

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Studium reaktivity modifikovaných
nanočástic železa**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Ivan Dědek
Studijní program:	B 1407 Chemie
Studijní obor:	Aplikovaná chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok:	2018

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s vyznačením všech použitých pramenů a spoluautorství. Souhlasím se zveřejněním bakalářské práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů.

V Olomouci dne

.....

Ivan Dědek

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu své bakalářské práce doc. RNDr. Liborovi Kvítkovi, CSc. za poskytnutý čas, ochotu, cenné rady a odborné vedení. Také bych chtěl poděkovat Regionálnímu centru pokročilých technologií a materiálů za poskytnuté vzorky modifikovaných nanočástic nulamocného železa. Dále bych chtěl poděkovat Katedře fyzikální chemie za umožnění využití laboratoří a veškerého vybavení potřebného k vykonání této práce. Také bych chtěl poděkovat paní Karle Slavičkové za ochotu a poskytnutí laboratorního vybavení. A v neposlední řadě bych chtěl také poděkovat své přítelkyni Karolíně Luscoňové za veškerou podporu.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Ivan Dědek
Název práce:	Studium reaktivity modifikovaných nanočástic železa
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2018
Abstrakt:	Tato práce se zaměřuje na porovnání reaktivity modifikovaných nanočástic nulamocného železa (nZVI). Byla sledována rychlost degradace organického barviva a následně vyhodnoceny rychlostní konstanty, dle kterých proběhlo srovnání reaktivity. Jako modelová organická barviva byla použita methylenová modř a thionin. Jako modifikátory byly použity, polyakrylová kyselina, polyvinylpyrrolidon, polyethylenimin, methylcelulosa a pro srovnání byly testovány také nanočástice s oxidickou slupkou. Rychlost degradace barviva byla sledována za pomoci UV-VIS spektrofotometrie.
Klíčová slova	nanočástice železa, nZVI, methylenová modř, thionin, reaktivita
Počet stran	50
Počet příloh	0
Jazyk	Český

Bibliographical identification

Autor's first name and surname: Ivan Dědek

Title: Study of the reactivity of modified iron nanoparticles

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of physical chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

The year of presentation: 2018

Abstract: The aim of this thesis is comparison of the reactivity of modified zerovalent iron nanoparticles (nZVI). The rate of degradation of organic dyes was observed and then reaction rate constants were evaluated, according to which the comparisons were made. As exemplary organic dyes were used methylene blue and thionine. The modifications which have been tested are polyacrylic acid, polyvinylpyrrolidon, polyethylenimin, methylcellulose and nanoparticles with oxidic surface layer. The rate of degradation of the organic dye was monitored by UV-VIS spectrophotometry.

Keywords: iron nanoparticles, nZVI, methylene blue, thionine, reactivity

Number of pages: 50

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Teoretická část	2
2.1 Současný stav v oblasti nanotechnologií	2
2.2 Koloidní systémy	4
2.2.1 Charakteristika koloidů	4
2.2.2 Klasifikace a dělení koloidních soustav	4
2.2.3 Koloidní soustavy	5
2.2.4 Optické vlastnosti koloidních soustav.....	5
2.2.5 Elektrokinetické vlastnosti koloidních soustav	6
2.3 Nanočástice železa	7
2.3.1 Vlastnosti nanočástic železa.....	7
2.3.2 Toxicita nZVI.....	8
2.3.3 Syntéza nanočástic železa	8
2.3.3.1 Chemický přístup při syntéze nZVI	9
2.3.3.2 Fyzikální přístup přípravy nZVI	10
2.3.4 Využití nanočástic železa	11
2.3.5 Modifikátory	12
2.4 Odstraňování polutantů	15
2.4.1 Metody sanačních technik.....	15
2.4.2 Odstraňování kovů z životního prostředí	17
2.4.3 Dehalogenace polutantů.....	18
2.5 Organická barviva	19
2.5.1 Struktura organických barviv	19
2.5.2 Reakce barviv s nanočásticemi železa	20
2.5.2.1 Methylenová modř	20
2.5.2.2 Thionin	24
3. Experimentální část.....	26
3.1 Materiály	26
3.1.1 Chemikálie	26
3.1.2 Pomůcky a přístroje	26
3.2 Experiment	27
3.2.1 Roztoky	27
3.2.2 nZVI.....	27
3.2.3 Provedení experimentu	28
3.2.3.1 Redukce Methylenové modři	28
3.2.3.2 Redukce Thioninu	28

3.2.4 Výpočty	28
4. Výsledky a diskuze	30
4.1 Redukce methylenové modři.....	30
4.2 Redukce thioninu	35
5. Závěr	42
6. Summary	43
7. Literatura	44

1. Úvod

Znečištění životního prostředí jak ovzduší, tak vod je jeden z hlavních mezinárodních problémů způsobený nejen průmyslovým odvětvím. Odhaduje se, že 300 až 500 milionů tun odpadu je vypouštěno do životního prostředí. Mezi kontaminanty patří například těžké kovy, pesticidy nebo rozpouštědla, které jsou vážným globálním problémem. Nejvíce ohrožené země jsou ty s vysokou populací, jako je Indie nebo Čína.

K odstraňování kontaminantů se používají různorodé metody. Mezi ně patří adsorpce, reverzní osmóza, elektrochemické metody, fotokatalytická oxidace a biosanační procesy. Jedna z možností řešení těchto problémů je využití nanotechnologií, například vysoce reaktivních nanočástic železa. Nanočástice nulamocného železa mají silné redukční účinky a jsou připravitelné v průmyslovém měřítku. Při použití v sanaci životního prostředí mají několik výhod, hlavně jsou netoxické, protože železo a jeho sloučeniny se běžně vyskytují v přírodě. Také jsou relativně levné a vysoce účinné. Nicméně jednou z překážek je jejich vysoká reaktivita a tendence k agregaci. Jsou náchylné k reakci s vzdušným kyslíkem. Na vzduchu samovolně oxidují a tím ztrácejí své požadované vlastnosti. Nadměrné a nežádoucí reaktivitě je možné zabránit pomocí povrchových modifikátorů. Mezi takové modifikátory se řadí polymery a surfaktanty. Ty mohou zabránit samovolné oxidaci, agregaci a vylepšit tak jejich požadované vlastnosti.

Cílem této bakalářské práce je porovnání reaktivity různě modifikovaných nanočástic nulamocného železa ve srovnání s nanočásticemi železa stabilizovanými oxidickou slupkou. Jako modelové kontaminanty pro degradaci byla zvolena organická barviva thionin a methylenová modř. Jako modifikátory byly použity polymery: polyakrylová kyselina, polyethylenimin, methylcelulosa a polyvinylpyrrolidon.

2. Teoretická část

2.1 Současný stav v oblasti nanotechnologií

Počátek nanotechnologií má původ v roce 1974, kdy poprvé tento termín použil prof. Norio Taniguchi. Využívat nanotechnologie znamená manipulovat s objekty v atomovém měřítku. Obvykle se za nanočástice považuje velikost od 1 do 100 nanometrů. ^[1] Nanomateriály představují zajímavé látky pro vědu o materiálech, protože jejich vlastnosti se odchyľují od klasických makro materiálů. Nanočástice vykazují fyzikálně-chemické chování, mají jedinečné optické, mechanické a elektrické vlastnosti. ^[2] Důvodem je zejména jejich struktura a velký povrch vzhledem k jejich objemu. Tyto vlastnosti nabízejí nové možnosti i v environmentálních technologiích jako je sanace, ale i detekce znečištění. ^[3]

Použití nanomateriálů stále roste, a to kvůli jejich široké aplikaci v různých odvětvích. Využívají se v medicíně, elektronice, k čištění vody či jako pigmenty. Najdou samozřejmě i spoustu dalších použití například v průmyslové oblasti, ale také v cíleném transportu léčiv a při sanaci kontaminovaných vod. ^[4, 9, 10] Účinně přispívají k vývoji efektivnějších a levnějších procesů filtrace vody, neboť membránová technologie je považována za jeden z pokročilých procesů čištění (odpadních) vod. ^[11] V medicíně přitahují zájem pro svou schopnost cílené léčby v optimální dávce. To vede ke zvýšení účinnosti léků a oslabení vedlejších účinků. ^[12] Nanočástice s jejich vysokou schopností adsorpce, interakce a reaktivitou se svým chováním dají popsat obdobně jako koloidy. ^[13] Interakce kontaminantů s nanočásticemi je závislá na charakteru nanočástice, tudíž na vlastnostech jako je velikost, porozita, morfologie, složení a schopnost agregace. ^[19]

Kvůli svým unikátním vlastnostem, jako je vysoká reaktivita a silná schopnost sorpce, jsou nanočástice zkoumány mimo jiné i pro použití při úpravě vod. ^[5] Při ošetření a sanaci vod mají nanotechnologie velký potenciál poskytnout dlouhodobé zlepšení kvality vody. ^[6] Nanočástice dokáží proniknout hlouběji do půdy k podzemním vodám, a tudíž efektivněji upravit vodu, čehož není možné dosáhnout běžnými technologiemi. ^[7] Jiný příklad poskytuje využití membrán (odsolování), umožňující opětovné použití vody. Náklady navíc nejsou velké a dokáží poskytnout velké objemy vody v reálném čase. ^[8]

Nanočástice nulamocného železa se již úspěšně používají k degradaci široké škály organických kontaminantů v podzemních vodách. Využívá se přitom mechanismus redukce kontaminantu. ^[14] Díky jejich vlastnostem se používají již řadu let. Je to běžně

využívaný materiál v Evropě a Spojených státech amerických pro sanaci znečištěných půd a vod. ^[15]

Částice oxidů železa jako magnetit (Fe_3O_4) nebo jeho oxidovaná forma maghemit (Fe_2O_3) jsou nejběžněji používané částice pro biomedicínské účely. ^[16] Superparamagnetické nanočástice oxidů železa s vhodným povrchem mohou být použity pro řadu in vivo aplikací jako je oprava tkáně a imunotesty, zvýšení kontrastu v diagnostice MRI či cílená dodávka léčiv nebo separace buněk. Každá z těchto biomedicínských aplikací vyžaduje, aby částice měly silné magnetické vlastnosti a velikost menší než 100 nm. ^[17]

Nanočástice mohou být využity i k detekci analytů v tkáni. Ta může být provedena pomocí interakce antigen-protilátka za použití protilátek, které jsou označeny fluorescenčními barvivy, enzymy, radioaktivními sloučeninami nebo také koloidním zlatem. ^[18]

2.2 Koloidní systémy

2.2.1 Charakteristika koloidů

Koloidní soustavy jsou složeny ze dvou fází, disperzní fáze a disperzního prostředí. V disperzním prostředí je rovnoměrně rozptýlena disperzní fáze. Protože heterogenní soustava se skládá ze dvou či více homogenních částí (fází), tak koloidní soustavy jsou soustavy heterogenní. Homogenní soustava má naopak v každé své části stejné vlastnosti. [20, 21]

Disperzní prostředí je v celém objemu soustavy spojitě. Disperzní fázi v případě koloidů tvoří velmi malé částice, které jsou rovnoměrně rozptýleny v disperzním prostředí. Příkladem může být soustava s prachovými částicemi rozptýlenými ve vzduchu. Prach tvoří disperzní fázi, která je rozptýlena v disperzním prostředí (vzduchu). Dalším příkladem může být drobně kusový pevný materiál rozptýlený v kapalině - soly. [22, 23]

2.2.2 Klasifikace a dělení koloidních soustav

Koloidní soustavy je možné klasifikovat do kategorií podle prostředí (skupenství) nebo podle vlastností částic (velikost, tvar). Velikost částic se vyjadřuje stupněm disperzity. Stupeň disperzity je převrácená hodnota lineárního rozměru částice. Čím vyšší stupeň disperzity soustava má, tím je fáze rozptýlena jemněji. [20]

Pokud mají částice velikost větší než 1 μm , jedná se o hrubě disperzní soustavu. Jestliže mají částice velikost menší než 1 μm , ale větší než 1 nm hovoříme o koloidním systému. Koloidní částice nejsou pozorovatelné pouhým okem, nebo optickým mikroskopem. Sledovat je ale můžeme v ultramikroskopu, nebo elektronovým mikroskopem. [23]

Pokud mají všechny částice stejnou velikost jde o monodisperzní soustavu. Je-li velikost částic rozdílná, soustava se nazývá polydisperzní. Jsou-li v disperzním prostředí částice se stejným tvarem, soustava je homodisperzní. Obsahuje-li soustava částice s rozdílným tvarem, jedná se o heterodisperzní soustavy. [22]

2.2.3 Koloidní soustavy

Koloid má svůj původ v latině. Vznikl ze slova *kolla*, čímž se označoval klíž. Mezi disperzním prostředím a disperzní fází existuje fázové rozhraní. Na fázovém rozhraní působí síly, které určují chování systému. ^[24] Koloidními soustavami se zabývá celý samostatný obor chemie. Charakteristické pro tento obor je, že se zabývá povrchovými jevy. ^[23]

Mezi disperzním prostředím a disperzní fází u koloidů existuje fázové rozhraní, které má velmi velkou plochu vůči celému vlastnímu objemu. Díky této velké ploše, se koloidní soustavy vyznačují neobvyklým chováním, které je pro ně charakteristické. Mají unikátní fyzikálně chemické vlastnosti. Fázové rozhraní roste s klesající velikostí částic. Díky klesající velikosti částic roste podíl molekul na povrchu, které jsou v kontaktu s disperzním prostředím. Tedy je zde přímá souvislost s reaktivitou a velikostí povrchu. Na povrchu se poté značně uplatňují povrchové jevy, jako je např. precipitace nebo adsorpce. ^[20]

Kinetické vlastnosti částic disperzní fáze v disperzním prostředí jsou dány tepelným pohybem. Částice v koloidním systému vykonávají náhodný chaotický pohyb nazývaný Brownův pohyb. Nárazy molekul disperzního prostředí náhodně posunují částice a dochází k pohybu v náhodném směru. S rostoucí teplotou a klesající velikostí částic je pohyb intenzivnější. Brownův pohyb je spojený s difúzí, sedimentací a s celkovou stabilitou disperzní soustavy. Difúze způsobuje postupný pohyb částic, způsobený rozdílnými chemickými potenciály. Částice se snaží rovnoměrně rozptýlit v celém systému. U větších částic proti difúzi působí gravitační síly, což se projevuje sedimentací. ^[25]

2.2.4 Optické vlastnosti koloidních soustav

Koloidní soustavy mají charakteristické optické vlastnosti. Při interakci se světlem dochází k efektu rozptylu světla a k absorpci. Velikost těchto efektů závisí na fyzikálním charakteru koloidní soustavy. Absorpce souvisí s přechody molekul do vyšších energetických stavů, zatímco rozptyl světla rozptyluje procházející světlo všemi směry. U koloidních systémů se uplatňuje především rozptyl světla. K rozptylu světla dochází pouze u soustav s různými indexy lomu disperzního prostředí a disperzních částic. Optické vlastnosti lze využít k charakterizaci koloidních soustav. Intenzitu rozptýleného světla je možné měřit fotometricky. ^[20,22]

U hrubých disperzí dochází k lomu a odrazu světla na povrchu částic, světlo se zároveň polarizuje i rozptyluje. Dochází k zákalu disperze, který se vyskytuje i u tenkých vrstev a je pozorovatelný v jakémkoliv směru. U koloidních disperzí jsou částice srovnatelné s vlnovou délkou světla, a proto je intenzita rozptýleného světla menší a koloidní disperze se v tenkých vrstvách jeví jako čiré. [20, 22]

2.2.5 Elektrokinetické vlastnosti koloidních soustav

V disperzní soustavě se mohou projevovat elektrokinetické jevy způsobené elektrickým nábojem na fázovém rozhraní mezi disperzním prostředím a disperzní fází. Vzniká tak elektrická dvojvrstva.

Mezi povrchem a difuzní částí elektrické dvojvrstvy existuje tzv. pohybové rozhraní a na něm se nachází potenciál, který se nazývá elektrokinetický potenciál neboli potenciál zeta. Existence potenciálu zeta je významná v souvislosti s vnějším elektrickým polem a přímo souvisí s elektrokinetickými jevy. Při pohybu elektricky nabitých částic se mohou vyskytovat elektrokinetické jevy: elektroosmóza, elektroforéza, sedimentační potenciál a potenciál proudění. [20, 22]

2.3 Nanočástice železa

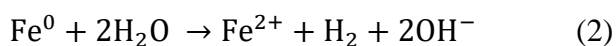
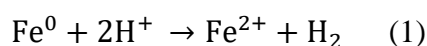
2.3.1 Vlastnosti nanočástic železa

Železo se v přírodě nejčastěji vyskytuje ve třech formách, jako magnetit Fe_3O_4 , hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Atom železa má silný magnetický moment, díky jeho nespárovaným elektronům v 3d orbitalu. Nicméně pokud se vytvoří krystalická mřížka, magnetické vlastnosti se mohou lišit. Hematit je slabě feromagnetický, magnetit feromagnetický a maghemit ferimagnetický. ^[26]

Nanočástice nulamocného železa (nZVI) vzbudily během posledních dvou dekad velký zájem. Díky svým redukčním schopnostem mají velký potenciál při odstraňování různých organických a anorganických polutantů z vod, jako jsou například těžké kovy, dusičnany nebo chlorované uhlovodíky. Odstraňování těžkých kovů, jako je olovo, kadmium, rtuť a arsen přitahuje značnou pozornost z důvodů nepříznivých účinků těchto kovů na lidské zdraví a také celkově na životní prostředí. ^[26]

Nanočástice nulamocného železa mají obrovskou výhodu v tom, že jsou netoxické, lehce vyrobitelné, a hlavně mají skvělou schopnost redukce. Zároveň jsou tyto nanočástice velmi reaktivní. Se zmenšující se částicí roste povrch a mění se vlastnosti. Roste schopnost adsorpce a reaktivita s ostatními molekulami. ^[15] U nZVI byl pozorován povrch s velikostí až $30 \text{ m}^2/\text{g}$. ^[27]

Už na vzduchu nZVI kvůli jejich velkému povrchu samovolně oxidují. Reagují jak se vzdušným kyslíkem, tak s rozpuštěným kyslíkem ve vodě. Velmi reaktivní jsou kvůli svému velkému povrchu. Více atomů je volně vystaveno svému okolí, a tak má částice větší možnost reagovat. Na povrchu nanočástice se tvoří oxidy a hydroxidy jako jsou FeO , FeOOH , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. ^[28] nZVI se tedy při styku s kyslíkem zoxidují a pokryjí se slupkou oxidu železnato-železitého. ^[29] Reaktivitě nZVI se dá zamezit pomocí modifikace povrchu ať již nereaktivními sloučeninami Fe (oxidy, karbidy) tak vytvořením ochranné vrstvy jiných látek (polymery, surfaktanty). Nanočástice nulamocného železa mají silné redukční účinky a jsou elektronovými donory. ^[28, 29] Ve vodném prostředí probíhají redukční reakce (1), (2):



Použití nZVI k čištění vod má však i své nevýhody. Jedna z větších překážek spojená právě s nanočásticemi železa je jejich tendence k agregaci, tedy k shlukování částic. Částice agregují do dlouhých řetězců, které mohou dosáhnout velikosti až několik mikrometrů. Tím ztrácejí své požadované vlastnosti, jako je vysoká reaktivita. Agregaci se zabráňuje pomocí modifikátorů, kterými se obalí povrch částice.^[29] Používají se různé modifikátory jako oxid hlinitý, zeolity, polymery, přírodní jíly a také surfaktanty.^[30]

2.3.2 Toxicita nZVI

Panuje mnoho obav týkajících se nanočástic železa, zdali jsou toxické a jestli mohou nějak negativně ovlivnit své okolí nebo lidské zdraví. Toxický efekt může mít jak samotné železo, tak pouhá velikost nano. Některé studie naznačují že nanočástice železa s velikostí pod 30 nm by mohly být cytotoxické.^[31] Vysoká povrchová reaktivita a potenciální schopnost těchto částic proniknout skrze buněčné membrány by mohla vyvolat obavy z možných negativních dopadů na zdraví a životní prostředí. Nicméně zreagované nZVI (oxidy Fe) se zdají být relativně neškodné vůči přírodnímu prostředí. Bylo ale zjištěno, že nZVI vykazují silnou toxickou aktivitu vůči bakteriím *E. coli*.^[32]

Železo je nezbytný prvek pro růst živých organismů, přesto může být železo toxické a nadměrné vystavení člověka sloučeninám železa může vést až k poškození jater. Jeho nízká hladina vede naopak k nedostatku červených krvinek a dalším negativům.^[33] Jelikož je železo jedna ze složek v krvi, je možné že bude docházet k bioakumulaci nZVI. Avšak celková bioakumulace v lidském těle je nepravděpodobná kvůli jeho rychlé pasivaci.^[34]

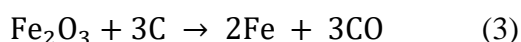
2.3.3 Syntéza nanočástic železa

Používají se dva způsoby syntézy nanočástic. Shora-dolů a zdola-nahoru. Při metodě shora-dolů se vyrábějí nanočástice redukcí velikosti materiálu mechanickými technikami, jako je například drcení a mletí, leptání nebo laserová ablace. Tyto metody spadají mezi fyzikální metody, zatímco technika zdola-nahoru je obvykle chemický přístup. U chemických metod je snazší kontrolovat velikost částic. Úpravou podmínek reakce můžeme pozměnit vlastnosti nanočástic.^[35]

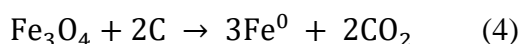
2.3.3.1 Chemický přístup při syntéze nZVI

Technika zdola-nahoru, chemická syntéza, využívá shlukování malých částic z prekurzorů do větších struktur. Mezi metody, používající se při této cestě, patří také elektrochemické metody, tepelný rozklad a koprecipitace. ^[36]

Jedna z možností, jak vytvořit nanočástice železa je redukce oxidů železa. Částice nZVI jsou tvořeny tepelnou redukcí goethitu (α -FeOOH) a hematitu (α -Fe₂O₃). Při této metodě se oxidy železa redukují za vysokých teplot (500 °C – 1000 °C) v přítomnosti plynných redukujících činidel a uhlíku. Jako redukční činidla se používají plyny jako H₂ nebo CO, které jsou produkovány při spalování. ^[37] Surové materiály nejsou drahé a jsou dostupné, díky tomu je výroba relativně levná. Syntéza může být provedena při atmosférickém tlaku. Endotermickou reakcí se vytvoří částice Fe⁰ a plynné produkty. Proces začíná precipitací hydroxidu železnatého. Ten je dehydratován na hematit α -Fe₂O₃ a následně redukován. ^[38] Probíhají reakce podle následujících rovnic (3) a (4):



Reakce mezi oxidem železitým (Fe₂O₃) a uhlíkem (C)



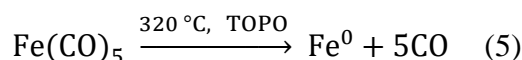
Reakce mezi oxidem železnato-železitým (Fe₃O₄) a uhlíkem (C)

Metoda chemické koprecipitace je zvláště účinná pro syntézu nanočástic oxidů železa ze solí železa. Například pro přípravu Fe₃O₄ se vytvoří stechiometrická směs železnatých a železitých kationtů v poměru 1:2 ve vodném prostředí bez přítomnosti kyslíku a s přítomností báze. Hlavní výhodou tohoto postupu je, že se vytvoří velké množství produktu s vhodným tvarem a velikostí částic, která se dá řídit pomocí pH, iontovou silou a koncentrací roztoku. ^[39]

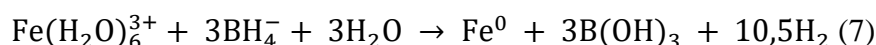
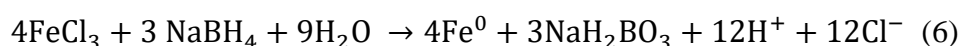
Metoda tepelného rozkladu využívá železité prekurzory, které se rozkládají v organických rozpouštědlech a surfaktantech při vysokých teplotách. Organokovové molekuly obsahující železo (Fe(CO)₅)¹ se používají jako výchozí surovina. Přidáním Fe(CO)₅ do oxidu trioktylfosfinu (TOPO) za teploty 320 °C v argonové atmosféře se vytvoří sférické nanočástice, které jsou homogenní a velmi malé (2 nm). Avšak Fe(CO)₅

¹ Pentakarbonyl železa

je vysoce toxická a nestabilní látka. Celý proces je energeticky náročný a jako vedlejší produkt se vytvoří oxid uhelnatý (5). Hlavní výhodou této metody je lépe kontrolovatelná velikost a tvar částic. Velikost a tvar nanočástic závisí na prekurzoru a teplotě. ^[40]



NZVI mohou být také získány použitím silného redukčního činidla. Kvůli své jednoduchosti a výtěžnosti se tato metoda využívá nejčastěji při laboratorní přípravě nanočástic železa. Tato metoda se využila poprvé v roce 1995 kdy se jako redukční činidlo použil tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4). ^[41] Proces zahrnuje redukci Fe^{3+} redukčním činidlem NaBH_4 při standardní teplotě a tlaku – viz rovnice (6). Tato metoda využívá drahá a toxická činidla a generuje meziproduct $\text{B}(\text{OH})_3$ (rovnice 7). ^[42]



rovnice přípravy nZVI redukční metodou

NZVI lze připravovat také elektrolýzou, kdy se používá roztok $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ solí. Metoda je jednoduchá, rychlá a levná. Atomy železa jsou produkovány na katodě, avšak mají velký sklon k agregaci. K zabránění a stabilizování se používají surfaktanty. K rychlému odstranění nZVI z katody se používá ultrazvuk. Na katodě probíhá reakce podle rovnice (8). NZVI vyprodukované ultrazvukem mají velikost v rozmezí 1 až 20 nm se specifickým povrchem okolo $25\text{ m}^2/\text{g}$ ^[43, 44]



2.3.3.2 Fyzikální přístup přípravy nZVI

Mechanické mletí využívá mechanickou sílu pro přeměnu hrubých kovových zrn do částic s nanorozměry. Mikro částice železa se drtí např. ve vysoko rotační komoře. Tato metoda nevyužívá žádná toxická činidla. Po osmi hodinovém mletí byla takto získána velikost částic 20 nm s plochou $39\text{ m}^2/\text{g}$. Tyto vlastnosti jsou lepší v porovnání s nZVI získanými chemickou redukcí. Ačkoliv toto není běžná metoda, má své výhody. Může být prováděna ve velkém, a tudíž je ekonomicky výhodná. Nicméně takto produkováné nanočástice mají nepravidelný tvar. Jsou značně polydisperzní, to znamená že jejich tvar je různorodý. A také vykazují silnou tendenci k agregaci. ^[45, 46]

Při syntéze lze také použít ultrazvuk. Ten způsobí roztahování a stlačování látky, což vede k vytvoření trhlin v částici a rozpadu. Použití ultrazvuku může vést k vytvoření zrn až o velikosti 10 nm. Bylo zjištěno že ultrazvuk má vliv na velikost, tvar částic a koalescenci.² Se vzrůstající silou ultrazvuku se mění morfologie nanočástic ze sférické na ploché až jehlovité. [42]

Při syntéze založené na kondenzaci z plynné fáze jsou nanočástice získány kondenzací železných par v inertní atmosféře za chlazení kapalným dusíkem. Tato metoda umožňuje dobrou kontrolu velikosti částic. Avšak tato metoda vyžaduje velmi přísné dodržování podmínek jako je vysoká teplota, vysoký tlak a velká spotřeba chladicí kapaliny. Výťažnost je malá, tudíž se nehodí k použití v průmyslové výrobě. [47]

Zdá se, že nejúčinnější cesta pro přípravu nanočástic je zdola-nahoru, kde se nanočástice vytváří z jednodušších molekul – reakčních prekurzorů. Výhoda této cesty je, že je možné regulovat velikost a tvar nanočástic skrze koncentrace prekurzorů a reakční podmínky, jako je teplota nebo pH. [36]

2.3.4 Využití nanočástic železa

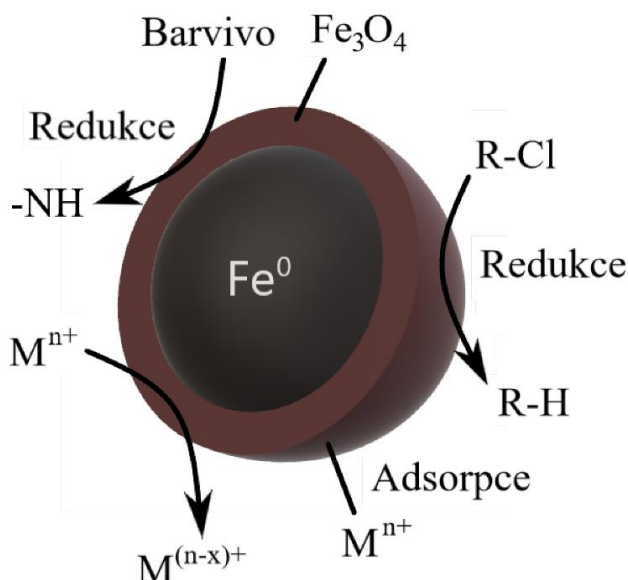
Nanomateriály na bázi železa mají široké využití. Použití naleznou v medicíně jako biosenzory, při biologickém značení nebo jako cílený nosič léku při léčbě rakoviny. Reakce nanočástic železa na vnější magnetické pole je vlastnost použitelná při cíleném transportu léků, nebo při biologické separaci, jako je třídění buněk. Magnetické nanočástice vystavené externímu střídavému magnetickému poli mohou produkovat tepelnou energii dostatečně velkou na účinnou léčbu. [49,50]

NZVI mají efektivní redukční účinky pro širokou škálu různých polutantů, včetně chlorovaných rozpouštědel v kontaminovaných podzemních vodách. Dokáží také redukovat dusičnany na plynný dusík. [51]

Oxidované kontaminanty jsou redukovány při přenesení elektronů z nanočástic do kontaminantu. NZVI mohou být přímo vloženy do kontaminované půdy, znečištěné vody nebo se může využít polopropustných membrán. Nanočástice se často využívají při

² koalescence je spojování dvou nebo více kapek kapaliny v jednu o větším objemu a menším povrchu, a tedy s menší povrchovou energií. Při koalescenci se mezi kapkami nejprve vytvoří tenký film disperzního prostředí, jehož zánik je energeticky nejnáročnější; je tedy krokem určujícím rychlost celého pochodu a má rozhodující vliv na stabilitu emulze vůči koalescenci.

výrobě membrán, ty pak umožňují kontrolu propustnosti a ovlivnění znečištění. [52] Polymerní i anorganické membrány jsou vyráběny buď procesem mísení, nebo sestavením nanočástic do porézních membrán. [53] Možné probíhající reakce jsou znázorněny na obrázku:



Obrázek č. 1: Ukázka některých z možných probíhajících reakcí s nanočásticí železa

Nicméně aplikace nZVI čelí jednomu velkému problému, částice rychle ztrácí svou schopnost reagovat při vystavení volné atmosféře, jelikož reagují s kyslíkem a oxidují se. Tomu se dá zabránit za pomoci modifikace jejich povrchu.

2.3.5 Modifikátory

Povrchové modifikace nanočástic zlepšují jejich stabilitu a poskytují nové vlastnosti. Modifikované magnetické nanočástice mají početné množství aplikací, jako je cílená léčba, kontrastní látky při magnetické rezonanci, značení buněk, separace proteinů a čištění životního prostředí. [54]

Nanočástice železa jsou náchylné k agregaci, kdy formují řetězovou strukturu o velikosti mikrometrů, což vede ke snížení mobility a reaktivity. Díky silné reakční schopnosti se povrch vždy pokryje vrstvou oxidované formy kovu, což také vede ke snížení reaktivity. Těmto negativním vlastnostem zabraňují modifikátory. [55]

Na povrch nanočástic mohou být přidány surfaktanty nebo polymery. Stabilizace nanočástic polymery, nebo surfaktanty má několik důvodů, jedním z nich je vylepšení

mobility v podpovrchovém prostředí. Nicméně složitě přírodní prostředí může zvrátit funkci modifikátorů, které fungují v laboratorním prostředí, avšak v reálném prostředí nemusejí a mohou stále představovat ekotoxické riziko. Například modifikace polyakrylovou kyselinou (PAA) zlepšuje mobilitu. Kombinace PAA s nZVI má velký potenciál pro použití in situ při sanaci vod. [56,57]

Surfaktanty jsou amfifilní³ organické sloučeniny, které obsahují jak hydrofobní skupinu (ocásek) tak hydrofilní skupinu (hlavička). Hydrofobní ocásek se adsorbuje na povrch nanočástice a hydrofilní hlavička zabráňuje agregaci sterickou repulzí. Mnoho rozličných polymerů bylo úspěšně testováno jako stabilizátory nZVI, například polyakrylová kyselina (polyacrylic acid – PAA) nebo polyvinyl pyrrolidon (PVP). [58]

Dopování jinými kovy

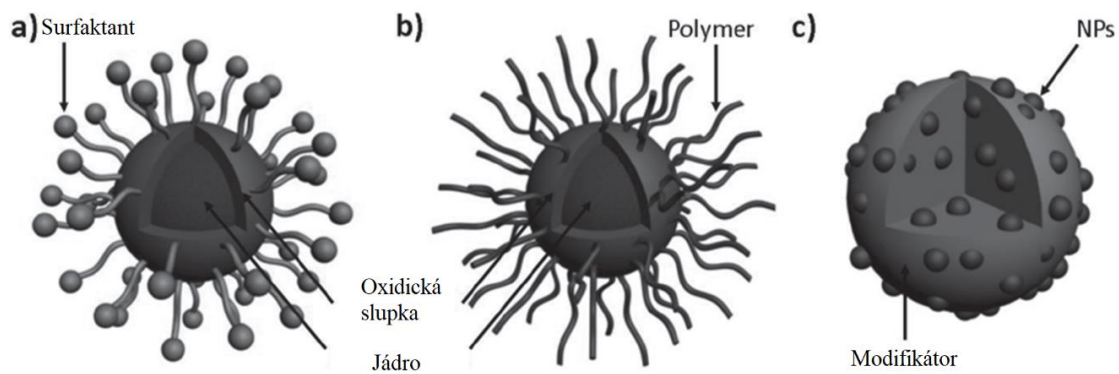
Velmi dobře zdokumentovaná metoda stabilizace nZVI je přidání jiného kovu a vytvoření slitiny železa a vzácného kovu (Pd, Pt, Ag, Cu, Ni). Malé množství těchto kovů je přidáno na povrch nZVI, to zvýší reaktivitu výsledné částice a poskytne ochranu proti pasivaci. Nejčastější studie ohledně odstraňování polutantů z vod se věnují právě použití bimetalických nZVI. Dopování paladiem se zdá být nejúčinnější. [43,59]

Jednou z dalších metod je uzavření nZVI v matici. Používají se například alginát vápenatý, chitosan a arabská guma. Jsou šetrné k životnímu prostředí a mají dostatek pórů umožňující průchod polutantů k povrchu nZVI. Mají tak minimální dopad na jeho redukční účinky. Takto upravené nanočástice efektivně odstraňují nitro sloučeniny, trichlorethylen, arsen (V), chrom (VI). [59]

Biopolymery

Biopolymery jsou lehce dostupné, levné a šetrné k životnímu prostředí. Používá se alginát, guarová guma, a především karboxymethyl celulóza, což je polysacharidový derivát. Zlepšení vlastností nanočástic taky vykazuje použití agaru nebo polyaspartátu. [60]

³ Amfifilní sloučeniny jsou takové, které jsou hydrofilní i lipofilní



Obrázek č. 2: Možnosti modifikace nanočástic; (a) stabilizace za pomoci surfaktantů, (b) stabilizace za pomoci polymerů; (c) modifikace jiným materiálem. ^[82]

2.4 Odstraňování polutantů

Bylo vyvinuto mnoho sanačních technik k odstranění polutantů, včetně toxických těžkých kovů, barviv, pesticidů, hnojiv, organických kyselin a halogenderivátů. Využívají se techniky jako precipitace, flokulace, spalování, iontová výměna, reverzní osmóza, membránová filtrace, elektrochemie, fotochemie, oxidační procesy a biologické metody. [61]

Adsorpce barviv na nanočástice železa funguje na bázi povrchových výměnných reakcí. Adsorpční kapacita koreluje s množstvím funkčních skupin na povrchu. Podobně jako u jiných nanomateriálů, velký povrch poskytuje mnoho aktivních míst a vysokou adsorpční kapacitu. Nízké náklady, snadná syntéza a vlastnost paramagnetismu z nanočástic železa a jeho sloučenin dělají cenově dostupný opakovatelně použitelný materiál. Reaktivita nZVI s různými kontaminanty závisí na několika faktorech. Jedním z nich je funkční skupina spojená se sloučeninou, fyzikálně chemické charakteristiky nanočástice (velikost, povrch, modifikace), fyzické vlastnosti kontaminantů a vliv prostředí. Často používaná metoda k odstraňování barviv je využití aktivního uhlí jako sorbent. Avšak i přes to, že je aktivované uhlí preferovaný sorbent, velkou nevýhodou je jeho velká cena. Cena je totiž velmi důležitý faktor, který ovlivňuje výběr adsorpčního materiálu. [62, 63]

Typicky voda kontaminovaná arsenem je jeden z velkých problémů související s problematikou čištění vod. Arsen ve vodách způsobuje trvalé následky, jako je rakovina, hyperkeratóza nebo neurologické poruchy. Světová zdravotnická organizace uvádí, že do styku s takto kontaminovanou vodou přišlo miliony lidí. Nejvíce v Bangladéši, kde se odhaduje, že kontaminované vodě bylo vystaveno až 50 milionů lidí. Je tedy nutné najít efektivní metodu, která odstraní arsen z přírodních a odpadních vod. [64, 65]

2.4.1 Metody sanačních technik

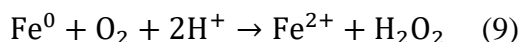
Sanační techniky pro odstraňování polutantů z životního prostředí mohou být rozděleny do tří kategorií: fyzikální metody, jako je adsorpce, flokulace nebo filtrace. Chemické metody, jako je Fentonova reakce, ošetřování ozonem a H_2O_2 či UV záření. Biologické metody: aerobní a anaerobní degradace. [66]

Nanočástice nulamocného železa jsou úspěšně používány k degradaci široké škály organických polutantů v podzemních vodách v posledních letech. Využívá se přitom mechanismus transformace, zahrnující redukcí kontaminantů. Tento redukční proces se provádí v nepřítomnosti kyslíku, protože kyslík by mohl snížit redukční kapacitu a tím znesnadnit redukcí polutantů. ^[14] Rozpuštěný kyslík ale hraje důležitou roli při degradaci kontaminantů pomocí nZVI. Jeho přítomnost vede k tvoření hydroxylových radikálů, které mají dostatečně silnou schopnost oxidace, aby mohly degradovat širokou škálu sloučenin. Barviva a fenoly mohou být oxidovány na oxid uhličitý a vodu. ^[67]

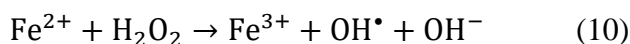
NZVI degradují a oxidují organické sloučeniny v přítomnosti rozpuštěného kyslíku. NZVI daruje své dva elektrony kyslíku (O₂) a následně je produkován peroxid vodíku (H₂O₂). Peroxid vodíku může být redukován na vodu jinou dvou elektronovou přeměnou. Reakce H₂O₂ a Fe²⁺ (známá pod pojmem Fentonova reakce), vytvoří hydroxidový radikál (OH•) který má silnou oxidační schopnost. ^[2]

Reakce s rozpuštěným kyslíkem:

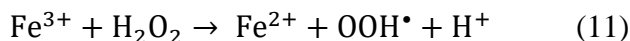
Tato reakce dominuje, pokud je přítomen kyslík.



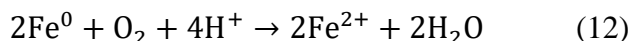
Produkty této dvouelektronové redoxní reakce jsou železnaté ionty a peroxid vodíku, tedy reaktanty, které tvoří Fentonovu reakci



V klasickém Fentonově systému, může být generační cyklus radikálů reprezentován takto:



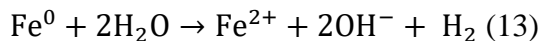
Probíhat může i konkurenční reakce s kyslíkem:



Tyto rovnice nám ukazují, jak železo a jeho ionty iniciují reakce vedoucí k tvorbě hydroxylových radikálů, které poté reagují s organickým polutantem, což vede k degradaci a rozkladu polutantu. Oxidy železa, oxo-hydroxidy železa a částice nulamocného železa mohou být použity jako zdroj železnatých iontů ve Fentonově reakci.

Tyto materiály byly použity k rozkladu polutantů (organických barviv) a dalších látek. [68]

Při reakci s vodou (bez přítomnosti kyslíku) probíhají jiné reakce:

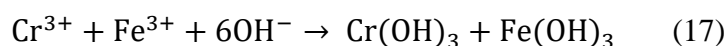
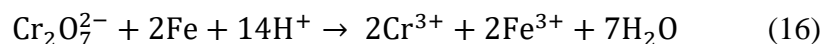
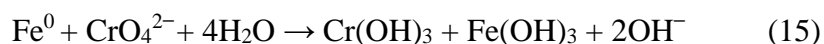


Ty jsou základem výše zmíněných redukčních technologií.

2.4.2 Odstraňování kovů z životního prostředí

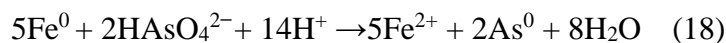
Nanočástice nulamocného železa lze také použít k odstraňování těžkých kovů - chromu, arsenu nebo olova. Ty jsou často toxické, karcinogenní a tudíž nežádoucí.

Chrom (VI) je toxická, karcinogenní látka znečišťující životní prostředí. Při použití nZVI je chrom adsorbován na povrch částice a redukován na Cr^{3+} . Fe^0 je oxidováno na Fe^{3+} . Tyto ionty mohou vytvořit $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (rovnice 15). Flokulační efekt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ usnadňuje vysrážení $\text{Cr}(\text{OH})_3$ z vody. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ je stabilnější a méně toxická látka než rozpustné formy chromu. [69]

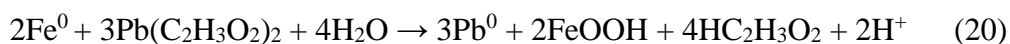


rovnice odstraňování chromu

Podobně lze na základě redukčních účinků nZVI odstraňovat z životního prostředí arsen či olovo:



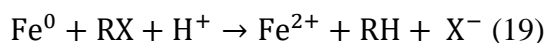
rovnice odstraňování arsenu



rovnice odstraňování olova

2.4.3 Dehalogenace polutantů

V přítomnosti donoru protonu (např. voda) probíhá reakce dehalogenace pomocí nZVI podle rovnice (19):



Oxidace železa navíc povede ke zvýšení pH v systémech, kde není pufr. Účinek je větší v aerobních podmínkách, jelikož proběhne oxidace rychleji. Fe^{3+} je produkt redoxní reakce mezi Fe^{2+} a kontaminanty. Vyšší pH usnadňuje tvorbu flokulantu⁴ $\text{Fe}(\text{OH})_3$.^[67]

Degradace chlorovaných rozpouštědel probíhá procesem, ve kterém Fe^0 slouží jako primární elektronový donor. Chlorovaná rozpouštědla jsou redukována (dehalogenována) na nižší stupeň.^[67]

Kontaminanty jako například tetrachlorethen (C_2Cl_4 , běžné rozpouštědlo) mohou přijmout elektrony od železných částic (které se oxidují) a být redukovány na ethen podle následující rovnice:^[70]



⁴ flokulant je látka, která podporuje shlukování částic

2.5 Organická barviva

Organická barviva představují problematickou skupinu polutantů, která se vyskytuje v odpadních vodách. Mnoho barviv je toxických a karcinogenních, což je nebezpečné předně pro vodní organismy. ^[71] Většina barviv obsahuje aromatický kruh, který je dělá karcinogenní, resistantní vůči biodegradaci, vysoce toxické a mutagenní jak pro lidi, tak pro vodní organismy. Navíc ještě vytvářejí nežádoucí problém a to, že ztěžují slunečnímu světlu projít skrze vodu, čímž se zpomalují fotosyntetické reakce. Ročně se průměrně vyrobí až 700 000 tun barviv. Barviva najdou svá využití v kosmetice, při výrobě papíru a barvení textilií. Během barvicího procesu se zdaleka nepoužije veškeré barvivo. Vždy je určitá část, která se uvolní a je spláchnuta do odpadních vod. Odhaduje se že až 10 % celkově vyrobených barviv nakonec skončí v odpadních vodách. Organická barviva pak tvoří majoritní polutanty v odpadních vodách z těchto provozů. Organická barviva můžeme dělit na přírodní a syntetická. Také je můžeme rozdělit podle jejich struktury, či podle jejich způsobu použití. ^[72, 73]

Bylo vyvinuto několik metod, jak odstranit polutanty typu organických barviv z odpadních vod. Mezi ně patří adsorpce, fotooxidace, chemická oxidace, biodegradace, filtrace a srážení. Adsorpce je považována za globálně uznávanou metodu při zpracovávání znečištěné vody, kvůli své vysoké účinnosti a široké použitelnosti. ^[62]

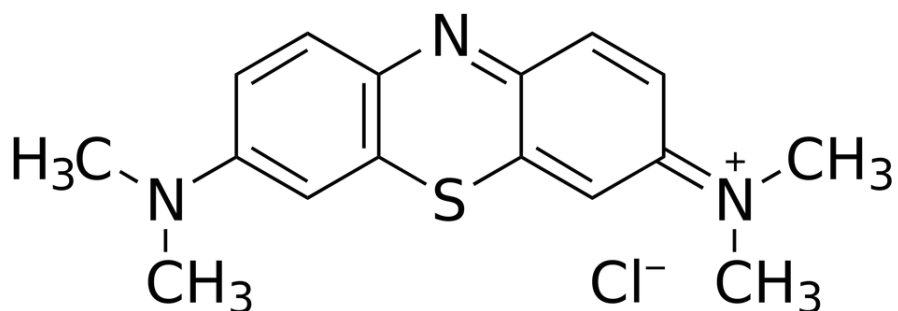
2.5.1 Struktura organických barviv

V molekulách organických barviv se vyskytují skupiny atomů, které se nazývají chromofory. Tyto chromofory jsou odpovědné za barvu molekuly. Je to skupina atomů, která způsobuje absorpci v oblasti UV-VIS. Nejvíce se vyskytují chromofory s násobnou vazbou jako je vazba uhlík-uhlík s dvojnou vazbou $-C=C-$, uhlík-dusík $-C=N-$, azo sloučeniny $-N=N-$ a nitro sloučeniny $-NO_2$. Skupina atomů připojená ke chromoforu se nazývá auxochromy. Ty zesilují absorpci v UV-VIS oblasti a tím zintenzivňují barvu. Auxochromy mají volný elektronový pár, např. $-OH$, $-SH$, $-NH_3$, $-COOH$, $-SO_3H$. ^[74]

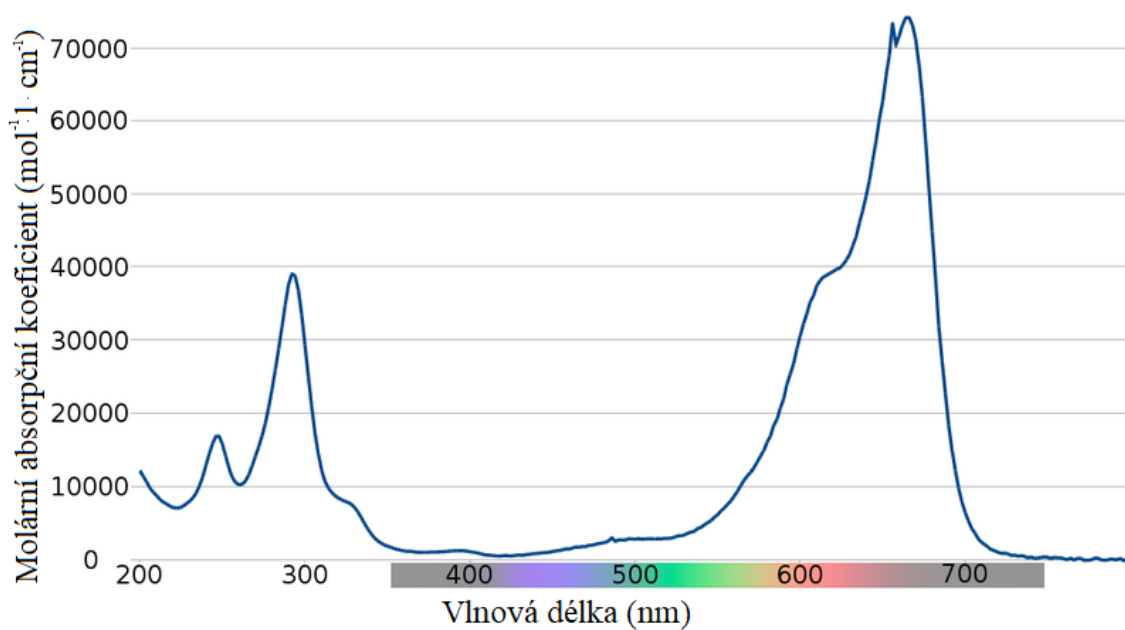
2.5.2 Reakce barviv s nanočásticemi železa

2.5.2.1 Methylenová modř

Methylenová modř je heterocyklická aromatická thiazo sloučenina, která má vzorec $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$.^[29]



Obrázek č. 3: Molekula methylenové modři

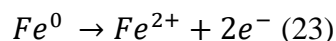


Obrázek č. 4: Absorpční spektrum methylenové modři^[79]

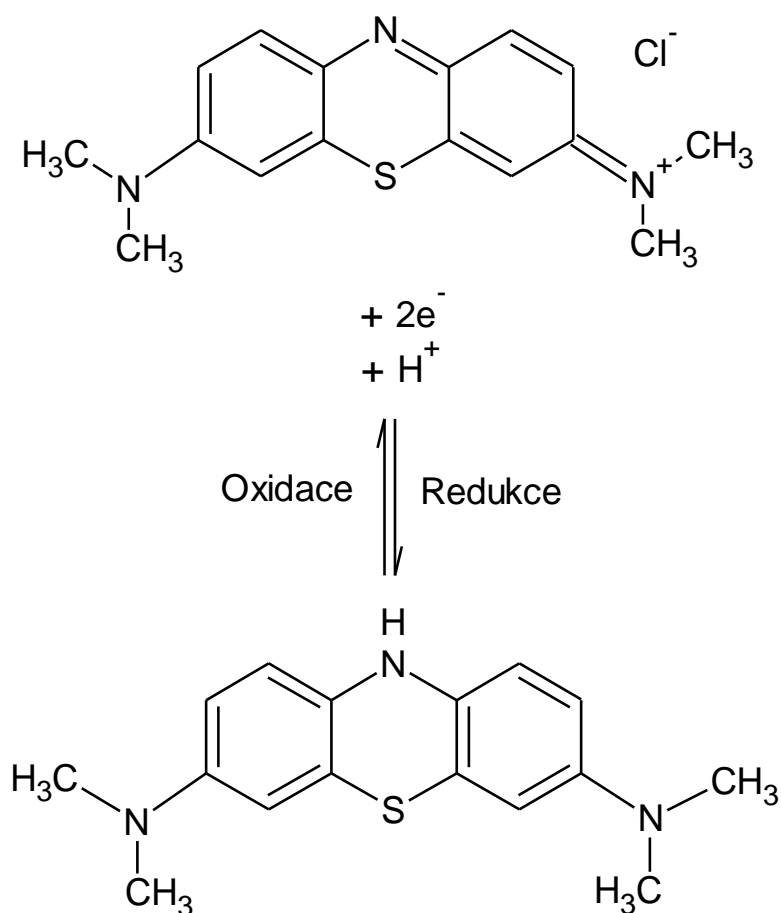
Organická barviva se chovají jako elektronový akceptor. Přijímají elektory od nanočástic nulamocného železa, které jsou dobrými elektronovými donory.

Reakce mezi Fe^0 a H_2O generuje atom H^+ . NZVI se oxiduje na Fe^{2+} a Fe^{3+} , vygenerované hydroxoniové ionty během procesu reagují s molekulou barviva a rozbijí chromoforovou vazbu a konjugovaný systém barviva. [75]

Odstranění polutantů začíná oxidací železa. Oxidací se generují dva elektrony (23):



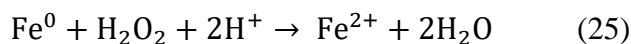
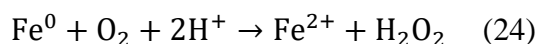
Vygenerované elektrony reagují s organickým barvivem a redukují jej. Metylenová modř (MB) se redukuje na Leuko-metylenovou modř (a zpětně se může oxidovat). [76]



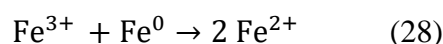
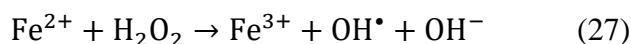
Obrázek č. 5: Bezbarvý produkt bude tedy především Leuko-Metylenová modř.

Degradace spočívá v navázání (adsorpce) barviva na povrch nanočástic. Dojde k redukci chromoforů, C_4H_5NS . To vede k odbarvení Metylenové modři. Tyto reakce se odehrávají na povrchu nZVI a dochází k přenosu elektronů ze svrchní oxidované vrstvy. [76]

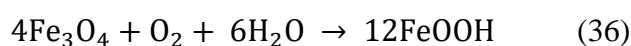
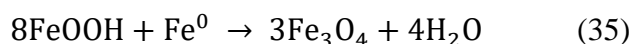
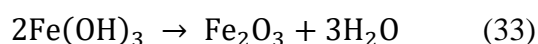
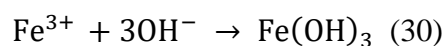
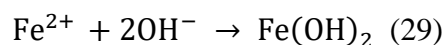
V přítomnosti rozpuštěného kyslíku probíhá reakce:



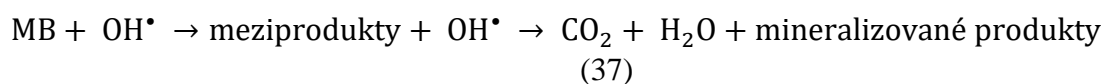
Reakce (24) poskytuje reaktanty pro Fentonovu reakci (27):



Reakce při tvorbě oxidované vrstvy:

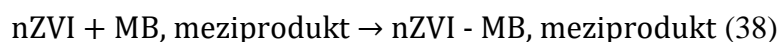


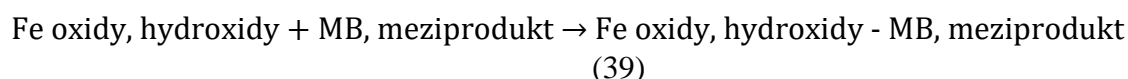
OH^\bullet radikály mají silnou oxidační schopnost vůči organickým sloučeninám. Útočí na chromofor a zanechávají hydroxylovaný bezbarvý produkt. Radikály produkované prostřednictvím nZVI oxidují dále degradační produkty a mineralizují je až na CO_2 a H_2O .
[77]



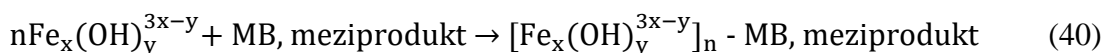
Adsorpce při odstraňování barviv

Účinnost adsorpce závisí na chemické struktuře adsorbentu a adsorbovaném materiálu, specifickém povrchu adsorbentu, přítomnosti iontů, pH, teplotě. Odstranění methylenové modře probíhá také díky adsorpci na povrch nZVI (38) a produktů oxidace nZVI. (39)^[75]



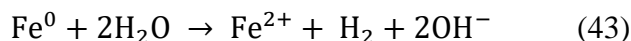
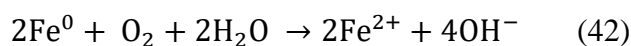


Při odstraňování se také odehrává koprecipitace a flokulace mezi hydroxidy železa a barvivem:



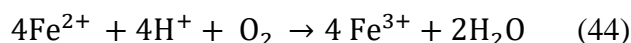
Pozitivně nabitý ion železa a záporně nabitá barviva formují komplex a tím dojde k odstranění barviva. ^[75]

Ve vodném prostředí se oxidací formuje na povrchu nZVI vrstva hydratovaných oxidů. Ta se chová se jako silný polovodič a umožňuje přesun elektronů. ^[76] Probíhá koroze:



Vrstva, která se vytvoří na povrchu zpomalí další oxidaci nZVI.

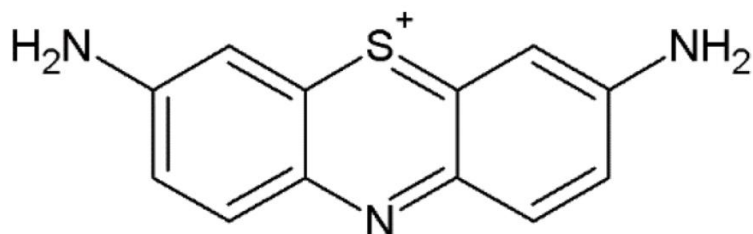
V přítomnosti kyslíku je železo dále oxidováno a přeměněno na oxidy a hydroxidy:



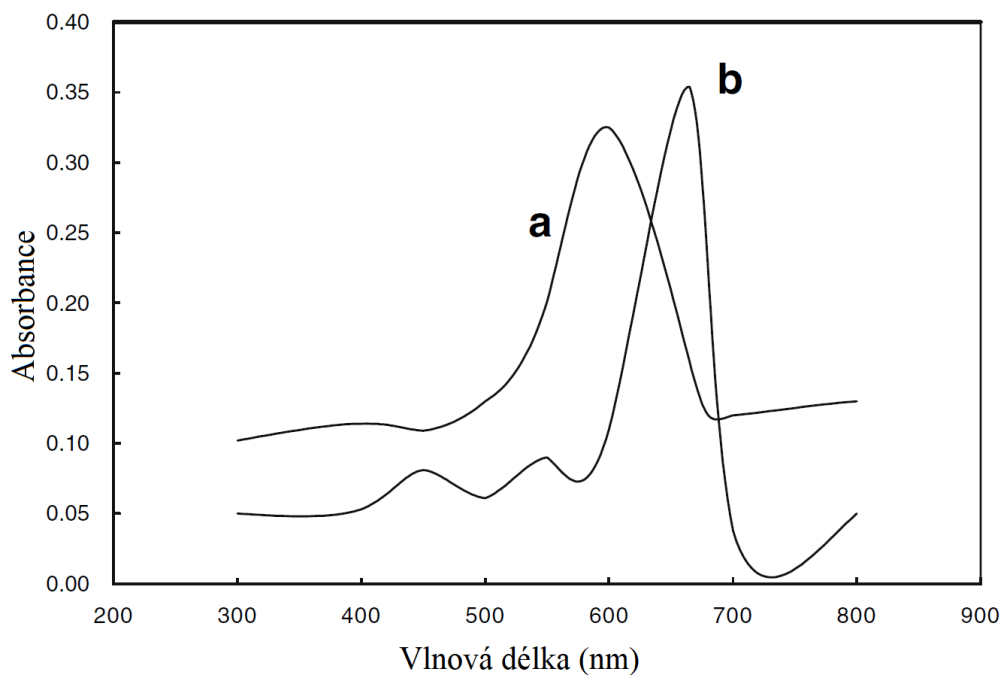
Vytvořené amorfny hydroxidy $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se chovají jako koagulanty, které odstraňují methylenovou modř prostřednictvím adsorpce. ^[75]

2.5.2.2 Thionin

Thionin je běžné barvivo používané při fotografických procesech i v biologických oblastech (chemoterapie). Má podobnou strukturu jako methylenová modř. Proces redukce thioninu probíhá obdobně jako u methylenové modři. [75,78]

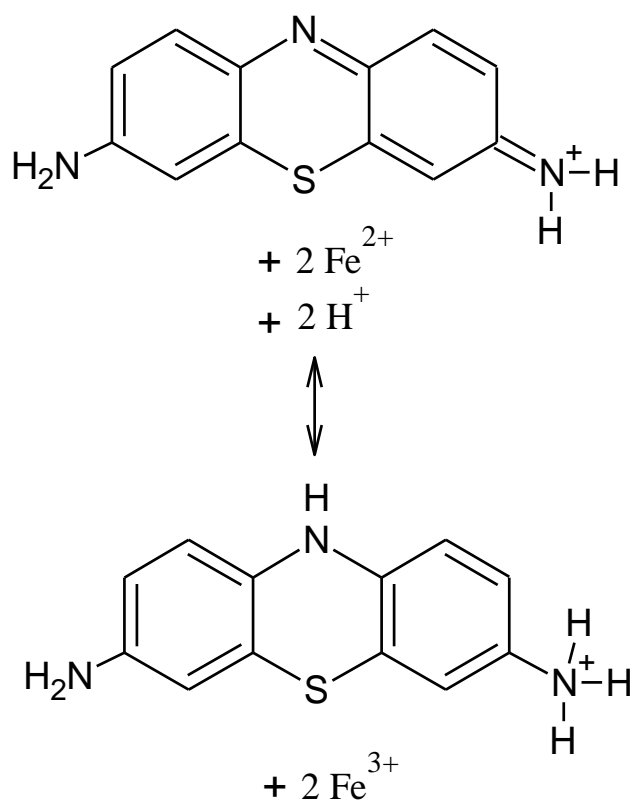


Obrázek č. 6: Molekula thioninu



Obrázek č. 7: Absorpční spektrum thioninu (a) a methylenové modře (b) [81]

Thionin je redukován na Leukothionin nanočásticemi železa podle reakce:



Obrázek č. 8: Redukce thioninu železem na leukothionin

Thionin tak lze snadno použít podobně jako methylenovou modř jako modelové barvivo (polutant) pro studium efektivity postupů odstraňování tohoto typu polutantů z životního prostředí.

3. Experimentální část

3.1 Materiály

3.1.1 Chemikálie

Pro experiment byly využity následující chemikálie:

- Nanočástice nulamocného železa (nZVI) (NANOIRON s.r.o.)
- Nanočástice nulamocného železa (nZVI) Nanofer STAR (stabilizované oxidickou vrstvou, NANOIRON s.r.o.)
- Methylenová modř (Sigma-Aldrich)
- Thionin (Sigma-Aldrich)
- Hydroxid sodný (mikroperly) p.a. (Lach-ner)
- Hydrogenmalonát sodný p.a. (Lach-ner)
- Chelaton 3 p.a. (Lach-ner)
- Kyselina jantarová, $C_4H_6O_4$ p.a. (Lach-ner)
- Kyselina chlorovodíková, 35% HCl p.a. (Lach-ner)
- Octan sodný, CH_3COONa p.a. (Lach-ner)
- Polyakrylová kyselina (PAA 8000) $M_w \sim 8\ 000$, 45 wt. % v H_2O (Aldrich)
- Polyakrylová kyselina (PAA 15000) $M_w \sim 15\ 000$, 35 wt. % v H_2O (Aldrich)
- Polyvinylpyrrolidon (PVP) $M_w \sim 10\ 000$ (Sigma-Aldrich)
- Methyl 2-hydroxyethyl celulóza (MC) (Aldrich)
- Polyethylenimin (PI25) $M_w \sim 25\ 000$ (Aldrich)
- Polyethylenimin (PI60) $M_w \sim 60\ 000$ 50 wt. % v H_2O (Aldrich)

3.1.2 Pomůcky a přístroje

Během experimentu bylo použito laboratorní sklo (kádinky, odměrný válec, pipety, lžičky, váženka, odměrné baňky). Míchání reakční směsi bylo provedeno za pomoci hřídelové míchačky. Vzorky určené k měření byly odebírány automatickými pipetami. pH bylo měřeno pH metrem firmy Eutech Instrument, typ pH 2700 s kombinovanou skleněnou elektrodou Polylite Lab. Kalibrace byla prováděna na pufrů Hamilton o pH 7 a 9 s přesností $\pm 0,05$ jednotky pH. Měření absorpčních UV-VIS spekter bylo prováděno na UV-VIS spektrometru Specord S600 od firmy Analytik Jena.

3.2 Experiment

3.2.1 Roztoky

K měření byl použit zásobní roztok methylenové modři o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Ten byl pro reakci naředěn do kádinky, kde se prováděl experiment na koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Ze zásobního roztoku bylo odebráno 5 ml a v odměrné baňce doplněno na 50 ml puftrem.

Pro zabránění hydrolyzy trojmocného železa byly odebírané vzorky reakční směsi přidávány do roztoku chelatačního činidla. To bylo připraveno ze zásobního roztoku $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku chelatonu 3. Pro přípravu zásobního roztoku NaOH bylo naváženo 1,6 g mikroperel pevného NaOH, které byly rozpuštěny ve 200 ml vody. Pro přípravu zásobního roztoku Chelatonu 3 bylo rozpuštěno 11,8 g pevného Chelatonu 3 v 500 ml vody.

Pro udržování konstantní hodnoty pH během měření byl připraven jantaranový pufr o pH 4 smícháním $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny jantarové (23,6 g/1000 ml) a 20 ml $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$. Zásobní roztok octanového pufru o pH 3 byl vytvořen smíšením 19,4 ml $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ a 20 ml $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa}$ a následně doplněn vodou na 100 ml.

Na kalibrační řadu, pro ověření platnosti Lambert-Beerova zákona pro roztok methylenové modři byl využit zásobní roztok methylenové modři o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Ten byl naředěn na koncentrace $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Získaná kalibrační přímka je zobrazena na Obrázku č.9.

Kalibrační řada pro thionin byla vytvořena ze zásobního roztoku o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Ten byl postupně naředěn na koncentrace $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Získaná kalibrační přímka je zobrazena na Obrázku č.14. Z kalibrační přímky byla určena hodnota molárního absorpčního koeficientu $16\,884 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.2.2 nZVI

Experiment byl prováděn s nanočásticemi se šesti různými modifikacemi. Modifikace byla provedena Mgr. Ivo Medříkem v laboratořích RCPTM v inertní atmosféře. Nanočástice čistého nZVI byly modifikovány 2% roztoky polymerů v methanolu tak, aby

koncentrace železa byla 75 % w/w (stejný obsah jako u nZVI Nanofer Star) – výsledkem byly modifikované disperze nZVI pastovité konzistence. Jako stabilizátory byly použity následující polymery: polyakrylová kyselina ($M_w \sim 8\,000$), polyakrylová kyselina ($M_w \sim 15\,000$), polyvinylpyrrolidon ($M_w \sim 10\,000$), methyl 2-hydroxyethyl celuloza, polyethylenimin ($M_w \sim 25\,000$), polyethylenimin ($M_w \sim 60\,000$). Nanočástice nZVI Nanofer Star byly použity bez další úpravy.

3.2.3 Provedení experimentu

3.2.3.1 Redukce Methylenové modři

Experiment byl prováděn ve 150 ml kádince, v níž byl roztok methylenové modři (5 ml zásobního roztoku se 45 ml pufru) o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Do ní bylo naváženo 0,2 g nanočástic modifikovaného nZVI nebo nZVI Nanofer Star. Pufr byl použit jantaranový o pH 4 a poté octanový o pH 3. Kádinka s reakční směsí byla po dobu experimentu míchána hřidelovou míchačkou při laboratorní teplotě. Po předem určených časových intervalech bylo odpipetováno 0,3 ml do kádinky s roztokem 4,7 ml $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Chelatonu 3. Poté byl z kádinky odebrán vzorek do kyvety a ten změřen UV-VIS spektrofotometrem.

3.2.3.2 Redukce Thioninu

Experiment byl prováděn taktéž ve 150 ml kádince, v níž byl roztok thioninu (5 ml zásobního roztoku se 45 ml pufru) o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Do kádinky bylo naváženo 0,2 g nanočástic modifikovaného nZVI nebo nZVI Nanofer Star. Kádinka s reakční směsí byla po dobu experimentu míchána hřidelovou míchačkou při laboratorní teplotě. Po předem určených časových intervalech bylo odpipetováno 0,3 ml do kádinky s roztokem 4,7 ml $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Chelatonu 3. Poté byl z kádinky odebrán vzorek do kyvety a ten změřen UV-VIS spektrofotometrem.

3.2.4 Výpočty

Pro zhodnocení výsledků bylo nutné porovnat rychlost průběhu reakcí. Kinetické křivky získané z experimentů byly vyhodnocovány modelem kinetiky prvního řádu, v níž je vynášen logaritmus koncentrace proti času – v případě, že se daná reakce touto kinetikou řídí, získaná experimentální závislost má lineární průběh. Mimo rychlostní konstanty, stanovované jako záporná hodnota směrnice extrapolující přímky, byl získán jako další kinetický parametr poločas reakce, který názorněji než rychlostní konstanta vyjadřuje

časový průběh reakce. Poločas reakce vyjadřuje dobu, za kterou se sníží počáteční koncentrace na polovinu. Pro reakci prvního řádu se vypočítá podle rovnice:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Absorpční spektra molekul jsou složena z absorpčních pásů. Absorbance se určuje z Lambert-Beerova zákona:

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$$

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi}$$

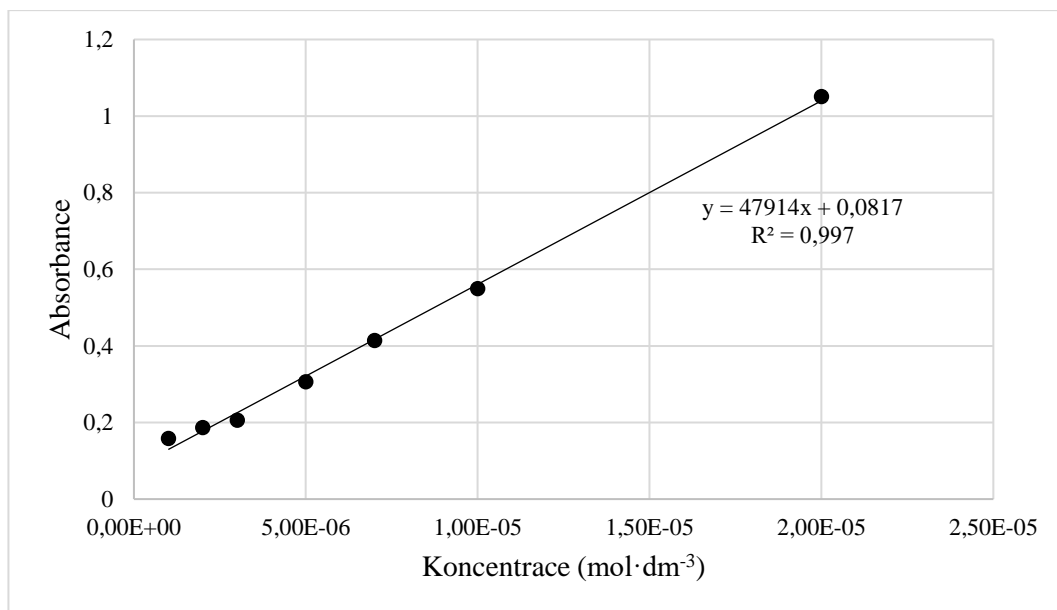
Kde Φ_0 je vstupující záření a Φ vystupující záření, ε_{λ} je molární absorpční koeficient závisející na vlnové délce, c je koncentrace látky a l je tloušťka vrstvy absorbujícího záření. Absorbance je přímo úměrná koncentraci látky a tloušťce kvety. Absorbance je aditivní veličina. Pokud absorbuje záření více složek, celková absorbance je součtem absorbancí jednotlivých složek. Lambert-Beerův zákon je splněn pouze pro zředěné roztoky do koncentrace $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. [80]

4. Výsledky a diskuze

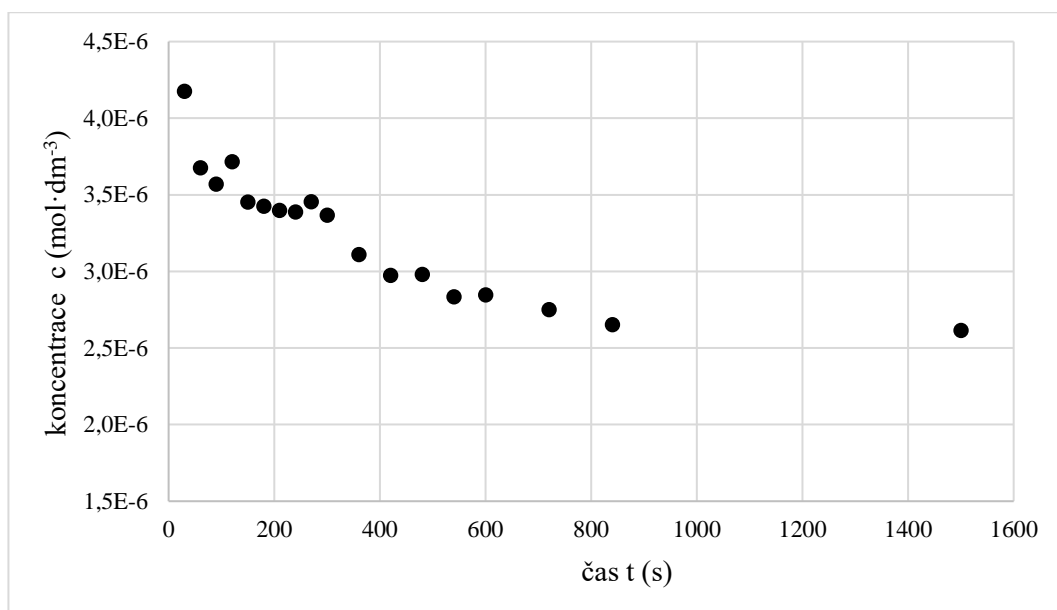
Experimentální část této práce je zaměřena na studium reaktivity polymery modifikovaných nanočástic nulamocného železa ve srovnání s oxidickou slupkou stabilizovaným nZVI Nanofer Star. Reaktivita byla sledována na základě rychlosti degradace dvou modelových barviv – methylenové modři a thioninu. Při prvních pokusech byla zjišťována hodnota pH pro vhodnou rychlost reakce – v kyseljším prostředí běží reakce rychleji. Bylo odzkoušeno několik pufrů (hydrogenmalonátový, jantaranový a octanový pufr) s různými hodnotami pH (6; 6,8; 5,2; 5; 4; 3) a z nich pak byly vybrány takové, které umožnily studium kinetiky s poločasem v řádu desítek minut.

4.1 Redukce methylenové modři

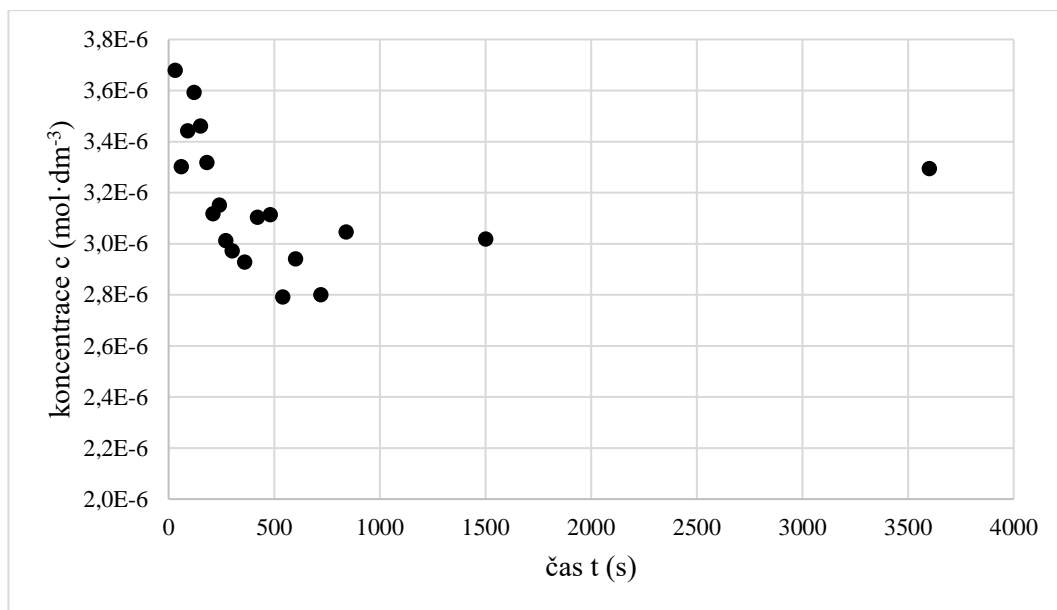
Při experimentech s methylenovou modří byla zjišťována rychlost degradace barviva za využití spektroskopických měření – redukováná forma barviva je bezbarvá na rozdíl od intenzivně modrého zabarvení oxidované formy. Testovány byly jak nanočástice stabilizované oxidickou slupkou nZVI Nanofer STAR, tak i nanočástice čistého nZVI modifikovaného polymery. V obou případech bylo použité množství do reakční směsi 0,2 g. Pro kontrolu vlivu přítomnosti polymerů na průběh redukční reakce byl proveden experiment s nZVI Nanofer STAR s přidáním 0,5 ml 35% roztoku polyakrylové kyseliny ($M_w \sim 8000$). Rychlost průběhu reakce byla vyhodnocována na základě poklesu absorbance v maximu, který má pro methylenovou modř polohu 665 nm. Změřené hodnoty absorbance v čase byly přepočteny na koncentraci podle Lambert-Beerova zákona a byl zkonstruován graf pro kinetiku redukce methylenové modři nZVI (závislost koncentrace methylenové modři na čase). Obrázky 10-13 obsahují kinetické křivky pro danou reakci. Tato část práce byla provedena s cílem výběru vhodného reakčního systému, proto byly provedeny experimenty pouze s nZVI Nanofer STAR.



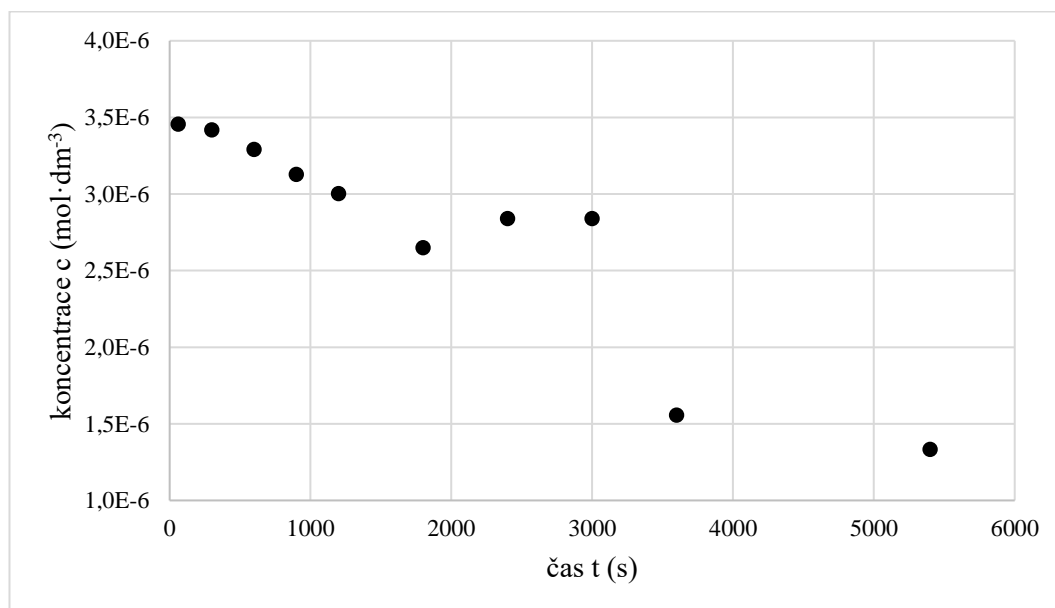
Obrázek č. 9: *Ověření platnosti Lambert-Beerova zákona pro methylenovou modř*



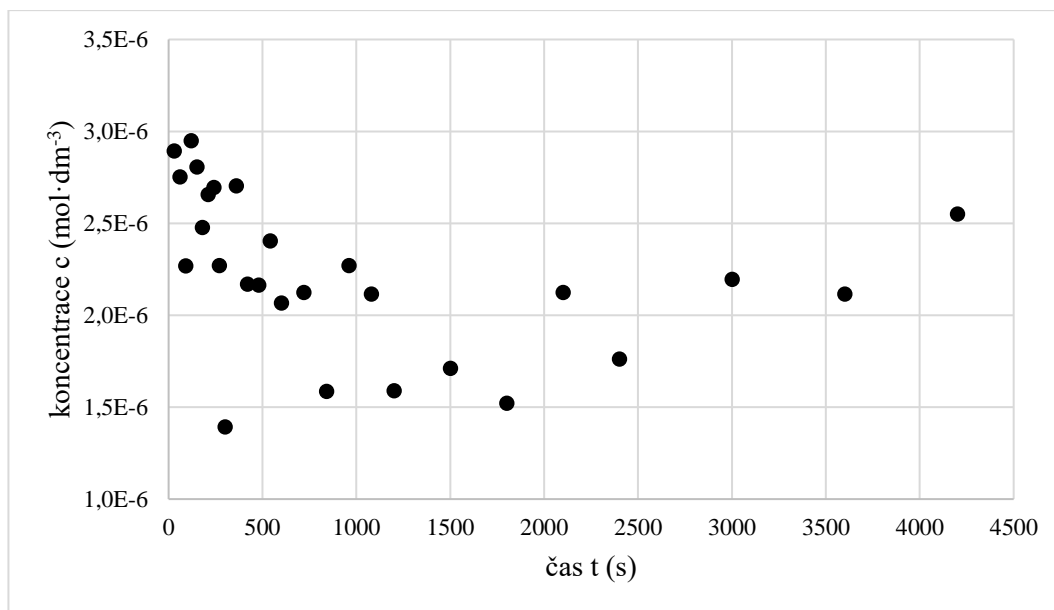
Obrázek č. 10: *Kinetická křivka pro redukci methylenové modři pomocí nZVI Nanofers STAR (s jantaranovým pufrem pH 4)*



Obrázek č. 11: Kinetická křivka pro redukci methylenové modři pomocí nZVI Nanofer STAR (s 0,5 ml PAA 8000 a jantaranovým pufrem pH 4)



Obrázek č. 12: Kinetická křivka pro redukci methylenové modři pomocí nZVI Nanofer STAR (s 0,5 ml PAA 8000 a octanovým pufrem pH 3)



Obrázek č. 13: Kinetická křivka pro redukci methylenové modři pomocí nZVI Nanofer STAR (s hydrogenmalonátovým pufrům pH 6,8)

U každého z měření byly vyhodnoceny rychlostní konstanty a zprůměrovány do tabulky uvedené níže:

Tabulka č. 1: Zprůměrované rychlostní konstanty pro redukci methylenové modře pomocí nZVI Nanofer STAR.

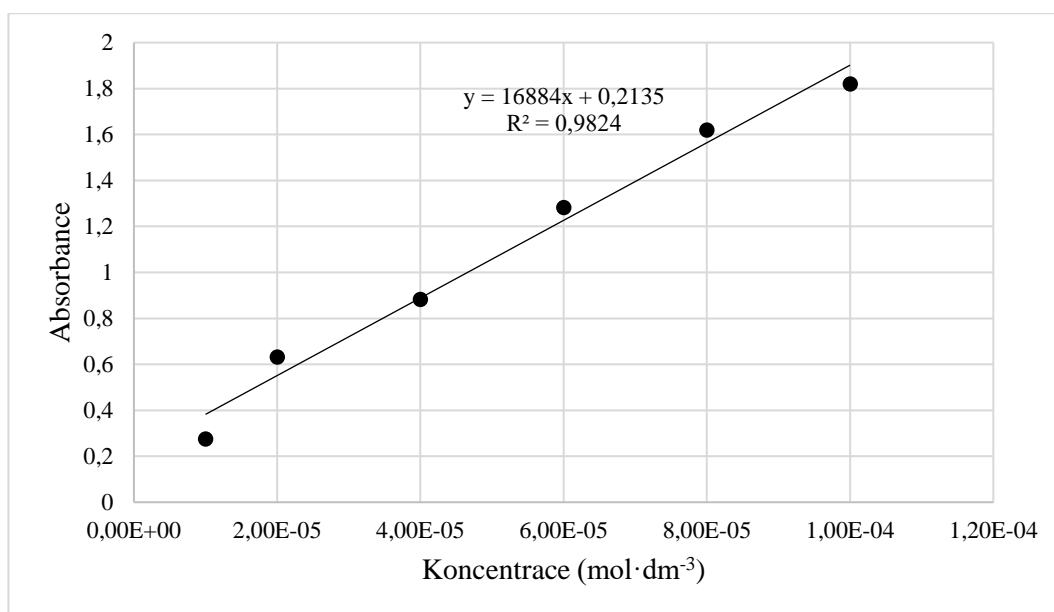
nZVI	pH	rychlostní konstanta (s ⁻¹)	poločás reakce (hod)
STAR s 0,5ml 35% PAA	3	0,0000003	641,8
STAR	4	0,0000004	481,4
STAR s 0,5ml 35% PAA	4	0,0000001	1925,4
STAR	6,8	0,0000002	962,7

V tabulce č. 1 jsou porovnány rychlostní konstanty získané z jednotlivých měření. Hodnoty rychlostních konstant jsou si velmi blízké a velmi nízké. Reprodukovatelnost není vysoká, což je zřejmé i z toho, že nebyla pozorována jednoznačná závislost rychlosti reakce na pH. To je způsobeno jednak problematickým vzorkováním složení reakčního systému v čase díky přítomnosti tuhé fáze, ale rovněž i problémem s reaktivitou methylenové modře, která se na vzduchu reoxiduje zpět, což se na kinetických křivkách projevuje vzestupem hodnot koncentrace methylenové modři s časem v pozdějších

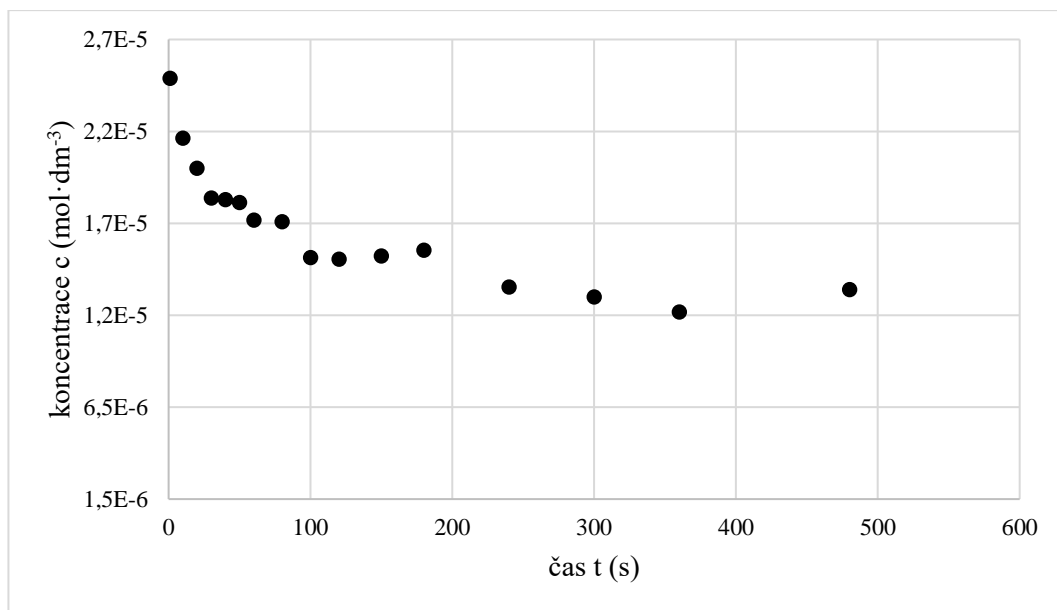
stadiích reakce (viz např. Obr. 13). S nízkou rychlostí reakce souvisí i malé změny koncentrace methylenové modři v čase – maximálně cca o 60%. Z tohoto důvodu byl hledán vhodnější reakční systém, umožňující rovněž spektroskopické sledování průběhu reakce ale bez problematických vedlejších reakcí. Jako vhodný pufr pro další experimenty byl vybrán octanový pufr, protože díky pozorované nízké reaktivitě nZVI je vhodnější provádět experimenty v kyslejší oblasti pH.

4.2 Redukce thioninu

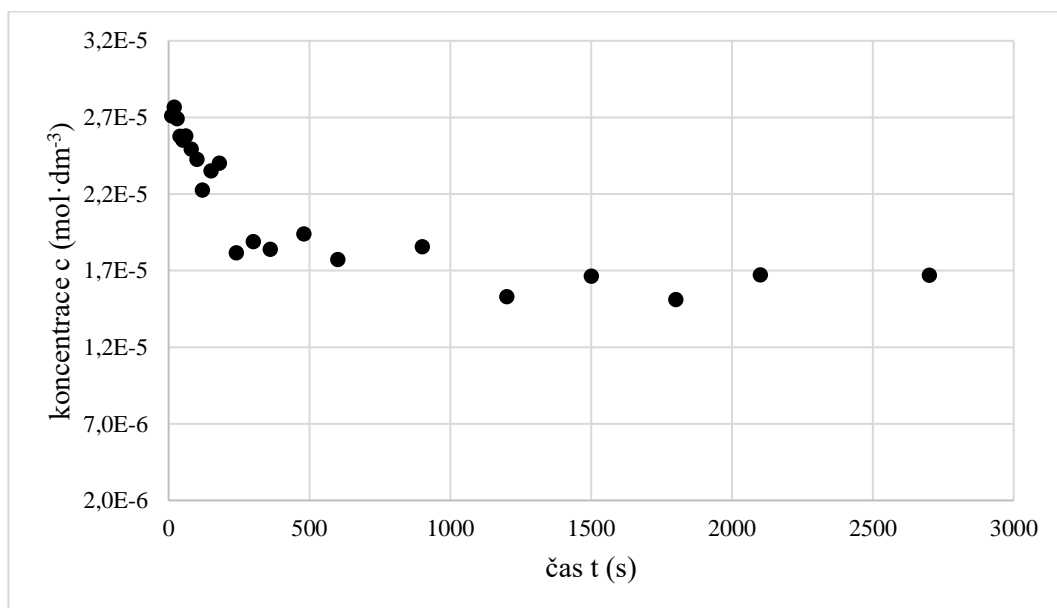
Jako další barvivo byl po methylenové modři testován thionin. Ten se po úvodních experimentech ukázal jako podstatně vhodnější pro tento typ reakce než methylenová modř, a proto s ním bylo provedeno celé studium reaktivity modifikovaných nanočástic železa. Použity byly tedy nZVI Nanofer STAR a nZVI modifikované polymery - PI, MC, PAA a PVP. Do reakce bylo použito stejné množství nZVI jako v předchozím případě - 0,2 g. Byly provedeny experimenty s různými pH v rozsahu 3-5, nastavených octanovým pufrům. Rychlost průběhu reakce byla vyhodnocována na základě poklesu absorbance v maximu, který má pro thionin polohu 600 nm. Změřené hodnoty absorbance v čase byly přepočteny na koncentraci podle Lambert-Beerova zákona a byla zkonstruována křivka redukce thioninu (závislost koncentrace thioninu na čase) pomocí nZVI. Na Obrázcích 15-24 jsou zobrazeny typické kinetické křivky pro jednotlivé typy nZVI a měřené hodnoty pH.



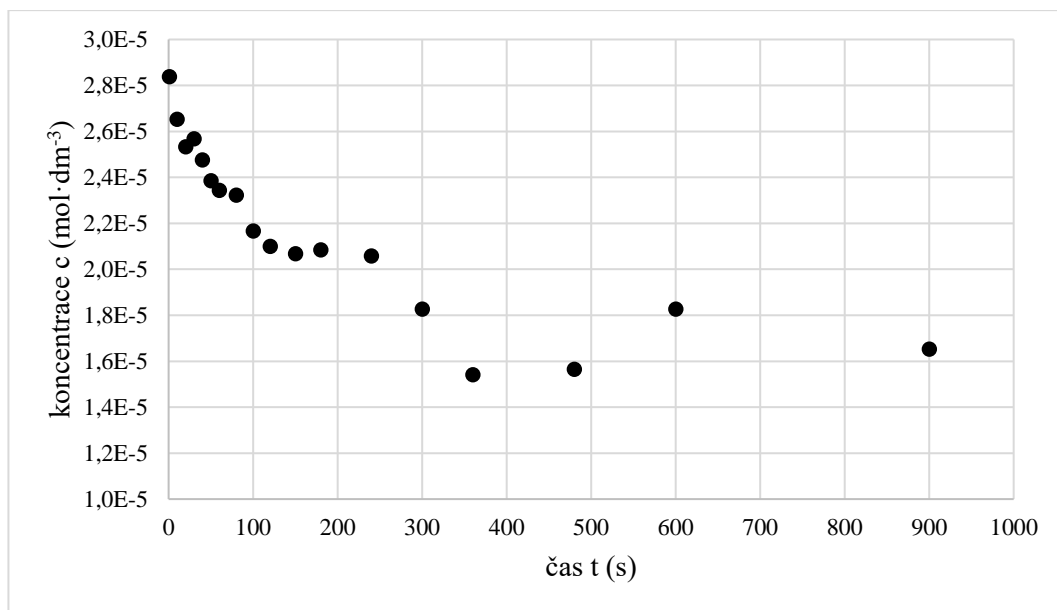
Obrázek č. 14: *Ověření platnosti Lambert-Beerova zákona pro thionin*



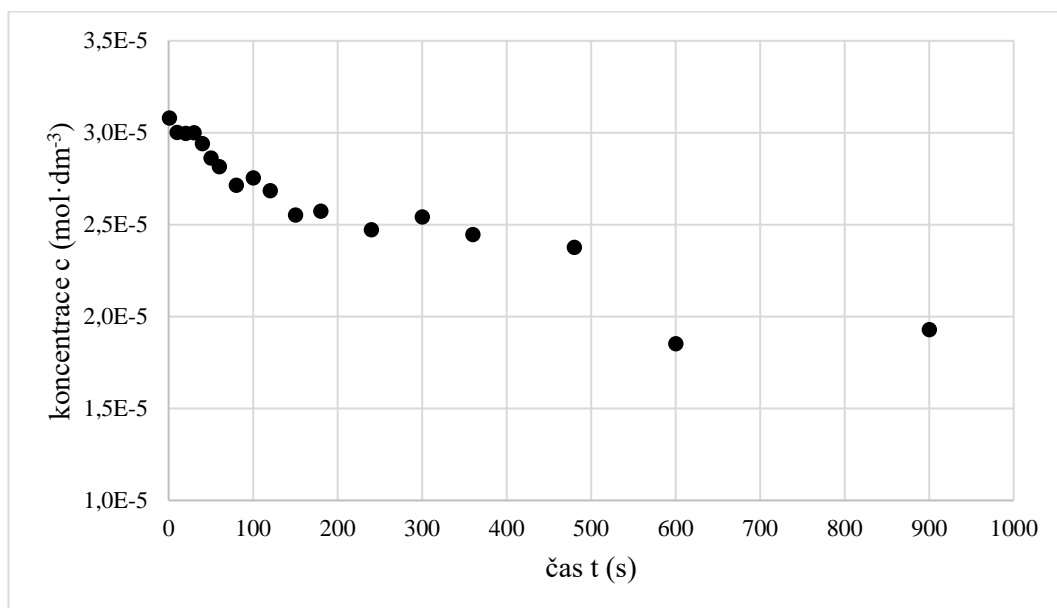
Obrázek č. 15: Kinetická křivka pro redukci thioninu pomocí nZVI Nanofer STAR (s octanovým pufrům pH 3)



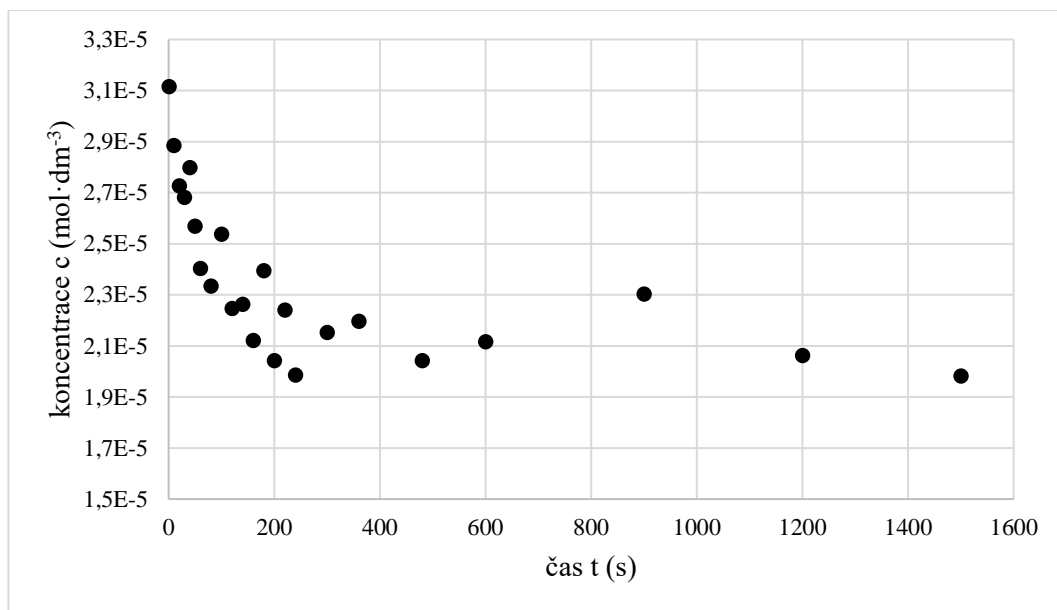
Obrázek č. 16: Kinetická křivka pro redukci thioninu pomocí nZVI Nanofer STAR (s octanovým pufrům pH 5)



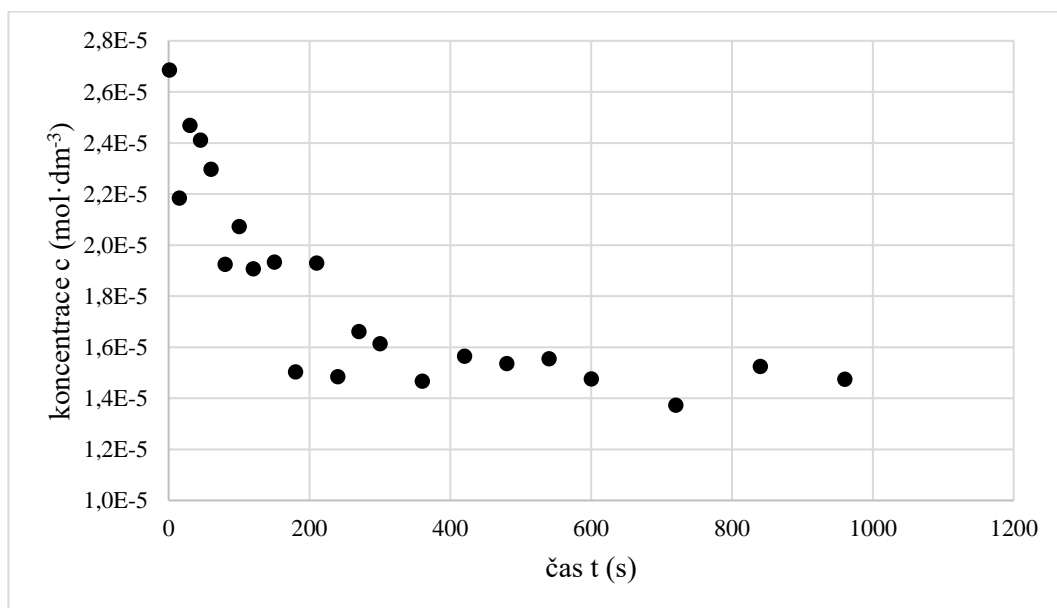
Obrázek č. 17: Kinetická křivka pro redukci thioninu pomocí nZVI s modifikací PI 25 (s octanovým pufrům pH 5)



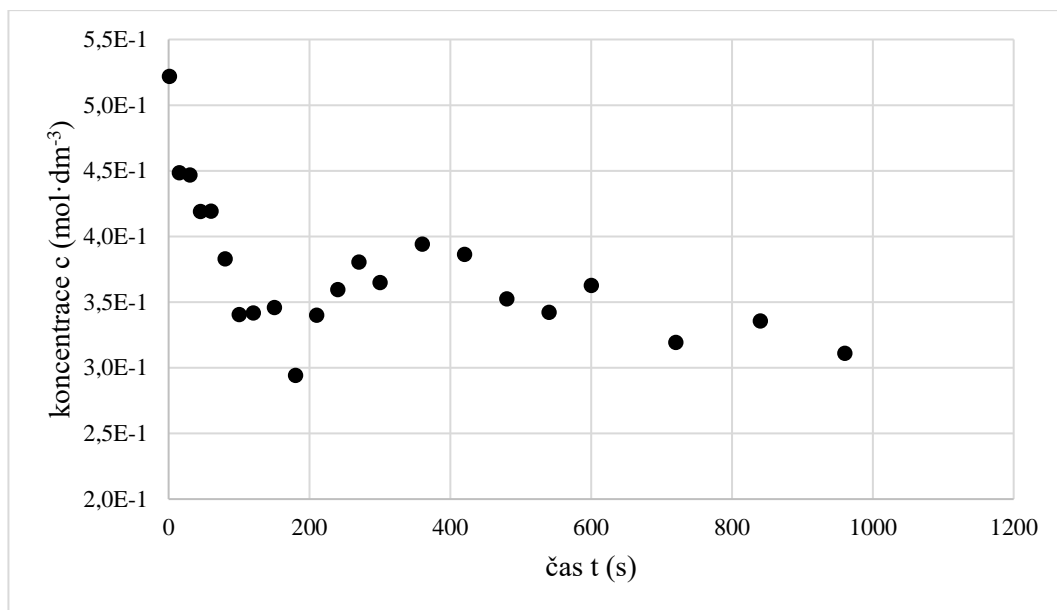
Obrázek č. 18: Kinetická křivka pro redukci thioninu pomocí nZVI s modifikací PAA 15 000 (s octanovým pufrům pH 5)



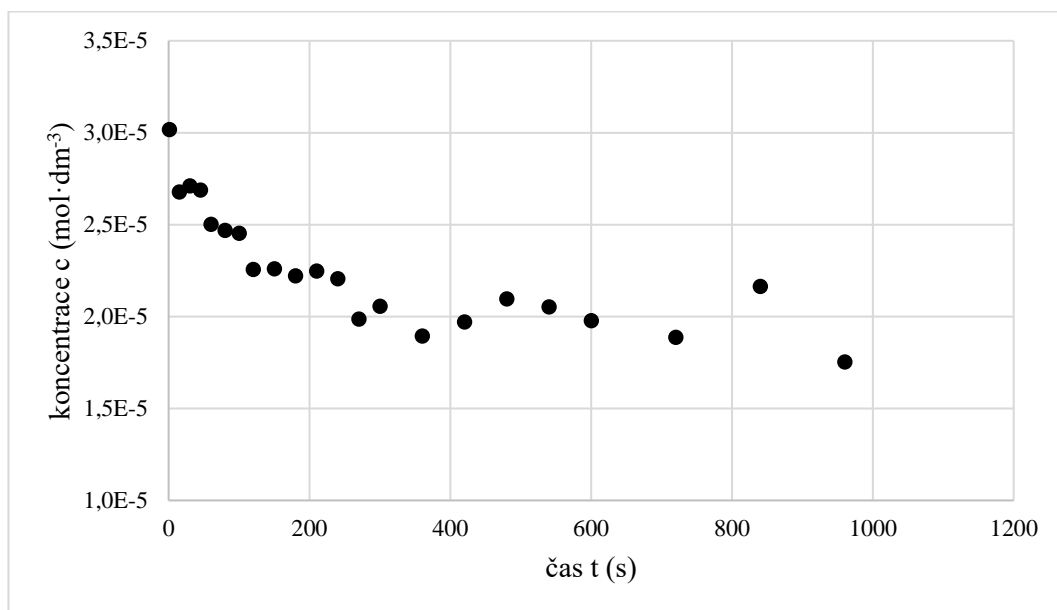
Obrázek č. 19: Kinetická křivka pro redukci thioninu pomocí nZVI Nanofer STAR (s octanovým pufrům pH 5 a přidavkem 0,5 ml polyakrylové kyseliny ($M \sim 8000$))



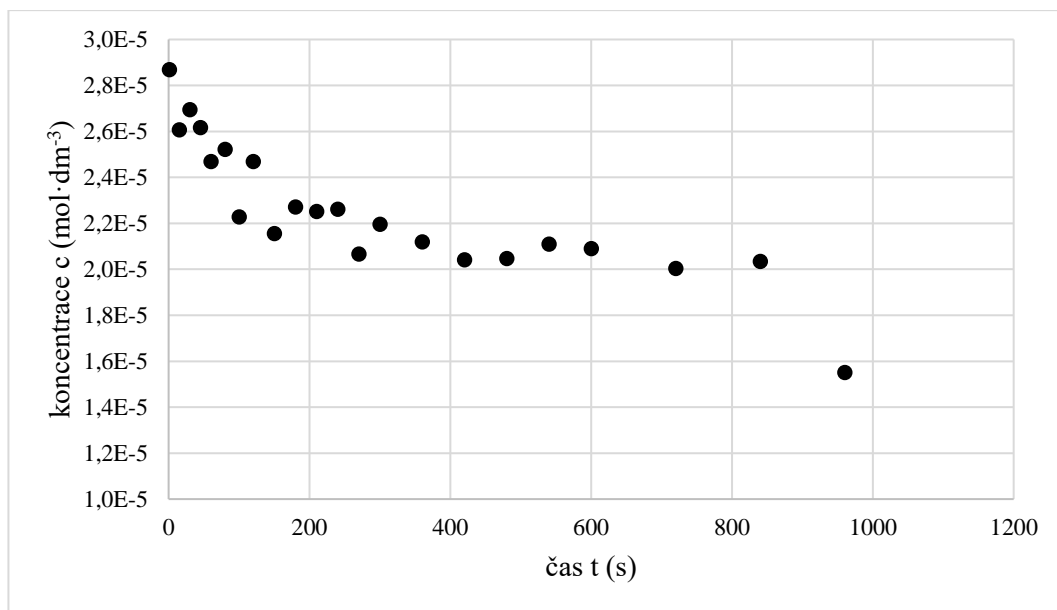
Obrázek č. 20: Kinetická křivka pro redukci thioninu pomocí nZVI s modifikací PVP (s octanovým pufrům pH 5)



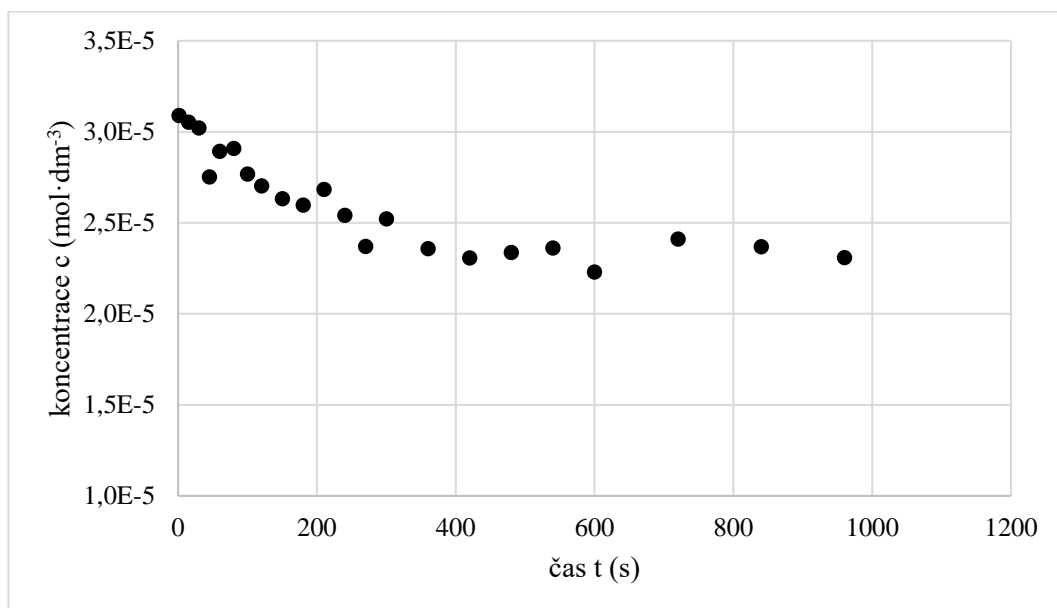
Obrázek č. 21: Kinetická křivka pro redukci thioninu pomocí nZVI s modifikací PAA 15000 (s octanovým pufrům pH 5)



Obrázek č. 22: Kinetická křivka pro redukci thioninu pomocí nZVI s modifikací PAA 8000 (s octanovým pufrům pH 5)



Obrázek č. 23: Kinetická křivka pro redukci thioninu pomocí nZVI s modifikací PI 60 (s octanovým pufrům pH 5)



Obrázek č. 24: Kinetická křivka pro redukci thioninu pomocí nZVI s modifikací MC (s octanovým pufrům pH 5)

U každého z měření (3 opakování) byly vyhodnoceny rychlostní konstanty a zprůměrovány do tabulky č.2:

Tabulka č. 2: Zprůměrované rychlostní konstanty pro redukci thioninu různě modifikovanými nZVI při pH 5

modifikace nZVI	rychlostní konstanta (s ⁻¹)	chyba stanovení
PAA 8000	0,00000127	0,00000052
PAA 15000	0,00000133	0,00000047
PVP	0,00000133	0,00000047
MCD	0,00000167	0,00000047
STAR	0,000002	0,0000007
PI 60	0,0000023	0,0000012
PI 25	0,000003	0,000001

V tabulce vidíme porovnání rychlostních konstant stanovených pro redukci thioninu různě modifikovanými nZVI. Oproti reakci s methylenovou modří jsou tyto rychlostní konstanty o řád vyšší, což odpovídá vyšší koncentraci thioninu v reakční směsi. Poměr mezi nejrychlejší a nejpomalejší reakcí je přibližně 2:1. Nanofer STAR stabilizovaný oxidickou slupkou v reaktivitě překonává pouze nZVI modifikované polyethyleniminem. Zajímavé je, že reaktivita nZVI prakticky nezávisí na molekulové hmotnosti polymeru použitého pro stabilizaci a je závislá pouze na jeho chemickém složení. Polymery, obsahující ve své molekule jako heteroatom kyslík jsou schopny stabilizovat nZVI výrazněji než polymer s dusíkovým heteroatomem. To velmi pravděpodobně souvisí s velkou afinitou elementárního železa ke kyslíku. To je zajímavý výsledek pro budoucí aplikace nZVI, neboť výběrem typu polymeru by bylo možné řídit reaktivitu nZVI podle konkrétních požadavků jejich aplikace.

5. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo porovnat účinnost různých modifikátorů nanočástic nulamocného železa. Při experimentu byly testovány nZVI s oxidickou slupkou, dále nZVI modifikované polyakrylovou kyselinou, methylcelulosou, polyvinylpyrrolidonem a polyethyleniminem. Byla testována rychlost degradace dvou modelových barviv – methylenové modři a thioninu. Methylenová modř byla vybrána jako modelové barvivo, jelikož je jedna z nejběžněji používaných barviv při barvení bavlny, vlny a hedvábí. Thionin je běžně používané barvivo, využívané i v biologických aplikacích.

Účinnost byla hodnocena z hlediska rychlosti degradace. Ta byla popsána rychlostní konstantou. Jeden experiment trval přibližně 20 minut. Maximální účinnost degradace barviva byla nalezena u nanočástic, které byly modifikované polyethyleniminem. Pomaleji probíhala reakce u nanočástic, které byly modifikované polyvinyl pyrrolidonem, methyl celulosou a oxidickou slupkou. Naopak nejpomaleji probíhala reakce u nanočástic modifikovaných kyselinou polyakrylovou, rychlostní konstanta byla méně než poloviční oproti nejrychlejší reakci.

6. Summary

The aim of this bachelor thesis was to compare the efficiency of modified zerovalent iron nanoparticles (nZVI). In the experiment there were tested nZVI with oxidic layer, nZVI modified by polyacrylic acid, methylcellulose, polyethylenimine and polyvinylpyrrolidone. The rate of degradation of two model dyes was tested – methylene blue and thionine. Methylene blue has been chosen as a model dye because it is one of the most commonly used dyes for cotton, wool and silk. Thionine is a commonly used dye used in biological applications.

Efficiency has been assessed in terms of the rate of degradation, which has been described by reaction rate constant. One experiment lasted approximately 20 minutes. The maximum rate of degradation of dye has been found with nanoparticles, which were modified by polyethylenimine. Slower reactions occurred with nanoparticles modified by polyvinyl pyrrolidone, methylcellulose and by the oxidic layer. On the contrary the reactions of nanoparticles modified by polyacrylic acid were the slowest. The reaction rate constant was less than half compared to the fastest reaction.

7. Literatura

- [1] Hahwan, T., S. Abu Sirriah, M. Nairat: Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 172(1), 258-266
- [2] Dong, Huicong, B. Wen a R. Melnik: Relative importance of grain boundaries and size effects in thermal conductivity of nanocrystalline materials. *Scientific Reports*. 2015, 4, 7037
- [3] D. G. Rickerby and M. Morrison: *Nanotechnology and the environment: a European perspective*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007 vol. 8, 19–24
- [4] Edwards, Steven A.: *The Nanotech Pioneers*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006
- [5] Savage, Nora & Diallo, Mamadou: *Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2005 vol 7. 331-342
- [6] X.Qu, P. J. J.Alvarez, and Q.Li: Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 2013, vol. 47, 3931–3946
- [7] P.Gautam, D. Madathil, and A. N. Brijesh Nair: Nanotechnology in waste water treatment: a review. *International Journal of ChemTech Research*, 2013, vol.5, 2303–2308
- [8] J. Theron, J. A. Walker, and T. E. Cloete: Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities. *Critical Reviews in Microbiology*, 2008 vol. 34, no. 1, pp. 43–69
- [9] Invernizzi N.: Nanotechnology between the lab and the shop floor: what are the effects on labor? *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 2249–2268.
- [10] Clift M. J. D., Dobson K., Hunt G., Gehr P., Rothen-Rutishauser B.: *NanoImpactNet Nomenclature*, 2010
- [11] J. Xu, A. Dozier, and D. Bhattacharyya: Synthesis of nanoscale bimetallic particles in polyelectrolyte membrane matrix for reductive transformation of halogenated organic compounds. *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, vol. 7, 449–467

- [12] Alexis, F., Pridgen, E., Molnar, L.K., Farokhzad, O.C.: Factors affecting the clearance and biodistribution of polymeric nanoparticles. *Molecular Pharmacy*, 2008, 505–515
- [13] A. P. Alivisatos: Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, 13226–13239
- [14] Hee Joo, Sung & Feitz, Andrew & L Sedlak, David & Waite, T.: Quantification of the Oxidizing Capacity of Nanoparticulate Zero-Valent Iron. *Environmental science & technology*, 2005, 1263-1268
- [15] Stefaniuk, Magdalena & Oleszczuk, Patryk & Ok, Yong Sik. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 2015
- [16] Ahmed, S., Annu, S., Yudha, S.S.: Biosynthesis of gold nanoparticles: a green approach. *The Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016, 141–153
- [17] Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., Muller, R.N.: Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 2010, 2574–2574
- [18] Khlebtsov, N., Dykman, L.: Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of in vitro and in vivo studies. *Chemical Society Review*, 2011, 1647–1671
- [19] Swadeshmukul, S., Peng, Z., Kemin, W., Rovelyn, T., Weihong, T.: Conjugation of Biomolecules with Luminophore-Doped Silica Nanoparticles for Photostable Biomarkers. *Analytical Chemistry* 73, 2001, 4988–4993
- [20] Kvítek, L., Panáček, A.: *Základy koloidní chemie*. Olomouc: UPOL, 2007
- [21] Šimek, L., Hrnčířík, J.: *Fyzikální chemie II*, Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005
- [22] Pouchlý J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1998
- [23] Komers K. *Základy koloidní chemie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1996
- [24] Ščukin, E. D., Percov, A. V., Amelinová, E. A.: *Koloidní chemie*. Praha: Academia Praha. 1990
- [25] Bartovská Lidmila: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005

- [26] Teja, Aryn & Koh, Pei Yoong: Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55, 2009, 22-45
- [27] Raman, Chandra & Kanmani, S.: Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. *Journal of environmental management*, 177, 2016, 341-355
- [28] Bang, S.; Korfiatis, G.P.; Meng, X: Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 121, 2005, 61–67.
- [29] Fu, Fenglian & Dionysiou, Dionysios & Liu, Hong: The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 267C, 2014, 194-205
- [30] Nairat, Muath & Shahwan, Talal & Eroğlu, A.E. & Fuchs, Harald: Incorporation of iron nanoparticles into clinoptilolite and its application for the removal of cationic and anionic dyes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 2014
- [31] Pico, Yolanda & Andreu, Vicente: Nanosensors and other techniques for detecting nanoparticles in the environment. *Nanosensors for Chemical and Biological Applications: Sensing with Nanotubes, Nanowires and Nanoparticles*. 2014, 295-338
- [32] Li, Zhiqiang, Karl Greden, Pedro J. J. Alvarez, Kelvin B. Gregory a Gregory V. Lowry: Adsorbed Polymer and NOM Limits Adhesion and Toxicity of Nano Scale Zerovalent Iron to E. coli. *Environmental Science & Technology*, 44(9), 2010, 3462-3467
- [33] Valko M., Morris H., Cronin: Metals, toxicity, and oxidative stress. *Current Medicinal Chemistry* 12, 2005, 1161–1208.
- [34] Keane E.: Fate, Transport, and Toxicity of Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) Used During Superfund Remediation. United States Environmental Protection Agency Report, 2009.
- [35] V. Amendola, M. Meneghetti, G. Granozzi, S. Agnoli, S. Polizzi, P. Riello, A. Boscaini, C. Anselmi, G. Fracasso, M. Colombatti, et al., *J. Mater. Chem*, 21, 2011, 3803–3813
- [36] R. Hong, T. Pan, J. Qian, H. Li: Synthesis and Surface Modification of ZnO Nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 119, 71–81

- [37] M. Bystrzejewski: Synthesis of carbon-encapsulated iron nanoparticles via solid state reduction of iron oxide nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 184 2011, 1492–1498
- [38] S. Hisano, K. Saito: Research and development of metal powder for magnetic recording. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998, 190, 371–381
- [39] K. Petcharoen and A. Sirivat: Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering B*, 2012, vol. 177, 421–427
- [40] S. Belaid, S. Laurent, M. Vermeersch, L. V. Elst, D. P. Morga, and R. N. Muller: A new approach to follow the formation of iron oxide nanoparticles synthesized by thermal decomposition. *Nanotechnology*, 2013, vol. 24, no. 5.
- [41] Glavee, G. N., K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, and G.C. Hadjipanayis: Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B Powders. *Inorganic Chemistry*, 1995, 34: 28-35.
- [42] Cloete, T. E.: *Nanotechnology in water treatment applications*. Norfolk, UK: Caister Academic Press, 2010
- [43] R.A. Crane, T.B. Scott: Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, 2012, 112–125,
- [44] S.-S. Chen, H.-D. Hsu, C.-W. Li: A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. *Journal of Nanoparticle Research*, 6, 2004, 639–647
- [45] Li, Ling, Maohong Fan, Robert C. Brown: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, 36(5), 405-431
- [46] C.-B. Wang, W. Zhang: Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science and Technology*, 31, 1997, 2154–2156
- [47] Laughlin, David E. a Kazuhiro Hono: *Physical metallurgy*. 5th ed. Amsterdam: Elsevier, 2014
- [48] Virkutyte, J.; Varma. Sustainable Preparation of Metal Nanoparticles: Methods and Applications. Chapter 2 Environmentally Friendly Preparation of Metal Nanoparticles, *The Royal Society of Chemistry: London, UK*, 2013, 7–33.

- [49] Liu, Y. Y.; Miyoshi, H.; Nakamura, M., Nanomedicine for drug delivery and imaging: A promising avenue for cancer therapy and diagnosis using targeted functional nanoparticles. *International Journal of Cancer* 2007, 120, (12), 2527-2537
- [50] Duguet, E., Vasseur, S., Mornet, S., Devoisselle, J. M.: Magnetic nanoparticles and their applications in medicine, *Nanomedicine* 2006, 1, (2), 157-168
- [51] Khan, Imran & Farhan, Mohd & Singh, Pratchi & Thiagarajan, Padma. (). Nanotechnology for Environmental Remediation. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 5., 2014, 1916-1917
- [52] Li, X., Elliot, D. W. and Zhang, W.: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2006, 31, 111-122.
- [53] A. Bottino, G. Capannelli, and A. Comite: Preparation and characterization of novel porous PVDF-ZrO₂ compositemembranes. *Desalination*, vol. 146, 2002, 35–40
- [54] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, and R. Kumar: Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, vol. 38, 2013, 1232–1261
- [55] T. Phenrat, S. Navid, S. Kevin, R. D. Tilton and G. V. Lowry: Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41, 284–290
- [56] Y.-H. Lin, H.-H. Tseng, M.-Y. Wey, M.-D. Lin: Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media. *Science of The Total Environment*, 408, 2010, 2260–2267
- [57] Faivre, Damien: *Iron Oxides* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016
- [58] Nathanail, J., Bardos, P., Nathanail, P.: *Contaminated land management: Ready reference*. Land Quality Press and EPP Publications Ltd, 2007, UK
- [59] W. Yan, H.-L. Lien, B.E. Koel, W. Zhang: Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 15 (2012) 63–77

- [60] L. Zhou, T. L. Thanh, J. Y. Gong, J. H. Kim, E. J. Kim and Y. S. Chang: Carboxymethyl cellulose coating decreases toxicity and oxidizing capacity of nanoscale zerovalent iron. *Chemosphere*, 2014, 104, 155–161
- [61] Y. Yu, B.N. Murthy, J.G. Shapter, K.T. Constantopoulos, N.H. Voelcker, A.V. Ellis: Benzene carboxylic acid derivatized graphene oxide nanosheets on natural zeolites as effective adsorbents for cationic dye removal. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 2013, 330–338
- [62] Cai, Zhengqing, Youmin Sun, Wen Liu, Fei Pan, Peizhe S.: An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(19), 15882-15904
- [63] Raychoudhury, Trishikhi a Traugott Scheytt.: Potential of zerovalent iron nanoparticles for remediation of environmental organic contaminants in water: a review. *Water Science & Technology*, 2013, 68(7), 1425
- [64] B. K. Mandal and K. T. Suzuki: Arsenic round the world: a review. *Talanta*, vol. 58, 2002, 201–235
- [65] B. An, Q. Liang, and D. Zhao: Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles. *Water Research*, vol. 45, 2011, 1961–1972
- [66] Feng J Y, Hu X J, Yue P L, Zhu H Y, Lu G Q.: Degradation of Azo-dye Orange II by a photoassisted fenton reaction using a novel composite of iron oxide and silicate nanoparticles as a catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 2058–2066
- [67] Matheson, L.J.; Tratnyek, P.G.: Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28, 2045-2053.
- [68] S. Shin, H. Yoon, J. Jang: Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts, *Catalysis Communications*, 10, 2008, 178–182
- [69] Y. Wang, Z. Q. Fang, Y. Kang and E. P. Tsang, *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275, 230–237.
- [70] Zhang, Wei-xian: Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research*. 5, 2003, 323-332
- [71] Crini, G.: Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 2006, 97(9), 1061-1085

- [72] Rychoudhury, Trishikhi & Scheytt, Traugott: Potential of zerovalent iron nanoparticles for remediation of environmental organic contaminants in water: a review. *Water Science & Technology*. 68. 2013, 1425-1439
- [73] Shih, Yang-hsin & Tso, Chih-Ping & Tung, Li-Yuan: Rapid degradation of methyl orange with nanoscale zerovalent iron particles. *Sustainable Environment Research*. 2010, 136-143
- [74] Christie, R.: *Colour Chemistry*, second ed. The Royal Society of Chemistry, 2015
- [75] Sun, Xuan, Tomoyo Kurokawa, Moe Suzuki: Removal of cationic dye methylene blue by zero-valent iron: Effects of pH and dissolved oxygen on removal mechanisms. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2015, 50(10), 1057-1071
- [76] Noubactep, C.: Characterizing the discoloration of methylene blue in Fe⁰/H₂O systems, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166, 79–87.
- [77] Wang, Q.; Tian, S.; Long, J.; Ning, P. Use of Fe(II)Fe(III)-LDHs prepared by coprecipitation method in a heterogeneous-Fenton process for degradation of Methylene Blue. *Catalysis Today*, 2014, 224, 41–48
- [78] Kamate PV, Karkhanavala MD and Moorthy PN, Kinetics of photo-bleaching recovery in the iron (III)–thionine system. *The Journal of Physical Chemistry*, 85, 1981
- [79] Methylene blue absorption spectrum.[online].[cit.2018-04-24].Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Methylene_blue_absorption_spectrum.png
- [80] Praus, Petr a Jiřina Vontorová. *Analytická chemie II*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2015
- [81] Pasha, Chand a Badiadka Narayana: Spectrophotometric Determination of Endosulfan Using Thionin and Methylene Blue as Chromogenic Reagents. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2008, 80(1), 85-89 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00128-007-9321-5>
- [82] TESH, Sarah J. a Thomas B. SCOTT. Nano-Composites for Water Remediation: A Review. *Advanced Materials* [online]. 2014, 26(35), 6056-6068 [cit. 2018-04-28]. DOI: 10.1002/adma.201401376. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201401376>