

Univerzita Palackého
Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



**Studium odstranění sloučenin arsenu z vod pomocí
materiálů na bázi nulamocného železa**

Bakalářská práce

Autor:	Radim Lukas
Studijní program:	Aplikovaná chemie
Studijní obor:	Chemie
Typ studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Kolařík

Olomouc 2019

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením
Mgr. Jana Kolaříka s použitím uvedené literatury.

V Olomouci 6. května 2019

.....

Lukas Radim

Chtěl bych velice poděkovat svému vedoucímu Mgr. Janu Kolaříkovi za cenné rady, za odborné vedení práce, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracovávání bakalářské práce.

Dále bych rád poděkoval Mgr. Kristýně Pospíškové, Ph.D. a Mgr. Ivu Medříkovi za přípravu biochar a biochar_nZVI materiálů. Mgr. Martinu Petrovi za provedené měření na XPS spektrometru a mikroskopické skupině z RCPTM za SEM snímky.

V neposlední řadě bych rád poděkoval paní laborantce Karle Slavičkové za její ochotu při práci v laboratoři.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Radim Lukas
Název práce:	Studium odstranění sloučenin arsenu z vod pomocí materiálů na bázi nulamocného železa
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Kolařík
Rok obhajoby práce:	2019
Abstrakt:	<p>V dnešní době se v některých oblastech setkáváme s nedostatkem pitné vody. Většinou je to zapříčiněno tím, že je voda kontaminována z průmyslové činnosti nebo kvůli nevhodnému zacházení s odpady. Tato bakalářská práce se zabývá účinností odstranění arseničnanů a arsenitanů z vodného roztoku pomocí adsorpce a redukce. Pro odstranění byly použity nanočástice nulamocného železa a biochar. V laboratorních podmínkách byla testována závislost adsorpce na čase, koncentraci materiálu a pH pomocí AAS spektrofotometru a následně charakterizován povrch adsorbentu pomocí metody XPS.</p>
Klíčová slova:	Nanočástice, nZVI, biochar, arsen, čištění vod, adsorpce
Počet stran:	50
Počet příloh:	1
Jazyk:	Český

Bibliographic identification:

Author's first name and surname: Radim Lukas

Title: Study of arsenic compounds removal from water by zero-valent iron based materials

Type of thesis: Bachelor thesis

Department: Department of physical chemistry

Supervision: Mgr. Jan Kolařík

Year of presentation: 2019

Abstract: Nowadays, some areas contend with deficiency of drinking water due to contamination from industrial activity or due to inappropriate treatment of garbage. This bachelor thesis deals with the effect of removal arsenates and arsenites from aqueous solution using adsorption and reduction. Nanoparticles of nano zero-valent iron and biochar were used for removal. In laboratory conditions, the efficiency in dependence on time, material concentration and pH was tested, using the AAS spectrophotometer. Subsequently, the surface of the adsorbent was characterized by the XPS method.

Keywords: Nanoparticles, nZVI, biochar, arsenic, purified water, adsorption

Number of pages: 50

Number of appendices: 1

Language: Czech

Obsah

Úvod.....	8
Teoretická část	9
1. Problematika znečištění vody	10
2. Znečištění vody sloučeninami arsenu	11
3. Arsen.....	13
3.1. Toxicita	15
4. Možnosti úpravy vod a odstranění arsenu	16
5. Adsorpce	17
5.1. Adsorbenty	19
5.2. Low-cost adsorbenty	21
5.3. Nulamocné železo	22
6. Metody	25
6.1. Atomová absorpční spektroskopie	25
6.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	26
6.3. Rastrovací elektronová mikroskopie.....	26
Experimentální část.....	27
7. Chemikálie	28
8. Použité přístroje	30
9. Postup.....	30
9.1. Příprava vzorků	30
10. Výsledky a diskuze	32
11. Závěr	41
12. Summary	42
13. Citace:	43
14. Přílohy.....	48

Úvod

V moderní době stále trápí civilizaci kontaminace vodních zdrojů a s tím i nedostatkem pitné vody pro některé obyvatele planety. Životní prostředí je kontaminováno velkým množstvím polutantů z průmyslové činnosti, nebo kvůli nevhodnému zacházení s odpady. Mít doma vlastní zdroj pitné vody pro některé znamená příliš drahý luxus a vodu si musí domů nějak přepravit svépomocí. Možnost využívat dostatečně přečištěnou vodu nemá 2,6 miliard lidí na světě. Daná problematika nejvíce postihuje obyvatele jižní Asie, ovšem situace nedostatku nezávadné vody je kritická i ve východní Asii nebo subsaharské Africe. Přestože se organizacím daří zlepšovat zdroje pitné vody, stále je na světě 884 milionů lidí (více než třetina ze subsaharské Afriky), kteří se nedostanou ke zdroji pitné vody.(1) Světová zdravotnická organizace se snaží tento problém v rozvojových zemích intenzivně řešit, ať už zabráněním kontaminace zdrojů vody, tak úpravou vodních zdrojů. Především je potřeba, aby znečišťující látky byly z vody odstraněny, také bychom měli zabránit následné kontaminaci vody při distribuci a manipulaci s ní.(2)

Mnoho látek, ať už se jedná o různé anorganické, či organické kontaminanty, ohrožuje svojí toxicitou zdraví a životní prostředí lidské populace. Takovými látkami jsou rovněž anorganické těžké kovy (chrom, nikl, měď, arsen, kadmium a olovo)(3). Z těchto důvodů je velice důležité nalézt vhodnou technologii pro odstranění kontaminace těžkými kovy.

Cílem této práce je studium odstranění arseničnanů a arsenitanů z roztoku pomocí adsorpčních materiálů a popis mechanismů těchto reakcí. Pro odstranění arsenu se použijí adsorpční materiály na bázi nanoželeza a biocharu. Práce se zabývá kinetikou, vlivem pH a koncentrací adsorpčního materiálu v závislosti na účinnosti odstranění arseničnanu a arsenitanu z roztoku. Zbytková koncentrace arsenu se stanoví pomocí metody atomové adsorpční spektroskopie. Adsorbenty po reakci se charakterizují pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie.

Teoretická část

1. Problematika znečištění vody

Znečištění pitné vody je velký problém současnosti, mnoho lidí má omezené možnosti dostat se k pitné vodě, což má za následek různá onemocnění nebo dokonce i smrt. Znečištěná voda netrápí jen lidi nebo zvířata, ale i ekosystémy či jejich okolí. Za znečištění považujeme jakoukoliv změnu fyzikálních, biologických anebo chemických vlastností vody. V dnešní době lze říct, že oceány fungují jako skládky, jsou plné odpadu ve formě plastu,(4) skla, ale i například obsahuje organické polutanty ve formě různých léčiv nebo hormonů.(5) Například problematikou, zaměřující se na plastické znečištění v ekosystému Velkých jezer díky mikroplastům, se v USA zabýval Eriksen(2013).(6) Voda se neznečišťuje jenom díky našemu odpadu, zemědělstvím nebo průmyslu, ale může být poškozena i důsledkem přirozených jevů, jako jsou erupce sopek, květy řas, zemětřesení nebo vlny tsunami.(7) Kontaminace vody anorganickými sloučeninami, zejména těžkými kovy, nese sebou spoustu problémů. Tím nejzávažnějším, vzhledem k chemicko-fyzikálním vlastnostem těžkých kovů, je riziko environmentální toxicity.(8)

Vodu rozlišujeme na přírodní a odpadní. Dále ji lze rozdělit podle použití na vodu pitnou, užitkovou, provozní a odpadní. Každá skupina pak vyžaduje odlišnou čistotu. Pitná voda je pro živočichy velmi důležitá, proto jsou na ni kladeny nejvyšší požadavky čistoty. Člověk bez pitné vody nedokáže přežít déle než 3 dny. Pitná voda musí splnit hygienické normy daného státu. Čistota vody je analyzována souborem chemicko-fyzikálních metod, které zajišťuje důkladné stanovení vlastností vzorku a následné porovnání s limity pro daný typ vody. Některé důležité hygienické normy pro pitnou vodu v ČR můžeme najít v tabulce č. 1 (Vyhláška č. 70/2018). Každá chemická, fyzikální nebo biologická vlastnost vody má svůj specifický limit, tyto limity se stanovují zákonem a v některých státech se tyto limity mohou lišit. Ve světě čistotu vody kontroluje Světová zdravotnická organizace WHO (World Health Organisation), která vydává směrnice pro pitnou vodu (Guidelines for drinking water quality). Tato směrnice například povoluje maximální koncentraci $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ arsenu.(10) V Evropě vedle WHO kontroluje pitnou vodu také Evropský institut pro politiku životního prostředí IEEP (Institute for European Environmental Policy).(11)

Tabulka č.1 : Vybrané hygienické normy pro pitnou vodu (Vyhláška č.70/2018)

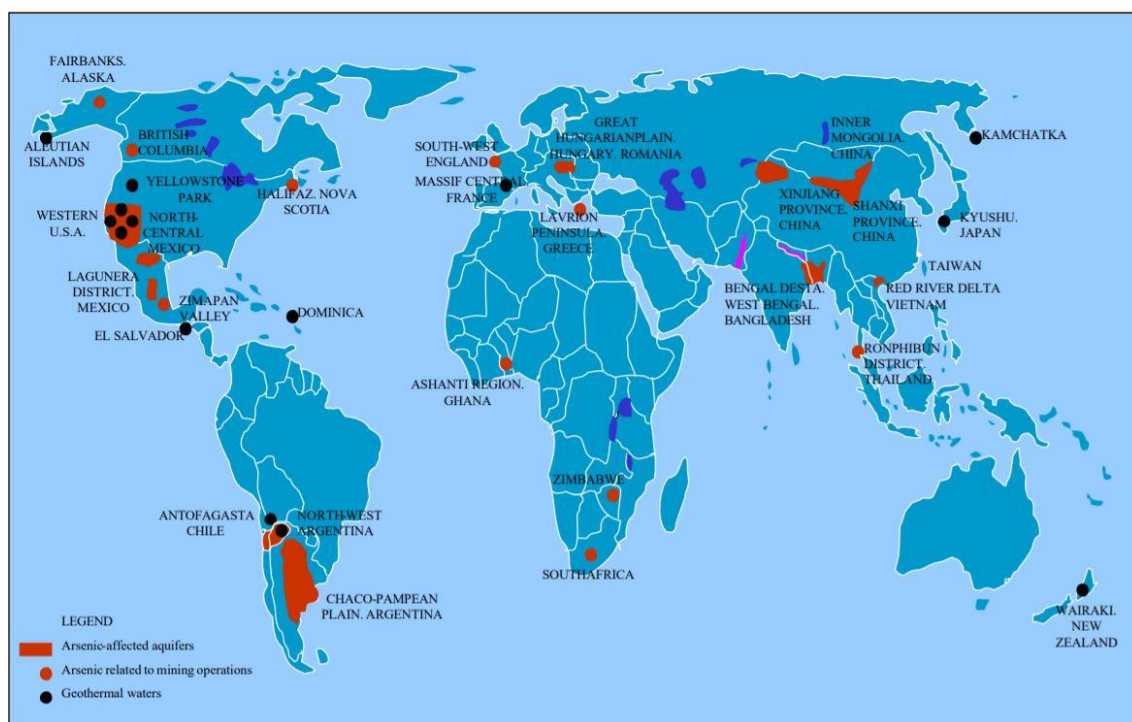
Ukazatel	jednotka	limit	Typ limitu
Arsen	µg/l	10	Nejvyšší mezní hodnota
Celkový organický uhlík	mg/l	5	Mezní hodnota
Dusičnany	mg/l	50	Nejvyšší mezní hodnota
Dusitany	mg/l	0,5	Nejvyšší mezní hodnota
Chemická spotřeba kyslíku (manganistanem)	mg/l	3	Mezní hodnota
Chuť		Přijatelná pro odběratele	Mezní hodnota
Konduktivita	mS/m	125	Mezní hodnota
Pach		Přijatelná pro odběratele	Mezní hodnota
pH		6,5-9,5	Mezní hodnota
Teplota	°C	8-12	Doporučená hodnota
Vápník	mg/l	30	Mezní hodnota
		40-80	Doporučená hodnota
Vápník a hořčík	mmol/l	2-3,5	Doporučená hodnota
Zákal	zF (n)	5	Mezní hodnota
Železo	mg/l	0,2	Mezní hodnota
Escherichia coli	KTJ/100 ml	0	Nejvyšší mezní hodnota
Koliformní bakterie	KTJ/100 ml	0	Mezní hodnota

Použité zkratky KTJ – kolonii tvořící jednotka při použití metody stanovení ČSN EN ISO 9308-1

2. Znečištění vody sloučeninami arsenu

Ve vodě se objevuje mnoho alarmujících znečišťujících látek – kontaminantů patřících do kategorie těžkých kovů. Mezi nejvíce problémové kovy patří chrom, nikl, měď, arsen, kadmium, rtuť a olovo. Některé toxické kovy mohou vykazovat karcinogenní účinky už při nepatrných koncentracích. Jsou také biologicky nerozložitelné a hromadí se v životním prostředí a živých organismech.(3) Odstranění těžkých toxických kovů z odpadních vod je dnes velkou výzvou pro zlepšení životního prostředí zejména při několikanásobném překročení regulačních limitů. V okolí takto zamořené vody vzniká mnoho zdravotnických problémů, jako jsou otravy, výskyt rakoviny, kožní problémy a jiné nemoci.

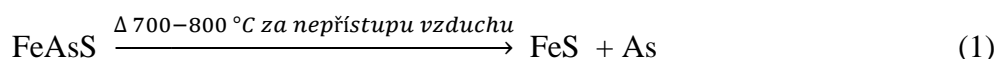
Kontaminace arsenu v České republice patří k těm méně závažným, ale výskyt arsenu v některých zemích je alarmujícím problémem kontaminace pitné vody. Řeka Ganga, protékající Bangladéši a Západním Bengálskem, používaná pro veřejné zásobování vodou je znečištěna průmyslem v okolí řeky. Voda v řece Ganga je také znečištěna přirozeně se vyskytujícím arsenem ve formě arzenopyritu a pyritu, který se zvětrává z jádra Himalájí. Jedná se o největší problém kontaminace arsenu na světě. Až 21 milionů lidí pije vodu, která obsahuje více než $50 \mu\text{g}/\text{l}$ arsenu (limit pro arsen v Bangladéši je $< 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a podle WHO $< 10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). (12) Na obrázku č.1 je možné vidět další oblasti, které se potýkají s kontaminací arsenem. Se stejnými problémy se setkávají například v Chile (v roce 1971-1977 koncentrace $0,636 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ As v městě Tacopilla, v dnešní době koncentrace $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (13)), ve Vietnamu nebo také v Jižní velké nížině v Maďarsku (koncentrace $0,137 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ As ve vesnici Maroslele (14)).



Obrázek č.1: Mapa výskytu vyšší koncentrace arsenu na světě. Oranžovou barvou je označena kontaminace vody arsenem, oranžové body vyznačují arsenem znečištěné doly a černé body označují arsenem kontaminované geotermální vody. (15)

3. Arsen

Arsen (${}^{75}_{33}\text{As}$) lze zařadit mezi zástupce těžkých kovů. Tento toxický polokovový prvek je v 5. periodě periodické soustavy prvků. Řadí se mezi pentely (V.A skupina). Vlastnostmi je daný prvek podobný fosforu, ovšem není tak stálý. Vyskytuje se nejčastěji v oxidačních stavech -3, 0, +3 nebo +5. Jedná se o diamagnetický materiál a tvoří trojklonnou krystalografickou strukturu. Další fyzikálně-chemické vlastnosti jsou zobrazeny v tabulce č. 2. Za objevitele arsenu je považován svatý Albert Veliký (Albertus Magnus), který ve 13. století díky zahřívání sulfidu arsenitého (As_2S_3) s mýdlem izoloval arsen.(16) Hlavním zdrojem pro výrobu čistého arsenu je arsenopyrit (FeAsS). Alternativou k arsenopyritu může být lollingit (FeAs_2). Vstupní látka se zahřívá (t 700–800 °C) bez přístupu vzduchu, poté se arsen kondenzuje jako sublimát:

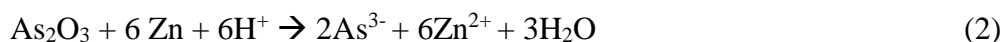


Alternativní metodou je oxidace dalších sulfidických rud arsenu pomocí vzduchu. Vzniká oxid arsenitý (As_2O_3), který se následně redukuje uhlíkem na arsen.(17)

Tabulka č. 2: Důležité fyzikálně-chemické vlastnosti arsenu (18)

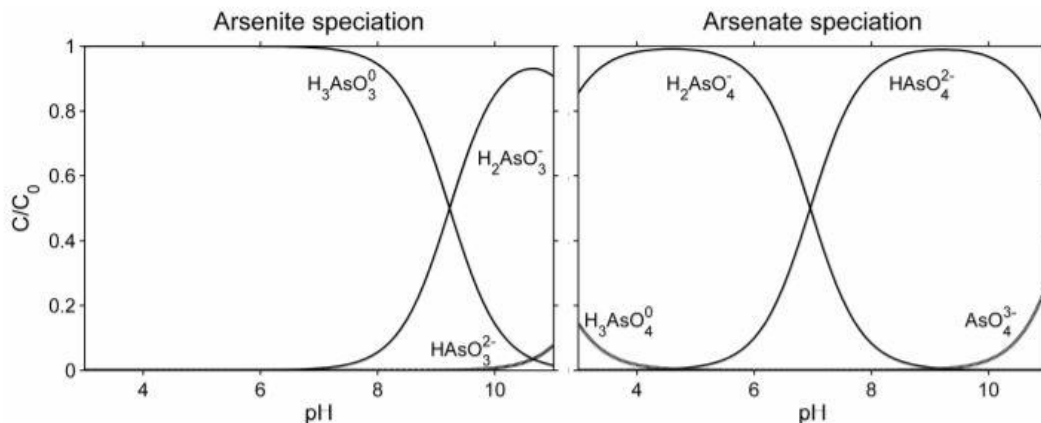
Atomové číslo	33
Relativní atomová hmotnost	74,92
Oxidační číslo	-III, 0, III, V
Elektronová konfigurace	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$
Hustota ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	5,73
Teplota tání ($^\circ\text{C}$)	816 (4 MPa)
Teplota varu ($^\circ\text{C}$)	615 (subl.)
Kovalentní poloměr (pm)	121
	I_1 9,81
	I_2 18,63
Ionizační energie (eV)	I_3 28,34
	I_4 50,1
	I_5 62,3
Elektronegativita	2,20

Před objevem spektrálních metod se arsen začal dokazovat různými zkouškami. Mezi první řadíme Marshův test z roku 1836. V rovnici č.2 lze vidět, jak Marshův test probíhá z chemického hlediska, vzorek se nechá reagovat v kyselém prostředí se zinkem, který redukuje As^{3+} na As^{3-} . Vzniklý As^{3-} se zachytává na vychlazenou porcelánovou desku a vzniká stříbrně šedivý povlak - arsenové zrcátko.(19)



V přírodě se arsen vyskytuje v podobě minerálů, nejčastěji ve formě sloučenin síry – arsenopyrit (FeAsS), realgar (As_2S_2), auripigment (As_2S_3), arsenolit (As_2O_3). Vyskytuje se v mnoha allotropních modifikacích. Arsen vytváří nestálou žlutou krystalickou modifikaci, která se mění na kovový arsen (šedý), další známé modifikace jsou amorfní černý nebo hnědý arsen.

Stopy arsenu můžeme nalézt všude kolem nás. Arsen se nachází v našem denním jídle, pitné vodě, vzduchu nebo půdě. Průměrná koncentrace arsenu v sedimentu hornin je 2 mg.kg^{-1} , ve většině skal je obsah tohoto prvku v rozmezí $0,5-2,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, v některých redukčních mořských sedimentech bohatých na železo se může koncentrace vyšplhat až na 3 g.kg^{-1} . V malém množství se arsen běžně vyskytuje v přírodní vodě.(20) Ve vodě podléhá chemickým, biochemickým i fotochemickým transformacím. Typická koncentrace arsenu ve vzduchu pro evropský region je hodnota mezi $0,2$ a $1,5 \text{ ng.m}^{-3}$ pro venkov, ve městech je tato hodnota 2x větší ($0,5-3 \text{ ng.m}^{-3}$), (maximální povolená koncentrace v průmyslových oblastech je 50 ng.m^{-3}).(21) Ve vodách se arsen objevuje obvykle ve formě arseničnanů a arsenitanů. V aerobních podmínkách (povrchová voda) se arsen vyskytuje většinou ve formě As^{5+} . Z C/C₀-pH diagramu (na obrázku č.2) vyplývá, že arseničnan se vyskytuje ve formě nedisociované kyseliny arseničné H_3AsO_4 v silném kyseleném prostředí ($\text{pH} < 4$). Se zvyšujícím se pH roste přítomnost ionizované formy H_2AsO_4^- a HAsO_4^{2-} . Kyselina je zcela disociována v alkalickém prostředí ($\text{pH} > 11$). V anoxickém až anaerobních podmínkách (podzemní voda) dochází k redukcí na As^{3+} a dominuje forma nedisociované kyseliny arsenité H_3AsO_3 v prostředí $\text{pH} < 9$. Disociované formy se vyskytují v alkalickém prostředí.(22)



Obrázek č.2: Diagram oblastí převažující existence systému As^{3+} a As^{5+} (diagram C/C_0 -pH) (23)

Od praktického využití sloučenin arsenu se ustupuje pro jeho vysoké toxické účinky, dříve byl však používán na odplevelování, pro dezinfekci ovcí a dobytek nebo i jako jed proti škůdcům. Navzdory známým toxickým vlastnostem arsenu byly sloučeniny tohoto prvku používány v zemědělství jako pesticidy až do 2. poloviny minulého století. Dodnes však arsen nachází využití v polovodičové technice, ve slitinách, kde zvyšuje pevnost Pb, či v bateriích.(17)

3.1. Toxicita

Toxické vlastnosti arsenu jsou obecně známé již od středověku a v minulosti se hojně používal jako jed. Arsen je toxický pro živé organismy i pro ekosystémy.(24) Sloučeniny daného prvku vykazují mutagenní, karcinogenní nebo teratogenní účinky. Podle klasifikace Světové zdravotní organizace (WHO) byl arsen označen jako karcinogenní látka první skupiny.(25) Toxické vlastnosti sloučenin arsenu závisí na mnoha faktorech. Elementární arsen není příliš toxický, ale v organismu je metabolizován na toxické látky (orgAs^{3+}). V rovnici č. 3 je zjednodušeně seřazena toxicita, kde nejtoxičtější je arsan. Jelikož trojmocný arsen lépe proniká do těla díky vysoké afinitě k thiolové skupině – SH, je sloučenina trojmocného As toxičtější než sloučenina pětímocného As.



Dávka 120 mg oxidu arsenitého je smrtelná, 70 mg oxidu může u dospělého člověka vyvolat akutní otravu.(26) Akutní otrava se projevuje křečemi, bolestí žaludku a střev, kovovou chutí, tuhnutím a otokem jazyka. Dále pokračuje zvracením, krvavými průjmy a změnou pigmentace pokožky. Následuje smrt, která nastává během několika hodin nebo dní.(19) Přesto, že arsen je pro většinu organismů toxický, některé bakterie se naučily arsen využívat jako svůj jediný elektronový donor.(17)

4. Možnosti úpravy vod a odstranění arsenu

Pro čištění kontaminovaných vod se používá široká škála metod, která závisí na typu znečištění. Některé metody odstraní jen určitý polutant (jsou vysoce selektivní), některé jsou více univerzálnější. Kritickým kritériem čištění vody je cena, účinnost a rychlost přečištění zdroje vody. Mechanická úprava vody je ta nejjednodušší a používá se jako základní při úpravě vody. Nejčastěji se používá proces filtrace pomocí roštů, filtračních sít nebo různé oddělování sedimentů, kdy se při průtoku vody oddělují pevné částice, například písku. Při filtraci průtoku přes písek, nebo aktivní uhlí, se může uplatnit také další metodu čištění vody, tzv. adsorpce. Látky ve vodě se mohou zachytit v mezerách mezi zrnky písku nebo aktivního uhlí, anebo se při průtoku adsorbují na jejich povrch (písku a aktivního uhlí). Další možnou úpravou může být destilace, kdy nám vznikne destilovaná voda. Destilaci v dnešní době nahrazuje reverzní osmóza. Jedná se o variantu filtrace, kdy kapalina díky tlaku protéká tak malými otvory, aby nečistoty nemohly protéct. Tímto procesem můžeme odsolit mořskou vodu nebo vytvořit demineralizovanou vodu pro laboratorní účely.(27) Pro čištění můžeme využít také mikroorganismy, které rozloží a přemění organické znečištění. Podle posledních studií Sandhiho Arifina (2018) se na odstranění arsenu z vody nebo půdy dá použít speciální druh mechu, který tento arsen vstřebává do sebe. V dalších studiích se můžeme potkat i s jinými rostlinami, které se využívají pro odstranění arsenu. (28)

Proběhlo mnoho pokusů na odstranění arsenu z přírodních a odpadních vod. Mnoho studií se zabývalo dekontaminací arsenu pomocí srážení(29), reversní osmózy(30, 31), iontové výměny(32), ultrafiltrace(33), nanofiltrace(31), flokulace, flotace, či elektrodialyzačními metodami. Metodou filtrace a koagulace se zabýval Yuan s kolektivem (2003), kdy použili síran železitý pro odstranění arsenu, tato metoda je

efektivní a ekonomická.(33) Koagulací a filtrací s pískem se Zoubolis a Katsoyiannis (2002) dokázali dostat až na 99% odstranění arsenu. Soner Altundogan a Tumen(2000) studovali odstranění arsenu neutralizací červeného kalu pomocí kyselého roztoku a CO₂.(29) Pro efektivní odstranění arsenu z vody je potřeba najít technologii, která bude účinná v rozmanité skladbě vody a bude ekonomická. Vzhledem k nízkým nákladům se adsorpční proces stal nejvýhodnějším pro odstraňování arsenu z vody, jelikož je ekonomický, účinný, jednoduchý a univerzální.(3)

5. Adsorpce

První využití adsorpčních materiálů bylo na bázi přírodních materiálů, kdy jejich vlastnosti byly objeveny náhodou. Jeden z prvních popsanych případů využití adsorpce můžeme najít v bibli, kdy Mojžíš připravil pitnou vodu z brakické vody (voda slanější než sladká, ale ne tak slaná jako mořská voda) pomocí adsorpce na dřevo.(34) Aristoteles v roce 330 př. n. l. zjistil, že mořská voda ztrácí sůl, když je prolévána přes určité druhy písku. V 18. století vědec T. E. Lowitz použil některé druhy uhlí k adsorpci barevných látek a Lipscombe v roce 1862 připravil uhlíkový filtr na čištění pitné vody.(35)

Adsorpce je proces na povrchu pevné fáze, kdy se látka z kapalně nebo plynné fáze přichytí na povrch pevné fáze pomocí přitažlivých sil. Míra adsorpce závisí na změně pH, koncentraci adsorbátu, ligandů a velikosti povrchu adsorbentu. Látka, která na svém povrchu adsorbuje, se nazývá adsorbát a látka, která je adsorbována je adsorbentem. Podkladová vrstva, kde vzniká adsorpce se nazývá adsorbent nebo substrát. Ve vodním prostředí probíhá iontový případ chemisorpce, kdy se přednostně adsorbuje na povrch adsorbentu jeden druh iontů.(22) Opačným dějem této reakce je desorbce. Adsorpci lze rozdělit podle síly interakce mezi adsorbentem a adsorbátem na fyzikální adsorpce (fyzisorpci), zde působí mezimolekulové Van der Waalovy síly a chemisorpci, kde se uplatňují silnější chemické vazby.

Fyzisorpce je rychlý děj, kde jsou fyzikální síly založené na disperzní nebo bipolární interakci, která může být snadno přerušena změnou tlaku, nebo vibrací mřížky. Existují 3 typy Van der Waalových sil – coulombická (dipól-dipól), indukční (dipól-indukovaný dipól) a disperzní síla (dipól-molekuly). Fyzikální Van der Waalovy síly

jsou řádově slabší než kovalentní vazby, které probíhají v chemické vazbě. Fyzisorpce umožňuje adsorpci do více vrstev.

V případě chemické adsorpce (**chemisorpce**) působí mezi látkou a adsorbentem síly – chemické vazby založeny na sdílení valenčních elektronů. Díky tomuto procesu se mění, konkrétně rozšiřuje, povrch pevné fáze a pevná fáze roste. Mezi podkladovou vrstvou, kde tento chemický děj probíhá, a kapalnou, či plynnou fází vzniká oblast fázového rozhraní. Jedná se o jednovazebnou adsorpci, jedná se o specifický typ adsorpce, kdy lze adsorbovat jen určité adsorbáty.

Adsorpce je v dynamické rovnováze a frakční pokrytí povrchu lze popsat pomocí adsorpčních izoterm. Nejjednodušší věrohodnou izotermou je Langmuirova Izoterma, která má 3 předpoklady: adsorpce nemůže přesahovat pokrytí monovrstvy, povrch je jednotný a všechna místa jsou rovnocenná, adsorpční schopnost molekuly nezávisí na sousedních místech. V rovnici č. 4, kde k_a je rychlostní konstanta pro adsorpci, p je parciální tlak a N značí celkový počet míst, je vysvětleno, že adsorpce je přímo úměrná tlaku a pravděpodobnosti, že oba atomy se adsorbují. Je přímo úměrné počtu volných míst na druhou.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p \{N(1 - \theta)\}^2 \quad (4)$$

Vícevrstvou adsorpcí se zabývá BET izoterma, kdy první adsorbovaná vrstva funguje jako substrát pro další adsorpci. Rovnici č.5 odvodili Stephen Brunauer, Paul Emmett, a Edward Teller, kdy p^* je tlak pár nad vrstvou adsorbátu, c je konstanta závislá na entalpii desorpce a entalpií odpařování kapalného substrátu podle rovnice č.6.

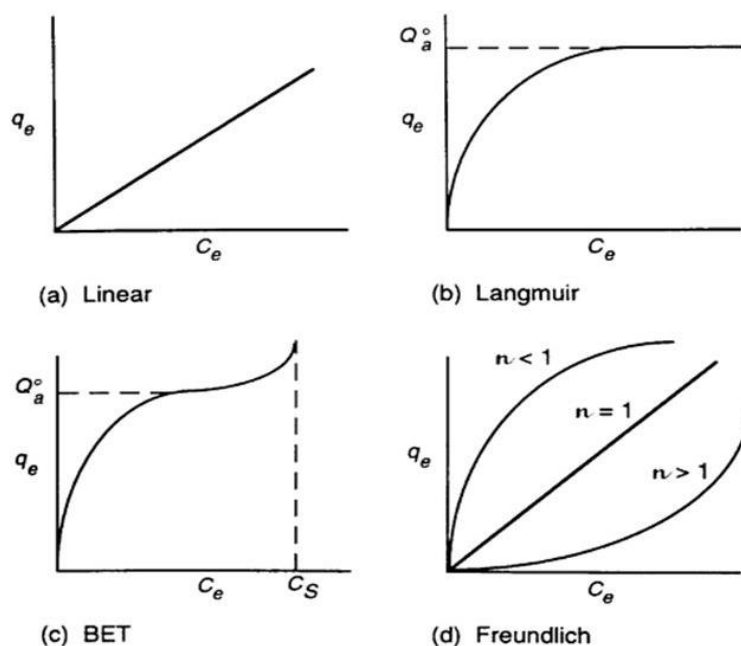
$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad z = \frac{p}{p^*} \quad (5)$$

$$c = e^{(\Delta_{des}H - \Delta_{vap}H)/RT} \quad (6)$$

Langmuirova izoterma je vhodná pro teoretické chování, v praxi dochází k vzájemnému ovlivnění a obsazení energeticky výhodnějších míst. Bylo provedeno spoustu pokusů o zohlednění praktických variací. Freundlichova izoterma předpokládá logaritmskou závislost vycházející z rovnice č. 7, kde c_1 a c_2 odpovídá konstantě adsorpční entalpie a p je parciální tlak.

$$\theta = c_1 p^{1/c_2} \quad (7)$$

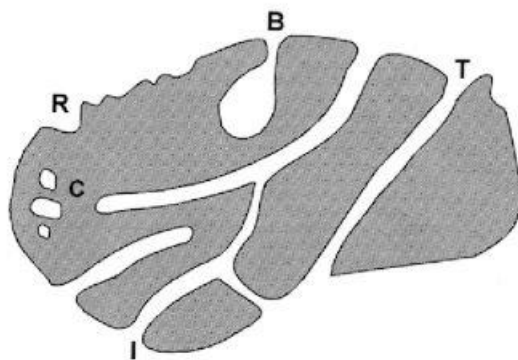
Další využívanou izotermou je Temkinova izoterma, která předpokládá lineární závislost. V obrázku č.3 je možné vidět rozdíl mezi jednotlivými izotermami. (36)



Obrázek č. 3: Typy adsorpčních izoterm(37)

5.1. Adsorbenty

Materiály, které jsou využívány jako účinné adsorbenty mají často složitou povrchovou strukturu. Zároveň není jednoduché popsat tyto reálné často porézní materiály (adsorbent), jelikož je komplikován velikostí, tvarem a složitostí sítě pórů. Pro usnadnění popisu se předkládá cylindrický tvar, jako je na obrázku č. 3. Na tomto obrázku jsou pro představu zobrazeny vybrané typy povrchových útvarů a pórů. Toto zobrazení porézního zrna není vždy přesné zobrazení reálného systému, u některých materiálů je vhodnější použít tvary štěrbin nebo mezery ve tvaru sféroidních částic (rotační elipsoid). (38)



Obrázek č. 3: Ukázka hypotetického porézního zrna s různými typy pórů uzavřených (C), slepých (B), průchozích (T), propojených (I) a na drsném povrchu(R)(38)

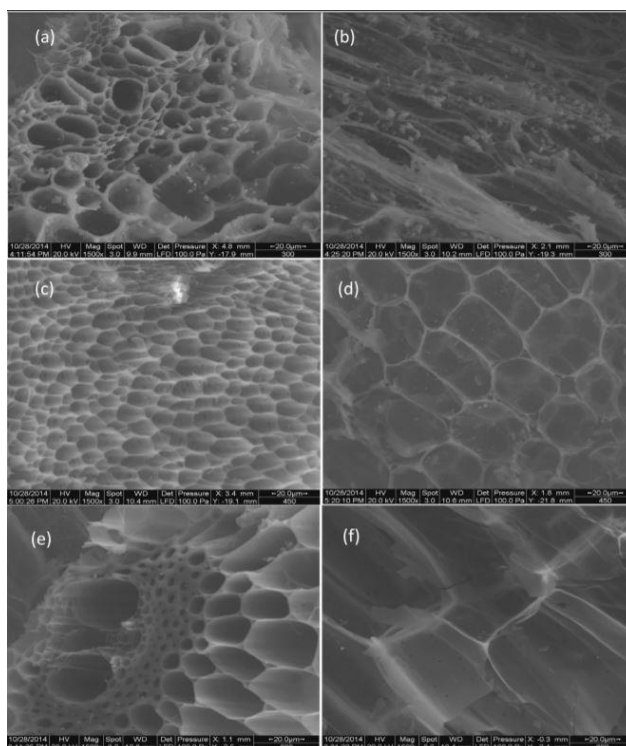
V praxi se v oblasti čištění vod nejčastěji jedná o látky, které se řadí mezi odpadní a vedlejší materiály z průmyslu. Pro představení se jedná o různé druhy uhlí, popelu, silikagelu, tudíž materiály s nízkou cenou. Těmto materiálům se souhrnně říká low-cost adsorbenty. V dnešní době našlo uplatnění mnoho dalších materiálů, které zvyšují účinnost adsorpce. Mezi tyto materiály patří například hydratované oxidy kovů(39) a zeolity(40), adsorbenty na bázi oxidu kovů s obsahem železa, hliníku, křemíku, manganu a jiných. Velký rozmach v poslední době v odstranění arsenu zažívá čiření vody železitými a hlinitými oxidy. Železo má navíc výhodu, jelikož nemá žádné riziko pro životní prostředí a jeho adsorpce je vysoká s poměrem na nízkou cenu výroby.(41)

V dnešní době dokážeme zmenšit materiál na velikost 1-100 nanometrů, označovaný jako nanomateriál. V moderní chemii se nanomateriál vyrábí pomocí zmenšování mikroobjektů postupem **TOP-DOWN**, kdy se materiály zmenšují například pomocí mletí, odpařování, broušení. Touto metodou nelze připravit monodisperzní částice (každá částice má jin tvar a velikost). Více používaná je metoda **BOTTOM-UP**, kdy se nanočástice připraví plamennou syntézou (pyrolýzou, laserem) z atomů (molekul), nebo chemickým srážením krystalků. Díky tomuto zmenšení získá nanomateriál vlastnosti stejné jak na povrchu, tak uvnitř nanočástice. Je to způsobeno tím, že začnou převládat fyzikálně-chemické vlastnosti nad vlastnostmi daného materiálu. Nejvýraznějším jevem je silné zvýšení chemické reaktivity a povrchové energie.(42, 43) Díky svým vlastnostem našly nanomateriály využití v širokém spektru odvětví (zdravotnictví, polovodiče, počítače, plasty, textil a jiné).(44)

5.2. Low-cost adsorbenty

Low-cost adsorbenty jsou levné, efektivní a snadno dostupné materiály. Dané výrobky často obsahují materiály bohaté na kůru (tanin, lignin), chitin, zbytky řas, popela nebo rašeliny, písek s oxidem železitým nebo upravenou bavlnu, či vlnu. Grower a Narayanaswamy v roce 1982 sledovali popel z tepelné elektrárny a všimli si, že má adsorpční vlastnosti. Popel se nejčastěji skládá z uhlíku a oxidů křemíku, hliníku a železa. (45) Takový materiál může samozřejmě obsahovat i stopové množství toxických i jinak škodlivých látek (dioxiny, těžké kovy). Také efektivita takové materiálu nemusí být dostatečně vysoká. (46)

Biochar (biouhel) vzniklo spojením slova bio- (z biomasy) a uhel. Je definován jako produkt pyrolýzy biomasy. Jedná se o přímý tepelný rozklad biomasy bez přístupu kyslíku. Takto vzniklý biouhel je stabilní pevná látka bohatá na uhlík nejčastěji ve formě organického uhlíku. Při výrobě biouhlu z dřeva vzniká rychlou pyrolýzou 75 % biooleje, 12 % biocharu a 13 % plynu a energie. Pokud použijeme pomalejší metodu pyrolýzy, můžeme se dostat na vytiženost 35 % biocharu. Biouhel se může využít pro výrobu železa a oceli, nebo třeba jako hnojivo, ale nás zajímá jiná vlastnost biouhle. Pro jeho pórovitost má vysoký adsorpční povrch a může adsorbovat jiné molekuly. Avšak často je tento povrch narušen dehtovými materiály a účinnost je snížena. (47) Pórovitost biouhlu vyrobeného z kukuřičných klasů při různých pyrolýzních podmínkách můžeme pozorovat na obrázku č.4. Je zde patrné, že průřez vzorku vyrobeného při 300 °C je tvořen trubicovou strukturou pórů. Vzorky vyrobené při 450 a 600 °C mají hladkou strukturu povrchu a na povrchu biouhlu vyrobeného při 600 °C jsou pozorovány otvory s malým průměrem pórů, což znamená nárůst povrchové plochy takto připraveného biouhlu ve srovnání s biouhlem (450 °C). Biouhel (450 °C) má nízkou pórovitost kvůli přítomnosti těkavých organických sloučenin, které blokují a ovlivňují adsorpční kapacitu. (48) Shengsen Wang s kolektivem zkoumali adsorpci magnetického biocharu vyrobeného z borového dřeva a hematitu a došli k závěru, že díky silným magnetickým vlastnostem se výrazně zlepšila schopnost odstranění arsenu. (49)



Obrázek č. 4: Snímky pórů kukuřičného biouhlu z rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) vyrobených pomocí různých pyrolýzních teplot (300 (a,b), 450 (c,d) a 600 °C (e,f)), průřez biouhlem (a,c,e), podélný řez (b,d,f)(48)

5.3. Nulamocné železo

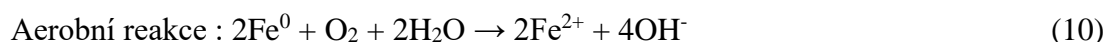
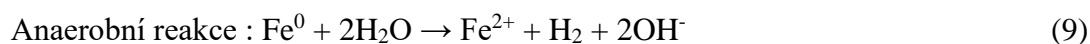
Železo ve formě nanočástice nulamocného železa (nZVI – z angl. Nanoscale Zero-Valent Iron) našlo velké uplatnění v environmentálních technologiích. Wei-xian Zhang v roce 1996 vyvinul metodu syntézy částic nanoželeza. V laboratorních podmínkách se nanočástice železa připravují podle rovnice č.8, kdy se smíchá tetraboritan sodný (redukční činidlo, NaBH_4 (0,02 M)) s chloridem železitým $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,05 M) v poměru 1:1. Tato metoda přípravy se v praxi moc nevyužívá, jelikož ve výsledném nZVI zůstává boritan, který je toxický pro životní prostředí (50)



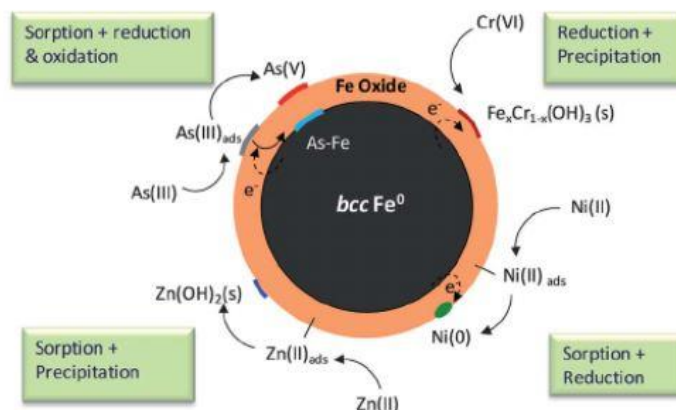
Pro výrobu železa se používá mnoho způsobů syntéz. První možností je suchá syntéza, kdy se různé minerály železa taví pomocí kyslíku v alkalickém prostředí. Výhodou této metody je rychlost a není potřeba přečištění. Druhou možností, s větším

potenciálem, je mokrá cesta, kdy se železan oxiduje v alkalickém roztoku společně s plynným chlorem (nebo chlornan draselný, ozon). Produkt se musí následně proplachovat, aby se zvýšila čistota materiálu.(51) Další možností přípravy může být příprava pomocí elektrochemické syntézy.(52)

V oblasti čištění vod je nZVI využito jako efektivní redukční činidlo s vysokými adsorpčními kapacitami. Vysoká adsorpční kapacita oproti větším částicím (makročasticím) je zapříčiněna velkou plochou povrchu, který může být až několik desítek metrů čtverečných na gram látky. Pro vznik korozní reakce nZVI stačí kontakt s vodou. Za anaerobních podmínek (rovnice č.9) se rozkládá voda a tato reakce je pomalá, zatímco při aerobní korozi (rovnice č.10) kyslík působí jako oxidační činidlo a mohou vznikat železné ionty. Dále nZVI může mít oxidační účinky v roztoku a vznikají železité ionty podle rovnice č.11.(53) Korozivní produkty vzniklé v aerobních reakcích se mohou podílet na Fentonové reakci, kdy vzniká vysoce aktivní a toxický hydroxylový radikál.(54)

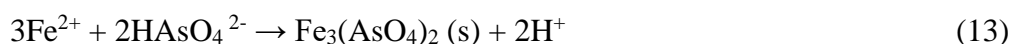
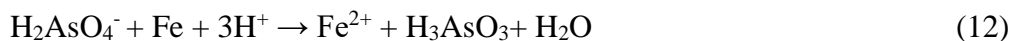


Dalšími výhodami nZVI je vysoká reaktivita k široké skupině polutantů, velká mobilita v přírodním prostředí a poměrně snadná aplikace. Výhodou je i magnetická vlastnost železa, kdy se adsorbent může z roztoku odstranit pomocí externího magnetického pole (magnetu). Na obrázku č.5 je možné vidět železité jádro obalené oxidem. Na této oxidové slupce probíhá spousta reakcí s různými polutanty. V případě reakce se sloučeninami arsenu je důležitá adsorpce a následná redukce nebo oxidace arsenu. Bohužel nanočástice železa mají i své nevýhody. Jednou z nevýhod může být shlukování malých částíček do větších útvarů vlivem povrchového náboje produktů. Zamezením aglomerace nZVI může být stabilizace pomocí biocharu. Mezi další zápornou vlastnost řadíme velmi rychlou reaktivitu na vzduchu (pyroforická reakce), je tedy nutné provést povrchové úpravy. Nanočástice se povrchově obalí tenkou vrstvou oxidu nebo se stabilizují pomocí další látky (bimetalické částice). Před použitím se nanomateriál aktivuje v malém množství vody (20 % suspenze).(42) Nulamocné železo funguje jako donor elektronu, ale oxidovaná forma se stává akceptorem.



Obrázek č. 5: Struktura jádra a obalu nanoželeza a zobrazení možných dějů při interakci s ionty kovů.(50)

Využití v adsorpci našla jeho oxidačně-redukční reakce s kontaminující látkou, kdy látku adsorbuje a redukuje na méně škodlivou látku nebo až neškodnou, a železo se oxiduje na dvou nebo tři mocné železo ve formě oxidů a hydroxidů. V reakční rovnici č.12 při redukci arseničnanu pomocí nZVI vzniká arsenitan a Fe^0 se oxiduje na Fe^{2+} , který dále reaguje s arseničnanem, kdy může vzniknout sympleksit $[Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]$ ve formě sraženiny ($pKS = 33,25$), viz rovnice č.13 (55)



Sushil Raj Kanel (2005) zkoumal účinky nanoželeza na kontaminovanou vodu v Bangladéši a Nepálu, a zjistil, že v přítomnosti $FeCl_3$ je vyžadována nízká koncentrace nanoželeza. Avšak pro úplné odstranění As je potřeba větší množství nanoželeza z důvodu obsahu hydrogenuhličitanů, síranů, oxidů křemičitého nebo dihydrogenfosforečnanů.(56)

6. Metody

6.1. Atomová absorpční spektroskopie

Metoda atomové absorpční spektroskopie (AAS) je spektrometrická analytická metoda, která stanovuje koncentraci jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku. Největší rozkvět zažila v 60-80 letech 20. století. AAS využívá absorpční vlastnosti záření volnými atomy sledovaného prvku, kdy úbytek energie, při změně energetického stavu atomu, je charakteristický pro každý prvek periodické soustavy prvků. Metoda se řídí následující rovnicí č.14. E v rovnici značí energii, která se rovná součinu Planckově konstanty h a frekvenci f , nebo podílu součinu Planckově konstanty s rychlostí světla ve vakuu c vlnové délce záření λ .

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (14)$$

Tato metoda není jenom metodou kvalitativní, ale především kvantitativní. Pro kvantitativní stanovení využíváme kalibrační funkci, která pracuje s upravenou rovnicí č.15 Lambert-Beerova zákona, kdy se vyjadřuje závislost absorpce záření na koncentraci absorpční složky v součinu s délkou kyvety l v centimetrech a molárního absorpčního koeficientu ε , nebo záporný logaritmus transmitance T .

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon = -\log T \quad (15)$$

AAS spektrometr využívá zdroje světla, nejčastěji z výbojky s dutou katodou, nebo xenonovou výbojkou (kontinuální zdroj). Absorpční prostředí vzniká v atomizátoru, kde se excitují atomy zkoumané látky na nenabitě volné atomy. Nejčastěji se k atomizaci používá plamen, ale můžeme se setkat i s elektrotermickým atomizátorem. Za atomizátorem následuje mřížkový monochromátor, který izoluje záření vhodné vlnové délky do detektoru. Obvykle je spektrometr vybaven i fotonásobiči s fotokatodou pro zvýšení citlivosti. Následně informace z detektoru odchází do počítače.(57)

6.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Metoda rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) využívá rentgenové záření pro vytržení elektronu z vnitřní slupky orbitalů. V roce 1887 Heinrich Rudolf Hertz objevil fotoelektrický efekt, který následně Albert Einstein vysvětlil v roce 1905. První XPS přístroj byl vytvořen po 2. světové válce ve Švédsku vědcem Kaiem Siegbahnem. Již zmíněný vědec v roce 1954 vytvořil první XPS snímek spektra. Typické XPS spektrum je graf počtu detekovaných elektronů za jednotku času. Důležité jsou elektronové vazebné energie, které jsou závislé na chemickém prostředí atomu. Tato metoda se využívá pro prvkovou analýzu, stanovení oxidačních stavů v systému nebo stanovení ligandu atomu či kontaminaci jinými atomy na povrchu vzorku.

XPS spektrometr se skládá ze zdroje rentgenového záření, nejčastěji se jedná o rentgenky energetického analyzátoru pro fotoelektrony a elektronového detektoru. Analyt musí být umístěný v komorách s vysokým vakuem. Pro detekci se používá elektronový multiplikátor anebo mikro-kanálová deska.(58)

6.3. Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscope, SEM) byla v roce 1938 teoreticky a prakticky vysvětlena německým fyzikem Manfredem von Ardennem. První komerční verze mikroskopu vznikla v roce 1965 firmou Cambridge Scientific Instruments.

SEM mikroskop je určený k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. Jedná se o složité technické zařízení, které umožňuje pozorovat preparáty do tloušťky 100nm stále při vysokém rozlišení. SEM mikroskop funguje podobně jako světelný mikroskop, ale pro svoje fungování potřebuje zdroj elektronů, generovaných pomocí elektronové trysky (wolframové žhavené vlákno) a kondenzoru. Na každé místo vzorku je zaměřen úzký paprsek elektronů, který se pohybuje po vzorku po řádcích. Obraz se zobrazuje díky soustavě objektivů, projekтиву a stínítka. Měření se musí provádět ve vakuu, aby se zamezilo následné kontaminaci.(59)

Experimentální část

7. Chemikálie

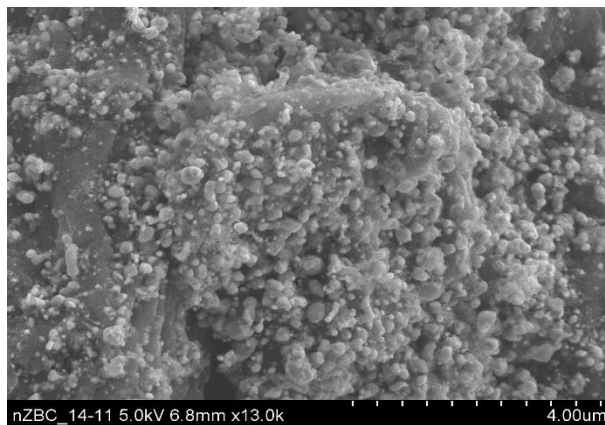
K přípravě zásobního roztoku arsenu byly použity následující chemikálie:

- Heptahydrát hydrogenu arseničnanu disodného - $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Sigma-Aldrich)
- Arsenitan sodný - NaAsO_2 (p.a., Sigma-Aldrich)
- Kyselina chlorovodíková – HCl (p.a., min 35% (v/v), Lach-Ner)

Použité adsorpční materiály na bázi nZVI:

Biochar_nZVI:

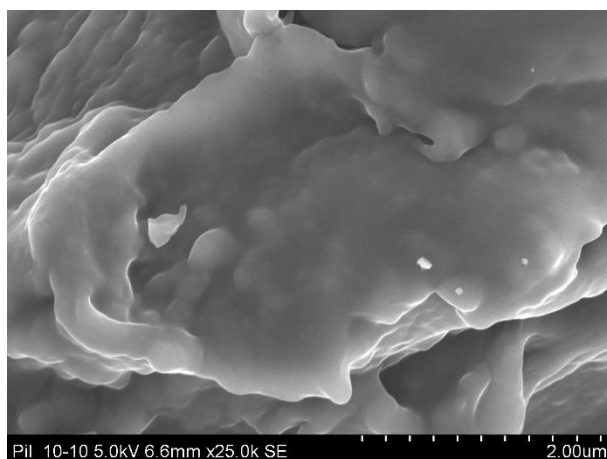
Piliny z měkkého dřeva (borovice a smrk) byly smíchány s hematitem (prekurzoru železa) ve vodní suspenzi za použití laboratorního homogenizátoru IKA Ultra-Turrax 25 T po dobu 5 minut. Modifikované piliny posléze vysušeny. Daný materiál byl poté pyrolyzován v laboratorní peci při 700°C po dobu 4 hodin v dusíkové (N_2) atmosféře. Připravený biochar_nZVI kompozit (obrázek č. 6) se ochladí na teplotu místnosti pod směsí vzduchu a dusíku. Výsledný materiál obsahuje asi 40 % železa.



Obrázek č. 6: SEM mikroskopický snímek modifikovaného biouhlu – Biochar_nZVI.

Biochar:

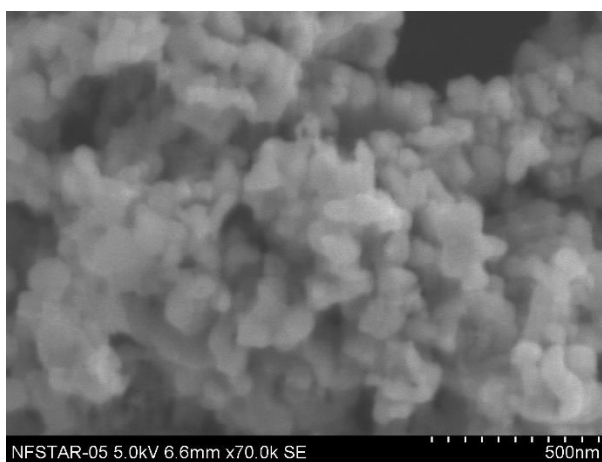
Nemodifikovaný biouhel (obrázek č. 7) pro srovnání byl připraven za stejných podmínek jako biochar_nZVI s výjimkou přidání hematitu.



Obrázek č.7: SEM mikroskopický snímek čistého biouhlu – Biochar.

nZVI:

Jedná se o komerční materiál NANOFER STAR (NanoIron,s.r.o. Židlochovice, ČR). Na vzduchu stálý prášek nanoželeza obsahující povrchově modifikované částice Fe(0) (obrázek č. 8). Stabilizace tenkou anorganickou povrchovou vrstvou oxidu Fe.



Obrázek č. 8: SEM mikroskopický snímek komerčního nZVI – Nanofer Star.

8. Použité přístroje

Příprava vzorku byla prováděna pomocí analytických vah KERN 770 a automatických pipet, následná manipulace byla prováděna v rukavicovém boxu: GS Glovebox Systemtechnik GmbH. Pro dokonalé propojení vzorku se adsorbentem byla použita třepačka LT3. Hodnota pH roztoků byla měřena pomocí pH metru EUTECH pH2700. Následné stanovení obsahu As bylo provedeno pomocí Atomového absorpčního spektrometru s plamennou ionizací a xenonovou lampou: ContraAA 300 (AnalytikJena AG, Germany). Pro zjištění oxidačních stavů na povrchu adsorbentu a vazebných energií kovů v reakčních produktech, stejně jako chemické složení pevných produktů byly stanoveny pomocí XPS spektrometru: PHI VersaProbe II (Physical Electronics), vybaveného Al K_{α} anodou (15 kV, 50 W). Všechny vzorky byly měřeny při pokojové teplotě (22 °C) za ultravysokého vakua ($1,4 \times 10^{-7}$ Pa). Pro XPS spektra s vysokým rozlišením bylo použito nastavení „pass energy“ – 23.500 eV a „electronvolt step“ – 0.2 eV. Takto získaná spektra byla analyzována v programu MultiPak (Ulvac-PHI). Všechny hodnoty vazebných energií byly kalibrovány k uhlíku C1s na energii 284.80 eV.

9. Postup

9.1. Příprava vzorků

Zásobní roztok As^{5+} byl připraven z $HAsNa_2O_4 \cdot 7H_2O$ a zásobní roztok As^{3+} byl připraven z $NaAsO_2$. Oba roztoky byly připraveny rozpuštěním a doplněním destilované vody na koncentraci $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Pro měření byly následně tyto zásobní roztoky ředěny 100x na koncentraci $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, takto zředěný roztok byl probubláván inertním plynem (N_2). Pro experimenty byl navážen adsorbent (Biochar, nZVI a Biochar_nZVI) a doplněn zředěným probublávaným roztokem As^{3+} nebo As^{5+} . Následně proběhla úprava pH pomocí 1 % roztoku HCl.

První série vzorků, studující dobu potřebnou k ustálení adsorpční rovnováhy, byla připravena s navážením 30 mg biocharu, nZVI nebo biocharu_nZVI. K těmto navážkám

bylo přidáno 65 ml roztoku As^{5+} nebo As^{3+} upraveného inertním plynem (N_2). Hodnota pH byla pomocí 1 % roztoku HCl upravena na počáteční pH 7. Poté byly vzorky míchány na míchačce a postupně odebrány v čase 5, 30, 90 minut a 3, 5, 24 hodin pro analýzu AAS. Vzorek byl zfiltrován přes stříkačkový filtr o jemnosti 0,2 μm . Následně byl v exempláři stanoven zbytkový obsah arsenu pomocí AAS spektrofotometru. Měření bylo prováděno v triplikátech.

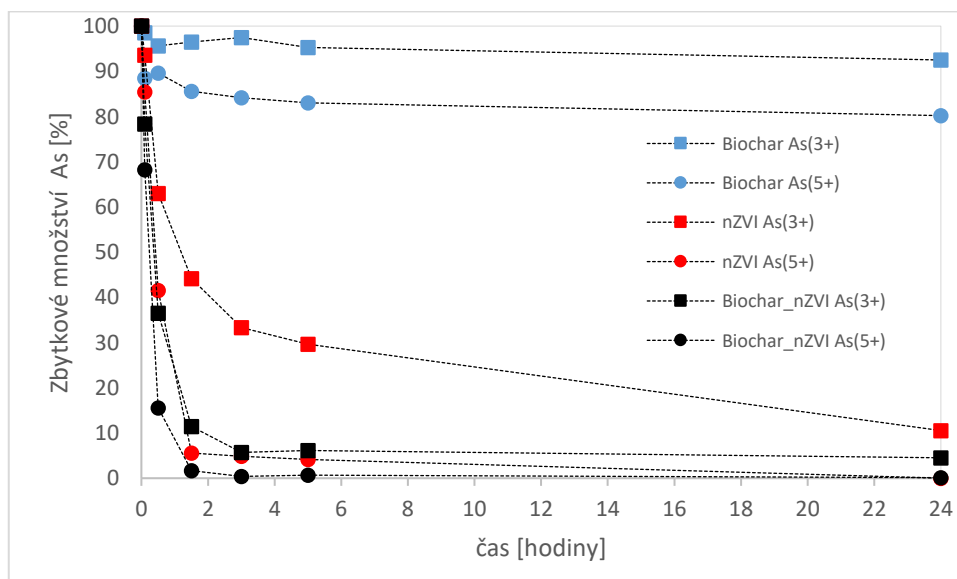
Druhá série vzorku, studující vliv pH na ustálení adsorpční rovnováhy, byla připravena s navážením 60 mg biocharu_nZVI a 60 mg nZVI. K těmto navázkám bylo přidáno 130 ml roztoku As^{5+} nebo As^{3+} upraveného inertním plynem (N_2). Hodnota pH roztoku byla upravena pomocí 0, 25, 50, 75, 100 a 200 μl 1 % HCl. Poté byly vzorky míchány na míchačce a odebrány po 24 hodinách pro analýzu AAS. Vzorky byly zfiltrovány přes stříkačkový filtr o jemnosti 0,2 μm a následně byly stanoveny zbytkové obsahy arsenu pomocí AAS spektrofotometru. Měření bylo prováděno v triplikátech. Hodnota pH byla změřena na konci experimentu.

Třetí série vzorku, studující vliv koncentrace použitého materiálu na účinnost adsorpce, byly připraveny s navážením 130, 90 a 65 mg biocharu, dále 130, 65 a 25 mg biocharu_nZVI a nakonec 60, 25 a 12 mg nZVI. K těmto navázkám bylo přidáno 130 ml roztoku As^{5+} nebo As^{3+} upraveného inertním plynem (N_2). Hodnota pH byla pomocí 1 % roztoku HCl upravena na začátku na pH 7. Poté byly vzorky míchány na míchačce a odebrány byly po 24 hodinách pro analýzu AAS. Vzorek byl zfiltrován přes stříkačkový filtr o jemnosti 0,2 μm a následně byl stanoven zbytkový obsah arsenu pomocí AAS spektrofotometru. Měření bylo prováděno v triplikátech.

Čtvrtá série studující redukčních vlastností materiálu na samotném adsorbátu pomocí metody XPS byla připravena navážením 60 mg biocharu, biocharu_nZVI a 60 mg nZVI, kdy byly tyto smíchány se 130 ml roztoku As^{3+} nebo As^{5+} upravených pomocí N_2 . Pro porovnání redukčních schopností použitých materiálů byly tyto vzorky také před aplikací aktivovány podle postupu publikovaném D. Ribasem a kol.(2017).(60) Hodnota pH roztoku byla upravena na pH 7 a roztok byl třepán na třepačce 24 hodin. V Gloveboxu byl materiál pomocí magnetu odpipetován z roztoku a následně se sušil ve vakuové sušičce. Vysušený materiál byl změřen na XPS spektrometru.

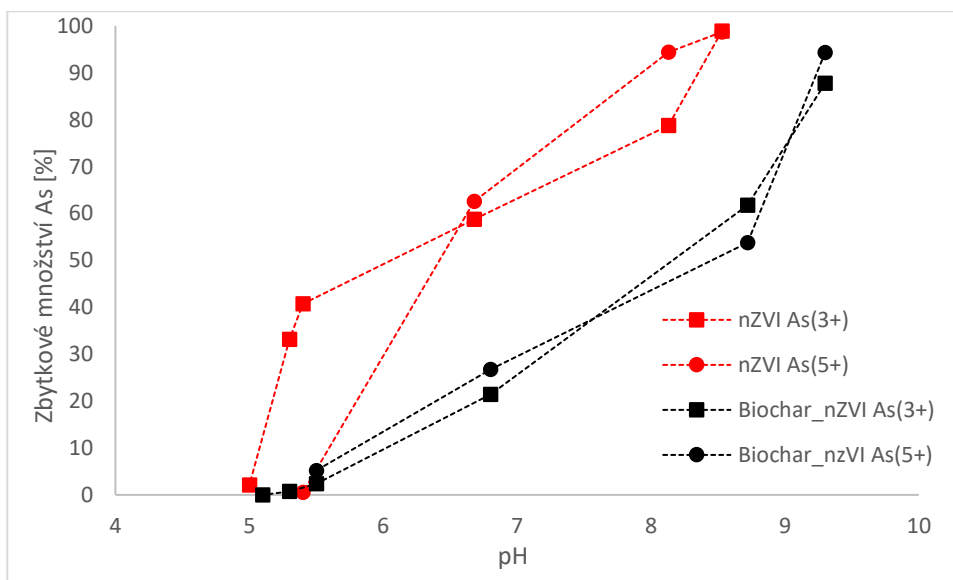
10. Výsledky a diskuze

V práci jsme se zabývali různými parametry, které by mohly být důležité při využití použitých materiálů k adsorpci sloučenin arsenu z vody v praxi. V první sérii experimentů byla studována kinetická závislost, tedy vliv doby adsorpce na účinnost odstranění As^{5+} a As^{3+} . Za anaerobních podmínek (v N_2 atmosféře) byl sledován čas potřebný k adsorpční rovnováze. Z grafu č.9 můžeme vyčíst, že v případě samotného biocharu účinnost odstranění arsenu se ani po 24 hodinách výrazně nemění a nedošlo téměř k poklesu koncentrace As^{5+} ani As^{3+} . Po 24 hodinách bylo odstraněno asi 8 % As^{3+} a 20 % As^{5+} . Vzorek samotného biocharu byl skoro neúčinný, může to být obsahem dehtových materiálů, které blokují strukturu uhlíkové kostry.(47) Samotné železo nZVI a směs biocharu s nanoželezem biochar_nZVI dosahovalo znatelně lepších výsledků. Výsledky ukazují, že k ustálení rovnováhy došlo zhruba po 3 hodinách od smíchání vzorků. Biochar_nZVI odstranil okolo 95 % As^{3+} a více jak 99 % As^{5+} . Ve stejném čase odstranil nZVI asi 95 % As^{5+} . V případě reakce As^{3+} a nZVI došlo po 3 hodinách k odstranění asi 65 % z počátečního množství arsenu. Do 24 hodin bylo odstraněno dalších 25 % arsenitanu. To naznačuje, že se po 4 hodinách narušila rovnováha (může být způsobeno změnami na povrchu adsorbentu), což mělo za důsledek další adsorpci As^{3+} .



Obrázek č.9: Graf závislosti procentuální účinnosti adsorpce Arsenu na čase (viz tabulky č. 1,2,3 v Příloze). Počáteční konc. As = 10 mg/l, biochar = 30 mg, nZVI = 30 mg a biochar_nZVI = 30 mg. Počáteční pH = 7.

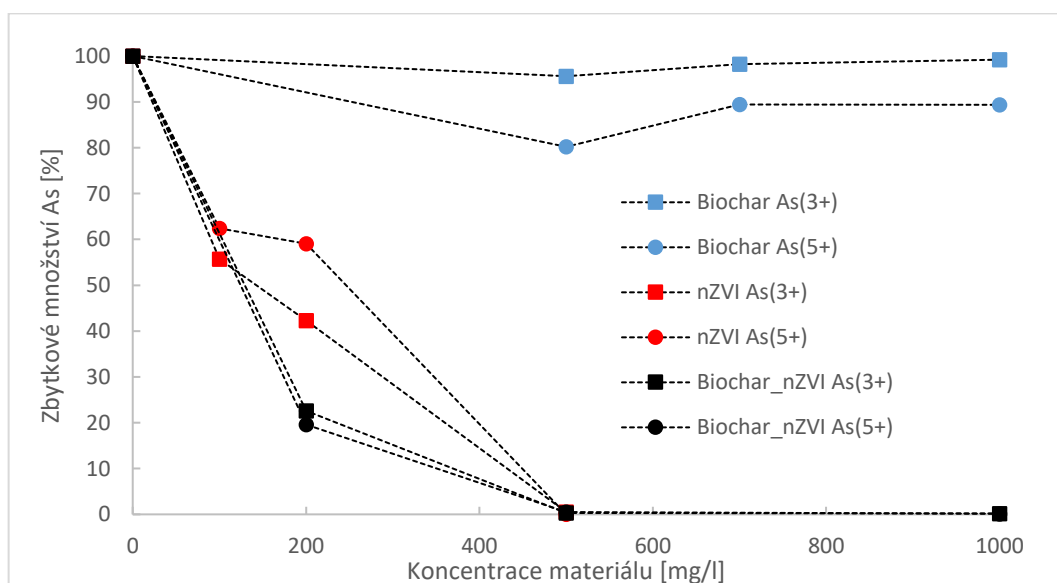
Druhou sérií experimentů byla studována zbytková koncentrace arsenu v závislosti na hodnotě pH. Za anaerobních podmínek byla sledována změna adsorpční rovnováhy při změně pH. Z grafu č.10 lze vidět, že v alkalickém pH (≈ 9) je adsorpce arsenu téměř potlačena. Odstraněno je maximálně okolo 10 % arsenu z roztoku. Při snížení hodnoty pH roste adsorpční kapacita v roztoku. Při neutrálním pH 7 dosahuje samotné nZVI výsledků účinnosti kolem 40 % odstranění As^{3+} i As^{5+} z roztoku. Značně lepších výsledků dosahuje směs biocharu s nZVI, kdy účinnost v neutrálním pH se pohybuje okolo 75 %. Při pH 5,5 dosahují oba vzorky biocharu s nZVI skoro 95 % účinnosti odstranění arsenu a při pH 5,3 biochar s nZVI v roztoku As^{3+} dosahuje skoro 100 % účinnosti. Vzorek nZVI s roztokem As^{5+} dosahuje při hodnotě pH 5,3 skoro 100 % účinnosti odstranění arsenu z roztoku, ale vzorek nZVI s roztokem As^{3+} při stejné hodnotě pH 5,3 dosahuje 66,9 % účinnosti adsorpce arsenu z roztoku. Skoro 100 % účinnosti adsorpce nastává při hodnotě pH 5. V této sérii již nebyl testován samotný biochar, protože v prvních experimentech nevykazoval žádnou adsorpční aktivitu.



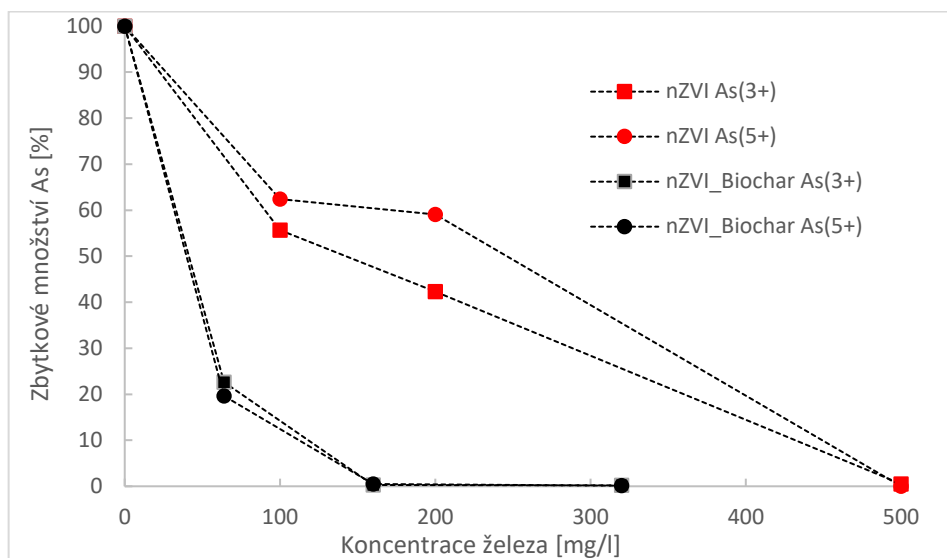
Obrázek č.10: Graf závislosti procentuální účinnosti adsorpce Arsenu na hodnotě pH (viz tabulka č. 4 v Příloze). Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 60 mg a biochar_nZVI = 60 mg, t = 24h.

V další sérii experimentů byl studován vliv koncentrace použitých materiálů na činnost odstranění arsenitanů a arseničnanů. Výsledky v grafu č. 11 ukazují, že samotný biochar nefunguje, ale při použití nZVI nebo směsi biochar_nZVI došlo k úplnému odstranění As^{5+} a As^{3+} . Už při koncentraci $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ dosahovalo samotné nZVI odstranění 40 a 60 % z počátečního množství As^{5+} a As^{3+} . Směs biochar_nZVI, při stejné koncentraci $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, dosahoval ještě lepších výsledků. Z roztoku dokázal odstranit 80 % arsenu. Při koncentraci $500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ bylo dosaženo u všech roztoků 100 % odstranění arsenu. Tyto výsledky ukazují, že účinnost v závislosti na navážce materiálu je srovnatelná pro oba materiály (nZVI a biochar_nZVI). Výsledky zároveň ukazují, že na odstranění As^{3+} a As^{5+} se podílí nanočástice nZVI, zatímco biochar nemá žádnou účinnost. Z těchto důvodů byly výsledky přepočteny z navážky materiálů na obsah železa. Biochar_nZVI obsahuje asi 40 % železa.

V dalším grafu č.12 jsme se tedy zaměřili na přepočet účinnosti adsorpce na koncentraci železa v materiálech. Při porovnání účinnosti graf č.12 ukazuje, že v směsi biochar_nZVI je potřeba méně nZVI, při koncentraci $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ železa dosahuje směs biochar_nZVI lepších výsledků (odstranění asi 80 % As^{5+} a As^{3+}) oproti samotnému nZVI (odstranění přibližně 40 % As^{5+} a As^{3+}). Ke 100 % odstranění As^{5+} a As^{3+} z roztoku došlo při koncentraci $160 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ železa, v případě biochar_nZVI a přibližně při trojnásobné množství ($500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) nZVI. Výsledky ukazují, že pokud je nZVI ukotveno na nosiči biocharu, může docházet k omezení shlukování nanočástic nZVI během reakce ve vodě obsahující i sloučeniny arsenu, tím dojde k zvýšení adsorpční kapacity.



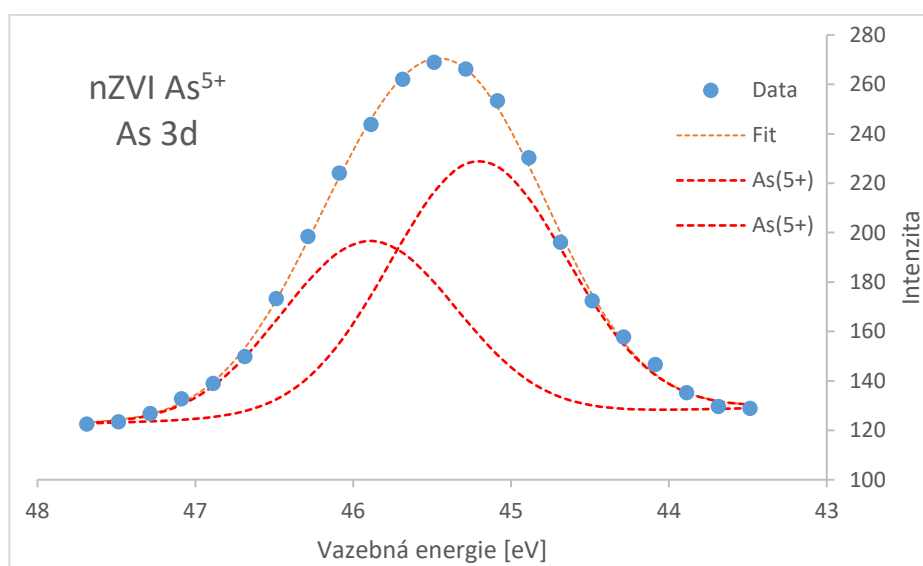
Obrázek č.11: Graf závislost účinnosti adsorpce na koncentraci adsorbentu (viz tabulky č. 5,6,7 v příloze).
Počáteční konc. As = 10 mg/l, Počáteční pH = 7, t = 24 h.



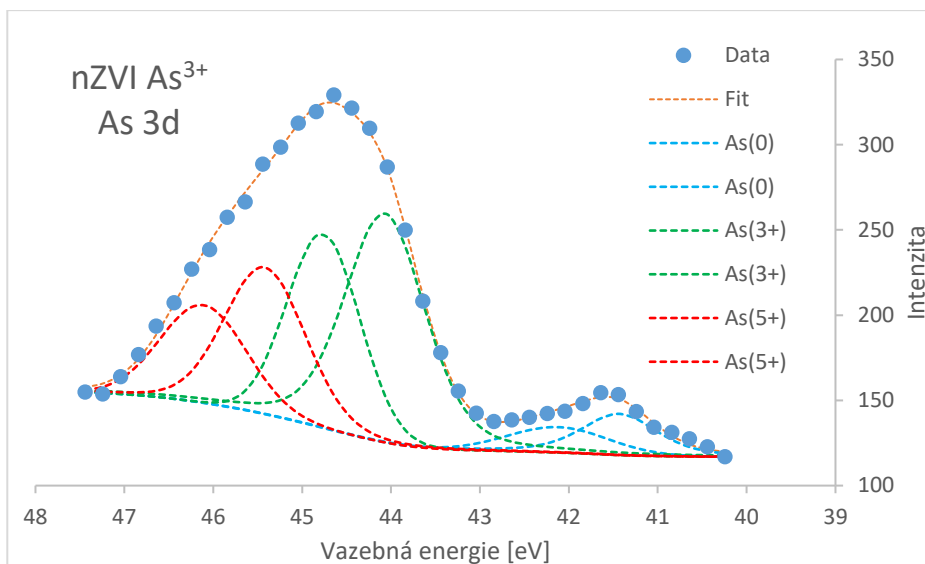
Obrázek č.12: Graf závislost účinnosti adsorpce na koncentraci železa (viz tabulky č. 8,9 v Příloze).
Počáteční konc. As = 10 mg/l, Počáteční pH = 7, t = 24 h.

Předchozí výsledky popisují účinnost adsorpce As^{3+} a As^{5+} a vliv podmínek na tuto účinnost. V následujících výsledcích byla studována redukční schopnost použitých materiálů. Pomocí XPS spektroskopie jsme zkoumali, co se děje se sloučeninami arsenu, který se adsorbuje na adsorbent. Výsledky bez aktivace nám ukázaly, že neproběhla téměř žádná redukce arsenu do nižšího oxidačního stavu, ale u As^{3+} se dokonce arsen oxidoval na As^{5+} . To může být způsobeno kompaktní oxidickou slupkou na povrchu nZVI, která zabránila kontaktu Fe^0 jádra s roztokem. Zároveň může nepatrné množství kyslíku oxidovat nZVI, kdy železo reaguje s kyslíkem. Vznikají tak hydroxylové skupiny a superoxidové radikály, které fungují jako oxidanty a mohou být zodpovědné za oxidaci As^{3+} . Výsledky z XPS jsou shrnuty v příloze tabulka č. 10. V případě odstranění As^{5+} nedošlo k žádným změnám. Při použití nZVI a biochar_nZVI zůstalo 100 % As^{5+} ve stejné formě. To je patrné z XPS spekter na obrázcích č. 13 a 15. V případě As^{3+} bylo při použití biochar_nZVI zoxidováno asi 49,4 % na As^{5+} (obrázek č. 16), zbytek zůstal ve formě As^{3+} . Pokud byl na As^{3+} aplikován nZVI bez aktivace můžeme pozorovat na XPS spektru (obrázek č. 14) více oxidačních forem arsenu. Okolo 33,4 % arsenitanu zoxidovalo na As^{5+} . Zároveň ale můžeme pozorovat, že 10,2 % bylo redukováno na As^0 .

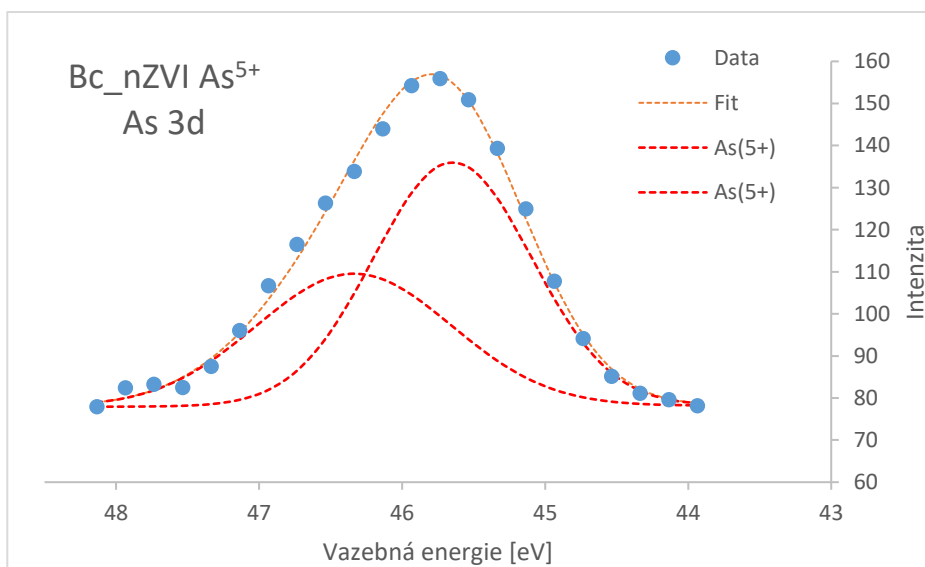
Měření XPS byla prováděna na vzorcích po 24 hodinách. Na výsledcích z kinetiky (obrázek č. 6) můžeme vidět dodatečné snížení As^{3+} . To je pravděpodobně způsobeno narušením oxidické slupky na nZVI nanočásticích a železné jádro začalo z části redukovat As^{3+} na kovový As^0 . Po aktivaci se všechny aktivované vzorky zachovaly jako redukční činidla a částečně zredukovalo arsen do nižších oxidačních stavů, což je způsobeno narušením (popraskáním) oxidické slupky na povrchu nZVI před začátkem adsorpce. Menšího zvýšení účinnosti redukce došlo po aktivaci biocharu_nZVI (obrázek č. 19), kdy se zredukovalo 3,7 % As^{5+} . Změna oproti aplikace adsorbentu bez aktivace proběhla neúčinněji u samotného nZVI (obrázek č.17), kdy se arseničnan zredukoval o 9,6 % na As^{3+} a zároveň vzorek obsahoval 38,2 % zredukováného As^0 . V případě spektra na obrázku č. 18 As^{3+} se zredukovalo o 17,7 % na As^0 , kdy obsah As^0 byl velmi podobný s případem bez aktivace. Ale při použití aktivovaného biochar_nZVI (obrázek č.20) se zoxidovalo 72,5 % na As^{5+} a u jako jediného vzorku neproběhla žádná redukce arsenitanu. To naznačuje neúčinnou aktivaci biochar_nZVI materiálu, kdy mohlo dojít buď k slabému narušení oxidické slupky nZVI nebo naopak k oxidaci železného jádra už během aktivace. Proto nejspíše tento materiál nevykazoval tak účinnou redukci sloučenin arsenu jako samotný aktivovaný nZVI materiál.



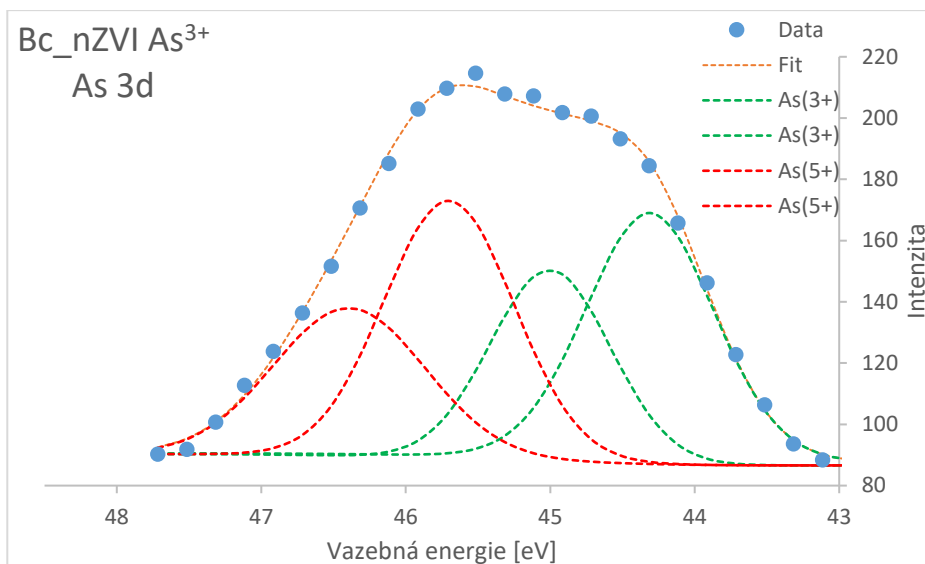
Obrázek č.13: XPS spektrum arsenu po odstranění arseničnanu pomocí nZVI. pH (viz tabulka č. 10 v Příloze). Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 60 mg, t = 24 h



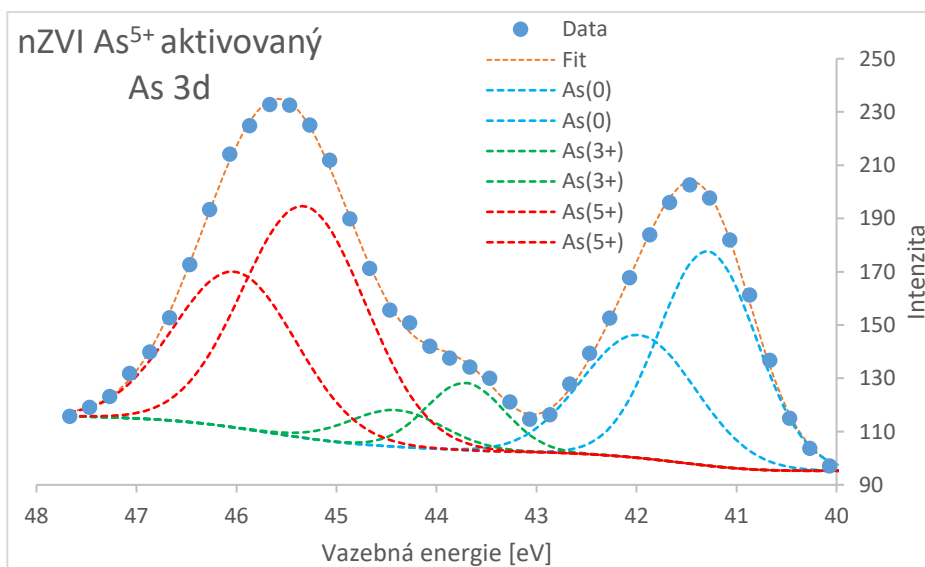
Obrázek č.14: XPS spektrum arsenu po odstranění arsenitanu pomocí nZVI (viz tabulka č. 10 v Příloze). Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 60 mg, t = 24 h



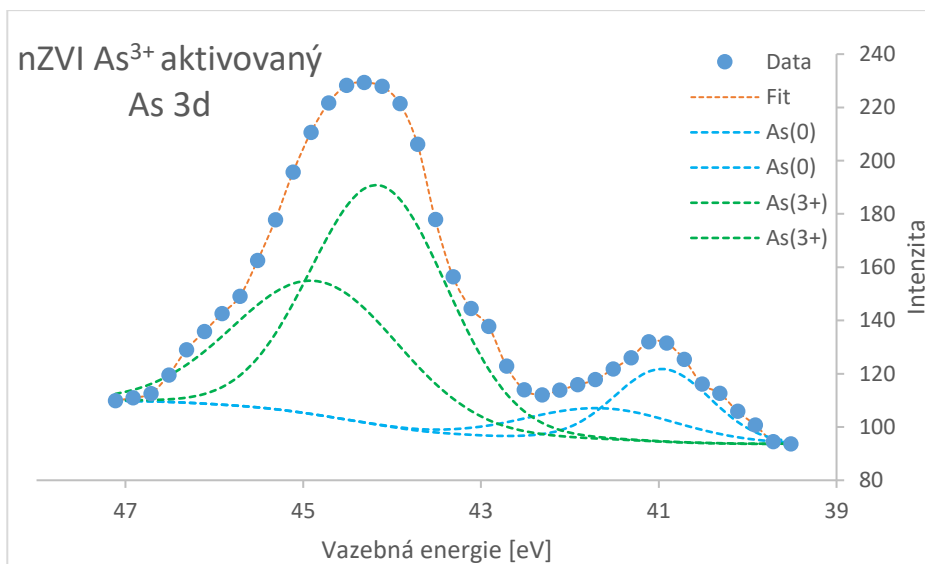
Obrázek č.15: XPS spektrum arsenu po odstranění arseničnanu pomocí biochar_nZVI (viz tabulka č. 10 v Příloze). Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 60 mg, t = 24 h



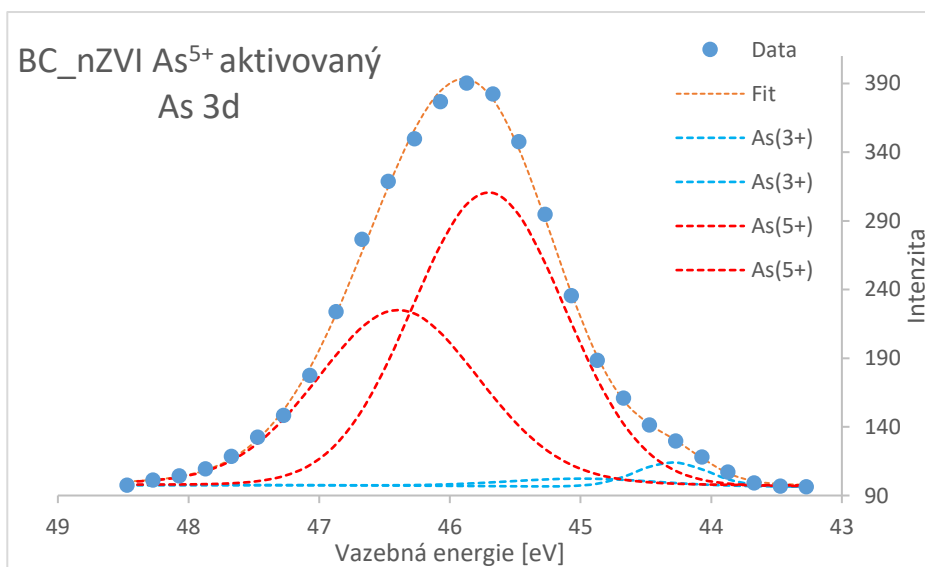
Obrázek č.16: XPS spektrum arsenu po odstranění arsenitanu pomocí biochar_nZVI (viz tabulka č. 10 v Příloze). Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 60 mg, t = 24 h



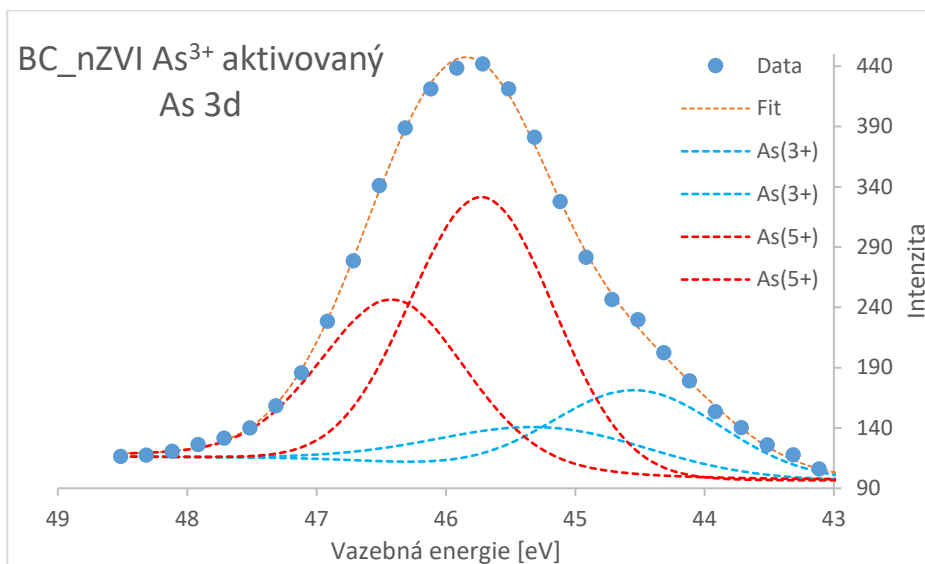
Obrázek č.17: XPS spektrum arsenu po odstranění arseničnanu pomocí aktivovaného nZVI (viz tabulka č. 10 v Příloze). Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 60 mg, t = 24 h



Obrázek č.18: XPS spektrum arsenu po odstranění arsenitanu pomocí aktivovaného nZVI (viz tabulka č. 10 v Příloze). Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 60 mg, t = 24 h



Obrázek č.19: XPS spektrum arsenu po odstranění arseničnanu pomocí aktivovaného biochar_nZVI (viz tabulka č. 10 v Příloze). Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 60 mg, t = 24 h



Obrázek č.20: XPS spektrum arsenu po odstranění arsenitanu pomocí aktivovaného biochar_nZVI (viz tabulka č. 10 v Příloze). Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 60 mg, t = 24 h

11. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala adsorpcí sloučenin arsenu na adsorbentech na bázi nanoželeza a biocharu. Cílem této práce bylo zjistit optimální podmínky pro adsorbci a popsat mechanismy tohoto odstranění. Laboratorní měření měly simulovat a zkoumat průběh reakcí, které probíhají při použití adsorpčních materiálů k odstranění arseničnanů a arsenitanů z vody. Zkoumána byla kinetická závislost adsorpce, závislost účinnosti adsorpce na hodnotě pH nebo na množství adsorbentu. Na závěr byly studovány redukční schopnosti použitých materiálů pomocí techniky XPS.

Z naměřených výsledků je patrné, že adsorpce proběhla v řádu několika hodin. Směs biochar_nZVI a nZVI po 3 hodinách dosahovaly skoro 100 % odstranění arseničnanu a arsenitanu z roztoku. U roztoku arsenitanu se samotným nZVI byla účinnost adsorpce po hodině a půl zhruba kolem 55 %, ale po 24 hodinách dosáhla adsorpce účinnosti 90 %.

To naznačuje změny ve struktuře použitého nZVI během reakce. Nejeftivnější adsorpce proběhla v kyselém prostředí při hodnotě pH 5,5 pro směs biochar_nZVI. Samotné nZVI s arseničnanem bylo nejefektivnější při pH 5,4 a nZVI s arsenitanem bylo nejefektivnější až při hodnotě pH 5. Nejméně účinný se ukázal samotný materiál biocharu, který dosahoval účinnosti odstranění arsenu kolem 10 %. Při porovnávání nejefektivnějšího materiálu dopadla nejlépe směs biocharu_nZVI, která ve všech měřeních dosahovala lepších výsledků než samotné nZVI. Prokázalo se, že biochar má vliv na omezení shlukování samotného nZVI, a tím i zvýšení jeho adsorpční kapacity. Při zkoumání redukční schopnosti materiálů bylo zjištěno, že pokud se materiál před použitím aktivuje dosahuje lepších redukčních účinků. Bohužel se ani v jednom případě nepodařila úplné redukce arsenitanů, nebo arseničnanů na elementární arsen. Výsledky ovšem ukazují na potenciál zkoumaných materiálů a budou i nadále studovány jejich možnosti v oblasti odstranění sloučenin arsenu z roztoku.

Z práce vyplývá, že použití nanočástic železa s biocharem má potenciál využití pro adsorbci arsenu. Jedná se o levný a efektivní adsorpční materiál. Zároveň je omezeno shlukování materiálu v roztoku, což může mít za důsledek lepší mobilitu v reálných aplikacích. V praxi však musíme počítat s dalšími vlivy, například s aerobními podmínkami nebo s obsahy dalších kontaminantů, které mohou ovlivnit adsorpční kapacitu materiálu na bázi nanoželeza s biocharem. V práci byly tyto vlivy eliminovány.

12. Summary

This bachelor thesis aimed to deal with the adsorption of arsenic compounds on the nano-iron and biochar-based adsorbents and determine the optimal conditions for adsorption. Simultaneously, the aim was to describe the mechanisms of this removal. Laboratory measurements should simulate and investigate the process of reactions which take place while using adsorption materials to remove arsenates and arsenites from water. The kinetic dependence of adsorption, the dependence of adsorption on pH or on the amount of adsorbent were investigated. Finally, the reducing abilities of the used materials were studied by XPS method.

It is evident from the results that the adsorption took place correctly within several hours. The mixture of biochar_nZVI and nZVI reached almost 100 % efficiency of arsenate and arsenite removal from solution after three hours. In the arsenite solution with nZVI, the adsorption efficiency was about 55 % after an hour and a half, but after 24 hours the adsorption efficiency reached 90 %. This indicates changes in the structure of used nZVI during the reaction. The most effective adsorption took place in an acidic condition at pH 5.5 for the biochar_nZVI mixture. Nano zero-valent iron with arsenate was most effective at pH 5.4 and nZVI with arsenite was most effective at pH 5. The biochar material, which achieved an arsenic removal efficiency about 10 %, was the worst effective adsorbent. Comparison of the materials show that the biochar_nZVI was better in all experiments than nZVI. And it was proved that biochar prevents the aggregation of nZVI itself and thereby increase adsorption efficiency. During the study of reducing abilities of materials, it has been found that the materials which were activated before using achieve better reducing effects. Unfortunately, in one case, there was no complete reduction of arsenites or arsenates to elemental arsenic. However, the results point to the potential of the tested materials for removal of arsenic compounds from solution.

The study suggests that the using of iron nanoparticles with biochar has the potential for arsenic adsorption. It is a cheap and effective adsorption material. At the same time, it is reduced the agglomeration of material in the solution, which could cause better mobility in real applications. Actually, we must count on other influences that have been eliminated in this thesis, such as aerobic conditions or the content of other contaminants that can affect the adsorption capacity of the nanoiron-based material with biochar.

13. Citace:

1. WORLD HEALTH ORGANISATION a United Nations Children FUND. Progress on Sanitation and Drinking Water: Update 2010. *WHO Library*. 2010, 1–55. Dostupné z: doi:9789241563
2. DAVISON, ANNETTE, GUY HOWARD, MELITA STEVENS, PHIL CALLAN, LORNA FEWTRELL, DAN DEERE, JAMIE BARTRAM, překlad : Yveta Kožíšková. Plány pro zajištění bezpečnosti vody. Řízení kvality pitné vody od povodí ke spotřebiteli. *World Health Organisation*. 2006, 229.
3. ARUMUGAM, Nithiya, Shreeshivadasan CHELLIAPAN, Hesam KAMYAB, Sathiabama THIRUGNANA, Norazli OTHMAN a Noor Shawal NASRI. Treatment of wastewater using seaweed: A review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2018, **15**(12), 1–17. ISSN 16604601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph15122851
4. JAMBECK, Jenna R, Roland GEYER, Chris WILCOX, Theodore R SIEGLER, Miriam PERRYMAN, Anthony ANDRADY, Ramani NARAYAN a Kara Lavender LAW. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*. 2015, **347**(6223), 768–771. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1260352
5. IKEHATA, Keisuke, Mohamed Gamal EL-DIN a Shane A. SNYDER. Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Ozone: Science and Engineering*. 2008, **30**(1), 21–26. ISSN 01919512. Dostupné z: doi:10.1080/01919510701728970
6. ERIKSEN, Marcus, Sherri MASON, Stiv WILSON, Carolyn BOX, Ann ZELLERS, William EDWARDS, Hannah FARLEY a Stephen AMATO. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Marine Pollution Bulletin*. 2013, **77**(1–2), 177–182. ISSN 0025326X. Dostupné z: doi:10.1016/j.marpolbul.2013.10.007
7. MOSS, Brian. Water pollution by agriculture. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2008, **363**(1491), 659–666. ISSN 09628452. Dostupné z: doi:10.1098/rstb.2007.2176
8. ISLAM, Md Saiful, Md Kawser AHMED, Mohammad RAKNUZZAMAN, Md HABIBULLAH -AL- MAMUN a Muhammad Kamrul ISLAM. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*. 2015, **48**, 282–291. ISSN 1470160X. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecolind.2014.08.016
9. Č.70/2018, Vyhláška. *Vyhláška č. 70/2018 Sb.* 2018
10. WHO. Guidelines for drinking water quality, 2nd Ed, Rwanda Bureau of standard, Kigali. *World Health Organization Geneva*. 2017, **4**, 541. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15806952>
11. *Institute for European Environmental Policy (IEEP)* [online]. [vid. 2019-04-27]. Dostupné z: <https://ieep.eu/>
12. CHOWDHURY, U. K., B. K. BISWAS, T. R. CHOWDHURY, G. SAMANTA,

- B. K. MANDAL, G. C. BASU, C. R. CHANDA, D. LODH, K. C. SAHA, S. K. MUKHERJEE, S. ROY, S. KABIR, Q. QUAMRUZZAMAN a D. CHAKRABORTI. Groundwater arsenic contamination in Bangladesh and West Bengal, India RN - Environ. Health Perspect., v. 108, p. 393-396. *Environmental Health Perspectives*. 2000, **108**(5), 393–397. ISSN 00916765. Dostupné z: doi:10.1289/ehp.00108393
13. FERRECCIO, Catterina a Ana María SANCHA. Arsenic Exposure and Its Impact on Health in Chile. 2014, **24**(2), 164–175.
 14. VARSÁNYI, Irén, Zsófia FODRÉ a András BARTHA. Arsenic in drinking water and mortality in the Southern Great Plain, Hungary. *Environmental Geochemistry and Health*. 1991, **13**(1), 14–22. ISSN 02694042. Dostupné z: doi:10.1007/BF01783491
 15. M. FERROZE AHMED PH.D., FIE, MASCE. *Arsenic Contamination in South-east Asia Region : TECHNOLOGIES FOR ARSENIC MITIGATION* [online]. [vid. 2019-04-26]. Dostupné z: http://siteresources.worldbank.org/EXTWAT/Resources/4602122-1213366294492/5106220-1213389414833/11.2Technology_for_Arsenic_Mitigation.pdf
 16. INSTITUTE), RACI (Royal Australian Royal. Arsenic. *Arsenic* [online]. [vid. 2019-05-01]. Dostupné z: <https://www.raci.org.au/document/item/396>
 17. HOUSECROFT, Catherine E. a A. G. SHARPE. *Anorganická chemie*. 7. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
 18. KAMENÍČEK, Jiří. *Anorganická chemie*. 4th vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009. ISBN 978-80-244-2387-6.
 19. KLUSONĚ, Petr. *Toxikologie*. Ústí nad Labem: Univerzita J. E. Purkyně v Ústí n. Labem, 2014. ISBN 9788074148347.
 20. MANDAL, BADAL, K. a T. SUZUKI, KAZUO. Arsenic round the world: a review. *Talanta*. 2002, **58**(1), 201–35. ISSN 1873-3573. Dostupné z: doi:10.1016/S0039-9140(02)00268-0
 21. Ambient air pollution by As, Cd, Ni compounds. Position Paper. <http://ec.europa.eu>. 2001. Dostupné z: doi:ISBN 92-894-2054-5
 22. PAVEL, Pitter. *Hydrochemie*. 4. edice. Praha: VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.
 23. SØ, Helle Ugilt. *Adsorption of arsenic and phosphate onto the surface of calcite as revealed by batch experiments and surface complexation modelling*. 2011. ISBN 978-87-92654-29-8 BT - Adsorption of arsenic and phosphate onto the surface of calcite as revealed by batch experiments and surface complexation modelling. Dostupné z: doi:10.13140/2.1.1196.1603
 24. NG, Jack C. Environmental contamination of arsenic and its toxicological impact on humans. *Environmental Chemistry*. 2005, **2**(3), 146–160. ISSN 14482517. Dostupné z: doi:10.1071/EN05062
 25. NIU, Catherine Hui, Bohumil VOLESKY a Daniel CLEIMAN. Biosorption of

- arsenic (V) with acid-washed crab shells. *Water Research*. 2007, **41**(11), 2473–2478. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2007.03.013
26. IS.MUNI.CZ. Toxikologie (Skripta pro studenty). 2017, 129.
 27. ING. JINDŘICH KOTAS. *Základní funkce a princip reverzní osmózy*. 2016 [vid. 2019-03-28]. Dostupné z: <https://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/14589-zakladni-funkce-a-princip-reverzni-osmozy-ro>
 28. SANDHI, Arifin, Tommy LANDBERG a Maria GREGER. Phytofiltration of arsenic by aquatic moss (*Warnstorfia fluitans*). *Environmental Pollution*. 2018, **237**, 1098–1105. ISSN 18736424. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2017.11.038
 29. CHOONG, Thomas S.Y., T. G. CHUAH, Y. ROBIAH, F. L. GREGORY KOAY a I. AZNI. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*. 2007, **217**(1–3), 139–166. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2007.01.015
 30. NING, Robert Y. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*. 2002, **143**(3), 237–241. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/S0011-9164(02)00262-X
 31. YOON, Jaekyung, Gary AMY, Jinwook CHUNG, Jinsik SOHN a Yeomin YOON. Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes. *Chemosphere*. 2009, **77**(2), 228–235. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2009.07.028
 32. GHURYE, Ganesh L., Dennis A. CLIFFORD a Anthony R. TRIPP. Combined arsenic and nitrate removal by ion exchange. *Journal / American Water Works Association*. 1999, **91**(10), 85–96. ISSN 0003150X. Dostupné z: doi:10.1002/j.1551-8833.1999.tb08718.x
 33. YUAN, Tao, Qi Fang LUO, Jiang Yong HU, Say Leong ONG a Wun Jern NG. A study on arsenic removal from household drinking water. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 2003, **38**(9), 1731–1744. ISSN 10934529. Dostupné z: doi:10.1081/ESE-120022875
 34. ONLINEB21.BIBLE21.CZ. Exodus (bible). [vid. 2019-05-02]. Dostupné z: onlineb21. 2009.
 35. JELÍNEK, Luděk a A KOL. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. ISBN 978-80-7080-705-7.
 36. ATKINS PETER, Paula de Julio. *Atkin's physical chemistry*. 8. Oxford: Oxford : University press, 2006. ISBN 0198700725.
 37. HALINA FALFUSHYNSKA, PhD. *Lecture 3. Adsorption on the interphase of liquid-gas* [online]. [vid. 2019-05-02]. Dostupné z: https://images.slideplayer.com/14/4216903/slides/slide_4.jpg
 38. ROUQUEROL F., ROUQUEROL J., SING K.S.W., Llewellyn P. and Maurin G. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. 2. edition. Marseille: Elsevier, 2014.

ISBN 9780080970356. Dostupné z: doi:10.1016/C2010-0-66232-8

39. ACELAS, Nancy Y., Benjamin D. MARTIN, Diana LÓPEZ a Bruce JEFFERSON. Selective removal of phosphate from wastewater using hydrated metal oxides dispersed within anionic exchange media. *Chemosphere*. 2015, **119**, 1353–1360. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2014.02.024
40. ALSWAT, Abdullah A., Mansor Bin AHMAD a Tawfik A. SALEH. Zeolite modified with copper oxide and iron oxide for lead and arsenic adsorption from aqueous solutions. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*. 2016, **65**(6), 465–479. ISSN 00037214. Dostupné z: doi:10.2166/aqua.2016.014
41. BEKER, Ulker, Luis CUMBAL, Dilek DURANOGLU, Ilknur KUCUK a Arup K. SENGUPTA. Preparation of Fe oxide nanoparticles for environmental applications: arsenic removal. *Environmental Geochemistry and Health*. 2010, **32**(4), 291–296. ISSN 0269-4042. Dostupné z: doi:10.1007/s10653-010-9301-2
42. KANGO, Sarita, Susheel KALIA, Annamaria CELLI, James NJUGUNA, Youssef HABIBI a Rajesh KUMAR. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review. *Progress in Polymer Science* 2013, **38**(8), 1232–1261. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003
43. AROLE, V M a S V MUNDE. Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches- an overview. *Journal of Advances in Applied*. 2014, **1**(2), 2–89. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/34f8/921434fb256c9c8cca886722b5c920a1e4d2.pdf>
44. KLOUDA, KAREL; FRIŠHANSOVÁ, LENKA; SENČÍK, Josef. Nanočástice, nanotechnologie a nanoprodukty a jejich vazba na bezpečnost a ochranu zdraví při práci. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti*. 2016 [vid. 2019-04-27]. Dostupné z: doi:ISSN: 1803-3687
45. BAILEY, Susan E., Trudy J. OLIN, R. Mark BRICKA a D. Dean ADRIAN. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*. 1999, **33**(11), 2469–2479. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(98)00475-8
46. HALE, Sarah E., Johannes LEHMANN, David RUTHERFORD, Andrew R. ZIMMERMAN, Robert T. BACHMANN, Victor SHITUMBANUMA, Adam O'TOOLE, Kristina L. SUNDQVIST, Hans Peter H. ARP a Gerard CORNELISSEN. Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars. *Environmental Science and Technology*. 2012, **46**(5), 2830–2838. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es203984k
47. WINSLEY, Peter. Biochar and bioenergy production for climate change mitigation. *New Zealand Science Review*. 2007, **64**(1), 5–10. Dostupné z: http://www.biochar-international.org/images/NZSR64_1_Winsley.pdf
48. WANG, Xiubin, Wei ZHOU, Guoqing LIANG, Dali SONG a Xiaoya ZHANG. Characteristics of maize biochar with different pyrolysis temperatures and its effects on organic carbon, nitrogen and enzymatic activities after addition to

- fluvo-aquic soil. *Science of the Total Environment*. 2015, **538**, 137–144. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2015.08.026
49. WANG, Shengsen, Bin GAO, Andrew R. ZIMMERMAN, Yuncong LI, Lena MA, Willie G. HARRIS a Kati W. MIGLIACCIO. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresource Technology*. 2015, **175**, 391–395. ISSN 18732976. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2014.10.104
 50. ZHANG, Wei Xian. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*. 2003, **5**(3–4), 323–332. ISSN 13880764. Dostupné z: doi:10.1023/A:1025520116015
 51. MADOU, Marc. Nanotechnology: Dry versus wet engineering? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006, **384**(1), 4–6. ISSN 16182642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-005-0182-7
 52. SHARMA, Virender K., Futaba KAZAMA, Jiangyong HU a Ajay K. RAY. Ferrates (iron(VI) and iron(V)): Environmentally friendly oxidants and disinfectants. *Journal of Water and Health*. 2005, **3**(1), 45–58. ISSN 14778920.
 53. OBIRI-NYARKO, Franklin, S. Johana GRAJALES-MESA a Grzegorz MALINA. An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere*. 2014, **111**, 243–259. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.112
 54. HUG, Stephan J. a Olivier X. LEUPIN. Iron-catalyzed oxidation of arsenic (III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction RN - Environ. Sci. Technol., vol. 37, pp. 2734-2742. *Environmental Science and Technology*. 2003, **37**(12), 2734–2742.
 55. LI, Shaolin, Wei WANG, Feipeng LIANG a Wei Xian ZHANG. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. *Journal of Hazardous Materials*. 2017, **322**, 163–171. ISSN 18733336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2016.01.032
 56. SUSHIL RAJ KANEL, BRUCE MANNING, and LAURENT CHARLET a HEECHUL CHOI. Removal of Arsenic(III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental science and technology*. 2005, **39**(5), 1291–1298. Dostupné z: doi:10.1021/ES048991U
 57. MESTEK, Oto. *Obecné základy AAS*. B.m.: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2010.
 58. PERTILE E. ČABLÍK V. *Instrumentální metody analýzy*. Ostrava: ČSVTS VŠB TUO, 2006. ISBN 80-248-1049-2.
 59. ING. JANA NEBESÁŘOVÁ, CSc. *Elektronová mikroskopie* [online]. 2001 [vid. 2019-03-26]. Dostupné z: <http://triton.paru.cas.cz>
 60. RIBAS, D., M. ČERNÍK, J. A. BENITO, J. FILIP a V. MARTI. *Activation process of air stable nanoscale zero-valent iron particles*. 2017. ISBN 3493401094. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2017.03.056

14. Přílohy

Tabulka č.1: Naměřené hodnoty účinnosti adsorpce biocharu závislé na čase. Počáteční konc. As = 10 mg/l, biochar = 30 mg. Počáteční pH = 7.

Biochar				
čas	Biochar-As ³⁺	odchylka	Biochar-As ⁵⁺	odchylka
0	100	0	100	0
0,1	98,5	0,12	88,5	0,53
0,5	95,6	0,5	89,6	0,92
1,5	96,5	0,62	85,6	0,15
3	97,5	0,13	84,15	0,62
5	95,3	0,42	83	0,23
24	92,5	0,5	80,2	0,42

Tabulka č.2: Naměřené hodnoty účinnosti adsorpce nZVI závislé na čase. Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 30 mg. Počáteční pH = 7.

nZVI				
čas	nZVI-As ³⁺	odchylka	nZVI-As ⁵⁺	odchylka
0	100	0	100	0
0,1	93,54	0,27	85,44	0,27
0,5	62,96	0,18	41,55	0,4
1,5	44,12	0,02	5,54	0,27
3	33,33	0,22	4,86	0,04
5	29,66	0,13	4,17	0,31
24	10,54	0,25	0,01	0

Tabulka č.3: Naměřené hodnoty účinnosti adsorpce biocharu s nZVI závislé na čase. Počáteční konc. As = 10 mg/l, biochar_nZVI = 30 mg. Počáteční pH = 7.

Biochar_nZVI				
čas	Biochar_nZVI-As ³⁺	odchylka	Biochar_nZVI-As ⁵⁺	odchylka
0	100	0	100	0
0,1	78,35	0,06	68,25	0,84
0,5	36,48	0,18	15,52	0,03
1,5	11,42	0,45	1,64	0,045
3	5,7	0,46	0,39	0,01
5	6,11	0,45	0,712	0,034
24	4,52	0,01	0,13	0,01

Tabulka č.4: Naměřené hodnoty účinnosti adsorpce As závislé na hodnotě pH. Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 30 mg a biochar_nZVI = 60 mg, t = 24h.

pH	nZVI-As ³⁺	nZVI-As ⁵⁺	pH	Biochar_nZVI-As ³⁺	Biochar_nZVI-As ⁵⁺
8,53	98,9	98,7	9,3	87,74	94,3
8,13	78,74	94,4	8,72	61,731	53,74
6,68	58,74	62,6	6,8	21,41	26,76
5,4	40,74	0,5	5,5	2,35	5,2
5,3	33,14		5,3	0,74	
5	2,07		5,1	0	

Tabulka č.5: Naměřené hodnoty účinnosti adsorpce biocharu závislé na koncentraci materiálu. Počáteční konc. As = 10 mg/l, biochar = 130, 90, 65 mg. Počáteční pH = 7, t = 24 h.

Biochar				
koncentr.	Biochar-As ³⁺	odchylka	Biochar-As ⁵⁺	odchylka
0	100	0	100	0,1
500	95,6	0,98	80,2	1,42
700	98,2	1,21	89,44	0,98
1000	99,2	1,68	89,39	1,28

Tabulka č.6: Naměřené hodnoty účinnosti adsorpce nZVI závislé na koncentraci materiálu. Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 65, 25, 12 mg. Počáteční pH = 7, t = 24 h.

nZVI				
koncentr.	nZVI-As ³⁺	odchylka	nZVI-As ⁵⁺	odchylka
0	100	0	100	0
100	55,69	0,25	62,43	1,23
200	42,3	0,63	59,05	0,95
500	0,52	1,65	0,01	0,5

Tabulka č.7: Naměřené hodnoty účinnosti adsorpce biocharu s nZVI závislé na koncentraci materiálu. Počáteční konc. As = 10 mg/l, biochar_nZVI = 130, 65, 25 mg. Počáteční pH = 7, t = 24 h.

Biochar_nZVI				
koncentr.	Biochar_nZVI-As ³⁺	odchylka	Biochar_nZVI-As ⁵⁺	odchylka
0	100	0	100	0
200	22,6	1,52	19,6	1,42
500	0,28	0,15	0,52	0,52
1000	0,2	2,63	0,13	0,85

Tabulka č.8: Naměřené hodnoty účinnosti adsorpce biocharu s nZVI závislé na koncentraci železa. Počáteční konc. As = 10 mg/l, biochar_nZVI = 130, 65, 25 mg. Počáteční pH = 7, t = 24 h.

Biochar_nZVI				
koncentr.	Biochar_nZVI-As ³⁺	odchylka	Biochar_nZVI-As ⁵⁺	odchylka
0	100	0	100	0
64	22,6	1,52	19,6	1,42
160	0,28	0,15	0,52	0,52
320	0,2	2,63	0,13	0,85

Tabulka č.9: Naměřené hodnoty účinnosti adsorpce nZVI závislé na koncentraci železa. Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 65, 25, 12 mg. Počáteční pH = 7, t = 24 h.

nZVI				
koncentr.	nZVI-As ³⁺	odchylka	nZVI-As ⁵⁺	odchylka
0	100	0	100	0
100	55,69	0,25	62,43	1,23
200	42,3	0,63	59,05	0,95
500	0,52	1,65	0,01	0,5

Tabulka č.10: Výsledky oxidačních stavů arsenu pomocí metody XPS. Počáteční konc. As = 10 mg/l, nZVI = 60 mg, Biochar_nZVI = 60 mg, t = 24 h

			As ⁵⁺	As ³⁺	As ⁰
bez aktivace	nZVI	As ⁵⁺	100		
		As ³⁺	33,36	56,43	10,2
	Bc_nZVI	As ⁵⁺	100		
		As ³⁺	49,37	50,63	
s aktivaci	nZVI	As ⁵⁺	52,2	9,6	38,2
		As ³⁺		82,3	17,7
	Bc_nZVI	As ⁵⁺	96,3	3,7	
		As ³⁺	72,5	27,5	