

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA MECHATRONIKY, INFORMATIKY A
MEZIOBOROVÝCH STUDIÍ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

LIBEREC 2009

ONDŘEJ DANĚK

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA MECHATRONIKY, INFORMATIKY A
MEZIOBOROVÝCH STUDIÍ



Studijní program: B2612 Elektotechnika a informatika

Studijní obor: Elektronické informační a řídicí systémy

POSOUZENÍ REAKTIVITY NANOFE⁰
MODIFIKOVANÉHO POMOCÍ KOMERČNÍCH
PŘÍPRAVKŮ

Ondřej Daněk

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Bc. Štěpánka Klímková

Rozsah práce:

Počet stran textu... 24

Počet obrázků..... 6

Počet tabulek..... 14

Počet grafů 10

Zadání bakalářské práce

(vložit originál)

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená *diplomová (bakalářská)* práce je původní a zpracoval/a jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušil/a autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním *diplomové (bakalářské)* práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byl/a jsem seznámen/a s tím, že na mou diplomovou (*bakalářskou*) práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové (*bakalářské*) práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové (*bakalářské*) práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové (*bakalářské*) práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci dne

.....
Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Bc. Štěpánce Klímkové za ochotu, odborné vedení a cenné rady, při psaní této práce.

ABSTRAKT

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo posoudit vlastnosti povrchově upravených nanočástic železa.

První část se zabývá rozbořem vlastností železných nanočástic (nZVI), jednotlivými látkami použitými na povrchovou úpravu a dokumentuje využití chlorovaných uhlovodíků v průmyslové výrobě.

Dále je v práci popsána metodika vsádkových experimentů od vytvoření pracovních roztoků, až po odběry a měření vzorků. Pomocí analýzy GC/MS byl určován pokles koncentrace perchlorethylenu (PCE) v závislosti na typu použité povrchové úpravy.

V poslední části jsou zpracovány vyhodnocené výsledky. Z nich vyplývá, že vlivem úprav dochází ke zpomalení kinetiky reakce částic nanoFe⁰ s kontaminantem. Jako nejvhodnější povrchové modifikátory nZVI pro účinnou degradaci PCE vyšly z laboratorních testů některé typy Axilátů a Tween.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Nanoželezo, povrchová stabilizace, PCE, dechlorace, vsádkové experimenty

ANNOTATION

Main aim of the bachelor was considering properties of surface modified nanoiron particles.

First part deals with theoretic analysis of iron nanoparticles (nZVI) and particular substances, which were used for surface finish. It also contents the application of chlorinated hydrocarbons in industry production.

Next methodology of batch experiments from developing working solution to taking and measuring samples is described in the work. By means of GC/MS analysis, the PCE concentration decline was determined in relation of the type of used surface modification.

In the last part evaluated results are elaborated. They expose that some types of Axilates and Tween are the most suitable nZVI surface modifiers for efficient PCE degradation.

KEY WORDS:

Nanoiron, surface finish, PCE, batch experiments

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1	Nanočástice elementárního železa.....	10
2.1.1	Chemicko-fyzikální vlastnosti	10
2.1.2	Způsoby výroby	11
2.1.3	Chemické metody	12
1.	Redukce v kapalně fázi:	12
2.	Redukce v plynné fázi:	13
2.1.4	Fyzikální metody:	14
1.	Metoda mechanického rozměňování (mletí):	14
2.	Ultrazvukové vlny (USSP):	14
3.	Vázná plastická deformace (SPD)	14
2.2	Povrchová úprava:	15
2.2.1	Úprava pomocí triblokových kopolymerů:	15
2.2.2	Úprava pomocí škrobů:	16
2.3	Látky použité na povrchovou úpravu:.....	17
1.	Inhacor-T:	17
2.	Celulosa:	17
3.	Carboxymethyl celulosa:	18
4.	Škrob:	18
5.	Axilat:	18
6.	Axilat 2435:	18
7.	Axilat 32-S:	18
8.	Axilat 32SV:	18
9.	Axilat 32A:	19
10.	Tween:	19
11.	Guarguma:	19
12.	Polyakrylová kyselina	19
2.4	Chlorované uhlovodíky:.....	20
1.	Tetrachlorethen (PCE):	20
2.	Tetrachlometan:	21
3.	Trichlorethen (TCE):	22
4.	1,1,1-Trichlorethan	22
2.5	Degradace organických chlorovaných uhlovodíků pomocí nanoFE	23

3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
3.1	Metodika:	24
3.2	Příprava pracovních suspenzí	24
3.3	Příprava kontaminovaného vzorku:.....	27
3.4	Přidání pracovních roztoků do kontaminovaných vzorků.....	27
3.5	Odebírání vzorků	28
3.6	Analýza vzorků	29
4	DISKUSE A ZHODNOCENÍ:	30
4.1	Zpracované výsledky:.....	31
	1. Axilaty.....	33
	2. Toda	35
	3. LAC 1_17	36
5	ZÁVĚREČNÉ ZHODNOCENÍ :	40
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	41

Seznam zkratek

CMC	carboxymethyl celuloza
DNAPL	dense non-aqueous phase liquid
Fe ^{BH}	železo vyrobené redukcí v kapalné fázi
Fe ^{H2}	železo vyrobené redukcí v plynné fázi
nanoFe ⁰	nanočástice elementárního železa
NAPL	non-aqueous phase liquid
nZVI	nanočástice elementárního železa
PCE	pechlorethylen
PMAA	polymethakrylová kyselina
PMMA	polymethylmetakrylát
PSS	polystyrensulfonát
RNIP	komerčně vytvořené železo (Toda Kogyo Corp.)
TCE	trichlorethylen

1 Úvod

V dnešní době se čisté životní prostředí považuje za jedno z kritérií určujících kvalitu života celé společnosti. Napravení ekologických škod proto lze určitě označit za jednu z oblastí, které se díky stále rostoucím nárokům na životní prostředí dostávají do popředí zájmu. Ekologie se stále více prolíná napříč všemi oblastmi lidské činnosti, a proto je logické, že ve většině zemí světa probíhá mnoho výzkumů, které se zabývají jak tématem odstraňování ekologických škod, tak i jejich předcházením v budoucnu.

Důležitou oblastí, která spadá do kategorie odstraňování škod, je i sanace znečištěných podzemních vod, které mohou přímo ohrožovat zdraví lidí i zvířat. Podzemní vody nebyly v minulosti dostatečně chráněny, a proto mohlo dojít, a v mnoha oblastech i skutečně došlo, k jejich znečištění v důsledku lidské činnosti. Zdroje tohoto znečištění jsou velmi různorodé a stejně tak jsou velmi rozmanité i kontaminanty, které toto znečištění vody způsobují.

Jednou ze skupin kontaminantů jsou chlorované uhlovodíky, v minulosti velmi masivně používané v mnoha oblastech průmyslové výroby. Tyto látky obecně patří mezi karcinogenní a pokud se dostanou do lidského organismu, vyvolávají zdravotní obtíže, z nichž některé mohou mít trvalé následky. Mezi nejzávažnější patří zvětšené riziko rakoviny, či poškození reprodukčních schopností u obou pohlaví.

Vzhledem k možným následkům je proto velmi žádoucí dekontaminace podzemních vod od tohoto druhu znečištění. K tomu lze využít několik velmi rozličných způsobů, z nichž jeden vychází z principu využití železných pilin. Na povrchu těchto železných částic dochází při kontaktu s kontaminantem k jeho chemickému rozkladu na jednodušší mírně toxické sloučeniny.

V současné době je trend nahrazovat tyto piliny částicemi elementárního železa nanoskopických velikostí, které mají větší redukční účinky než kovové piliny a navíc přinášejí výhody vyplývající z jejich velikosti. Mezi tyto výhody patří jejich větší měrný povrch v porovnání s makroskopickými kusy železa a také možnost transportu částic horninovým prostředím až ke zdroji znečištění.

A právě vlastnostmi železných nanočástic a jejich úpravou se zabývá moje bakalářská práce, která si klade za cíl vyzkoušet různé metody povrchových úprav a v laboratorních podmínkách otestovat jejich vliv na vlastnosti nezbytné pro úspěšné nasazení v praktických aplikacích.

2 Teoretická část

2.1 Nanočástice elementárního železa

2.1.1 Chemicko-fyzikální vlastnosti

Nanočástice železa se skládají z jádra, tvořeného elementárním železem a povrchové vrstvy, která při kontaktu se vzduchem velice snadno oxiduje a je složena převážně z oxidů a hydroxidů železa. Takové uskupení se označuje jako core-shell struktura. Velikost jednotlivých částic, stejně jako jejich přesné chemické složení, je závislé na zvoleném způsobu výroby.

Od velikosti částic je odvozená i další velice důležitá vlastnost, a tou je měrný povrch, což je povrch částice vztažený k její celkové hmotnosti, respektive celkovému objemu. Protože reakce s kontaminanty probíhá na povrchu, tak v případě růstu měrného povrchu roste i celková reaktivita částice, což je jeden z důvodů, proč nanočástice dosahují při degradaci kontaminantů lepších výsledků než větší makroskopické piliny, které mají celkový měrný povrch v porovnání s nanočásticemi mnohem menší. [1]

Při aplikacích nZVI je nutné vzít v potaz i jejich magnetické vlastnosti, protože vzhledem k dipólové přitažlivosti mají povrchově neupravené částice tendenci agregovat a tvořit větší celky, což v důsledku znamená snížení jejich reakčních schopností a transportability v prostředí[2].

Kromě přitažlivých magnetických sil se na tendenci k agregaci podílí i síly van der Waalsovy, což jsou přitažlivé síly působící mezi libovolnými molekulami. Tato síla vychází z předpokladu chaotického kmitání molekul, kdy v určitých okamžicích dojde k porušení rovnovážných stavů a vzniku dipólů.

Dále má vliv na agregaci i elektrostatická síla.

2.1.2 Způsoby výroby

K výrobě nanoFe⁰ lze úspěšně použít několik odlišných technologií, které lze podle použitých postupů dělit do dvou základních skupin na metody chemické a fyzikální. Fyzikální metody vycházejí z principu mechanického dělení kovových agregátů na jednotlivé menší části. Nevýhodou takového postupu bývá nemožnost přesně řídit velikost výsledných produktů, z čehož plyne i značný velikostní rozptyl již vytvořených částic.

Protože při praktickém nasazení je žádoucí používat částice s předem známými definovanými vlastnostmi, které jsou závislé i na velikosti částic, jsou při průmyslové výrobě mnohem častější metody chemické. Ty využívají obráceného postupu, při kterém nedochází k dělení, ale naopak k postupnému růstu. Výhodou takových metod je možnost regulace výsledné velikosti a také reprodukovatelnost výrobního postupu.

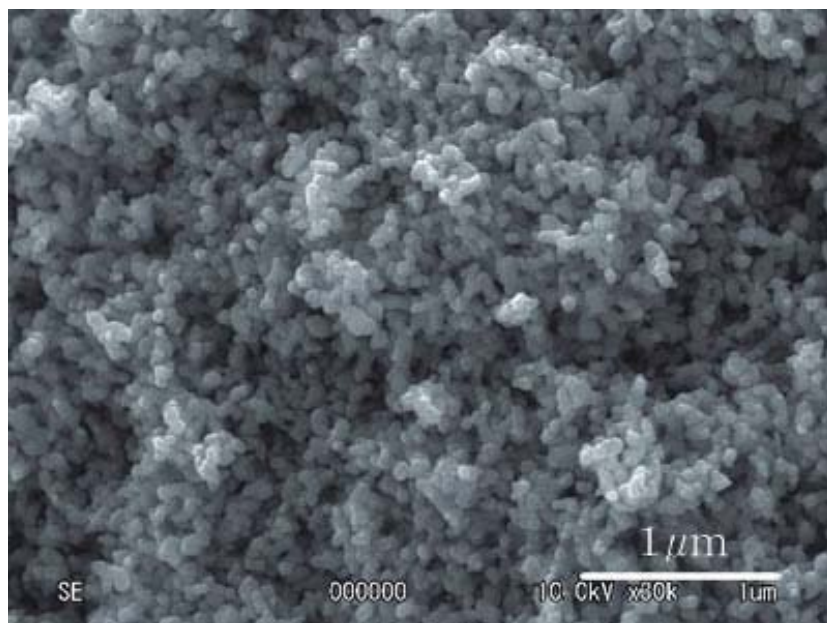
2.1.3 Chemické metody

Redukce v kapalně fázi:

Redukce v kapalně fázi, známá spíše pod pojmem borohydridová redukce, byla poprvé použita v roce 1995 a stala se jednou z nejpoužívanějších metod pro přípravu nanočástic železa v laboratoři. Železo vyrobené tímto způsobem se v literatuře označuje jako Fe^{BH}.

Základním principem je přidání redukčního činidla do kapalně fáze železitých nebo železnatých solí (např. FeCl₃·6H₂O nebo FeSO₄·7H₂O). Jako redukční činidlo se používá borohydrid sodný (NaBH₄). Udává se, že takto připravené částice obsahují více než 90 % nulamocného železa s průměrnou velikostí menší než 60 nm.[1]

Velikostní distribuce tohoto typu nanočástic je mezi 1 – 100 nm a specifický měrný povrch odpovídá hodnotě 24,4 - 37,2 m² /g.

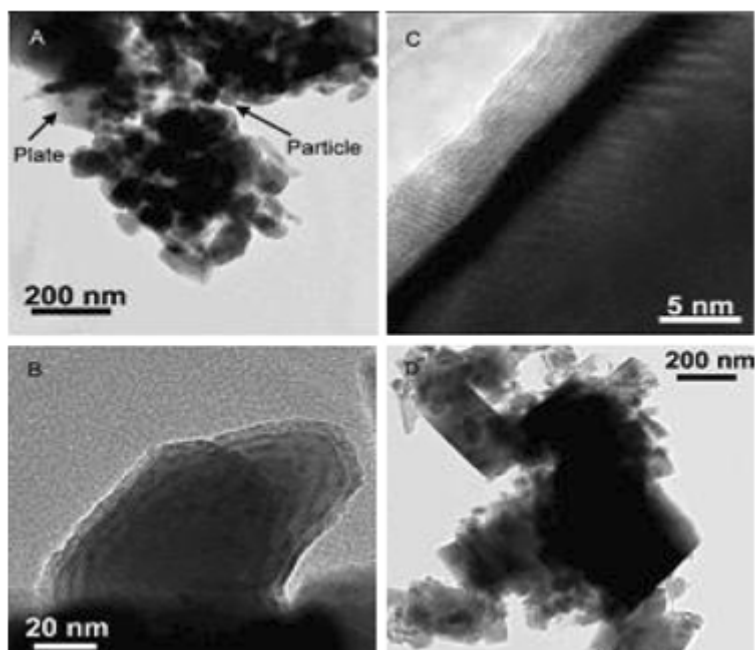


Obr. 1 – Shluk nanočástic vytvořených redukcí v kapalně fázi

Redukce v plynné fázi:

Tímto způsobem připravuje svůj produkt známý pod označením RNIP japonská firma Toda Kogyo Corp. V literatuře se toto označuje jako Fe^{H2} .

Při této metodě jsou využívány práškové oxidy železa jako goethit nebo hematit, z nichž se při teplotách $350^\circ - 600^\circ\text{C}$ vypařují páry s obsahem železa, které jsou transportovány do vody, kde chladnou a oxidací se tvoří jednotlivé částičky. Ty jsou po usušení dále redukovány za pomoci organických halogenových směsí. Výsledný produkt se skládá z obalu tvořeného převážně magnetitem (Fe_3O_4) a jádra, které obsahuje $\alpha\text{-Fe0}$. Hmotnostní poměr těchto dvou látek je 30:70. Velikost částic je 50 – 300 nm a jejich měrný povrch 7-55 m^2/g . [1]



Obr. 2 – a) Fe^{H2} při menším zvětšení pod mikroskopem b) Nepravidelný tvar nanočástic c) vrstva oxidů na železném jádru d) Rychle usušený vzorek Fe^{H2} [1]

Z dalších metod lze zmínit například řízené chemické spolusrážení, při kterém se vytvářejí oxidy železa v zásaditém prostředí, pulzní elektrodepozici, nebo chemickou kondenzací páry.

2.1.4 Fyzikální metody:

Metoda mechanického rozměňování (mletí):

Metoda mletí používá konveční mechanické rozměňování vzorků, které se několikanásobně opakuje, až dojde k postupnému rozemletí jednotlivých surových železných zrn na požadované velikosti. Tímto způsobem lze vytvořit částice blížící se rozměrům, až v jednotkách nm. V průmyslové výrobě se úspěšně produkují zrna o průměrné velikosti mezi 10 a 20 nm.[1]

Ultrazvukové vlny (USSP):

Využívá se vysokofrekvenčních ultrazvukových výbojů s kmitočtem 20 kHz, které opakovaně a z různých směrů narážejí na povrch železného plátu, čímž dochází k narušení jeho povrchu a vzniku železných částic. Literatura udává velikost takto vytvořeného materiálu okolo 10 nm[1].

Vážná plastická deformace (SPD)

Tento způsob výroby je znám od roku 1952. Jedná se o deformování větších makrostruktur v prostředí s nízkou teplotou a velkým tlakem.[1]

2.2 Povrchová úprava:

U vyrobeného nanoFe⁰ dochází k povrchové oxidaci, která způsobuje snížení redukčních účinků. Vlivem této oxidace dochází i ke změnám nábojů v povrchových vrstvách, čímž roste tendence jednotlivých částic vzájemně agregovat a snižuje se jejich mobilita.

Pro použití železných nanočástic při procesu odbourávání chlorovaných rozpouštědel je ale nutné zachovat velkou reduktivní účinnost látky a zároveň i mobilitu. To jsou nezbytné vlastnosti pro umožnění transportu póry v horninovém prostředí až do místa kontaminace, bez toho, aby se částice nadměrně shlukovaly nebo reagovaly s horninou, kterou jsou transportovány. Po dopravení na místo musí mít částice ještě dostatek reaktivních sil pro degradaci kontaminantu.

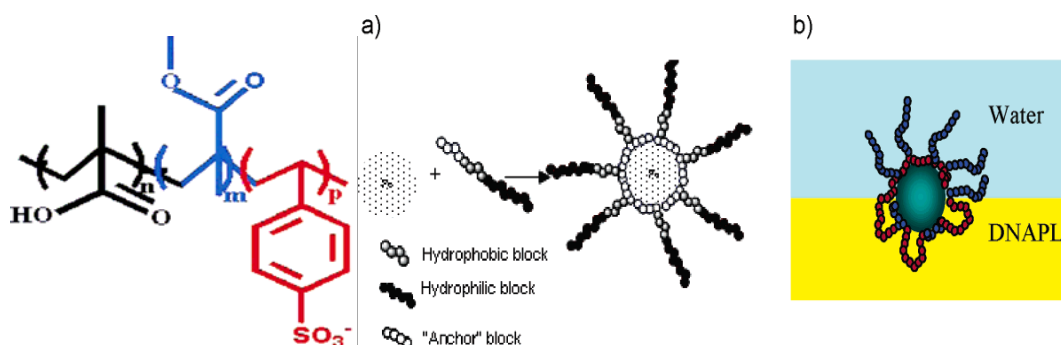
Proto je v současné době snaha vytvořit stabilní koloidní suspenze železných částic, většinou obalené vhodnou makromolekulární látkou, která zabrání vzájemné agregaci částic. Požadavkem na tyto látky je, aby byly schopné pevně přilnout k povrchu částice, usnadnily dopravu nanočástice horninovým prostředím a po transportu na cílové místo neomezovaly reaktivitu s kontaminanty.

V současné době je již dokončeno, nebo probíhá několik výzkumů s různými typy látek, z jejichž výsledků jsou patrné zlepšené vlastnosti železných nanočástic, které byly těmito látkami povrchově upraveny.

2.2.1 Úprava pomocí triblokových kopolymerů:

Kopolymer je složen ze tří bloků, každý plní svojí specifickou funkci. Polymethakrylová kyselina (PMAA) slouží k přilnutí kopolymeru k povrchu železné částice, blok polymethylmetakrylátu (PMMA) zajišťuje afinitu k NAPL a díky bloku polystyrensulfonátu (PSS) je podstatně zvýšen elektrostatický odpor, který usnadňuje transport zeminou a dále také zabraňuje vzájemné agregaci jednotlivých částic.

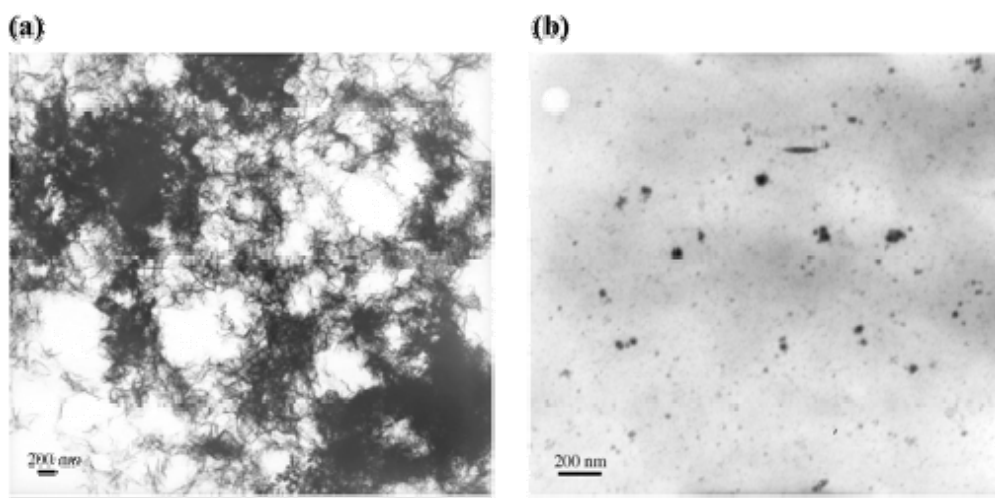
Funkce celého kopolymeru je taková, že při transportu vodným prostředím je blok PMMA sbalen u povrchu částice a aktivní blok PSS zajišťuje elektrostatickou ochranu. Při dosažení rozhraní voda/DNAPL se PMMA blok rozbálí a zajistí přichycení nanočástice ke kontaminantu, naopak PSS již není v NAPL aktivní a není schopen tomuto spojení bránit.[2]



Obr. 3 – Složení triblokového kopolymeru zleva PMAA, PMMA a PSS a) Upravená nanoFe⁰ během transportu b) Funkce částice po dosažení rozhraní voda/DNAPL

2.2.2 Úprava pomocí škrobů:

K povrchové úpravě lze kromě speciálně vyvinutých složených kopolymerů využít i množství jiných látek, jako v případě, kdy se k úpravám využívá ve vodě rozpustných škrobů, což jsou rozvětvené hydrofilní polymery. Ty se přidávají už během výroby a slouží jako stabilizátor a dispergační činidlo. Jejich hlavním úkolem je zabránit nevyžádané aglomeraci nanoFe⁰. Dalším požadavkem je prodloužení doby reaktivity, která vlivem oxidace i při správném skladování přirozeně klesá v důsledku oxidace u všech typů vyráběných želez.[3]



Obr. 4 – Vliv přidaného škrobu na aglomeraci nanočástic

Při pokusech se škroby se uvádí koncentrace škrobu v testovaných roztocích 0,2 % nebo 0,8 %. Přídavek Fe³⁺ se pohyboval okolo 1 g/l. Po smíchání roztoku škrobu a železa došlo pomocí borohydridové redukce k vytvoření nanoFe⁰. Výsledkem tohoto postupu byly částice, které dosahovaly průměrné velikosti 14,1 nm a jejich měrný specifický povrch byl spočítán na hodnotu přibližně 55 m²/g[3].

2.3 Látky použité na povrchovou úpravu:

Při volbě látek, které byly použity pro laboratorní pokusy, se vycházelo z požadavku na snadnou dostupnost a ekologickou nezávadnost. V úvahu byly vzaty i poznatky získané z již uskutečněných pokusů na jiných pracovištích a nakonec byli zvoleny tyto látky.[2,3,5]

Inhikor-T:

Sumární vzorec: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Registrační číslo: CAS 6834-92-0	Skupenství při 20°: kapalné
Barva: světle hnědá	Rozpustnost ve vodě : neomezeně mísitelné	

Tab.1-Inhikor-T

Jedná se o nepěnivou a antikorozi látku používanou k ochraně vnitřních povrchů potrubí a těles tvořících systém teplovodního ústředního vytápění. Slouží nejen jako antikorozi přísada, ale také snižuje množství usazenin ulpívajících na povrchu kovových materiálů.

Celulosa:

Sumární vzorec: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	Registrační číslo CAS: 9004-34-6	Skupenství při 20°: sypká látka
Barva: bílá	Rozpustnost ve vodě: částečně rozpustitelná	

Tab.2-Celulosa

Celulosa patří mezi látky označované jako polysacharidy. Je základní stavební látkou rostlinných buněčných stěn. Její struktura je tvořena nerozvětvenými řetězci D-glukosy. Vazby mezi řetězci jsou pro většinu živočichů, v jejich trávicím traktu neodbouratelné a tvoří část potravy známou pod označením vláknina.

Carboxymethyl celuloza:

Vyrábí se chemickou cestou z celulosy. Využití nachází v potravinářském průmyslu, kde figuruje pod označením E 466. Její přidávání je povoleno téměř do všech potravinářských výrobků a uplatňuje se zejména jako zahušťovadlo a stabilizátor. V omezené míře se používá i pro ošetření povrchu ovoce a zeleniny.

Škrob:

Škrob, stejně jako celuloza, patří mezi polysacharidy. Tvořen je převážně glukosou a také obsahuje až 35% vody. Pro průmyslové využití se získává mechanicky z produktů bohatých na tuto látku, mezi které patří například brambory nebo obilniny. Využívá se hlavně v potravinářském a méně i ve farmaceutickém průmyslu.

Axilaty:

Velkou skupinou zkoušených látek se staly Axilaty, vyráběné na našem území firmou Hexion. Ze široké nabídky byly vybrány následující typy.

Axilat 2435:

Jedná se o plně ekologické bezkoalescentní pojivo, které se používá při výrobě nátěrových hmot. Je plně mísitelné s vodou v jakémkoliv poměru a dodává se jako viskozní, bíle zbarvená kapalina.

Axilat 32-S:

Látka vhodná k dispergaci nejrozličnějších anorganických pigmentů jako oxidy, používaných při výrobě vodou ředitelných barev a nátěrů. Mezi jeho užité vlastnosti patří stabilizace disperzních pigmentů, snížení pěnivosti systému nebo vhodnost k použití pro formulaci stabilních nátěrových hmot. K dostání je ve formě bezbarvé až slabě nažloutlé kapaliny.

Axilat 32SV:

Nažloutlá až hnědá kapalina bez výrazného zápachu. Používá se v kombinaci s Axilatem 32S ve slévárenství jako pojidlo jádrových směsí. Zajišťuje dobrou rozpadovost směsi po odlití, stálou pevnost a v neposlední řadě i možnost skladování jader.

Axilat 32A:

Velmi se podobá Axilatu 32-S, jak barvou, tak i aplikacemi, ve kterých je nasazován. Navíc po neutralizaci čpavkem zajišťuje zlepšení odolnosti nátěrových hmot vůči vodě a otěru. Stejně jako ostatní Axilaty je mísitelný s vodou v libovolném poměru.

Tween:

Jedná se o aditivní látku používanou jako emulgátor či stabilizátor. Využívá se při přípravě roztoků, kde je nutná povrchová sterilizace. Využití nachází převážně v potravinářském průmyslu. Používá se několik typů Tweenů. V našem případě byl použit Tween 60 a Tween 80, známé také pod označením E 435, respektive E 433.

Guarguma:

Získává se ze semen rostliny *Cyamopsis tetragonolobus*. Je velmi vhodná pro použití jako zahušťovadlo při přípravě potravinářských krémů, instantních polévek, omáček a podobně. V přiměřeném množství nemá žádné negativní účinky na lidský organismus a je známá též pod označením E412.

Polyakrylová kyselina (PAA)

Látka plně rozpustitelná ve vodě, schopná navázat na sebe vodu ve velkém množství. Používá se ve stomatologii do zubních cementů a také v optice při výrobě umělých rohovek. V průmyslovém využití se často přidává do akrylátových kopolymerů, kde zlepšuje adhezi k podkladu.

2.4 Chlorované uhlovodíky:

Jedná se o skupinu syntetických látek, jejichž vznik se datuje do druhé poloviny 19. století. K jejich širokému využití dochází před první světovou válkou, kdy se stávají nepostradatelnou látkou v mnoha průmyslových odvětvích. Používaly se jako nejrůznější rozpouštědla a odmašťovadla při procesu suchého čištění oděvů a dále v potravinářském průmyslu, medicíně a mnoha dalších oborech lidské činnosti. Největšího rozmachu dosáhly v 70. letech, kdy se jejich celková roční produkce udávala v megatunách. Po zjištění karcinogenity a vlivu na ozonovou vrstvu země byla některá rozpouštědla zakázána úplně a u ostatních je patrný trend jejich nahrazování ekologicky šetrnějšími látkami. I přes tyto snahy jsou chlorovaná rozpouštědla stále široce rozšířená a v některých aplikacích za ně v současné době neexistuje plnohodnotná náhrada.

Tetrachlorethen (PCE):

Sumární vzorec: C_2Cl_4	Registrační číslo CAS: 127-18-4	Molární hmotnost: 165,8 g/mol
Teplota tání: -19°C	Teplota varu: 121,1°C	Rozpustnost ve vodě: 0,015 g/100 ml (20 °C)

Tab.4-Tetrachlorethen

Látka, známá též pod názvy perchloethen nebo perchlorethylen, byla syntetizována v roce 1821 Michaelem Faradayem. Uplatnění našla zejména jako čistící prostředek při metodě suchého čištění, kde nahrazuje do té doby nejpoužívanější tetrachlormethan, a dále také jako rozpouštědlo mnohých organických látek.

Maximální výrobní kapacity tetrachlorethenu bylo dosaženo v 90. letech, kdy se této látky ročně vyprodukovalo množství až 1 Mt. Od té doby výroba klesá, hlavně díky zlepšeným recyklačním postupům, které dovolují snižovat výrobní kapacity této látky. Průmyslové podniky vykazují stále vysokou spotřebu této látky, která je nejrozšířenějším chlorovaným uhlovodíkem, používaným převážně jako nezastupitelné odmašťovadlo.

Tetrachlormethan:

Sumární vzorec: CCl_4	Registrační číslo CAS: 56-23-5	Molární hmotnost: 153,82 g/mol
Teplota tání: -22,92 °C	Teplota varu: 76,72 °C	Rozpustnost ve vodě: 785 – 800 mg/l při 25 °C

Tab.5-Tetrachlormethan

Prvním rozpouštědlem, které se poprvé prosadilo do průmyslového využití, je tetrachlormethan. Byl syntetizován v roce 1839 francouzským chemikem Henri Victor Renaultem. K výraznému rozšíření dochází na počátku 20. století, kdy se začal používat hlavně jako organické rozpouštědlo při suchém čištění oděvů, kde nahradil do té doby používaný benzín. Menší množství této látky se používalo i pro plnění hasicích přístrojů a jako pesticid proti hmyzu v obilných sýpkách.

Protože se při vyšších teplotách tetrachlormethan rozkládá na toxický fosgen, upustilo se nejprve od jeho použití v hasicí technice a do druhé světové války byl nahrazen i v procesu čištění zdravotně méně závadným tetrachlorethenem. Nového využití se tetrachlormethan dočkal s nástupem ledniček a klimatizací, kdy se stal základní látkou pro výrobu freonů, používaných jako chladicí medium do těchto zařízení a také jako pohon sprejů. K těmto účelům byl používán až do Montrealského protokolu v roce 1992, kde byl uznán škodlivý vliv freonů na ozonovou vrstvu Země a jejich používání bylo zakázáno.

V současné době je tetrachlormethan využíván v několika speciálních průmyslových aplikacích, kde je nezastupitelný jinou dosud známou látkou. Jedná se zejména o syntézu aditiv přidávaných do benzínu nebo výrobu polovodičových součástek.

Trichlorethen (TCE):

Sumární vzorec: C_2HCl_3	Registrační číslo: 79-01-6	Molární hmotnost: 131,39g/mol
Teplota tání: -73°C	Teplota varu: 87,2°C	Rozpustnost ve vodě: 1,280 g/l

Tab.6-Trichloethen

Další z řady chlorovaných rozpouštědel je trichlorethen. V průmyslu se začal prosazovat hlavně díky své nehořlavosti a brzy se stal široce rozšířenou látkou. Kromě čištění a odmašťování se používal také v potravinářském průmyslu při extrakci olejů a v medicíně jako účinné anestetikum. Jeho používání bylo velmi omezeno Montrealským protokolem a dnes se používá v odůvodněných případech pouze jako odmašťovadlo.

1,1,1-Trichlorethan

Sumární vzorec: $C_2H_3Cl_3$	Registrační číslo CAS: 71-55-6	Molární hmotnost: 133,4 g/mol
Teplota tání: -33°C	Teplota varu: 74°C	Rozpustnost ve vodě: 4 g/l

Tab.7-Trichlorethan

Toto rozpouštědlo zažilo největší slávu v 50. letech minulého století, kdy se podobně jako tetrachlormethan, kromě klasického využití jako rozpouštědla jiných organických látek používalo i k odmašťování kovových výrobků a hlavně jako pohon nejrůznějších sprejů. Stejně jako další látky patřící do této skupiny byl pro tyto aplikace zakázán montrealským protokolem a je používán pouze jako výchozí surovina pro výrobu dalších chemických látek.

2.5 Degradace organických chlorovaných uhlovodíků pomocí nanoFe⁰

K dekontaminaci oblasti znečištěné chlorovanými uhlovodíky lze použít dva základní principy. První jsou metody ex-situ, které spočívají ve vytěžení a následném odvozu horniny. To však způsobuje drastický zásah do kontaminované krajiny, nehledě na velkou náročnost této metody, jak po technické, tak i po finanční stránce.

Proto je zřejmý trend používat metody in-situ, při kterých jsou aplikovány dekontaminační techniky přímo v kontaminované oblasti, což vede k velké finanční úspoře a nezanedbatelný je i fakt, že tyto procesy jsou šetrnější k celé sanované oblasti.

Pro sanaci oblastí znečištěných chlorovanými uhlovodíky je poměrně rozšířené používání kovového železa, speciálně metoda podzemních reaktivních bariér, která spočívá v instalaci podzemní stěny. Ta je zčásti tvořena železnými pilinami, situovanými napříč směru podzemní vody. Voda prochází přes tuto bariéru a chemickou reakcí dochází k dechloraci kontaminantů. Přestože se tato metoda řadí mezi metody in-situ, je stále nutné používat těžkou techniku pro vytvoření bariér.

Tento nedostatek řeší nasazení železných částic nanoskopických velikostí, které díky své velikosti umožňují přímé zasakování nebo vtláčení do horniny, bez nutnosti dalších zásahů. Velmi důležitou vlastností těchto částic je proto jejich mobilita v horninovém prostředí, která jim umožňuje proniknout přímo ke zdroji znečištění.

Dalším důvodem pro použití nanočástic je větší měrný specifický povrch v porovnání s makroskopickými kusy železa, a tím pádem i větší reaktivita.

Experimenty s používáním nZVI pro potřeby sanace podzemních vod [6] prokázaly jejich velmi dobrou účinnost při použití k redukci tetrachloreтанu (PCE), trichlorethenu (TCE), nebo tetrachlormethanu. Ve všech těchto pokusech se prokázala schopnost nanoFe⁰ degradovat tyto látky až na základní uhlovodíky, jako jsou ethan a ethen, které nejenže nemají takový škodlivý vliv na zdraví lidí i zvířat, ale jsou v přírodě i mnohem snadněji odbourávatelné.

3 Experimentální část

3.1 Metodika:

V rámci laboratorních experimentů byl testován vliv zvolených látek na schopnost nanoFe^0 úspěšně degradovat chlorované kontaminanty. Na ověření vlastností bylo použito vsádkových experimentů. Byly vytvořeny pracovní roztoky, obsahující naředěné látky, jejichž účinky na reaktivní vlastnosti nanoFe^0 byly předmětem výzkumu. Do těchto roztoků, bylo nadávkováno určité množství přídatku nZVI.

Samotné kontaminované vzorky se skládaly z vodných solných roztoků, do kterých se přidal zvolený chlorovaný uhlovodík tetrachlorethen (PCE). Přidáním již upravených nanočástic ze zásobních suspenzí vznikly zkoumané suspenze, ve kterých začalo okamžitě po vytvoření docházet k chemickým reakcím.

Průběhy těchto chemických pochodů byly zjišťovány pomocí pravidelných odběrů, které probíhaly v několika po sobě jdoucích měsících. Odebrané vzorky byly analyzovány na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem a dále zpracovány do grafů a tabulek, které jsou koncovým výstupem této práce.

3.2 Příprava pracovních suspenzí

Povrchovou úpravu nanoFe^0 je nutno provést ještě před samotným nasazením do kontaminovaných vzorků. K tomu se využívá pracovních roztoků, které obsahují naředěnou látku použitou k úpravě a železných nanočástic. Při ředění byla použita destilovaná voda, která se smísila s látkami v takovém poměru, aby vznikly požadované koncentrace. V případě látek dodávaných v kapalném skupenství, bylo potřebné množství odměřeno v laboratorních odměrných válcích. Pokud se jednalo o formu sypkého substrátu, k navážení se použily malé laboratorní váhy. Seznam látek použitých pro tuto přípravu, stejně jako jejich koncentrace jsou popsány v následující tabulce.

Látka	1.koncentrace	2.koncentrace	Označení
Inhicor-T	20 ml/l	50 ml/l	In20; In 50
Škrob	20 g/l	50 g/l	Šk20; Šk50
Carboxymethylcelulosa	50 g/l		Carbo
Polyakrylová kyselina	20 ml/l		PAA
Axilat 2432	25 ml/475 ml		2432
Axilat 32S	25 ml/475 ml		32S
Axilat 32SV	25 ml/475 ml		32SV
Axilat 32A	25 ml/475 ml		32A
Celulosa	max. nasycení		Cel

Tab.8-Přehled použitých látek

Z tabulky je zřejmé, že Axilaty byly ředěny v poměru 1:19, což v praxi znamenalo přidání 25 ml Axilatu do 475 ml destilované vody. U ostatních látek byl volen poměr 1:20 nebo 1:50. Pro možnost porovnání vlivu i různých koncentrací jedné látky byly Inhicor-T a škrob nasazeny v obou těchto poměrech.

U kapalných látek nebyl se smíšením problém, protože vybrané látky jsou s vodou mísitelné v libovolném poměru. U škrobu a celulosy, které jsou při normální pokojové teplotě rozpustné hůře, byla voda při rozpouštění ohřívána na vyšší teplotu, při které by se tyto látky měly snadněji rozpouštět. Přesto se celulosu nepodařilo zcela rozpustit ani v poměru 20 g/l a proto dále vystupuje pouze jako jediný vzorek odpovídající koncentraci maximálního nasycení roztoku.

Do takto připravených roztoků se dále přidalo nanoFe^0 , kdy se pro látky uvedené v tab.1 jednalo o železo z olomoucké univerzity, které se dodává ve vodném roztoku a je proto nutné ho nejprve z tohoto roztoku oddělit. Tato separace se provedla za využití centrifugy, ve které železná suspenze rotuje rychlostí 6000 ot/min po dobu pěti minut. Po této době je již voda dostatečně oddělena a lze přistoupit k navážení přidávaných částic a jejich následnému nadávkování do roztoku. Pro přesné odměření přídavku nanoFe^0 byly opět použity malé laboratorní digitální váhy.

V případě Axilatů bylo během přípravy pracovní suspenze železo dávkováno v poměru 50 g Fe na 500 ml ředěného roztoku, u ostatních látek 100 g Fe na 200 ml. Nejedná se o gramáž čistého elementárního železa, ale jedná se o celkovou váhu materiálu i se železnými oxidy, které jsou neoddělitelnou součástí.

Kromě pracovních roztoků takto namíchaných v laboratoři byly pro vsádkové experimenty použity i suspenze, kde k převedení železa do roztoku s přídatnou látkou došlo ihned po výrobě, a to v inertní atmosféře. Do laboratoře se dostaly již v tomto připraveném stavu. Jejich seznam včetně koncentrací je opět zpracován do tabulky.

Látka	Koncentrace (hm.%)	Označení
LAC_1-17+H2O	0%	Lac 17
LAC_1-17+T60	5,0%	T60
LAC_1-17+T80	5,0%	T80
LAC_1-17+Guarguma	0,3%	Guarguma
LAC_1-17+Axilat-32S	5,0%	32S
Ol+Inhicor	10,0%	In 10
LAC_1-17+CMC	4,0%	Carbo
LAC_1-17+PAA	4,0%	PAA
LAC_1-17+32A	10%	32A
LAC_1-17+32S	10%	32S
LAC_1-17+32SV	10%	32SV
LAC_1-17+2435	10%	2435
Nanofer 255	0%	Nanofer

Tab.9-Přehled dodaných hotových suspenzí

3.3 Příprava kontaminovaného vzorku:

Při přípravě kontaminovaných vzorků byl kladen důraz na snahu přiblížit se reálným podmínkám, a proto nebyl kontaminant dávkován pouze do destilované vody, ale do jejího roztoku společně s rozpuštěnou kuchyňskou solí, která zvedla celkovou iontovou sílu roztoku. Roztok se tak svými vlastnostmi přiblížil vodě, běžně se v přírodě vyskytující. Koncentrace přidané soli ve vodě byla zvolena na 10 mmol. Pro nadávkování proto bylo nutné přepočíst tuto koncentraci na hmotnostní jednotky. Protože byla voda připravována v kanystru o objemu 10 l, činila navážka NaCl 5,84g soli. Výpočet je uveden v příloze.

Pro přípravu kontaminovaných vzorků se použili reagenční lahve se šroubovacím uzávěrem, kdy do každé bylo nadávkováno 250 ml slané vody.

Do již připravených vodou naplněných lahviček se přidal kontaminant. Jako látka pro kontaminaci, byl zvolen perchlorethylen(PCE). Koncentrace kontaminantu v roztoku byla po jeho nadávkování v závislosti na nasazené sérii 7,4 mg/l nebo 9mg/l. Pro odměření správného množství PCE se použila speciální laboratorní stříkačka Hamilton.

3.4 Přidání pracovních roztoků do kontaminovaných vzorků

Do lahviček s kontaminovanou vodou byly nadávkovány pracovní suspenze, jak ty vytvořené v laboratoři, tak připravené průmyslově. Do zmiňovaných 250ml vody se pomocí pipety s obsahem 10ml přidalo 3ml koncentrovaných pracovních suspenzí, respektive 5 ml u více ředěné suspenze. Jeden vzorek byl ponechán jako slepý bez přídavku železných částic. Ten sloužil k porovnání chování polutantu při nasazení železa, s pochody dějícími se v kontaminovaných vzorcích bez dalších zásahů.

Slepý vzorek byl vytvořen ke každé nasazené sérii, a proto jich lze ve výsledcích objevit několik, včetně jejich vzájemného porovnání.

V případě chlorovaných uhlovodíků se jedná o látky nestálé, tudíž dochází při každém otevření lahvičky se vzorkem k částečnému vytékání obsažených látek. Aby bylo možno tento jev částečně vyeliminovat z naměřených výsledků, byly nasazeny vždy dvě lahvičky se stejným obsahem, z nichž odběry probíhaly postupně.

Pro srovnání byly do experimentů zahrnuty i vzorky želez průmyslově vyráběných firmami NANOIRON s.r.o z Olomouce a Toda Cogyo Corp. (Japonsko), které byly do kontaminovaných vzorků přidány bez jakýchkoliv dalších úprav



Obr. 5 – Vytvořené finální kontaminované vzorky

3.5 Odebírání vzorků

Vzorky se po nadávkování nanoFe^0 umístěny na vertikální třepačku, kde bylo zajištěno jejich pravidelné otáčení v minutových intervalech. Zabránilo se tak usazování nanoželeza u dna a tím i snížení reaktivních účinků. Vždy před, odběrem bylo nutné vzít v potaz částice rozptýlené v roztoku a vzorky z třepačky odejmout s minimálně hodinovým předstihem tak, aby došlo k jejich ustálení. Při odběru je žádoucí získat čistý vzorek kapaliny, bez železných částic, které mohou dále reagovat a ovlivňovat naměřené hodnoty.

K odebírání se používala pipeta o maximální kapacitě 10 ml. Odebrané vzorky o objemu 7 ml byly transportovány do připravených 10ml viálek, určených k head-space analýze. Z důvodu značné těkavosti je nutné celou operaci zvládnout v co nejkratším časovém intervalu. Odběry byly z počátku častější, protože rychlost degradace PCE je nejrychlejší při zahájení pokusu



Obr. 6 – Odebrané vzorky připravené k měření

3.6 Analýza vzorků

Měření odebraných vzorků probíhalo na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem GC/MS, který v sobě spojuje plynovou chromatografii a její schopnost separace jednotlivých látek a hmotnostní spektrometrii, která slouží k určení složení odebraných vzorků. Pomocí této kombinace je možné z odebraných vzorků získat jejich složení, včetně koncentrací jednotlivých látek.

Pro samotnou analýzu byla použita head-space metoda, což je jedna z možných metod přípravy a měření vzorku na GC/MS. Při této analýze je vzorek odebírán z plynné fáze z prostoru nad kapalným substrátem. Při použití tohoto postupu je žádoucí dostatečná těkavost vzorku, protože pro úspěšné měření je nezbytné, aby do plynné fáze přešlo dostatečné množství analyzované látky. Vzhledem k těmto požadavkům se jedná o způsob měření velmi vhodný pro chlorované uhlovodíky, které se těkavostí vyznačují.

4 Diskuse a zhodnocení:

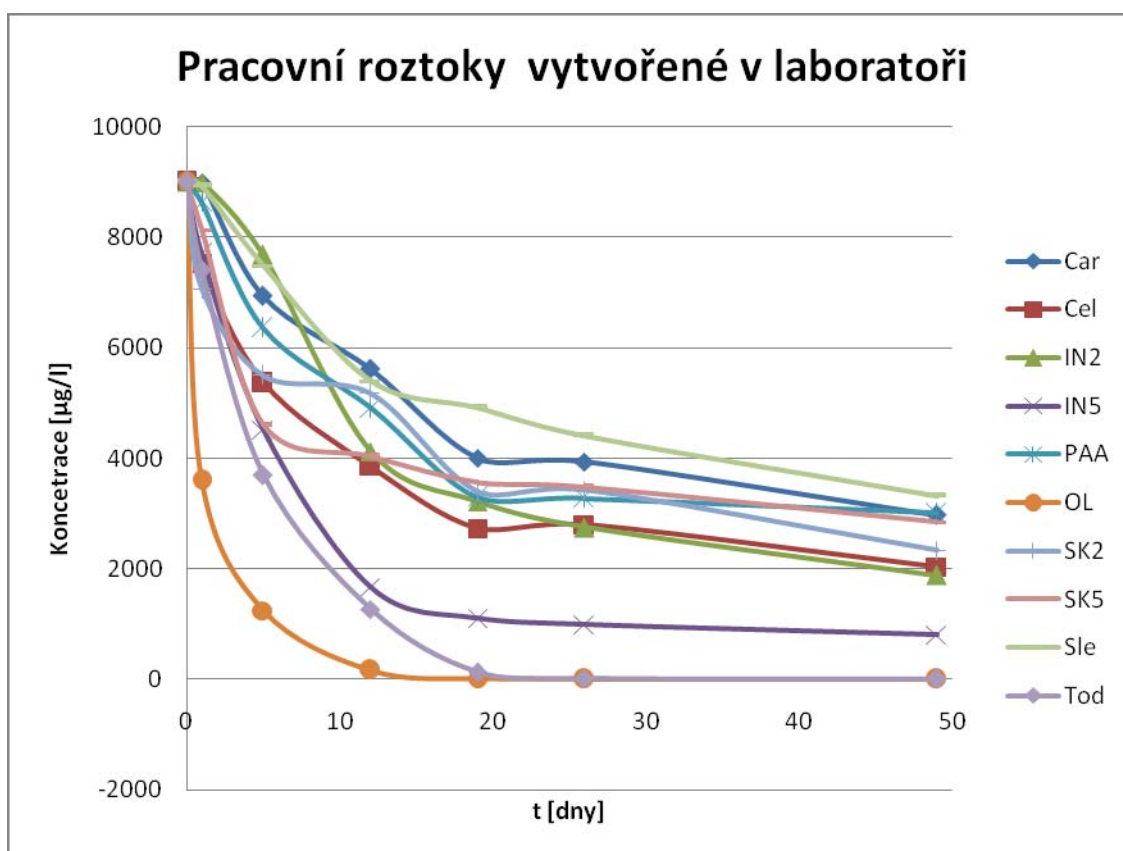
K postupným odběrům se používala pouze první nasazená řada. Druhá slouží pro kontrolní odběr, který byl proveden až na samotném konci pokusů jako poslední. Mezi odběry jednotlivých řad byla časová prodleva několika dní, a proto není zcela přesný přehled o dění ve vzorcích během této doby. Jako lepší řešení vyhodnocení by pravděpodobně bylo při přechodu z jedné řady na druhou odebrat oba vzorky zároveň a následně provést ještě několik odběrů z druhé série.

Při zpracování byly data z odběrů A řady zpracovány do grafu. Na ten je vynesena koncentrace kontaminantu v roztoku v závislosti na čase. Výstupem měření B vzorku je pro každou nasazenou látku jedna hodnota koncentrace. Pro možnost porovnání a určení vlivu vytěkání látek na konečné výsledky byly hodnoty z B řady a poslední odběr z řady A zpracovány do tabulky. Každá z těchto tabulek je doplněna dalším grafem, kde je graficky znázorněn postupný trend po přechodu z jedné řady na druhou.

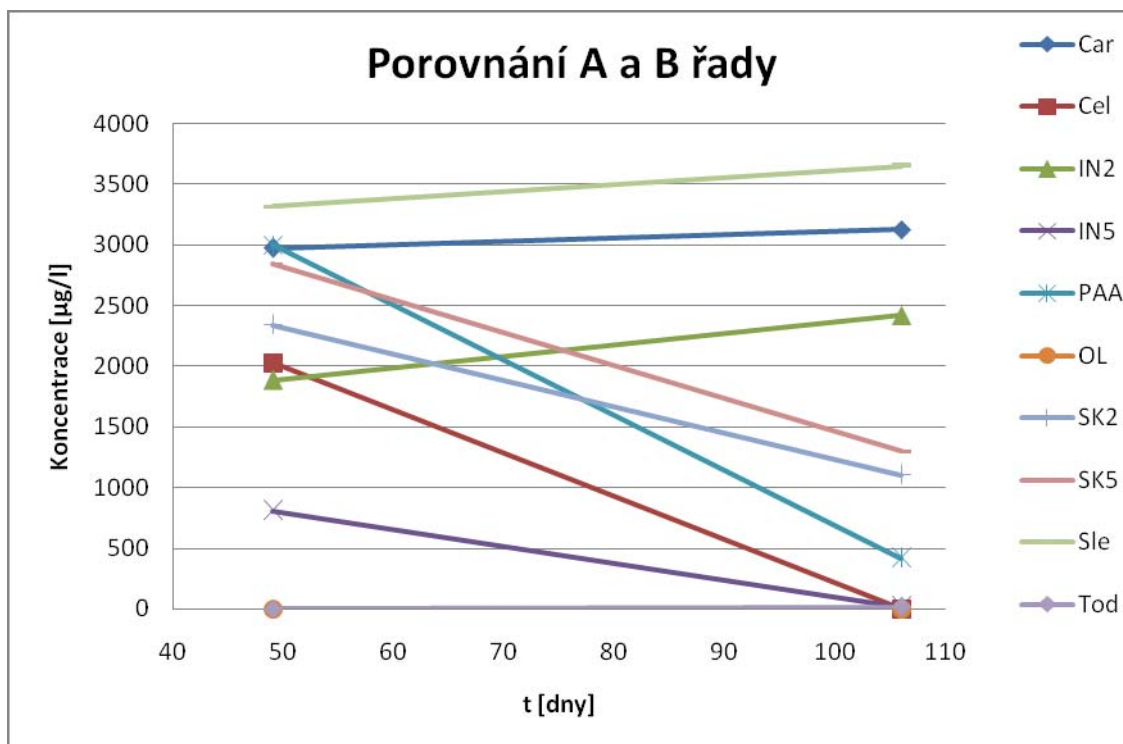
Většina nZVI použitých při experimentech byla vyrobena v centru pro výzkum nanomateriálů. (UPOL). Pro srovnání byly použity také železné nanočástice vyráběné firmou Toda Cogyo Corp.

4.1 Zpracované výsledky:

První série vzorků je z látek, jejichž pracovní roztoky byly připraveny v laboratoři. Při přípravě bylo použito nanoFe⁰ připraveného v UPOL, jenž bylo již nějakou dobu skladováno, a tedy se nejednalo o zcela čerstvé železo.



Graf.1-přehled pracovních roztoků vytvořených v laboratoři



Graf.2-Porovnání odběrů A a B řady série vzorků kompletně připravenýchv laboratoři

	A (49 dní)	B (106 dní)
Car	2973	3128
Cel	2031	0
IN2	1885	2418
IN5	808,6	17,9
PAA	3002	415
OL	0	0
SK2	2338	1103
SK5	2844	1299
Sle	3316	3652
Tod	0	14,21

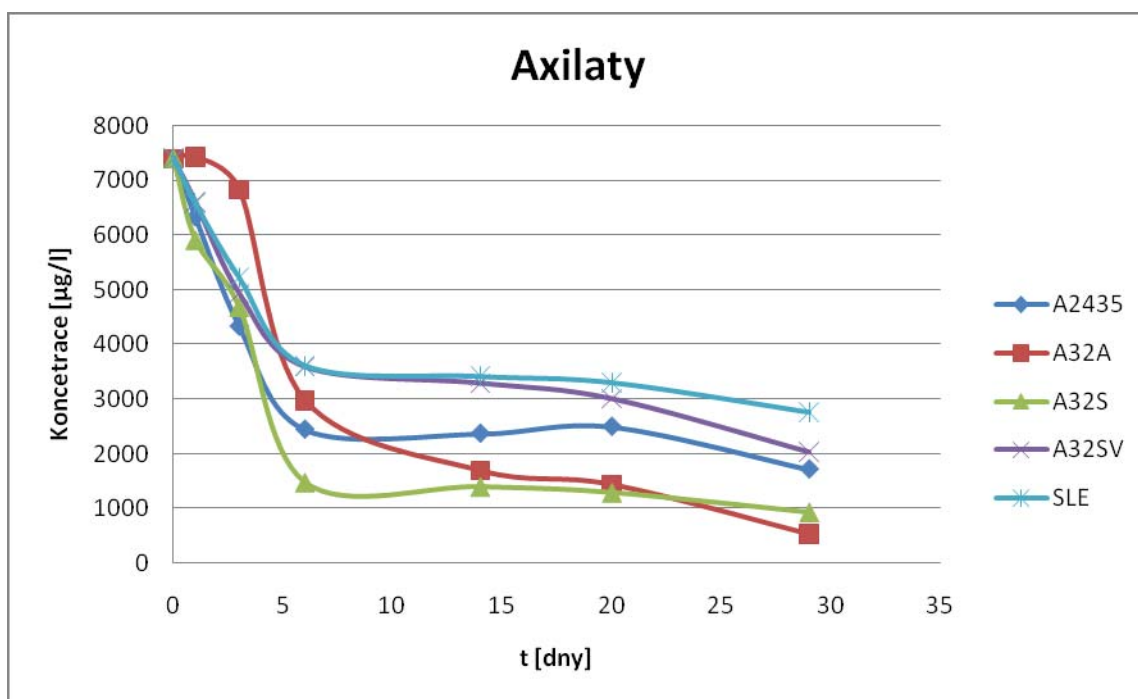
Tab.10-Porovnání A a B řady

Výsledky ukazují, že vlivem skladování došlo ke snížení reaktivity železných nanočástic. Nejrychlejší reakce dosáhlo povrchově neupravené železo z olomoucké univerzity a také japonská Toda. U vzorku, k jehož úpravě se použila celulóza, jsou patrné redukční účinky až po delší době, nicméně i u něj došlo po 106 dnech k odbourání kontaminantu. U zbylých vzorků nedošlo k úplné degradaci ani po této době a u vzorku modifikovaného carboxymethyl celulosou byly dokonce naměřeny

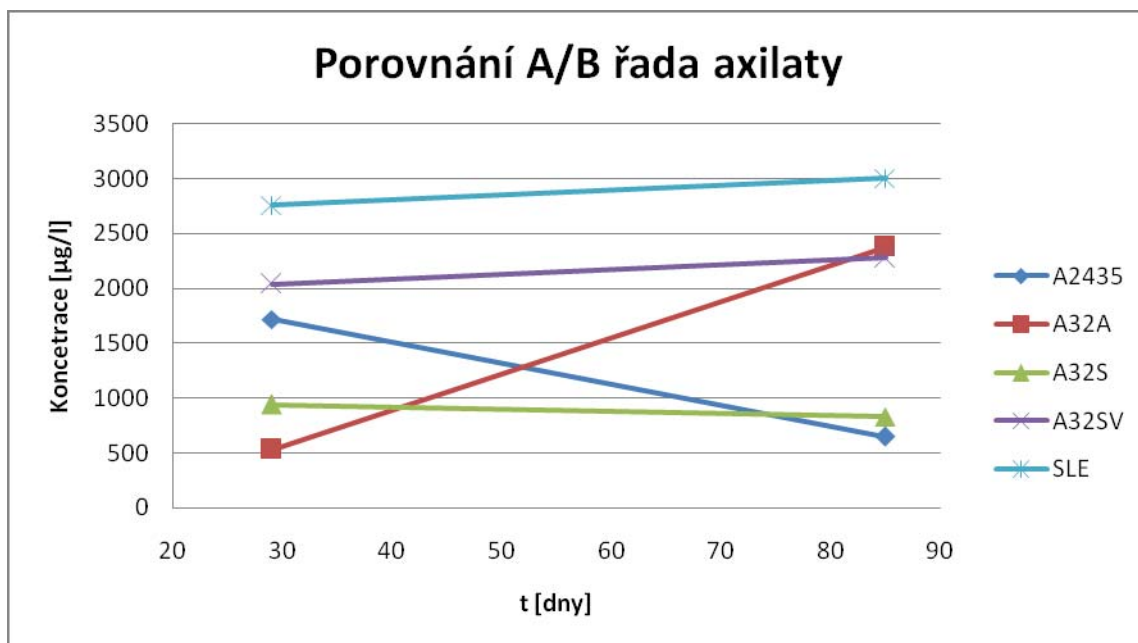
hodnoty koncentrací srovnatelné se slepým vzorkem. Zajímavostí je porovnání roztoků obsahujících inhičor-T. Zatímco u vyšší koncentrace došlo ke značnému odbourání kontaminantu, blíží se až úplné dekontaminaci, nižší koncentrace dopadla velmi špatně a v této sérii se jednalo o druhý nejhorší výsledek. Pokud se zaměříme na hodnoty slepého vzorku, je patrné, že k částečnému vytěkání vzorků došlo, ale vzhledem k počtu odběrů se zkreslení výsledků nejeví jako příliš veliké.

Axilaty

I v této sérii se opět jedná o roztoky, jenž byly povrchově upravené až v laboratoři. V tomto případě byly pro povrchovou úpravu vyzkoušeny různé druhy Axilatů.



Graf.3-Vyhodnocení účinků želez povrchově upravených Axilaty



Graf.4-Porovnání hodnot A a B řady vzorků upravených Axilaty

	A (29 dní)	B (85 dní)
A2435	1717	649
A32A	533,8	2380
A32S	938,1	828,6
A32SV	2041	2276
SLE	2759	3001

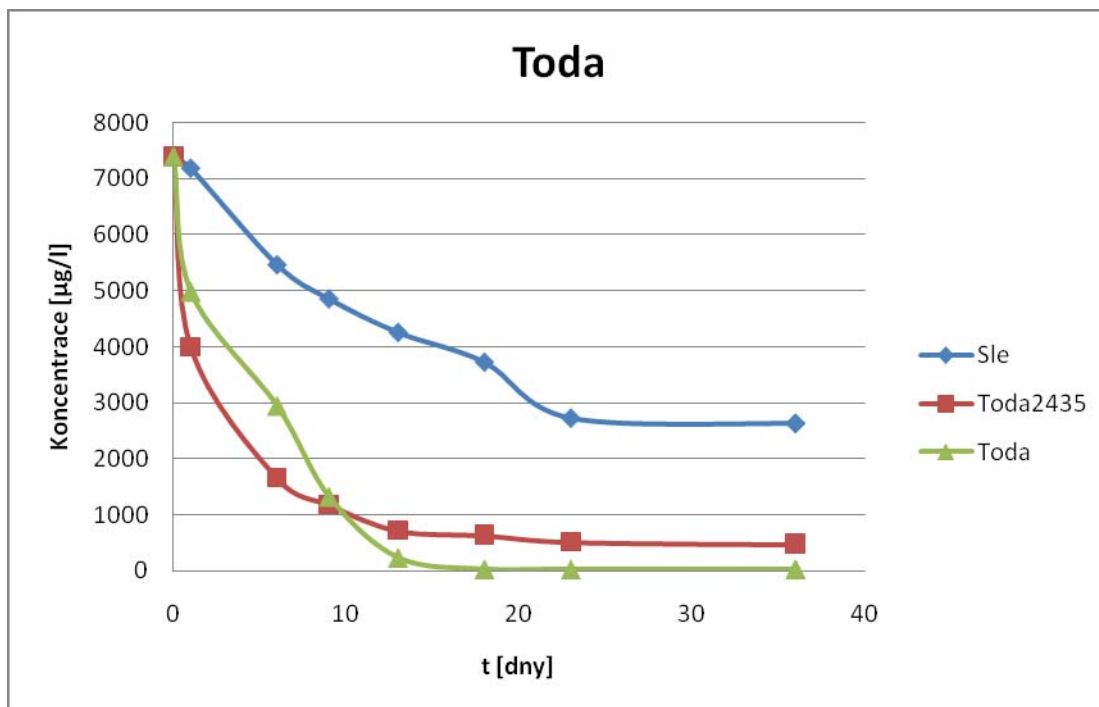
Tab.11- Porovnání hodnot A a B řady vzorků upravených Axilaty

Po porovnání výsledků je patrné, že na nejnižší úroveň koncentrace se dostaly vzorky upravené Axilaty 32S a 2435. Zatímco u prvního došlo ke značné redukci již během měření první nasazené řady, u Axilatu 2435 trvalo nastartování dechloračního procesu déle. Nadějně výsledky se vzorkem A32A nebyly kontrolním odběrem potvrzeny.

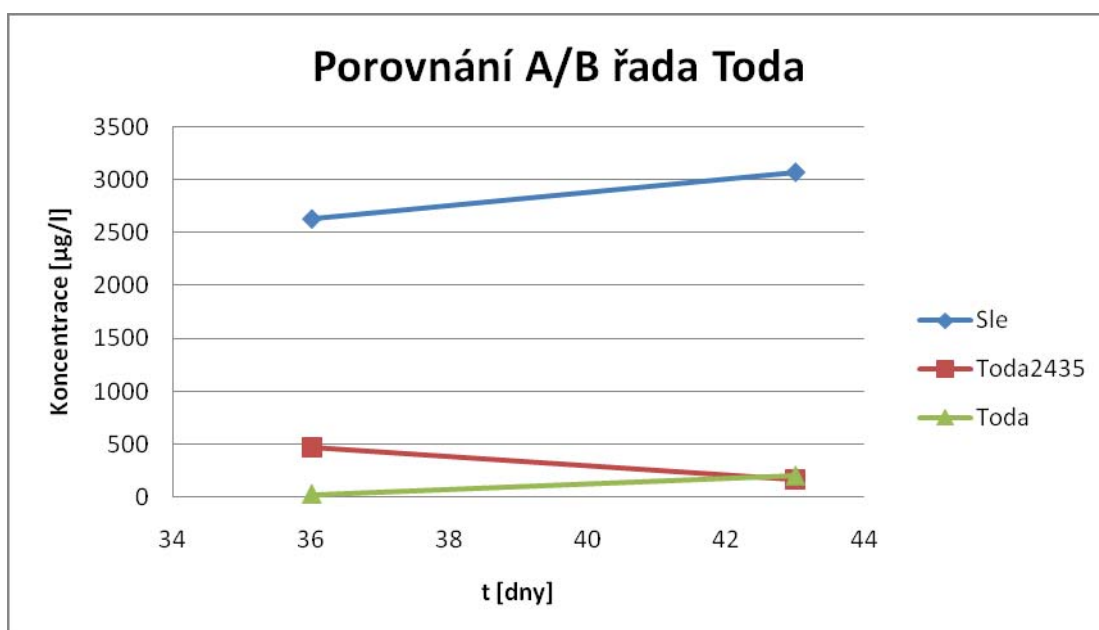
Průběh snížení koncentrace PCE lze vysvětlit počátečním uvolněním NH_3 z amonného kopolymeru a natlakováním vzorku, což přispělo k vytěkání PCE. Zároveň také došlo k oxidaci železa a ztrátě jeho reduktivních účinků, a proto už k žádnému dalšímu poklesu koncového PCE nedošlo.

Toda

Pro vzorky v následujícím grafu posloužilo jako základ železo průmyslově vyráběné v japonsku. Nasazena byla jak Toda běžně distribuovaná (upravená pomocí PAA), tak i povrchově upravená Axilatem 2435.



Graf.5-Vyhodnocení účinků Tody



Graf.6-Porovnání A a B řady vzorků Tody

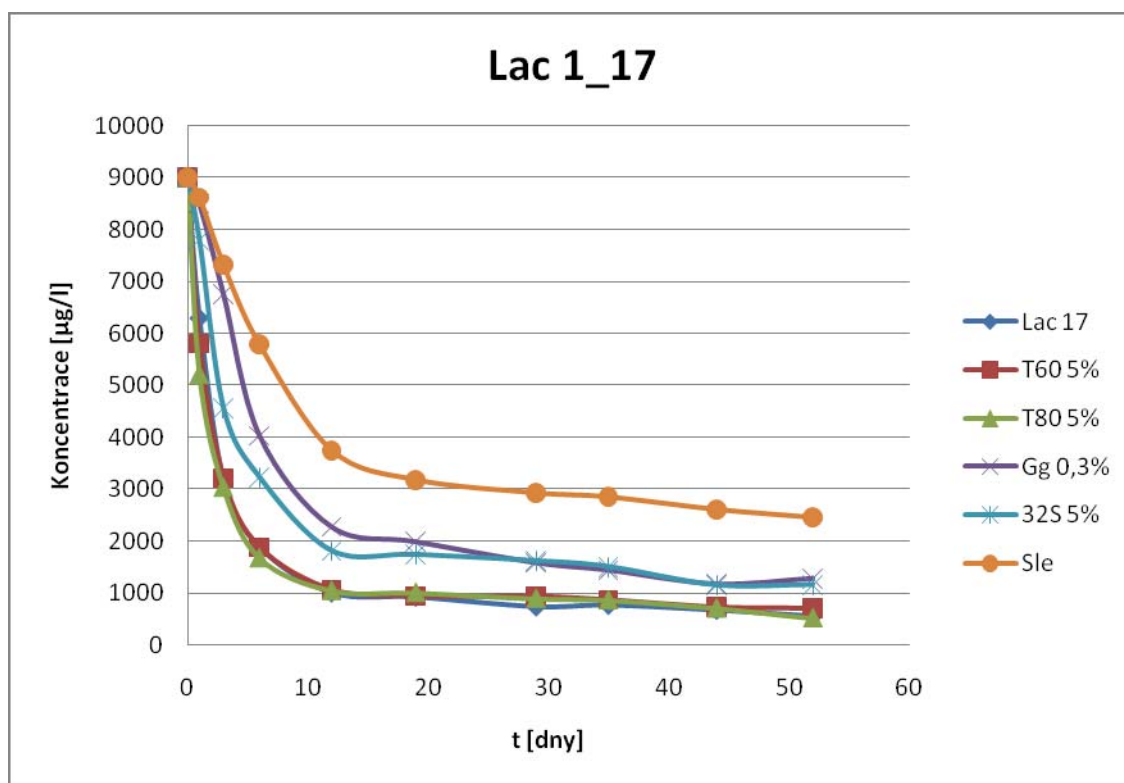
	A (36 dní)	B (43 dní)
Sle	2631	3071
Toda2435	470,3	163,8
Toda	26,18	199,7

Tab.12- Porovnání A a B řady vzorků Tody

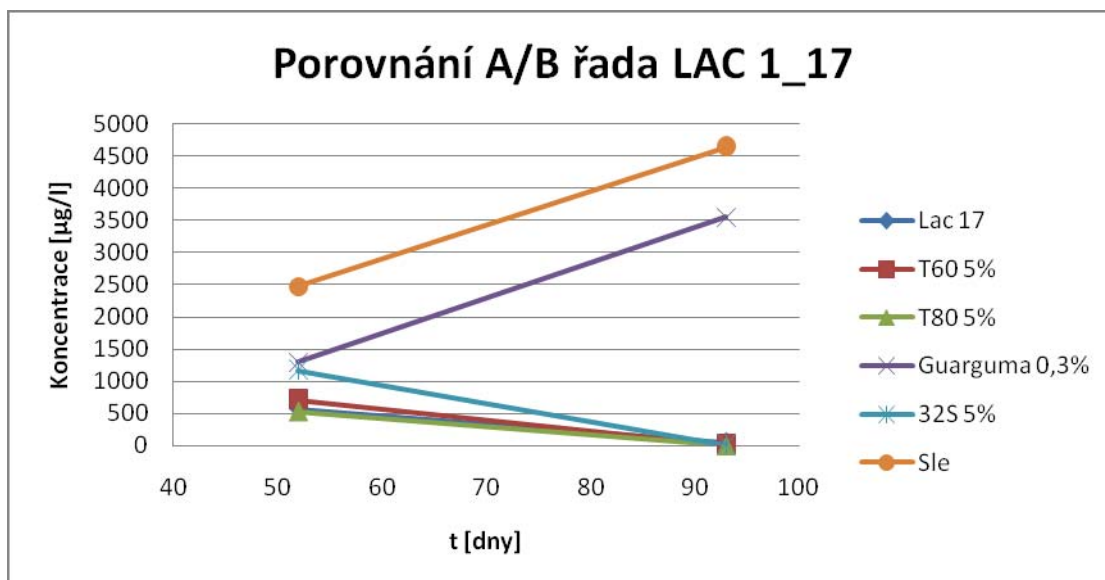
Oba zkoušené vzorky dosáhly velice podobných hodnot, kdy běžný vzorek Tody měl rychlejší dekontaminační nástup, ale povrchově upravený rychleji odbourával v druhé polovině sledovaného časového období.

LAC 1_17

Vzorky, ve kterých je použito jako nanoFe⁰ železa vyráběného pod označením LAC 1_17 na univerzitě v Olomouci, byly nasazeny ve dvou vlnách s různými látkami a proto jsou i vzhledem k přehlednosti zpracovány do dvou samostatných grafů. Jedná se o roztoky připravené včetně povrchové úpravy přímo při výrobě a proto již dále nebyly nijak zpracovávány.



Graf.7-povrchově upravené nanoFe⁰ Lac 1_17

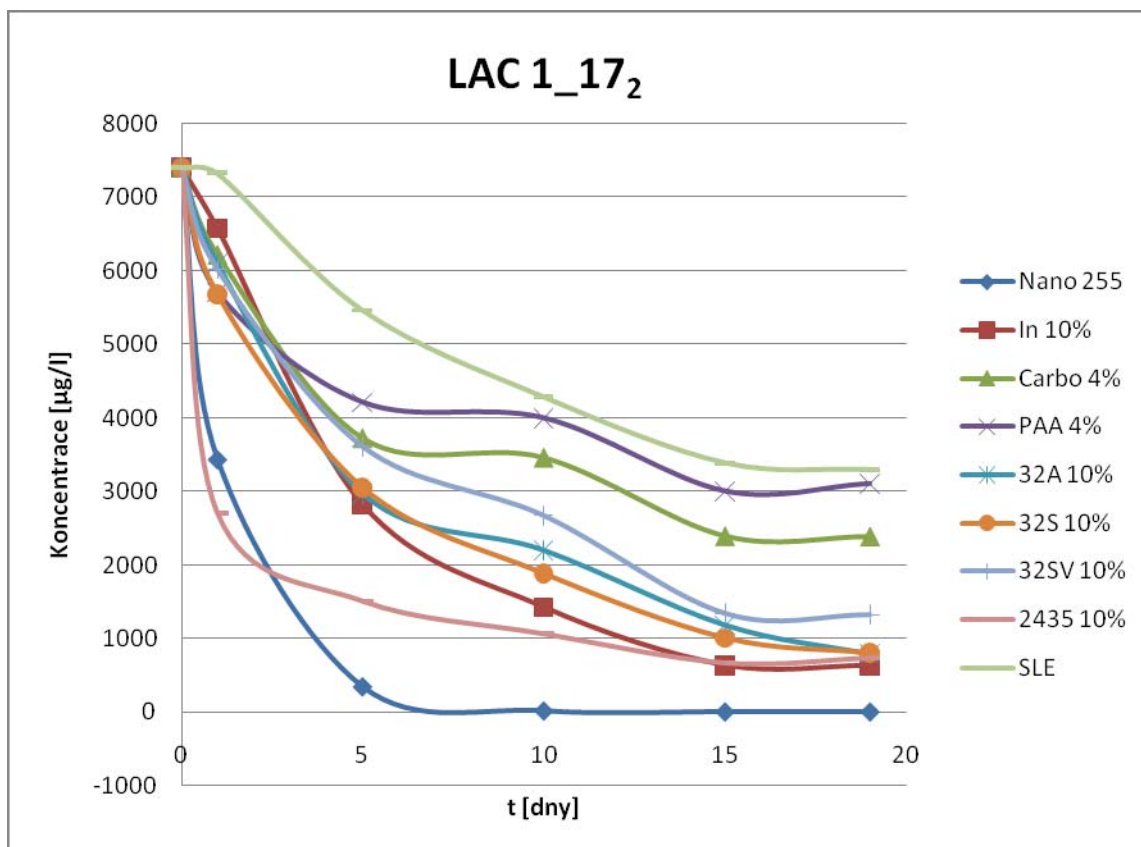


Graf.8-Porovnání řad A a B u vzorků se železem LAC 1_17

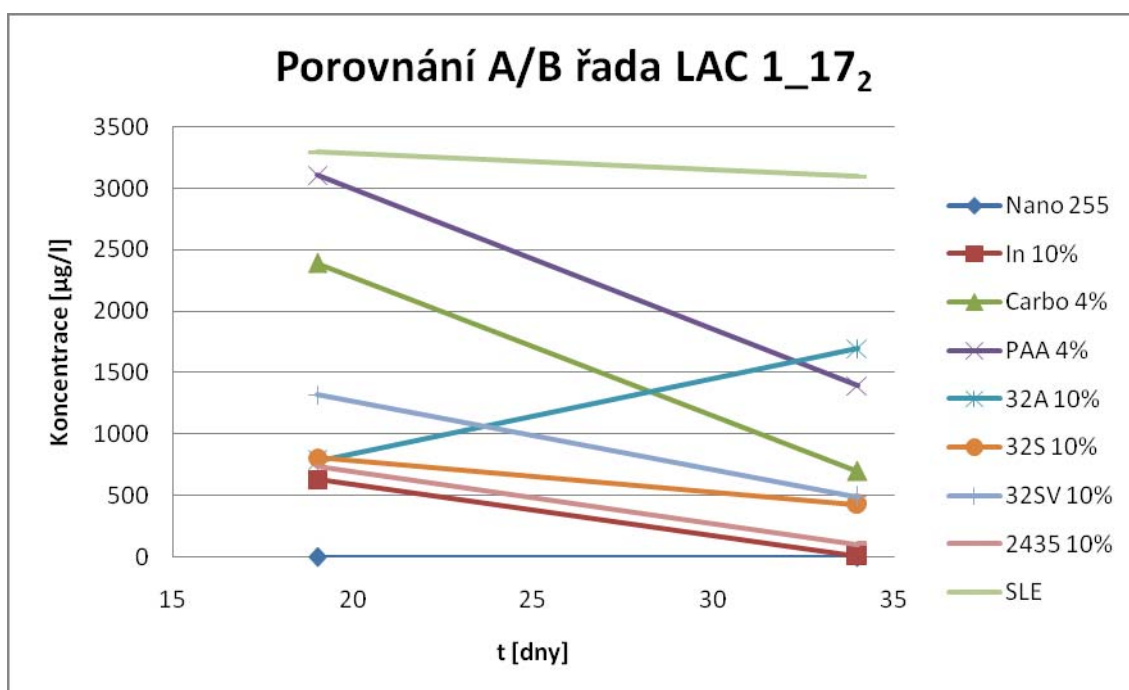
	A (52 dní)	B (93 dní)
Lac 17	568,7	44,49
T60 5%	702,4	11,58
T80 5%	526,1	0
Gg 0,3%	1295	3548
32S 5%	1163	10,53
Sle	2471	4641

Tab.13- Porovnání řad A a B u vzorků se železem LAC 1_17

Z grafu a tabulky je patrná značná reaktivita železa, kdy již po poměrně krátké době došlo k výraznému snížení množství polutantu obsaženého ve vzorcích. Tato reaktivita je spojena s tím, že železo bylo použito okamžitě po nasazení, kdy obsahuje nejvíce aktivní hmoty. U vzorku s povrchovou úpravou Tweenu 80 došlo k úplnému odbourání kontaminantu. Na velmi nízké úrovni koncentrace se dostaly i roztoky s povrchovou úpravou Tweenu a Axilatu 32S. Naopak vůbec se neosvědčilo použití guar gumy, kde došlo ke snížení koncentrace PCE převážně vlivem vytékání, které obecně bylo u této nasazené série vyšší. Pravděpodobný vliv na to měla vyšší reaktivita nanočástic, jejímž vlivem může dojít k vyššímu tlaku v lahvičkách se vzorky a tím zvětšenému úniku látek při odběru.



Graf.9- povrchově upravené nanoFe Lac1_17



Graf.10- Porovnání řad A a B u vzorků se železem LAC 1_17

	A (19dní)	B (34dní)
Nano 255	0	0
In 10%	631	8,096
Carbo 4%	2390	700,1
PAA 4%	3106	1393
32A 10%	784,2	1698
32S 10%	806,7	424,7
32SV 10%	1322	489,4
2435 10%	734,8	103,3
SLE	3295	3095

**Tab.14- Porovnání řad A a B u vzorků
se železem LAC 1_17**

Nejrychleji reagovalo nestabilizované železo. U většiny ostatních látek je patrný trend klesající koncentrace, který nedosáhl nižších hodnot pouze z důvodu krátké doby nasazení vzorků, která byla pouze 34 dní. Nejhuře dopadly železa upravené kyselinou polyakrylovou a Axilatem 32A.

5 Závěrečné zhodnocení :

Při laboratorních pokusech bylo nasazeno několik sérií vzorků. Na povrchovou úpravu bylo použito několik rozdílných látek a i samotné upravované nanoFe⁰ bylo použito v několika verzích. Do vzorků uměle kontaminovaných tetrachlorethenem (PCE) bylo nadávkováno nanoželezo jak čerstvě připravené, tak i skladované několik týdnů v plastovém barelu. Pro porovnání byly vytvořeny i vzorky s povrchově neupravenými železnými částicemi.

Cílem povrchové úpravy bylo rozložit degradační efekt působení částic do delšího časového období, aby při praktickém nasazení došlo k interakci s kontaminantem až po dosažení cílového místa. U rychle reagujících vzorků je nežádoucí přílišná reaktivita se složkami horninového prostředí. Tyto vedlejší reakce snižují redukční sílu železa, což vede k nedostatečným degradačním účinkům při styku s kontaminantem.

U vzorků starších nanočástic železa byla potvrzena snížená reaktivita a účinnost degradovat PCE u všech typů částic. Obecně platí pravidlo, že největší reaktivity vzorky dosahují ihned po vyrobení. Proto byl nejrychlejší degradační efekt pozorován u čerstvě vyrobených částic bez povrchové úpravy.

Z povrchově upravených vzorků lze nejlepší výsledky pozorovat při úpravě Tweenem a Axilaty 32S společně s 2435. Ve všech případech, kdy byly tyto látky použity, došlo k výrazné postupné degradaci PCE na netoxické produkty efektu, rozloženého do časového období několika desítek dní.

Na základě analýz GC/MS bylo zjištěno, že redukcí tetrachlorethenu nevznikají za těchto podmínek žádné toxické meziprodukty.

Za přínos práce lze označit zoptimalizování procesu odběru vzorků, potvrzení snižující se reaktivity u skladovaných železných nanočástic a nalezení několika látek, podle prvotních testů vhodných k dalším pokusům s povrchovou úpravou.

6 Seznam použité literatury

- [1] LI, L., FAN, M., BROWN, R. C., VAN LEEUWEN, J. (H.), WANG, J., WANG, W., SONG, Y., ZHANG, P.(2006): Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 36: 405-431
- [2] SALEH, N., PHENRAT, T., SIRK, K., DUFOUR, B., OK, J., SARBU, T., MATYJASZEWSKI, K., TILTON, R. D., LOWRY, G. V. (2005): Adsorbed Triblock Copolymers Deliver Reactive Iron Nanoparticles to the Oil/Water Interface. Nano Lett. 5: 2489-2494
- [3] HE, F., ZAO, D. (2005): Preparation and Characterization of a New Class of Starch-Stabilized Bimetallic Nanoparticles for Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water. Environ. Sci. Technol.: 39 (9), 3314-3320
- [4] Kolektiv autorů (2006): Kompendium sanačních technologií, Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r.o., Chrudim
- [5] ZHANG, Y., LI, T. JIN, Z., WANG, W. (2007): Synthesis of nanoiron by microemulsion with Span/Tween as mixed surfactants for reduction of nitrate in water.: 466-470
- [6] SALEH, N., (2007): Surface Modifications Enhance Nanoiron Transport and NAPL. Environ. Eng. Sci., 24: 45-57
- [7] PHENRAT, T., ET AL. (2007): Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zerovalent Iron Dispersion. Environ. Sci. Technol., 41: 284-290
- [8] NURMI, J., ET AL. (2005): Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics. Environ. Sci. Technol., 39: 1221-1230