



# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd

## INTERAKCE Cr(VI) S NANOŽELEZEM

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Diplomant: Bc. Eva Machalická

**2015**

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Eva Machalická

Ochrana přírody

Název práce

**Interakce Cr(VI) s nanoželezem**

Název anglicky

**Interractions of Cr(VI) with nanoiron**

---

### Cíle práce

Cílem diplomové práce je popsat interakce šestimocného chromu (Cr(VI)) s nanočásticemi elementárního železa (nZVI), které jsou v současné době využívány při moderních sanačních opatřeních. První část práce bude zaměřena na rešerši k tématu – budou popsány chemické vlastnosti Cr(VI) v životním prostředí, procesy oxidace a redukce, adsorpce (chemisorpce a fyzikální sorpce). Dále bude popsána geochemie nZVI, tzn. jeho mineralogické a chemické vlastnosti a možnosti využití v sanačních technologiích. Experimentální část práce bude zaměřena na popsání mechanismů retence Cr(VI) částicemi nZVI. Pomocí adsorpčních experimentů bude pospána kinetika a intenzita adsorpce a redukce. Důraz bude kladen i na mineralogické/geochemické transformace nZVI v přítomnosti Cr(VI).

### Metodika

Rešeršní část práce bude zaměřena na chemické vlastnosti Cr(VI) v životním prostředí (ve vodách a půdách), procesy oxidace a redukce, adsorpce (chemisorpce a fyzikální sorpce). Dále bude popsána geochemie nZVI, tzn. jeho mineralogické a chemické vlastnosti a možnosti využití v sanačních technologiích. Experimentální část práce bude zaměřena na popsání mechanismů retence Cr(VI) částicemi nZVI. Pomocí kinetických a rovnovážných experimentů bude popsána adsorpce a redukce Cr(VI). Důraz bude kladen i na mineralogické/geochemické transformace nZVI v přítomnosti Cr(VI), které budou studovány pomocí analýzy pevné fáze (XRD, TEM).

**Doporučený rozsah práce**

40 str.

**Klíčová slova**

Cr(VI); nano železo; adsorpce; redukce; speciace

---

**Doporučené zdroje informací**

- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in the terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag, New York-Berlin-Heidelberg-Tokyo.
- Barnhart, J., 1997. Occurrences, uses and properties of chromium. Regulatory Toxicology and Pharmacology 26, S3-S7.
- Kotas, J., Stasicka, Z., 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. Environmental pollution 107, 263-283.
- O Carroll, D.M., Boparai, H., Sleep, B., Krol, M., 2013. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. Adv Wat Res. 51, 104-122.
- Park, D., Yun, Y., Ahn Ch. K., Park, J., 2007. Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed Ecklonia biomass. Chemosphere. 66, 939-946.
- Šillerová, H., Komárek, M., Chrastný, V., Novák, M., 2013. Brewers draff as a new low-cost sorbent for chromium (VI): Comparison with other biosorbents. J Colloid Interf Sci. 396, 227-233.

---

**Předběžný termín obhajoby**

2015/06 (červen)

**Vedoucí práce**

Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 3. 12. 2014

**doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.**

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 5. 3. 2015

**prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.**

Děkan

V Praze dne 22. 04. 2015

## **Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením Mgr. Martiny Vítkové, Ph.D., a že jsem uvedla veškeré publikace a materiály, ze kterých jsem čerpala.

V Praze dne .....



## **Poděkování:**

Děkuji vedoucí diplomové práce Mgr. Martině Vítkové, Ph.D., za odbornou pomoc při vedení této diplomové práce. Dále děkuji Ing. Haně Šillerové, Ph.D. za konzultace k separaci Cr; RNDr. Marianě Klementové, Ph.D. za spolupráci, zprostředkování a zpracování analýz TEM na Ústavu anorganické chemie AV ČR, v.v.i. v Řeži; Mgr. Petru Drahotovi, Ph.D. (Přírodovědecká fakulta UK v Praze) za analýzy XRD a RNDr. Radku Fajgarovi, CSc. (Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.) za analýzy XPS. Výzkum byl financován z prostředků projektu IGA (IGA 4240013123175). Poděkování patří také rodičům za podporu během celého studia.

V Praze dne .....

## Abstrakt

Nanočástice elementárního železa (nZVI, nano zero-valent iron) jsou v současné době využívány v moderních sanačních technologiích díky jejich sorpčním a redukčním vlastnostem. Teoretická část této diplomové práce byla zaměřena na fyzikální a chemické vlastnosti chromu, jeho toxicitu a možnosti vstupu do životního prostředí. Dále byla popsána mineralogie a (geo)chemické vlastnosti částic nZVI a nejpoužívanější analytické metody studia těchto částic.

Hlavním cílem studie bylo zjistit interakce šestimocného chromu (Cr(VI)) s nZVI. Byla provedena sada laboratorních adsorpčních experimentů se zaměřením na vliv počáteční hodnoty pH (3; 4,5 a 6) a iontové síly elektrolytu NaNO<sub>3</sub> (0,1; 0,01 a 0,001M) na sorpci a redukci Cr(VI). Dále byl zkoumán charakter nZVI po sorpci pomocí několika instrumentálních metod, a to transmisní elektronové mikroskopie (TEM, Transmission Electron Microscopy), rentgenové difrakce (XRD, X-ray diffraction) a rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy).

Počáteční hodnota pH ovlivnila sorpci a redukci Cr(VI) z roztoku pomocí nZVI. Při pH 3 docházelo k významnému poklesu koncentrací celkového chromu a Cr(VI). Separální experiment (Cr(III/VI)) prokázal výrazné snížení Cr(VI) i při pH 6. K optimální reakci mezi nZVI a Cr(VI) docházelo u iontové síly elektrolytu 0,01M. Instrumentální metody potvrdily sorpci chromu na povrch nZVI. XRD a TEM analýzy identifikovaly přítomnost magnetitu (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), dále byl pomocí XRD detekován pravděpodobně chromit (Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) a XPS analýza potvrdila přítomnost šestimocného chromu CrO<sub>3</sub> ve svrchní vrstvě nZVI po sorpci. Výsledky ukázaly potenciál nZVI pro odstranění Cr(VI) z roztoku.

**Klíčová slova:** adsorpce; Cr(VI); nanoželezo; redukce; speciace

## Abstract

Nanoparticles of zero-valent iron (nZVI) are currently used in modern remediation technologies, due to their sorption and reduction properties. The theoretical part of this diploma thesis is focused on physical and chemical characteristics of chromium, its toxicity and ways of entering the environment. Further, the mineralogy and (geo)chemical characteristics of nZVI particles were described together with the most used analytical methods for the research of such particles.

The main aim of the study was to find out the interaction of hexavalent chromium (Cr(VI)) with nZVI. A set of laboratory adsorption experiments was conducted, with focus on the influence of initial pH (3; 4,5 and 6) and ionic strength of the electrolyte  $\text{NaNO}_3$  (0,1; 0,01 and 0,001M) on sorption and reduction of Cr(VI). Furthermore, the character of nZVI was investigated after the sorption using several instrumental methods such as transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The initial pH value influenced the sorption and reduction of Cr(VI) from the solution by nZVI. Total chromium and Cr(VI) concentrations significantly dropped at pH 3. The separation experiment (Cr(III/VI)) showed a significant reduction of Cr(VI) even at pH 6. The optimal reaction between nZVI and Cr(VI) was observed in the electrolyte with ionic strength 0,01M. The instrumental methods proved the sorption of chromium onto nZVI surface. Furthermore, XRD and TEM analyses identified the presence of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), XRD analysis detected possible presence of chromite ( $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ) and XPS analysis confirmed the presence of hexavalent chromium  $\text{CrO}_3$  in the surface layer of nZVI after sorption. The results show the potential of nZVI in Cr(VI) removal from solution.

**Keywords:** adsorption; Cr(VI); nano-iron; reduction; speciation

## OBSAH

1. Úvod.....	10
2. Cíle práce .....	10
3. Chrom.....	11
3.1 Chemické a fyzikální vlastnosti .....	11
3.2 Oxidace a redukce chromu .....	11
3.3 Cr(III) .....	13
3.4 Cr(VI).....	13
3.5 Chrom ve vodách .....	14
4. Nanoželezo (nZVI).....	15
4.1 Struktura částice nZVI .....	16
4.2 Výroba nZVI .....	17
4.2.1 Povrchová úprava nZVI .....	18
4.3 Migrace nZVI .....	19
4.4 Vliv pH.....	20
4.5 Toxicita nZVI .....	20
4.6 Interakce chromu s nZVI.....	21
4.7 Metody studia částic nZVI.....	22
4.7.1 TEM.....	22
4.7.2 EDS.....	23
4.7.3 XRD.....	24
4.7.4 XPS.....	25
5. Metodika.....	26
5.1 Použité materiály a zařízení.....	26
5.1.1 NANO FER STAR .....	26
5.1.2 Laboratorní zařízení .....	27
5.1.3 Laboratorní chemie.....	27
5.2 Sorpční experimenty.....	28
5.2.1 Příprava roztoků .....	28
5.3 Rovnovážné sorpční experimenty s modelovým roztokem Cr(VI) .....	29
5.4 Separace Cr(III)/Cr(VI).....	30
5.5 Sorpční experimenty pro mineralogické studium.....	30



5.6	Instrumentální analytické metody.....	31
5.6.1	Analýza roztoků.....	31
5.6.2	Analýza pevné fáze.....	32
5.6.3	Statistické zpracování dat.....	33
6.	Výsledky.....	34
6.1	Analýza roztoků.....	34
6.1.1	Fyzikálně-chemické parametry.....	34
6.1.2	Vliv síly elektrolytu NaNO <sub>3</sub> a pH.....	35
6.1.3	Separace Cr(III)/Cr(VI).....	37
6.2	Analýza pevné fáze.....	38
6.2.1	TEM.....	38
6.2.2	XRD.....	43
6.2.3	XPS.....	44
7.	Diskuze.....	45
7.1	Vliv pH na sorpci a redukci chromu.....	45
7.2	Sorpce Cr na pevnou fázi.....	46
8.	Závěr.....	48
9.	Literatura.....	49
10.	Seznam tabulek, obrázků a příloh.....	55
11.	Přílohy.....	i-viii

## 1. Úvod

Chrom se v životním prostředí vyskytuje převážně ve dvou mocenstvích, jako Cr(III) a Cr(VI). Šestimocný chrom se do prostředí dostává především z antropogenních zdrojů, jako je chemický a hutní průmysl. Tato forma představuje pro člověka, zvířata, rostliny a mikroorganismy karcinogen a vyvolává vysokou a akutní toxicitu. Na druhé straně trojmocný chrom je ve vodách stabilní a má nízkou rozpustnost ( $< 10^{-5}$  M) ve vodném roztoku v širokém rozmezí pH 4–12 (Mohan et al., 2011; O'Carroll et al., 2013).

Sanace půd a podzemních vod kontaminovaných Cr jsou založené především na redukci Cr(VI) na Cr(III) a následné precipitaci této formy v podobě stabilního Cr(OH)<sub>3</sub> (Kumpiene et al., 2008). Velmi účinným remediačním postupem je aplikace nanočástic elementárního železa (nZVI, nano zero-valent iron). Oproti sorbentům jako aktivní uhlí, práškový pyrit, popílek atd., které vykazují některé nevýhody adsorpce, jako jsou nečistoty, nízká účinnost adsorpce a pomalá kinetika (Lv et al., 2012), částice nZVI mají nejen velkou sorpční kapacitu, ale také redukční potenciál (Li et al., 2006; Lv et al., 2012). Sorpční charakteristiky chromu jsou výrazně ovlivněny kinetikou sorpce, která byla studována v bakalářské práci Machalická (2013), dále Eh/pH podmínkami prostředí a iontovou silou elektrolytu NaNO<sub>3</sub>. Při sorpci chromu zároveň dochází k mineralogické/geochemické transformaci nZVI (Kumpiene et al., 2008), jejíž detailní studium je klíčové při posuzování dlouhodobé účinnosti sorpce Cr na částice nZVI.

## 2. Cíle práce

Cílem diplomové práce bylo popsat interakce šestimocného chromu (Cr(VI)) s nanočásticemi elementárního železa (nZVI), které jsou v současné době využívány při moderních sanačních opatřeních. První část práce je zaměřena na rešerši k tématu zahrnující chemické vlastnosti Cr(VI) v životním prostředí, procesy oxidace a redukce apod. Dále byly popsány mineralogické a chemické vlastnosti nZVI a možnosti jeho využití v sanačních technologiích.

Cílem experimentální části práce bylo popsat (i) sorpční vlastnosti částice nZVI pro Cr v závislosti na pH a iontové síle elektrolytu NaNO<sub>3</sub> a posoudit sorpci pro jednotlivé formy Cr (III, VI) pomocí adsorpčních experimentů a (ii) popsat produkty mineralogické/geochemické transformace nZVI v přítomnosti Cr(VI).

### 3. Chrom

#### 3.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

Chrom (Tab. č. 1) je důležitý průmyslový materiál, využívaný k povrchové úpravě nestabilních kovů, jelikož je za normální teploty na vzduchu stálý (Cao et Zhang, 2006; Wu et al., 2009). Je to také dobrý vodič tepla a elektrického proudu. Chrom má poměrně vysokou teplotu tání a hustotu. Přes svoji značnou chemickou stálost se pomalu rozpouští v neoxidujících kyselinách (chlorovodíková, sírová) a v oxidujících kyselinách (dusičná) povrch kovu pasivuje. Chrom je šestý nejrozšířenější prvek v zemské kůře (Mitra et al., 2011). Tento kov se v přírodě vyskytuje vždy v kombinaci s jinými prvky (Mitra et al., 2011; Vaiopoulou et Gikas, 2012). Teoreticky se chrom může nacházet v oxidačních stavech 0 až VI. V životním prostředí ho nalezneme především ve dvou mocenstvích, jako Cr(III) (chromitý kationt) a Cr(VI) (chromanový či dichromanový aniont) (Wu et al., 2009). Pro posuzování mobility a toxicity chromu je nutné identifikovat oxidační stav tohoto prvku. Chrom je v nulovém mocenství biologicky netečný, trojmocný chrom představuje základní stopový prvek, zatímco šestimocný chrom je toxický a mobilní. Sloučeniny dvojmocného chromu jsou velmi nestabilní a vykazují silné redukční vlastnosti. V oxidačním stupni (V) a (IV) jsou sloučeniny značně nestálé a snadno podléhají hydrolyze (Codd et al., 2001; Vaiopoulou et Gikas, 2012).

<b>Český název</b>	<b>Chrom</b>
<b>Latinský název</b>	Chromium
<b>Chemická značka</b>	Cr
<b>Protonové číslo</b>	24
<b>Perioda</b>	4
<b>Skupina</b>	VI. B
<b>Zařazení</b>	Přechodové kovy
<b>Teplota tání</b>	1857 °C
<b>Teplota varu</b>	2672 °C
<b>Hustota</b>	7,19 g.cm <sup>-3</sup>

Tabulka č. 1: Základní charakteristika chromu (Wilkinson et Cotton, 1973).

#### 3.2 Oxidace a redukce chromu

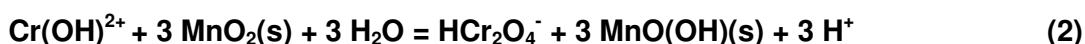
Biochemický cyklus chromu probíhá mezi formou Cr(III) a Cr(VI). Forma Cr(VI) se redukuje na Cr(III).

K oxidaci Cr(III) dochází za přítomnosti molekulárního kyslíku ve vodě (reakce 1), ale tato reakce je velmi pomalá. Rychlejší metodou je oxidace za přítomnosti oxidů manganu (reakce 2) ve vyšších oxidačních stupních ( $\text{MnO}_2$ ) a peroxidu vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Proces trvá řádově několik hodin. Redukci Cr(VI) podporuje kyselé prostředí. Reakce probíhá v bezkyslíkatém prostředí za přítomnosti Fe (reakce 3), sulfidů, huminových látek (fulvokyselin) nebo organických látek obsahujících thiolovou skupinu SH (Pitter, 2009).

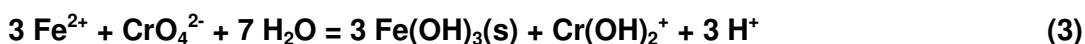
- Oxidace Cr(III) rozpuštěným kyslíkem



- Oxidace Cr(III) za přítomnosti  $\text{MnO}_2(\text{s})$

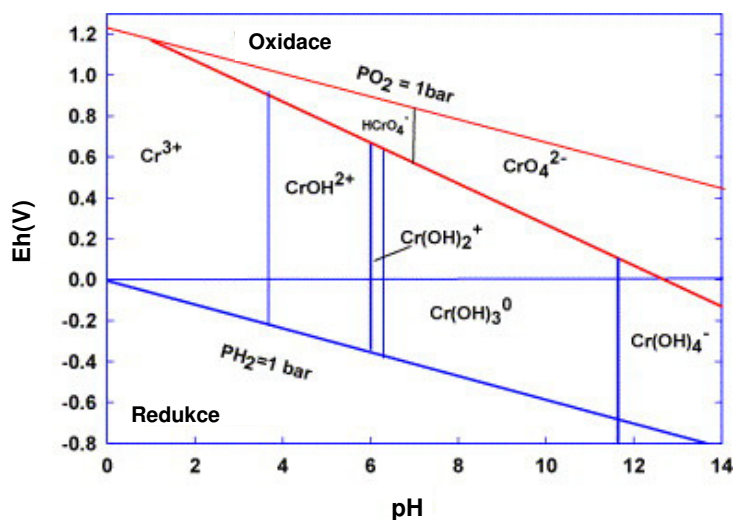


- Redukce Cr(VI) sloučeninami  $\text{Fe}^{\text{II}}$



Poměr výskytu Cr(VI) a Cr(III) závisí na Eh/pH podmínkách prostředí (Obr. č. 1), ve kterém může docházet k mnoha chemickým dějům, jako jsou redukce/oxidace, srážení/rozpuštění či adsorpce/desorpce (Mohan et Pittman Jr., 2006; Kumpiene et al., 2008; Lv et al., 2012). Při zvyšování hodnoty pH dochází ke snížení koncentrace  $\text{H}^+$  a zvýšení koncentrace iontů  $\text{OH}^-$  v roztoku, což vede k poklesu účinnosti odstraňování aniontové formy kontaminantu (Zhao et al., 2010). Šestimocný chrom zůstává stabilní po značnou dobu. Existuje především jako  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  a  $\text{CrO}_4^{2-}$  v závislosti na hodnotě pH. Forma  $\text{H}_2\text{CrO}_4^0$  převažuje při  $\text{pH} < 1$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  při  $\text{pH} 1-6$  a  $\text{CrO}_4^{2-}$  při hodnotách  $\text{pH} > 6$ . Dichroman  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (dimer  $\text{HCrO}_4^-$ ) se tvoří při koncentraci chromu vyšší než 1 g/l. Při nízkých hodnotách Eh se vyskytuje  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr(OH)}^{2+}$  a  $\text{Cr(OH)}_4^-$ . Při nižších hodnotách pH než 3,5 je  $\text{Cr}^{3+}$  převládající formou (Miretzky et Cirelli, 2010; Lv et al. 2012). Při hodnotách  $\text{pH} > 3,5$  se pomocí hydrolýzy získává trojmocný chrom v následujících formách  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^+$ ,  $\text{Cr(OH)}_3^0$  a  $\text{Cr(OH)}_4^-$ . Jedinou pevnou sloučeninou je  $\text{Cr(OH)}_3^0$ , existující ve formě amorfni sraženiny (Mohan et Pittman Jr., 2006).





Obrázek č. 1: Eh-pH diagram pro chrom (Mohan et Pittman Jr., 2006).

### 3.3 Cr(III)

Trojmocný chrom (kationt) patří mezi esenciální stopové prvky. V biologických funkcích vystupuje jako receptor v inzulinu zodpovědný za snížení hladiny glukózy v krvi, ovlivňuje metabolismus bílkovin a lipidů. Nedostatek Cr(III) může vyvolat únavu, stres, úbytek váhy a snížení schopnosti těla odstraňovat glukózu z krve. Chrom (III) je obsažen v různých potravinách, jako jsou pivovarské kvasnice, játra, sýr, celozrnné pečivo, obiloviny a brokolice (Mohan et al., 2011). Při nadbytku je však zdraví škodlivý a může negativně působit na respirační a imunitní systém (Cao et Zhang, 2006; Miretzky et Cirelli, 2010), navíc při koncentraci 100 mg/l je vysoce toxický pro mikroorganismy (Vaipoulou et Gikas, 2012).

Ve vodě a půdě se Cr(III) převážně váže na nerozpuštěné látky a sedimenty. V malé míře tvoří nesorbovaný Cr(III) nerozpustné koloidní hydroxidy, které jsou ve vodě přítomny při velmi nízkých koncentracích rozpuštěného trojmocného chromu. Rozpuštěný Cr(III) se vyskytuje jako volný iont Cr<sup>3+</sup> v kyselém prostředí při pH < 3,5 a ve formě hydroxokomplexů [CrOH]<sup>2+</sup> až [Cr(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> v rozmezí pH 6–8. Je asi 300 krát méně toxický než Cr(VI) a vzhledem k tomu, že má omezenou rozpustnost hydroxidů, je méně mobilní (Miretzky et Cirelli, 2010).

### 3.4 Cr(VI)

V průmyslu je Cr(VI) velmi důležitou formou tohoto prvku, používá se k výrobě kovového chromu. Nicméně Cr(VI) a jeho sloučeniny patří mezi antropogenní zdroje, které znečišťují půdu a podzemní vody (až 11 000 t/rok) (Golonka et Daszkiewicz, 2005). Šestimocný chrom je velmi mobilní, karcinogenní a mutagenní pro živé organismy a člověka (Mitra et al., 2011; Mohan et al., 2011), a představuje

jeden z nejvýznamnějších kontaminantů. Karcinogenní vlastnosti chromu byly objeveny na konci 19. století, kdy byly zjištěny nádory v nose pracovníků z průmyslového odvětví zpracovávající chrom ve Skotsku (Mitra et al., 2011). Chrom způsobuje nevolnost, průjem, poškození jater a ledvin, zánět kůže, vnitřní krvácení a problémy s dýcháním. Jeho vdechnutí může způsobit akutní toxicitu, dráždivost a vřídky v nosní přepážce a také astma. Při styku s kůží může dojít k systémové otravě nebo těžkým popáleninám (Mohan et al., 2011).

Ve vodě či roztoku při hodnotách pH mezi 3–11 se Cr(VI) vyskytuje převážně ve formě tuhých oxo-komplexů, v závislosti na kyselosti a koncentraci jsou přítomny formy  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{HCrO}_4]^-$ ,  $[\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4]^0$ ,  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$  a  $[\text{Cr}_3\text{O}_{10}]^{2-}$  (Codd et al., 2001; Mitra et al., 2011). Všechny oxyanionty Cr jsou vysoce mobilní a silně toxické (Mitra et al., 2011).

### 3.5 Chrom ve vodách

V přírodních vodách jsou koncentrace chromu nízké. Pitná voda má doporučenou hygienickou hodnotu  $< 0,05 \text{ mg/l}$ , podle vyhlášky 254/2004 Sb., která stanoví hygienické požadavky na pitnou, teplou vodu, četnost a rozsah kontroly pitné vody. V České republice nejsou tyto limity pitné vody překračovány, avšak koncentrace v přírodních vodách se zvyšují v důsledku působení lidské činnosti (Sarin et al., 2006; O'Carroll et al., 2013). Mezi antropogenní zdroje chromu řadíme dřívější průmyslovou činnost z barevné metalurgie, kožedělného průmyslu, textilního průmyslu, povrchové úpravy kovů a nezabezpečené skládky, které mohou být zdrojem polutantů a které mohou přetrvávat v podloží po celá desetiletí (Liu et al., 2009; Wu et al., 2009; O'Carroll et al., 2013). Dalším zdrojem znečištění jsou některé inhibitory koroze používané v chladicích zařízeních, při rozvodu teplé vody, anebo při čištění kotlů. Voda je značně znečišťována hydraulickou dopravou popílku a těžbou nerostných surovin (Cao et Zhang, 2006). Pro zabránění vstupu kontaminantů do vodního prostředí byly stanoveny emisní standardy pro chrom, nařízením vlády č. 61/2003 Sb.

Eliminace chromu ve vodě vede k omezení množství, koncentrace nebo toxicity kontaminantů. Mezi klíčové remediační procesy řadíme proces degradace, disperze, ředění, sorpce, adsorpce, těkání, separace, iontová výměna, ultrafiltrace, sedimentace, vysrážení a chemická nebo biochemická stabilizace kontaminantů (Miretzky et Cirelli, 2010; Mitra et al., 2011). Nejčastěji se využívalo chemické vysrážení chromu pomocí hydroxidu, sulfidu, uhličitanu anebo fosforečnanu. Tato

metoda produkuje kal a mění problém vodního znečištění na problém nakládání s odpady. Iontová výměna se považuje za lepší alternativu, ale představuje velké provozní náklady. V současné době je jednou z efektivních metod pro odstranění Cr z vody adsorpce pomocí sorbentu. Nejvíce bylo tradičně používáno aktivní uhlí, nicméně použití aktivního uhlí je poměrně drahé (Miretzky et Cirelli, 2010). V posledních letech se rozvíjí nové metody za použití jiných adsorpčních materiálů, odstraňování Cr pomocí bakterií, hub, řas a vyšších rostlin. Přestože v laboratorních podmínkách vykazují tyto materiály dobrou reaktivitu, jejich použití na rozsáhlých odpadních vodách není vhodné/efektivní, vzhledem k jejich relativně chudému výskytu v přírodě (Gao et al., 2008). Mezi nízkonákladové sorbenty pro odstranění Cr(III) i Cr(VI) z vody řadíme chemicky modifikovatelný rostlinný odpad či lignocelulózový odpadní materiál. Lignocelulózový odpad jsou zbytky dřeva (piliny, kůra a papírenský odpad) a zemědělské zbytky (vylisovaná cukrová třtina, pšeničné otruby, pšeničné slámy, kukuřice atd.). Výhodou těchto sorbentů jsou velmi nízké náklady a jejich dostupnost ve velkém množství (Miretzky et Cirelli, 2010), zároveň nevzniká toxický kal ani jiný toxický odpad a obsluha je poměrně snadná (Baran et al., 2007). Další efektivní metodou remediace je použití (nano)částic železa, kdy se železo uplatňuje jako donor elektronů a chrom jako akceptor. Chrom se následně vysráží ve formě nerozpustného hydroxidu, nebo se adsorbuje na vznikající oxyhydroxidy Fe. Výhodou využití nanočástic železa je velký měrný povrch částic, mobilita a potřeba poměrně malého množství. Nanočástice Fe v řádu stovek kilogramů dokážou vyčistit lokalitu o rozloze jednoho hektaru (Černík et al., 2010).

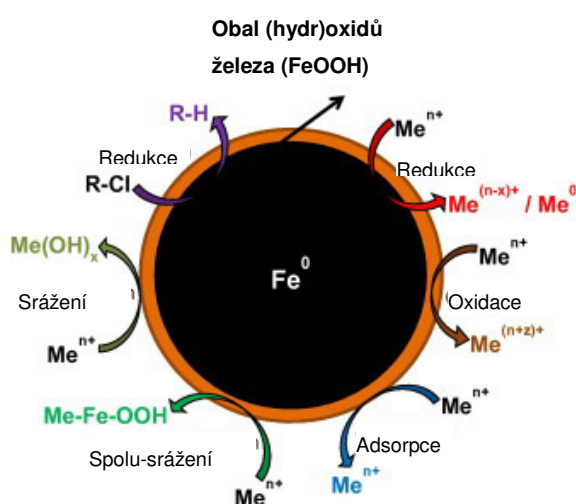
#### **4. Nanoželezo (nZVI)**

Nanoželezo (nZVI, nano zero-valent iron) má velkou schopnost čistit odpadní vody. Nanočástice  $Fe^0$  jsou využívány jako efektivní sorbent pro odstraňování rizikových prvků z prostředí, respektive jejich imobilizaci (Taha et Ibrahim, 2014). Kromě odpadních vod lze nZVI použít pro remediaci podzemních vod, ale také půd. Oproti tradičnímu způsobu nakládání s kontaminovaným materiálem tj. odebrání/odčerpání a čištění či likvidace *ex situ*, je využití nanočástic velmi efektivní a šetrné k životnímu prostředí. Další výhodou aplikace nZVI je především vysoká reaktivita a velký měrný povrch nanočástic, které rychle oxidují při reakci s kyslíkem či vodou a účinně zachytávají redox-senzitivní prvky jako je např. Cr (Zhang, 2003; Li et al., 2006). Reakce u nanosorbentu probíhá výrazně rychleji, než u částic v mili a mikro velikosti (Waychunas et al., 2005; Mueller et Nowack, 2010).

## 4.1 Struktura částice nZVI

Částice nZVI jsou obvykle menší než 100 nm v průměru (O'Carroll et al., 2013). Čím menší velikost nZVI, tím má větší specifický povrch a tedy množství reaktivních míst pro adsorpci kovů a zároveň je zvýšena rychlost odstraňování polutantů. Specifický povrch samotné částice  $\text{Fe}^0$  je 15–4  $\text{m}^2/\text{g}$ , zatímco plocha stabilizované částice může být >40  $\text{m}^2/\text{g}$  (McDowall, 2005; O'Carroll et al., 2013). Nicméně částice menší než 20 nm jsou příliš reaktivní, aby byly užitečné pro *in situ* aplikace. Daná částice začne reagovat dříve, než se dostane ke kontaminantu. Velikosti částic musí být tedy zvoleny tak, aby byla zaručena reaktivita *in situ* a zároveň by nedocházelo k reaktivnímu vyčerpání během skladování a tím ke snížení reaktivity vůči danému kontaminantu (Crane et Scott, 2012).

Částice nZVI mají strukturu jádro-obal (Obr. č. 2), proto vykazují charakteristiky jak pro oxidy železa (např. jako sorbent), tak pro kovové železo (např. jako redukční činidlo) (O'Carroll et al., 2013). Jádro obsahuje elementární železo ( $\text{Fe}^0$ ) s podílem až 98 %, přičemž zbylá část tvoří plášť, který je složen z prvků železa (81,4 %) a kyslíku (11,5 %) (Taha et Ibrahim, 2014; Tosco et al., 2014). Dále se na povrchu vyskytuje křemík 1,91 % a uhlík 4,96 %. Podle XPS analýzy (rentgenová fotoelektronová spektroskopie) se obal částic skládá z oxidů a hydroxidů železa ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{FeOOH}$ ) (Sun et al., 2006; Taha et Ibrahim, 2014). Povrch nanočástic železa má významný vliv na jejich stabilitu a mobilitu v půdě a podzemní vodě a chrání před prudkou oxidací (Taha et Ibrahim, 2014; podrobněji viz kapitola 4.2.1 *Povrchová úprava nZVI*).



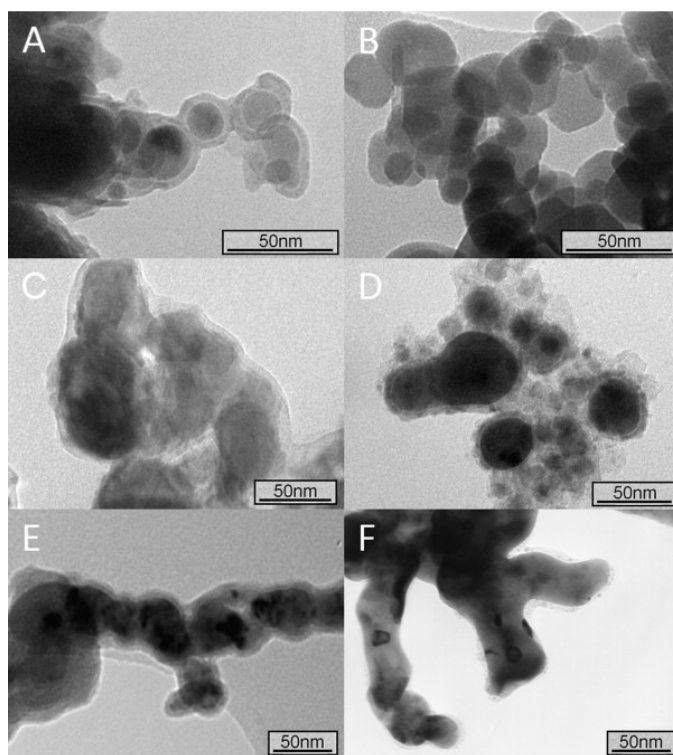
**Obrázek č. 2:** Struktura částice jádro-obal, zobrazující různé mechanismy pro odstranění kontaminantů (O'Carroll et al., 2013).



## 4.2 Výroba nZVI

Nanoželezo je dostupné v několika formách. Dodává se jako prášek, suspenze v minerálním oleji anebo vodná suspenze nanoželeza. Nejvíce je používána vodná suspenze, vyráběná japonskou firmou Toda Kogyo Crop. V České republice se výrobou nanoželeza (NANOFER) zabývá firma NANO IRON, s. r. o., která dodává vodné suspenze nanoželeza, ale i práškové formy (Nováková et al., 2009).

Výroba nanočástic nZVI se dá rozdělit na metody „zdola nahoru“ a „shora dolů“. Metodou zdola nahoru se rozumí výroba železných nanočástic z iontů nebo menších částic přes nukleaci, chemickou kondenzaci par, srážení, aglomeraci a další. Metoda shora dolů představuje zmenšení větších částic železa např. pomocí tepelné redukce sloučenin oxidů nebo pulzní laserovou ablací (Crane et Scott, 2012; Tosco et al., 2014). Na obrázku č. 3 je pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) znázorněna rozdílná morfologie částic získaná různými syntetickými metodami (Crane et Scott, 2012).



**Obrázek č. 3:** Snímky TEM různých nanočástic železa. A) nZVI vyrobené redukcí  $\text{Fe}^{2+}$  iontu v přítomnosti borohydridu sodného, B) nanočástice magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Sigma-Aldrich, C) NANOFER STAR, NANO IRON s.r.o., D) nZVI syntetizováno redukcí karbotermického vodného roztoku  $\text{Fe}^{2+}$ , E) nZVI syntetizováno redukcí vodného roztoku  $\text{Fe}^{2+}$  za použití polyfenolů ze zeleného čaje a F) nZVI syntetizováno redukcí vodného  $\text{Fe}^{2+}$  borohydridem sodným s následným žíháním za sníženého tlaku (minimálně  $10^{-6}$  mbar) při teplotě  $500^\circ\text{C}$  po dobu 24 hodin (Crane et Scott, 2012).

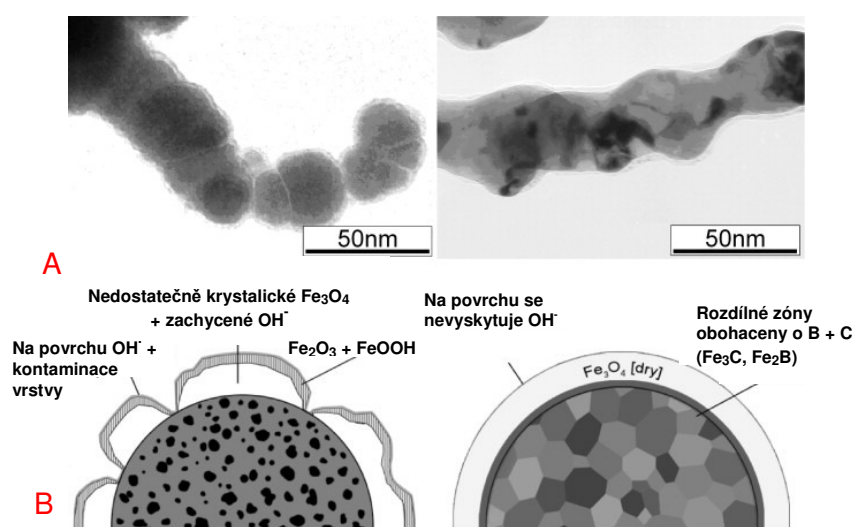
Velikost, tvar a složení pláště nZVI jsou značně ovlivněny procesem syntézy. Nanoželezo získávané pomocí kapalného srážení  $\text{Fe}^{3+}$  iontu pomocí borohydridu sodného ( $\text{NaBH}_4$ ) (Obr. č. 3A) vykazuje částice menší (několik desítek nanometrů), více pravidelné a hladkého tvaru a jádro  $\text{Fe}^0$  je amorfní. Naproti tomu částice nZVI získané z redukce goethitu a hematitu (např. Obr. č. 3C) jsou větší (až do 100 nm), mají více nepravidelný tvar a jádro má krystalickou strukturu (Tosco et al., 2014).

#### 4.2.1 Povrchová úprava nZVI

Pro efektivnější odstraňování kontaminantů z prostředí je třeba vytvořit stabilní disperzi nanoželeza v roztoku. Mezi metody povrchové stabilizace nanočástic můžeme zařadit elektrostatickou stabilizaci, sterickou stabilizaci a elektrostérickou stabilizaci. Elektrostatická stabilizace stabilizuje částice na základě rozpuštění iontové sloučeniny ve vodné suspenzi nanoželeza (sloučeniny vytváří na svém povrchu elektrickou dvojrstvu, která vyvolává elektrostatickou repulzi mezi částicemi a zabraňuje agregaci částic). Při sterické stabilizaci se pomocí kovových částic makromolekul vytvoří kolem nanočástic ochranná vrstva, lze použít ve vodné či organické fázi. Elektrostérická stabilizace je spojení dvou předešlých stabilizací a používají se při ní iontové detergenty nebo organokovové sloučeniny. Upravené částice obsahují polární funkční skupinu umožňující generovat elektrickou dvojrstvu (Černík et al., 2010).

V současné době se používají různé inovativní povrchové úpravy (nátěry/stabilizátory) nZVI, aby se zabránilo agregaci částic a zlepšila se reaktivita železa ve vodném roztoku (např. Černík et al., 2010; O'Carroll et al., 2013; Tosco et al., 2014). Povlak může být aplikován (i) fyzicky (nátěrem, lakem) na nZVI nebo (ii) při syntéze nZVI v přítomnosti polymeru, který současně stabilizuje částice. Mezi prvními modifikátory povrchu nZVI byla použita polyakrylová kyselina (PAA). Tato úprava zajistila stabilitu nZVI částic v koloidní disperzi po několik dní. Kromě polymerní látky PAA se dále používají polymethylmethakrylát, polyethylenglykol, polystyren sulfonát, karboxymethylcelulóza a další. Pro částice nZVI, které jsou zaváděny do přirozeného systému (*in situ*), se vytvářejí povlaky přírodního původu, jako např. xantanová guma, guarová guma, bramborový škrob, alginát nebo chitosan (Kocur et al., 2013; O'Carroll et al., 2013; Soukupová et al., 2015). V práci Soukupová et al. (2015) použili povlak Tween 80 neiontového typu. Povlak zajišťuje tvorbu adsorpční vrstvy, která se chová jako sterický štít, který zabraňuje přiblížení se jiných částic. Na rozdíl od iontových povrchově aktivních látek, tato vrstva není nabitá. Reaktivita nZVI se dále může zlepšit potažením vzácným kovem (Pd, Pt, Ni,

Ag a Cu), pak se nazývá bimetalická nanočástice. Vzácny kov je katalyzátor a zvyšuje rychlost redukce (O'Carroll et al., 2013). Další metoda zlepšení fyzikálně-chemické struktury nZVI je tepelné ošetření pomocí žíhání (Obr. č. 4). Při vakuovém žíhání nZVI při 500 °C na méně než 10<sup>-5</sup> mbar po dobu 24 hodin jsou pozorovány změny ve struktuře nZVI. Změny zahrnují především snížení specifického povrchu až o 75 % (z 19 m<sup>2</sup>/g na 4,8m<sup>2</sup>/g) a pozměnění povrchu oxidu (Crane et Scott, 2012). V práci Wang et al. (2013) a Kadu et Chikate (2013) vedla povrchová úprava ke zlepšení celkové reaktivity vůči prostředí. Naopak v práci Velimirovic et al. (2012) povlak stabilizačních činidel zaznamenal v mnoha případech negativní dopad na reaktivitu nZVI, a to po odstranění povlaku.



**Obrázek č. 4:** A) Snímky TEM, vlevo nZVI neupravené, vpravo nZVI tepelně upravené ve vakuu; B) Grafické znázornění struktury částice nZVI, vlevo nZVI neupravené, vpravo nZVI tepelně upravené žíháním ve vakuu (Crane et Scott, 2012).

### 4.3 Migrace nZVI

Mobilitu částic omezují tři základní mechanismy (i) agregace částic a následné gelovatění, způsobené špatnou koloidní stabilitou, (ii) oxidace částic/koroze a (iii) odstranění částic z roztoku prostřednictvím interakce s jinými prvky v daném prostředí (např. připevnění na minerální povrchy a organický materiál) (Crane et Scott, 2012). Migrace nZVI při sanaci kontaminovaných podzemních vod nebo odpadních vod je omezeno mimo jiné vlivem Van der Waalsových sil a magnetické přitažlivosti, což často zabraňuje migraci až do místa kontaminace (Crane et Scott, 2012; O'Carroll et al., 2013; Fu et al., 2014; Hwang et al., 2014).

#### 4.4 Vliv pH

Důležitým parametrem v roztoku je pH, které silně ovlivňuje redox reakce u nZVI a tedy i následný záchyt polutantů (Lv et al., 2012; O'Carroll et al., 2013). Snížení pH vede ke zvýšení reakční rychlosti. Tato rychlost je přičítána větší dostupnosti elektronů z jádra  $Fe^0$  následkem rozpuštění vrstvy (obalu) oxidu (O'Carroll et al., 2013). Při hodnotě pH 2 ve vodném prostředí dochází k úplnému rozpuštění obalu a  $Fe^0$  je oxidováno (O'Carroll et al., 2013; Taha et Ibrahim, 2014). Hodnota pH ovlivňuje nejen reakční rychlosti. Pasivace povrchu nZVI při vysoké hodnotě pH brání přenosu elektronů z jádra  $Fe^0$ , tedy snižuje účinnost stabilizace potenciálních kontaminantů. Vysoká hodnota pH také snižuje adsorpci kovových aniontů v důsledku elektrostatického odpuzování způsobeného negativním povrchovým nábojem nZVI při  $pH > 7,8$ . Nicméně tento záporně nabitý povrch je naopak příznivý pro adsorpci kovových kationtů (O'Carroll et al., 2013).

#### 4.5 Toxicita nZVI

Nanoželezo je považováno za největší zdroj umělých nanočástic vstupujících do životního prostředí. Pro jeho vlastnosti, které jsou užitečné při sanaci kontaminovaného prostředí, může být potenciálně škodlivé pro živé organismy (El-Temsah et Joner, 2013). Ekotoxicita nZVI byla studována pomocí vodních organismů (střevle, lasturnatky a chvostokoci) (Grieger et al., 2010; El-Temsah et Joner, 2013). Ve studii toxicity nZVI na střevle potoční (*Pimephales promelas*) nebyla prokázána žádná mortalita po 5 dnech sledování, nicméně určité změny v genové regulaci byly zaznamenány. Především byly pozorovány změny proteinu, který se podílí na regulaci a antioxidační obraně během tkáňového poškození (Grieger et al., 2010). Další studie prokázala, že při úplné oxidaci nZVI v aerobních podmínkách jsou prakticky eliminovány bakteriální účinky. Všechny tyto účinky byly testovány na zjednodušeném systému, bez ohledu na účinek v kontaktu s půdou. Výsledky těchto výzkumů nepotvrdily, že by aplikace do půdy a podzemních vod způsobila závažné ekologické problémy (El-Temsah et Joner, 2012). Výsledky toxicity nZVI na lasturnatky (*Ostracoda*) a chvostokoky (*Collembola*) ukázaly dopad na reprodukci a vývoj. Autoři také uvádí, že při zvyšování inkubační doby se zmírňují toxické účinky na organismy (El-Temsah et Joner, 2013).

Pro posouzení ekotoxikologie nZVI je třeba provést další studie, optimalizovat využití nZVI v různých typech půd a zároveň vzít v úvahu rozsah a trvání negativních dopadů na půdní biotu (El-Temsah et Joner, 2013).



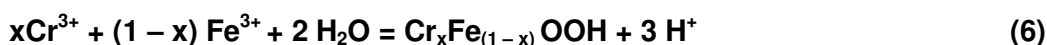
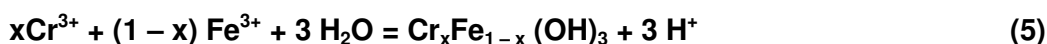
## 4.6 Interakce chromu s nZVI

Odstranění chromu je zaměřeno především na Cr(VI), protože Cr(VI) je mobilnější a toxičtější formou než Cr(III). Šestimocný chrom lze odstranit pomocí chemické redukce, adsorpce, biodegradace a elektrokoagulace (Fu et al., 2013). Chemická redukce pomocí nZVI je metoda nejjednodušší a neúčinnější pro transformaci Cr(VI) na Cr(III), kdy je Cr imobilizován v podobě sraženiny Cr(OH)<sub>3</sub> (reakce 4). Nanoželezo (nZVI) se využívá pro vyšší reaktivitu než v případě Fe<sup>0</sup> (ZVI) (Cao et Zhang, 2006; Fu et al., 2013; O'Carroll et al., 2013).

- Redukce Cr(VI) na Cr(III)



- Hydrolyza Cr(III) a Fe(III)



- Adsorpce Cr(VI)



Spektroskopická analýza povrchu Fe<sup>0</sup> po reakci Cr(VI) zahrnuje počáteční redukci Cr(VI) na Cr(III), následnou adsorpci Cr(III) na povrch Fe<sup>0</sup> nebo vysrážení hydroxidů Cr(III) a Fe(III) (reakce 5 a 6) (Oh et al., 2007; Zhou et al., 2008; O'Carroll et al., 2013). Trojmocný chrom na povrchu nZVI může být adsorbován na celou řadu sekundárních minerálů, jako např. goethit, lepidokrokrit, magnetit a hematit z interakce anorganických složek ve vodě a Fe<sup>0</sup>. Typ sekundárních minerálů je v první řadě závislý na chemickém složení (odpadní) vody (Oh et al., 2007). Wilkin et al. (2005) zjistili, že přítomnost sekundárních minerálů hraje velkou roli při odstranění Cr(VI) z prostředí, respektive efektivním záchytu chromu. Část Cr(VI) může být také adsorbována přímo na (hydr)oxid na povrchu nZVI (reakce 7) (O'Carroll et al., 2013).

Ačkoli tyto studie ukazují efektivní odstranění Cr(VI) pomocí nZVI vlivem redukčního srážení, je nutné provést další výzkum pro posouzení účinnosti nZVI pro sanaci podzemní vody kontaminované Cr(VI). Zejména je třeba zohlednit převládající geochemické podmínky, jako je pH, koncentrace reaktantů anebo

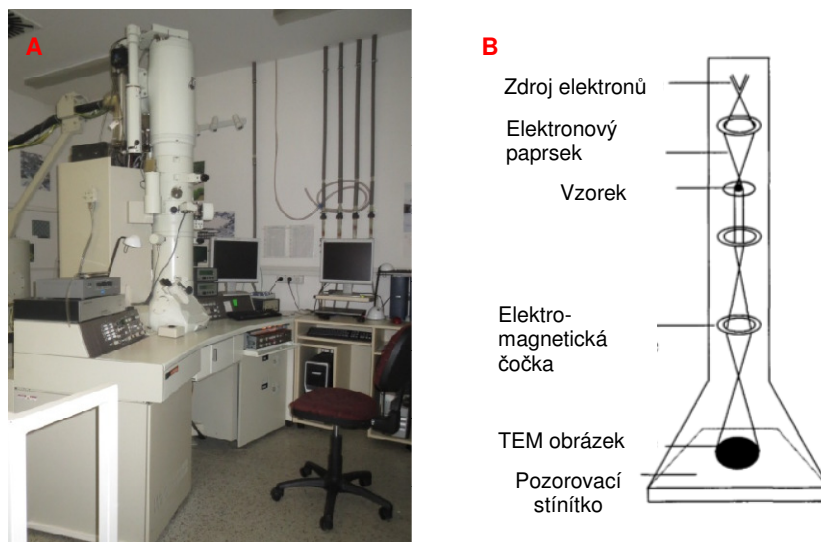
povaha daného nZVI, a jejich vliv na mechanismy stabilizace Cr (Golonka et Daszkiewicz, 2005; O'Carroll et al., 2013).

## **4.7 Metody studia částic nZVI**

Metody studia částic nZVI zkoumají fyzikální a chemické vlastnosti. Základními parametry, které je možné u nZVI sledovat je jejich velikost, tvar, povrchový náboj ( $\zeta$ -potenciál), chemické složení a dále např. stabilita agregátů. Zásadní význam má také studium mineralogických transformací nZVI a vlastností povrchu nanočástic během adsorpce.

### **4.7.1 TEM**

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM, Transmission Electron Microscopy) je metoda založená na průchodu elektronů velmi tenkým vzorkem. Princip mikroskopu je znázorněn na obrázku č. 5, kde zdrojem proudu (svazku) primárních elektronů je elektronové dělo (tryska), jehož základním stavebním prvkem jsou dvě elektrody. Žhavená katoda, která je tvořena wolframovým drátem a má vysoký záporný potenciál (40–100 kV), a anoda, která je uzemněna. Z katody vyletují elektrony a pomocí anody jsou urychleny až na rychlost srovnatelnou s rychlostí světla. Tyto elektrony jsou zaměřeny elektromagnetickými čočkami do velmi malého paprsku, který zaostří na rovinu preparátu (vzorku). Prošlé elektrony jsou zpracovány elektromagnetickou optikou, která zvětší obraz. Elektrony pak dopadají na luminiscenční stínítko (pozorovací stínítko), na kterém se vytvoří viditelný obraz. Odklopením stínítka lze výsledný obraz exponovat na fotografický film. Celý prostor elektronového mikroskopu je ve vakuu ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  Pa). Ve srovnání se světelným mikroskopem, jehož rozlišení je omezeno vlnovou délkou viditelného světla, je rozlišení TEM tisíckrát vyšší a mohou být studovány materiály na úrovni blízké atomární (Dolníček, 2005; Reimer et Kohl, 2008).

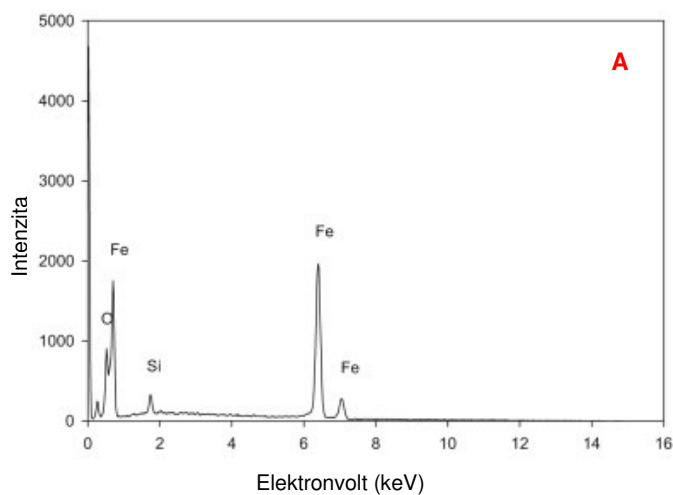


**Obrázek č. 5:** A) Transmisní elektronový mikroskop ÚACH, Řež, B) Schéma TEM (Dolníček, 2005).

Pomocí TEM snímků můžeme zobrazit přítomnost jádro-obal částice nZVI (Obr. č. 3). Tmavší barva představuje jádro, zatímco světlejší barva znázorňuje plášť (Taha et Ibrahim, 2014; Soukupová et al., 2015). Dále lze určit tvar a velikost částic nZVI (Sun et al., 2006). Soukupová et al. (2015) na základě TEM snímků určili stabilizaci nZVI pomocí tepelného ošetření.

#### 4.7.2 EDS

Energo disperzní spektrometr (EDS, Energy-dispersive X-ray spectrometer) funguje na principu měření energie rentgenového záření, vyvolaného dopadem primárního elektronu na valenční elektron prvku, který je vyražen a poté nahrazen elektronem z nižší slupky. Každý prvek má jinou (charakteristickou) energii rentgenového záření a podle typu a kvanta rentgenového záření je určen prvek a jeho množství ve vzorku. V práci Taha et Ibrahim (2014) spektroskopie odhalila, že povrch nZVI je složen převážně ze železa a kyslíku (Obr. č. 6A) a zároveň ukázala procento přítomných prvků (Obr. č. 6B).



**Tabulka**

Chemické složení povrchu nZVI EDX analýzou

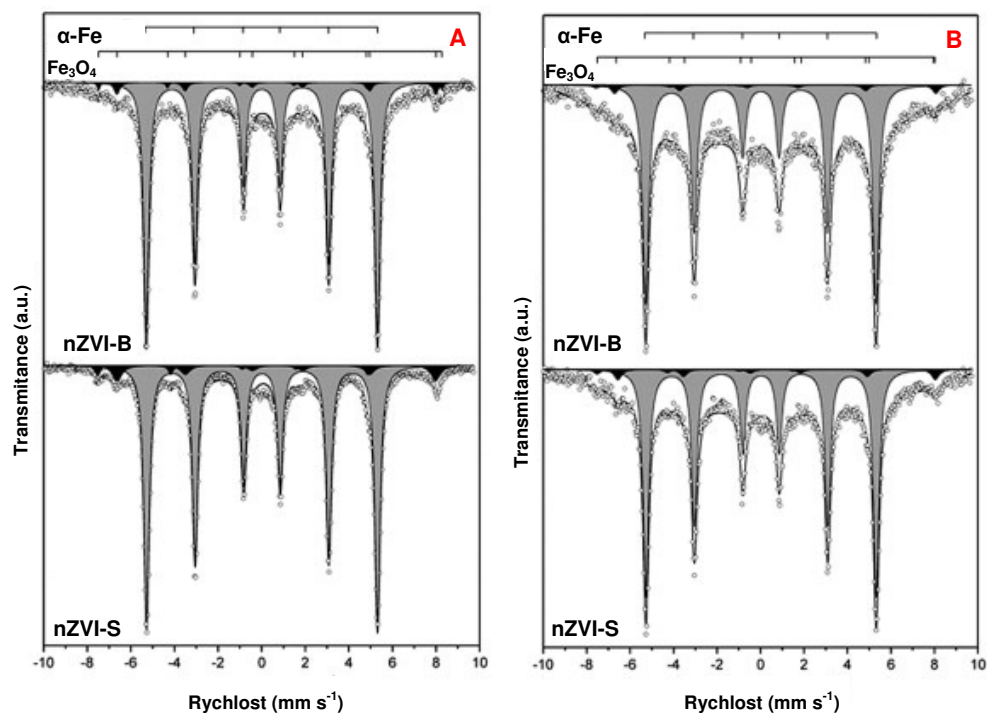
Prvek	Množství (%)
Železo (Fe)	81,47
Kyslík (O)	11,65
Křemík (Si)	1,91
Uhlík (C)	4,96

**Obrázek č. 6:** Prvková analýza nZVI. A) prvkové mapování nZVI, B) vyjádření přítomných prvků v procentech (Taha et Ibrahim, 2014).

### 4.7.3 XRD

Rentgenová difrakční analýza (XRD, X-ray diffraction) je základní metodou k určování struktury pevných látek. Metoda je založena na interakci rentgenového záření s elektrony atomů spočívající v pružném rozptylu. Studium tohoto difrakčního obrazce pak umožňuje zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu (Dolníček, 2005).

Rentgenová difrakce umožňuje určit materiální strukturu nanočástic železa. Výsledky některých prací ukazují na přítomnost elementárního železa ( $\alpha$ -Fe) a oxidu železnatého (FeO) ve vzorku (Sun et al., 2006; Taha et Ibrahim, 2014). Podle XRD analýzy lze také sledovat proces stárnutí nanoželeza (Obr. č. 7). Soukupová et al. (2015) sledovali proces stárnutí dva měsíce. Vzorek byl skladován při nízkých teplotách (5 °C) v redukční atmosféře (uvolnění vodíku a absence kyslíku). Na konci sledovaného období skladování byl pozorován nízký stupeň oxidace (< 15 %). Je však třeba zdůraznit, že chemická stabilita v čase je přičítaná stabilizaci povrchu, ale i podmínkám skladování (Soukupová et al., 2015).



**Obrázek č. 7:** Analýza XRD pro nZVI-B (nZVI částice převedeny do neionizované vody) a nZVI-S (nZVI částice převedené do roztoku povrchově aktivní látky). A) nZVI disperze ihned po přípravě; B) nZVI disperze po dvou měsících (Soukupová et al., 2015).

#### 4.7.4 XPS

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) poskytuje informace o tom, z jakých prvků je složen povrch vzorku, ale i o vazbách atomů ke svému okolí pomocí rentgenového záření dopadajícího na vzorek.

Charakteristika nZVI prostřednictvím XPS analýzy v práci Taha et Ibrahim (2014) ukázala přítomnost elementárního železa a dále potvrdila pomocí vazebné energie, že vnější vrstva nZVI se skládá z oxidů a hydroxidů železa (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a FeOOH). Analýza použitého nZVI ukázala ostrý vrchol Fe, který naznačuje, že použité nZVI si zachovalo svoji oxidační katalytickou aktivitu a má potenciál pro recyklaci a opětovné použití (Taha et Ibrahim, 2014). Výsledky analýzy XPS spektra podle Wang et al. (2014) odhalily, že pomocí přidání CMC-nZVI (karboxymethylcelulosy jako stabilizátoru) lze odstranit 80 % Cr(VI), aniž by byla naprosto vyčerpána sorpční kapacita nZVI. Navíc CMC má schopnost stabilizovat nZVI po dobu nejméně 5 hodin, což umožňuje účinnější transformaci Cr(VI) na Cr(III) (Wang et al., 2014).

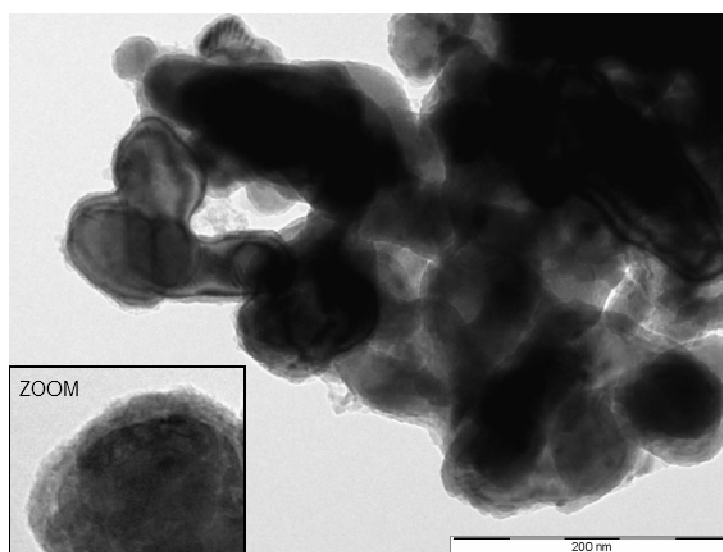
## 5. Metodika

Tato studie navazuje na bakalářskou práci: Využití nanoželeza pro odstranění kovů z kontaminovaných vod (Machalická, 2013) a popisuje odstranění Cr(VI) ve vodném roztoku pomocí nanočástic Fe<sup>0</sup> prostřednictvím redukce. Byly hodnoceny účinky dvou základních faktorů: (i) iontové síly a (ii) pH.

### 5.1 Použité materiály a zařízení

#### 5.1.1 NANOFER STAR

Produkt NANOFER STAR (Obr. č. 8) je vyráběn firmou NANO IRON s.r.o., ve spolupráci Regionálním centrem pokročilých technologií a materiálů (Olomouc). Nanočástice železa jsou připravovány redukcí oxidu železitého nebo přírodního ferrihydritu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ve vodíkové atmosféře. Nanoprášek obsahuje stabilizované elementární železo, které je povrchově upravené, snadno přepravitelné, na vzduchu stabilní a zachovává si svoji reaktivitu s polutanty ve vodném prostředí. Stabilizace zrn je zajištěna dvojitou tenkou anorganickou vrstvou FeO a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, díky níž mají neomezenou dobu skladování. Pro skladování je nanoprášek uchováván v kovových plechovkách v chladu a suchu. Před použitím nesmí být v kontaktu s vodou a nesmí být vystaven zvýšené teplotě. Kovový prášek je určen pro redukční sanační technologie podzemních i povrchových vod. Pro životní prostředí není klasifikován jako nebezpečný (Černík et al., 2010; NANO IRON, 2011).



**Obrázek č. 8:** TEM snímek produktu NANOFER STAR (NANOIRON, 2011).

### 5.1.2 Laboratorní zařízení

- Automatické pipety (Eppendorf): přesné dávkování množství kapaliny
- Centrifuga universal 320 (Hettich Zentrifuge): separace pevných částic a roztoku po sorpci
- Digitální analytické váhy (Mettler Toledo): udává přesnou hmotnost látky
- Elektrická ohřevná deska s ventilátorem: odpařování eluátu při separaci Cr(III) a Cr(VI)
- Stříkačkové filtry 0,2  $\mu\text{m}$  (VWR International s.r.o.): odfiltrování neusazeného nanoželeza z roztoku
- Chromatografické pastové kolony (Bio-Rad, USA): separace Cr(III) od Cr(VI)
- Plastové kyvety 50 ml: sorpční experimenty s nanoželezem
- Teflonové kelímky: odpaření vzorku na elektrické ohřevné desce při separaci Cr(III) a Cr(VI)
- Třecí miska s tloučkem: pro rozmělnění a homogenizaci nZVI
- Třepačka GFL 3006: kontinuální míchání materiálu s roztokem při sorpčních experimentech
- Ultrazvuková čistička (Bandelin Sonorex): rozdužení částic nZVI v etanolu
- Vortex (VORTEX SA 7): míchačka určená pro promíchání jednotlivých zkumavek s roztoky
- pH metr 3310 (WTW) s kombinovanou elektrodou (SenTix® 41, WTW): měření a úprava pH
- Multi-metr 3420 (WTW) s kombinovanou elektrodou IDS (SenTix® ORP 900, WTW): měření Eh roztoků
- ICP-OES (Agilent Technologies): Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem, stanovení koncentrace Cr a Fe.
- TEM (JEOL JEM 3010): analýza nanoželeza po sorpčních experimentech
- EDS (Oxford Instruments; software INCA 250): prvková analýza nanoželeza po sorpčních experimentech
- XRD (difraktometr PANalytical X'Pert Pro s detektorem X'Celerator): analýza nanoželeza po sorpčních experimentech
- XPS (ESCA 3400, Kratos): analýza povrchu nanoželeza po sorpčních experimentech

### 5.1.3 Laboratorní chemie

- Etanol (Penta chemie, 96%)

- HCl (Penta chemie, 35%)
- HNO<sub>3</sub> (Penta chemie, 65%)
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Analytika)
- Ionex (AGR–X8, Bio-Rad)
- K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Sigma Aldrich, 99,5 %)
- NaNO<sub>3</sub> (Penta chemie, 99,5 %)
- NANOFER STAR (NANOIRON s.r.o, kon. ≥ 65 %, oxidy železa ≤ 32 %)
- NaOH (Penta chemie, 99,5 %)
- Pufrační roztok pro kalibraci pH elektrody (pH 10, 7 a 4,01)

## 5.2 Sorpční experimenty

Všechny experimenty byly prováděny s nanoželezem NANOFER STAR. Před vlastními sorpčními experimenty byla vždy provedena aktivace nZVI (pro odstranění povrchové vrstvy oxidů), a to mícháním nanočástic s elektrolytem NaNO<sub>3</sub> na míchače Vortex. Celkem bylo provedeno 9 variant sorpčních experimentů za účelem posouzení interakce Cr(VI) s nanoželezem ve třech opakováních. Experimenty byly prováděny při různých hodnotách pH a různé počáteční iontové síle elektrolytu NaNO<sub>3</sub> s danou koncentrací Cr(VI) 120 mg/l. Kinetika sorpce byla testována v bakalářské práci Machalická (2013). Zjištěný čas nutný k dosažení rovnováhy (tj. 24 hod) byl použit pro experimenty v této diplomové práci. Hodnota pH roztoku pro každou iontovou sílu byla upravena na hodnotu 3; 4,5 a 6. Roztok elektrolytu NaNO<sub>3</sub> byl připraven o koncentracích 0,1; 0,01 a 0,001 mol/l (Bullen, 2007). Pro účely analýz TEM byly provedeny 2 varianty sorpčních experimentů interakce Cr(VI) s nanoželezem. Byly sledovány interakce v závislosti na pH při hodnotě 3 a 6 s počáteční iontovou silou elektrolytu 0,01 mol/l NaNO<sub>3</sub> a počáteční koncentrací Cr(VI) 1200 mg/l.

### 5.2.1 Příprava roztoků

Roztoky o požadované koncentraci pro jednotlivé experimenty byly připraveny podle následujících vzorců a postupů.

Nejdříve byl připraven roztok elektrolytu o koncentracích 0,1; 0,01 a 0,001 mol/l rozpuštěním pevného NaNO<sub>3</sub> v deionizované vodě (8).

$$m_{(NaNO_3)} = c_{(NaNO_3)} \times V_{(NaNO_3)} \times M_{(NaNO_3)} \quad (8)$$

Roztoky K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> o koncentracích 120 a 1200 mg/l byly připraveny rozpuštěním pevného dichromanu v roztoku 0,1; 0,01 a 0,001M NaNO<sub>3</sub> (9).



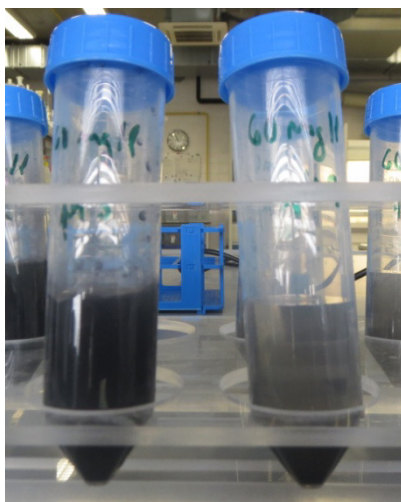
$$m_{(K_2Cr_2O_7)} = \frac{c_{(Cr(VI))}}{2 \times M_{(Cr)}} \times M_{(K_2Cr_2O_7)} \times V_{(NaNO_3)} \quad (9)$$

Pro úpravu pH roztoků byly použity 0,1M HNO<sub>3</sub> a 0,1M roztoky NaOH. Dále byl připraven roztok HCl o koncentraci 6 mol/l pro separační experimenty (10).

$$V_{(roz.HCl)} = \frac{c_{(HCl)} \times M_{(HCl)} \times V_{(HCl)}}{\rho_{(roz.HCl)} \times w_{(roz.HCl)}} \quad (10)$$

### 5.3 Rovnovážné sorpční experimenty s modelovým roztokem Cr(VI)

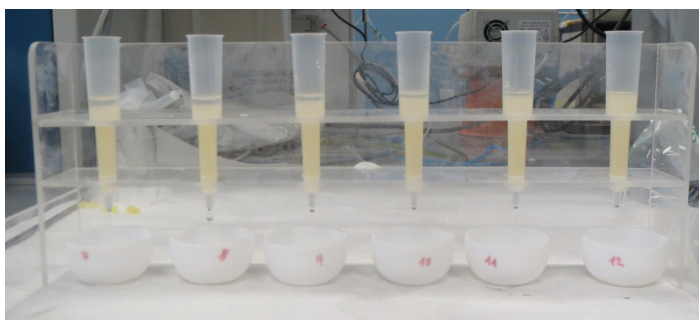
Do centrifugačních zkumavek se navážilo 0,2 g nanoželeza NANOFER STAR, které bylo rozmělněno v třecí misce pomocí tloučku. Navážka byla smíchána s 20 ml elektrolytu NaNO<sub>3</sub> o dané koncentraci (0,1; 0,01 a 0,001 mol/l) a upraveným pH (3; 4,5 a 6). Poté byly částice v roztoku aktivovány pomocí míchačky Vortex (Obr. č. 9). Po aktivaci byla do vzorku přidána příslušná navážka K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pro dosažení koncentrace Cr(VI) 120 mg/l. Znovu se upravilo dané pH vzorku a změřilo se Eh vzniklé suspenze. Poté byly vzorky umístěny na třepačku (250 rpm) a kontinuálně třepány po dobu 24 hodin. Po odebrání z třepačky byly vzorky vloženy do centrifugy (7600 otáček, 15 minut). Po usazení nanoželeza byla opět změřena hodnota pH a Eh a vzorek byl přefiltrován (0,2 μm). Filtrát byl naředěn dle potřeby pro stanovení obsahu Cr a Fe pomocí ICP-OES analýzy (postup upraven dle Bullen, 2007).



**Obrázek č. 9:** Aktivace nanoželeza v elektrolytu NaNO<sub>3</sub> pomocí míchačky Vortex (vlevo); ukázka neaktivovaného nZVI (vpravo) (foto Machalická, 2014).

## 5.4 Separace Cr(III)/Cr(VI)

Separace Cr(III) a Cr(VI) byla provedena pomocí ionexu na chromatografické koloně na modelovém roztoku Cr(VI) po sorpčním experimentu s počáteční koncentrací šestimocného chromu 120 mg/l. Chromatografická kolona (Obr. č. 10) byla naplněna po rysku 2 ml ionexu (AG1-X8). Ionex v koloně byl nejprve inicializován 10 ml 6M HCl. Po odkapání celého objemu HCl byla kolona vypláchnuta cca 50 ml deionizované vody, pro dosažení neutrálního pH. Po neutralizaci byla kolona připravena na separaci Cr. Vzorek (10 ml) byl zředěn v poměru 1 : 10 a převeden do kolony. V prvním eluátu jímaném do teflonových kelímků, byly obsaženy pouze kationty Cr(III). Zbytkové množství Cr(III), které mohlo být mechanicky zadrženo v ionexu, bylo vypláchnuto 20 ml 6M HCl. Dávkování HCl probíhalo po jednom mililitru pětkrát za sebou a následně po 5 ml. Anionty Cr(VI) jsou v této fázi experimentu zachyceny ionexem. Před jímáním eluátu Cr(VI) byly pod kolony umístěny nové teflonové kelímky. Do kolon, kde zůstal pouze Cr(VI), se dvakrát v oddělených krocích odpipetovalo 2 ml 6M HCl + 50  $\mu$ l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Peroxid vodíku slouží v tomto případě jako redukční činidlo a způsobí redukci Cr(VI) na Cr(III). Poté byl Cr(III) z kolony vypláchnut 16 ml 6M HCl. Teflonové kelímky s oběma eluáty byly umístěny na elektrickou plotnu v digestoři a eluát se nechal odpařovat do tzv. poslední kapky, poté se naředil na objem 10 ml pomocí příslušného elektrolytu NaNO<sub>3</sub> do označených zkumavek pro analýzu ICP-OES (Bullen, 2007; Šillerová et al., 2013; 2014).



**Obrázek č. 10:** Chromatografické kolony naplněné ionexem, který zachytává anionty Cr(VI) a propouští Cr(III) do teflonového kelímku (foto Machalická, 2014).

## 5.5 Sorpční experimenty pro mineralogické studium

Na sorpční experimenty pro mineralogické studium nZVI byla zvolena koncentrace Cr(VI) 1200 mg/l, která se běžně v prostředí nevyskytuje. Prvotní experimenty (tj. sorpce při počáteční koncentraci Cr(VI) 120 mg/l) ukázaly, že nízké koncentrace Cr nejsou dostupnými metodami detekovatelné. Vysoká hodnota byla

zvolena za účelem zjištění podílu Cr nasorbovaného na povrchu nZVI, a to kvalitativně a semi-kvantitativně. Dále byla vybrána iontová síla elektrolytu 0,01M, která vykazuje nejlepší podmínky pro adsorpci a oxidaci  $\text{Fe}^0$  (Lv et al., 2011). Zároveň byly zvoleny dvě hodnoty pH 3 a 6, které mají odlišný vliv při reakci nZVI s Cr(VI). Při pH 3 elementární železo snadno podléhá oxidaci, a tím zvyšuje redukci celkového chromu v roztoku, zatímco u pH 6 je podporována adsorpce a spouštění Cr(III) na nZVI (Wu et al, 2009).

Do centrifugačních zkumavek se navázilo 0,2 g nanoželeza NANOFER STAR, které bylo rozmělněno v třecí misce pomocí tloučku. Navážka byla smíchána s 20 ml elektrolytu  $\text{NaNO}_3$  s danou koncentrací 0,01 mol/l a upraveným pH (3 a 6). Namíchané vzorky byly aktivovány pomocí míchačky Vortex. Po aktivaci byla do vzorku přidána navážka  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  o koncentraci Cr(VI) 1200 mg/l. Znovu se upravilo dané pH vzorku a následně byly vzorky umístěny na třepačku (250 rpm), kde byly třepány 24 hodin. Vzorky byly připraveny v duplikátech. Pro porovnání byl proveden kontrolní experiment za stejných podmínek ovšem bez přídavku Cr(VI). Po odebrání z třepačky byly vzorky vloženy do centrifugy (7600 otáček, 15 minut). Po usazení nanoželeza byl roztok od vzorku oddělen a tuhý podíl nZVI odebrán na petriho misku. Pro zamezení další oxidace nZVI při kontaktu se vzdušným kyslíkem byl tuhý podíl usušen v inertním boxu v dusíkové atmosféře. Usušený vzorek byl převeden do mikrozkušavky a před analýzou uchováván při teplotě cca  $-15^\circ\text{C}$ . Vzorky byly následně připraveny pro analýzu pomocí TEM, XRD a XPS. Všechny roztoky byly zfiltrány, změřeno pH a Eh a roztoky připraveny na analýzu ICP-OES.

## **5.6 Instrumentální analytické metody**

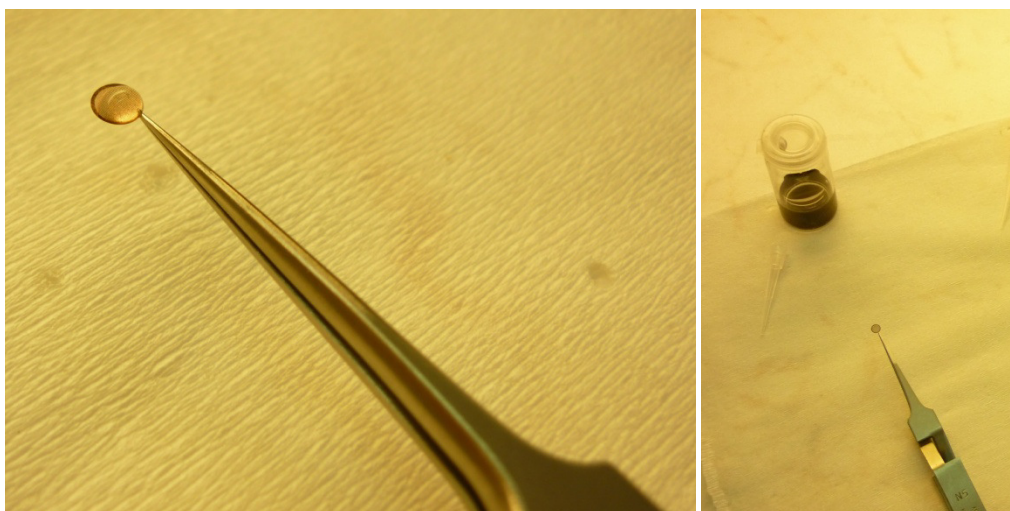
### **5.6.1 Analýza roztoků**

Všechny roztoky byly analyzovány pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), která využívá principu emise a následné detekce světelného záření ionizovaných prvků přítomných ve vzorku. Byly stanoveny koncentrace Cr a Fe v roztoku pro posouzení efektivity sorpce Cr a zároveň stability částic  $\text{Fe}^0$  za daných podmínek.

## 5.6.2 Analýza pevné fáze

### TEM

Těsně před analýzou TEM byl nanoprášek dispergován v etanolu a částice rozdruženy pomocí ultrazvuku. Z takto připravené homogenní suspenze byla odebrána jedna kapka na měděnou mřížku o průměru 3 mm (Obr. č. 11). Před samotnou analýzou byl vzorek ponechán při pokojové teplotě pro odpaření etanolu. Síťka se vzorkem byla následně umístěna do transmisního elektronového mikroskopu. Měření probíhalo při 300 kV (katoda LaB<sub>6</sub>, bodové rozlišení 1.7Å). Byly pořízeny snímky částic pomocí CCD kamery a u vybraných částic bylo stanoveno kvalitativní a semi-kvantitativní chemické složení pomocí EDS. Elektronová difrakce se selekční clonou (SAED, Selected area electron diffraction) byla použita pro identifikaci přítomných krystalických fází oxidů.



**Obrázek č. 11:** Kapka suspenze nZVI po dispergaci v ethanolu nanесena na měděnou mřížku pro analýzu TEM (ÚACH, Řež; foto Vítková, 2014).

### XRD

Tuhé vysušené podíly nanoželeza byly podrobeny fázové analýze pomocí XRD za následujících podmínek: Cu-K $\alpha$  radiace, 40 kV, 30 mA, rozmezí 5–80 °2 $\theta$ , měřicí krok 0,02° a měřicí čas 150 s. Kvalitativní analýza difraktogramů byla provedena pomocí softwaru PANalytical X'Pert High Score Plus (verze 3) za použití databáze PDF-2.

### XPS

Tuhé vysušené podíly nanoželeza byly dále použity pro analýzu povrchu pomocí metody XPS. Práškový vzorek byl nanесen na uhlíkovou pásku v tenké vrstvě. Na

měřícím pinu byl odprášen argonovými ionty pro odstranění povrchové adsorbované vody, oxidu uhličitého, uhlovodíků atd. Toto odprášení bylo provedeno při tlaku  $2,5 \times 10^{-4}$  Pa Ar s 0,5 kV urychlovacího napětí a odprašování probíhalo 40 s. Vzorek byl následně měřen v oblasti kinetických energií 0–800 eV se vzorkováním 0,1 eV a poté v oblasti pásů Cr2p (570–595 eV) s krokem 0,05 eV a s trojnásobnou kumulací signálu pro zlepšení poměru signál/šum. Akvizice spekter proběhla při tlaku  $4\text{--}5 \times 10^{-7}$  Pa. K měření bylo použito hořčíkové anody (energie linie Mg-K $\alpha$  = 1253,6 eV).

### **5.6.3 Statistické zpracování dat**

Pro srovnání změn síly elektrolytu NaNO<sub>3</sub> na sorpční experimenty, byl zvolen dvouvýběrový test porovnání rozptylů. Jelikož data nevykazovala normální rozdělení, byl zvolen neparametrický Flinger-Killeen test. Dále byla zkoumána změna koncentrací Cr(III) a Cr(VI) v závislosti na dané pH pomocí analýzy rozptylů: dvoufaktorová ANOVA. Statistické analýzy byly provedeny v softwaru R, verze 3.0.2 (R Core Team, 2014).

## 6. Výsledky

Pro pochopení procesu odstraňování Cr(VI) za použití nZVI, byly studovány koncentrace dvou hlavních složek (Cr a Fe) v roztoku a transformace pevné fáze. První část je soustředěna na parametry roztoku a sorpční charakteristiky na základě koncentračních změn v roztoku. Rovnovážné sorpční experimenty s modelovým roztokem Cr(VI) sledují vliv počáteční iontové síly elektrolytu a hodnoty pH (Eh) roztoku na přítomnost celkového Cr a zejména Cr(III). Druhá část výsledků je zaměřena na pevnou složku sorpčního materiálu nZVI, především na mineralogické transformace nZVI a vlastnosti povrchu nanočástic během adsorpce Cr(VI).

### 6.1 Analýza roztoků

U rovnovážných sorpčních experimentů s modelovým roztokem Cr(VI) byly sledovány změny počáteční koncentrace 120 a 1200 mg/l Cr(VI) v závislosti na počáteční hodnotě pH a iontové síle elektrolytu NaNO<sub>3</sub>.

#### 6.1.1 Fyzikálně-chemické parametry

Důležitým parametrem při odstraňování Cr(VI) z roztoku je pH. Počáteční a výsledné hodnoty pH a Eh jsou uvedeny v tabulce č. 2–3. Tabulka č. 2 zahrnuje hodnoty pro počáteční koncentraci 1200 mg/l a tabulka č. 3 pro koncentraci 120 mg/l.

Síla elektrolytu	pH před	pH po	směrodatná odchylka	Eh před (mV)	směrodatná odchylka	Eh po (mV)	směrodatná odchylka
0,1M	3	4,38	0,04	685	10,8	568	0,85
	6	6,04	0,04	480	4,25	463	15,5

**Tabulka č. 2:** Průměrné hodnoty pH/Eh suspenze nZVI s Cr(VI) měřené před a po sorpčním experimentu (počáteční koncentrace Cr(VI) 1200 mg/l).

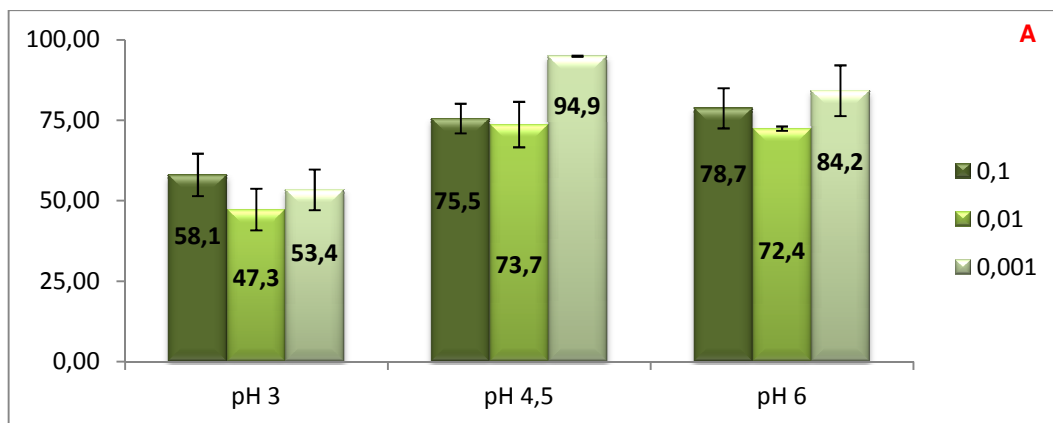
Hodnota pH roztoku byla vždy upravena na začátku experimentu, během sorpce se pH dále neupravovalo. Po sorpci bylo pozorováno zvýšení hodnot pH (Tab. č. 3) cca o jednotku pH v případě roztoků s počátečním pH 4,5, zatímco v případě pH 6 došlo ke zvýšení cca o 0,5 jednotky pH. Roztok o hodnotě pH 3 měnil svoje pH nejvýrazněji, a to v závislosti na iontové síle roztoku. Během sorpce došlo ke zvýšení pH cca o 1 (0,1M elektrolyt) až 2 (0,01M a 0,001M) jednotky pH. Naopak hodnoty Eh po sorpci vždy klesly oproti počáteční hodnotě Eh. Nejvyšší hodnoty Eh (před i po sorpčním experimentu) byly zaznamenány pro pH 3 a 4,5 při síle elektrolytu 0,1M NaNO<sub>3</sub> (pH 3: Eh<sub>počáteční</sub> = 710, Eh<sub>výsledné</sub> = 644; pH 4,5: Eh<sub>počáteční</sub> = 570; Eh<sub>výsledné</sub> = 483. Hodnoty Eh obecně klesaly s rostoucí hodnotou pH.

Síla elektrolytu NaNO <sub>3</sub>	pH počáteční	pH výsledné	Směrodatná odchylka	Eh počáteční (mV)	Směrodatná odchylka	Eh výsledné (mV)	Směrodatná odchylka
0,1M	3	3,88	0,34	710	24,1	644	17,7
	4,5	5,56	0,25	570	40,8	483	9,92
	6	6,46	0,12	392	12,0	375	4,90
0,01M	3	4,78	0,09	568	3,90	527	14,8
	4,5	5,27	0,15	442	7,04	402	8,74
	6	6,35	0,42	418	20,4	386	50,4
0,001M	3	4,70	0,05	599	32,9	514	43,3
	4,5	5,76	0,41	467	4,52	414	4,90
	6	6,56	0,25	441	73,8	375	12,4

**Tabulka č. 3:** Průměrné hodnoty pH/Eh suspenze nZVI s Cr(VI) měřené před a po sorpčním experimentu (počáteční koncentrace Cr(VI) 120 mg/l).

### 6.1.2 Vliv síly elektrolytu NaNO<sub>3</sub> a pH

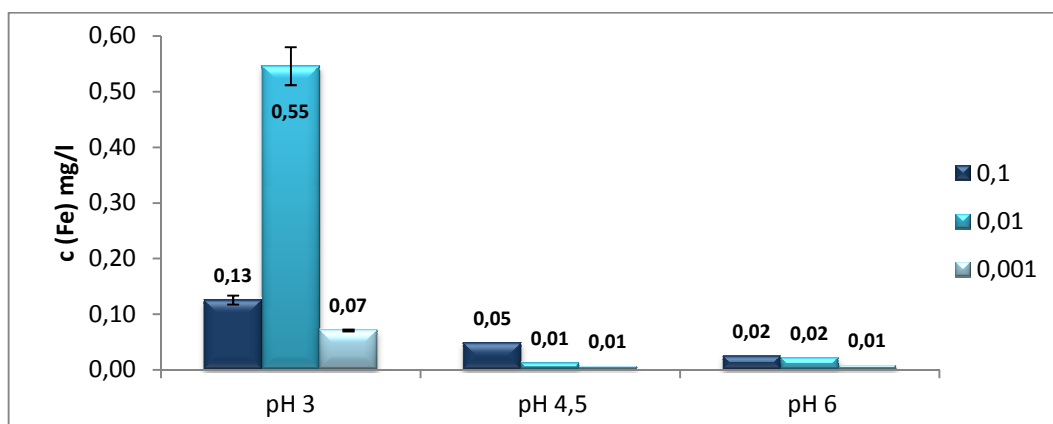
Iontová síla pozadového elektrolytu představuje jeden z parametrů, který by mohl ovlivnit sorpční charakteristiky a tedy koncentraci Cr v roztoku. Oxidace elementárního železa je ovlivněna charakterem elektrolytu. Výsledky ukázaly, že k největšímu snížení koncentrace Cr po sorpci pomocí nZVI došlo při síle elektrolytu NaNO<sub>3</sub> 0,01M (Obr. č. 12A). Na základě Fligner-Killeenova testu homogenity rozptylů (Obr. č. 12B) bylo prokázáno, že elektrolyty se mezi sebou významně liší (99%). U roztoku pH 3 a síle elektrolytu 0,01M došlo až k cca 61% úspěšnosti odstranění chromu z roztoku, zatímco při síle elektrolytu 0,1 a 0,001M účinnost poklesla na cca 52 % a 56 %. Dále výsledky ukázaly, že účinnost sorpce Cr na částice nZVI rostla s klesajícím pH a docházelo tedy k poklesu koncentrací celkového Cr v roztoku. Při pH 3 a síle elektrolytu 0,01M byla účinnost sorpce cca 61%, zatímco při pH 6 pouze cca 39%.



**Fligner-Killeen test homogenity rozptylů** B  
 Data: Celkový Cr v roztoku podle elektrolytu  
 Fligner-Killeen: chi-kvadrát = 8,899, df = 2, **p = 0,01168**

**Obrázek č. 12:** Množství celkového chromu v roztoku v závislosti na pH a síle elektrolytu NaNO<sub>3</sub> při počáteční koncentraci Cr(VI) 120 mg/l (počáteční hodnoty pH: 3; 4,5 a 6).

Obrázek č. 13 znázorňuje množství uvolněného Fe do roztoku při dané hodnotě pH a iontové síle elektrolytu NaNO<sub>3</sub>. Hodnota pH má velký vliv na uvolnění Fe do roztoku, při pH 3 a síle elektrolytu 0,01M docházelo k největšímu loužení Fe (0,55 mg/l), zatímco u pH 4,5 a 6 bylo rozpuštění Fe nepatrné (0,01 a 0,02 mg/l). Iontová síla elektrolytu na uvolnění Fe do roztoku neměla statisticky významný vliv.



**Obrázek č. 13:** Množství železa v roztoku v závislosti na pH a síle elektrolytu NaNO<sub>3</sub> při počáteční hodnotě Cr(VI) 120 mg/l (počáteční hodnota pH: 3; 4,5 a 6).

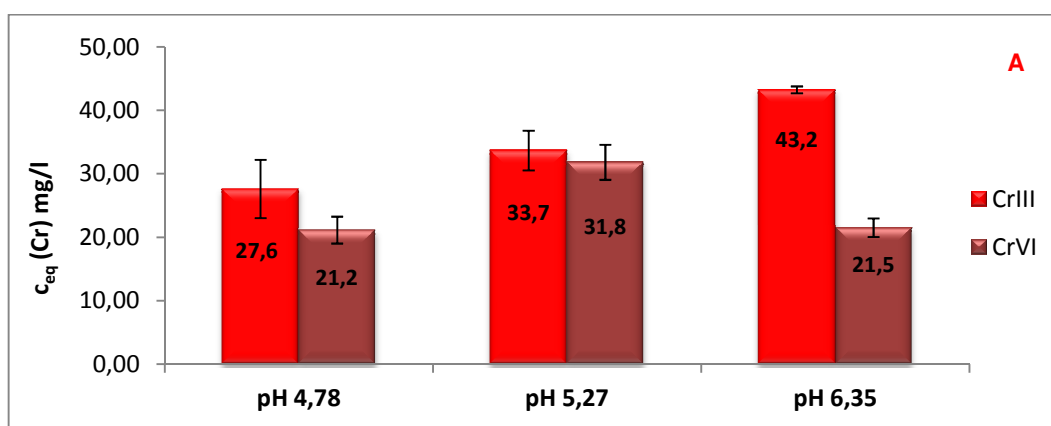
Výsledky sorpce s počáteční koncentrací 1200 mg/l Cr(VI) ukázaly, že dochází k relativně nízkému odstranění chromu z roztoku. Tento výsledek souvisí právě s vysokou počáteční hodnotou Cr a rychlým vyčerpáním sorpčních míst. Během sorpce se uvolnilo minimální množství Fe do roztoku, což svědčí o stabilitě nZVI částic.



### 6.1.3 Separace Cr(III)/Cr(VI)

Výsledky pro separaci jsou znázorněny pouze pro sílu elektrolytu 0,01M NaNO<sub>3</sub>, který prokázal neúčinnější sorpci Cr. Pomocí separace Cr(VI) a Cr(III) bylo zjištěno, jaké množství Cr(III) vzniklo redukcí Cr(VI). Počáteční hodnota Cr(III) v roztoku byla nulová. Obrázek č. 14 znázorňuje výsledné hodnoty sorpce jednotlivých forem Cr (III, VI), respektive koncentrace v roztoku po sorpčních experimentech v závislosti na pH (uvedeny hodnoty pH po redukcí). Na počátku experimentu byl v roztoku přítomen pouze Cr(VI) o koncentraci 120 mg/l. V průběhu reakce byl Cr sorbován, ale také částečně redukován na Cr(III). Redukce i účinnost sorpce Cr(VI) se měnila v závislosti na pH; při pH 3 (resp. pH 4,78) docházelo k největší redukci Cr(VI), respektive bylo zaznamenáno nejnižší množství Cr(VI) v roztoku (21,2 mg/l) a při pH 4,5 (resp. pH 5,27) byla naopak pozorována nejvyšší koncentrace Cr(VI) (31,8 mg/l).

Separace Cr(III)/Cr(VI) u pH 6 (resp. pH 6,35) vykazovala téměř stejnou koncentraci Cr(VI) v roztoku jako při pH 3, a to 21,5 mg/l, zatímco hodnota redukováného Cr(III) byla při pH 6 výrazně vyšší (43,2 mg/l) oproti pH 3 (27,6 mg/l). Hodnota oxidačního stavu Cr(III) odpovídá hodnotě v roztoku, avšak nevypovídá nic o oxidačním stavu Cr nasorbovaném na povrch nZVI. Změna koncentrací Cr(III) a Cr(VI) v závislosti na pH pomocí dvoufaktorového testu ANOVA (Obr. č. 14B) však vyšla statisticky nevýznamná.



**Tabulka: Analýza rozptylu** **B**  
Závislá proměnná: Cr

	F value	Pr(>F)
pH	0,3531	0,7096
Mocenství Cr	1,1862	0,2975
pH:Mocenství Cr	0,4268	0,6621

**Obrázek č. 14:** Redukce Cr(VI) na Cr(III) v závislosti na pH při iontové síle elektrolytu NaNO<sub>3</sub> 0,01M.

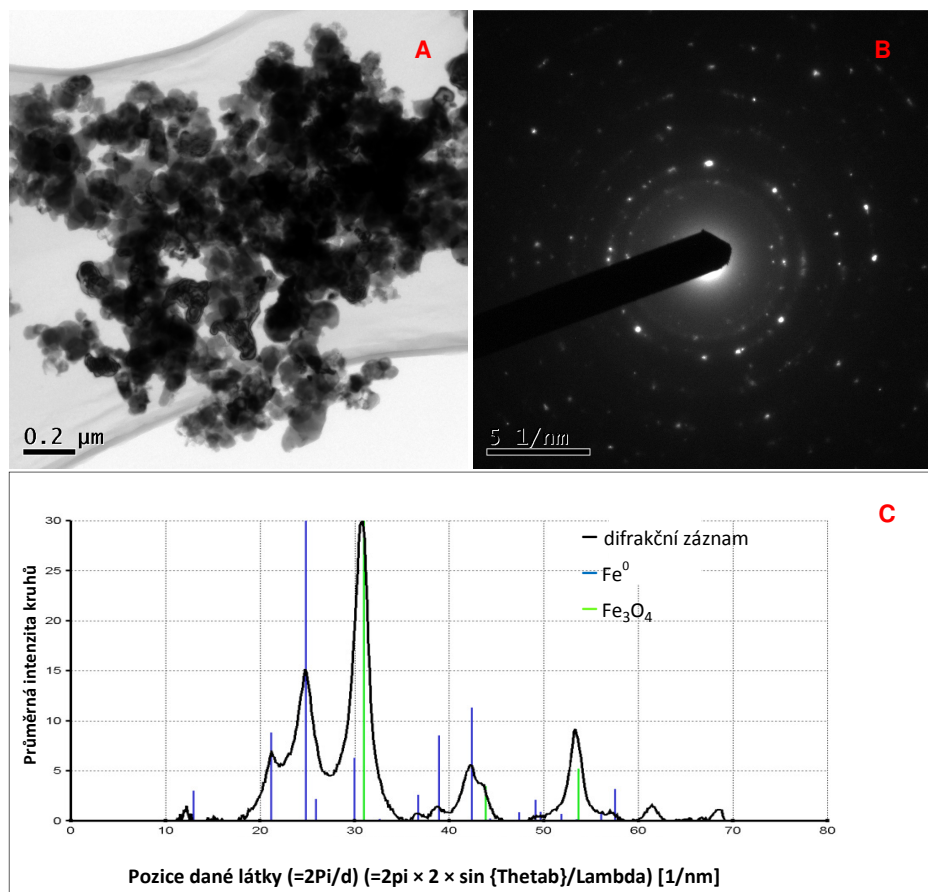
Separace roztoku s počáteční koncentrací Cr(VI) 1200 mg/l z praktických důvodů prováděna nebyla, byly pouze zhodnoceny celkové koncentrace Cr v roztoku po sorpci (viz kap. 6.1.2).

## **6.2 Analýza pevné fáze**

Pro lepší pochopení interakce chromu Cr(VI) s nanočásticemi elementárního železa byly zkoumány mineralogické/geochemické transformace nZVI v přítomnosti Cr(VI).

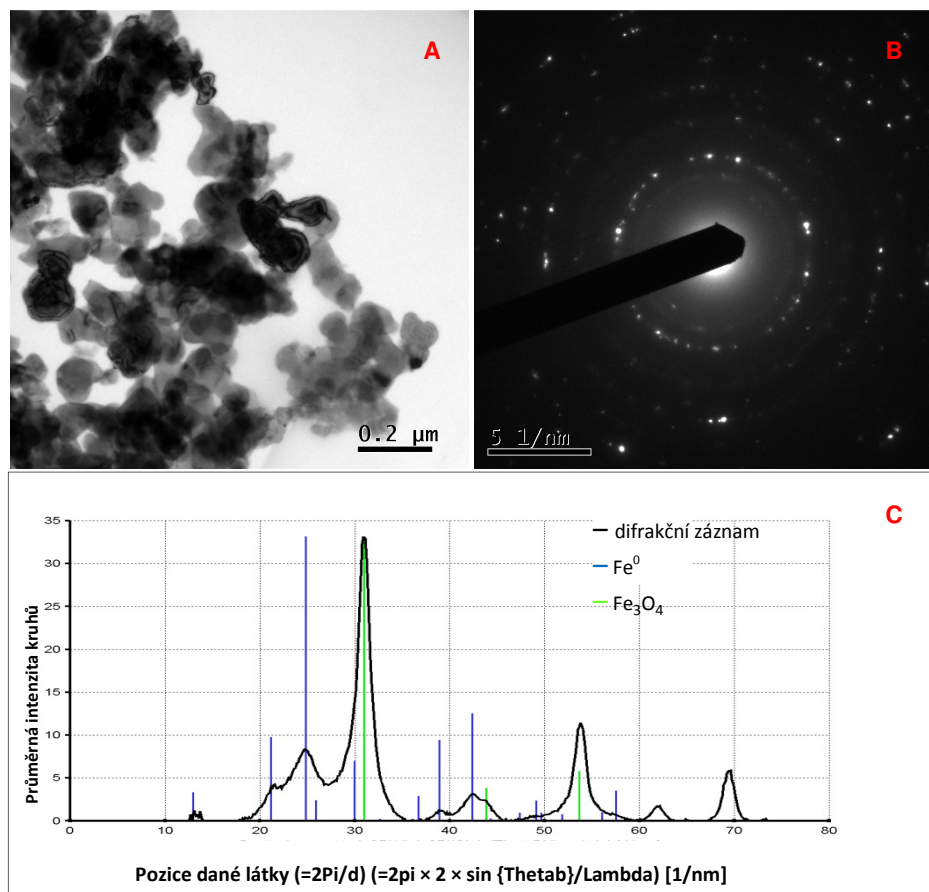
### **6.2.1 TEM**

Na obrázcích č. 15–19 je znázorněna morfologie a distribuce částic nZVI po interakci s Cr(VI) pomocí TEM analýzy. Částice jsou tvořeny jádrem  $\text{Fe}^0$ , což potvrdily i výsledky XRD, zatímco relativně světlejší šedý obal představuje oxidy železa. Obrázek č. 15 znázorňuje nZVI po prvotním sorpčním experimentu při hodnotě pH 3, síle elektrolytu 0,1M a koncentraci Cr(VI) 120 mg/l. Difrakční analýza vybrané oblasti (SAED, Obr. č. 15B) ukázala přítomnost kruhů se světlými body, které charakterizují krystalické částice. Pomocí elektronové difrakce se selektivní clonou (Obr. č. 15C) byly dále identifikovány jednotlivé formy železa. Modrá čára představuje elementární Fe, zelená čára magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a černá čára znázorňuje celý difrakční záznam.



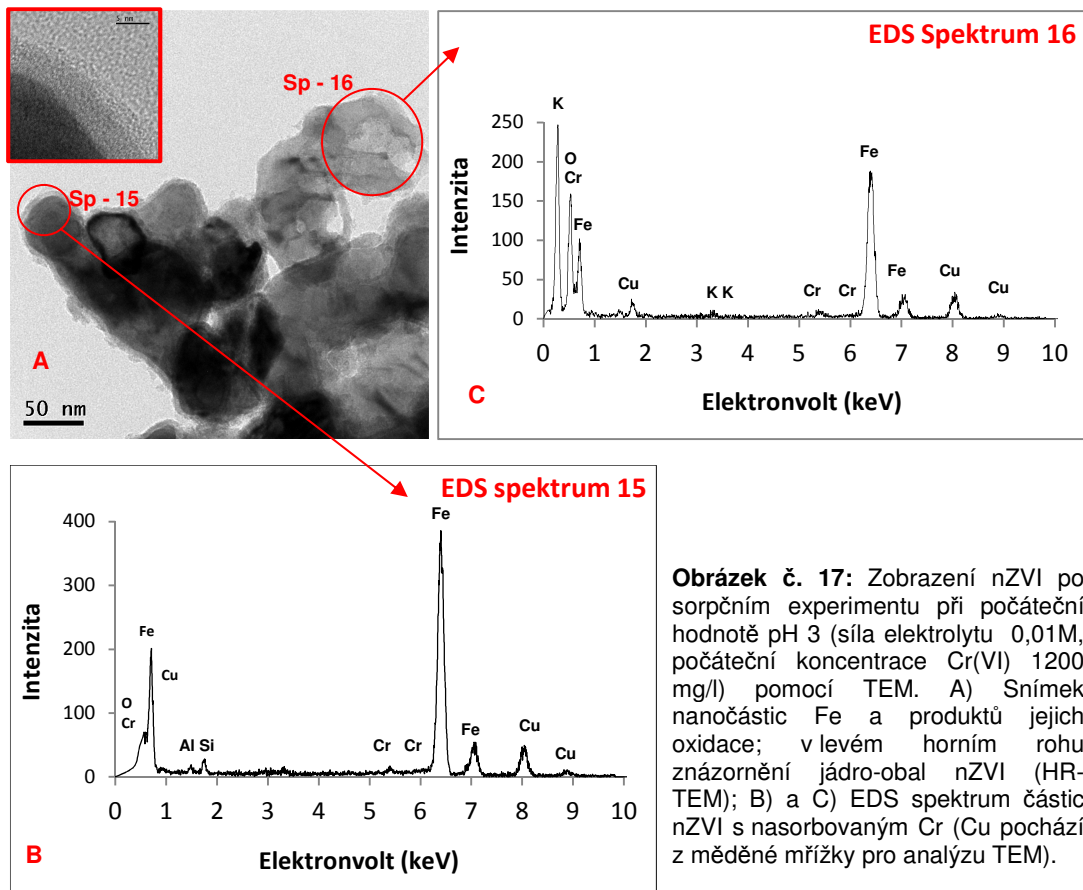
**Obrázek č. 15:** Zobrazení nZVI po sorpčním experimentu (pH 3, síla elektrolytu 0,1M, počáteční koncentrace Cr(VI) 120 mg/l) pomocí TEM. A) Snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace; B) Elektronová difrakce se selektivní clonou (SAED); C) Difrakční záznam a interpretace.

Na obrázku č. 16 je zobrazeno nZVI po prvotním sorpčním experimentu při hodnotě pH 6, síle elektrolytu 0,001M a koncentraci Cr(VI) 120 mg/l. Difrakční analýza zobrazené oblasti (Obr. č. 16B) opět ukázala přítomnost kruhů se světlými body, které charakterizují krystalické částice. Elektronová difrakce se selektivní clonou (Obr. č. 16C) potvrdila přítomnost směsi oxidů železa a elementárního Fe. Modrá čára představuje elementární Fe, zelená čára magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a černá čára znázorňuje celý difrakční záznam.



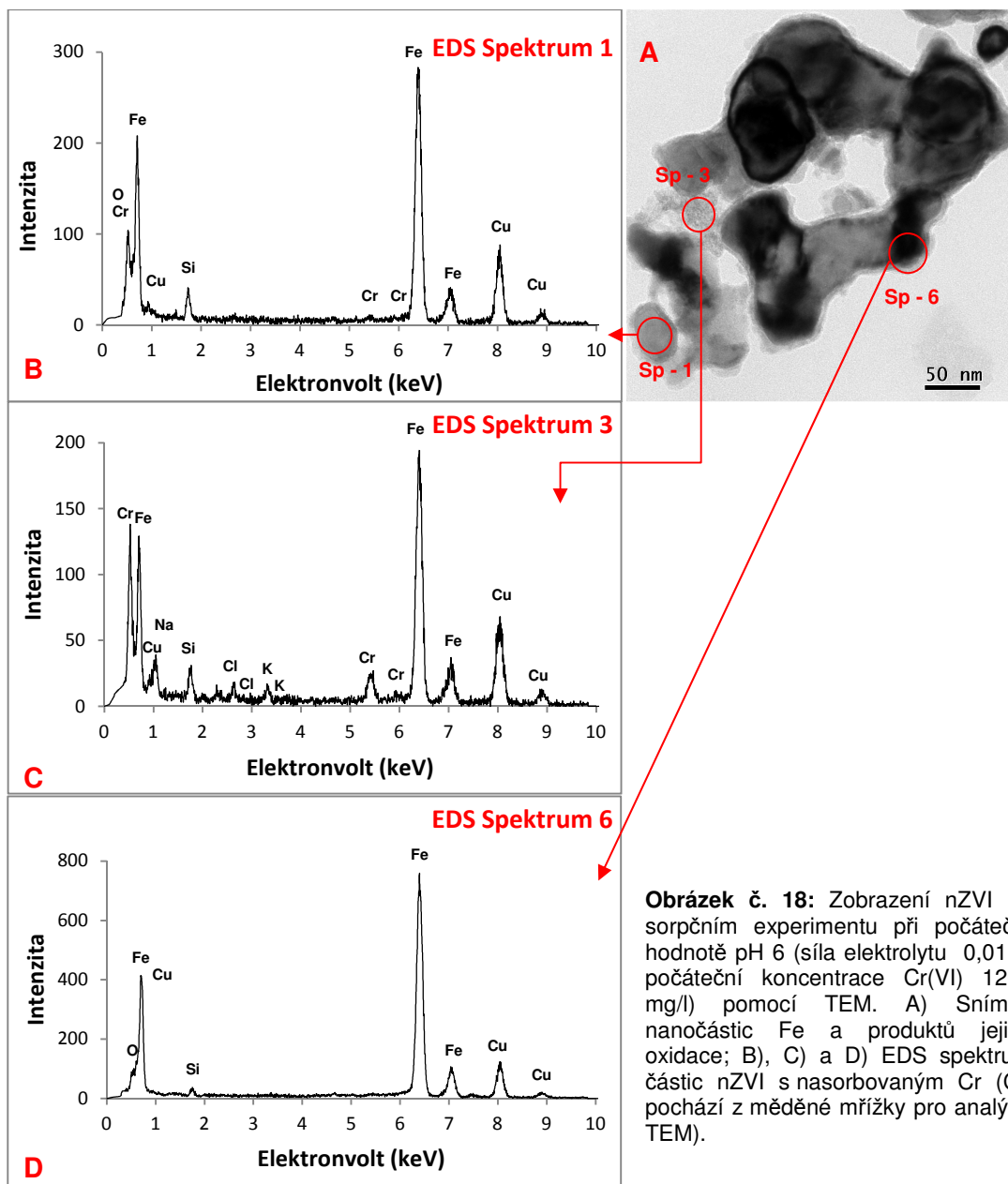
**Obrázek č. 16:** Zobrazení nZVI po sorpčním experimentu (pH 6, síla elektrolytu 0,001M, počáteční koncentrace Cr(VI) 120 mg/l) pomocí TEM. A) Snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace; B) Elektronová difrakce se selektivní clonou (SAED); C) Difrakční záznam a interpretace.

Na obrázcích č. 17–18 jsou znázorněny částice po sorpčních experimentech při síle elektrolytu 0,01M a koncentraci Cr(VI) 1200 mg/l při pH 3, respektive pH 6, a odpovídající EDS spektrum potvrzující přítomnost Cr. Na obrázku č. 17A (sorpce při počátečním pH 3) je názorně vidět struktura jádro-obal nZVI, tedy jádro tvořené Fe<sup>0</sup> a obal oxidů Fe. Spektrum EDS (Obr. č. 17B, 17C) ukazuje elementární analýzu jednotlivých částic, která potvrzuje přítomnost prvků Fe, O a Cr. Vrchol prvku Cu představuje pozadí měděné mřížky, na které byl vzorek analyzován. Chrom se vyskytoval ve vrstvě oxidů železa v obalu nZVI. Přítomnost Cr potvrzuje sorpci Cr na nZVI, jak bylo očekáváno podle pozorované změny celkové koncentrace Cr v roztoku (viz kap. 6.1.2). Semi-kvantitativní analýza EDS ukázala přítomnost 1,4 at.% Cr a 98,6 at.% Fe (spektrum 15, Obr. č. 17B) a 2,6 at.% Cr a 97,4 % Fe (spektrum 16, Obr. č. 17C).

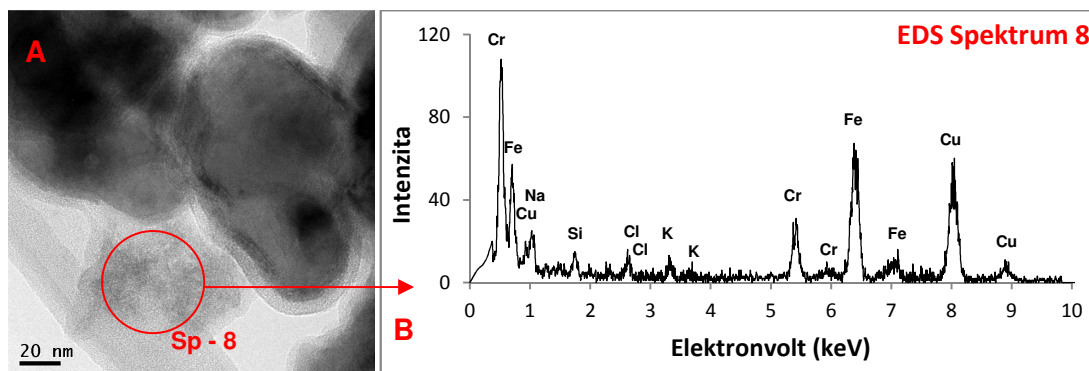


**Obrázek č. 17:** Zobrazení nZVI po sorpčním experimentu při počáteční hodnotě pH 3 (síla elektrolytu 0,01M, počáteční koncentrace Cr(VI) 1200 mg/l) pomocí TEM. A) Snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace; v levém horním rohu znázornění jádro-obal nZVI (HR-TEM); B) a C) EDS spektrum částic nZVI s nasorbovaným Cr (Cu pochází z měděné mřížky pro analýzu TEM).

Na obrázku č. 18 je znázorněn TEM snímek nZVI po sorpčním experimentu při počáteční hodnotě pH 6, síle elektrolytu 0,01M a počáteční koncentraci Cr(VI) 1200 mg/l včetně tří EDS spekter pořízených pro různé nanočástice. Analýza TEM ukázala, že chrom se váže výhradně na novotvořené oxidy železa (obal částic nZVI, na snímku relativně světlejší jemnozrné částice). Semi-kvantitativní množství Cr bylo stanoveno na základě vyhodnocení EDS, a to následovně: 1,3 at.% Cr a 98,7 at.% Fe (spektrum 1, Obr. č. 18B), 8,8 at.% Cr a 91,2 at.% Fe (spektrum 3, Obr. č. 18C) a 0 at.% Cr a 100 at.% Fe (spektrum 6, Obr. č. 18D). Spektrum 6 tedy znázorňuje pouze jádro částice Fe, na které se nesorboval Cr.



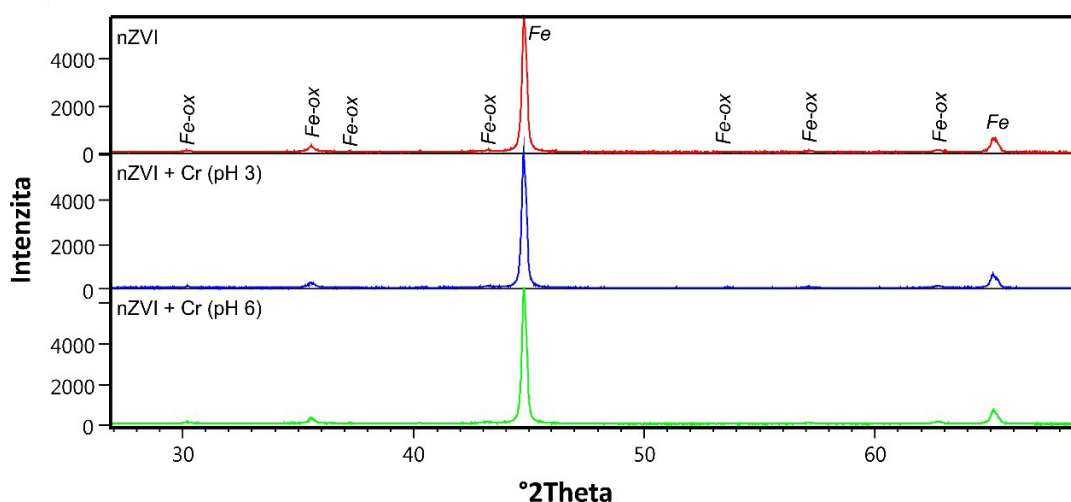
Největší podíl chromu (27,8 at.%) nasorbovaného na nZVI byl pozorován na obrázku č. 19 při počáteční hodnotě pH 6, síle elektrolytu 0,01M a koncentraci Cr(VI) 1200 mg/l. Na obrázcích č. 18–19 je názorně vidět sorpce chromu na různé velikosti částic nZVI. Na nejmenější částice Fe byl Cr sorbován nejúčinněji a s růstem velikosti částic Fe se snižovala sorpce Cr až k nule.



**Obrázek č. 19:** Zobrazení nZVI po sorpčním experimentu při počáteční hodnotě pH 6 (síla elektrolytu 0,01M, počáteční koncentrace Cr(VI) 1200 mg/l) pomocí TEM. A) Snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace; B) EDS spektrum částic nZVI s nasorbovaným Cr (Cu pochází z měděné mřížky pro analýzu TEM).

### 6.2.2 XRD

Rentgenový záznam (Obr. č. 20) znázorňuje porovnání transformace částic nZVI před a po interakci s Cr(VI). Podle intenzity píků ve všech vzorcích převažovalo  $\text{Fe}^0$ , avšak byly detekovány také píky oxidu železa spinelového typu. Ve vzorku bez interakce s Cr(VI) byl zastoupen magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), zatímco po interakci s Cr(VI) ukázalo vyhodnocení pravděpodobnou přítomnost chromitu ( $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ), a to při pH 3 i pH 6 (Obr. č. 20). Pozice píků uvedených oxidů jsou velmi podobné, pro chromit posunutě nepatrně vpravo vůči píkům magnetitu. Výsledek XRD analýzy potvrzuje výsledky TEM, že částice nZVI jsou složeny z Fe jádra a obalu novotvořených oxidů (se zastoupením Cr).

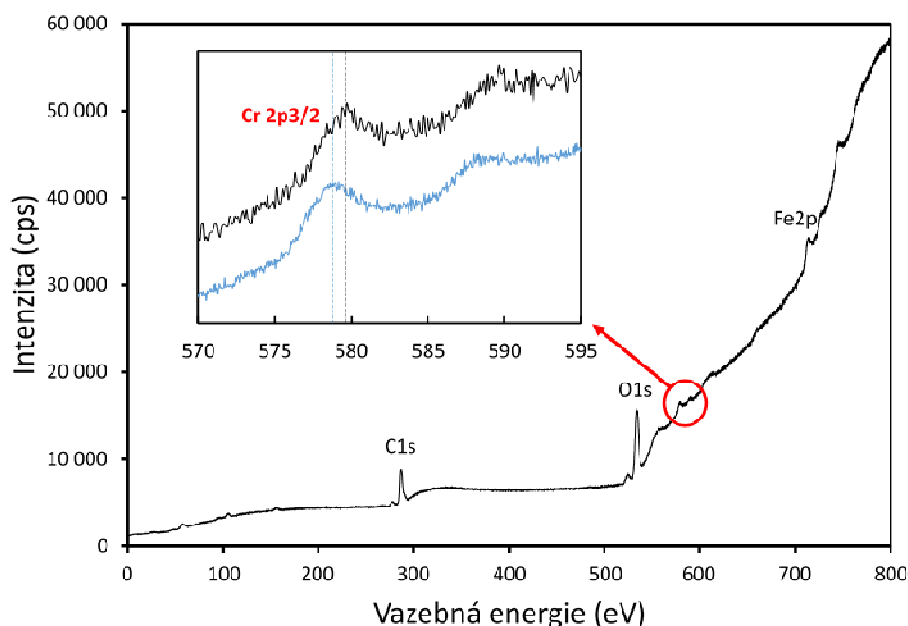


**Obrázek č. 20:** Porovnání difrakčních záznamů nZVI po sorpčním experimentu (červená – bez interakce s Cr, modrá – po interakci s Cr při pH 3, zelená – po interakci s Cr při pH 6; síla elektrolytu 0,01M, počáteční koncentrace Cr(VI) 1200 mg/l; zkratky: Fe – elementární železo, Fe-ox – oxid železa spinelového typu).



### 6.2.3 XPS

Výsledky XPS analýzy umožňují kvalitativní vyhodnocení obsahů specií prvků na povrchu sorbentu. Přestože byl povrch sorbentu odprášen ionty Ar (500 V, 40 s), hlavní spektrum obsahuje intenzivní pásy pro C a O v oblasti příslušných vazebných energií. Rozdíl v závislosti na pH nebyl zaznamenán, proto je zde znázorněno pouze spektrum pro variantu pH 3 (Obr. č. 21). Hlavním cílem použití XPS metody bylo potvrdit přítomnost Cr adsorbovaného na povrchu nZVI. Naměřená maxima intenzity Cr odpovídají vazebné energii 578,8 eV pro spektrum měřené při vyšším rozlišení (0,05 eV) a 579,3 eV pro spektrum měřené při 0,1 eV. Na základě porovnání s NIST XPS databází bylo zjištěno, že v oblasti Cr 2p<sub>3/2</sub> odpovídají různým sloučeninám chromu různé vazebné energie. Elementární Cr vykazuje maximum při vazebné energii okolo 574,5 eV, zatímco oxidy Cr v širokém rozmezí 576,4 až 579,7 eV v závislosti na oxidačním čísle Cr. Podle databáze se oxidy trojmocného chromu (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vyskytují okolo 576,5 eV, Cr(OH)<sub>3</sub> při 577–577,6 eV a oxidy šestimocného chromu CrO<sub>3</sub> při 578,3–580,1 eV. Výsledky XPS tedy potvrdili přítomnost Cr(VI) nasorbovaného na povrchu nZVI, a to při pH 3 i 6.



**Obrázek č. 21:** Spektrum XPS povrchu nZVI po sorpci Cr při pH 3 (síla elektrolytu 0,01M, počáteční koncentrace Cr(VI) 1200 mg/l). Oblast intenzity pásů Cr je detailně znázorněna v intervalu vazebných energií 570–595 eV (černá – původní spektrum Cr s krokem 0,1 eV, modrá – kumulované spektrum oblasti Cr 2p s krokem 0,05 eV).



## 7. Diskuze

### 7.1 Vliv pH na sorpci a redukci chromu

Během reakčních procesů se hodnota pH zvyšovala, naopak hodnoty Eh s účinnosti redukce Cr(VI) klesly oproti počáteční hodnotě; tento trend potvrzují i další autoři. Lv et al. (2011) ve své práci popisují zvýšení hodnot pH 5; 7 a 9 po dvou hodinách až na hodnoty 9,07; 9,73 a 10,17. Větší nárůst pH u Lv et al. (2011) v porovnání s výsledky této práce mohlo být způsobeno neupravováním pH po přidání nZVI a Cr(VI) do elektrolytu. Během interakce nZVI s Cr(VI) dochází k následujícím reakcím: (i) oxidaci nZVI a zároveň (ii) redukci Cr(VI) na Cr(III), při které se spotřebovávají  $H^+$  ionty a tím roste pH během reakce (Cao et Zhang, 2006; Fu et al., 2013; O'Carroll et al., 2013).

Hodnota pH určuje formu Cr a zároveň povrchový náboj nZVI. Výsledky ukázaly, že nízké hodnoty pH vedly k nejlepší účinnosti odstraňování Cr(VI) z roztoku (cca 61 %) při iontové síle 0,01M. V kyselém prostředí  $Fe^0$  snadno oxiduje na  $Fe^{2+}$ , zatímco  $H^+$  se redukuje na  $H_2$ . Oxidace nZVI následně vede k urychlení reakce nZVI s Cr(VI) (Lv et al., 2013; Sun et al., 2014). Sun et al. (2014) pomocí nZVI odstranili Cr(VI) z roztoku s 99,7% účinností při pH 5,5. Vyšší účinnost sorpce ovlivňuje také počáteční hodnota Cr(VI), která v tomto případě byla 20 mg/l (Sun et al., 2014). V našich experimentech jsme použili silnější koncentraci 120 mg/l. Nicméně graf separace Cr(III)/Cr(VI) ukázal, že koncentrace trojmocného chromu rostla s hodnotou pH, přestože změny koncentrací Cr(III) a Cr(VI) v závislosti na pH nebyly statisticky prokázány. Při pH 6 byla účinnost odstranění Cr(VI) z roztoku stejná jako u pH 3, ale při pH 6 byly detekovány vyšší koncentrace Cr(III) v roztoku. Fiol et al. (2008) potvrzují největší redukci Cr(VI) při sorpci na stonky vinné révy a *Yohimbe* kůru v kyselém prostředí. Daneshvar et al. (2002) uvádí, že redukce Cr(VI) při sorpci na sojové pokrutiny je největší v kyselém prostředí, ale při pH > 5 také dochází k významné redukci Cr(VI) na Cr(III). Testované podmínky a výsledky této práce potvrdily účinnost redukce Cr(VI) v kyselém prostředí. U pH 6 docházelo k nejnižší sorpci celkového Cr, ale zároveň ke stejné redukci Cr(VI) jako u pH 3. Za uvedených podmínek je v roztoku větší zastoupení Cr(III), který je ve vodě stabilní, má nízkou rozpustnost a je netoxický. Obě hodnoty pH (3; 6) pro odstranění Cr(VI) z roztoku vykazují stejnou účinnost.

Vliv iontové síly ve studii Lv et al. (2011; 2013) byl zkoumán na síle elektrolytu NaCl v rozmezí 0–0,1M. Při zvyšování síly elektrolytu se zvyšovala účinnost

odstranění Cr(VI). Zvýšená iontová síla ovlivňuje adsorpci, ale i oxidaci Fe<sup>0</sup>. Nicméně při překročení 0,05M byl naopak zaznamenán pokles účinnosti. Aktivita iontů Fe<sup>2+</sup> je za oxidačních podmínek velmi nízká může být způsobeno rychlou reakcí mezi Fe(II) a Cr(VI) (Lv et al., 2013). Fligner-Killen test homogenity použitý v této diplomové práci potvrdil rozdílnost účinku síly elektrolytu NaNO<sub>3</sub> na odstranění Cr(VI). Ze tří elektrolytů (0,1; 0,01 a 0,001 M) měl největší účinnost elektrolyt o síle 0,01M. Naše výsledky vlivu síly elektrolytu se shodují s výsledky Lv et al. (2013).

## 7.2 Sorpce Cr na pevnou fázi

Jak již bylo řečeno v teoretické části, k redukci Cr(VI) s využitím nZVI dochází díky oxidaci Fe a adsorpci na částice nZVI. Na počátku převládá převážně adsorpce a po ní následuje redukce. Předpokládá se, že Fe<sup>0</sup> redukuje Cr(VI) na jeho méně toxickou formu Cr(III). Mechanismus a rovnice jsou popsány v kapitole 4.6 této práce.

Analýza TEM prokázala přítomnost struktury jádro-obal částice nZVI, stejně jako ukázaly výsledky jiných autorů (Fang et al., 2011; Liu et al., 2014; Taha et Ibrahim, 2014; Soukupová et al., 2015). Pomocí TEM/SAED analýzy byly identifikovány produkty oxidace nZVI, konkrétně přítomnost magnetitu, a to na povrchu částic Fe<sup>0</sup>, tvořící obal těchto částic (Lv et al., 2012). Přítomnost oxidů spinelového typu potvrdila také analýza XRD. Sun et al. (2009) pomocí analýzy detekovali magnetit, částice Fe<sup>0</sup> a chromit (Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>). Přítomnost chromitu potvrdily i výsledky této diplomové práce. Analýza TEM/EDS potvrdila sorpci Cr na nZVI s nerovnoměrnou distribucí, a to zejména v závislosti na charakteru a velikosti částic. López-Tellez et al. (2011) zkoumali odstranění chromu z roztoku pomocí nanočástic Fe zavedených do pomerančové kůry. Pomocí TEM/EDS detekovali Cr (0,4 %) na povrchu částice při pH 1. Nižší procento sorbovaného Cr může být ovlivněno nízkou hodnotou pH roztoku, ale také zvolením relevantního místa a způsobu analýzy (Obr. č. 17: tmavá část (Fe<sup>0</sup>) vykazuje 0 % Cr, naopak v jemnozrnné v šedé části byl Cr detekován). Dále malé množství Cr může být detekováno, protože Cr se vysráží v oblasti vyšší než snímané hodnoty EDS (2 nm) (Oh et al., 2007). Nejvíce navázaného Cr na povrch nZVI bylo v této práci zaznamenáno při hodnotě pH 6 (27,8 %). Zároveň ale nejúčinnější sorpce byla podle analýzy roztoků pozorována při pH 3, což by mohlo odpovídat formě Cr(III). Tyto rozdíly nebyly však natolik významné, aby byly zaznamenatelem pomocí metod mineralogické charakterizace. Ačkoliv se předpokládala adsorpce redukované formy Cr (Wu et al., 2009), sorpce Cr(III) na

povrch nZVI se podle analýzy XPS nepotvrdila. Na rozdíl od Sun et al. (2014), kteří zaznamenali Cr(III) při 577,1 eV, odpovídající formě Cr(OH)<sub>3</sub>. Z výsledků diplomové práce vyplývá, že Cr se na částice nZVI váže přednostně ve formě Cr(VI), a to v obalu, tedy na novotvořené oxidy Fe. Nicméně výsledky XRD zároveň naznačují, že by mohlo docházet ke spolu-srážení a tvorbě Cr<sub>2</sub><sup>3+</sup>Fe<sup>2+</sup>O<sub>4</sub>.

## 8. Závěr

Cílem této studie bylo popsat interakce Cr(VI) s nanočásticemi elementárního železa (nZVI). Byl sledován vliv počáteční hodnoty pH a počáteční iontové síly, které ovlivňovaly průběh reakce a přítomnost celkového Cr, zejména Cr(III) v roztoku. Dále byla zkoumána mineralogická/geochemická transformace částic nZVI po interakci s Cr(VI) pomocí TEM, XRD a XPS analýzy.

Během reakčních procesů docházelo ke zvyšování hodnoty pH a naopak hodnota Eh se snižovala s účinností reakce Cr(VI) s nZVI. Hodnota pH představuje klíčový parametr. Při nízkých hodnotách pH byla zaznamenána největší redukce celkového Cr. Separační experimenty dokázaly, že dochází ke snížení koncentrace chromu v roztoku, a zároveň redukcí Cr(VI) na Cr(III). Také bylo prokázáno, že pH 6 má stejnou účinnost na odstranění Cr(VI) z roztoku jako pH 3. Jako nevhodnější iontová síla elektrolytu na odstranění Cr(VI) se jeví síla NaNO<sub>3</sub> 0,01M, kdy docházelo k optimální rychlosti reakce mezi nZVI a Cr(VI). Mineralogická/geochemická transformace částic nZVI potvrdila strukturu jádro-obal nZVI pomocí TEM analýzy. Po interakci s Cr(VI) byly na svrchní vrstvě identifikovány produkty oxidace nZVI, konkrétně přítomnost magnetitu (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a chromitu (Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>). Analýza XPS potvrdila přítomnost Cr(VI) při vazebné energii 578,3–580,1 eV (CrO<sub>3</sub>) nasorbovaného na povrchu nZVI, a to při pH 3 i 6.

Pro studium transformací nanoželeza v závislosti na pH bude nutné zejména sestavit vhodný experimentální protokol pro přípravu a zpracování vzorků a zabránění jejich nechtěné transformace před analýzou či během analýzy. Dále bude vhodné provádět sorpční experimenty za kontrolovaného pH pro zajištění stálých pH-Eh podmínek v roztoku po celou dobu experimentu.

## 9. Literatura

- BARAN A., BIÇAK E., BAYSAL Ş.H.et ÖNAL S., 2006: Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) on to various sorbents. *Bioresource technology* 98, 661–665.
- BULLEN T. D., 2007: Chromium stable isotopes as a new tool for forensic hydrology at sites contaminated by anthropogenic chromium. *Water rock interakce*, 699–702.
- CAO J. et ZHANG W.X., 2006: Stabilization Of Chromium ore processing residue (CORP) with nanoscale iron particles. *Journal of Hazardous Materials B132*, 213–219.
- CODD R., DILLON C.T., LEVINA A. et LAY P. A., 2001: Studies on the genotoxicity of chromium: from the test tube to the cell. *Coordination Chemistry Reviews* 216–217, 537–582.
- CRANE R.A.et SCOTT T.B., 2012: Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials* 211–212, 112–125.
- ČERNÍK M. et al., 2010: Chemicky podporované in situ sanační technologie. *Vysoká škola chemicko – technologická, Praha*, 356 s.
- DANESHVAR N., SALARI D. et ABER S., 2002: Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *Journal of Hazardous Materials* 94, Issue 1, 49–61.
- DOLNÍČEK Z., 2005: Laboratorní metody výzkumu. *Katedra geologie přírodovědecká fakulta univerzita Palackého, Olomouc* 62 s.
- EL-TEMSAH Y. S. et JONER E. J., 2012: Ecotoxicological effect on earthworms of fresh and aged nano-sized zero-valent iron (nZVI) in soil. *Chemosphere* 86, 76–82.
- EL-TEMSAH Y. S. et JONER E. J., 2013: Effects of nano-sized zero-valent iron (nZVI) on DDT degradation in soil and its toxicity to collembola and ostracods. *Chemosphere* 92, 131–137.
- FANG Z., QIU X., HUANG R., QIU X.et LI M., 2011: Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zero-valent metal with synergistic effect of reduction and immobilization. *Desalination* 280, Issues 1–3, 224–231.
- FIOL N., ESCUDERO G. et VILLAESCUSA I., 2008: Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark. *Bioresource Technology* 99, Issue 11, 5030–5036.

- FU F., MA J., XIE L., TANG B., HAN W. et LIN S., 2013: Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Environmental Management* 128, 822–827.
- FU F., DIONYSIOU D.D. et LIU H., 2014: The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials* 267, 194–205.
- GAO H., LIU Y., ZENG G., XU W., LI T. et XIA W., 2008: Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste-Rice Straw. *Journal of Hazardous Materials* 150, 446–452.
- GRIEGER K. D., FROJDBØGE A., HATMAN N. B., ERIKSSON E., BJERG P. L. et BAUN A., 2010: Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *Journal of Contaminant Hydrology* 118, 165–183.
- GOLONKA M.C. et DASZKIEWICZ M., 2005: Coordination geometry of Cr(VI) species: Structural and spectroscopic characteristic. *Coordination Chemistry Reviews* 249, 239–2407.
- HWANG Y., LEE Y.CH., MINES P.D., HUH Y.S. et ANDERSEN H.R., 2014: Nanoscale zero-valent iron (nZVI) synthesis in a Mg-aminoclay solution exhibits increased stability and reactivity for reductive decontamination. *Applied Catalysis B: Environmental* 147, 748–755.
- KADU B.S. et CHIKATE R.C., 2013: nZVI based nanocomposites: Role of noble metal and clay support on chemisorptions removal of Cr(VI). *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, 320–327.
- KOCUR CH.M., O´CARROLL D.M. et SLEEP B.E., 2013: Impact of nZVI stability on mobility in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 145, 17–25.
- KUMPIENE J., LAGERKVIST A. et MAURICE CH., 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28, 215–225.
- LI X.Q., ELLIOT D.W. et ZHANG W.X., 2006: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials. Science* 31, 111–122.
- LIU X., WANG CH., SHI J., LIU H. et TONG Y., 2009: Aqueous Cr(VI) reduction by electrodeposited zero-valent iron at neutral pH: Acceleration by organic matters. *Journal of Hazardous Materials* 163, 370–375.
- LIU F., YANG J., ZUO J., MA D., GAN L., XIE B., WANG P. et YANG B., 2014: Graphene-supported nanoscale zero-valent iron: Removal of phosphorus

- from aqueous solution and mechanistic study. *Journal of Environmental Sciences* 26, Issue 8, 1751–1762.
- LV X., JIANG X., JIANG G. et XU X., 2011: Removal of chromium (VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes. *Chemosphere* 85, 1204–1209.
- LV X., XU J., JIANG G., TANG J. et XU X., 2012: Highly active nanoscale zero-valent iron (nZVI)–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 369, 460–469.
- LV X., HU Y., TANG J., SONG T., JIANG G. et XU X., 2013: Effects of co-existing ions and natural organic matter on removal of chromium (VI) from aqueous solution by nanoscale zero valent iron (nZVI)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites. *Chemical Engineering Journal* 218, 55–64.
- MACHALICKÁ E., 2013: Využití nanoželeza pro odstranění kovů z kontaminovaných vod. *Bakalářská práce*, 47s.
- McDOWALL L., 2005: Degradation of Toxic Chemicals by Zero-Valent Metal Nanoparticles - A Literature review. *Defence Science and Technology Organisation, DSTO-GD-0446*, 1–40.
- MIRETZKY P. et CIRELLI A.F., 2010: Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulose materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 180, 1–19.
- MITRA P., SARKAR D., CHAKRABARTI S. et DUTTA B. K., 2011: Reduction of hexa-valent chromium with zero-valent iron: Batch kinetic studies and rate model. *Chemical Engineering Journal* 171, 54–60.
- MOHAN D. et PITTMAN Jr. CH.U., 2006: Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials B137*, 762–811.
- MOHAN D., RAJPUT S., SINGH V., STEELE P.H., PITTMAN Jr. CH.U., 2011: Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green absorbent. *Journal of Hazardous Materials* 1–3, 319–333.
- MUELLER N.C. et NOWACK B., 2010: Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. *Elements* 6, 395–400.
- NANO IRON, 2011: NANO FER STAR: air – stable nZVI powder. URL <http://www.nanoiron.cz/>, cit. 1. 6. 2011.
- NOVÁKOVÁ T., ŠVÁB M. et ŠVÁBOVÁ M., 2009: Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav. *Chemické listy* 103, 524–532.

- NAŘÍZENÍ VLÁDY, č. 61/2003 Sb.: o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb. a nařízení vlády č.23/2011 Sb. V platném znění. 68s.
- O'CARROLL D., SLEEP B. KROL M., BOPARAI H. et KOCUR CH., 2013: Nano scale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resource* 51, 104–122.
- OH J.Y., SONG H., SHIN W.S., CHOI S.J. et KIM Y.H., 2007: Effect of amorphous silica and silica sand on removal of chromium(VI) by zero-valent iron. *Chemosphere* 66, 858–865.
- PITTER P., 2009: Hydrochemie. *Vysoká škola chemicko-technologická, Praha*, 592s.
- R CORE TEAM, 2014. R: A Language and Environment for Statistical Computing. *R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria*
- REIMER L. et KOHL H., 2008: Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation. *Springer – Verlag, New York*, 588s.
- SARIN V., SINGH T.S. et PANT K.K., 2006: Thermodynamic and break through column studies for the elective sorption of chromium from industrial fluent on activated eucalyptus bark. *Bioresource technology* 97, 1986–1993.
- SOUKUPOVÁ J., ZBOŘIL R., MEDŘÍK I., FILIP J., ŠAFÁŘOVÁ K., LÉDL R., MASHLAN M., NOSEK J. et ČERNÍK M., 2015: Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: Direct surface modification and site application. *Chemical Engineering Journal* 262, 813–822.
- SUN Y.P., LI X.Q., CAO J., ZHANG W.X. et WANG H. P., 2006: Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* 120, 47–56.
- SUN X., YAN Y., LIY.Y.,HAN W. et WANG L., 2014: SBA-15-incorporated nanoscale zero-valent iron particles for chromium(VI) removal from groundwater: Mechanism, effect of pH, humic acid and sustained reactivity. *Journal of Hazardous Materials* 266, 26–33.
- ŠILLEROVÁ H., KOMÁREK M., CHRÁSTNÝ V., NOVÁK M., VANĚK A., DRÁBEK O., 2013: Brewers draft as a new low-cost sorbent for Cr(VI): comparison with other biosorbents. *Journal Colloid Interface Science* 396, 227–233.



- ŠILLEROVÁ H., CHRÁSTNÝ V., ČADKOVÁ E., KOMÁREK M., 2014: Isotope fractionation and spectroscopic analysis as an evidence of Cr(VI) reduction during biosorption. *Chemosphere* 95, 402–407.
- TAHA M.R., IBRAHIM A.H., 2014: Characterization of nano zero-valent iron (nZVI) and its application in sono-Fenton process to remove COD in palm oil mill effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 1–8.
- TOSCO T., PAPINI M.P., VIGGI C.C. et SETHI P., 2014: Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production* 77, 10–21.
- VAIOPOULOU E. et GIKAS P., 2012: Effects Of Chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review. *Water research* 46, 549–570.
- VELIMIROVIC M., CHEN H., SIMONS Q. et BASTIAENS L., 2012: Reactivity recovery of guar gum coupled mZVI by means of enzymatic breakdown and rinsing. *Journal of Contaminant Hydrology* 142-143, 1–10.
- VYHLÁŠKA č. 252/2004 Sb.: kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. V platném znění. *Ministerstvo zdravotnictví, 33s.*
- WANG W., JIN Z.H., LI T.L., ZHANG H. et GAO S., 2006: Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol–water solution for nitrate removal. *Chemosphere* 65, 1396–1404.
- WANG T., SU J., JIN X., CHEN Z., MEGHARAJ M. et NAIDU R., 2013: Functional clay supported bimetallic nZVI/Pd nanoparticles used for removal of methyl orange from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 262, 819–825.
- WANG Y., FANG Z., LIANG B. et POKEUNG E. T., 2014: Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by stabilized nanoscale zero-valent iron prepared from steel pickling waste Libor. *Chemical Engineering Journal* 247, 283–290.
- WAYCHUNAS G.A., KIM C.S. et BANFIELD J.F., 2005: Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research* 7, 409–433.
- WILKONSON G. et COTTON F. A., 1973: Anorganická chemie pro pokročilé. *Academia, 1102s.*
- WILKIN R.T., SU L., RORD R.G et PAUL C.J., 2005: Chromium-removal processes during groundwater remediation by a zerovalent iron permeable reactive barrier. *Environmental Science and Technology* 39, 4599–4605.

- WU Y., ZHANG J., TONG Y. et XU X., 2009: Chromium (VI) reduction in aqueous by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  stabilized. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1640–1645.
- ZHANG W.X., 2003: Nanoscale iron particles for environmental remediation. A no review. *Journal of Nanoparticle Resesearch* 5, 323–332.
- ZHAO Y.G., SHEN H.Y., PAN S.D. et HU M.Q., 2010: Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic polymers for removal of Cr(VI) in wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 182, 295–302.
- ZHOU H., TEN Y., LAN Y., MAO J., et CHEN S., 2008: Influence of complex reagents on removal of chromium(VI) by zero-valent iron. *Chemosphere* 72, 870–874s.

## 10. Seznam tabulek, obrázků a příloh

### Seznam tabulek

- Tabulka č. 1: Základní charakteristika chromu (Wilkinson et Cotton, 1973). .....11
- Tabulka č. 2: Průměrné hodnoty pH/Eh suspenze nZVI s Cr(VI) měřené před a po sorpčním experimentu (počáteční koncentrace Cr(VI) 1200 mg/l)....34
- Tabulka č. 3: Průměrné hodnoty pH/Eh suspenze nZVI s Cr(VI) měřené před a po sorpčním experimentu (počáteční koncentrace Cr(VI) 120 mg/l).....35

### Seznam obrázků

- Obrázek č. 1: Eh-pH diagram pro chrom (Mohan et Pittman Jr., 2006).....13
- Obrázek č. 2: Struktura částice jádro-obal, zobrazující různé mechanismy pro odstranění kontaminantů (O'Carroll et al., 2013).....16
- Obrázek č. 3: Snímky TEM různých nanočástic železa. A) nZVI vyrobené redukcí  $Fe^{2+}$  iontu v přítomnosti borohydridu sodného, B) nanočástice magnetitu ( $Fe_3O_4$ ), Sigma-Aldrich, C) NANOFER STAR, NANO IRON s.r.o., D) nZVI syntetizováno redukcí karbotermického vodného roztoku  $Fe^{2+}$ , E) nZVI syntetizováno redukcí vodného roztoku  $Fe^{2+}$  za použití polyfenolů ze zeleného čaje a F) nZVI syntetizováno redukcí vodného  $Fe^{2+}$  borohydridem sodným s následným žíháním za sníženého tlaku (minimálně  $10^{-6}$  mbar) při teplotě 500°C po dobu 24 hodin (Crane et Scott, 2012). .....17
- Obrázek č. 4: A) Snímky TEM, vlevo nZVI neupravené, vpravo nZVI tepelně upravené ve vakuu; B) Grafické znázornění struktury částice nZVI, vlevo nZVI neupravené, vpravo nZVI tepelně upravené žíháním ve vakuu (Crane et Scott, 2012). .....19
- Obrázek č. 5: A) Transmisní elektronový mikroskop ÚACH, Řež, B) Schéma TEM (Dolníček, 2005).....23
- Obrázek č. 6: Prvková analýza nZVI. A) prvkové mapování nZVI, B) vyjádření přítomných prvků v procentech (Taha et Ibrahim, 2014). .....24
- Obrázek č. 7: Analýza XRD pro nZVI-B (nZVI částice převedeny do neionizované vody) a nZVI-S (nZVI částice převedené do roztoku povrchově aktivní látky). A) nZVI disperze ihned po přípravě; B) nZVI disperze po dvou měsících (Soukupová et al., 2015). .....25

Obrázek č. 8: TEM snímek produktu NANOFER STAR (NANOIRON, 2011).....	26
Obrázek č. 9: Aktivace nanoželeza v elektrolytu NaNO <sub>3</sub> pomocí míchačky Vortex (vlevo); ukázka neaktivovaného nZVI (vpravo) (foto Machalická, 2014). .....	29
Obrázek č. 10: Chromatografické kolony naplněné ionexem, který zachytává anionty Cr(VI) a propouští Cr(III) do teflonového kelímku (foto Machalická, 2014). .....	30
Obrázek č. 11: Kapka suspenze nZVI po dispergaci v ethanolu nanesená na měděnou mřížku pro analýzu TEM (ÚACH, Řež; foto Vítková, 2014). .....	32
Obrázek č. 12: Množství celkového chromu v roztoku v závislosti na pH a síle elektrolytu NaNO <sub>3</sub> při počáteční koncentraci Cr(VI) 120 mg/l (počáteční hodnoty pH: 3; 4,5 a 6). .....	36
Obrázek č. 13: Množství železa v roztoku v závislosti na pH a síle elektrolytu NaNO <sub>3</sub> při počáteční hodnotě Cr(VI) 120 mg/l (počáteční hodnota pH: 3; 4,5 a 6). .....	36
Obrázek č. 14: Redukce Cr(VI) na Cr(III) v závislosti na pH při iontové síle elektrolytu NaNO <sub>3</sub> 0,01M.....	37
Obrázek č. 15: Zobrazení nZVI po sorpčním experimentu (pH 3, síla elektrolytu 0,1M, počáteční koncentrace Cr(VI) 120 mg/l) pomocí TEM. A) Snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace; B) Elektronová difrakce se selektivní clonou (SAED); C) Difrakční záznam a interpretace.....	39
Obrázek č. 16: Zobrazení nZVI po sorpčním experimentu (pH 6, síla elektrolytu 0,001M, počáteční koncentrace Cr(VI) 120 mg/l) pomocí TEM. A) Snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace; B) Elektronová difrakce se selektivní clonou (SAED); C) Difrakční záznam a interpretace.....	40
Obrázek č. 17: Zobrazení nZVI po sorpčním experimentu při počáteční hodnotě pH 3 (síla elektrolytu 0,01M, počáteční koncentrace Cr(VI) 1200 mg/l) pomocí TEM. A) Snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace; v levém horním rohu znázornění jádro-obal nZVI (HR-TEM); B) a C) EDS spektrum částic nZVI s nasorbovaným Cr (Cu pochází z měděné mřížky pro analýzu TEM).....	41


Obrázek č. 18: Zobrazení nZVI po sorpčním experimentu při počáteční hodnotě pH 6 (síla elektrolytu 0,01M, počáteční koncentrace Cr(VI) 1200 mg/l) pomocí TEM. A) Snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace; B), C) a D) EDS spektrum částic nZVI s nasorbovaným Cr (Cu pochází z měděné mřížky pro analýzu TEM).....	42
Obrázek č. 19: Zobrazení nZVI po sorpčním experimentu při počáteční hodnotě pH 6 (síla elektrolytu 0,01M, počáteční koncentrace Cr(VI) 1200 mg/l) pomocí TEM. A) Snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace; B) EDS spektrum částic nZVI s nasorbovaným Cr (Cu pochází z měděné mřížky pro analýzu TEM).....	43
Obrázek č. 20: Porovnání difrakčních záznamů nZVI po sorpčním experimentu (červená – bez interakce s Cr, modrá – po interakci s Cr při pH 3, zelená – po interakci s Cr při pH 6; síla elektrolytu 0,01M, počáteční koncentrace Cr(VI) 1200 mg/l; zkratky: Fe – elementární železo, Fe-ox – oxid železa spinelového typu).....	43
Obrázek č. 21: Spektrum XPS povrchu nZVI po sorpci Cr.při pH 3 (síla elektrolytu 0,01M, počáteční koncentrace Cr(VI) 1200 mg/l). Oblast intenzity pásů Cr je detailně znázorněna v intervalu vazebných energií 570–595 eV (černá – původní spektrum Cr s krokem 0,1 eV, modrá – kumulované spektrum oblasti Cr 2p s krokem 0,05 eV).....	44

### Seznam příloh

Příloha č. 1: Poster z konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII .....	i
Příloha č. 2: Abstrakt z konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII.....	ii
Příloha č. 3: Abstrakt v angličtině z konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII .....	v
Příloha č. 4: Poster z letní školy Environmental technologies in mining and waste management (Košice, Slovensko, 30. 6. – 11. 7. 2014) .....	viii

# 11. Přílohy

## Příloha č. 1: Poster z konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII



### Vliv pH na sorpční charakteristiky nanoželeza při stabilizaci vybraných rizikových prvků

**Machalická Eva, Rákosová Simona, Vítková Martina, Šillerová Hana, Michálková Zuzana**  
 Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd, Kamýcká 129, 165 21, Praha 6 – Suchdol, Česká republika, e-mail: [machalicka.eva@seznam.cz](mailto:machalicka.eva@seznam.cz)

#### Úvod

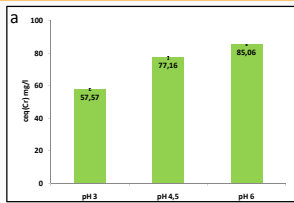
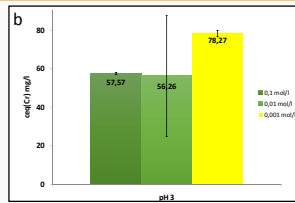
Aplikace nano-sorbentů pro účely imobilizace kontaminantů v prostředí je efektivní metoda, šetrná k ŽP. Tato studie je zaměřena na využití nanoželeza (nZVI) jako stabilizačního činidla rizikových prvků v půdě, respektive v roztoku. Výhodou nZVI je především vysoká reaktivita a velký měrný povrch nanočástic, které účinně zachytávají redox-senzitivní prvky jako je např. Cr, jehož rizikovou formou je zejména Cr(VI) [1;2].

#### Cíle studie

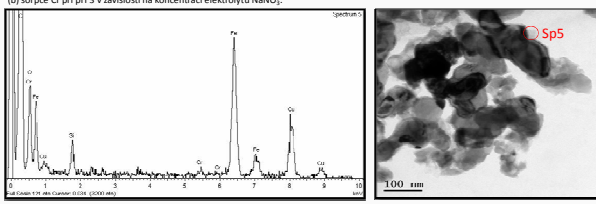
- (i) Zjistit sorpční vlastnosti nZVI pro Cr v závislosti na pH a iontové síle elektrolytu;
- (ii) zjistit vyluhovatelnost rizikových prvků (As, Cr, Pb, Zn) z kontaminované půdy v závislosti na pH a na čase;
- (iii) posoudit účinnost chemické stabilizace kontaminované půdy pomocí nZVI.

#### Metodika

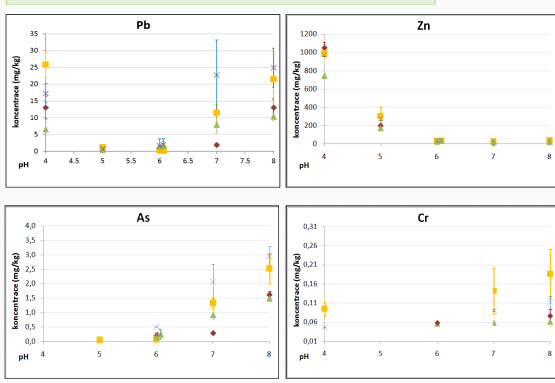
- Modelový roztok Cr(VI) s počáteční koncentrací 120 mg/l byl připraven rozpouštěním  $K_2Cr_2O_7$  v elektrolytu  $NaNO_3$ . Interakce nZVI s Cr probíhala při různých hodnotách pH (3; 4,5; 6) a iontové síle elektrolytu (0,1; 0,01; 0,001 mol/l).
- Tuhý podíl nZVI byl usušen v dusíkové atmosféře a podroben mineralogické analýze pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) s energiově disperzním spektrometrem (EDS) či elektronovou difrakcí se selekční clonou (SAED).
- Kontaminovaná půda z lokality Příbram-Litavka (Pb 4200 mg/kg, Zn 4100 mg/kg, As 330 mg/kg, Cr 30 mg/kg) byla smíchána s nZVI (1 hm.%) a udržována 30 dní při vlhkosti 60–70% pro zajištění ekvilibrace podmínek. Poté byla půda usušena a použita pro pH-statické loužicí experimenty (CEN/TS 14997) [3], a to v rozmezí hodnot pH 4–8 v časech 48 h a 192 h. Koncentrace prvků byly stanoveny pomocí ICP-OES.

**Obr. 1:** Sorpce chromu na nZVI (počáteční koncentrace Cr(VI) = 120 mg/l). (a) Sorpce Cr v 0,1 mol/l elektrolytu  $NaNO_3$  v závislosti na pH; (b) sorpce Cr při pH 3 v závislosti na koncentraci elektrolytu  $NaNO_3$ .



**Obr. 2:** Zobrazení nZVI po sorpčním experimentu (pH 3) pomocí TEM. Vlevo energiově disperzní spektrum (EDS) s Fe a sorbovaným Cr; vpravo snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace.



**Obr.3:** Uvolňování Pb, Zn, As a Cr z kontaminované půdy v závislosti na pH a čase.

#### Výsledky a diskuze

- Účinnost sorpce Cr na částice nZVI rostla s klesajícím pH (Obr. 1a), což odpovídá trendu aniontových forem kovů/metaloidů [4]. Účinnost sorpce zároveň rostla s vyšší iontovou silou roztoku (Obr. 1b).
- Analýza pomocí TEM/EDS a TEM/SAED umožnila vizualizaci nanočástic s určením jejich chemického složení (Obr. 2) a sledování transformace nZVI na oxidy Fe (maghemit,  $Fe_2O_3$ ).
- Koncentrace Pb a Zn uvolněné ze studované půdy byly nejvyšší při pH 4 (Obr. 3). Loužicí křivka olova vykazovala typický trend ve tvaru „U“ se zvýšenými koncentracemi v kyselé a alkalické oblasti. Naproti tomu množství uvolněného As rostlo s rostoucí hodnotou pH. Nejvyšší koncentrace As a Cr byly zaznamenány při pH 8 (Obr. 3). S rostoucím časem zpravidla docházelo k nárůstu koncentrací Pb, Zn, As a Cr. Vlivem aplikace nZVI došlo k poklesu koncentrací Pb a As v roztocích při pH 6–8 (Obr. 3).

#### Závěr

Tato studie ukazuje první výsledky o interakci nZVI s Cr(VI) a poskytuje informace o chování rizikových prvků v kontaminované půdě. pH představuje klíčový parametr, ovlivňující sorpční procesy a uvolňování prvků z půdy. Stabilizace půdy pomocí nZVI neprokázala jednoznačný vliv na snížení vyluhovatelnosti sledovaných kontaminantů.

#### Poděkování

Tento projekt byl financován studentským projektem IGA 20144222. Přípravou pro inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII, 15.–16. 10. 2014, Praha.

#### Literatura

- [1] Li X.Q. et al., 2006: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 31: 151-162.
- [2] Zhang W.X., 2003: Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Monopart. Res.* 5: 323-332.
- [3] CEN/TS 14997: Characterization of waste – leaching behaviour tests – influence of pH on leaching with continuous pH control. CEN, Brussels, 2006.
- [4] Wu Y. et al., 2009: Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by  $Fe_3O_4$ -stabilized  $Fe^0$  nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 172: 1640-1645.

**VLIV pH NA SORPČNÍ CHARAKTERISTIKY NANOŽELEZA PŘI STABILIZACI  
VYBRANÝCH RIZIKOVÝCH PRVKŮ**

**EFFECT OF pH ON SORPTION CHARACTERISTICS OF NANOIRON DURING  
STABILISATION OF SELECTED RISK ELEMENTS**

**Machalická Eva, Rákosová Simona, Vítková Martina, Šillerová Hana, Michálková Zuzana**

Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd,  
Kamýcká 129, 165 21, Praha 6 – Suchbátka, Česká republika, e-mail: [machalicka.eva@seznam.cz](mailto:machalicka.eva@seznam.cz)

Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Environmental Sciences, Department of  
Environmental Geosciences, Kamycka 129, 165 21, Prague 6, Czech Republic, e-mail:  
[machalicka.eva@seznam.cz](mailto:machalicka.eva@seznam.cz)

**Abstrakt:**

Studie je zaměřena na výzkum elementárního nanoželeza (nZVI) jako potenciálního sorbentu rizikových prvků v kontaminovaných půdách. Během řešení byl zejména studován vliv pH na účinnost sorpce redox-senzitivních prvků a vybraných kovů. Řešení bylo rozděleno na (i) studium sorpčních charakteristik nZVI v modelových roztocích Cr a (ii) testování nZVI v kontaminovaných půdách pomocí pH-statického systému.

**Abstract:**

The study is focused on the investigation of nano zero-valent iron (nZVI) as a potential sorbent of risk elements in contaminated soils. During our research mainly the influence of pH on the sorption efficiency of the redox-sensitive elements and selected metals, has been studied. The research was divided in (i) the investigation of sorption characteristics of nZVI in model solutions of Cr and (ii) testing of nZVI in contaminated soils using the pH-static system.

**Klíčová slova:**

nanoželezo, chrom, rizikové prvky, pH, sorpce

**Keywords:**

nano zero-valent iron, chromium, risk elements, pH, sorption

**Úvod**

Aplikace nano-sorbentů je nově se rozvíjející metodou pro odstraňování rizikových prvků z prostředí, respektive jejich imobilizaci. Oproti tradičnímu způsobu nakládání s kontaminovaným materiálem (odebrání a následné čištění či uložení na zabezpečené místo) je využití nanočástic velmi efektivní a šetrné k životnímu prostředí. Tato studie je zaměřena na využití nanoželeza (nZVI) jako sorbentu rizikových prvků v (půdním) prostředí s ohledem na změny pH a jejich vliv na stabilizaci kovů/metaloidů. Reakce u nanosorbentu probíhá výrazně rychleji, než u částic v mili a mikro velikosti (Mueller et Nowack, 2010; Waychunas et al., 2005). Výhodou aplikace nZVI je především vysoká reaktivita a velký měrný povrch nanočástic, které rychle oxidují při reakci s kyslíkem či vodou a účinně zachytávají redox-senzitivní prvky jako je např. Cr (Li et al., 2006; Zhang, 2003). Chrom se v životním prostředí nachází ve dvou mocenstvích, jako Cr(III) a Cr(VI). Rizikovou formou je zejména forma šestimocná. Chrom patří mezi antropogenní znečišťující látky, které pochází z metalurgického a chemického průmyslu (výroba korozivzdorné oceli, nátěrových barev, pokovování atd.) (Barnhart, 1997). Šestimocný chrom je v přírodě velmi mobilní, silně toxický pro živé organismy a pro člověka karcinogenní (Nickens et al., 2010).

Cílem studie bylo (i) zjistit sorpční vlastnosti nZVI pro Cr v závislosti na pH a dalších faktorech a posoudit účinnost sorpce pro jednotlivé formy Cr(III, VI), (ii) zjistit vyluhovatelnost rizikových prvků (As, Cr, Pb, Zn) z kontaminované půdy v závislosti na pH a na čase a (iii) posoudit účinnost chemické stabilizace kontaminovaných půd pomocí nZVI.

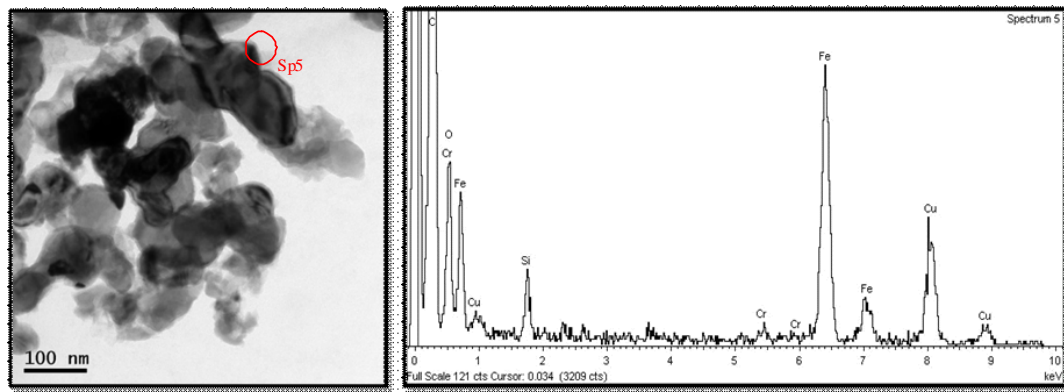
## Metodika

Experimenty byly prováděny v laboratorních podmínkách. V první fázi byla studována interakce nZVI s Cr v modelovém roztoku Cr(VI) s počáteční koncentrací 120 mg/l, který byl připraven rozpuštěním  $K_2Cr_2O_7$  ve vodě. Experiment probíhal v závislosti na pH a iontové síle roztoku (pozadový elektrolyt  $NaNO_3$  o koncentraci 0.1 M, 0.01 M a 0.001 M). Pro stanovení jednotlivých forem Cr(III) a Cr(VI) byly vzorky separovány na ionexu AG1-X8. Tuhé podíly nanoželeza zbylé po dekantaci byly usušeny v dusíkové atmosféře (pro zamezení přístupu kyslíku) a dále podrobeny mineralogické analýze pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM; JEOL JEM-3010, JEOL, Japonsko) s energiově disperzním spektrometrem (EDS) či s využitím elektronové difrakce se selekční clonou (SAED). Ve druhé fázi byla testována půda z lokality Příbram-Litavka silně kontaminovaná kovy následkem metalurgické činnosti (Pb 4200 mg/kg, Zn 4100 mg/kg, As 330 mg/kg, Cr 30 mg/kg). Pro účely této studie byla půda (<2 mm) nejprve smíchána s odpovídajícím množstvím nZVI (1 hm. %), respektive v kontrolní variantě ponechána bez přídavku stabilizačního činidla, a udržována 30 dní při vlhkosti 60- 70% pro zajištění ekvilibrace podmínek. Poté byla půda usušena a použita pro loužicí experimenty v závislosti na pH a čase (CEN/TS 14997, pH-statický loužicí test), a to v rozmezí hodnot pH 4- 8 v časech 48 h a 192 h. Koncentrace sledovaných prvků v roztoku/ve výluhu byly stanoveny pomocí optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP- OES; Agilent 730, Agilent Technologies, USA).

## Výsledky a Diskuze

Účinnost sorpce Cr na částice nZVI rostla s klesajícím pH, což odpovídá charakteristickému trendu aniontových forem kovů/metaloidů (Wu et al., 2009). Studium tuhých podílů nanoželeza pomocí TEM/EDS a TEM/SAED umožnilo kromě vizualizace nanočástic také stanovení jejich chemického složení a sledování transformace nZVI během sorpčních experimentů (Obr. 1). Přestože detekovatelné koncentrace Cr byly nízké, analýza prokázala přítomnost Cr v drobných částicích a pravděpodobnou transformaci Fe na maghemit ( $Fe_2O_3$ ).

Koncentrace Pb a Zn uvolněné ze studované půdy byly nejvyšší při pH 4. Vyluhovatelnost kovů se zpravidla snižovala s rostoucím pH a zvyšovala s časem, zatímco množství uvolněného As s rostoucím pH rostlo. V případě olova docházelo při pH 7- 8 opět k nárůstu koncentrací, takže loužicí křivka Pb ukazovala typický trend ve tvaru U. Vlivem aplikace nZVI došlo k poklesu koncentrací Pb a As v roztocích při pH 6- 8, avšak v kyselém prostředí tento vliv pozorován nebyl. Navzdory předpokladu aplikace nZVI nevedla k nižší vyluhovatelnosti Zn. Vyloužené koncentrace Cr se pohybovaly na hranici meze stanovitelnosti.



**Obr. 1:** Zobrazení nZVI po sorpčním experimentu (pH 3) pomocí TEM. Vlevo snímek nanočástic Fe a produktů jejich oxidace; vpravo energiově disperzní spektrum (EDS) s Fe a sorbovaným Cr.

## Závěr

Tato studie ukazuje první výsledky o interakci nZVI s Cr(VI) a poskytuje informaci o chování rizikových prvků v kontaminované půdě. pH představuje klíčový parametr, ovlivňující sorpční procesy a uvolňování prvků z půdy. Vyluhovatelnost kovů z půdy se zpravidla zvyšovala s klesajícím



pH a rostoucím časem, zatímco koncentrace As se klesajícím pH snižovala. Navzdory předpokladu aplikace nZVI do půdy neprokázala jednoznačný vliv na snížení vyluhovatelnosti kovů a bude nutné provést další detailní výzkum chování nanoželeza v čase a v různých podmínkách prostředí.

#### **Poděkování**

Tento projekt byl financován studentským projektem IGA 20144222.

#### **Literatura**

Barnhart J., 1997: Occurrences, Uses, and Properties of Chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 26: S–S7.

CEN/TS 14997, 2006: Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control, CEN, Brussels.

Li X.Q., Elliot D.W., Zhang W.X., 2006: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* 31: 111-122.

Mueller N.C., Nowack B., 2010: Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. *Elements* 6: 395-400.

Nickens K.P., Patierno S.R., Ceryak S., 2010: Chromium genotoxicity: A double-edged sword. *Chemico- Biological Interactions* 188: 276-288.

Waychunas G.A., Kim C.S., Banfield J.F., 2005: Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research* 7: 409-433.

Wu Y., Zhang J., Tong Y., Xu X., 2009: Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 172: 1640-1645.

Zhang W.X., 2003: Nanoscale iron particles for environmental remediation. An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5: 323-332.

## EFFECT OF pH ON SORPTION CHARACTERISTICS OF NANOIRON DURING STABILISATION OF SELECTED RISK ELEMENTS

**Machalická Eva, Rákosová Simona, Vítková Martina, Šillerová Hana, Michálková Zuzana**

Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Environmental Sciences, Department of Environmental Geosciences, Kamýcka 129, 165 21, Prague 6, Czech Republic, e-mail: [machalicka.eva@seznam.cz](mailto:machalicka.eva@seznam.cz); [vitkovam@fzp.czu.cz](mailto:vitkovam@fzp.czu.cz)

### **Abstract**

The study is focused on the investigation of nano zero-valent iron (nZVI) as a potential sorbent of risk elements in contaminated soils. During our research mainly the influence of pH on the sorption efficiency of the redox-sensitive elements and selected metals, has been studied. The research was divided into (i) the investigation of sorption characteristics of nZVI in model solutions of Cr and (ii) testing of nZVI in contaminated soils using the pH-static system.

### **Keywords**

nano zero-valent iron, chromium, risk elements, pH, sorption

### **Introduction**

The application of nano-sorbents for remediation and immobilisation of trace metals/metalloids in the environment is a fast emerging method. Compared to conventional treatment of contaminated soil (i.e. excavation and dumping or *ex situ* washing) the use of nanoparticles is very efficient and environmentally friendly. This study is focused on the application of nZVI as a sorbent of risk elements in the soil system considering the changes in pH and its influence on metal/metalloid stabilisation. The nano-sorbent reaction is significantly faster than that of particles in milli and micro scale (Mueller et Nowack, 2010; Waychunas et al., 2005). The advantage of nZVI application is high reactivity and large specific surface area of Fe nanoparticles, which are oxidised rapidly in the presence of oxygen or water, resulting in an efficient capture of redox-sensitive elements such as Cr (Li et al., 2006; Zhang, 2003). Chromium can be found in two different valences in the environment, namely Cr(III) and Cr(VI). The most hazardous form is hexavalent Cr. Chromium represents anthropogenic pollutants that come from metallurgical and chemical industry (production of steel, paints, plating, etc.) (Barnhart, 1997). Hexavalent chromium is highly mobile in natural systems, highly toxic to living organisms and has carcinogenic effects to humans (Nickens et al., 2010).

The aim of this study was (i) to determine the sorption characteristics of nZVI for chromium as a function of pH and other factors and assess the sorption efficiency for Cr (III, VI), (ii) to determine the leachability of risk elements (As, Cr, Pb, Zn) from contaminated soil as a function of pH and time and (iii) to assess the efficiency of the chemical stabilisation of contaminated soils using nZVI.

### **Methodology**

All experiments were performed under laboratory conditions. During the first step the nZVI–Cr interaction was investigated in a model solution of Cr(VI) (initial concentration of 120 mg/l), which was prepared by dissolving  $K_2Cr_2O_7$  in water. The experiment was conducted as a function of pH and ionic strength of the solution ( $NaNO_3$  background electrolyte yielding 0.1, 0.01 and 0.001 M, respectively was used during the sorption). Samples were separated using AG1-X8 ionex in order to determine the particular forms of Cr(III) and Cr(VI). After decantation, residual solid fractions of the nanoiron were dried in a nitrogen atmosphere (to prevent from oxygen), and further subjected to mineralogical analysis by transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM-3010, JEOL, Japan) with an energy dispersive spectrometer (EDS) or using selected area electron diffraction (SAED).

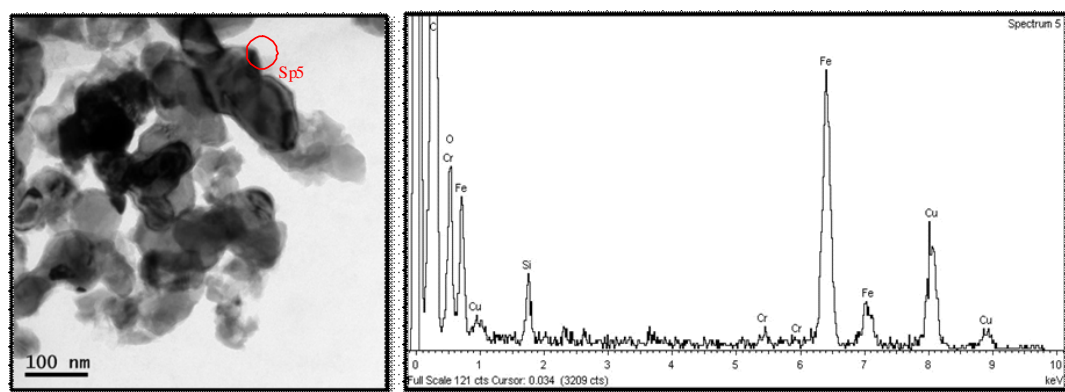
Soil from the area of Příbram-Litavka was tested in the second step; a heavily metal-contaminated soil due to former metallurgical activities (Pb 4200 mg/kg, Zn 4100 mg/kg, As 330 mg/kg, Cr 30 mg/kg). For purposes of this study, the soil (<2 mm) was firstly mixed with a corresponding amount of nZVI (1 wt.%) incubated for 30 days at 60–70% water holding capacity in order to ensure equilibrium

conditions. After this period, the soil was dried and used for leaching experiments as a function of pH and time (CEN/TS 14997, pH-static leaching test), particularly in the range of pH 4–8 at two different time intervals (48 h and 192 h). Control soil sample without the addition of nZVI was tested for comparison. The concentrations of the studied elements in the solution/leachate were determined by optical emission spectrometer with inductively coupled plasma (ICP-OES; Agilent 730, Agilent Technologies, USA).

### Results and Discussion

The efficiency of Cr adsorption onto nZVI increased with decreasing pH, which corresponds to the characteristic trend of anionic forms of metals/metalloids (Wu et al., 2009). The investigation of solid residues of nanoiron particles by TEM/EDS and TEM/SAED provided both visualisation of the nanoparticles and determination of their chemical composition as well as studying the nZVI transformations during sorption experiments (Fig. 1). Although detectable concentrations of Cr were low, the analysis showed the presence of Cr in tiny particles and possible transformation of Fe into maghemite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

The highest concentrations of Pb and Zn were released at pH 4 from the soil. The leachability of metals generally decreased with increasing pH and increased with time, while the released amount of As was higher with increasing pH. The leaching trend of Pb showed a typical U-shaped curve for pH-dependent release of metallic cations with increased concentrations at low & high pH. As a result of the application of nZVI, decreased concentrations of Pb and As were observed in leachates at pH 6–8; however, this effect was not observed under acidic conditions. Despite our assumption, the application of nZVI did not result in lower leachability of Zn. Leached concentrations of Cr were around the detection limit.



**Fig. 1:** TEM image of nZVI after sorption experiment (pH 3). Iron nanoparticles and their oxidation products (left); energy dispersive spectrum (EDS) with Fe and adsorbed Cr (right).

### Conclusion

This study shows the first results on the interaction of nZVI with Cr(VI) and provides information about the behaviour of risk elements in contaminated soil. pH is a key parameter affecting the sorption processes and the release of elements from the soil. The leachability of metals generally increased with decreasing pH and increasing time, while concentrations of As decreased with decreasing pH. Despite the assumption, the application of nZVI did not show obvious impact on reducing the leachability of metals. The method requires detailed research of the behaviour of nZVI under various environmental conditions.

### Acknowledgement

This study was funded by a student project IGA 20144222.

## References

- Barnhart J., 1997: Occurrences, Uses, and Properties of Chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 26: S–S7.
- CEN/TS 14997, 2006: Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control, CEN, Brussels.
- Li X.Q., Elliot D.W., Zhang W.X., 2006: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* 31: 111–122.
- Mueller N.C., Nowack B., 2010: Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. *Elements* 6: 395–400.
- Nickens K.P., Patierno S.R., Ceryak S., 2010: Chromium genotoxicity: A double-edged sword. *Chemico-Biological Interactions* 188: 276–288.
- Waychunas G.A., Kim C.S., Banfield J.F., 2005: Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *Journal of Nanoparticle Research* 7: 409–433.
- Wu Y., Zhang J., Tong Y., Xu X., 2009: Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – stabilized Fe<sup>0</sup> nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 172: 1640–1645.
- Zhang W.X., 2003: Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5: 323–332.

## Stabilisation of contaminants in soil using nano zero-valent iron: pH-dependent approach

Simona Rákosová\*, Martina Vítková, Eva Machalická, Hana Šillerová  
Czech University of Life Sciences Prague, Department of Environmental Geosciences  
Kamýčká 129, 165 21, Prague 6, Czech Republic  
\*contact: sim.rak@seznam.cz

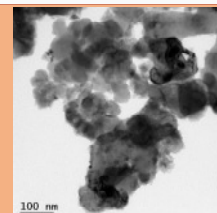


### OBJECTIVES

Assessment of the stabilisation of metals in contaminated soil using nano zero-valent iron (nZVI) as a function of pH and time.

### INTRODUCTION

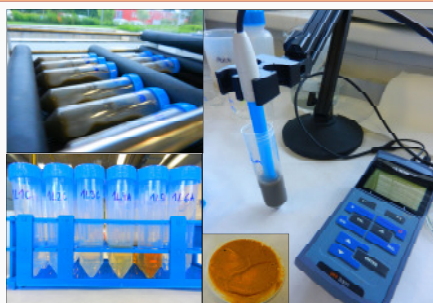
Application of nano-sorbent materials for remediation and immobilisation of trace metals/metalloids from the environment is a new and fast developing method [1]. This study is focused on the use of nZVI as a sorbent of potential contaminants from soils. High reactivity and large surface area of Fe nanoparticles increase the efficiency of the contaminant stabilisation [2]. However, the sorption characteristics may be affected by changes in pH [3].



Transmission electron microscopy image of nZVI

### HYPOTHESIS

- i) The leaching behaviour of metals in soils depends on the speciation of contaminants and generally increases with decreasing pH and increasing time.
- ii) After the application of nZVI, the decrease in contaminant concentrations in solution occurs.

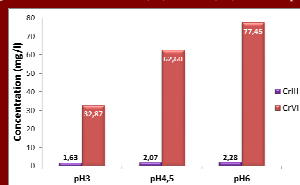


### METHODS

- Model solution of Cr(VI) (initial concentration 120 mg/l) was prepared using  $K_2Cr_2O_7$  and the interaction of nZVI with Cr was tested as a function of pH (0.01 M  $NaNO_3$  background electrolyte was used during the sorption).
- **pH-stat leaching experiments** (CEN/TS 14997) were conducted using contaminated soil in the range of pH 4.0 – 8.0 at two different time intervals (48 h and 192 h). Firstly, nZVI was incubated in the soil for 1 month at 60-70% moisture content. After this period, the influence of incubated nZVI on the stabilisation of metals in soil was investigated. Control soil sample without the addition of nZVI was tested for comparison.

### RESULTS (1)

Fig. 1: Concentration of Cr(III) and Cr(VI) after sorption



The efficiency of Cr adsorption onto nZVI increases with decreasing pH. The figure also shows the influence of nZVI on the presence of different forms of Cr (III, VI).

### CONCLUSIONS

This study provides information about the leaching behaviour of contaminated soils under different pH conditions and about the influence of pH on the sorption characteristics of nZVI. The adsorption of Cr increased with decreasing pH, while the highest release of Pb and Zn from soil was observed under acidic conditions. The application of nZVI is a promising remediation method requiring detailed research of its behaviour under various environmental conditions.

### References:

- [1] Komárek M., Vaněk A., Ettler V., 2013. *Environmental Pollution* 172: 9-22.
- [2] Mueller N.C., Nowack B., 2010. *Elements* 6: 395-400.
- [3] Cappuyts V., Swennen R., 2008. *Journal of Hazardous Materials* 158: 185-195.

Table 1: pH and bulk chemical composition of the soil

	pH <sub>soil</sub>	pH <sub>soil</sub>	
	5.95	5.14	
Element	mg/kg	Element	mg/kg
Fe	36564 ± 1120	Pb	4234 ± 429
Mn	4785 ± 581	Zn	4107 ± 179
Al	17831 ± 2260	Cd	42.1 ± 2.14
Ca	1778 ± 104	Cu	71.9 ± 3.13
Mg	3114 ± 159	Cr	29.4 ± 2.92
Na	115 ± 11.7	As	332 ± 20.1

The tested soil comes from the riverside of Litavka situated near Píbram (Czech Republic), a heavily contaminated site after metallurgical processing (risk element contents: Pb 4200 mg/kg, Zn 4100 mg/kg, As 330 mg/kg, Cr 30 mg/kg).

### RESULTS (2)

Fig. 2: Basic physico-chemical parameters as a function of pH

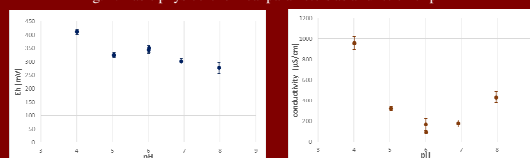
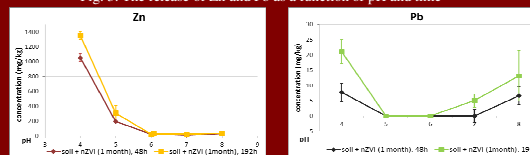


Fig. 3: The release of Zn and Pb as a function of pH and time



The leaching trend of Pb shows a typical U-shaped curve for pH-dependent release of metallic cations with increased concentrations at low & high pH.

### Acknowledgements:

This work was funded by a student project IGA 20144222.