava	5,23

Tabulka 1 Porovnání obsahu chromu v půdách jednotlivých regionů České republiky.^[12]

2.1.2.2. Vodstvo

Ve vodě chrom pochází z přírodních zdrojů, jako například zvětrávání hornin, omývání hornin, atmosféry, nebo z odtokových pozemních systémů.(2) V odpadních vodách se nachází v důsledku lidské činnosti např. metalurgie, textilní i kožedělní průmysl.

Chrom může také unikat do podzemní vody vlivem špatného zabezpečení skládek, a proto je před vypuštěním nebo uložením vody na skládku nutné redukovat trojmocný chrom, aby došlo k omezení toxického dopadu na životní prostředí.(2)

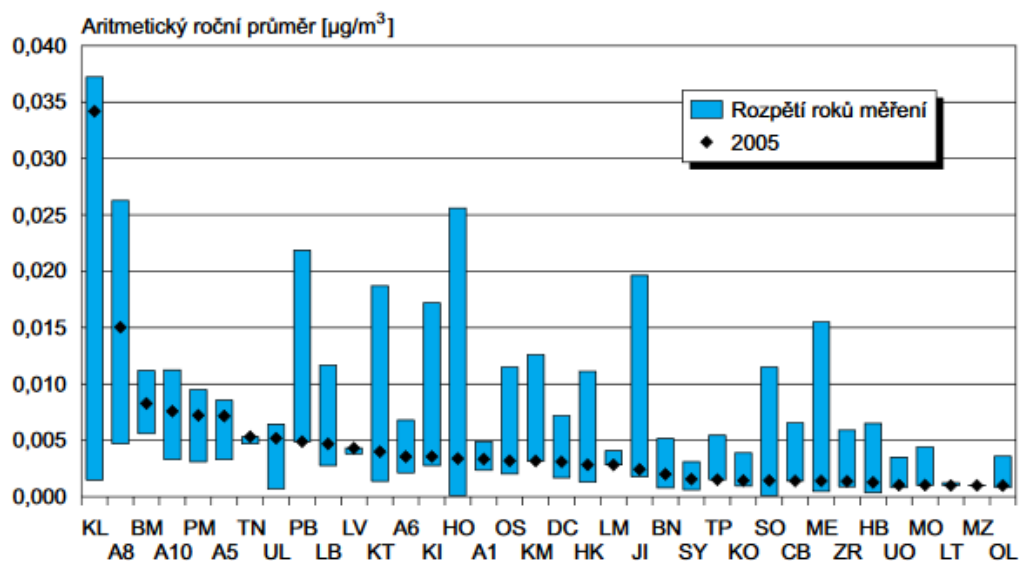
Chrom vyskytující se ve vodě má schopnost se vázat na pevné částice, které sedimentují a následně se jejich malé množství rozpustí. Poté se mohou dostat do podzemních vod, kde setrvávají několik let.(2) Nejčastěji se chrom vyskytuje v odpadních vodách v oxidačním stavu Cr(VI).

Dle vyhlášky č. 252/2004 Sb. je nejvyšší mezní hodnota koncentrace chromu v pitné vodě stanovena na 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Přirozená koncentrace chromu ve vodách je nižší než jeho povolený obsah v pitné vodě.(13)

2.1.2.3. Vzduch

Chrom se dostává do ovzduší především v jemných prachových částicích usazujících se na zemi nebo ve vodě, které se uvolňují při spalování fosilních paliv. Dalšími způsoby uvolňování chromu jsou cementárny, spalovny komunálních odpadů, výfukové plyny z automobilů, polétavý azbest z opotřebovaných brzdových obložení automobilů. Díky atmosférickému přenosu se pak chrom dostává do životního prostředí.(14)

Z ovzduší se chrom odstraňuje prostřednictvím sněhu nebo deště. Sloučeniny chromu jsou schopny přetrvávat ve vzduchu nejvýše deset dní. Nejvyšší mezní koncentrace chromu v ovzduší se pohybuje v rozmezí 0,01 – 0,03 $\mu\text{g.cm}^{-3}$.(15)



Obrázek 2: Koncentrace chromu v ovzduší v krajích (1995-2005) ^[16]

2.1.2.4. Tělo člověka

Šestimocný chrom se může vstřebávat do těla po inhalaci, rozsah absorpce závisí především na jeho rozpustnosti. Opakovaná inhalace chromu může vyvolat zánět, podráždění dýchacích cest nebo také fibrózu plic. Dalším způsobem vstřebání je přes kůži, přičemž dochází k navázání šestimocného chromu na červené krvinky, poté v těle zůstává do doby, než je vyloučen močí.(17)

2.1.3. Toxicita

Toxicita chromu závisí především na jeho oxidačním stavu. Šestimocný chrom je silně toxické, oxidační činidlo, zatím co trojmocný chrom má toxicitu stokrát menší.(20) Tento karcinogen působí na lidi, zvířata a rostliny, přičemž genotoxicita a karcinogenita nebyla prokázána.

Toxickými efekty jsou schopny volně difundovat skrz buněčné membrány. Při redukci na chromité sloučeniny v buňkách, dochází k uvolnění reaktivních volných radikálů kyslíku, síry a chromu.(18, 2)

Méně problematické mohou být při určité koncentraci i vzniklé chromité kationty, jelikož jsou schopny tvořit koordinační sloučeniny s různými organickými látkami.(2)

Při dlouhodobějším kontaktu chromanů s pokožkou nebo inhalací jsou vystavení riziku především jedinci.(18)

2.1.3.1. Mobilita chromu

Šestimocný chrom obecně rychle migruje a má významný valenční stav, který ovlivňuje jeho migrační schopnosti. V šestimocném stavu je velmi dobře rozpustný ve vodě a mobilní, kdežto chrom v trojmocném stavu je na rozdíl od šestimocného málo rozpustný, tedy nemobilní. Mobilita závisí na tom, jaké pH je v daném prostředí. Dalším faktorem ovlivňující migrační schopnost chromu v půdě může být rozdílná adsorbovatelnost.(19)

2.1.4. Použití

Na celém světě jde asi 80 % těžného chromu do metalurgických aplikací. Mnohé z toho do výroby nerezové oceli. Asi 15 % se používá na výrobu chemických látek a zbytek na žáruvzdorné aplikace. Téměř ve všech použitích jsou nejdůležitější chemické vlastnosti chromu. V metalurgii jsou hlavním faktorem fyzikální vlastnosti. Právě chrom je prvkem, který dělá z nerezové oceli tzv. ušlechtilou.

Trojmocný chrom se používá v kožedělném průmyslu při čištění kůží, ve sklářském průmyslu k barvení skla a také při výše uvedených žáruvzdorných aplikacích. Sloučeniny Cr(VI) se využívají při výrobě barev a v textilním průmyslu jako oxidační činidlo.

S chromem se setkáváme především jako s materiálem, který chrání kovové povrchy před korozi. V medicíně se používá k chromování chirurgických nástrojů či jiných zařízení. (21)

2.2. Nanomateriály

V oboru nanotechnologie se využívají nanočástice, u kterých se alespoň jeden jejich rozměr pohybuje v rozmezí 1-100 nm. Nanočástice mohou mít vzhledem k jejich malé velikosti rozdílné optické, chemické nebo magnetické vlastnosti, Malá velikost magnetických nanočástic vytváří superparamagnetické chování (19,22).

Nanočástice železa představují novou generaci technologií v oblasti životního prostředí, které by mohly poskytnout efektivní řešení pro některé z nejnáročnějších problémů úpravy životního prostředí. Nanočástice železa mají velký povrch a vysokou reaktivitu povrchu. Jsou vhodné pro in situ aplikace. Většina výzkumů ukázala, že nanočástice železa jsou velmi účinné pro transformaci a detoxikaci látek znečišťujících životní prostředí, například chlorovaná organická rozpouštědla, organochlorované pesticidy (24).

Technologie nanočástic železa získala značnou pozornost pro své využití v čištění podzemní vody a dalších míst (23).

2.2.1. Nanočástice nulamocného železa

Nanočástice nulamocného železa (nZVI) je materiál efektivní a šetrný k životnímu prostředí. Vzhledem k tomu, že má nízký oxidačně-redukční potenciál je možné nZVI použít jako sorbent a redukční činidlo pro čištění mnoha typů organických, kontaminujících látek, včetně chlorovaného methanu, chlorovaných organických pesticidů, organických barviv a většinu těžkých kovů.(25)

2.2.1.1. Typy nZVI

nZVI produkované různými způsoby se liší v konfiguraci, distribuci a velikostí povrchové plochy. (U.S.EPA, 2005). Mají tedy i rozdílnou reaktivitu a vlastnosti agregace. RNIP, Fe^{BH} a NANOFER jsou nejčastěji používané.

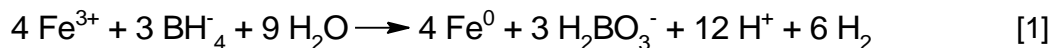
Nečistoty, jako například těžké kovy jsou zanedbatelné pro účely sanace. Bylo zjištěno, že RNIP byly výrazně méně účinné při snižování chlorovaných ethanů a ethenů než NANOFER.(19)

Reactive Nanoscale Iron Particles (RNIP)

RNIP je druh krystalického železa vyrobeného redukcí v plynné fázi z FeOOH (v atmosféře při teplotě 350-600 °C. Skládá se z nanočástic Fe⁰ tvořených jádrem α -Fe⁰ a nekompaktním obalem. Částice mají průměrnou velikost 70 nm s plochou přibližně 29 m².g⁻¹. Tento druh si po ochlazení a převedení železa do vodní fáze na povrchu těchto částic vytvoří oxidickou slupku. Nevýhodou však je jejich nestálost, jelikož mají nekompaktní vrstvu složenou z drobných nanočástic magnetitu (Fe₃O₄). Z důvodu nestálosti částice velmi rychle ztrácejí podíl složky Fe⁰. Nanočástice jsou navíc potaženy polymaleinovou nebo polyakrylovou kyselinou. RNIP jsou vyráběné japonskou firmou Toda Kogyo Corp..(19)

Fe^{BH}

Jedná se o nanočástice vznikající redukcí v kapalně fázi ze železnatých nebo železitých solí společně s přebytkem borohydridu (tetrahydridoboritan sodný). Probíhá tato reakce:



Připravené částice mají velikost 50-100 nm a jsou vysoce reaktivní, což není moc výhodné z důvodu probíhajících vedlejších reakcí, při aplikaci.(19)

NANOFER

Jedná se o nové nZVI částice, kterých existuje několik řad sérií. Nanofer se vyrábí redukcí za účasti vodíkové atmosféry a přírodního ferrihydridu. Původně byly tyto částice upraveny tak, aby je bylo možné použít na konkrétní účely.

NANOFER 25P

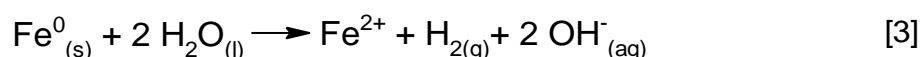
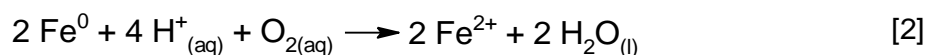
nZVI, které obsahuje nanočástice Fe⁰ a není povrchově modifikovaný. Prášek, extrémně reaktivní, který se uchovává v inertní atmosféře dusíku.(35) V této bakalářské práci byl tento typ použit pro přípravu suspenzí. Nanofer 25P je vyráběn firmou NANOIRON ve spolupráci s Regionálním centrem pokročilých technologií a materiálů.

2.2.1.2. Vlastnosti nZVI

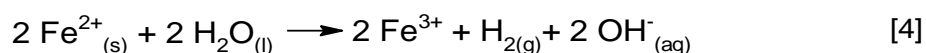
Vlastnosti nZVI jako velikost povrchu se mohou lišit v závislosti na podmínkách syntézy. Čisté formy z nZVI částic mají velikost v rozmezí 10-100 nm, kde se obvykle tato forma skládá z kovového železa.

Platí, že čím menší je velikost částic, tím vyšší je specifická plocha povrchu, což má za následek jeho vyšší reaktivitu. Například velikost práškového železa <10 μm má specifickou plochu povrchu <1 m²/g, zatímco pro syntetizované částice železa <100 nm se poměr rovná přibližně 33,5 m²/g.(24) Větší podíl atomů nebo molekul má tendenci být na povrchu, zatímco v případě mikro velikosti nZVI, je podíl atomů na povrchu nepatrný (38). Tyto atomy jsou důležité pro adsorpci nebo reakci jiných atomů pro dosažení stabilizace povrchu.(25)

V mnoha studiích se nZVI ukázalo jako vysoce efektivní pro odstranění široké škály kontaminantů (27). Železo v oxidačním stupni Fe^0 odstraňuje vodné nečistoty (např. chlorovaná rozpouštědla) reduktivní dechlorací nebo redukcí na nerozpustné formy (např. vodné kovové ionty). Železo může také reagovat s rozpuštěným kyslíkem a vodou (28):



Reakce probíhá velmi rychle, pokud je přítomné Fe^0 s obrovskou plochou a tím má tato reakce za následek razantní pokles koncentrace přítomného rozpuštěného kyslíku a dojde i k poklesu oxidačně-redukčního potenciálu. Po skončení reakce, tedy vyčerpání veškerého rozpuštěného kyslíku a poklesu potenciálu až do anodické oblasti, nastává proces tzv. koroze s vodíkovou depolarizací:



Z důvodu této pomalé reakce, nedochází k tak velkému úbytku železa, jako při reakci rozpuštěného kyslíku s vodou. Při této reakci vzniká vodík, který může podporovat cizí objekty, jako jsou mikroorganismy, které následně dehalogenují.(19)

Existuje několik forem nanočástic nulamocného železa jako například nZVI bez oxidické slupky a nebo nZVI s oxidickou slupkou. Částice nZVI, které nemají oxidickou slupku, velmi snadno reagují s kyslíkem. V důsledku toho dojde k velkému poklesu reaktivity železa. Aby se zabránilo případné oxidaci, je nutné uchovat nZVI v inertním prostředí nebo je lze umístit do suspenze. Tento typ má o to větší náchylnost k agregaci.(29)



Obrázek 3: Nulamocné železo nZVI ^[33]

nZVI může být obklopené některými pasivačními vrstvami, jako například oxidická slupka. Nedávná studie nanočástic nZVI ukázala, že složení oxidické slupky a tedy povahy jejího povrchu ovlivňuje velikost částic i objem pláště a nečistoty budou mít vliv na reaktivitu. Kromě struktury jádra a obalu je další důležitou charakteristikou reaktivních nanočástic jejich silný sklon k agregaci v roztoku. Přestože existují způsoby, jak vytvořit stabilní suspenze dispergovaných nanočástic, je i přesto obtížné se vyhnout agregaci za podmínek okolního prostředí.

Jedním z důsledku agregace nanočástic do větších shluků je nejasnost, zda vlastnosti materiálu způsobí odrazení agregátů nebo jejich nano složek. Na tento problém je důležité brát ohled především při stanovení velikosti plochy, jelikož reaktivní povrch vysoce agregovaných nanočástic suspendovaných v roztoku je pravděpodobně velmi odlišný od povrchu měřeného na rozptýlených nanočásticích.(30)

2.2.1.3. Příprava nZVI

Jde o proces, který má za následek velikost, tvar a složení nanočástic.(19) Přípravu nanočástic železa lze obecně rozdělit do dvou kategorií, jedná se o metodu bottom-up (kondenzační) nebo metodu top-down (dispergační).(31)

V případě top-down metody se snažíme připravit částice koloidní z makroskopických látek za pomoci mechanických nebo fyzikálně chemických procesů. Nejpoužívanější metodou přípravy nanočástic je bottom-up tedy kondenzační, kdy chceme připravit koloidní soustavy. Při této metodě vycházíme z analytických disperzních soustav.(32)

Bottom - up metoda

Kondenzační metody zahrnují dva základní způsoby a to fyzikální nebo chemické. Těmito postupy lze snadno připravit vysoce dispergované a monodisperzní koloidní soustavy.

Chemické postupy jsou nejpoužívanější způsob přípravy nanočástic, jelikož je možné připravit několik koloidních soustav různého složení. Při reakci se tvoří nerozpustná látka v určitém prostředí. Fyzikální postup probíhá na základě změny rozpustnosti látek. Jako vhodný postup můžeme zvolit ochlazení par kovů nebo uhlíku na podložce. Další možností je změna rozpouštědla, ve kterém má látka nízkou rozpustnost, díky tomu dojde ke kondenzaci a vzniku koloidních částic.(32) Výhodou chemických postupů oproti fyzikálním je možnost sledovat velikost vznikajících částic už během samotné přípravy.(19)

Proces přípravy metodou bottom-up může mít také nepříznivý vliv a to vytváření nestabilních hydrátů a solvátů.(31)

Top - down metoda

Top-down metoda slouží ke snížení velikosti částic. Tato metoda zahrnuje techniky jako například mokré a suché mletí, mikrofluidizaci a homogenizaci za vysokého tlaku. Při těchto technikách se využívají velmi agresivní rozpouštědla.(31)

Dispergační metody neprobíhají samovolně, a proto je potřeba pro vytvoření koloidních soustav vykonat práci. Mechanická práce se využívá při fyzikálních postupech přípravy. Mezi nejvýhodnější proces vzniku koloidních částic patří mletí v kulových mlýnech. Abychom dosáhli vysokého stupně disperzity, je potřeba přidat pomocnou látku nebo také použít koloidní mlýn, který má rychle rotující válec.

Dalším způsobem může být rozmělnování pomocí ultrazvuku, který se využívá u málo pevných látek. Rozmělnování probíhá při frekvenci nad 20000 Hz, což způsobí stlačení a expanzi, tím se dosáhne velmi obrovských tlaků, které zapříčiní rozpad částic. V této metodě se také využívá elektrický proud na elektrické rozprašování. Jedná se o odloučení částic z elektrod vlivem elektrického oblouku, který se nachází mezi elektrodami. Tento způsob přípravy částic patří nejen do dispergačních metod, ale řadí se také do kondenzačních metod, jelikož dochází na povrchu elektrod k odpařování materiálu a poté následná kondenzace.(32) Z důvodu vznikajících velkých částic v průběhu procesu, je tato metoda málo využívána.(19)

2.2.1.4. Ekotoxicita nZVI

Nanočástice jsou v mnoha výrobcích, které používáme na denní bázi a jejich množství do ovzduší proniká stále víc. Jelikož v současné době je možné, že velké množství antropogenních nanočástic roste vlivem různých zdrojů, mohly by pronikat do půdy, ovzduší nebo vody.

Keenan a kol. prokazali, že nZVI mohou reagovat rychle s kyslíkem a způsobit smrt plicních buněk, zatímco Pisanic a kol. zpozorovali omezený růst a poškození v nervových buňkách, při vystavení nZVI. Primárním mechanismem pro poškození buněk byla považována oxidační reakce.

Největšímu riziku se člověk vystavuje při manipulaci, inhalaci nZVI, a proto by se tyto částice měly používat v kapalně suspenzi. Vhodná opatření by měla být zejména, při manipulaci s volným nebo suchými částicemi.(27)

2.2.1.5. Využití nZVI

Nanočástice (nZVI) jsou cenným materiálem pro in-situ sanace. Jako silné redukční činidlo s relativně velkou plochou, může být nZVI toxický pro bakterie a brání procesu vyčištění. Má také baktericidní účinek na *Escherichia coli*.(26)

Použití železa jako katalyzátor zahrnuje vytvoření nebo přerušení vazeb uhlík-uhlík, tato vazba je rozhodující pro obrovské množství průmyslově důležitých, chemických transformací, od výroby čistých paliv až k výrobě uhlíkových nanotrubiček. Jako příklad lze zmínit železo s katalytickou užitečností v syntéze Fischer-Tropsch.(21)

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Materiály

3.1.1. Chemikálie

Během experimentu byly použity následující chemikálie:

Chroman draselný, K_2CrO_4 , p.a., Lachema

1,5-difenyylkarbazid, $((C_6H_5)NHNH)_2CO$, p.a., Sigma-Aldrich

85% kyselina fosforečná, H_3PO_4 , p.a., PENTA

96% kyselina sírová, H_2SO_4 , p.a., Sigma-Aldrich

Ethanol 99,8 % (pro UV spektroskopii), CH_3CH_2OH , Lach-Ner

Methanol (pro LC), CH_3OH , PENTA

3.1.2. Pomůcky a přístroje

Během experimentu bylo využíváno běžné laboratorní sklo. Připravené vzorky byly odebírány pomocí automatických pipet od firmy Biohit, poté byly filtrovány přes filtry LUT Syringe Filters Sigma-Aldrich s velikosti porů $0,45 \mu m$.

Pro přípravu vzorků a roztoku 1,5-difenyylkarbazidu byl použit ultrazvuk značky Fisher Brand FB11201.

Dále k míchání vzorků byly použity míchačky značky IKA MS3 Basic. Ke změření absorpčních spekter byl použit spektrofotometr Specord S600 od firmy AnalytikJena.

3.2. Experiment

3.2.1. Roztoky

Byl připraven zásobní roztok šestimocného chromu ($c \sim 40 \text{ mg.l}^{-1}$) rozpuštěním odpovídajícího množství chromanu draselného v destilované vodě. ($\sim 40 \text{ mg}$ v 1 l).

Roztok 1,5-difenyylkarbazidu (DFK) s hmotnostní koncentrací 1 % byl připraven rozpuštěním odpovídajícího množství DFK v ethanolu pro UV spektroskopii. Jeho rozpuštění bylo urychleno ultrazvukem. Každý takto připravený roztok byl zabalen do hliníkové folie, aby nedocházelo k osvětlení a předešlo se jeho degradaci. Roztok DFK byl vždy připravován čerstvý před každým měřením.

Kyselina sírová s hmotnostní koncentrací 96 % byla zředěna s destilovanou vodou v poměru 1:1 (v/v) a poté uchována v tmavé zásobní láhvi.

3.2.2. nZVI

V tomto experimentu byly testovány dva druhy nanočástic nulamocného železa, které byly poskytnuty Regionálním centrem pokročilých technologií a materiálů (RCPTM) v Olomouci a připravené studentem Janem Bachoříkem.

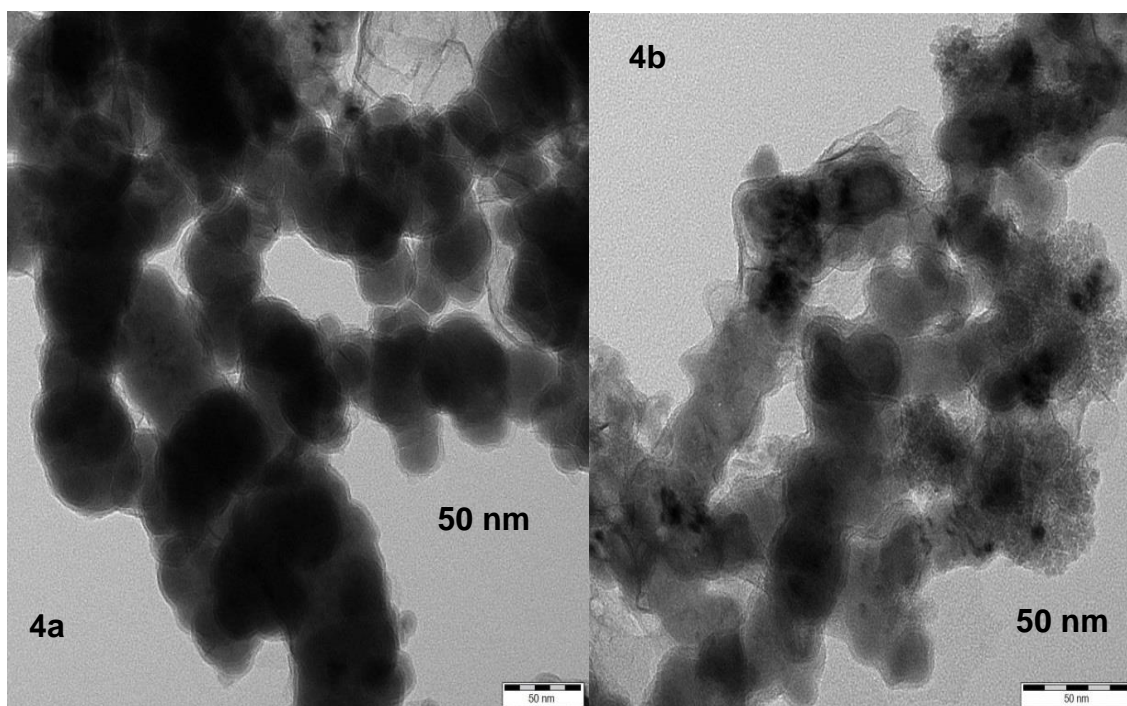
Suché práškové nanočástice (FeNi_1 , FeNi_2 , FeNi_3 , FeNi_4 , FeNi_5) byly připraveny redukcí pomocí tetrahydridoboritanu sodného. Poté byly uchovávány pod vakuem v exikátoru, aby se zabránilo oxidaci železa.(36)

Testované suspenze obsahovaly pyroforické nZVI prodávané pod komerčním názvem NANO FER 25P číslo šarže 655. Jedná se o nanočástice obsahující nanočástice Fe^0 bez povrchové modifikace, který je uchováván v inertní dusíkové atmosféře. Suspenze s názvem P_nZVI 25 % obsahovala síru tak, aby prvek síry tvořil 1% směsi (2,5 g Síry na 250 g nZVI). P_nZVI FeS obsahoval sulfid železa, v tomto případě nedocházelo k tvorbě žádné slupky na nanočásticích. V případě suspenze P_nZVI Na_2S byl použit Na_2S , kdy docházelo k tvorbě oxidické slupky.

Vzorek NF_STAR_197 obsahující povrchově stabilizované nanočástice Fe^0 byl vyroben firmou NANOIRON ve spolupráci s Regionálním centrem pokročilých technologií a materiálů v Olomouci. Všechny vzorky nZVI byly uchovávány v lednici.

Typ železa				
Označení v RCPTM	Označení v této práci	Poměr Fe:Ni (g)	Poměr Fe:Ni	Charakteristika
FeNi01 _{BH}	FeNi_1	1:0,5	2:1	Nanočástice připravené Janem Bachoříkem s klesajícím obsahem Ni
FeNi02 _{BH}	FeNi_2	1:0,4	2,5:1	
FeNi03 _{BH}	FeNi_3	1:0,3	3,3:1	
FeNi04 _{BH}	FeNi_4	1:0,2	5:1	
FeNi05 _{BH}	FeNi_5	1:0,1	10:1	
Pyro nZVI 25%	P_nZVI 25%	Suspenze obsahující 1% síry vyrobená v RCPTM		
Pyro nZVI FeS	P_nZVI FeS	Nestabilizovaná suspenze vyrobená v RCPTM		
Pyro nZVI Na_2S	P_nZVI Na_2S	Stabilizovaná suspenze vyrobená v RCPTM		
NANO FER STAR	NF_STAR_197	Stabilizovaný vzorek Fe komerčně vyrobený firmou NANOIRON		

Tabulka 2 Charakteristika a způsob označení jednotlivých typů nZVI



Obrázek 4: TEM snímky nZVI. Na obrázku 4a můžeme vidět nanočástice železa typu FeNi_5 a na obrázku 4b typ FeNi_1 .^[36]

3.2.3. Stanovení šestimocného chromu pomocí spektrofotometrické metody

Spektrofotometrická metoda slouží ke stanovení koncentrace šestimocného chromu, která je založena na reakci 1,5-difenyلكarbazidu a Cr(VI) v kyselém prostředí za vzniku červenofialově zbarveného komplexu (Obrázek 5). Poté se změří fotometricky vznikající produkt. Jedná se o velmi citlivou reakci, absorpční koeficient je přibližně $40\,000\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ při 540 nm.⁽³⁴⁾



Obrázek 5: Komplex chromu s 1,5-difenyلكarbazidem

Důležitým faktorem pro reakci je kyselé prostředí, které lze vytvořit pomocí různých směsí kyselin. V této práci se používá kyselina sírová a fosforečná.(34)

3.2.4. Postup experimentu

Experiment byl prováděn v 60 ml skleněných vialkách, do kterých bylo naváženo dané množství nZVI ($m = 0,0101 \pm 0,0001$ g) a přidán 1 ml methanolu. Pro rozbití větších nanočástic a snížení agregace byly vialky s nZVI a methanolem ponořeny do ultrazvukové lázně a sonifikovány po dobu cca 5 min. Po sonifikaci bylo do vialek přidáno 40 ml zásobního roztoku chromanu draselného nebo 20 ml zásobního a 20 ml destilované vody. Následně byly vialky umístěny do rotačních míchaček a během celého experimentu byly protřepávány rychlostí cca 750 ot. min^{-1} .

Z vialek bylo v čase t obíráno 1,5 ml připraveného roztoku. Tento objem byl následně přefiltrován pomocí injekční stříkačky přes PES filtr do 50 ml odměrné baňky, která byla naplněna do poloviny destilovanou vodou, dále obsahovala 0,15 ml koncentrované kyseliny fosforečné a 0,5 ml kyseliny sírové v poměru 1:1 (v/v) předem připravené.

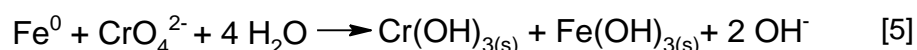
V čase $t=0$ byl odebírán vzorek bez přítomnosti nZVI, přímo ze zásobního roztoku a poté k němu byl přidán odpovídající objem destilované vody. Ke vzorku v odměrné baňce bylo následně přidáno 0,5 ml 1% 1,5-difenyلكarbazidu. Po přidání se ihned začal měřit čas, kdy se roztok vybarvoval. Odměrná baňka byla nakonec doplněna destilovanou vodou po rysku a protřepána.

Po uplynutí vybarvovací reakce, tedy 5 min od přidání 1,5-difenyلكarbazidu bylo následně změřeno absorpční spektrum v rozsahu 350-750 nm. Roztok byl měřen v křemenných kyvetách s délkou 1 cm. Z naměřených absorbancí byl poté stanoven obsah šestimocného chromu v jednotlivých časech.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Redukce šestimocného chromu pomocí nZVI

Eliminace šestimocného chromu probíhá v důsledku vlastností nZVI a sice adsorpce a redukce. Na začátku reakce probíhá převážně adsorpce a poté následuje redukce. Fe⁰ pravděpodobně redukuje Cr(VI) na Cr(III) podle následující reakce:

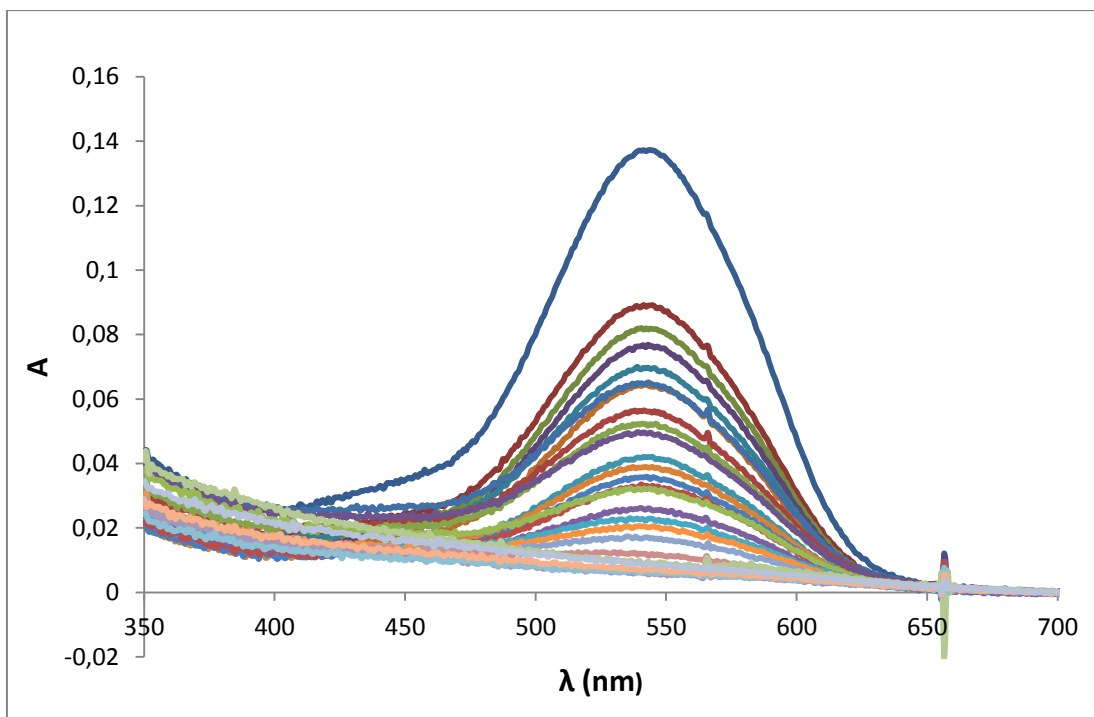


Vznikající trojmocný chrom je méně toxický a hydroxid chromitý, který je dalším produktem, není nijak komplikované jej odstranit.(37) Při redukci nevznikají pouze tyto sloučeniny, ale mohou také vznikat nerozpustné hydroxid-oxidy železa.(19)

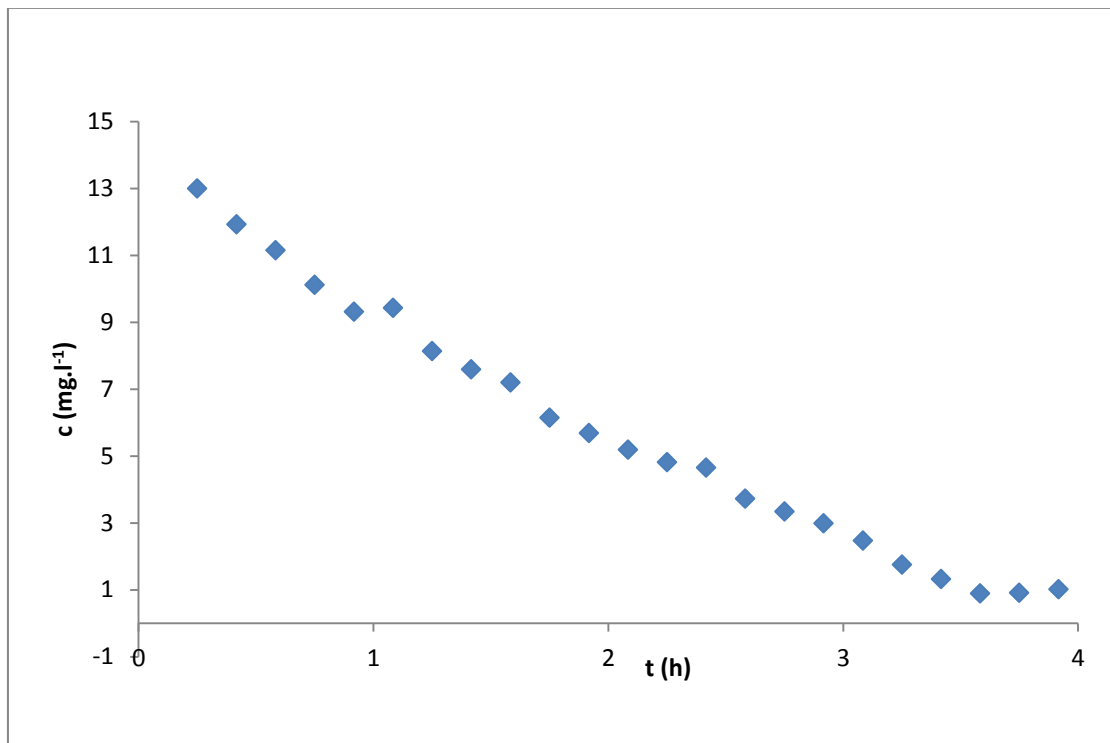
4.2. Měření koncentrace

Během měření aktuální koncentrace šestimocného chromu v roztoku bylo použito spektrofotometrické měření absorbance komplexu Cr(VI) a 1,5-difenyلكarbazidu. Absorpční maximum této látky je při vlnové délce 540 nm. Absorpční spektra reakce šestimocného chromu a jednotlivých typů nZVI byla měřena v časech t .

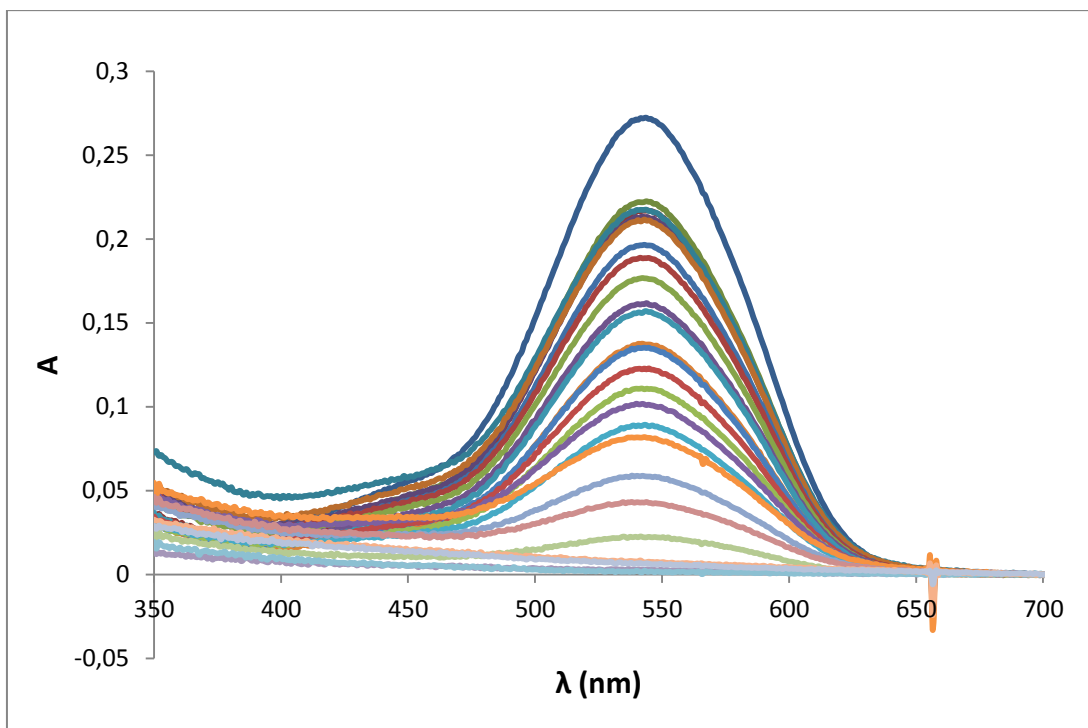
Z jednotlivých měření byla získána absorpční spektra, která odpovídala poklesu koncentrace šestimocného chromu v roztoku během celého měření.



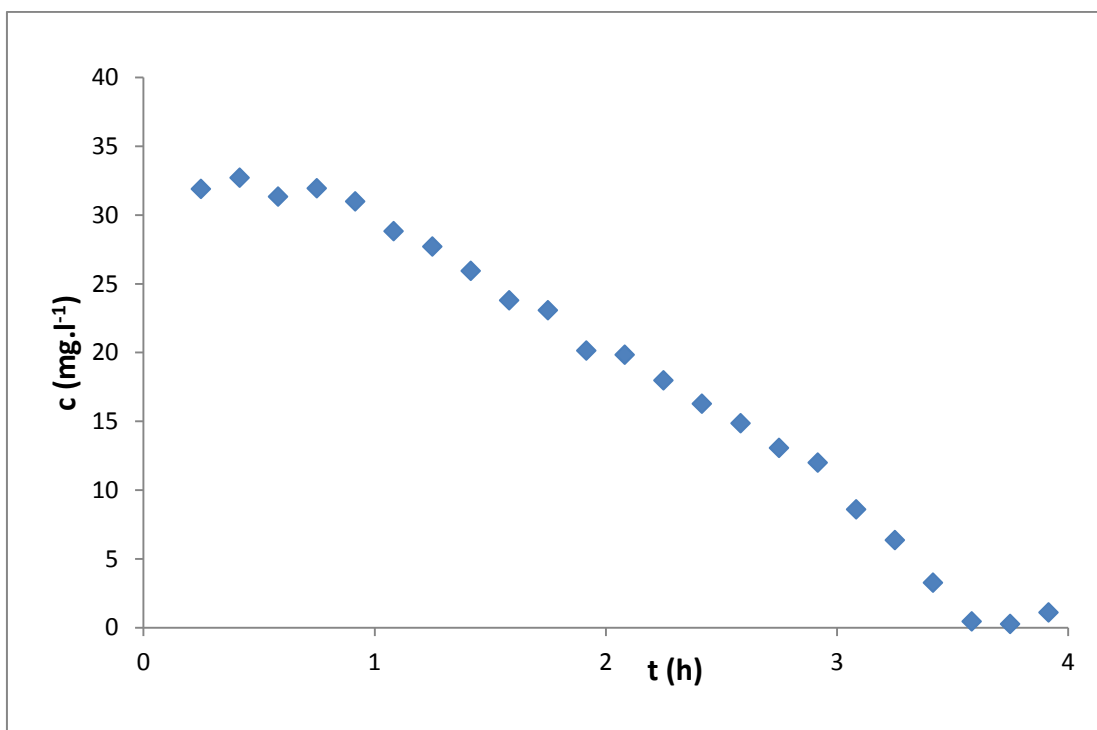
Graf 1: Závislost absorbance komplexu Cr(VI) s 1,5-difenylnkarbazidem na vlnové délce působení nZVI na roztok Cr(VI), při počáteční koncentraci $c_0 = 20 \text{ mg.l}^{-1}$; typ nZVI (FeNi_5); $m = 10 \text{ mg}$



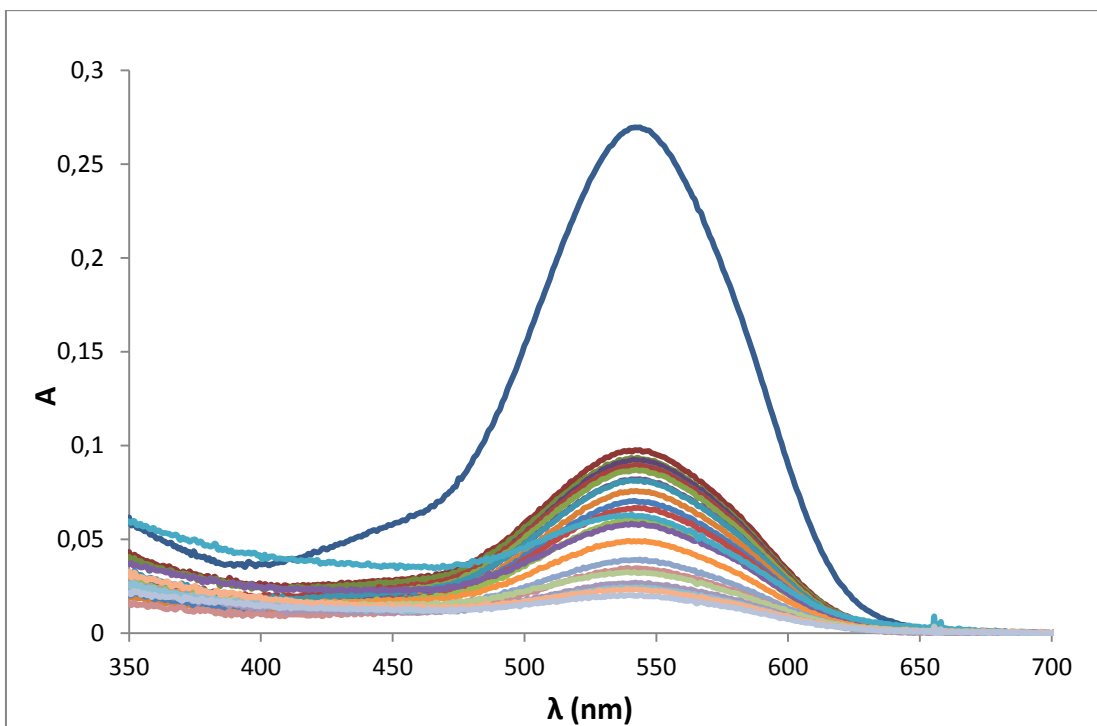
Graf 2: Závislost koncentrace Cr(VI) na čase t , typ nZVI (FeNi_5)



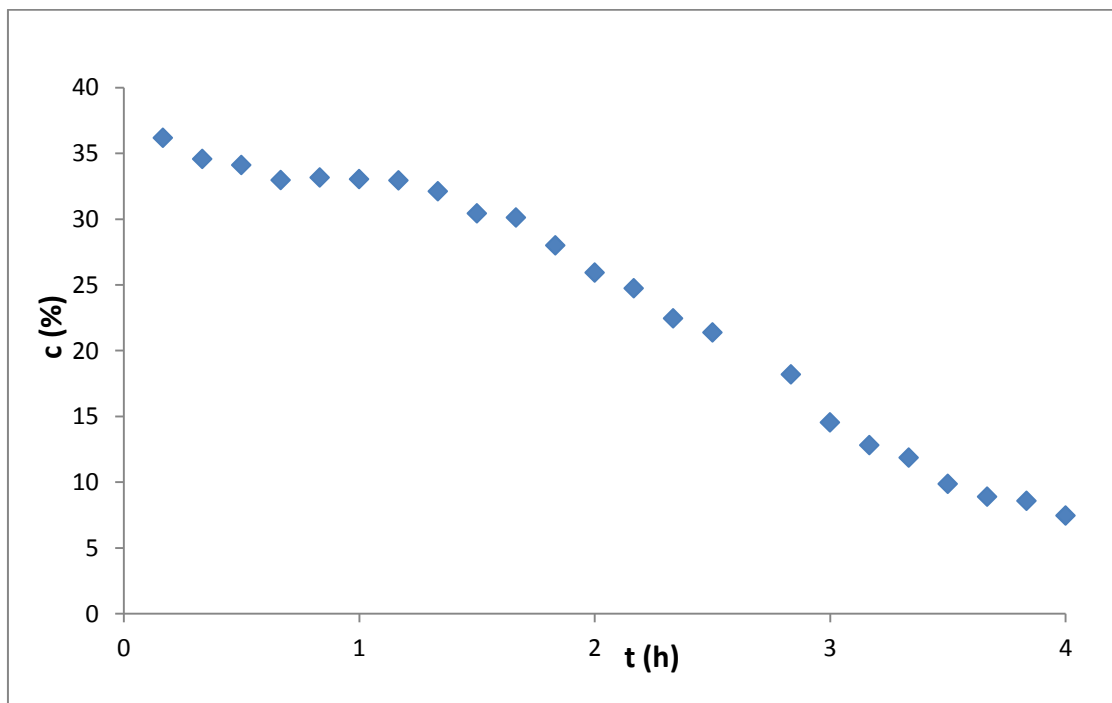
Graf 3: Závislost absorbance komplexu Cr(VI) s 1,5-difenyلكarbazidem na vlnové délce působení nZVI na roztok Cr(VI), při počáteční koncentraci $c_0 = 40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; typ nZVI (FeNi₅); $m = 10,1 \text{ mg}$



Graf 4: Závislost koncentrace Cr(VI) na čase t , typ nZVI (FeNi₅)



Graf 5: Závislost absorbance komplexu Cr(VI) s 1,5-difenylnkarbazidem na vlnové délce působení nZVI na roztok Cr(VI), při počáteční koncentraci $c_0 = 40 \text{ mg.l}^{-1}$; typ P_nZVI 25%; $V = 0,1 \text{ ml}$



Graf 6: Závislost koncentrace Cr(VI) na čase t , typ P_nZVI 25%

4.3. Reaktivita měřených typů nZVI

V této bakalářské práci byla měřena reaktivita dvou typů nanočástic Fe⁰, konkrétně se jednalo o tři suspenze (P_nZVI 25%, P_nZVI FeS, P_nZVI Na₂S), které byly připravovány RCPTM v Olomouci. Dalších pět práškových vzorků nanočástic Fe⁰ (FeNi₁, FeNi₂, FeNi₃, FeNi₄, FeNi₅) byly připravovány Janem Bachoříkem a poté navažovány v laboratoři. Všechny vzorky byly uchovávány v lednici a při každém měření těchto pět práškových vzorků (FeNi₁, FeNi₂, FeNi₃, FeNi₄, FeNi₅) byl přidán 1 ml methanolu. Vzorek NF_STAR_197 byl komerčně vyrobený firmou NANOIRON a navažován v laboratoři, před každým měřením. Podrobnější informace lze najít v tabulce 1. (str. 21).

Navážka nZVI všech práškových vzorků pro srovnání reaktivity, byla stanovena na 10 mg. Objem suspenzí byl stanoven na 0,1 ml. Koncentrace Cr(VI), která se používala při měření, byla nejprve 20 mg.l⁻¹ poté 40 mg.l⁻¹, z důvodu reaktivity nZVI. Každý typ nanočástic Fe⁰ byl proměřen několikrát (v různých časových intervalech), aby byla zajištěna reprodukovatelnost získaných výsledků.

Všechny výsledky uvedené v tabulce (3-4), které slouží k porovnání, byly získány jako průměr všech měření. Obě tabulky představují hodnoty procentuální koncentrace Cr(VI) v různých časech *t*.

typ nZVI	t(h)							
	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
P_NZVI 25%	14,95	14,29	10,95	4,13	2,46	3,14	3,01	2,54
P_NZVI FeS	15,65	12,03	5,55	2,52	3,65	2,23	2,56	2,23
P_NZVI Na ₂ S	5,09	3,77	4,36	3,76	2,93	2,61	2,32	1,37
NFS	93,53	91,87	92,94	93,48	97,08	93,26	99,58	95,26
FeNi ₁	34,16	25,65	20,99	17,31	16,39	12,78	10,58	9,15
FeNi ₂	32,83	22,66	16,16	15,25	12,01	10,14	8,49	8,61
FeNi ₃	44,40	36,13	30,41	28,08	23,47	21,55	16,02	14,15
FeNi ₄	48,00	41,88	36,48	35,55	34,84	32,32	31,36	30,46
FeNi ₅	61,97	49,15	41,74	35,60	28,60	21,39	13,94	9,46

Tabulka 3 Procentuální koncentrace Cr(VI) v roztoku, který obsahoval nZVI, při daných časech, $c_0 = 20 \text{ mg.l}^{-1}$

Z hodnot uvedených v tabulce 3, vyplývá, že z práškových vzorků (FeNi₁, FeNi₂, FeNi₃, FeNi₄, FeNi₅) má nejlepší schopnost odstranění šestimocného chromu vzorek FeNi₂. Z výsledných hodnot suspenzí (P_nZVI 25%, P_nZVI FeS, P_nZVI Na₂S) vyplývá, že efektivnější oproti suspenzím (P_nZVI 25%, P_nZVI FeS) je suspenze (P_nZVI Na₂S).

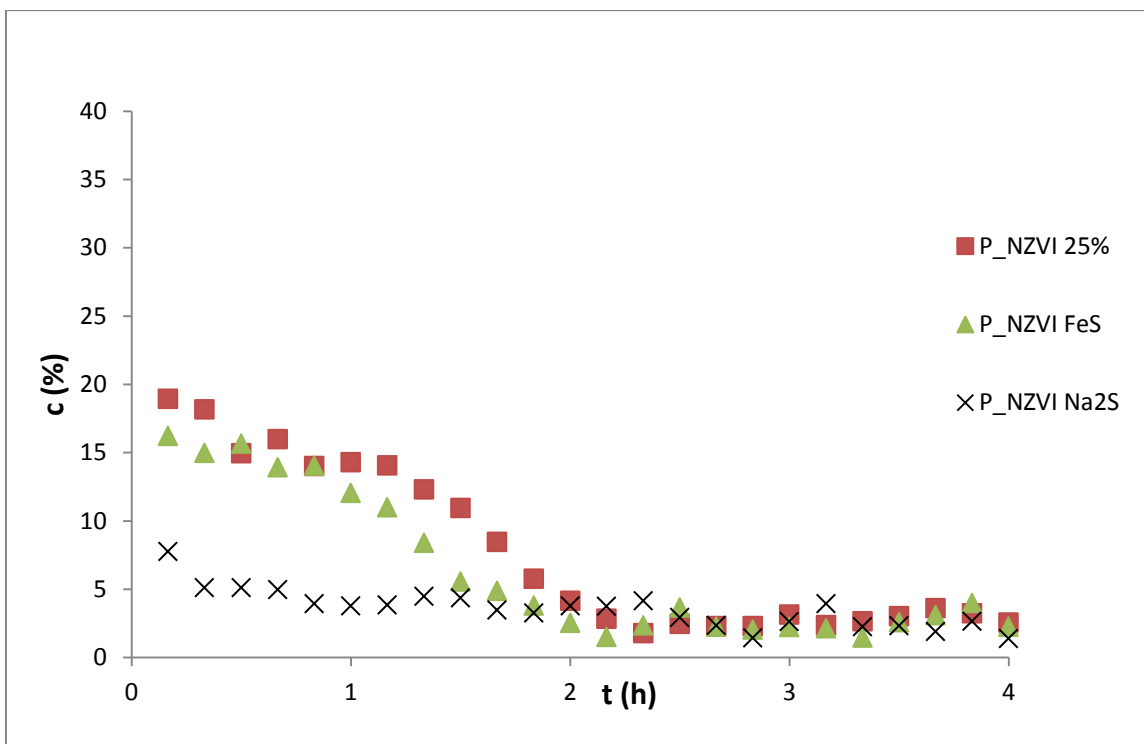
Při nižší koncentraci tedy 20 mg.l^{-1} je patrné, že suspenze a práškové vzorky měli větší účinnost odstranění šestimocného chromu ze vzorku než při vyšší koncentraci, z důvodu pravděpodobného stárnutí všech nZVI vzorků. Během celého průběhu měření totiž mohlo docházet k degradaci.

typ nZVI	t(h)							
	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
c (Cr(VI)) v %								
P_NZVI 25%	35,48	33,23	31,10	26,82	21,15	15,29	10,37	7,63
P_NZVI FeS	29,39	29,30	27,65	24,00	19,86	12,87	8,68	5,87
P_NZVI Na ₂ S	31,41	28,23	29,11	27,87	26,36	27,14	23,70	13,05
NFS	95,67	92,10	94,14	88,23	94,25	93,14	91,87	91,27
FeNi ₁	58,41	51,70	49,73	45,41	42,77	41,16	39,19	37,17
FeNi ₂	59,23	53,86	52,51	47,61	44,69	43,09	40,74	43,55
FeNi ₃	67,03	60,61	55,05	49,05	47,80	42,83	38,92	31,15
FeNi ₄	65,51	62,90	59,98	56,74	57,19	57,27	53,96	51,96
FeNi ₅	75,72	66,88	57,24	49,39	43,12	31,71	15,47	2,28

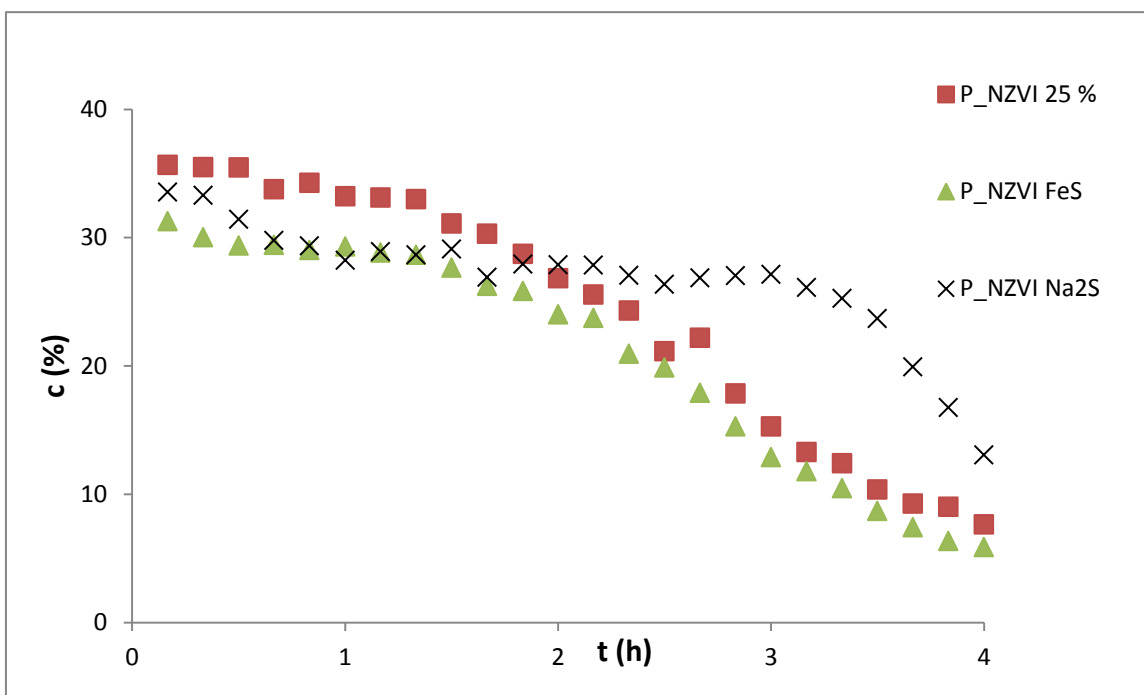
Tabulka 4 Procentuální koncentrace Cr(VI) v roztoku, který obsahoval nZVI, při daných časech, $c_0 = 40 \text{ mg.l}^{-1}$.

Z hodnot uvedených v tabulce 4, vyplývá, že z práškových vzorků (FeNi₁, FeNi₂, FeNi₃, FeNi₄, FeNi₅) vykazuje nejefektivnější schopnost odstranění šestimocného chromu vzorek FeNi₅. Z výsledných hodnot suspenzí (P_nZVI 25%, P_nZVI FeS, P_nZVI Na₂S) plyne, že lepší účinnost vykazuje suspenze (P_nZVI FeS).

Každé skupině vzorků, jakožto suspenzí (P_nZVI 25%, P_nZVI FeS, P_nZVI Na₂S) a vzorků (FeNi₁, FeNi₂, FeNi₃, FeNi₄, FeNi₅) přísluší dva grafy závislosti procentuální koncentrace Cr(VI) na čase t . Tyto grafy představují průběh odbourávání Cr(VI), při dvou koncentracích roztoku chromu.



Graf 7: Závislost koncentrace Cr(VI) v % na čase t , tři suspenze viz. legenda, počáteční koncentrace Cr (VI) $c_0 = 20 \text{ mg.l}^{-1}$

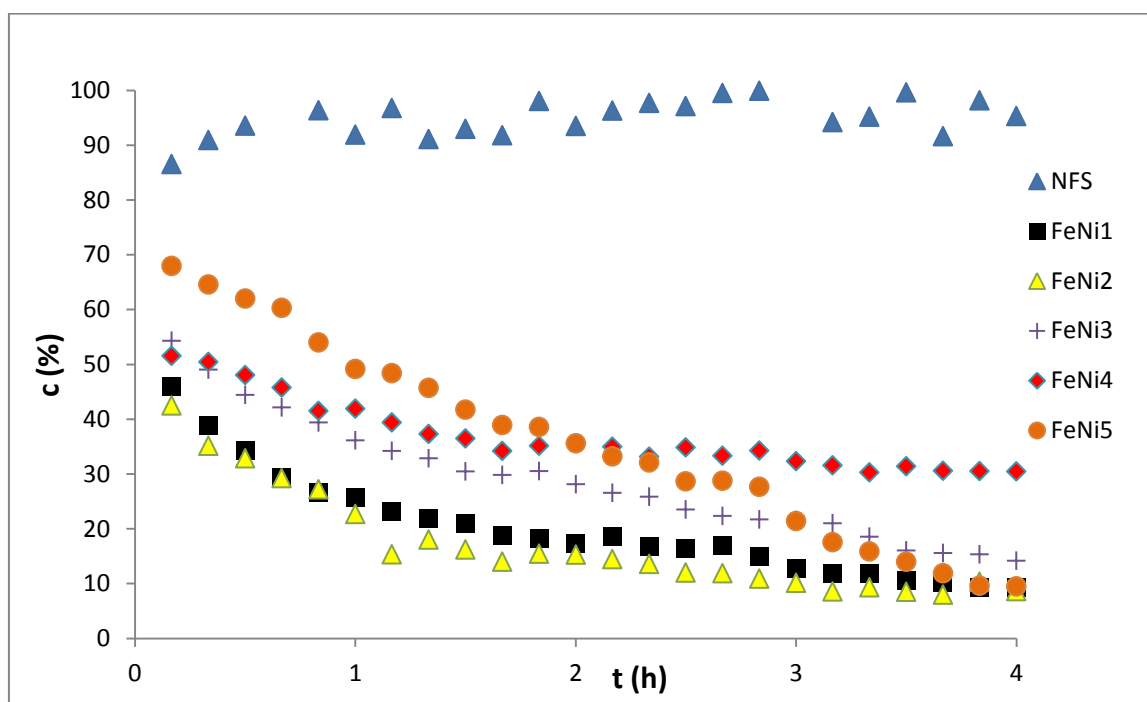


Graf 8: Závislost koncentrace Cr(VI) v % na čase t , tři suspenze a NFS pro srovnání viz. legenda, počáteční koncentrace Cr (VI) $c_0 = 40 \text{ mg.l}^{-1}$

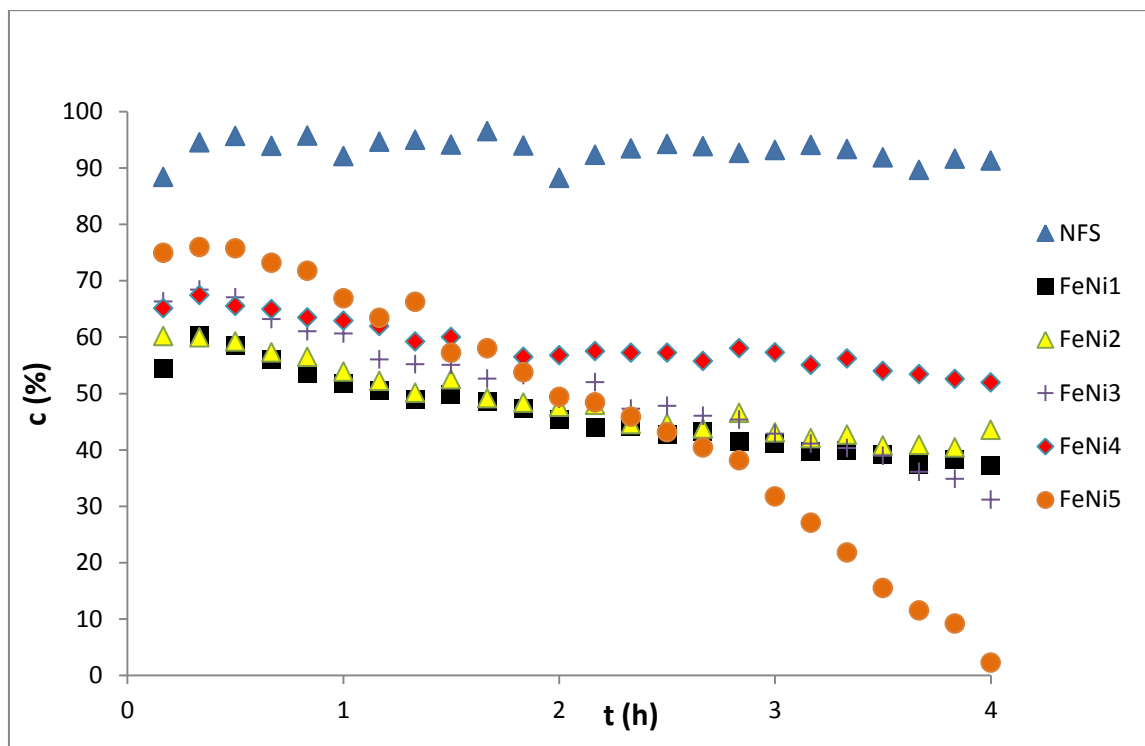
Grafy (7-8) zobrazují odstranění šestimocného chromu pomocí suspenzí (P_nZVI 25%, P_nZVI FeS, P_nZVI Na₂S), pro měření dvou koncentrací roztoku Cr(VI). V grafu (7-8) není uveden vzorek NFS z důvodu jeho poměrně konstantního průběhu reakce.

Z obou grafů je zřetelný pokles Cr(VI) hned na začátku měření. Tyto poklesy byly nejpravděpodobněji zapříčiněny adsorpcí. Největší pokles koncentrace Cr(VI) byl zaznamenán při koncentraci 20 mg.l⁻¹. Z hlediska průběhu grafů lze tvrdit, že suspenze měřené při nižší koncentraci byly schopné zcela odbourat Cr(VI) v čase přibližně po 2 hodinách od začátku měření. Naproti tomu, z průběhu odbourávání při vyšší koncentraci je méně patrný náznak úplného odbourání Cr(VI) až po 4 hodinách měření.

Při porovnání suspenzí (P_nZVI 25%, P_nZVI FeS, P_nZVI Na₂S) v grafech (7-8) lze vidět, že suspenze P_nZVI Na₂S byla účinnější pro odbourání Cr(VI) při nižší koncentraci v době 1-2 hodin. Tato suspenze P_nZVI Na₂S byla měřena zhruba o 2 měsíce dříve než vyšší koncentrace. Z grafu 8 lze, ale vidět náznak zvýšení účinnosti suspenze P_nZVI Na₂S v oblasti 3-4 hodin. Tímto je možné, že při delším průběhu měření se mohla účinnost P_nZVI Na₂S zvýšit. Zbývající suspenze (P_nZVI 25%, P_nZVI FeS) vykazují podobnou účinnost při obou koncentracích.



Graf 9: Závislost koncentrace Cr(VI) v % na čase t , pět vzorků (FeNi₁, FeNi₂, FeNi₃, FeNi₄, FeNi₅) a NFS pro srovnání viz legenda, počáteční koncentrace Cr (VI) $c_0 = 20 \text{ mg.l}^{-1}$



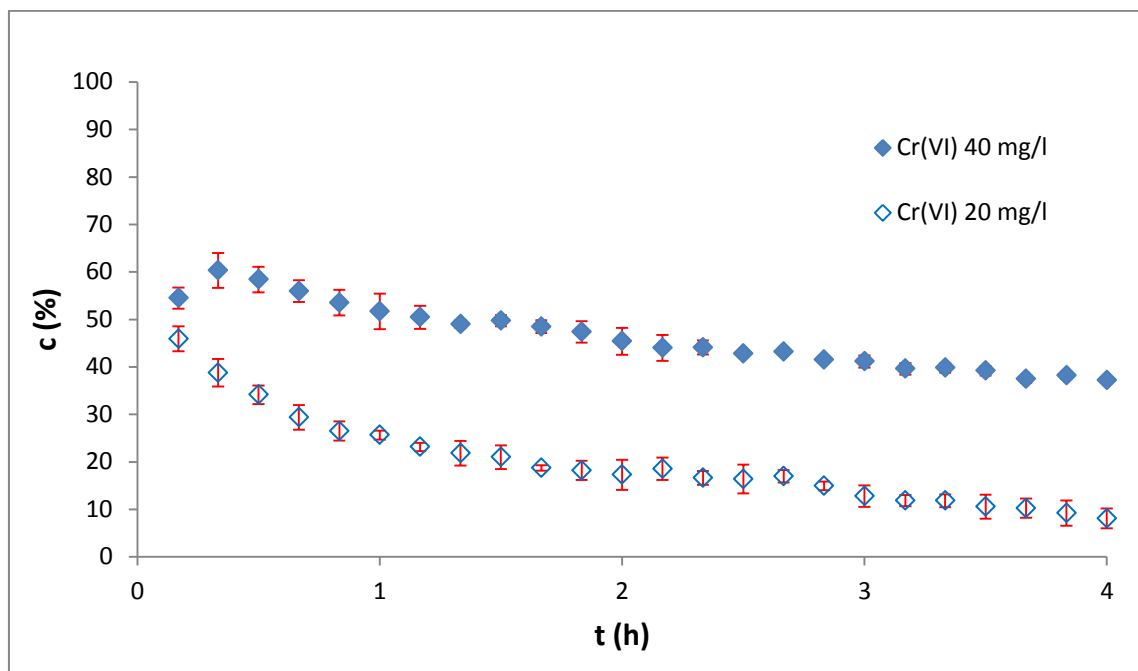
Graf 10: Závislost koncentrace Cr(VI) v % na čase t , pět prášků a NFS pro srovnání viz legenda, počáteční koncentrace Cr (VI) $c_0 = 40\text{mg.l}^{-1}$

Grafy (9-10) zobrazují odstranění šestimocného chromu pomocí vzorků (FeNi_1 , FeNi_2 , FeNi_3 , FeNi_4 , FeNi_5), pro měření dvou koncentrací roztoku Cr(VI). Z průběhů poklesů procentuální koncentrace lze vidět, že efektivita odstraňování Cr (VI) testovanými vzorky byla při obou koncentracích podobná. Díky tomu, že tyto vzorky obsahovaly příměsi Ni, nebyla jejich schopnost redukce Cr(VI) výrazně ovlivněna různou koncentrací Ni viz tabulka (3-4).

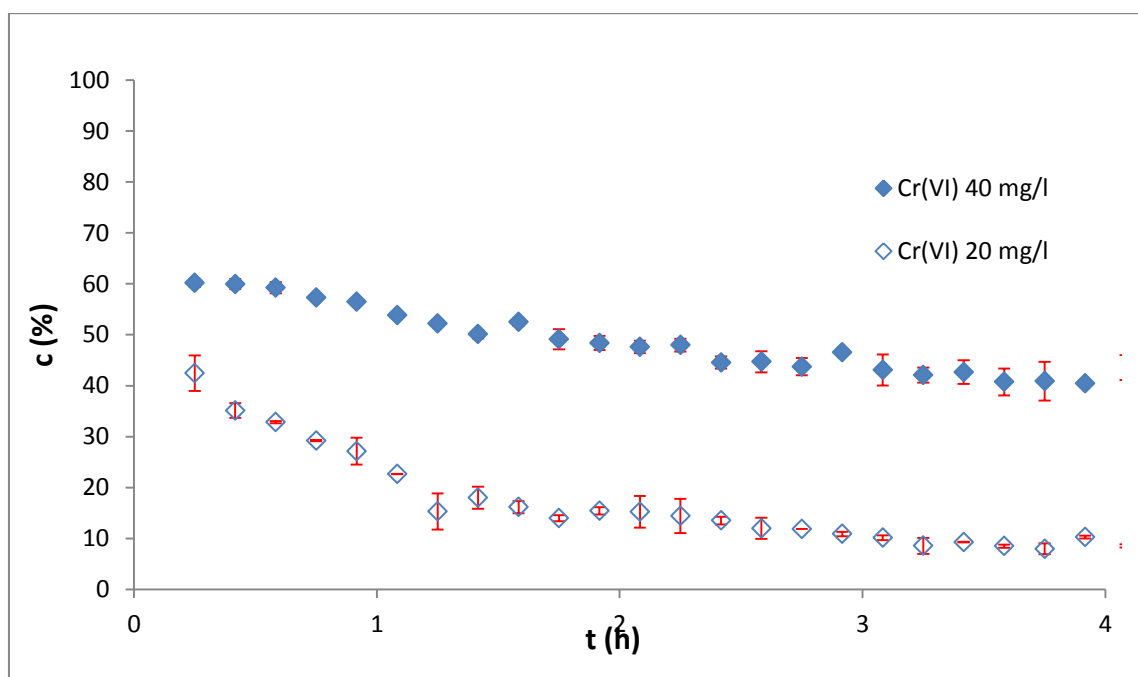
Schopnost vzorku FeNi_5 odstranit Cr(VI) byla rozdílná při vyšších koncentracích ve srovnání s ostatními, tento vzorek byl schopen zcela odstranit chrom z roztoku již po 4 hodinách. Vzorky FeNi_1 a FeNi_2 (poměr Fe:Ni v FeNi_1 2:1; poměr Fe:Ni v FeNi_2 2,5:1) při obou koncentracích vykazovaly lepší efektivitu oproti FeNi_3 a FeNi_4 (poměr Fe:Ni v FeNi_3 3,3:1; poměr Fe:Ni v FeNi_4 5:1)

Při srovnání průběhu obou grafů je patrné, že vzorky (FeNi_1 , FeNi_2 , FeNi_3 , FeNi_4 , FeNi_5) byly ve většině případů schopné zcela odbourat Cr(VI) při nižší koncentraci zhruba po 4 hodinách měření, kdežto při vyšší koncentraci nebylo odbourání Cr(VI) tak značné kromě vzorku FeNi_5 . Ve srovnání se vzorkem NFS byly ostatní vzorky (suspenze, FeNi_1 - FeNi_5) daleko efektivnější než tento, který měl po celou dobu měření téměř konstantní průběh odbourávání Cr(VI).

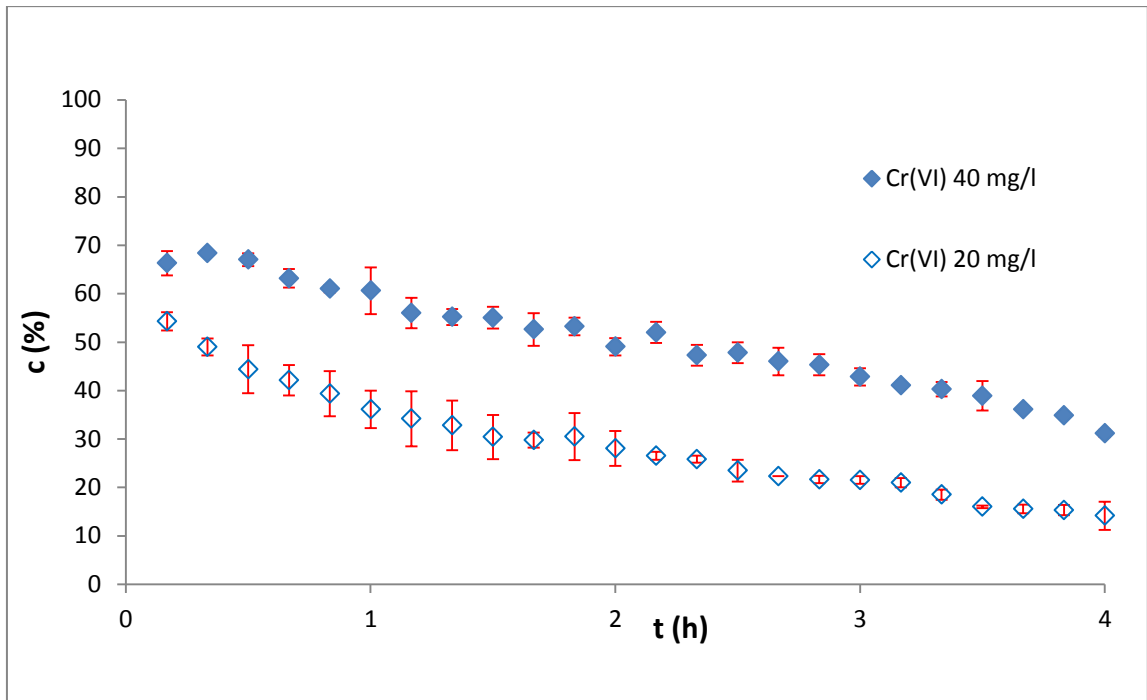
Všechny použité vzorky v této práci, jakožto suspenzí (P_nZVI 25%, P_nZVI FeS, P_nZVI Na₂S) a vzorků (FeNi₁, FeNi₂, FeNi₃, FeNi₄, FeNi₅) přísluší dva grafy závislosti procentuální koncentrace Cr(VI) na čase t . Tyto grafy představují porovnání procentuální koncentrace Cr(VI), při dvou koncentracích roztoku chromu.



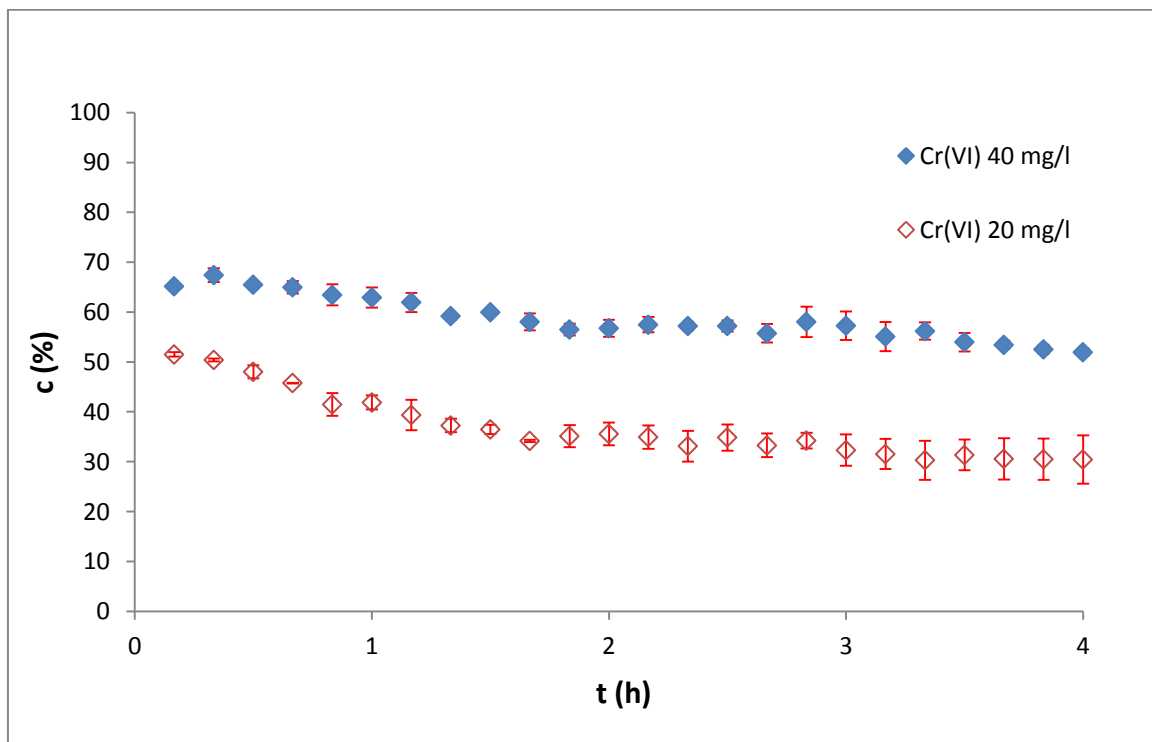
Graf 11: Závislost koncentrace Cr(VI) v % na čase t , FeNi₁ při dvou koncentracích viz legenda



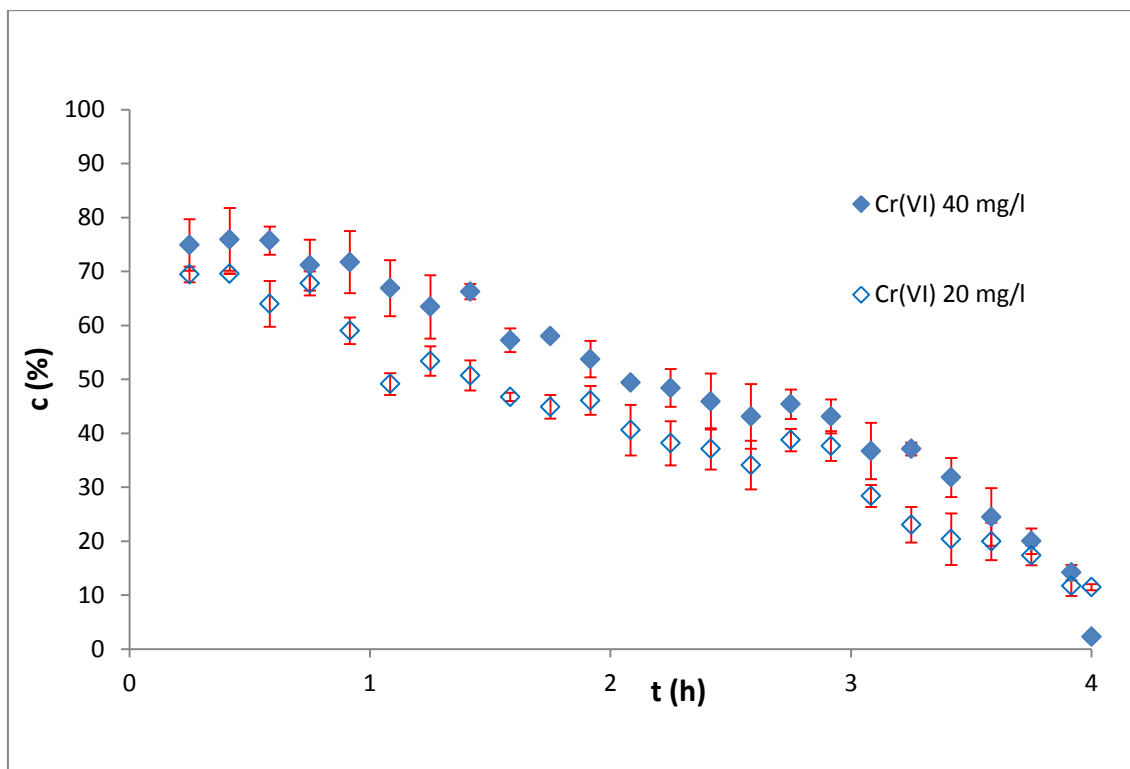
Graf 12: Závislost koncentrace Cr(VI) v % na čase t , FeNi₂ při dvou koncentracích viz legenda



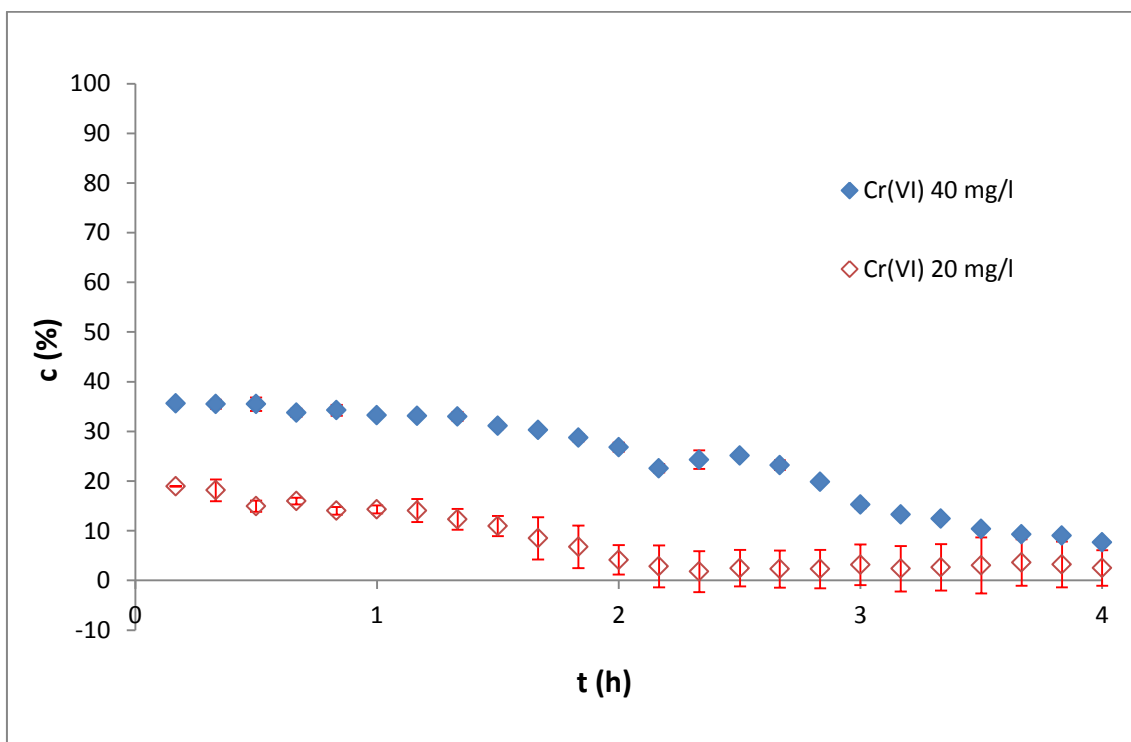
Graf 13: Závislost koncentrace Cr(VI) v % na čase t , FeNi_3 při dvou koncentracích viz legenda



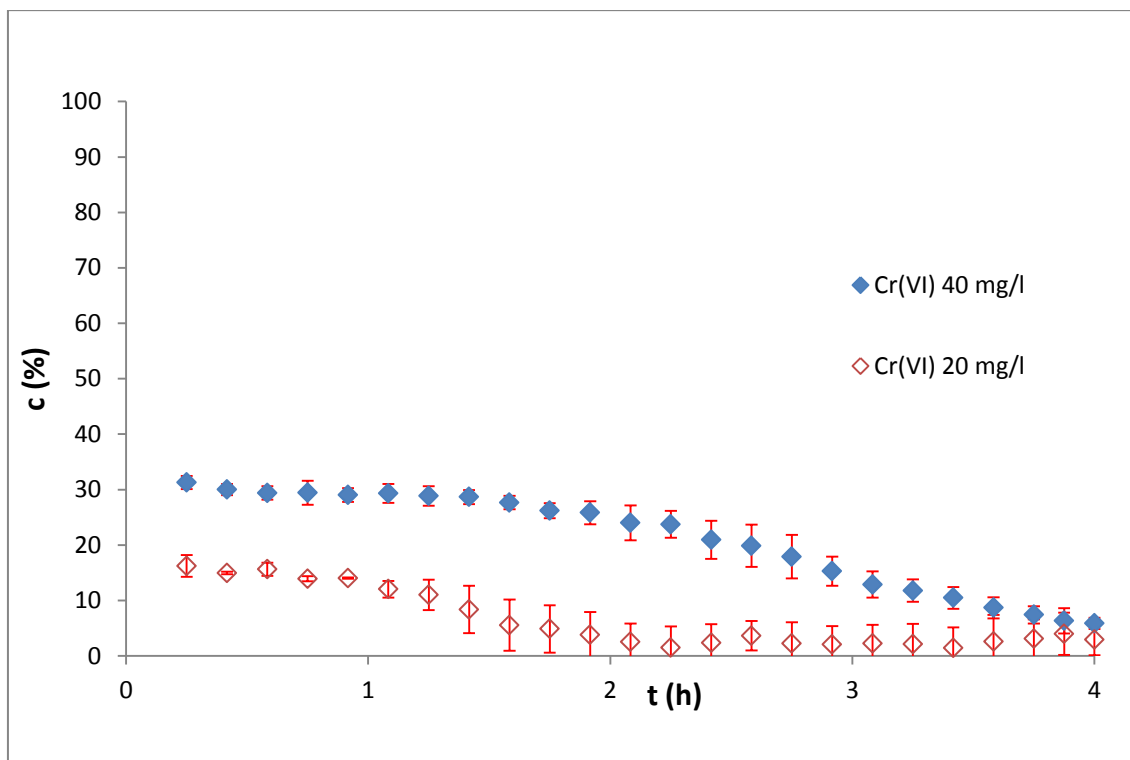
Graf 14: Závislost koncentrace Cr(VI) v % na čase t , FeNi_4 při dvou koncentracích viz legenda



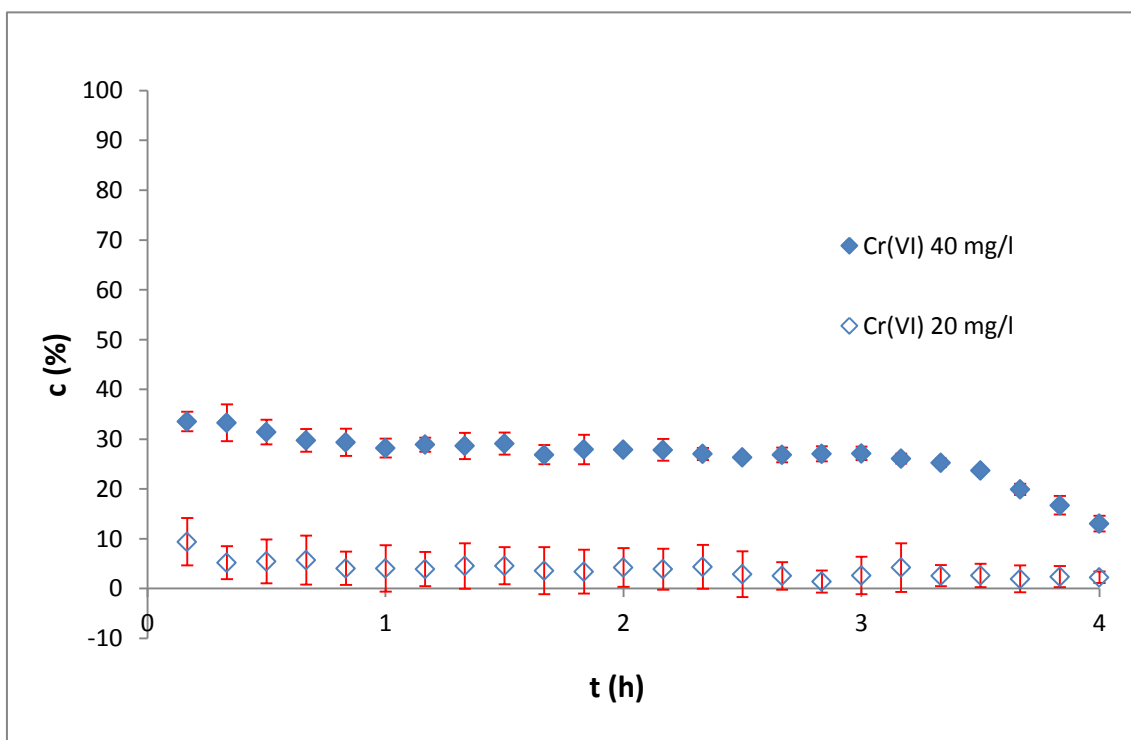
Graf 15: Závislost koncentrace Cr(VI) v % na čase t , FeNi₅ při dvou koncentracích viz legenda



Graf 16: Závislost koncentrace Cr(VI) v % na čase t , P_nZVI 25 % při dvou koncentracích viz legenda



Graf 17: Závislost koncentrace Cr(VI) v % na čase t ; P_nZVI FeS při dvou koncentracích viz legenda.



Graf 18: Závislost koncentrace Cr(VI) v % na čase t ; P_nZVI Na₂S při dvou koncentracích viz legenda

5. ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá testováním účinnosti několika typů nZVI při interakci se šestimocným chromem a porovnáním působení nZVI na dvě různé koncentrace roztoků. Měření při nižší koncentraci a vyšší koncentraci bylo provedeno opakovaně.

V této práci byly testovány dva typy nanočástic nulamocného železa. Prvním typem byly suspenze a druhým suché práškové vzorky. Oba typy vykazovaly poměrně velkou schopnost odstranění šestimocného chromu. Nestabilizované nZVI by měli být podle předpokladu více reaktivní a zároveň více účinné pro odstranění šestimocného chromu než stabilizované nZVI. Snížení účinnosti nestabilizovaných nZVI však mohlo být vlivem agregace.

Ze získaných výsledků vyplývá, že při vyšší koncentraci Cr(VI) byla nestabilizovaná suspenze (P_nZVI FeS) účinnější než zbývající suspenze (P_nZVI 25%, P_nZVI Na₂S). Vzorky (FeNi₁, FeNi₂, FeNi₃, FeNi₄, FeNi₅), které obsahovaly prekurzor Ni, připravené Janem Bachoříkem byly většinou podstatně méně účinné než suspenze. Nejefektivnější k odstranění šestimocného chromu z těchto vzorků (FeNi₁, FeNi₂, FeNi₃, FeNi₄, FeNi₅) byl FeNi₅. Z tabulek 3. a 4. vyplývá, že přítomnost prekurzoru Ni vyskytující se v těchto pěti vzorcích, by mohl mít vliv na odstranění Cr(VI). Bylo zjištěno, že nejrychlejší odstranění šestimocného chromanu probíhalo během měření suspenzí a vzorků (FeNi₁, FeNi₂, FeNi₃, FeNi₄, FeNi₅), při nižší koncentraci tedy 20 mg.l⁻¹. Toto zjištění mohlo být ovlivněno dobou měření od přípravy testovaných vzorků, během které mohlo dojít k degradaci. Z celkových výsledků však vyplývá, že nejefektivněji odstraňují Cr(VI) suspenze (P_nZVI 25%, P_nZVI Na₂S).

6. SUMMARY

This bachelor thesis deals with testing the efficiency of several types of nZVI interacting with hexavalent chromium and comparing the effect of nZVI on two different concentrations of solutions

Two types of nZVI were tested in this thesis. The first type were suspensions and the second were dry powder samples. Both types showed relatively high ability to remove the hexavalent chromium. Unstabilized nZVI are assumed to be more reactive and efficient in removing hexavalent chromium than stabilized nZVI. However, the reduction in the effectiveness of the stabilized nZVI could be due to aggregation.

Obtained results show that at higher concentrations of Cr(VI) the unstabilized suspension (P_nZVI FeS) was more efficient than other suspensions (P_nZVI 25%, P_nZVI Na₂S). Samples (FeNi₁, FeNi₂, FeNi₃, FeNi₄, FeNi₅) containing a precursor Ni prepared by Jan Bachořik were in most cases significantly less effective than suspensions. The FeNi₅ sample was the most efficient in removing the hexavalent chromium. From Tables 3 and 4 it follows that the presence of the Ni precursor occurring in these five samples could affect the removal of Cr(VI). It was found that the fastest hexavalent chromium removal occurred during the measurement of suspensions and samples (FeNi₁, FeNi₂, FeNi₃, FeNi₄, FeNi₅) at a lower concentration. This finding could have been affected by the measurement time from the preparation of the test samples during which degradation could occur. Overall results show that the Cr (VI) suspension is most often removed (P_nZVI 25%, P_nZVI Na₂S).

7. POUŽITÉ ZDROJE

1. KAMENÍČEK, Jiří, Zdeněk ŠINDELÁŘ, Richard PASTOREK a František KAŠPÁREK, 2009. Anorganická chemie. 4. vydání. Olomouc: VUP Olomouc. 317 s. ISBN 978-80-244-2387-6.
2. KOTAŠ, J. a Z. STASICKA, 2000. Chromium Occurrence in the Environment and Methods of Its Speciation. *Environmental Pollution* [online]. vol. 107, iss. 3, s. 263–283. [cit. 2016-12-19]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/S0269-7491(99)00168-2
3. KOVALČÍKOVÁ, Tatiana. Obecná a anorganická chemie: studijní text pro SPŠCH. 3., upr. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2004. ISBN 80-86369-10-2.
4. SINGH, Ritu, Virendra MISRA a Rana Pratap SINGH. Removal of Cr(VI) by Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) From Soil Contaminated with Tannery Wastes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2012, 88(2), 210-214 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1007/s00128-011-0425-6. ISSN 0007-4861. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00128-011-0425-6>
5. SAHA, Rumpa, Rumki NANDI a Bidyut SAHA. Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry* [online]. 2011, 64(10), 1782-1806 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1080/00958972.2011.583646. ISSN 0095-8972. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00958972.2011.583646>
6. BARNHART, Joel. Occurrences, Uses, and Properties of Chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* [online]. 1997, vol. 26, issue 1, S3-S7 [cit. 2016-09-06]. DOI: 10.1006/rtph.1997.1132.
7. Krokoit. <https://www.invitel.hu/lakossagi/> [online]. Budaörs: Invitel Zrt., 2010 [cit. 2016-09-06]. Dostupné z: http://invitel.hu/kormos5/szulfatok_elemei/krokoit.htm
8. HOLUBOVÁ, Martina. Chrom ve výživě člověka [online]. Brno, 2010 [cit. 2016-12-21]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/176827/lf_b/. Bakalářská práce. Masarykova Univerzita Brno. Vedoucí práce RNDr. Jiří Totušek, CSc

9. SZÚ. Systém monitorování zdravotního stavu obyvatelstva České republiky ve vztahu k životnímu prostředí: souhrnná zpráva za rok 2006 [online]. Praha: červenec 2007. [cit. 2016-09-06]. Dostupné z WWW: <http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/biomonitoring/souhrnna_06.pdf>.
10. OZE, C., D. K. BIRD a S. FENDORF. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2007, 104(16), 6544-6549 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1073/pnas.0701085104. ISSN 0027-8424. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0701085104>
11. BARTLETT, Richmond a Bruce JAMES. Behavior of Chromium in Soils: III. Oxidation. *Journal of Environment Quality* [online]. 1979, 8(1), 31- [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.2134/jeq1979.00472425000800010008x. ISSN 0047-2425. Dostupné z: <https://www.agronomy.org/publications/jeq/abstracts/8/1/JEQ0080010031>
12. PECHOVA, A.; PAVLATA, L. Chromium as an essential nutrient: a review. *VETERINARNI MEDICINA-PRAHA-*, 2007, 52.1: 1. [cit. 2017-04-28]. ISSN 0375-8427. Dostupné z <http://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/00554.pdf>
13. ČESKÁ REPUBLIKA, 2004. Vyhláška č. 252/2004 Sb. ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. [online]. In: Sbírka zákonů. [cit. 2016-09-06] ISSN 1211-1244. Dostupné z: <http://www.beck-online.cz/bo/document-view.seam?documentId=onrf6mrqga2f6mrvgiwte&type=html&conversationId=552547>
14. MUCK, Alexander. Základy strukturní anorganické chemie. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1326-1.
15. BUDOUCNOST BEZ JEDŮ. Chrom [online]. [cit. 2016-09-06]. Dostupné z : <http://www.bezjedu.arnika.org/chemicke-latky/chrom>
16. Systém monitorování zdravotního stavu obyvatelstva České republiky ve vztahu k životnímu prostředí: souhrnná zpráva za rok 2005 [online]. 1. vyd. Praha: Státní zdravotní ústav, 2006 [cit. 2016-09-06]. ISSN 807071266x. Dostupné z: http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/souhrnna_zprava/Szu_06cz.pdf

- 17.Hexavalent chromium in chromium plating mists: Colorimetric field method using 1,5-diphenylcarbazide. *Methods for the Determination of Hazardous Substances*. 1998, roč. 52, č. 3. [cit. 2017-04-28]. Dostupné z: <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs52-3.pdf>
- 18.IPCS Health and safety guide [online]. Geneva: Published by the World Health Organization for the International Programme on Chemical Safety, 1988-, v.[cit. 2014-05-01]. ISBN 0259-7268. Dostupné z:<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>
- 19.ČERNÍK, Miroslav. Chemicky podporované in situ sanační technologie. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010. 348 s. ISBN 978-80-7080-767-5.
- 20.FENDORF, Scott E. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* [online]. 1995, 67(1-2), 55-71 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1016/0016-7061(94)00062-F. ISSN 00167061. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001670619400062F>
- 21.HUBER, Dale L. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small*. 2005, vol. 1, issue 5, s. 482-501. DOI: 10.1002/sml.200500006. [cit. 2017-04-28]. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sml.200500006>
- 22.LACONTE, Leslie, Nitin NITIN a Gang BAO. Magnetic nanoparticle probes. *Materials Today* [online]. 2005, 8(5), 32-38 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1016/S1369-7021(05)00893-X. ISSN 13697021. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136970210500893X>
- 23.SUN, Yuan-Pang, Xiao-qin LI, Jiasheng CAO, Wei-xian ZHANG a H. Paul WANG. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2006, 120(1-3), 47-56 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1016/j.cis.2006.03.001. ISSN 00018686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000186860600025X>
- 24.ZHANG, Wei-xian. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. 2003, 5(3/4), 323-332 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1023/A:1025520116015. ISSN 13880764. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1025520116015>
- 25.YIRSAW, Biruck D., Mallavarapu MEGHARAJ, Zuliang CHEN a Ravi NAIDU. Environmental application and ecological significance of nano-zero valent iron. *Journal of*

- Environmental Sciences* [online]. 2016, 44, 88-98 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1016/j.jes.2015.07.016. ISSN 10010742. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074215003952>
- 26.FU, Fenglian, Dionysios D. DIONYSIOU a Hong LIU. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2014, 267, 194-205 [cit. 2017-04-26]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389413009941>
- 27.CRANE, R.A. a T.B. SCOTT. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, 211-212, 112-125 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.073. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389411014531>
28. Ponder, Sherman M., John G. Darab, and Thomas E. Mallouk. "Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron." *Environmental Science & Technology* 34.12 (2000): 2564-2569. [cit. 2017-04-21] Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es9911420>
- 29.WANG, Wei, Zhao-hui JIN, Tie-long LI, Huan ZHANG a Si GAO. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol–water solution for nitrate removal. *Chemosphere* [online]. 2006, 65(8), 1396-1404 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.03.075. ISSN 00456535. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653506004218>
- 30.NURMI, James T., Paul G. TRATNYEK, Vaishnavi SARATHY, et al. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics. *Environmental Science & Technology* [online]. 2005, 39(5), 1221-1230 [cit. 2017-04-21]. DOI: 10.1021/es049190u. ISSN 0013-936x. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es049190u>
- 31.VERMA, Sudhir, Rajeev GOKHALE a Diane J. BURGESS. A comparative study of top-down and bottom-up approaches for the preparation of micro/nanosuspensions. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. 2009, 380(1-2), 216-222 [cit. 2017-04-26]. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2009.07.005. ISSN 03785173. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517309004591>

32. KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁČEK, 2007. *Základy koloidní chemie*. Olomouc: VUP Olomouc. 52 s. ISBN 978-80-244-1669-4.
33. ČERNÍK, Miroslav a Radek ZBOŘIL. *Nanomateriály a zdravotně nezávadná voda. Vodní hospodářství* [online]. 2013, roč. 63, č. 5, s. 140-143 [cit. 2017-04-13]. Dostupné z: <http://www.vodnihospodarstvi.cz/ArchivPDF/vh2013/vh05-2013.pdf>
34. *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, EPA-600/4-82-055, December 1982, Methods 218.4 and 218.5 [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7196a.pdf>
35. HRABÁK, Pavel, Martina HOMOLKOVÁ, Stanisław WACŁAWEK a Miroslav ČERNÍK. *Chemical Degradation of PCDD/F in Contaminated Sediment. Ecological Chemistry and Engineering S* [online]. 2016, 23(3), - [cit. 2017-04-22]. DOI: 10.1515/eces-2016-0034. ISSN 1898-6196. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/eces.2016.23.issue-3/eces-2016-0034/eces-2016-0034.xml>
36. Bachořík, J., *Vývoj chemicky modifikovaných nanočástic kovového železa pro in-situ reduktivní technologie čištění vod kontaminovaných perzistentními organickými látkami 2017* [cit. 2017-04-21], Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Olomouc.
37. XU, Yinhui a Dongye ZHAO. *Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. Water Research* [online]. 2007, vol. 41, issue 10, s. 2101-2108 [cit. 2017-04-26]. DOI: 10.1016/j.watres.2007.02.037. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135407001315>
38. Nel, Andre, et al. "Toxic potential of materials at the nanolevel." *science* 311.5761 (2006): 622-627. [cit. 2017-05-04]. DOI: 10.1126/science.1114397. Dostupné z: <http://science.sciencemag.org/content/311/5761/622>