

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
KATEDRA GEOENVIROMENTÁLNÍCH VĚD



MECHANISMY ZÁCHYTU CHROMU
NA PODVOJNÉ VRSTEVNATÉ HYDROXIDY

THE MECHANISMS OF CHROMIUM ADSORPTION
ONTO LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

Diplomant: Bc. Aneta Pouzarová

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Aneta Pouzarová

Krajinné inženýrství
Regionální environmentální správa

Název práce

Mechanismy záchytu chromu na podvojné vrstevnaté hydroxidy

Název anglicky

The mechanisms of chromium adsorption onto layered double hydroxides

Cíle práce

Hlavním cílem diplomové práce bude popsat a zhodnotit adsorpční schopnosti podvojných vrstevnatých hydroxidů vůči chromu. Rešeršní část práce bude věnována shrnutí dosavadních poznatků v této problematice včetně základních informací o chromu, možnostech jeho remediaci ze složek životního prostředí a mechanismu adsorpce. V experimentální části bude kladen důraz na provedení a zhodnocení kinetických a rovnovážných adsorpčních experimentů při různých hodnotách pH. Výsledky budou detailně zpracovány a následně diskutovány s odbornou literaturou. Hlavní přínos práce bude v objasnění adsorpčních vlastností podvojných vrstevnatých hydroxidů vůči chromu.

Metodika

První část diplomové práce bude zaměřena na komplexní literární rešerši týkající se chromu, adsorpce a využití podvojných vrstevnatých hydroxidů k záchytu kovů a metaloidů (včetně adsorpčních mechanismů). V experimentální části práce bude provedena série kinetických a rovnovážných adsorpčních experimentů při různých experimentálních podmínkách (hodnota pH, iontová síla, koncentrace) s využitím podvojných vrstevnatých hydroxidů. Získané výsledky budou detailně diskutovány s příslušnou odbornou literaturou. Práce se bude striktně řídit Metodickými pokyny pro zpracování diplomové práce na FŽP.

Doporučený rozsah práce

40

Klíčová slova

adsorpce, kinetika, izotermy, podvojně vrstevnaté hydroxidy, chrom

Doporučené zdroje informací

- Goh, K.H., Lim, T.T., Banas, A., Dong, Z., 2010. Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 179(1-3), 818-827.
- Goh, K.H., Lim, T.T., Dong, Z., 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Res.* 42, 1343-1368.
- Hudcová, B., Veselská, V., Filip, J., Číhalová, S., Komárek, M., 2017. Sorption mechanisms of arsenate on Mg-Fe layered double hydroxides: A combination of adsorption modeling and solid state analysis. *Chemosphere* 168, 539-548.
- Yan, L.-g., Yang, K., Shan, R.-r., Yu, H.-q., Du, B., 2015. Calcined ZnAl- and Fe₃O₄/ZnAl-layered double hydroxides for efficient removal of Cr(VI) from aqueous solution. *RSC Adv.* 5, 96495–96503.
- Yu, X.Y., Luo, T., Jia, Y., Xu, R.X., Gao, C., Zhang, Y.X., Liu, J.H., Huang, X.J., 2012. Three-dimensional hierarchical flower-like Mg-Al-layered double hydroxides: highly efficient adsorbents for As(V) and Cr(VI) removal. *Nanoscale.* 4(11), 3466-3474.
- Zhang, J., Li, Y., Zhou, J., Chen, D., Qian, G., 2012. Chromium (VI) and zinc (II) waste water co-treatment by forming layered double hydroxides: mechanism discussion via two different processes and application in real plating water. *J. Hazard. Mater.* 205-206, 111-117.

Předběžný termín obhajoby

2020/21 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Barbora Hudcová, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Elektronicky schváleno dne 30. 3. 2021

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 30. 3. 2021

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 30. 03. 2021

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: Mechanismy záchytu chromu na podvojně vrstevnaté hydroxidy vypracovala samostatně a citovala jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použila a které jsem rovněž uvedla na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů.

Jsem si vědoma, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

Jsem si vědoma, že odevzdáním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby. Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Praze dne 30.3.2021

.....

Aneta Pouzarová

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala především vedoucí své diplomové práce Ing. Barboře Hudcové, Ph.D. za pomoc, cenné rady a připomínky, trpělivost a ochotu, které mi pomohly při zpracování této práce.

Abstrakt

Hlavním cílem této diplomové práce je studium mechanismů zachytu chromu na podvojně vrstevnaté hydroxidy. První část práce je zaměřena na literární rešerši, která shrnuje informace týkající se chromu, adsorpce, podvojných vrstevnatých hydroxidů včetně adsorpčních mechanismů a experimentálních metod pro analýzu pevných vzorků. Experimentální část diplomové práce se zabývá provedením a zhodnocením kinetických a rovnovážných adsorpčních experimentů chromu na Mg-Fe podvojně vrstevnaté hydroxidy o různých molárních poměrech Mg/Fe (2:1 a 4:1) při různých hodnotách pH (5,5, 7,5 a 9,5). Výsledné hodnoty kinetických experimentů ukázaly, že nejefektivněji probíhá adsorpce při pH 5,5, tj. okolo 90 %, což bylo srovnatelné pro oba typy podvojných vrstevnatých hydroxidů. Naopak nejméně efektivní byla adsorpce při pH 9,5, a to 24,7 % pro Mg-Fe LDH 2:1 (a 30,9 % pro Mg-Fe LDH 4:1). Experimentálně získané hodnoty byly modelovány pomocí modelu pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu. Kinetickým experimentům více odpovídal model pseudo-druhého řádu. Výsledky ukázaly rychlejší průběh adsorpce v případě LDH 4:1 v porovnání s LDH 2:1. Rovnovážné adsorpční experimenty však ukázaly, že vyšší adsorbované množství bylo zjištěno u LDH 2:1 oproti LDH 4:1. Data z rovnovážných adsorpčních experimentů byla modelována pomocí Langmuirova a Freundlichova modelu. Experimentálními hodnotám lépe vyhovoval Freundlichův model. Výsledky adsorpčních experimentů při různých hodnotách pH ukázaly, že nejefektivnější adsorpce probíhá při nižších hodnotách pH. Měření uvolňovaného Mg z povrchu LDH ukázalo, že dochází k největšímu uvolňování v kyselém prostředí (pH 4,5-6,5). LDH jsou tedy při nižším pH nestabilní. Porovnáním difraktogramů pro podvojně vrstevnaté hydroxidy před a po adsorpčních experimentech bylo pozorováno snížení intenzity píků po adsorpci. Výsledky ukázaly významný vliv pH na celkové adsorbované množství chromu na Mg-Fe podvojně vrstevnaté hydroxidy.

Klíčová slova: adsorpce, kinetika, izotermy, podvojně vrstevnaté hydroxidy, chrom

Abstract

The main aim of this diploma thesis is to study the mechanisms of chromium capture on double layered hydroxides. The first part of the work is focused on the literature search, which summarizes information about chromium, adsorption, layered double hydroxides including adsorption mechanisms and experimental methods for solid sample analyses. The experimental part of the diploma thesis deals with the implementation and evaluation of kinetic and equilibrium adsorption experiments of chromium on Mg-Fe layered double hydroxides with different molar ratios of Mg/Fe (2:1 and 4:1) at different pH values (5.5, 7.5 and 9.5). The resulting values of the kinetic experiments showed that the most efficient adsorption is at pH 5.5, i.e., about 90 % that was comparable for both types of layered double hydroxides. In contrast, the least effective adsorption was at pH 9.5, i.e., 24.7 % for Mg-Fe LDH 2:1 and 30.9% for Mg-Fe LDH 4:1. The experimentally obtained values were modeled using a pseudo-first and pseudo-second order model. The pseudo-second order model better fitted the kinetic experiments. The results showed a faster course of adsorption in the case of LDH 4: 1 compared to LDH 2: 1. However, equilibrium adsorption experiments showed that a higher adsorbed amount was found for LDH 2:1 compared to LDH 4:1. Data from equilibrium adsorption experiments were modeled using the Langmuir and Freundlich models. Freundlich model corresponded better to the experimental values. The results of adsorption experiments at different pH values showed that the most efficient adsorption takes place at lower pH values. Measurement of the Mg released from the LDH surface showed that the greatest release occurs in an acidic environment (pH 4.5-6.5). Therefore, LDHs are unstable at lower pH. By comparing the diffractograms for layered double hydroxides before and after adsorption experiments, a decrease in the intensity of the peaks after adsorption was observed. The results showed a significant effect of pH on the total adsorbed amount of chromium on Mg-Fe double layered hydroxides.

Keywords: adsorption, kinetics, isotherms, layered double hydroxides, chromium

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Cíle diplomové práce	11
3. Metodika	12
4. Literární rešerše	13
4.1 Chrom.....	13
4.1.1 Vlastnosti	13
4.1.2 Výskyt.....	13
4.1.3 Využití.....	14
4.1.4 Toxicita	15
4.1.5 Životní prostředí.....	15
4.1.6 Vodní prostředí	16
4.1.7 Půda.....	19
4.1.7.1 Cyklus chromu	20
4.1.8 Odstranění chromu	21
4.2 Adsorpce.....	24
4.2.1 Mechanismy adsorpce.....	25
4.2.2 Adsorpční hrany	27
4.2.3 Modely povrchové komplexace	28
4.3 Podvojně vrstevnaté hydroxidy	30
1.1 Podvojně vrstevnaté hydroxidy	30
4.4 Experimentální metody	35
4.4.1 Využití rentgenového záření (XRD)	35
4.4.2 Využití infračerveného záření (IR)	36
4.4.3 Mikroskopické techniky	37

5.	Experimentální část.....	39
5.1	Metodika.....	39
5.1.1	Použité chemikálie	39
5.1.2	Syntéza podvojných vrstevnatých hydroxidů	39
5.1.3	Kinetické adsorpční experimenty.....	40
5.1.4	Rovnovážné experimenty (izotermy).....	41
5.1.5	Adsorpční experimenty při různých hodnotách pH (adsorpční hrany) 42	
5.1.6	Analýza pevné fáze (XRD)	42
5.2	Výsledky.....	42
5.2.1	Kinetické adsorpční experimenty.....	42
5.2.2	Rovnovážní experimenty (izotermy).....	46
5.2.3	Adsorpční experimenty při různých hodnotách pH (adsorpční hrany) 48	
5.2.4	Analýza pevné fáze (XRD)	50
5.3	Diskuze	53
6.	Závěr a přínos práce.....	60
7.	Přehled literatury a použitých zdrojů.....	61
8.	Seznam obrázků.....	68

1. Úvod

Neustálý nárůst lidské populace má za následek vyšší antropogenní aktivity. Tyto aktivity vedou ke stále se zvyšující poptávce po palivech, znečištění životního prostředí v důsledku vypouštění škodlivých odpadních látek a také ke vzniku emisí škodlivých skleníkových plynů způsobujících globální oteplování. Aktuálním problémem je i znečišťování vod a hledání způsobů, jak polutanty následně odstranit. Textilní průmysl, medicína a koželužství každý den uvolňují škodlivé znečišťující látky do vodního prostředí. Látky způsobují dlouhodobé zdravotní problémy a nežádoucí účinky na ekosystém. Jedním z největších kontaminantů jsou barvy a pigmenty, které se dostávají do vodního prostředí bez řádného ošetření. Většina znečišťujících látek má složitou strukturu, jsou chemicky stabilní a biologicky nerozložitelné (hlavně látky anorganického původu – kovy, metaloidy), takže je jejich odstraňování ze životního prostředí velmi obtížné a je stále předmětem celé řady studií. Nicméně hlavním záměrem je najít možnosti, které jsou nejen efektivní, ale i ekonomicky výhodné. Jednou z možností je aplikace různých pevných materiálů, případně nanomateriálů, jako adsorbentů, díky nimž dochází k zachytu škodlivých prvků na jejich povrch a jsou tím pádem imobilizovány. Tyto materiály je možné použít při čištění odpadních vod, ale i půd. Pro aplikace v životním prostředí lze použít různé (nano)materiály, jako jsou oxid titaničitý a železo, bimetalové nanočástice, nano trubice, magnetické nanočástice, nano membrány a nano jíly. Jedním takovým materiálem jsou podvojně vrstevnaté hydroxidy, které jsou známé jako aniontové jíly nebo materiály podobné hydrotalcitu. Podvojně vrstevnaté hydroxidy získaly obrovské uznání díky své ekonomické výhodnosti, snadné syntéze, nízké toxicitě a pro svou vysokou stabilitu. Je možné je využít v celé škále environmentálních aplikací, a to i k zachytu kovů i metaloidů. Existuje celá řada studií, které se zabývaly jejich efektivitou vůči různým kontaminantům, avšak některé oblasti jsou stále málo probádané. Z tohoto důvodu byla v této diplomové práci věnována pozornost detailnímu studiu zachytu chromu na tyto materiály včetně vlivu odlišných podmínek, jako je hodnota pH a iontová síla, což hraje významnou roli při reálné aplikaci materiálů v remediačních technologiích.

2. Cíle diplomové práce

Hlavním cílem diplomové práce bude popsat a zhodnotit adsorpční schopnost podvojných vrstevnatých hydroxidů vůči chromu. Rešeršní část práce bude věnována shrnutí dosavadních poznatků v této problematice včetně základních informací o chromu, možnostech jeho remediace ze složek životního prostředí a mechanismu adsorpce. V experimentální části bude kladen důraz na provedení a zhodnocení kinetických a rovnovážných adsorpčních experimentů při různých hodnotách pH. Výsledky budou detailně zpracovány a následně diskutovány s odbornou literaturou. Hlavní přínos práce bude v objasnění adsorpčních vlastností podvojných vrstevnatých hydroxidů vůči chromu.

3. Metodika

První část diplomové práce bude zaměřena na komplexní literární řešení týkající se chromu, adsorpce a využití podvojných vrstevnatých hydroxidů k zachytu kovů a metaloidů (včetně adsorpčních mechanismů). V experimentální části práce bude provedena série kinetických a rovnovážných adsorpčních experimentů při různých experimentálních podmínkách (hodnota pH, iontová síla, koncentrace) s využitím podvojných vrstevnatých hydroxidů. Získané výsledky budou detailně diskutovány s příslušnou odbornou literaturou. Práce se bude striktně řídit Metodickými pokyny pro zpracování diplomové práce na FŽP.

4. Literární řešerše

4.1 Chrom

4.1.1 Vlastnosti

Chrom (Cr) je prvek, který se přirozeně vyskytuje v životním prostředí. Jedná se o světlý, lesklý, tvrdý, ale i křehký kov. Řadí se mezi nejtvrďší elementární kovy, které mají specifické vlastnosti. Těmi jsou například vysoká chemická odolnost a nízká reaktivita. Pro chrom jsou obvyklé oxidační stavy 0 (kovový chrom), II, III a VI. Dále může vytvářet všechny oxidační stavy od -II do VI, které však nejsou tolik běžné. Na vzduchu je pro čistý chrom charakteristická nestálost, která zapříčiňuje vytvoření tenké vrstvy oxidu. Tato vrstva ochraňuje kov, protože je pro kyslík nepropustná. Sloučeniny chromu se nevyznačují charakteristickými zápachy nebo chutí (Petrlík et al, 2014). Chrom se řadí mezi esenciální mikroprvky. V organismu se podílí na regulaci glukózy v krvi nebo na syntéze nukleových kyselin. Pokud se vyskytuje ve vysokých koncentracích, je pro organismy toxický (Pitter, 2009).

4.1.2 Výskyt

Poprvé byl chrom objeven ve formě krokoitu a neznámého oxidu Francouzem L. N. Vaugelinem v roce 1797. V roce 1798 byl tento kov z neznámého oxidu izoloval redukcí dřevěného uhlí. Tento nový prvek byl nazván chrom (v řečtině chroma = barva). V zemské kůře se chrom vyskytuje v množství 122 ppm. Jeho významnou rudou je chromit FeCr_3O_4 . Mezi největší naleziště chromitu jsou bývalé SSSR, Jižní Afrika a Filipíny. V Jižní Africe se nachází 96 % chromitu z jeho celosvětového výskytu na Zemi. Mezi další zdroje chromu patří krokoit PbCrO_4 a chromový okr Cr_2O_3 . Oba tyto minerály mají nižší obsah chromu než chromit. Chrom se nachází v malém množství v drahokamech rubínu a smaragdu, u kterých způsobuje jejich typické zbarvení (Greenwood et Earnshaw, 1993). Jak již bylo zmíněno, tento kov se vyskytuje v několika chemických formách s oxidačními čísly 0 (volný chrom) až VI (chromany, dichromany) (Gómez et al, 2006). V prostředí můžeme najít různé sloučeniny chromu, kde se chrom vykytuje v různých oxidačních stavech, které mají různou stabilitu. Jsou to stavy: 0 [$\text{Cr}(\text{CO})_6$]; I (nestabilní); II (nestabilní) [$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, CrO , CrSO_4]; III (stabilní) [CrCl_3 , Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$]; IV (nestabilní)

[CrO₂]; V (nestabilní) [CrF₅] a VI (stabilní) [K₂Cr₂O₇, K₂Cr₂O₄, CrO₃] (Dhal et al, 2013).

Dle směrnice rady Evropského společenství 98/83/ES o jakosti vody určené k lidské spotřebě ze dne 3.11.1998 je stanoven limit výskytu chromu na 50 µg/l. Podle přepracovaného znění směrnice Evropského parlamentu a rady EU 2020/2184 ze dne 16.12.2020 se stanovuje limit pro chrom v pitné vodě již na 25 µg/l. Vzhledem k tomu, že stále probíhá přezkum WHO týkající se přípustných hodnot chromu, uplatňuje se přechodné patnácti leté období, než začne platit nižší hodnota (Směrnice Evropského parlamentu a Rady o jakosti vody určené k lidské spotřebě, 2020). Americká agentura pro ochranu životního prostředí (US EPA) stanovila standardní hodnotu pro pitnou vodu, která byla přijata většinou států USA, na 100 µg/l. Kritéria pro kvalitu vody pro ochranu vodních organismů stanovené americkou EPA, které se aplikují samostatně na Cr(III) a Cr(VI), mají dvě úrovně – chronickou a akutní. Limit pro Cr(III) pro akutní expozici je 1700 µg/l a pro chronickou 210 µg/l. Pro Cr(VI) jsou hodnoty přísnější. Pro akutní expozici to je 16 µg/l a pro chronickou 11 µg/l (Moraetis et al, 2012).

Vyhláška č. 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy uvádí preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou (mg·kg⁻¹ sušiny), kdy pro chrom v běžné půdě je to 90 mg·kg⁻¹ sušiny a v lehkých půdách 55 mg·kg⁻¹ sušiny.

4.1.3 Využití

Využívání chromu má historický původ, kdy tento prvek patřil mezi jeden z nejvyužívanějších kovů k průmyslové činnosti. Řada jeho aplikací přetrvala až do současnosti. Rozsáhlé používání chromu v průmyslových činnostech však vedlo na mnoha místech Evropy a Severní Ameriky významné kontaminaci půdy a podzemní vody (Moraetis et al, 2012). V současnosti se chrom používá především v ocelářském průmyslu, na výrobu slitin a slouží také ke galvanickému pokovování. Jako oxidační činidlo se v pokovovacích lázních používá oxid chromový, který také může sloužit jako výchozí látka pro přípravu některých organokovových sloučenin a esterů kyseliny chromové. Chromité soli a chromany se využívají k vybarvování tkanin, vyčiňování kůží v kožedělném průmyslu a k leptání a moření kovů. Sloučeniny chromu se vyskytují v prostředcích sloužících ke konzervaci dřeva a používají se také jako

inhibitory koroze v chladících vodách elektráren. Dále se sloučeniny chromu využívají jako anorganické pigmenty. Z chromanů se vyrábí organická barviva (Kobetičová et al, 2015).

4.1.4 Toxicita

Mezi sloučeninami chromu se nachází karcinogenní i vysoce toxické sloučeniny. V prostředí se sloučeniny chromu nejčastěji usazují v zeminách nebo sedimentech, odkud se mohou následně, díky změně vnějších podmínek, uvolňovat do okolí, a to až v řádu let, což vytváří možnou hrozbu škod a zdravotních rizik (IRZ ŽP, © 2015). Po mnoho let se chrom vyskytuje na seznámech prioritně nebezpečných látek. Je zařazen mezi 20 nejpoužívanějších kontaminantů životního prostředí. Pro rostliny, živočichy a bakterie je nejtoxičtější šestimocný chrom. Výjimku tvoří ryby, pro které je Cr(VI) pouze mírně toxický, ale naopak Cr(III) je pro ně silně jedovatý. Šestimocný chrom se kromě svých karcinogenních a genotoxických účinků také se podílí na změně chuti i barvy vody. Pro tento oxidační stupeň je stanovena prahová koncentrace pro chuť $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ($19,233 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) a pro barvu $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ($57,69 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Z tohoto důvodu je potřeba v prostředí odlišovat celkovou koncentraci chromu od koncentrace chromu šestimocného (Pitter, 2009).

Americká agentura pro ochranu životního prostředí (EPA) klasifikovala šestimocnou formu chromu jako lidský karcinogen skupiny „A“ a jedná se o jednu z hlavních znečišťujících látek. Chrom může při kontaktu s kůží vyvolat alergickou reakci (Dhal et al, 2013). Všechny sloučeniny šestimocného chromu jsou velmi toxické. Mají výrazně dráždivé až žíravé účinky na pokožku. V místě kontaminace nebo při opakovaném výskytu alergenu způsobují vředy (tzv. chromové vředy). Po požití látky dochází k poškození funkce ledvin. Inhalace Cr(VI) je nebezpečná převážně pro pracovníky metalurgie, kterým hrozí poškození dýchacích cest, bronchiální astma nebo rakovina (Táborská et Sláma, 2006).

4.1.5 Životní prostředí

Chrom se v nízkých koncentracích nachází ve všech typech půd, sopečném prachu i v plynech. Jak již bylo zmíněno, v přírodě se chrom nejčastěji vyskytuje jako Cr(III). Trojmocný chrom reaguje silnou vazbou na záporně nabitě půdní částice. Z tohoto

důvodu proniká jen malý zlomek chromu z půd do podzemní vody. Ve vodním prostředí se většina trojmocného chromu váže na částice nečistot, se kterými poklesne na dno. Částice, které se nesorbují, vytvoří nerozpustné koloidní hydroxidy. Šestimocný chrom se na rozdíl od trojmocného chromu neváže na půdní částice, protože se v prostředí nachází v podobě záporně nabitých komplexů, a je proto v prostředí mobilnější. V případě výskytu organické hmoty se šestimocný chrom redukuje na trojmocný. Vysoké koncentrace Cr(VI) se vyskytují nejčastěji v blízkosti zdrojů znečištění. Pokud se Cr(VI) nevyskytuje spolu s organickými látkami, je za aerobních podmínek dlouho stabilní. Naopak v anaerobních podmínkách dochází k jeho rychlé redukci. Obecně však v potravním řetězci nedochází k hromadění chromu. Antropogenními původci chromu ve vodním prostředí jsou odpadní vody z barevné metalurgie, povrchové úpravy kovů nebo kožedělného a textilního průmyslu.

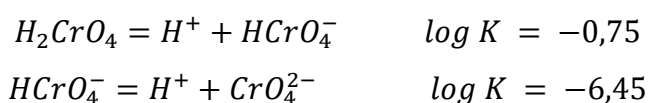
V ovzduší se chrom váže na prachové částice. Do prostředí se uvolňuje při spalování fosilních paliv v podobě Cr(III). Dalším zdrojem emisí může být cementárna, spalovna komunálních odpadů, výfukové plyny z automobilů s katalyzátorem a plyny ze speciálních chladicích věží, které využívají chrom jako inhibitor koroze. V průměru zůstává v atmosféře až po dobu 10 dnů. Následně se dostává do půdního či vodního prostředí, a to v mokré nebo suché podobě. Do půdy a vod může chrom uniknout také ze špatně zabezpečené skládky, nebo při nakládání s odpady, které obsahují chrom (komunální odpad, odpadní kal). V životním prostředí se chrom může akumulovat v zemině nebo sedimentech. Usazování je z dlouhodobého hlediska nežádoucí, protože může dojít později k jeho uvolnění do prostředí. To by mělo za následek vytváření zdravotních rizik nebo by to mohlo způsobit další vážné environmentální škody (IRZ, © 2006).

4.1.6 Vodní prostředí

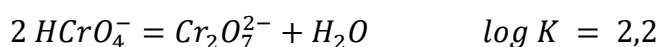
Ve vodním prostředí se chrom vyskytuje v různých podobách. V mořské vodě se nachází asi 25–45 % anorganicky navázaného Cr(VI), 10–20 % anorganicky vázaného Cr(III) a 45–65 % organicky vázaného Cr(III) (nejvíce na huminových látkách). V rozpuštěné formě se Cr(III) nachází ve vodách jako jednoduchý iont Cr(III) nebo ve formě hydroxokomplexů $[\text{CrOH}]^{2+}$ až $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$. Jednoduchý iont se vyskytuje jen v silně kyselém prostředí při pH nižším než 3,5. Při hodnotách pH 6 – 8 se vyskytují oba kationtové hydrokomplexy a elektroneutrální trihydroxochromitan

$[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})]^0$. Za specifických podmínek se ve vodách vyskytují i polynukleární hydrokomplexy, jako jsou $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[(\text{OH})_2\text{CrOCr}(\text{OH})_2]^0$, $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ a $[\text{Cr}_4(\text{OH})_6]^{6+}$. Pokud se v prostředí nevyskytuje komplexující látka, nachází se Cr(III) v podobě hydroxochromitanu $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$ a trihydroxochromitanu $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{aq})]^0$. Trojmocný chrom má velkou komplexační schopnost. Mezi nejvýznamnější ligandy Cr(III) patří sírany, fluoridy, NH_3 , aminokyseliny a huminové látky. Rozpouštění sloučenin Cr(III) je limitováno rozpustností hydratovaného oxidu. Šestimocný chrom se nejčastěji vyskytuje ve formách oxyaniontů, např. CrO_4^{2-} , HCrO_4^- a některé průmyslové odpady obsahují $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Pitter, 2009).

Převážná část sloučenin Cr(VI) se ve vodním prostředí dobře rozpouští. Výjimku tvoří chroman olovnatý, stříbrný a barnatý. Z vodního prostředí lze Cr(VI) odstranit chemickou reakcí. Nejprve musí být redukován do formy Cr(III). K tomuto odstranění se používají převážně železnaté soli nebo siřičitan sodný. K redukci Cr(VI) lze použít ionty HCrO_4^- a CrO_4^{2-} . Rovnováha redukce je vyjádřena následujícími dvěma rovnicemi, kde K představuje disociační konstantu:



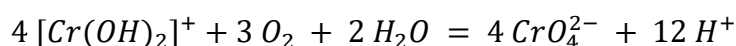
Kyselina chromová se řadí mezi silné kyseliny. Hydrogenchromanový aniont HCrO_4^- se nachází v roztocích, kde je hodnota pH do 6. Pokud je hodnota pH vyšší než 7, převažuje chromanový aniont CrO_4^{2-} . Pokud je vyšší koncentrace chromu, může chroman kondenzovat za vzniku dichromanu:



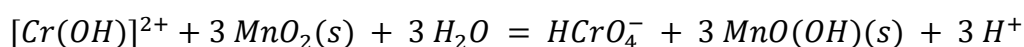
Dle škály hodnot oxidačně-redukčního potenciálu ve vodách dochází buď k oxidaci Cr(III), nebo k redukci Cr(VI). Oxidačně redukční potenciál ve vodě se pohybuje v rozmezí hodnot od -0,5 V do +0,5 V. Chromany se stabilně vyskytují převážně v alkalickém prostředí. V kyselém prostředí existují pouze při vysokých hodnotách oxidačně-redukčního potenciálu. Redukce probíhá za přítomnosti Fe(II), huminových látek, organických látek, které obsahují thioskupinu SH, anebo pokud se v prostředí vyskytují anorganické sulfidické síry. Redukce probíhá rychleji v alkalickém než v kyselém prostředí (Pitter, 2009).

Oxidace Cr(III) kyslíkem rozpuštěným ve vodě probíhá velice pomalu. Pokud se zde vyskytují oxidy manganu ve vyšších oxidačních stupních (MnO_2), probíhá tato oxidace rychleji. Můžeme ji rozdělit na tři klíčové fáze – adsorpce Cr(III) na MnO_2 , oxidace Cr(III) v povrchové vrstvě MnO_2 a desorpce reakčních produktů Cr(VI) a Mn(II) zpět do kapalné fáze. Tento děj probíhá i pokud se v prostředí nevyskytuje rozpuštěný kyslík, přičemž rychlost je snížena komplexací Cr(III) huminovými látkami. V kyselém prostředí je Cr(III) oxidován i železitými solemi. Zpomalování rychlosti oxidace je způsobeno komplexací chromu (Pitter, 2009).

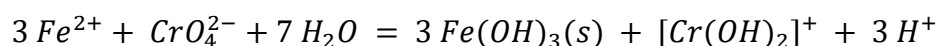
Oxidace při pH 6,5 až 8,5 rozpuštěným kyslíkem probíhá podle následující rovnice:



Samotným kyslíkem probíhá oxidace pomalu, a to až v řádu desítek dnů, a je ovlivněna teplotou prostředí. Urychlení, pouze na několik hodin, způsobuje přítomnost $MnO_2(s)$. Tuto reakci, která je závislá na hodnotě pH a je při ní uplatněn sorpční proces, lze znázornit rovnicí:



Redukce Cr(VI) pomocí Fe(II) lze znázornit rovnicí, která je z hlediska náročnosti srovnatelná s urychlenou oxidací:



Redukce probíhá v rozmezí pH od 5 do 10 a je závislá na výskytu aniontů, jako jsou chloridy, dusičnany a fosforečnany. Není limitována nízkou koncentrací rozpuštěného kyslíku. Při redukci vzniká sraženina $Cr_{0,25}Fe_{0,75}(OH)_3$, která se hůře rozpouští než $Cr(OH)_3(s)$. Podobnou rychlost má i redukce sulfidy. Redukce Cr(VI) v anaerobním prostředí může probíhat i díky některým bakteriím pomocí biochemické cesty.

Procesy oxidace a redukce chromu ve vodách ovlivňují a podílejí se na vertikální stratifikaci chromu v jezerech a vodních nádržích. Pokud se v podzimní a jarní cirkulaci voda v nádrži promíchá a zároveň se zde vyskytuje vzdušný kyslík, dochází k převažujícímu výskytu formy Cr(VI). Při letní stagnaci, převážně ve vodách v úrovni nad dnovým sedimentem, se může vyskytovat dominantně Cr(III), což je zapříčiněno

redukčním prostředím hypolimnia. Koncentrace Cr(III) je ale velice nízká, protože dochází k srážení $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ a adsorpci na hydratované oxidy železa a manganu (Pitter, 2009). Hypolimnium je charakteristické prostředí na dně vodních nádrží. Je typické chladnou vodou s anoxickými podmínkami. V letním období se jedná o vysoce stabilní a konzistentní prostředí, protože není ovlivňováno srážkami a odtokem. Koncentrace vzdušného kyslíku v hypolimniu je nižší než 0,1 m/l (Su et al, 2019).

4.1.7 Půda

Množství chromu v zemské kůře je přibližně 100 mg/kg. Jeho zastoupení v horninách je však velice proměnlivé. Nejvíce se ho nachází v ultrabazických horninách, jako jsou peridotity, ve kterých je obsah až 2000 mg/kg. Nižší obsah, přibližně 200 mg/kg, se nachází v bazických horninách. Nejméně chromu se nachází v kyselých vyvěřelých horninách. Nachází se také v metamorfovaných horninách, nejvíce v serpentinitech. Vysoké množství obsahují také laterity, bauxity a uhlí. V půdách se vyskytuje ve třech podobách, a to buď jako trojmocný kationt Cr(III), nebo ve formě oxyaniontů $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a CrO_4^{2-} obsahující šestimocný chrom. Výskyt jednotlivých forem šestimocného chromu závisí na pH prostředí, kdy při pH vyšším než 6 převažují ionty CrO_4^{2-} . Naopak při pH nižším než 6 převažují dichromany, které způsobují větší zdravotní riziko než chromanové ionty (Raclavská et al, 2008).

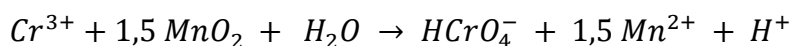
V případě výskytu šestimocného chromu v půdě (tj. ve formě oxyaniontu) dochází k jeho navázání na povrch půdních částic s pozitivním nábojem. Počet půdních částic s pozitivním nábojem klesá s rostoucím pH půd. Mobilita chromu v půdě je závislá nejen na pH, ale i na rozložitelnosti půdní organické hmoty, na oxidačně-redukčním potenciálu půdy a na obsahu jílových minerálů. Trojmocný chrom se naopak nachází v půdě v oxidech železa a hliníku, kdy se může v jejich struktuře vyskytovat díky podobnému iontovému poloměru, takže tyto kovy často zastupuje. Oxidy železa a hliníku také mohou v kyselém a neutrálním prostředí ovlivňovat mobilitu šestimocného chromu, kdy dochází k jeho adsorpci na jejich povrchu. Trojmocný chrom se v zeminách dále vyskytuje ve formě stabilních hydroxidů, které jsou limitovány pH prostředí (pH 4,5 až 5,5). Z Cr(III) však mohou vznikat také komplexy s rozpustnými organickými ligandy, které naopak navyšují mobilitu chromu v půdním prostředí. V kyselém prostředí chromité ionty vytvářejí rozpustné komplexy, kdežto v alkalickém prostředí vytvářejí omezeně rozpustné hydroxidy a hydratované soli. Při

stejném redoxním potenciálu podporuje alkalická reakce oxidaci na Cr(VI) a kyselá reakce redukcí na Cr(III) (Raclavská et al, 2008).

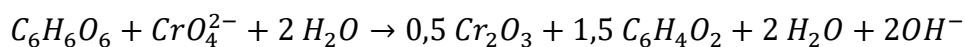
Potenciální skóre oxidace chromu (PCOS) v půdním prostředí vyvinuté a popsané James et al (2008) za účelem navržení procesu sanace chromu redukčními strategiemi je založeno na čtyřech interagujících parametrech, kterými jsou: (1) rozpustnost a forma Cr(III), (2) reaktivní půdní mangan, (3) půdní potenciál pro redukcí Cr(VI) a (4) pH půdy jako modifikátor prvních třech parametrů. Tyto parametry lze kvantifikovat a číselně řadit. Součet těchto čísel udává hodnotu parametru PCOS. Rozmezí hodnot PCOS je od 10 do 40, kdy vysoké skóre naznačuje zvýšenou pravděpodobnost oxidace Cr(III) a následné setrvání ve formě Cr(VI). Při vývoji vhodných sanačních procesů půd kontaminovaných chromem by se proto měla brát v úvahu možnost, že některé formy Cr(III) mohou být za daných podmínek oxidovány na Cr(VI). Kromě této skutečnosti je potřeba brát v potaz, že při použití peroxidu vodíku k in situ sanaci půd, které jsou kontaminovány odpady obsahující chrom, může dojít k mobilizaci Cr(VI). Ke kontaminaci s následným rizikem mobilizace může dojít i při zpracování chromanové rudy. Mobilizace by byla nebezpečným důsledkem tohoto procesu, jelikož ionty Cr(III) a Cr(VI) mohou být z půd následně absorbovány rostlinami (Dhal et al, 2013).

4.1.7.1 Cyklus chromu

Z cyklu chromu je zřejmé, že Cr(VI) je nejvíce oxidovaná, mobilní, reaktivní a toxická forma prvku. Pokud by měl být prvek v termodynamické rovnováze s atmosférou, odpovídal by tomu právě Cr(VI). Malé koncentrace chromu v prostředí jsou převážně dány oxidací přírodního Cr(III), naopak velké koncentrace chromu v prostředí jsou především důsledkem znečištění prostředí Cr(VI). Půdy a sedimenty jsou v rovnováze se vzdušným kyslíkem a nachází se v nich oxidovaný mangan i redukovaný uhlík. Oxidace Cr(III) na Cr(VI) probíhá pomocí manganu a redukce Cr(VI) na Cr(III) pomocí uhlíku. Oba tyto procesy probíhají v půdě spontánně (z termodynamického hlediska). Zajímavým aspektem je, že v půdě může probíhat redukce i oxidace chromu zároveň. Oxidace Cr(III) na Cr(VI) pomocí oxidu manganu za neutrálního pH probíhá podle rovnice:



Zatímco redukce probíhá pomocí organických sloučenin, například hydrochinonem (s tvorbou chininu):



Jak již bylo dříve uvedeno, výskyt chromu v trojmocné formě významně omezuje biologickou dostupnost a mobilitu chromu ve vodách a půdách. Koncentrace rozpustného Cr(III) (a jeho rovnováha s nerozpustnými sloučeninami) ve vodním prostředí je závislá na hodnotě pH. Při $pH \leq 6$ je koncentrace rozpuštěného Cr(III) 10^{-9} M a při $pH \geq 8$ je jeho koncentrace 10^{-15} M. Šestimocný chrom je v půdě mnohem rozpustnější a biologicky dostupnější než Cr(III). Redukce Cr(VI) na Cr(III) je v porovnání s oxidací Cr(III) na Cr(VI) pomocí oxidačních činidel v půdách snazší (Dhal et al, 2013). Bartlett et James (1979) prováděli experimentální studii oxidace Cr(III) na Cr(VI) v půdách, které obsahovaly oxidy manganu. Došli k závěru, že půdy, které obsahují oxidy manganu, snáze oxidují Cr(III) na Cr(VI) než půdy, které je neobsahují. Množství oxidovaného Cr(III) je tedy úměrné přítomnosti oxidů manganu. Oxidace Cr(III) je dále přímo úměrná koncentraci a formě výskytu chromu v půdě. Vliv pH na oxidační a redukční reakce chromu v půdě je složitý proces, ale obecně vysoké hodnoty pH zvyšují oxidační sílu, zatímco nízké hodnoty pH zvyšují podíl redukční reakce. V laboratorních podmínkách bylo zjištěno, že v půdě, která má téměř neutrální pH, vysoký obsah oxidů manganu a optimální provzdušňovací podmínky, se čerstvě vysrážené formy Cr(III) v podobě $CrCl_3$ a $Cr(OH)_3$ přidané do půdy mohou oxidovat až do 15 % (Dhal et al, 2013).

4.1.8 Odstranění chromu

Existuje několik technologií, kterými lze odstranit chrom z kontaminovaných půd. Použitelnost technologie závisí na cílech čištění, formě přítomného chromu a celkovému objemu a fyzikálně chemických vlastnostech půd obsahujících chrom. Buď se kompletně odstraní kontaminovaná půda, nebo dojde k imobilizaci chromu, aby se dále nevylyhoval do prostředí, což může být provedeno například adsorpcí na pevnou fázi nebo redukcí Cr(VI) na Cr(III). Mezi základní technologie, které jsou aplikovatelné pro účely remediace půd, patří: těžba a ukládání mimo lokalitu, promývání a proplachování půdy různými chemickými látkami, elektrokinetika,

imobilizace/stabilizace, vitrifikace a chemická a biologická redukce. Odtěžení kontaminovaných půd a jejich přemístění však neřeší problém s kontaminací, protože chrom z těchto půd bez dalšího zpracování nezmizí. Při těžbě může navíc dojít ke kontaminaci podzemních vod z výluhu nebo uvolnění chromu do ovzduší. Praní půdy rovněž neřeší přímo odstranění chromu, ale pouze dochází k jeho přemístění z jedné fáze do druhé. Promývací roztok se musí dále zpracovat například chemickou redukcí, srážením hydroxidem nebo biologicky podporovanou redukcí. Z půdy lze odstranit chrom také použitím elektrokinetiky a odběrem podzemní vody na anodě. Účinky elektrolýzy lze nejlépe využít k odstranění kontaminantů v případě, že má kontaminant nízkou valenci, vysokou difuzivitu a relativně vysokou koncentraci ve srovnání s jinými ionty v prostředí. Aby byla elektrokinetika účinnou metodou pro odstranění daného kontaminantu, měla by být půda nasycena. Metoda stabilizace může být provedena přidáním vhodné látky do půdy, kterou může být např. vápno, popílek nebo cement, kdy však nedojde k odstranění chromu z prostředí, ale pouze ke snížení jeho mobility. Z tohoto důvodu je vhodné používat takové materiály, které efektivně a dlouhodobě daný kontaminant imobilizují. Metoda vitrifikace znamená vytvoření skelné fáze tepelným zpracováním kontaminované půdy a lze díky ní snížit toxicitu, mobilitu a objem odpadu. Pro imobilizaci rizikových kovů se však využívá zřídka, a to kvůli vysokým energetickým požadavkům a nákladům ve srovnání s jinými technologiemi. Chemická redukce Cr(VI) na Cr(III), například pomocí dvojmocného železa, je často používaný proces k úpravě odpadních vod v průmyslu (Higgins et al, 2008).

K odstranění šestimocného chromu z vodního prostředí lze využít různá redukční činidla. Tato redukční činidla nejprve redukují Cr(VI) na Cr(III), poté teprve dojde k odstranění Cr(III) z vodního prostředí. Nejběžnějšími průmyslovými redukčními činidly jsou plynný oxid siřičitý nebo hydrogensiřičitan sodný. Oba tyto reaktanty jsou tvořeny kyselinou sírovou. Po redukcí se odpadní voda zpracuje pomocí hydroxidu sodného nebo suspenzí hydroxidu vápenatého. Dojde k neutralizaci kyselosti a vysrážení chromu. Jedním z problémů této techniky je vysoká produkce odpadního kalu, který zvyšuje celkové náklady potřebné na jeho přepravu a následnou likvidaci. Metoda, která produkuje méně odpadního kalu, se nazývá elektrokoagulace. K odstraňování Cr(VI) se používají dva různé mechanismy, a to aplikace vysokých a nízkých proudů. Při vysokých proudech se Cr(VI) redukuje přímo na katodě a poté se

vysráží jako $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Při nízkých proudech se $\text{Cr}(\text{VI})$ redukuje pomocí $\text{Fe}(\text{II})$ z elektrod podle Faradayova zákona, kdy je rozpuštěné množství o dva řády vyšší než při vysokých proudech. Alternativními materiály pro elektrochemické techniky mohou být grafit, uhlík nebo uhlíková plst'. Mezi přednosti uhlíku patří vysoký poměr povrchu k objemu, minimální sekundární reaktivita, nízké náklady a snadná manipulace (Barrera-Díaz et al, 2012).

Jak již bylo zmíněno, mezi hlavní nevýhody standardních metod využívající chemické procesy patří například možná produkce sekundárních kontaminujících látek. Dále mezi nevýhody patří nezbytnost hloubení půd a následného čerpání kontaminovaného materiálu. Při čerpání kontaminovaného materiálu dochází ke srážení nebo sedimentaci redukováného $\text{Cr}(\text{III})$, který je netoxický, ale zároveň nerozpustný. Vhodnou alternativou ke standardním chemickým postupům je metoda adsorpce (více v kapitole 4.2) s využitím různých efektivních materiálů (např. LDH; více v kapitole 4.3) a dále také metoda bioremediace. Často je také v praxi vhodné jednotlivé přístupy kombinovat. Hlavní výhodou bioremediace je, že může být prováděna in situ bez hloubení kontaminovaných půd, může být aplikována na místa s vysokou hladinou podzemní vody a může nabídnout kontinuitu procesu redukce $\text{Cr}(\text{VI})$ v daném období. Zároveň tento proces nenarušuje prostředí, které má být dekontaminováno, což řeší problém s narušujícími zásahy do krajiny při aplikaci standardních chemických metod. Schopnost bioremediace mají přirozeně se vyskytující mikroby, kdy některé bakterie mají potenciál k redukcí $\text{Cr}(\text{VI})$ na $\text{Cr}(\text{III})$ ve znečištěných půdách. Tento proces je nicméně velmi pomalý. Ke zrychlení bioredukce se do půdy přidávají vybrané kmeny bakterií, aby došlo k jejich stimulaci a zrychlení celkové doby sanace. Stimulaci metabolismu lze provést přidáním uhlíku v podobě organické kyseliny, hnoje nebo melasy. Limitem pro účinnost bioremediace v kontaminované půdě je nedostatek živin, které umožňují rychlý růst vybraných nebo původních bakterií, a proto není dostatečně využít jejich bioremediační potenciál. Schopnost redukce $\text{Cr}(\text{VI})$ byla pozorována u rodů bakterií *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Achromobacter*, *Microbacterium* *Arthrobacter* a *Corynebacterium*. Bioremediaci lze provádět in situ nebo ex situ pomocí bioreaktoru. Lze ji využít jak pro zpracování půdy, tak i vzniklých odpadních vod. Použití bioreaktorových systémů pro bioremediaci je efektivní při dekontaminaci lokálního znečištění. Vysoké koncentrace chromu je možné například efektivně imobilizovat pomocí membránového bioreaktoru bakterií *Pseudomonas*, kde

jsou tyto bakterie umístěny v agarových filmech na povrchu syntetických membrán (Dhal et al, 2013).

4.2 Adsorpce

Adsorpce je důležitým procesem, který může být uplatňován při dekontaminaci znečištěného prostředí, a to jak plynného, tak kapalného. Z prostředí lze adsorbovat látky nejen organické, ale i anorganické. Definice adsorpce říká, že se jedná o jev, při kterém dochází k akumulaci látky na povrch látky jiné. Jinými slovy se jedná o zachycení látek na povrchu tuhých fází (adsorbentů). Základní dělení adsorpce je na adsorpci fyzikální (slabší vazby; vazby na základě elektrické přitažlivosti) a chemickou (pevnější vazby; vytváření chemických komplexů na površích adsorbentů). Adsorpční kapacita fyzikální adsorpce je vysoká, protože se může na povrchu tuhé fáze vytvářet i vícevrstevný adsorbát (tj. látka, která se adsorbuje na povrch adsorbentu). Při fyzikální adsorpci nedochází k závažným změnám v chemické podstatě adsorbovaných látek, proto může být tato adsorpce vratná. Naopak větší síly působí při chemické adsorpci neboli chemisorpci, při které dochází až ke vzniku chemické vazby mezi molekulami adsorbované látky a povrchem adsorbentu. Obecně jsou sice oba typy adsorpce vyvolávány elektrostatickou interakcí, avšak chemická adsorpce má větší energii. Často má však menší adsorpční kapacitu, protože se na povrch tuhé fáze může adsorbovat pouze jedna vrstva adsorbátu a zároveň tato adsorpce probíhá jen na konkrétním (specifickém) místě na povrchu. Chemická adsorpce je obecně nevratný děj, protože pokud dochází k desorpci (uvolnění z povrchu) je již chemicky změněn jak povrch, tak i uvolněný iont. Podtypem fyzikální adsorpce je iontová výměna, která je též nazývána jako elektrostatická adsorpce. Elektrostatickou adsorpci vytváří přitažlivé Coulombické síly iontů nebo nabitých funkčních skupin molekul s povrchem. Obecně adsorpci z roztoků můžeme dělit na molekulární a iontovou. Při molekulární se adsorbují celé molekuly a při iontové kationty nebo anionty (Pitter, 2009; Bulánek, 2014; Kuraš, 2014).

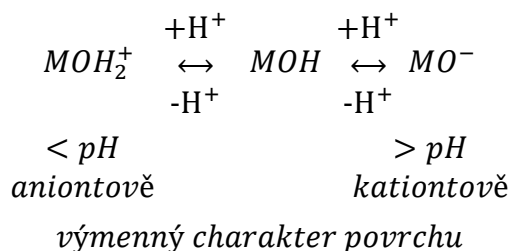
Adsorpce (včetně procesu iontové výměny) se může podílet na celé řadě dějů v prostředí, a to například při tvorbě chemického složení přírodních vod, šíření látek mezi kapalným a pevným skupenstvím v odlišných vodách, hromadění látek v organismech, shlukování a šíření nerozpuštěných látek ve vodním prostředí a odstranění organických a anorganických látek z vody. Největším významem adsorpce

v hydrochemii jsou reakce probíhající na polárních adsorbentech, se kterými přichází do kontaktu podzemní nebo povrchová voda. Polárními adsorbenty jsou hydratované oxidy kovů, křemičitany, hlinitokřemičitany, uhličitany, fosforečnany a jílové materiály. Při úpravách vod se často využívá procesu iontové adsorpce, která může být aplikována například k odstranění arsenu, chromu, selenu, olova, rtuti a jiných kovů, dále i fluoridů, fosforečnanů a dalších. Nepochárním adsorbentem je například aktivní uhlí. Při iontové adsorpci můžeme rozlišovat zásadité (např. hydratované oxidy) a kyselé (např. silikagel a křemičitany) adsorbenty (Pitter, 2009).

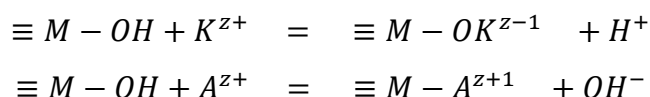
4.2.1 Mechanismy adsorpce

Základní mechanismus adsorpce vychází z představy existence elektrické dvojvrstvy na povrchu adsorbentu. V tomto prostoru může následně dojít k iontové adsorpci, a to jak chemického, tj. ve vnitřní (primární) části elektrické dvojvrstvy (blíže k od povrchu), tak fyzikálního, tj. ve vnější (sekundární) části elektrické dvojvrstvy (dále od povrchu) charakteru. Přednostně se adsorbují ionty, které mají vyšší nábojové číslo nebo menší hydratační poloměr (větší hustota náboje), mají chemickou podobnost s krystalovou mřížkou adsorbentu nebo vytváří s mřížkovým iontem málo rozpustnou sloučeninu. Pokud toto splňuje více iontů, převládá adsorpce toho iontu, který se vyskytuje ve vyšší koncentraci. Sternova teorie dvojvrstvy předpokládá, že se vnější vrstva skládá ze dvou částí (Pitter, 2009). Jedna je statická (v blízkosti tuhé fáze; Sternova vrstva), která je tvořena opačně nabitými ionty, než má povrch tuhé fáze, vázanými adsorpčními silami, a druhá difuzní (ve větší vzdálenosti od tuhé fáze), kterou tvoří opačně nabití ionty vázané elektrostatickými silami (Bartovská et Šišková, 2005). Sternova teorie říká, že potenciál, který rozhoduje o průběhu elektrokinetických jevů není povrchový potenciál (ψ -potenciál), ale elektrokinetický potenciál (ζ -potenciál). Elektrokinetický potenciál je definován jako rozdíl potenciálů mezi Sternovou a difuzní vrstvou. Obvyklá hodnota ζ -potenciálu je nižší než 100 mV. Výměnná adsorpce pak probíhá tam, kde se vymění ionty kapalné fáze s ionty krystalové mřížky nebo vnitřní a vnější ionty elektrické dvojvrstvy. V případě kompaktní krystalické struktury se vyměňují ionty pouze na povrchu částice. Naopak v případě průniku iontů do nitra částice dochází k výměně iontů tvořících krystalovou mřížku. Měníče iontů (ionexy) mají obvykle velkou výměnnou kapacitu (Pitter, 2009).

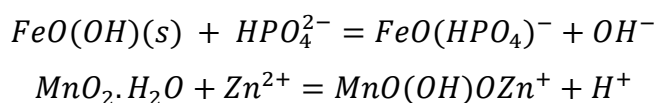
Důležitou roli při záchytu látek pomocí iontové adsorpce má povrchový náboj suspendovaných a koloidních látek ve vodách. Disociaci povrchových skupin (a následný vznik povrchového náboje) ovlivňuje hodnota pH prostředí. Níže je uvedeno schéma protonace a deprotonace, kde M může být Si, Al, Fe, Mn a další:



Jednoduchý model iontové výměny uvedený níže popisuje výměnu kationtů a aniontů. Kationty se vyměňují za protony hydroxidové skupiny. Naopak anionty se vyměňují za celou OH⁻ skupinu podle rovnic (M-kov, K-kation, A-anion):



Model povrchových komplexů představuje koordinační reakce s elektrostatickou interakcí. Jsou vytvářeny povrchovými skupinami hydratovaných oxidů a jednoduchých iontů. Níže jsou uvedeny možné příklady vzniklých povrchových komplexů hydrogenfosforečnanu na oxohydroxidu železa a zinku na oxidu manganičitém:



Jak již bylo výše zmíněno, povrchový náboj je silně ovlivněn hodnotou pH prostředí. Pokud má prostředí nízké pH, převládá kladný náboj povrchu a vyměňují se anionty za OH⁻ a při vysokém pH naopak převládá záporný náboj, takže se vyměňují kationty za H⁺. Hydratované oxidy mají heterogenní funkční OH skupiny. Z tohoto důvodu může v daném intervalu proběhnout adsorpce kationtů i aniontů. V zásaditém prostředí bude převládat adsorpce kationtů, a naopak v kyselém adsorpce aniontů. Nulový bod náboje (PZC) odpovídá hodnotě pH, ve které má povrch nulový náboj. V tomto bodě se tedy v povrchové vrstvě nachází stejné koncentrace $\equiv MOH_2^+$ a $\equiv MO^-$ a protonová bilance se rovná nule (Pitter, 2009).

4.2.2 Adsorpční hrany

Základní průběh adsorpce lze popsat jednoduchými empirickými modely, mezi které patří rovnovážné adsorpční izotermy. Empirické modely, na rozdíl od modelů mechanistických (viz následující kapitola), nevycházejí z termodynamiky, ale pouze ze zjednodušených předpokladů. Adsorpční izotermy popisují závislost adsorpce (adsorbovaného množství) na rovnovážné koncentraci v roztoku. Nejčastěji se pro popis chemisorpce používá Langmuirova izoterma. Při adsorpcích, které odpovídají Langmuirovu modelu, se vytvoří na povrchu adsorbentu jen monomolekulární vrstva s rovnocennými aktivními centry. Langmuirova izoterma se vyjadřuje vztahem:

$$a = a_{max} \frac{bc_r}{1 + bc_r}$$

Linearizovaný tvar, který je možné rovněž využít při zpracování dat, odpovídá vztahu:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{max}b} \times \frac{1}{c_r} + \frac{1}{a_{max}}$$

Veličina a vyjadřuje experimentálně stanovené adsorbované množství, a_{max} maximální adsorpční kapacitu, c_r rovnovážnou koncentraci adsorbované látky v roztoku a b je Langmuirova konstanta vyjadřující afinitu adsorbentu.

Při fyzikální adsorpci a chemické adsorpci, která probíhá na heterogenním povrchu, tj. kde jsou pozorovány povrchová centra s různou afinitou, je platná Freundlichova izoterma vyjádřena vztahem:

$$a = kc_r^{\frac{1}{n}}$$

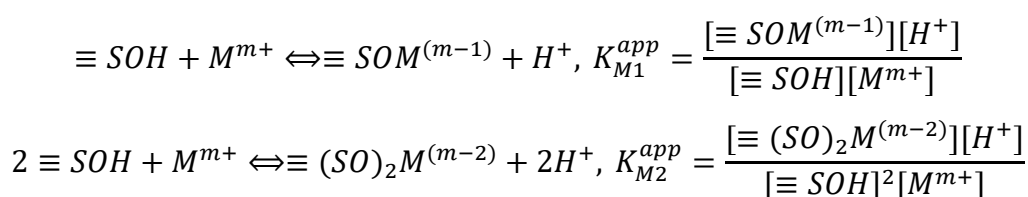
Linearizovaná forma Freundlichovy rovnice pak může být vyjádřena jako:

$$\log a = \frac{1}{n} \log c_r + \log k$$

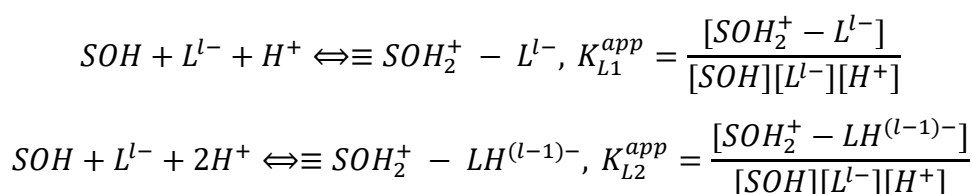
Veličina a vyjadřuje rovněž experimentálně stanovené adsorbované množství, veličiny n a k jsou konstanty ($0 < n < 10$) a c_r stejně jako u předešlé rovnice vyjadřuje rovnovážnou koncentraci (Pitter, 2009).

4.2.3 Modely povrchové komplexace

Modely povrchové komplexace (SCM) popisují sorpci na základě termodynamické rovnováhy. Jedná se o mechanistické modely, které lépe odráží reálné chování během adsorpce. Standardně se používají tři základní modely, a to model s konstantní kapacitou (CCM), model s difúzní vrstvou (DLM) a model s trojitou vrstvou (TLM). Tyto modely se liší složitostí od nejjednoduššího CCM, který má tři nastavitelné parametry modelu, po nejsložitější TLM, který má sedm nastavitelných parametrů. Princip dvojité vrstvy byl již nastíněn v předchozích kapitolách. Dvojitá vrstva tvoří dvě paralelní vrstvy nábojů, které obklopují pevný povrch. První vrstva tvoří povrchový náboj, který obsahuje ionty adsorbované na pevnou látku (která je buď negativně nebo pozitivně nabitá) v důsledku chemických interakcí. Druhá difúzní vrstva se skládá z protiiontů přitahovaných k povrchovým nábojům prostřednictvím Coulombovy síly, která elektricky stíní první vrstvu. V tradičních modelech SCM jsou všechny reakce považovány za rovnovážné. Protolyzační reakce, při které dochází k přenosu H^+ mezi látkami, je pak dána vztahy:



kde SOH představuje funkční skupinu na pevném povrchu ($\equiv SOH$ označuje monodentátní povrchové skupiny a $2\equiv SOH$ označuje bidentátní povrchové skupiny), K^{app} je rovnovážná konstanta popisující vztah mezi aktivitami složek na levé a pravé straně rovnice, M je kovový ion s kladným nábojem m. Pro aniontový ligand L se záporným nábojem je pak reakce dána:



V této reakci představuje SOH rovněž povrchové funkční skupiny adsorbentu, SOH_2^+ , SO^- , $SOM^{(m-1)}$, $(SI)_2M^{(m-2)}$, $SOH_2^+ - L^{l-}$, $SOH_2^+ - LH^{(l-1)-}$ jsou povrchové komplexy, M^{m+} je kovový ion s nábojem a L^{l-} představuje aniontový ligand s nábojem l^- . Uvedeny

byly pouze vybrané příklady rovnic popisující tvorbu povrchových komplexů, celkové množství rovnic se pak liší i dle zvoleného typu modelu.

Zdánlivá rovnovážná konstanta popisující tvorbu povrchových komplexů, K^{app} , je parametr, který určuje iontové rozdělení mezi vodnou a pevnou fází. Vysoké hodnoty K^{app} indikují vysokou afinitu iontů k pevnému povrchu. Vztah mezi celkovou Gibbsovou volnou energií ΔG_{tot} , která udává termodynamický potenciál, a K^{app} je následující:

$$\Delta G_{tot} = -RT \ln K^{app}$$

Gibbsova volná energie:

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{chem}^0 + \Delta G_{coul}^0$$

kde ΔG_{chem} je vnitřní volná energie chemických reakcí na povrchu a ΔG_{coul} je elektrostatický nebo Coulombický výraz, který odpovídá elektrostatickým interakcím.

$$\Delta G_{coul}^0 = ZF\psi_0$$

kde Z je náboj, F je Faradayova konstanta (96485 C/mol) a ψ_0 je průměrný potenciál povrchové roviny. Zdánlivou rovnovážnou konstantu popisující tvorbu povrchových komplexů lze pak spojením těchto výrazů vyjádřit jako:

$$K^{app} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{tot}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{chem}^0 + \Delta G_{coul}^0}{RT}\right) = K^{int r} \exp\left(-\frac{ZF\psi_0}{RT}\right)$$

$$K^{int r} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{chem}^0}{RT}\right)$$

kde R je konstanta ideálního plynu (1,987 cal/mol) a T je absolutní teplota.

U každého materiálu se dále liší počet povrchových míst, kde může probíhat adsorpce, který je ovlivněn vlastnostmi materiálu. Množství těchto míst se podílí na určení celkové adsorpční kapacity. Koncentrace povrchových míst C_{site} , [mol/g minerálu] je dána povrchovou hustotou hydroxylových skupin ρ_{site} [mol/m²], specifickou povrchovou plochou (SSA) $A_{specific}$ [m²/g] a množstvím přidaného adsorbátu M [mg/g]:

$$C_{site} = \frac{\rho_{site} A_{specific} MW_{m\phi m}}{1000 V_m}$$

Tato rovnice uvádí, že koncentrace povrchového místa závisí na hustotě hydroxylových skupin na povrchu a na specifickém povrchu adsorbentu. Hodnoty specifického povrchu (SSA) a hustota hydroxylových skupin mohou být experimentálně stanoveny z měření specifického povrchu pomocí Brunauer-Emmett-Teller (BET) analýzy, tj. fyzikální adsorpce dusíku při 77 K, a pomocí potenciometrické titrace (Li, 2020).

Model s konstantní kapacitou (CCM) předpokládá existenci pouze jedné roviny v mezipovrchu s konstantní hodnotou kapacity této vrstvy. Navíc bere v potaz pouze existenci chemické adsorpce, tj. ionty jsou pouze specificky adsorbovány. Model difúzní vrstvy (DLM) předpokládá dvě roviny v mezifázové oblasti. Povrchovou rovinu pro adsorpci H^+ , OH^- a specificky adsorbovaných iontů a rovinu difúzní vrstvy, která představuje nejbližší vzdálenost přístupu pro všechny protiionty. Distribuce iontů, náboje a potenciálu v difúzní vrstvě je popsána Poisson-Boltzmannovou rovnicí. Celkový vztah mezi povrchovým nábojem a potenciálem je dán Gouy-Chapmanovou rovnicí. Třívrstvý model (TLM) má v mezifázové oblasti tři roviny. Jsou jimi povrchová rovina pro adsorpci H^+ , OH^- a specificky (silně) adsorbovaných iontů, rovina pro nespecificky (slabě) adsorbované ionty a rovina difúzní vrstvy, která rovněž představuje nejbližší vzdálenost přístupu pro všechny protiionty. Výhodou tohoto modelu je, že při výpočtech zohledňuje vliv iontů elektrolytu, takže parametry modelu jsou nezávislé na jeho koncentraci. Tento model může interpretovat data v širokém rozsahu iontových sil. Narozdíl od CCM a DLM však tento model obsahuje větší množství parametrů, takže je jeho aplikace značně komplikovanější (Wen et al, 1998).

4.3 Podvojně vrstevnaté hydroxidy

1.1 Podvojně vrstevnaté hydroxidy

Podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH) jsou považovány za speciální vrstevnaté materiály, které mohou být jak přírodního původu, tak syntetizované v laboratoři. Při umělé výrobě je možné syntetizovat materiály s různým zastoupením kationtů/aniontů v jejich struktuře. Je možné rovněž připravit různé hybridní materiály, například

s biocharem (pyrolyzovaná biomasa; Dos Santos et al, 2021). Podvojně vrstevnaté hydroxidy mají jedinečné vlastnosti, jako je velký povrch, paměťový efekt, selektivní iontová výměna a katalytická aktivita, které lze použít v různých oblastech. Unikátní vlastností LDH je možnost vrácení se k původní struktuře při ponoření termicky upraveného LDH (CLDH; materiál vzniklý kalcinací LDH za různých teplot) do vodného roztoku. Tento proces je označován jako paměťový efekt nebo strukturální rekonstrukce. Nemožnost návratu k původní struktuře LDH je limitována až velmi vysokými teplotami, kdy dochází k tvorbě spinelu. Tato vlastnost je užitečná během syntézy hybridních podvojných vrstvených hydroxidů a při eliminaci kationtových i aniontových znečišťujících látek ve vodních systémech i půdách. Nevýhodou je však zvýšení celkové finanční náročnosti procesu syntézy díky aplikaci vysokých teplot (nejčastěji kolem 450 °C) (Hudcová et al, 2019b).

Podvojně vrstevnaté hydroxidy mají mnoho využití, např. při urychlování výroby základních chemikálií, jako katalyzátorů redoxních a acido-bazických procesů a pro zlepšení aktivity a rekuperace imobilizovaných katalyzátorů, dále pro aplikace ve fotochemii (např. fotodimerizace a fotoizomerizace aniontů v mezivrstvě LDH). Také bylo zkoumáno jejich využití na elektrody v alkalických sekundárních buňkách a jako nanokompozitní polymerelektrolyty. Ve zdravotnictví se LDH využívají ve farmaceutických sloučeninách a při vývoji nových systémů v biomedicíně. Tyto materiály se také používají jako přísada pro zadržování tepla v plastových fóliích, jako látka zpomalující hoření, stabilizační činidlo pro polymery a jako prekurzory magnetických materiálů (Goh et al, 2008).

Struktura podvojných vrstvených hydroxidů je podobná jako u minerálu hydrotalcitu ($[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), který byl objeven v roce 1842. Syntetizovaný podvojný vrstvený hydroxid byl později připraven Feithnechtem v roce 1942. Tuto sloučeninu nazval „dvojitou fólií“. V 60. letech byli Allmann (Allmann, 1968) a Taylor (Taylor, 1969) první, kdo pomocí rentgenové difrakce (XRD) studovali hlavní strukturní rysy podvojných vrstvených hydroxidů. Podvojně vrstvené hydroxidy jsou skupina dvourozměrných aniontových lamelárních sloučenin, jejichž struktura je založena na oktaedrických jednotkách hydroxidu kovu, které vytvářejí vrstvu podobnou brucitu. Oktaedry sdílejí své hrany a vytvářejí ploché vrstvy neutrálního náboje, které jsou udržovány dohromady pomocí vodíkových vazeb. Obecný vzorec LDH je M^{2+}_x .

$xM^{3+}_x(OH)_2 \cdot A^{n-}_{x/n} \cdot zH_2O$, kde představuje M^{2+} kation dvojmocného kovu (II), M^{3+} kation trojmocného kovu (III) a A^{n-} je anion. Kationty jsou odpovědné za kladně nabitě vrstvy a hustota náboje je úměrná poměru trojmocného kovu x , kde x se rovná $M^{2+}/(M^{2+}+M^{3+})$ a standardně se pohybuje v rozmezí hodnot od 0,2 do 0,33. Mezivrstvy obsahují aniontové látky a molekuly vody, díky kterým je LDH stabilní. Pokud dojde k výměně dvojmocných iontů za trojmocné ionty, na lamele se vytvoří pozitivní zbytkový náboj. Tento náboj je kompenzován rozptýlenými anionty, které společně s molekulami vody podporují uspořádání dvojitých hydroxidových vrstev. Kromě vodíkových vazeb se udržují pohromadě elektrostatickou přitažlivostí mezi kladně nabitými lamelami a interlamelárními anionty. Po kalcinaci vytvářejí LDH směsné oxidy kovů, které mají výjimečné adsorpční vlastnosti, které lze využít v procesech katalýzy, ale i k záchytu kontaminujících látek v životním prostředí. Hlavním důvodem vysoké efektivity těchto směsných oxidů je již zmíněná schopnost rekonstrukce struktury LDH neboli paměťový efekt. Při vysokých teplotách se podvojně vrstevnaté hydroxidy rozloží (zanikne vrstevnatá struktura). Získané směsné oxidy kovů poté ve vodném prostředí s vhodnými anorganickými nebo organickými anionty vytvoří zpět vrstevnatou strukturu, kdy jsou tyto anionty zachyceny v mezivrstevnatém prostoru. Přidáním vhodných aniontů mezi vrstvy může dojít i k ovlivnění magnetických vlastností LDH (Jijoe et al, 2021).

Pro syntézu LDH existuje několik kombinací dvojmocných a trojmocných kationtů. Běžně používané dvojmocné kationty jsou: Mg(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) a Ca(II), trojmocné kationty jsou: Al(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III) a Ni(III). Krystalinita materiálu závisí na poměru dvojmocných a trojmocných kationtů. Tento poměr souvisí i s hustotou iontového náboje nebo nábojem přítomným v lamele a s celkovou iontoměničovou kapacitou. Pokud dojde ke zvýšení poměru, bude dopad na kapacitu aniontové výměny negativní. Naopak snížením tohoto poměru dojde ke zvýšení hustoty iontového náboje. Zvýšení hustoty iontového náboje brání kinetice procesu a schopnosti iontové výměny. K vyrovnání kladného náboje lamel LDH lze využít několik typů aniontů, které mohou být organického i anorganického původu. Mohou to být například halogenidy (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), oxoanionty (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-}), komplexní anionty ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$), polyoxometaláty ($V_{10}O_{26}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$) a organické anionty (alkylsulfáty, karboxyláty, porifiny) (Dos Santos et al, 2021).

Podvojně vrstevnaté hydroxidy mají vysokou schopnost aniontové výměny, díky které jsou užitečné pro různé aplikace v oblasti skladování a přeměny energie, katalýzy, separačních technologií, sanace ve vodných a plynných matricích nebo jako přísady do pokročilých polymerů a zdravotnických výrobků (Dos Santos et al, 2021). K aniontové výměně dochází, když mají interkalované anionty v počátečním materiálu slabé elektrostatické interakce s lamelou, poté může docházet k jejich snadné výměně. Tendence nahradit interlamelární aniont jinými je dána hustotou iontového náboje každého aniontu. Čím vyšší je hustota iontového náboje, tím větší je elektrostatická interakce s lamelami (Conceição et al, 2007). Mezi další důležité vlastnosti LDH patří jejich pórovitost a povrchová plocha, které přímo ovlivňují jejich použitelnost jako adsorbentů a katalyzátorů. Pokud nejsou kalcinovány, mají póry těchto materiálů průměrně 75 až 300 Å, což charakterizuje mezoporézní materiály. Pokud dojde k zahřívání látky, dojde k navýšení tvorby pórů menších rozměrů, a to mezi 20 a 40 Å. To má za následek zvětšení povrchové plochy. Vzhledem k přítomnosti hydroxylových skupin, které udržují lamelární strukturu, jsou LDH hydrofilní. Tuto vlastnost je možné změnit pomocí interkalace vhodných aniontů, např. využití aniontových povrchově aktivních látek. Když se vloží anionty povrchově aktivní látky mezi lamely, dojde ke snížení polaritě vazeb, což zapříčiní hydrofobní charakter struktury LDH. Tato nová vlastnost může být užitečně využita pro specifické aplikace, jako je zpracování olejových odpadních vod nebo vod, které obsahují různé organické znečišťující látky. Podvojně vrstevnaté hydroxidy mohou mít také elektrochemické vlastnosti. Elektrická vodivost souvisí s mezivrstevnatými anionty, geometrií a poměrem zatížení/poloměrem a hustotou zatížení lamel LDH (Dos Santos et al, 2021).

Jak již bylo zmíněno, LDH mohou být využity jako efektivní materiály k odstraňování kontaminantů z prostředí, a to díky jejich velkému povrchu, ale i obecně vysoké aniontové výměnné kapacitě jejich mezivrstvy. Obecně byly navrženy tři různé mechanismy pro zachyt znečišťujících látek (aniontů) pomocí LDH a CLDH (kalcinované LDH). Těmito mechanismy jsou povrchová adsorpce na hydroxylových skupinách, mezivrstevná aniontová výměna a rekonstrukce kalcinovaných prekurzorů LDH pomocí paměťového efektu (Li et Duan, 2006). Proces aniontové výměny je ovlivněn anionty vyrovnávajícími náboj v mezivrstvě a hustotou náboje vrstvy. Maximální adsorbované množství pro oxyanionty stanovené na základě adsorpčních

izoterem se nejčastěji pohybuje v následujících rozmezích, a to: 0,1–87,5 mg/g pro As(III); 5–615 mg/g pro As(V); 9–160 mg/g LDH pro Cr(VI); 7,3–81,6 mg/g P; 29–270 mg/g pro Se(IV); 14–20 mg/g pro B a 2,3–4,6 mg/g pro N. Existuje několik faktorů, které mohou ovlivnit adsorpci aniontů na LDH. Významnou roli hraje vliv pH, který se rovněž liší dle typu studovaného oxyaniontu. Obecně se však adsorpce oxyaniontů arsenu, chromu, fosfátu a selenu na LDH snižuje při zvyšujícím se pH. Povrch LDH je negativně nabitý, když $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, proto jsou při vyšším pH budou anionty odpuzovány. Naopak při $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ je povrch LDH kladně nabitý a dochází k adsorpci aniontů. Na adsorpci aniontů na LDH mají účinek také kompetitivní anionty. Množství Cr(VI) uvolňovaného z LDH pomocí kompetitivních aniontů klesalo v pořadí $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{voda}$ (Goswamee, 1998). Anionty s vyšší valencí mají při adsorpci oxyaniontů pomocí LDH významnější interferenční účinek než jednovazné anionty (Goh et al, 2008). Navíc uhličitán vykazuje obecně velmi velkou afinitu vůči mezivrstevnatému prostoru LDH. Použití optimální dávky adsorbentu pro odstranění adsorbátu v adsorpčním systému je rovněž zásadní pro jeho efektivní aplikaci. Dávka 2 g/l Mg-Al LDH byla pozorována jako dostatečná pro odstranění 99,5% Cr(VI) v rozmezí koncentrací 57-239 mg/l. Pro vyšší koncentrace 351-448 mg/l byla potřeba dávka 5 g/l k dosažení odstranění 97,5 %. Často je však volen ekonomičtější poměr kapalné/pevné fázi, např. 1 g/l, při kterém jsou stále dosaženy dostatečné adsorpční vlastnosti materiálu (Hudcová et al, 2017). Změna teploty může rovněž ovlivnit průběh adsorpce. Obvykle adsorpce klesá se zvyšující se teplotou v důsledku exotermické povahy jednoduché adsorpční reakce (Alvatezayuso et Mugteren, 2005).

Wang et al (2006) ve své studii popisují model mechanismu adsorpce a desorpce během záchytu Cr(VI) na Li-Al LDH ve čtyřech krocích. V prvním kroku se Cr(VI) z roztoku rychle adsorbuje výměnou iontů, kdy je Cl^- na povrchu LDH nebo na hraně mezivrstvy nahrazen Cr(VI). Ve druhém kroku se začne Cl^- z hran mezivrstvy spolu s Li^+ z vrstvy rozptylovat do objemu roztoku, což je způsobeno interkalací Cr(VI), tj. většího aniontu, do mezivrstevnatého prostoru. Ve třetím kroku došlo v důsledku narůstání uvolněného Li^+ (tj. snížení kladného náboje vrstvy) k další desorpci Cr(VI). Ve čtvrtém kroku se rychlost desorpce Cr(VI) postupně snižuje, dokud reakce nedosáhne rovnováhy (Wang et al, 2006; Goh et al, 2008).

4.4 Experimentální metody

4.4.1 Využití rentgenového záření (XRD)

Rentgenová difrakční analýza (X-ray diffraction; XRD) umožňuje identifikovat strukturu krystalických i nekrystalických (amorfních) materiálů. Když rentgenový paprsek narazí na krystalický materiál, vytvoří se difrakční obrazce, které odrážejí jeho strukturální fyzikálně-chemické vlastnosti. Ze získaného difraktogramu můžeme následně odvodit další informace, např. jednotlivé fáze, mřížkové konstanty, průměrnou velikost zrna, stupeň krystalinity a defekty krystalu. Pokročilé XRD poskytuje informace o deformaci, struktuře, krystalické symetrii a elektronové hustotě. Když záření narazí na pevný vzorek, projeví se v rozptýlených paprscích. Rozptýlené paprsky tvoří bodové vzory v případě krystalických vzorků a kruhové vzory v případě polykrystalických vzorků. Záření má koherentní rozptyl s periodicky rozmístěnými atomy. Intenzity difrakčních maxim (vrcholy nebo čáry) a jejich poloha (Braggův úhel θ nebo mezivrstevný rozstup d_{hkl}), korelují se specifickou krystalickou strukturou materiálu. Rentgenová difrakční analýza se využívá v mnoha odvětvích, jako jsou výzkumy nanočástic, tenkých filmů a optických vlastností, kompozity, elektrochemie a syntéza, morfologie krystalů a katalýza a průzkum odpadních vod. Mnoho XRD analýz se zabývá výzkumem polymerů, nanokompozitních materiálů a katalyzátorů. Debyeova a Scherrerova metoda, která je známá jako rentgenová prášková difrakce je nedestruktivní, rychlá kvalitativní a kvantitativní analýza čistých a vícesložkových směsí, která vyžaduje minimální přípravu vzorku. Již Hull v roce 1919 uvádí, že každá krystalická látka má vzor, stejné látky mají vždy stejný vzor a ve směsi látek každá látka vytváří vzor nezávisle na ostatních. Krystalové vzory se identifikují pomocí knihovny Společného výboru pro standardy práškové difrakce (JCPDS). Tato metoda patří k nejvyužívanějším technikám k určení struktury pevných materiálů. Rentgenovou difrakci lze uplatnit na širokou škálu materiálů – slitiny kovů, jíly a minerály, katalyzátory, cement, keramika, plasty, kompozity, produkty koroze, popílek, azbest, solární články, filmy, a polovodiče. Dále na materiály na bázi uhlíku, jako je grafen, diamant, uhlíkové nano trubice, uhlíkové nano pěny a aktivovaný uhlík, nacházejí uplatnění v senzorech, optoelektronice, zelených adsorbentech pro znečišťující látky a elektrochemických katalyzátorech. Tyto nové materiály však současně vyžadují i studium pomocí elektronové mikroskopie (SEM/TEM/EDX) pro detailní popis struktury včetně morfologie povrchu. Zatímco aplikace v geologii,

stavebních materiálech a textiliích zkoumají pevnost, strukturu a náchylnost ke strukturálním trhlinám, ve forenzních vědách, chemii a biologii vědci zkoumají mikrostrukturu materiálů včetně krystalinity a identifikace fázového složení. Ve farmaceutických přípravcích se identifikují polymorfy pro navrhování léků. Analyzátor XRD stojí přibližně 150 000 \$ a náklady na provoz a údržbu jsou však ve srovnání s jinými srovnatelnými analytickými nástroji relativně nízké. Kompletní analýza trvá dle typu vzorku v rozsahu 30 až 90 minut (Khan et al, 2020)

4.4.2 Využití infračerveného záření (IR)

Infračervená spektroskopie (IR) je již dlouho prováděná rutinní analytická technika schopná chemické identifikace a stanovení charakteristických skupin, což umožňuje dále identifikovat strukturu materiálu. Na základě absorpce infračerveného záření látkami je tato neinvazivní technika použitelná pro širokou škálu vědeckých oborů, včetně biologie, chemie, vědy o energii, geologie, fyziky kondenzovaných látek a vesmírných věd. Jako forma vibrační spektroskopie se mnoho aplikací infračervené spektroskopie spoléhá na sledování chování funkčních skupin při charakteristických frekvencích. Kombinace infračervené spektroskopie s konvenční mikroskopií umožňuje chemickou analýzu a zobrazování v mikrometrickém měřítku (Bechtel et al, 2020). Tato technika dokáže identifikovat anorganické i organické látky v kapalných, plynných i pevných vzorcích. Infračervené světlo dělíme do tří spektrálních oblastí na základě vlnové délky. Pro měření se nejčastěji používá střední oblast. Blízká infračervená oblast (NIR) má rozsah 800–25000 nm, střední (MIR) 25000–250000 nm a vzdálená (FIR) 250000–1000000 nm. Každá látka absorbuje omezené vlnové délky. Po absorpci infračerveného záření přecházejí molekuly do vyšší energetické vibrační hladiny. Po změření velikosti absorpce u jednotlivých vlnových délek vznikne kontinuální křivka infračerveného spektra. Křivka vytváří adsorpční pásy, které jsou charakteristické pro různé materiály. Adsorpční pásy jsou tvořeny vlnočty, díky kterým lze identifikovat zkoumané molekuly dle tabulek, kde jsou uváděny rozsahy vlnočtů daných materiálů (jednotlivých funkčních skupin). Infračervená spektroskopie používá dva základní typy přístrojů, a to disperzní (klasické) IČ spektrometry, které se používaly především v minulosti, a v současnosti více používané IČ spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR), které měří pomocí jednoho paprsku. Mezi rozšířené kombinování metod patří také spojení IČ metody s termogravimetrickou analýzou (TGA-IR) a plynovou chromatografií (GC-IR) (Herecová, 2012)

4.4.3 Mikroskopické techniky

4.4.3.1 Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) využívá zaostřený paprsek vysokoenergetických elektronů ke generování různých signálů na povrchu pevných vzorků. Signály, které jsou odvozeny z interakcí elektronů a vzorků, odhalují informace o vzorku, včetně vnější morfologie (textury), chemického složení a krystalické struktury materiálů. Ve většině aplikací jsou data shromažďována přes vybranou oblast povrchu vzorku a je generován 2-dimenzionální obraz, který zobrazuje prostorové variace těchto vlastností. Pomocí konvenčních technik SEM lze snímat plochy o šířce od přibližně 1 cm do 5 μm (zvětšení v rozmezí od 20x do přibližně 30 000x; prostorové rozlišení 50–100 nm). Skenovací elektronový mikroskop je také schopen provádět analýzy vybraných bodů na vzorku, tento přístup je obzvláště užitečný při kvalitativním nebo semikvantitativním stanovení chemického složení (pomocí EDS, případně označováno jako EDX), při studiu krystalické struktury a orientace krystalů (pomocí EBSD). Metoda EDS (neboli EDX) je zkratka pro mikroanalýzu energiově-disperzní spektroskopie. Zrychlené elektrony v SEM nesou významné množství kinetické energie. Když dopadající elektrony zpomalí v pevném vzorku, tato energie se rozptýlí jako řada signálů produkovaných interakcemi elektronů a vzorků. Mezi tyto signály patří sekundární elektrony (které vytvářejí obrazy SEM), zpětně rozptýlené elektrony (BSE), difrakce zpětně rozptýlených elektronů (EBSD, které se používají ke stanovení krystalových struktur a orientací minerálů), fotony (charakteristické rentgenové paprsky, které se používají pro elementární analýzu a kontinuum rentgenového záření), viditelné světlo a teplo. Sekundární elektrony a zpětně rozptýlené elektrony jsou běžně používány pro zobrazování vzorků. Sekundární elektrony jsou nejcennější pro zobrazení morfologie a topografie na vzorcích a zpětně rozptýlené elektrony jsou nejcennější pro ilustraci kontrastů ve složení ve vícefázových vzorcích. Rentgenové záření je produkováno nepružnými srážkami dopadajících elektronů s elektrony v diskrétních orbitalech atomů ve vzorku. Když se excitované elektrony vracejí do nižších energetických stavů, poskytují rentgenové paprsky, které mají danou vlnovou délku. Analýzy SEM je nedestruktivní, proto je možné analyzovat stejné vzorky opakovaně. V SEM lze zkoumat i větší vzorky (tloušťka v řádech centimetrů), na rozdíl od vzorků pro transmisní elektronový mikroskop (viz další kapitola). Příprava vzorků není složitá. U

nevodivých vzorků musí dojít před zkoumáním k pokrytí povrchu tenkou vrstvou kovů. Rentgenové záření generované elektronovými interakcemi během měření nevede ke ztrátě objemu vzorku. Analýza SEM se běžně používá ke generování obrazů tvarů objektů s vysokým rozlišením (SEI) a k zobrazení prostorových variací v chemických složeních (Swapp, 2017; Hájková et Bauerová, 2018). Analýzy SEM poskytuje způsob vizualizace vzorků s vynikajícím prostorovým rozlišením a velkou hloubkou ostrosti. Odhaluje podrobné informace o morfologii vzorku, které nejsou patrné při použití optické mikroskopie. Kombinace SEM s rentgenovou detekcí poskytuje sub-mikrometrické měřítko a vysoce kvalitní elementární analýzu. Většina SEM je v dnešní době rutinně vybavena zařízením EDX, což prokazuje velmi cennou kombinovanou techniku k získání základních informací o chemickém složení, avšak analýza složitých heterogenních sloučenin může být obzvláště náročná (Worobiec et al, 2010). Kombinace těchto dvou technik je výkonným nástrojem pro forenzní vědce ke klasifikaci a diskriminaci důkazního materiálu, protože je možné současně zkoumat morfologii a elementární složení objektů (Zadora et Brozek-Mucha, 2003).

4.4.3.2 Transmisní elektronový mikroskop (TEM)

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) se liší od skenovacího elektronového mikroskopu z hlediska prostorového uspořádání přístroje i přípravy vzorku. U SEM paprsky skenují povrch zkoumaného materiálu, kdežto u TEM paprsky prochází skrz materiál. Analýzy TEM tedy zobrazuje vnitřní strukturu zkoumaného vzorku, na rozdíl od SEM, kde je studován povrch. Rozdíl je i v urychlovacích napětích, kdy TEM funguje při urychlovacím napětí 80–300 kV a SEM pouze při 0,5–30 kV. Typický TEM se skládá z elektronové trysky, kondenzátorového systému, objektivu, pohyblivého stolku pro vzorky, středních a projektových čoček, systému záznamu obrazu (CCD kamera a různé detektory) a mnoha volitelných zařízení. V konvenčním režimu TEM elektrony emitované z elektronové trysky prochází systémem čoček, následně osvítlí vzorek a prochází jím. Elektrony tedy přenášejí informace z přímé interakce se vzorkem během jejich průchodu. Následně systém čoček obraz zvětší, a nakonec je obraz zaznamenán. Kontrast v zaznamenaném obrazu závisí na mnoha faktorech, včetně funkce výstupní vlny elektronů procházejících vzorkem, rozostření a různých aberací optických čoček. Pro identifikaci jednotlivých atomů je nezbytné použít TEM s vysokým rozlišením (HRTEM). Kvůli složitosti interakce mezi

elektronovým paprskem a vzorkem je však k interpretaci obrazu z HRTEM nezbytná počítačová simulace. Analýza pomocí TEM je vhodná pouze pro tenké vzorky, které mají tloušťku jen 100 nm. Příprava vzorků pro TEM je velmi náročná. Měkké vzorky, jako jsou části rostlin nebo syntetické polymery, se musí nařezat diamantovým nožem na velmi tenké plátky. Slouží k tomu speciální přístroj – ultramikrotom. Tvrdé vzorky se musí naleptat pomocí chemikálií, a tím dojde k jejich ztenčení. Vzorky mají většinou rozměr 100x100 μm . Před vložením do mikroskopu se uchyťávají na 3 mm měděnou síťku. Metodu TEM lze kombinovat s dalšími technikami (EDX a další spektroskopické metody), což poskytuje doplňkové informace o místním složení, chemických vazbách, elektronických vlastnostech a atomových/molekulárních vibracích v kombinaci s vynikajícím prostorovým rozlišením (Hájková et Bauerová, 2018; Tieu et al, 2021).

5. Experimentální část

5.1 Metodika

5.1.1 Použité chemikálie

Všechny chemikálie použité pro účely této diplomové práce byly analyticky čisté, bez předchozí úpravy. Všechny roztoky byly připravovány pomocí demineralizované vody (18,2 M Ω). K syntéze LDH byly použity chemické látky $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a KOH. K adsorpci byl použit syntetizovaný Mg-Fe LDH o molárních poměrech 2:1 a 4:1, roztok chromu připravený rozpuštěním $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a roztok elektrolytu připravený rozpuštěním NaNO_3 . Elektrolyt pro kinetické adsorpční a rovnovážné experimenty měl koncentraci 0,01 M. Pro adsorpční experimenty o různých hodnotách pH byly použity tři koncentrace elektrolytu 0,1, 0,01 a 0,001 M. K úpravě pH byly použity roztoky HNO_3 a NaOH (0,1, 0,01 a 0,001 M).

5.1.2 Syntéza podvojných vrstevnatých hydroxidů

Jako adsorbenty byly v této diplomové práci použity podvojně vrstevnaté hydroxidy o molárním poměru Mg/Fe = 2:1 a 4:1, které byly připraveny dle Hudcová et al (2018). Mg-Fe LDH byly syntetizovány metodou koprecipitace, kdy byly rozpuštěny $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,15 mol) a $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,075 mol v případě Mg-Fe LDH 2:1 a 0,0375 mol v případě Mg-Fe LDH 4:1) v demineralizované vodě (200 ml). Následně byl vzniklá roztok intenzivně míchán a bylo upraveno pH na hodnotu 13,3 roztokem KOH o koncentraci 2,5 M. Za těchto podmínek byla směs udržována při pokojové teplotě

po dobu 24 hodin. Poté byla provedena vakuová filtrace (skrz celulókový filtrační papír), promytí (odstranění zbytkových chemikálií) a vysušení vlhkosti ze vzorků (při 393 K po dobu 12 hodin). Nakonec se pevné vzorky rozemlely a prošely přes 250 µm síto.

5.1.3 Kinetické adsorpční experimenty

Kinetické adsorpční experimenty slouží k určení adsorpční efektivity, průběhu a rychlosti adsorpce (Simonin, 2016). Metodika, která byla použita, vychází z postupů, které jsou popsány v práci Hudcová et al (2017, 2019a) pro studium mechanismu zachytu aniontů. Pro účely kinetického experimentu byl připraven roztok chromu o koncentraci 0,1 mM vzniklý rozpuštěním $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v pozadřovém elektrolytu, kterým byl NaNO_3 o koncentraci 0,01 M. Poměr pevné a kapalné fáze byl 1 g/l. Po přidání adsorbentu byly roztoky míchány na magnetickém míchadle o rychlosti 550 rpm po dobu 2 hodin (čas nezbytný k dosažení rovnováhy). U obou adsorbentů byly v pravidelném časovém intervalu (1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 min) odebrány vzorky a následně přefiltrovány přes 0,45 µm stříkačkový filtr. Experimenty byly provedeny pro různé hodnoty pH (5,5, 7,5, 9,5), kdy bylo pH v roztocích udržováno po celou dobu experimentu pomocí HNO_3 , případně NaOH . Odebrané vzorky byly analyzovány technologií ICP-OES (Agilent Technologies 720 Series). Výpočet adsorbovaného množství v % byl proveden pomocí rovnic:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W}$$
$$Q\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

kde q_e je adsorbované množství (mg/g), $Q\%$ je adsorpční efektivita (%), C_0 je počáteční koncentrace (mg/l), C_t je konkrétní koncentrace v daném čase adsorpce, V (l) objem a W (g) hmotnosti sorbentu. Získaná data (v mg/g) byla použita a modelována pomocí dvou kinetických modelů, a to modelu pseudo-prvního řádu (PFO) a modelu pseudo-druhého řádu (PSO). Vzorec pro model pseudo-prvního řádu použitý pro modelování experimentálních dat zní:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Vzorec pro model pseudo-druhého řádu použitý pro modelování experimentálních dat zní:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_1 t}$$

Kde k_1 je konstanta pseudo-prvního řádu (min^{-1}) a k_2 je rychlostní konstanta pseudo-druhého řádu ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$). Korelační koeficient R^2 poukazuje na to, který ze dvou modelů bude přesnější pro popis experimentálních (vyšší hodnota), tzn. že jeho aplikací došlo k lepšímu proložení experimentálních dat (Kang et al, 2013; Moustafa et al, 2021). K modelování byly použity nelineární tvary těchto rovnic a modelování bylo provedeno v programu Origin 9.0.

5.1.4 Rovnovážné experimenty (izotermy)

Rovnovážné adsorpční experimenty slouží k popisu interakce mezi rozpuštěnou látkou a adsorpčním materiálem. Umožňují stanovit základní adsorpční mechanismus včetně maximální adsorpční kapacity a afinity adsorbentu (Foo et Hameed, 2010). Metodika použitá v této diplomové práci rovněž vycházela ze studií Hudcová et al (2017, 2019a). Pro účely rovnovážného adsorpčního experimentu byly připraveny roztoky chromu o koncentracích v rozmezí 0,1-6,7 mM (tj. cca 7-350 mg/l). Poměr pevné a kapalné fáze byl 1 g/l. Roztoky s přidanými adsorbenty byly míchány na orbitálním míchadlem rychlostí 250 rpm. Doba míchání byla stanovena na 2 hodiny, což byl rovnovážný čas stanovený na základě kinetických experimentů, tj. čas nezbytný k dosažení rovnováhy. Hodnoty pH 5,5, 7,5, 9,5 byly rovněž udržovány po celou dobu experimentu pomocí HNO_3 , případně NaOH . Odebrané vzorky byly analyzovány stejně jako u kinetických experimentů pomocí technologie ICP-OES. Naměřená data byla modelována pomocí dvou modelů v programu Origin 9.0. Byl použit Langmuirův a Freundlichův model. Rovnice pro Langmuirův model v nelineárním tvaru, který byl použit pro modelování experimentálních dat, zní:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Rovnice pro Freundlichův model v nelineárním tvaru, který byl použit k modelování experimentálně získaných dat, zní (Moustafa et al, 2021):

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

q_e (mg/g) množství adsorbátu na adsorbentu (tj. adsorbované množství)

q_{max} (mg/g) maximální adsorpční kapacita

K_L (l/mg)	Langmuirova adsorpční konstanta
$K_f [(mg/g)(l/mg)^{1/n}]$	Freundlichova adsorpční konstanta
C_e (mg/l)	rovnovážná koncentrace
$\frac{1}{n}$	Freundlichova adsorpční intenzita (bezrozměrná konstanta)

5.1.5 Adsorpční experimenty při různých hodnotách pH (adsorpční hrany)

Rovnovážně adsorpční experimenty při různých hodnotách pH (adsorpční hrany) slouží k určení adsorbovaného množství v závislosti na pH (González, 2014). Metodika stejně jako v předchozích případech vycházela ze studií Hudcová et al. (2017, 2019). Koncentrace chromu byla pro tyto experimenty stejná jako v případě kinetického adsorpčního experimentu, a to 0,1 mM. Pro adsorpční hrany byly použity tři různé koncentrace elektrolytu NaNO₃, a to 0,1 M, 0,01 M a 0,001 M. Experimenty byly rovněž prováděny po dobu 2 hodin (tj. rovnovážný čas), kdy byla v roztocích udržována konstantní hodnota pH od 4,5 do 10,5 pomocí HNO₃ a NaOH. Roztoky byly míchány na orbitálním míchadle rychlostí 250 rpm. Odběr a následná analýza proběhly obdobně jako u kinetických a rovnovážných experimentů.

5.1.6 Analýza pevné fáze (XRD)

Analýza pevné fáze před a po adsorpčních experimentech byla provedena pomocí metody rentgenové krystalografie (XRD) přístrojem D2 PHASER XE-T (Bruker) v rozsahu 5-70° 2θ s velikostí kroku 0.08° a časem 2.77 s na jeden krok. Změřeny byly difraktogramy obou adsorbentů, tj. LDH 2:1 a LDH 4:1. Dále proběhla analýza vzorků po kinetických (všechny hodnoty pH) a rovnovážných (poslední bod izotermy při pH 5,5) experimentech. Získané výsledky byly použity ke zhodnocení případných strukturálních změn a stability materiálů po adsorpci chromu při různých hodnotách pH a koncentracích.

5.2 Výsledky

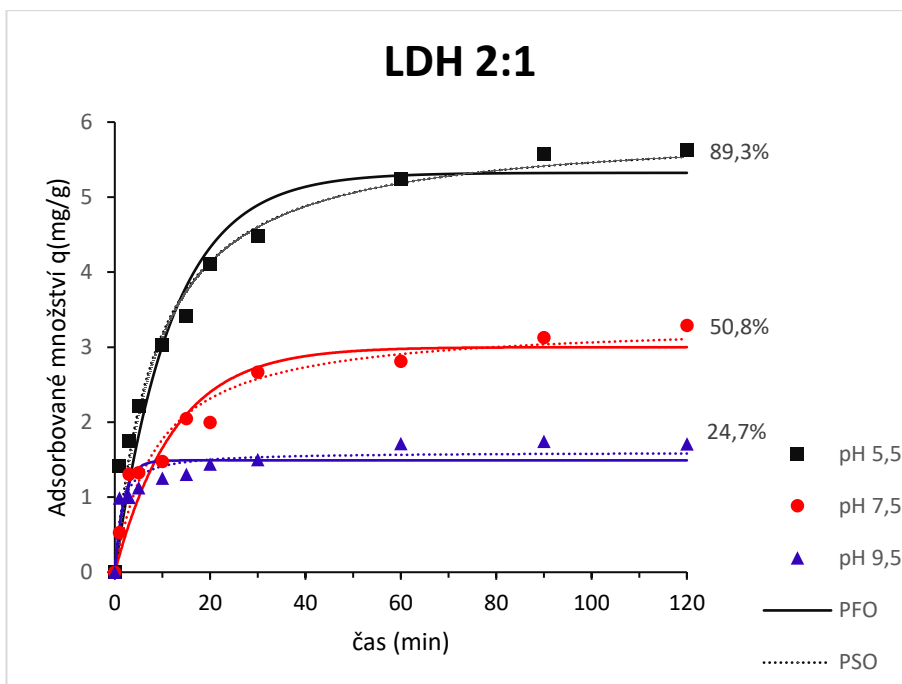
5.2.1 Kinetické adsorpční experimenty

Podle získaných dat z kinetických experimentů, které jsou zaznamenány v grafech na obrázcích 1 a 2, je patrné, že nejúčinněji probíhala adsorpce při pH 5,5. Rovnováha byla v případě všech experimentů dosažena po 120 min. Výjimkou bylo pH 9,5, kdy v případě LDH 2:1 byla rovnováha dosažena cca po 60 min a pro LDH 4:1 dokonce

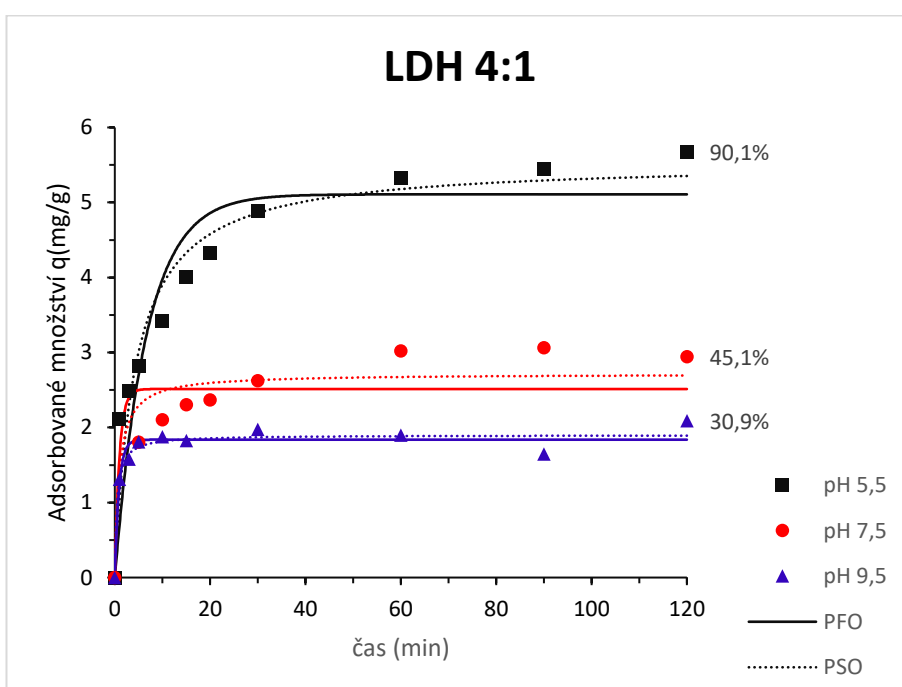
již cca po 5 min. Výsledné adsorbované množství po 120 min při pH 5,5 bylo pro LDH 2:1 a 4:1 téměř srovnatelné, a to cca 90 %. Při pH 7,5 byla pozorována mírně vyšší efektivita u LDH 2:1 (50,8 %) v porovnání s LDH 4:1 (45,1 %). Naopak při nejvyšším pH 9,5 byla účinnost vyšší u LDH 4:1 (30,9 %) v porovnání s LDH 2:1 (24,7 %). V případě LDH 2:1 je z grafu patrné, že průběh celkového adsorbovaného množství při všech hodnotách pH kontinuálně stoupal až do ustanovení rovnováhy. Naopak u LDH 4:1 došlo k mírnému poklesu adsorbovaného množství u pH 7,5 po 90 min a u pH 9,5 mezi 60-90 min. U obou adsorbentů probíhal v počátečním stádiu adsorpce prudký nárůst adsorbovaného množství při všech hodnotách pH do 30 min (kratší čas byl pozorován pouze u pH 9,5). Poté se hodnoty ustálily a docházelo již jen k mírnému nárůstu či poklesu adsorbovaného množství. Rozdíl mezi celkovým adsorbovaným množstvím při různých hodnotách pH je značný. Experiment potvrzuje, že je adsorpční efektivita chromu s využitím LDH velmi závislá na hodnotách pH prostředí.

Experimentálně získané hodnoty byly proloženy pomocí modelu pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu v programu Origin 9.0. Hodnoty získané po nelineárním modelování jsou uvedeny v grafech jako linie (obrázek 1 a 2). Získané parametry jsou uvedeny v Tabulce 1. Z hodnot korelačních koeficientů je zřetelné, že model pseudo-druhého řádu více odpovídá experimentálně zjištěným hodnotám z kinetických experimentů. Z hodnot rychlostních konstant pro pseudo-druhý řád je patrné, že při všech hodnotách pH byla rychlost adsorpce chromu vyšší v případě LDH 4:1, konkrétně přibližně 2x při pH 5,5, až 10x při pH 7,5 a 2x při pH 9,5.

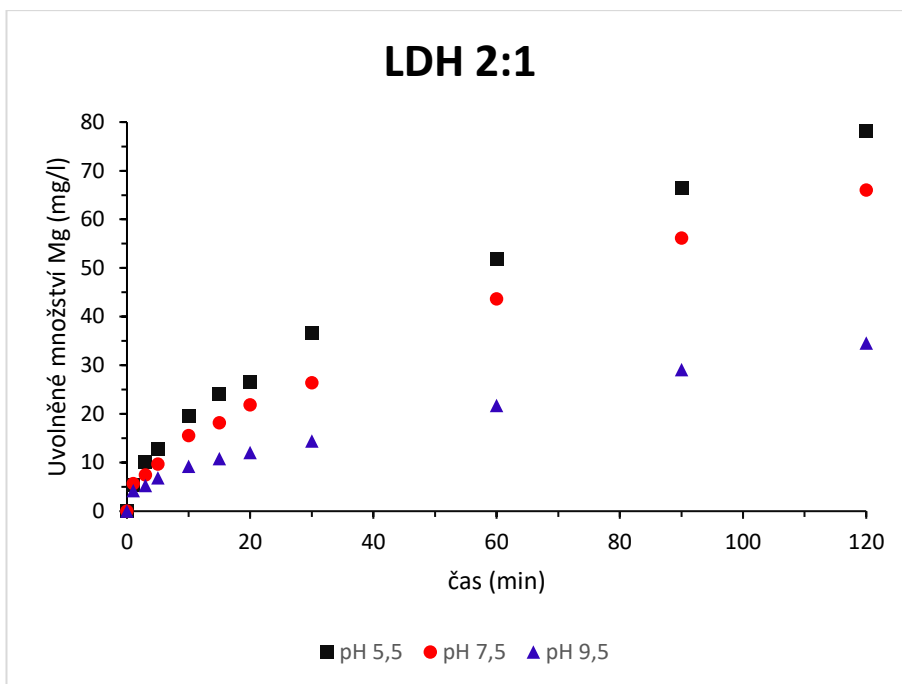
Množství uvolňovaného Mg kontinuálně stouvalo u obou LDH (obrázek 3 a 4). V případě obou materiálů byl nárůst uvolněného množství Mg pozvolný u pH 9,5, avšak u nižších hodnot pH byl nárůst strmější. Při hodnotě pH 5,5 se uvolnilo nepatrně více Mg z LDH 4:1 (81 mg/l) ve srovnání s LDH 2:1 (78 mg/l). Při hodnotě pH 7,5 bylo uvolněné množství Mg u obou materiálů srovnatelné, a to kolem 66 mg/l. Při hodnotě pH 9,5 pak byla hodnota uvolněného Mg nepatrně vyšší v případě LDH 2:1 (35 mg/l) než u LDH 4:1 (32 mg/l). Z grafů je patrné, že i množství uvolněného Mg je závislé na hodnotě pH v obou případech. Celkové adsorbované množství chromu i uvolněné množství Mg bylo v případě obou materiálů podobné, tj. nebyly pozorovány žádné významné rozdíly.



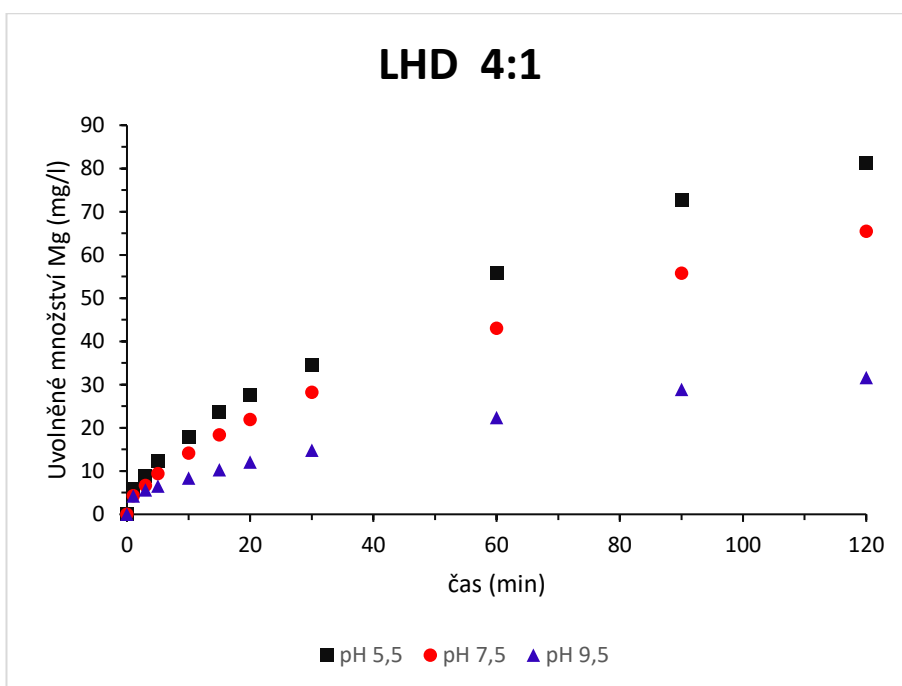
Obrázek 1 Výsledný graf kinetického experimentu popisující adsorpci chromu na Mg-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid (poměr 2:1) při různých hodnotách pH proložený modelem pseudo-prvního řádu (PFO) a modelem pseudo-druhého řádu (PSO)



Obrázek 2 Výsledný graf kinetického experimentu popisující adsorpci chromu na Mg-Fe LDH (poměr 4:1) při různých hodnotách pH proložený modelem pseudo-prvního řádu (PFO) a modelem pseudo-druhého řádu (PSO)



Obrázek 3 Výsledný graf popisující uvolněné množství Mg při různých hodnotách pH z Mg-Fe LDH (poměr 2:1) v závislosti na čase



Obrázek 4 Výsledný graf popisující uvolněné množství Mg při různých hodnotách pH z Mg-Fe LDH (poměr 4:1) v závislosti na čase

Tabulka 1 Tabulka výsledných hodnot experimentálně stanoveného adsorbovaného množství a parametrů získaných z modelů pseudo-prvního řádu a pseudo-druhého řádu

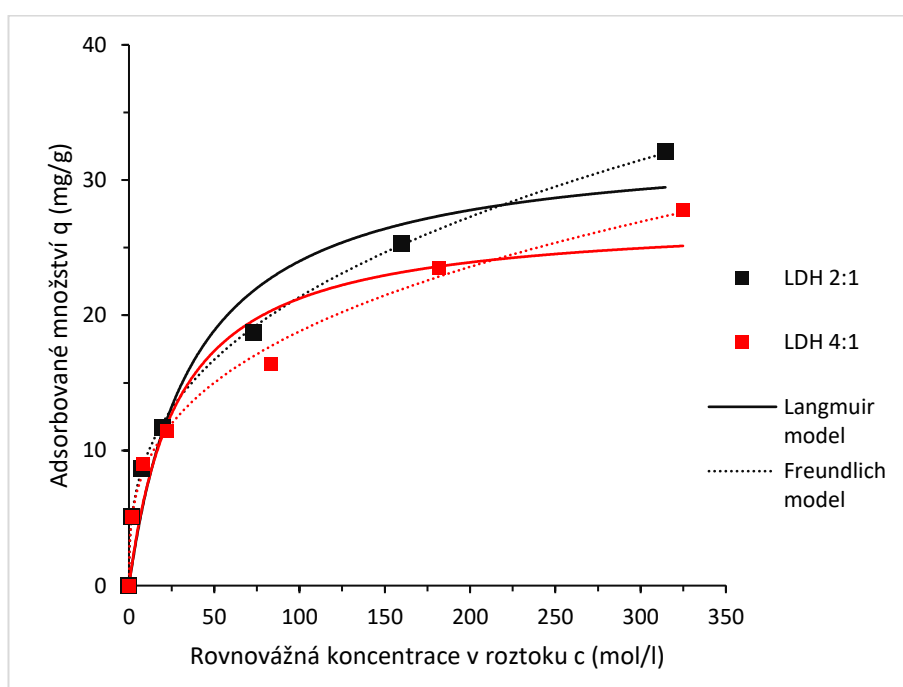
LDH	Model	pH	q _e (mg/g)	k*	R ²
LDH 2:1	PFO	5,5	5,324	0,084	0,936
	PSO	5,5	5,934	0,020	0,971
LDH 4:1	PFO	5,5	5,108	0,151	0,859
	PSO	5,5	5,541	0,043	0,936
LDH 2:1	PFO	7,5	3,001	0,081	0,904
	PSO	7,5	3,333	0,034	0,949
LDH 4:1	PFO	7,5	2,513	1,045	0,764
	PSO	7,5	2,715	0,395	0,855
LDH 2:1	PFO	9,5	1,491	0,533	0,778
	PSO	9,5	1,600	0,474	0,890
LDH 4:1	PFO	9,5	1,834	1,138	0,939
	PSO	9,5	1,899	1,150	0,953

* jednotka rychlostní konstanty pro PFO je min⁻¹ a pro PSO (g/(mg·min))

5.2.2 Rovnovážní experimenty (izotermy)

Jak je patrné z obrázku 5, adsorbované množství má s rostoucí koncentrací tendenci lehce vzrůstat. Mírně vyšší hodnota adsorbovaného množství byla pozorována u LDH 2:1 (32,1 mg/g) v porovnání s LDH 4:1 (27,8 mg/g). Experimentálně naměřené hodnoty byly dále modelovány v programu Origin 9.0 pomocí Langmuirova a Freundlichova modelu. Z tabulky 2 je zřejmé, že vhodnějším modelem pro naměřená data je model Freundlichův, kdy vyšel korelační koeficient pro tento model 0,999 u LDH 2:1 a 0,994 u LDH 4:1, což signalizuje velmi dobré proložení. Nicméně

v literatuře jsou velmi často srovnávány konstanty získané z Langmuirova modelu, který rovněž dosahoval přijatelného proložení pro naměřená data, tudíž byly i tyto konstanty dále porovnány. Hodnoty maximálního adsorbovaného množství získané z Langmuirova modelu pro LDH 2:1 (32,097 mg/g) a LDH 4:1 (27,787 mg/g) téměř odpovídají experimentálně naměřeným hodnotám, nachází se zde pouze drobné odchylky. Langmuirova adsorpční konstanta u LDH 2:1 je 0,027 l/mg a u LDH 4:1 je 0,035 l/mg, což naznačuje vyšší afinitu LDH 4:1 vůči chromu. Parametr n u LDH 2:1 je 2,83 a u LDH 4:1 3,066. Tyto hodnoty odpovídají intervalu, který signalizuje pozitivní adsorpci, tj. hodnoty se nachází v rozmezí 1 až 10. Množství uvolněného Mg v posledním bodu izotermy bylo vyšší u LDH 4:1 (209,8 mg/l) než u LDH 2:1 (158 mg/l).



Obrázek 5 Výsledný graf rovnovážného experimentu popisující adsorpci chromu na Mg-Fe podvojně vrstevnaté hydroxidy (poměr 2:1 a 4:1) proložené Langmuirovým a Freundlichovým modelem

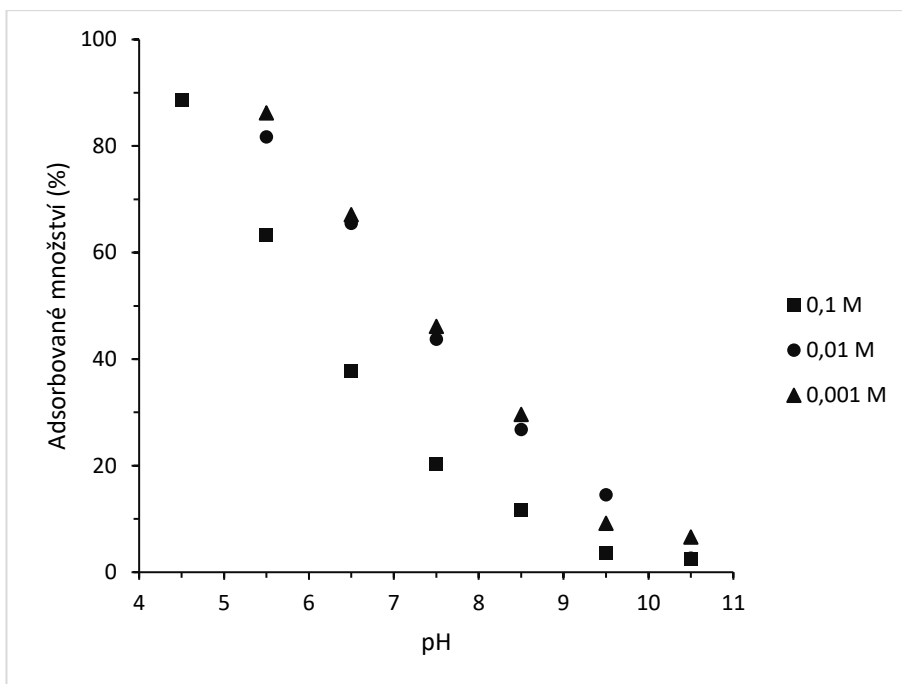
Tabulka 2 Tabulka výsledných hodnot experimentálně stanoveného adsorbovaného množství a parametrů získaných z Langmuirova a Freundlichova modelu

LDH	Model	q_{exp} (mg/g)	k^*	q_{max} (mg/g)	n	R^2
LDH 2:1	Langmuir	32,097	0,027	32,96		0,932
	Freundlich		4,195		2,830	0,999
LDH 4:1	Langmuir	27,787	0,035	27,354		0,908
	Freundlich		4,188		3,066	0,994

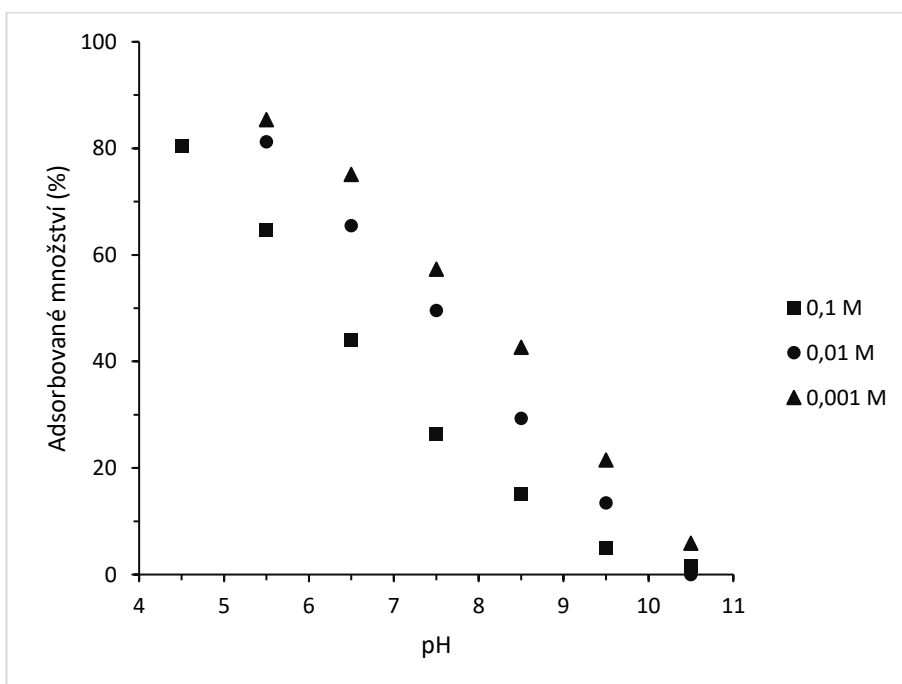
* jednotka Langmuirovy konstanty je (l/mg) a Freundlichovy konstanty je $[(\text{mg/g})(\text{l/mg})^{1/n}]$

5.2.3 Adsorpční experimenty při různých hodnotách pH (adsorpční hrany)

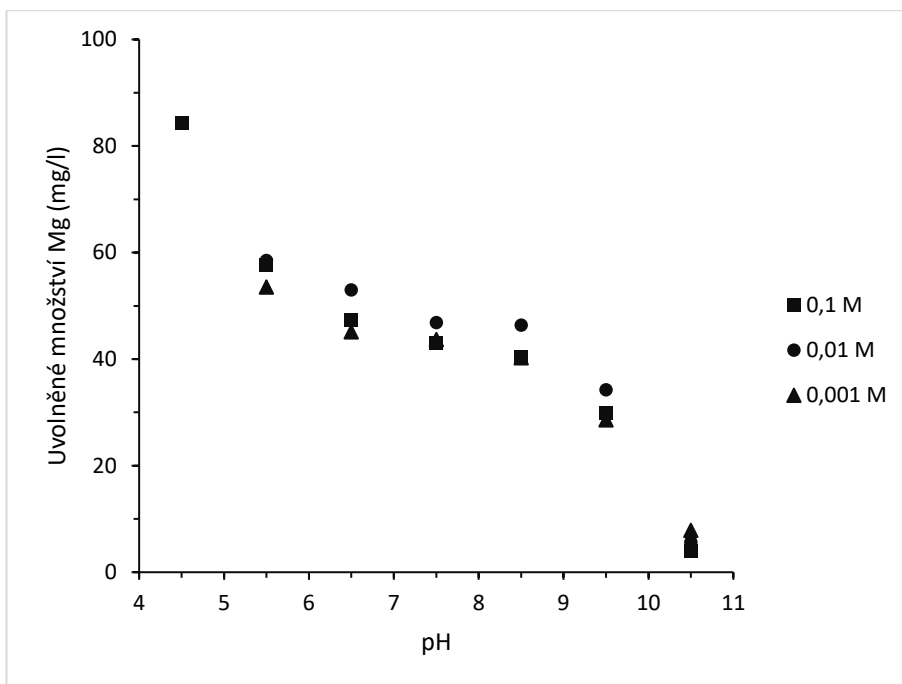
Obrázek 6 a 7 představují výsledné grafy adsorbovaného množství (v %) v závislosti na pH (adsorpční hrany). Výsledné adsorbované množství je při koncentracích elektrolytu NaNO_3 0,01 M a 0,001 M (tj. slabší elektrolyty) podobné. Výraznější rozdíl je patrný u koncentrace elektrolytu 0,1 M (tj. silnější elektrolyt), což platí pro oba typy adsorbentů. Největší rozdíl byl pozorován u pH 6,5, a to o 28 %. Je patrné, že celkové adsorbované množství pozvolna klesá s rostoucím pH u LDH 2:1 i LDH 4:1. Při hodnotách 10,5 pak bylo dosaženo téměř nulové adsorpce. Obrázek 8 a 9 znázorňuje množství uvolněného Mg z adsorbentu LDH 2:1 a LDH 4:1 vlivem pH. Nejvíce Mg se uvolňovalo při pH 4,5, kdy byly vyšší hodnoty patrné u LDH 4:1. Při vyšších hodnotách pH však bylo uvolňování Mg pro oba materiály srovnatelné. Obecně uvolněné množství Mg u LDH 2:1 a LDH 4:1 strmě klesá od pH 4,5 do 6,5. Následně dochází k ustálení uvolněného množství Mg, a to až do hodnoty pH 8,5. Od pH 8,5 do 10,5 nastává opět strmý pokles uvolněného množství Mg, kdy při pH 10,5 je uvolněno pouze cca 3-7 % Mg z původní struktury LDH.



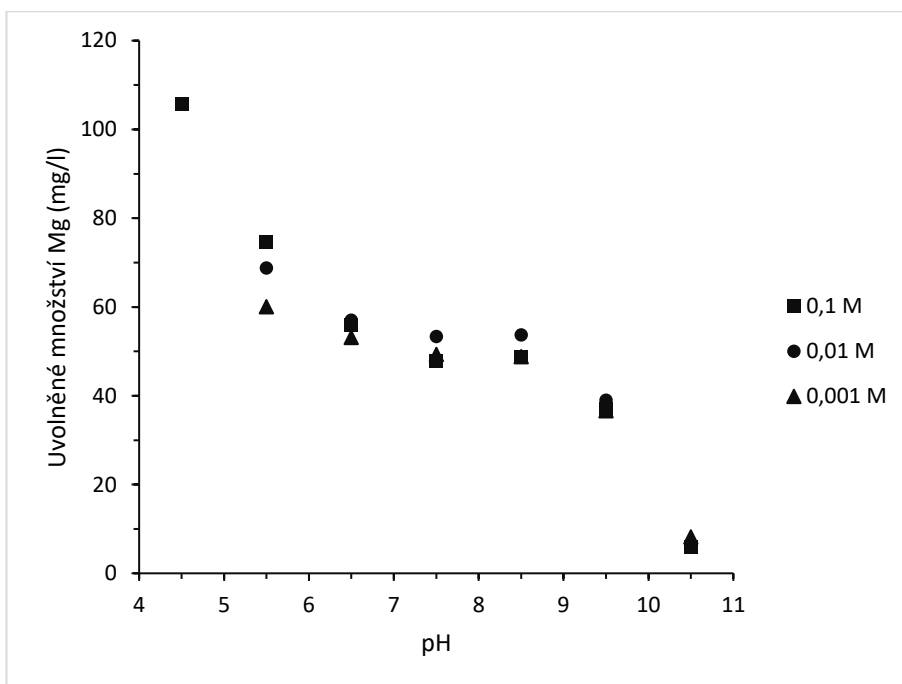
Obrázek 6 Výsledný graf adsorpčního experimentu při rozdílných hodnotách pH (adsorpční hrany) popisující adsorpci chromu na Mg-Fe LDH (poměr 2:1) při různých koncentracích elektrolytu NaNO₃



Obrázek 7 Výsledný graf adsorpčního experimentu při rozdílných hodnotách pH (adsorpční hrany) popisující adsorpci chromu na Mg-Fe LDH (poměr 4:1) při různých koncentracích elektrolytu NaNO₃



Obrázek 8 Výsledný graf znázorňující uvolněné množství Mg z Mg-Fe LDH (poměr 2:1) při různých hodnotách pH a koncentracích elektrolytu NaNO₃

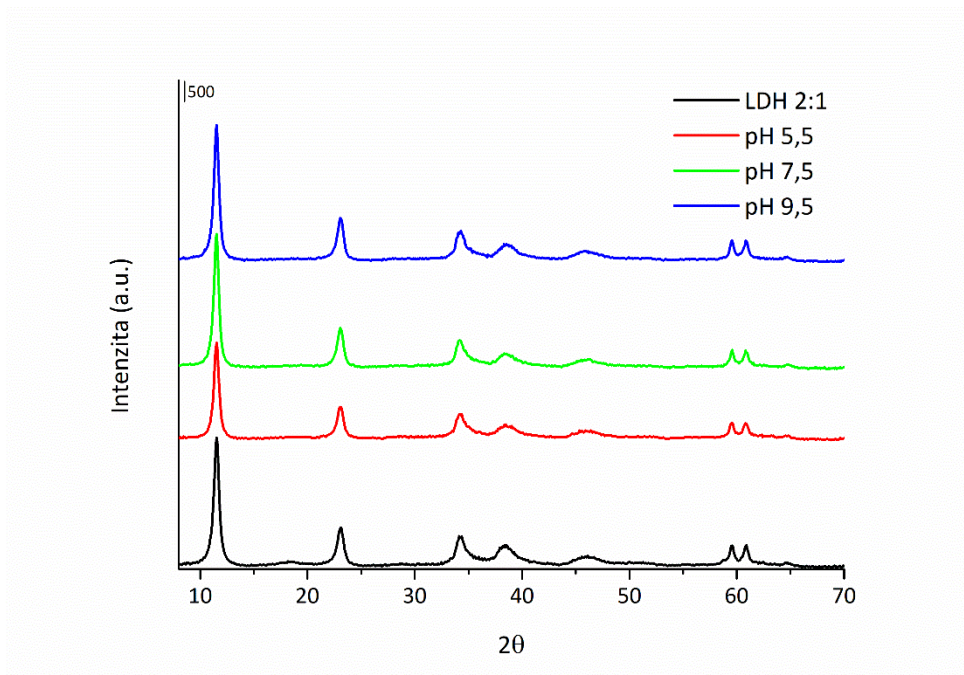


Obrázek 9 Výsledný graf znázorňující uvolněné množství Mg z Mg-Fe LDH (poměr 4:1) při různých hodnotách pH a koncentracích elektrolytu NaNO₃

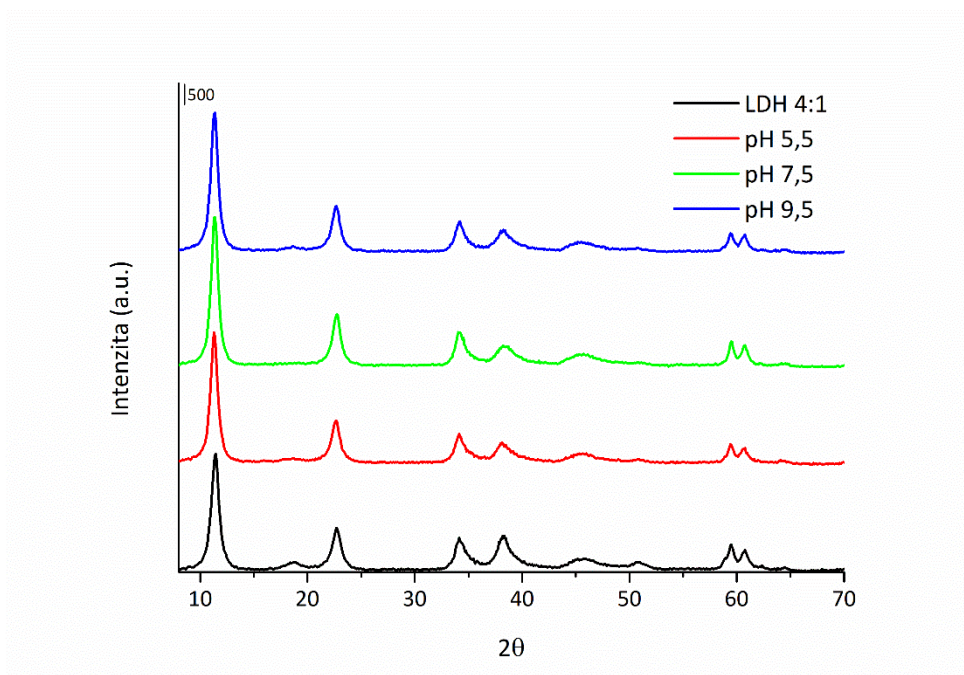
5.2.4 Analýza pevné fáze (XRD)

Ve výsledných difraktogramech pro LDH 2:1 a 4:1 před a po adsorpčních experimentech (obrázek 10-13) byly patrné charakteristické vrcholy s pravidelnou

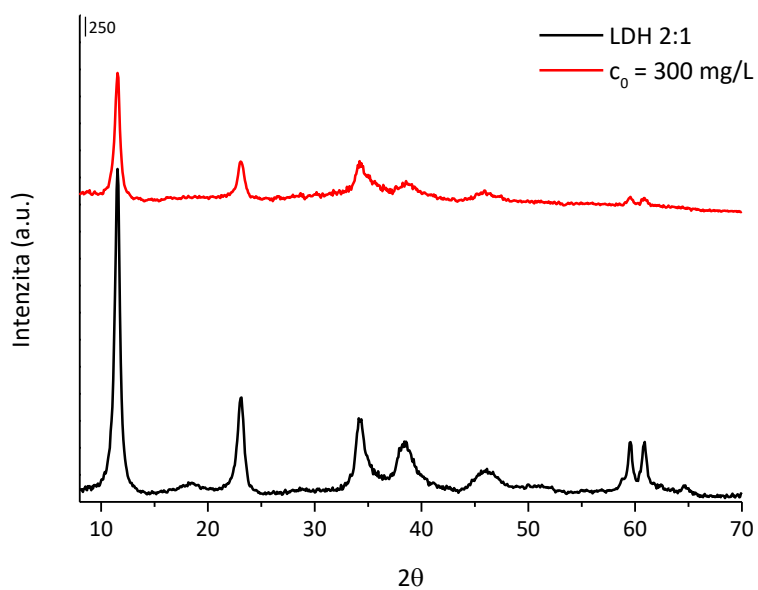
postupně klesající intenzitou odpovídající struktuře LDH. Difraktogramy původních LDH byly vloženy k porovnání jak k výsledným difraktogramům po kinetických experimentech, tak i k výsledným difraktogramům po rovnovážných experimentech (černé linie v jednotlivých grafech). Bylo však vždy zvoleno jiné měřítko (viz vlevo nahoře v jednotlivých difraktogramech). U obou materiálů byl navíc pozorován pík odpovídající brucitu (široký pík s nízkou intenzitou kolem 19°), který vzniká jako vedlejší produkt při syntéze LDH (hlavně u vyšších poměrů Mg/Fe), jak je i patrné z výsledků v této diplomové práci. Po sorpci je u všech hodnot pH (5,5, 7,5, 9,5) zřejmé, že došlo k mírnému snížení intenzit těchto křivek. Mírné změny v intenzitách mohou být způsobeny změnou struktury LDH vlivem uvolňování Mg, případně vlivem dalších strukturálních změn po adsorpci nebo i samotným měřením. Na základě difraktogramů po kinetických experimentech (obrázek 10 a 11) je patrné, že není viditelná významná změna ve struktuře LDH. Materiály se tedy jeví jako relativně stabilní, ačkoliv z předchozího měření víme, že dochází k uvolňování Mg, a to převážně při nižších hodnotách pH. Nejvíce patrná je drobná změna (snížení) píku při 19° u LDH 4:1. Jak již bylo zmíněno, tento pík odpovídá brucitu, který vzniká jako vedlejší Mg fáze během syntézy LDH, především pak při syntéze podvojných vrstevnatých hydroxidů, které mají vyšší zastoupení hořčíku ve své struktuře (vyšší poměr). Difraktogramy po rovnovážných experimentech (poslední bod izotermy) jsou zobrazeny na obrázcích 12 a 13. V případě obou materiálů je vidět výrazné snížení intenzity v porovnání s materiálem před adsorpcí, ale i v porovnání s materiálem po kinetickém experimentu, signalizující významnější strukturální změny. Na obrázku 13 u LDH 4:1 je vidět výraznější snížení intenzity po adsorpci než u LDH 2:1, což může souviset s větším uvolňováním Mg, jak bylo již výše zmíněno u rovnovážných adsorpčních experimentů. Takto výrazné snížení intenzity však indikuje výraznější změny ve struktuře, které mohou být zapříčiněny například možnou destabilizací struktury vlivem inkorporace chromu do mezivrstevnatého prostoru LDH. Snížení píku při 19° odpovídá taktéž brucitu, jako u kinetických experimentů, což je zapříčiněno rozpouštěním vedlejší Mg fáze.



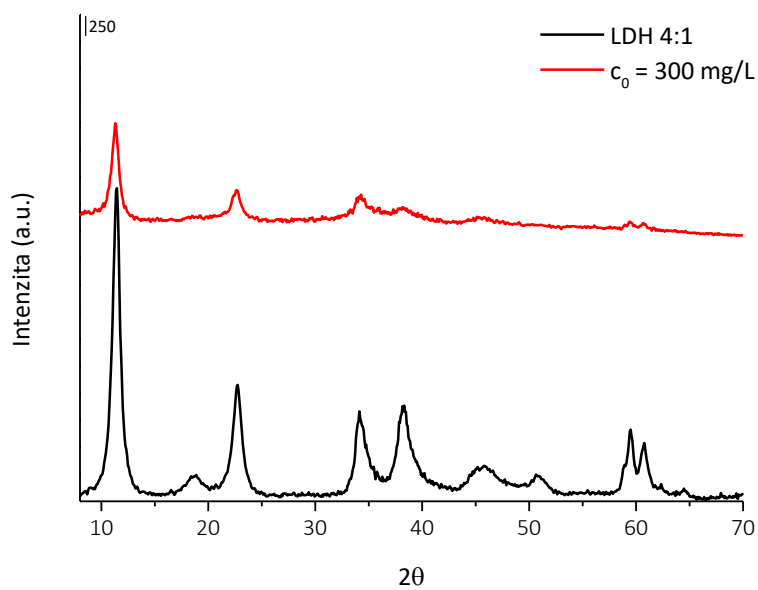
Obrázek 10 Výsledný difraktogram po kinetickém experimentu pro LDH 2:1



Obrázek 11 Výsledný difraktogram po kinetickém experimentu pro LDH 4:1



Obrázek 12 Výsledný difraktogram po rovnovážném experimentu LDH 2:1 (poslední bod izotermy)



Obrázek 13 Výsledný difraktogram po rovnovážném experimentu LDH 4:1 (poslední bod izotermy)

5.3 Diskuze

Na základě získaných výsledků se Mg-Fe LDH o poměru 2:1 a 4:1 ukázaly jako vcelku efektivní adsorbenty pro chrom, nicméně jejich efektivita je silně závislá na hodnotě

pH. Obecně byla efektivita stanovena na základě kinetických experimentů u obou materiálů totožná, avšak rychlost reakce i afinita byly obecně vyšší u LDH 4:1 v porovnání s LDH 2:1. Zároveň však byla pozorována mírně vyšší adsorpční kapacita v případě LDH 2:1. Vyšší adsorpční kapacita v případě molárního poměru 2:1 může být způsobena větší akumulací kladného náboje díky většímu zastoupení trojmocného kovu ve srovnání s LDH 4:1. Výsledky byly dále porovnány s podobnou literaturou, což je však často obtížně kvantifikovatelné, jelikož se jednotlivé studie liší jak zvoleným materiálem (i v rámci různých typů LDH, tj. kationty ve vrstvě a anionty v mezivrstvě) i experimentálními podmínkami, což hraje velmi významnou roli při procesu adsorpce, jak bylo uvedeno i v rámci rešeršní části této práce. Navíc v řadě studií se preferenčně využívají kalcinované LDH, které však díky odlišnému mechanismu zachytu aniontů (tj. paměťový efekt) mohou dosahovat významně odlišných výsledků ve srovnání s původními LDH. Hlavní nevýhodou CLDH je však vyšší ekonomická náročnost na jejich syntézu (v porovnání s LDH), což výrazně prodražuje výsledný produkt, a činí ho tím méně aplikovatelným v reálných remediačních technologiích.

Výsledky z kinetických adsorpčních experimentů byly nejdříve porovnávány s výsledky z experimentů Hudcová et al (2019a), kde byl použit Mg-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid k adsorpci antimonu při rozdílných hodnotách pH. Celkové adsorbované množství Sb po 120 min při pH 5,5 a 7,5 bylo srovnatelné s výsledky sorpce Cr na oba dva Mg-Fe LDH (2:1, 4:1). V obou případech klesalo celkové adsorbované množství se vzrůstajícím pH roztoku. Jak u antimonu, tak i u chromu byl strmý nárůst adsorbovaného množství do 60 min, poté dalších 60 min docházelo k pomalejšímu nárůstu. Uvedená data odpovídala modelu pseudo-prvního řádu. Naopak v případě experimentu v této diplomové práci odpovídala experimentální data více modelu pseudo-druhého řádu. Pokud však v tomto případě porovnáme rychlostní konstanty pseudo-prvního řádu při pH 5,5, je patrné, že je tato konstanta pro Sb nižší než rychlostní konstanty pseudo-prvního řádu v této diplomové práci pro Cr. Z literárního zdroje Hudcová et al (2017) lze porovnat kinetiku adsorpce As na stejném materiálu, tj. Mg-Fe LDH. V případě As adsorbované množství stoupalo rapidně do 30 min, následně došlo k pozvolnému nárůstu až do 120 min. Při porovnání korelačního koeficientu odpovídal experimentálním datům lépe model pseudo-druhého řádu. Rychlostní konstanta pseudo-druhého řádu při pH 5,5 dosahovala

nižších hodnot než rychlostní konstanty pseudo-druhého řádu v této diplomové práci. Yan et al (2015) prováděl sorpci Cr na Zn-Al CLDH a Fe₃O₄/ZnAl CLDH při pH 3. Výsledky jsou však srovnatelné se sorpcí Cr na Mg-Fe LDH při pH 5,5. Stejně jako u adsorpce Cr na Mg-Fe LDH byla adsorpce Cr na Zn-Al CLDH a Fe₃O₄/ZnAl CLDH nejrychlejší do 60 min, poté relativně pomalu stoupala dalších 60 min. Adsorpční rovnováhy bylo tedy dosaženo po 60 min a poté až do konce experimentu zůstala adsorpce téměř neměnná. Dále bylo v této studii provedeno modelování dat pomocí pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu za účelem objasnění kinetiky. Bylo zjištěno, že experimentální datům odpovídá více rovnice pseudo-druhého řádu, která odpovídá chemické adsorpci. V porovnání rychlostních konstant byly hodnoty v experimentu Yan et al (2015) nižší než u modelů pro sorpci Cr na Mg-Fe LDH v této diplomové práci. Shodně se blížila hodnota korelačního koeficientu R² pro pseudo-druhý řád hodnotě 1. Adsorpční efektivita byla v případech sorpce Cr na Mg-Fe LDH (tato diplomová práce) a Zn-Al CLDH téměř srovnatelná, a to cca 90 %. U Fe₃O₄/ZnAl CLDH bylo celkové adsorbované množství 70 %, tedy významně nižší. Data z kinetického experimentu Yu et al (2012) popisující sorpci As a Cr na CLDH kalcinovaný po dobu 3 a 8 hod při pH 7 (As) a 6,5 (Cr), kdy byla získaná data modelována pseudo-druhým řádem, který byl vyhodnocen jako nejlepe odpovídající model. Korelační koeficient byl 0,99. Hodnoty rychlostní konstant byly v porovnání s experimentem v této diplomové práci při pH 7,5 menší v případě As, avšak větší v případě Cr. V experimentu Zhu et al (2016) je popsána sorpce Cr na PANI/LDH při pH 3. PANI/LDH je organicko-anorganický materiál vrstveného polyanilinu na Mg-Al LDH. Kinetika adsorpce ukazuje, že rapidní nárůst adsorbovaného množství byl pozorován po dobu prvních dvou hodin. Adsorpční rovnováha nastala až po 5 hodinách. K modelování byl použit model pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu. Po porovnání korelačních koeficientů je zřejmé, že průběh této kinetické reakce lze lépe popsat pomocí rovnice pseudo-druhého řádu. Získaná rychlostní konstanta z tohoto modelu je srovnatelná/menší v porovnání LDH 2:1 a LDH 4:1 v této diplomové práci při nejnižším pH (tj. 5,5).

Výsledky rovnovážných adsorpčních experimentů (izoterem) byly porovnávány s experimentem autorů Yan et al (2015), který srovnával adsorpci chromu při různých teplotách (303 K, 313 K, 323 K) při pH 3 na dva podvojně vrstvenaté hydroxidy s použitím Langmuirova a Freundlichova modelu. Uvedená data lépe odpovídala

Langmuirovu modelu. Výsledné korelační koeficienty pro Langmuirův model v literatuře se pohybovaly mezi 0,99-0,98 a korelační koeficienty pro Freundlichův model mezi 0,93-0,97, a to v závislosti na teplotě. Naopak v této diplomové práci, již s ohledem na tvar izotermy, bylo patrné, že více odpovídajícím modelem je Freundlichův model, což se i následně potvrdilo. Adsorpční kapacita u Langmuirova modelu v uvedené studii byla 23,6 mg/g při 323 K, což je méně než v této diplomové práci, ve které vyšla adsorpční kapacita 32,96 mg/g u Mg-Fe LDH 2:1 a 27,354 mg/g u Mg-Fe LDH 4:1. Konstanta n z Freundlichova modelu v literatuře dosahovala při teplotě 323 K hodnoty 3,226, což je vyšší hodnota než hodnota v experimentu této diplomové práce, avšak rovněž se nachází v rozmezí 1-10. Yu et al (2012) popisuje odstraňování As a Cr pomocí CLDH kalcinovaného po dobu 3 a 8 hod. Adsorpční data pro oba CLDH byly porovnány s použitím modelů Langmuira i Freundlicha. Maximální adsorpční kapacita pro chrom a arsen u CLDH kalcinovaného po 3 hod byla 65,32 a 92,51 mg/g a u CLDH kalcinovaného po 8 hod 188,32 a 216,45 mg/g. Mnohem vyšší adsorpční kapacita byla zapříčiněna speciální 3D hierarchickou nanostrukturou oxidu kovu (tj. kalcinovaného produktu). Při srovnání korelačních koeficientů lépe vyhovoval experimentu Langmuirův model. Vyšší adsorbované množství As (159 mg/g) než Cr v případě Mg-Fe LDH bylo zjištěno při porovnání výsledků této práce a studie Hudcová et al (2017). Experimentální data byla modelována pomocí Freundlichova a Langmuirova modelu. Při porovnání korelačního koeficientu vyhovoval experimentálním datům lépe Freundlichův model, stejně jako v případě Cr v této diplomové práci. Při porovnání výsledků ze studie Hudcová et al (2019a) bylo zjištěno, že celkové adsorbované množství Sb na Mg-Fe LDH (67,5 mg/g) při pH 5,5 bylo vyšší než adsorbované množství Cr na Mg-Fe LDH zjištěné v této diplomové práci. V případě Sb však vhodný vhodnější model (tj. Langmuirův nebo Freundlichův) závisel na pH prostředí, kdy experimentu provedenému v kyselém prostředí více odpovídal Freundlichův model a experimentům v alkalickém prostředí odpovídal více Langmuirův model. V experimentu Zhu et al (2016) byla zkoumána adsorpční kapacita PANI/LDH s různými hmotnostními poměry LDH/anilin (1:4, 1:8, 1:12). Experimentální data byla modelována Freundlichovým i Langmuirovým modelem. Při porovnání korelačních koeficientů vyhovoval experimentálním datům více Langmuirův model. Nejvyšší maximální adsorbované množství 393,701 mg/g měl PANI/LDH s poměrem LDH/anilin 1:8. Je patrné, že

přítomnost anilinu významně ovlivnila adsorpční kapacitu materiálu ve srovnání se studovaným Mg-Fe LDH, kde bylo dosaženo významně nižších hodnot.

Výsledky adsorpčních experimentů při rozdílných hodnotách pH lze srovnat s výsledky experimentu Goh et al (2010). V tomto experimentu porovnávali sorpci chromanu na FCHT-LDH (nanokrystalický podvojný vrstevnatý hydroxid) v rozdílných koncentracích elektrolytu ($\text{NaNO}_3 = 0,005 \text{ M}$ a $0,5 \text{ M}$). U koncentrace $0,5 \text{ M}$ docházelo k méně efektivní sorpci než u $0,005 \text{ M}$, kdy byl rozdíl téměř 60 %. V případě sorpce Cr na Mg-Fe LDH v této diplomové práci byl při pH 9,5 (pH u experimentu v literatuře) rozdíl 10 %. V obou případech docházelo k poklesu adsorbovaného množství při stoupajícím pH. Při hodnotách pH 10,5 byla sorpce Cr na Mg-Fe LDH v této diplomové práci téměř nulová, avšak v případě sorpce chromanu na FCHT-LDH při hodnotě pH 10,5 byla sorpce výrazně vyšší. U elektrolytu o koncentraci $0,005 \text{ M}$ 70% a u $0,5 \text{ M}$ 30%. Z obou experimentů je patrné, že na sorpci chromu na LDH má vliv iontová síla, tj. při klesajících iontových silách dochází k nárůstu celkového adsorbovaného množství. Tento jev je obecně přisouzen vlivu fyzikální adsorpce. Při fyzikální adsorpci nedochází ke změně chemických vlastností látek, je vratná a může být i vícenásobná (Bulánek, 2014). U experimentu Yan et al (2015) byla také porovnávána adsorpce chromu na Zn-Al CLDH a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnAl CLDH}$ při odlišných hodnotách pH. Množství adsorbovaného Cr zde má rovněž klesající tendenci s rostoucím pH, a to u obou CLDH. Když porovnáme adsorpční hrany pro $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnAl CLDH}$ s experimentem provedným v této diplomové práci, lze říci, že je průběh adsorpčních hran pro různé LDH stejný. Obě křivky mají při nízkém pH vysokou hodnotu adsorbovaného množství a s rostoucím pH má adsorbované množství klesající tendenci, které však při pH 10 dosahovalo u experimentu v literatuře stále kolem 30 %. Adsorbované množství na Zn-Al CLDH má klesající tendenci, ale při hodnotě pH 10 zůstává stále vysoké, a to 75 %. Ve studii Hudcová et al (2017) je popsána adsorpce As na Mg-Fe LDH. Je zde patrný trend ve všech třech případech. Adsorpce klesá se zvyšující iontovou silou a nejvyšší rozdíly mezi největší a nejmenší iontovou silou se nachází v rozmezí hodnot pH 5,5 až 8,5. Narozdíl od Cr však bylo v tomto případě adsorbované množství As méně závislé na hodnotách pH. Relativně velká závislost na hodnotě pH byla pozorována při adsorpci Sb na Mg-Fe LDH v práci Hudcová et al (2019a), zde však byla naopak minimální závislost na iontové síle. V experimentu Zhu et al (2016) byl zkoumán vliv různých pH (2-9) na

adsorpci Cr na PANI/LDH v elektrolytu 0,01 M NaNO₃. Adsorpce zůstávala při hodnotách pH 2 až 5,5 vysoká (> 87 %), avšak se zvyšujícím pH adsorbované množství klesalo. Klesající tendenci sorpce chromu lze zdůvodnit distribucí iontů Cr(VI) ve vodním prostředí a povrchovými vlastnostmi PANI/LDH. Nejvýznamnějšími ionty Cr(VI) v roztoku jsou dichroman (Cr₂O₇²⁻), chroman (CrO₄²⁻) a hydrogen chroman (HCrO₄⁻). Hodnota pHPZC PANI/LDH je ~ 5,4, a proto při hodnotě pH < 5,4 se povrch kompozitů stává kladně nabitým, což je výhodné pro vazbu negativně nabitých iontů chromu. Kromě toho má dominantní reakční proces mezi kyselým chromanem a PANI vysokou adsorpční účinnost právě při nízkém pH. Povrchový náboj PANI/LDH je záporný při pH > 5,4, což výrazně oslabuje elektrostatický odpor mezi záporně nabitými látkami a negativním nábojem povrchu, což vede ke snížení účinnosti adsorpce. Mechanismus odstraňování Cr(VI) může být v tomto případě (tj. studii v této literatuře) i důsledkem vzájemného působení chemické adsorpce Cr(VI) a Cr(III) a redukce Cr(VI) na Cr(III). PANI/LDH mohou odstraňovat více než 50% Cr(VI) i při vysokém pH (~ 9), což umožňuje vysokou účinnost adsorpce i za alkalických podmínek. V literatuře Hudcová et al (2017) je dále popsána závislost uvolňovaného Mg z povrchu Mg-Fe LDH při rozdílných pH. Nejvíce uvolňování Mg, které způsobuje nestabilitu, probíhá při hodnotách 5-9. Od hodnoty pH 9 dochází k ustálení a stabilizaci Mg-Fe LDH. Obdobné výsledky byly pozorovány i při adsorpci chromu na tyto materiály. Obecně jsou podvojně vrstevnaté hydroxidy stabilnější v alkalickém prostředí (Boclair et Braterman, 1999).

Při srovnání difraktogramů s Yan et al (2015), kteří prováděli kinetické experimenty Cr na Zn-Al CLDH a Fe₃O₄/ZnAl CLDH, jsou na první pohled vidět rozdíly mezi jednotlivými materiály. Difraktogramy Mg-Fe LDH v této diplomové práci se shodovaly s difraktogramy Zn-Al LDH v uvedené literatuře, tj. ostré a intenzivní čáry při nízkých hodnotách 2θ. V případě Zn-Al CLDH a Fe₃O₄/ZnAl CLDH jsou však jasně viditelné odrazy při středních hodnotách 2θ. Po sorpci Cr na tyto CLDH, kdy volné anionty vstoupily do mezivrstvy, je na difraktogramu vidět paměťový efekt LDH, protože se znovuobjevují charakteristické píky pro LDH strukturu. Tento efekt byl pozorován i ve studii Hudcová et al (2019b) zabývající se Mg-Fe CLDH. Při srovnání difraktogramů s Hudcová et al (2017, 2019a), tj. po adsorpci As a Sb na Mg-Fe LDH, je zřetelné, že stejně jako po adsorpci Cr v této diplomové práci došlo ke snížení intenzity jednotlivých linií, což bylo zapříčiněno nejspíše vymezením volného

aniontu do mezivrstvy v podvojném vrstevnatém hydroxidu. Pokles intenzity jednotlivých píku byl pravděpodobně zapříčiněn i částečným vyluhováním Mg během adsorpce.

6. Závěr a přínos práce

Se stále narůstajícím zalidněním planety Země, narůstá hrozba potencionální kontaminace životního prostředí. Celosvětově se stále zvyšuje i výskyt rizikových kovů (včetně chromu) v životním prostředí. Nejčastěji se chrom dostává do přírodních zdrojů následkem antropogenních činností. Existuje mnoho způsobů, jak kontaminanty z prostředí odstranit. Některé dekontaminační metody mají mnoho výhod, ale některé jsou náročné na realizaci z hlediska času a financí. Mnoho vědců se zabývá studiem inovativních metod k odstraňování chromu ze životního prostředí. Vhodnou metodou je adsorpce na různé materiály. Mezi aktuálně zkoumané materiály k dekontaminaci složek životního prostředí patří také podvojně vrstevnaté hydroxidy. Podvojně vrstevnaté hydroxidy mohou být různě modifikovány (např. různé kovy ve vrstvách a různé anionty v mezivrstvách), aby docházelo k co nejúčinnější adsorpci daného kontaminantu. Tato diplomová práce se zabývala adsorpcí chromu na Mg-Fe podvojně vrstevnaté hydroxidy o různých molárních poměrech Mg/Fe, a to 2:1 a 4:1. Výsledky adsorpce chromu na tento podvojný vrstevnatý hydroxid ukázaly, že tento typ materiálu lze efektivně použít jako adsorbent pro chrom. Výsledné adsorbované množství je však limitováno hodnotou pH prostředí, jak ukazují kinetické i rovnovážné adsorpční experimenty. Bylo potvrzeno, že se na záchytu chromu na Mg-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid podílí i fyzikální adsorpce. Pro detailní studium mechanismu by však byla nezbytná kombinace pokročilého adsorpčního modelování a spektroskopických technik, což však již nebylo náplní této diplomové práce. Obecně se podvojně vrstevnaté hydroxidy jeví jako potencionální adsorbenty pro chrom ve vodním a půdním prostředí, avšak další studium by se mělo zaměřit na reálné aplikace těchto materiálů.

7. Přehled literatury a použitých zdrojů

Alvatezayuso, E., Nugteren H., 2005: Purification of chromium(VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al-CO-hydrotalcite. *Water Research* **39**(12), S. 2535-2542. ISSN 00431354.

Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B., 2012: A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials* **223-224**, S. 1-12. ISSN 03043894.

Bartlett, R., James B., 1979: Behavior of Chromium in Soils: III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality* **8**(1), S. 31-35. ISSN 0047-2425.

Bartovská, L., Šišková, M., 2005: Modely elektrické dvojvrstvy. Co je co v povrchové a koloidní chemii (online) Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha [cit. 2021-03-30]. dostupné z http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html

Bechtel, H. A., Johnson, S. C., Khatib, O., Muller E. A., Raschke M. B., 2020: Synchrotron infrared nano-spectroscopy and -imaging. *Surface Science Reports* **75**(3), S. 1-24. ISSN 01675729.

Bocclair, J. W., Braterman, P. S., 1999: Layered Double Hydroxide Stability. 1. Relative Stabilities of Layered Double Hydroxides and Their Simple Counterparts. *Chemistry of Materials* **11**(2), S. 298-302. ISSN 0897-4756.

Bulánek, R., 2014: Povrchové jevy na pevných látkách (online). Pardubice: Univerzita Pardubice, S. 118 [cit. 2021-03-20]. ISBN 978-80-7395-908-1. dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/64787/BulanekR_PovrchoveJevy_2015.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Conceição, L. d., Pergher, S. B. C., Moro, C. C., Oliveira, L. C. A., 2007: Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Química Nova* **30**(5), S. 1077-1081. ISSN 0100-4042.

Dhal, B., Thatoi, H.N., Das, N.N., Pandey, B.D., 2013: Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials* **250-251**, S. 272-291. ISSN 03043894.

Dos Santos, G. E.d. S., Lins, P. V. d. S., Oliveira, L. M. T. d. M., 2021: Layered double hydroxides/biochar composites as adsorbents for water remediation applications: recent trends and perspectives. *Journal of Cleaner Production* **284**(125769), S. 1-19. ISSN 09596526.

Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **156**(1), S. 2-10. ISSN 13858947.

Goh, K., Lim, T., Banas, A., Dong, Z., 2010: Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* **179**(1-3), S. 818-827. ISSN 03043894.

Goh, K., Lim T., Dong, Z., 2008: Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research* **42**(6-7), S. 1343-1368. ISSN 00431354.

Gómez, V., Larrechi, M.S., Callao, M.P., 2006: Chromium speciation using sequential injection analysis and multivariate curve resolution. *Analytica Chimica Acta* **571**(1), S. 129-135. ISSN 00032670.

González, A.G., Pokrovsky, O.S., 2014: Metal adsorption on mosses: Toward a universal adsorption model. *Journal of Colloid and Interface* **415**, S. 169-178. ISSN 00219797.

Goswamee, R. L., Sengupta, P., Bhattacharyya, K. G., Dutta, D. K., 1998: Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. *Applied Clay Science* **13**(1), S. 21-34. ISSN 01691317.

Greenwood, N. N., Earnshaw, A., 1993: *Chemie prvku. Informatorium. Praha.* ISBN 80-85427-38-9.

Hájková, Z., Bauerová, P., Fejfar, A., Šlouf, M., 2018: Chemické listy: Elektronový mikroskop - klíč k odhalení tajemství mikro- a nanosvěta 112, S. 128-134. ISSN 1213-7103.

Herecová, L., 2012: Chemicko-analytické metody v bezpečnostním inženýrství a požární ochraně. Spektrum (Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, Ostrava. ISBN 978-80-7385-119-4.

Higgins, T. E., Halloran, A. R. Petura, J. C., 2008: Traditional and innovative treatment methods for Cr(VI) in soil. Journal of Soil Contamination **6**(6), S. 767-797. ISSN 1058-8337.

Hudcová, B., Erben, M., Vítková, M., Komárek, M., 2019a: Antimonate adsorption onto Mg-Fe layered double hydroxides in aqueous solutions at different pH values: Coupling surface complexation modeling with solid-state analyses. Chemosphere **229**, S. 236-246. ISSN 00456535.

Hudcová, B., Veselská, V., Filip, J., Číhalová, S., Komárek, M., 2017: Sorption mechanisms of arsenate on Mg-Fe layered double hydroxides: A combination of adsorption modeling and solid state analysis. Chemosphere **168**, S. 539-548. ISSN 00456535.

Hudcová, B., Veselská, V., Filip, J., Číhalová, S., Komárek, M., 2018: Highly effective Zn(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using Mg-Fe layered double hydroxides: Comprehensive adsorption modeling coupled with solid state analyses. Journal of Cleaner Production **171**, S. 944-953. ISSN 09596526.

Hudcová, B., Vítková, M., Ouředníček, P., Komárek, M., 2019b: Stability and stabilizing efficiency of Mg-Fe layered double hydroxides and mixed oxides in aqueous solutions and soils with elevated As(V), Pb(II) and Zn(II) contents. Science of The Total Environment **648**, S. 1511-1519. ISSN 00489697

Hull, A. W., 1919: A new method of chemical analysis. Journal of the American Chemical Society **41**(8), S. 1168-1175. ISSN 0002-7863.

James, B. R., Petura, J. C., Vitale, R. J., Mussoline, G. R., 2008: Oxidation-reduction chemistry of chromium: Relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils. *Journal of Soil Contamination* **6**(6), S. 569-580 ISSN 1058-8337.

Jijoe, P. S., Yashas, S. R., Shivaraju, H. P., 2021: Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: a review. *Environmental Chemistry Letters*. S. 1-19. ISSN 1610-3653.

Kang, D., Yu, X., Tong, S., Ge, M., Zuo, J., Cao, C., Song, W., 2013: Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* **228**, S. 731-740 ISSN 13858947.

Khan, H., Yerramilli, A. S., D'oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D.C., Patience, G. S., 2020: Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy— XRD. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **98**(6), S. 1255-1266. ISSN 0008-4034.

Kobetičová, K., Petrová, Z., Kočí, V., 2015: Význam expozičních cest pro biodostupnost chromu v půdním prostředí. *Chemické listy*. **109**, S. 794-798.

Kuraš, M., 2014: Odpady a jejich zpracování. *Vodní zdroje Ekomonitor*. Chrudim. ISBN 978-80-86832-80-7.

Li, F., Duan, X., 2006: Applications of Layered Double Hydroxides. *Layered Double Hydroxides* 119. S. 193-223 Structure and Bonding. ISBN 3-540-28279-3.

Li, L., 2020: Reactive Transport in the Subsurface: Surface Complexation Models (SCMs) (online). Department of Energy and Mineral Engineering, The Pennsylvania State University [cit. 2021-03-23]. dostupné z <<https://www.e-education.psu.edu/png550/node/583>>

Moraetis, D., Nikolaidis, N.P., Karatzas, G. P., Dokou, Z., Kalogerakis, N., Winkel, L. H. E., Palaiogianni-Bellou, A., 2012: Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece. *Applied Geochemistry* **27**(6), S. 1170-1178. ISSN 08832927.

Moustafa, D., Mahmoud, R., El-Salam, H. M. A., Shehata, N., 2021: Utilization of residual zinc–iron-layered double hydroxide after methyl orange management as a new sorbent for wastewater treatment. *Applied Nanoscience* **11**(2), S. 709-723. ISSN 2190-5509.

Petrлік, J., Příbylová, J., Válek, P., 2014: Chrom. Arnika (online). Praha [cit. 2021-02-18]. dostupné z <<https://arnika.org/chrom>>

Pitter, P., 2009: Hydrochemie. 4., aktualiz. vyd. Vydavatelství VŠCHT, Praha. ISBN 978-80-7080-701-9.

Raclavská, H., Kuchařová, J., Plachá, D., 2008: Podklady k provádění Protokolu o PRTR – Přehled metod a identifikace látek sledovaných podle Protokolu o registrech úniků a přenosů znečišťujících látek v únicích do půd: Chrom a sloučeniny (jako Cr). Integrovaný registr znečišťování. MŽP, Praha. [cit. 2021-02-18]. S. 1-10. dostupné z: <https://www.prtr.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/puda/Chrom_a_slouceniny.pdf>

Simonin, J., 2016: On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* **300**, S. 254-263 ISSN 13858947.

Su, X., He, Q., Mao, Y., Chen, Y., Hu, Z., 2019: Dissolved oxygen stratification changes nitrogen speciation and transformation in a stratified lake. *Environmental Science and Pollution Research* **26**(3), S. 2898-2907. ISSN 0944-1344.

Swapp, S., 2017: Scanning Electron Microscopy (SEM) (online). Wyoming [cit. 2021-03-23]. dostupné z: <https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html. University of Wyoming>

Táborská, E., Sláma, J., 2006: Medical chemistry. Masarykova univerzita, Brno. 146. (150). ISBN 80-210-4091-2.

Tieu, P., Yan, X., Xu, M., Christopher, P., Psn, X., 202: Directly Probing the Local Coordination, Charge State, and Stability of Single Atom Catalysts by Advanced Electron Microscopy: A Review. *Small* **2006482**, S. 1-25. ISSN 1613-6810.

Wang, S.L., Hseu, R.J., Chang, R.R., Chiang, P.N., Chen, J.H., Tzou, Y.M., 2006: Adsorption and thermal desorption of Cr(VI) on Li/Al layered double hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **277**(1-3), S. 8-14. ISSN 09277757.

Wen, X., Du, Q., Tang, H., 1998: Surface Complexation Model for the Heavy Metal Adsorption on Natural Sediment. *Environmental Science & Technology* **32**(7), S. 870-875 ISSN 0013-936X.

Worobiec, A., Potgieter-Vermaak, S., Brooker, A., Darchuk, L., Stefaniak, E., Van Grieken, R., 2010: Interfaced SEM/EDX and micro-Raman Spectrometry for characterisation of heterogeneous environmental particles — Fundamental and practical challenges. *Microchemical Journal* **94**(1), S. 65-72. ISSN 0026265X.

Yan, L., Yang, K., Shan, R., Yu, H., Du, B., 2015: Calcined ZnAl- and Fe₃O₄/ZnAl-layered double hydroxides for efficient removal of Cr(vi) from aqueous solution. *RSC Advances* **5**(117), S. 96495-96503. ISSN 2046-2069.

Yu, X., Luo, T., Jia, Y., Xu, R., Gao, C., Zhang, Y., Liu, H., Huang, 2012: Three-dimensional hierarchical flower-like Mg–Al-layered double hydroxides: highly efficient adsorbents for As(v) and Cr(vi) removal. *Nanoscale* **4**(11), S. 3466–3474. ISSN 2040-3364.

Zadora, G. Brožek-Mucha, Z., 2003: SEM–EDX—a useful tool for forensic examinations. *Materials Chemistry and Physics* **81**(2-3), S. 345-348. ISSN 02540584.

Zhu, K., Gao, Y., Tan, X., Chen, C., 2016: Polyaniline-Modified Mg/Al Layered Double Hydroxide Composites and Their Application in Efficient Removal of Cr(VI). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **4**(8), S. 4361-4369. ISSN 2168-0485.

EU 2020/2184 Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2020/2184 ze dne 16. prosince 2020 o jakosti vody určené k lidské spotřebě (přepracované znění) (Text s významem pro EHP), EU, 2020, 62 s.

98/83/ES Směrnice Rady o jakosti vody určené k lidské spotřebě, EU, 1998. 23 s.

IRZ, ©2006: Chrom a sloučeniny (jako Cr). Integrovaný registr znečištění (online). [cit. 2021-03-03]. dostupné z <<https://irz.cz/node/60>>

IRZ ŽP, ©2015: Souhrnná zpráva za rok 2013; Chrom a sloučeniny (jako Cr), 2015 (online). [cit. 2020-02-28], dostupné z <https://irz.cz/sites/default/files/Souhrnna_zprava_2013_IRZ_C_web.pdf>

Vyhláška č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy, v platném znění.

8. Seznam obrázků

Obrázek 1 Výsledný graf kinetického experimentu popisující adsorpci chromu na Mg-Fe podvojný vrstevnatý hydroxid (poměr 2:1) při různých hodnotách pH proložený modelem pseudo-prvního řádu (PFO) a modelem pseudo-druhého řádu (PSO).....	44
Obrázek 2 Výsledný graf kinetického experimentu popisující adsorpci chromu na Mg-Fe LDH (poměr 4:1) při různých hodnotách pH proložený modelem pseudo-prvního řádu (PFO) a modelem pseudo-druhého řádu (PSO).....	44
Obrázek 3 Výsledný graf popisující uvolněné množství Mg při různých hodnotách pH z Mg-Fe LDH (poměr 2:1) v závislosti na čase	45
Obrázek 4 Výsledný graf popisující uvolněné množství Mg při různých hodnotách pH z Mg-Fe LDH (poměr 4:1) v závislosti na čase	45
Obrázek 5 Výsledný graf rovnovážného experimentu popisující adsorpci chromu na Mg-Fe podvojně vrstevnaté hydroxidy (poměr 2:1 a 4:1) proložené Langmuirovým a Freundlichovým modelem	47
Obrázek 6 Výsledný graf adsorpčního experimentu při rozdílných hodnotách pH (adsorpční hrany) popisující adsorpci chromu na Mg-Fe LDH (poměr 2:1) při různých koncentracích elektrolytu NaNO ₃	49
Obrázek 7 Výsledný graf adsorpčního experimentu při rozdílných hodnotách pH (adsorpční hrany) popisující adsorpci chromu na Mg-Fe LDH (poměr 4:1) při různých koncentracích elektrolytu NaNO ₃	49
Obrázek 8 Výsledný graf znázorňující uvolněné množství Mg z Mg-Fe LDH (poměr 2:1) při různých hodnotách pH a koncentracích elektrolytu NaNO ₃	50
Obrázek 9 Výsledný graf znázorňující uvolněné množství Mg z Mg-Fe LDH (poměr 4:1) při různých hodnotách pH a koncentracích elektrolytu NaNO ₃	50
Obrázek 10 Výsledný difraktogram po kinetickém experimentu pro LDH 2:1.....	52
Obrázek 11 Výsledný difraktogram po kinetickém experimentu pro LDH 4:1.....	52
Obrázek 12 Výsledný difraktogram po rovnovážném experimentu LDH 2:1 (poslední bod izotermy)	53
Obrázek 13 Výsledný difraktogram po rovnovážném experimentu LDH 4:1 (poslední bod izotermy)	53