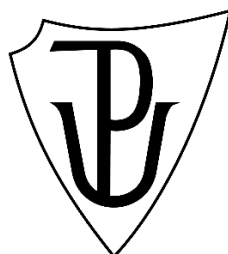


UNIVERZITA PALACKÉHO
V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

REDUKCE ŠESTIMOCNÉHO CHROMU
NANOČÁSTICEMI ŽELEZA

Lucie Slavíková

Olomouc 2019

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

Typ práce: Bakalářská práce

Téma: Redukce šestimocného chromu nanočásticemi železa

Autor: Lucie Slavíková

Studijní obor: Aplikovaná chemie, prezenční forma

Vedoucí práce: RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.

Obhajoba: Olomouc 2019

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Lucie Slavíková
Název práce:	Redukce šestimocného chromu nanočásticemi železa
Typ práce:	Bakalářská práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2019
Abstrakt:	Cílem práce je sledování redukčních vlastností 5 druhů nanočástic nulamocného železa (nZVI) při interakci s roztokem šestimocného chromu (Cr(VI)). Práce se zaměřuje na porovnání účinnosti redukce nZVI v závislosti na jejich navážce a ploše povrchu v kontaktu s roztokem chromanu draselného o různých koncentracích. Ke stanovení Cr(VI) byla použita spektrofotometrická metoda, která je založena na vzniku barevného komplexu Cr(VI) s organickým činidlem 1,5-difenyلكarbazidem.
Klíčová slova:	Cr(VI), nZVI, 1,5-difenyلكarbazid
Počet stran:	50
Počet příloh:	0
Jazyk:	Český

Bibliographic identification:

Author's first name and surname: Lucie Slavíková

Title: Reduction of hexavalent chromium using iron nanoparticles

Type of thesis: Bachelor thesis

Department: Department of physical chemistry

Supervision: RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.

Year of presentation: 2019

Abstract: The aim of this thesis is to monitor the reduction properties of 5 types of nanoparticles of zerovalent iron (nZVI) in interaction with hexavalent chromium (Cr(VI)). This thesis focuses on comparing the reduction efficiency of nZVI depending on their amount and surface area in contact with potassium chromate solution of different concentrations. A spectrophotometric method was used for the determination of Cr(VI). Reaction was based on the formation of the colored complex of Cr(VI) and organic reagent 1,5-diphenylcarbazide.

Key words: Cr(VI), nZVI, 1,5-diphenylcarbazide

Number of pages: 50

Number of appendices: 0

Language: Czech

Prohlašuji, že jsem práci vypracovala samostatně. Literární rešerše a informace, které jsem využila, jsem uvedla do seznamu použitých zdrojů a vyhlášek. Souhlasím se zpřístupněním práce v knihovně Katedry fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

Lucie Slavíková

Za cenné rady, čas a ochotu bych chtěla poděkovat své vedoucí bakalářské práce RNDr. Evě Otyepkové, Ph.D. Dále bych chtěla poděkovat paní laborantce Karle Slavičkové za vstřícnost a ochotu. Za možnost vykonání práce bych chtěla také poděkovat Katedře fyzikální chemie, UPOL. Mé díky patří i Mgr. Ivu Medříkovi za poskytnutí vzorků nanočástic nulamocného železa, které byly využity v této práci. Děkuji i rodičům za podporu a umožnění studia na vysoké škole.

OBSAH

ÚVOD.....	9
TEORETICKÁ ČÁST	10
1.1 CHROM.....	10
1.2 Výskyt chromu v životním prostředí.....	10
1.2.1 Atmosféra.....	10
1.2.2 Voda.....	11
1.2.3 Půda	11
1.2.4 Limitní hodnoty pro výskyt chromu	11
1.3 Využití chromu.....	12
1.4 Vlastnosti chromu	12
1.4.1 Sloučeniny chromu	13
1.4.2 Biologický význam	13
1.4.3 Toxicita a mobilita chromu.....	14
1.5 NANOTECHNOLOGIE	15
1.6 Nanočástice	16
1.7 Nanočástice nulamocného železa (nZVI)	18
1.7.1 Struktura částice nZVI.....	18
1.7.2 Syntéza částic nZVI.....	20
1.7.3 Reaktivita částic nZVI	21
1.7.4 Nevýhody omezující účinnost částic nZVI.....	23
1.7.5 Interakce částice nZVI s Cr(VI).....	24
1.7.6 Kinetika reakce	25
1.7.7 Aplikace částic nZVI metodou in situ	26
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
2.1 Chemikálie a přístroje	29
2.2 Vzorokly nZVI.....	29
2.3 Stanovení Cr(VI) kolorimetrickou metodou	30
2.4 Postup měření.....	31
VÝSLEDKY A DISKUZE.....	33
3.1 Reaktivita nZVI Nanoferstar č.š. 197 při různých navážkách	33
3.2 Reaktivita 5 druhů nZVI při jedné navážce	38
ZÁVĚR	44
SUMMARY.....	45
POUŽITÉ ZDROJE A VYHLÁŠKY	46

Seznam použitých zkratk (obrázků, grafů, tabulek)

Cr(VI)	šestimocný chrom	
nZVI	nanočástice nulamocného železa (nanoparticle of zerovalent iron)	
DFK	1,5-difenylnkarbazid	
Obr. 1: Struktura částice nZVI a chemické přeměny při interakci s kontaminanty ^[20]		19
Obr. 2: Model transformace částic nZVI ve vodě ^[29]		20
Obr. 3: Schéma redoxních procesů při interakci nZVI s Cr(VI) ^[40]		24
Obr. 4: Aplikace částic nZVI metodou in situ ^[42]		28
Graf 1: Absorpční spektrum komplexu Cr(VI) s 1,5-difenylnkarbazidem v přítomnosti Nanoferstaru č.š. 197 o hmotnosti 0,50 g ($c_0(\text{Cr(VI)}) = 40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)		34
Graf 2: Absorpční spektrum komplexu Cr(VI) s 1,5-difenylnkarbazidem v přítomnosti Nanoferstaru č.š. 197 o hmotnosti 0,50 g ($c_0(\text{Cr(VI)}) = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)		34
Graf 3: Interakce částic Nanoferstar č.š. 197 o $m = 0,50 \text{ g}$, $0,25 \text{ g}$, $0,10 \text{ g}$ s roztokem K_2CrO_4 o ($c = 40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)		35
Graf 4: Interakce částic Nanoferstar č.š. 197 o $m = 0,50 \text{ g}$, $0,25 \text{ g}$, $0,10 \text{ g}$ s roztokem K_2CrO_4 o ($c = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)		35
Graf 5: Odbourání Cr(VI) v roztocích K_2CrO_4 o $c = 40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ částicemi Nanoferstar č.š.197 o různých navážkách		37
Graf 6: Absorpční spektrum komplexu Cr(VI) s 1,5-difenylnkarbazidem v přítomnosti Nanoferstaru č.š. 586 o hmotnosti 0,50 g ($c_0(\text{Cr(VI)}) = 40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)		38
Graf 7: Absorpční spektrum komplexu Cr(VI) s 1,5-difenylnkarbazidem v přítomnosti Nanoferstaru č.š. 586 o hmotnosti 0,50 g ($c_0(\text{Cr(VI)}) = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)		39
Graf 8: Interakce 5 druhů nZVI s odlišnými plochami povrchu s roztokem K_2CrO_4 ($c = 40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)		39
Graf 9: Interakce 5 druhů nZVI s odlišnými plochami povrchu s roztokem K_2CrO_4 ($c = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$).		40
Graf 10: Odbourání Cr(VI) v roztoku K_2CrO_4 o $c = 40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v kontaktu s 5 odlišnými typy nZVI		42
Graf 11: Odbourání Cr(VI) v roztoku K_2CrO_4 o $c = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v kontaktu s 5 odlišnými typy nZVI		43
Tab. 1: Druhy nZVI a jejich specifické plochy povrchu		30
Tab. 2: Zredukované množství Cr(VI) při interakci s Nanoferstarem č.š. 197		36
Tab. 3: Zredukované množství Cr(VI) při interakci s 5 druhy nZVI		41

ÚVOD

Životní prostředí naší planety je v dnešní době poznamenáno plnou řadou kontaminantů, které jsou přítomny jak ve vodě, v ovzduší tak v půdě. Za nechtěným výskytem těchto zdraví nebezpečných látek může celá řada faktorů vznikajících převážně v průmyslových oblastech. Jejich škodlivost v daném prostředí může ovlivnit nejenom životní prostředí samotné, ale může být toxické i pro přítomné organismy. Nejhorším scénářem jsou látky způsobující mutagenní či karcinogenní účinky u zvířat a lidí. Bohužel vypouštění těchto polutantů do prostředí se ovlivnit ve velkém měřítku nedá. Proto je v dnešní době velký zájem o sanaci těchto kontaminovaných oblastí.

I když se zaměříme pouze na sanaci kontaminovaných vodních oblastí, tak je tato náprava dosti obtížná. Do popředí se v této oblasti dostala nanotechnologie. Jedná se o moderní technologii, která se zabývá využitím nanomateriálů jako sanačních prostředků. Pro účely sanace znečištěných oblastí se využívají nejčastěji nanočástice železa jejichž využití k čištění kontaminovaných oblastí je neustále studováno. Nanorozměry částic přinášejí celou řadu unikátních chemických i fyzikálních vlastností. Tyto nanočástice zajišťují rychlé odstranění přítomných polutantů převážně díky svým účinným redukčním vlastnostem. Další výhodou použití právě nanočástic železa je jejich šetrnost k životnímu prostředí a tvorba netoxických v přírodě běžně zastoupených produktů. Tyto nanočástice se využívají převážně k sanaci prostředí metodou in situ. Tato metoda je založena na aplikaci nanočástic pomocí injektážních vrtů přímo do kontaminované oblasti. Což přináší další výhody, kterými jsou hlavně rychlost celého provedení a nižší náklady ve srovnání s běžnými dekontaminačními metodami.

Látek, které znečišťují vodní prostředí je celá řada např. chlorované uhlovodíky, ropné uhlovodíky, toxické kovy, radionuklidy apod. K těmto látkám se řadí i toxické sloučeniny šestimocného chromu. Tyto sloučeniny se dostávají do podzemních a povrchových vod z odpadů průmyslových oblastí (nejčastěji z chemického a hutního průmyslu). Tento druh polutantu lze zredukovat nanočásticemi železa na jeho netoxickou trojmocnou formu.

Cílem práce bude porovnávání redukčních vlastností různých typů nanočástic nulamocného železa při interakci právě s toxickým šestimocným chromem. Bude porovnána účinnost redukce nanočástic v závislosti na jejich navážce a ploše povrchu. Odbourávání šestimocného chromu bude sledováno spektrofotometrickou metodou.

TEORETICKÁ ČÁST

1.1 CHROM

Chrom se spolu s molybdenem a wolframem řadí do 6. podskupiny periodické tabulky prvků. Byl objeven LouiSEM NicolASEM Vauquelinem v roce 1797. Název prvku chromium je odvozený z řeckého *chroma* a znamená barva. Byl takto pojmenován díky svým intenzivně zbarveným sloučeninám.^[1]

Jedná se o přechodný kov s elektronovou konfigurací $[\text{Ar}]3d^54s^1$. Má vysoké teploty tání 1876 °C a varu 2690 °C. Jeho relativní atomová hmotnost je 51,9961 a elektronegativitu má 1,6. Toxická dávka chromu je 200 mg a letální dávka 3 g. Ve sloučeninách zaujímá nejvíce oxidační stavy +II, +III, +IV a +VI. V nižším oxidačním stavu vykazují jeho sloučeniny bazické vlastnosti, za to ve vyšším oxidačním stavu mají kyselý charakter.^[1, 3] Chrom není příliš reaktivní a na vzduchu je velice stálý. V přírodě se vyskytuje ve svých rudách a často i s rudami železa.^[2] V přírodních vodách se vyskytuje ve stavu +III a +VI. Tyto formy chromu se od sebe liší chemickým chováním, mobilitou a toxicitou.^[7]

1.2 Výskyt chromu v životním prostředí

V zemské kůře se obsah chromu pohybuje kolem 0,1-0,2 g·kg⁻¹.^[5] Nejčastěji se vyskytuje ve formě svých rud, kterými jsou chromit $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, krokoit PbCrO_4 a chromový okr Cr_2O_3 .^[3] Přirozeně se elementární chrom vyskytuje v přírodě jen zřídka. Lidská činnost přispívá k jeho tvorbě a výskytu v životním prostředí (půda, vzduch, voda). Přibližně 35 % uvolněného chromu z antropogenních zdrojů je Cr(VI).^[8]

1.2.1 Atmosféra

Přírodní zdroje např. vulkanické erupce, eroze půdy nebo kouř z lesů způsobují až 40% výskyt chromu v atmosféře. Dále se vyskytuje v atmosféře kvůli antropogenním zdrojům, kterými jsou např. hutní průmysl, spalování paliv nebo výroba chemikálií.^[6] Množství uvolněných sloučenin chromu do ovzduší závisí na intenzitě průmyslových procesů a meteorologických podmínkách. Předpokládá se, že při okolní atmosférické teplotě se tvoří iontové sloučeniny, u kterých lze jejich tlaky par zanedbat a chrom se tak vyskytuje ve formě částic a aerosolů.^[10] Ve vzduchu reaguje s prachovými částicemi nebo jinými znečišťujícími látkami pouze Cr(VI) a to za tvorby Cr(III).^[10]

1.2.2 Voda

Do vody se chrom dostává zvětráváním skalních složek, suchým spádem z atmosféry, srážkami nebo vyluhováním z hornin. V jezerech a řekách je obvykle jeho koncentrace omezena na $0,5 \pm 100 \text{ nmol}\cdot\text{l}^{-1}$.^[6] Vyšší koncentraci chromu ve vodě může způsobit vypouštění jeho sloučenin z odpadních vod hutního, galvanizačního a chemického průmyslu.^[10] Množství chromu ve znečištěné oblasti závisí na charakteru použitého druhu v daném průmyslovém procesu. V přírodních vodách se vyskytuje ve svých stabilních oxidačních stavech +III a +VI. Tyto formy mají odlišnou mobilitu, toxicitu a chemické chování.^[7]

1.2.3 Půda

V půdě se vyskytuje zvětráváním půdy. V různých druzích půd se obsah chromu pohybuje v koncentracích od 0,02 do 58 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$. Větší koncentrace chromu je způsobena spádem a vymýváním z atmosféry nebo také jeho přítomností v kalech z průmyslových oblastí. Většinou je chrom přítomen jako nerozpustný $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ nebo je jako Cr(III) adsorbován na půdní složky, což zabraňuje průniku chromu do podzemní vody. Nejvíce mobilní formy chromu v půdách jsou anionty HCrO_4^- a CrO_4^{2-} , které mohou rostliny vylučovat do hlubších vrstev půdy a může tak dojít ke kontaminaci podzemních a povrchových vod.^[6]

1.2.4 Limitní hodnoty pro výskyt chromu

Do životního prostředí se sloučeniny chromu dostávají kvůli svému rozsáhlému použití v průmyslu ve formě kapalné, pevné a v největší míře plynné. Překročení níže uvedených limitů může mít negativní dopad pro biologické i ekologické faktory.^[6]

Podle přílohy č. 1 vyhlášky č. 205/2009 Sb.^[a] udávající obecné emisní limity pro vybrané znečišťující látky a jejich stanovené skupiny je chrom zařazen ve skupině 2 mezi azbest a těžké kovy a jejich anorganické sloučeniny. Uplatňuje se zde od 1. 1. 2015 obecný limit pro skupinu kovů arsen, kobalt, nikl, selen, telur a chrom v oxidačním čísle šest, který říká, že při hmotnostním toku emisí v odpadním plynu všech těchto látek vyšším než $5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$, nesmí být překročena hmotnostní koncentrace $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ těchto látek. Limitní hodnoty pro výskyt chromu v povrchových a odpadních vodách stanovuje příloha č. 1 k nařízení vlády č. 401/2015 Sb.,^[b] která udává emisní standardy ukazatelů přípustného znečištění odpadních vod jako $20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Pro průmyslové odpadní vody je přípustná limitní hodnota pro těžbu rud $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, pro spalování odpadu $0,15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a pro elektrochemický průmysl $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Příloha č. 1 vyhlášky č. 153/2016 Sb.^[c]

stanovuje preventivní limity rizikových látek a prvků v zemědělské půdě. Pro běžné půdy je limit $90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny a pro lehké půdy je limit $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny (po extrakci lučavkou královskou).

1.3 Využití chromu

Chrom má širokou škálu využití. Díky své tvrdosti a korozivzdorným vlastnostem se využívá v hutním průmyslu.^[2] Dodává oceli pevnost, tvrdost a odolnost při vysokých teplotách. Používá se při výrobě legované oceli, slitin (neželezné slitiny v práškové metalurgii, korozivzdorné chromové oceli, ferrochrom) a nerezové oceli.^[6] Nerezová povaha oceli je způsobena chemickými vlastnostmi oxidů chromu, které se tvoří na povrchu vzniklé slitiny.^[2] Nejběžnější využití šestimocného chromu je chromování, kdy se tenká vrstva chromu umístí na daný objekt a tím může dojít k prodloužení jeho životnosti.^[1, 2] Dále se přidává do žáruvzdorných materiálů kvůli inertní povaze oxidu chromitého, a to buď samostatně, nebo v kombinaci s jinými žáruvzdornými oxidy železa nebo hliníku. Je součástí chromitých cihel, které jsou používány při obkládání vysokoteplotních průmyslových pecí. S aplikací trojmocného chromu se můžeme setkat v koželužství nebo v textilním průmyslu.^[1, 2] V chemickém průmyslu se používá při galvanizaci, katalýze a výrobě pigmentů. Pigmenty chromová žlut PbCrO_4 a chromová červeň $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ se například používají při barvení skla nebo keramiky.^[1, 6, 10] Sloučeniny chromu se dále využívají k ochraně dřeva, v inhibitech koroze, k úpravě vody nebo do tonerů kopírovacích strojů.^[10] Kvůli jeho rozšířenému použití je velké množství sloučenin chromu uvolňováno do životního prostředí. Asi 35 % chromu, který je uvolněn do prostředí z antropogenní zdrojů je Cr(VI). Poměr Cr(III)/Cr(VI) se v přírodě značně liší v závislosti na podmínkách redukce a oxidace.^[8]

1.4 Vlastnosti chromu

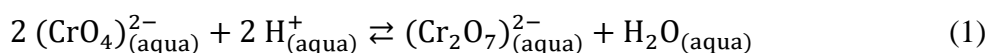
Vzhledově se jedná o stříbrný lesklý kov, který je tvrdý, křehký a dobře tvárný. Není příliš reaktivní a na vzduchu vytváří vrstvy oxidu chromitého, což chrání materiál před korozí. Dále reaguje se sírou, dusíkem, borem nebo fosforem. Reaguje se zředěnými minerálními kyselinami, ale odolává kyselině sírové.^[1] S koncentrovanými oxidujícími kyselinami se pasivuje a v neoxidujících se rozpouští.^[5] Alkalickým oxidačním tavením se převádí na chromany. S halogeny se slučuje při vysokých teplotách.^[3]

1.4.1 Sloučeniny chromu

Ve sloučeninách má oxidační stavy od -II až +VI.^[1] Nejčastěji se však chrom vyskytuje v oxidačních stavech +II, +III, +IV a +VI. Nízké oxidační stavy se vyskytují pouze v koordinačních sloučeninách např. $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)$.^[1] Ve vodném prostředí za nepřístupu vzduchu jsou stálé sloučeniny ve stavu +II. Jedná se o silná redukční činidla. Barva jejich roztoku je modrá. Jsou málo stabilní a na vzduchu se snadno oxidují na nejstálější sloučeniny chromu, které mají oxidační stav +III.^[3, 5]

Tyto trojmocné soli tvoří nejvíce stabilních sloučenin a často tvoří hexakoordinované komplexy s různými ligandy jako jsou např. amoniak, voda, močovina.^[1] Jiné oxidační formy chromu mají tendenci se přeměnit na Cr(III). Nejznámější sloučeniny jsou Cr_2O_3 (tmavě zelený prášek) a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (pigment chromová zeleň).^[2] Barva těchto solí je závislá na způsobu přípravy látky a na stupni hydratace. Přípravují se snadno a bývají téměř nerozpustné, protože vytváří silné vícejaderné komplexy. Trojmocný chrom tvoří i směsné soli. Nejznámější jsou kamence např. $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ty se používají v koželužství při vyčiňování kůží nebo v barvářství.^[2, 3, 5]

Silné oxidační vlastnosti mají soli ve stupni +VI. Patří zde CrO_3 , který je červený a anionty $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a CrO_4^{2-} .^[1] Barva těchto solí je závislá na pH prostředí. Je-li roztok kyselější jsou v roztoku přítomny žluté ionty chromanu. Je-li roztok zásaditější v roztoku jsou oranžové ionty dichromanu, které mají ze sloučenin chromu nejsilnější oxidační účinky (rovnice 1).^[4] Chromany snadno kondenzují a vytváří polykyseliny, proto ve velmi kyselých roztocích jsou přítomny izopolyanionty např. $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$.^[3, 4]



1.4.2 Biologický význam chromu

Pro správnou funkci organismu je nezbytných celkem 9 stopových prvků. Biologicky se chrom ve formě chromitých sloučenin řadí u savců mezi tyto esenciální stopové prvky.^[1, 10] Denní příjem ve stravě se pohybuje v rozmezí 10-100 μg podle pohlaví a věku jedince. Hlavními zdroji jsou játra, ořechy, celozrnné obiloviny, zpracované maso a ryby.^[10] Protože se Cr(III) normálně vyskytuje v potravinách, bývá obvykle přítomen v tělních tkáních, v moči a v krvi. Svoji hlavní roli má v glukosovém metabolismu, v proteinech a v tucích. Jeho nedostatek doprovází symptomy jako ztráta váhy, hyperglykémie, porucha tolerance glukosy, poškozená plodnost nebo kardiovaskulární onemocnění.^[1, 10] Ve velkém množství může být chrom toxický až karcinogenní.^[9] Laboratorní testy mohou detekovat

chrom v moči, v krvi nebo ve vlasech. Provádí se analýza celkového množství chromu, protože je obtížné při zkouškách rozlišit od sebe jednotlivé druhy.^[11]

1.4.3 Toxicita a mobilita chromu

V přírodních vodách se nejčastěji chrom vyskytuje ve dvou oxidačních stavech +III a +VI. Tyto oxidační stavy se od sebe liší biologickou dostupností, aktivitou, toxicitou a mobilitou.^[7] U mobility toxických kovů závisí na tom, zda je dané prostředí oxidační nebo redukční. U chromu vyskytujícího v půdě ovlivňuje mobilitu také adsorbovatelnost.^[8]

Trojmocný chrom je pro náš organismus esenciální stopový prvek. Ve větší koncentraci má schopnost koordinovat různé organické sloučeniny při inhibici některých metaloenzymových systémů. Přesto má velmi nízkou toxicitu vůči organismu, protože tvoří velmi silné komplexy a tím je omezena jeho rozpustnost.^[6] Komplex Cr(III) s jinými ligandy než hydroxidovými zvyšuje jeho rozpustnost a může se stát více mobilní. Z takového komplexu se dá chrom odstranit ve formě nerozpustných hydroxidů za přítomnosti Fe(III). Jako rozpuštěný se adsorbuje na povrchy. Nejčastěji se trojmocný chrom vyskytuje v přírodě ve svých málo rozpustných formách jako $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{Cr}_x\text{Fe}_{x-1}(\text{OH})_3(\text{s})$, FeCrO_4 .^[7]

Šestimocný chrom tvoří několik druhů sloučenin. Jejich podíl v daném prostředí závisí na pH a celkové koncentraci Cr(VI).^[3] V přírodě se nejčastěji vyskytuje ve formách chromanů nebo dichromanů. Tyto soli mají silné oxidační účinky, a tudíž jsou vysoce toxické.^[3, 6] Jejich toxicita je způsobena volnou difuzí přes buněčné membrány a následnou oxidací nitrobuněčných sloučenin.^[7] Sloučeniny šestimocného chromu jsou v přírodě poměrně rozpustné a tím pádem i mobilní. Dají se snadno zredukovat na netoxický trojmocný chrom za pomoci donorů elektronů, kterými mohou být všudypřítomné anorganické i organické látky.^[6]

Požítí šestimocného chromu, obsaženého v jídle nebo ve vodě, se nepovažuje za rizikové, protože žaludeční šťávy ho zredukovávají na netoxický Cr(III). Žádný Cr(VI) nelze poté zjistit v gastrointestinálním traktu nebo v krvi, takže proces redukce se zdá být zcela kompletní.^[6, 8] Při kontaktu s kůží, který může nastat během kontaktu prachu nebo tekutiny obsahující Cr(VI), se může objevit alergie, dermatitida, dermální nekróza nebo jiné kožní onemocnění. Míra penetrace chromu ve stavu +VI i +III se zdá identická, což znamená že Cr(VI) je před absorpcí do kůže redukován na Cr(III).^[6] Vzdušný šestimocný chrom se vyskytuje ve formě částic nebo aerosolu a je karcinogenní pouze inhalací. Vdechnutí těchto sloučenin ve vysokých koncentracích může způsobit astma, perforaci nosní přepážky, zánět hrtanu, bronchitidu a rakovinu.^[6, 12] Hlavním příspěvkem vysoké toxicity vzdušného

Cr(VI) je jeho vysoká rozpustnost ve vodě, což má za následek to, že se rychleji vstřebává do plic než Cr(III).^[10] Z plic se z 50–85 % vylučuje absorpcí do krve nebo do sliznice hltanu. Zbylý Cr(VI) zůstává v plicích a může způsobit rakovinu plic. Mechanismus karcinogenity Cr(VI) není dosud popsán. Toxicita může být způsobena důsledkem poškození buněčných složek během redukce, generováním volných radikálů nebo poškozením DNA.^[9, 10]

Při srovnání těchto dvou oxidačních stavů chromu +III a +VI jsou soli šestimocného chromu 100-1000krát toxičtější a to akutní i chronickou expozicí. Soli šestimocného chromu jsou známé jako lidské mutageny a karcinogeny.^[1, 7] Jsou rozpustnější ve vodě a tím pádem více mobilní hlavně v půdních a vodních systémech. Mobilita solí Cr(III) je snížena jejich tendencí se adsorbovat na přirozeně vyskytující pevné látky v přírodě.^[6, 12]

Kvůli vypouštění solí chromu z průmyslu do odpadních vod je důležité sledovat jeho biologickou dostupnost a akumulaci ve vodních organismech, protože tyto jevy jsou rozhodující pro porozumění toxicity a posouzení rizik veřejného zdraví a vodních organismů.^[6, 9] Chrom, který se dostal do přírody z antropogenních zdrojů je přibližně ze 35 % v oxidačním stavu +VI. Poměr Cr(III)/Cr(VI) v přírodním prostředí se značně liší v závislosti na okolních podmínkách.^[6, 9]

1.5 NANOTECHNOLOGIE

Nanotechnologie je oblastí, která zahrnuje několik vědních oborů. Jde o moderní technologii zabývající se praktickým využitím nových a jedinečných vlastností nanomateriálů, jejichž částice a struktury se pohybují v rozměrech nanometrů, a to nejčastěji od 1 nm do 100 nm.^[13, 14] Do této oblasti technologie se řadí kromě praktického využití těchto nanometrických částic taky studium jevů a manipulace v atomových a molekulárních měřítkách.^[15]

Nanočástice se využívaly nevědomky už ve 4. století v Římě při výrobě tzv. Lykurgových pohárů. Ty byly podrobeny analýze a zjistilo se, že ve struktuře skla jsou přítomny nanočástice kovů ve formě prášku. Dále se s nanočásticemi setkáváme například v 13.–16. století na povrchu lesklé glazované keramiky. Ve druhé polovině 20. století americký profesor teoretické fyziky Richard Philips Feynman poukazoval na výjimečné možnosti nanosvěta. Tento obor nazval mikrotechnologií a v roce 1959 na přednášce „There is Plenty of Room at the Bottom“ („Tam dole je spousta místa“) uvedl svou vizi o využití této technologie. V roce 1974 japonský vědec Norio Tamaguchi tento tehdy nový a revoluční obor přejmenoval na nanotechnologii.^[13] Pokrok šel dopředu a v 80. letech se vynalezl rastrovací tunelový mikroskop (SPM) a mikroskop atomárních sil

(AFM) pro manipulaci a pozorování atomů a molekul.^[14] V roce 1985 byl objeven C₆₀ tzv. fulleren a v roce 1991 poskytlo vyrobení uhlíkových nanotrubic další důležitý krok k vývoji a porozumění nanomateriálů.^[15] Od počátku 90. let se s materiály obsahující různé velikosti a druhy nanočástic experimentuje. Značný pokrok v nanotechnologii vedl k produkci nanomateriálů na celém světě.^[13]

V současnosti probíhá rozsáhlá realizace osmi hlavních oblastí nanotechnologie. Tyto oblasti zahrnují: nanomateriály (nanoprášky, nanostrukturní kovy), nanoelektriku (optické materiály a zařízení), nanomedicínu (doprava léků), nanotechnologii pro aplikaci v senzorech (biomolekulární senzory), nanotechnologii pro chemické technologie (nanostrukturní povrchy elektrod), dlouhodobý výzkum (kvantová fyzika v nanorozměrech), přístroje a aplikace nanotechnologií (výroba materiálů, analytické techniky), zdravotní a ekologické aspekty (toxicita nanočástic).^[14]

Své využití už mají tedy v medicíně, kde se např. na speciálních vláknech používají nanočástice naplněné chemoterapeutickou látkou. Tyto nanočástice jsou přitahovány rakovinovými buňkami a lék se uvolní až dojde ke styku mezi nimi. Nemoc je tím pádem léčena šetrněji bez výrazných vedlejších účinků, které jsou při chemoterapii.^[13] V chemickém průmyslu představují nanomateriály např. účinnější filtraci vody nebo efektivnější čištění (dekontaminace). Ve strojírenství a stavebnictví se používají speciální roztoky, které poskytují antikorozi a izolační vlastnosti a tvoří neviditelnou ochranou vrstvu.^[13] S antikoroziními vlastnostmi se můžeme setkat u sprejů obsahující nanočástice. Ty se uchytí na kovovém povrchu, vyplní mikrotrhliny a vytvoří ochrannou bariéru, která chrání povrch proti nepříznivým vnějším vlivům.^[13] Pro čištění znečištěných oblastí (půdy, podzemních a odpadních vod) se využívají a jsou stále studovány nejčastěji nanočástice nulamocného železa (nZVI) a nZVI v kombinaci s ušlechtilým kovem např. palladiem nebo niklem. Použití těchto nanomateriálů k sanaci životního prostředí zajišťuje rychlé odstranění znečišťujících látek z kontaminovaných lokalit.^[31, 37] Kvůli rozsáhlé aplikaci v průmyslových lokalitách, v zemědělství a v životním prostředí se vyvinula oblast nanotoxikologie, která se snaží studovat a reagovat na potenciální rizika při výrobě a používání nanočástic.^[18]

1.6 Nanočástice

Chování koloidních částic o velikostech nanometrů je ve srovnání s makroskopickými částicemi velmi specifické. V těchto nanometrických rozměrech dochází k odlišnému uspořádání energetických hladin elektronů. To se projevuje při interakci těchto koloidních

systemů s elektromagnetickým zářením. Dále jsou tyto systémy významné díky svým unikátním chemickým a fyzikálním vlastnostem. Z malých rozměrů nanočástic vyplývá jejich specifické chování, respektive se na nich snadněji uplatňují povrchové jevy (adsorpce) kvůli velice rozměrné ploše jejich fázového rozhraní.^[17] S klesající velikostí částic roste plocha fázového rozhraní mezi disperzní fází a prostředím, tudíž roste podíl povrchových molekul, které se stýkají s prostředím oproti počtu molekul uvnitř částic.^[16, 17] Předpokládá se, že některé vlastnosti se při snižování velikosti částic kvůli povrchové energii budou měnit. Nanočástice jsou dále typické svými magnetickými, katalytickými a chemickými vlastnostmi.^[8, 17] Tyto unikátní vlastnosti jsou nejvýraznější při velikosti částic menší než 10-20 nm a ve většině případů mizí při dosažení 40-50 nm.^[8] Existuje několik způsobů přípravy nanočástic, každý z nich poskytuje materiály s výrazně odlišnými vlastnostmi, které závisí na velikosti, tvaru a interakci jednotlivých částic.^[15]

K určování velikosti částic v koloidních systémech lze využít jejich optických vlastností zejména rozptylu. K pozorování je nutné použít ultramikroskop, elektronový mikroskop nebo mikroskop atomárních sil. Optický mikroskop nelze využít, protože nerozezná tak malé rozměry nanočástic. Koloidní částice jsou menší, než je průměrná délka viditelného záření. Teoreticky optickým mikroskopem při použití světla o vlnové délce 400–700 nm jde rozlišit částice o velikosti 200 nm, ale v praxi lze pozorovat částice jen v řádech mikrometrů. V ultrafialovém světle (vlnová délka 200–400 nm) se fotograficky dají zachytit částice do 100 nm.^[17] K určení velikosti koloidních částic lze ještě využít mikroskopii atomárních sil. Tato metoda je založena na mezimolekulárních interakcích. Probíhá to tak, že na mikroskopické sklíčko se nanese vrstva částic, která se skenuje ostrým hrotem. Hrot se vlivem přitažlivých a odpudivých interakcí mezi atomy vychyluje a podle výchylky se určí velikost částic.^[14, 15]

Nanočástice se především vyrábějí a používají ve formě práškovitých materiálů. Mezi nejvíce využívané nanoprášky patří například oxid titaničitý a zirkoničitý, se kterým se můžeme setkat v kosmetických krémech, opalovacích krémech nebo pleťových vodách. Oxid titaničitý se přidává do laků s reflexními vlastnostmi a do skel k jejich ztmavení. Oxid křemičitý se aplikuje na povrchy skel a zabraňuje tak srážení vody.^[14] V oblastech informačních technologiích se při výrobě křemíkových tranzistorů používá řízená depozice vrstvených struktur několika atomů velikostně přibližně 1 nm. Nanovrstvy uhlíku se nanášejí na nástroje nebo na některé části strojů pro ochranu před oděrem nebo opotřebením.^[14] Oxidy železa se vyskytují v kosmetice jako přísady do rtěnek nebo líčidel (slouží jako UV filtr) nebo se používají v raketovém a automobilovém

průmyslu díky svým katalytickým schopnostem.^[14] Aplikace nanočástic železa se v posledních letech velice rozvinulo v oblasti sanace životního prostředí a stále je předmětem aktivního výzkumu a vývoje jako potenciální další generace pro environmentální čištění.^[8]

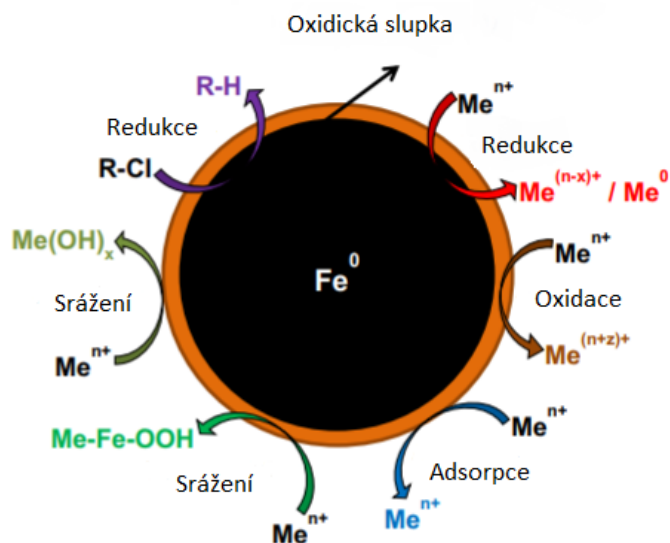
1.7 Nanočástice nulamocného železa (nZVI)

Nanočástice nulamocného železa jsou nanomateriálem, který je založen na bázi železa o průměru od 10 do 100 nm.^[20] Tyto nanočástice jsou středně redukční činidla. Hlavními aspekty těchto materiálů je jejich stabilita na vzduchu a vysoká reaktivita.^[25, 39] Stabilita na vzduchu je důležitým posuzovacím hlediskem pro manipulaci a skladování částic nZVI.^[23] Holé částice bez ochranné oxidické slupky jsou typicky v průměru menší než 100 nm, jsou vysoce reaktivní a při kontaktu se vzduchem jsou pyroforické.^[26, 32]

Částice nZVI vykazují větší reaktivitu než mikročástice železa, protože mají specifický povrch, na kterém je více reaktivních povrchových míst, což zvyšuje jejich tendenci k adsorbování, interakci a redukci.^[21, 26, 30] Díky malé velikosti mohou být částice nZVI snadněji vsříkovány do větších hloubek kontaminované oblasti, než je tomu tak například u částic granulovaného železa, které jsou sice účinné pro sanaci kontaminantů podzemních vod v propustných reaktivních bariérách, ale nedostanou se tak hluboko.^[20, 21]

1.7.1 Struktura částice nZVI

Nanočástice obsahující nulamocné železo bývají obklopeny vrstvami svých oxidů a v menší míře i hydroxidů v závislosti na okolním prostředí. Tyto nanočástice mají strukturu ve formě jádro-slupka. Vnější pláštěm částice nZVI je tzv. oxidická slupka (tenká vrstva oxidů a hydroxidů železa o několika nanometrech) a jádro je tvořeno kovovým železem.^[29] Oxidická slupka zprostředkovává adsorpci různých nečistot elektrostatickými interakcemi. Dále může proběhnout redukce, oxidace a srážení (Obr. 1). Tyto děje řídí transformaci, rozpustnost, mobilitu a toxicitu vyskytujících se polutantů v daném znečištěném prostředí.^[31, 32] Reaktivita nanočástice železa je poháněna oxidací kovového jádra, které redukuje dané polutanty. Výměna elektronů při tomto redoxním ději probíhá přes povrch slupky, kdy elektrony jsou přeneseny z jádra na povrch nanočástice a redukují přítomné kontaminanty.^[21, 32]

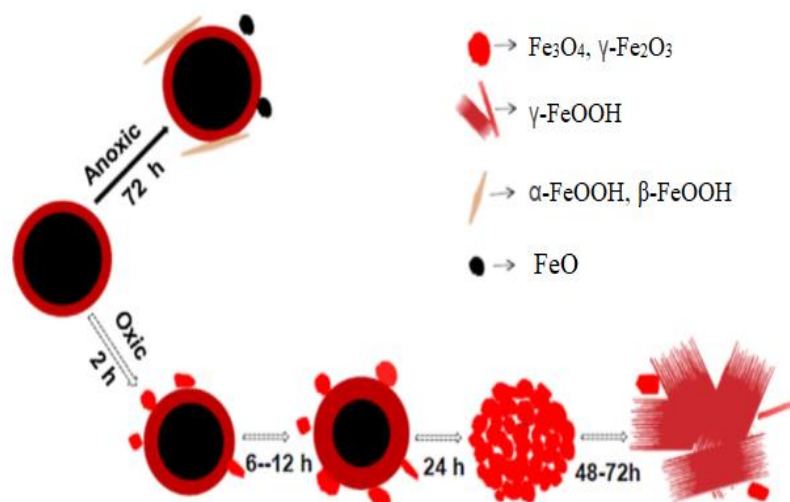


Obr. 1: Struktura částice nZVI a chemické přeměny při interakci s kontaminanty^[20]

Ve vodných roztocích reagují částice nZVI s vodou a kyslíkem za vzniku struktury jádro-slupka. Taková částice bude ve výsledku vykazovat vlastnosti celého celku (jádra i oxidické slupky).^[21, 32] Vznik oxidické slupky je závislý na okolním prostředí a velikosti částic.^[21] Schopnost ovlivnit vznikající složení a tloušťku vrstvy slupky poskytuje výhodu kontrolovat reaktivitu částice nZVI.^[25] K řízenému růstu se používá termická oxidace. Výsledky studie^[25] ukázaly, že se zvyšující oxidační teplotou vznikají silnější vrstvy, které mají více povrchových vad, a tím pádem roste reaktivita částice nZVI beze změny obsahu nulamocného železa v jádře.^[25] Tloušťka slupky se pohybuje od 1 do 25 nm podle okolních podmínek oxidace. Její velikost je nezávislá na průměru nanočástice. Studie^[43] naznačují, že tloušťka oxidické slupky asi 5 nm brání přístupu vzduchu ke kovovému železu v jádře a dochází tak ke snížení reaktivity částice nZVI.^[26]

Před ponořením do vodného roztoku jsou částice nZVI obklopené vrstvou složenou z maghemitu ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a částečně oxidovaného magnetitu (Fe_3O_4). Po ponoření se může spustit více procesů, mezi které patří: rozpad, oxidace čerstvě vytvořeného povrchu spolu s redukcí reaktivních rozpouštědel (kyslík, dusičnany nebo cílový kontaminant) a agregace částic.^[24] Na obr. 2 jsou znázorněny výsledky studie^[29] koncepčního modelu transformace částic nZVI v kontaktu s anoxickým roztokem a roztokem obsahujícím kyslík.^[29] Vzniklé fáze a struktura slupky na nanočástici se liší podle procesu stárnutí a okolních podmínek.^[28] Čerstvá částice nZVI má kulovitou strukturu slupky. V anoxických podmínkách se struktura udržuje po delší dobu, než když je ve vodě přítomen kyslík. Oxidační produkty v anoxické vodě po dobu 72 hodin jsou směsí FeO,

α -FeOOH a β -FeOOH. V oxidických podmínkách v době stárnutí 24 hodin se struktura slupky transformuje do kruhových kuliček, které jsou složeny z Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 . Po 48 hodinách stárnutí se koule oxidů železa mění na vločkové nebo jehlicovité formy. Po delší době má slupka tvar především vločkovitého lepidokrokitu, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.^[29]



Obr. 2: Model transformace částic nZVI ve vodě^[29]

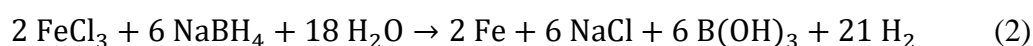
1.7.2 Syntéza částic nZVI

V roce 1997 informoval C. B. Wang s W. X. Zhangem^[33] o způsobu syntézy částic nZVI a předpokládalo se jejich využití pro sanaci životního prostředí, protože částice nZVI vykazují vyšší míru reaktivity oproti mikrometrickým částicím. Ve studii z roku 2003 W. X. Zhanga^[39] bylo zjištěno, že částice nZVI o velikosti 10-100 nm mohou být syntetizovány ze společných prekurzorů Fe(II), Fe(III) a jsou reaktivní vůči znečišťujícím látkám ve vodě a to v půdě po dobu delší než 4-8 týdnů.^[39] V roce 2005 se částice nZVI syntetizovaly celou řadou metod např. sonochemicky, elektrochemicky, redukcí plynné nebo kapalně fáze. Nejběžnějšími způsoby výroby částic nZVI pro účely sanace životního prostředí je metoda redukce plynné nebo kapalně fáze.^[34]

Od roku 2012 existují dva hlavní chemické způsoby výroby,^[44] které jsou založeny podle pohledu na počáteční fázi materiálu obsahující železo, buď se jedná už o pevný stav, nebo redukcí v roztoku. Částice nZVI takto vyrobené vyžadují stabilizaci povrchu ochranným obalem (oxidickou slupkou). K výrobní fázi se přidává tím pádem další krok a tím je oxidace povrchu částic pomocí řízeného kontaktu s kyslíkem. Pozdější typ výroby vyprodukoval částice nZVI v inertní atmosféře. Pro zlepšení katalýzy se syntetizované částice potahují jiným kovem nejčastěji niklem nebo palladiem.^[23] Současné způsoby

syntézy vedou k povrchové pasivaci suchých částic nZVI pomocí tenké oxidické slupky, což přináší pokles jejich reaktivity. K obnovení reaktivity vzdušných částic se vyvinula metoda,^[26] která spočívá v tom, že částice nZVI budou vystavené ve vodě po dobu 36 hodin těsně před kontaktem s kontaminujícími látkami. Pro posouzení reaktivity se testují různé tloušťky oxidické slupky. Bylo zjištěno, že na vzduchu stabilní částice nZVI jsou ty, které mají tloušťku pláště asi 3,4-6,5 nm.^[26, 28]

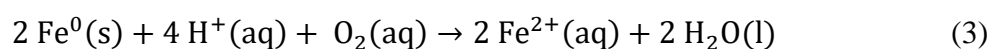
V současnosti se částice nZVI připravují ve vodných roztocích redukcí Fe(III) nebo Fe(II) tetrahydridoboritanem sodným (rovnice 2).^[20]



Dále se částice můžou syntetizovat rozkladem pentakarbonylu železitého v organických rozpouštědlech nebo v inertní atmosféře. Komerčně dostupné částice jsou ve většině případů syntetizované redukcí oxidů železa vodíkem při vysokých teplotách.^[19, 30] Hlavní nevýhodou komerčně syntetizovaných částic je jejich nízká stabilita na vzduchu.^[23] Částice nZVI syntetizované těmito metodami mají v důsledku reakce s vodou nebo vzduchem rychle vyvíjející se strukturu jádro-slupka. Připravené částice se mohou však lišit velikostí, plochou povrchu, složením a tloušťkou oxidické slupky.^[34]

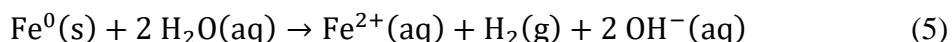
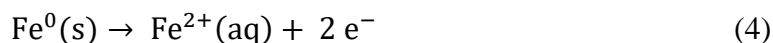
1.7.3 Reaktivita částic nZVI

Jedno z kritérií hodnocení použitelnosti částic je jejich reaktivita ve vodném prostředí.^[23] Nulamocné železo v mikrometrech nebo makrometrech je středně redukční činidlo. Účinně reaguje s rozpuštěným kyslíkem, vodou a nečistotami (polychlorované uhlovodíkové pesticidy, barviva, chlorované benzeny, methany nebo etheny). Kovové nulamocné železo v jádře může reagovat s oxidačním činidlem (voda, rozpuštěný kyslík) za vzniku kationtu Fe(II) (rovnice 3).^[39] Tato reakce může být zrychlena nebo potlačena manipulací roztoku nebo kovovým složením částic.^[20, 39] Částice nZVI mají tedy schopnost redukovat organické sloučeniny a imobilizovat škodlivé kovy a ionty (PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^-) v závislosti na povaze kontaminující látky. Nanočástice nulamocného železa při kontaktu s další látkou může provádět tyto mechanismy: redukce, adsorpce, redukce a adsorpce, adsorpce a srážení nebo oxidace (znázorněny v kap. 1.7.1, obr. 1).^[26]



Při oxidaci nulamocného železa se uvolní 2 elektrony, které jsou dostupné k redukci jiných sloučenin, popř. kontaminovaných látek.^[20] Tyto elektrony lze získat třemi způsoby.

Může proběhnout přímá oxidace nulamocného železa na povrchu kovu (rovnice 4).^[35] Dále může dojít k redukci vody, která vede ke tvorbě vodíku (rovnice 5). V této reakci se uvolňují hydroxidové ionty, což má za následek zvýšení pH systému.^[35] A posledním způsobem je oxidace Fe(II) na Fe(III). Tento proces je však pomalý a vyžaduje přítomnost ligandů.^[35]



Rovnice 5 popisující primární reakci částice nZVI s vodou může vést k vytvoření radikálových a iontových sloučenin, které jsou schopny chemicky degradovat kontaminanty.^[35] V závislosti na podmínkách pH, redoxního potenciálu, počáteční koncentrace a typu kontaminujících kovů může dojít ke tvorbě sraženin oxidů a hydroxidů železa, které přispívají k vytvoření povrchové oxidické slupky a působí jako adsorbenty. Můžou nastat kompetitivní reakce, ve kterých působí povrch částic nZVI jako redukční činidlo.^[31] Následkem stárnutí (oxidace částic nZVI) je postupná ztráta obsahu kovového železa v jádře a snížení schopnosti redukce. Při určování požadovaného množství částic nZVI pro styk s kontaminanty by se měla zohledňovat ztráta, která nastane v období mezi syntézou a aplikací částic.^[31]

Další činitel, který má dopad na reaktivitu částic nZVI při odstraňování kovů, je pH, které závisí na oxidačním stavu znečišťujícího kovu a na mechanismu jeho odstranění. Při vysokém pH prostředí dochází k pasivaci povrchu částice, a to brání přenosu elektronů. Účinnost odstranění kovových kontaminantů se sníží.^[35] Během srážení se některé kovy (např. měď, zinek) vysráží na hydroxidy a imobilizují se. Vysoké pH (nad 7,8) snižuje i adsorpci kovových iontů.^[31, 35] Podle hodnoty redoxních potenciálů jednotlivých kovů ve srovnání s nulamocným železem se kovy adsorbují nebo redukují. Kovy (kadmium, zinek), které mají redoxní potenciál zápornější nebo podobný jako částice nulamocného železa, se odstraňují adsorpcí na oxidické slupce. Kovy s mnohem pozitivnějším redoxním potenciálem (chrom, arsen, měď) jsou přednostně odstraněny redukcí a srážením. Kovy s mírně pozitivnější hodnotou redoxního potenciálu (olovo, nikl) lze odstranit redukcí i adsorpcí.^[31]

Reaktivitu částic nZVI lze ovlivnit několika způsoby. Jedním z nich je mít kontrolu nad složením oxidické slupky. Bylo zjištěno, že čím tlustší oxidická slupka je, tím méně jsou reaktivní částice nZVI. Chceme-li zvýšit reaktivitu musíme degradovat slupku

částečným rozpuštěním oxidových vrstev. To zvýší počet přenosů elektronů z jádra částice na její povrch. Zlepšení reaktivity vede ke zvýšení specifické povrchové plochy částice nZVI.^[21, 26] Aby nedošlo ke snížení reaktivity je zapotřebí provést stabilizaci částic vhodným činidlem (karboxymethyl celulóza, polyvinylalkohol, tetrahydridoboritan sodný) a předejít tak k nechtěné aglomeraci částic.^[25,40]

1.7.4 Nevýhody omezující účinnost částic nZVI

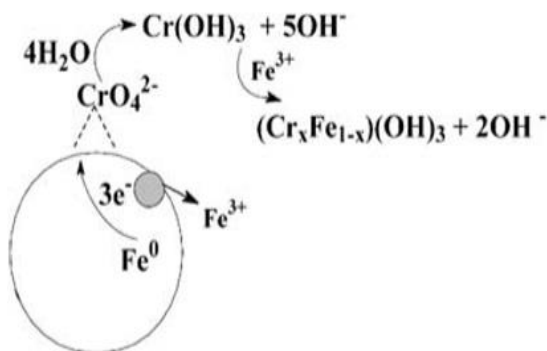
Navzdory výhodám při použití částic nZVI pro sanaci životního prostředí existují i nevýhody, které omezují jejich aplikaci. Největším problémem je silná tendence k agregaci částic ve vodném prostředí.^[20, 25] Je to způsobeno změnou povrchového náboje částic korodujících ve vodě.^[22] Agregace vzniká v důsledku silných přitažlivých magnetických sil mezi částicemi a van der Waalsových interakcí. Magnetické pole částice je tvořeno jádrem obsahující kovové železo a oxidickou slupkou, která je tvořena vrstvou oxidů železa.^[20, 31] Magnetické síly přispívají tedy k přitažlivým silám mezi částicemi nZVI a vedou ke zvýšení rychlosti agregace.^[22] Vznikají mikroskopické agregáty, které snižují dostupnost povrchu částic nZVI a omezují jejich reaktivitu, mechanickou pevnost, trvanlivost a mobilitu v porézních médiích.^[20] Rychlost agregace roste se zvyšující se koncentrací částic v roztoku a se zvyšující se iontovou silou roztoku.^[22] Pro zachování transportních vlastností částic nZVI je vhodné tomuto problému předejít a stabilizovat částice vhodnými činidly, které jsou šetrné k životnímu prostředí a vytvoří vhodný organický nebo anorganický plášť kolem částice.^[22, 25]

Další komplikací pro použití částic nZVI je jejich stárnutí, kdy dochází ke změně struktury během kontaktu s vodou obsahující rozpuštěný kyslík (znázorněno v kap. 1.7.1, obr. 2).^[29] Proces stárnutí zahrnuje dva hlavní režimy. Ze začátku probíhá krátkodobé odplynění, které je způsobeno rozpadem oxidické slupky. Poté nastává dlouhodobé období, ve kterém dochází k postupnému usazování za tvorby nové oxidické slupky. To má za následek změnu struktury, která vede ke ztrátě reaktivity.^[29] Stárnutí doprovází mnoho faktorů. Mohou se objevit potenciální zpětné vazby mezi jednotlivými procesy.^[24] Při rozpadu slupky se čerstvě vystavené jádro kovového železa oxiduje za současné redukce reaktivních rozpouštědel, což má za následek změnu složení roztoku.^[29] Těmito změnami mohou být dále ovlivněny vzniklé agregáty částic.^[31] Kinetika těchto procesů se může lišit v závislosti na tom, jak slupka částic reaguje na stárnutí, takže některé procesy mohou být nezávislé na jiných. Výsledkem stárnutí částic nZVI je ztráta obsahu kovového železa v jádře.^[24]

1.7.5 Interakce částice nZVI s Cr(VI)

Rozpustnost, mobilita a toxicita znečišťujících kovů jsou závislé na oxidačním stavu kovu. Chrom je běžná znečišťující látka na místech průmyslových odpadů. Šestimocný chrom je velmi toxický, karcinogenní, vysoce rozpustný a mobilní. Trojmocný chrom je naopak netoxický, je to základní nutrient savců, je relativně nereaktivní a tvoří nerozpustné sloučeniny. Částice nZVI se nejvíce využívají pro sanaci životního prostředí. Mají schopnost redukovat a imobilizovat nebezpečné kovy či jiné látky vyskytující se v životním prostředí. Studie^[45] ukázaly, že tyto částice jsou schopny adsorbovat některé sloučeniny Cr(VI), zredukovat toxický Cr(VI) a imobilizovat srážením Cr(III).^[31]

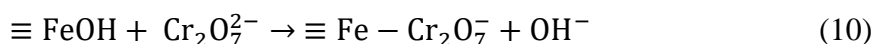
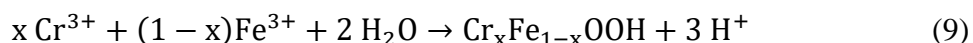
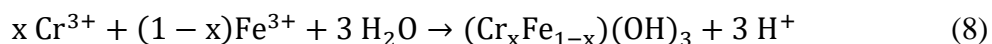
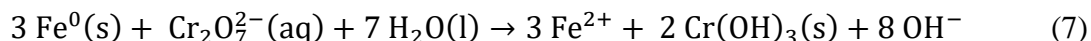
Na obr. 3 je znázorněn děj redukce Cr(VI) pomocí částice nZVI, která se chová ve vodném prostředí jako donor elektronů.^[40] Toxický Cr(VI) vyskytující se ve formě chromanu je zredukován nulamocným železem, které se zoxiduje na Fe(III).^[26] Vzniká nerozpustná hydroxidová sloučenina Cr(OH)₃, která dále může tvořit se železem směs hydroxidů.^[40] Přenos elektronů z jádra částice nZVI k vnějšímu povrchu je možný pomocí vad, které se vyskytují na oxidické slupce nebo přes oxidový vodivý pás. Jedná se o důležitý faktor celého procesu.^[26]



Obr. 3: Schéma redoxních procesů při interakci nZVI s Cr(VI)^[40]

Hlavním mechanismem při odstraňování toxického Cr(VI) je redukce (rovnice 6, rovnice 7).^[26, 41] Relevantní reakce mezi Cr(VI) a částicí nZVI zahrnují kromě redukce i tvorbu směsi nerozpustných hydroxidů za neutrálních nebo alkalických podmínek (rovnice 8, rovnice 9). Atomový poměr chromu k železu ve směsných hydroxidech se liší podle reakčních podmínek, pH a koncentrace Cr(VI).^[36, 41] Tato tvorba probíhá na povrchu částice nZVI a může potlačit další přenos elektronů z jádra kovového železa na povrch oxidické slupky. V tento moment se upřednostňuje adsorpce Cr(VI) na povrchu částice nZVI

(rovnice 10, kde \equiv FeOH představuje aktivní plochu povrchu částice nZVI). Děje se tak zejména při vysokých koncentracích Cr(VI).^[36]



Redukce toxických sloučenin šestimocného chromu vyskytujících se ve znečištěné vodě bývá zprostředkována nanočásticemi železa tzv. metodou in situ (přímá aplikace nanočástic do dané kontaminované oblasti). Proto částice nZVI musí splňovat určité podmínky. Musí mít obrovský specifický povrch, musí být šetrné a netoxické k životnímu prostředí a flexibilní pro aplikace in situ.^[40]

1.7.6 Kinetika reakce

Redukce Cr(VI) nanočásticemi nulamocného železa bývá popisována kinetickým modelem pseudo-prvního řádu (rovnice 11). Tento model udává, že rychlost reakce je úměrná koncentraci rozpuštěného substrátu. Po jeho úpravě dostaneme tvar rovnice 12:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c \quad (11)$$

$$\ln c = \ln c_0 - k \cdot t \quad (12)$$

kde c je aktuální koncentrace Cr(VI) [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] v čase t [h], c_0 je počáteční koncentrace [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$], k je zdánlivá rychlostní konstanta prvního řádu [h^{-1}].^[23, 48] Pro nás neznámou v rovnici 12 je rychlostní konstanta k . Její hodnotu lze odečíst z grafu, ve kterém jsou hodnoty $\ln c$ závislé na reakčním čase t . Body v grafu se proloží přímkou lineární regrese a z rovnice regrese lze odečíst hodnotu k , která odpovídá dané směrnici.

Pro přesnější vyjádření reaktivity různých druhů nZVI je vhodnější použít rychlostní konstantu normalizovanou na plochu povrchu částic k_{SA} viz rovnice 13. Po úpravě dostaneme rovnici 14.^[48]

$$\frac{dc}{dt} = -k_{SA} \cdot \rho_a \cdot c \quad (13)$$

$$\ln c = \ln c_0 - k_{SA} \cdot \rho_a \cdot t \quad (14)$$

kde k_{SA} je tedy normalizovaná rychlostní konstanta plochy povrchu [$\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$] a ρ_a je hmotnostní koncentrace plošného povrchu [$\text{m}^2\cdot\text{l}^{-1}$], kterou lze vypočítat podle rovnice 15:

$$\rho_a = a_{SA} \cdot \rho_m \quad (15)$$

kde a_{SA} je specifická plocha povrchu kovu [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$] a ρ_m je hmotnostní koncentrace kovu [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$].^[23, 48]

Kinetika odbourání Cr(VI) nanočásticemi železa bývá popisována tímto kinetickým modelem prvního řádu. Mechanismus kinetiky této reakce však není zcela známý, a proto není jisté, zda použití tohoto kinetického modelu je správné. V této práci jsme se tedy zaměřily na popis poklesu koncentrace Cr(VI) pomocí procentuálního odbourání Cr(VI) při kontaktu s jednotlivými typy nZVI v závislosti na době měření.

1.7.7 Aplikace částic nZVI metodou in situ

Ve srovnání s konvenčními metodami sanace životního prostředí jako je tepelná úprava, pumpování, ošetřování a chemická oxidace je metoda in situ méně nákladná a environmentálně efektivnější. Sanace kontaminovaného prostředí za pomoci nanomateriálů (nejčastěji částic nZVI) se opírá o jejich specifické vlastnosti, kterými jsou jejich specifická plocha povrchu, vysoká reaktivita a netoxicity vznikajících oxidů železa vůči životnímu prostředí.^[37, 38] Přístup metody in situ při ošetřování podzemních vod zvyšuje efektivitu tím, že se kontaminanty můžou odstraňovat přímo nebo velice blízko u zdroje znečištění.^[37] Částice nZVI se staly nejčastěji používaným nanomateriálem pro sanaci půdy a podzemních vod, protože jejich schopnost pohybovat se od místa vstřiku v znečištěném prostředí umožňuje ošetření větších ploch.^[20] Ve srovnání s jinými částicemi mají i tu výhodu, že jejich příprava není finančně nebo časově náročná a díky nanometrickým velikostem částic je snadné dodávání těchto materiálů.^[30] V současné době se provádí další výzkumy s cílem posoudit účinnost a dopady na životní prostředí jednotlivých druhů částic nZVI.^[31]

Použití nanomateriálů na bázi nulamocného železa pro sanační metody je vhodné pro širokou škálu kontaminantů, od jednoduchých kationtů a aniontů (PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-})

až po složitější organické halogenované sloučeniny (bromované difenylethery, chlorované etheny), těžké kovy (chrom, arsen, uran), organické pesticidy. Největší uplatnění se nalézá při dechloraci organických sloučenin, polychlorovaných bifenyliů a dalších halogenových sloučenin. Dále lze částice nZVI využít kromě rozkladu škodlivých látek také na imobilizaci toxických kovů např. chromu, niklu, olova, mědi, arsenu nebo zinku.^[8]

Je několik důležitých aspektů, které jsou zapotřebí k ekologicky bezpečnému přístupu při odstraňování kontaminantů během sanace životního prostředí. Patří zde identifikace možných toxických cílů a vyhodnocení jejich ekotoxicity v daném ekosystému. Dále je zapotřebí zvážit povahu látek a charakteristické složení daného znečištěného prostředí. Důležité je i odhadnutí chování nanomateriálů v daném prostředí, ze kterého mají být kontaminanty odstraněny. Nemělo by chybět ani zaměření na fyzikálně-chemické modifikace a na faktory prostředí, které by mohly ovlivnit reaktivitu a účinnost částic nZVI.^[37]

Účinnost metody in situ závisí na schopnosti dopravit částice nZVI do horninového prostředí a zajistit tak jejich interakci s případnými kontaminanty. Aplikace do horninového prostředí probíhá v určitých lokalitách, kde se suspenze částic nZVI vtlačí pomocí vrtných souprav a čerpadel do kontaminované oblasti a jsou dále transportovány pomocí proudění podzemní vody do cílové lokality (obr. 4).^[8, 42] Koncentrace suspenze nZVI se pohybuje okolo jednotek gramů na litr. Pokud se kontaminované místo nachází pod budovou, částice nZVI jsou schopné se tam dostat díky své schopnosti migrovat pod zemí.^[8, 20] Mohou protékat podzemní vodou až 20 metrů.^[39] Což je obrovská výhoda tohoto nanomateriálu. Technologie sanace zahrnuje transport nanočástic ve vodné fázi do kontaminované zóny a konečné reakce s cílovými kontaminanty za vzniku méně toxických nebo méně mobilních produktů.^[31] Zásadním parametrem pro sanační metodu in situ je pohyblivost nanočástic daným prostředím. Kvůli vysoké reaktivitě částic nZVI hrozí, že dojde k agregaci. Tomu se zamezuje modifikací povrchu částic pomocí vhodných stabilizačních činidel např. karboxymethyl celulosou nebo tetrahydridoboritanem sodným. Migrační schopnosti částic nZVI jsou ovlivněny jejich velikostí a stabilitou v čase.^[8]

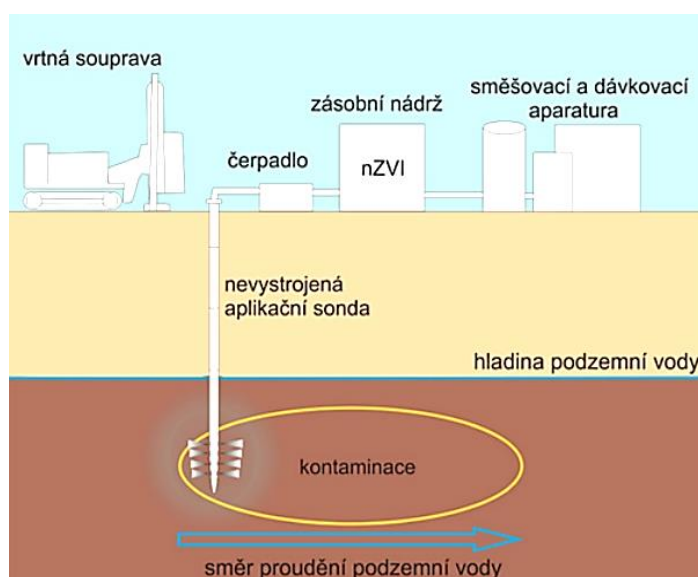
Částice nZVI působí v podzemních vodách při anaerobních podmínkách jako redukční činidlo nebo sorbent. Obvykle dochází ke kombinovaným procesům redukce, adsorpce a redukčního srážení. Tato vysoká reaktivita má za následek účinnou degradaci znečišťujících látek.^[27] V půdě i ve vodě mohou částice nZVI zůstat reaktivní vůči znečišťujícím látkám po delší dobu více než 4-8 týdnů.^[39] Toxické sloučeniny šestimocného chromu se odstraňují podobně jako jiné kontaminanty. Podstatou sanačního procesu

je redoxní proces na povrchu částic nZVI, při kterém se kovové železo v jádře chová jako donor elektronů a je schopné zredukovat toxický kov. Následně se chrom sráží ve formě nerozpustného hydroxidu nebo se adsorbuje za vzniku směsi hydroxidů se železem.^[8]

Sanace životního prostředí pomocí částic nZVI nebyla dosud rozsáhle přijata. Chybí znalosti o technologických omezeních, o environmentálních a toxikologických dopadech této aplikace.^[30] Tato metoda využívající změny oxidačně-redukčních vlastností prostředí přináší kromě výhody aplikovat nanočástice přímo do zdroje a nevynášet nic na povrch mimo znečištěné území, také řadu komplikací.^[8]

Cílem sanační technologie metodou in situ je snížit toxické znečišťující látky v problémové oblasti. V současné době existuje míra nejistoty v přístupu k hodnocení rizik s použitím nanomateriálů k úpravám znečištěných oblastí. Používané nanomateriály by měly být omezeně mobilní, stabilní a neměly by mít žádné toxikologické dopady na člověka, zvířata a okolí.^[37] Místo částic nZVI se pro sanační technologie dále používají např. ušlechtilé kovy, uhlíkové nanotrubičky, oxidy kovů nebo nanozeolity.^[38]

Hlavními aplikacemi pro čištění odpadní vod jsou tři materiály. Nanoadsorbenty, které jsou vyrobené z nanomateriálů na bázi uhlíku nebo kovu. Jejich použití vykazuje vysokou účinnost při adsorpci organických polutantů nebo kovů. Druhou aplikací jsou membránové systémy na bázi nanofilmů a nanokompozitů. Tyto materiály mají schopnost zlepšit propustnost membrány a jejich výhodou je jejich mechanická a tepelná stabilita. Poslední aplikací je používání nanokatalyzátorů a to především se zaměřením na fotokatalyzátory, jako je oxid titaničitý. Tyto aplikace umožňují rychlé a efektivní odstraňování kovů nebo organických polutantů.^[37, 38]



Obr. 4: Aplikace částic nZVI metodou in situ^[42]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Chemikálie a přístroje

Chemikálie používané v experimentální části:

chroman draselný, K_2CrO_4 , p.a. ($M_r = 194,19$), Lachema

1,5-difenylnkarbazid, $C_{13}H_{14}N_4O$, p.a. ($M_r = 242,28$), Sigma-Aldrich

99,8% ethanol pro UV, CH_3CH_2OH , p.a. ($M_r = 46,07$), Lach-Ner

96% kyselina sírová, H_2SO_4 , p.a. ($M_r = 98,08$), Lach-Ner

85% kyselina o-fosforečná, H_3PO_4 , p.a. ($M_r = 97,99$), Lach-Ner

Byl připraven zásobní roztok chromanu draselného o koncentraci $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ rozpuštěním odpovídajícího množství K_2CrO_4 v destilované vodě. Z tohoto zásobního roztoku byl naředěn druhý zásobní roztok K_2CrO_4 o koncentraci $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Před každým měřením byl čerstvě připraven roztok 1,5-difenylnkarbazidu (DFK), jehož odpovídající množství bylo rozpuštěno v ethanolu, který byl určen pro UV měření. Pro urychlení rozpuštění byl použit ultrazvuk. Vialka s obsahem roztoku DFK byla zabalena do hliníkové folie, aby se předešlo degradaci, která by nastala při kontaktu roztoku se světlem. Do nádoby z tmavého skla byl připraven roztok kyseliny sírové. Koncentrovaná H_2SO_4 (96 %) byla zředěna destilovanou vodou v poměru 1:1 (v/v).

Dále v experimentální části bylo použito běžné laboratorní sklo (vialky, kádinky, odměrné válce, odměrné baňky) a pomůcky. Byly použity váhy značky BelEngineering pro vážení K_2CrO_4 , nZVI a DFK. Pro rychlejší rozpuštění DFK byl využit ultrazvuk značky Fisherbrand FB11201. K míchání vzorků byly použity rotační míchačky značky IKA MS3 Basic. Roztoky byly odebírány automatickými pipetami značky Biohit a vzorky K_2CrO_4 obsahující nZVI byly filtrovány přes filtry PES od firmy Syringe Filters o velikosti pórů $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ do odměrných baněk. K měření absorpčních spekter roztoků byl použit spektrofotometr Specord S600 od firmy AnalytikJena. Pracovalo se s programem WinASPECT, následně byla data upravena v excelu.

2.2 Vzorky nZVI

V práci byly porovnány redukční vlastnosti pěti druhů nanočástic nulamocného železa při interakci s Cr(VI). Tyto vzorky nZVI byly dodány Mgr. Ivem Medříkem z Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů v Olomouci.

Názvy a specifické plochy povrchu těchto vzorků byly shrnuty v Tab. 1. Informace k jednotlivým druhům částic železa byly poskytnuty opět Mgr. Ivo Medřík a jsou shrnuty v textu níže.

Tab. 1: Druhy nZVI a jejich specifické plochy povrchu

Druh nZVI	Specifická plocha povrchu [m ² ·g ⁻¹]
Nanoferstar č.š. 586	16,50
Nanoferstar č.š. 197	16,18
μFe CIP BASF HQ	1,21
μFe HEPURE	0,75
μFe LAC	0,55

Druhy částic Nanoferstar č.š. 197 a Nanoferstar č.š. 586 byly poskytnuty komerčním dodavatelem NANOIRON FUTURE TECHNOLOGY. Jednalo se o nanoprášky železa, které byly stabilizovány tenkou anorganickou povrchovou vrstvou. Parametry nanočástic čísla 197 byly Fe⁰ = 97 % a Fe₃O₄ = 3 %. Číslo 586 byla pozdější vyrobená šarže Nanoferstaru s parametry Fe⁰ = 95,1 % a Fe₃O₄ = 4,9 %.

Částice typu μFe CIP BASF HQ byly poskytnuty dodavatelem The Chemical Company BASF. Tento druh mikroželeza CIP BASF HQ (carbonyl iron powder high quality) byl ve formě prášku. Řadí se do skupiny částic, které obsahují Fe⁰ = 97,8 %, C_{max} = 0,9 %, N_{max} = 0,9 %, O_{max} = 0,5 % a jejich průměrná hodnota velikosti je 2 μm.

Dalším druhem používaných částic byl μFe HEPURE (Ferox Target Zero Valent Iron Powder), který byl taktéž ve formě prášku nulamocného železa. Tyto částice byly poskytnuty firmou Hepure Technologies. Tento druh byl z 95 % čistý ZVI bez zbytkových olejů a průměrná velikost částic byla 44 μm.

2.3 Stanovení Cr(VI) kolorimetrickou metodou

Sloučeniny šestimocného chromu lze spektrofotometricky stanovit kolorimetrickou metodou. Stanovení je založeno na reakci Cr(VI) s 1,5-difenyلكarbazidem v přítomnosti roztoků silných kyselin (H₂SO₄, H₃PO₄).^[46] Tato reakce je vysoce specifická pro Cr(VI), kde se roztok 1,5-difenyلكarbazidu v 95% ethanolu používá jako organické barevné činidlo.^[47] Vytváří se intenzivně červenofialově zbarvený komplex.^[46] Tento komplex má

absorpční maximum při vlnové délce 540 nm. Reakce je velice citlivá. Touto metodou je možná analýza šestimocného chromu v jednotkách mikrogramů.^[47]

V této práci bude pomocí měřené absorbance vzniklého komplexu šestimocného chromu s 1,5-difenyلكarbazidem sledována aktuální koncentrace Cr(VI). Lineární závislost absorbance roztoku na aktuální koncentraci Cr(VI) vychází z Lambert-Beerova zákona (rovnice 16):

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (16)$$

kde A je změřená absorbance vzniklého komplexu (bez jednotky), ε je molární absorpční koeficient [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] ($\varepsilon_{\text{Cr(VI)}}$ je kolem $40\,000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), c je aktuální koncentrace Cr(VI) [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] a l je délka absorpčního prostředí (délka kyvety) [cm].^[49]

2.4 Postup měření

Byly připraveny sady roztoků v 50ml odměrných baňkách (destilovaná voda, 0,5 ml kyseliny sírové zředěné v poměru 1:1 a 0,15 ml kyseliny o-fosforečné). Před každým měřením byl připraven čerstvý roztok 1,5-difenyلكarbazidu (0,1 g 1,5-difenyلكarbazidu ve 20 ml ethanolu pro UV), který byl cca 5 minut ponechán v ultrazvukové lázni. Dále byl připraven 1 litr zásobního roztoku chromanu draselného o koncentraci $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (0,149 g K_2CrO_4 rozpuštěn v 1 litru destilované vody). Z tohoto zásobního roztoku bylo do jedné vialky odebráno 40 ml a do druhé vialky 20 ml spolu s 20ml vody. Takto byl připraven roztok K_2CrO_4 o koncentraci $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Do dvou 60ml vialek bylo naváženo určité množství jednoho druhu nZVI (hmotnosti v průběhu experimentální části byly 0,50 g, 0,25 g a 0,10 g).

Do jedné vialky obsahující nZVI bylo nalito 40 ml roztoku K_2CrO_4 ($c = 40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) a do druhé vialky 40 ml roztoku K_2CrO_4 ($c = 20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Při kontaktu chromanu draselného s částicemi nZVI byly spuštěny stopky. Tyto vialky byly umístěny v rotačních míchačkách a jejich rychlost byla nastavena na 750 otáček za minutu.

Po 5 minutách třepání bylo pipetou odebráno 1,5 ml vzorku do injekční stříkačky. Vzorek byl poté nadávkován stříkačkou přes filtr do odměrné baňky. Ke směsi v odměrné baňce bylo odpipetováno 0,5 ml roztoku 1,5-difenyلكarbazidu. Poté byl roztok doplněn destilovanou vodou po rysku a nechal se 5 minut stát. Absorbance roztoku byla změřena v křemenných kyvetách na spektrofotometru v rozmezí vlnových délek 350-750 nm (měřilo se po 0,5 nm).

Takovým postupem byl každý roztok měřen po dobu 3 hodin. Slepým roztokem byla destilovaná voda a v prvním měření v čase $t = 0$ min byly změřeny roztoky K_2CrO_4 bez přítomnosti částic nZVI. Z naměřených absorbancí bylo vypočítáno zredukované množství Cr(VI) v roztoku v závislosti na čase.

VÝSLEDKY A DISKUZE

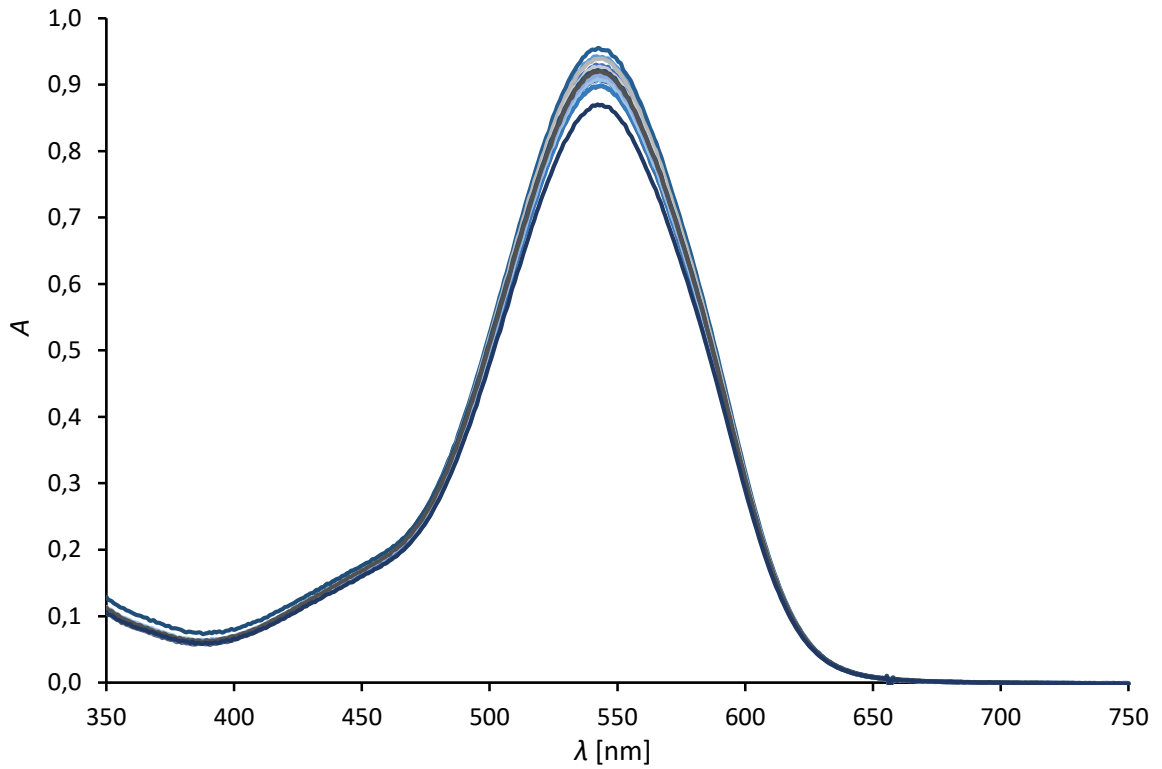
Práce byla zaměřena na sledování redukčních vlastností 5 druhů nanočástic železa při interakci s toxickým šestimocným chromem. Jednotlivé druhy nZVI se od sebe lišily plochou povrchu (Tab. 1, str. 30). Roztoky chromanu draselného o koncentraci $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ byly použity jako forma šestimocného chromu. Práce byla rozdělena na dvě části. V první části byla porovnávána reaktivita 1 druhu nZVI při různých navážkách v kontaktu s chromanem draselným. V druhé části byla porovnávána reaktivita všech 5 druhů nZVI při navážce, která vykazovala nejlepší redukční účinky v první části práce.

3.1 Reaktivita nZVI Nanoferstar č.š. 197 při různých navážkách

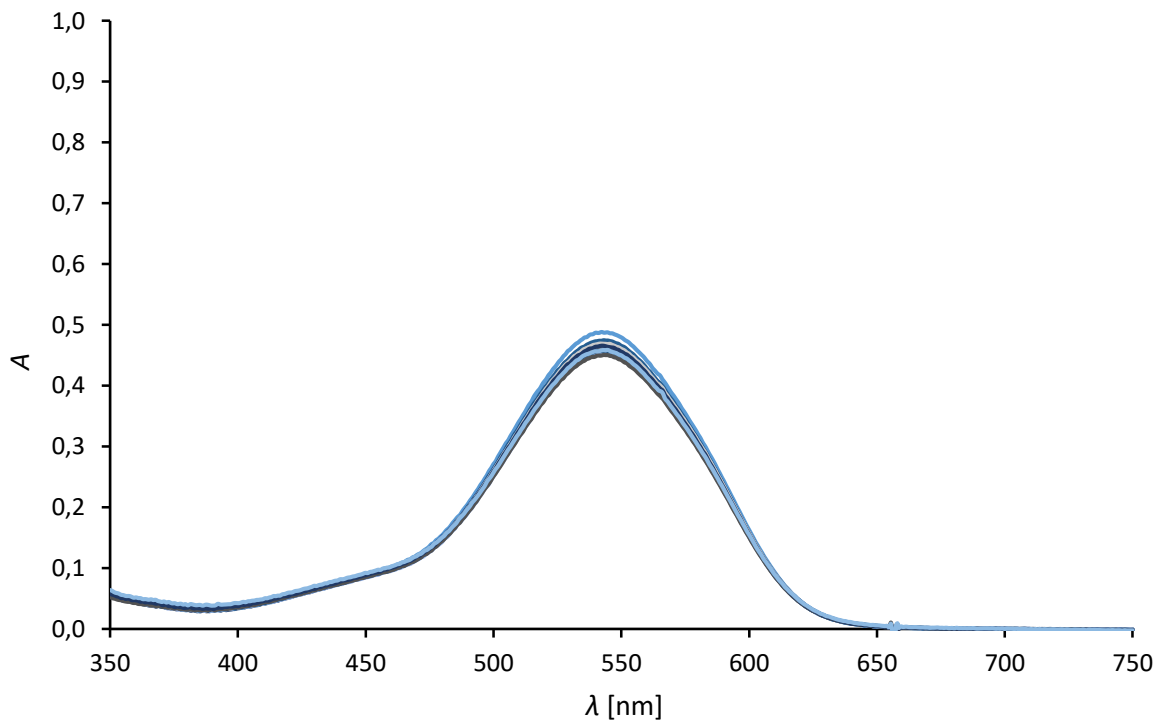
V této části byly použity nanočástice železa typu Nanoferstar č.š. 197. Plocha povrchu tohoto typu nZVI činila $16,18 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Byla sledována reaktivita těchto částic při navážkách 0,50 g, 0,25 g a 0,10 g při interakci s roztokem chromanu draselného o koncentraci $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Ke každé navážce byly provedeny 3 měření kvůli reprodukovatelnosti dat se stejným postupem, který je uveden v kapitole 2.4 na str. 31. Dále se pracovalo s průměrnými hodnotami naměřených dat.

Z proměřených absorbcí roztoků byla sestavena absorpční spektra v závislosti na vlnové délce. Vzniklá spektra sledovaného komplexu Cr(VI) s 1,5-difenylykarbazidem byla měřena po dobu 3 hodin. Absorpční maximum těchto spekter se pohybovalo okolo vlnové délky 540 nm. Absorbance byla vyšší u měření s koncentrovanějším roztokem chromanu draselného ($40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Na vzniklých absorpčních spektrech je znát průběh redukce šestimocného chromu po celou dobu měření, čemuž odpovídají snižující se hodnoty absorbcí v absorpčním maximu měřených roztoků (Graf 1, Graf 2). To odpovídá Lambert-Beerovu zákonu (rovnice 16), který pojednává o lineární závislosti absorpce roztoku na koncentraci měřící látky.

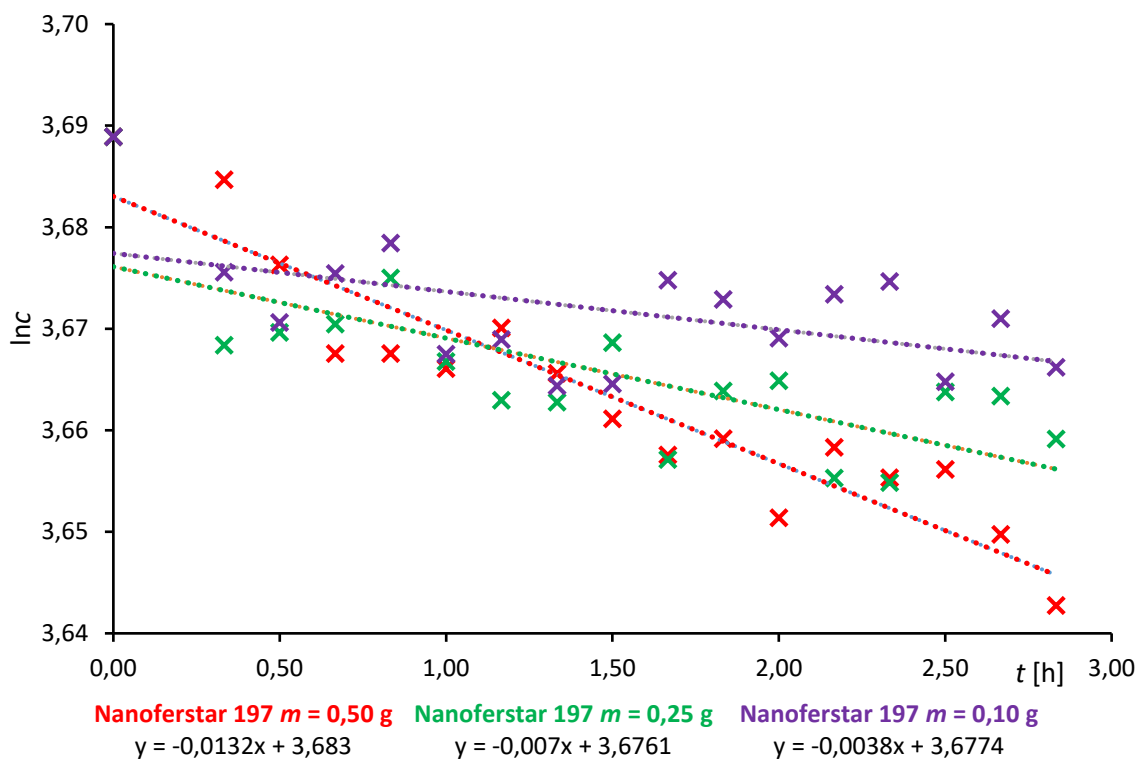
Ze zjištěných hodnot v absorpčním maximu byly dále vypočítány koncentrace roztoků Cr(VI). Poté byly sestrojeny grafy závislostí zjištěných koncentrací $\ln c(\text{Cr}(\text{VI}))$ na době měření t u roztoků chromanu draselného o koncentracích $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v kontaktu s Nanoferstarem č.š. 197 při navážkách 0,50 g, 0,25 g a 0,10 g (Graf 3, Graf 4).



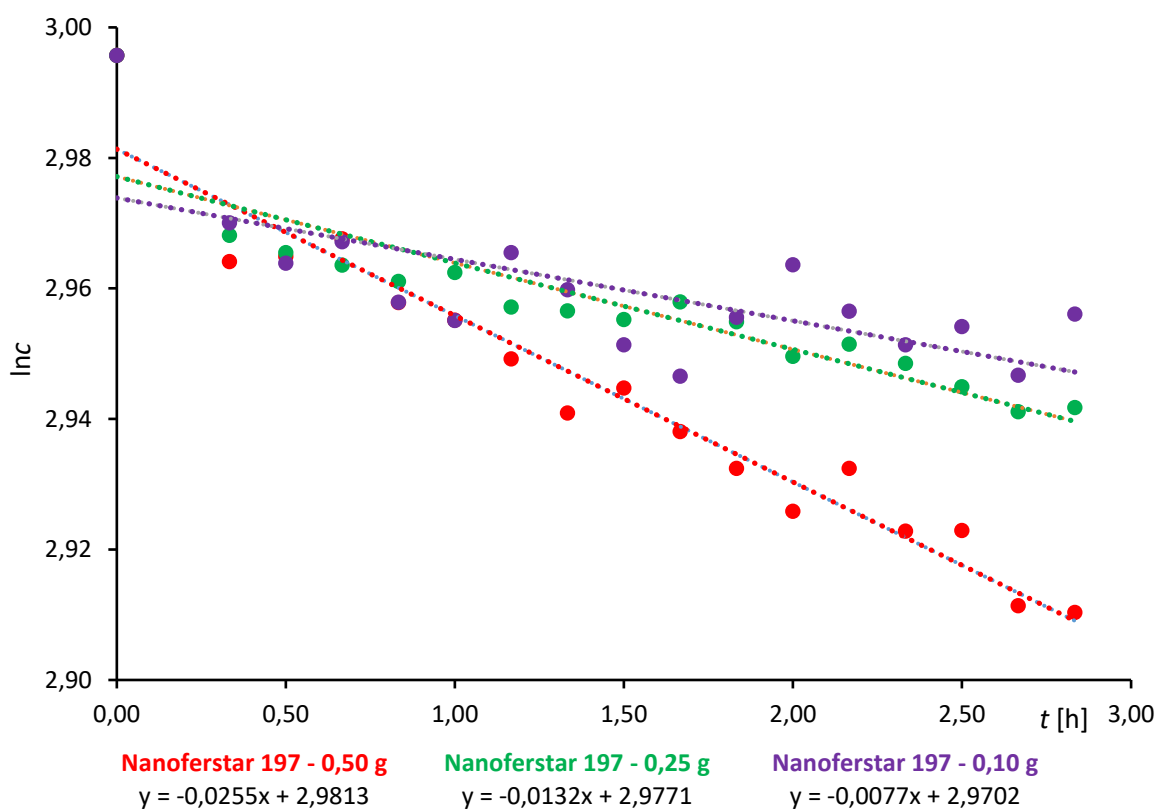
Graf 1: Absorpční spektrum komplexu Cr(VI) s 1,5-difenyلكarbazidem v přítomnosti Nanoferstaru č.š. 197 o hmotnosti 0,50 g ($c_0(\text{Cr(VI)}) = 40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)



Graf 2: Absorpční spektrum komplexu Cr(VI) s 1,5-difenyلكarbazidem v přítomnosti Nanoferstaru č.š. 197 o hmotnosti 0,50 g ($c_0(\text{Cr(VI)}) = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)



Graf 3: Interakce částic NanofeStar č.š. 197 o $m = 0,50$ g, $0,25$ g, $0,10$ g s roztokem K_2CrO_4 ($c = 40$ $mg \cdot l^{-1}$)



Graf 4: Interakce částic NanofeStar č.š. 197 o $m = 0,50$ g, $0,25$ g, $0,10$ g s roztokem K_2CrO_4 ($c = 20$ $mg \cdot l^{-1}$)

Ve grafech 3 a 4, které znázorňují závislost měřené $\ln c(\text{Cr(VI)})$ na době měření t , můžeme sledovat průběh poklesu Cr(VI) u roztoku chromanu draselného o koncentraci $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v kontaktu s Nanoferstarem č.š. 197 o navážkách 0,50 g, 0,25 g a 0,10 g. Přímký jednotlivých měření vykazují lepší redukční vlastnosti při navážce 0,50 g Nanoferstaru č.š. 197 než při navážkách 0,25 g a 0,10 g. Při porovnání směrnic přímek pro jednotlivé navážky Nanoferstaru č.š. 197 můžeme předpokládat, která navážka vykazuje lepší účinnost redukce. U obou koncentrací chromanu draselného jsou nejnižší hodnoty směrnic při navážkách 0,50 g, což poukazuje na rychlejší postup redukce Cr(VI) za měřený čas. U roztoku K_2CrO_4 o koncentraci $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a navážce 0,50 g Nanoferstaru č.š. 197 je hodnota směrnice $-0,0132$. Za to u roztoku K_2CrO_4 o koncentraci $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při stejné navážce Nanoferstaru č.š. 197 je hodnota směrnice nižší, její hodnota je $-0,0255$. Dá se předpokládat, že Nanoferstar č.š. 197 má lepší redukční účinky při kontaktu se zředěnějším roztokem chromanu draselného. U nižších navážek Nanoferstaru č.š. 197 vidíme nárůst v hodnotách směrnic, který naznačuje mírnější postup redukce při nižších navážkách.

Ze zjištěných koncentrací Cr(VI) v průběhu měření bylo poté vypočítáno procentuální množství zredukovaného Cr(VI) v závislosti na čase měření t (Tab. 2).

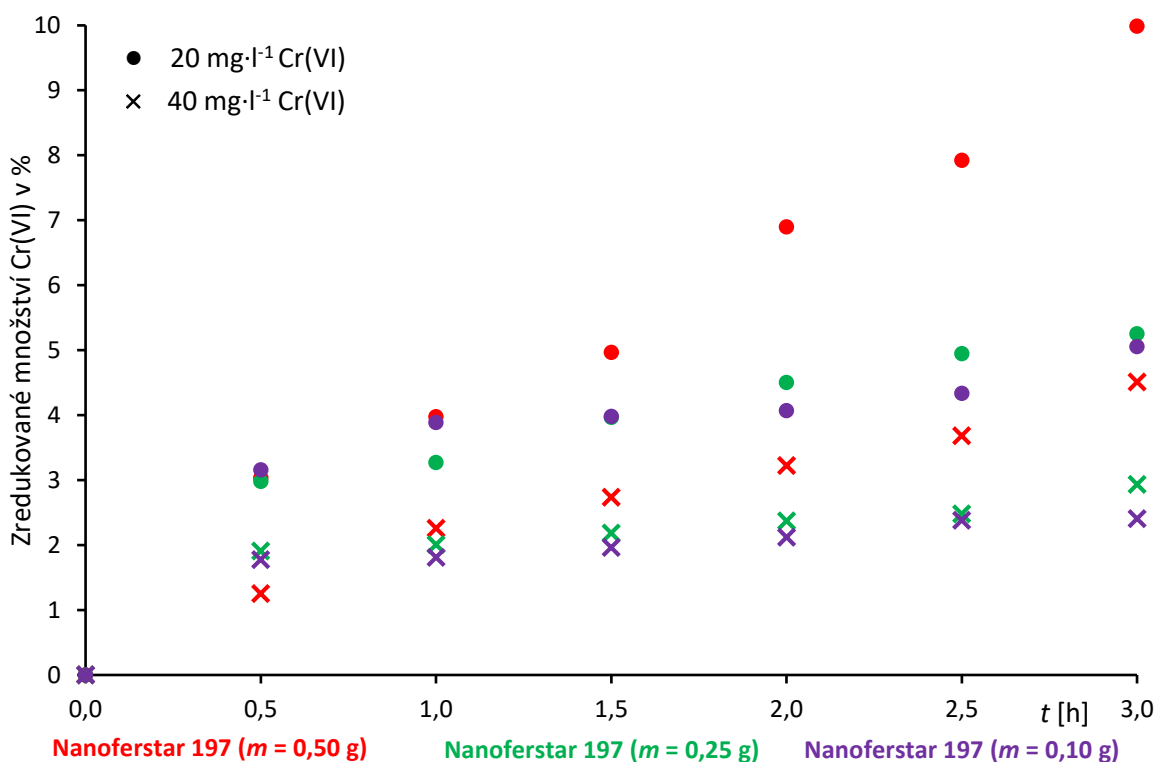
Tab. 2: Zredukované množství Cr(VI) při interakci s Nanoferstarem č.š. 197

$c(\text{K}_2\text{CrO}_4)$ [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	m (Nanoferstar197) [g]	t [h]						
		0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
		Zredukované množství Cr(VI) [%]						
40	0,50	0	1,25	2,26	2,74	3,22	3,68	4,51
	0,25	0	1,91	2,01	2,19	2,37	2,48	2,93
	0,10	0	1,77	1,81	1,96	2,12	2,38	2,40
20	0,50	0	3,03	3,98	4,97	6,90	7,92	9,99
	0,25	0	2,98	3,27	3,96	4,51	4,95	5,25
	0,10	0	3,16	3,89	3,98	4,07	4,34	5,05

V tabulce 2 sledujeme procentuální množství zredukovaného Cr(VI) při různých navážkách Nanoferstaru č.š. 197 v roztoku chromanu draselného o koncentraci $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Pozorujeme, že během měření roste zredukované množství Cr(VI) v závislosti na čase. Dále sledujeme, že účinnost redukce roste s větším množstvím částic Nanoferstaru č.š. 197.

Lepší redukční účinky mají částice při kontaktu se zředěnějším roztokem chromanu draselného, kdy po 3 hodinách měření s Nanoferstarem č.š. 197 o hmotnosti 0,50 g je zredukováno přibližně 9,99 % Cr(VI) v roztoku chromanu draselném o koncentraci $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a 4,51 % Cr(VI) v roztoku chromanu draselného o koncentraci $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Zjištěné hodnoty z tabulky 2 byly shrnuty v grafickém provedení pro porovnání redukční účinnosti. Graf 5 ukazuje proces odstranění Cr(VI) částicemi typu Nanoferstar č.š. 197. Z grafu pozorujeme, že všechny tři navážky nZVI jsou účinnější v odstranění Cr(VI) po 3 hodinách měření ve zředěnějším roztoku chromanu draselného. Nejlepší redukční účinky sledujeme při navážce částic nZVI 0,50 g. Účinnost odbourání Cr(VI) při navážce 0,25 g je o polovinu nižší ve srovnání s navážkou 0,50 g. Nejnižší účinnost mají částice při navážce 0,10 g. V koncentrovanějším roztoku chromanu draselného částice Nanoferstaru č.š. 197 vykazují poloviční redukční účinnost a je zachován trend, ve kterém mají částice nZVI lepší redukční účinky při vyšších navážkách.



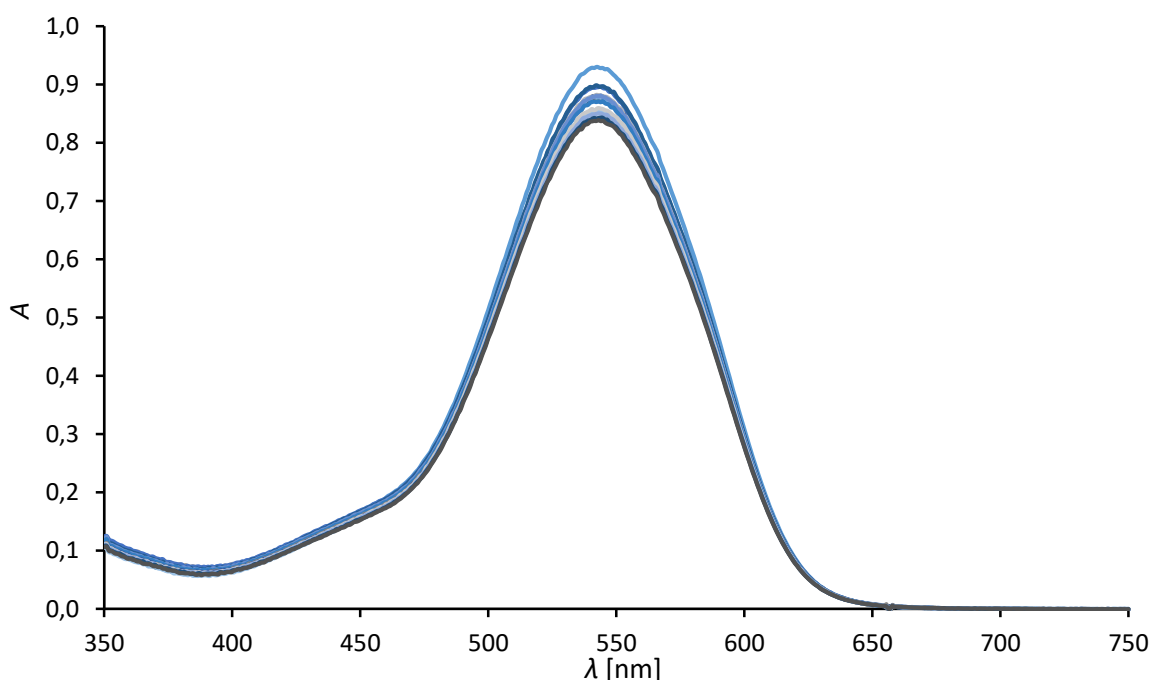
Graf 5: Odbourání Cr(VI) v roztocích K_2CrO_4 o $c = 40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ částicemi Nanoferstar č.š.197 o různých navážkách

3.2 Reaktivita 5 druhů nZVI při jedné navážce

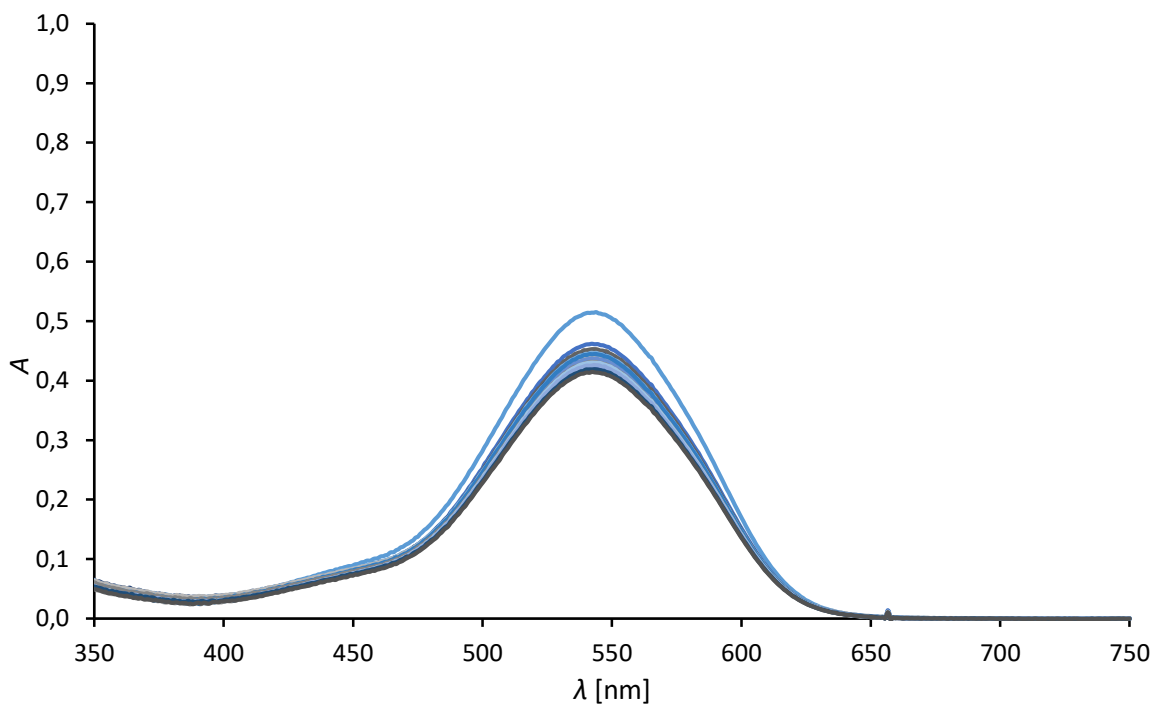
Ve druhé části práce bylo použito celkem 5 druhů nZVI, které se od sebe lišily plochami povrchu viz Tab. 1 str. 30. Byla sledována reaktivita těchto druhů při navážce 0,50 g při interakci s roztokem chromanu draselného o koncentraci $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Každý druh nZVI byl proměřen třikrát za účelem reprodukovatelnosti dat se stejným postupem, který je uveden v kapitole 2.4 na str. 31. Dále bylo pracováno s průměrnými hodnotami naměřených dat. Postup vyhodnocování zjištěných výsledků byl podobný jako v kapitole 3.1.

Byly sestrojeny spektra z proměřených absorbancí měřených roztoků chromanu draselného s nanočásticemi železa v závislosti na vlnové délce (Graf 6, Graf 7). Absorpční spektra dosahovala vyšších hodnot absorbancí u koncentrovanějšího roztoku chromanu draselného. Snižující hodnoty absorpčních maxim ve spekter odpovídají průběhu redukce Cr(VI) po celou dobu měření.

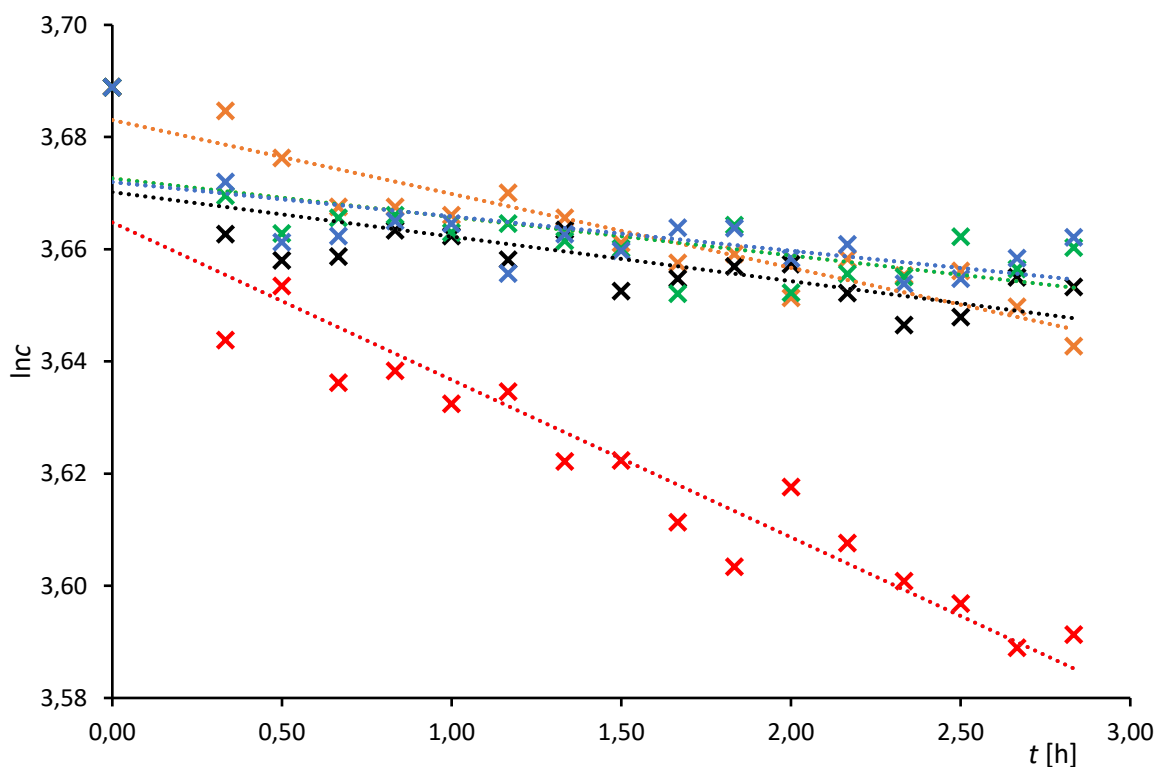
Dále byly sestrojeny grafy zjištěných koncentrací $\ln c(\text{Cr(VI)})$ během redukce v závislosti na době měření t . Sledujeme zde redukci roztoků chromanu draselného o koncentracích $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v kontaktu s 5 různými druhy nZVI. Jednotlivé druhy nZVI se od sebe lišily plochami povrchu. Během měření byla použita u všech stejná navážka 0,50 g. Tyto grafy byly sestrojeny ve dvou formách (Graf 8, Graf 9) pro lepší porovnání redukční účinnosti jednotlivých druhů nZVI v roztoku chromanu draselném.



Graf 6: Absorpční spektrum komplexu Cr(VI) s 1,5-difenyلكarbazidem v přítomnosti Nanoferstaru č.š. 586 o hmotnosti 0,50 g ($c_0(\text{Cr(VI)}) = 40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)



Graf 7: Absorpční spektrum komplexu Cr(VI) s 1,5-difenyلكarbazidem v přítomnosti Nanoferstaru č.š. 586 o hmotnosti 0,50 g ($c_0(\text{Cr(VI)}) = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)



Nanoferstar č.š. 586

$$y = -0,0281x + 3,6648$$

Nanoferstar č.š. 197

$$y = -0,0132x + 3,683$$

uFe CIP BASF HQ

$$y = -0,0079x + 3,6702$$

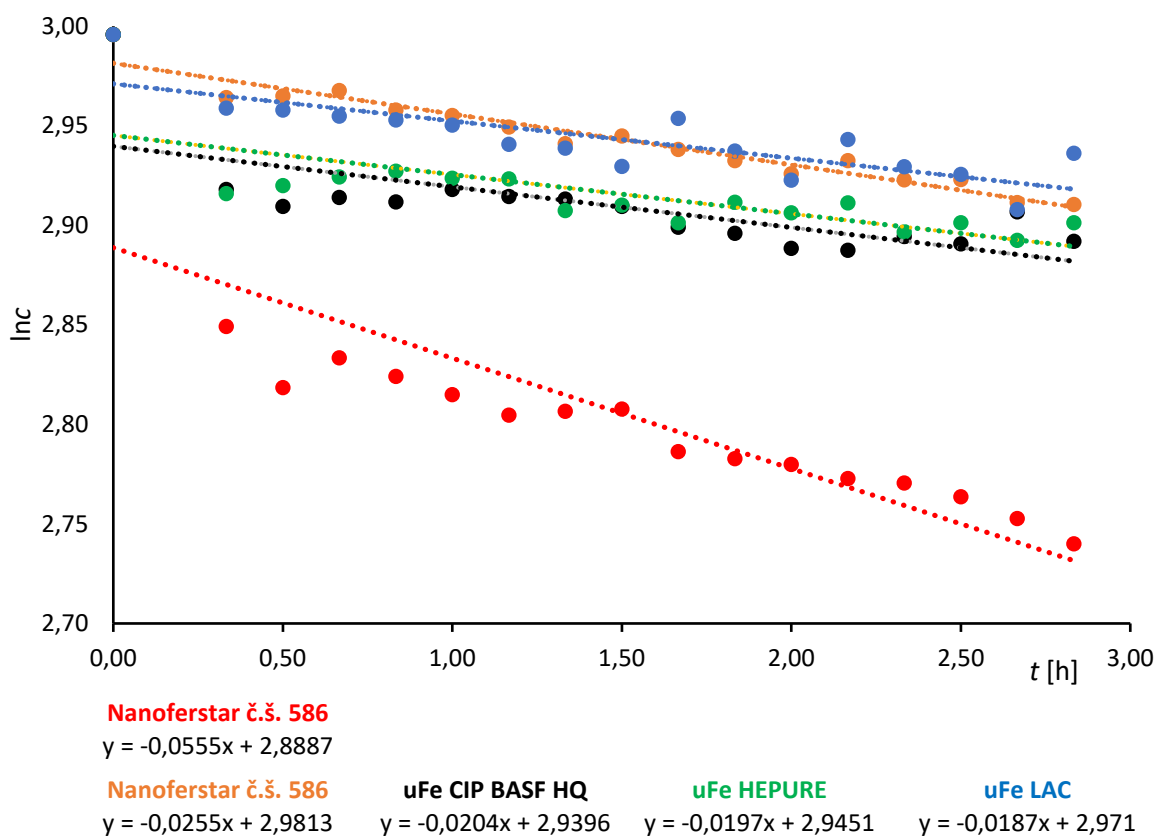
uFe HEPURE

$$y = -0,0069x + 3,6726$$

uFe LAC

$$y = -0,0061x + 3,672$$

Graf 8: Interakce 5 druhů nZVI s odlišnými plochami povrchu s roztokem K_2CrO_4 ($c = 40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)



Graf 9: Interakce 5 druhů nZVI s odlišnými plochami povrchu s roztokem K_2CrO_4 ($c = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$)

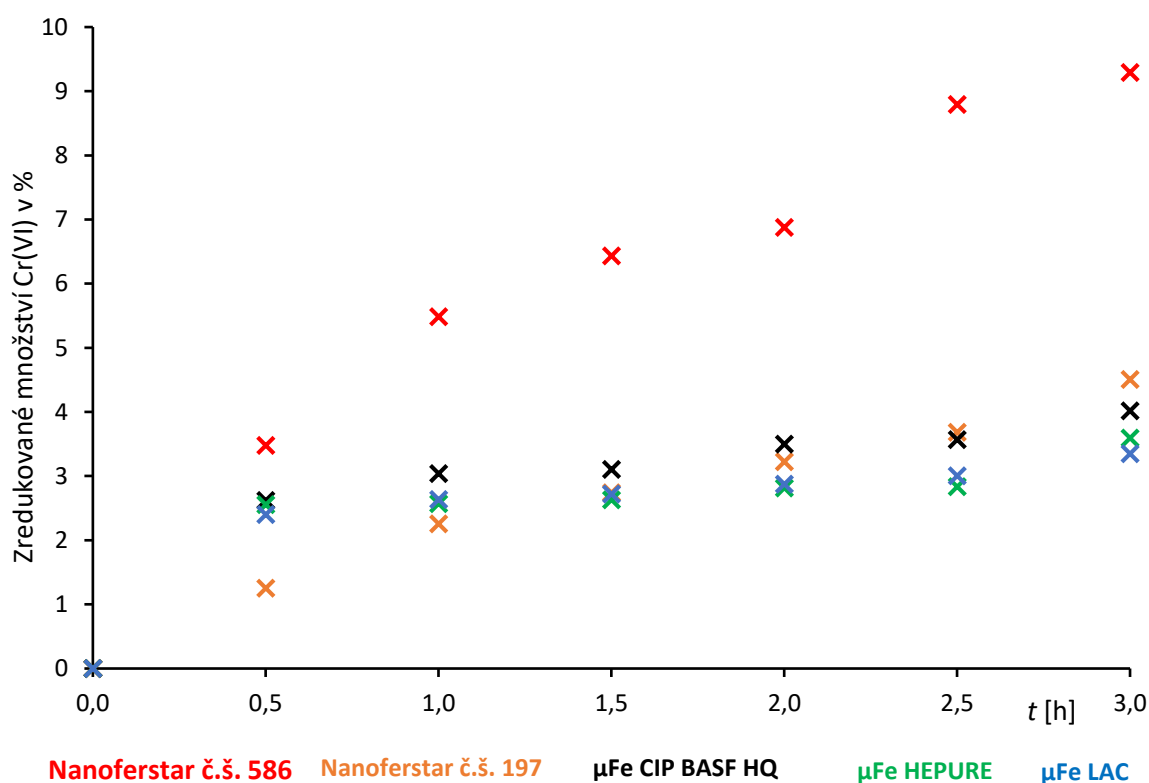
V grafech 8 a 9, které znázorňují logaritmickou koncentrační závislost $Cr(VI)$ na době měření, můžeme sledovat průběh redukce. Z obou grafů je zřejmé, že nejlepší redukční účinnost po třech hodinách měření vykazují částice typu Nanoferstar č.š. 586. Což odpovídá i zjištěným hodnotám směrnic z rovnic přímek jednotlivých měření, kdy typ částic Nanoferstar č.š. 586 má hodnoty směrnic v porovnání s ostatními druhy nZVI nejmenší. V kontaktu s K_2CrO_4 o koncentraci $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ má směrnici o hodnotě $-0,0281$ a v kontaktu s K_2CrO_4 o koncentraci $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ je hodnota směrnic $-0,0555$. Tento typ nZVI, který má největší plochu povrchu $16,50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, vykazuje podle výše uvedených grafů 8 a 9 nejlepší redukční účinky, protože u ostatních druhů jsou hodnoty směrnic vyšší. Naopak nejmenší redukční vlastnosti vykazují částice typu uFe LAC, které mají hodnoty směrnic ve srovnání s ostatními druhy nZVI nejvyšší. Tento typ částic má nejmenší plochu povrchu $0,55 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a při interakci s K_2CrO_4 o koncentraci $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ má hodnotu směrnic $-0,0061$ a při interakci se zředěnějším roztokem K_2CrO_4 má hodnotu $-0,0187$. U všech druhů nZVI jsou hodnoty směrnic přímek značně nižší při kontaktu se zředěnějším roztokem K_2CrO_4 . Tento fakt poukazuje na lepší redukční účinky částic nZVI při interakci se zředěnějším roztokem K_2CrO_4 , který má koncentraci $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

V tabulce 3 níže jsou uvedeny vypočtené hodnoty procentuálního množství zredukovaného Cr(VI) v závislosti na čase měření při interakci s 5 různými druhy nZVI s roztokem chromanu draselného o koncentraci 40 mg·l⁻¹ a 20 mg·l⁻¹. Bylo sledováno zredukované množství Cr(VI) po 3 hodinách měření a byla porovnána redukční účinnost jednotlivých druhů nZVI. Nejlepší redukční vlastnosti vykazuje, jak již bylo zmíněno, typ částic Nanoferstar č.š. 586. Tyto částice mají největší plochu povrchu (Tab. 1, str. 30) a po třech hodinách měření byly schopny zredukovat 9,30 % Cr(VI) v kontaktu s K₂CrO₄ o koncentraci 40 mg·l⁻¹. Při kontaktu s K₂CrO₄ o koncentraci 20 mg·l⁻¹ zredukovaly 22,57 % Cr(VI) a vykazují tak skoro dvakrát lepší redukční účinnost. Poté následuje druh částic Nanoferstar č.š. 197, jejichž účinnost je téměř o polovinu menší než u Nanoferstaru č.š. 586. Dále redukční účinky klesají nepatrným rozdílem u druhů μFe CIP BASF HQ, μFe HEPURE a μFe LAC. Druh μFe LAC vykazuje nejmenší redukční účinnost. U koncentrovanějšího roztoku K₂CrO₄ (40 mg·l⁻¹) byl schopen tento druh s nejmenší plochou povrchu 0,55 m²·g⁻¹ zredukovat 3,35 % a u zředěnějšího roztoku K₂CrO₄ (20 mg·l⁻¹) zredukoval 7,05 % Cr(VI).

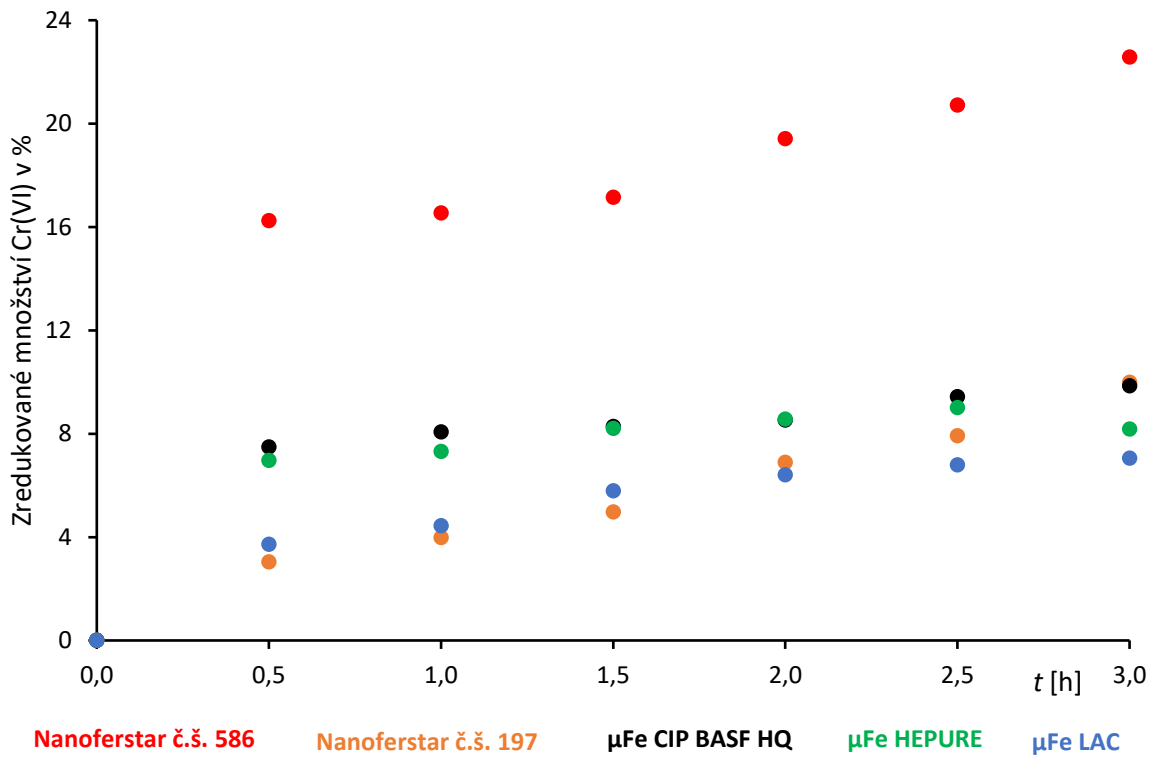
Tab. 3: Zredukované množství Cr(VI) při interakci s 5 druhy nZVI

<i>c</i> (K ₂ CrO ₄) [mg·l ⁻¹]	Druh nZVI <i>m</i> = 0,50 g	<i>t</i> [h]						
		0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
		Zredukované množství Cr(VI) [%]						
40	Nanoferstar č.š. 586	0	3,48	5,49	6,43	6,88	8,79	9,30
	Nanoferstar č.š. 197	0	1,25	2,26	2,74	3,22	3,68	4,51
	μFe CIP BASF HQ	0	2,62	3,04	3,10	3,50	3,57	4,02
	μFe HEPURE	0	2,56	2,57	2,63	2,82	2,83	3,60
	μFe LAC	0	2,40	2,64	2,72	2,87	3,00	3,35
20	Nanoferstar č.š. 586	0	16,25	16,54	17,15	19,42	20,72	22,57
	Nanoferstar č.š. 197	0	3,03	3,98	4,97	6,90	7,92	9,99
	μFe CIP BASF HQ	0	7,49	8,07	8,27	8,52	9,44	9,86
	μFe HEPURE	0	6,96	7,31	8,18	8,21	8,57	9,05
	μFe LAC	0	3,73	4,44	5,79	6,41	6,79	7,05

Zjištěné hodnoty z tabulky 3 byly dále shrnuty v grafech 10 a 11, které ukazují proces odstranění Cr(VI) z roztoku chromanu draselného v kontaktu s 5 různými druhy nZVI s odlišnými plochami povrchu při stejné navážce 0,50 g. V grafu 10, který popisuje odbourání Cr(VI) z koncentrovanějšího roztoku K_2CrO_4 ($40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) pozorujeme, že nejlepší účinnost odbourání připadá částicím typu Nanoferstar č.š. 586. Poté následují částice typů Nanoferstar č.š. 197, μFe CIP BASF HQ, μFe HEPURE a μFe LAC, které mají účinnosti odbourání v porovnání s Nanoferstarem č.š. 586 o necelou polovinu menší. Při porovnání grafů 10 a 11 vidíme, že odbourání Cr(VI) je úspěšnější při interakci částic nZVI se zředěnějším roztokem K_2CrO_4 . Po půl hodině měření je odbouráno v roztoku K_2CrO_4 o koncentraci $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ skoro dvakrát tolik Cr(VI) než v roztoku o koncentraci $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Proces odbourávání Cr(VI) během 3 hodin měření probíhá tedy rychleji při kontaktu částic nZVI se zředěnějším roztokem K_2CrO_4 .



Graf 10: Odbourání Cr(VI) v roztoku K_2CrO_4 o $c = 40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v kontaktu s 5 odlišnými typy nZVI



Graf 11: Odbourání Cr(VI) v roztoku K_2CrO_4 o $c = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v kontaktu s 5 odlišnými typy nZVI

ZÁVĚR

V této bakalářské práci byly porovnány redukční vlastnosti různých stabilizovaných typů nanočástic nulamocného železa při interakci s šestimocným chromem. Bylo porovnáno celkem pět typů částic železa, které se od sebe lišily plochou povrchu. Šestimocný chrom byl použit ve formě roztoku chromanu draselného o koncentracích $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Práce byla rozdělena na dvě části. V první části měření byla sledována redukční účinnost pouze jednoho druhu nZVI. Byly testovány účinky částic Nanoferstar č.š. 197 při třech navážkách (0,50 g, 0,25 g a 0,10 g). Výsledky sledování úbytku koncentrace Cr(VI) naznačovaly, že lepší redukční účinnost vykazují částice při vyšších navážkách. Rychlejší průběh redukce u vyšších navážek byl způsoben přítomností většího obsahu nanočástic železa v roztoku. V kontaktu s roztokem o nižší koncentraci chromanu draselného byly všechny navážky nanočástic účinnější než při interakci s roztokem o vyšší koncentraci. Bylo to způsobeno tím, že nanočástice nebyly v méně koncentrovanějším roztoku tak zahlceny přítomným Cr(VI) a vykazovaly tak rychlejší průběh redukce.

Ve druhé části bylo použito k redukci Cr(VI) pět různých druhů částic železa při navážce 0,50 g. Použité druhy byly Nanoferstar č.š. 586, Nanoferstar č.š. 197, μFe CIP BASF HQ, μFe HEPURE a μFe LAC. Druhy nanočástic železa vykazovaly lepší redukční vlastnosti (větší reaktivitu) oproti druhům mikročástic železa. Tento jev byl způsoben tím, že nanočástice oproti mikročásticím mají velký specifický povrch. Na něm se vyskytuje více reaktivních míst, což zvyšuje tendenci nanočástic k adsorbování, interakci a redukci. Redukční vlastnosti se odrážely i na ploše povrchu jednotlivých druhů. Částice Nanoferstar č.š. 586 s největší plochou povrchu vykazovaly nejlepší redukční účinky. Účinnost jednotlivých částic klesala s jejich plochou povrchu.

Z tohoto průběhu lze předpokládat, že redukční vlastnosti částic závisí na jejich ploše povrchu a účinnost redukce může být ovlivněna množstvím částic a množstvím daného polutantu, který je přítomen v roztoku.

SUMMARY

In this thesis the reduction properties of stabilized types of nanoparticles of zerovalent iron (nZVI) in interaction with hexavalent chromium (CrVI) were compared. Five types of iron particles with different surface area values were compared. Hexavalent chromium was used as a potassium chromate solution of different concentrations ($40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

This thesis was divided into two parts. In the first part of the measurement the reduction efficiency of only one type of nZVI was studied. The effects of the particles of Nanoferstar 197 were tested in three batches (0.50 g, 0.25 g and 0.10 g). The results of monitoring the decreasing concentration of Cr (VI) indicated that particles are demonstrating a better reduction efficiency at higher batch. The faster reduction rate in higher batch was caused by the larger content of iron nanoparticles in the solution. All batches of nanoparticles were more effective in contact with a less concentrated potassium chromate solution than with a more concentrated solution. This was due to the fact that the nanoparticles were not so overloaded with the Cr(VI) in the less concentrated solution and because of that it exhibited a faster reduction.

In the second part of this thesis, five types of iron nanoparticles at the same batch (0.50 g) were used to reduce Cr(VI). These types of iron particles were used: Nanoferstar 586, Nanoferstar 197, μFe CIP BASF HQ, μFe HEPURE and μFe LAC. The types of iron nanoparticles exhibited better reduction properties (better reactivity) than types of microparticles of iron. This was due to the fact that nanoparticles have a larger specific surface area over the microparticles. On this larger specific surface area are more reactive sites that increasing the tendency of nanoparticles to adsorb, interact and reduce. The reduction properties depended on the surface area of each type of iron particles. Particles of Nanoferstar 586 with the largest value of specific surface showed the best reduction effect. The efficiency of reduction decreased with the less surface area of the individual types of iron particles.

Conclusion of this thesis is that reduction properties of the particles depend on their surface area and the reduction efficiency can be affected by the amount of particles and the amount of the pollutant in the solution.

POUŽITÉ ZDROJE A VYHLÁŠKY

- [1] BOBROWSKA-GRESIK, Ewa. *Chemical Elements Compendium*.: 2THETA, 2013, s. 61-64. ISBN 978-80-86380-66-7.
- [2] BARNHART, Joel. *Occurrences, Uses, and Properties of Chromium. Regulatory Toxicology and Pharmacology*. ELSEVIER, 2002, **26**(iss. 1), S3-S7. [2018-07-11]. DOI: <https://doi.org/10.1006/rtp.1997.1132>.
- [3] KAMENÍČEK, Jiří, ŠINDELÁŘ Zdeněk, PASTOREK Richard a KAŠPÁREK František. *Anorganická chemie - Prvky podskupiny chromu*. 4. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009, s. 233-242. ISBN 978-80-244-2387-6.
- [4] HUNT, Andrew. *A-Z Chemistry Handbook + Online 4th Edition (Complete A-Z)*. 4. Oxfordshire: PHILIP ALLAN UPDATES, 2009, s. 90-91. ISBN 978-0-340-99100-8.
- [5] LUKEŠ, Ivan a MIČKA Zdeněk. *Anorganická chemie II. (Systematická část)*. Praha: Karolinum, 1998, s. 163-168. ISBN 8071846635.
- [6] KOTAŠ, Jerzy a STASICKA Zofia. *Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. Environmental Pollution*. Poland: ELSEVIER, 2000, **107**(iss. 3), 263-283. [cit. 2018-07-11]. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00168-2).
- [7] GIANGUZZA, Antonio, PELIZZETTI Ezio a SAMMARTANO Silvio. *Chemical Processes in Marine environments*. New York: Springer, 2013, s. 281-295. ISBN 978-3-642-08589-5.
- [8] ČERNÍK, Miroslav. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. 1. Praha: VŠCHT, 2010, s. 348. ISBN 978-80-7080-767-5.
- [9] GUERTIN, Jacques, JACOBS James a AVAKIAN Cynthia. *Chromium(VI) Handbook - Toxicity and Health Effects of Chromium (All Oxidation States)*. Boca Raton: CRC Press, 2004, s. 215-234. ISBN 9780203487969.
- [10] *Centers for Disease Control and Prevention: Chromium Toxicity* [online]. USA: CDC, 2008 [cit. 2018-11-25]. Dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=10&po=4>
- [11] *ATSDR: Toxicological Profile for Chromium* [online]. Atlanta: Public Health Service, 2012 [cit. 2018-12-06]. Dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=62&tid=17>
- [12] *The National Institute for Occupational Safety and Health: EPA Air Toxics: Chromium Compounds* [online]. USA, Atlanta: HHS, 2018 [cit. 2018-12-24]. Dostupné z: <https://www.cdc.gov/niosh/topics/chromium/>
- [13] *Nanoprotech: Historie a současnost nanotechnologií* [online]. cz: ELF Logistic, 2016 [cit. 2018-12-26]. Dostupné z: <https://www.nanoprotech.cz/historie-a-soucasnost-nanotechnologie/>

- [14] KUBÍNEK, Roman a STRÁNSKÁ Vendula. *Katedra experimentální fyziky: Úvod do problematiky nanotechnologií* [online]. 2006 [cit. 2018-12-26]. Dostupné z: <http://exfyz.upol.cz/didaktika/oprlz/>
- [15] PITKETHLY, Michael J. *Nanomaterials - the driving force*. *Materialstoday* [online]. 2004, 20-29 [cit. 2018-12-25]. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00627-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00627-3). Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702104006273>
- [16] BAER, Donald a ENGELHARD Mark. *Characterization challenges for nanomaterials*. *Surface and interface analysis* [online]. 2008, 529-537 [cit. 2018-12-25]. DOI: 10.1002/sia.2726. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/227830013_Characterization_challenges_for_nanomaterials
- [17] KVÍTEK, Libor a PANÁČEK Aleš. *Základy koloidní chemie*. OLOMOUC: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007, s. 6-9, 19-23. ISBN 978-80-244-1669.
- [18] SERVIN, Alia a WHITE Jason. *Nanotechnology in agriculture: Next steps for understanding engineered nanoparticle exposure and risk*. *NanoImpact* [online]. USA: Elsevier, 2016, 9-12 [cit. 2018-12-26]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.impact.2015.12.002>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452074815300185>
- [19] SUN, Yuan-Pang, LI Xiao-Qin a CAO Jiasheng. *Characterization of zero-valent iron nanoparticles*. *Advances in colloid and interface science* [online]. USA: Elsevier, 2006, 47-56 [cit. 2018-12-27]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.03.001>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000186860600025X>
- [20] PRASAD, Majeti a CAMPOS FAVAS Paulo Jorge. *Bio-Geotechnologies for Mine Site Rehabilitation - Nano-enhanced materials*. NETHERLANDS: Elsevier, 2018, s. 201-2014. ISBN 9780128129876.
- [21] NURMI, James, TRATNYEK Paul G. a SARATHY Vaishnavi. *Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics*. *Environmental Science & Technology* [online]. USA, 2005, 1221-1230 [cit. 2018-12-27]. DOI: 10.1021/es049190u. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es049190u>
- [22] ROSICKÁ, Dana a ŠEMBERA Jan. *Influence of structure of iron nanoparticles in aggregates on their magnetic properties*. *Nanoscale research Letters* [online]. CZ: Springer, 2011, 2-9 [cit. 2018-12-27]. DOI: 10.1186/1556-276X-6-527. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/51629899_Influence_of_structure_of_iron_nanoparticles_in_aggregates_on_their_magnetic_properties
- [23] ŠIŠKOVÁ, Karolína, TUČEK Jiří a MACHALA Libor. *Air-stable nZVI formation mediated by glutamic acid: solid-state storable material exhibiting 2D chain morphology and high reactivity in aqueous environment*. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. Springer, 2012, 1-13 [cit. 2018-12-27]. DOI: 10.1007/s11051-012-0805-9. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-012-0805-9>
- [24] SARATHY, Vaishnavi, TRATNYEK Paul a NURMI James. *Aging of Iron Nanoparticles in Aqueous Solution: Effects on Structure and Reactivity*. *The Journal of*

Physical Chemistry [online]. Canada, 2008, 2286-2293 [cit. 2018-12-27]. DOI: 10.1021/jp0777418. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0777418>

[25] KAŠLÍK, Josef, KOLAŘÍK Jan a FILIP Jan. *Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal*. Chemical Engineering Journal [online]. Elsevier, 2018, 335-345 [cit. 2018-12-27]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.015>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718314827>

[26] RIBAS, David, ČERNÍK Miroslav a BENITO Jose Antonio. *Activation process of air stable nanoscale zero-valent iron particles*. Chemical Engineering Journal [online]. Elsevier, 2017, 290-299 [cit. 2018-12-27]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.088>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717304163>

[27] FILIP, Jan, KARLICKÝ František a MARUŠÁK Zdeněk. *Anaerobic Reaction of Nanoscale Zerovalent Iron with Water: Mechanism and Kinetics*. The Journal of Physical Chemistry [online]. CZ, 2014, 13817-13825 [cit. 2018-12-27]. DOI: 10.1021/jp501846f. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp501846f>

[28] PULLIN, Huw, SPRINGELL Ross a PARRY Stephen. *The effect of aqueous corrosion on the structure and reactivity of zero-valent iron nanoparticles*. Chemical Engineering Journal [online]. Elsevier, 2017, 568-577 [cit. 2018-12-27]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.088>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716313328>

[29] LIU, Airong, LIU Jing a HAN Jinhao. *Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides*. Journal of Hazardous Materials [online]. 2017, 129-135 [cit. 2018-12-27]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.070>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389415303319>

[30] OPRČKAL, Primož a VIDMAR Janja. *Critical evaluation of the use of different nanoscale zero-valent iron particles for the treatment of effluent water from a small biological wastewater treatment plant*. Chemical Engineering Journal [online]. Elsevier, 2017, 20-30 [cit. 2018-12-27]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.104>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717304680>

[31] O'CARROLL, Denis, SLEEP Brent a KROL Magdalena. *Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation*. Advances in Water Resources [online]. Canada: Elsevier, 2013, 104-122 [cit. 2018-12-28]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.02.005>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0309170812000358>

[32] LI, Xiao-Qin, ELLIOT Daniel a ZHANG Wei-Xian. *Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects*. Solid State and Materials Science [online]. 2006, 111-122 [cit. 2018-12-28]. DOI: <https://doi.org/10.1080/10408430601057611>. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408430601057611>

[33] WANG, Chuan-Bao a ZHANG Wei-Xian. *Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs*. Environmental Science & Technology 1997, 2154–2156 [cit. 2018-12-28] DOI: 10.1021/es970039c.

[34] LIU, Yueqiang, MAJETICH Sara a TILTON Robert. *TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties*. Environmental Science & Technology [online]. 2005, 1338–1345 [cit. 2018-12-28]. DOI: 10.1021/es049195r. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es049195r>

[35] MATHESON, Leah , a TRATNYEK Paul. *Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal*. Environmental Science & Technology [online]. 1994, 2045–2053 [cit. 2018-12-28]. DOI: 10.1021/es00061a012. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00061a012>

[36] LI, Xiao-Qin, CAO Jiasheng a ZHANG Wei-Xian. *Stoichiometry of Cr(VI) Immobilization Using Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI): A Study with High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS)*. Industrial & Engineering Chemistry Research [online]. 2008, 2131–2139 [cit. 2018-12-28]. DOI: 10.1021/ie061655x. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie061655x>

[37] CORSI, Ilaria, WINTHER-NIELSEN Margrethe a SETHI Rajandrea. *Ecofriendly nanotechnologies and nanomaterials for environmental applications: Key issue and consensus recommendations for sustainable and ecosafe nanoremediation*. Ecotoxicology and Environmental Safety [online]. 2018, 237-244 [cit. 2018-12-25]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.037>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651318301258>

[38] RICHARDS, Ryan. *Surface and Nanomolecular Catalysis*. LONDON: CRC Press, 2005. ISBN 1-57444-481-6.

[39] ZHANG, Wei-Xian. *Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview*. Journal of Nanoparticle Research [online]. 2003, 323-332 [cit. 2018-12-29]. DOI: 10.1023/A:1025520116015. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/226733105_Nanoscale_Iron_Particles_for_Environmental_Remediation_An_Overview

[40] FRANCO, Débora Vilea, a DA SILVA Leonardo Morais. *Reduction of Hexavalent Chromium in Soil and Ground Water Using Zero-Valent Iron Under Batch and Semi-Batch Conditions*. Water Air Soil Pollut [online]. Springer, 2008, 49-60 [cit. 2018-12-30]. DOI: 10.1007/s11270-008-9790-0. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-008-9790-0>

[41] SICILIANO, Alessio. *Removal of Cr(VI) from Water Using a New Reactive Material: Magnesium Oxide Supported Nanoscale Zero-Valent Iron*. Materials [online]. 2016, 1-19 [cit. 2018-12-30]. DOI: 10.3390/ma9080666. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/306007387_Removal_of_CrVI_from_Water_Using_a_New_Reactive_Material_Magnesium_Oxide_Supported_Nanoscale_Zero-Valent_Iron

[42] *Dekonta: Redukce znečištění pomocí nanočástic železa* [online]. Dekonta, 2014 [cit. 2019-01-02]. Dostupné z: <http://dekonta.cz/vyzkum-a-vyvoj/>

[43] SOHN, Kyounghee, KANG Sung-Wook a AHN Samyoung. *Fe(0) Nanoparticles for Nitrate Reduction: Stability, Reactivity, and Transformation*. Environmental Science & Technology [online]. 2006, 5514–5519 [cit. 2019-03-02]. DOI: 10.1021/es0525758. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0525758>

[44] KIM, Hong-Seok, AHN Jun-Young a HWANG Kyung-Yup. *Atmospherically Stable Nanoscale Zero-Valent Iron Particles Formed under Controlled Air Contact: Characteristics and Reactivity*. Environmental Science & Technology [online]. 2010, 1760–1766 [cit. 2019-03-02]. DOI: 10.1021/es902772r. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es902772r>

[45] LI, Xiao-Qin, CAO Jiasheng a ZHANG Wei-Xian. *Stoichiometry of Cr(VI) Immobilization Using Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI): A Study with High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS)*. Industrial & Engineering Chemistry Research [online]. 2008, 2131–2139 [cit. 2019-03-09]. DOI: 10.1021/ie061655x. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie061655x>

[46] FEIGL, Fritz a ANGER Vinzenz, *Spot Tests in Inorganic Analysis*, Elsevier [online]. 1972, 188 [cit. 2019-03-11]. DOI: 10.1016/b978-0-444-40929-4.50007-5

[47] ONCHOKI, Kefa a SASU Salomey. *Determination of Hexavalent Chromium (Cr(VI)) Concentrations via Ion Chromatography and UV-Vis Spectrophotometry in Samples Collected from Nacogdoches Wastewater Treatment Plant, East Texas (USA)*. Advances in Environmental Chemistry [online]. 2016, 1-10 [cit. 2019-03-11]. DOI: 10.1155/2016/3468635. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/aec/2016/3468635/>

[48] ALOWITZ, Michael a SCHERER Michelle. *Kinetics of Nitrate, Nitrite, and Cr(VI) Reduction by Iron Metal*. Environmental Science [online]. 2002, 299-306, [cit. 2019-03-11]. DOI: 10.1021/es011000h. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es011000h>

[49] MA, Jian, YANG Bo a BYRNE Robert. *Determination of nanomolar chromate in drinking water with solid phase extraction and a portable spectrophotometer*. Journal of Hazardous Materials [online]. 2012, 247–252, [cit. 2019-03-11]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.001. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412003792>

Vyhlášky

a) Vyhláška č. 205/2009 Sb. o zjišťování emisí ze stacionárních zdrojů a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší, příloha č. 1 – Obecné emisní limity pro vybrané znečišťující látky a jejich stanovené skupiny, skupina 2 – Azbest a těžké kovy a jejich anorganické sloučeniny vyjádřené jako kov

b) Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod, příloha č. 1 – Emisní standardy ukazatelů přípustného znečištění odpadních vod,

c) Vyhláška č. 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy, příloha č. 1 – Preventivní hodnoty obsahů rizikových prvků v zemědělské půdě zjištěné extrakcí lučavkou královskou