



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# Katalytická aktivace persulfátu nanočásticemi elementárního železa: vliv funkcionalizace

## Bakalářská práce

*Studijní program:* B3942 – Nanotechnologie

*Studijní obor:* 3942R002 – Nanomateriály

*Autor práce:* **Kateřina Blatoňová**

*Vedoucí práce:* Ing. Stanislav Waclawek, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC  
Faculty of Mechatronics, Informatics  
and Interdisciplinary Studies ■

# Catalytic activation of persulfate by nano zero-valent iron: role of the capping agent

## Bachelor thesis

*Study programme:* B3942 – Nanotechnology

*Study branch:* 3942R002 – Nanomaterials

*Author:* **Kateřina Blatoňová**

*Supervisor:* Ing. Stanislav Waclawek, Ph.D.



Technická univerzita v Liberci  
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií  
Akademický rok: 2018/2019

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kateřina Blatoňová**  
Osobní číslo: **M16000105**  
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**  
Studijní obor: **Nanomateriály**  
Název tématu: **Katalytická aktivace persulfátu nanočásticemi elementárního železa: vliv funkcionalizace**  
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši na téma heterogenní aktivace persulfátu.
2. Syntetizujte a charakterizujte funkcionalizované nanočástice elementárního železa.
3. Prozkoumejte vliv těchto nanočástic na aktivaci persulfátu.

Rozsah grafických prací: dle potřeby

Rozsah pracovní zprávy: 40-50 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

1. S. Waclawek, H. V. Lutze, K. Grübel, V. V. T. Padil, M. Černík and D. D. Dionysiou, Chem. Eng. J., 2017, 330, 4462.
2. C. Kim, J. Y. Ahn, T. Y. Kim, W. S. Shin and I. Hwang, Environ. Sci. Technol., 2018, 52, 36253633.
3. R. Xiao, Z. Luo, Z. Wei, S. Luo, R. Spinney, W. Yang and D. D. Dionysiou, Curr. Opin. Chem. Eng., 2018, 19, 5158.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Stanislav Waclawek, Ph.D.

Datum zadání bakalářské práce: 10. října 2018

Termín odevzdání bakalářské práce: 30. dubna 2019

  
prof. Ing. Zdeněk Pliva, Ph.D.  
děkan



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

V Liberci dne 10. října 2018

## Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

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

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

30. 4. 2019

Kateřina Blatoňová

## Poděkování

Samozřejmě se sluší lidem, kteří mě při mém studiu a psaní nejvíce podporovali, poděkovat přímo v mé práci. Nicméně považuji za důležité vyjádřit jim svůj vděk později také osobně.

Velké díky patří samozřejmě mému vedoucímu Ing. Stanislawowi Waclawkovi, Ph.D., který je naprosto skvělý člověk. Zalíbil se mi hned napoprvé, když jsem zjistila, že pije maté. Měl se mnou trpělivost, byl velmi ochotný vysvětlit mi několikrát vše, čemu jsem nerozuměla, jen abych si byla jistá, že to chápu. Velmi vděčná jsem také Mgr. Danielovi Silvestri, který mě provázel v laboratoři a velmi mi pomohl se zaučením. Byl plný ochoty a naučil mě, že průběžné uklízení v laboratoři se nemusí vždycky vyplatit, protože některé věci se ještě můžou hodit.

Jistě je příhodno poděkovat rodičům a bratrovi za všechno, co pro mě kdy udělali. Asi nemá moc smysl vypisovat všechno, za co jim jsem vděčná, protože to by mohlo vydat na samostatnou práci. Chtěla bych moc poděkovat svému partnerovi Tomášovi Janečkovi, který velmi slušně zvládal mé návaly breku a vzteku, když se mi při psaní něco nevedlo. Jsem vděčná za jeho energičnost a věčně dobrou náladu.

A hlavně děkuji všem, díky kterým můžu žít přesně tak, jak to miluji!

## **Abstrakt**

Pro povrchovou modifikaci elementárního nanoželeza byly použity dva typy polymerů (kyselina polyakrylová a chitosan). Takto vytvořený kompozit a NZVI bez povrchové úpravy byly použity pro aktivaci persulfátu a následné odstranění modelového polutantu (methylořanž). Dále bylo stanoveno, která z povrchových modifikací elementárního nanoželeza by byla nejvhodnější pro katalytickou aktivaci persulfátu.

**Klíčová slova:** nanočástice elementárního železa, persulfát, povrchová modifikace, katalýza

## **Abstract**

Two polymers were used for surface modification of nano zero-valent iron (polyacrylic acid and chitosan). Created like this composite and NZVI without surface modification, were used for activation of peroxydisulfate and subsequent removal of the model pollutant (methyl orange). Moreover, it was determined, which of the nano zero-valent iron surface modification would be the most suitable for catalytic peroxydisulfate activation.

**Key words:** nano zero-valent iron, peroxydisulfate, surface modification, catalysis

## Obsah

1	Seznam zkratk	10
2	Úvod	11
3	Teoretická část	12
3.1	Nanomateriály	12
3.1.1	Historie	12
3.1.2	Obecná charakteristika a vlastnosti	13
3.1.3	Metody charakterizace nanočástic	14
3.2	Nanočástice železa	18
3.2.1	Příprava nanočástic železa	18
3.2.2	Aplikace nanočástic železa	19
3.3	Persulfáty	20
3.3.1	Charakteristika a vlastnosti	20
3.3.2	Využití persulfátů	20
4	Experimentální část	22
4.1	Modifikace NZVI pomocí polymerů	22
4.1.1	NZVI-chitosan	23
4.1.2	NZVI-PAA	24
4.1.3	NZVI-bare	24
4.2	Stanovení obsahu elementárního železa v roztoku	24
4.3	Katalytické testy	25
5	Výsledky a diskuze	27
5.1	Charakterizace připraveného NZVI	27
5.1.1	Elektronové mikroskopie (TEM, SEM)	27
5.1.2	Energiově disperzní spektroskopie (EDX)	28
5.1.3	Termogravimetrická analýza (TGA)	29



5.1.4	( $\zeta$ )-potenciál .....	29
5.1.5	Stanovení obsahu ZVI .....	30
5.2	Katalytické testy s připraveným NZVI .....	31
5.2.1	Porovnání všech typů NZVI.....	31
5.2.2	Reakční kinetika – reakce pseudo-prvního řádu .....	33
5.3	Hodnocení a další výzkum .....	35
6	Závěr.....	36
7	Použitá literatura.....	37
8	Seznam obrázků .....	41
9	Seznam tabulek .....	42

## **1 Seznam zkratek**

NZVI – nano zero-valent iron (elementární nanoželezo)

ZVI – zero-valent iron (elementární železo)

PAA – poly-acrylic acid (kyselina polyakrylová)

PDS – peroxodisulfate (persulfát)

UV – ultraviolet (ultrafialový)

VIS – visible (viditelný)

TEM – transmisní elektronová mikroskopie

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

EDX – energiově disperzní elektronová spektroskopie

TGA – termogravimetrická analýza

## 2 Úvod

Tato práce se zabývá modifikací povrchu nanočástic elementárního železa a jejich využitím při aktivaci persulfátu.

Vědní obor nanotechnologie se stává čím dál populárnější. Nanočástice vykazují značné množství zajímavých chemických i fyzikálních vlastností a využívají se v mnoha oborech. Velmi znepokojivým problémem posledních let je znečištění odpadních a podzemních vod různými typy polutantů, které jsou odolné vůči běžně využívaným dekontaminantům. Persulfát se jeví jako velmi vhodná sloučenina pro odstraňování těchto polutantů. K tomu, aby se persulfát stal aktivní a začal konat svou funkci dekontaminačního činidla, je často potřeba jej aktivovat. Aktivaci lze provést právě pomocí nanočástic elementárního železa. Modifikovaný povrch elementárního železa různými typy polymerů pak aktivuje persulfát různě účinně.

V této práci je cílem zhodnotit vliv povrchové modifikace elementárního nanoželeza na jeho katalytickou účinnost při aktivaci persulfátu. Stručně řečeno, je studováno, zda zvýšení hodnot ( $\zeta$ )-potenciálu NZVI zvýší také hodnotu reakční konstanty reakcí pseudo-prvního řádu.

V teoretické části této práce bude popsána obecná charakteristika nanočástic železa i persulfátu. Experimentální část se věnuje modifikacím povrchu elementárního nanoželeza za použití různých typů polymerů. Připravené nanoželezo bude charakterizováno několika metodami a následně použito pro aktivaci persulfátu.

## 3 Teoretická část

### 3.1 Nanomateriály

Předpona *nano*- vyjadřuje mocninu  $10^{-9}$  a jde o předponu soustavy SI (mezinárodní soustava jednotek). Hovoříme-li o nanomateriálech, jedná se pak tedy o objekty v rozměrech miliardtiny metru. Přesná definice pro pojem *nanomateriály* neexistuje. K nejběžnější formulaci však patří, že nanomateriály jsou takové objekty, u kterých má alespoň jedna ze stavebních jednotek rozměr menší než 100 nm (Louda a Bakalova 2015). Díky těmto malým rozměrům a velkému měrnému povrchu mají nanomateriály řadu unikátních vlastností, díky čemuž se stávají stále populárnějšími. Popularita nanomateriálů stoupá v poslední době také tím, že se začaly objevovat nové způsoby, jak je připravovat a charakterizovat (Louda a Bakalova 2015).

Pro popis jejich vlastností se využívá principů kvantové mechaniky (Kratochvíl et al. 2005). Tyto unikátní vlastnosti se dají využívat v optice například jako ochranná vrstva proti poškrábání skel brýlí, v elektronice pro výrobu polovodičových čipů, v medicíně a dalších vědních odvětvích (Louda a Bakalova 2015).

#### 3.1.1 Historie

I když se může zdát, že nanomateriály a nanočástice jsou naprosto revoluční objev posledních let, není tomu tak. Byly od nepaměti využívány také lidmi, i když o tom ještě ani nevěděli. Nanomateriály byly známy již ve starém Egyptě, kdy se pomocí nanočástic PbS barvily vlasy, které pak měly dlouhotrvající černou barvu (Kubínek 2011). Známý je také tzv. Lykurgův pohár pocházející zhruba ze 4. století našeho letopočtu, který je uvedený na obrázku 3.1. Ten díky nanočásticím zlata a stříbra na svém povrchu mění zbarvení podle umístění zdroje světla (Průdek 2016).



Obrázek 3.1 Lykurgův pohár (Sueneé Universe 2016)

Nanomateriály se vyskytují také v přírodě, mezi nejznámější přírodní jevy, ve kterých se potvrzuje existence nanomateriálů, řadíme například magnetotaktické bakterie, gekoní tlapky, aminokyseliny, strukturu vlasů či efekt lotosového květu (Kvasničková 2011, Bittová 2014). Efekt lotosového květu je jev, kdy se na povrchu listů rostlin nezadržují kapičky vody. Kapičky jsou totiž odpuzovány díky velice malým chloupkům nacházejících se na povrchu listů. Tento efekt tak rostlinám umožní udržovat čistý povrch, jelikož voda z listů odteče i s nečistotami. Tohoto jevu se snažili využít také lidé, a proto napodobením lotosového efektu vyvinuli například speciální lékařskou keramiku, která je snadná pro údržbu (Schulenburg 2007).

Poslední dobou se výrazně vyvinuly prostředky pro charakterizaci nanomateriálů a otevřela se tak široká škála jejich možného využití. Díky tomu se dostaly také do vědění běžné společnosti a staly se předmětem mnoha výzkumů. Významným rokem pro nanomateriály byl rok 1857, kdy se Michaelu Faradayovi povedlo syntetizovat koloidní roztok zlata. Zároveň popsal rozdíly v optických vlastnostech mezi koloidním roztokem (tedy nanočásticemi zlata) a objemovým zlatem (Jeevanandam et al. 2018). Důležitou postavou v historii nanomateriálů je Richard Phillips Feynman. Na své přednášce v roce 1959 totiž předpověděl řadu oblastí, kterými se aktuální nanověda zabývá (Pleskač 2016).

### 3.1.2 Obecná charakteristika a vlastnosti

Obecně můžeme nanomateriály rozdělit podle dimenzionality na 4 typy. Objekty 0D mají všechny své rozměry v *nano* měřítku. Látky, které mají dva rozměry o velikosti miliardtiny metru a jeden rozměr větší, se označují jako 1D. Může se jednat o různá nanovlákna či uhlíkové nanotrubičky. Naopak filmové povrchy, které mají pouze jeden svůj rozměr

v jednotkách *nano*, jsou označovány jako 2D. Posledním typem jsou 3D nanomateriály. Ty mají sice všechny rozměry v makroskopickém měřítku, ale dělí se na domény o rozměrech v nanometrech (Sapsford et al. 2013, Kratochvíl et al. 2005).

Nanomateriály můžeme mít jak přírodní, tak navržené a posléze vytvořené. Vyskytují se v běžných každodenních předmětech, jako jsou kosmetické přípravky, elektronika, textil a podobně. Navržené nanomateriály jsou připraveny tak, aby se maximálně využila jejich velikost a požadované vlastnosti, které se u běžných přírodních nanomateriálů nevyskytují (Rao et al. 2006, Alagarasi 2011).

V minulosti se kvůli nedostatečné přístrojové vyspělosti při pozorování vlastností nanomateriálů prováděly převážně skupinové charakteristiky, tedy charakterizovala se skupina nanostruktur či nanočástic. Díky aktuálnímu posunu ve vývoji potřebných charakterizačních přístrojů jsme však již schopni zjistit vlastnosti jednotlivých nanostruktur a nanočástic (Cao 2004). Velmi malé rozměry a kvantové jevy poskytují nanomateriálům řadu zajímavých vlastností, jako jsou například vysoké povrchové napětí či velký specifický povrch vzhledem k jejich objemu. Čím víc se rozměry částic blíží k rozměrům *nano*, tím více se u nich projevují nové vlastnosti – například z kovů se může stát izolátor či polovodič (Schulenburg 2007). Tyto nové vlastnosti jsou z velké části způsobeny právě díky tomu, že nanočástice mají velké množství atomů na svém povrchu. Povrchové atomy jsou mnohem reaktivnější než atomy středové, a proto se při přibližování k *nano* rozměrům také mění vlastnosti pozorovaných látek (Schulenburg 2007).

Chování nanočástic lze ovlivnit také povrchovou úpravou, tedy pokrytím povrchu nějakým jiným materiálem či sloučeninou. Takovým příkladem můžou být ferokapaliny – nanočástice z práškového železa nebo železitých či železnatých iontů s modifikovaným povrchem (Mayer 2007).

### **3.1.3 Metody charakterizace nanočástic**

Lidské oko ani běžné optické mikroskopy nejsou schopny rozlišit částice v rozměrech nanometrů, proto se pro jejich charakterizaci používají metody, které vytvářejí velmi zvětšený obraz vzorku či jeho povrchu. Mezi tyto metody patří například elektronová transmisní mikroskopie (TEM), elektronová skenovací (rastrovací) mikroskopie (SEM) nebo mikroskopie atomárních sil (AFM) (Joshi et al. 2008). Dalším způsobem charakterizace

nanomateriálů jsou metody spektroskopické jako rozptyl elektroforetického světla, energiově-disperzní spektroskopie (EDX), termogravimetrická analýza (TGA) či například UV-VIS metoda.

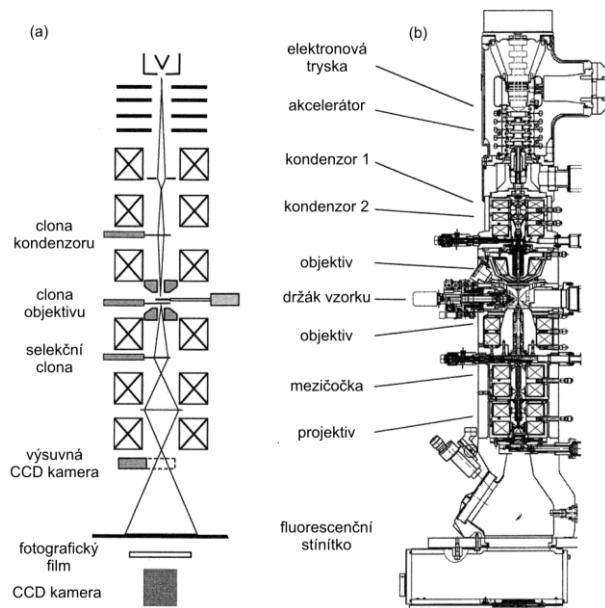
Pro charakterizaci produktů mé práce byly použity metody rozptylu elektroforetického světla, skenovací a transmisní elektronové mikroskopie, energiově disperzní spektroskopie, termogravimetrická analýza a pro katalytické testy pak metoda UV-VIS.

### **3.1.3.1 Rozptyl elektroforetického světla**

Prostřednictvím rozptylu elektroforetického světla můžeme změřit tzv. ( $\zeta$ )-potenciál, což je vědecký termín pro elektrokinetický potenciál v koloidních disperzích. Je způsoben čistým elektrickým nábojem, který se vytváří jako důsledek pohybu volných elektronů. Volné elektrony se přemísťují do oblasti s nenulovým nábojem, která se nachází ve velké blízkosti rozhraní roztoku nanočástic a kapaliny. Velmi blízko povrchu částice se tak začnou shromažďovat ionty s opačným nábojem, než je náboj částice, a tak vzniká elektrická dvojrstva. Jelikož jsou v této oblasti velmi silné přitažlivé síly, ionty se nepohybují. Mimo tuto oblast však již takto silné síly nejsou, a tudíž se ionty pohybují zcela volně. Elektrostatický potenciál mezi těmito dvěma vrstvami pak nazýváme ( $\zeta$ )-potenciál. Jeho hodnota bývá nejčastěji ovlivněna prostřednictvím pH roztoku, které je při měření vždy nutno uvést. Stabilita roztoku se obecně určuje mezi +30 mV a -30 mV. (Suchánek 2016; Waclawek et al. 2017). Čím je hodnota vyšší, tím spíše dochází ke vzájemnému odpuzování částic v roztoku (Cádrová 2013).

### **3.1.3.2 TEM**

Transmisní elektronová mikroskopie využívá pro měření difraktované či transmitované elektrony, které vzorkem projdou. Elektrony pak způsobí vznik kontrastu na stínítku, který je rozptylový nebo difrakční, podle toho kterými elektrony byl kontrast vyvolán. Schéma elektronového mikroskopu a jeho řez je uveden na obrázku 3.2.

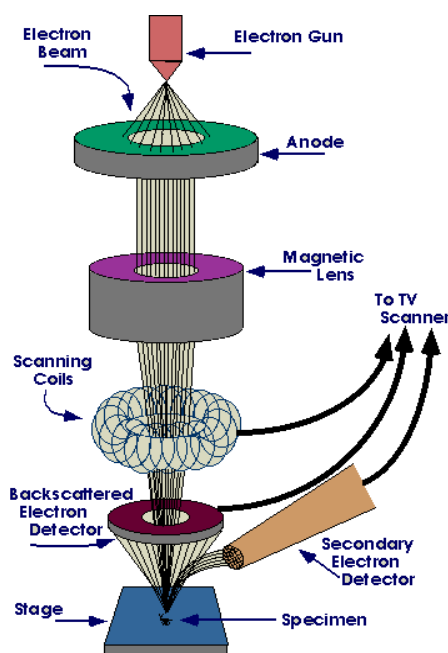


Obrázek 3.2 Schéma a řez TEM (Horký 2012)

### 3.1.3.3 SEM

Skenovací elektronová mikroskopie využívá k zobrazení svazek elektronů. Interakcí elektronů s pevnou látkou vznikají paprsky sekundárních nebo zpětně odražených elektronů, kdy každý odražený paprsek (signál) nese určitou informaci o pozorovaném materiálu. Obraz vzniká prostřednictvím kontrastu, který může být topografický (způsobený sekundárními elektrony) nebo chemický (vyvolaný zpětně odraženými elektrony)(UPOL 2018). Schéma tohoto elektronového mikroskopu je uvedeno na obrázku 3.3.





Obrázek 3.3 Schéma SEM (Mateus Vieira Carlesso 2008)

### 3.1.3.4 EDX

Jedná se o energiově-disperzní spektroskopii, která je velmi úzce spojena s výše zmiňovanou skenovací elektronovou mikroskopií, jelikož jde o příslušenství tohoto elektronového mikroskopu. Slouží k identifikaci konkrétních prvků obsažených v materiálu zkoumaném pomocí SEM (Grygar 2019).

### 3.1.3.5 TGA

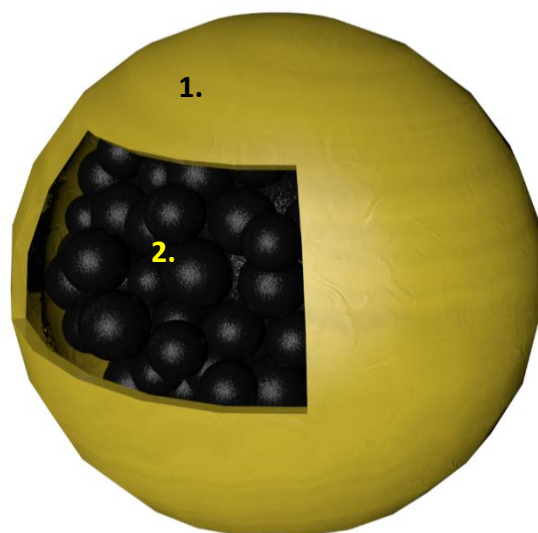
Termogravimetrická analýza je jednou z metod termické analýzy. Principem této metody je pozorování změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho zahřívání případně ochlazování v předem definované atmosféře. Tato metoda umožňuje stanovit chemické a fyzikální vlastnosti daného materiálu v závislosti na teplotě (Kloužová et al. 2012).

### 3.1.3.6 UV-VIS

Celým názvem ultrafialovo-viditelná spektroskopie je fyzikálně-chemická metoda, která využívá absorpci elektromagnetického záření vzorkem v UV (ultrafialové) a VIS (viditelné) oblasti spektra. Při této absorpci se excitují valenční elektrony. (Hejsková 2016; Novotná et al. 2011). Na základě Lambert-Beerova zákona jsme schopni při známé absorpci, kterou naměříme, vypočítat koncentraci látky v měřeném roztoku (Michalčáková 2008). Často se využívá ke studiu barevných látek, v našem případě byla použita methylovaná.

## 3.2 Nanočástice železa

Nanoželezo je tvořeno jádrem a obalem. Jádro je složeno především z elementárního železa a poskytuje elektrony, obal je pak pro změnu tvořen oxidy železa, jak je uvedeno na ilustračním obrázku 3.4 (Nováková et al. 2009; Chronopoulou et al. 2016). Mezi nejčastější oxidy patří magnetit. Obal je ještě občas chráněn vrstvou surfaktantu, který ho chrání před další oxidací (Cádrová 2013).



Obrázek 3.4 Struktura nanoželeza. 1. Žlutá oblast představuje obal tvořený oxidy železa, 2. černá vnitřní oblast je samotné elementární železo

### 3.2.1 Příprava nanočástic železa

Obecně se dají nanočástice připravit dvěma metodami – metodou *top-down* a *bottom-up*. Metoda *top-down* (shora dolů) spočívá v přípravě nanočástic z větších celků prostřednictvím fyzikálních metod jako jsou mletí, drcení nebo broušení (UPOL 2019). Metoda *bottom-up* (zdola nahoru) naopak vytváří nanočástice agregací jednotlivých atomů.

Pro přípravu nanoželeza existuje řada metod, kterými ho můžeme syntetizovat. Jde o metody chemické, chemicko-fyzikální, fyzikální a biologické. Z fyzikálních metod využíváme například broušení, separaci fází, žhání při vysokých teplotách či obušování. Co se týče chemických metod, z těch se nejčastěji využívá příprava redukcí hematitu, rozklad pentakarbonylu železa za zvýšené teploty či metoda s použitím tetrahydrogenboritanu sodného jako redukčního činidla (Stefaniuk et al. 2016).

Při našem výzkumu byly použity komerčně dostupné NZVI, které jsme modifikovali s použitím chitosanu a PAA pomocí přístroje Dispersion Unit DL 50 (Nanoiron 2019). Zároveň bylo pro následná měření použito také tzv. NZVI-bare, tedy nanoželezo bez povrchové modifikace.

### 3.2.2 Aplikace nanočástic železa

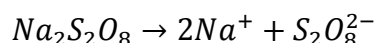
Využití nanoželeza je samozřejmě řada, nás však primárně zajímá aplikace elementárního nanoželeza jako katalyzátoru při odstraňování kontaminantů. Využívá se zde toho, že redukované sloučeniny se chovají jako akceptory elektronů, zatímco elementární nanoželezo je jejich donorem (Kim et al. 2018). Díky tomu může docházet k redukci polutantů, které se tak většinou stávají méně toxické či úplně netoxické (Fu et al. 2014). Elementární nanoželezo velmi dobře zbavuje podzemní vody organických látek, jako jsou například trichlorethen nebo trinitrotoluen. Další zajímavou aplikací NZVI je zaměření na arseničnany a arsenitany, které jsou pro člověka toxické a které nalezneme v pitné vodě. Testováno bylo samozřejmě větší množství různých katalyzátorů, nicméně nanoželezo se osvědčilo především díky své netoxicitě, šetrnosti k životnímu prostředí a nízkým nákladům na proces čištění i přípravu. V tomto případě se používá tzv. OSF-NZVI (oxid-shell-free NZVI). Tento způsob odstraňování arseničnanů a arsenitanů se ukázal jako úspěšný především v anoxickém prostředí a jeví se jako vhodný způsob pro čištění vod od těchto výše zmíněných polutantů (Tuček et al. 2017).

Elementární nanoželezo se obecně využívá především díky tomu, že není toxické, je snadné na přípravu a je poměrně levné v porovnání s ostatními katalyzátory, jako jsou platina nebo paladium (Fu et al. 2014). Může být zároveň použit jako katalyzátor pro vytváření radikálů z persulfátu, čímž se zabýváme v naší práci. Díky této vlastnosti bychom totiž byli schopni odstranit z vody i takové polutanty, které jsou velmi málo reaktivní s OH radikálem, považovaným poslední dobou za nejpůvodnější a nejvyužívanější oxidant. Rozšiřují se nám tak možnosti v problematice čištění podzemních a odpadních vod. Doposud se v této oblasti využívaly právě již zmíněné OH radikály, ozón či peroxid vodíku (Wacławek et al. 2017).

### 3.3 Persulfáty

#### 3.3.1 Charakteristika a vlastnosti

Obecné označení persulfáty představuje aniont persulfátový  $S_2O_8^{2-}$  (PDS) nebo peroxomonosíranový (PMS), které jsou považovány za velmi silné oxidanty. PDS se nachází nejčastěji ve formě soli jako persulfát amonný, sodný nebo draselný. Rovnice disociace persulfátu sodného:



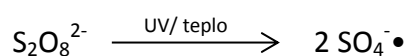
V pevném stavu jde o poměrně stabilní sloučeniny, jejich stabilita je zřejmá i v porovnání s ostatními reaktanty využívanými pro *in situ* oxidaci. Samotné PDS má vyšší životnost než PMS, i přesto je ale jejich dekompozice velmi pomalá. PMS je navíc nestabilní ve vodném roztoku s vysokým pH (Wacławek et al. 2017).

#### 3.3.2 Využití persulfátu

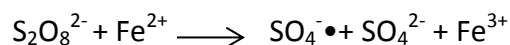
Persulfáty, především PDS, se využívají pro tzv. *in situ* oxidaci jakožto oxidační činidla (Černík 2019). *In situ* oxidace je proces, kdy prostřednictvím vodného roztoku silného oxidačního činidla dojde k rozkladu či snížení toxicity kontaminantů nacházejících se v podzemních vodách. Jde tedy o prostou oxidačně-redukční reakci, ve které je oxidačním činidlem persulfát a kontaminantem nejčastěji benzen, toluen, chlorované etheny apod. (Kubal et al. 2008). Oxidanty mohou být občas aktivovány také prostřednictvím vzniku ještě reaktivnějších radikálů. Tyto radikály tedy reagují i s vysoce toxickými látkami nacházejícími se v podzemních a odpadních vodách. V této práci se zabýváme zkoumáním toho, jak využít elementární nanoželezo pro katalytickou aktivaci persulfátu.

Aktivace persulfátu může probíhat několika způsoby, jakými jsou například působení tepla, heterogenní katalýza nebo přechodným kovem. Mezi nepopulárnější kov využívaný pro aktivaci patří železo  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  nebo NZVI (Tsitonaki et al. 2010; Xiao et al. 2018), který využíváme v této práci také my.

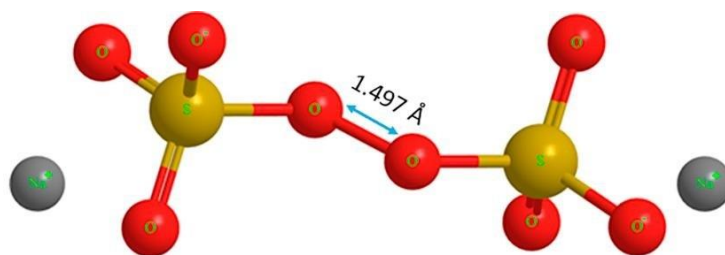
Rovnice aktivace teplem:



Rovnice aktivace pomocí  $\text{Fe}^{2+}$ :



Vzniklé síranové radikály jsou velmi reaktivní, reagují s řadou organických polutantů nacházejících se v podzemních a odpadních vodách. Tyto radikály fungují jako elektrofilní reaktanty. Rychlost reakce organického kontaminantu s příslušným persulfátem je ovlivněna především substituční skupinou na aromatu (Tsikonaki et al. 2010). Obsahuje-li aromat nitro skupinu či karbonylovou skupinu (elektron-akceptorní skupiny), bude rychlost reakce nižší než v případě přítomnosti hydroxylové, alkoxylové či aminové skupiny (elektron-donorní skupiny). Radikály jsou však schopny reagovat i s anorganickými ionty, které se v podzemních vodách mohou také nacházet. (Tsitonaki et al. 2010).



Obrázek 3.5 Molekulární struktura persulfátového iontu. Šipka označuje délku peroxidové vazby ((Wacławek et al. 2017).

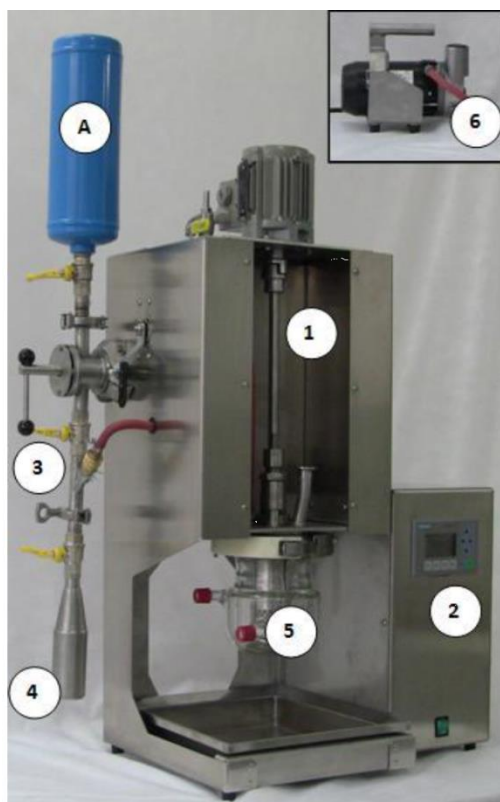
## 4 Experimentální část

Výchozí látky a rozpouštědla pro syntézy byly dodány běžnými dodavateli. Transmisní elektronová mikroskopie byla naměřena Mgr. Bartłomiejem Soblem (Silesian University of Technology). Snímky nanočástic byly pořízeny Ing. Pavlem Kejzlarem, Ph.D., z Technické univerzity v Liberci na UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus při 2 kV. Za použití systému EDX byla provedena analýza disperzní rentgenové spektroskopie pro stanovení přítomnosti prvků v syntetizovaných nanočásticích (Oxford Instruments, AZtec) s detektorem X-Max připojeným ke skenovacímu elektronovému mikroskopu (SEM, model UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus). Pro záznam absorpčního spektra byl použit UV-VIS spektrometr (Hach Lange DR 3900) s odpovídajícími 1 cm kvetami.

Hodnoty ( $\zeta$ )-potenciálu NZVI částic byly stanoveny v čerstvě připravených suspenzích pomocí přístroje Zetasizer ZS (Malvern Instruments Ltd, UK). Každé měření (10 cyklů) bylo provedeno s autokorelačními funkcemi o 10 sekundách. Výsledky pro každý vzorek byly získány ze tří měření. Termogravimetrická analýza byla naměřena Ing. Martinem Stuchlíkem a byla provedena pro určení tepelné stability a složení NZVI vzorků pomocí přístroje Mettler Toledo: TGA/SDTA851e. Experiment byl proveden při dusíkové atmosféře a průtoku 20 ml za minutu. Vzorky byly zahřívány z 30 °C na 800 °C.

### 4.1 Modifikace NZVI pomocí polymerů

Pro katalytickou aktivaci persulfátu bylo použito NZVI modifikované pomocí níže uvedených polymerů. Příprava proběhla za použití přístroje Laboratory Dispersion Unit DL 05 uvedeného na obrázku 4.1 (Nanoiron 2019). Disperzním prostředím směsí byla destilovaná voda (NZVI-bare) nebo roztok příslušného organického stabilizátoru (chitosan, PAA). Přípravy byly provedeny opakovaně za účelem získání více vzorků.



Obrázek 4.1 Laboratory Dispersion Unit DL 50. Zařízení pro přípravu NZVI suspenze. 1. LD 05 tělo přístroje z nerezové oceli, 2. Automatická řídicí jednotka regulující rychlost disperze a tvořící ochrannou atmosféru, 3. dávkovací zařízení pro přesun nanomateriálu ze přepravního sudu (A) do zásobníku (4), 4. Rezervoár z nerezové oceli s vnitřním objemem 0,2 l určený pro suchý nanoprášek, který se převádí dále do reakční nádoby, 5. reaktorová nádobka z borokřemičitanového skla s pláštěm pro řízení teploty procesu, 6. Vakuové čerpadlo připojené k řídicí jednotce (Nanoiron 2019)

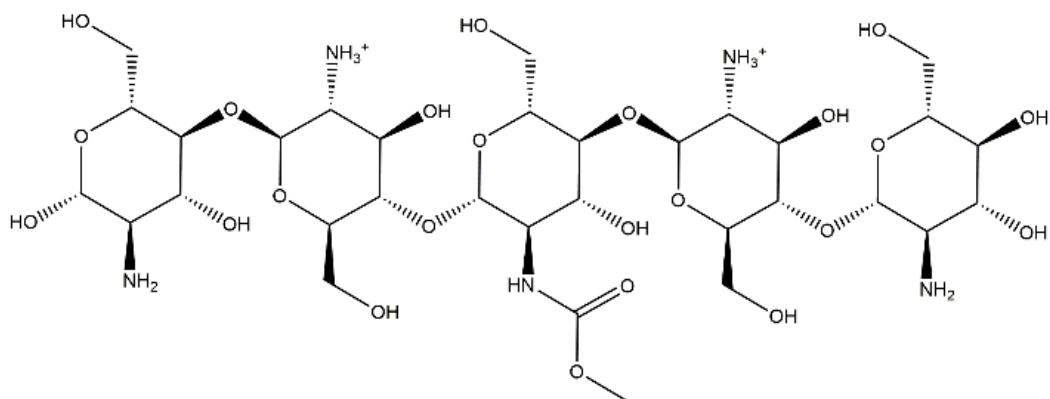
#### 4.1.1 NZVI-chitosan

Pro přípravu chitosanu jsme odvážili přesně 6 g chitosanu, 1 ml kyseliny dusičné a 176,6 g vody. Do vody byla nejprve přidána kyselina, která se chvíli rozmíchávala, a poté byl přidán i chitosan. Následné míchání trvalo zhruba deset minut pomocí míchacího zařízení.

Dalším krokem byla odvážka železa, abychom dostali výsledný roztok o obsahu 20 % železa. Pro tento roztok jsme si odvážili 53 g železa do celkového objemu 265 ml (tento roztok již obsahuje i rozpuštěný chitosan s kyselinou).

Celková navážka pro tuto metodu přípravy tedy obsahovala:

53 g Fe + 176,6 g 2% chitosanu rozpuštěného v H<sub>2</sub>O s 1 ml HNO<sub>3</sub> + 35,4 g H<sub>2</sub>O



Obrázek 4.2 Struktura chitosanu v mírně kyselém prostředí

#### 4.1.2 NZVI-PAA

Stejnou metodou bylo připraveno NZVI za použití PAA, opět o 20% obsahu železa v celkovém objemu roztoku. Tentokrát byl celkový objem zvolen 260 ml s 52 g železa. Do 208 ml vody jsme tedy navážili 5,9 gramů 2% PAA.

Celková navážka pro tuto metodu přípravy tedy obsahovala:



#### 4.1.3 NZVI-bare

Obdobně byla provedena příprava také pro NZVI-bare, tedy vzorek bez povrchové modifikace. Zde nebyl pro přípravu použit žádný polymer, ale pouze destilovaná voda.

### 4.2 Stanovení obsahu elementárního železa v roztoku

Při této metodě se měří objem vodíku, který se vyloučí při reakci železa s hydrogensíranem draselným podle rovnice:



Objem vyloučeného vodíku je tedy úměrný množství elementárního železa. Pro výpočty je potřeba si uvědomit, že 22,41 dm<sup>3</sup> vyloučeného vodíku bylo vyprodukováno zreagováním 55,85 g železa. Pro naše měření byl připraven 20% roztok železa pro všechny námi připravené modifikace a objem vzorku činil 10 ml. Koncentrace hydrogensíranu draselného byla 1 M.





Obrázek 4.3 Aparatura pro měření. Odměrný válec o objemu 400 ml je naplněn vodou a spojen hadičkou s nádobkou, ve které je reagující roztok železa s hydrogensíranem sodným. Při reakci tak klesá hladina vody v odměrném válci, která je vytlačena příslušným objemem vodíku (Nanoiron 2019)

Pro následný výpočet obsahu ZVI v roztoku železa se používá vztah pro stavovou rovnici ideálního plynu ve tvaru:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

### 4.3 Katalytické testy

Katalytické testy byly provedené pomocí UV-VIS spektrofotometru (model Hach Lange DR 3900). Pro provedení katalytických testů byly připraveny roztoky methylované a PDS o koncentracích 50 mg/l. Zároveň byl připraven roztok NZVI pro všechny typy připraveného nanoželeza o koncentracích 1 g/l. Celkový objem roztoku, ze kterého byly odebírány vzorky pro měření, činil 10 ml. Tento roztok pak obsahoval 5 ml methylované, 1 ml PDS, 0,5 ml roztoku NZVI (1 g/l) a 3,5 ml deionizované vody. Methylovaná se v roztoku využívá jako tzv. modelový polutant, tedy jako látka simulující reálné polutanty obsažené ve vodě.

Připravený roztok byl uzavřen do reagenční lahve a promícháván během celé doby měření na automatickém míchadle. Vzorky roztoku byly odebírány vždy ve stejných časových intervalech. Odebraný vzorek byl nejprve přefiltrován přes 0,22  $\mu\text{m}$  stříkačkový filtr a do měřicí kyvety bylo pipetou odměřeno 0,8 ml deionizované vody a 0,2 ml zfiltrovaného

roztoku. Kyveta byla umístěna do měřicího UV-VIS spektrofotometru a výsledná vlnová délka se zaznamenala. Z uvedených hodnot byla pak vypočtena absorbance daného roztoku, pomocí které byla později vypočtena koncentrace methylovaného pro jednotlivé vzorky. Tento výpočet vychází z Lambert-Beerova zákona, kdy z experimentálně zjištěné hodnoty absorbance můžeme určit koncentraci roztoku (Volka et al. 2006). Pro každý typ reakce byl pak následně zhotoven graf a grafy všech vzorků NZVI byly porovnány a prezentovány s normalizovanými koncentracemi  $C/C_0$ .

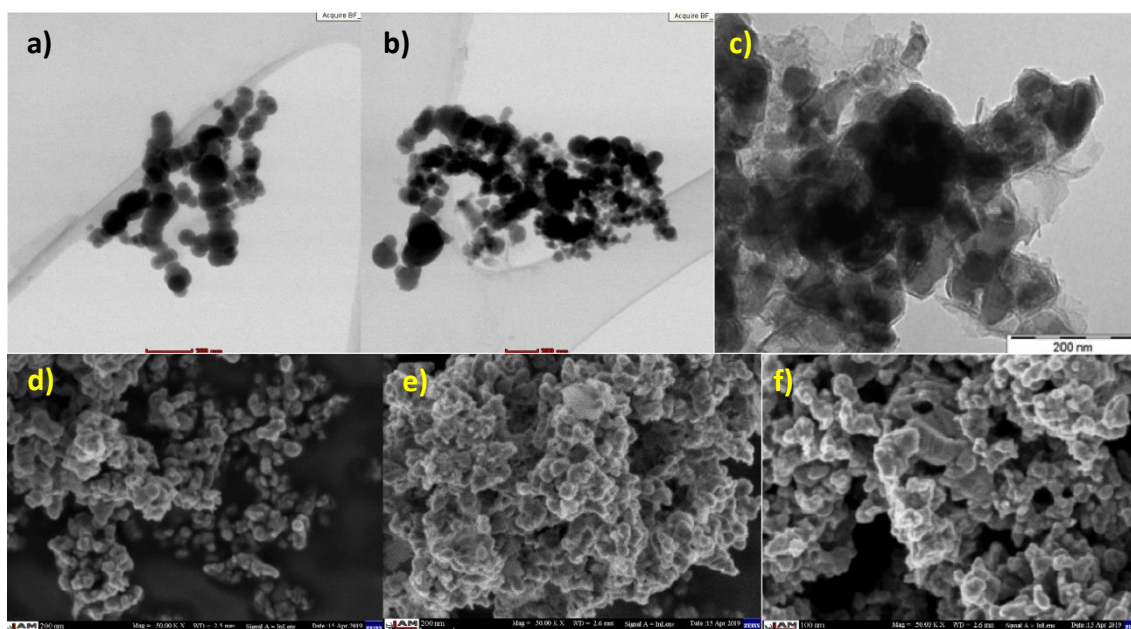
## 5 Výsledky a diskuze

### 5.1 Charakterizace připraveného NZVI

Pro charakterizaci připraveného NZVI byly použity elektronové mikroskopie a metody spektroskopické.

#### 5.1.1 Elektronové mikroskopie (TEM, SEM)

Z mikroskopových charakterizačních metod jsme použili transmisní a skenovací elektronovou mikroskopii. Snímky jsme provedli pro všechny typy připraveného NZVI (obrázek 5.1).



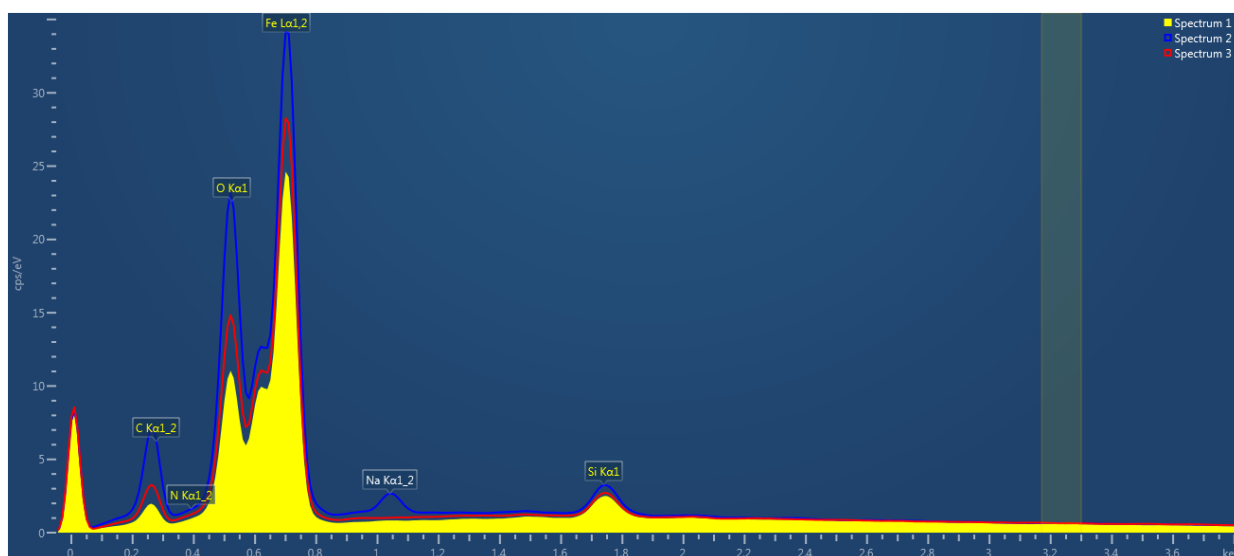
Obrázek 5.1 Snímky TEM pro vzorky a) NZVI-bare, b) NZVI-chitosan, c) NZVI-PAA (Nanoiron 2019). Snímky SEM pro vzorky d) NZVI-bare, e) NZVI-chitosan, f) NZVI-PAA Škála pro snímky a) - d) je 200 nm, pro snímek f) je to 100nm. Poznámka: NZVI - nano zero-valent iron, PAA - kyselina polyakrylová

Pozorovány byly NZVI částice (20-100 nm v průměru) se specifickými vlastnostmi (obrázky a) – f)). Oba dva použité polymery lehce zreagovaly s NZVI a vytvořily kompozitní celek viditelný na snímcích TEM b) i c), částice NZVI se nacházejí uvnitř sítě polymerních skeletů. Již na první pohled je na snímcích jasná sférická struktura bez podstatných rozdílů mezi jednotlivými vzorky. Jedná se tedy o standardní nanoželezo. Na snímcích b) a c) je zároveň viditelná polymerní struktura PAA a chitosanu. Zdá se také, že nejenom morfologie, nýbrž i velikost všech nanočástic je podobná, což vytváří velmi dobré podmínky pro testování naší hypotézy (plocha specifického povrchu by neměla hrát roli v procesu aktivace). Fotografie

SEM také potvrzují vzniklé aglomeráty nanočástic s podobnou velikostí. Pořízené snímky se zároveň shodují se snímky v literatuře (Wu et al. 2019).

### 5.1.2 Energiově disperzní spektroskopie (EDX)

Na obrázku 5.2 a v tabulce 5-1 můžeme vidět spektrum EDX a procentuální zastoupení jednotlivých atomů ve vzorcích.



**Obrázek 5.2** Snímek EDX. Žlutá oblast - NZVI-bare, modrá oblast - NZVI-PAA, červená oblast - NZVI-chitosan. Poznámka: NZVI - nano zero-valent iron, PAA - kyselina polyakrylová

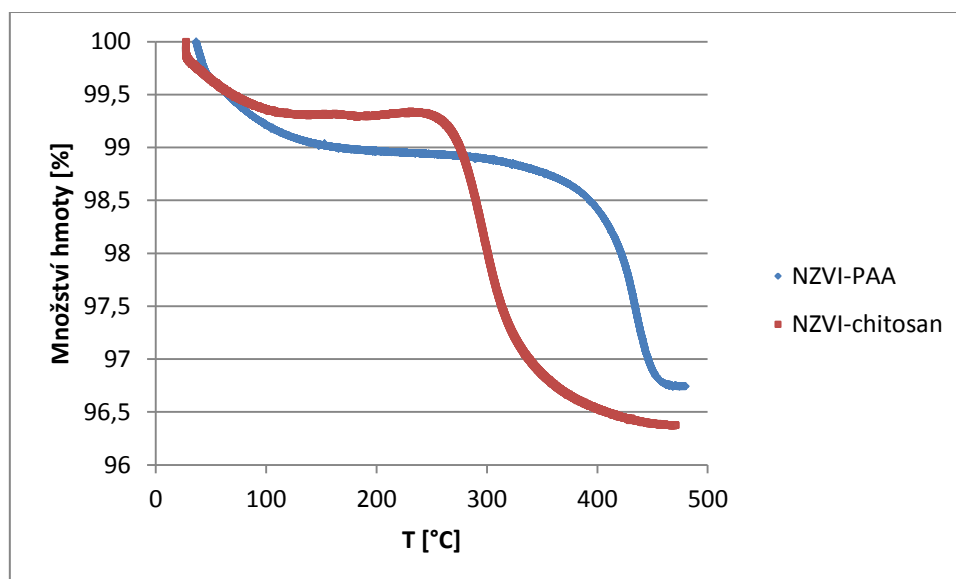
Z obrázku i tabulky je patrné, že po přidání polymeru narůstá množství uhlíku ve vzorcích. Samozřejmostí je přítomnost železa ve všech vzorcích, kdy nejvyšší zastoupení má v NZVI-bare (bez povrchové modifikace). U vzorku NZVI-PAA se objevuje zbytkové množství sodíku, což může být způsobeno například úpravami společnosti Nanoiron, která tento produkt dodávala. Ve vzorku NZVI-chitosan nebylo nalezeno větší množství dusíku, jelikož ho vzorek obsahuje jen velmi malé množství.

**Tabulka 5-1** Tabulka atomového zastoupení v jednotlivých vzorcích

Atomová %	C	N	O	Na	Si	Fe	Celkem
NZVI-bare	4,33	0,17	13,4		2,17	80,19	100
NZVI-PAA	14,40	0,15	22,96	1,54	2,16	58,80	100
NZVI-chitosan	7,23	0,15	16,60		2,15	73,86	100

### 5.1.3 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrická analýza (TGA) podrobuje pozorovaný vzorek navyšování teploty a sleduje, jak se s rostoucí teplotou změní jeho hmotnost. S rostoucí teplotou docházelo u námi pozorovaných vzorků především k rozkladu příslušného polymeru. Měření bylo prováděno v dusíkové atmosféře pro vzorky NZVI-chitosan a NZVI-PAA.



Obrázek 5.3 Závislost vývoje množství hmoty vzorku na rostoucí teplotě. Poznámka: PAA - kyselina polyakrylová, NZVI - nano zero-valent iron.

V intervalu 0 – 100 °C se pravděpodobně uvolňovala ze vzorku zbytková voda. Pokud bychom totiž odečetli tuto procentuální ztrátu od ztráty koncové, získáme pro oba polymery téměř stejné výsledné množství (zhruba 2,6 %). Pro NZVI-chitosan dochází k ubývání hmoty při zahřátí nad 300 °C, což nám potvrzuje také literatura (Horzum et al. 2013). Nejvýrazněji hmota ubyla v intervalu 300 °C – 450 °C, později již k degradaci nedocházelo. U NZVI-PAA dochází k výrazné dekompozici v intervalu od 280 °C do zhruba 460 °C, což je zapříčiněno rozkladem anhydridu (Ruiz-Rubio et al. 2015). Nicméně rozdíl ztráty hmoty mezi jednotlivými vzorky je velmi malý a je pravděpodobně způsobený rozdílným množstvím zbytkové vody. Lze tedy usoudit, že množství polymeru na povrchu vzorků je podobné (což jsme během modifikačního procesu vypočetli na 2 %) a že oba dva vzorky jsou při zvyšování teploty poměrně stabilní.

### 5.1.4 (ζ)-potenciál

Měření (ζ)-potenciálu bylo prováděno při pH roztoků v rozmezí 6-7. Před samotným měřením jsme již předpokládali, že hodnota u NZVI-chitosan bude kladná, u NZVI-PAA vysoce

záporná a u NZVI-bare by se měla pohybovat v okolí nuly. Tyto předpoklady jsme si vytvořili na základě chemického složení jednotlivých vzorků. NZVI-chitosan obsahuje ve své struktuře v slabě kyselém roztoku  $\text{NH}_3^+$  ionty, má tedy kladný náboj, a tudíž se dalo očekávat, že ( $\zeta$ )-potenciál bude u tohoto vzorku kladný. Oproti tomu PAA tvoří náboj záporný, což se projevilo i v samotném měření.

Hodnoty ( $\zeta$ )-potenciálu pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tabulce 5-2.

**Tabulka 5-2** Výsledky naměřeného ( $\zeta$ )-potenciálu pro jednotlivé vzorky

Název vzorku	Hodnota $\zeta$ -potenciálu [mV]
NZVI-PAA	-43,28
NZVI-bare	-0,94
NZVI-chitosan	15,37

Na základě literatury (Bin et al. 2014; Chabib et al. 2012) jsme ověřili správnost našich výsledků. U NZVI-bare je uvedena hodnota -1,45 mV, u NZVI-PAA -45,8 mV a u NZVI-chitosan 18,74 mV. Tím pádem byly naše výsledky s uvedenou literaturou srovnatelné.

### 5.1.5 Stanovení obsahu ZVI

Pro toto měření byla využita metoda vývoje vodíku (hydrogen evolution method), což je charakterizační metoda, která slouží k určení koncentrace elementární železa v roztoku. Výsledky měření pro jednotlivé vzorky ve 20% roztoku železa jsou uvedeny v tabulce 5-3.

**Tabulka 5-3 Naměřené hodnoty vyloučeného vodíku a zreagovaného železa. Vypočtený procentuální obsah NZVI v daném vzorku.**

Název vzorku	Objem vyloučeného vodíku [ml]	Množství zreagovaného železa [g]	Obsah ZVI ve 20% roztoku železa [%]
NZVI-chitosan	242	8,19	33,95
NZVI-PAA	154	8,78	30,76
NZVI-bare	Více než 400	12,49	-
NZVI-bare	256	10,66	27,59 (v 10% roztoku)

V případě NZVI-bare došlo ve 20% roztoku železa k uvolnění většího množství vodíku, než byl objem samotného odměrného válce. Proto bylo měření provedeno znovu pro 10% roztok železa.

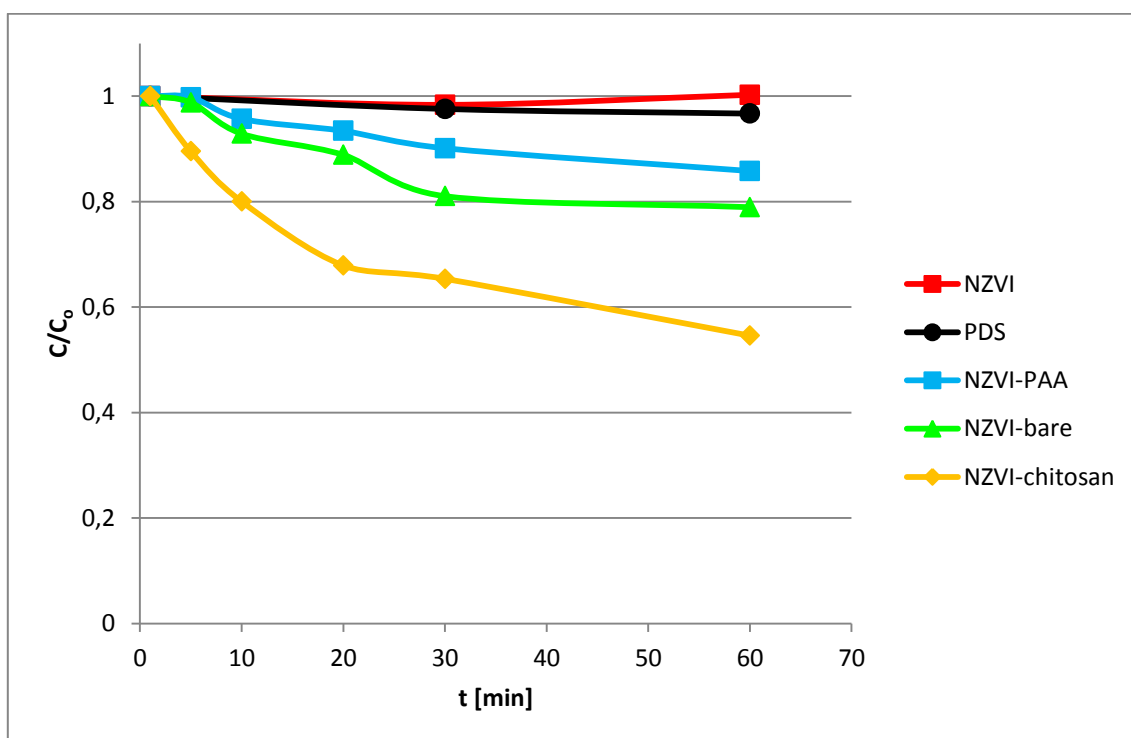
Pro další testy byl proveden zásobní roztok o koncentraci 1 g/l ZVI, který byl poté dle potřeby naředěn tak, aby se mohl otestovat vliv modifikace povrchu.

## **5.2 Katalytické testy s připraveným NZVI**

Katalytické testy slouží k měření katalytické aktivity NZVI. Měření bylo provedeno v UV-VIS spektrofotometru.

### **5.2.1 Porovnání všech typů NZVI**

Nejprve byly provedeny kontrolní experimenty, ve kterých jsme testovali samotný PDS a NZVI, a zjistili jsme, že při testovaných koncentracích nemají vzorky samy o sobě na methylovanž vliv. Nicméně po současném přidání PDS i NZVI dochází ve všech vzorcích k degradaci dotyčné kontaminující látky (obrázek 5.4).



Obrázek 5.4 Graf vývoje koncentrace methylovanže s časem. Graf zobrazuje vývoj odstraňování methylovanže z roztoku působením PDS (persulfát) aktivovaného různými typy NZVI (elementární nanoželezo). Měření bylo provedeno v laboratorních podmínkách při 25°C. Roztoky byly míchány při 120-130 otáčkách za minutu a koncentrace roztoků byla 1mM. Poznámka: NZVI-PAA - elementární nanoželezo modifikované polymerem PAA, NZVI-chitosan - elementární nanoželezo modifikované pomocí polymeru chitosanu, NZVI-bare – elementární nanoželezo bez povrchové modifikace.

Z grafu na obrázku 5.4 je patrné, že nejlépe probíhá aktivace u NZVI připraveného s polymerem chitosanem. U tohoto vzorku totiž klesá koncentrace methylovanže v roztoku nejrychleji. Lze předpokládat, že důvodem tak vysoké reaktivity chitosanu a PDS může být jejich opačný náboj. Chitosan má totiž v mírně acidickém vodném roztoku náboj kladný. To je způsobeno tím, že  $-NH_2$  skupiny se protonují na  $-NH_3^+$ . Naopak PDS má ve vodném roztoku při pH okolo 4-6 náboj záporný. Na základě těchto znalostí lze tedy předpokládat, že spolu PDS a chitosan díky svým opačným nábojům velmi ochotně reagují. Reakcí NZVI s PDS dochází k tomu, že NZVI „daruje“ persulfátu elektron, čímž se persulfát rozpadne na aniont síranový a na reaktivní radikál. Tento radikál je pak mnohem silnějším oxidantem než samotný persulfát a velmi ochotně reaguje s methylovanží, která pro nás představuje modelový polutant. Methylovanž se tedy začne rozkládat v ideálním případě na vodu a oxid uhličitý a z vody je tak odstraněn. Silnější oxidační účinky síranového radikálu nám potvrzuje také jeho vyšší oxidačně-redukční potenciál, který se pohybuje v rozmezí 2,5-3,1 V. Oproti tomu u síranového aniontu je tato hodnota znatelně nižší (Zhou et al. 2015).



Oxidačně-redukční potenciál vyjadřuje schopnost nějaké sloučeniny převést reaktant do oxidovaného stavu. Čím je jeho hodnota kladnější, tím se jedná o silnější oxidační činidlo (Honza a Mareček 1996) .

U NZVI-bare je náboj zhruba okolo nuly, tudíž nám s PDS reaguje taky poměrně ochotně.

U NZVI-PAA se však objevuje záporný náboj, a tudíž jsme již před samotným měřením předpokládali, že jeho reaktivita s PDS nebude nikterak velká. Naše úvahy pak potvrdilo samotné měření, kdy z grafu na obrázku 5.4 můžeme jasně vidět, jak je NZVI-PAA pro aktivaci persulfátu málo vhodné. Jistou reaktivitu sice projevuje, ale oproti NZVI-chitosan či NZVI-bare je o dost nižší.

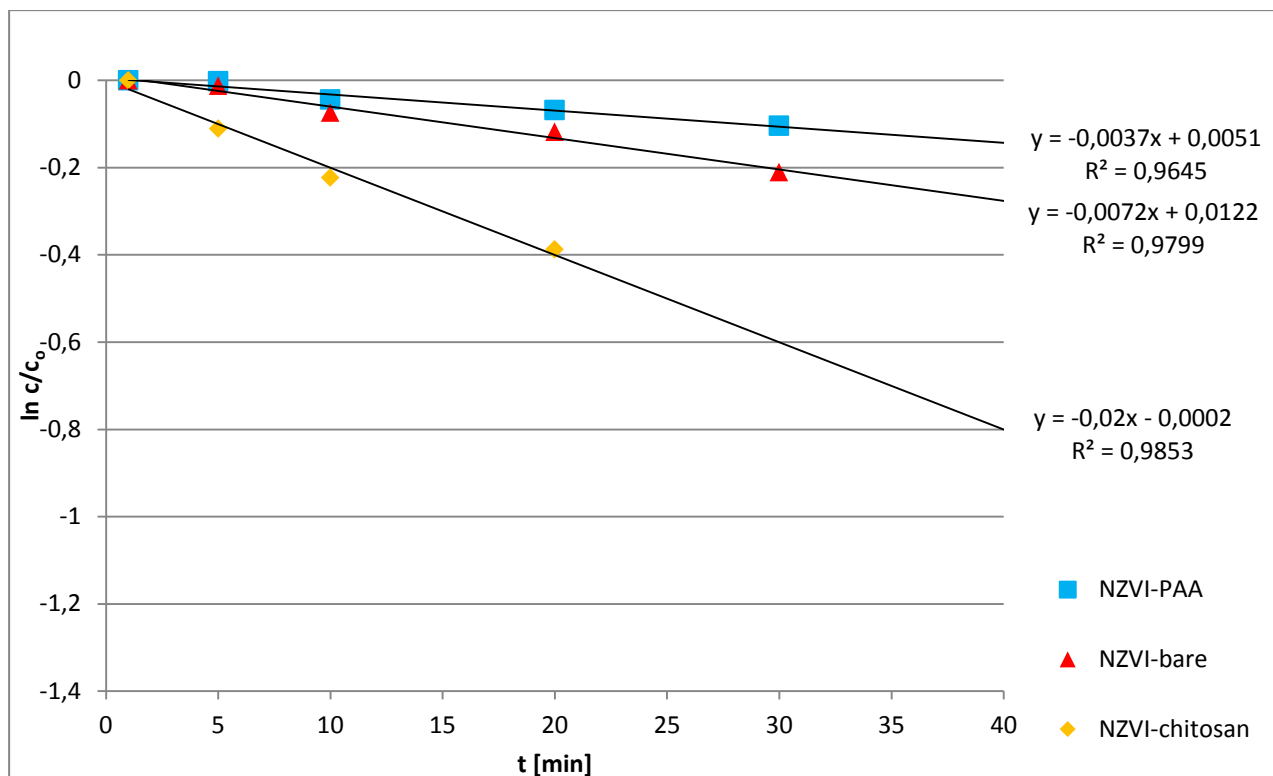
Samotný PDS bez katalyzátoru by při vysokých koncentracích také nějakou aktivitu projevoval. Nicméně v našem případě jsme počítali s nízkými a pro všechny roztoky stejnými koncentracemi, takže samotný PDS je nereaktivní. Rovněž samotné NZVI bez PDS neprojevuje téměř žádnou aktivitu.

### 5.2.2 Reakční kinetika – reakce pseudo-prvního řádu

Reakční kinetika zkoumá rychlost průběhu reakcí. Rychlost reakce našich vzorků byla přizpůsobena kinetickému modelu pseudo-prvního řádu. Při výpočtech vycházíme ze vztahu:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t$$

V této rovnici představuje proměnná  $C$  a  $C_0$  koncentraci methyloranže v roztoku v čase  $t$  a čase  $0$ . Proměnná  $k$  pak zastupuje tzv. reakční rychlostní konstantu. Tuto konstantu kinetické rychlosti můžeme určit z rovnice přímky v grafu na obrázku 5.5, která má lineární formu  $y = ax + b$  a ve které je reakční rychlostní konstanta zastoupena členem  $a$ . Člen  $R^2$  představuje korelační koeficient a určuje míru kvality regrese. Může nabývat maximální hodnoty 1, která představuje 100% přesnost měření (MUNI 2019).



Obrázek 5.5 Model pseudo-prvního řádu (plné čáry) pro katalytickou oxidaci methylované za použití různých typů modifikovaných NZVI. Graf obsahuje pouze první část reakce do 30minut.

Měření jsme rozdělili do dvou částí a věnovali jsme se pouze reakcím do 30minut, obdobně jako tomu bylo v literatuře (Kudlek et al. 2017), protože poté už reakce běžela buď velmi pomalu, nebo vůbec.

Hodnoty jednotlivých reakčních rychlostí jsou uvedeny v tabulce 5-4.

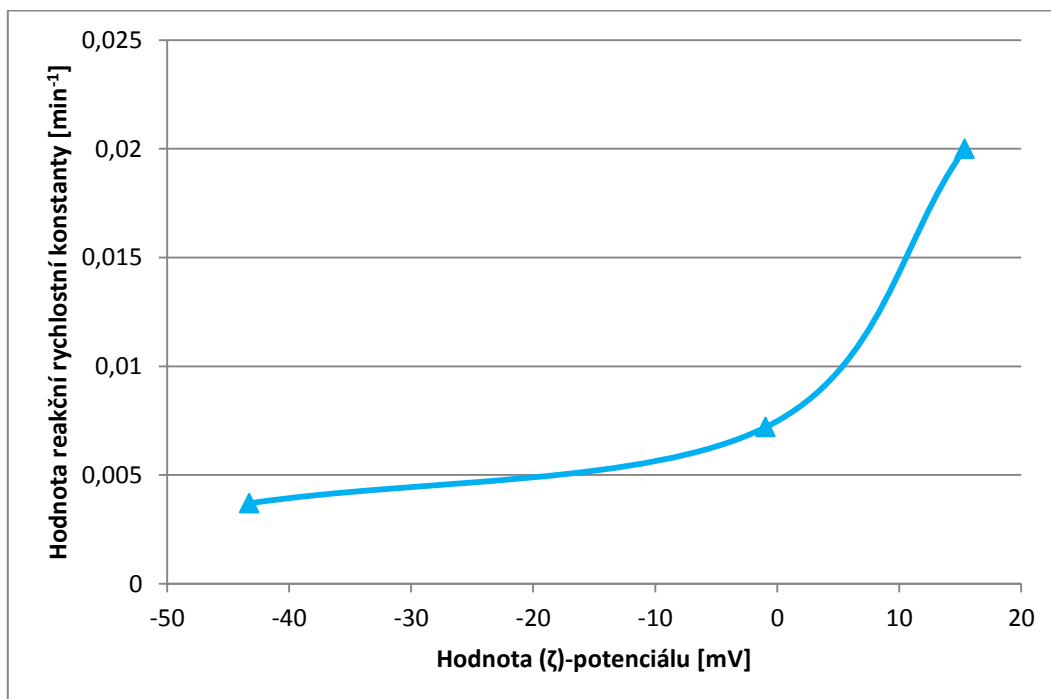
Tabulka 5-4 Hodnoty reakčních konstant pro jednotlivé modifikace NZVI

Název vzorku	Hodnota reakční rychlostní konstanty [min <sup>-1</sup> ]
NZVI-PAA	0,0037
NZVI-bare	0,0072
NZVI-chitosan	0,02

Z grafu i určených rychlostních konstant je patrné, že nejrychleji probíhala reakce u NZVI-chitosan a nejpomaleji pro NZVI-PAA. U vzorků pouze s PDS a pouze s nanoželezem tyto reakce neběžely vůbec nebo jen se zanedbatelnou rychlostí.

### 5.3 Hodnocení a další výzkum

Vliv ( $\zeta$ )-potenciálu příslušného vzorku NZVI na hodnotu reakční rychlostní konstanty degradace methyloranže je uveden na obrázku 5.6. V uvedeném grafu na obrázku 5.6 je vidět, že čím vyšší má daný vzorek hodnotu ( $\zeta$ )-potenciálu, tím reakční rychlostní konstanta nabývá na své hodnotě. Z toho je patrné, že pro rychlejší degradaci polutantů za použití PDS je vhodné zvolit katalyzátor s vyšším ( $\zeta$ )-potenciálem.



Obrázek 5.6 Závislost reakční rychlostní konstanty na zeta-potenciálu.

## 6 Závěr

Práce pojednávala o katalytické aktivaci persulfátu nanočásticemi elementárního železa s různými povrchovými modifikacemi. Teoretická část práce se zabývá charakteristikou nanočástic železa a persulfáty. Navíc seznámila čtenáře také s možnostmi charakterizace nanomateriálů a jejich historií.

Hlavní náplní experimentální části byla modifikace povrchu nanočástic železa a aktivace persulfátu. Celkem byly připraveny tři typy NZVI modifikované pomocí chitosanu, PAA a také produkt bez povrchové úpravy. Tyto produkty byly připraveny pomocí přístroje NANOFER 25P (Nanoiron 2019). Vzniklé produkty byly použity pro následné katalytické testy a bylo zkoumáno, jak jednotlivé vzorky aktivují PDS. Aktivaci jsme zkoumali na degradaci methylované jakožto modelovém polutantu.

Cílem práce bylo zjistit, která povrchová modifikace bude pro aktivaci persulfátu nejvhodnější. Na základě charakteristik a testů jsme dospěli k závěru, že nejvhodněji se jeví produkt NZVI-chitosan, který měl ve všech provedených testech nejlepší výsledky. Jedním z vysvětlení by mohlo být to, že povrchový náboj NZVI-chitosanu může pozitivně ovlivnit interakce s PDS, který má náboj opačný. Tyto poznatky bychom rádi rozvedli dalšími testy a publikovali ve vědeckých článcích, neboť mohou být velmi přínosné pro širokou vědeckou společnost.

## 7 Použitá literatura

ALAGARASI, 2011. Introduction to nanomaterials. *National Center for Environmental Research*.

ANON., nedatováno. *Bittova\_nano.pdf* [online]. [vid. 2019-02-06]. Dostupné z: [http://kdf.mff.cuni.cz/~koudelkova/U3V/Bittova\\_nano.pdf](http://kdf.mff.cuni.cz/~koudelkova/U3V/Bittova_nano.pdf)

BIN, Lang, Xie YINGYING, Fang ZHANQUIANG a Tsang ERIC, 2014. *Assessment of the transport of polyvinylpyrrolidone-stabilised zero-valent iron nanoparticles in a silica sand medium* [online] [vid. 2019-04-06]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/272018178\\_Assessment\\_of\\_the\\_transport\\_of\\_polyvinylpyrrolidone-stabilised\\_zero-valent\\_iron\\_nanoparticles\\_in\\_a\\_silica\\_sand\\_medium/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/272018178_Assessment_of_the_transport_of_polyvinylpyrrolidone-stabilised_zero-valent_iron_nanoparticles_in_a_silica_sand_medium/figures?lo=1)

CÁDROVÁ, Lucie, 2013. Fyzikální a chemické vlastnosti různých typů Fe(0). 52.

CAO, Guozhong, 2004. *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. B.m.: Imperial College Press. ISBN 978-1-86094-480-2.

ČERNÍK, 2019. *Studium rolí ferátů a modifikovaného nanoželeza v aktivačním procesu persulfátů* [online] [vid. 2019-02-10]. Dostupné z: <http://cxi.tul.cz/vyzkumne-projekty/msmt/studium-rol-feratu-a-modifikovaneho-nanozeleza-v-aktivacnim-procesu-persulfatu>

FU, Fenglian, Dionysios D. DIONYSIOU a Hong LIU, 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **267**, 194–205. ISSN 03043894. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jhazmat.2013.12.062](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062)

HEJSKOVÁ, Bc Veronika, 2016. UV/VIS spektrofotometrie a možnosti jejího využití v rámci vzdělávání učitelů chemie. 107.

HONZA, Jaroslav a Aleš MAREČEK, 1996. *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. 2. díl.

HORKÝ, Miroslav, 2012. *Transmisní elektronová mikroskopie kapalin* [online] [vid. 2019-03-23]. Dostupné z: [https://www.aldebaran.cz/bulletin/2012\\_32\\_mic.php](https://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_32_mic.php)

HORZUM, Nesrin, Mustafa M. DEMIR, Muath NAIRAT a Talal SHAHWAN, 2013. Chitosan fiber-supported zero-valent iron nanoparticles as a novel sorbent for sequestration of inorganic arsenic. *RSC Advances* [online]. **3**(21), 7828. ISSN 2046-2069. Dostupné z: [doi:10.1039/c3ra23454a](https://doi.org/10.1039/c3ra23454a)

CHABIB, Lutfi, Ronny MARTIEN a Hilda ISMAIL, 2012. FORMULATION OF NANOCURCUMIN USING LOW VISCOSITY CHITOSAN POLYMER AND ITS CELLULAR UPTAKE STUDY INTO T47D CELLS. **23**(1), 10.

- CHRONOPOULOU, Laura, Cleofe PALOCCI, Francesco VALENTINO, Ida PETTITI, Stanisław WACŁAWEK, Miroslav ČERNÍK a Marco PETRANGELI PAPINI, 2016. Stabilization of Iron (Micro)Particles with Polyhydroxybutyrate for In Situ Remediation Applications. *Applied Sciences* [online]. **6**(12), 417. Dostupné z: doi:10.3390/app6120417
- JEEVANANDAM, Jaison, Ahmed BARHOUM, Yen S CHAN, Alain DUFRESNE a Michael K DANQUAH, 2018. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. **9**, 1050–1074. ISSN 2190-4286. Dostupné z: doi:10.3762/bjnano.9.98
- JOSHI, M, A BHATTACHARYYA a S Wazed ALI, 2008. Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles. *INDIAN J FIBRE TEXT. RES.* **14**.
- KIM, Cheolyong, Jun-Young AHN, Tae Yoo KIM, Won Sik SHIN a Inseong HWANG, 2018. Activation of Persulfate by Nanosized Zero-Valent Iron (NZVI): Mechanisms and Transformation Products of NZVI. *Environmental Science & Technology* [online]. **52**(6), 3625–3633. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.7b05847
- KLOUŽOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST, 2012. Termická analýza. **66**.
- KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH, 2005. *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT. ISBN 978-80-7080-568-8.
- KUBAL ET AL., 2008. Metoda in situ chemické oxidace a její použití při nápravě starých ekologických zátěží. *Chemické listy*.
- KUBÍNEK, Roman, 2011. Vzdělávání v nanotechnologiích. **2011**, **9**.
- KUDLEK, Edyta, Daniele SILVESTRI, Stanisław WACŁAWEK, Vinod V. T. PADIL, Martin STUHLÍK, Lukáš VOLESKÝ, Pavel KEJZLAR a Miroslav ČERNÍK, 2017. TiO<sub>2</sub> immobilised on biopolymer nanofibers for the removal of bisphenol A and diclofenac from water. *Ecological Chemistry and Engineering S* [online]. **24**(3), 417–429. Dostupné z: doi:10.1515/eces-2017-0028
- KVASNIČKOVÁ, Alexandra, 2011. *České technologické platformy pro potraviny, Nanotechnologie v potravinářství* [online]. 1. vydání. Praha: Sdružení českých spotřebitelů, o.s. ISBN 978-80-904633-2-5. Dostupné z: <https://www.biotrin.cz/store/scs-nano-web.pdf>
- LOUDA, Petr a Totka BAKALOVA, 2015. *Nanomateriály a nanotechnologie*. 1. vydání.
- MAYER, Ing Daniel, 2007. Magnetické kapaliny a jejich použití. **2**.
- MICHALČÁKOVÁ, Iveta, 2008. Spektroskopické metody charakterizace materiálů (UV/VIS, FTIR). **40**.
- MUNI, 2019. *Matematická biologie učebnice: Výpočet Pearsonova korelačního koeficientu* [online] [vid. 2019-04-07]. Dostupné z: <http://portal.matematickabiologie.cz/index.php?pg=aplikovana-analyza-klinickyh-a-biologickyh-dat--biostatistika-pro-matematickou-biologii--zaklady-korelacni-analyzy--pearsonuv-korelacni-koeficient--vypocet-pearsonova-korelacniho-koeficientu>

NANOIRON, 2019. *NANOFER 25P / NANOIRON* [online] [vid. 2019-02-17]. Dostupné z: <http://nanoiron.cz/cz/produkty/nanozelezo/nanofer-25p>

NOVÁKOVÁ ET AL., 2009. VYUŽITÍ NANOČÁSTIC V DEKONTAMINAČNÍCH TECHNOLOGIÍCH: SOUČASNÝ STAV. *Chemické listy* [online]. Dostupné z: [http://chemicke-listy.cz/docs/full/2009\\_07\\_524-532.pdf](http://chemicke-listy.cz/docs/full/2009_07_524-532.pdf)

NOVOTNÁ, Radka, Tomáš ŠILHA a Zdeněk TRÁVNÍČEK, 2011. SPEKTRÁLNÍ METODY STUDIA CHEMICKÝCH LÁTEK. 107.

PLESKÁČ, MATĚJ, 2016. Historie a současnost nanotechnologie. *Nanoprotech* [online] [vid. 2019-02-07]. Dostupné z: <https://www.nanoprotech.cz/historie-a-soucasnost-nanotechnologie/>

PRŮDEK, Dominik, nedatováno. Nanočástice ve výuce chemie. 62.

RAO, C. N. R., Achim MÜLLER a Anthony K. CHEETHAM, 2006. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. B.m.: John Wiley & Sons. ISBN 978-3-527-60417-3.

RUIZ-RUBIO, Leire, Verónica ÁLVAREZ, Erlantz LIZUNDIA, José Luis VILAS, Matilde RODRÍGUEZ a Luis Manuel LEÓN, 2015. Influence of  $\alpha$ -methyl substitutions on interpolymer complexes formation between poly(meth)acrylic acids and poly(N-isopropyl(meth)acrylamide)s. *Colloid and Polymer Science* [online]. **293**(5), 1447–1455. ISSN 0303-402X, 1435-1536. Dostupné z: [doi:10.1007/s00396-015-3529-4](https://doi.org/10.1007/s00396-015-3529-4)

SAPSFORD, Kim E., W. Russ ALGAR, Lorenzo BERTI, Kelly Boeneman GEMMILL, Brendan J. CASEY, Eunkeu OH, Michael H. STEWART a Igor L. MEDINTZ, 2013. Functionalizing Nanoparticles with Biological Molecules: Developing Chemistries that Facilitate Nanotechnology. *Chemical Reviews* [online]. **113**(3), 1904–2074. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: [doi:10.1021/cr300143v](https://doi.org/10.1021/cr300143v)

SCHULENBURG, Mathias, 2007. Nanotechnologie Inovace pro zítřejší svět [online]. Dostupné z: [https://ec.europa.eu/research/industrial\\_technologies/pdf/nano-brochure/nanotechnology\\_bat\\_cs.pdf](https://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/nano-brochure/nanotechnology_bat_cs.pdf)

STEFANIUK, Magdalena, Patryk OLESZCZUK a Yong Sik OK, 2016. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal* [online]. **287**, 618–632. ISSN 13858947. Dostupné z: [doi:10.1016/j.cej.2015.11.046](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.046)

SUCHÁNEK, Matěj, 2016. *Zeta potenciál* [online]. [vid. 2019-01-31]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Zeta\\_potenci%C3%A1l&oldid=14482906](https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Zeta_potenci%C3%A1l&oldid=14482906)

TSITONAKI, Aikaterini, Benjamin PETRI, Michelle CRIMI, Hans MOSBÆK, Robert L. SIEGRIST a Poul L. BJERG, 2010. In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. **40**(1), 55–91. ISSN 1064-3389, 1547-6537. Dostupné z: [doi:10.1080/10643380802039303](https://doi.org/10.1080/10643380802039303)

TUČEK, Jiří, Robert PRUCEK, Jan KOLAŘÍK, Giorgio ZOPPELLARO, Martin PETR, Jan FILIP, Virender K. SHARMA a Radek ZBOŘIL, 2017. Zero-Valent Iron Nanoparticles Reduce Arsenites and Arsenates to As(0) Firmly Embedded in Core–Shell Superstructure: Challenging Strategy of Arsenic Treatment under Anoxic Conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. **5**(4), 3027–3038. ISSN 2168-0485, 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.6b02698

UPOL, 2018. *Elektronová mikroskopie* [online] [vid. 2018-11-12]. Dostupné z: [http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/EI\\_mikr/EI\\_mikr.html](http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/EI_mikr/EI_mikr.html)

UPOL, 2019. Základy nanotechnologií 1. 113.

VOLKA, K., M. TKADLECOVÁ a K. ZÁRUBA, 2006. *Příklady z analytické chemie pro bakaláře* [online]. 1. vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 80-7080-610-9. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~kaniap/cviceni/spektrum%20I.pdf>

WACŁAWEK, Stanisław, Laura CHRONOPOULOU, Marco Petrangeli PAPINI, Vinod V.T.P, Cleofe PALOCCI, Jaroslav KUPČÍK a Miroslav ČERNÍK, 2017a. Enhancement of stability and reactivity of nanosized zero-valent iron with polyhydroxybutyrate. *DESALINATION AND WATER TREATMENT* [online]. **69**, 302–307. Dostupné z: doi:10.5004/dwt.2017.0704

WACŁAWEK, Stanisław, Holger V. LUTZE, Klaudiusz GRÜBEL, Vinod V.T. PADIL, Miroslav ČERNÍK a Dionysios.D. DIONYSIOU, 2017b. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal* [online]. **330**, 44–62. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2017.07.132

WU, Song-Lin, Tomas CAJTHAML a Jaroslav SEMERÁD, 2019. *Nano zero-valent iron aging interacts with soil microbial community: a microcosm study* [online] [vid. 2019-04-07]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/331373438\\_Nano\\_zero-valent\\_iron\\_aging\\_interacts\\_with\\_soil\\_microbial\\_community\\_a\\_microcosm\\_study](https://www.researchgate.net/publication/331373438_Nano_zero-valent_iron_aging_interacts_with_soil_microbial_community_a_microcosm_study)

XIAO, Ruiyang, Zonghao LUO, Zongsu WEI, Shuang LUO, Richard SPINNEY, Weichun YANG a Dionysios D DIONYSIOU, 2018. Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies. *Current Opinion in Chemical Engineering* [online]. **19**, Biological Engineering / Materials Engineering, 51–58. ISSN 2211-3398. Dostupné z: doi:10.1016/j.coche.2017.12.005

ZHOU, Danna, Hui ZHANG a Long CHEN, 2015. Sulfur-replaced Fenton systems: can sulfate radical substitute hydroxyl radical for advanced oxidation technologies? *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. **90**(5), 775–779. ISSN 02682575. Dostupné z: doi:10.1002/jctb.4525



## 8 Seznam obrázků

Obrázek 3.1 Lykurgův pohár (Sueneé Universe 2016).....	13
Obrázek 3.2 Schéma a řez TEM.....	16
Obrázek 3.3 Schéma SEM (Mateus Vieira Carlesso 2008).....	17
Obrázek 3.4 Struktura nanoželeza. ....	18
Obrázek 3.5 Molekulární struktura persulfátového iontu.....	21
Obrázek 4.1 Laboratory Dispersion Unit DL 50.....	23
Obrázek 4.2 Struktura chitosanu v mírně kyselém prostředí.....	24
Obrázek 4.3 Aparatura pro měření. ....	25
Obrázek 5.1 Snímky TEM.....	27
Obrázek 5.2 Snímek EDX.....	28
Obrázek 5.3 Závislost vývoje množství hmoty vzorku na rostoucí teplotě.....	29
Obrázek 5.4 Graf vývoje koncentrace methylovanže s časem.....	32
Obrázek 5.5 Model pseudo-prvního řádu.....	34
Obrázek 5.6 Závislost reakční rychlostní konstanty na zeta-potenciálu.....	35

## 9 Seznam tabulek

Tabulka 5-1 Tabulka atomového zastoupení v jednotlivých vzorcích .....	28
Tabulka 5-2 Výsledky naměřeného ( $\zeta$ )-potenciálu pro jednotlivé vzorky.....	30
Tabulka 5-3 Naměřené hodnoty vyloučeného vodíku a zreagovaného železa. ....	31
Tabulka 5-4 Hodnoty reakčních konstant pro jednotlivé modifikace NZVI .....	34