



SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
MATERIÁLOVOTECHNOLOGICKÁ FAKULTA SO SÍDLOM V TRNAVE

Ing. Zuzana Sanny

Autoreferát dizertačnej práce

Štúdium využitia nanočastíc/nanokompozitov pri odstraňovaní vybraných látok z vody

na získanie akademického titulu doktor („philosophiae doctor“, v skratke „PhD.“)

v doktorandskom študijnom programe: 3965V2 integrovaná bezpečnosť

v študijnom odbore: 9205 bezpečnostné vedy

Forma štúdia: denná

Miesto a dátum: Trnava, dňa 31. 05. 2023



Dizertačná práca bola vypracovaná na Ústave integrovanej bezpečnosti
Materiálovotechnologickej fakulty so sídlom v Trnave Slovenskej technickej
univerzity v Bratislave.

Predkladateľ: Ing. Zuzana Sanny
Ústav integrovanej bezpečnosti
Materiálovotechnologickej fakulty so sídlom v Trnave, Slovenská
technická univerzita v Bratislave
Jána Bottu 2781/25
917 24 Trnava

Školiteľ: doc. Ing. Kristína Gerulová, PhD.
Prodekanka pre rozvoj ľudských zdrojov
Materiálovotechnologická fakulta STU so sídlom v Trnave
Jána Bottu 2781/25
917 24 Trnava

Oponenti:
.....
.....

.....
.....
.....

(meno a priezvisko školiteľa a oponentov s uvedením ich titulov a názov ustanovizne,
s ktorou je školiteľ, resp. oponent v pracovnom pomere)

Autoreferát bol rozoslaný:
(dátum rozoslania)

Obhajoba dizertačnej práce sa bude konať dňa **o** **h.**
na
(presná adresa miesta konania obhajoby dizertačnej práce)

prof. Ing. Miloš Čambál, CSc.
dekan fakulty

Obsah

| | |
|--|----|
| ÚVOD | 4 |
| 1 ENVIRONMENTÁLNE VYUŽITIE NANOTECHNOLÓGIE | 5 |
| 1.1 Magnetit (Fe₃O₄) | 5 |
| 1.2 Modifikácia (povlakovanie) nanočastíc | 6 |
| 1.3 Metódy odstraňovania a absorbovania rôznych látok (mikroriasy a farbivá) | 7 |
| 1.3.1 Mikroriasy a magnetický zber mikrorias | 7 |
| 1.3.2 Fyzikálne metódy odstraňovania farbív - Adsorpcia | 8 |
| 2 CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE A METODIKA RIEŠENIA PROBLÉMU A OČAKÁVANÉ VÝSTUPY | 10 |
| 2.1 Cieľ 1: Magnetická separácia mikrorias pomocou nepovlakovaných a povlakovaných | 10 |
| 2.1.1 Príprava nanočastíc magnetitu..... | 10 |
| 2.1.2 Príprava povlakovaných nanokompozitov | 10 |
| 2.1.3 Kultivácia mikrorias | 11 |
| 2.1.4 Účinnosť mikrorias pomocou nepovlakovaných nanočastíc Fe ₃ O ₄ a..... | 11 |
| 2.1.5 Meranie Zeta potenciálu | 13 |
| 2.1.6 Adsorpčné izotermy | 13 |
| 2.1.7 Zhodnotenie dosiahnutých výsledkov..... | 17 |
| 2.2 Cieľ 2: Adsorpcia aniónových a kationových farbív nanočasticami magnetitu Fe₃O₄ | 18 |
| 2.2.1 Príprava nanočastíc Fe ₃ O ₄ metódou koprecipitácie ako v časti 2.1.1. | 18 |
| 2.2.2 Charakterizácia sledovaných farbív | 18 |
| 2.2.3 Vplyv pH roztoku na mieru účinnosti adsorpcie farbiva magnetitom Fe ₃ O ₄ | 20 |
| 2.2.3 Adsorpčná kinetika | 21 |
| 2.2.4 Adsorpčné izotermy | 25 |
| 2.2.5 Zhodnotenie dosiahnutých výsledkov..... | 28 |
| 3 PRÍNOS DIZERTAČNEJ PRÁCE PRE PEDAGOGIKU, VÝSKUM A PRAX | 30 |
| ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY | 31 |
| SÚHRN | 36 |
| ABSTRAKT | 36 |

ÚVOD

Znečistenie vody je globálnou výzvou ovplyvňujúca tak životné prostredie, ako aj zdravie ľudí, so značnými hospodárskymi a sociálnymi nákladmi. Rastúci nedostatok využiteľných vodných zdrojov si vyžaduje efektívne čistenie odpadových vôd [1]. Vplyvom zmien globálneho podnebia a zvyšujúceho sa počtu obyvateľov rastie dopyt po čistej vode. Neúčinné konvenčné metódy čistiarní používané pri odstraňovaní znečisťujúcich látok a dodržiavaní noriem kvality vody, zvyšujú ťažkosti s pravidelným prísunom čistej, bezpečnej a pitnej vody [2]. Nanomateriály vďaka svojim výnimočným vlastnostiam (veľká povrchová plocha, vysoká reaktivita, silná absorpcia) [3] môžu pomôcť pri odstraňovaní týchto nebezpečných kontaminantov [4]. Nanomateriály všeobecne popisujú materiály, ktoré sa v posledných desaťročiach aktívne zaoberajú výskumom a vývojom a úspešne sa uplatňujú v mnohých oblastiach, ako je katalýza, medicína, snímanie a biológia. Vďaka svojim malým rozmerom, a tým aj veľkým špecifickým povrchom, majú nanomateriály silnú adsorpciu a reaktivitu. Mobilita nanomateriálov v roztoku je navyše vysoká. Vznikajúce znečisťujúce látky v tokoch odpadových vôd sú väčšinou chemické látky, ktoré nie sú biologicky odbúrateľné a pretrvávajú v životnom prostredí [5]. Na základe početných štúdií vykazujú nanomateriály veľký prísľub pre aplikácie pri úprave vody a odpadových vôd. Ťažké kovy, organické znečisťujúce látky, anorganické anióny a baktérie sú úspešne odstraňované rôznymi druhmi nanomateriálov [6].

1 ENVIRONMENTÁLNE VYUŽITIE NANOTECHNOLÓGIE

Nanotechnológia je najefektívnejšou technológiou znečistenia vody z hľadiska kvality a množstva na zabezpečenie environmentálnej stability. Definuje sa ako premena hmoty pomocou fyzikálnych, chemických a biologických techník a procesov na výrobu látok so špecializovanými funkciami, vylepšenými vlastnosťami a špecifickými atribútmi [7]. Úprava vody je oblasťou použitia pre nanoremediáciu. Je to spôsobené rozmanitou a prevládajúcou kontamináciou, ktorá sa všeobecne rozdeľuje na rozpustené organické látky (detergenty, pesticídy, liečivá, biomateriály), anorganické látky (ťažké kovy a ióny arzenu, rozpustené soli a jemné frakcie) [8][9]. Chemické a biologické látky je možné detegovať a odstrániť pomocou nanočastíc, nanomembránových a nanokompozitných materiálov [10]. Na úpravu vody sa účinne používajú rôzne kovy a ich oxidy, nanokompozity, nanotrubice.

Nanočastice železa sú účinným redukčným činidlom a katalyzátorom rôznych znečisťujúcich látok v prostredí [11]. Špeciálne vlastnosti umožňujú nanomateriálom množstvo aplikácií pri úprave vody a odpadových vôd [11]. Ide najmä o rozpustné organické látky, rozpustené ťažké kovy, soli a jemné frakcie, ktoré sa odstraňujú technológiou filtrácie v makroskopickom meradle [8]. Štúdie poukazujú, že magnetické nanočastice, ako je oxid železitý a ich deriváty, majú potenciálnu schopnosť odstraňovať a absorbovať rôzne látky z vodných zdrojov [12].

Riasy sú fotosyntetické organizmy žijúce vo vodných biotopoch, jazerách, oceánoch a odpadových vodách (sladkovodné, morské) [13], ale aj na pôde, mokrych stenách, umelo vytvorených povrchoch. Sú väčšinou autotrofné. Riasy produkujú kyslík pomocou fotosyntézy, čo je proces, ktorý pomocou slnečnej energie premieňa vodu a oxid uhličitý na sacharidy [14].

Farbivá sú extrémne toxické, karcinogénne a spôsobujú mutácie rôznych druhov vodných živočíchov. Na bežné odstránenie znečistenia sa vynakladajú vysoké náklady, bojuje sa so zdravotnými ťažkosťami pri eliminácii biologického znečistenia a znečistenia na báze farbív [12]. Farbivá sú klasifikované ako kyslé a zásadité, kationové a aniónové. Kationové farbivá sú alkalické farbivá, ktoré je možné vo vodnom roztoku rozdeliť na kladne nabité ióny a môžu interagovať s negatívnou skupinou za vzniku soli. Aniónové farbivá sú priame, kyslé a reaktívne farbivá. Sú to svetlé farby, rozpustné vo vode a najtoxickejšie farbivá [15].

1.1 Magnetit (Fe_3O_4)

Magnetit má spinelovú štruktúru. Najpodporovanejšou metódou použitou na prípravu nanočastíc magnetitu je metóda koprecipitácie. Je jednoduchá, kontrolovateľná a dobre organizovaná technika, pri ktorej je možné riadiť zloženie, veľkosť a tvar nanočastíc [10]. Túto metódu je ľahké urobiť pri miere úspešnosti až 99%. Chemickým zrážaním sa vytvoria stechiometrické častice oxidov kovov. Železnaté Fe^{2+} a železité ióny Fe^{3+} sa pripravujú v pomere 1:2 v alkalickom prostredí, vznikajú najprv hydroxidy, ktoré sa v prítomnosti kyslíka (O_2) premieňajú na oxid železnato - železitý [16]. Pri príprave dochádza k oxidácii Fe^{2+} na Fe^{3+} [17]. Aby došlo k úplnému vyzrážaniu Fe_3O_4 v prostredí bez oxidačného kyslíka, reakcia prebieha pod atmosférou plynného dusíka N_2 (kyslík odstraňovaný prívodom dusíka do reakčnej zmesi) a pH je v rozmedzí pH 9 - 14 [18].

Nanočastice magnetitu sa vyznačujú superparamagnetickým správaním (častice menšie ako 30 nm) [19], čo znamená, že sú priťahované k aplikovanému magnetickému poľu, ale po odstránení poľa si nezachovávajú žiadny zvyškový magnetizmus. Tieto suspendované superparamagnetické častice je možné ľahko a rýchlo oddeliť od roztoku použitím vonkajšieho magnetického poľa. Považujú sa za lacné, prístupné a magneticky separovateľné adsorbenty pre ľahkú, efektívnu, ekonomickú a masívnu adsorpciu [20]. Nanočastice magnetitu Fe_3O_4 ľahko aglomerujú, nepovlakované nanočastice Fe_3O_4 majú vysokú chemickú aktivitu a sú citlivé na oxidáciu, čo môže znížiť magnetické vlastností [21].

1.2 Modifikácia (povlakovanie) nanočastíc

Nanomateriály môžu byť modifikované rôznymi funkčnými skupinami a chemickými druhmi, aby sa vytvorili špecifické aktívne miesta a vylepšili sa ich povrchové charakteristiky [22].

Polyetylénimín (PEI) je polymér známy svojou vysokou hustotou kladného náboja. Pozostáva z amínovej skupiny a dvoch uhlíkových alifatických vymedzovačov CH_2CH_2 (spacerov). Zavádza sa na povrch magnetických nanočastíc (Fe_3O_4), aby vniesol kationový náboj na nanokompozity Fe_3O_4 - PEI. Magnetické nanokompozity sú charakterizované a aplikované napríklad aj na zber sladkovodných mikrorias [23].

1.3 Metódy odstraňovania a absorbovania rôznych látok (mikroriasy a farbivá) z vodných zdrojov

1.3.1 Mikroriasy a magnetický zber mikrorias

Mikroriasy a sinice sú mikroorganizmy majú schopnosť produkovať vodík, lipidy, uhľovodíky a uhľohydráty. Vďaka týmto vlastnostiam sa považujú za potenciálne zdroje paliva, ako surovina na výrobu bionafty, biometánu, bioetanolu a biobutanolu. Biopalivá z mikrorias predstavujú množstvo ekonomických a ekologických výhod [24]. Pestovanie mikrorias je jednoduchý a ľahký proces. Môže prebiehať v otvorenom, uzavretom alebo hybridnom systéme [14]. Dôležitými faktormi pre rast mikrorias počas kultivácie sú teplota, svetlo, pH [25], koncentrácia CO₂, slanosť a zloženie živín v kultivačnom médiu ako N,C,P a stopové prvky [26]. Zber biomasy z mikrorias je kľúčovou výzvou pri výrobe biopalív a široko sa študujú rôzne techniky zberu, ako je koagulácia/flokulácia, filtrácia, flotácia a centrifugácia. Pre každý druh mikrorias neexistuje jediná najvhodnejšia metóda zberu, najideálnejšie je použiť metódu, ktorá zachováva zloženie biomasy a nebráni opätovnému získaniu produktu [27].

Magnetický zber mikrorias magnetickými nanočasticami závisí od interakcií medzi bunkami mikrorias a magnetickými nanočasticami. Základným princípom procesu je naviazanie magnetických častíc/nanokompozitov na bunky mikrorias a ich oddelenie od živného média pomocou vonkajšieho magnetického poľa [28].

Magnetický zber mikrorias zahŕňal nasledovné štúdie:

1. **Príprava nanočastíc Fe₃O₄ metódou koprecipitácie.**
2. **Príprava nanokompozitov – povlakovanie nanočastíc Fe₃O₄ polyetylenimínom.**
3. **Kultivácia mikrorias** *Chlorella vulgaris* (SAG 211-11b), *Chlorella ellipsoidea* (SAG 2111), *Microcystis aeruginosa* (SAG 46.80), *Auxenochlorella protothecoides* (SAG 33.80).
4. **Stanovenie účinnosti zberu - sorpcia mikrorias pomocou nepovlakovaných nanočastíc Fe₃O₄ a povlakovaných nanočastíc Fe₃O₄ – PEI.**

Pre výpočet účinnosti zberu sa použila nasledovná rovnica:

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100\% \quad (2)$$

R - účinnosť zberu (%), C_0 - počiatočná koncentrácia suspenzie mikrorias ($g\ l^{-1}$), C_e - koncentrácia rias v supernatante po zbere ($g\ l^{-1}$).

5. Meranie Zeta potenciálu.

6. Adsorpčné izotermy

Langmuirov model lineárna rovnica (3): Langmuirov model nelineárna rovnica (4):

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad \frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m}$$

K_L je Langmuirova adsorpčná konštanta ($l\ mg^{-1}$), Q_m je maximálna adsorpčná kapacita ($mg\ g^{-1}$) a C_e je koncentrácia znečisťujúcej látky v rovnovážnom stave ($mg\ l^{-1}$) [29].

Freundlichov model lineárna rovnica Freundlichov model nelineárna rovnica (5): (6):

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad \log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

K_F je Freundlichova konštanta súvisiaca s adsorpčnou kapacitou ($mg\ mg^{-1}$) a n je fyzikálna konštanta Freundlichovej adsorpčnej izotermy udávajúce adsorpčnú kapacitu (bezrozmerná), $n=1$. [29].

7. Zhodnotenie výsledkov

1.3.2 Fyzikálne metódy odstraňovania farbív - Adsorpcia

Fyzikálne metódy zahŕňajú nielen adsorpciu, ale v tejto metóde sú tiež kategorizované metódy membránovej filtrácie, ako je nanofiltrácia, reverzná osmóza a elektrodiálýza. Tieto metódy čistenia odpadových vôd umožňujú odstránenie látok pomocou prirodzene sa vyskytujúcich síl, ako je gravitácia, elektrická prítlačivosť a van der Waalové sily [30].

Adsorpcia je jednou zo značných techník na čistenie odpadovej vody kvôli jej ľahkej prevádzke, nízkym nákladom a dostupnosti širokej škály adsorbentov. Je veľmi účinná separačná technika z hľadiska počiatočných nákladov, jednoduchosti dizajnu, jednoduchosti obsluhy a necitlivosti na toxické látky [31]. V dôsledku negatívne nabitého povrchu sa v mnohých štúdiách ukázali nepovlakované nanočastice **Fe₃O₄** ako adsorbenty farbiva [32]. Medzi adsorpčné mechanizmy patrí **chemická adsorpcia** zodpovedajúca tvorbe chemických väzieb, **fyzikálna adsorpcia** súvisiaca s Van der Waalovými silami (nedochádza k žiadnym mechanickým procesom) a iónová výmena (výmena iónov s rovnakým nábojom medzi roztokom a tuhou fázou) [29].

Adsorpčný proces zahŕňal nasledovné štúdie:

1. **Príprava nanočastíc Fe₃O₄ metódou koprecipitácie ako pri prvom experimente.**
2. **Charakterizácia sledovaných farbív.**
3. **Vplyv pH na adsorpciu.**
4. **Adsorpčná kinetika**

PFO lineárna rovnica (7):

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

PFO nelineárna rovnica (8):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1/2.303 * t$$

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln(q_e)$$

k_1 (1/min) je rýchlostná konštanta pseudo - prvého rádu a q_t (mg g⁻¹) je množstvo adsorbátu na povrchu adsorbentu v čase t (min), q_e (mg g⁻¹) vyjadruje rovnovážne množstvo adsorbátu na jednotku hmotnosti adsorbentu [33].

PSO lineárna rovnica (9):

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

PSO nelineárna rovnica(10):

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

q_e (mg g⁻¹) vyjadruje rovnovážne množstvo adsorbovaného adsorbátu na jednotku hmotnosti adsorbentu, q_t (mg g⁻¹) je množstvo adsorbátu na povrchu adsorbentu v čase t (min), k_2 (g mg⁻¹ min) je počiatková rýchlostná konštanta pseudo - druhého poriadku [34].

5. **Adsorpčné izotermy**
6. **Zhodnotenie výsledkov**

2 CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE A METODIKA RIEŠENIA PROBLÉMU A OČAKÁVANÉ VÝSTUPY

2.1 Cieľ 1: Magnetická separácia mikrorias pomocou nepovlakovaných a povlakovaných nanočastíc magnetitu Fe_3O_4

Cieľom dizertačnej práce je štúdium možností odstraňovania vybraných látok (mikrorias) z vody magneticky po sorpcii na povlakované a nepovlakované nanočastice magnetitu. Nanočastice magnetitu sa syntetizovali pri 20 °C. Takto pripravený magnetit sa následne povlakoval polyetylénimínom, ktorý na povrch nanočastice priniesol viac kladného náboja. Sledovala sa účinnosť odstránenia rias z roztoku v závislosti od času, pH, návážku nanočastíc alebo nanokompozitu, pričom sorpcia bola popísaná základnými izotermami - Langmuirovým a Freundlichovým modelom

2.1.1 Príprava nanočastíc magnetitu

Nanočastice magnetitu (Fe_3O_4) sa syntetizovali metódou chemického vyžrážania resp. koprecipitáciou. Na výrobu jednej dávky nanočastíc magnetitu [28] sa za stáleho miešania postupne rozpustilo 1,98g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 5,4g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v destilovanej vode v ochrannej atmosfére dusíka. Po úplnom rozpustení reaktantov sa pridalo 20 ml NH_4OH (25% hm.), pričom sa celá suspenzia nechala 30 minút miešať. Vyžrážané častice Fe_3O_4 sa zhromaždili pomocou magnetu, premyli destilovanou vodou a do použitia sa uchovali v destilovanej vode v uzavretej sklenenej nádobe.

2.1.2 Príprava povlakovaných nanokompozitov

Polyetylénimínom povlakované nanočastice magnetitu sa pripravili nasledovne: 250 ml fosfátového pufru pH 7,3 sa zmiešalo s jednou dávkou nanočastíc a pridalo sa 15 ml roztoku polyetylenimínu (PEI) (MW 1,2 kPa, 50% (hm), Sigma Aldrich). Zmes sa následne miešala 1 hodinu pri laboratórnej teplote. Pripravený nanokompozit sa pomocou vonkajšieho magnetu zozbiera a premyje destilovanou vodou 3x, aby sa odstránil prebytočný polyetylenimín. Takto

povlakované nanočastice resp. magnetický nanokompozit sa skladujú v destilovanej vode v sklenenej nádobe s uzáverom.

2.1.3 Kultivácia mikrorias

Pre uskutočnenie experimentu bolo potrebné dostatočné množstvo mikrorias. Aby bolo možné uchovávať pôvodnú kultúru rias, tieto sa kultivovali za sterilných podmienok v 250 ml Erlenmeyerových bankách v sterilnom kultivačnom médiu BG 11. Pre experiment sa použilo to isté médium, avšak kultivácia už neprebiehala sterilne (Obr. 1). Sterilné kultúry skúmaných rias *Chlorella vulgaris* (SAG 211-11b), *Chlorella ellipsoidea* (SAG 2111), *Microcystis aeruginosa* (SAG 46.80), *Auxenochlorella protothecoides* (SAG 33.80) boli získané z Kultúrnej zbierky rias (SAG - Sammlung von Algenkulturen der Universität Göttingen) z Univerzity Göttingen, Nemecko.



Obr. 1 Sterilná a nesterilná kultivácia

2.1.4 Účinnosť mikrorias pomocou nepovlakovaných nanočastíc Fe₃O₄ a povlakovaných nanočastíc Fe₃O₄ – PEI.

Priebeh účinnosti zberu (odstraňovania) mikrorias *C. vulgaris*, *C. ellipsoidea*, *M. aeruginosa* a *A. protothecoides* z roztoku sa sledoval s použitím rôznych dávok nanočastíc Fe₃O₄ a pH roztoku, v ktorom boli mikroriasy kultivované bolo upravené v rozmedzí 4 - 10. Účinnosť zberu sa významne zvýšila so zvyšujúcim sa dávkovaním nepovlakovaných magnetických nanočastíc. Zvyšovaním pH účinnosť klesala pri všetkých testovaných mikroriasach. Maximálna účinnosť zberu sa dosahovala pri pH 4. Najvyššia účinnosť sa dosiahla pri mikroriase *Chlorella ellipsoidea* s prídavkom Fe₃O₄ 20 mg a to **94,21%**, ďalej nasledovali *M. aeruginosa* 93,60%, *A. protothecoides* dosiahla účinnosť zberu 88,80% pri

dávke Fe_3O_4 10 mg, a nakoniec najnižšiu účinnosť dosiahla *C. vulgaris* (84,74%). Vo všetkých prípadoch taktiež zvýšenie prídavku nanočastíc spôsobilo nárast účinnosti zberu mikrorias.

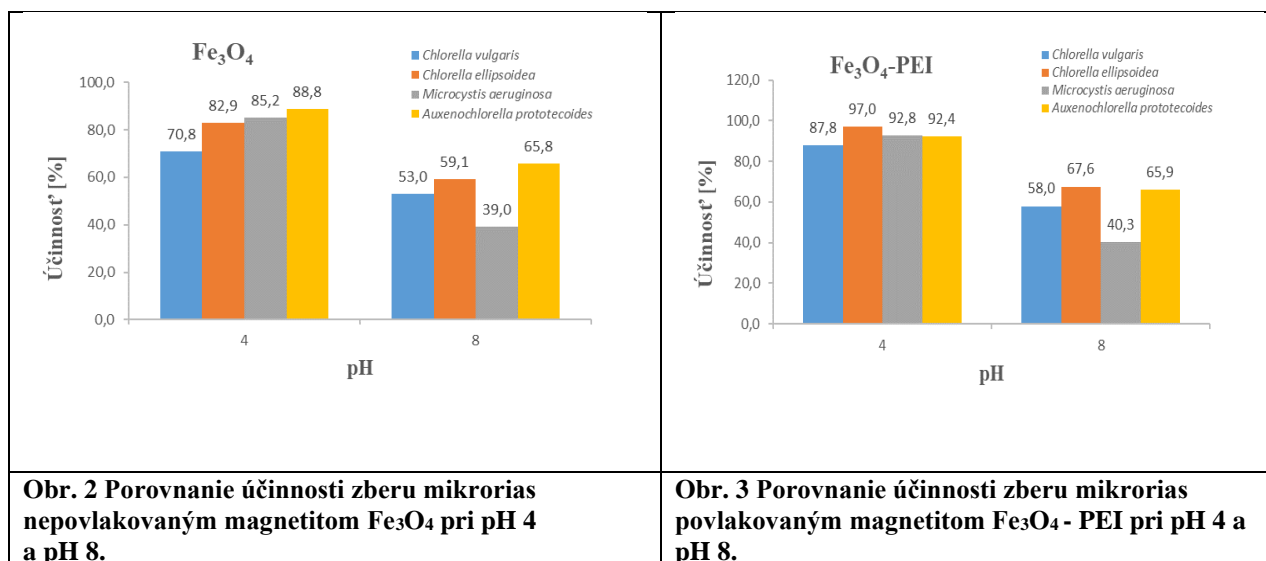
Pri povlakovaných nanočasticiach sa dosiahli najlepšie výsledky pre mikroriasu *Chlorella ellipsoidea* s prídavkom NK 20 mg, pri pH 4 dosiahla **99,91%**, *M. aeruginosa* 98,28%, *C. vulgaris* 98,18%, *A. protothecoides* s prídavok Fe_3O_4 - PEI 10 mg dosiahla účinnosť 92,41%.

Hu a kol. tiež študovali zber *Chlorella ellipsoidea* pomocou Fe_3O_4 - PEI a dosiahli účinnosť 97% do 2 minút použitím 20 mg Fe_3O_4 - PEI pri pH 4 [23]. Vo všetkých prípadoch taktiež zvýšenie prídavku nanokompozitu spôsobilo nárast účinnosti zberu mikrorias.

Pre porovnanie účinnosti povlaku polyetylenimínu uvádzame výsledky sorpcie dosiahnuté pri prídavkoch nepovlakovaného a povlakovaného magnetitu s navážkou 10 mg pre jednotlivé mikroriasy.

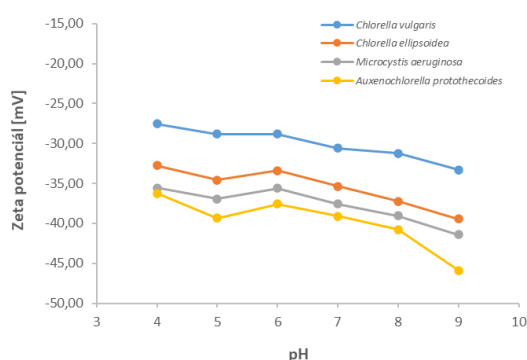
Potvrdenie toho, že povlakované nanočastice Fe_3O_4 - PEI majú lepšiu účinnosť zberu mikrorias pri neupravenom pH (pH 8) sa dosiahla najvyššia účinnosť zberu použitím povlakovaných nanočastíc pre mikroriasu *C. ellipsoidea* 67,6%, *A. protothecoides* 65,9%, *C. vulgaris* 58,8%, *M. aeruginosa* 40,3%. Pri nepovlakovaných nanočasticiach bola účinnosť v porovnaní s povlakovanými nanočasticami o niečo menšia, pre mikroriasu *A. protothecoides* 65,8%, *C. ellipsoidea* 59,1%, *C. vulgaris* 53%, *M. aeruginosa* 39%. Účinnosť zberu pri neupravenom pH (pH 8) je omnoho nižšia, pretože Fe_3O_4 - PEI bol v týchto podmienkach negatívne nabitý a bránil účinnej adsorpcii elektrolytickými interakciami s bunkami mikrorias, stále však s použitím PEI je o niekoľko percent vyššia.

Úpravou pH sa dosiahla najvyššia účinnosť zberu pri povlakovaných nanočasticiach Fe_3O_4 - PEI a to v prípade mikroriasy *C. ellipsoidea* 97%, *M. aeruginosa* 92,8%, *A. protothecoides* 92,4% a *C. vulgaris* 87,8%, čo potvrdzuje aj štúdia v [35]. Účinnosť zberu pri nepovlakovaných nanočasticiach Fe_3O_4 bola pre mikroriasu *A. protothecoides* 88,8%, *M. aeruginosa* 85,2%, *C. ellipsoidea* 82,9% a v prípade *C. vulgaris* to bolo 70,8%.

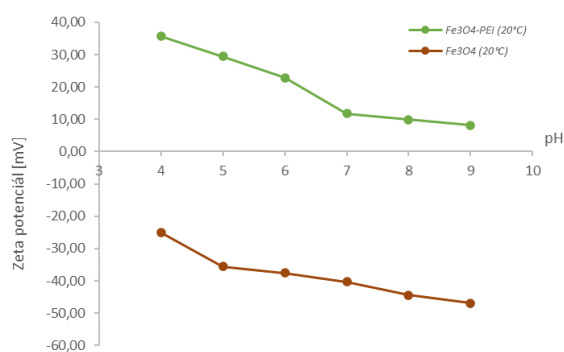


2.1.5 Meranie Zeta potenciálu

Pre lepšie porozumenie elektrostatickej interakcie medzi PEI, nanočasticami a riasami sa meral elektrokinetický potenciál nanočastíc a mikrorias pri rôznych hodnotách pH. Všetky druhy rias vykazovali negatívny Zeta potenciál v skúmanom rozmedzí pH (4 - 9) (Obr. 4 Zeta potenciál mikrorias). Všetky nepovlakované NČ niesli záporné náboje, zatiaľ čo NČ potiahnuté PEI boli pozitívne nabité, čo malo za následok lepšiu elektrostatickú príťažlivosť medzi povlakovanými nanočasticami s PEI a mikroriasami (Obr. 5). Vo všetkých prípadoch Zeta potenciál klesal s narastajúcim pH.



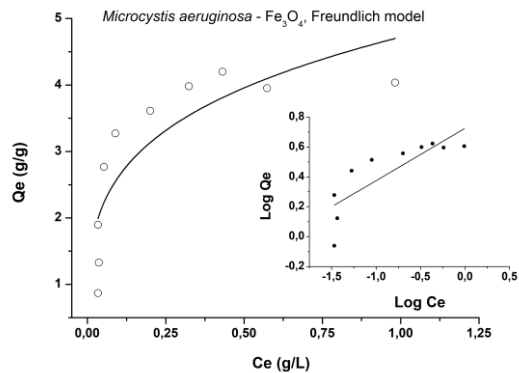
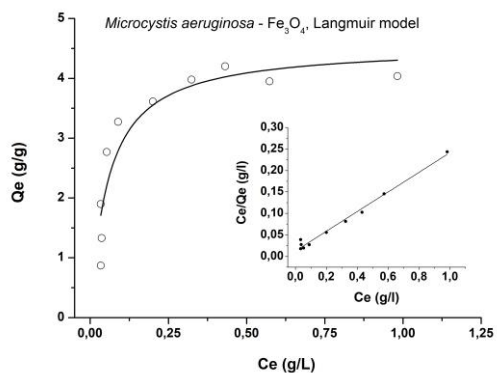
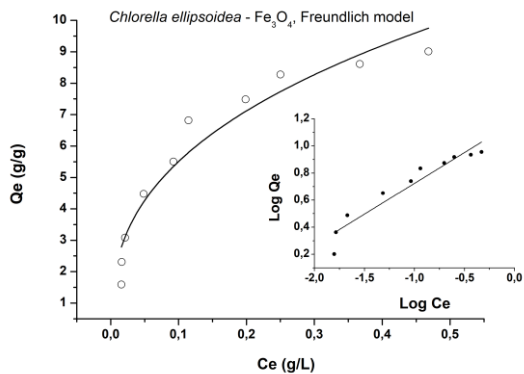
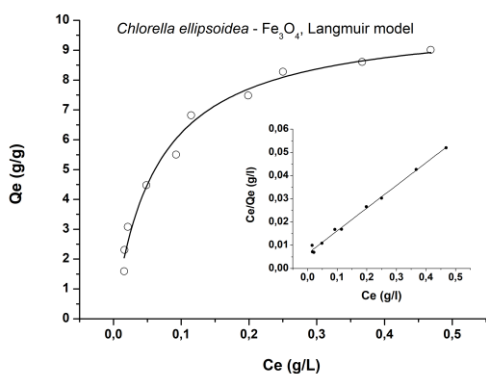
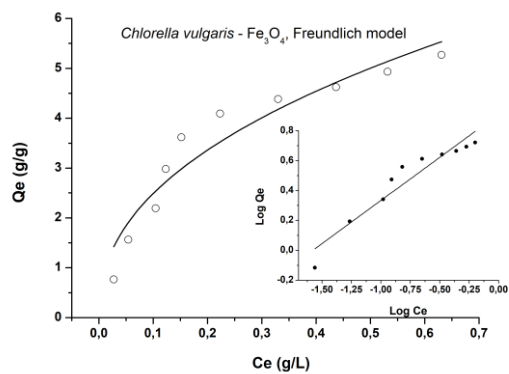
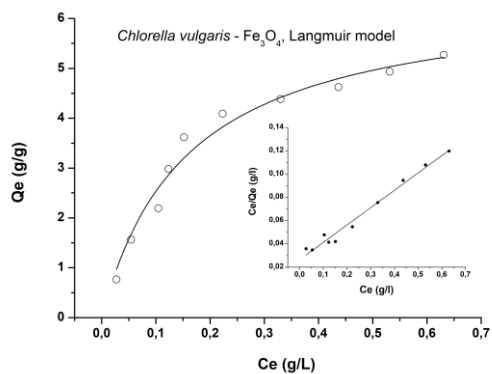
Obr. 4 Zeta potenciál mikrorias

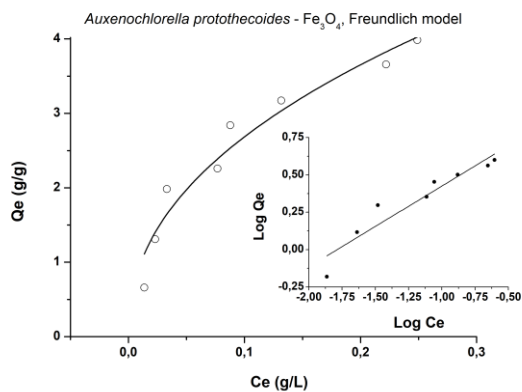
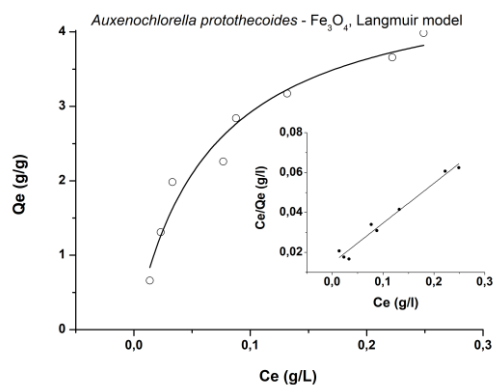


Obr. 5 Zeta potenciál Fe₃O₄ a Fe₃O₄ - PEI 20°C

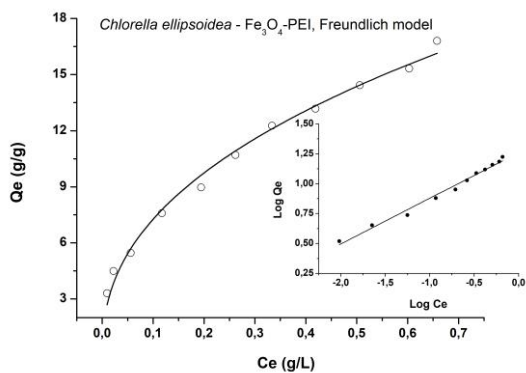
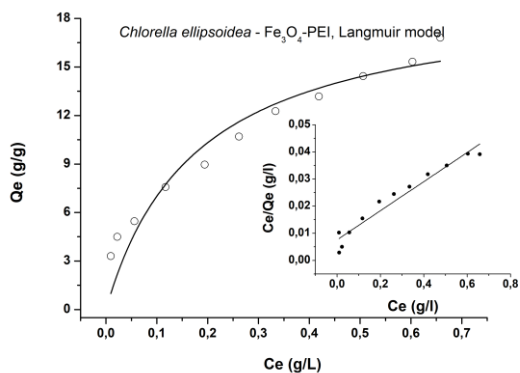
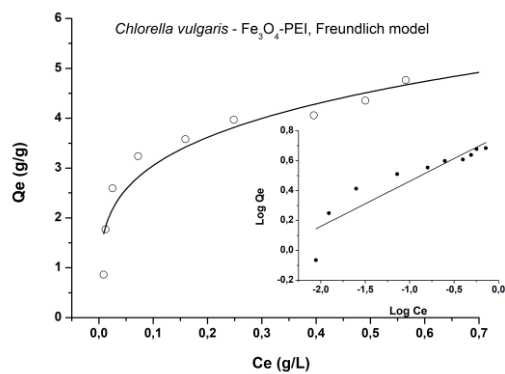
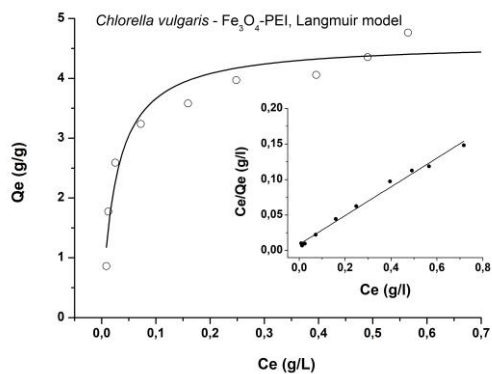
2.1.6 Adsorpčné izotermy

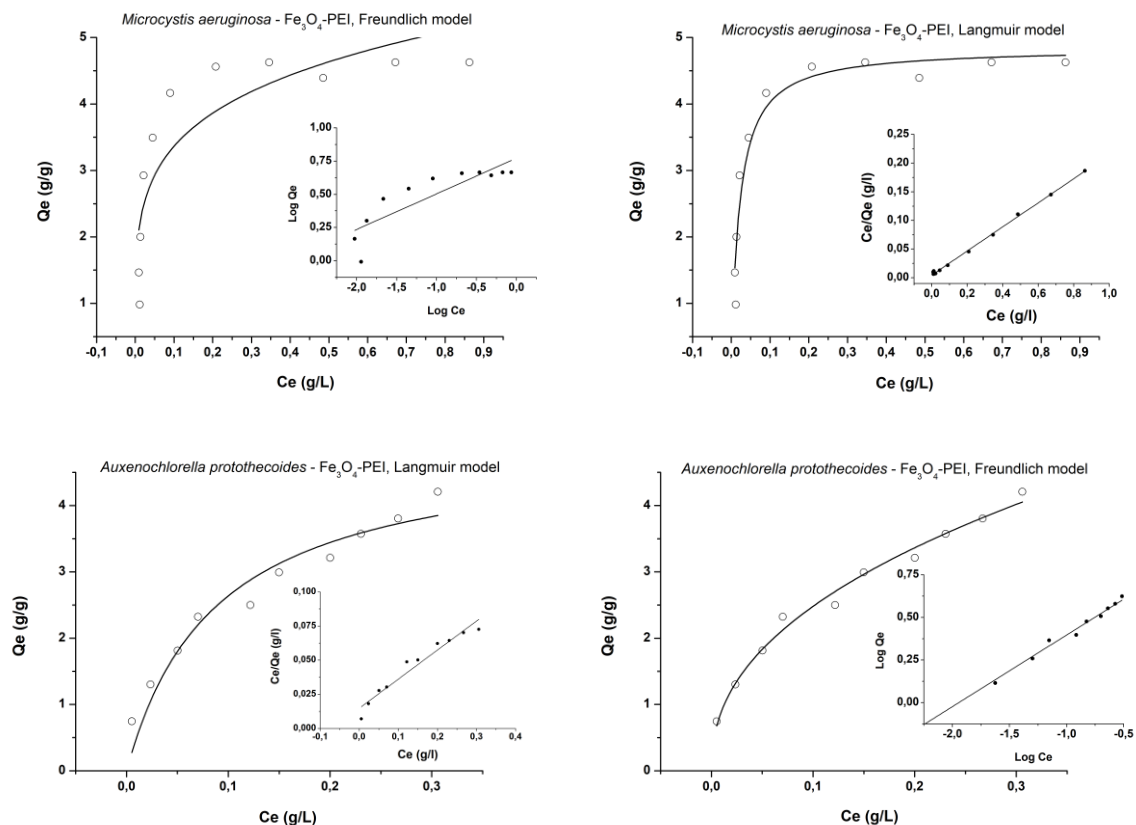
Experimentálne údaje sorpcie mikrorias nepovlakovanými nanočasticami Fe_3O_4 (Obr. 6) a povlakovanými nanočasticami $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{PEI}$ (Obr. 7) sú charakterizované pomocou Langmuirových (lineárna (rovnica 3)), (nelineárnych foriem (rovnica 4)) foriem a Freundlichových (lineárna (rovnica 5)), (nelineárnych foriem (rovnica 6)) izoteriem. Pre spracovanie dát z izoteriem bol použitý softvér OriginPro 8.5.





Obr. 6 Adsorpčné izotermy mikrorias s použitím Fe₃O₄ Langmuirovým a Freundlichovým modelom pri pH = 7, t = 25 °C, dávka Fe₃O₄ 20 mg (pri *A. protothecoides* 10 mg), objem 50 ml, t=90s





Obr. 7 Adsorpčné izotermie mikrorias s použitím Fe₃O₄-PEI Langmuirovým a Freundlichovým modelom pri pH 7, t = 25 ° C, dávke Fe₃O₄-PEI 20 mg (pri *A. protothecoides* 10 mg), objem 50 ml, t = 90s. C_e je rovnovážna koncentrácia PEI v supernatante po adsorpcii, Q_e je hmotnosť PEI adsorbovaného na jednotku hmotnosti nanočastic Fe₃O₄.

Pri nepovlakovanom magnetite vo všetkých skúmaných prípadoch viac vyhovovali pri štatistickom spracovaní práve lineárne formy Langmuirovho modelu. Najväčšiu maximálnu adsorpčnú kapacitu dosiahla mikroriasa *C. ellipsoidea* 10,22 mg g⁻¹, v prípade povlakovaného magnetitu vyhovovali aj lineárne aj nelineárne formy Langmuirovho modelu. Najväčšiu adsorpčnú kapacitu dosiahla opäť mikroriasa *C. ellipsoidea* 19,523 mg g⁻¹.

Zistilo sa, že v prípade *C. vulgaris* a *M. aeruginosa* viac experimentálnym dátam vyhovoval Langmuirov model, kým v prípade *C. ellipsoidea* a *A. protothecoides* viac vyhovoval Freundlichov model. S výnimkou *M. aeruginosa*, pri ktorej viac s experimentálnymi dátami korelovali nelineárne modely ako lineárne. Najvyššia maximálna adsorpčná kapacita bola aj v tomto prípade dosiahnutá pri *C. ellipsoidea* (19,523 mg g⁻¹). Vzhľadom na výsledky nie je možné jednoznačne skonštatovať, že by v prípade povlakovaného magnetitu bola sorpcia jedno alebo viacvrstvová pre všetky sledované systémy.

2.1.7 Zhodnotenie dosiahnutých výsledkov

V práci sa sledovala účinnosť zberu mikrorias nepovlakovanými a povlakovanými nanočasticami na báze magnetitu Fe_3O_4 syntetizovaných pri teplote $20\text{ }^\circ\text{C}$. Porovnával sa vplyv povlakovania polyetylénimínom na separáciu mikrorias. Nanočastice syntetizované pri nižšej teplote ($20\text{ }^\circ\text{C}$ v porovnaní s $80\text{ }^\circ\text{C}$) nepreukazovali významné zmeny v magnetických vlastnostiach, pričom povlakovanie polyetylénimínom zvýšilo kladný náboj týchto nanočastíc naprieč celému spektru testovaných prostredí (pH 3 až pH 9). Účinnosť zberu (%) bola vypočítaná na základe meranej koncentrácie mikrorias pred a po sorpcii spektrofotometricky pri 680 nm . Najprv sa k mikroriasam pridalo dané množstvo nanočastíc / nanokompozitov a spolu sa miešali po dobu 90 sekúnd do ustálenia rovnováhy. Všetky testy sa uskutočňovali trojmo. Na základe doterajších výsledkov z analýz možno skonštatovať:

- Účinnosť zberu je závislá od pH, dávkovania nanokompozitu a druhov rias.
- Maximálna účinnosť zberu sa dosiahla pri pH 4 pre všetky testované riasy.
- Účinnosť zberu mikrorias sa vo všeobecnosti zvyšovala so zvyšujúcim sa prídavkom nanočastíc a nanokompozitov.
- Povlakovanie polyetylénimínom zvyšovalo účinnosť zberu mikrorias. Napr. pri pH 4 a oprídavkoch 10 mg sa dosiahla najvyššia účinnosť zberu použitím povlakovaných nanočastíc Fe_3O_4 - PEI pre *C. ellipsoidea* na úrovni 97%, pre *M. aeruginosa* 92,8%, *A. protothecoides* 92,4% a *C. vulgaris* 87,8% v porovnaní s nepovlakovanými nanočasticami Fe_3O_4 kde bola zaznamenaná účinnosť pre *C. ellipsoidea* na úrovni 82,9% , *M. aeruginosa* 85,2%, *A. protothecoides* 88,8%, a v prípade *C. vulgaris* to bolo 70,8%.
- Najvyššia účinnosť pri nepovlakovaných nanočasticách sa dosiahla pri mikroriase *Chlorella ellipsoidea* s prídavkom Fe_3O_4 20 mg a to **94,21%**, ďalej nasledovali *M. aeruginosa* 93,60%, *A. protothecoides* dosiahla účinnosť zberu 88,80% pri dávke Fe_3O_4 10 mg , a nakoniec najnižšiu účinnosť dosiahla *C. vulgaris* (84,74%).
- Najlepšie výsledky spri povlakovaných nanočasticách sa dosiahli pre mikroriasu *Chlorella ellipsoidea* s prídavkom NK 20 mg , pri pH 4 dosiahla **99,91%**, *M. aeruginosa* 98,28%, *C.vulgaris* 98,18%, *A.protottecoides* s prídavok Fe_3O_4 - PEI 10 mg dosiahla účinnosť 92,41%.

- Pri porovnaní účinnosti zberu všetkých druhov mikrorias sa dosiahli najlepšie výsledky pre *C. ellipsoidea* pri použití oboch druhov nanočastíc.
- Pri nepovlakovanom magnetite vo všetkých skúmaných prípadoch viac vyhovovali pri lineárne formy Langmuirovho modelu. Najväčšiu maximálnu adsorpčnú kapacitu dosiahla mikroriasa *C. ellipsoidea* **10,22 mg g⁻¹**, v prípade povlakovaného magnetitu vyhovovali aj lineárne aj nelineárne formy opäť Langmuirovho modelu. Najväčšiu adsorpčnú kapacitu dosiahla opäť mikroriasa *C. ellipsoidea* **19,523 mg g⁻¹**.

2.2 Cieľ 2: Adsorpcia aniónových a kationových farbív nanočasticami magnetitu Fe₃O₄

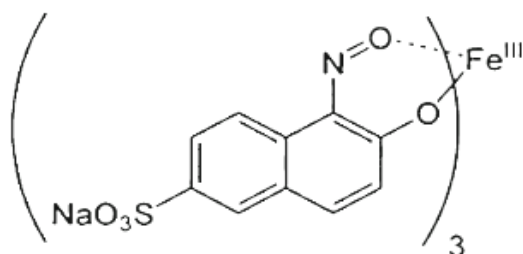
Cieľom dizertačnej práce je štúdium možností odstraňovania vybraných látok (farbív) z vody magneticky po sorpcii na nepovlakované nanočastice magnetitu. Nanočastice magnetitu sa syntetizovali pri 20 °C. Sledovala sa účinnosť odstránenia farbív z roztoku v závislosti od času, pH, návažku nanočastíc. Sorpcia bola popísaná základnými izotermami - Langmuirovým a Freundlichovým modelom, pričom sa sledovala aj kinetika sorpcie a táto bola vyhodnotená podľa modelov pseudo - prvého a pseudo - druhého poriadku. V dizertačnej práci sa sledovali 3 druhy farbív, zvolili sa dve aniónové farbivá (Naftolová zelená B a Orange G) a jeden zástupca kationových farbív (Safranín O).

2.2.1 Príprava nanočastíc Fe₃O₄ metódou koprecipitácie ako v časti 2.1.1.

2.2.2 Charakterizácia sledovaných farbív

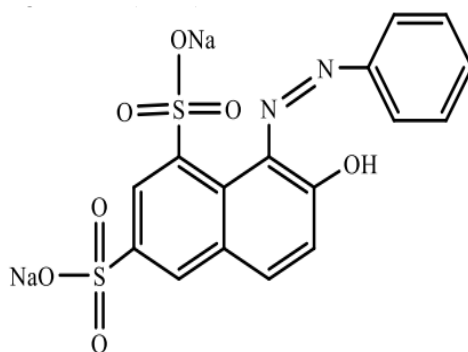
Aniónové farbivo **naftolová zelená (NGB)** označovaná aj ako kyslá zelená (Acid Green) je komplex železa (³⁺) s kyselinou 1-nitrózo-2-naftol-6-sulfónovou (C₃₀H₁₅FeN₃Na₃O₁₅S₃) (Obr. 8) [36]. Patrí medzi vysoko rozpustné aniónové farbivá, ktoré patria medzi azofarbivá a ide o derivát kyseliny naftalovej. Toto farbivo používa najmä textilný priemysel na farbenie a potlač vlnených, nylonových a hodvábných látok, ktoré sa používajú aj na farbenie kože. Má foto - redoxné vlastnosti a môže sa podieľať na elektropolymerizácii [37]. Vďaka nízkej cene a účinnosti prenosu elektrónov pôsobí NGB ako mediátor pri elektrokatalýze, najmä pre dopamín a kyselinu močovú, a môže byť tiež použitý vo viacerých spektrofotometrických zariadeniach [38]. Naftolové zelené farbivo B je pre človeka

nebezpečné. Môže spôsobiť zdravotné problémy, ako je zvýšená srdcová frekvencia, šok a cyanóza [39].



Obr. 8 Chemická štruktúra naftolová zelená [31]

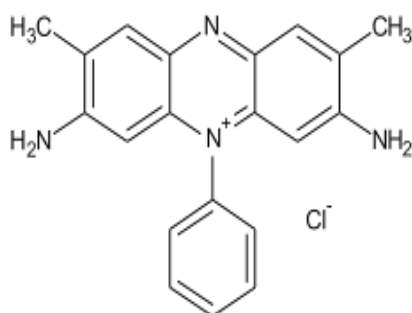
Orange G (OG) (Acid orange 10) (Obr. 9), je syntetická dvoj sodná soľ azofarbiva s vlnovou dĺžkou $\lambda = 476$ (482 nm), C.I. 16230, vzorec $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ [40]. OG je veľmi rozpustný vo vode, pretože obsahuje sulfónovú väzbu, ktorá mu dodáva aniónový charakter [41]. Obsahuje $-N = N-$ chromoforovú azoskupinu, je vysoko toxický a spôsobuje rôzne ochorenia [17–18], ako je nevoľnosť, karcinogén, dermatitída, methemoglobínémia, nádory a alergie. Keďže má aniónový charakter, má vysoký potenciál vylúhovať sa do pôdneho profilu a kontaminovať podzemnú vodu. Odpadová voda môže vážne poškodiť ľudské zdravie, ak sa dostane do sladkej vody. Oranžové sfarbenie je tiež druhom znečistenia životného prostredia. Mnohé miestne samosprávy zaviedli environmentálne obmedzenia s cieľom kontrolovať kvalitu farebných odpadových vôd a prinútiť priemyselné odvetvia odfarbovať svoje odpadové vody pred ich vypustením [42].



Obr. 9 Chemická štruktúra Orange G [40]

Katiónové farbivo **Safranín O (SO)** (Obr. 10) ($C_{20}H_{19}N_4^+Cl^-$) je farbivo používané vo farmácii a veterinárnej medicíne, používa sa aj ako potravinárske farbivo do príchuťí a farbív, pri farbení bavlny, vlny, hodvábu, kože a papiera [43]. Je známy aj pod názvom základná

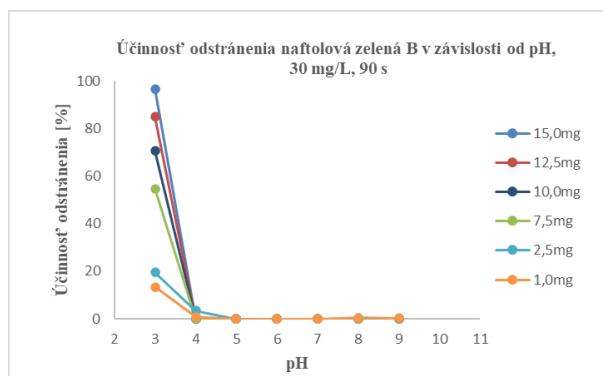
červeň (Basic Red 2). Safranín O má zložitú organickú štruktúru a často sa nachádza v stopových množstvách v priemyselných odpadových vodách. Jeho uvoľňovanie do vodného prostredia bráni prenikaniu svetla do povrchových vôd, čím sa znižuje fotosyntetická aktivita a ohrozuje život vo vode, tiež je toxický pre vodné mikroorganizmy a vážne ovplyvňuje ľudské zdravie, ak sa s ním nesprávne zaobchádza [44].



Obr. 10 Chemická štruktúra safranin O [45]

2.2.3 Vplyv pH roztoku na mieru účinnosti adsorpcie farbiva magnetitom Fe₃O₄

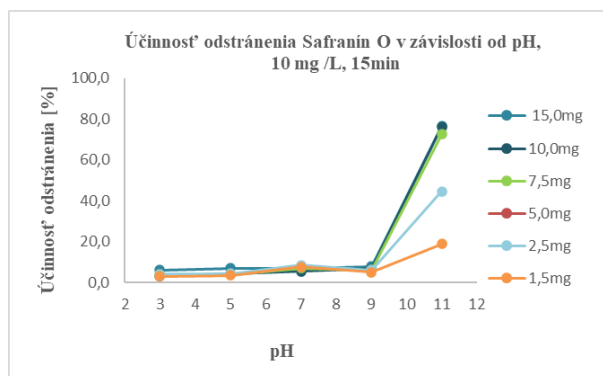
pH roztoku je dôležitým parametrom, ktorý vplyva na celkovú účinnosť odstránenia molekúl jednotlivých farbív. Ako je možné vidieť na jednotlivých grafoch (



Obr.

11

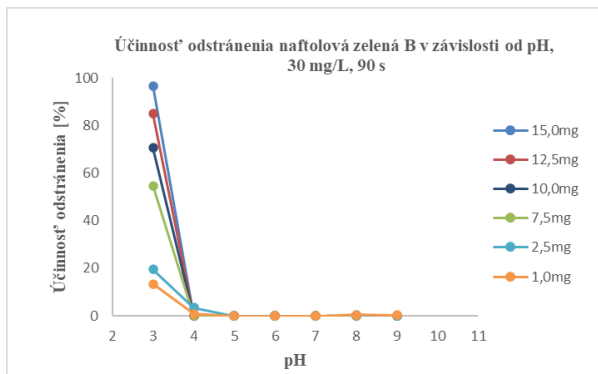
až



Obr.

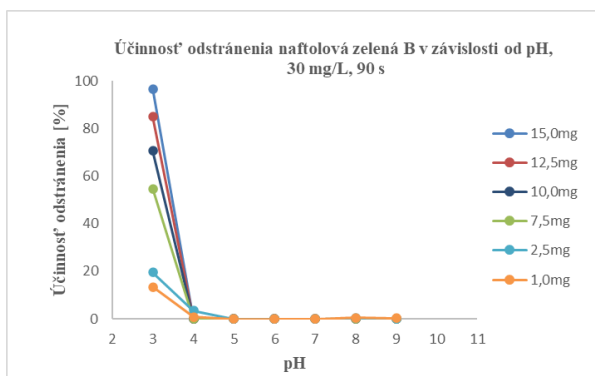
13)

účinnosť

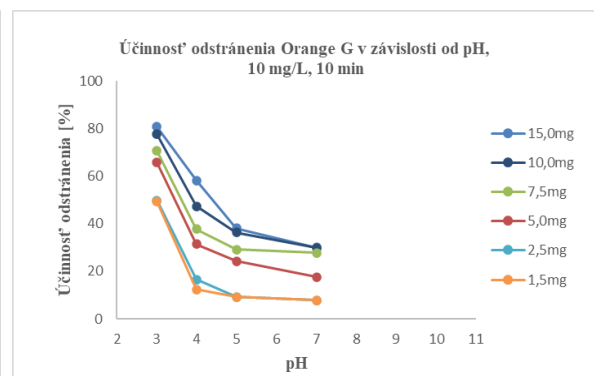


Obr. 11 odstránenia farbiva so vzrastajúcim pH

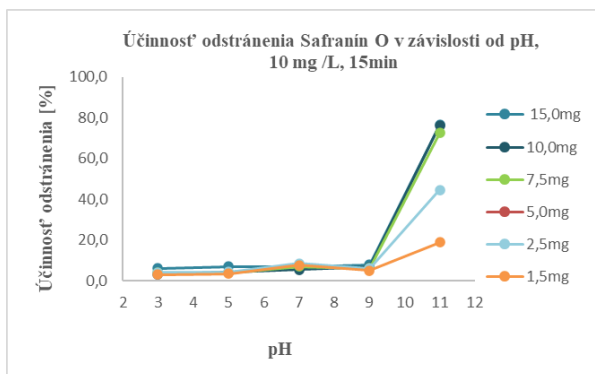
klesá pre farbivá NGB a OG a narastá pre farbivo Safranín O.



Obr. 11 Vplyv pH na percento odstránenia Naftolová zelená B



Obr. 12 Vplyv pH na percento odstránenia Orange G



Obr. 13 Vplyv pH na percento odstránenia Safranín O

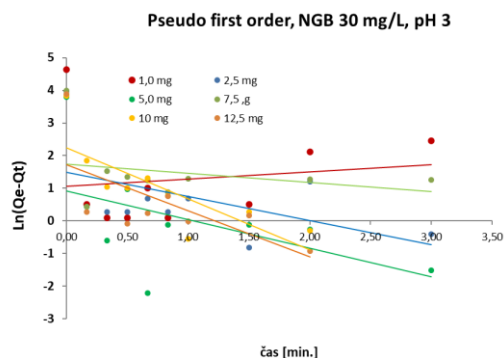
Pri prídavku 10 mg sa dosiahla účinnosť odstránenia farbiva NGB 70,58 % pri pH 3, pri Orange G 77,69% pri pH 3 a pri farbive Safranín O 76,20% pri pH 11.

Podľa autora *M.A.M. Salleh* v [46] všeobecne platí, že pri nízkom pH roztoku sa percento odstránenia farbiva zníži pri adsorpcii kationového farbiva, zatiaľ čo pre aniónové farbivá sa percento odstránenia farbiva zvýši, čo sa potvrdilo aj v našom prípade, keďže Safranín O je kationovým farbivom a NGB ako aj OG sú aniónovými farbivami. Podobné výsledky boli publikované aj ďalšími autormi napr. v [47][48][49][32].

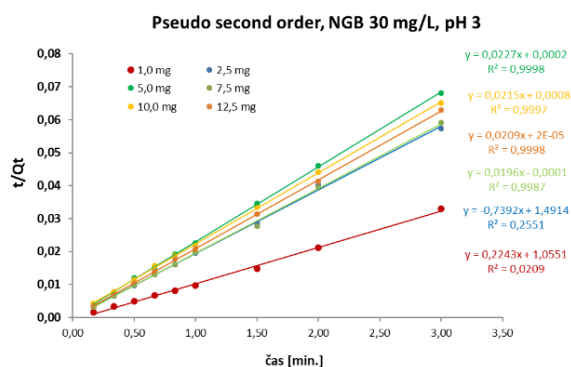
2.2.3 Adsorpčná kinetika

Naftolová zelená B

Adsorpcia farbiva NGB sa sledovala v závislosti od času s počiatočnou koncentráciou 30 mg l^{-1} . Miera sorpcie v závislosti od času (0 - 3 minúty) sa sledovala pri rôznych prídavkoch (1 - 12,5 mg) sorbentu. Na Obr. 14 sa nachádza znázornenie lineárneho modelu pseudo - prvého poriadku a na Obr. 15 sa nachádza znázornenie lineárneho modelu pseudo - druhého poriadku pre farbivo NGB pri rôznych prídavkoch nanočastíc magnetitu. Pri všetkých experimentoch sa zvolilo pH roztoku na úrovni 3.



Obr. 14 Pseudo prvý poriadok farbiva NGB, 30 mg L^{-1} , pH 3 na sorbent Fe_3O_4



Obr. 15 Pseudo druhý poriadok farbiva NGB, 30 mg L^{-1} , pH 3 na sorbent Fe_3O_4

Z výsledkov vyplýva, že k sorpcii dochádza ihneď po pridaní sorbentu do roztoku a rovnovážny stav pre toto farbivo sa dosiahol po relatívne krátkom čase, už po 90 sekundách. .

Pri porovnaní výsledkov PFO a PSO pochádzajúcich z lineárnych modelov možno skonštatovať, že výsledky lepšie popisuje model pseudo druhého poriadku, kedy hodnoty korelačného koeficientu dosahujú hodnôt nad 99,74 % pre všetky testované prídavky magnetitu. Vypočítané hodnoty Q_e z modelu pseudo druhého poriadku s výnimkou prídavku 1 mg magnetitu dosahujú podobné hodnoty ako hodnoty určené experimentálne. Vo všeobecnosti, veľkému množstvu autorov napr. v [50][48][51], vychádza ako úspešnejší model pri sorpcii farbív na rôzne sorbenty práve pseudo - druhý poriadok, ak sa využijú lineárne modely.

Hodnoty korelačných koeficientov R^2 pri použití nelineárnych modelov v oboch prípadoch, teda pri použití modelu pseudo - prvého poriadku a modelu pseudo - druhého

poriadku dosahujú hodnôt nad 99% a preto R^2 pre samotné rozhodovanie sa, ktorý z použitých modelov lepšie opisuje namerané údaje je pre rozhodnutie nedostatočné, v takýchto prípadoch sa odporúča podľa [52] [53] využiť aj hodnoty chybovej odchýlky tzv. chí kvadrát. Ak sa hodnota chí kvadrátu približuje k nule, vo všeobecnosti platí, že daný model sa lepšie približuje nameraným hodnotám. V našom prípade však oba modely dosahujú ako vysokej hodnoty R^2 , tak aj nízkej hodnoty chí kvadrátu, častejšie však pri pseudo - druhom poriadku (s výnimkou merania pri 1 mg). Vypočítané hodnoty Q_e sa v porovnaní s lineárnym modelom PSO, dosahujú vyššiu zhodu vo výsledku.

Orange G

Účinnosť odstránenia farbiva OG sa sledovala v závislosti od času s počiatočnou koncentráciou 10 mg l^{-1} . Vplyv doby kontaktu na adsorpciu farbiva OG pomocou magnetitu sa sledoval 0 - 30 minút pri prídavkoch (1,5 - 15 mg).

Z výsledkov vyplýva, že k sorpcii dochádza ihneď po pridaní sorbentu do roztoku a rovnovážny stav pre toto farbivo sa dosiahol po relatívne krátkom čase, už po 10 minútach.

Tab. 1 Parametre adsorpčnej kinetiky farbiva Orange G, vypočítané z lineárnych modelov pseudo - prvého poriadku a pseudo - druhého poriadku.

| Prídavok Fe_3O_4 [mg] | PFO | | | PSO | | | |
|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|-----------------------------------|---|--------|-----------------------------------|
| | $Q_{e,cal}$ [mg g ⁻¹] | k_1 [1/min ⁻¹] | R^2 | $Q_{e,cal}$ [mg g ⁻¹] | k_2 [g mg ⁻¹ min ⁻¹] | R^2 | $Q_{e,exp}$ [mg g ⁻¹] |
| 1 | 1,0444 | 0,003 | 0,076 | 50,07 | 19,19282643 | 99,72 | 53,68 |
| 2,5 | 1,3743 | 0,1255 | 32,95 | 50,45 | 9,545001055 | 99,992 | 50,44 |
| 5 | 1,8144 | 0,0983 | 26,53 | 38,93 | 55,57734939 | 99,994 | 40,40 |
| 7,5 | 0,1130 | 0,0549 | 4,07 | 31,28 | 26,57861692 | 99,996 | 31,88 |
| 10 | 0,2089 | 0,00858 | 0,29 | 23,59 | 11,30759543 | 99,98 | 24,87 |
| 15 | 0,6738 | 0,0232 | 5,68 | 15,45 | 5,988889378 | 99,97 | 16,96 |

k_1 je rýchlostná konštanta pseudo - prvého poriadku, Q_e je množstvo adsorbátu na povrchu adsorbentu v čase t , $Q_{e, cal}$ vyjadruje rovnovážne množstvo sorbovaného farbiva na jednotku hmotnosti adsorbentu, k_2 je celková rýchlostná konštanta pseudo - druhého poriadku.

Pri porovnaní výsledkov PFO a PSO pochádzajúcich z lineárnych modelov (

Tab. 1) možno skonštatovať, že výsledky lepšie popisuje model pseudo druhého poriadku, kedy hodnoty korelačného koeficientu dosahujú hodnôt nad 99,72 % pre všetky testované prídavky magnetitu. Vypočítané hodnoty Q_e z modelu pseudo druhého poriadku dosahujú podobné hodnoty ako hodnoty určené experimentálne.

Tab. 2 Parametre adsorpčnej kinetiky farbiva Orange G, vypočítané z nelineárnych modelov pseudo - prvého poriadku a pseudo - druhého poriadku.

| Prídavok Fe_3O_4 [mg] | $Q_{e,cal}$ [mg g^{-1}] | k_1 [l min^{-1}] | R^2 | χ^2 | $Q_{e,cal}$ [mg g^{-1}] | k_2 [$\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$] | R^2 | χ^2 | $Q_{e,exp.}$ [mg g^{-1}] |
|---|---------------------------------------|----------------------------------|--------------|----------|---------------------------------------|--|--------------|----------|--|
| 1 | 51,6396 | 3,925 | 96,53 | 4,903 | 51,3353 | $1,77045 \cdot 10^{33}$ | 98,45 | 15,567 | 53,68 |
| 2,5 | 49,5415 | 3,37071 | 99,80 | 0,612 | 49,8797 | 0,56614 | 99,64 | 0,972 | 50,44 |
| 5 | 39,3537 | 2,12026 | 99,49 | 0,955 | 39,7303 | 0,24859 | 99,70 | 0,571 | 40,40 |
| 7,5 | 31,4618 | 38,14796 | 99,94 | 0,069 | 31,4619 | $4,15861 \cdot 10^{42}$ | 99,24 | 2,008 | 31,88 |
| 10 | 24,2163 | 12015,37783 | 99,63 | 0,272 | 24,2163 | $1,00692 \cdot 10^{35}$ | 99,67 | 0,644 | 24,87 |
| 15 | 16,0168 | 49,83981 | 99,19 | 0,263 | 16,01688 | $4,91773 \cdot 10^{44}$ | 99,84 | 0,357 | 16,96 |

k_1 je rýchlostná konštanta pseudo - prvého poriadku, Q_e je množstvo adsorbátu na povrchu adsorbentu v čase t , $Q_{e, cal}$ vyjadruje rovnovážne množstvo sorbovaného farbiva na jednotku hmotnosti adsorbentu, k_2 je celková rýchlostná konštanta pseudo - druhého poriadku

Na základe hodnôt R^2 a chí kvadrátu možno skonštatovať, že model pseudo - druhého poriadku vyhovuje častejšie nameraným údajom (pri prídavkoch 1, 5, 10 a 15 mg). Vypočítané hodnoty Q_e sú podobné experimentálne stanovenej hodnote. Aj v tomto prípade platí, že kinetický model PSO častejšie lepšie popisuje experimentálne namerané údaje.

Safranín O

Účinnosť odstránenia farbiva SO je sledovaná v závislosti od času s počiatočnou koncentráciou 10 mg l^{-1} . Vplyv doby kontaktu na adsorpciu farbiva SO pomocou magnetitu sa sledoval od 0 - 30 minút pri prídavkoch (1,5 - 15 mg).

Tab. 3 Parametre adsorpčnej kinetiky farbiva Safranín O, vypočítané z lineárnych modelov pseudo - prvého poriadku a pseudo - druhého poriadku.

| Prídavok Fe ₃ O ₄ [mg] | PFO | | | PSO | | | |
|--|--------------------------------------|---------------------------------|----------------|--------------------------------------|--|----------------|---------------------------------------|
| | $Q_{e,cal}$ [mg g ⁻¹] | k_1 [l min ⁻¹] | R ² | $Q_{e,cal}$ [mg g ⁻¹] | k_2 [g mg ⁻¹ min ⁻¹] | R ² | $Q_{e,exp.}$ [mg g ⁻¹] |
| 1 | 2,82 | 0,085346795 | 61,89 | 30,95 | 0,492632041 | 99,02 | 30,13 |
| 2,5 | 2,53 | 0,0699 | 17,26 | 34,05 | 1,165355638 | 97,97 | 35,59 |
| 5 | 1,68 | 0,06623299 | 21,07 | 24,27 | 2,039596589 | 99,64 | 24,58 |
| 7,5 | 1,57 | 0,168818413 | 65,39 | 21,87 | 3,398639178 | 99,99 | 21,72 |
| 10 | 1,01 | 0,149131058 | 52,52 | 18,89 | 6,115113717 | 99,99 | 18,86 |
| 15 | 0,84 | 0,01151568 | 0,65 | 13,02 | 8,111800019 | 99,98 | 13,51 |

Pri porovnaní výsledkov PFO a PSO (

Tab. 3) pochádzajúcich z lineárnych modelov možno skonštatovať, že výsledky lepšie popisuje model pseudo druhého poriadku, kedy hodnoty korelačného koeficientu dosahujú hodnôt nad 99,98 % pre všetky testované prídavky magnetitu. Vypočítané hodnoty Q_e z modelu pseudo druhého poriadku dosahujú podobné hodnoty ako hodnoty určené experimentálne.

Tab. 4 Parametre adsorpčnej kinetiky farbiva Safranín O, vypočítané z nelineárnych modelov pseudo - prvého poriadku a pseudo - druhého poriadku.

| Prídavok Fe ₃ O ₄ [mg] | $Q_{e,cal}$ [mg/g] | k_1 [l/min ⁻¹] | R ² | χ^2 | $Q_{e,cal}$ [mg/g] | k_2 [g/mg/min] | R ² | χ^2 | $Q_{e,exp}$ [mg/g] |
|--|-----------------------|---------------------------------|----------------|----------|-----------------------|---------------------|----------------|----------|-----------------------|
| 1 | 27,1213 | 0,50441 | 92,76 | 7,793 | 30,2611 | 0,02043 | 92,18 | 8,424 | 30,13 |
| 2,5 | 29,1010 | 2,77007 | 99,13 | 0,908 | 29,5481 | 0,43906 | 99,33 | 0,703 | 35,59 |
| 5 | 23,3768 | 1,27119 | 95,60 | 2,998 | 24,2520 | 0,1129 | 92,96 | 4,800 | 24,58 |
| 7,5 | 23,3768 | 1,27119 | 96,60 | 2,996 | 24,2520 | 0,1129 | 92,96 | 4,800 | 21,72 |
| 10 | 18,2702 | 2,52736 | 99,00 | 0,410 | 18,7032 | 0,4733 | 99,69 | 0,126 | 18,86 |
| 15 | 13,2925 | 5,4315.10 ⁹ | 99,86 | 0,030 | 13,2933 | 451,59901 | 99,86 | 0,030 | 13,51 |

V prípade farbiva Safranínu O dosahuje korelačný koeficient nižšie hodnoty ako tomu bolo v prípade farbív NGB a OG. Model pseudo - druhého poriadku v tomto prípade vyhovuje len polovici testovaných prídavkov magnetitu (pri prídavkoch 2,5 mg 10 a 15 mg). Vypočítané hodnoty Q_e sú podobné experimentálne stanovenej hodnote s výnimkou prídavku magnetitu 2,5 mg a 7,5 mg.

2.2.4 Adsorpčné izotermy

Experimentálne údaje sorpcie farbív nepovlakovanými nanočasticami Fe_3O_4 boli charakterizované pomocou lineárnych a nelineárnych modelov Langmuirovej a Freundlichovej izotermy, pre spracovanie dát z izoteriem bol použitý softvér OriginPro 8.5.

Naftolová zelená B

Výsledky v číselnej hodnote o rovnovážnej adsorpcii farbiva Naftolová zelená B pre oba testované prídavky sorbentu sú zosumarizované v Tab. 5.

Tab. 5 Lineárne a nelineárne modely Langmuir a Freundlich izoteriem, farbivo NGB pri použití nanočastíc Fe_3O_4 , pH 3, pri 25 °C.

| Farbivo | Fe_3O_4 | | | | | | | | | | |
|------------------|-----------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------|--------------|--------------------------------|---------|--------|--------------|----------|
| | pH | Langmuirov model | | | | | Freundlichov model | | | | |
| | | <i>m</i> [mg] | Q_m [mg g ⁻¹] | K_L [L g ⁻¹] | R^2 | chi^2 | K_F [mg g ⁻¹] | n_F | R^2 | chi^2 | |
| Naftolová zelená | 3 | Linear | 2,5 | 53,96 | 4,8988 | 98,91 | | 32,4099 | 4,1933 | 76,38 | |
| | | Nelinear | | 56,18 | 2,8227 | 87,59 | 27,7219 | 36,4105 | 0,1710 | 69,41 | 0,6832 |
| Naftolová zelená | 3 | Linear | 5 | 77,51 | 0,6424 | 89,25 | | 29,8034 | 2,5513 | 68,03 | |
| | | Nelinear | | 80,12 | 1,1072 | 76,22 | 154,2302 | 37,7285 | 0,2898 | 66,32 | 218,4517 |

m – prídavok Fe_3O_4 [mg], Q_m - Maximálna adsorpčná kapacita [mg g⁻¹], K_L - Langmuirova adsorpčná konštanta [L g⁻¹], R^2 - Korelačný koeficient, K_F - Freundlichova adsorpčná konštanta [mg g⁻¹], n_F - Freundlichov faktor heterogenity adsorpčných miest.

Pri porovnávaní výsledkov možno skonštatovať, že pre izotermy v oboch prípadoch lepšie vychádzali lineárne modely adsorpčných izoteriem (napr. pre prídavok 2,5 mg Fe_3O_4 sa dosiahlo R^2 na úrovni 98,91%). Z pohľadu jednotlivých modelov, nameraným údajom viacej vyhovovala Langmuirova izoterma, čo by mohlo naznačovať, že sorpcia sa realizuje v jednej vrstve.

Literatúra o adsorpcii farbiva Naftolová zelená B s použitím nepovlakovaných nanočastíc Fe_3O_4 je dosť obmedzená a adsorpciu farbiva uviedlo niekoľko autorov pomocou iných sorbentov, kde im vyhovovala práve Langmuirova izoterma ako napr. [48], kde študovali adsorpciu NGB na sorbente magnetický nanokompozit halloysitu a oxidu železa alebo v [54], NGB sorbovaná na novom magnetickom nanokompozite MPM - PEHA.

Maximálna adsorpčná kapacita pre Naftolová zelenú B s počiatočnou koncentráciou 30 mg l⁻¹ na nanočastice magnetitu pri prídavku 2,5 mg je 53,96 mg l⁻¹ a pri prídavku 5 mg magnetitu je to 56,18 mg l⁻¹.

Orange G

Získané experimentálne údaje o rovnovážnej adsorpcii farbiva Orange G pre oba testované prídavky sorbentu (2,5 a 5,0 mg) sú v číselnej hodnote zosumarizované v Tab. 6. Lineárne a nelineárne modely Langmuir a Freundlich izoteriem, farbivo Orange G, pri použití nanočastíc Fe_3O_4 , pH 3, pri 25 °C. Tab. 6.

Tab. 6 Lineárne a nelineárne modely Langmuir a Freundlich izoteriem, farbivo Orange G, pri použití nanočastíc Fe_3O_4 , pH 3, pri 25 °C.

| | | Fe_3O_4 | | | | | | | | | |
|----------|----|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------|----------------|--------------------------------|---------|--------|--------------|---------|
| Farbivo | pH | Langmuirov model | | | | | Freundlichov model | | | | |
| | | m [mg] | Q_m [mg g ⁻¹] | K_L [L g ⁻¹] | R^2 | chi^2 | K_F [mg g ⁻¹] | n_F | R^2 | chi^2 | |
| Orange G | 3 | Linear | 2,5 | 49,60 | 0,5951 | 9,60 | | 5,1834 | 0,9384 | 36,20 | |
| | | Nelinear | | 57,21 | 0,3372 | 68,52 | 58,3927 | 16,9481 | 0,4292 | 60,61 | 73,0622 |
| Orange G | 3 | Linear | 5 | 3,09 | 0,1771 | 10,67 | | 2,4168 | 0,5668 | 41,66 | |
| | | Nelinear | | 87,05 | 0,1346 | 69,9680 | 56,2962 | 11,0267 | 0,7067 | 66,03 | 63,6831 |

m – prídavok Fe_3O_4 [mg], Q_m - Maximálna adsorpčná kapacita [mg g⁻¹], K_L - Langmuirova adsorpčná konštanta [L g⁻¹], R^2 - Korelačný koeficient, K_F - Freundlichova adsorpčná konštanta [mg g⁻¹], n_F - Freundlichov faktor heterogenity adsorpčných miest.

Pri porovnávaní výsledkov možno skonštatovať, že pre izotermy v oboch prípadoch lepšie korelovali nelineárne modely adsorpčných izoteriem (napr. pre prídavok 5,0 mg Fe_3O_4 sa dosiahlo R^2 na úrovni 69,97%, ide síce o najvyššiu hodnotu, je to nízke číslo, a model teda nie presne opisuje reálne namerané dáta, pri práci s týmto farbivom sa nedarilo namerať opakovateľné výsledky, príčiny sa nám počas meraní nepodarilo identifikovať). Z pohľadu jednotlivých modelov, nameraným údajom viacej vyhovovala Langmuirova izoterma, čo by mohlo naznačovať, že sorpcia sa realizuje v jednej vrstve. V [42] sa farbivo adsorbuje tiež v jednej vrstve na povrchu magnetitu povlakovaný chitosanom a v [55] pomocou nanočastíc oxidu hlinitého.

Maximálna adsorpčná kapacita pre Orange G s počiatočnou koncentráciou 10 mg l⁻¹ na nanočastice magnetitu pri prídavku 2,5 mg je 57,21 mg l⁻¹ a pri prídavku 5 mg magnetitu je to 87,05 mg l⁻¹.

Safranin O

Získané experimentálne údaje o rovnovážnej adsorpcii farbiva Safranín O pre oba testované prídavky sorbentu (2,5 a 10 mg) v číselnej hodnote sú zosumarizované v Tab. 7.

Tab. 7 Parametre Langmuir a Freundlich izoteriem, farbivo Safranín O, pri použití nanočastíc Fe_3O_4 , pH 11, pri 25 °C

| | | Fe_3O_4 | | | | | | | | | |
|------------|----|------------------|-------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------|---------|--------------------------------|--------|--------------|---------|
| Farbivo | pH | Langmuirov model | | | | | | Freundlichov model | | | |
| | | | m [mg] | Q_m [mg g ⁻¹] | K_L [L g ⁻¹] | R^2 | chi^2 | K_F [mg g ⁻¹] | n_F | R^2 | chi^2 |
| Safranin O | 11 | Linear | 2,5 | 3,29 | 0,1059 | 20,3057 | | 0,4261 | 0,7613 | 80,76 | |
| | | Nelinear | | 0,12 | 6,9300 | 92,34 | 0,0688 | 0,7051 | 0,8229 | 89,82 | 0,0914 |
| Safranin O | 11 | Linear | 10 | 46,73 | 0,0983 | 10,50 | | 5,1639 | 0,8207 | 83,94 | |
| | | Nelinear | | 136,82 | 0,0495 | 89,68 | 2,6479 | 6,3444 | 0,9423 | 89,36 | 2,7832 |

m – prídavok Fe_3O_4 [mg], Q_m - Maximálna adsorpčná kapacita [mg g⁻¹], K_L - Langmuirova adsorpčná konštanta [L g⁻¹], R^2 - Korelačný koeficient, K_F - Freundlichova adsorpčná konštanta [mg g⁻¹], n_F - Freundlichov faktor heterogenity adsorpčných miest.

Pri porovnávaní výsledkov možno skonštatovať, že pre izotermy v oboch prípadoch lepšie korelovali nelineárne modely adsorpčných izoteriem (napr. pre prídavok 2,5 mg Fe_3O_4 sa dosiahlo R^2 na úrovni 92,34. Z pohľadu jednotlivých modelov, nameraným údajom o niečo viac vyhovovala Langmuirova izoterma, podobne ako v [43], kde sa skúmala adsorpcia SO z vodných roztokov na superparamagnetických nanočasticiach oxidu železitého (Fe_3O_4 SPION). V [56] bol proces riadený Langmuirovou izotermou pomocou halloisitovej nanotrubic.

Maximálna adsorpčná kapacita pre Safranín O s počiatočnou koncentráciou 2,5 mg l⁻¹ na nanočastice magnetitu pri prídavku je 0,12 mg l⁻¹ a pri prídavku 10 mg magnetitu je to 136,82 mg l⁻¹.

2.2.5 Zhodnotenie dosiahnutých výsledkov

V práci sa sledovala účinnosť odstraňovania vybraných druhov farbív (sledovali sa 3 druhy farbív, dve aniónové farbivá (Naftolová zelená B a Orange G) a jeden zástupca

katiónových farbív (Safranín O) nepovlakovanými nanočasticami na báze magnetitu Fe_3O_4 syntetizovaných pri teplote 20 °C. Účinnosť odstránenia farbiva (%) sa počítala na základe spektrofotometricky z údajov absorbancie pred a po sorpcii. Do roztoku farbiva sa najskôr pridalo dané množstvo nanočastíc a roztok sa následne miešal rôznu dobu podľa použitého farbiva do ustálenia rovnováhy. Všetky testy sa uskutočňovali v triplikátoch. Na základe doterajších výsledkov z analýz možno skonštatovať:

- Účinnosť odstránenia farbív je závislá od pH a dávkovania nanočastíc. pH roztoku je dôležitým parametrom, ktorý vplyva na celkovú účinnosť odstránenia molekúl jednotlivých farbív. Účinnosť odstránenia farbiva so vzrastajúcim pH klesá pre farbivá NGB a OG a narastá pre farbivo Safranín O, pričom naše zistenia korelujú s výsledkami publikovanými spomenutými autormi vo viacerých zdrojoch, kde účinnosť odstránenia aniónových farbív (NGB, OG) s rastúcim pH klesá a naopak pre katiónové farbivá (SO) narastá.
- Pri prídavku 10 mg sa dosiahla účinnosť odstránenia farbiva NGB 70,58 % pri pH 3, pri Orange G 77,69% pri pH 3 a pri farbive Safranín O 76,20% pri pH 11.
- Maximálna zaznamenaná účinnosť odstránenia farbiva v prípade Naftolová zelená B bola približne 98,86 % pri prídavku 12,5 mg (a pH 3), v prípade farbiva Orange G sa dosiahla maximálna účinnosť odstránenia približne na úrovni 88,45% pri prídavku 7,5 mg (pri pH 3), a v prípade Safranínu O na úrovni 63,95 % rovnako pri prídavku 7,5 mg (pri pH 11).
- Pri porovnaní účinnosti odstránenia všetkých farbív sa dosiahli najlepšie výsledky pre farbivo Naftolová zelená B.
- Vo všetkých skúmaných prípadoch odstraňovania farbív pomocou nepovlakovaného magnetitu viac vyhovoval Langmuirov model v porovnaní s Freundlichovým modelom (častejšie v lineárnej forme). Najväčšia maximálna adsorpčná kapacita sa dosiahla pri farbive Safranín O pri prídavku 10 mg magnetitu a to 136,82 mg l⁻¹.
- Adsorpčnú kinetiku najlepšie opisoval kinetický model pseudo - druhého rádu pre všetky farbivá a to ako v lineárnej forme, tak aj v nelineárnej forme.

3 PRÍNOS DIZERTAČNEJ PRÁCE PRE PEDAGOGIKU, VÝSKUM A PRAX

Prínos pre výskum

V práci sa hodnotilo použitie nanočastíc magnetitu, ktoré sa vyrobili metódou koprecipitácie avšak pri teplote nižšej, ako sa bežne uvádza v postupoch (teplota pri syntéze, ktorú sme testovali bola o 60°C nižšia, čiže sa realizovala pri teplote 20°C). Pokles teploty syntézy nemal priamy vplyv na magnetické vlastnosti nanočastíc počas sledovanej doby testovania (syntetizované nanočastice sa použili po syntéze do 1 mesiaca), pričom tieto výsledky boli publikované v článku v časopise *Nanomaterials* s IF 5.719, ktorého som spoluautorka [35]. Takto syntetizované nanočastice sa použili pre odstraňovanie 4 druhov mikrorias, pričom v tom čase nebolo publikované použitie Fe₃O₄ - PEI pre mikroriasy *C. vulgaris* a *Auxenoclorella prothotecooides*, preto som sa v práci zamerala na hodnotenie a porovnanie účinnosti zberu týchto rias s tými, ktorých výsledky už boli publikované v literatúre. V každom prípade však rovnako doposiaľ nebolo publikované ani použitie takto pripravených nanočastíc (syntetizovaných pri 20°C) pre sorpciu nami testovaných rias a ani farbív (NGB, OG a SO). Výsledky dosiahnuté pri sorpcii farbív sa aktuálne spracúvajú pre publikovanie. Osvedčilo sa tiež publikovanie článkov v svetových karentovaných vedeckých časopisoch čo môže v budúcnosti napomôcť napr. v nadviazaní medzinárodnej spolupráce s ostatnými vedeckými pracovníkmi.

Prínos pre prax

Pre sorpciu rias ako aj pre sorpciu vybraných druhov farbív sa potvrdila možnosť použitia nanočastíc syntetizovaných pri laboratórnej teplote, čím sa znižujú náklady na prípadnú výrobu takéhoto sorbentu, pričom pri vybraných podmienkach sa dosahuje relatívne vysoká účinnosť sorpcie (ako pre riasy tak aj pre použité farbivá). Ekonomickému hľadisku som sa však v práci nevenovala, odporúčam ju však realizovať v budúcnosti pri podobných štúdiách alebo ďalšom rozpracovaní problematiky na pracovisku.

Prínos pre pedagogiku

Sorpčia a metódy sorpcie pri čistení odpadových vôd sú prednášané v rámci viacerých predmetov, najmä však na predmetoch Environmentálne inžinierstvo I a II. Vzhľadom na to existuje možnosť začlenenia štúdia tohto druhu sorbentu predovšetkým do laboratórnych cvičení na tomto a podobných predmetoch. Súčasne je možné s touto problematikou pracovať pri realizácii diplomových a bakalárskych prác a pod.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] CHERIYAMUNDATH, Sanith, VAVILALA , L.Sirisha. 2021. Nanotechnology-based wastewater treatment. *Water and Environment Journal*, 35(1), 123-132. ISSN 1747-6585.
- [2] BARBHUIYA, Najmul Haque, KUMAR, Ashish, SINGH, P.Swatantra. 2021. A Journey of Laser-Induced Graphene in Water Treatment. *Transactions of the Indian National Academy of Engineering*, 6(2), 159-17. ISSN 2662-5415.
- [3] DASGUPTA, N., RANJAN, S. 2020. Nanotechnology for Water Treatment .In *:Environmental Nanotechnology Volume 3*, s.143. ISBN 978-3-030-26667-7
- [4] NASROLLAHZADEH, M., SAJJADI, M., IRAVANI, S., VARMA, R. S. 2021. Carbon-based sustainable nanomaterials for water treatment: State-of-art and future perspectives. *Chemosphere*, 263, 128005, . ISSN 00456535.
- [5] SINGH, S., KUMAR, V., ROMERO, R., SHARMA, K.,SINGH, J. 2019. Applications of Nanoparticles in Wastewater Treatment. In: *Nanobiotechnology in Bioformulations* . Cham: Springer International Publishing, s. 395-418. Nanotechnology in the Life Sciences. ISBN 978-3-030-17060-8.
- [7] MONDAL, P., ANWESHAN, A., PURKAIT,M.K. 2020. Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: A review. *Chemosphere*, 259. ISSN 00456535.
- [8] LINLEY, S., THOMSON,D. N. R. 2021. *Environmental Applications of Nanotechnology: Nano-enabled Remediation Processes in Water, Soil and Air Treatment*, vol. 232, no. 2. Water, Air, & Soil Pollution.
- [9] LU, F., ASTRUC, D. 2018. Nanomaterials for removal of toxic elements from water,” *Coordination Chemistry Reviews*. doi: 10.1016/j.ccr.2017.11.003.
- [10] B DESHPANDE, B. D., AGRAWAL, P. S., YENKIE, M. K. N., DHOBLE, S. J. 2020. Prospective of nanotechnology in degradation of waste water: A new challenges. *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 22. Elsevier B.V., p. 100442, Apr. 01. doi: 10.1016/j.nanoso.2020.100442.
- [11] TAO, Q.*et al.* 2021.Fabrication, application, optimization and working mechanism of Fe₂O₃ and its composites for contaminants elimination from wastewater. *Chemosphere*, vol. 263. Elsevier Ltd, p. 127889, Jan. 01.doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127889.
- [12] CHENAB, K. K., SOHRABI, B., JAFARI, A., RAMAKRISHNA, S. 2020. Water treatment: functional nanomaterials and applications from adsorption to photodegradation. *Materials. Today Chemistry*, vol. 16, p. 100262. doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100262.
- [13] KHAN, A.*et al.* 2022. Nanomaterials: An alternative source for biodegradation of toxic

- dyes,” *Food Chem. Toxicol.*, vol. 164, no. March, p. 112996.doi: 10.1016/j.fct.2022.112996.
- [14] TAN, J. SEN *et al.* 2020. A review on microalgae cultivation and harvesting, and their biomass extraction processing using ionic liquids. *Bioengineered*, vol. 11, no. 1, pp. 116–129. doi: 10.1080/21655979.2020.1711626.
- [15] M. K. Uddin and Z. Rehman, “Application of Nanomaterials in the Remediation of Textile Effluents from Aqueous Solutions,” *Nanomater. Wet Process. Text.*, pp. 135–161, 2018, doi: 10.1002/9781119459804.ch4.
- [16] HARIANI, P.L., FAIZAL, M., RIDWAN, R., MARSIM, SETIABUDIDAYA, D. 2013. Synthesis and Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles by Co-precipitation Method to Removal Procion Dye. *International Journal of Environmental Science and Development* 336-340 [cit. 2023-4-21]. DOI: 10.7763/IJESD.2013.V4.366. ISSN 20100264.
- [17] MAITY, D., AGRAWAL, D.C. 2007. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(1). 46-55. ISSN 03048853..
- [18] ALI, A., ZAFAR, H., ZIA, M., UL HAQ, I., PHULL, A.B., ALI, J.S., HUSSAIN, A. 2016. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*, 9, 49-67. ISSN 1177-8903.
- [19] WIDDRAT, M., KUMARI, M., TOMPA, E., PÓSFAL, M., HIRT, A.M., FAIVRE, D. 2014. Keeping Nanoparticles Fully Functional: Long-Term Storage and Alteration of Magnetite. doi: 10.1002/cplu.201402032.
- [20] PANDA, S. K., AGGARWAL, I., KUMAR, H. 2021. Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2487-2525. ISSN 1610-3653.
- [21] LIU, S., YU, B., WANG, S., SHEN, Y., CONG, H. 2020. Preparation, surface functionalization and application of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 281. ISSN 00018686.
- [22] SALLEH, M. A. M., D. K. MAHMOUD, W. A. W. A. KARIM, AND A. IDRIS, 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 1–13. doi: 10.1016/j.desal.2011.07.019.
- [23] HU, Y.-R., C. GUO, F. WANG, S.-K. WANG, F. PAN, AND C.-Z. LIU. 2014. Improvement of microalgae harvesting by magnetic nanocomposites coated with polyethylenimine. *Chemical Engineer Journal*, vol. 242, pp. 341–347. doi: 10.1016/J.CEJ.2013.12.066.
- [24] BARROS A. I., A. L. GONÇALVES, M. SIMÕES, AND J. C. M. PIRES, “Harvesting techniques applied to microalgae: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 1489–1500, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.RSER.2014.09.037.
- [25] JACOB J. M., R. RAVINDRAN, M. NARAYANAN, S. M. SAMUEL, A. PUGAZHENDHI, AND G. KUMAR, “Microalgae: A prospective low cost green alternative for nanoparticle synthesis,” *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.*, pp. 1–5, 2020, doi: 10.1016/j.coesh.2019.12.005.
- [26] YIN Z. *et al.*, “A comprehensive review on cultivation and harvesting of microalgae for biodiesel production: Environmental pollution control and future directions,” *Bioresource Technology*, vol. 301. Elsevier Ltd, p. 122804, Apr. 01, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.122804.
- [27] MORAIS W. G. JUNIOR, M. GORGICH, P. S. CORRÊA, A. A. MARTINS, T. M. MATA, AND N. S. CAETANO, “Microalgae for biotechnological applications:

- Cultivation, harvesting and biomass processing,” *Aquaculture*, vol. 528, no. May, p. 735562, 2020, doi: 10.1016/j.aquaculture.2020.735562.
- [28] LIU P., T. WANG, Z. YANG, Y. HONG, X. XIE, AND Y. HOU, “Effects of Fe₃O₄ nanoparticle fabrication and surface modification on *Chlorella* sp. harvesting efficiency,” *Sci. Total Environ.*, vol. 704, p. 135286, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.135286.
- [29] WANG J. AND X. GUO, “Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method,” *Chemosphere*, vol. 258. Elsevier Ltd, p. 127279, Nov. 01, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [30] HANAFI M. F. AND N. SAPAWe, “A review on the current techniques and technologies of organic pollutants removal from water/wastewater,” *Mater. Today Proc.*, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.265.
- [31] ATTALLAH, M. F., I. M. AHMED, AND M. M. HAMED, “Treatment of industrial wastewater containing Congo Red and Naphthol Green B using low-cost adsorbent,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, no. 2, pp. 1106–1116, 2013, doi: 10.1007/s11356-012-0947-4.
- [32] CHAUDHARY G. R., P. SAHARAN, A. KUMAR, S. K. MEHTA, S. MOR, AND A. UMAR, “Adsorption studies of cationic, anionic and azo-dyes via monodispersed Fe₃O₄ nanoparticles,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 5, pp. 3240–3245, 2013, doi: 10.1166/jnn.2013.7152.
- [33] TRAN H. N., S. J. YOU, A. HOSSEINI-BANDEGHARAEI, AND H. P. CHAO, “Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review,” *Water Res.*, vol. 120, pp. 88–116, 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.04.014.
- [34] MOUSSOUT H., H. AHLAFI, M. AAZZA, AND H. MAGHAT, “Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models,” *Karbala Int. J. Mod. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 244–254, 2018, doi: 10.1016/j.kijoms.2018.04.001.
- [35] GERULOVÁ, K., et al E., “Fe₃O₄ -PEI Nanocomposites for Magnetic Harvesting of *Chlorella vulgaris*, *Chlorella ellipsoidea*, *Microcystis aeruginosa*, and *Auxenochlorella protothecoides*,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 1786, 2022, doi: 10.3390/nano12111786.
- [36] NEUGEBAUER W., C. SESSA, C. STEUER, T. ALLSCHER, AND H. STEGE, “Naphthol Green – a forgotten artists’ pigment of the early 20th century. History, chemistry and analytical identification,” *J. Cult. Herit.*, vol. 36, pp. 153–165, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.culher.2018.08.008.
- [37] HUNG. Y.-T., H. H. P. BUKOLA M. ADESANMI, “Coagulation-Flocculation Treatment for Naphthol Green Band Flour Wastewater,” *Int. J. Mod. Trends Sci. Technol.*, vol. 6, no. 12, pp. 190–197, 2020, doi: 10.46501/ijmtst061237.
- [38] GUNASUNDARI E., P. SENTHIL KUMAR, N. RAJAMOHAN, AND P. VELLAICHAMY, “Feasibility of naphthol green-b dye adsorption using microalgae: Thermodynamic and kinetic analysis,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 192, pp. 358–370, 2020, doi: 10.5004/dwt.2020.25777.
- [39] ALI A. A., S. R. EL-SAYED, S. A. SHAMA, T. Y. MOHAMED, AND A. S. AMIN, “Fabrication and characterization of cerium oxide nanoparticles for the removal of naphthol green b dye,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 204, pp. 124–135, 2020, doi: 10.5004/dwt.2020.26245.
- [40] MALL I. D., V. C. SRIVASTAVA, AND N. K. AGARWAL, “Removal of Orange-G

- and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash - Kinetic study and equilibrium isotherm analyses," *Dye. Pigment.*, vol. 69, no. 3, pp. 210–223, 2006, doi: 10.1016/j.dyepig.2005.03.013.
- [41] MOHAMMED R. A. AND D. E. AL-MAMMAR, "Using tobacco leaves as adsorbent for the orange-g dye removal from its aqueous solutions," *J. Glob. Pharma Technol.*, vol. 11, no. 3, pp. 273–280, 2019.
- [42] DU Y., M. PEI, Y. HE, F. YU, W. GUO, AND L. WANG, "Preparation, characterization and application of magnetic Fe₃O₄-CS for the adsorption of orange I from aqueous solutions," *PLoS One*, vol. 9, no. 10, pp. 2–9, 2014, doi: 10.1371/journal.pone.0108647.
- [43] BAYAZIT, Ş. "Investigation of Safranin O adsorption on superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION) and multi-wall carbon nanotube / SPION composites," *Desalin. Water Treat.*, vol. 52, no. 37–39, pp. 37–41, 2014, doi: 10.1080/19443994.2013.821045.
- [44] D. Thi My Phuong and N. Xuan Loc, "Rice Straw Biochar and Magnetic Rice Straw Biochar for Safranin O Adsorption from Aqueous Solution," 2022, doi: 10.3390/w14020186.
- [45] BALAJI, G., R. K. REKHA, AND A. RAMALINGAM, "Nonlinear characterization of safranin O dye for application in optical limiting," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 119, no. 3, pp. 359–363, 2011, doi: 10.12693/APhysPolA.119.359.
- [46] SALLEH, M. A. M., D. K. MAHMOUD, W. A. W. A. KARIM, AND A. IDRIS, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review," *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 1–13, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.07.019.
- [47] BESHARATI N. AND N. ALIZADEH, "Adsorption of malachite green dye on different natural absorbents modified with magnetite nanoparticles," *J. Nanoanalysis*, vol. 5, no. 3, pp. 143–155, 2018, doi: 10.22034/jna.2018.551649.1048.
- [48] RIAHI-MADVAAR, R., M. A. TAHER, AND H. FAZELIRAD, "Synthesis and characterization of magnetic halloysite-iron oxide nanocomposite and its application for naphthol green B removal," *Appl. Clay Sci.*, vol. 137, pp. 101–106, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2016.12.019.
- [49] DAMASCENO, B. S., A. F. V. DA SILVA, AND A. C. V. DE ARAÚJO, "Dye adsorption onto magnetic and superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles: A detailed comparative study," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 103994, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103994.
- [50] CHEN Y., Z. LIN, R. HAO, H. XU, AND C. HUANG, "Rapid adsorption and reductive degradation of Naphthol Green B from aqueous solution by Polypyrrole/Attapulgite composites supported nanoscale zero-valent iron," *J. Hazard. Mater.*, vol. 371, no. November 2018, pp. 8–17, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.096.
- [51] RIZK, S. E., M. M. HAMED. Batch sorption of iron complex dye, naphthol green B, from wastewater on charcoal, kaolinite, and tafla," *Desalin. Water Treat.*, vol. 56, no. 6, pp. 1536–1546, 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.954004.
- [52] ABEBE, B., H. C. A. MURTHY, E. AMARE. 2018. Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review. *Journal. Encapsulation Adsorption Science*, vol. 08, no. 04, pp. 225–255. doi: 10.4236/jeas.2018.84012.
- [53] TAN, K. L., B. H. HAMEED. 2017. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal Taiwan Inst. Chem.*

- Engineering*, vol. 74, pp. 25–48. doi: 10.1016/j.jtice.2017.01.024.
- [54] POURJAVADI, A., A. ABEDIN-MOGHANAKI, S. A. NASSERI, “A new functionalized magnetic nanocomposite of poly(methylacrylate) for the efficient removal of anionic dyes from aqueous media,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 10, pp. 7982–7989, 2016, doi: 10.1039/c5ra20151a.
- [55] BANERJEE, S., S. DUBEY, R. K. GAUTAM, M. C. CHATTOPADHYAYA, Y. C. SHARMA. 2019. Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 8, pp. 5339–5354. doi: 10.1016/j.arabjc.2016.12.016..
- [56] S SHAIK, S. A., U. R. S. SENGUPTA. 2022. Adsorption of Safranin O on halloysite nanotubes : a mechanistic case study for efficient wastewater remediation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, no. 0123456789. doi: 10.1007/s13762-022-04246-0.

SÚHRN

Cieľom dizertačnej práce je štúdium odstraňovania vybraných nebezpečných látok z vody prostredníctvom nepovlakovaných a povlakovaných nanočastíc magnetitu (Fe_3O_4).

Dizertačná práca sa skladá z piatich kapitol, ktoré sú obsahovo súdržné a na seba nadväzujúce. Prvá kapitola obsahuje teoretický prehľad z oblasti nanotechnológie a nanomateriálov. Druhá kapitola analyzuje súčasný stav problematiky k danej téme. Prezentuje kľúčové teoretické a empirické poznatky potrebné na stanovenie hypotéz. V tretej a štvrtej kapitole je priamo stanovený cieľ výskumu, výskumné otázky a hypotézy. Prezentujú sa metodologické postupy z odbornej literatúry a realizovaných výskumov - experimentálna činnosť, vyhodnotenie výsledkov a záver. Prezentuje sa vlastný výskumný postup, návrh a metodika riešenia problému a očakávané postupy.

V poslednej kapitole sú vyvedené závery, navrhnuté postupy a prínosy dizertačnej práce pre oblasti teórie, praxe, vedy a vzdelávania.

ABSTRAKT

The aim of the dissertation is the study the removal of selected hazardous substances from water by means of uncoated and coated nanoparticles of magnetite (Fe_3O_4).

The dissertation consists of five chapters, which are coherent in content and connected to each other. The first chapter contains a theoretical overview of the field of nanotechnology and nanomaterials. The second chapter analyzes the current state of the issue on the given topic. It presents the key theoretical and empirical knowledge needed to establish hypotheses. In the third and fourth chapters, the research objective, research questions and hypotheses are directly stated. Methodological procedures from professional literature and conducted research are presented - experimental activity, evaluation of results and conclusion. The own research

procedure, proposal and methodology for solving the problem and expected procedures are presented.

In the last chapter, conclusions are drawn, and proposed procedures and benefits of the dissertation for the fields of theory, practice, science and education.

Zoznam publikačnej činnosti

V2 Vedecký výstup publikačnej činnosti ako časť editovanej knihy alebo zborníka

- V2_01 BURANSKÁ, Eva - KUCMANOVÁ, Alexandra - SANNY, Zuzana. Fire safety of additive manufacturing materials. In ŠTEFKO, Tomáš. *Advances in Fire and Safety Engineering 2020 : Recenzovaný zborník pôvodných vedeckých prác z IX. ročníka medzinárodnej vedeckej konferencie, Trnava, 22.10.2020*. 1. vyd. Trnava : AlumniPress, 2020, S. 7-15. ISBN 978-80-8096-272-2.
Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2_02 KUCMANOVÁ, Alexandra - SANNY, Zuzana - GERULOVÁ, Kristína. Biolúhovanie elektronického odpadu. In *Nástroje environmentálnej politiky 2020 : 10. medzinárodná vedecká konferencia, 17.1.2020, Bratislava*. 1. vyd. Bratislava : SSŽP, 2020, S. 155-160. ISBN 978-80-973460-6-5.
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2_03 KUCMANOVÁ, Alexandra - SANNY, Zuzana - GERULOVÁ, Kristína. Možnosti recyklácie lítium-ionových batérií. In *Manažérstvo životného prostredia : Recenzovaný zborník z XXI. medzinárodnej vedeckej konferencie, 15.06.2021, Bratislava = Management of Environment*. 1. vyd. Bratislava : Slovak Society of Environment, 2021, S. 156-162. ISBN 978-80-973844-1-8.
Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2_04 SANNY, Zuzana - KUCMANOVÁ, Alexandra - GERULOVÁ, Kristína. Nanočastice v splodinách horenia. In ŠTEFKO, Tomáš. *Advances in Fire and Safety Engineering 2020 : Recenzovaný zborník pôvodných vedeckých prác z IX. ročníka medzinárodnej vedeckej konferencie, Trnava, 22.10.2020*. 1. vyd. Trnava : AlumniPress, 2020, S. 205-214. ISBN 978-80-8096-272-2.
Kategória publikácie do 2021: AFD
- V2_05 SANNY, Zuzana - KUCMANOVÁ, Alexandra - GERULOVÁ, Kristína. Nanočastice - ich potenciál a riziká. In *METES 2020 : recenzovaný zborník z V. medzinárodnej vedeckej konferencie, 21.02.2020, Ružomberok*. 1. vyd. Bratislava :

SSŽP, 2020, S. 100-105. ISBN 978-80-973460-7-2.

Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD

- V2_06 SANNY, Zuzana - KUCMANOVÁ, Alexandra - GERULOVÁ, Kristína.
Bioleaching of lithium-ion battery - review. In *International Doctoral Seminar 2022* : 27. - 28. 04. 2022, Smolenice, SR. 1. vyd. Trnava : AlumniPress, 2022, S. 291-301. ISBN 978-80-8096-292-0.

Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD

- V2_07 SANNY, Zuzana - KUCMANOVÁ, Alexandra - GERULOVÁ, Kristína. Metódy odstraňovania farbív. In *Motivation - Education - Trust - Environment - Safety 2021. : METES 2021. Recenzovaný zborník zo 6. medzinárodnej vedeckej konferencie, 30. jún 2021, Ružomberok*. 1. vyd. Bratislava : Slovenská spoločnosť pre životné prostredie, 2021, S. 31-39. ISBN 978-80-973844-3-2.

Typ výstupu: príspevok z podujatia; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: AFD

V3 Vedecký výstup publikačnej činnosti z časopisu

- V3_01 GERULOVÁ, Kristína - SOLDÁN, Maroš - KUCMANOVÁ, Alexandra - SANNY, Zuzana. The effect of Fenton's reagent in combination with ozone to the biodegradability of metalworking fluids wastewaters. In *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. Vol.55, iss. 6 (2020), s. 2136-2141. ISSN 1314-7471 (2020: 0.220 - SJR, Q3 - SJR Best Q). V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85096685435. Kategória publikácie do 2021: ADM

- V3_02 GERULOVÁ, Kristína - SANNY, Zuzana - KUCMANOVÁ, Alexandra - BURANSKÁ, Eva. Preliminary study into the decolorization of selected dyes by the ozone application. In *Vedecké práce MtF STU v Bratislave so sídlom v Trnave. Research papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology in Trnava*. Vol. 29, no. 48 (2021), s. 37-44. ISSN 1336-1589. V databáze: INSPEC.

Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: ADF

- V3_03 GERULOVÁ, Kristína - KUCMANOVÁ, Alexandra - SANNY, Zuzana - GARAIOVÁ, Zuzana - SEILER, Eugen - ČAPLOVIČOVÁ, Mária - ČAPLOVIČ, Ľubomír - PALCUT, Marián. Fe₃O₄-PEI Nanocomposites for Magnetic Harvesting of *Chlorella vulgaris*, *Chlorella ellipsoidea*, *Microcystis aeruginosa*, and *Auxenochlorella protothecoides*. In *Nanomaterials*. Vol. 12, iss. 11 (2022), s. 1-20. ISSN 2079-4991 (2021: 5.719 - IF, Q1 - JCR Best Q, 0.839 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.3390/nano12111786 ; SCOPUS: 2-s2.0-85130808412 ;

WOS: 000808797800001 ; CC: 000808797800001.

Typ výstupu: článok; Výstup: zahraničný; Kategória publikácie do 2021: ADC

- V3_04 KUCMANOVÁ, Alexandra - SANNY, Zuzana - GERULOVÁ, Kristína - PAŠÁK, Matej - CZÉRE, Imrich. Preliminary bioleaching experiment of e-waste. In *Vedecké práce MtF STU v Bratislave so sídlom v Trnave. Research papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology in Trnava*. Vol. 29, no. 48 (2021), s. 45-54. ISSN 1336-1589. V databáze: INSPEC.

Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: ADF

- V3_05 SANNY, Zuzana - KUCMANOVÁ, Alexandra - GERULOVÁ, Kristína - GABRIŠOVÁ, Lenka. Potential applications of nanomaterials wastewater treatment. In *Vedecké práce MtF STU v Bratislave so sídlom v Trnave. Research papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology in Trnava*. Vol. 29, no. 48 (2021), s. 123-130. ISSN 1336-1589. V databáze: INSPEC.

Typ výstupu: článok; Výstup: domáci; Kategória publikácie do 2021: ADF